



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΧΕΣΗ ΔΟΜΗΣ-
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΡΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΜΙΣΚΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

Μηχανικός Επιστήμης Υλικών, MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΧΕΣΗ ΔΟΜΗΣ-
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΡΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

ΜΙΣΚΑΚΗ ΧΡΙΣΤΙΝΑ

Μηχανικός Επιστήμης Υλικών, MSc

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών της συγγραφέως (Ν.5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2)»

Ημερομηνία αίτησης της Μισκάκη Χριστίνας: 14 Ιουλίου 2015

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 21 Ιουλίου 2015

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επιβλέπων:

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

- Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 21 Ιουλίου 2015

“Μακρομοριακή Αρχιτεκτονική: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες Συμπολυμερών και Τριπολυμερών με Εφαρμογές στη Νανοτεχνολογία”

Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 5 Ιουνίου 2019

“Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Σχέση Δομής- Ιδιοτήτων Τρισυσταδικών Τριπολυμερών”

Διορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής: 5 Φεβρουαρίου 2019

Αυγερόπουλος Απόστολος	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Ζαφειρόπουλος Νικόλαος	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Γουρνής Δημήτριος	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Καρακασίδης Μιχαήλ	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Αγαθόπουλος Συμεών	Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Καράντζαλης Αλέξανδρος	Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
Σαλμάς Κωνσταντίνος	Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 24 Ιουνίου 2020

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

**Αλκιβιάδης Παϊπέτης
Καθηγητής**

Μαρία Κόντου

Αφιερωμένο
στους γονείς μου Γιώργο και Δέσποινα
και στη νονά μου Ειρήνη

«We live in a society exquisitely dependent on science and technology, in which hardly anyone knows anything about science and technology»

– Carl Sagan

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, παρουσιάζονται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου A-*b*-B-*b*-Γ, όπου A, B, Γ είναι τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης. Πιο συγκεκριμένα οι συστάδες είναι το πολυστυρένιο (PS), το πολυ(βουταδιένιο) είτε υψηλής μικροδομής -1,4 (≈90%, PB_{1,4}) είτε υψηλής μικροδομής -1,2 (100%, PB_{1,2}) και η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS).

Μελετήθηκαν τέσσερις διαφορετικοί συνδυασμοί, με το πολυ(βουταδιένιο) να αποτελεί την συστάδα A ή την B στην αλληλουχία των συστάδων στα διαφορετικά τριπολυμερή του τύπου A-*b*-B-*b*-Γ και να εμφανίζει διαφορετικές μικροδομές (είτε ≈90%, PB_{1,4} είτε 100%, PB_{1,2}). Οι τέσσερις αυτοί συνδυασμοί είναι: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS, PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS, PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS, PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS. Συντέθηκαν συνολικά δεκατέσσερα (14) γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, στα οποία έλαβε χώρα μοριακός, θερμικός, μορφολογικός χαρακτηρισμός και προσδιορίστηκε επίσης η συμπεριφορά τους (υδρόφιλη ή υδρόφοβη) με υπολογισμό των γωνιών επαφής διαλυμάτων τους σε επιφάνειες γυαλιού και πυριτίου και των υμενίων τους σε σχέση με μία σταγόνα νερού.

Τα δείγματα συντέθηκαν με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, την τεχνική υψηλού κενού και τη διαδοχική προσθήκη μονομερών. Για τη χρήση αυτής της τεχνικής χρησιμοποιήθηκαν υπερκάθαρα αντιδραστήρια και υάλινες αυτοσχέδιες συσκευές, που κατασκευάστηκαν μέσω επιστημονικής υαλουργίας, καθώς και η γραμμή υψηλού κενού.

Όλα τα τελικά προϊόντα (A-*b*-B-*b*-Γ), καθώς και τα πρόδρομα ενδιάμεσα ομοπολυμερή και συμπολυμερή (A και A-*b*-B) χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και οσμωμετρία τάσης ατμών ή οσμωμετρία μεμβράνης (VPO, MO) για να προσδιοριστούν η κατανομή μέσων μοριακών βαρών (\bar{M}) και τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) αντίστοιχα. Επίσης με την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών έγινε και ποιοτικός έλεγχος της επιτυχούς σύνθεσης των τριπολυμερών κατά την πορεία των αντιδράσεων πολυμερισμού (τρεις συνολικά αντιδράσεις αφού έλαβε χώρα η διαδοχική προσθήκη τριών διαφορετικών μονομερών). Η σύσταση των τριπολυμερών ως προς το κλάσμα μάζας της κάθε συστάδας καθώς και ο προσδιορισμός των μικροδομών των συστάδων του

πολυ(βουταδιενίου) υπολογίστηκαν μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$).

Με τη χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) μελετήθηκαν όλα τα τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή καθώς και τα ενδιάμεσα συμπολυμερή τους για τον υπολογισμό των θερμοκρασιακών μεταπτώσεων (T_g , T_c , T_m) των διαφορετικών συστάδων των τριπολυμερών και την μελέτη της αναμιξιμότητας ή μη των συστάδων μέσω του υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και συγκρίνοντας τις τιμές με αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και την σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS), τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά και επιβεβαιώθηκε ο μικροφασικός τους διαχωρισμός ακόμα και στις περιπτώσεις δειγμάτων με πολύ χαμηλό συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό. Προέκυψαν σημαντικές διαφορές ως προς τις υιοθετούμενες μορφολογίες σε σχέση με αυτές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για αντίστοιχες συστάσεις και αναλογίες συστάδων. Επίσης για την επιβεβαίωση των τριών φάσεων με TEM ήταν απαραίτητη η βαφή των συστάδων PB με ατμούς υδατικού διαλύματος τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) ώστε να μεταβληθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και να εμφανίζεται ως η μαύρη φάση, με γκρι την φάση του PDMS και άσπρη την φάση του PS στις περισσότερες των περιπτώσεων. Επίσης, προέκυψε μικροφασικός διχωρισμός σε δείγματα με πολύ χαμηλό συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό οδηγώντας σε συμμετρίες με χαρακτηριστική διάσταση της μοναδιαίας κυψελίδας σε εύρος τιμών 15-20 nm.

Τέλος, όλα τα δείγματα των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών χαρακτηρίστηκαν επιφανειακά με την τεχνική της μέτρησης γωνίας επαφής, τόσο ως διαλύματα πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και γυαλιού, όσο και ως λεπτά υμένια και υμένια σε μορφή τήγματος (bulk), σε σχέση με μία σταγόνα νερού.

ABSTRACT

In the current PhD thesis, the synthesis and characterization of triblock terpolymers of the *A-b-B-b-C* type is reported, where A, B, C are three blocks, with monomeric units exhibiting different chemical composition. The three blocks are polystyrene (PS), poly(butadiene) [with microstructure either high-1,4 ($\approx 90\%$, PB_{1,4}) or high-1,2 (100%, PB_{1,2})] and poly(dimethylsiloxane) (PDMS).

Four different combinations were synthesized with the PB block being block A or B in the triblock terpolymer sequence (*A-b-B-b-C*) and/or bearing different microstructure (either $\approx 90\%$, PB_{1,4} either 100%, PB_{1,2}). These different combinations are: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS, PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS, PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS, PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS. Overall fourteen (14) triblock terpolymers were synthesized and characterized molecularly, thermally and morphologically.

The synthesis of the triblock terpolymers was achieved via anionic polymerization and sequential addition of monomers under high vacuum conditions. The synthesis of these terpolymers was accomplished with the use of well purified reagents and specific glass apparatuses manufactured by scientific glass blowing and the use of high vacuum technique.

All final triblock terpolymers (*A-b-B-b-C*), as well as their homopolymer precursors and intermediate products (A and *A-b-B*) were molecularly characterized with size exclusion chromatography (SEC), vapor pressure or membrane osmometry (VPO, MO), as well as with proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), leading to the conclusion that they can be considered model polymers exhibiting high molecular and compositional homogeneity.

With the use of differential scanning calorimetry (DSC), the above samples (intermediate diblock precursors and final triblock terpolymers) were studied in order to calculate thermal transitions (T_g , T_c , T_m) for the different blocks of the samples and verify the possible partial mixing or not, by comparing the values of the glass transition temperatures (T_g) of the different blocks of the terpolymers with those of corresponding homopolymers according to the literature.

The morphological characterization was accomplished with transmission electron microscopy (TEM) for all final samples and small angle X-ray scattering (SAXS) for nine of them. More specifically, the microphase separation of the terpolymers synthesized in this thesis was verified even for samples with very low

total average number molecular weight. The results indicated substantial differences of the adopted morphologies when compared with those reported in the literature for other triblock terpolymer sequences with similar compositions. Also, for verification of the three phases during TEM observation, staining of the PB blocks was necessary through vapors of aqueous solution of osmium tetroxide (OsO_4) in order to alter the electron density and these blocks appear darker, the PDMS appeared as the grey phase and that of PS was white, in most cases. Furthermore, in samples with very low total number average molecular weight the dimensions of the unit cell of the adopted morphologies was significantly low in the range between 15-20 nm.

Finally, contact angle measurements have also been carried out. Dilute solutions of the samples in toluene with concentration 1% w/v and 3% w/v were placed on silicon wafer and glass substrates and their contact angle with the two different substrates was measured. Water droplets were also placed on thin films of the samples which were deposited in specific substrates as well as in respective bulk films and their behavior (hydrophobic) versus a droplet of water was measured through observation of the contact angle.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα και κύρια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέπων Καθηγητή Απόστολο Αυγερόπουλο¹, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της διδακτορικής διατριβής. Ήταν πάντα δίπλα μου καθοδηγώντας και βοηθώντας με σε κάθε δυσκολία.

Επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Νικόλαο Ζαφειρόπουλο¹ και τον Καθηγητή Δημήτριο Γουρνή¹, που αποτέλεσαν μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, και ήταν πάντα διαθέσιμοι για όποια βοήθεια ή συμβουλή χρειάστηκα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, για το χρόνο και τις συμβουλές τους, τον Καθηγητή Μιχαήλ Καρακασίδη¹, τον Καθηγητή Συμεών Αγαθόπουλο¹, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Αλέξανδρο Καραντζαλη¹ και τον Επίκουρο Καθηγητή Κωνσταντίνο Σαλιά¹.

Επιπλέον, ευχαριστώ το Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που μου επέτρεψαν την χρήση της οργανολογίας NMR για τη λήψη φασμάτων, και ιδιαίτερα το μέλος ΕΔΙΠ Δρ. Κωνσταντίνο Τσιαφούλη², για τη βοήθεια και τις συμβουλές του όσο αφορά τη φασματοσκοπία NMR. Επιπλέον να ευχαριστήσω την Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης Σάρωσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την προετοιμασία των δειγμάτων προς λήψη των αρχικών φίλμ, για την τεχνική κρυο υπερ-μικροτομίας για την λήψη των λεπτών υμενίων και για τη λήψη εικόνων μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM).

Ευχαριστώ θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Cheug-Yen Chang και τον Καθηγητή Rong-Ming Ho³, για τις μετρήσεις SAXS στο National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) στο Hsinchu, Taiwan.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Δημήτριο Μοσχόβα, στην υποψήφια διδάκτορα Γκρέτη-Μαρία Μάνεση και στον υποψήφιο διδάκτορα Ιωάννη Μούτσιο, για τη βοήθεια τους τόσο στο πειραματικό και συνθετικό μέρος της παρούσας διατριβής, όσο και στην υποστήριξη κατά τη διάρκεια όλων αυτών των χρόνων.

Δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη στήριξη και φιλία τους, τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Αθανάσιο Κατσούρα, τον

¹ Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

² Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

³ Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

υποψήφιο διδάκτορα Γεώργιο Παπαδόπουλο, τον υποψήφιο διδάκτορα Ανδρέα Καρύδη- Μεσσήνη, τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Μαρίνα Τουλιά και Κατερίνα Ξηροστυλίδου καθώς και όλους τους υπόλοιπους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που ήρθαμε κοντά όλα αυτά τα χρόνια.

Η περίοδος αυτή θα ήταν πολύ διαφορετικά χωρίς τη στήριξη των δικών μου ανθρώπων της Ευδοκίας Γαλατά, του Ευάγγελου Γεωργίου, της νονάς μου Ειρήνης Χαριτίδου και φυσικά των γονιών μου Δέσποινας Αντωνιάδου και Γιώργου Μισκάκη.

Ιωάννινα, 2 Ιουνίου 2020

Χριστίνα Μισκάκη

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iv
ABSTRACT.....	vi
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	5
ΣΚΟΠΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	14
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	18
ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ	18
2.1 Γενικά περί Ανιοντικού Πολυμερισμού	18
2.1.1 Αλκαδιένια	20
2.1.2 Στυρένιο	22
2.1.3 Σιλοξάνες.....	22
2.2 Σύνθεση Συσταδικών Πολυμερών	24
2.2.1 Διαδοχική Προσθήκη Μονομερών	24
2.2.2 Σύζευξη Ενεργών Αλυσίδων με Κατάλληλο Αντιδραστήριο Σύζευξης	26
2.2.3 Χρήση Διδραστικού Απαρχητή.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	28
ΜΙΚΡΟΦΑΣΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ	28
3.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός Δισυσταδικών Συμπολυμερών	28
3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Τρισυσταδικών Τριπολυμερών	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	50
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΓΩΝΙΑΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ/ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	50
4.1 Μέτρηση Γωνίας Επαφής	50
4.2 Μέθοδοι Μέτρησης Γωνίας Επαφής	52
4.3 Γωνία Επαφής του Νερού σε Πολυμερικές Επιφάνειες	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	55

ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ, ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	55
5.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)	55
5.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹ H-NMR).....	55
5.3 Οσμωμετρία Μεμβράνης (Membrane Osmometry, MO).....	56
5.4 Οσμωμετρία Τάσης Ατμών (Vapor Pressure Osmometry, VPO).....	56
5.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	57
5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	58
5.7 Σκέδαση Ακτίνων-Χ υπό Μικρές Γωνίες (Small-angle X-ray Scattering, SAXS).....	59
5.8 Γωνία Επαφής (Contact Angle, CA)	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	62
6.1 Επιστημονική Υαλουργία	62
6.2 Τεχνική Υψηλού Κενού.....	64
6.3 Καθαρισμοί Αντιδραστηρίων.....	66
6.3.1 Μονομερή.....	66
6.3.2 Διαλύτες	69
6.3.3 Άλλα Αντιδραστήρια	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	75
ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ.....	75
7.1 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του Τύπου PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS	77
7.2 Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Τριπολυμερούς του Τύπου PS- <i>b</i> -PB _{1,2} - <i>b</i> -PDMS	80
7.3 Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Τριπολυμερούς του Τύπου PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS	82
7.4 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του Τύπου PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS	84

7.5 Σύνθεση Γραμμικού Δισυσταδικού Συμπολυμερούς του Τύπου PS- <i>b</i> -PDMS	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	87
ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	87
8.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)	87
8.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹ H-NMR).....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	110
ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	110
9.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).....	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10.....	137
ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	137
10.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	137
10.1.1 Λήψη Λεπτών Υμενίων μέσω Μικροτόμησης σε Χαμηλή Θερμοκρασία (Ultra- cryomicrotoming).....	140
10.1.2 Χρωματισμός με Βαρέα Μέταλλα	141
10.2 Υπολογισμός Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ).....	143
10.2.1 Επιβεβαίωση Υπολογισμού της Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , για τα Συστήματα PS/PDMS και PS/PB _{1,4}	147
10.3 Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (Small-angle X-ray Scattering, SAXS).....	150
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11.....	188
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.....	188
11.1 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Διαλύματος σε Επιφάνειες	190
11.2 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Νερού σε Λεπτά Υμένια Πολυμερών	195
11.3 Υπολογισμός Γωνίας Υστέρησης Νερού σε Λεπτά Υμένια	197
11.4 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Νερού σε Τήγματα Πολυμερών.....	199

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12.....	202
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	202
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	207

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

PS	Πολυστυρένιο
PB	Πολυ(βουταδιένιο)
PDMS	Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)
PI	Πολυ(ισοπρένιο)
PE	Πολυ(αιθυλένιο)
PVP	Πολυ(βινυλοπυριδίνη)
PP	Πολυ(προπυλένιο)
PMMA	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
PCL	Πολυ(καπρολακτάνη)
PEB	Πολυ(αιθυλένιο-co-βουτυλένιο)
P2VP	Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)
P4VP	Πολυ(4-βινυλοπυριδίνη)
PtBuMA	Πολυ(μεθακρυλικός τεταρτοταγής βουτυλεστέρας)
PMAA	Πολυ(μεθακρυλικό οξύ)
PEO	Πολυ(αιθυλενοξειδίο)
-b-	Συσταδικό πολυμερές
-co-	Τυχαίο πολυμερές
χ	Παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins
N	Βαθμός πολυμερισμού
ODT	Μετάβαση από κατάσταση τάξης σε κατάσταση αταξίας
T _{ODT}	Θερμοκρασία μετάβασης από κατάσταση τάξης σε κατάσταση αταξίας
SSL	Όριο ισχυρού διαχωρισμού
WSL	Όριο ασθενούς διαχωρισμού
PLS	Υποστρωμένη φυλλοειδής μορφολογία
SPL	Ημιδιατρυπώμενα φύλλα τριών φάσεων
HEX	Εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι
BCC	Κυβικό χωροκεντρωμένο πλέγμα
FCC	Κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα
HCP	Μεγίστης πυκνότητας εξαγωνικό πλέγμα
\bar{M}_n	Μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό
\bar{M}_w	Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος
D	Κατανομή μέσων μοριακών βαρών
C ₆ H ₆	Βενζόλιο
THF	Τετραϋδροφουράνιο
n-BuLi	Κανονικό βουτυλλίθιο

sec-BuLi	Δευτεροταγές βουτυλλίθιο
CaH ₂	Υδρίδιο του ασβεστίου
Dipip	Διπιριδινιοαιθάνιο
D ₃	Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη
Bd	1,3-βουταδιένιο
T _g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
T _c	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης
T _m	Θερμοκρασία τήξης
SEC	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
MO	Οσμωμετρία μεμβράνης
VPO	Οσμωμετρία τάσης ατμών
¹ H-NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός πρωτονίου
DSC	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης
SAXS	Σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες

ΣΚΟΠΟΣ

Τα τελευταία χρόνια τα γραμμικά δισυσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή των τύπων A-b-B και A-b-B-b-A (Σχήμα 1) αντίστοιχα έχουν παρουσιάσει σημαντικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σε καινοτόμες εφαρμογές, όπως συστήματα αποθήκευσης πληροφοριών, μέσα μεταφοράς φαρμάκων, φωτονικοί κρύσταλλοι και πολλά άλλα.¹⁻²



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση δισυσταδικού (A-b-B) και τρισυσταδικού (A-b-B-b-A) συμπολυμερούς αντίστοιχα.

Πιο συγκεκριμένα τα συμπολυμερή όπου η μία συστάδα είναι η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) είτε αυτά είναι γραμμικά είτε όχι (μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή, εμβολιασμένα κ.α.) εμφανίζουν τεράστιο ενδιαφέρον σε εφαρμογές νανολιθογραφίας. Σε αντίθεση με τα περισσότερα οργανικά πολυμερή τα σιλοξανικά πολυμερή παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες λόγω των δεσμών Si-O-Si, προσδίδοντας μεγάλη ευκινησία αλυσίδων. Τέτοιες ιδιότητες είναι η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, η πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και η υψηλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα. Με διάφορες τεχνικές εγχάραξης (λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ιοντοανταλλακτική εγχάραξη κ.α.)³⁻⁴ προκύπτουν για τα λεπτά υμένα τέτοιων συμπολυμερών όπου μία συστάδα είναι το PDMS, δομές όπως νανοπορώδεις (nanoporous), νανοανάγλυφες (nanorelief), νανοκολώνες (nanoposts), νανσύρματα (nanowires) και γενικότερα μήτρες σε νανοδιαστάσεις (nanotemplates) με σημαντικό πλήθος εφαρμογών.⁵⁻⁷ Τα συμπολυμερή όπου η μία συστάδα είναι PDMS αποτελούν εξαιρετικά υλικά για τέτοιες εφαρμογές νανολιθογραφίας αφού οδηγούν σε πολύ καλό μικροφασικό διαχωρισμό μεταξύ των δύο συστάδων, καλή προσκόλληση σε υπόστρωμα εγχάραξης (π.χ. υπόστρωμα επικαλυμμένο με στρώμα άνθρακα ή υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου) αλλά και με καλή αντίσταση εγχάραξης.⁸⁻¹²

Όσον αφορά το σύστημα PS-b-PDMS (PS: πολυστυρένιο) αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ) οδηγώντας στην δυνατότητα λήψης σταθερών μικροδομών ακόμα και σε

διαστάσεις μικρότερες ή ίσες των 10nm, όταν τα μοριακά χαρακτηριστικά είναι χαμηλά και μελετηθούν τόσο σε τήγμα όσο και σε λεπτά υμένια.¹³

Το μόνο μειονέκτημα που παρουσιάζει ένα σύστημα με υψηλή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ), που αποτελεί ενθαλπική παράμετρο στην εξίσωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), όταν λαμβάνει χώρα η εξέταση της δομής όχι σε τήγμα αλλά μέσω λεπτών υμενίων (thin films) με πάχος <100nm, είναι η μείωση της διαμοριακής διάχυσης μεταξύ των αλυσίδων η οποία μειώνει με τη σειρά της την κινητική της αυτο-οργάνωσης και εμποδίζει την εξάλειψη των ατελειών. Το παραπάνω μειονέκτημα μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με μεθόδους που αναφέρθηκαν πρόσφατα στην βιβλιογραφία όπως η ανόπτηση μέσω ατμών διαλύτη (solvent vapor annealing) σε θερμοκρασία ενδιάμεση μεταξύ των T_g των δύο συστάδων και με χρήση μη εκλεκτικού διαλύτη ή με χρήση μείγματος εκλεκτικών διαλυτών για την κάθε συστάδα, ή με θερμική ανόπτηση σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία για πολύ μικρό χρονικό διάστημα (αρκεί βέβαια να μην αποικοδομείται το συμπολυμερές στην θερμοκρασία αυτή).¹⁴⁻¹⁵

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν συστήματα που φέρουν τρεις αντί για δύο συστάδες (τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-Γ, όπου A, B και Γ είναι τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης) με χαμηλά μέσα μοριακά βάρη για πιθανή χρήση τους σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές.

Στο δισυσταδικό συμπολυμερές, που αποτελείται από πολυστυρένιο (PS) και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS), για το οποίο αναφέρθηκε συνοπτικά η μεγάλη σημασία του παραπάνω, προστέθηκε ακόμα μία συστάδα αυτή του πολυ(βουταδιενίου) (PB). Η νέα συστάδα προστέθηκε είτε ως πρώτη συστάδα (A), είτε ως δεύτερη συστάδα (B) σε τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-Γ, για να μελετηθεί ο τρόπος που επηρεάζει η θέση τον τρόπο σύνθεσης, τις ιδιότητες και τον τρόπο οργάνωσης των τελικών τρισυσταδικών τριπολυμερών. Σε όλα τα δείγματα τελευταία συστάδα αποτελεί το PDMS, ενώ παρατηρήθηκε εναλλαγή μεταξύ των A και B συστάδων (μεταξύ των PS και PB αντίστοιχα).

Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές μικροδομές του πολυ(βουταδιενίου). Στα δείγματα ο κλάδος του PB εμφανίζει είτε υψηλή μικροδομή -1,4 (~92%) και συμβολίζεται ως PB_{1,4} είτε υψηλή μικροδομή -1,2 (~100%) και συμβολίζεται ως PB_{1,2}.

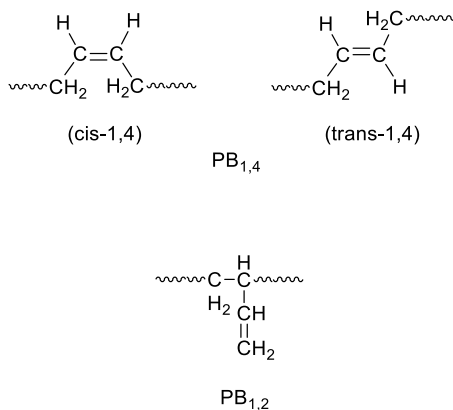
Πραγματοποιήθηκε επομένως η σύνθεση τεσσάρων (4) διαφορετικών ομάδων δειγμάτων και συγκεκριμένα:

1. PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS
2. PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS
3. PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS
4. PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS

Τα δείγματα έχουν χαμηλές τιμές ως προς το συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, από 9,000 g/mol έως 30,000g/mol, ώστε να διαπιστωθεί εάν προκύπτει μικροφασικός διαχωρισμός σε γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή ιδιαίτερα χαμηλών μοριακών χαρακτηριστικών τόσο χαμηλά μοριακά χαρακτηριστικά που δεν έχει αναφερθεί μέχρι πρόσφατα στην βιβλιογραφία.

Επίσης συντέθηκαν και δύο δείγματα υψηλού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (89,500g/mol του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS και 136,000g/mol του τύπου PB_{1,2}-*b*- PS-*b*-PDMS), για να μελετηθεί εάν το είδος της υιοθετημένης δομής μικροφασικά, επηρεάζεται από τα μοριακά χαρακτηριστικά.

Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται οι μικροδομές -1,4 και -1,2 για το PB_{1,4} και το PB_{1,2} αντίστοιχα.



Σχήμα 2: Απεικόνιση των μικροδομών -1,4 (πάνω) και -1,2 (κάτω) που χρησιμοποιήθηκαν για τη συστάδα του πολυ(βουταδιενίου) (PB) στα δείγματα της παρούσας διατριβής.

Στον Πίνακα 1 αναφέρεται ο αριθμός των δειγμάτων από κάθε αλληλουχία συστάδων και μικροδομή PB που συντέθηκαν και είναι συνολικά δεκατέσσερα (14) δείγματα γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών.

Πίνακας 1: Σύνολο δειγμάτων ανάλογα με την αλληλουχία των συστάδων και την μικροδομή του PB.

PS-<i>b</i>-PB_{1,4}-<i>b</i>-PDMS	8 δείγματα
PB_{1,4}-<i>b</i>-PS-<i>b</i>-PDMS	1 δείγμα
PS-<i>b</i>-PB_{1,2}-<i>b</i>-PDMS	1 δείγμα
PB_{1,2}-<i>b</i>-PS-<i>b</i>-PDMS	4 δείγματα

Τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-*b*-B-*b*-Γ δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς ακόμα ως λεπτά υμένα για νανοτεχνολογικές εφαρμογές όπου A, B και Γ είναι τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης.

Η συγκεκριμένη διατριβή έχει ως στόχο την μελέτη των ιδιοτήτων και της δομής τέτοιων συστημάτων σε κατάσταση τήγματος και κατόπιν υπό την μορφή λεπτών υμενίων για να εφαρμοστούν μελλοντικά σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές.

Επιλέχθηκε η σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών, καθώς τα κομβικά σημεία του υλικού αυξάνονται από δύο σε τρία σε σχέση με ένα γραμμικό συμπολυμερές και αυξάνεται ο αριθμός των παραμέτρων αλληλεπίδρασης (από χ_{AB} που ισχύει σε γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές σε χ_{AB} , χ_{BG} και χ_{AG} για το γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές) με αποτέλεσμα να εμφανίζονται περισσότερες και πιο περίπλοκες μορφολογίες, σε σχέση με τις αντίστοιχες των δισυσταδικών συμπολυμερών. Επιπλέον η θέση των συστάδων PB μεταβάλλεται, μελετώντας με αυτό τον τρόπο πως θα επηρεαστεί η πιθανή υιοθετούμενη μορφολογία κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό.

Για τον **μοριακό** χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) για τον ποιοτικό έλεγχο της πορείας των αντιδράσεων και για προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών (\bar{M}), η οσμωμετρία μεμβράνης (MO) ή/και τάσης ατμών (VPO) για τον υπολογισμό των μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό των ομοπολυμερών, ενδιάμεσων δισυσταδικών συμπολυμερών και τελικών τρισυσταδικών τριπολυμερών και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τον ακριβή υπολογισμό της σύστασης. Όλα τα συντεθειμένα πολυμερή εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος, και μπορούν να θεωρηθούν πρότυπα, με βάση τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού.

Για τον **θερμικό** χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), από την οποία προέκυψε ότι τα τρισυσταδικά τριπολυμερή πιθανόν διαχωρίζονται μικροφασικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις

μελετήθηκαν με DSC και τα πρόδρομα δισυσταδικά συμπολυμερή, καθώς και δύο δείγματα ομοπολυμερών PB_{1,4} και PB_{1,2} (σε ποσοστό ≈92% -1,4 και 100% -1,2 αντίστοιχα) και μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό 15,000g/mol, ώστε να προσδιοριστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) για τα PB_{1,4} και PB_{1,2} χαμηλού \bar{M}_n . Με τον τρόπο αυτό εξετάζεται η επίδραση του \bar{M}_n στο T_g για το PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}), ενώ δύναται να αιτιολογηθεί και η ολική έλλειψη T_g για το PB, ειδικά όταν το \bar{M}_n του είναι πολύ χαμηλό.

Με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και της σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS), μελετήθηκαν τα δείγματα **μορφολογικά** και πιστοποιήθηκε η δυνατότητα εμφάνισης τριών φάσεων, ειδικά κατόπιν βαφής με ατμούς υδατικού διαλύματος OsO₄ ώστε να αυξηθεί η αντίθεση λόγω αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για τη συστάδα του PB. Πραγματοποιήθηκε αρχικά μελέτη με TEM απουσία μέσου βαφής και εμφανίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις διφασικό σύστημα που εμφάνιζε ανοιχτόχρωμες περιοχές (PS + PB_{1,4} ή PB_{1,2}) και σκουρόχρωμες περιοχές (PDMS). Κατόπιν βαφής με OsO₄ για 45-60 λεπτά, προέκυψαν στις περισσότερες περιπτώσεις, κατά την μελέτη με TEM, τριφασικά συστήματα με ανοιχτόχρωμες περιοχές (PS), γκρι περιοχές (PDMS) και μαύρες περιοχές (PB_{1,4} ή PB_{1,2}). Να σημειωθεί ότι η χρονική διάρκεια βαφής του PB_{1,2} είναι μεγαλύτερη (ή και δεν γίνεται βαφή) λόγω πιθανής στερεοχημικής παρεμπόδισης εξαιτίας της ύπαρξης ανά δομική μονάδα μίας ογκώδους δραστικής ομάδας (βινυλικός δεσμός) σε σχέση με την δομική μονάδα του PB_{1,4}.

Τα αποτελέσματα από το TEM για αρκετά δείγματα επιβεβαιώθηκαν από διαγράμματα SAXS που λήφθηκαν στο National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) Hsinchu, Taiwan μέσω της ερευνητικής ομάδας του Καθηγητή R.-M. Ho, Department of Chemical Engineering, National Tsin Hua University, Hsinchu, Taiwan.

Τέλος μελετήθηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων σε επιφάνειες (πυριτίου και γυαλιού) μέσω της τεχνικής μέτρησης της **γωνίας επαφής**, ανάλογα με το ποσοστό του δείγματος. Παρατηρήθηκε ότι για αραιά διαλύματα (1% w/v) η γωνία επαφής δεν επηρεαζόταν σημαντικά από το δείγμα, κάτι που δεν ισχύει για τα πιο πυκνά διαλύματα (3% w/v). Από τα διαλύματα των τριπολυμερών σε τολουόλιο με συγκέντρωση 3% w/v προέκυψαν, μέσω περιστροφικής εναπόθεσης με ταχύτητα 2000rpm, λεπτά υμένια πάχους <100nm (προσεγγιστικά) και μετρήθηκε η γωνία

επαφής που σχηματίζει μία σταγόνα νερού πάνω τους. Σε 3 ενδεικτικά δείγματα μελετήθηκε η γωνία υστέρησης, δηλαδή η αλλαγή της γωνίας επαφής κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας και κατά τη μείωσή της πίσω στον αρχικό όγκο.

Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η γωνία επαφής δείγματος $PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS$ σε επιφάνεια πυριτίου για διάλυμα 1% w/v και 3% w/v (δείγματος σε τολουόλιο) και για νερό σε λεπτό υμένιο του δείγματος.



Σχήμα 3: Γωνία επαφής του δείγματος $PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS$ σε υπόστρωμα πυριτίου για α) διάλυμα 1% w/v, β) διάλυμα 3% w/v και γ) για νερό σε λεπτό υμένιο του δείγματος.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από δύο μέρη.

Το πρώτο μέρος είναι θεωρητικό (**Κεφάλαια 1-5**) όπου αναφέρονται γενικές έννοιες για τα πολυμερή (**Κεφάλαιο 1**), τον ανιοντικό πολυμερισμό και ορισμένες συνθετικές πορείες γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών (**Κεφάλαιο 2**), τον μικροφασικό διαχωρισμό δισυσταδικών συμπολυμερών, τρισυσταδικών συμπολυμερών και τριπολυμερών (**Κεφάλαιο 3**), την θεωρία υπολογισμού γωνίας επαφής σε επιφάνειες ή/και σταγόνων σε υποστρώματα (**Κεφάλαιο 4**) και στην οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων σε διάλυμα και στερεά κατάσταση (**Κεφάλαιο 5**).

Το δεύτερο μέρος εμπεριέχει το πειραματικό μέρος και την ανάλυση/συζήτηση των αποτελεσμάτων (**Κεφάλαια 6-11**). Συγκεκριμένα αναφέρονται αναλυτικά οι τεχνικές και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν (επιστημονική υαλοργία, γραμμή υψηλού κενού, κ.α.) (**Κεφάλαιο 6**), ο τρόπος καθαρισμού των αντιδραστηρίων και η σύνθεση των δειγμάτων (**Κεφάλαιο 7**). Στην συνέχεια γίνεται η ανάλυση και συζήτηση των αποτελεσμάτων από τις τεχνικές χαρακτηρισμού (μοριακού, θερμικού, μορφολογικού, γωνίας επαφής) (**Κεφάλαια 8-11** αντίστοιχα). Ακολουθούν τα συγκεντρωτικά συμπεράσματα που προέκυψαν από τα δείγματα της παρούσας διατριβής και οι μελλοντικοί στόχοι.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΑ 1-5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

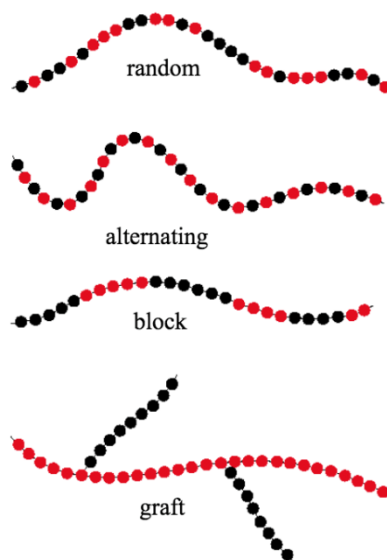
ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Ως πολυμερές ορίζεται ένα σύνολο μεγάλων μορίων (μακρομόρια) που προέρχονται από την επανάληψη δομικών μονάδων (περισσότερες από δέκα), που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα πολυμερή μπορούν να διακριθούν σε φυσικά και συνθετικά. Τα συνθετικά διαχωρίζονται ανάλογα με τη χημική τους δομή, την συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση και τις ιδιότητές τους.

Με βάση τη χημική τους δομή μπορούν να διακριθούν σε:

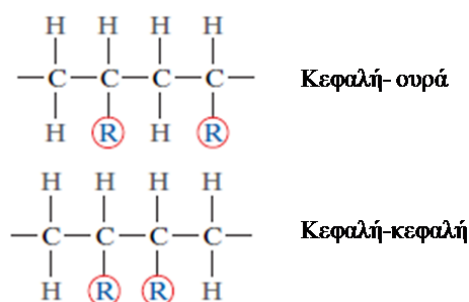
- **Ομοπολυμερή**, που προέρχονται από την επανάληψη μίας δομικής μονάδας.
 - Μπορούν να λάβουν διαμορφώσεις όπως: γραμμικά, διακλαδισμένα (σχήμα χτένας, σκάλας, πλέγματος), αστεροειδή και κυκλικά.
- **Συμπολυμερή**, που προέρχονται από την επανάληψη δύο διαφορετικών δομικών μονάδων.
 - Ανάλογα με τον τρόπο εναλλαγής και την θέση των δομικών μονάδων προκύπτουν διαμορφώσεις όπως:

Τυχαία/στατιστικά (random), εναλλασσόμενα (alternating), συσταδικά/αδρομερή (block) και ενοφθαλμισμένα/εμβολιασμένα (graft), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση των τυχαίων, εναλλασσόμενων, συσταδικών και ενοφθαλμισμένων πολυμερών. Οι διαφορετικές δομικές μονάδες φαίνονται με τους κύκλους διαφορετικού χρώματος.¹⁶

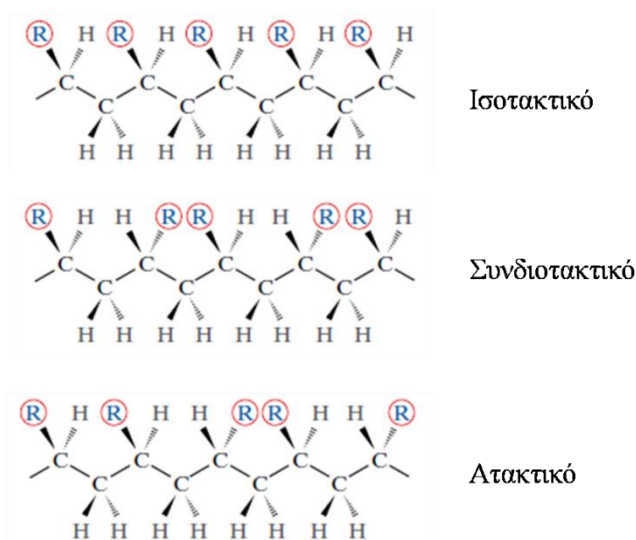
Όταν ο πολυμερισμός των δομικών μονάδων γίνεται με τρόπο ώστε τα άτομα άνθρακα με πλευρικό ογκώδη υποκαταστάτη, διαφορετικό από υδρογόνο (–H), συνδέονται με άτομα άνθρακα χωρίς τέτοιο υποκαταστάτη, τότε ο πολυμερισμός αυτός θεωρείται τύπου κεφαλή-ουρά. Όταν τα άτομα άνθρακα με πλευρικό ογκώδη υποκαταστάτη συνδέονται πάλι με άτομα άνθρακα με αντίστοιχο ογκώδη υποκαταστάτη, ο πολυμερισμός είναι του τύπου κεφαλή-κεφαλή (Σχήμα 1.2). Στους περισσότερους πολυμερισμούς ευνοείται ο πολυμερισμός κεφαλή-ουρά, καθώς ο τύπος κεφαλή-κεφαλή παρεμποδίζεται στερεοχημικά εξαιτίας των ογκώδων υποκαταστατών.



Σχήμα 1.2: Πολυμερισμός τύπου κεφαλή-ουρά και κεφαλή-κεφαλή.¹⁶

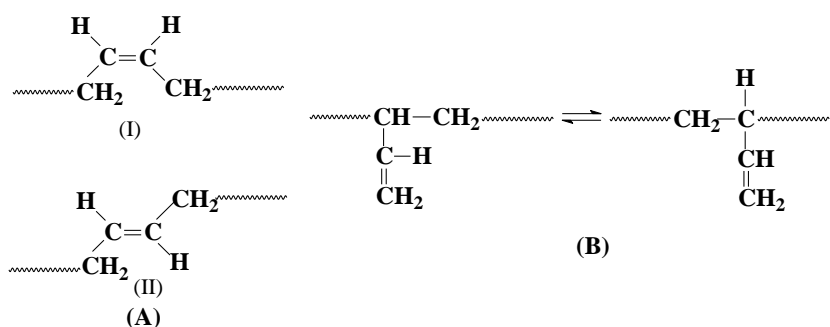
Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να μελετηθεί η στερεοϊσομέρεια, στην οποία σε άτομα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με την ίδια σειρά (πχ. κεφαλή-ουρά), διαφέρουν οι θέσεις των πλευρικών ομάδων ή υποκαταστατών στον χώρο.

Όταν όλες οι πλευρικές ομάδες ή υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά της κύριας πολυμερικής αλυσίδας προκύπτουν τα ισοτακτικά πολυμερή. Όταν οι πλευρικές ομάδες εναλλάσσονται στις δύο πλευρές της αλυσίδας (μία πάνω, μία κάτω) προκύπτουν τα συνδυοτακτικά πολυμερή, ενώ όταν λαμβάνουν τυχαία θέση ονομάζονται ατακτικά πολυμερή. Η διαφοροποίηση ως προς την τακτικότητα σε μακρομοριακή αλυσίδα απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Τακτικότητα ανάλογα με την θέση του ογκώδους υποκαταστάτη ή πλευρικής ομάδας (-R) ως προς το επίπεδο της κύριας μακρομοριακής αλυσίδας.¹⁶

Η γεωμετρική ισομέρεια υποδεικνύει πως διευθετούνται οι υποκαταστάτες ή τα ετεροάτομα της δομικής μονάδας στο χώρο σε σχέση με τον διπλό δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Για παράδειγμα όταν γίνεται πολυμερισμός ενός 1,3-διενίου με προσθήκη μέσω των ανθράκων 1 και 4 (προσθήκη -1,4), το πολυμερές μπορεί να λάβει δύο πιθανές ισομερείς δομές, την *cis*- και *trans*-, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4(I) και Σχήμα 1.4(II). Όταν τα πλευρικά άτομα ή ρίζες των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν στο διπλό δεσμό βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου που οριοθετείται από τα δύο άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού, ονομάζεται δομή *cis*, ενώ όταν βρίσκονται εκατέρωθεν των ατόμων άνθρακα του διπλού δεσμού, είναι η δομή *trans*.¹⁶



Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση των μικροδομών πολυ(βουταδιενίου) (PB). (A): (I) *cis*-1,4 μικροδομή, (II) *trans*-1,4 μικροδομή και (B) -1,2 μικροδομή (απεικονίζονται οι δύο δομές, -1,2 και -3,4, που ταυτίζονται όμως απόλυτα μεταξύ τους).

Με βάση τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση, τα πολυμερή διακρίνονται σε¹⁷:

- Θερμοπλαστικά, τα οποία λιώνουν με την θέρμανση, πάνω από ορισμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g) και σκληραίνουν με την ψύξη. Έχουν συνήθως γραμμικές και διακλαδισμένες δομές, και η χημική τους δομή δεν μεταβάλλεται. Η τιμή της T_g καθορίζει σημαντικά τη συμπεριφορά του πολυμερούς, ανάλογα με την θερμοκρασία κατεργασίας.
- Θερμοσκληρυνόμενα, τα οποία μόλις σκληρύνουν δεν ξανα-λιώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας, πέρα της πρώτης θέρμανσης. Οι δομές τους εμφανίζουν τη μορφή δικτύου και πλέγματος, μεταβάλλοντας τη χημική δομή των μακρομορίων. Η πυκνότητα των σταυροδεσμών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

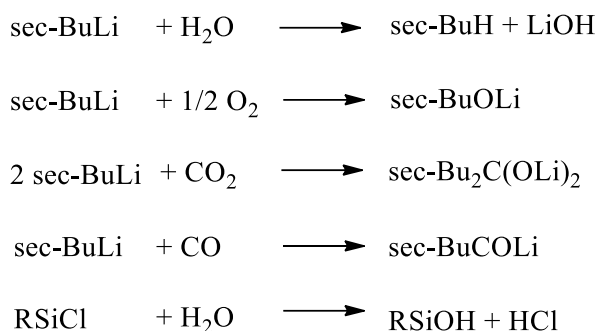
ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

2.1 Γενικά περί Ανιοντικού Πολυμερισμού

Ο αλυσωτός πολυμερισμός, κατά Flory, με απουσία αντιδράσεων τερματισμού και μεταφοράς αλυσίδων (ο λεγόμενος “ζωντανός” πολυμερισμός), παρέχει βέλτιστο έλεγχο στη σύνθεση πολυμερών με προβλέψιμες και καλά καθορισμένες αρχιτεκτονικές (γραμμικά και μη γραμμικά πολυμερή). Ο ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός, ειδικά αυτός που εκκινείται με αλκυλολίθια, παρέχει την πιο ευπροσάρμοστη μεθοδολογία για τη σύνθεση πολυμερών με ελεγχόμενη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Από την ανακάλυψη του ανιοντικού πολυμερισμού, τη δεκαετία του 1950 μέχρι σήμερα, η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε ιδιαίτερα χρήσιμη για την σύνθεση πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με υψηλή ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τα μοριακά χαρακτηριστικά. Εξαιτίας της απουσίας αντιδράσεων τερματισμού, μπορούν να συντεθούν πολυμερή με ελεγχόμενο μοριακό βάρος, κατανομή μοριακών βαρών, συγκεκριμένη σύσταση, καθορισμένη γεωμετρική ισομέρεια, αρχιτεκτονική και μορφολογία. Μέχρι τώρα έχουν συντεθεί πλήθος αρχιτεκτονικών (γραμμικά, αστεροειδή, εμβολιασμένα, κυκλικά, κ.λπ.) καθώς και πολλά είδη πολυμερών που βασίζονται στο στυρένιο και τα παράγωγά του (α-μεθυλστυρένιο, p-μεθυλστυρένιο, t-βουτυλστυρένιο κτλ.), στα διένια (ισοπρένιο, βουταδιένιο, 2-μέθυλο-1,3-πενταδιένιο, 1,3-κυκλοεξαδιένιο), στους μεθακρυλικούς εστέρες, στην 2- και 4-βινυλοπυριδίνη, σε κυκλικές σιλοξάνες, σε εποξειδία και σε λακτόνες.^{2,18}

Για να συντεθεί ένα πολυμερές με ανιοντικό πολυμερισμό, είναι απαραίτητη η αδρανής ατμόσφαιρα ή η ύπαρξη υψηλού κενού (10^{-5} - 10^{-6} mmHg) ώστε να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού του εκκινητή ή απαρχητή, των ενεργών κέντρων (ενεργά μακροανιόντα ή/και ενεργοί μακροαπαρχητές στα ενδιάμεσα στάδια), ή του μέσου σύζευξης. Με την χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μεγάλες ποσότητες μονομερούς, όμως δεν λαμβάνονται ιδιαίτερα μικρές κατανομές μοριακών βαρών. Από την άλλη, η χρήση υψηλού κενού οδηγεί σε καλά καθορισμένα πολυμερή, με μειονέκτημα την λήψη μικρής ποσότητας τελικού προϊόντος και τη απαίτηση της χρήσης υπερκάθαρων αντιδραστηρίων (>99.9%), προς αποφυγή πιθανών ακαθαρσιών που μπορούν να

απενεργοποιήσουν τον εκκινητή και το αντιδραστήριο σύζευξης, όπως φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 2.1. Για τη χρήση αυτής της τεχνικής είναι απαραίτητη η γνώση της επιστημονικής υαλουργίας. Να σημειωθεί ότι οι αντιδράσεις απενεργοποίησης του εκκινητή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να γίνει κατανοητή και η απενεργοποίηση των ενεργών ενδιάμεσων μακροανιόντων (μακροαπαρχητές ή μακροεκκινητές).



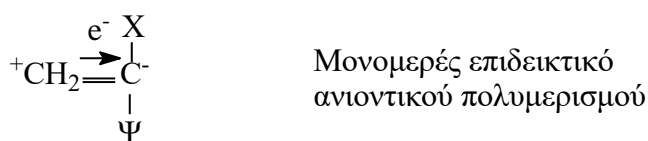
Σχήμα 2.1: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις απενεργοποίησης εκκινητή και αντιδραστηρίου σύζευξης (RSiCl) με συστατικά της ατμόσφαιρας (H₂O, O₂, CO₂ και CO).

Εξαιτίας της έλλειψης αυθόρμητων αντιδράσεων τερματισμού, ο αντιοντικός πολυμερισμός είναι ο μόνος που δίνει απόδοση 100% στις περισσότερες περιπτώσεις και το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς μπορεί εύκολα να υπολογιστεί από τη σχέση 2.1:

$$\bar{M}_n = \frac{m_{\text{μονομερούς}}}{n_{\text{απαρχητή}}} \quad (2.1)$$

Όπως προαναφέρθηκε, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού, είναι οι πολύ μικρές κατανομές μοριακών βαρών ($\bar{D} < 1.1$), οι οποίες εξαρτώνται από αρκετές παραμέτρους, όπως: την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, την επιλογή κατάλληλου συστήματος εκκινητή, μονομερούς, διαλύτη, θερμοκρασίας και διάρκειας αντίδρασης. Για να ληφθούν στενές κατανομές μοριακών βαρών και ελεγχόμενα μοριακά χαρακτηριστικά η αντίδραση έναρξης πρέπει να είναι ταχύτατη, της τάξεως των μερικών δευτερολέπτων, ώστε όλα τα ενεργά κέντρα να εκκινήσουν τον πολυμερισμό σχεδόν ταυτόχρονα, σε αντίθεση με την διάδοση που κρατάει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Σημαντικό χαρακτηριστικό των ενώσεων αλκυλολιθίου είναι ο δεσμός C-Li, ο οποίος εμφανίζει τις ιδιότητες τόσο των ομοιοπολικών όσο και ιοντικών δεσμών, εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής ακτίνας που οδηγεί στην υψηλότερη ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ των άλλων αλκαλικών μετάλλων. Οι οργανολιθιακοί απαρχητές τείνουν να σχηματίζουν σε διάλυμα αλλά

και σε στερεή κατάσταση συσσωματώματα.¹⁹⁻²¹ Χρησιμοποιείται το δευτεροταγές βουτυλολίθιο, που εμφανίζει μικρό βαθμό συσσωμάτωσης ανάλογα με το μονομερές που πρόκειται να πολυμεριστεί, που μεταφράζεται σε μεγαλύτερη δραστικότητα, σε σχέση με τα υπόλοιπα αλκυλολίθια. Η βασική απαίτηση για την χρήση μίας οργανομεταλλικής ένωσης ως απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού είναι η γρήγορη αντίδρασή της με το μονομερές στο βήμα έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού και συγκεκριμένα με ταχύτητα αντίδρασης έναρξης αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του βήματος διάδοσης. Αυτό οδηγεί στη σύνθεση πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών δεδομένου ότι όλα τα ενεργά κέντρα αρχίζουν να πολυμερίζουν το μονομερές σχεδόν ταυτόχρονα. Αυτοί οι απαρχητές είναι καρβοανιόντα, που έχουν ένα μεταλλικό αντισταθμιστικό ιόν. Καθώς τα καρβοανιόντα είναι πυρηνόφιλα, τα μονομερή που πολυμερίζονται, πρέπει να είναι ικανά να σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, δηλαδή ο υποκαταστάτης Ψ πρέπει να είναι δέκτης ηλεκτρονίων (εφόσον ο Χ είναι συνήθως -H ή -CH₃), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2.²²



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση βινυλικού μονομερούς επιδεικτικό ανιοντικού πολυμερισμού όπου ο ογκώδης υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων.²²

Από τα μονομερή που πολυμερίζονται ανιοντικά θα γίνει αναφορά σε τρεις συγκεκριμένες κατηγορίες (αλκαδιένια, στυρένιο και σιλοξάνες), που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

2.1.1 Αλκαδιένια

Τα αλκαδιένια είναι υδρογονάνθρακες που φέρουν δύο διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα στην δομή τους. Ανάλογα με τη θέση των διπλών δεσμών, μπορούν να διαχωριστούν σε:

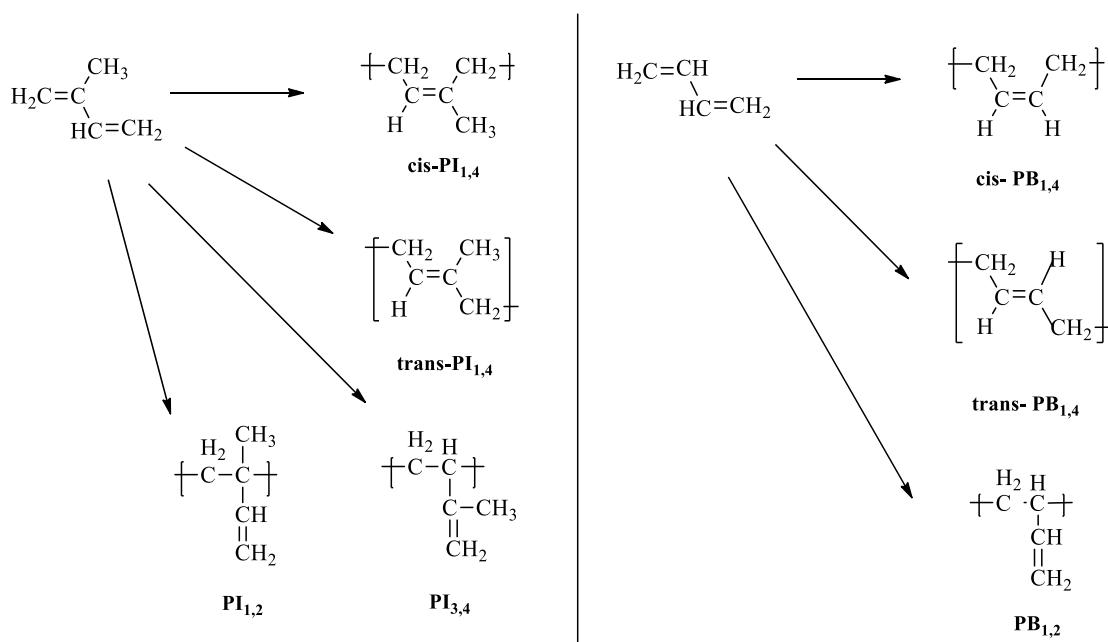
συζυγιακά, όταν οι δύο διπλοί δεσμοί διαχωρίζονται από έναν απλό δεσμό,

μη συζυγιακά, όταν οι διπλοί δεσμοί διαχωρίζονται από περισσότερους από έναν απλούς δεσμούς και

σωρευτικά, όπου δύο διπλοί δεσμοί είναι συνδεδεμένοι στο ίδιο άτομο.

Τα περισσότερο μελετημένα πολυμερή που προκύπτουν από αλκαδιένια είναι αυτά του πολυ(βουταδιενίου) και του πολυ(ισοπρενίου). Είναι ελαστομερικά υλικά και εξαιτίας των διπλών δεσμών που περιέχουν στην κεντρική τους αλυσίδα, μπορούν εύκολα να υποστούν βουλκανισμό, μέσω σταυροδεσμών παρουσία ετεροατόμων μεταξύ των μακρομορίων.

Εξαιτίας των διπλών δεσμών των διενίων, όταν αυτά πολυμεριστούν μπορούν να εμφανίσουν διαφορετικές γεωμετρικές ισομέρειες όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Γεωμετρικές ισομέρειες ή μικροδομές πολυ(ισοπρενίου) (αριστερά) και πολυ(βουταδιενίου) (δεξιά).

Η μικροδομή ή γεωμετρική ισομέρεια των πολυδιενίων, επομένως του πολυ(ισοπρενίου) και του πολυ(βουταδιενίου), επηρεάζεται αρκετά από σημαντικές παραμέτρους κατά τον πολυμερισμό όπως τον διαλύτη και τη θερμοκρασία. Ο Ziegler²³ μελέτησε τον πολυμερισμό του βουταδιενίου με βουτυλολίθιο, αλλά δεν έδωσε ιδιαίτερη σημασία στην στερεοχημεία των τελικών πολυμερών. Η κινητική του πολυμερισμού των διενίων σε πολικούς διαλύτες έχει μελετηθεί διεξοδικά στην βιβλιογραφία²⁴⁻²⁵, όπου προτάθηκε η προσθήκη ιοντικών αλάτων και ο πολυμερισμός να λάβει χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς τα ενεργά κέντρα τους είναι ασταθή και τείνουν να αποικοδομούνται σε πολικό περιβάλλον. Κατά τον πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου σε πολικό διαλύτη, με απαρηχτή βουτυλολίθιο, ευνοείται η διάδοση μέσω των ανθράκων C₁ και C₂, δηλαδή η προσθήκη -1,2, σε υψηλό ποσοστό. Όταν το

βουταδιένιο πολυμερίζεται σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, παρατηρείται μικτή μικροδομή η οποία κατά προσέγγιση είναι 35% cis-1,4, 55% trans-1,4 και η μικροδομή -1,2 κυμαίνεται στο 8-10%.²⁴⁻²⁵

2.1.2 Στυρένιο

Το στυρένιο είναι ένα βινυλικό μονομερές, που έχει έναν ογκώδη υποκαταστάτη, τον βενζολικό δακτύλιο. Παράγεται κυρίως με αφυδρογόνωση του αιθυλοβενζολίου με θερμική κατεργασία στους 600°C. Ο πολυμερισμός του είναι εφικτός με όλες τις μεθόδους αλυσωτού πολυμερισμού (ριζικό και ιοντικό) υπό διάφορες συνθήκες (μάζας, διαλύματος, αιωρήματος, γαλακτώματος), ενώ δύναται να πολυμεριστεί φωτοχημικά (έκθεση σε UV ακτινοβολία) και θερμικά (αύξηση θερμοκρασίας, χωρίς απαρχητή) σχηματίζοντας το πολυστυρένιο (PS).²⁶⁻²⁷

Το πολυστυρένιο, όπως τα περισσότερα βινυλικά πολυμερή, εμφανίζουν την δομή τύπου κεφαλή-ουρά και συνήθως είναι ατακτικό με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) περίπου στους 100°C, για μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό μεγαλύτερα από 20,000g/mol. Το ισοτακτικό PS προκύπτει μέσω πολυμερισμού με καταλύτες Ziegler-Natta, όμως εμφανίζει υψηλή κρυσταλλικότητα γεγονός που κάνει το συγκεκριμένο πολυμερές (ισοτακτικό PS) πολύ εύθραυστο και μη εφαρμόσιμο λόγω δύσκολης κατεργασίας.

Το γραμμικό πολυστυρένιο είναι σκληρό, άκαμπτο και αρκετά εύθραυστο υλικό. Έχει υψηλή διαφάνεια (διέρχεται το 90% του ορατού φωτός) και είναι μονωτής του ηλεκτρισμού. Διαλύεται σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες, επεξεργάζεται εύκολα και μπορεί να χρωματιστεί με διάφορες χρωστικές. Επειδή είναι εύθραυστο, σκληρό και δύσκαμπτο υλικό πολλές φορές ενισχύεται με ελαστομερικά υλικά.

Η εμπορική χρήση του πολυστυρενίου άρχισε όταν ανακαλύφθηκαν οι καλές μονωτικές ιδιότητες του (όταν βρίσκεται σε αφρώδη μορφή) και σταδιακά οι εφαρμογές του επεκτάθηκαν και σε άλλους τομείς όπως υλικά συσκευασίας, δοχεία τροφίμων, παιχνίδια αλλά και σε θερμομονωτικές απαιτήσεις.²⁷

2.1.3 Σιλοξάνες

Το πυρίτιο ανήκει στην ομάδα IV του Περιοδικού Πίνακα, βρίσκεται κάτω από τον άνθρακα, γεγονός που το κάνει να έχει πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τον άνθρακα. Η οξειδωτική κατάσταση του Si είναι ακριβώς ίδια με του άνθρακα,

δηλαδή 4, όμως εξαιτίας των d τροχιακών μπορεί να αυξήσει την κατάσταση σθένους του. Το πυρίτιο είναι περισσότερο ηλεκτροθετικό από τον άνθρακα, γεγονός που αποδίδει ιοντικό χαρακτήρα στο σιλοξανικό δεσμό (-Si-O-).

Στον Πίνακα 2.1 παρατηρείται ότι η ενέργεια των δεσμών Si-Si είναι πολύ μικρή κάνοντας τον δεσμό αυτό ασταθή. Επίσης η ενέργεια των δεσμών Si-C είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με εκείνη του δεσμού C-C. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σιλάνια, που έχουν την γενική δομή Si_nH_{2n+2} είναι λιγότερα σταθερά από τα ομόλογα τους αλκάνια (C_nH_{2n+2}) που έχουν την ίδια δομή, με την μοναδική διαφορά να αποτελεί το Si έναντι του C.

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ενέργειας, μήκους και γωνίας χημικών δεσμών -Si-O-, -Si-C-, Si-Si-, -C-O- και -C-C-.²⁸

		Ενέργεια Δεσμού (kJ/mol)	Μήκος Δεσμού (Å)	Γωνία Δεσμού (^o)
Πυρίτιο	-Si-O-	445	1.65	Si-O-Si 143 O-Si-O 110
	-Si-C-	306	1.92	
	-Si-Si-	126		
Άνθρακας	-C-O-	358	1.43	112
	-C-C-	346	1.54	112

Αντίθετα, οι δεσμοί -Si-O- (σιλοξανικός δεσμός) είναι περισσότερο σταθεροί από τους δεσμούς -C-O- και τα πολυμερή που εμφανίζουν την ομάδα -Si-O- στο μακρομόριό τους, ονομάζονται πολυσιλοξάνες και βρίσκουν χρήση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς είναι εξαιρετικά σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες.²⁸

Οι πολυσιλοξάνες (ή σιλικόνες[§])²⁹⁻³⁰ είναι ενώσεις πυριτίου που περιέχουν ανά δομική μονάδα ένα τουλάχιστον δεσμό πυριτίου-άνθρακα και ενώνονται με σιλοξανικό δεσμό (-Si-O-). Η πιο κοινή είναι η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) ή PDMS.

Τα μικρού μοριακού βάρους πολυμερή, χρησιμοποιούνται συνήθως ως λιπαντικά και υγρά υδραυλικών συστημάτων, λόγω του σταθερού τους ιξώδους σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, της χαμηλής πτητικότητας και του υψηλού σημείου ανάφλεξης. Με διασταύρωσή τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μονωτικά υλικά, εξαιτίας των πλευρικών υδρόφοβων αλκυλομάδων, που κάνουν το υλικό να

[§]Ονομασία από τον Άγγλο χημικό Frederic Stanley Kipping, το 1901, καθώς εσφαλμένα τις θεώρησε ενώσεις ανάλογες με τις κετόνες.

απωθεί το νερό. Επιπλέον τα γραμμικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους παρουσιάζουν ελαστομερικές ιδιότητες και καθώς έχουν καλές μονωτικές ιδιότητες, είναι σταθερά στην υπεριώδη ακτινοβολία, το όζον, τα έλαια και σε διάφορα χημικά αντιδραστήρια, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ιατρικές εφαρμογές.²⁷

2.2 Σύνθεση Συσταδικών Πολυμερών

Όταν γίνεται αναφορά σε περισσότερες από μία συστάδες και πρόκειται για συμπολυμερή τότε αυτές είναι διαφορετικής χημικής σύστασης, δηλαδή αποτελούνται από διαφορετικές δομικές μονάδες και συνδέονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών που αποκαλούνται στην βιβλιογραφία και κομβικά σημεία (junction points). Από πλευράς αρχιτεκτονικής τα γραμμικά συσταδικά συμπολυμερή είναι η απλούστερη δομή και τα δισυσταδικά συμπολυμερή (A-b-B, όπου A, B οι δύο συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης) είναι η απλούστερη αλληλουχία συσταδών. Κατόπιν είναι τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή και τριπολυμερή των τύπων A-b-B-b-A και A-b-B-b-Γ αντίστοιχα. Παρακάτω αναφέρονται τρεις τρόποι σύνθεσης συσταδικών πολυμερών που είναι:

1. Διαδοχική προσθήκη μονομερών
2. Σύζευξη ενεργών αλυσίδων
3. Χρήση διδραστικού απαρχητή.

2.2.1 Διαδοχική Προσθήκη Μονομερών

Η γενικότερη μέθοδος σύνθεσης συσταδικών πολυμερών είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών. Με αυτό τον τρόπο, χρησιμοποιώντας έναν μονοδραστικό απαρχητή (απαρχητή με ένα ενεργό άκρο), ένα μονομερές πολυμερίζεται πρώτο και μετά την πλήρη κατανάλωσή του, η συντεθειμένη ενεργή μακροαλυσίδα, δρα ως μακροαπαρχητής για την έναρξη πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς, για τα δισυσταδικά συμπολυμερή και μετά την πλήρη κατανάλωση του δεύτερου μονομερούς, προστίθεται το τρίτο, για την περίπτωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών. Εφόσον ο πολυμερισμός είναι ελεγχόμενος, τερματίζεται σε κάθε περίπτωση με κάποια αλκοόλη ή κατάλληλο αντιδραστήριο τερματισμού ανάλογα με το ενεργό άκρο.

Για να ισχύσουν τα παραπάνω, και να είναι επιτυχής η σύνθεση ώστε να ληφθούν πρότυπα πολυμερή, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω συνθήκες³⁰:

- i. Το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι σε θέση να ξεκινήσει τον πολυμερισμό του δεύτερου άρα το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι περισσότερο πυρηνόφιλο. Στη συνέχεια το σχηματιζόμενο από το δεύτερο μονομερές καρβοανιόν, πρέπει να είναι το ίδιο σταθερό ή και περισσότερο, από το αντίστοιχο του πρώτου μονομερούς, ώστε το πρώτο μονομερές να είναι ικανό να εκκινήσει τον πολυμερισμό του δευτέρου, με υψηλή ταχύτητα έναρξης.
- ii. Για να εξασφαλιστεί η μικρή κατανομή μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, η ταχύτητα έναρξης του δεύτερου μονομερούς, από το μακροανιόν του πρώτου, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσής του.
- iii. Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η καθαρότητα του δεύτερου μονομερούς (αλλά και όλων των αντιδραστηρίων στα πλαίσια του επιτυχούς ανιοντικού πολυμερισμού) είναι σημαντική, ώστε να μην τερματιστούν μερικά ή ολικά τα ενεργά κέντρα, κάτι που θα οδηγήσει σε μη καλό έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών του τελικού πολυμερούς και των ενδιάμεσων προϊόντων, αλλά θα αποφευχθεί και η ύπαρξη ομοπολυμερούς (ή συμπολυμερούς στην περίπτωση των τριπολυμερών) στο τελικό προϊόν, που είναι και το επιθυμητό.

Ακολουθώντας όλα τα παραπάνω με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού είναι δυνατόν να συντεθούν πολυμερή με περισσότερες από μία διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες, εάν δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην καθαρότητα και στη στοιχειομετρία των αντιδραστηρίων, καθώς και στην σειρά προσθήκης των μονομερών.

Πρέπει να επισημανθεί ότι η μέθοδος της διαδοχικής προσθήκης μονομερών είναι αυτή που υιοθετήθηκε για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών της παρούσας διατριβής. Υπήρξε διαφορά στην αλληλουχία των συστάδων PS και PB αλλά όχι του PDMS. Το PDMS σε όλες τις περιπτώσεις αποτελούσε την τελευταία συστάδα διότι είναι γνωστό ότι για τα ενεργά κέντρα $-Si-O^{(-)}Li^{(+)}$ και τους δεσμούς Si-O-Si πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή λόγω των αντιδράσεων “back biting” που οδηγούν σε αποικοδόμηση και ανεξέλεγκτα μοριακά χαρακτηριστικά. Για τις αντιδράσεις αυτές, ποιες είναι, πως προκύπτουν και πως αποφεύγονται γίνεται εκτενής αναφορά στο Κεφάλαιο 7 (Σχήμα 7.4).

2.2.2 Σύζευξη Ενεργών Αλυσίδων με Κατάλληλο Αντιδραστήριο Σύζευξης

Στην περίπτωση αυτή συντίθενται συνήθως τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $A-b-B-b-A$ καθώς και πιο πολύπλοκα γραμμικά πολυμερή όπως για παράδειγμα πεντασυσταδικά τριπολυμερή του τύπου $A-b-B-b-\Gamma-b-B-b-A$.

Αρχικά, για την σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς με την μέθοδο της σύζευξης ενεργών αλυσίδων, με διαδοχική προσθήκη μονομερών προκύπτει συμπολυμερές δύο συστάδων, με τη δεύτερη συστάδα να εμφανίζει το μισό από το επιθυμητό τελικό μοριακό βάρος (είναι δηλαδή του τύπου $A-b-B/2^{(-)}Li^{(+)}$). Στα ενεργά κέντρα της δεύτερης συστάδας προστίθεται μία ένωση που εμφανίζει δύο δραστικές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τα ενεργά ανιόντα σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ένωση αυτή ονομάζεται αντιδραστήριο σύζευξης και χρησιμοποιείται για να ενώσει δύο ενεργές αλυσίδες του τύπου $A-b-B/2^{(-)}Li^{(+)}$ οδηγώντας στον σχηματισμό του επιθυμητού τελικού συμμετρικού συμπολυμερούς τύπου $A-b-B-b-A$.

Με αυτό τον τρόπο, αν και πιο χρονοβόρος, συντίθεται ένα απόλυτα συμμετρικό τρισυσταδικό συμπολυμερές, δηλαδή οι ακραίες συστάδες A (στην περίπτωση αλληλουχίας του τύπου $A-b-B-b-A$) εμφανίζουν απόλυτα πανομοιότυπα μοριακά χαρακτηριστικά. Επιπλέον είναι δυνατόν να συντεθούν πολυμερή που δεν συντίθενται με άλλους τρόπους, όπως για παράδειγμα το $PS-b-PMMA-b-PS$, όπου $PMMA$ ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) και το $PS-b-PDMS-b-PS$. Παρόλα αυτά πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ώστε να αντιδράσουν και τα δύο άκρα του αντιδραστήριου σύζευξης με τις ενεργές αλυσίδες ταυτόχρονα, οπότε για να επιτευχθεί αυτή η απαίτηση για την σωστή σύνθεση του επιθυμητού τρισυσταδικού συμπολυμερούς οι αλυσίδες του ζωντανού συμπολυμερούς προστίθενται σε περίσσεια σε σχέση με το αντιδραστήριο σύζευξης, η οποία περίσσεια μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης σύζευξης απομακρύνεται με τη μέθοδο της κλασματοποίησης που επίσης είναι αρκετά χρονοβόρα.³¹

2.2.3 Χρήση Διδραστικού Απαρχητή

Είναι δυνατόν να συντεθούν τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $A-b-B-b-A$, σχηματίζοντας πρώτα την μεσαία συστάδα B και στην συνέχεια τις δύο εξωτερικές A ταυτόχρονα. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ένας διδραστικός απαρχητής, δηλαδή οργανομεταλλικός απαρχητής που περιέχει δύο ανιοντικά κέντρα ικανά να εκκινήσουν τον πολυμερισμό ταυτόχρονα και από τα δύο άκρα. Πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στην επιλογή του κατάλληλου διδραστικού απαρχητή, καθώς και

στην ευχέρεια του κλάδου B, να εκκινεί ταχύτατα τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς (A).³⁰ Η ποιότητα του διδραστικού απαρχητή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχή σύνθεση με την συγκεκριμένη μέθοδο. Η χημική δομή του απαρχητή, το είδος δραστηριότητας που εμφανίζει στα ενεργά άκρα του, το είδος του διαλύτη (πολικός ή μη πολικός) και το μονομερές που πρόκειται να πολυμεριστεί, αποτελούν πολύ βασικές παραμέτρους για την επιτυχή σύνθεση ενός τρισυσταδικού συπολυμερούς του τύπου A-*b*-B-*b*-A. Όπως και στη μέθοδο με το αντιδραστήριο σύζευξης, έτσι και στην περίπτωση χρήσης διδραστικού απαρχητή, προκύπτει συμμετρικό συμπολυμερές με τις συστάδες A να έχουν πανομοιότυπα μοριακά χαρακτηριστικά. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και σε αυτή την περίπτωση η καθαρότητα όλων των αντιδραστηρίων, διαφορετικά μπορεί να λάβει χώρα απενεργοποίηση ενός ή και των δύο ενεργών κέντρων του απαρχητή, που θα οδηγήσει σε μίγμα από το επιθυμητό τελικό συμπολυμερές αλλά και πλήθος ανεπιθύμητων προϊόντων που δύσκολα απομακρύνονται με κλασματοποίηση ή/και άλλες μεθόδους διαχωρισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΙΚΡΟΦΑΣΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

Η ικανότητα της αυτό-οργάνωσης των πολυμερών και η δυνατότητα που εμφανίζουν να οργανώνονται σε νανοκλίμακα, σε διάφορες μορφολογίες, έχει μελετηθεί εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία.³²⁻³⁴ Ειδικά τα συσταδικά συμπολυμερή είναι εκτενώς μελετημένα τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Η δυνατότητα αυτή των συμπολυμερών να οργανώνονται σε νανοκλίμακα τα έχει κάνει κατάλληλους υποψηφίους για νανοτεχνολογικές εφαρμογές, αφού είναι δυνατός ο έλεγχος των διαστάσεων των συγκεκριμένων μορφολογιών που υιοθετούνται ανάλογα με το μοριακό βάρος των συστάδων, την σύσταση και την αρχιτεκτονική (γραμμικά έναντι μη γραμμικών).

3.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στα συμπολυμερή κατά συστάδες βασίστηκε στον διαχωρισμό φάσεων που παρατηρείται σε μίγμα πολυμερών.

Η σχέση που ισχύει για την ελεύθερη ενέργεια, F , στην περίπτωση διαχωρισμού φάσεων δύο ομοπολυμερών είναι:

$$\frac{F}{kT} = \left(\frac{f_A}{N_A}\right) \ln(f_A) + \left(\frac{f_B}{N_B}\right) \ln(f_B) + \chi_{AB} f_A f_B \quad (3.1)$$

Στην σχέση 3.1, f_n είναι το κλάσμα όγκου του συστατικού n (A ή B), N_n είναι ο αριθμός πολυμερισμού των αλυσίδων του συστατικού n (A ή B) και είναι ανάλογο του μοριακού βάρους και χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins.

Τα f_n και N_n σχετίζονται με τη σύσταση πολυμερισμού και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης. Το χ αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο διαφορετικών ομοπολυμερών. Για το χ ισχύει πάντα ότι είναι αντιστρόφως ανάλογο της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την σχέση³⁵:

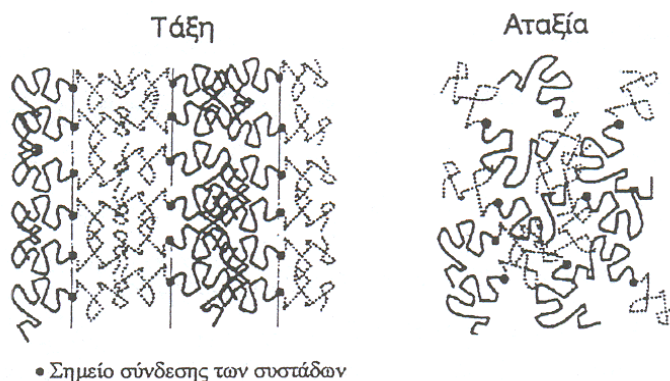
$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (3.2)$$

Στη σχέση 3.2 τα α και β είναι αδιάστατες σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των f και N (για το α ισχύει πάντα ότι: $\alpha > 0$).

Με βάση τα παραπάνω και λαμβάνοντας υπόψη τη σχέση 3.1 είναι εμφανές ότι οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις είναι ανάλογες του N^{-1} και οι ενθαλπικές εξαρτώνται από το χ , οπότε ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από το γινόμενο χN .

Ανάμεσα στα μίγματα ομοπολυμερών και την απλούστερη περίπτωση των συσταδικών συμπολυμερών που είναι τα δυσσταδικά, υπάρχει μία ουσιαστική διαφορά αφού στα συμπολυμερή οι δύο διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Επομένως, ο μικροφασικός διαχωρισμός στα συμπολυμερή διαφοροποιείται από το μίγμα ομοπολυμερών στο γεγονός ότι ο εντροπικός παράγοντας στην ελεύθερη ενέργεια καθορίζεται όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης, αλλά και από το γεγονός της σύνδεσης των διαφορετικών συστάδων με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Σε κατάσταση ισορροπίας οι αλυσίδες του συμπολυμερούς διατάσσονται με τέτοιο τρόπο, ώστε να λαμβάνεται η διάταξη με την ελάχιστη ολική ελεύθερη ενέργεια, καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες τείνουν να διατηρούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Αν αυξηθεί η ενθαλπική παράμετρος χ και η τιμή του βαθμού πολυμερισμού N είναι σχετικά υψηλή, τότε οι ενδοεμπλοκές ανάμεσα στις δύο συστάδες μειώνονται και οι αλυσίδες οργανώνονται με τοποθέτηση των μεταξύ τους ομοιοπολικών δεσμών σε μεσεπιφάνειες που διαχωρίζουν τις δύο συστάδες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μικροφασικός διαχωρισμός. Αν μειωθεί αρκετά κάποια από τους δύο παραμέτρους, χ και N , θα κυριαρχήσει η εντροπική παράμετρος (N), οδηγώντας το σύστημα σε αταξία (Σχήμα 3.1).³⁵⁻³⁶



Σχήμα 3.1: Η κατάσταση τάξης (αριστερά) και της αταξίας (δεξιά) σε ένα δυσσταδικό συμπολυμερές. Η κατάσταση τάξης χαρακτηρίζεται από διαχωρισμένες μικροφάσεις των δύο συστάδων όπου τα σημεία σύνδεσης των συστάδων, δηλαδή ομοιοπολικοί δεσμοί, βρίσκονται τοποθετημένα πάνω στη μεσεπιφάνεια.³⁵

Η μετάπτωση που σχετίζεται με την μετάβαση από μία κατάσταση αταξίας σε μία οργανωμένη δομή, λέγεται μετάπτωση τάξης-αταξίας (order-disorder transition, ODT) και χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία στην οποία γίνεται

αυτή η αλλαγή (T_{ODT}). Για συμμετρικά δισυσταδικά συμπολυμερή, δηλαδή $f_A=f_B=0.5$ ο Leibler³⁷, υπολόγισε ότι αυτή η μετάπτωση (ODT) πραγματοποιείται όταν $\chi N \approx 10,5$.

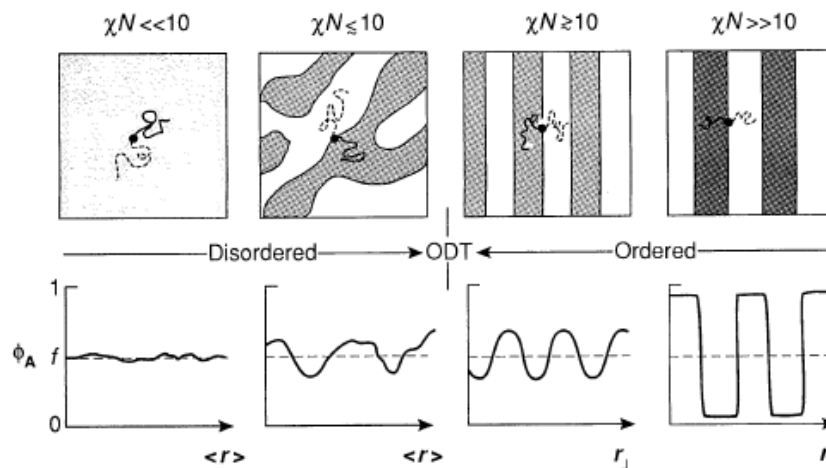
Όταν το χN αυξάνεται πάνω από 10 αλλά όχι αρκετά ($\chi N > 10$) οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις συστάδες είναι ασθενείς οπότε οι αλυσίδες παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις και παρατηρείται αυξημένη ανάμιξη μεταξύ των συστάδων. Οι διαστάσεις της μεσεπιφάνειας στην περίπτωση αυτή είναι σχετικά μεγάλες και η ανάμιξη παρατηρείται εντός της μεσεπιφάνειας ενώ εκατέρωθεν υπάρχουν καθαρά οι δύο συστάδες. Η περιοχή αυτή όπου ισχύει $\chi N > 10$ ονομάζεται όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit, WSL).

Η δεύτερη περιοχή είναι το όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit, SSL) και αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου $\chi N \gg 10$. Στην περίπτωση αυτή οι μεσεπιφάνειες έχουν μικρό ως αμελητέο πάχος και διαχωρίζουν καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστάδων με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα. Ο ενθαλπικός όρος εξαρτάται από τις διαστάσεις της μεσεπιφάνειας, αφού εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές. Στο όριο αυτό οι διαστάσεις βρίσκονται πολύ μακριά από τις αδιατάραχτες.

Στο όριο ισχυρού διαχωρισμού το επαναλαμβανόμενο μήκος d της εκάστοτε δομής εξαρτάται από το μοριακό βάρος με βάση τη σχέση $d \approx N^{2/3}$, ενώ στο όριο ασθενούς διαχωρισμού ισχύει, με επιφύλαξη, ότι $d \approx N^{1/2}$.

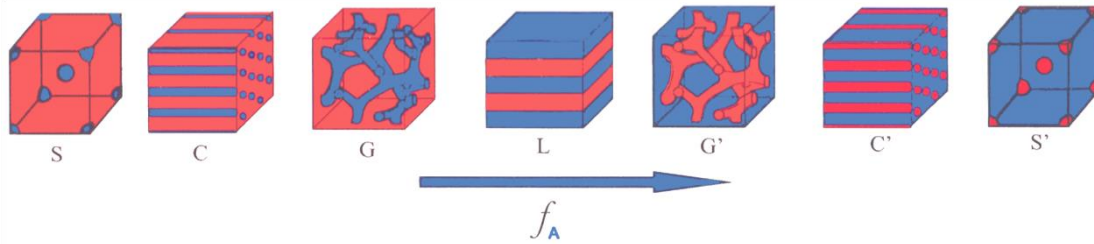
Θεωρητικές μελέτες προέβλεψαν και την ύπαρξη ενδιάμεσης περιοχής, ανάμεσα σε SSL και WSL που ονομάστηκε περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού με πρόβλεψη ότι αυτή η περιοχή ισχύει για δισυσταδικά συμπολυμερή όταν το γινόμενο χN κυμαίνεται μεταξύ των ορίων: $30 < \chi N < 100$.

Τα παραπάνω αναπαρίστανται σχηματικά στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού φάσεων κατά τη μετάπτωση από την αταξία στην τάξη, με βάση την τιμή του γινομένου χN , 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.³⁵

Για την απλούστερη κατανόηση των ληφθέντων μορφολογιών κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό των πολυμερών θα αναλυθεί η απλούστερη περίπτωση, αυτή του δισυσταδικού συμπολυμερούς. Για ένα συμμετρικό δισυσταδικό συμπολυμερές με κλάσμα όγκου $\phi_A = \phi_B = 0.5$, οι συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης θα διαχωριστούν εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας και τα σημεία επαφής (ομοιοπολικοί δεσμοί σύνδεσης των συστάδων) θα τοποθετηθούν πάνω στην μεσεπιφάνεια που αναπαρίσταται με ευθεία γραμμή. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-*b*-πολυ(ισοπρενίου) για το οποίο έχει αναφερθεί ότι εάν το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου αυξάνεται λαμβάνονται μορφολογίες σφαιρών σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc), εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων, διπλού γυροειδούς σε μήτρα πολύ(ισοπρενίου), ενώ η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων λαμβάνεται για σχετικά παραπλήσια κλάσματα όγκου και των δύο συστάδων. Οι προαναφερόμενες μορφολογίες σε σχέση με την αύξηση του κλάσματος όγκου της μίας συστάδας απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3. Το συγκεκριμένο δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-*b*-PI) έχει μελετηθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά και τα αποτελέσματα έχουν επιβεβαιωθεί και με τις δύο μεθόδους (θεωρία και πείραμα).



Σχήμα 3.3: Χαρακτηριστικές μορφολογίες του δισυσταδικού PS-b-PI, για αυξανόμενο κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου (μπλε χρώμα). Μέχρι κλάσμα όγκου 0.17, λαμβάνονται σφαίρες PS σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc) σε μήτρα PI, μέχρι 0.28 λαμβάνονται εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι PS σε μήτρα PI, μέχρι 0.34 λαμβάνεται μορφολογία διπλού γυροειδούς με δίκτυα PS σε μήτρα PI, μέχρι 0.62 λαμβάνεται η μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων, μέχρι 0.66 λαμβάνεται μορφολογία διπλού γυροειδούς με δίκτυα πλέον PI σε μήτρα PS, μέχρι 0.77 λαμβάνονται κύλινδροι PI σε μήτρα PS και έπειτα λαμβάνονται σφαίρες PI σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc) σε μήτρα PS.³⁸

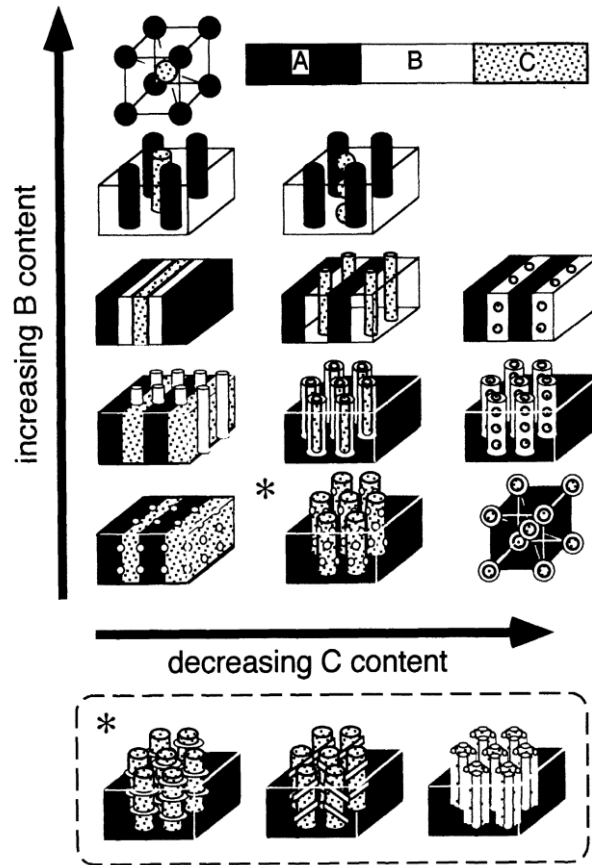
Οι σφαίρες τείνουν να οργανώνονται σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (BCC: body centered cubic), όπου παρατηρούνται δύο συμμετρίες κατά την προβολή της μοναδιαίας κυψελίδας στον άξονα [111] η εξαγωνική συμμετρία και κατά τον [100] η τετραγωνική συμμετρία. Οι εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι αποτελούν μία σταθερή μορφολογία θερμοδυναμικά και παρατηρείται οργάνωση με εξαγωνική συμμετρία (HCP: hexagonally closed packed). Η δομή του διπλού γυροειδούς (DG: double gyroid), αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, τρισδιάστατα μη αλληλοσυνδεδεμένα δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία με δομή αριστερόστροφης και δεξιόστροφης έλικας αντίστοιχα μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού. Η δομή του διπλού γυροειδούς αποδείχθηκε ότι είναι σταθερότερη, από τη δομή του διπλού διαμαντιού (OBDD: ordered bicontinuous double diamond), που για πολλά χρόνια θεωρούνταν δομή ισορροπίας. Τέλος, στη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων, εναλλάσσονται φύλλα των δύο συστάδων.

3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Τρισυσταδικών Τριπολυμερών

Παρόλο που πειραματικά οι μορφολογίες για τα δισυσταδικά συμπολυμερή έχουν μελετηθεί εκτενώς και έχουν γίνει και θεωρητικοί υπολογισμοί που περιγράφουν σχεδόν όλες τις μορφολογίες ισορροπίας, για τα τρισυσταδικά τριπολυμερή, εξαιτίας της δυσκολίας σύνθεσης πολλών πιθανών συνδυασμών, έχει αναφερθεί ο μικροφασικός τους διαχωρισμός σε σχετικά μικρότερο εύρος. Αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα των συγκεκριμένων συστημάτων, η οποία τους δίνει και τη δυνατότητα να οργανώνονται σε νέες μορφολογίες. Πλέον η παράμετρος αλληλεπίδρασης δεν είναι μία (χ_{AB}) όπως ισχύει στα δισυσταδικά συμπολυμερή, αλλά

τρεις χ_{AB} , χ_{BG} , χ_{AG} , αντίστοιχα. Επίσης, σημαντικές διαφορές στα τρισυσταδικά τριπολυμερή σε σχέση με τα δισυσταδικά συμπολυμερή, είναι ότι προκύπτουν δύο κομβικά σημεία έναντι ενός που υπάρχει στα δισυσταδικά, η μεσαία συστάδα δεν έχει ελευθερία κίνησης όπως οι ακραίες συστάδες και υπάρχουν δύο κλάσματα όγκου που πρέπει να είναι γνωστά ($\phi_A + \phi_B + \phi_G = 1$) έναντι μόνο ενός (ϕ_A) που απαιτείται στα δισυσταδικά συμπολυμερή ($\phi_A + \phi_B = 1$). Επιπλέον, οι μορφολογίες που λαμβάνονται δεν εξαρτώνται μόνο από τη σύσταση και το μοριακό βάρος των συστάδων, αλλά και από την αλληλουχία τους στο τελικό τριπολυμερές. Για παράδειγμα το τριπολυμερές A-b-B-b-Γ είναι πολύ πιθανό να υιοθετεί διαφορετική μορφολογία από το B-b-A-b-Γ, με τα ίδια μοριακά χαρακτηριστικά και την ίδια σύσταση για κάθε συστάδα.

Με την αύξηση των συστάδων από δύο σε τρεις διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες είναι λογικό να αυξάνονται οι πιθανές διαμορφώσεις. Επιπλέον το σύστημα εξαρτάται από περισσότερες μεταβλητές. Στα τρισυσταδικά τριπολυμερή, όπου και οι τρεις συστάδες είναι μη αναμίξιμες μεταξύ τους, υιοθετούνται κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό τριφασικές νανοδομές. Τέτοιες δομές έχουν μελετηθεί πειραματικά και θεωρητικά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4 χρησιμοποιώντας μόνο τις πιο συχνά παρατηρούμενες μορφολογίες (εναλλασσόμενα φύλλα, κυλίνδρους και σφαίρες) μπορούν να ληφθούν διάφορα συστήματα, και αν σε αυτά προστεθούν μορφολογίες όπως το διπλό γυροειδές ή η δομή των ημιδιατρυπώμενων φύλλων (SPL: semiperforated lamellae) ή η υποστηλωμένη φυλλοειδής μορφολογία (PLS: pillared lamellae structure), η αύξηση στον αριθμό των πιθανών συνδυασμών είναι εντυπωσιακή.³⁹



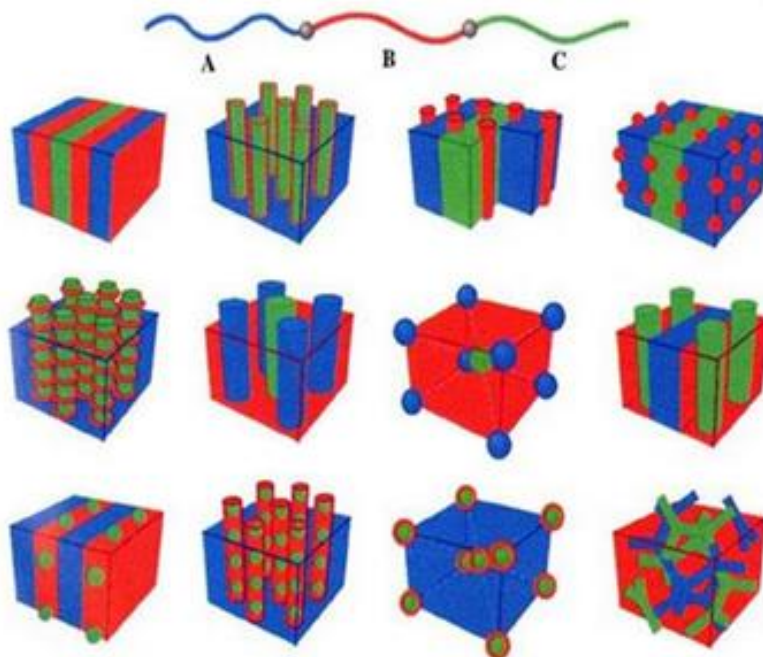
Σχήμα 3.4: Πιθανές μορφολογίες τρισταδιακών τριπολυμερών, από συνδυασμό εναλλασσόμενων φύλλων, σφαιρών και κυλίνδρων. Η μορφολογία με το σύμβολο * εμφανίζει τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις ανάλογα με τον προσανατολισμό των δύο διαφορετικών τύπων κυλίνδρων.³⁹

Η πιο απλή μορφολογία, των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων, λαμβάνεται όταν το τριπολυμερές είναι συμμετρικό ($\phi_A = \phi_B = \phi_C = 0.33$), με παρόμοιες παραμέτρους αλληλεπίδρασης ($\chi_{AB} \approx \chi_{AG} \approx \chi_{BG}$).

Όταν ισχύει $\chi_{AB} \ll \chi_{BG}$ τότε η ασυμμετρία αυξάνεται, οδηγώντας το σύστημα να διαμορφώσει εξαγωνικά διατεταγμένους κυλίνδρους ή σφαίρες του τύπου πυρήνας-κέλυφος (ομόκεντροι κύλινδροι ή ομόκεντρες σφαίρες αντίστοιχα), ώστε να μειωθούν οι διεπιφάνειες του BG σε σχέση με το AB, και να ληφθεί δομή σταθερή (ελαχιστοποιείται επομένως η ολική ελεύθερη ενέργεια).

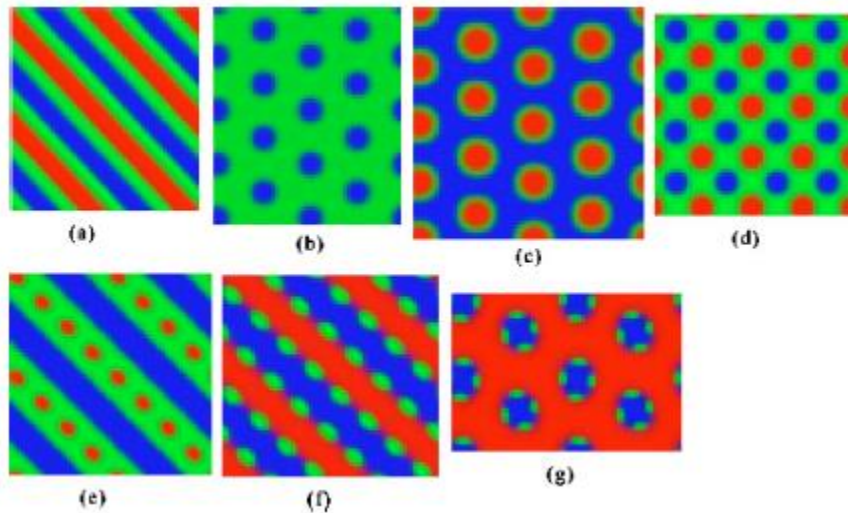
Όταν $\chi_{AB} \approx \chi_{BG} \gg \chi_{AG}$ και ϕ_B είναι ιδιαίτερο χαμηλό, τότε η φάση B γίνεται ασυνεχής, επιτρέποντας τις A και Γ να έρθουν σε επαφή, καθώς ευνοούνται ενεργειακά, οπότε προκύπτουν κύλινδροι ανάμεσα σε φύλλα, σφαίρες ανάμεσα σε φύλλα, καθώς και δακτύλιοι γύρω από κυλίνδρους, ανάλογα με τη σύσταση των άλλων δύο συστάδων (A και Γ αντίστοιχα).

Όταν $\chi_{AB} \approx \chi_{BG} < \chi_{AG}$ και ισχύει $\phi_A = \phi_B$, το σύστημα τείνει να μειώσει τις επαφές των A και Γ, οπότε μπορούν να ληφθούν μορφολογίες όπως κύλινδροι της συστάδας Γ σε τετραγωνική διάταξη κυλίνδρων της συστάδας A σε μήτρα της B ή κυλίνδρους της συστάδας Γ σε φύλλα της B η οποία συνορεύει με φύλλα του A ή την τρισυνεχή δομή του διπλού γυροειδούς που αποτελείται από δύο δίκτυα των συστάδων A και Γ σε μήτρα της συστάδας B. Οι δομές αυτές απεικονίζονται στο Σχήμα 3.5.³⁸



Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση των χαρακτηριστικών, θερμοδυναμικά σταθερών, μορφολογιών, για γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-C. Τα χρώματα αντιστοιχούν σε κάθε συστάδα, μπλε για την A, κόκκινο για την B και πράσινο για την C, όπως απεικονίζεται στο σχήμα του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς για την συγκεκριμένη αλληλουχία.³⁸

Στη βιβλιογραφία⁴⁰ έχει αναφερθεί η θεωρητική μελέτη τρισυσταδικών τριπολυμερών και οι μορφολογίες που υιοθετούν, διατηρώντας σταθερή την τιμή του $N=100$ (όπου N είναι ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού, συνολικός αριθμός δομικών μονάδων). Εφόσον η αλληλουχία των συστάδων επηρεάζει την παράμετρο αλληλεπίδρασης, ορίστηκαν οι λόγοι των αλληλεπιδράσεων ως εξής: $R_1 = \chi_{AB} / \chi_{AG}$, $R_2 = \chi_{BG} / \chi_{AG}$. Παρόλο που οι μορφολογίες που προτάθηκαν αφορούν δισδιάστατες απεικονίσεις τριών φάσεων, προέκυψε μία πρώτη εικόνα για την πολυπλοκότητα απεικόνισης των τρισυσταδικών τριπολυμερών σε κατάσταση τήγματος. Οι μορφολογίες που παρατηρήθηκαν είναι αυτές που φαίνονται στο Σχήμα 3.6.

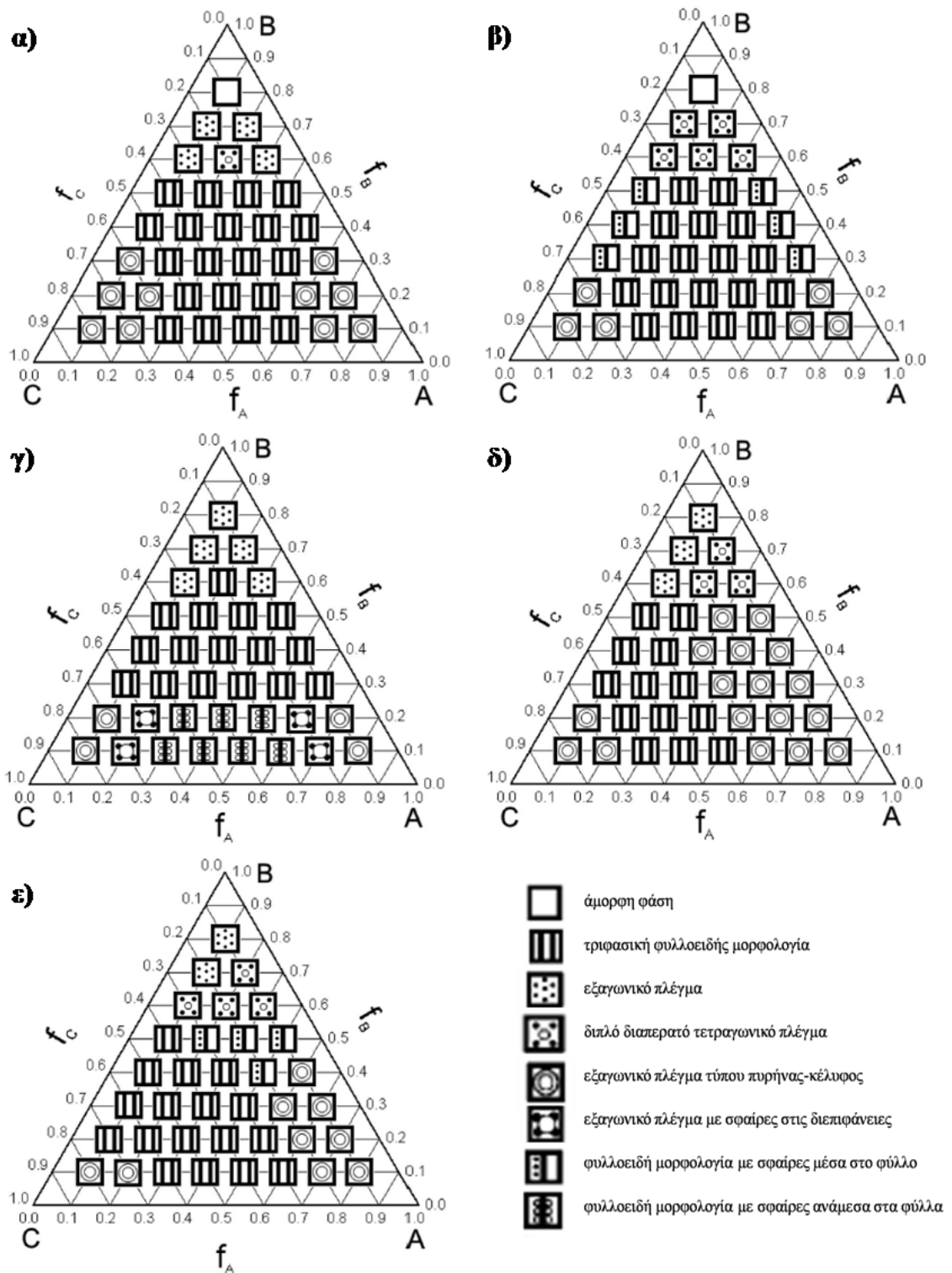


Σχήμα 3.6: Δισδιάστατη σχηματική απεικόνιση μορφολογιών για γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου $A-b-B-b-\Gamma$: a) μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων, b) εξαγωνικό πλέγμα, c) εξαγωνικό πλέγμα τύπου πυρήνας-κέλυφος (διπλοί ομόκεντροι εξαγωνικά διατεταγμένοι κύκλοι στην μήτρα μίας συστάδας) d) διπλό διαπερατό τετραγωνικό πλέγμα, e) φυλλοειδή μορφολογία των δύο συστάδων με σφαίρες της τρίτης συστάδας εντός του ενός από τα δύο φύλλα, f) φυλλοειδή μορφολογία των δύο συστάδων με σφαίρες της τρίτης συστάδας εντός της επιφάνειας που διαχωρίζει τα φύλλα, g) εξαγωνικό πλέγμα με σφαίρες στις διεπιφάνειες.⁴⁰

Έπειτα μελετήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί του γινομένου χN και των παραμέτρων R_1 και R_2 ως εξής:

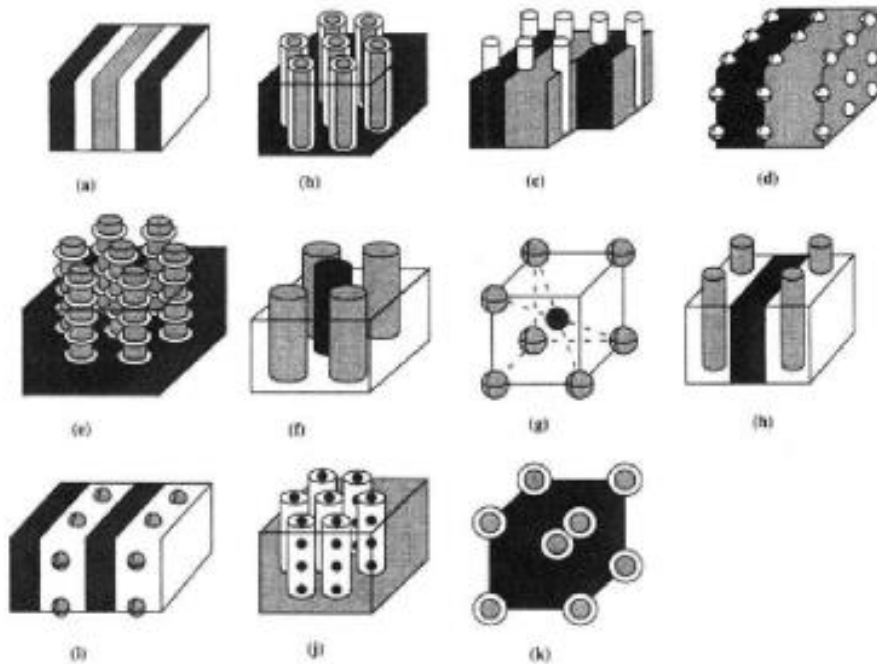
- 1) $R_1=R_2=1$
- 2) $R_1>1, R_2\geq 1$,
- 3) $R_1<1, R_2\leq 1$
- 4) $R_1<1, R_2>1$.

και σχεδιάστηκαν αντίστοιχα τριαδικά διαγράμματα φάσεων που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.7.



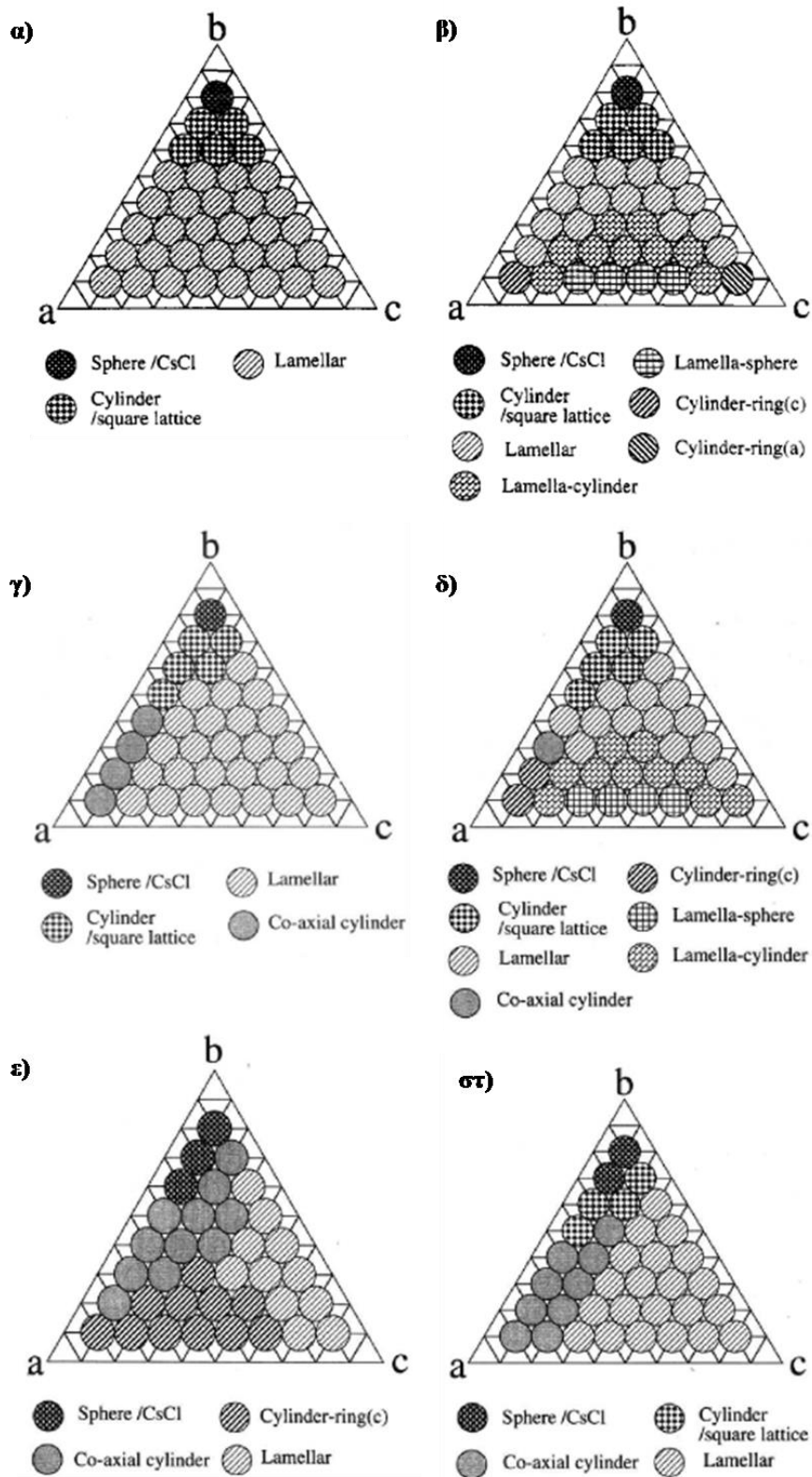
Σχήμα 3.7: Διάγραμμα φάσεων για διάφορους συνδυασμούς χN , R_1 και R_2 : **α)** $\chi_{AB}N = \chi_{BF}N = \chi_{GA}N = 35$, $R_1 = R_2 = 1$, **β)** $\chi_{AB}N = \chi_{BF}N = \chi_{GA}N = 55$, $R_1 = R_2 = 1$, **γ)** $\chi_{AB}N = 78$, $\chi_{BF}N = 76$, $\chi_{GA}N = 20$, $R_1 = 3.9$, $R_2 = 3.8$, **δ)** $\chi_{AB}N = 20$, $\chi_{BF}N = 76$, $\chi_{GA}N = 78$, $R_1 = 0.3$, $R_2 = 1$, **ε)** $\chi_{AB}N = 25$, $\chi_{BF}N = 80$, $\chi_{GA}N = 60$, $R_1 = 0.4$, $R_2 = 1.3$.⁴⁰

Αντίστοιχη θεωρητική μελέτη έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία,⁴¹ όπου προέκυψαν οι μορφολογίες που φαίνονται στο Σχήμα 3.8 ορίζοντας f_n κλάσματα όγκου των συστάδων, ίσα μεταξύ τους και κατασκευάζονται τριαδικά διαγράμματα φάσεων με βάση τις αναλογίες των διεπιφανειακών τάσεων** $\gamma_1 = \sigma_{AG}/\sigma_{AB}$ και $\gamma_2 = \sigma_{BG}/\sigma_{AB}$ (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών μορφολογιών όπου με μαύρο απεικονίζεται η συστάδα A, με άσπρο η συστάδα B και με γκρι η συστάδα Γ: a) φυλλοειδής μορφολογία τεσσάρων φύλλων τριών φάσεων, b) εξαγωνικά διατεταγμένοι ομόκεντροι κύλινδροι, c) φυλλοειδής μορφολογία των δύο συστάδων με κυλίνδρους της τρίτης συστάδας στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα φύλλα των άλλων δύο συστάδων, d) φυλλοειδής μορφολογία με σφαίρες της τρίτης συστάδας στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα φύλλα των άλλων δύο συστάδων, e) δακτύλιοι της συστάδας σε μικρότερη αναλογία γύρω από κυλίνδρους της δεύτερης συστάδας σε σύσταση στην μήτρα της τρίτης συστάδας, f) τετραγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι των δύο συστάδων στη μήτρα της τρίτης όπου ο κάθε κύλινδρος αποτελεί το κέντρο συμμετρίας του τετραγώνου που σχηματίζεται από τους τέσσερις κυλίνδρους της άλλης συστάδας, g) σφαίρες των δύο συστάδων σε απλό κυβικό πλέγμα εντός της μήτρας της τρίτης συστάδας (δομή CsCl) όπου το κέντρο του κύβου αποτελεί η συστάδα με την μικρότερη σύσταση, h) φυλλοειδής μορφολογία των δύο συστάδων με κυλίνδρους της τρίτης συστάδας εντός ενός εκ των δύο φύλλων, i) φυλλοειδής μορφολογία των δύο συστάδων με σφαίρες της τρίτης συστάδας εντός ενός εκ των δύο φύλλων, j) σφαίρες της συστάδας με την μικρότερη αναλογία εντός εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων της δεύτερης σε σύσταση συστάδα σε μήτρα της τρίτης συστάδας και k) ομόκεντρες σφαίρες των δύο συστάδων σε μικρότερη αναλογία σε κυβικό χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc) εντός της μήτρας της τρίτης συστάδας με την μεγαλύτερη αναλογία.⁴¹

**Επιφανειακή τάση (N/m): Αντιστοιχεί στο ελάχιστο έργο που απαιτείται για την επέκταση της επιφάνειας ανά μία μονάδα εμβαδού.



Σχήμα 3.9: Θεωρητικά διαγράμματα φάσεων για τρισταδικά τριπολυμερή με α) $\gamma_1=\gamma_2=1$, β) $\gamma_1=1, \gamma_2=2$, γ) $\gamma_1=2, \gamma_2=5$, δ) για το σύστημα $PS-b-PEB-b-PMMA^{\dagger\dagger}$ με $\gamma_1=1.9, \gamma_2=0.3$, ε) για το σύστημα $PS-b-PMMA-b-PEB$ με $\gamma_1=6.33, \gamma_2=3.33$, και στ) για το σύστημα $PMMA-b-PS-b-PEB$ με $\gamma_1=3.33, \gamma_2=6.33$.⁴¹

^{††}PEB: poly(ethylene-co-butylene) ή πολυ(αιθυλενιο-co-βουτυλένιο) που προκύπτει από την υδρογόνωση του πολυ(βουταδιενίου) με μικροδομή $\approx 90\%$ -1,2 και $\approx 10\%$ -1,4.

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί εκτός από θεωρητικές προβλέψεις και πειραματικά αποτελέσματα για τον μικροφασικό διαχωρισμό γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών.

Ο Mogi⁴²⁻⁴⁴ και συνεργάτες μελέτησαν το τριπολυμερές PI-*b*-PS-*b*-P2VP όπου P2VP: πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) ενώ ο Gido⁴⁵ και συνεργάτες το τριπολυμερές PS-*b*-PI-*b*-P2VP. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως για αναλογία μοριακών χαρακτηριστικών 1/1/1 στην πρώτη περίπτωση προέκυψε φυλλοειδής μορφολογία τεσσάρων φύλλων τριών φάσεων ενώ στη δεύτερη περίπτωση η μορφολογία ήταν ομόκεντροι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι των δύο συστάδων στη μήτρα της τρίτης συστάδας. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει ξεκάθαρα πως η αλληλουχία των συστάδων επηρεάζει την υιοθετούμενη μορφολογία λόγω της σημαντικής εξάρτησης από τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης Flory-Huggins.

Για δείγματα τύπου PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PMMA⁴⁶ και τα αντίστοιχα υδρογονωμένα της συστάδας PB προς PEB, δηλαδή του τύπου PS-*b*-PEB-*b*-PMMA,⁴⁷ προέκυψαν, για τα ίδια μοριακά χαρακτηριστικά και συστάσεις, νέες δομές όπως “έλικες” του PB γύρω από τους κυλίνδρους του PS στην μήτρα του PMMA και “δακτύλιοι” του PEB γύρω από τους κυλίνδρους του PS στην μήτρα του PMMA αντίστοιχα, όταν η σύσταση της δεύτερης συστάδας είναι πολύ μικρή ($\phi_{PB} \approx \phi_{PEB} \approx 0.06$).

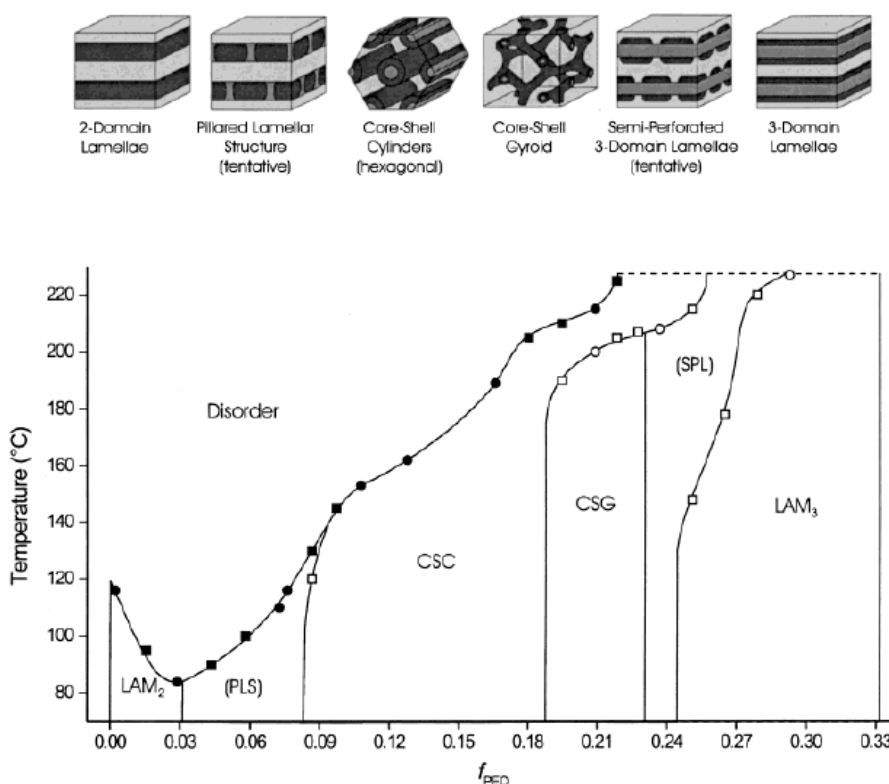
Για $\phi_{PEB} = 0.17$ και 0.38 λήφθηκαν μορφολογίες κυλίνδρων PEB στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα δύο φύλλα PS και PMMA και φυλλοειδή μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων αντίστοιχα.

Στα δείγματα τύπου PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PMMA⁴⁸ για κλάσματα όγκου PB ίσα προς 0.06, 0.17 και 0.38 οι προκύπτουσες μορφολογίες για τη δεύτερη και τρίτη περίπτωση ήταν ίδιες με τα δείγματα του τύπου PS-*b*-PEB-*b*-PMMA αλλά για την πρώτη (0.06 το PB) λήφθηκαν σφαίρες PB στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα δύο φύλλα των PS και PMMA (μορφολογία γνωστή στην διεθνή βιβλιογραφία ως “ball at the wall”). Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα συμφωνούν με τις θεωρητικές προβλέψεις με βάση τη βιβλιογραφία⁴¹, με μοναδική εξαίρεση το δείγμα PS-*b*-PEB-*b*-PMMA με αναλογία 0.45/0.06/0.49, όπου αντί για σφαίρες της συστάδας με μικρότερη αναλογία στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα φύλλα των άλλων δύο συστάδων, προέκυψαν “δακτύλιοι” του PEB γύρω από τους κυλίνδρους του PS στην μήτρα του PMMA.

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και περιπτώσεις όπου τα πειραματικά αποτελέσματα δεν συμπίπτουν με της θεωρητικές προβλέψεις και ιδιαίτερα σε τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PI-*b*-P2VP, PI-*b*-PS-*b*-PDMS, PS-*b*-PB-

b-P2VP⁴⁹⁻⁵¹, όπου σε συγκεκριμένη σύσταση και μοριακά χαρακτηριστικά προέκυψε δομή του διπλού γυροειδούς όπου τα δύο δίκτυα αποτελούνται ταυτόχρονα και από τις δύο συστάδες με τη μικρότερη αναλογία υπό την μορφή πυρήνα-κέλυφος, δηλαδή ομόκεντρα δίκτυα (σε αντιστοιχία με ομόκεντρους κυλίνδρους και ομόκεντρες σφαίρες σε άλλες περιπτώσεις). Η ίδια μορφολογία έχει παρατηρηθεί και σε μίγμα τρισυσταδικού τριπολυμερούς με δισυσταδικό συμπολυμερές των τύπων PS-*b*-PB-*b*-PMMA και PB-*b*-PMMA σε αναλογία 79/21.⁵²

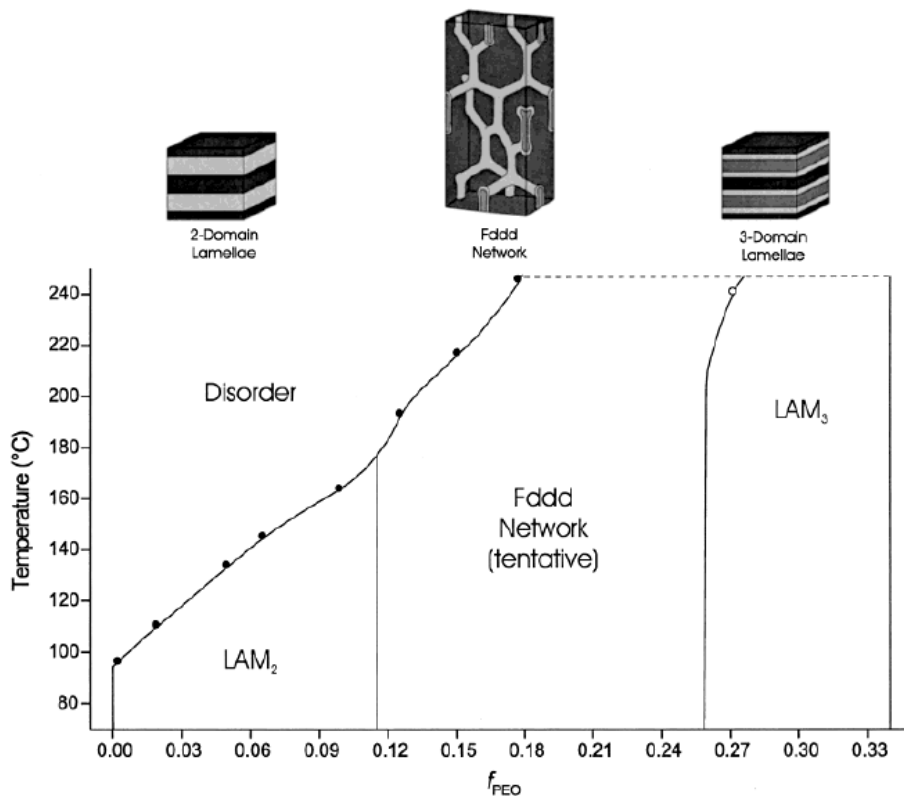
Μορφολογική μελέτη τριπολυμερών του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PEO⁵³, όπου PEO το πολυ(αιθυλενοξείδιο), για κλάσματα όγκου $f_{PS}=f_{PI}$ και μεταβάλλοντας τη σύσταση του PEO οδήγησε στο σχηματισμό διαγράμματος φάσεων όπου φαίνεται η μορφολογία του τριπολυμερούς ως εξάρτηση της θερμοκρασίας και του κλάσματος όγκου του PEO (Σχήμα 3.10). Αναφέρονται δύο νέες δομές η PLS και η SPL, δηλαδή υποστρωμαμένη φυλλοειδής μορφολογία και η δομή των ημιδιατρυπόμενων φύλλων αντίστοιχα.



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα φάσεων που συνοψίζει τις μορφολογίες του συστήματος PS-*b*-PI-*b*-PEO όπου $f_{PS}=f_{PI}$, και μεταβάλλεται η σύσταση της συστάδας PEO.⁵³

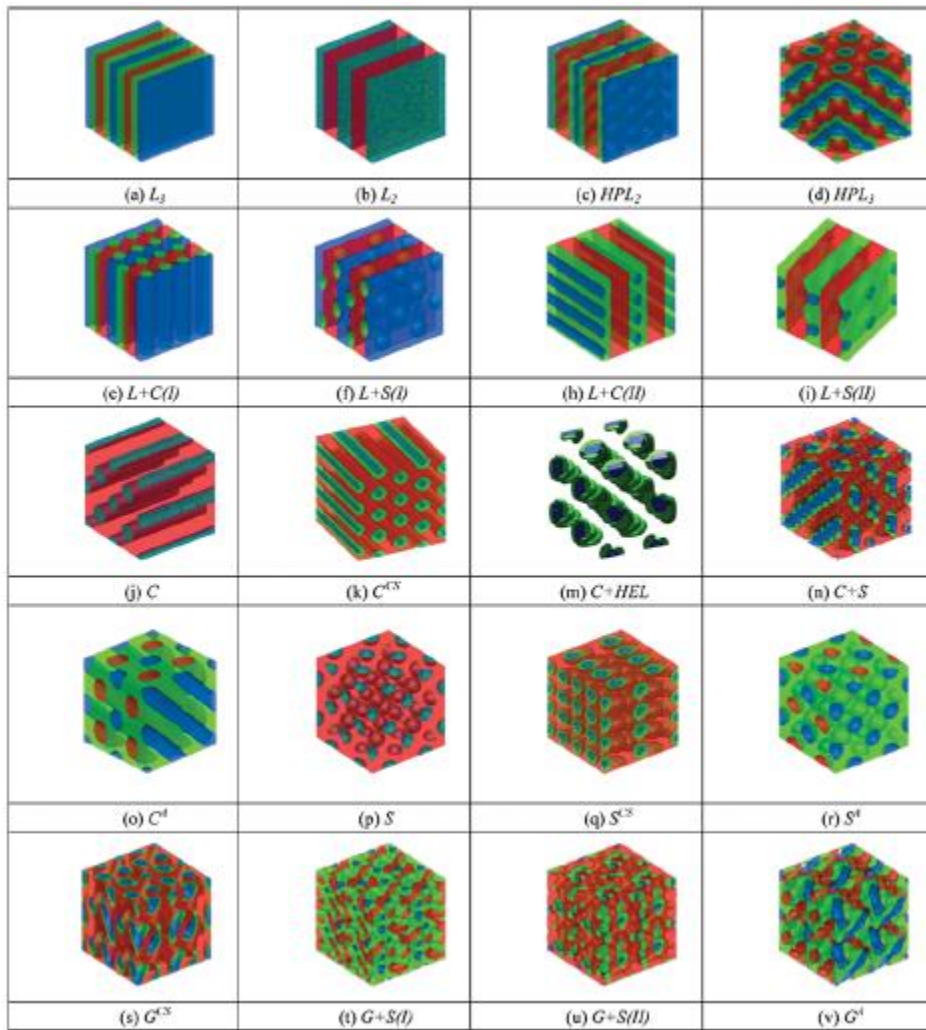
Χρησιμοποιώντας το παραπάνω διάγραμμα φάσεων συντέθηκαν και δείγματα PI-*b*-PS-*b*-PEO με τα ίδια χαρακτηριστικά και $f_{PS}=f_{PI}$, ενώ μεταβάλλεται πάλι η σύσταση

του PEO. Παρόλο που το νέο διάγραμμα φάσεων ήταν πιο απλό από το προηγούμενο, οι δύο φυλλοειδείς μορφολογίες τύπου LAM_2 δεν διαχωρίζονται από τέσσερις διαφορετικές δομές (Σχήμα 3.10), αλλά μόνο από μία νέα μορφολογία, αυτή του μη κυβικού δικτύου τύπου F_{ddd} (Σχήμα 3.11).⁵⁴



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα φάσεων που συνοψίζει τις μορφολογίες του συστήματος $PI-b-PS-b-PEO$ όπου $f_{PS}=f_{PI}$ και μεταβάλλεται η σύσταση της συστάδας PEO .⁵⁴

Χρησιμοποιώντας τη θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου (self-consistent field theory, SCFT), αναφέρεται στην βιβλιογραφία⁵⁵, διεύρυνση της ήδη υπάρχουσας θεωρίας για τα δυσσταδικά συμπολυμερή, όπου προβλέφθηκαν όχι μόνο οι κλασσικές μορφολογίες (φυλλοειδής, κύλινδροι, σφαίρες, διπλό γυροειδές), αλλά και περισσότερο περίπλοκες μετασταθείς δομές (δίκτυο με συμμετρία F_{ddd} , διατρυπώμενα εναλλασσόμενα φύλλα συμμετρίας P_63mmc ή $R3m$, διπλό διαμάντι συμμετρίας $Pn3m$, και δομή συμμετρίας $P4mm$ που αποτελεί δίκτυο συμμετρίας $T99$ όπου το συστατικό με την μικρότερη αναλογία σχηματίζει φάση με τεταρτοταγή άξονα συμμετρίας). Με βάση τα παραπάνω και εφαρμογή της θεωρίας αυτοσυσχέτισης πεδίου στα τρισυσταδικά τριπολυμερή τύπου $A-b-B-b-C$ ⁵⁴, όπου τα γινόμενα χ_{ACN} , χ_{ABN} και χ_{BCN} λάμβαναν συγκεκριμένες τιμές (15, 35 και 35 αντίστοιχα), προέκυψαν αρκετές οργανωμένες δομές οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 3.12.



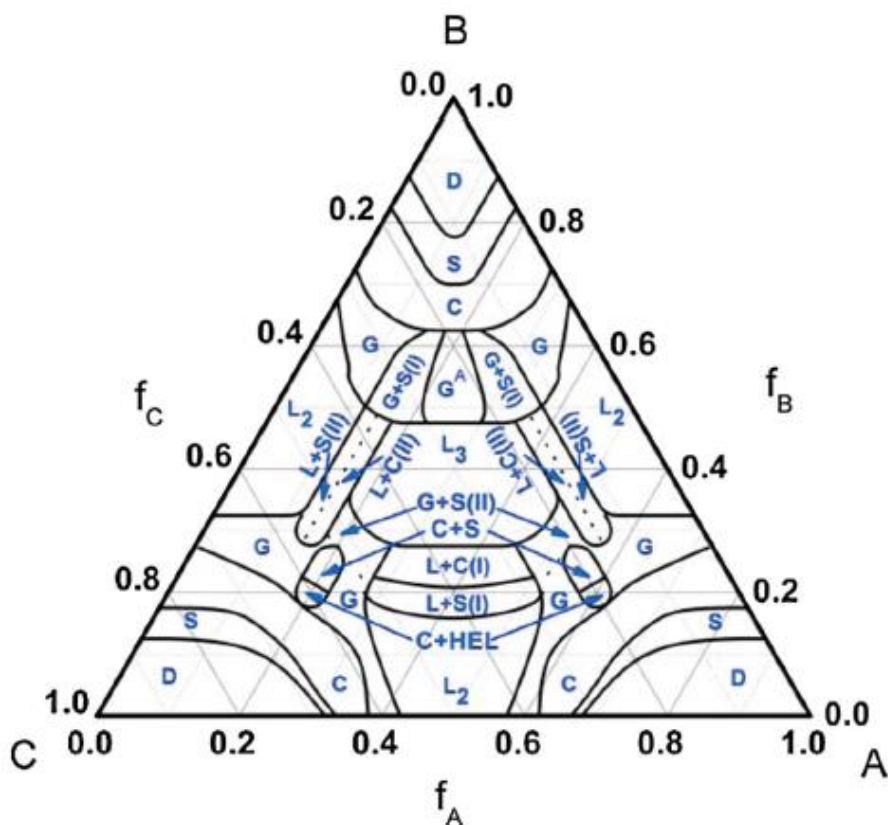
Σχήμα 3.12: Μορφολογίες που προέκυψαν από τη θεωρία SCFT, για τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου $A-b-B-b-G$ με $\chi_{AC}N=15$ και $\chi_{AB}N=\chi_{BC}N=35$.⁵⁵

Οι δομές που προέκυψαν με τη θεωρία SCFT τόσο για δυσσταδικά συμπολυμερή όσο και για τρισυσταδικά τριπολυμερή, κατατάχθηκαν σε ομάδες:

- Δομές ισορροπίας των δυσσταδικών συμπολυμερών που είναι:
 - Φυλλοειδής μορφολογία (L),
 - γυροειδές (G),
 - εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι (C),
 - σφαίρες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (S) και
 - μη-οργανωμένη φάση.
- Οι μορφολογίες για τρισυσταδικά τριπολυμερή, που έχουν τη μορφή πυρήνας-κέλυφος, όπου η μεσαία συστάδα σχηματίζει κέλυφος γύρω από την μία ακραία συστάδα, μέσα σε μήτρα της δεύτερης ακραίας συστάδας. Αυτές είναι:
 - Γυροειδές όπου τα δίκτυα είναι μορφής πυρήνας-κέλυφος (G^{CS}),

- εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι μορφής πυρήνας-κέλυφος (C^{CS}),
- σφαίρες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα μορφής πυρήνας-κέλυφος (S^{CS}).
- Μορφολογίες με εναλλαγή φάσεων, όπου οι δύο ακραίες συστάδες οργανώνονται στις παραπάνω μορφολογίες σε εναλλασσόμενα υπο-πλέγματα, στη μήτρα της μεσαίας συστάδας:
 - Εναλλασσόμενα φύλλα (L^A),
 - διπλό γυροειδές όπου η μία έλικα αποτελείται από τη συστάδα A και μία έλικα που αποτελείται από τη συστάδα Γ σε μήτρα της συστάδας B (G^A),
 - τετραγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι των δύο συστάδων στη μήτρα της τρίτης (C^A),
 - σφαίρες των δύο συστάδων σε απλό κυβικό πλέγμα εντός της μήτρας της τρίτης συστάδας (S^A).
- Συνδυασμοί μορφολογιών για τα τρισυσταδικά τριπολυμερή όπως:
 - Φυλλοειδής μορφολογία με κυλίνδρους στη διεπιφάνεια που χωρίζει τα δύο φύλλα [$L+C(I)$] ή στο ένα από τα δύο φύλλα [$L+C(II)$],
 - φυλλοειδής μορφολογία με σφαίρες στη διεπιφάνεια που χωρίζει τα δύο φύλλα [$L+S(I)$] ή στο ένα φύλλο [$L+S(II)$],
 - γυροειδές με σφαίρες στη διεπιφάνεια της συστάδας που αποτελεί τις έλικες του γυροειδούς και της μήτρας [$G+S(I)$] ή στη μία από τις δύο συστάδες [$G+S(II)$].
- Άλλες συνδυαστικές μορφολογίες για τρισυσταδικά τριπολυμερή όπως:
 - Ελικοειδείς δακτύλιοι σε κυλίνδρους ($C+HEL$), σφαίρες πάνω σε κυλίνδρους ($C+S$).
- Μετασταθείς μορφολογίες, όπως:
 - Εξαγωνικά διατρυπώμενα εναλλασσόμενα φύλλα (HPL).

Με βάση τα παραπάνω σχεδιάστηκε το παρακάτω διάγραμμα φάσεων που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.13, με όλες τις προβλεπόμενες μορφολογίες για τρισυσταδικά τριπολυμερή μέσω της θεωρίας SCFT, για $\chi_{AC}N=15$ και $\chi_{AB}N=\chi_{BC}N=35$.



Σχήμα 3.13: Θεωρητικό διάγραμμα φάσεων τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου A-b-B-b-G με τις μορφολογίες που προέκυψαν από τη θεωρία SCFT, για $\chi_{AC}N=15$ και $\chi_{AB}N=\chi_{BC}N=35$. Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται σε όρια συστάσεων που δεν έχουν εξακριβωθεί πλήρως για τις παρατηρούμενες μορφολογίες.⁵⁵

Παρατηρείται από το Σχήμα 3.13 ότι το διάγραμμα είναι συμμετρικό για $f_A=f_C$, καθώς οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίσες ($\chi_{AB}=\chi_{BC}$). Το θεωρητικό τριαδικό διάγραμμα φάσεων φαίνεται να είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας⁵⁶ για τα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-PB-b-PMMA με μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό στο εύρος 57,000-196,000g/mol. Οι αναλογίες των συστάδων στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν 1:1:1, ενώ σε δύο δείγματα το PB ήταν σε ποσοστό μόλις 14% και 5% αντίστοιχα, διατηρώντας την αναλογία των δύο εξωτερικών συστάδων σταθερή. Τα δείγματα εμφάνισαν μορφολογίες εναλλασσόμενων φύλλων τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων και εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PB στη διεπιφάνεια των φύλλων των άλλων δύο συστάδων PS και PMMA αντίστοιχα.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η σύνθεση πολλών τριπολυμερών με διάφορες αλληλουχίες συστάδων, με μεγαλύτερη έμφαση στα τριπολυμερή που αποτελούνται από μία συστάδα στυρενίου και μία συστάδα πολυδιενίου.

Η ερευνητική ομάδα του Abetz^{56,57} συνέθεσε τριπολυμερή του τύπου PI-*b*-PB-*b*-PS, όπου το PI είναι 1,4-μικροδομής και το PB 1,2-μικροδομής, με μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό που κυμαίνονταν από 48,000 έως 74,000g/mol. Μελετήθηκε η συμπεριφορά των δύο αναμίξιμων συστάδων των πολυδιενίων PI και PB_{1,2} σε σχέση με την τρίτη μη αναμίξιμη, αυτή του PS. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ήταν πιο ευρεία για τα πολυδιένια από ότι αναμενόταν όχι μόνο λόγω της αναμιξιμότητάς τους αλλά και εξαιτίας της ύπαρξης του πολυστυρενίου, του οποίου το T_g ήταν μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, από το αντίστοιχο ομοπολυμερές, επιδεικνύοντας ένα ποσοστό αναμιξιμότητας μεταξύ όλων των συστάδων. Για τα τριπολυμερή που περιείχαν μικρού μοριακού βάρους συστάδα πολυστυρενίου προσδιορίστηκε η θερμοκρασία που μεταβαίνει το σύστημα από την τάξη στην αταξία (T_{ODT}).

Η ερευνητική ομάδα των Αυγερόπουλου, Thomas και Χατζηχρηστίδη⁵⁸⁻⁵⁹ συνέθεσε τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PB-*b*-PI και PB-*b*-PS-*b*-PI, αυτή τη φορά με την συστάδα του PB να είναι υψηλής μικροδομής-1,4 σε ποσοστό ~90% και το PI να είναι υψηλής μικροδομής-3,4, σε ποσοστό κατά προσέγγιση 60%. Με αυτό τον τρόπο, σε όλες τις περιπτώσεις, στις μορφολογίες που λήφθηκαν ήταν εμφανείς τρεις φάσεις γεγονός που υποδηλώνει πόσο σημαντική είναι η επιλογή της κατάλληλης σύστασης σε μικροδομή, όσο αφορά τα πολυδιένια. Επιπλέον για παρόμοια ποσοστά συστάδων, αλλάζοντας την αλληλουχία των συστάδων (από PB-*b*-PS-*b*-PI σε PS-*b*-PB-*b*-PI) δεν προέκυψε διαφορετική μορφολογία, όπως αναμενόταν θεωρητικά και έχει ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία για άλλα τρισυσταδικά τριπολυμερή (π.χ. PI-*b*-PS-*b*-P2VP vs. PS-*b*-PI-*b*-P2VP που περιγράφηκε προηγουμένως). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι αφού $\phi_{PS} \approx \phi_{PI} \approx \phi_{PB}$ τότε $\chi_{SI} \approx \chi_{SB} \approx \chi_{BI}$ ανεξάρτητα της αλληλουχίας των συστάδων. Επιπλέον σε αυτή τη μελέτη εμφανίστηκε ένα νέο σύστημα κυλίνδρων, όπου κύλινδροι του PI (γκρι περιοχές) μετατρέπóταν σταδιακά σε κυλίνδρους PB (μαύρες περιοχές), σε μήτρα πολυστυρενίου.

Ο Arai⁶⁰⁻⁶¹ και συνεργάτες συνέθεσαν τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-P4VP, που αφού ελέγχθηκε η διαλυτότητα του τρισυσταδικού τριπολυμερούς σε διάφορους διαλύτες, τελικά διαλύθηκε σε χλωροφόρμιο (CHCl₃) και μίγμα διαλυτών σε αναλογία 9:1 κανονική-βουτυλαλδεΐδη/χλωροφόρμιο (BA/CHCl₃), ώστε να προκύψει τελικά τήγμα με εξάτμιση των διαλυτών. Τα υμένια που προέκυψαν κατόπιν μικροτόμησης μελετήθηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Το ένα δείγμα (με αναλογία μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμό των

συστάδων PS/PB/P4VP ίσης προς 20,200g/mol-22,000g/mol-32,300g/mol) που διαλύθηκε σε χλωροφόρμιο υιοθέτησε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (χωρίς θερμική ανόπτηση) τη μορφολογία “μπάλα σε κουτί”, όπου μία σφαίρα P4VP βρίσκεται σε ένα κύβο PS με τη συστάδα του PB να γεμίζει τα κενά. Κατόπιν θερμικής ανόπτησης στους 60°C για 14 ώρες λήφθηκε η ίδια μορφολογία με διογκωμένες τις σφαίρες του P4VP. Τα άλλα δείγματα (με αναλογία μέσων μοριακών βαρών κατ’ αριθμό των συστάδων PS/PB/P4VP ίσης προς 23,300g/mol-45,200g/mol-22,300g/mol και 13,000g/mol-76,700g/mol-22,800g/mol αντίστοιχα), εμφάνισαν σφαίρες P4VP και ημισυνεχή φάση PS σε μήτρα PB που αποτελούσε την συστάδα με την μεγαλύτερη αναλογία. Με το δεύτερο μίγμα διαλυτών, στο οποίο περιέχεται υψηλό ποσοστό κανονικής βουτυλαλδεΐδης που είναι εκλεκτικός διαλύτης για την P4VP, εμφανίζεται η φάση της P4VP συνεχής, οδηγώντας στον σχηματισμό τριφασικής φυλλοειδούς μορφολογίας τεσσάρων φύλλων για το πρώτο δείγμα, ενώ τα άλλα δύο δείγματα δεν εμφάνισαν κάποια μορφολογία.

Η ομάδα του Huckstadt⁶², συνέθεσαν τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PB-*b*-P2VP και με εναλλαγή των δύο πρώτων συστάδων κατάφεραν να συνθέσουν πολυ(βουταδιένιο)-*b*-πολυστυρένιο-*b*-πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) ή (PB-*b*-PS-*b*-P2VP) με τη μικροδομή του PB να είναι -1,2 σε ποσοστό 92% και το εύρος των μέσων μοριακών βαρών κατ’ αριθμό να κυμαίνεται από $\bar{M}_n=62,000$ έως 210,000g/mol, για τα τελικά τριπολυμερή. Παρατηρήθηκε ότι οι δύο αλληλουχίες δειγμάτων παρουσίασαν διαφορετικές μορφολογίες, ακόμα και για παρόμοια ποσοστά των συστάδων. Όταν οι εξωτερικές συστάδες είναι ισχυρά ασύμβατες, σχηματίζεται φυλλοειδή μορφολογία, ενώ όταν η ασυμβατότητά τους είναι μικρότερη (σε σχέση με τη μεσαία συστάδα) μπορούν να σχηματίσουν φύλλα των ακραίων συστάδων με τη μεσαία συστάδα να σχηματίζει κυλίνδρους ή σφαίρες, πάνω στην επιφάνεια που διαχωρίζει τα δύο φύλλα. Με τα ίδια μονομερή και με τη χρήση χημείας χλωροσιλανίων αναφέρεται στη βιβλιογραφία⁶³ η σύνθεση του δείγματος πολυστυρένιο-*b*-πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)-*b*-πολυ(βουταδιένιο) ή PS-*b*-P2VP-*b*-PB, μέσω σύζευξης του χλωρο-τερματισμένου PS-*b*-P2VP-Cl με ενεργό PB που εμφάνιζε διφαινυλοαιθυλένο ανιοντικά ενεργά άκρα. Τα τριπολυμερή επιστρώθηκαν σε επιφάνεια μίκας και μελετήθηκαν με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), όπου εμφανίστηκε επίστρωση της P2VP στην επιφάνεια, ενώ οι άλλες δύο συστάδες βρίσκονταν πάνω από την P2VP επιφάνεια με τη συστάδα του PB να εμφανίζεται ως “εξογκώματα”.

Άλλα τριπολυμερή που έχουν συντεθεί με το συνδυασμό πολυστυρενίου και πολυ(βουταδιενίου) είναι τα PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PMMA^{48,64}, PS-*b*-PB-*b*-PCL⁶⁵ [όπου PCL: πολυ(ε-καπρολακτάνη)] και PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PEO⁶⁶ αντίστοιχα. Τα δείγματα που συντέθηκαν εμφάνισαν καλό μικροφασικό διαχωρισμό, οδηγώντας σε δομές όπως σφαίρες, κύλινδροι και εναλλασσόμενα φύλλα, ανάλογα με τα ποσοστά των συσταδών. Με περαιτέρω τροποποίηση του πολυ(1,2-βουταδιενίου), μέσω υδρογόνωσης, των ίδιων δειγμάτων σε πολυ(αιθυλένιο) συντέθηκαν τριπολυμερή του τύπου PE-*b*-PS-*b*-PEO, τα οποία παρόλο που είχαν τα ίδια ποσοστά με τα προηγούμενα, εμφάνισαν διαφορετικές μορφολογίες, όπως αναμενόταν εξαιτίας της αύξησης της παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ της συστάδας του PE σε σχέση με τις άλλες δύο (PS και PEO).

Η ομάδα του Matsushita⁶⁷⁻⁶⁹ συνέθεσε αντίστοιχα τριπολυμερή με πολυ(ισοπρένιο) παρασκευάζοντας τα PI-*b*-PS-*b*-P2VP και PS-*b*-PI-*b*-P2VP αντίστοιχα. Στα PI-*b*-PS-*b*-P2VP διατηρώντας την αναλογία των εξωτερικών συσταδών σταθερή, μεταβάλλοντας τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (49,000-152,000g/mol) και αλλάζοντας την αναλογία του πολυστυρενίου σε σχέση με τις άλλες δύο συστάδες (το κλάσμα όγκου του PS κυμαίνονταν από 0.30 έως 0.80), παρατηρήθηκαν τέσσερις διαφορετικές μορφολογίες. Καθώς το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου αυξανόταν οι μορφολογίες που προέκυψαν ήταν: α) μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (three-phase four-layer lamellar), β) οργανωμένη δομή τρισυνεχούς διπλού διαμαντιού (ordered tricontinuous double-diamond), γ) ομόκεντροι κύλινδροι και δ) ομόκεντρες σφαίρες. Στα PS-*b*-PI-*b*-P2VP επαναλήφθηκε η παραπάνω μελέτη, συνθέτοντας δύο δείγματα με συνολικό $\bar{M}_n=201,000\text{g/mol}$ και $196,000\text{g/mol}$ αντίστοιχα με τη μεσαία συστάδα [του πολυ(ισοπρενίου) αυτή τη φορά] να είναι 0.43 και 0.66 κατά βάρος αντίστοιχα, ενώ οι εξωτερικές συστάδες PS και P2VP διατηρήθηκαν σταθερές. Το πρώτο δείγμα εμφάνισε μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων, ενώ το δεύτερο την δομή του τρισυνεχούς διπλού διαμαντιού όπου οι δύο συστάδες σε μικρότερη σύσταση καταλαμβάνουν τα δύο δίκτυα.

Η ομάδα του Bates⁵⁰ ασχολήθηκε με δείγματα του τύπου PI-*b*-PS-*b*-PDMS. Το δείγμα που μελετήθηκε είχε $\bar{M}_n=41,000\text{g/mol}$ και κλάσμα όγκου 0.40/0.41/0.19 και η δομή που λήφθηκε ήταν αυτή του διπλού γυροειδούς με ομόκεντρα δίκτυα από

τα δύο συστατικά (PS και PDMS, τύπου πυρήνας-κέλυφος, core-shell gyroid, σε μήτρα του PI), που αποτελεί συνεχή δομή και στις τρεις διαστάσεις.

Στη βιβλιογραφία⁷⁰ αναφέρεται επίσης η σύνθεση PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA με $\bar{M}_n=70,000\text{g/mol}$ και $84,000\text{g/mol}$ αντίστοιχα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για σχηματισμό μικκυλίων και πραγματοποιήθηκε μελέτη τους σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή.

Η ερευνητική ομάδα του Stadler⁷¹ συνέθεσε μία σειρά δειγμάτων του τύπου PS-*b*-PVP-*b*-PtBMA [όπου PtBMA: πολυ(μεθακρυλικός τεταρτοταγής βουτυλεστέρας)], με τη συστάδα της πυριδίνης να είναι είτε πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) είτε πολυ(4-βινυλοπυριδίνη). Τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό κυμαίνονταν από $110,000\text{g/mol}$ έως $293,000\text{g/mol}$, και οι εστερικές ομάδες υδρολύθηκαν προς σχηματισμό δειγμάτων του τύπου PS-*b*-PVP-*b*-PMAA [όπου PMAA: πολυ(μεθακρυλικό οξύ)]. Τα αρχικά πολυμερή διαχωρίστηκαν μικροφασικά δίνοντας τριφασικά συστήματα όπου υιοθετήθηκε η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων.

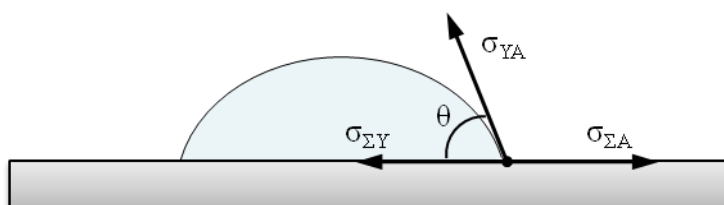
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΓΩΝΙΑΣ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΓΩΝΙΑΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ ΣΤΑΓΟΝΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ/ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Η διαβροχή μίας επιφάνειας, δηλαδή η διαδικασία με την οποία ένα υγρό αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο σε πολλά τεχνολογικά και βιολογικά συστήματα και υλικά. Η γωνία επαφής ενός υγρού, αφορά το σημείο όπου συναντώνται το υγρό, ο αέρας και η επιφάνεια και η γωνία που σχηματίζουν είναι η ευκολία με την οποία το υγρό διαβρέχει την επιφάνεια. Όσο μικρότερη η γωνία επαφής, τόσο μεγαλύτερη η διαβροχή της επιφάνειας. Η μέτρηση της λοιπόν είναι σημαντική για τον χαρακτηρισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της επιφάνειας, όπως η επιφανειακή ενέργεια και η διαβροχή.

4.1 Μέτρηση Γωνίας Επαφής

Η μέτρηση της γωνίας επαφής αποτελεί μία σχετικά απλή και οικονομική μέθοδος για να μελετηθούν οι επιφάνειες διαφόρων υλικών. Μπορεί να υπολογιστεί μέσω μίας απλής εξίσωσης που πρότεινε ο Young, που συνδέει την επιφανειακή ενέργεια με την επιφανειακή τάση των στερεών.



Σχήμα 4.1: Το όριο των τριών φάσεων μίας σταγόνας σε ισορροπία.⁷²

Βασική αρχή στις μετρήσεις γωνίας επαφής είναι η ισορροπία στο όριο τριών φάσεων, που τις περισσότερες φορές είναι συστήματα υγρής, στερεής και αέριας φάσης. Καθώς μία σταγόνα εναποτίθεται στη στερεή επιφάνεια, τροποποιεί το σχήμα της έως ότου φτάσει σε ισορροπία (Σχήμα 4.1). Η εξίσωση Young περιγράφει αυτή την ισορροπία⁷²:

$$\sigma_{\Sigma A} - \sigma_{\Sigma Y} = \sigma_{Y A} \cos \theta \quad (4.1)$$

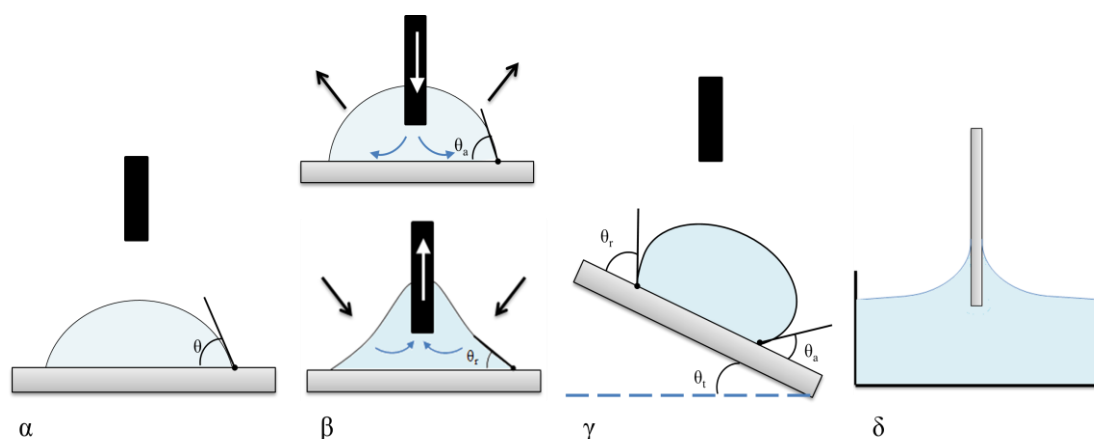
Ο όρος $\sigma_{\Sigma A}$ περιγράφει την διεπιφανειακή τάση της στερεάς φάσης και της αέριας (πχ. ατμών διαλύτη), το $\sigma_{\Sigma Y}$ είναι η διεπιφανειακή τάση του στερεού και του υγρού, το $\sigma_{Y A}$ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού σε ισορροπία με τους

κορεσμένους ατμούς του και τέλος η γωνία θ αναφέρεται στη γωνία επαφής στην κατάσταση ισορροπίας του συγκεκριμένου υγρού στην εν λόγω επιφάνεια. Η παραπάνω εξίσωση όμως περιγράφει ιδανικές επιφάνειες στερεών, κάτι που δεν ισχύει πραγματικά. Πραγματική επιφάνεια που πλησιάζει την ιδανική είναι οι υψηλής ποιότητας επιφάνειες πυριτίου, υπό συνθήκες καθαρού περιβάλλοντος (clean room), αλλά ακόμα και τότε μπορούν να παρατηρηθούν διακυμάνσεις στη γωνία επαφής. Οι πραγματικές επιφάνειες συνήθως είναι τραχιές και ετερογενείς, οπότε αποτελούνται από σημεία διαφορετικής σύστασης άρα και διαφορετικών ιδιοτήτων διαβροχής. Τέτοιο ακραίο παράδειγμα είναι οι επιφάνειες των συνθέτων υλικών. Αυτές οι περιπτώσεις δεν μπορούν να χαρακτηριστούν από την εξίσωση Young, οπότε χρειάζεται να μελετηθεί η θερμοδυναμική κατάσταση των μελετώμενων γωνιών επαφής. Εξαιτίας της ανομοιομορφίας των επιφανειών θα πρέπει να γίνεται τουλάχιστον μια προσπάθεια υπολογισμού της υστέρησης της γωνίας επαφής, υπολογίζοντας τη γωνία επαφής κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας και κατά τη μείωσή της πίσω στον αρχικό όγκο. Υπό θεωρητικές συνθήκες δεν θα έπρεπε να υπάρχει υστέρηση της γωνίας επαφής, εάν η υπό μελέτη επιφάνεια είναι τελείως λεία, χημικά ομογενής, οι συνθήκες μέτρησης είναι σταθερές και η μέτρηση γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε σε όλες τις περιπτώσεις όλες οι διεπιφάνειες να βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί μία επιφάνεια να χαρακτηριστεί ως προς την ετερογένεια της, καθώς κατά τη αύξηση της σταγόνας η εξίσωση Young μπορεί να είναι πλησιέστερα στο μέρος της επιφάνειας με τη μικρότερη διαβροχή, ενώ κατά τη μείωσή της να είναι πλησιέστερα στο μέρος με τη μεγαλύτερη διαβροχή.⁷²

Παρόλα αυτά η χρησιμότητα του υπολογισμού της γωνίας επαφής ως αναλυτική τεχνική είναι σημαντική, καθώς όπως αναφέρθηκε μπορούν να μελετηθούν διάφοροι παράγοντες, όπως η υστέρηση της γωνίας επαφής και διαφορετικές συμπεριφορές διαβροχής σε σύγκριση με διαφορετικά περιβάλλοντα (πχ. θερμοκρασία, διαλύτης, ατμόσφαιρα). Επιπλέον με τη συμβολή άλλων τεχνικών χαρακτηρισμού επιφανειών, μπορούν να ληφθούν σημαντικά αποτελέσματα και πληροφορίες για την επιφάνεια, χρησιμοποιώντας σε κάθε περίπτωση τη διαθέσιμη οργανολογία και θεωρητικό υπόβαθρο με χρήση κατάλληλων εξισώσεων που προκύπτουν από τις εκάστοτε συνθήκες.

4.2 Μέθοδοι Μέτρησης Γωνίας Επαφής

Για τη μέτρηση της γωνίας επαφής έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες. Στις οπτικές μεθόδους, όπου μετράται το σχήμα της σταγόνας στην επιφάνεια (μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας στατικής και δυναμικής και μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας σε επιφάνεια με κλίση), ενώ στις άλλες περιπτώσεις μελετάται η δύναμη που ασκείται από το υγρό στο στερεό (μέθοδος της πλάκας Wilhelmy), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 4.2.⁷³



Σχήμα 4.2: Μετρήσεις γωνίας επαφής α) μέθοδος της στατικής επικαθήμενης σταγόνας, β) μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας με σταδιακή αύξηση και μείωση του όγκου της (δυναμική), γ) μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας σε επιφάνεια με κλίση, δ) μέθοδος της πλάκας Wilhelmy.⁷³

Κατά τη μέθοδο της στατικής επικαθήμενης σταγόνας, μία σταγόνα συγκεκριμένου όγκου εναποτίθεται στην επιφάνεια και αφήνεται να έρθει σε ισορροπία (Σχήμα 4.2α). Μία κάμερα υψηλής ανάλυσης λαμβάνει φωτογραφία του προφίλ της σταγόνας, στην οποία έπειτα μετράται η γωνία επαφής.

Με τη μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας με σταδιακή αύξηση και μείωση του όγκου της, δηλαδή με την μέθοδο της δυναμικής επικαθήμενης σταγόνας (Σχήμα 4.2β), μπορεί να υπολογιστεί η υστέρηση της γωνίας επαφής. Μία σταγόνα εναποτίθεται στην επιφάνεια και η μύτη της σύριγγας παραμένει μέσα στην σταγόνα. Σταδιακά αυξάνεται ο όγκος της σταγόνας και η μέγιστη γωνία επαφής που μετριέται ονομάζεται γωνία επαφής αύξησης (advancing contact angle). Όταν ο όγκος της σταγόνας αυξάνεται, η γωνία επαφής της σταγόνας αυξάνεται, με την γραμμή επαφής (το μήκος της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με τη σταγόνα) να παραμένει σταθερή ώσπου να επιτευχθεί η γωνία επαφής αύξησης. Με περαιτέρω αύξηση του όγκου η γωνία επαφής παραμένει σταθερή, ενώ αυξάνεται η γραμμή επαφής. Έπειτα

ο όγκος της σταγόνας μειώνεται σταδιακά και η μικρότερη γωνία επαφής που καταγράφεται ονομάζεται γωνία επαφής μείωσης (receding contact angle). Κατά την μείωση του όγκου της σταγόνας η γραμμή επαφής παραμένει σταθερή και η σταγόνα παραμορφώνεται ώσπου η γωνία επαφής να φτάσει στην χαμηλότερη τιμή. Επιπλέον μείωση του όγκου της, θα οδηγήσει στην μείωση της γραμμής επαφής με την γωνία να παραμένει ιδανικά σταθερή, ενώ υπάρχει η πιθανότητα να μεταβληθεί εξαιτίας της ανομοιομορφίας του δείγματος. Η διαφορά των δύο παραπάνω γωνιών (γωνίας επαφής αύξησης και γωνίας επαφής μείωσης) είναι η γωνία υστέρησης.⁷³

Κατά τη μέθοδο της επικαθήμενης σταγόνας σε επιφάνεια με κλίση, η σταγόνα τοποθετείται στην επιφάνεια, η οποία έπειτα αρχίζει και κινείται, ώστε να δίνει κλίση στο δείγμα. Όταν η σταγόνα αρχίσει να κινείται μετρώνται οι γωνίες επαφής αύξησης (θ_a) και μείωσης (θ_r). Ταυτόχρονα η γωνία αυτή θεωρείται η γωνία απομάκρυνσης. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη ‘χαρτογράφηση’ της επιφάνειας, αλλά πρέπει να γίνεται επαλήθευση της μέτρησης καθώς το μέγεθος της σταγόνας δεν είναι απόλυτα σταθερό και πρέπει να γίνουν αρκετές μετρήσεις για να προκύψει μία τιμή.⁷⁴

Κατά τη μέθοδο Wilhelmy, το προς μέτρηση στερεό υλικό, συνδέεται με ένα δυναμόμετρο, και εμβαπτίζεται κάθετα σε λουτρό του προς μέτρηση υγρού. Η δύναμη που ασκείται στο δείγμα από το υγρό μετράται και συνδέεται με τη γωνία επαφής με τον τύπο:

$$\cos \theta = \frac{(F - F_b)}{I\sigma} \quad (4.2)$$

Όπου F είναι η συνολική δύναμη που μετρήθηκε από το δυναμόμετρο, F_b είναι η δύναμη υδροδυναμικής εκτόπισης (buoyancy) εξαιτίας του στερεού που μετατοπίζει το υγρό, I είναι το μήκος διαβροχής του δείγματος και σ είναι η επιφανειακή τάση του υγρού.

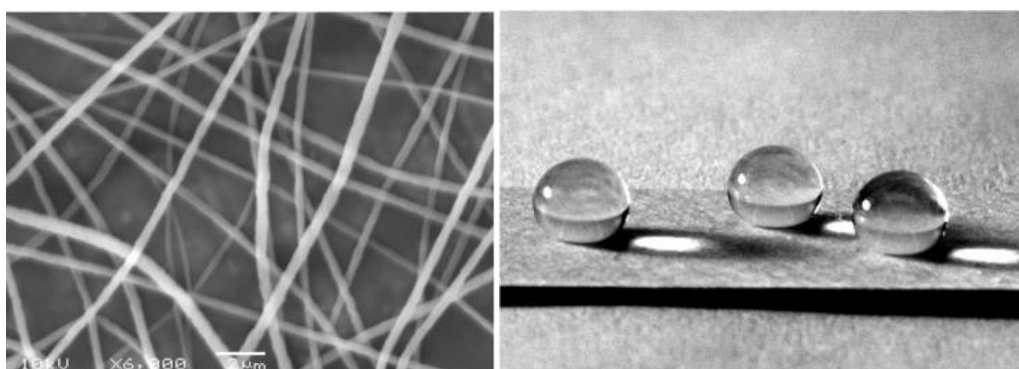
Κατά τη βύθιση του στερεού στο υγρό λαμβάνεται η γωνία επαφής αύξησης, ενώ κατά την έξοδό του η γωνία επαφής μείωσης.⁷⁵

4.3 Γωνία Επαφής του Νερού σε Πολυμερικές Επιφάνειες

Οι επιφάνειες πολυμερών, εξαιτίας της ελευθερίας των πολυμερικών αλυσίδων να οργανωθούν σε συγκεκριμένες δομές, είτε σε κατάσταση τήγματος είτε ως λεπτά υμένια, είναι πολύ διαφορετικές από άλλες στερεές επιφάνειες, όπως των μετάλλων ή των κεραμικών. Για αυτό το λόγο οι γωνίες επαφής μπορεί να εξαρτώνται από τους παραπάνω παράγοντες (ανομοιομορφία επιφάνειας, τραχύτητα,

συνθήκες μέτρησης), καθώς και από περιβαλλοντικούς παράγοντες και τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρά η επιφάνεια με την υγρή φάση. Αναφέρεται στην βιβλιογραφία⁷⁶, ότι η γωνία επαφής μίας σταγόνας νερού, μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με το ποσοστό υγρασίας στην ατμόσφαιρα. Στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι η γωνία επαφής μεταβάλλεται, καθώς αλληλεπιδρά με το πολυμερικό υμένιο. Η γωνία επαφής δεν επηρεαζόταν από την επιφάνεια κατά την αύξηση του όγκου της ενώ κατά την μείωση η αλληλεπίδρασή τους προκαλούσε προβλήματα, ώστε οι μετρήσεις να είναι αμφίβολες. Κατά την μέτρηση της γωνίας επαφής πολυμερών [PET: πολυ(τετραφθαλικός αιθυλενοεστέρας), PP: πολυ(προπυλένιο), PC: πολυ(ανθρακικοί εστέρες)]⁷⁷ μετά από επεξεργασία τους με πλάσμα, παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου και βελτίωση της υδροφιλικότητάς του.

Η ομάδα του Rutledge⁷⁸ έδειξε ότι με ηλεκτροεναπόθεση του μίγματος PS-*b*-PDMS/PS με το συμπολυμερές (PS-*b*-PDMS) να εμφανίζει σύσταση 76,6% κ.β. έναντι 23,4% κ.β. για το ομοπολυμερές (PS), προέκυψαν ίνες από τις οποίες κατασκευάστηκε ένα υπερ-υδρόφοβο ύφασμα (super hydrophobic fabric) που εμφάνισε γωνία επαφής 163° και υστέρηση 15°, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.3. Η υψηλή υδροφοβικότητα του υφάσματος οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε PDMS (0.55 κλάσμα όγκου στο συμπολυμερές και 0.43 στο μίγμα) καθώς και στην τραχύτητα του παραγόμενου υφάσματος.



Σχήμα 4.3: Αριστερά η εικόνα SEM του ηλεκτροεναποθετιμένου δείγματος που προέκυψε από ανάμιξη δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS και ομοπολυμερούς PS σε αναλογία κατά προσέγγιση 3:1 (PS-*b*-PDMS/PS) και δεξιά σταγόνες νερού (20µl) πάνω στο προκύπτον ύφασμα των ινών.⁷⁸

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ, ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

5.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε σε χρωματογράφο αποκλεισμού μεγεθών τύπου PL-50 (Σχήμα 5.1), εξοπλισμένο με ισοκρατική αντλία (Spectra System P1000), φούρνο στηλών (Lab Alliance) θερμαινόμενο στους 35⁰C, μία προστήλη (PLgel 5μm Guard, 50 x 7.5mm) τρεις στήλες σε σειρά (PLgel 5μm Mixed-C, 300 x 7.5mm) με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και μέγεθος πόρων 10²-10⁶ Å, με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI, ShodexRI-101) και διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα πολυστυρενίου (\bar{M}_p : 1,390-1,214,000 g/mol).



Σχήμα 5.1: Διάταξη οργανολογίας χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών PL-50.

5.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹H-NMR)

Η επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων καθώς και ο υπολογισμός της σύστασής τους κατά βάρος έγινε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR). Τα δείγματα διαλύθηκαν σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (≈10mg/ml) και μετρήθηκαν σε φασματογράφο Bruker AV-400 (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2: Φασματογράφος Bruker AV-400, όπου έγιναν οι μετρήσεις των δειγμάτων με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

5.3 Οσμωμετρία Μεμβράνης (Membrane Osmometry, MO)

Για τον ακριβή υπολογισμό των μέσων μοριακών βαρών κατά αριθμό, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της οσμωμετρίας μεμβράνης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το οσμώμετρο Osmomat 090 της εταιρίας Gonotec (Σχήμα 5.3), με διαλύτη τολουόλιο στους 35°C .

5.4 Οσμωμετρία Τάσης Ατμών (Vapor Pressure Osmometry, VPO)

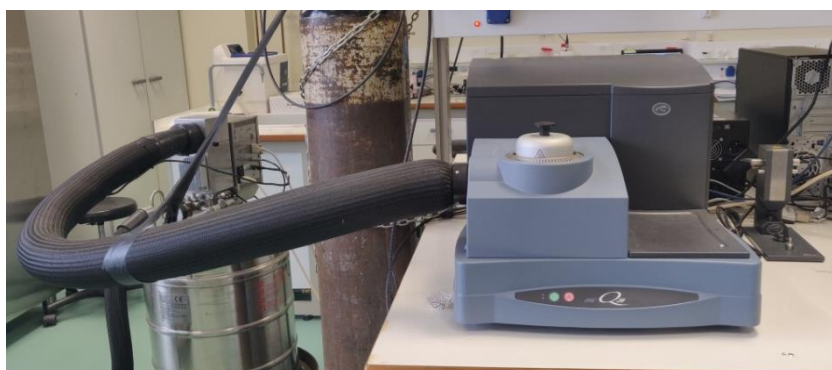
Για τα πολυμερή (πρόδρομα ομοπολυμερή, ενδιάμεσα συμπολυμερή και τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή) με μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό μικρότερα από $15,000\text{g/mol}$, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της οσμωμετρίας τάσης ατμών, καθώς τα πολυμερή με τόσο μικρά μοριακά βάρη διαπερνούν τις μεμβράνες της οσμωμετρίας μεμβράνης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το οσμώμετρο Osmomat 070 της εταιρίας Gonotec (Σχήμα 5.3), με διαλύτη τολουόλιο στους 50°C . Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπο benzyl, σε διαλύματα συγκέντρωσης 2, 4, 8 και 12mmol/kg αντίστοιχα.



Σχήμα 5.3: Οργανολογία οσμωμετρίας, μεμβράνης Gonotec Osmomat 090 (αριστερά) και τάσης αμίων Osmomat 070 (δεξιά).

5.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιακών μεταπτώσεων των δειγμάτων και για την πιστοποίηση της αναμιξιμότητας ή μη αναμιξιμότητας των συστάδων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Q-20 της TA Instruments (Σχήμα 5.4). Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν θερμοκρασιακό εύρος 123K έως 423K, με ρυθμό 10K/min. Πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι, δύο θέρμανσης και ένας ψύξης. Στον πρώτο κύκλο θέρμανσης το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 423K και παρέμεινε για 5 λεπτά, ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε προΐστορία του εκάστοτε δείγματος. Έπειτα ακολούθησε αργή ψύξη, με ρυθμό 10K/min ισόθερμη παραμονή στους 123K για 5 λεπτά και αργή θέρμανση με ρυθμό 10K/min μέχρι τους 423K.



Σχήμα 5.4: Οργανολογία διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης TA Instruments Q-20.

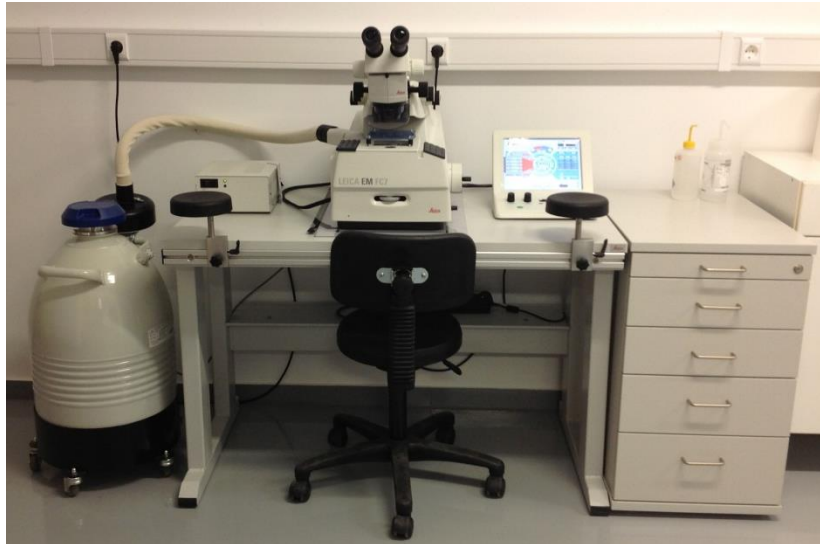
5.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η παρατήρηση λεπτών υμενίων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε όργανο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ευκρίνειας (High Resolution TEM) της εταιρίας JEOL τύπου JEM-2100 (Σχήμα 5.5), που λειτουργεί σε τάση 200 kV, με τη μέθοδο φωτεινού πεδίου και είναι εξοπλισμένο με νήμα εξαβοριούχου λανθανίου (LaB_6).



Σχήμα 5.5: Διάταξη οργανολογίας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης τύπου JEOL JEM - 2100HR.

Για να μελετηθούν τα δείγματα με TEM, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η λήψη λεπτών υμενίων πάχους 25-60nm ανάλογα με τα μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Όσο μικρότερα τα μοριακά βάρη, τόσο λεπτότερα τα υμένια αφού το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας είναι μικρότερο. Χρησιμοποιήθηκε ο μικροτόμος τύπου Leica EM UC7 (Σχήμα 5.6), που διαθέτει σύστημα ψύξης με υγρό άζωτο. Με ψύξη των υμενίων σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το χαμηλότερο T_g των τριών συστάδων (στα πλαίσια της παρούσας διατριβής η συστάδα αυτή ήταν το PDMS με $T_g \sim -125^\circ\text{C}$) το εκάστοτε δείγμα σκληραίνει και μπορεί να κοπεί σχετικά εύκολα με την χρήση κατάλληλων αδαμάντινων λεπίδων, χωρίς την εμφάνιση μηχανικών παραμορφώσεων που είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα ή λάθος ερμηνεία των ληφθέντων εικόνων.



Σχήμα 5.6: Απεικόνιση μικροτόμου Leica EM UC7 για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου διακρίνεται το δοχείο υγρού αζώτου συνδεδεμένο με την κεντρική μονάδα.

5.7 Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (Small-angle X-ray Scattering, SAXS)

Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες πραγματοποιήθηκαν στο σύγχροτρο ακτίνων-X, σταθμός BL23A, στο National Synchrotron Radiation Research Center (NSRRC) Hsinchu, Taiwan μέσω της συνεργασίας με την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή Rong-Ming Ho, Department of Chemical Engineering, National Tsin Hua University, Hsinchu, Taiwan. Το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων-X ήταν 0.1003nm και τα δισδιάστατα αποτυπώματα συλλέχθηκαν με ανιχνευτή ακτίνων-X MARCCD (MARUSA), όπου το μέγεθος πίξελ του ανιχνευτή ήταν 0.158 mm και η απόσταση μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή ήταν 3093.150 mm. Το μονοδιάστατο γραμμικό προφίλ αποκτήθηκε με ολοκλήρωση του δισδιάστατου αποτυπώματος, Το κέντρο της ακτίνας βρισκόταν στο (512.1, 581.0) (X, Y) και η ενέργεια φωτονίων ανά δείγμα ήταν 12 keV.

5.8 Γωνία Επαφής (Contact Angle, CA)

Η μέτρηση της γωνίας επαφής έγινε σε γωνιόμετρο (contact angle) OCA 25 της DataPhysics (Σχήμα 5.7) και η συλλογή των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με ενσωματωμένο κατάλληλο λογισμικό πρόγραμμα SCA. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με τράπεζα δείγματος, που μετατοπίζεται με υψηλή ακρίβεια σε τρεις άξονες προς ακριβή τοποθέτηση του δείγματος, στροβοσκοπικό φωτισμό (γίνεται περιοδική κίνηση του διαλύματος μέσω φωτισμού με αναλαμπές συγκεκριμένης

συχνότητας) LED υψηλής ισχύος με ελεγχόμενη ένταση, χωρίς υστέρηση, για καλό φωτισμό της σταγόνας και υψηλής ανάλυσης μεγεθυντικό παρεστιακό φακό με ενσωματωμένη συνεχή ακριβής εστίαση.



Σχήμα 5.7: Διάταξη οργανολογίας γωνιομέτρου DataPhysics OCA 25.

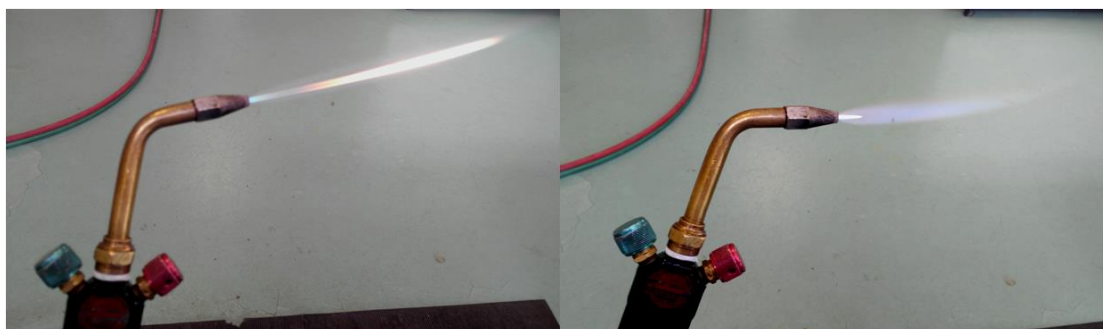
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
ΚΕΦΑΛΑΙΑ 6-10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6.1 Επιστημονική Υαλουργία

Εφόσον όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό, απαιτείται υψηλή καθαρότητα όλων των συσκευών αποθήκευσής τους και των αντιδραστήρων πολυμερισμού, ώστε να εφαρμοστεί ορθά η τεχνική του υψηλού κενού. Για να κατασκευαστούν όλες οι απαραίτητες συσκευές και αντιδραστήρες, χρησιμοποιείται η τεχνική της επιστημονικής υαλουργίας. Χρησιμοποιούνται διάφορα μέσα-εργαλεία στην επιστημονική υαλουργία όπως:

Πυρσός: Ο πυρσός χρησιμοποιεί μίγμα προπανίου και οξυγόνου, για να παράγει φλόγα (Σχήμα 6.1) αρκετά υψηλής θερμοκρασίας (περίπου 800-900⁰C, όταν είναι πλήρως οξειδωτική), ώστε το γυαλί να αρχίσει να ρέει και κατά συνέπεια να μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με τις απαιτήσεις.



Σχήμα 6.1: Πυρσός με αναγωγική (αριστερά) και οξειδωτική (δεξιά) φλόγα.

Πυρίμαχες σωλήνες και φιάλες: Τα υλικά για την κατασκευή των συσκευών αποθήκευσης καθαρών αντιδραστηρίων και αντιδραστήρων πολυμερισμού είναι πυρίμαχες σωλήνες και φιάλες, οι οποίες τροποποιούνται κατάλληλα ανάλογα με τις απαιτήσεις του κάθε πειράματος. Επιπλέον είναι φτιαγμένες από πυρίμαχο γυαλί (Pyrex[®] ή Kimax[®]) ώστε να αντέχουν σε πολύ υψηλές και πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, καθώς και μεγάλο εύρος θερμοκρασιακών μεταβολών.

Εσφυρίσματα: Είναι σωλήνες κατάλληλης διατομής (Σχήμα 6.2) που χρησιμοποιούνται ώστε να προσαρτάται η κάθε συσκευή στη γραμμή υψηλού κενού με απόλυτη ακρίβεια στα αντίστοιχα εσφυρίσματα που υπάρχουν ήδη προσαρτημένα, χωρίς απώλειες κενού με τη χρήση λίπους υψηλού κενού. Διακρίνονται σε αρσενικά και θηλυκά, ώστε να προσαρμόζεται απόλυτα το ένα στο άλλο με λίπος υψηλού κενού χωρίς απώλειες, και υπάρχουν σε διάφορα μεγέθη όσον αφορά τη διατομή τους.



Σχήμα 6.2: Διαφόρων τύπων και διατομών εσμυρίσματα (αρσενικά και θηλυκά).

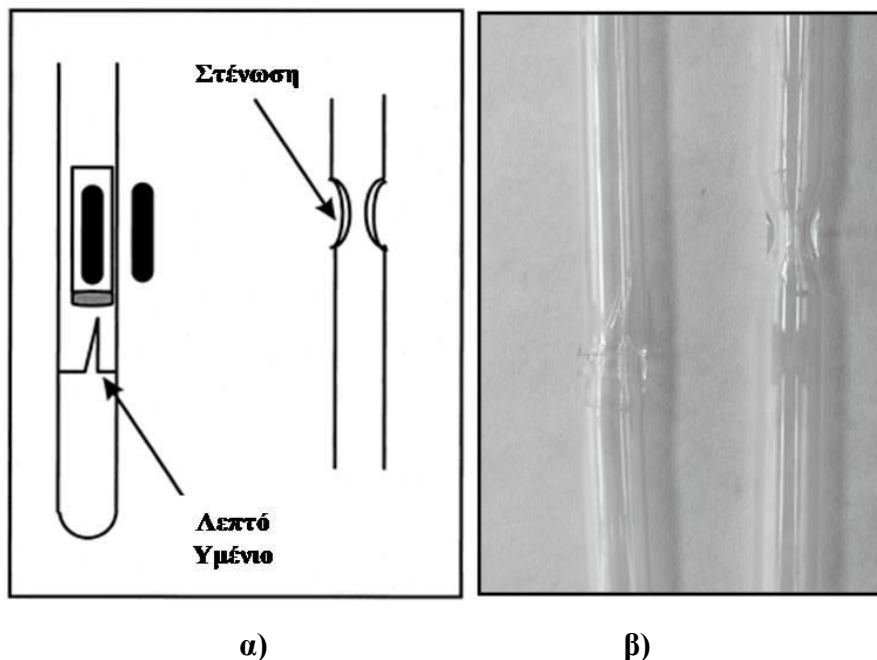
Εκτός από τα παραπάνω υπάρχουν και διάφορα άλλα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση και την κατασκευή των επιθυμητών γυάλινων συσκευών όπου είναι απαραίτητη η χρήση γυαλιού Pyrex[®] ή Kimax[®]. Μερικά από αυτά απεικονίζονται στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται στην επιστημονική υαλοργία, από αριστερά προς τα δεξιά: Λάστιχο με μέσο έμφυσης για την πραγματοποίηση κολλημάτων μεταξύ δύο διαφορετικών γυάλινων τμημάτων, μέσο εγχάραξης γυάλινων επιφανειών ανάλογα με τις ανάγκες, κατάλληλη σπάτουλα για εξομάλυνση γυάλινων επιφανειών.

Για την μεταφορά των αντιδραστηρίων υπό κενό στην εκάστοτε βασική φιάλη της γυάλινης συσκευής, χρησιμοποιούνται λεπτά γυάλινα υμένα (break-seals), τα οποία εύκολα θρυμματίζονται με ένα κυλινδρικό μαγνήτη, εγκλεισμένο σε γυαλί ο οποίος μετακινείται μέσω εξωτερικού μαγνήτη (Σχήμα 6.4). Πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην διαχείριση των συσκευών/αντιδραστήρων που φέρουν break-seals και μαγνήτες ώστε να αποφευχθεί ανεπιθύμητη θραύση χρονικά. Για την απομάκρυνση διαφόρων τμημάτων από τη γραμμή κενού ή από την κύρια φιάλη

πολυμερισμού, χρησιμοποιούνται ειδικές στενώσεις (seal-off) οι οποίες θερμαίνονται και σφραγίζουν μέσω σύντηξης του γυαλιού με τη βοήθεια του πυρσού με εφαρμογή ειδικής οξειδωτικής φλόγας. Οι στενώσεις αυτές επίσης απεικονίζονται στο Σχήμα 6.4.

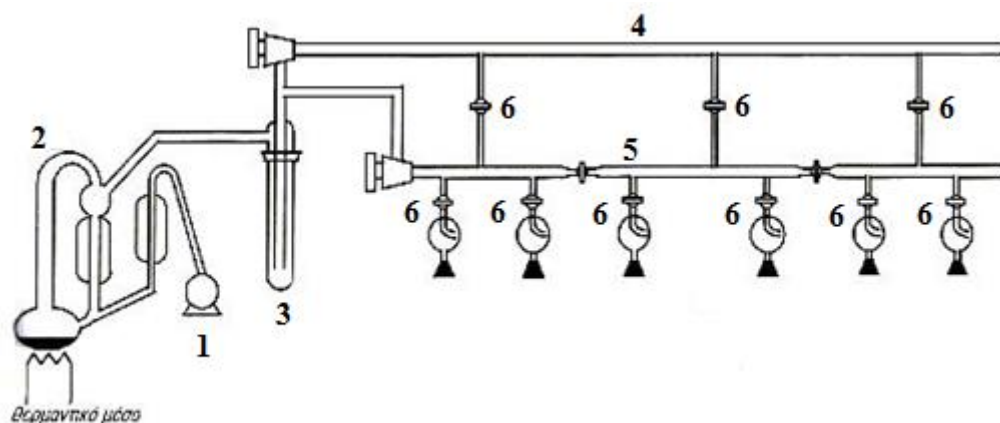


Σχήμα 6.4: α) Παρατίθεται η σχηματική αναπαράσταση ενός λεπτού γυάλινου υμενίου (*break seal*), του εγκλεισμένου σε γυαλί μαγνήτη για την ελεγχόμενη θραύση και μίας στένωσης (*seal off*) για την απομάκρυνση από την γραμμή κενού συσκευής αποθήκευσης αντιδραστηρίων ή αντιδραστήρα πολυμερισμού, β) η αντίστοιχη φωτογραφία των δύο κατασκευών.⁷⁹

6.2 Τεχνική Υψηλού Κενού

Η τεχνική υψηλού κενού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον ανιοντικό πολυμερισμό και στην επιτυχή σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών αλλά και των ενδιάμεσων προϊόντων που προέκυψαν στην παρούσα διατριβή, καθώς χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και αέρα, που μπορούν να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή ή/και αντιδραστήρια σύζευξης οδηγώντας σε ανεξέλεγκτα μοριακά χαρακτηριστικά και την παρουσία ανεπιθύμητων παραπροϊόντων, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2 και οι σχετικές αντιδράσεις απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1.

Υψηλό κενό επιτυγχάνεται μέσω της γραμμής υψηλού κενού, που κατασκευάζεται από πυρίμαχο γυαλί (Pyrex[®] ή Kimax[®]), στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon[®], παγίδες υγρού αζώτου (Σχήμα 6.5) και στερεώνεται σε κατάλληλο μεταλλικό πλέγμα αυξημένης σταθερότητας.



Σχήμα 6.5: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού, όπου φαίνονται αριθμημένα τα κύρια μέρη της.⁷⁹

Με βάση την σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5, προκύπτει ότι:

Μέσω της αντλίας ελαίου (1) σχηματίζεται προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10^{-1} - 10^{-2} mmHg το οποίο είναι απαραίτητο για την απόσταξη του υδραργύρου, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως (2), ο οποίος και θερμαίνεται σε υψηλή θερμοκρασία με την χρήση θερμομανδύα. Η αρχή λειτουργίας της αντλίας διαχύσεως, βασίζεται στο φαινόμενο Bernoulli, όπου κατά τη διάχυση των ατμών υδραργύρου, τα μόρια του υδραργύρου διέρχονται μέσω μίας πολύ στενής διαδρομής η οποία τα αναγκάζει να κινηθούν ταχύτατα, προκαλώντας υψηλό κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα, στον οποίο ρέει νερό βρύσης, επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας διαχύσεως όπου και επαναποστάζει. Η παγίδα υγρού αζώτου (3) χρησιμοποιείται για να συμπυκνώνονται εκεί τυχόν πτητικά συστατικά κατά την διάρκεια καθαρισμών των αντιδραστηρίων ή/και αποστάξεων, προστατεύοντας τις αντλίες διαχύσεως και ελαίου από πιθανές βλάβες και μη ορθή λειτουργία. Με τις στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon® (6) το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής (4, 5) και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού και γίνονται οι απαιτούμενες φυσικές διεργασίες για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων και τη σύνθεση των πολυμερών όπως η απαέρωση των συσκευών και η απόσταξη διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, μέσα τερματισμού, μέσα σύζευξης).⁷⁹⁻⁸⁰

Το υψηλό κενό καθώς και η πιθανή ύπαρξη οπών ή ρωγμών στη γραμμή και τις συσκευές, ελέγχεται με τη βοήθεια σπινθιριστή (πηνίο Tesla). Όταν η γραμμή κενού υιοθετεί το επιθυμητό κενό, ο σπινθιριστής δεν παράγει κάποιο ήχο όταν έρχεται σε επαφή με το γυάλινο τμήμα της διαδρομής ή/και της συσκευής. Σε αντίθεση όταν εισέρχεται αέρας ή πτητικά συστατικά στη γραμμή ή/και στην εκάστοτε συσκευή, ο σπινθιριστής παράγει δυνατό ήχο. Μετά από κάποια λεπτά ο ήχος αυτός περιορίζεται, υποδεικνύοντας υψηλό κενό εντός της γραμμής ή/και της εκάστοτε συσκευής που πιθανόν απαερώνεται.

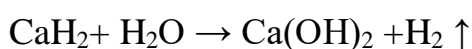
6.3 Καθαρισμοί Αντιδραστηρίων⁷⁹⁻⁸⁰

6.3.1 Μονομερή

Στυρένιο

Επιθυμητή ποσότητα στυρενίου τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και αναδευτήρα από τεφλόν. Η φιάλη προσαρμόζεται μέσω κατάλληλου εσφυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού, σε συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής (short path distillation apparatus). Αφού απαερωθεί, αφήνεται υπό ανάδευση όλο το βράδυ, ώστε το CaH_2 να αντιδράσει με οποιαδήποτε ίχνη υγρασίας, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.6. Έπειτα απαερώνεται άλλες 2 φορές και αποστάζεται σε νέα φιάλη που περιέχει κατάλληλη ποσότητα διβουτυλομαγνησίου (Bu_2Mg) σε επάνιο, το οποίο προστίθεται από το ελαστικό πώμα που έχει προσαρτηθεί στη συσκευή. Να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι για να λάβει χώρα ικανοποιητικός καθαρισμός του στυρενίου από το Bu_2Mg πρέπει η αναλογία τους να είναι κατά προσέγγιση: $\frac{[\text{μονομερές}]}{[\text{Bu}_2\text{Mg}]} \approx \frac{25}{1}$.

Αφήνεται υπό ανάδευση να αντιδράσει για τουλάχιστον 3 ώρες, σε χαμηλή θερμοκρασία (0°C - 10°C) απαερώνεται και τελικά αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες οι οποίες αποθηκεύονται στους -20°C , για μέγιστο χρονικό διάστημα 6 μηνών. Η χρονική διάρκεια και η θερμοκρασία παραμονής στο Bu_2Mg είναι χαμηλές, αφού το Bu_2Mg είναι οργανομεταλλική ένωση που μπορεί υπό άλλες συνθήκες να δράσει ως εκκινητής πολυμερισμού του στυρενίου.



Σχήμα 6.6: Αντίδραση CaH_2 με την υγρασία.

Αραιώση στυρενίου ($St_{end-capping}$)

Μετά τον καθαρισμό του στυρενίου, λαμβάνεται μία αμπούλα μικρής ποσότητας, η οποία προσαρτάται σε κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή αραιώσης που περιλαμβάνει βαθμονομημένες αμπούλες. Στην συσκευή λαμβάνεται, μέσω απόσταξης στην γραμμή υψηλού κενού, απαραίτητη ποσότητα βενζολίου ώστε το μετέπειτα διάλυμα να εμφανίζει την επιθυμητή συγκέντρωση σύμφωνα με τους παρακάτω τύπους:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6.1)$$

$$n_{st} = \frac{m}{MB} \quad (6.2)$$

$$c = \frac{n}{V} \quad (6.3)$$

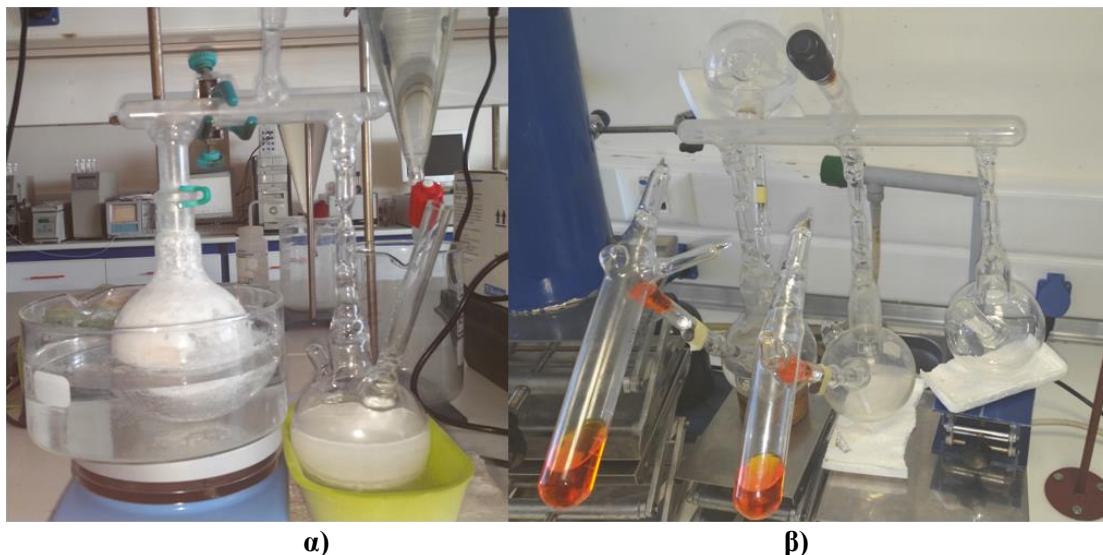
Όπου n_{st} είναι τα moles του μονομερούς, m η μάζα του μονομερούς, MB το μοριακό βάρος του μονομερούς, c η τελική επιθυμητή συγκέντρωση, n τα moles του διαλύματος και V ο όγκος του διαλύματος.

Η συσκευή απαερώνεται και απομακρύνεται από την γραμμή κενού. Η ποσότητα στυρενίου αποστάζεται στην κεντρική αμπούλα και η αμπούλα του στυρενίου απομακρύνεται από τη συσκευή μέσω σύντηξης της κατάλληλης στένωσης με ειδικά προσαρμοσμένη οξειδωτική φλόγα. Αποθηκεύεται στους -20°C .

Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη

Κατάλληλη ποσότητα εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D_3), η οποία είναι σε στερεά μορφή, μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και αναδευτήρα από τεφλόν. Η φιάλη προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού, σε συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7α. Αφού απαερωθεί αποστάζεται κατάλληλη ποσότητα βενζολίου και απαερώνεται. Αφήνεται υπό ανάδευση όλο το βράδυ, ώστε το CaH_2 να αντιδράσει με οποιαδήποτε ίχνη υγρασίας. Την επόμενη ημέρα απαερώνεται άλλες 2 φορές, αποστάζεται το βενζόλιο και εξαχνώνεται η D_3 σε νέα φιάλη και απομακρύνεται από τη γραμμή. Η νέα φιάλη τοποθετείται σε νέα συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής (Σχήμα 6.7β) και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση με ποσότητα $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}/\text{C}_6\text{H}_6$ για δύο ώρες, προς περαιτέρω καθαρισμό του μονομερούς. Το τελευταίο στάδιο επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειάζεται, ώστε το πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος, που οφείλεται στην ύπαρξη ενεργών άκρων $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ να παραμείνει σταθερό μετά τις δύο ώρες ανάδευσης. Τελικά το διάλυμα $D_3/\text{C}_6\text{H}_6$ λαμβάνεται σε

καθαρή φιάλη προς διαχωρισμό. Αποθηκεύεται στους -20°C . Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του διαλύματος, λαμβάνεται μικρή ποσότητα και πραγματοποιείται πολυμερισμός της D_3 με γνωστής ποσότητας και συγκέντρωσης απαρχητή sec-BuLi .



Σχήμα 6.7: α) Συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής για το πρώτο στάδιο καθαρισμού με CaH_2 , β) Συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής για το στάδιο καθαρισμού με $\text{PS}^{-}\text{Li}^{+}/\text{C}_6\text{H}_6$.

1,3-Βουταδιένιο

Για τον καθαρισμό του 1,3-βουταδιενίου, χρησιμοποιείται το n-BuLi για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών, σε χαμηλή θερμοκρασία (-10°C) και για μικρό χρονικό διάστημα (30 λεπτά), για δύο φορές, αφού το συγκεκριμένο αλκυλολίθιο αποτελεί απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού για το 1,3-βουταδιένιο. Η διαδικασία λήψης καθαρού 1,3-βουταδιενίου έχει ως εξής:

Αρχικά ο κύλινδρος από ανοξείδωτο ατσάλι (οβίδα) που περιέχει το 1,3-βουταδιένιο (το οποίο είναι αέριο σε θερμοκρασία δωματίου, b.p.: -4°C), προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και έπειτα η επιθυμητή ποσότητα μονομερούς συμπυκνώνεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει n-BuLi στους -78°C , χρησιμοποιώντας λουτρό ισοπροπανόλης/αζώτου (Σχήμα 6.8). Το διάλυμα αναδεύεται για 30 λεπτά στους -10°C (λουτρό πάγου/αλατιού) και έπειτα αποστάζεται σε άλλη φιάλη που επίσης περιέχει n-BuLi και αφήνεται υπό ανάδευση για άλλα 30 λεπτά και πάλι στους -10°C . Τέλος, το καθαρό μονομερές αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα, συνδεδεμένη με την συσκευή πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός του 1,3-βουταδιενίου πρέπει να πραγματοποιηθεί αμέσως, μόλις η συσκευή απομακρυνθεί από τη γραμμή κενού, αφού είναι επικίνδυνο μονομερές και εύφλεκτο εάν δεν δοθεί ιδιαίτερη προσοχή.

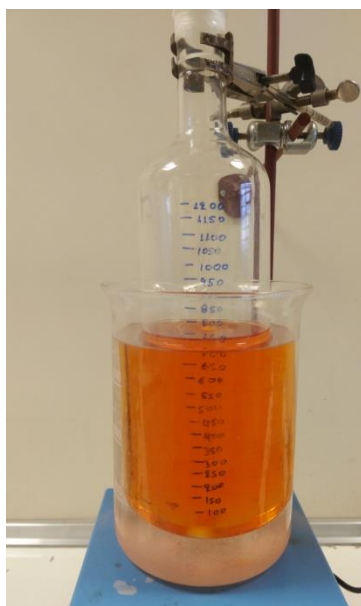


Σχήμα 6.8: Συσκευή καθαρισμού του 1,3-βουταδιενίου και η οβίδα που το περιέχει αρχικά.

6.3.2 Διαλύτες

Βενζόλιο

Για τον καθαρισμό του βενζολίου ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Επιθυμητή ποσότητα βενζολίου τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου και αναδευτήρα από τεφλόν. Η φιάλη προσαρμόζεται μέσω εσφυρίσματος και στρόφιγγας υψηλού κενού στην γραμμή υψηλού κενού. Αφού απαερωθεί προς απομάκρυνση των CO, CO₂ και O₂ αφήνεται υπό ανάδευση όλο το βράδυ. Το CaH₂ χρησιμοποιείται κυρίως για την απομάκρυνση της υγρασίας καθώς αντιδρά έντονα σχηματίζοντας Ca(OH)₂ και H₂ όπως έχει ήδη αναφερθεί και απεικονίζεται στο Σχήμα 6.6. Έπειτα το βενζόλιο απαερώνεται άλλες 2 φορές και αποστάζεται σε κύλινδρο που περιέχει n-BuLi και στυρένιο σε αναλογία κατά προσέγγιση 9:1, τα οποία αντιδρούν υπό κενό σχηματίζοντας PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ έντονου πορτοκαλί χρώματος που αποτελεί και ένδειξη της καθαρότητας του βενζολίου (Σχήμα 6.9).



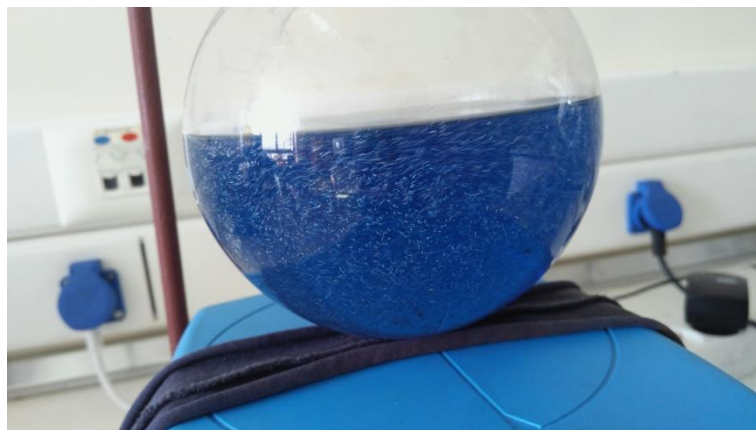
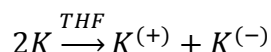
Σχήμα 6.9: Κύλινδρος με ενεργά κέντρα $PS^{(-)}Li^{(+)}$ σε βενζόλιο, προσαρμοσμένος στη γραμμή υψηλού κενού, μέσω εσφυρίσματος σε στρόφιγγα υψηλού κενού.

Τετραϋδροφουράνιο

Για τον καθαρισμό του τετραϋδροφουρανίου (THF), ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Επιθυμητή ποσότητα του διαλύτη αφήνεται υπό επαναροή με μικρά κομμάτια μεταλλικού νατρίου για τουλάχιστον τέσσερις ώρες και έπειτα συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου, η φιάλη προσαρτείται στην γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται, αφήνεται υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύκτας και απαερώνεται εκ νέου τουλάχιστον άλλες δύο φορές. Στη συνέχεια το THF αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει ενεργό κράμα νατρίου/καλίου (Na/K) σε αναλογία 1:3, το οποίο έχει εισαχθεί προσεκτικά σε φιάλη που περιέχει γυάλινο τμήμα για την εισαγωγή και στρόφιγγα υψηλού κενού ώστε να μπορεί το σύστημα με τον καθαρό διαλύτη να μεταφέρεται ανάλογα με τις ανάγκες. Το κράμα ενεργοποιείται πολύ προσεκτικά μέσω θέρμανσης εξωτερικά της φιάλης με πυρσό αναγωγικής φλόγας και επίσης δεν χρησιμοποιείται αναδευτήρας Teflon, αλλά μαγνήτης Alnico που έχει εγκλειστεί σε γυαλί Pyrex. Μετά την ενεργοποίηση του κράματος και την απόσταξη του διαλύτη γίνεται έντονη ανάδευση ώστε το κράμα να διαμεριστεί σε πολύ μικρά σφαιρίδια για αύξηση της δραστηριότητας. Η εμφάνιση έντονου μπλε χρώματος (Σχήμα 6.10), υποδεικνύει την καθαρότητα του διαλύτη εξαιτίας της ελεύθερης κίνησης των ηλεκτρονίων στο κάλιο μέσω του THF

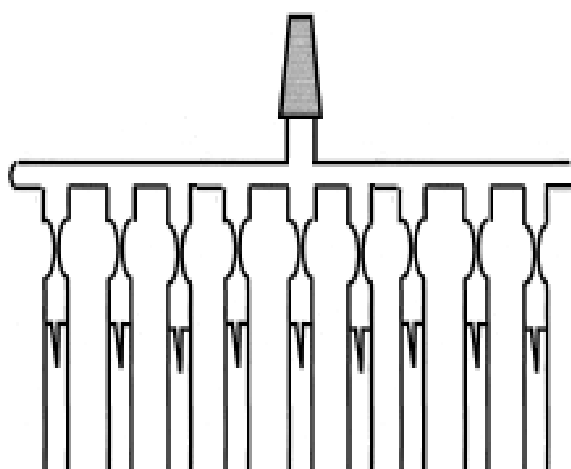
(επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια)⁸¹, ενδεικτικό της απομάκρυνσης ακαθαρσιών, σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 6.10: Σφαιρική φιάλη προσαρτημένη στη γραμμή κενού, που περιέχει THF σε κράμα K/Na. Το μπλε χρώμα αποτελεί ένδειξη της καθαρότητάς του διαλύτη.

Μεθανόλη

Για τη μεθανόλη ακολουθείται η διαδικασία προσθήκης κατάλληλης ποσότητας σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο CaH₂ και αναδευτήρα από τεφλόν. Η φιάλη προσαρτείται στην γραμμή υψηλού κενού. Αφού απαερωθεί προς απομάκρυνση των CO, CO₂ και O₂ αφήνεται υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύκτας. Έπειτα απαερώνεται εκ νέου δύο φορές και στη συνέχεια αποστάζεται σε αμπούλες σε μικρές ποσότητες (~1mL) (Σχήμα 6.11) και χρησιμοποιείται για τον τερματισμό των ενεργών μακροανιόντων εφόσον ολοκληρωθεί ορθά η σύνθεση των επιθυμητών γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών.



Σχήμα 6.11: Συσκευή απόσταξης καθαρής μεθανόλης σε αμπούλες, για χρήση στον τερματισμό των ενεργών μακροανιόντων κατά την διάρκεια των πολυμερισμών.

6.3.3 Άλλα Αντιδραστήρια

Αραίωση Απαρχητή

Ο απαρχητής δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi), όπως λαμβάνεται από το εμπόριο, βρίσκεται διαλυμένος σε εξάνιο σε συσκευασία των 100ml σε υψηλή συγκέντρωση (1.4M) και είναι απαραίτητη η αραίωσή του μέχρι κατάλληλης συγκέντρωσης, σύμφωνα με την εφαρμογή της σχέσης 6.4, ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βασικό αντιδραστήριο για την έναρξη των πολυμερισμών.

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (6.4)$$

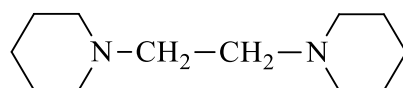
Η αραίωση του απαρχητή λαμβάνει χώρα σε κατάλληλη γυάλινη συσκευή που φέρει βαθμονομημένες αμπούλες αλλά και ένα επιπλέον τμήμα γυάλινου σωλήνα μεγάλης διατομής (Φ28- Φ30) ή/και σφαιρική φιάλη ώστε να υπάρχει αρκετός χώρος για τον επιπλέον διαλύτη που απαιτείται για την αραίωση στην επιθυμητή συγκέντρωση. Αρχικά η συσκευή προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού, ώστε να επιτευχθεί υψηλό κενό. Με τη βοήθεια αποστειρωμένης σύριγγας, προστίθεται επιθυμητή ποσότητα του αρχικού διαλύματος sec-BuLi (1.4M) στη συσκευή, μέσω ειδικού ελαστικού πώματος (elastic septum) και απομακρύνεται το εξάνιο του αρχικού διαλύματος το οποίο ως πτητικό συστατικό παγιδεύεται στην παγίδα υγρού αζώτου, που όπως έχει αναφερθεί υπάρχει στη γραμμή υψηλού κενού για τέτοιες περιπτώσεις. Έπειτα αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα υπερκάθαρου διαλύτη (συνήθως βενζολίου αλλά και εξανίου ανάλογα με την περίπτωση) με τη βοήθεια υγρού αζώτου, το διάλυμα ψύχεται, απαερώνεται και η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη μέσω οξειδωτικής φλόγας στην ειδική στένωση, που έχει προβλεφθεί να υπάρχει στην αυτοσχέδια συσκευή αραίωσης. Τέλος η συγκέντρωση του νέου διαλύματος sec-BuLi που προκύπτει καθορίζεται μέσω της σύνθεσης ενός ομοπολυμερούς πολυστυρενίου (hPS) για το οποίο είναι γνωστή η αρχική ποσότητα μονομερούς και λαμβάνοντας γνωστό όγκο από το νέο διάλυμα με βάση το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (\bar{M}_n) του hPS όπως προκύπτει από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) είναι δυνατόν μέσω της σχέσης 6.5 να προσδιοριστούν με ακρίβεια τα moles του sec-BuLi, άρα με βάση και τον όγκο που χρησιμοποιήθηκε να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια η συγκέντρωση του νέου αραιωμένου διαλύματος sec-BuLi, γνωστής ποσότητας, μέσω της σχέσης 6.3 και της σχέσης 6.5.

$$\bar{M}_n = \frac{m_{\text{μονομ}}}{n_{\text{απαρχ}}} \quad (6.5)$$

Αποθηκεύεται στους -20°C .

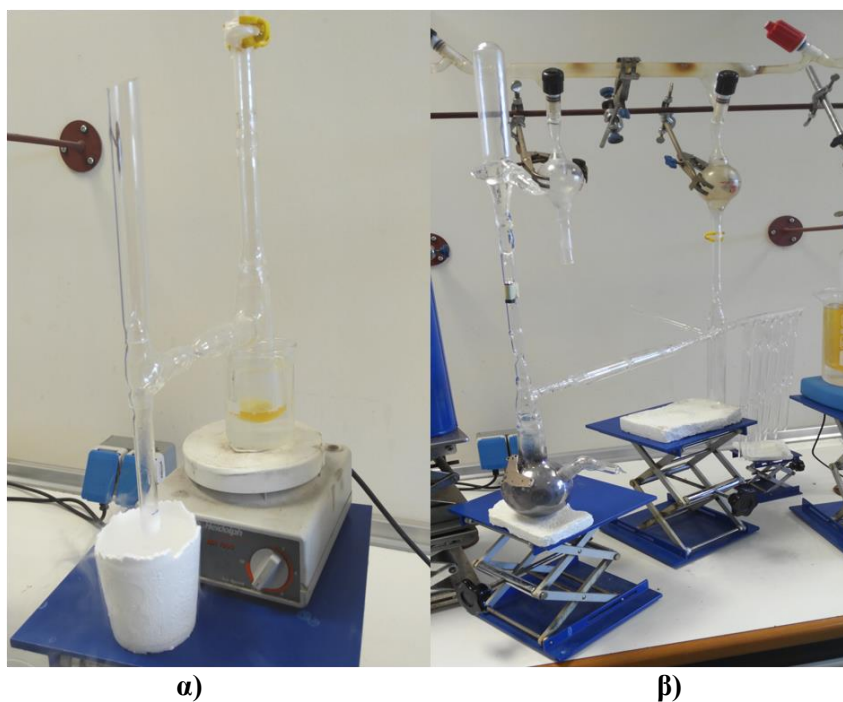
1,2-διπριπεριδινιοαιθάνιο

Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη σε ποσοστό σχεδόν 100% συγκεκριμένης ισομέρειας -1,2 για τη συστάδα του πολυ(βουταδιενίου) όπου αυτό ήταν επιθυμητό στην αλληλουχία των συστάδων των τελικών γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών. Ο συντακτικός τύπος του 1,2-διπριπεριδινιοαιθανίου (dipip) αποδίδεται σχηματικά στο Σχήμα 6.12.



Σχήμα 6.12: Αναπαράσταση συντακτικού τύπου του 1,2- διπριπεριδοαιθανίου.

Κατάλληλη ποσότητα από το συγκεκριμένο αντιδραστήριο εισάγεται σε σφαιρική φιάλη που φέρει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου και αναδευτήρα από τεφλόν, απαερώνεται στην γραμμή υψηλού κενού, αφήνεται υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύχτας (Σχήμα 6.13α) και πραγματοποιούνται τουλάχιστον δύο νέες απαερώσεις για να απομακρυνθεί σίγουρα οποιοδήποτε ίχνος υγρασίας. Επιθυμητή ποσότητα του αντιδραστήριου αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα που φέρει break-seal, γίνεται απαέρωση και ακολουθεί σύντηξη και απομάκρυνση από την γραμμή υψηλού κενού. Η αμπούλα αυτή προσκολλάται σε συσκευή με νέο break-seal όπου θα αποσταχθεί κατάλληλη ποσότητα βενζολίου, η συσκευή απαερώνεται, θραύεται το break-seal και εισάγεται η ποσότητα του dipip, αποστάζεται η ποσότητα βενζολίου, γίνεται απαέρωση και απομακρύνεται από τη γραμμή μέσω σύντηξης. Η αμπούλα του διαλύματος dipip/C₆H₆ προσαρτάται σε νέα φιάλη όπου εισάγεται μεταλλικό νάτριο (Na), η όλη συσκευή απαερώνεται στην γραμμή υψηλού κενού, το μεταλλικό νάτριο ενεργοποιείται μέσω θέρμανσης εξωτερικά της φιάλης με πυρσό με αναγωγική φλόγα ώστε να σχηματιστεί κάτοπτρο νατρίου σε όλη την επιφάνεια της σφαιρικής φιάλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.13β. Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι η ποιότητα του κατόπτρου Na που προκύπτει εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους αλλά κυρίως η αρχική ποσότητα Na και η αρχική καθαρότητα της φιάλης (π.χ. εάν εμφανίζει άλατα από προηγούμενες χρήσεις) διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο.



Σχήμα 6.13: α) Αρχική συσκευή καθαρισμού 1,2-διπυριδινιοαιθανίου, β) Συσκευή καθαρισμού/διαχωρισμού, που φέρει φίλτρο και φιάλη στην οποία σχηματίζεται το κάτοπτρο Na.

Με θραύση του break-seal το διάλυμα dipip/C₆H₆ εισέρχεται στη φιάλη και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 1.5 ώρα και ελέγχεται εάν το κάτοπτρο παραμένει ή καταστρέφεται. Στην δεύτερη περίπτωση υποδηλώνεται η ύπαρξη υγρασίας και η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται εκ νέου (από το στάδιο λήψης αμπούλας του dipip). Εάν το κάτοπτρο δεν μεταβάλλεται, τότε μετά την διέλευση της 1.5 ώρας το διάλυμα περνά μέσω φίλτρου με διάμετρο πόρων 40-60 μm που φέρει η συσκευή και το οποίο συγκρατεί πιθανά ενεργά μικρά τεμάχια μεταλλικού νατρίου (το οποίο αποτελεί απαρχητή πολυμερισμού για τα διένια) αλλά επιτρέπει την διέλευση του διαλύματος dipip/C₆H₆. Το διάλυμα παραμένει σε τμήμα που είναι ήδη προσαρτημένο στην αρχική φιάλη του κατόπτρου, απομακρύνεται με σύντηξη της κατάλληλης στένωσης και απομένει η αμπουλοσυσκευή με το επιθυμητό διάλυμα dipip/C₆H₆ που είναι πλέον υψηλής καθαρότητας. Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι η συγκέντρωση του διαλύματος αυτού πρέπει να είναι γνωστή με ακρίβεια διότι για να προκύψει PB με 100% -1,2 μικροδομή πρέπει η αναλογία των moles μεταξύ απαρχητή και dipip να είναι 1:2 για το συγκεκριμένο διένιο με βάση την βιβλιογραφία.⁸¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

Στη συγκεκριμένη εργασία συντέθηκαν γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του γενικού τύπου A-b-B-b-Γ, όπου A, B, Γ είναι συστάδες που φέρουν δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, μέσω της χρήσης υψηλού κενού και τη διαδοχική προσθήκη μονομερών. Για να συντεθούν τα δείγματα της παρούσης διατριβής είναι απαραίτητη η γνώση της χρήσης γραμμής υψηλού κενού και επιστημονικής υαλουργίας, καθώς όλες οι διεργασίες γίνονται σε συνθήκες υψηλού κενού εντός υπερκάθαρων αυτοσχέδιων γυάλινων συσκευών και με αντίστοιχης υψηλής καθαρότητας αντιδραστήρια.

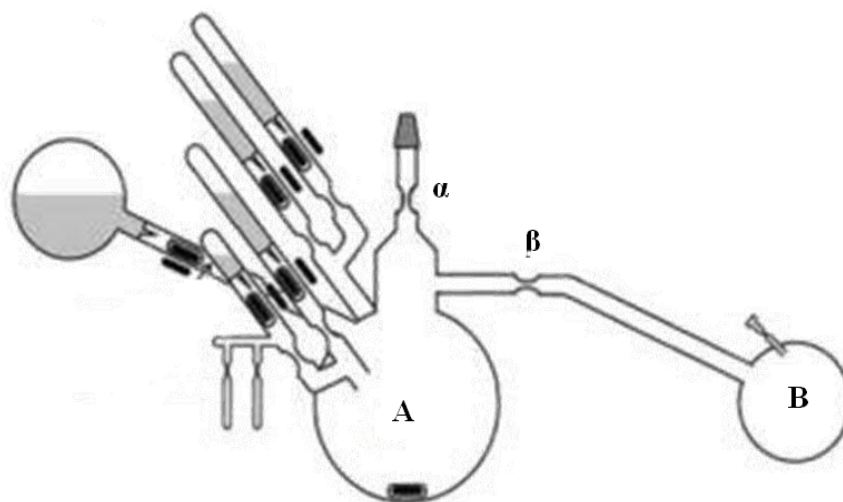
Παρακάτω αναλύεται ο καθαρισμός των συσκευών καθώς και η πορεία σύνθεσης των επιθυμητών γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών.

Καθαρισμός Συσκευής Πολυμερισμού

Αρχικά οι αμπούλες με τα επιθυμητά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας προσαρτήθηκαν στην συσκευή πολυμερισμού με επιστημονική υαλουργία. Έπειτα η συσκευή προσαρτάται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω εσφυρίσματος, απαερώνεται και ελέγχεται με τον σπινθριστή Tesla για πιθανές οπές. Σε αυτό το σημείο χρησιμοποιώντας τον πυρσό με αναγωγική φλόγα θερμαίνεται η συσκευή ώστε να απομακρυνθούν γρηγορότερα ίχνη υγρασίας εντός των κενών γυάλινων μερών της συσκευής. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 2-3 φορές ώστε ο σπινθριστής να μην παράγει ήχο στη γραμμή, που αποτελεί ένδειξη υψηλού κενού εντός της συσκευής.

Στη συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας προστίθεται μικρή ποσότητα (2-3 ml) εμπορικά διαθέσιμου διαλύματος n-BuLi/εξανίου 1.6M, μέσω του ελαστικού πώματος, που είναι προσαρτημένο στο τμήμα καθαρισμού (purge-section) (Σχήμα 7.1, Α). Στη συνέχεια με τη χρήση ενός λεπτού υφάσματος το οποίο βυθίζεται σε υγρό άζωτο, αποστάζεται μικρή ποσότητα διαλύτη εξανίου, ώστε να ξεπλυθεί η γυάλινη διαδρομή όπου εισήχθη το διάλυμα n-BuLi η οποία απομακρύνεται στην συνέχεια με σύντηξη της κατάλληλης στένωσης μέσω οξειδωτικής φλόγας. Ακολουθεί και η απομάκρυνση του εξανίου προς την παγίδα υγρού αζώτου της γραμμής υψηλού κενού και έπειτα με τη βοήθεια του υγρού αζώτου αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα του βενζολίου (~100-200ml) στο τμήμα καθαρισμού της

συσκευής (Σχήμα 7.1, B), όπου ήδη υπάρχει το n-BuLi. Γίνεται άλλη μία απαέρωση αφού το μίγμα C₆H₆/n-BuLi ψυχθεί πολύ καλά με τη χρήση υγρού αζώτου και στην συνέχεια με σύντηξη μέσω φλόγας της κατάλληλης στένωσης (Σχήμα 7.1, α), η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού.



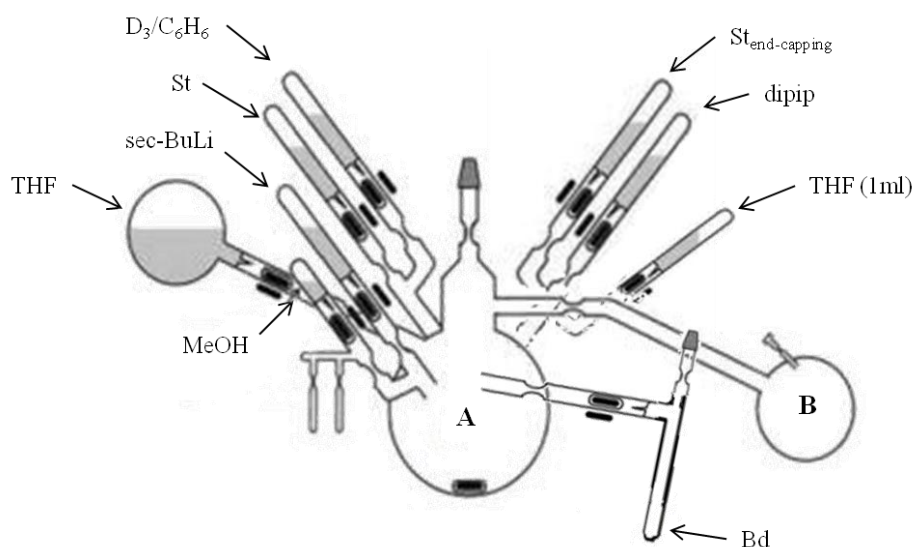
Σχήμα 7.1: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής πολυμερισμού.

Όταν το διάλυμα (C₆H₆/n-BuLi) αποψυχθεί και έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, μεταφέρεται σε όλη τη συσκευή, αρκετές φορές, έτσι ώστε όλες οι δραστικές προσμίξεις να αντιδράσουν με την ποσότητα του n-BuLi και να αποφευχθεί η μετέπειτα απενεργοποίηση του απαρχητή (sec-BuLi). Ουσιαστικά γίνεται χρήση του n-BuLi ώστε να απενεργοποιηθεί οποιαδήποτε πρόσμιξη είναι ικανή να απενεργοποιήσει τον απαρχητή, οδηγώντας σε ανεπιθύμητα μοριακά χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια το μίγμα C₆H₆/n-BuLi συλλέγεται στο τμήμα καθαρισμού και τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας ~50⁰C, ώστε η συσκευή να καθαριστεί μέσω απόσταξης του καθαρού διαλύτη σε όλα τα σημεία της συσκευής πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό παρασύρονται και συλλέγονται πιθανές ακαθαρσίες με τον διαλύτη που υγροποιείται εκ νέου και οδηγούνται στο τμήμα καθαρισμού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε όλες οι ακαθαρσίες, τα παραπροϊόντα και το n-BuLi να συγκεντρωθούν στο τμήμα καθαρισμού, όπου και θα απομακρυνθούν χωρίς να επηρεάσουν την πορεία του πολυμερισμού. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία του καθαρισμού, το τμήμα καθαρισμού εισάγεται σε θερμό λουτρό, ενώ η φιάλη πολυμερισμού (Σχήμα 7.1, A) σε παγόλουτρο. Με αυτό τον τρόπο αποστάζει αποκλειστικά και μόνο ο καθαρός

διαλύτης με ήπιο τρόπο, από το τμήμα καθαρισμού στην κεντρική φιάλη, όπου θα λάβουν χώρα οι αντιδράσεις πολυμερισμού, χωρίς να συμπαρασύρει ακαθαρσίες. Μετά το τέλος της απόσταξης, το τμήμα καθαρισμού, απομακρύνεται με σύντηξη της κατάλληλης στένωσης (Σχήμα 7.1, β) μέσω κατάλληλης οξειδωτικής φλόγας.

7.1 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του Τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.2.

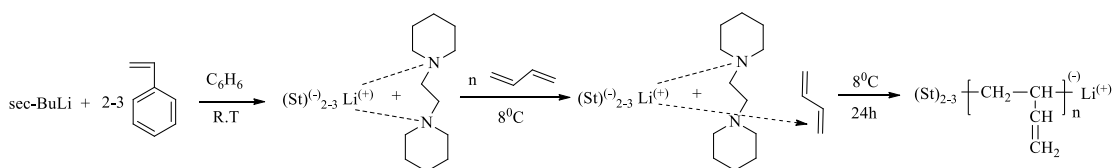


Σχήμα 7.2: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS.

Αφού ο διαλύτης επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται θραύση του υάλινου υμένα της αμπούλας που φέρει μικρή ποσότητα στυρενίου (St_{end-capping}) και της αμπούλας του απαρχητή. Το διάλυμα χρωματίζεται έντονα πορτοκαλί, ενδεικτικό του πολυμερισμού του στυρενίου. Σε αυτό το βήμα αντιδρούν 2-3 δομικές μονάδες στυρενίου και ο βασικός σκοπός που γίνεται η αντίδραση αυτή είναι η τροποποίηση από το 1,2-διπυριδινιοαιθάνιο των ενεργών άκρων (St)⁽⁻⁾_{2,3}Li⁽⁺⁾.

Μετά από περίπου μία ώρα γίνεται και η θραύση αμπούλας του διαλύματος dipip/C₆H₆ και αφήνεται υπό ανάδευση για δεκαπέντε λεπτά για να λάβει χώρα η αντίδραση τροποποίησης. Έπειτα θραύεται το υμένιο της αμπούλας του 1,3-βουταδιενίου και αποστάζεται στη φιάλη πολυμερισμού, αποχρωματίζοντας το διάλυμα, ένδειξη της έναρξης πολυμερισμού του 1,3-βουταδιενίου. Στη συνέχεια η

αμπούλα του 1,3- βουταδιενίου απομακρύνεται για την αποφυγή μόλυνσης της συσκευής και αφήνεται να πολυμεριστεί για 24 ώρες στους 8°C. Η όλη αντίδραση εμφανίζεται στο Σχήμα 7.3. Μετά το πέρας των 24 ωρών λαμβάνεται ποσότητα από το διάλυμα της κεντρικής φιάλης σε δειγματολήπτη, ο οποίος απομακρύνεται από τη συσκευή με σύντηξη μέσω φλόγας. Ο δειγματολήπτης ανοίγεται μετά την αφαίρεσή του και τερματίζεται με την προσθήκη αντιδραστήριου τερματισμού (μεθανόλη) ώστε να χαρακτηριστεί μοριακά η πρώτη συστάδα μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και οσμωμετρίας τάσης ατμών (VPO).



Σχήμα 7.3: Αντιδράσεις σύνθεσης PB με 100% μικροδομή -1,2 όταν αποτελεί τον πρώτο κλάδο στα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

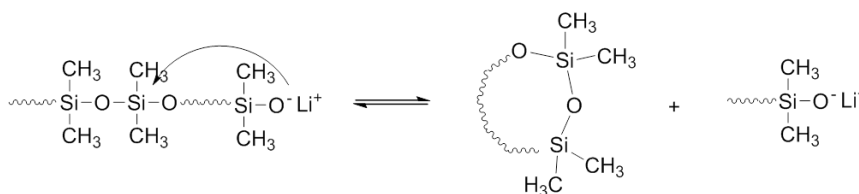
Στη συνέχεια θραύεται η αμπούλα που περιέχει μικρή ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF) και αφήνεται υπό συνεχή ανάδευση για 15 λεπτά με σκοπό να μεταβληθεί η δραστηριότητα των ενεργών δραστικών κέντρων του πολυδιενίου, που δρα ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς, μέσω συμπλοκοποίησης, επιτρέποντας την γρήγορη αντίδραση ανταλλαγής. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται αισθητά η ταχύτητα έναρξης οπότε και θα προκύψουν πολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από σκούρο πορτοκαλί σε υποκίτρινο ή σχεδόν άχρωμο, υποδηλώνει την μεταβολή του βαθμού συσσωμάτωσης από 2 που ήταν για το $(St)^{-}2-3 Li^{+}$ σε 6 για το $PB^{-}Li^{+}$. Με την προσθήκη του THF ($\approx 1ml$) παρατηρείται νέα μεταβολή του χρώματος σε σχεδόν κίτρινο που υποδεικνύει την μεταβολή του βαθμού συσσωμάτωσης σε τιμή σχεδόν 2. Ο πολυμερισμός συνεχίζεται με τη θραύση της αμπούλας του στυρενίου (St), με αλλαγή του χρώματος σε έντονο πορτοκαλί, και αφήνεται να πολυμεριστεί σε θερμοκρασία δωματίου, κατά τη διάρκεια της νύχτας. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία⁸⁰ ότι ο πολυμερισμός μέσω ανιόντων ολοκληρώνεται προσεγγιστικά σε χρονικό διάστημα ίσο κατά προσέγγιση με $6t_{1/2}$, όπου $t_{1/2}$ είναι ο χρόνος ημιζωής, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται να καταναλωθεί το 50% της ποσότητας του μονομερούς. Για το στυρένιο ισχύει ότι $t_{1/2} =$

15 λεπτά οπότε θεωρητικά ο πολυμερισμός του St σε PS ολοκληρώνεται κατά προσέγγιση σε 90 λεπτά.

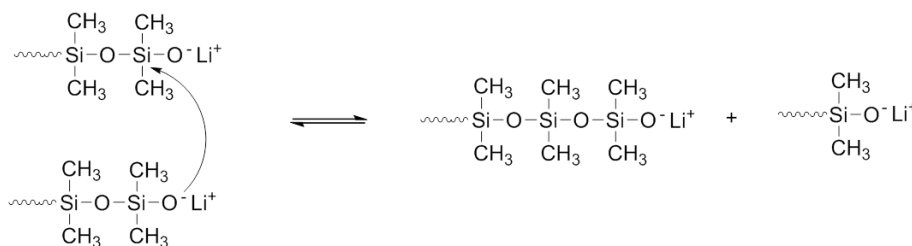
Έπειτα αφού γίνει δειγματοληψία μικρής ποσότητας και ελεγχθούν τα μοριακά χαρακτηριστικά του δυσσταδικού συμπολυμερούς PB_{1,2}-b-PS, γίνεται η προσθήκη του διαλύματος βενζολίου/εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D₃) για να συνεχιστεί ο πολυμερισμός και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για δεκαοκτώ ώρες. Στο στάδιο αυτό μία έως τρεις δομικές μονάδες της D₃ αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα του μακροαπαρηγτή (PB_{1,2}-b-PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾). Αυτό διαπιστώνεται από τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος που ολοκληρώνεται μετά από μερικές ώρες.

Όταν το διάλυμα αποχρωματιστεί πλήρως, θραύεται η αμπούλα του τετραϋδροφουρανίου (THF) και το διάλυμα που είναι πλέον σε αναλογία διαλυτών 1:1 (C₆H₆/THF), αφήνεται υπό ανάδευση για τέσσερις ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, για να πολυμεριστεί τουλάχιστον το 50% της ποσότητας της D₃, όπως έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία.⁸³⁻⁸⁶ Μετά η συσκευή αφήνεται υπό ανάδευση στους -20 °C για διάστημα 7-10 ημερών, οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Με την μείωση της θερμοκρασίας αποφεύγονται παράπλευρες ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις αποικοδόμησης της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (back-biting ή redistribution reactions), οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 7.4.^{31,83-86}

Ενδομοριακές Αντιδράσεις (Back-biting)

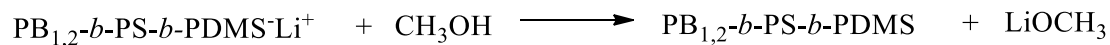


Διαμοριακές Αντιδράσεις (Redistribution)



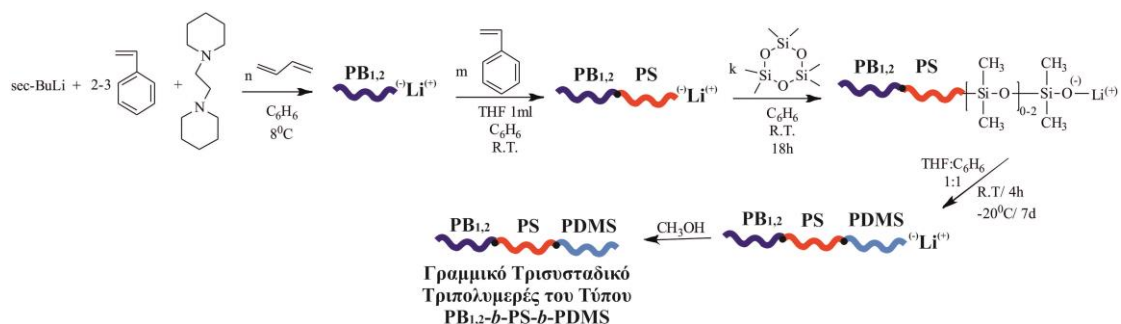
Σχήμα 7.4: Απεικόνιση παράπλευρων ενδομοριακών και διαμοριακών αντιδράσεων αποικοδόμησης της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης), που οδηγούν σε μικρότερα μοριακά βάρη ή/και μεγαλύτερες κατανομές μοριακών βαρών.⁸⁵⁻⁸⁶

Το τελικό τριπολυμερές τερματίζεται με μεθανόλη [ή $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$] σύμφωνα με την αντίδραση του Σχήματος 7.5 και καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης, από όπου λαμβάνεται και στεγνώνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.



Σχήμα 7.5: Αντιδράσεις τερματισμού του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS-}b\text{-PDMS}$.

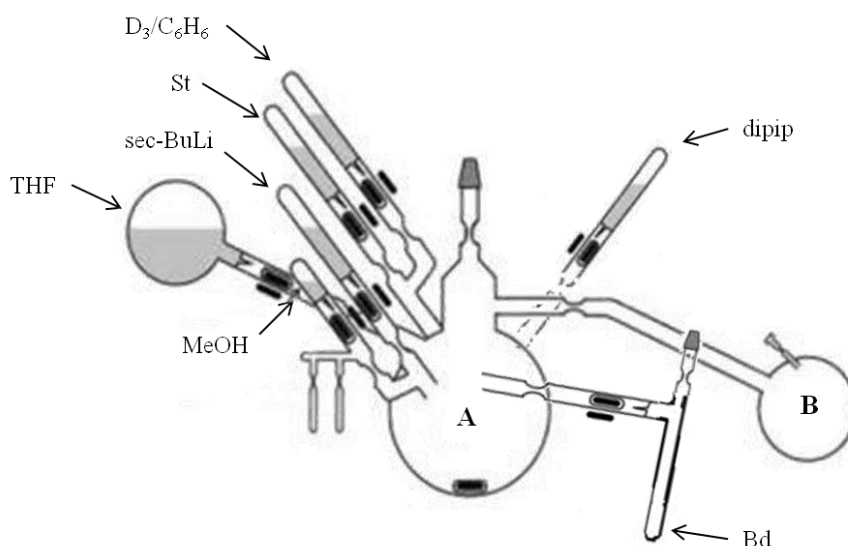
Οι αντιδράσεις σύνθεσης του τριπολυμερούς τύπου $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS-}b\text{-PDMS}$ που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.6.



Σχήμα 7.6: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS-}b\text{-PDMS}$.

7.2 Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Τριπολυμερούς του Τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PDMS}$

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PDMS}$, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.7.



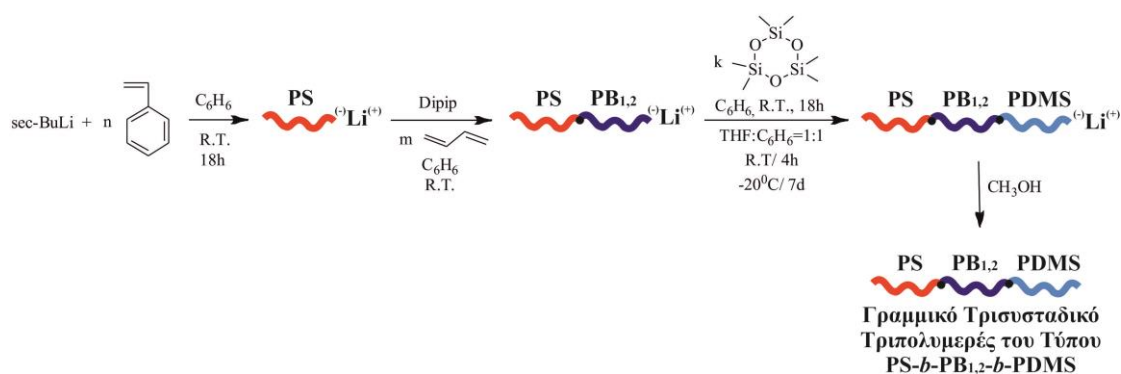
Σχήμα 7.7: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση των γραμμικών τρισταδιακών τριπολυμερών του τύπου *PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS*.

Αφού ακολουθηθεί η διαδικασία καθαρισμού της συσκευής πολυμερισμού που αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται θραύση του υάλινου υμένα της αμπούλας του στυρενίου και αφού ομογενοποιηθεί με τον διαλύτη θραύεται και η αμπούλα του απαρχητή και το διάλυμα χρωματίζεται έντονα πορτοκαλί, ενδεικτικό της έναρξης του πολυμερισμού του στυρενίου. Ο πολυμερισμός αφήνεται να ολοκληρωθεί κατά τη διάρκεια της νύχτας και ακολουθεί δειγματοληψία της πρώτης συστάδας, για έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών.

Έπειτα θραύεται το break-seal της αμπούλας του dipip και αφήνεται υπό ανάδευση για δεκαπέντε λεπτά για να λάβει χώρα η αντίδραση συμπλοκοποίησης που ήδη έχει αναφερθεί στο Σχήμα 7.3. Στην συνέχεια θραύεται η αμπούλα του 1,3-βουταδιενίου και αποστάζεται στη φιάλη πολυμερισμού, αποχρωματίζοντας το διάλυμα, ένδειξη της έναρξης πολυμερισμού του 1,3-βουταδιενίου. Ακολουθεί η απομάκρυνση της αμπούλας του 1,3-βουταδιενίου μέσω σύντηξης κατάλληλης στένωσης για την αποφυγή μόλυνσης της συσκευής από πιθανές ακαθαρσίες της αμπούλας και αφήνεται να πολυμεριστεί για 24 ώρες στους 8°C. Ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) του 1,3-βουταδιενίου είναι 4 ώρες, οπότε αφού ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός σε $6t_{1/2}$ η αντίδραση αφήνεται να λάβει χώρα για τουλάχιστον 24 ώρες. Στη συνέχεια λαμβάνεται ποσότητα από το διάλυμα σε δειγματολήπτη, ο οποίος απομακρύνεται από τη συσκευή με σύντηξη στην κατάλληλη στένωση μέσω φλόγας. Ο δειγματολήπτης ανοίγεται μετά την αφαίρεσή του και τερματίζεται με την προσθήκη αντιδραστήριου τερματισμού (μεθανόλη) ώστε να χαρακτηριστεί μοριακά το

δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PB_{1,2}. Έπειτα γίνεται η προσθήκη της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D₃) και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για δεκαοκτώ ώρες. Στο στάδιο αυτό μία έως τρεις δομικές μονάδες της D₃ αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα PS-*b*-PB_{1,2}^{(-)Li⁽⁺⁾}. Μετά το πέρας των 18 ωρών, θραύεται η αμπούλα του τετραϋδροφουρανίου (THF) και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για τέσσερις ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, για να πολυμεριστεί τουλάχιστον το 50% της ποσότητας της D₃. Μετά η συσκευή αφήνεται στους -20 °C για διάστημα 7-10 ημερών, οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Με την μείωση της θερμοκρασίας αποφεύγονται παράπλευρες ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις αποικοδόμησης της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (back biting ή redistribution reactions), που αναφέρθηκαν προηγουμένως και δίνονται σχηματικά στο Σχήμα 7.4. Το τελικό γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές τερματίζεται με μεθανόλη [(CH₃)₃SiCl] και καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης, απ' όπου λαμβάνεται και ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.

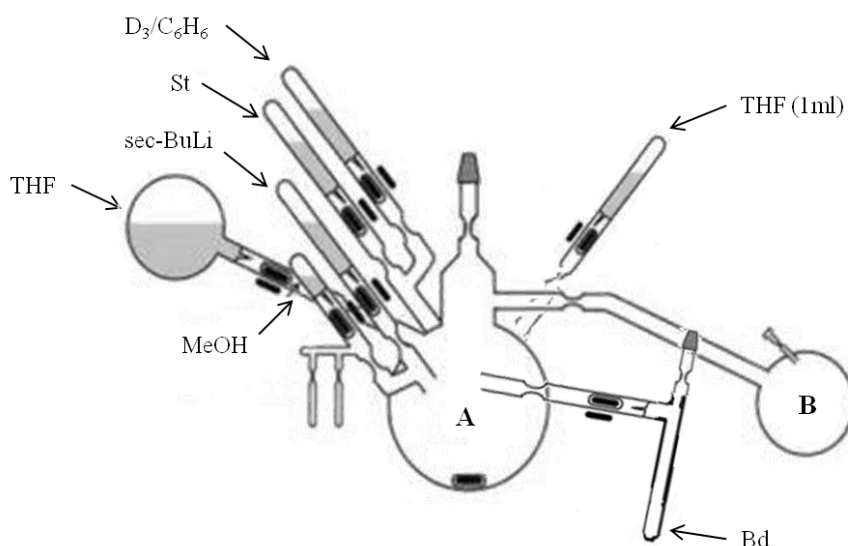
Οι αντιδράσεις σύνθεσης του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS απεικονίζονται στο Σχήμα 7.8.



Σχήμα 7.8: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS.

7.3 Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Τριπολυμερούς του Τύπου PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.9.



Σχήμα 7.9: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση των γραμμικών τρισταδιακών τριπολυμερών του τύπου $PB_{1,4}\text{-}b\text{-}PS\text{-}b\text{-}PDMS$.

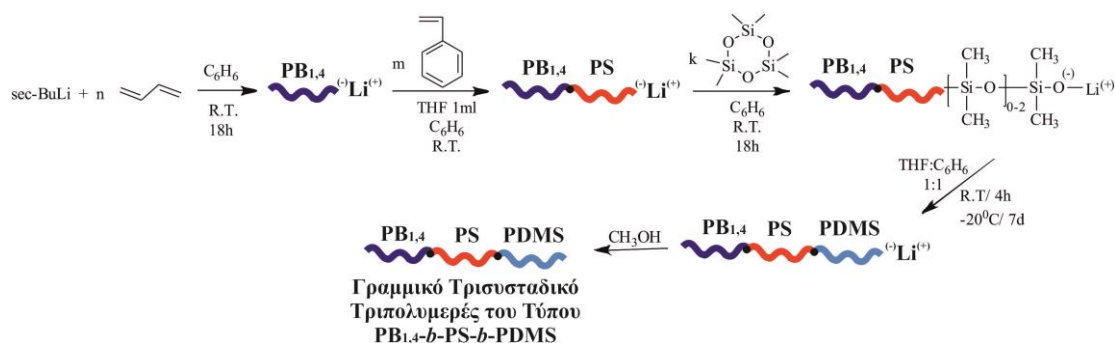
Αφού ακολουθηθεί η διαδικασία καθαρισμού της συσκευής πολυμερισμού που αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται θραύση του υάλινου υμένα της αμπούλας του 1,3-βουταδιενίου που αποστάζεται στη φιάλη πολυμερισμού και έπειτα η αμπούλα απομακρύνεται μέσω σύζευξης στην κατάλληλη στένωση προς αποφυγή μόλυνσης της συσκευής από πιθανές ακαθαρσίες της αμπούλας. Αμέσως μετά θραύεται η αμπούλα του απαρχητή και το διάλυμα αφήνεται να πολυμεριστεί για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των 24 ωρών λαμβάνεται δειγματολήπτης ώστε να χαρακτηριστεί μοριακά η πρώτη συστάδα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) του 1,3-βουταδιενίου είναι 4 ώρες, οπότε αφού ολοκληρώνεται σε $6t_{1/2}$, ο πολυμερισμός αφήνεται να λάβει χώρα για τουλάχιστον 24 ώρες.

Στη συνέχεια θραύεται η αμπούλα που περιέχει μία μικρή ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF) (~1-2ml) αφήνεται υπό ανάδευση για 15 λεπτά και παρατηρείται αλλαγή του χρώματος από ελαφρώς υποκίτρινο σε κίτρινο (που υποδηλώνει μεταβολή του βαθμού συσσωμάτωσης), ακολουθεί η θραύση της αμπούλας του στυρενίου (St), όπου προκύπτει αλλαγή του χρώματος σε έντονο πορτοκαλί, και αφήνεται να πολυμεριστεί κατά τη διάρκεια της νύχτας σε θερμοκρασία δωματίου.

Έπειτα αφού γίνει δειγματοληψία για έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών του δισυσταδικού συμπολυμερούς $PB_{1,4}\text{-}b\text{-}PS$ (ενδιάμεσο προϊόν), γίνεται η προσθήκη της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D_3) για να συνεχιστεί ο πολυμερισμός με τον τρόπο που αναφέρθηκε προηγουμένως στις ενότητες 7.1 και 7.2 αντίστοιχα.

Το τελικό τριπολυμερές απενεργοποιείται με μεθανόλη [ή $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$] και καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης, από όπου λαμβάνεται και αφήνεται να ξηραθεί μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.

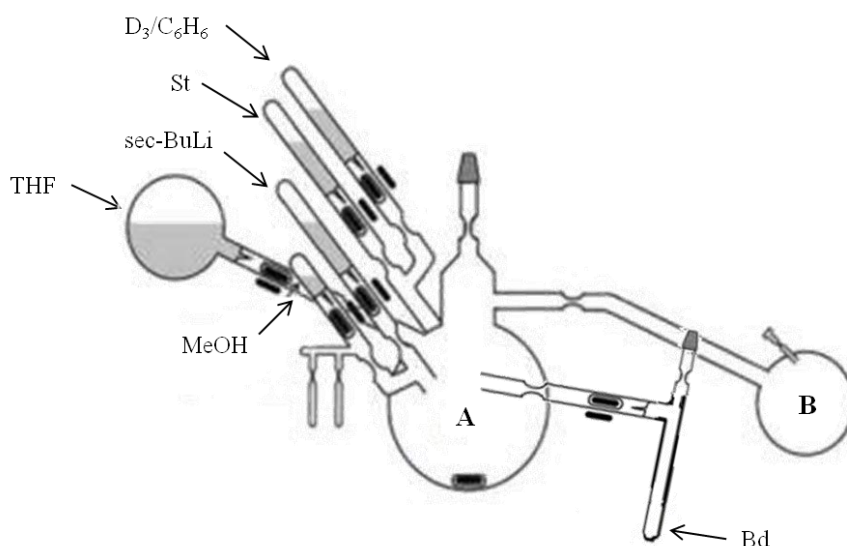
Οι αντιδράσεις σύνθεσης του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $\text{PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PS-}b\text{-PDMS}$ απεικονίζονται στο Σχήμα 7.10.



Σχήμα 7.10: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $\text{PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PS-}b\text{-PDMS}$.

7.4 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του Τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PDMS}$

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PDMS}$, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.11.



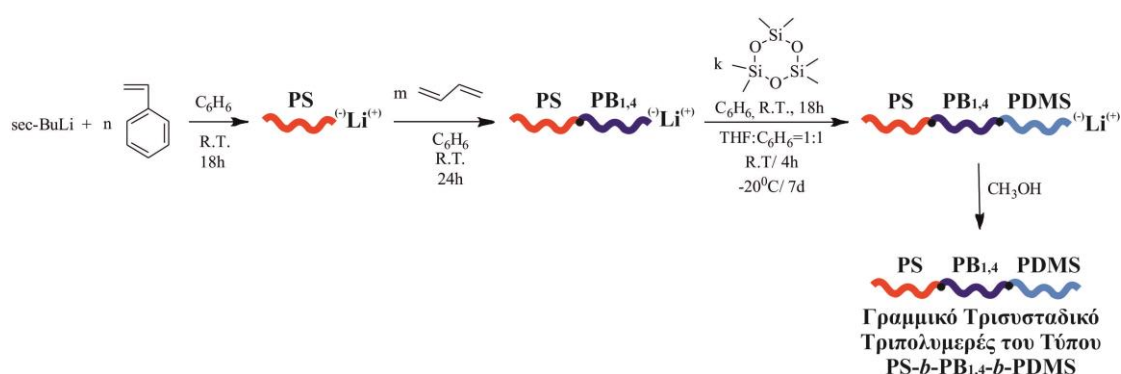
Σχήμα 7.11: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PDMS}$.

Αφού ακολουθηθεί η διαδικασία καθαρισμού την φιάλης πολυμερισμού που αναφέρθηκε παραπάνω, γίνεται θραύση του υάλινου υμένα της αμπούλας του στυρενίου και αφού ομογενοποιηθεί με τον διαλύτη θραύεται και η αμπούλα του απαρχητή και το διάλυμα χρωματίζεται έντονα πορτοκαλί, ενδεικτικό της έναρξης του πολυμερισμού του στυρενίου. Ο πολυμερισμός αφήνεται να ολοκληρωθεί για 18 ώρες και ακολουθεί δειγματοληψία της πρώτης συστάδας, για έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών.

Έπειτα θραύεται η αμπούλα του 1,3-βουταδιενίου και αποστάζεται στη φιάλη πολυμερισμού, αποχρωματίζοντας το διάλυμα, ένδειξη της έναρξης πολυμερισμού του 1,3-βουταδιενίου. Στη συνέχεια η αμπούλα του 1,3-βουταδιενίου απομακρύνεται με σύντηξη στην κατάλληλη στένωση για την αποφυγή μόλυνσης από πιθανές ακαθαρσίες τις αμπούλας και αφήνεται να πολυμεριστεί για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας των 24 ωρών λαμβάνεται ο δειγματολήπτης για έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}.

Ακολουθεί η προσθήκη της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D₃) και αφήνεται να πολυμεριστεί ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως στις ενότητες 7.1 έως και 7.3. Το τελικό γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές τερματίζεται με μεθανόλη και καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης, απ' όπου λαμβάνεται και ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.

Οι αντιδράσεις σύνθεσης του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS απεικονίζονται στο Σχήμα 7.12.



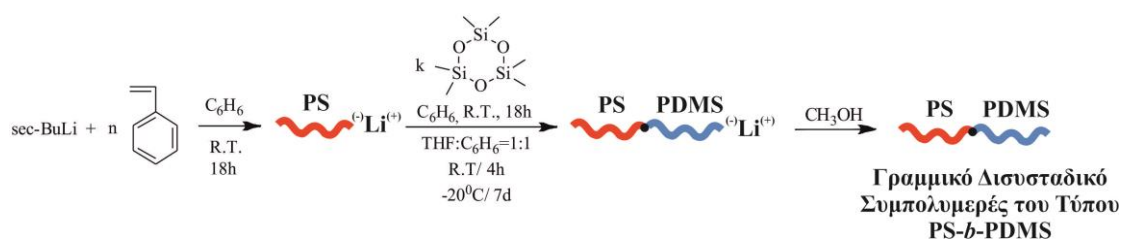
Σχήμα 7.12: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS.

7.5 Σύνθεση Γραμμικού Δισυσταδικού Συμπολυμερούς του Τύπου PS-*b*-PDMS

Για την σύνθεση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS, μετά τον καθαρισμό της φιάλης πολυμερισμού, γίνεται προσθήκη του στυρενίου και του απαρχητή και αφήνεται να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός κατά τη διάρκεια της νύχτας. Γίνεται έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών του πρώτου κλάδου PS ώστε να συνεχιστεί ή όχι ο πολυμερισμός της D₃.

Γίνεται στη συνέχεια η προσθήκη της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D₃) και ακολουθεί ο πολυμερισμός της όπως έχει ήδη αναφερθεί αναλυτικά στις ενότητες 7.1 έως και 7.4. Τέλος τερματίζεται με μεθανόλη [ή (CH₃)₃SiCl] και καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης, απ' όπου λαμβάνεται και στεγνώνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.

Στο Σχήμα 7.13 απεικονίζεται η αντίδραση σύνθεσης του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS.



Σχήμα 7.13: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS.

Το συγκεκριμένο δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-*b*-PDMS) συντέθηκε ώστε να γίνει σύγκρισή του με τα τρισυσταδικά τριπολυμερή και να εξαχθούν ακριβέστερα συμπεράσματα, κατά την προσθήκη της συστάδας PB μικροδομής είτε -1,4 είτε -1,2.

Στα επόμενα κεφάλαια 8-10 ακολουθεί ο χαρακτηρισμός (μοριακός, θερμικός, μορφολογικός) των παραπάνω συντεθειμένων δειγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

8.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε με χρωματογράφο αποκλεισμού μεγεθών PL-50 της εταιρίας Polymer Labs, εξοπλισμένο με ισοκρατική αντλία τύπου Spectra System P1000, φούρνο στηλών (Lab Alliance) θερμαινόμενο στους 35⁰C, προστήλη του τύπου PLgel 5μm Guard, 50 x 7.5mm, τρεις στήλες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm Mixed-C, 300 x 7.5mm με πορώδες πληρωτικό υλικό δικτυομένο πολυστυρένιο και μέγεθος πόρων 10²-10⁶ Å, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI, ShodexRI-101) και διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα γραμμικού ομοπολυμερούς πολυστυρενίου (\bar{M}_p : 1,390-1,214,000g/mol). Εξαιτίας της χρήσης των συγκεκριμένων προτύπων, με ακρίβεια υπολογίζονται τα μέσα μοριακά βάρη (\bar{M}_n , \bar{M}_w) και κατανομές μοριακών βαρών (Đ) μόνο για τα γραμμικά ομοπολυμερή PS, δηλαδή της ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τα πρότυπα της βαθμονόμησης, ενώ για τις άλλες δύο συστάδες, καθώς έχουν διαφορετικούς υδροδυναμικούς όγκους από αυτόν του PS πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι συντελεστές διαίρεσης που αναφέρονται στον Πίνακα 8.1 για να είναι τα αποτελέσματα συγκρίσιμα. Οι συντελεστές αυτοί προκύπτουν από την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης⁸⁷ και πιστοποιούνται με προσδιορισμό του \bar{M}_n με οσμωμετρία μεμβράνης ή/και τάσης ατμών αφού βασίζεται ως τεχνική σε μέθοδο υπολογισμού του αριθμού των μακρομορίων.

Πίνακας 8.1: Συντελεστές διαίρεσης συστάδων με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο από το πρότυπο πολυστυρένιο.

Πολυμερές προς εξέταση	Συντελεστής διαίρεσης για βαθμονόμηση με πρότυπα PS
PB _{1,2}	1.55
PB _{1,4}	1.86
PDMS	1.30

Η χρήση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών των πρόδρομων ομοπολυμερών των ενδιάμεσων δισυσταδικών συμπολυμερών και των τελικών επιθυμητών τρισυσταδικών τριπολυμερών, αλλά και την μελέτη της ορθής πορείας των αντιδράσεων, κατά τα

διάφορα συνθετικά στάδια. Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα (Σχήματα 8.1-8.14) όλων των τρισυσταδικών τριπολυμερών, των ενδιάμεσων δισυσταδικών συμπολυμερών και των πρόδρομων ομοπολυμερών.

Στο Σχήμα 8.15 παρατίθενται τα δύο χρωματογραφήματα για το δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS και του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS αντίστοιχα.

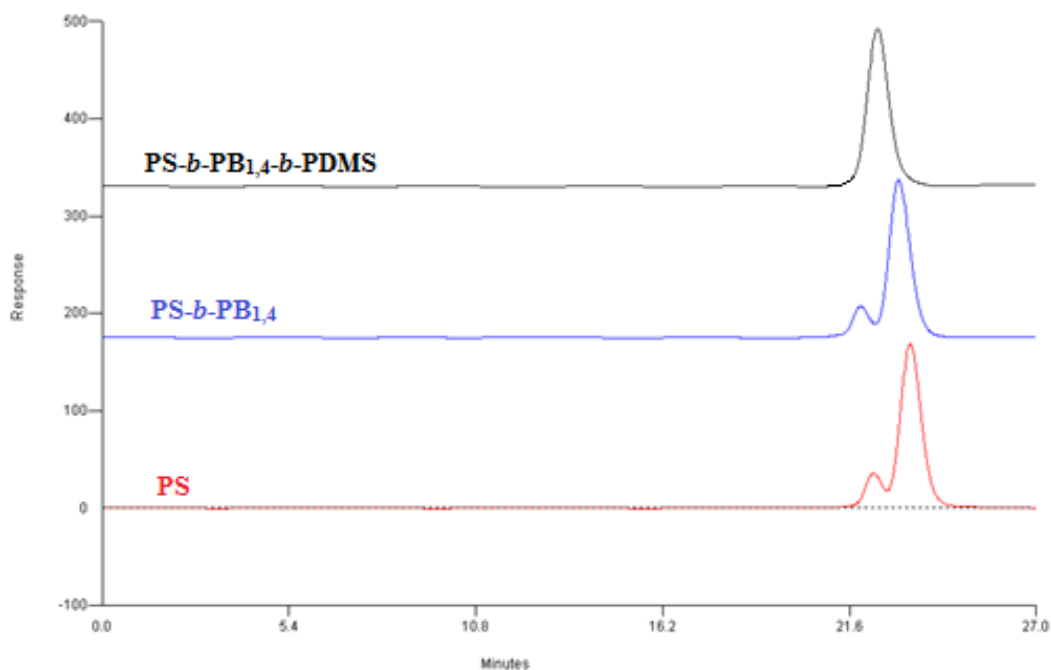
Όλα τα χρωματογραφήματα εμφανίζουν τα πρόδρομα ομοπολυμερή, τα ενδιάμεσα συμπολυμερή και τα τελικά τριπολυμερή για λόγους σύγκρισης. Είναι γραφήματα της μεταβολής του δείκτη διάθλασης (response) συναρτήσει του χρόνου έκλουσης (min). Φαίνεται σε όλες τις περιπτώσεις ότι καθώς αυξάνεται ο αριθμός των συστάδων μειώνεται ο χρόνος έκλουσης της επιθυμητής κορυφής που υποδηλώνει την αύξηση του μοριακού βάρους και αποτελεί πρώτη ένδειξη της επιτυχούς συνθετικής πορείας.

Σε σχεδόν όλα τα χρωματογραφήματα από SEC φαίνεται ξεκάθαρα ότι το πρόδρομο ομοπολυμερές, το ενδιάμεσο συμπολυμερές και το επιθυμητό γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές εμφανίζουν μικρές κατανομές μοριακών βαρών.

Επίσης σε όλα σχεδόν τα χρωματογραφήματα για το πρόδρομο ομοπολυμερές (είτε PS είτε PB) και το ενδιάμεσο συμπολυμερές εκτός από την μία κορυφή που είναι επιθυμητή εμφανίζεται μία μικρή κορυφή στα αριστερά που αντιστοιχεί σε διμερές εξαιτίας μη ικανοποιητικού τερματισμού του εκάστοτε δειγματολήπτη με το μέσο τερματισμού. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ μικρότερο εξαιτίας του τερματισμού για το τελικό τριπολυμερές υπό υψηλό κενό και όχι σε κανονικές συνθήκες (όπως ισχύει για το πρόδρομο ομοπολυμερές και το ενδιάμεσο συμπολυμερές).

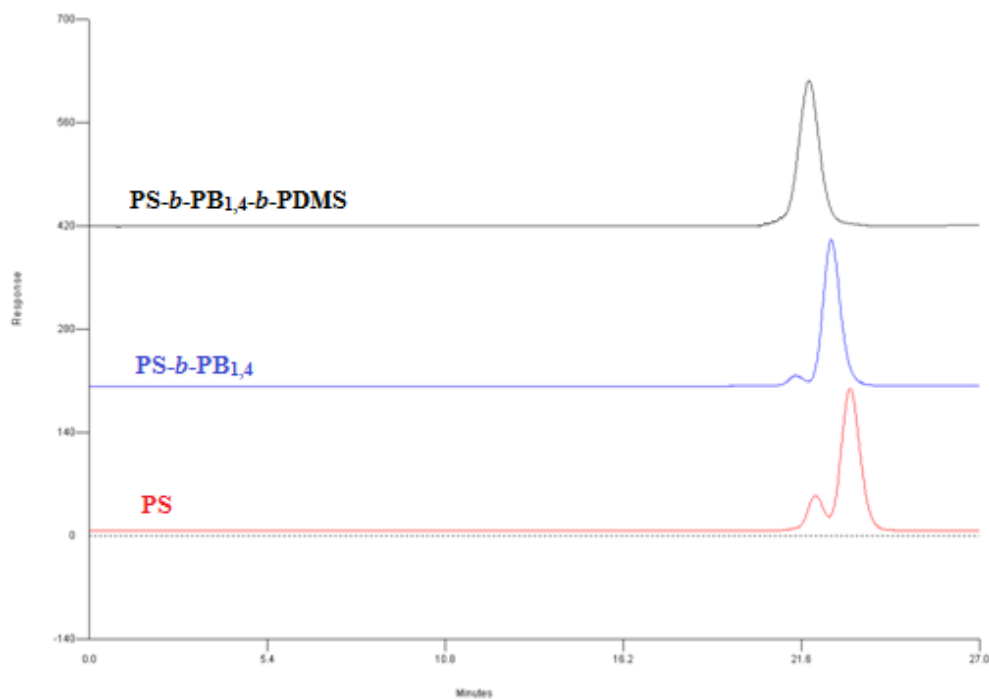
Χρωματογραφήματα SEC για δείγματα του τύπου: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS

○ Δείγμα 1



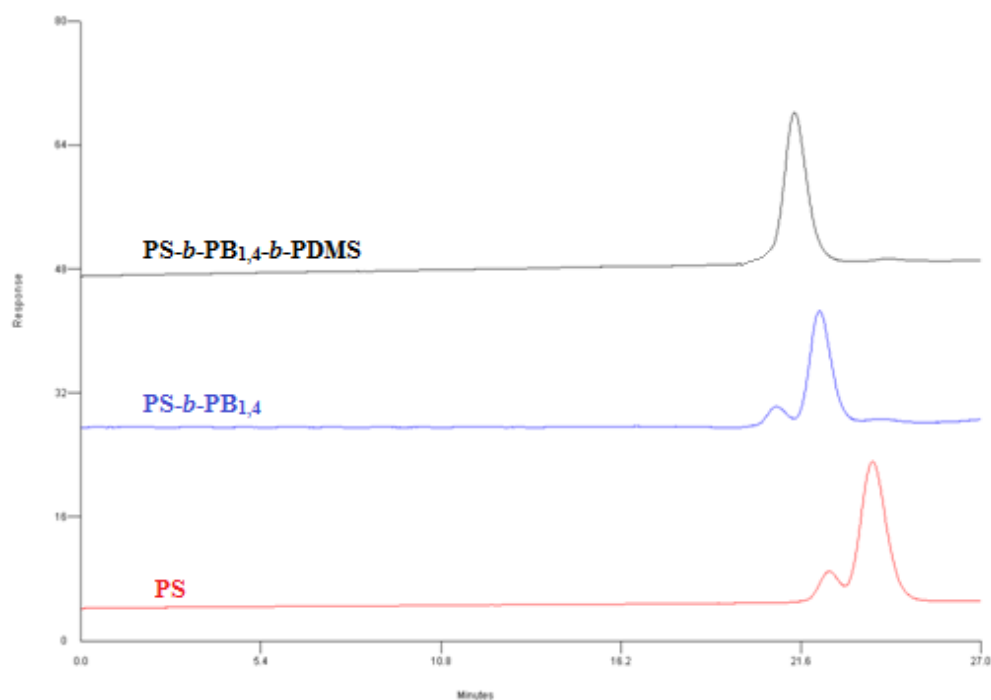
Σχήμα 8.1: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το ενδιάμεσο δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (μαύρο).

○ Δείγμα 2



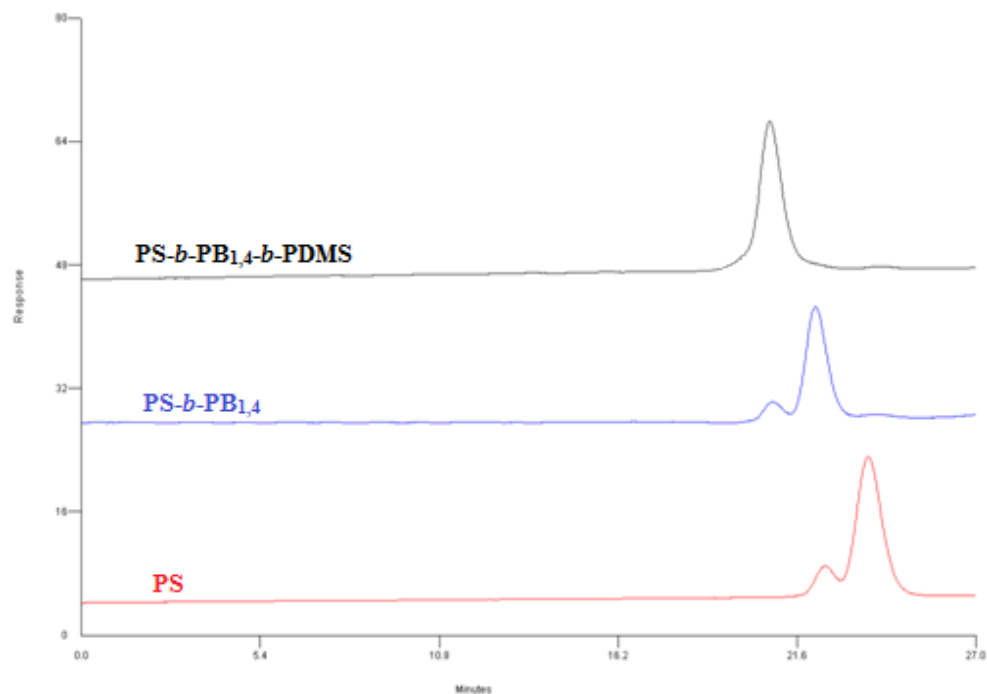
Σχήμα 8.2: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (μαύρο).

ο Δείγμα 3



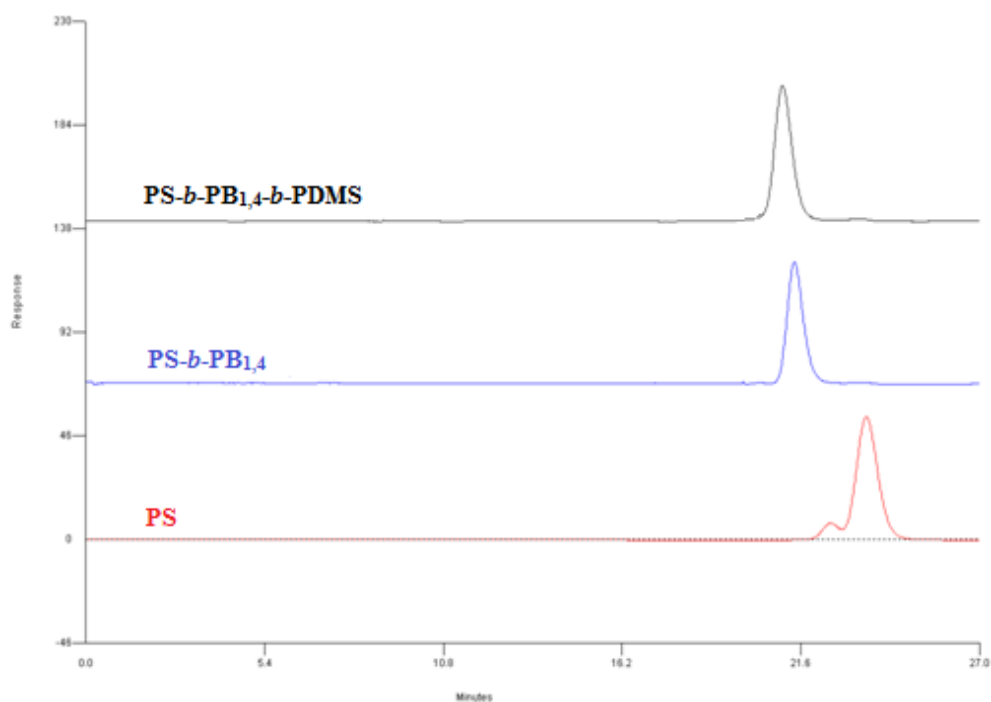
Σχήμα 8.3: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

ο Δείγμα 4



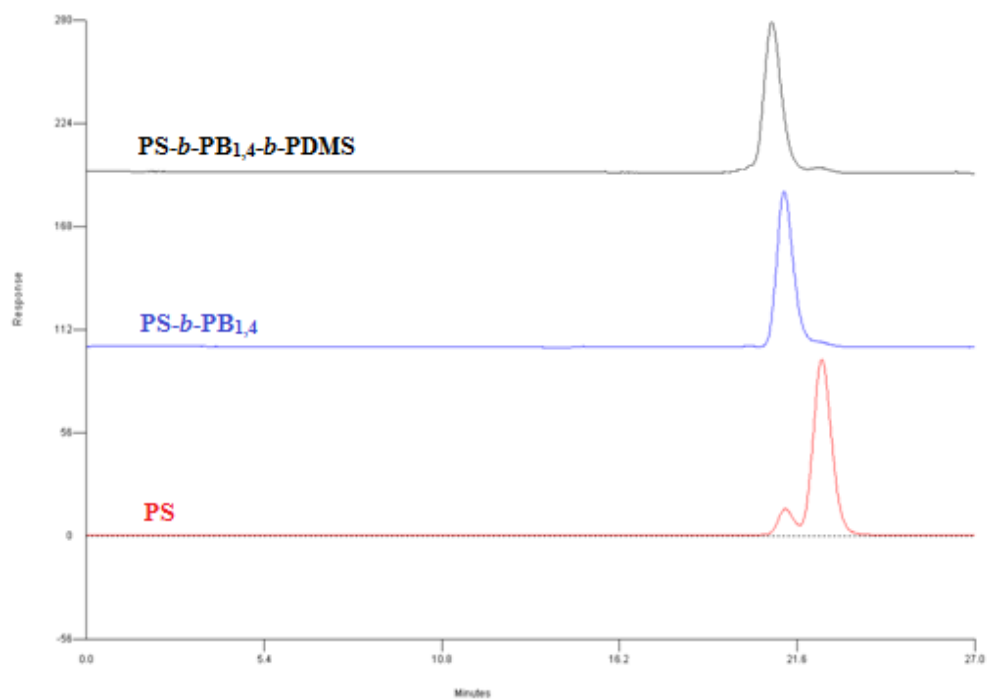
Σχήμα 8.4: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

ο Δείγμα 5



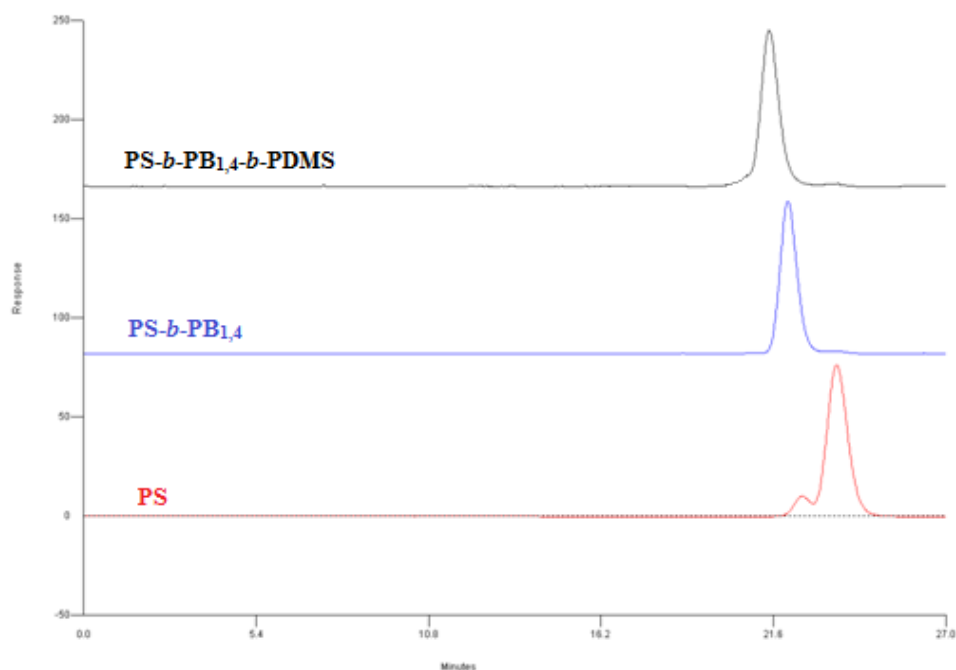
Σχήμα 8.5: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

ο Δείγμα 6



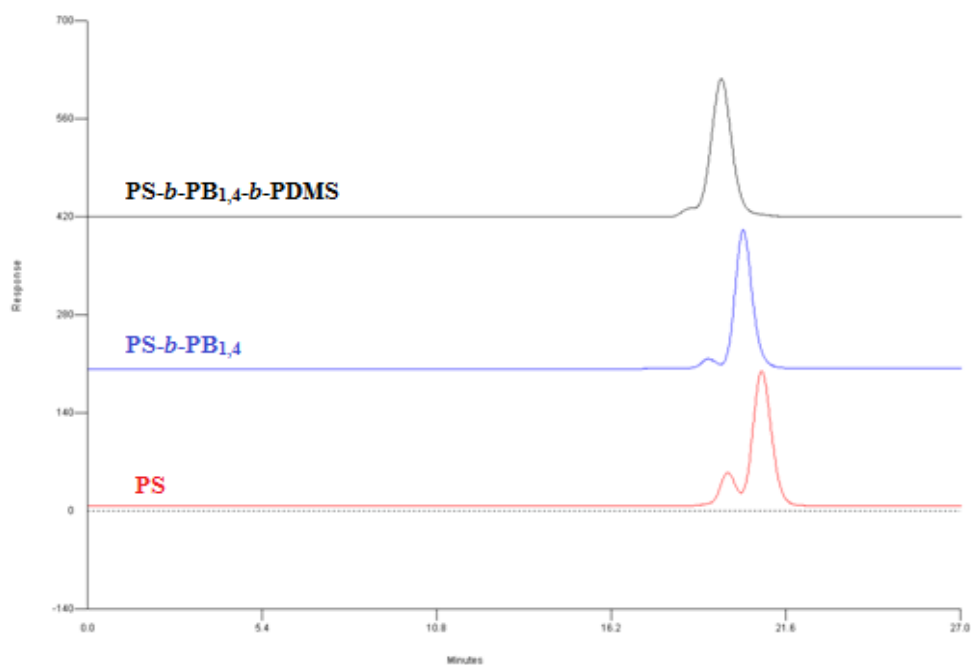
Σχήμα 8.6: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

ο Δείγμα 7



Σχήμα 8.7: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

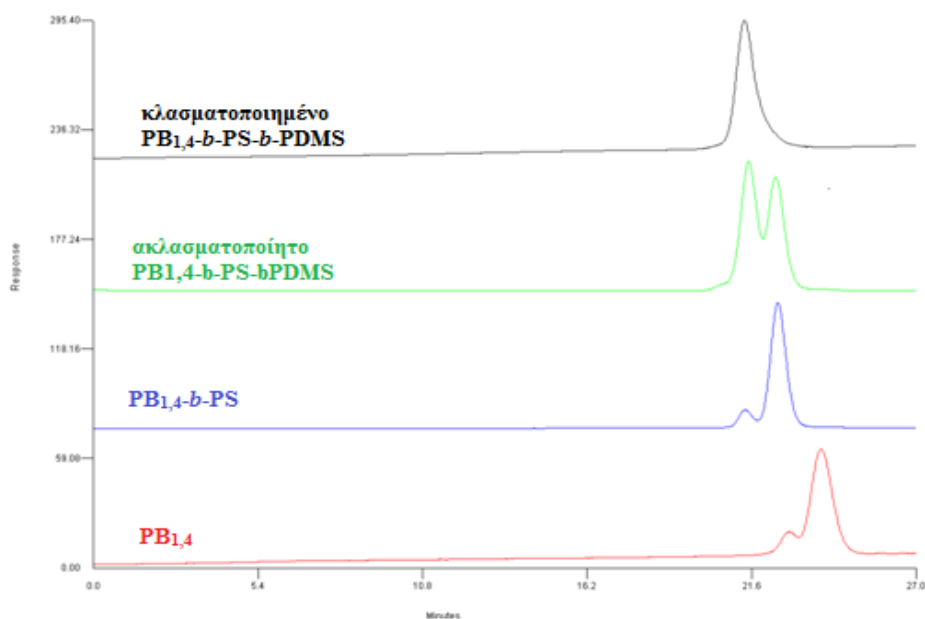
ο Δείγμα 8



Σχήμα 8.8: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του προδρόμου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,4} (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS (μαύρο).

Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα του τύπου: PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS

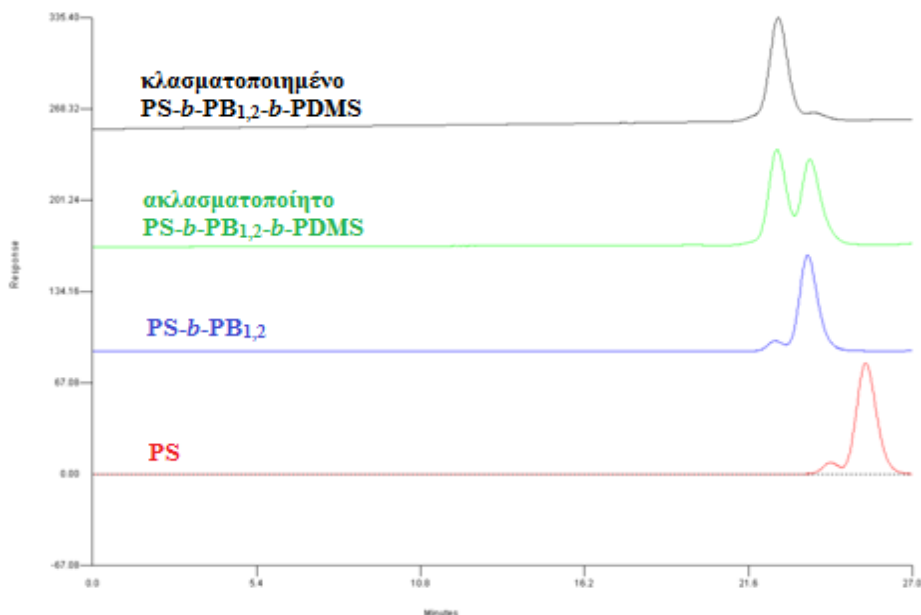
○ Δείγμα 9



Σχήμα 8.9: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς PB_{1,4} (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PB_{1,4}-b-PS (μπλε), το ακλασματοποίητο τρισυσταδικό τριπολυμερές PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS (πράσινο) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές μετά την κλασματοποίηση (μαύρο).

Χρωματογραφήματα SEC για το δείγμα του τύπου: PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS

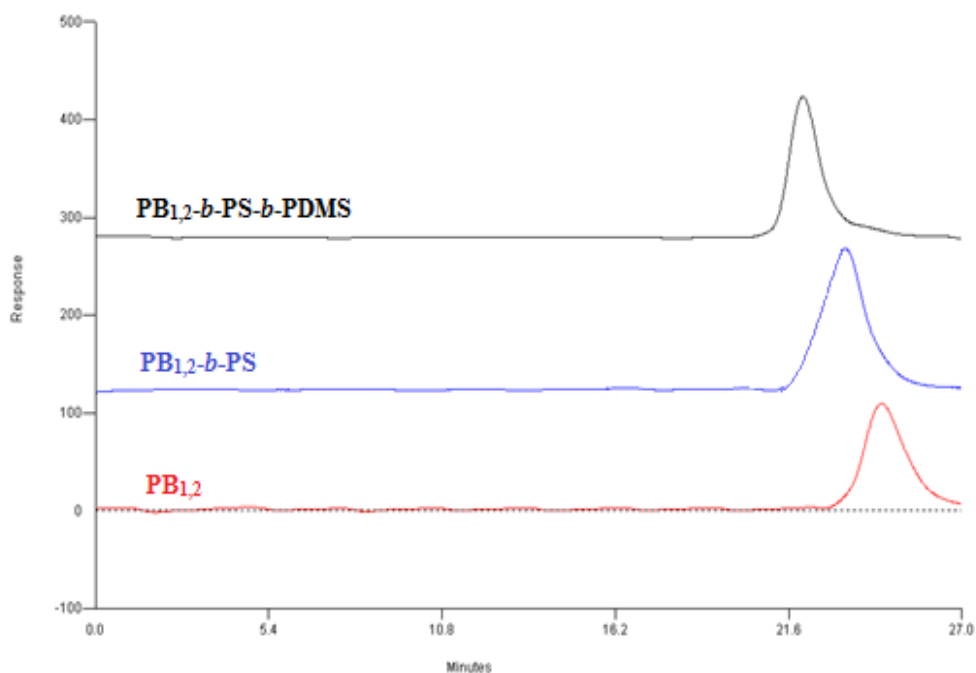
○ Δείγμα 10



Σχήμα 8.10: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PB_{1,2} (μπλε), το ακλασματοποίητο τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS (πράσινο) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές μετά την κλασματοποίηση (μαύρο).

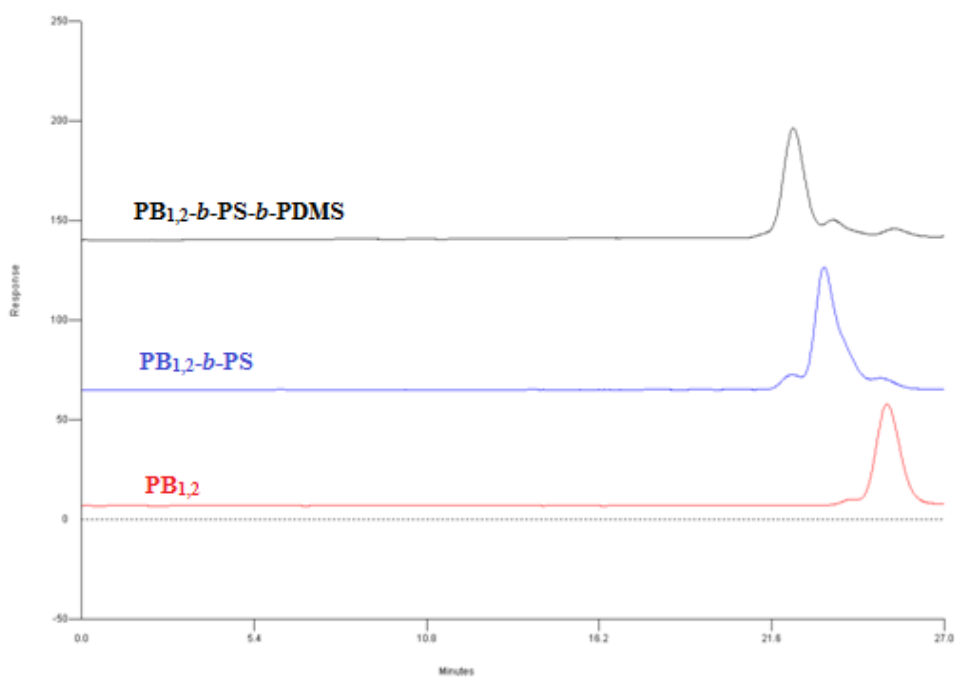
Χρωματογραφήματα SEC για δείγματα του τύπου: $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$

ο Δείγμα 11



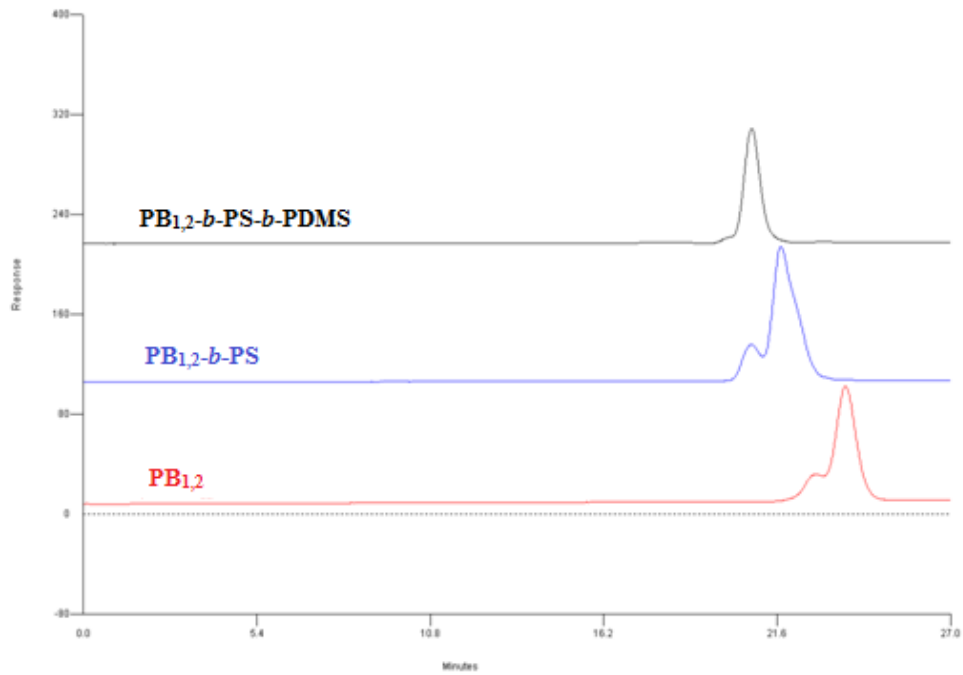
Σχήμα 8.11: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς $PB_{1,2}$ (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές $PB_{1,2}-b-PS$ (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ (μαύρο).

ο Δείγμα 12



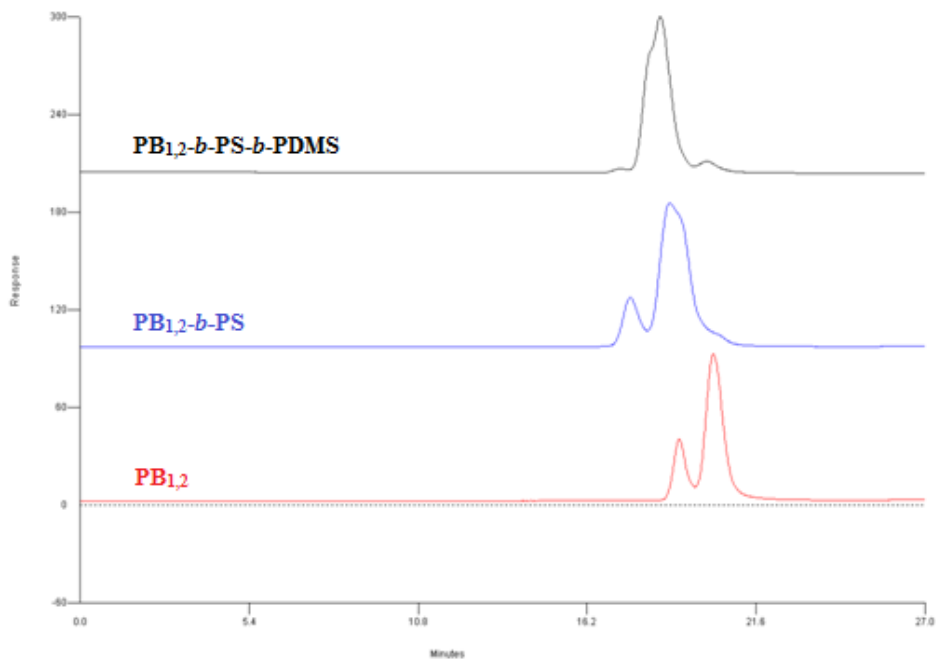
Σχήμα 8.12: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς $PB_{1,2}$ (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές $PB_{1,2}-b-PS$ (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ (μαύρο).

○ Δείγμα 13



Σχήμα 8.13: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς $PB_{1,2}$ (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές $PB_{1,2}$ -b-PS (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές $PB_{1,2}$ -b-PS-b-PDMS (μαύρο).

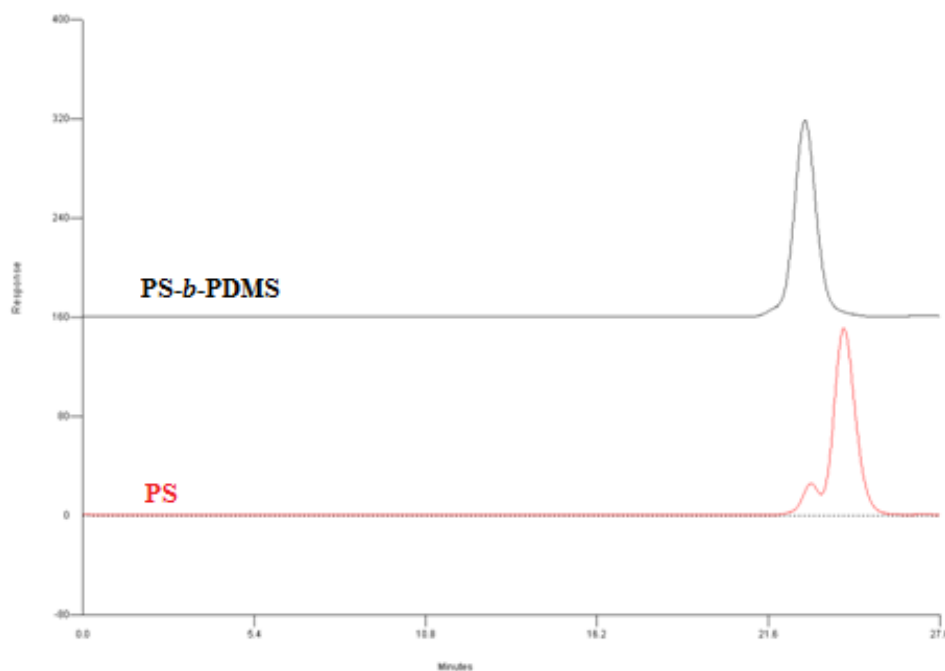
○ Δείγμα 14



Σχήμα 8.14: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς $PB_{1,2}$ (κόκκινο χρώμα), το δισυσταδικό συμπολυμερές $PB_{1,2}$ -b-PS (μπλε) και το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές $PB_{1,2}$ -b-PS-b-PDMS (μαύρο).

Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα του τύπου: PS-*b*-PDMS

ο Δείγμα 15



Σχήμα 8.15: Χρωματογραφήματα SEC όπου εμφανίζεται η συστάδα του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS (κόκκινο χρώμα) και το τελικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS (μαύρο).

Σε κάποια από τα παραπάνω δείγματα (δείγμα 9 και 10) παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, δεν αντέδρασε όλη η ποσότητα συμπολυμερούς με το τρίτο μονομερές (D₃), με αποτέλεσμα να υπάρχουν στα δείγματα μίγμα του επιθυμητού τριπολυμερούς και του ενδιάμεσου συμπολυμερούς. Για τον διαχωρισμό αυτών των μακρομορίων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κλασματοποίησης μάζας μερικής καταβύθισης.

Με την μέθοδο κλασματοποίησης μάζας μερικής καταβύθισης το μίγμα διαλύεται σε ένα καλό διαλύτη ώστε να προκύψει αραιό διάλυμα χαμηλής συγκέντρωσης. Η προσθήκη του μη διαλύτη υπό ανάδευση οδηγεί στον διαχωρισμό των δύο φάσεων. Στην κάτω φάση θα βρίσκεται, με αυξημένο ιξώδες, το πολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους ενώ στην πάνω φάση με αρκετά χαμηλή συγκέντρωση θα βρίσκονται τα μακρομόρια μικρότερων μοριακών βαρών. Με αυτή την τεχνική τα μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, διαχωρίζονται με τη χρήση συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη σε θερμοκρασία υψηλότερη του περιβάλλοντος ($\approx 40-50^{\circ}\text{C}$). Το πολυμερές διαλύθηκε σε διαλύτη 1,4-διοξάνη προς σχηματισμό διαλύματος κατά προσέγγιση 1% w/v. Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραμέτρους διαλυτότητας, δ , σε

$\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ για PS, PB_{1,4}, PB_{1,2} και PDMS (9.1, 8.4, 8.1 και $7.3\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ αντίστοιχα) προκύπτει ότι η 1,4-διοξάνη ($10\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) είναι ικανοποιητικός διαλύτης για το PS και PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}) και όχι καλός διαλύτης για το PDMS. Έπειτα καθώς το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση, προστίθεται ποσότητα μεθανόλης ($\delta=17.7\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$), μέχρι το διάλυμα να αρχίσει να θολώνει. Στη συνέχεια η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται μέχρι το διάλυμα να ξαναγίνει διαυγές, όπου και τοποθετείται σε κωνική χοάνη διαχωρισμού περίπου ίδιας θερμοκρασίας με το διάλυμα. Έπειτα, το σύστημα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το διάλυμα διαχωρίστηκε σε δύο φάσεις ύστερα από μερικές ώρες, ανάλογα με το μοριακό βάρος και τη σύσταση των μακρομορίων.

Επιπλέον παρατηρείται ότι το δείγμα 11 εμφανίζει αυξημένη κατανομή μέσω των μοριακών βαρών (\mathbb{D}), σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα όπου η κατανομή μοριακών βαρών κυμαίνεται μεταξύ 1.03 έως 1.05. Αυτή η αυξημένη διασπορά πιθανόν να οφείλεται σε πιο αργή έναρξη του πολυμερισμού (σε σχέση με τα άλλα δείγματα), κατά την προσθήκη του απαραίτητου στο πρώτο μονομερές. Παρόλα αυτά η κατανομή μοριακών βαρών τόσο στο τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές, όσο και στα ενδιάμεσα προϊόντα (PB_{1,2} και PB_{1,2}-b-PS) είναι μικρότερη του 1.1, οπότε και το δείγμα 11 μπορεί να θεωρηθεί ότι ανήκει στην κατηγορία των πρότυπων πολυμερών (πολυμερών δηλαδή με ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος όπως επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα μέσω των μεθόδων SEC, MO/VPO και ¹H-NMR).

Τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό που προέκυψαν από τη SEC, επιβεβαιώθηκαν και με οσμωμετρία μεμβράνης (MO) ή τάσης ατμών (VPO).

Είναι πολύ σημαντικό να είναι γνωστά τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) για κάθε συστάδα με την καλύτερη δυνατή ακρίβεια ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός και της σύστασης και η αντίστοιχη επιβεβαίωση με την φασματοσκοπία ¹H-NMR που αναλύεται παρακάτω και δίνονται τα σχετικά φάσματα για όλα τα δείγματα. Με συνδυασμό από SEC και MO/VPO προέκυψαν τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) κάθε συστάδας και των τελικών τρισυσταδικών τριπολυμερών που παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 8.2. Η κατανομή μοριακών βαρών (\mathbb{D}) δίνεται απευθείας από τα αποτελέσματα SEC.

Πίνακας 8.2: Μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) και κατανομές μοριακών βαρών (\mathfrak{D}) για τα τελικά τρισταδικά τριπολυμερή όπως προέκυψαν από τον μοριακό χαρακτηρισμό με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και οσμωμετρία (μεμβράνης ή τάσης ατμών, MO και VPO αντίστοιχα).

Δείγμα	A-b-B-b-C	\bar{M}_n^A (g/mol)	\bar{M}_n^B (g/mol)	\bar{M}_n^C (g/mol)	\bar{M}_n^{tot} (g/mol)	\mathfrak{D}^{SEC}
1	PS-b-PB _{1,4} -b-PDMS	5,200*	1,300*	4,500*	11,000*	1.04
2		6,300*	1,700*	5,100*	13,100*	1.04
3		5,200*	5,000*	7,000*	17,200@	1.03
4		5,200*	5,000*	14,000*	24,200@	1.03
5		6,000*	9,500*	5,000*	20,500@	1.03
6		11,000*	7,000*	6,000*	24,000@	1.03
7		5,300*	5,300*	5,600*	16,200@	1.03
8		49,900@	19,700@	19,900@	89,500@	1.05
9	PB _{1,4} -b-PS-b-PDMS	1,900*	6,100*	6,000*	14,000*	1,04
10	PS-b-PB _{1,2} -b-PDMS	4,000*	1,500*	4,700*	10,200*	1,04
11	PB _{1,2} -b-PS-b-PDMS	1,400*	3,400*	4,100*	8,900*	1.09
12		2,900*	11,400*	15,200*	29,500@	1.02
13		2,500*	8,400*	13,000*	23,900@	1.05
14		31,000@	67,000@	38,000@	136,000@	1.05
15	PS-b-PDMS	4,000*	4,200*	---	8,200*	1,04

* Αποτελέσματα από VPO στους 50°C σε τολουόλιο.

@ Αποτελέσματα από MO στους 35°C σε τολουόλιο.

8.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, ¹H-NMR)

Η επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων (εκτός από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και την οσμωμετρία μεμβράνης ή τάσης ατμών) καθώς και ο υπολογισμός της σύστασής τους πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR). Τα δείγματα διαλύθηκαν σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃) μέχρι να ληφθεί συγκέντρωση κατά προσέγγιση 10mg/ml και μετρήθηκαν σε φασματογράφο Bruker AV-400.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού αποτελεί φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες των πυρήνων.

Όταν πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων, που διαθέτουν spin (όπως ^1H , ^{13}C , ^{19}F), εισέλθουν σε ένα ισχυρό και ομογενές μαγνητικό πεδίο οι πυρήνες συντονίζονται σε χαρακτηριστική συχνότητα στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (40-950MHz) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Ελαφρές μεταβολές σε αυτή τη συχνότητα συντονισμού δίνουν λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή στην οποία βρίσκεται το άτομο.⁸⁸

Στα παρακάτω φάσματα (Σχήμα 8.16-8.24) που αφορούν τα δείγματα με PB υψηλής μικροδομής -1,4, εμφανίζονται οι χημικές μετατοπίσεις στα 0.10-0.20ppm που οφείλονται στα έξι αλειφατικά πρωτόνια των μεθυλικών ομάδων των δομικών μονάδων του PDMS. Στα 5.30-5.50ppm αντιστοιχούν τα δύο ολεφινικά πρωτόνια εκατέρωθεν του διπλού δεσμού των δομικών μονάδων του PB για τη μικροδομή -1,4 (διπλός δεσμός μεταξύ C_2 και C_3), ενώ στα 5.50-5.70ppm εμφανίζεται το ένα ολεφινικό πρωτόνιο του άνθρακα (C_3) των δομικών μονάδων του PB για τη μικροδομή -1,2 και στα 4.90-5.00ppm τα δύο ολεφινικά πρωτόνια του άνθρακα του διπλού δεσμού των δομικών μονάδων του PB για τη μικροδομή -1,2 (C_4), όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.3. Με βάση τα παραπάνω για τη συστάδα τύπου $\text{PB}_{1,4}$ προκύπτει ποσοστό 90-92% μικροδομής 1,4 και 8-10% μικροδομή 1,2. Το ποσοστό της μικροδομής 1,2 στα δείγματα αυτά με συστάδα $\text{PB}_{1,4}$ είτε ως πρώτη είτε ως δεύτερη ($\text{PB}_{1,4}$ -b-PS-b-PDMS και PS-b- $\text{PB}_{1,4}$ -b-PDMS αντίστοιχα) υπολογίστηκε και παρατίθεται στον Πίνακα 8.4.

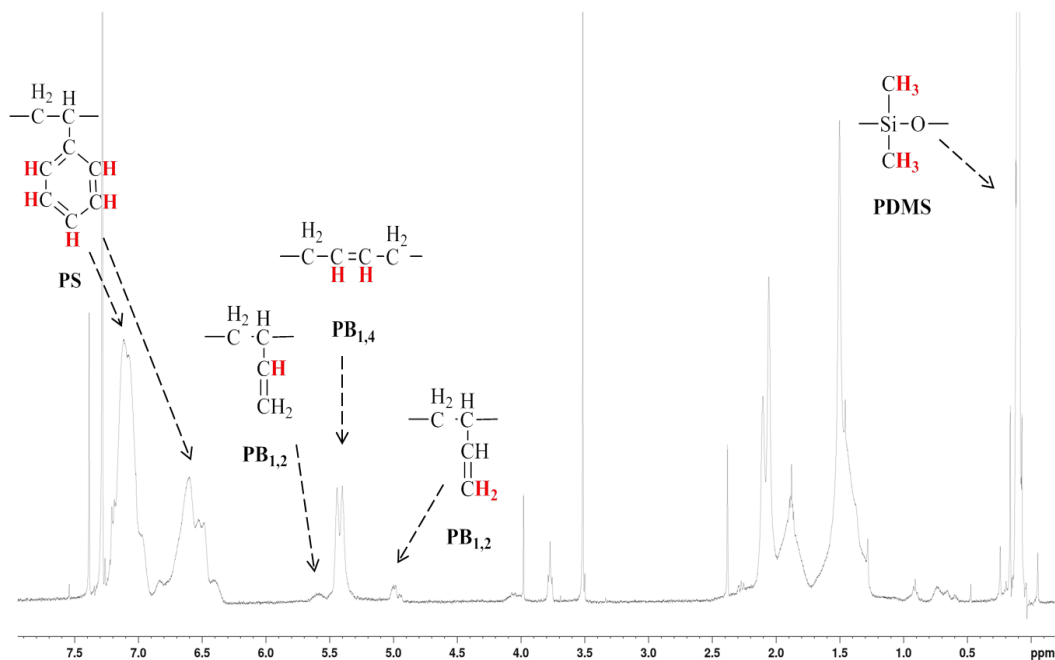
Πίνακας 8.3: Θεωρητικά αναμενόμενες τιμές χημικών μετατοπίσεων των χαρακτηριστικών πρωτονίων των δομικών μονάδων της κάθε συστάδας.

Πολυμερική Αλυσίδα	Γεωμετρική Ισομέρεια	Τύπος και Αριθμός Πρωτονίων	Χημική Μετατόπιση (ppm)
PS		Αρωματικά (5)	6.30-7.30
PDMS		Αλειφατικά (6)	0.10-0.20
PB	1,4	Ολεφινικά (2)	5.30-5.50
	1,2	Ολεφινικά (1) Ολεφινικά (2)	5.50-5.70 4.90-5.00

Στα 6.30 με 7.30ppm εμφανίζονται τα 5 αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου. Τέλος, η χημική μετατόπιση που εμφανίζεται στα 7.30-7.40ppm αντιστοιχεί στον διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε, το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Η διαφορά στην ένταση των κορυφών (άξονας ψ) στα

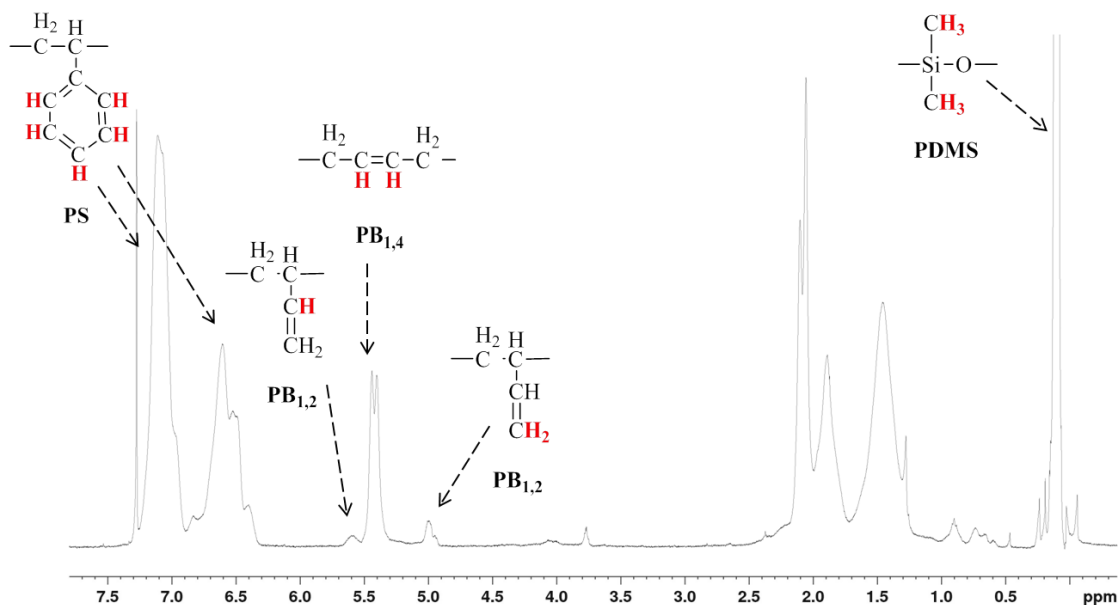
φάσματα οφείλονται στην συγκέντρωση των διαλυμάτων κατά τη μέτρησή τους, αλλά και στην διαφορετική σύσταση των δειγμάτων.

ο Δείγμα 1: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



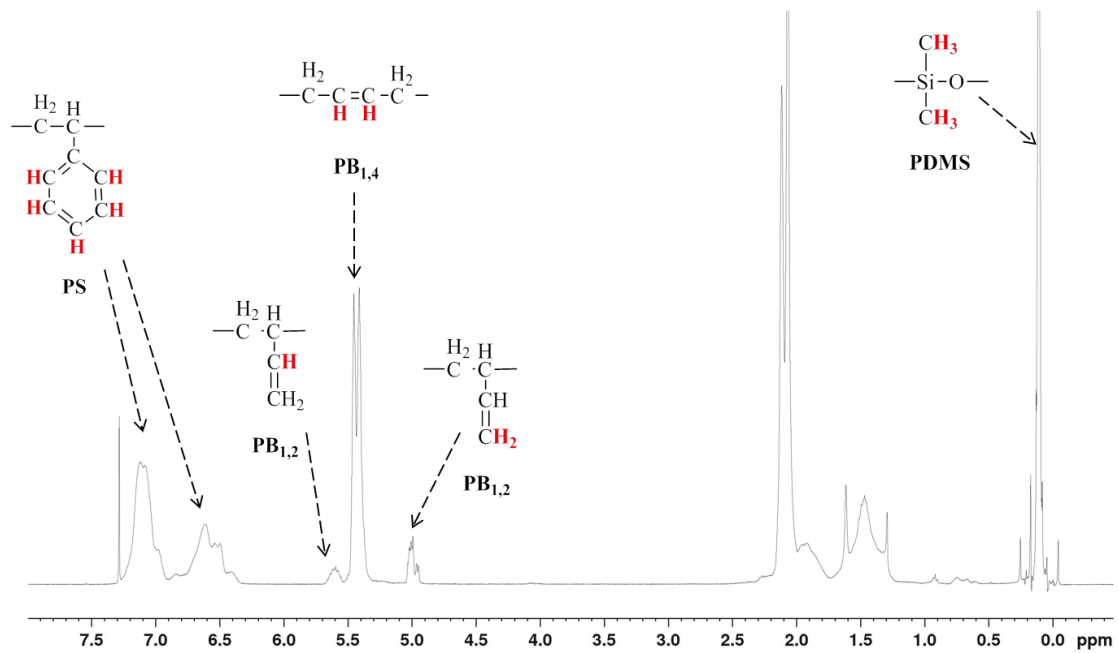
Σχήμα 8.16: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 1), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 2: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



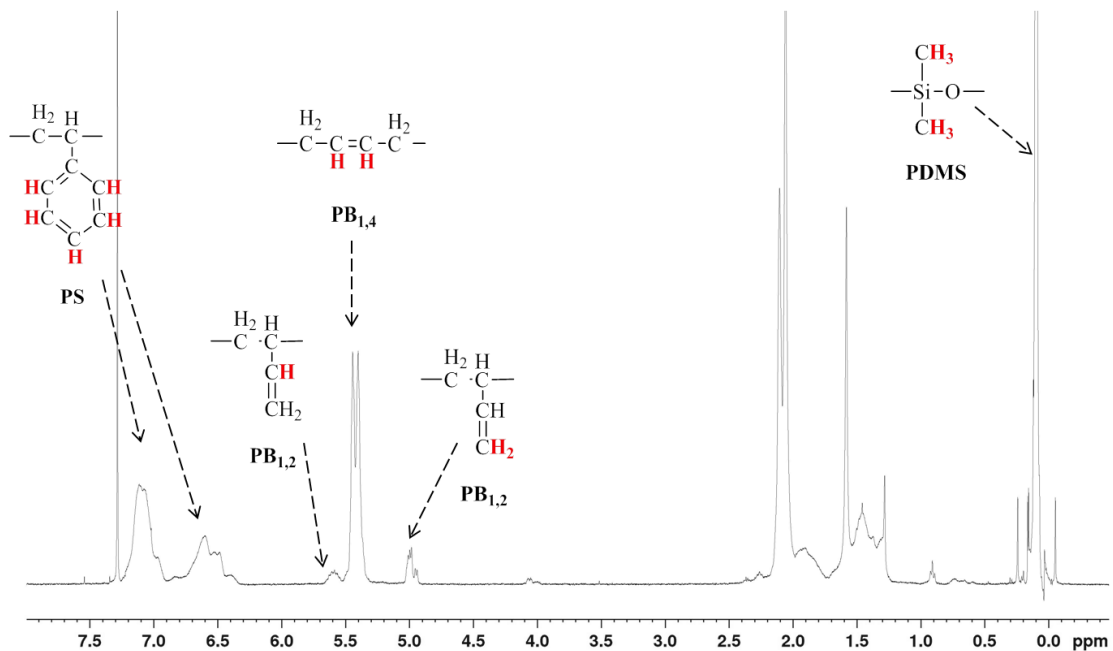
Σχήμα 8.17: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 2), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 3: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



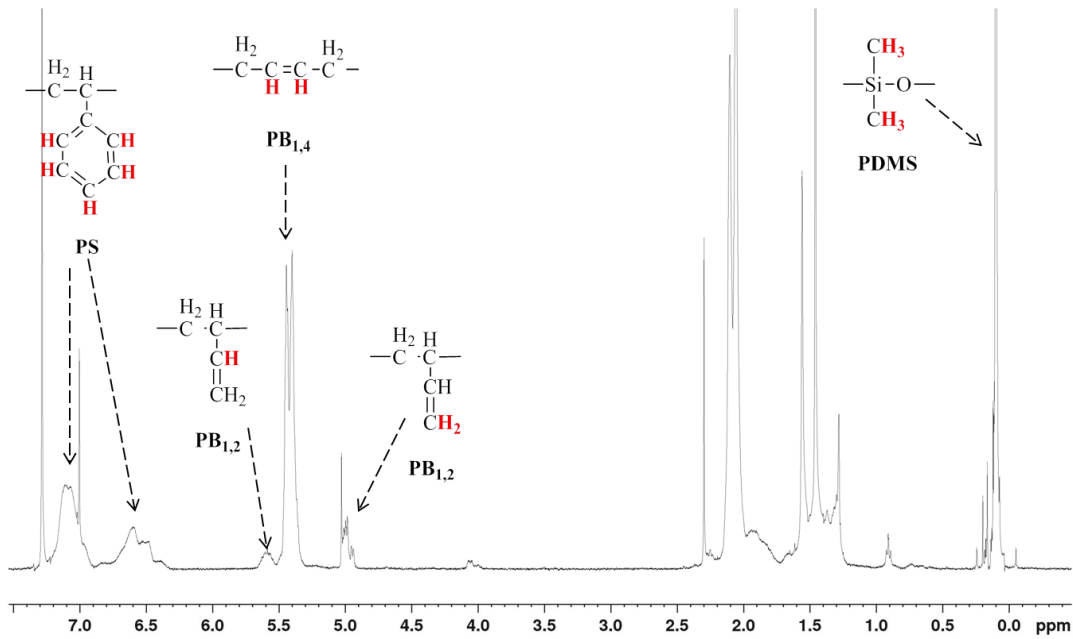
Σχήμα 8.18: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 3), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 4: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



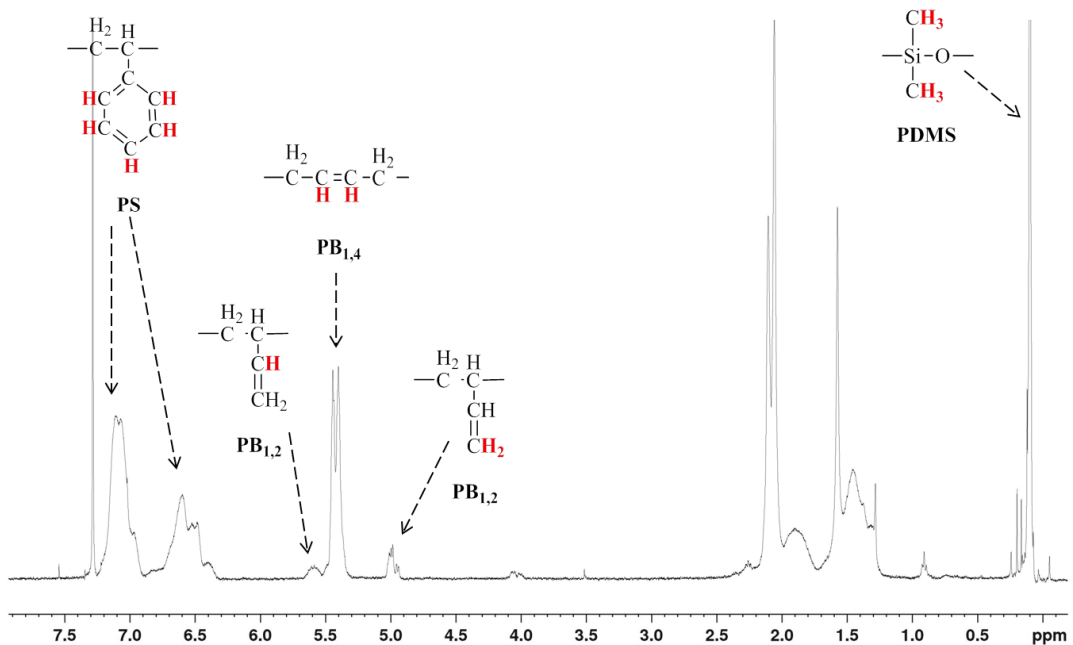
Σχήμα 8.19: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 4), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 5: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



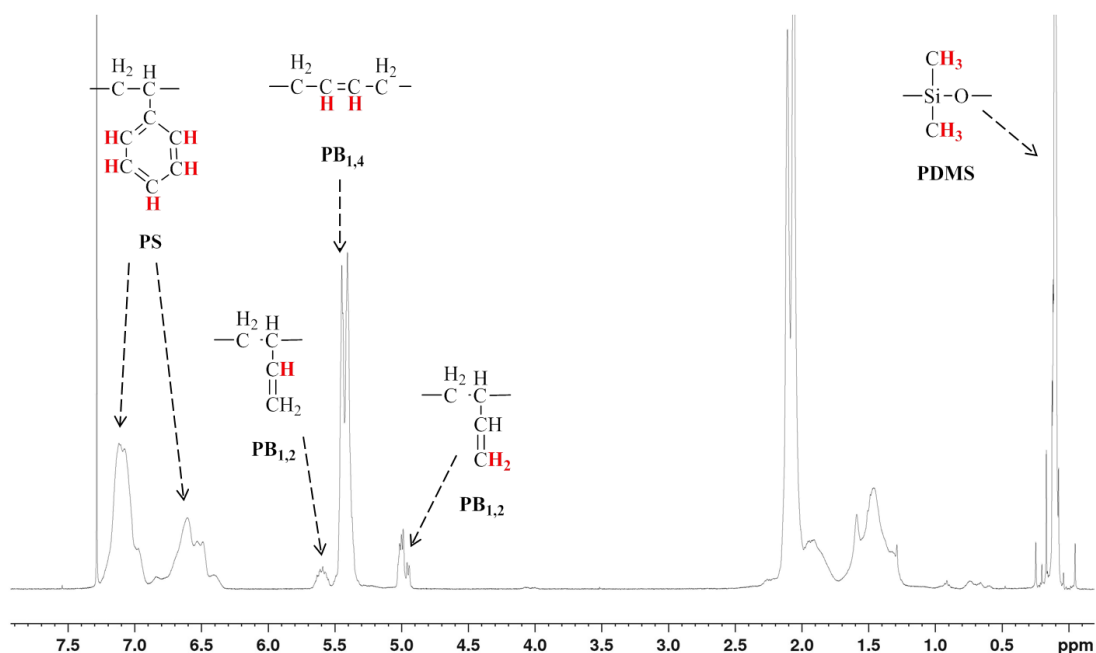
Σχήμα 8.20: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 5), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 6: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



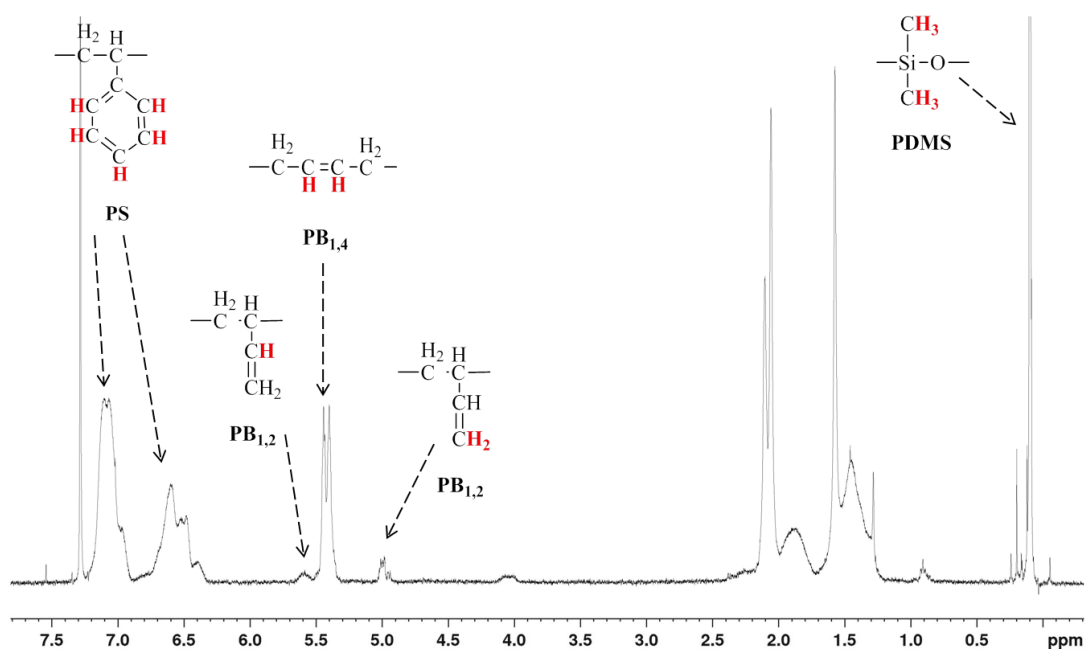
Σχήμα 8.21: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 6), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

○ Δείγμα 7: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



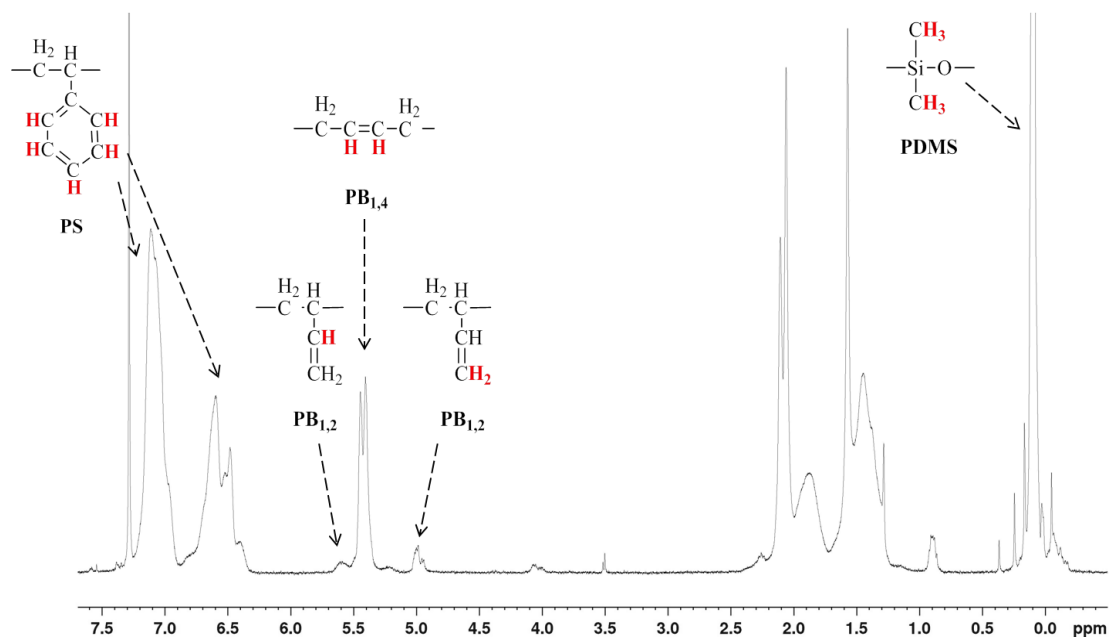
Σχήμα 8.22: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 7), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

○ Δείγμα 8: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS



Σχήμα 8.23: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (Δείγμα 8), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 9: PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS



Σχήμα 8.24: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS (Δείγμα 9), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

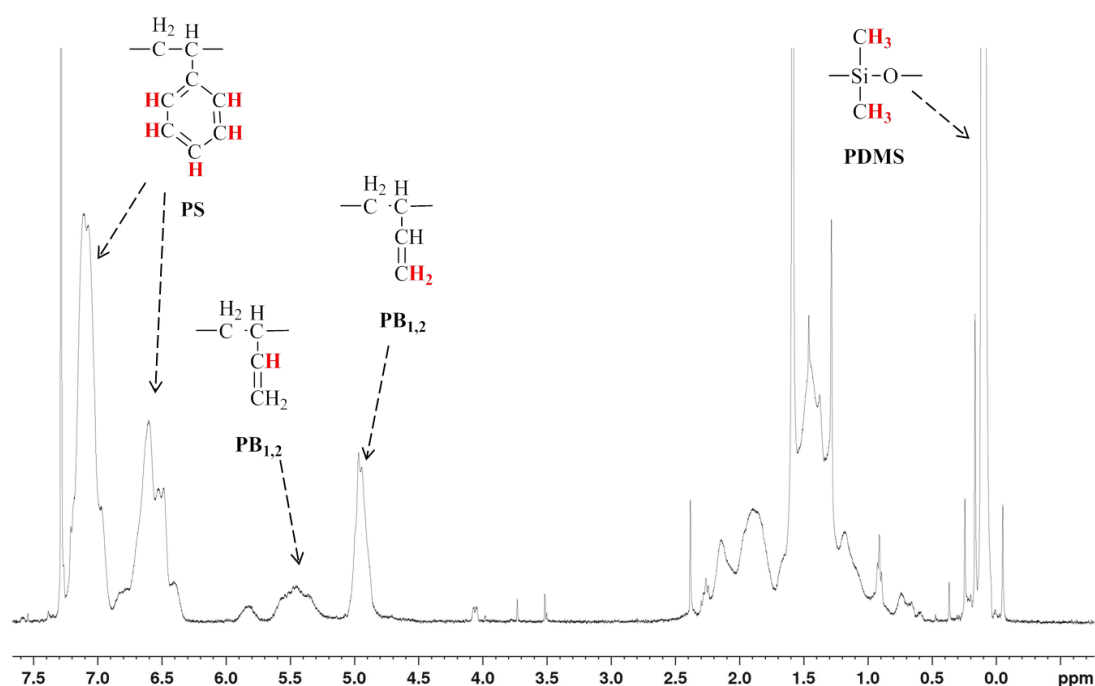
Με βάση τα φάσματα ¹H-NMR των Σχημάτων 8.16-8.24 στον Πίνακα 8.4 δίνονται οι συστάσεις για τις τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης καθώς και η μικροδομή -1,2 και -1,4 για τη συστάδα του PB για κάθε διαφορετικό δείγμα τρισυσταδικού τριπολυμερούς.

Πίνακας 8.4: Συστάσεις των τριών συστάδων των τρισυσταδικών τριπολυμερών με PB μικροδομής -1,4 και υπολογισμός του ποσοστού των μικροδομών (-1,4 και -1,2 για το PB).

Δείγμα	A-b-B-b-C	f _{PS}	f _{PB}	f _{PDMS}	PB _{1,4} (%)	PB _{1,2} (%)
1	PS-b-PB _{1,4} -b-PDMS	0.52	0.09	0.39	90	10
2		0.48	0.10	0.42	89	11
3		0.31	0.29	0.40	91	9
4		0.21	0.19	0.60	90	10
5		0.33	0.43	0.24	90	10
6		0.49	0.25	0.26	89	11
7		0.35	0.30	0.35	88	12
8		0.55	0.20	0.25	90	10
9	PB _{1,4} -b-PS-b-PDMS	0.42	0.11	0.47	93	7

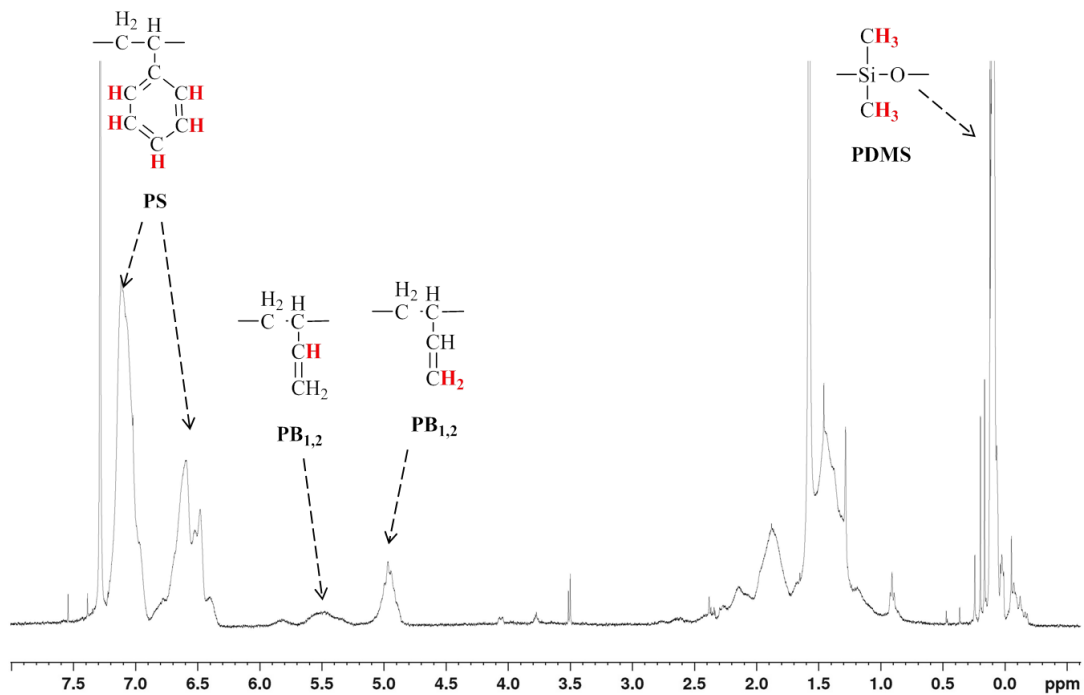
Στα παρακάτω φάσματα (Σχήμα 8.25-8.29) που αφορούν τα δείγματα με PB σχεδόν αποκλειστικά μικροδομής -1,2, εμφανίζονται οι ίδιες χημικές μετατοπίσεις για τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων του PS (6.30-7.30ppm) και του PDMS (0.10-0.20ppm) ενώ στα 5.50-5.70ppm εμφανίζεται το ένα ολεφινικό πρωτόνιο του C₃ της δομικής μονάδας του PB μικροδομής -1,2 και στα 4.90-5.00ppm τα δύο ολεφινικά πρωτόνια του C₄ του διπλού δεσμού των δομικών μονάδων του PB_{1,2}. Απουσιάζουν σχεδόν πλήρως οι χημικές μετατοπίσεις στα 5.30-5.50ppm που αντιστοιχούν στα δύο ολεφινικά πρωτόνια εκατέρωθεν του διπλού δεσμού των C₂ και C₃ των δομικών μονάδων του PB με μικροδομή -1,4, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή σύνθεση των συστάδων PB με σχεδόν αποκλειστικά μικροδομή -1,2 (≈100% -1,2 μικροδομή).

ο Δείγμα 10: PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS



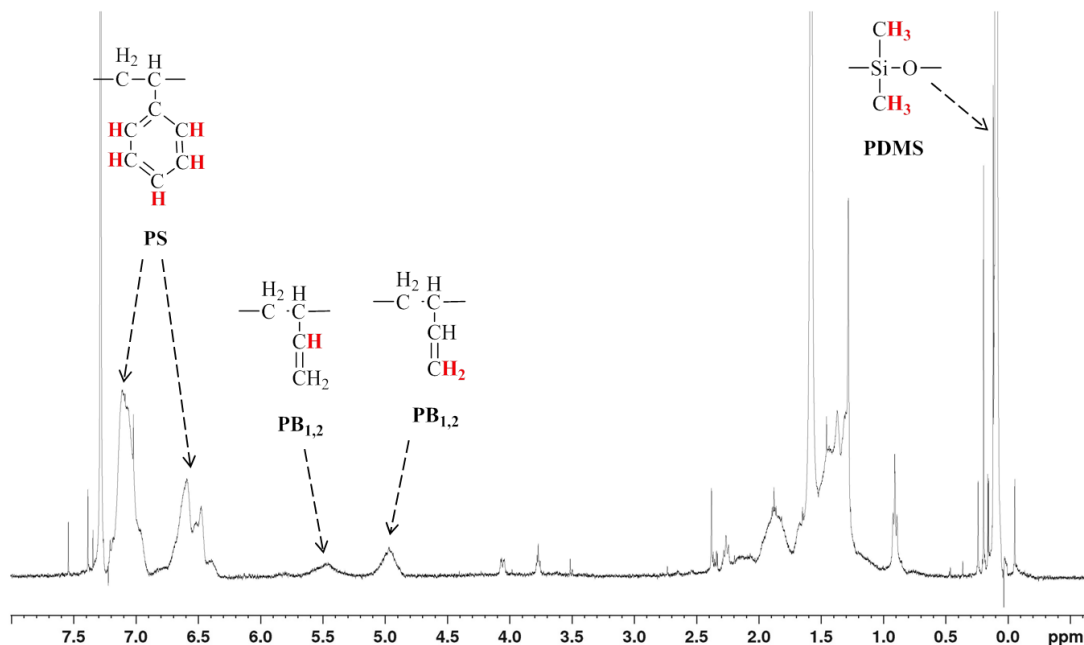
Σχήμα 8.25: Φάσμα ¹H-NMR του ενός δείγματος τρισυσταδικού τριπολυμερούς αλληλουχίας συστάδων του τύπου PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS (Δείγμα 10) με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 11: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS



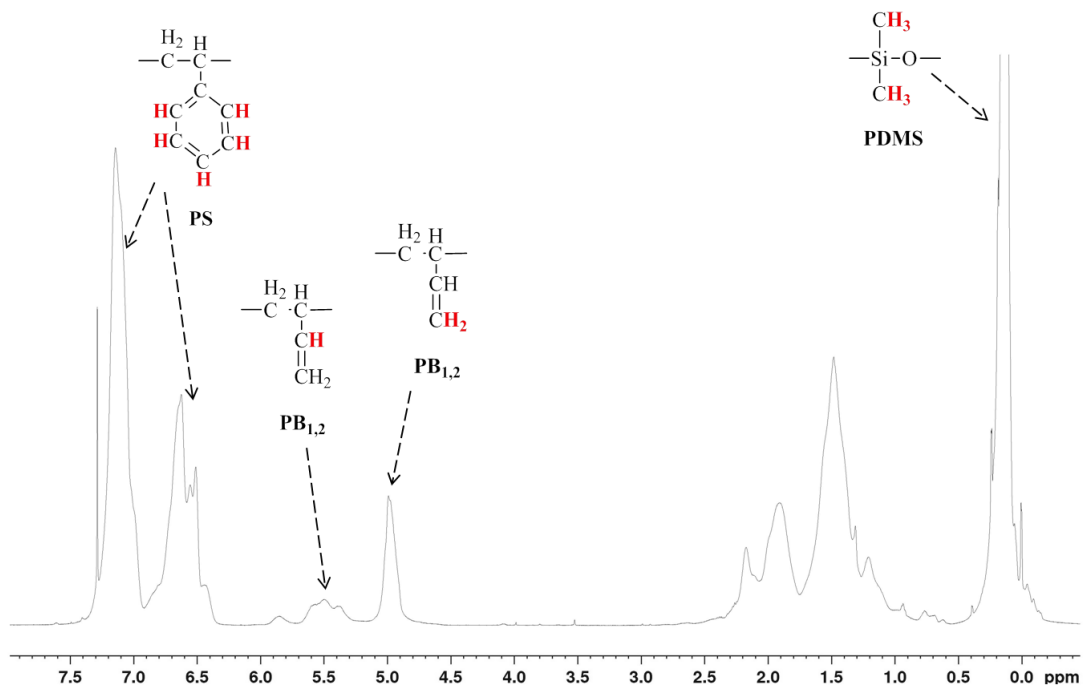
Σχήμα 8.26: Φάσμα ¹H-NMR τρισταδιακού τριπολυμερούς αλληλουχίας συστάδων του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS (Δείγμα 11) με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 12: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS



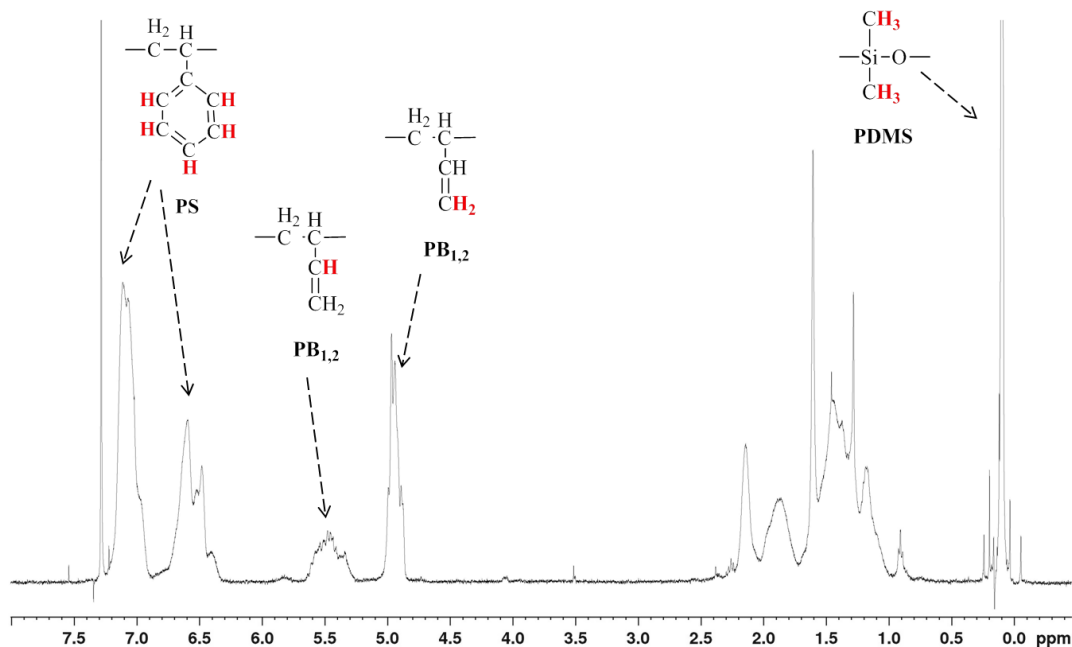
Σχήμα 8.27: Φάσμα ¹H-NMR τρισταδιακού τριπολυμερούς αλληλουχίας συστάδων του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS (Δείγμα 12) με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 13: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS



Σχήμα 8.28: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς αλληλουχίας συστάδων του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS (Δείγμα 13) με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

ο Δείγμα 14: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS



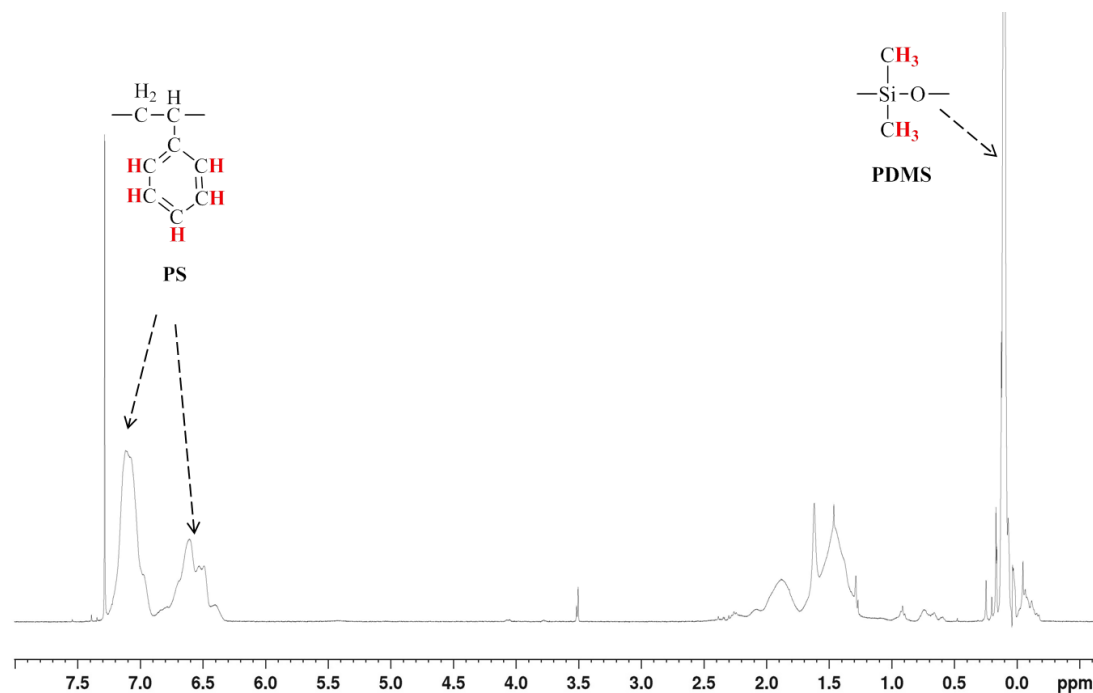
Σχήμα 8.29: Φάσμα ¹H-NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς αλληλουχίας συστάδων του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS (Δείγμα 14) με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των τριών συστάδων.

Από τα παραπάνω φάσματα, εκτός από εξακρίβωση της μικροδομής των συστάδων PB στα τριπολυμερή, υπολογίστηκε και το κλάσμα μάζας της κάθε συστάδας. Οι αναλογίες των συστάδων στο κάθε φάσμα, και τα ποσοστά των μικροδομών του PB, υπολογίστηκαν από την ολοκλήρωση της περιοχής των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων. Τα αποτελέσματα, σύστασης συγκρινόμενα και με εκείνα από SEC, παρατίθενται στον Πίνακα 8.5.

Παρατηρείται μικρή απόκλιση στα κλάσματα μάζας των συστάδων των τρισυσταδικών συμπολυμερών όπως προκύπτουν από φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και SEC, που είναι όμως αποδεκτό, εξαιτίας του διαφορετικού σφάλματος των δύο οργάνων, $\pm 3\%$ για το $^1\text{H-NMR}$ και $\pm 10\%$ για τη SEC αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα από SEC (\bar{M}_n) επιβεβαιώθηκαν και με MO/VPO (όπως προαναφέρθηκε) που το σφάλμα μέτρησης είναι αρκετά μικρότερο από την SEC κατά προσέγγιση $\pm 5\%$.

Στο Σχήμα 8.30 παρατίθεται το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα για το ένα δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS που συντέθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Δεν εμφανίζονται χημικές μετατοπίσεις στην περιοχή 4.90-5.70ppm, όπως αναμένεται λόγω έλλειψης της συστάδας PB. Είναι ξεκάθαρες οι χημικές μετατοπίσεις χαρακτηριστικών πρωτονίων των δομικών μονάδων του PS και PDMS αντίστοιχα.

ο Δείγμα 15: PS-*b*-PDMS



Σχήμα 8.30: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 15), με αντιστοίχιση των χημικών μετατοπίσεων με τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δομικών μονάδων των δύο συστάδων.

Πίνακας 8.5: Σύσταση των συστάδων των τελικών δειγμάτων όπως προέκυψε από $^1\text{H-NMR}$ και SEC σε συνδυασμό με MO/VPO.

Δείγμα	A-b-B-b-C	$f_A^{(a)}$	$f_B^{(a)}$	$f_C^{(a)}$	$f_A^{(\beta)}$	$f_B^{(\beta)}$	$f_C^{(\beta)}$
1	PS-b-PB _{1,4} -b-PDMS	0.47	0.12	0.41	0.52	0.09	0.39
2		0.48	0.13	0.39	0.48	0.10	0.42
3		0.30	0.29	0.41	0.31	0.29	0.40
4		0.22	0.20	0.58	0.21	0.19	0.60
5		0.29	0.46	0.25	0.33	0.43	0.24
6		0.46	0.29	0.25	0.49	0.25	0.26
7		0.33	0.33	0.34	0.35	0.30	0.35
8		0.56	0.22	0.22	0.55	0.20	0.25
9	PB _{1,4} -b-PS-b-PDMS	0.14	0.44	0.43	0.11	0.42	0.47
10	PS-b-PB _{1,2} -b-PDMS	0.40	0.15	0.45	0.40	0.09	0.51
11	PB _{1,2} -b-PS-b-PDMS	0.16	0.38	0.46	0.08	0.52	0.40
12		0.10	0.39	0.51	0.08	0.40	0.52
13		0.10	0.35	0.55	0.05	0.38	0.57
14		0.23	0.49	0.28	0.19	0.53	0.28
15	PS-b-PDMS	0.49	0.51	-	0.49	0.51	-

(α) Αποτελέσματα από SEC/VPO/MO.

(β) Αποτελέσματα από $^1\text{H-NMR}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

9.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

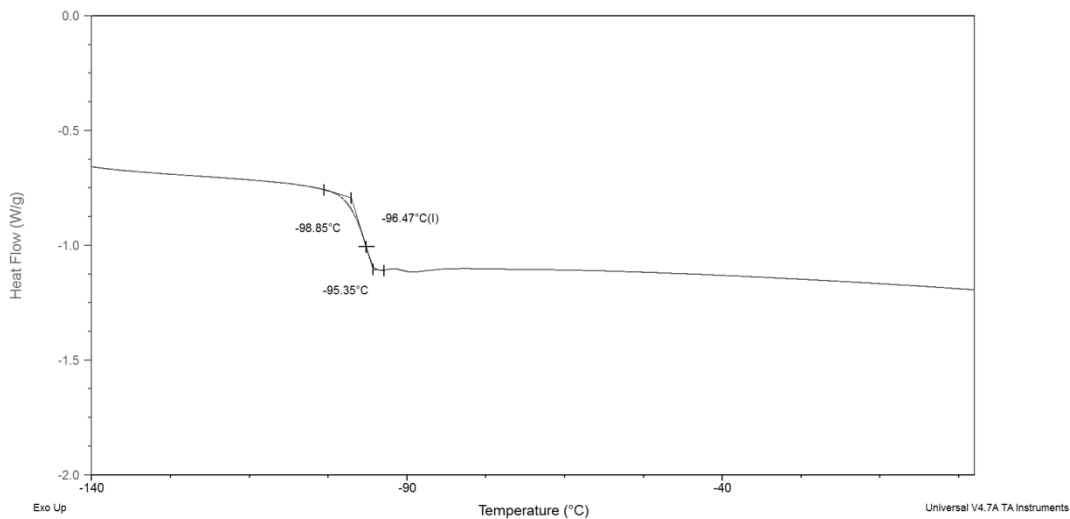
Για τον υπολογισμό κυρίως των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης T_g των τριών συστάδων των δειγμάτων και για την πιστοποίηση της πιθανής ή μη αναμιξιμότητας των συστάδων, χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Q-20 της TA Instruments. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν είχαν θερμοκρασιακό εύρος 123K έως 423K (δηλαδή -150°C έως 150°C), με ρυθμό 10K/min. Πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι, δύο θέρμανσης και ένας ψύξης. Στον πρώτο κύκλο θέρμανσης το δείγμα θερμάνθηκε μέχρι τους 423K και παρέμεινε για 5 λεπτά, ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε προϊστορία του εκάστοτε δείγματος. Έπειτα ακολούθησε αργή ψύξη, με ρυθμό 10K/min ισόθερμη παραμονή στους 123K για 5 λεπτά και αργή θέρμανση με ρυθμό 10K/min μέχρι τους 423K.

Να σημειωθεί εδώ ότι το T_g εξαρτάται από το \bar{M}_n της κάθε συστάδας και στη βιβλιογραφία⁸⁹ αναφέρεται ότι το T_g επηρεάζεται όταν το \bar{M}_n είναι μικρότερο από 20,000g/mol. Επίσης αναφέρεται στην βιβλιογραφία και η εξάρτηση στο T_g όταν μεταβάλλεται η μικροδομή του PB από -1,4 σε υψηλό ποσοστό -1,2.⁹⁰⁻⁹¹

Στα θερμογραφήματα που ακολουθούν (Σχήμα 9.1-9.28) απεικονίζονται τα αποτελέσματα του δεύτερου κύκλου θέρμανσης. Για λόγους σύγκρισης συντέθηκαν δύο ομοπολυμερή PB, ένα με κλασσική μικροδομή $\approx 90\%$ -1,4 και $\approx 10\%$ -1,2, δηλαδή του τύπου PB_{1,4} και ένα με μικροδομή σχεδόν αποκλειστικά 100% -1,2, δηλαδή του τύπου PB_{1,2}. Τα δύο αυτά δείγματα μελετήθηκαν με DSC ώστε να εξακριβωθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g που προκύπτει για τις συστάδες αυτού του τύπου. Στο Σχήμα 9.1 και 9.2 απεικονίζονται τα δύο θερμογραφήματα για το PB_{1,4} και το PB_{1,2} αντίστοιχα. Προέκυψε $T_{gPB1,4} \approx -96^{\circ}\text{C}$ και $T_{gPB1,2} \approx -1^{\circ}\text{C}$.

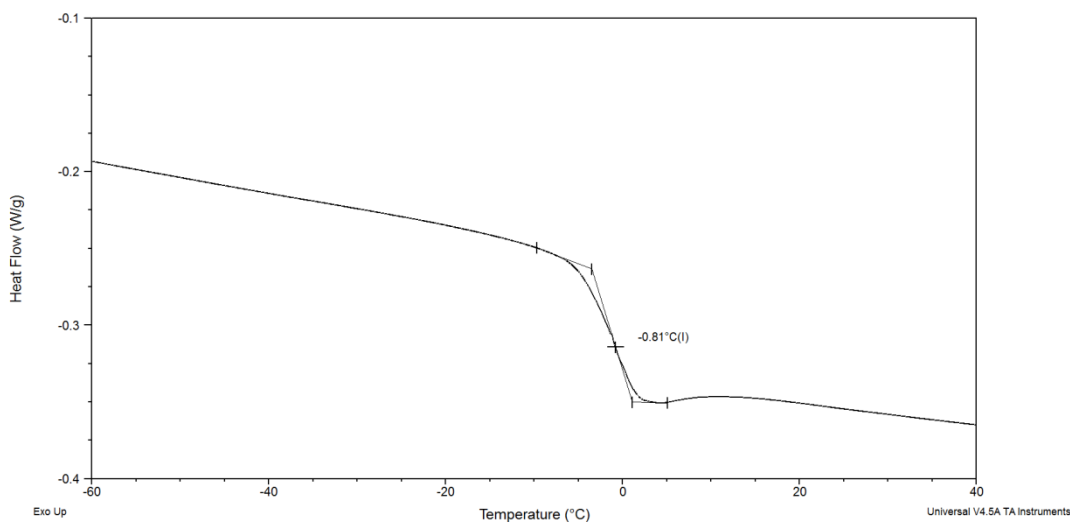
Πρέπει να αναφερθεί ότι σε αρκετά δείγματα τρισυσταδικών τριπολυμερών ενώ πιστοποιούνται οι συστάδες PS και PDMS με τα αντίστοιχα T_g (και στην περίπτωση του PDMS σε αρκετά δείγματα πιστοποιείται η T_c και η T_m) δεν εμφανίζεται η T_g του PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}) ειδικά στα δείγματα όπου η σύσταση της συγκεκριμένης συστάδας είναι ιδιαίτερα μικρή. Για το λόγο αυτό μελετήθηκαν και τα ενδιάμεσα δισυσταδικά συμπολυμερή.

- Μελέτη με DSC του ομοπολυμερούς $PB_{1,4}$ ($15,000 \text{ g/mol}$) για λόγους σύγκρισης.



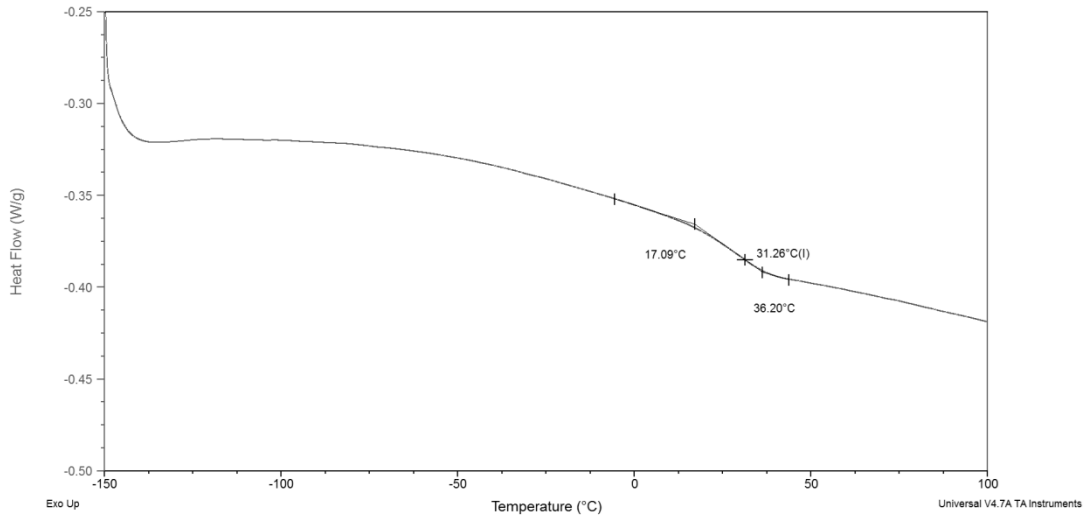
Σχήμα 9.1: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,4}$ ($\bar{M}_n = 15,000 \text{ g/mol}$, $D=1.03$) όπου απεικονίζεται η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης του στους -96°C .

- Μελέτη με DSC του ομοπολυμερούς $PB_{1,2}$ ($16,000 \text{ g/mol}$) για λόγους σύγκρισης.



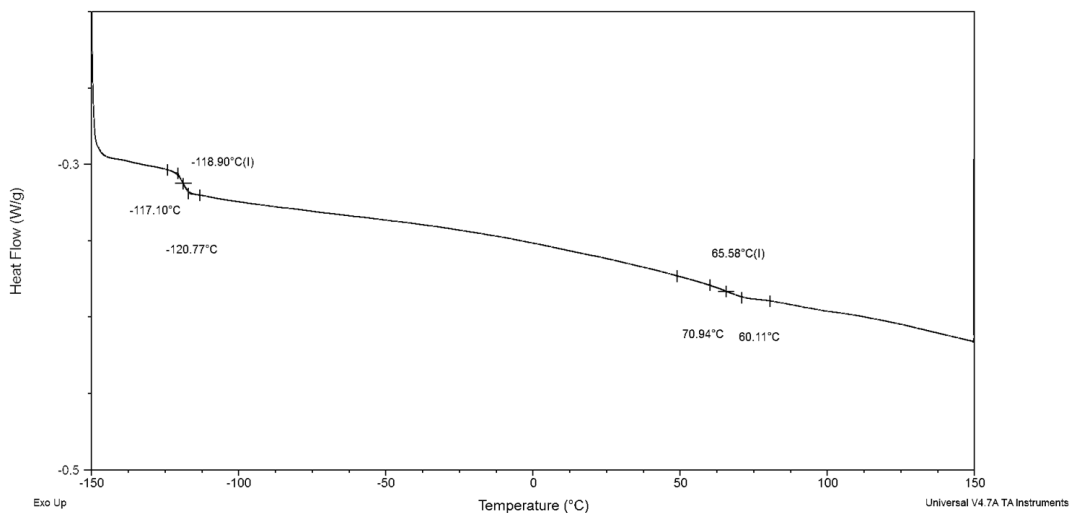
Σχήμα 9.2: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,2}$ ($\bar{M}_n = 16,000 \text{ g/mol}$, $D=1.06$) όπου απεικονίζεται η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης του στους -1°C .

- Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4} για το δείγμα 1.



Σχήμα 9.3: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}, που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του δείγματος 1, όπου απεικονίζεται μία ενδιάμεση θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 1).



Σχήμα 9.4: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS $\bar{M}_n^{tot}=11,000\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.52$, $f_{PB}=0.09$, $f_{PDMS}=0.39$ όπου απεικονίζονται τα T_g μόνο για PS και PDMS και όχι για PB_{1,4}.

Για το δείγμα 1 προκύπτει $T_{gPS}=66^{\circ}\text{C}$ και $T_{gPDMS}=-119^{\circ}\text{C}$. Από τα μοριακά χαρακτηριστικά η σύσταση του $PB_{1,4}$ είναι μόλις 9% κ.β. και το συνολικό \bar{M}_n του τριπολυμερούς 11,000g/mol και το $\bar{M}_n^{PB_{1,4}}=1,300\text{g/mol}$ που είναι πολύ μικρό για να πιστοποιηθεί η ύπαρξη του με πειράματα DSC. Για το δυσσταδικό συμπολυμερές παρατηρείται ένα μόλις T_g στους 31°C . Εάν λάβει κανείς υπόψη για το δυσσταδικό συμπολυμερές τη σχέση 9.1⁹²:

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (9.1)$$

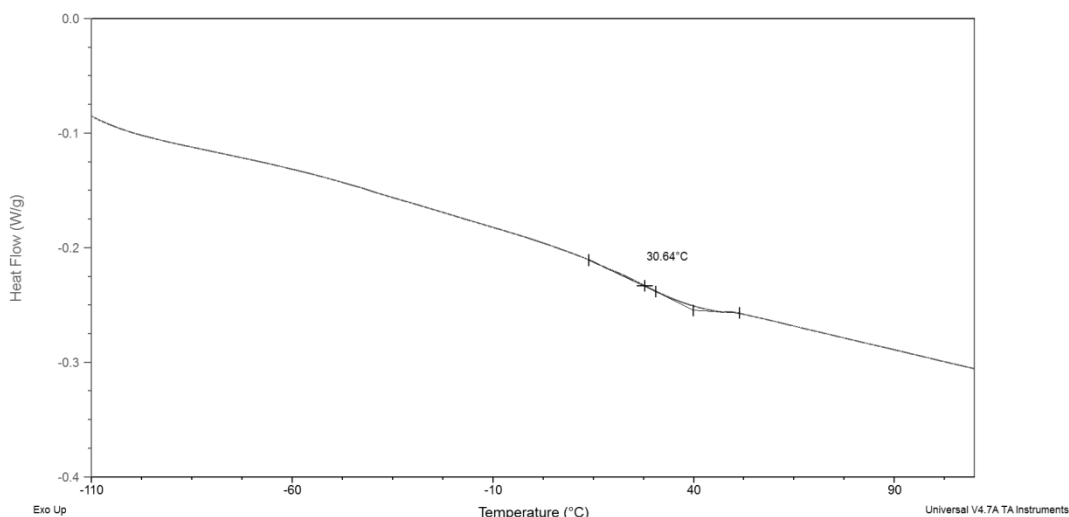
Όπου w_1, w_2 είναι το % κατά βάρος της κάθε συστάδας και T_{g1}, T_{g2} τα T_g των αντίστοιχων ομοπολυμερών με χαμηλά \bar{M}_n ($T_{g1}=66^{\circ}\text{C}$, $T_{g2}=-96^{\circ}\text{C}$), τότε για το δυσσταδικό συμπολυμερές θα προκύπτει:

$$T_{gdiblock} = 0.80 \cdot 66 + 0.20 \cdot (-96) = 52.8 - 19.2 = 33.6^{\circ}\text{C}$$

που αποτελεί τιμή αρκετά συγκρίσιμη στην παρατηρούμενη του Σχήματος 9.3.

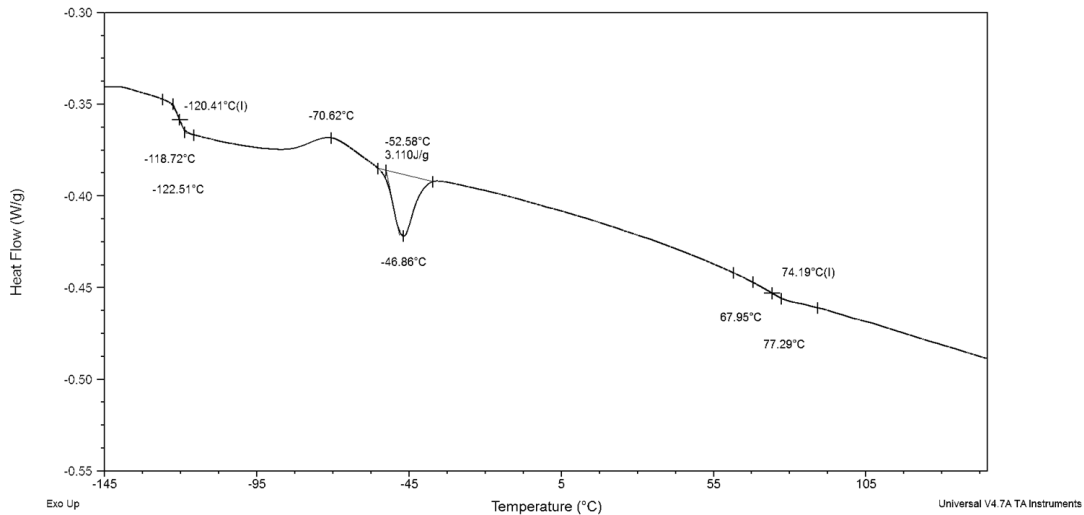
Επίσης από το Σχήμα 9.4 για το θερμογράφημα του δείγματος 1 προκύπτει η έλλειψη του T_m και του T_c για το PDMS γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο υπερβολικά μικρό \bar{M}_n του PDMS (μόλις 4,500g/mol) και υποδηλώνει ότι πιθανότατα είναι 100% άμορφο.

- ο Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δυσσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$ για το δείγμα 2.



Σχήμα 9.5: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δυσσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$, όπου απεικονίζεται μία ενδιάμεση θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

- ο Μελέτη με DSC του τελικού τρισταδιακού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 2).



Σχήμα 9.6: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS $\bar{M}_n^{tot}=13,100\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.48$, $f_{PB}=0.1$, $f_{PDMS}=0.42$ όπου απεικονίζονται τα T_g μόνο για PS και PDMS καθώς και T_c και T_m του PDMS. Όπως και στο δείγμα 1 δεν απεικονίζεται το T_g για το PB_{1,4}.

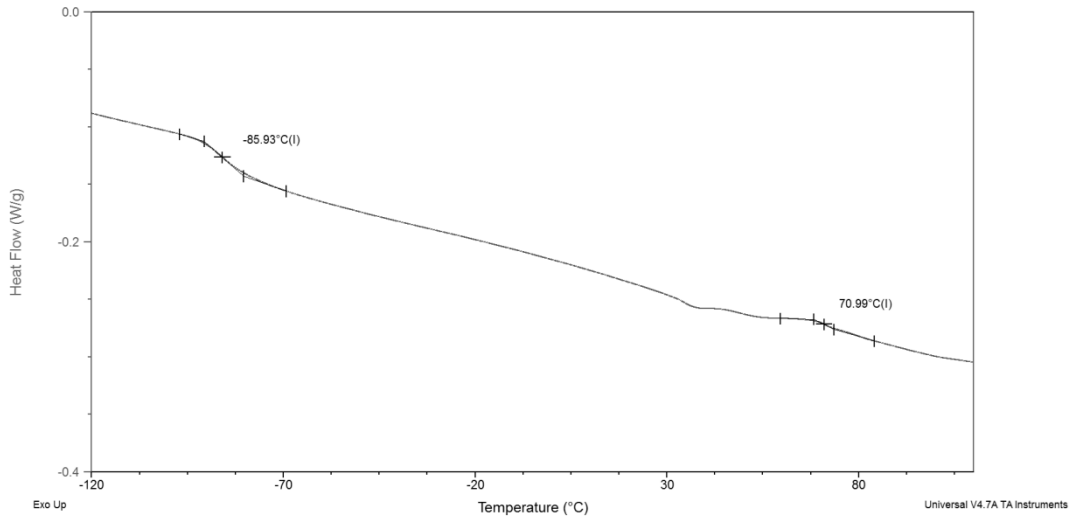
Στο δείγμα 2 για το δισυσταδικό συμπολυμερές (Σχήμα 9.5) το θερμογράφημα DSC οδηγεί σε αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή του PS-*b*-PB_{1,4} για το δείγμα 1 με την διαφορά ότι το PB_{1,4} είναι ελαφρώς αυξημένο σε σύσταση (10% κ.β.). Με βάση τη σχέση 9.1 και τα μοριακά χαρακτηριστικά του δείγματος ως προς την σύσταση προκύπτει ότι η ενδιάμεση τιμή T_g αναμένεται στους:

$$T_{g\text{diblock}} = 0.79 \cdot 66 + 0.21 \cdot (-96) = 52.1 - 20.2 = 31.9^\circ\text{C}$$

που αποτελεί τιμή σχεδόν ταυτόσημη με αυτή που παρατηρείται στο Σχήμα 9.5 (31⁰C έναντι 31.9⁰C που υπολογίστηκε θεωρητικά).

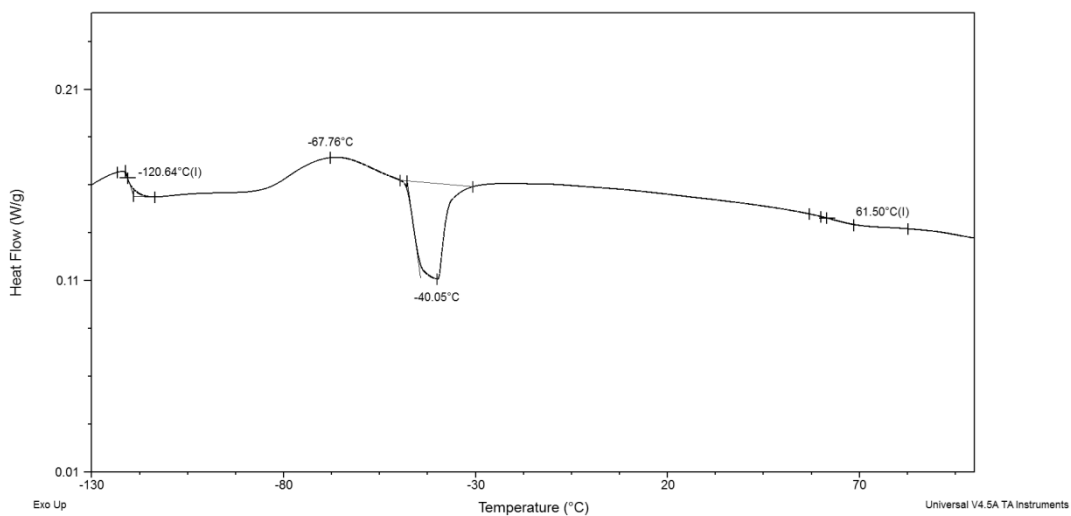
Από το θερμογράφημα του Σχήματος 9.6 δεν προκύπτει και πάλι T_g για το PB_{1,4} αλλά είναι εμφανής η $T_{c\text{PDMS}} = -70^\circ\text{C}$ και $T_{m\text{PDMS}} = -47^\circ\text{C}$. Η εμφάνιση T_c υποδηλώνει ότι το PDMS δεν είναι 100% άμορφο και το \bar{M}_n του είναι αρκετό για να προκύψει για το PDMS εκτός από T_g και T_c και T_m .

- Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$ για το δείγμα 3.



Σχήμα 9.7: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$, όπου απεικονίζονται δύο T_g στους $-86^{\circ}C$ που αντιστοιχεί στο $PB_{1,4}$ και στους $71^{\circ}C$ που αντιστοιχεί στο PS .

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$ (δείγμα 3).

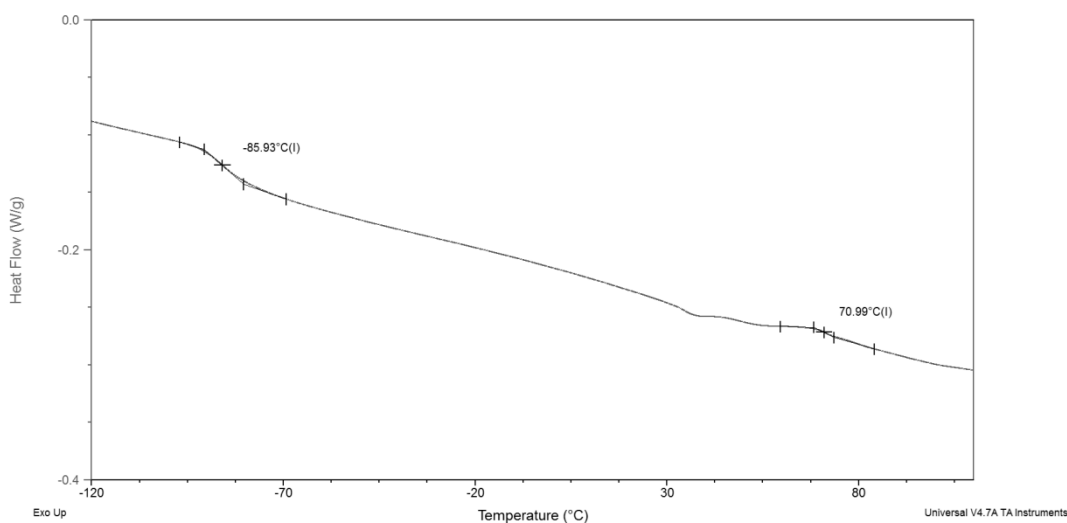


Σχήμα 9.8: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$ $\bar{M}_n^{tot} = 17,200 \text{ g/mol}$, $f_{PS} = 0.31$, $f_{PB} = 0.29$, $f_{PDMS} = 0.40$ όπου απεικονίζονται τα T_g μόνο για PS και $PDMS$ καθώς και T_c και T_m του $PDMS$. Δεν απεικονίζεται το T_g για το $PB_{1,4}$.

Για το δείγμα 3 στο δισυσταδικό συμπολυμερές το DSC υποδεικνύει ξεκάθαρα δύο T_g , ένα για το $PB_{1,4}$ ($-86^{\circ}C$) και ένα για το PS ($71^{\circ}C$). Η διαφορά στις τιμές σε σχέση με εκείνες στη βιβλιογραφία οφείλονται πιθανότατα στα μικρότερα \bar{M}_n . Συγκεκριμένα για το $PB_{1,4}$ το \bar{M}_n είναι $5,000g/mol$ (αρκετά υψηλότερο σε σχέση με τα δείγματα 1 και 2) και $f_{PB_{1,4}}=0.29$ ενώ για το PS το \bar{M}_n είναι $5,200g/mol$ και $f_{PS} = 0.31$ (αναφέρονται κλάσματα μάζας όπως προέκυψαν από τη φασματοσκοπία ^1H-NMR).

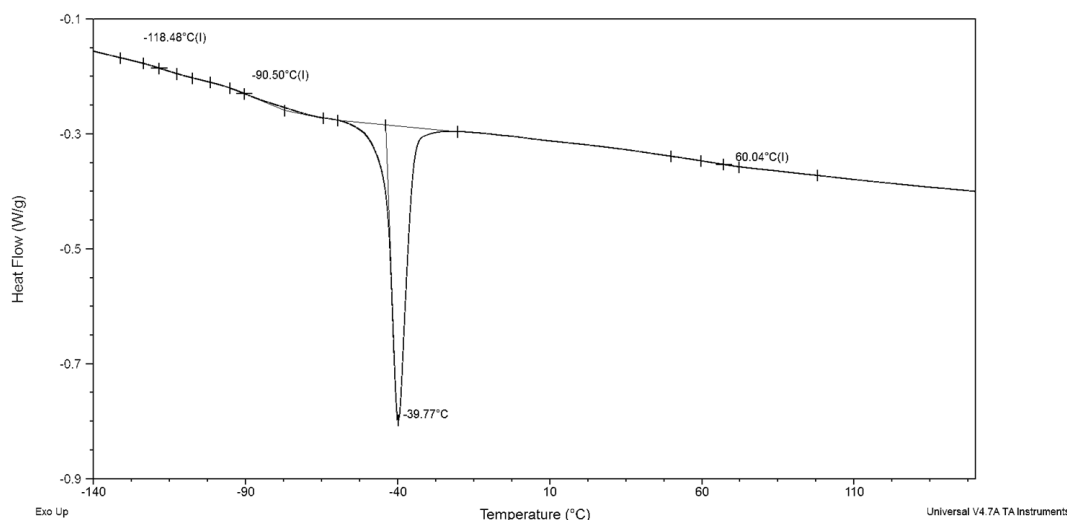
Στο τρισυσταδικό τριπολυμερές (δείγμα 3) στο DSC (Σχήμα 9.8) φαίνονται τα T_g του PDMS και PS ($-120^{\circ}C$ και $61^{\circ}C$) αντίστοιχα το T_c ($-68^{\circ}C$) και T_m ($-40^{\circ}C$) για το PDMS. Δεν φαίνεται T_g για το $PB_{1,4}$ αλλά πιθανόν και να καλύπτεται από το T_c του PDMS αφού οι τιμές είναι σχετικά κοντά και η εξώθερμη της κρυστάλλωσης του PDMS ξεκινά από τους $-85^{\circ}C$ (όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.7).

- ο Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$ για το δείγμα 4.



Σχήμα 9.9: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$, όπου απεικονίζονται δύο T_g στους $-86^{\circ}C$ που αντιστοιχεί στο $PB_{1,4}$ και στους $71^{\circ}C$ που αντιστοιχεί στο PS.

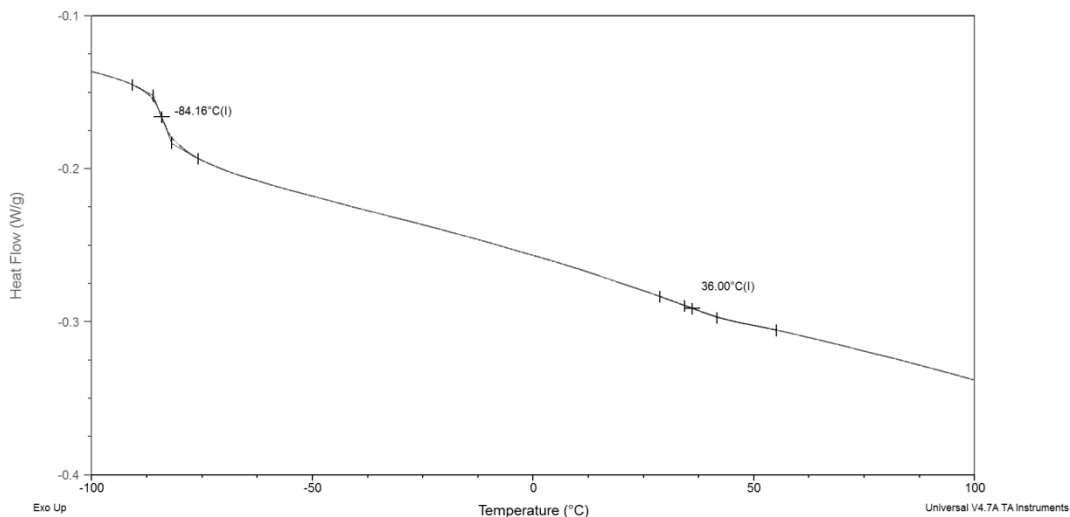
- ο Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς *PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS* (δείγμα 4).



Σχήμα 9.10: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του *PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS* $\bar{M}_n^{tot}=24,200\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.21$, $f_{PB}=0.19$, $f_{PDMS}=0.60$ όπου απεικονίζονται τα T_g και για τις τρεις συστάδες καθώς και T_m του PDMS.

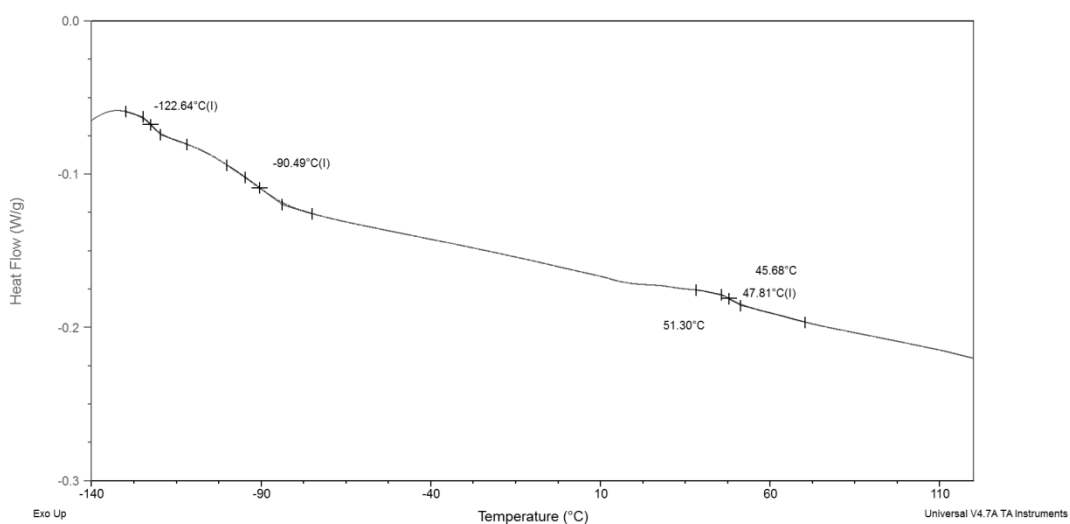
Για το δείγμα 4 στο δισυσταδικό συμπολυμερές το DSC υποδεικνύει ξεκάθαρα δύο T_g , ένα για το $PB_{1,4}$ (-86°C) και ένα για το PS (71°C), τα οποία είναι ίδια με τα αντίστοιχα του Σχήματος 9.7, καθώς τα δύο δείγματα (δείγμα 3 και 4) συντέθηκαν από το ίδιο δισυσταδικό συμπολυμερές. Τα κλάσματα μάζας του PS και $PB_{1,4}$ είναι 0.21 και 0.19 αντίστοιχα (από $^1\text{H-NMR}$). Τα \bar{M}_n είναι ίδια με το δείγμα 3, ενώ το \bar{M}_n του PDMS είναι $14,000\text{g/mol}$ έναντι $7,000\text{g/mol}$ για το δείγμα 3. Η μη εμφάνιση T_c για το PDMS και η παρατήρηση μόνο μίας ενδόθερμης προς τα κάτω για το T_m του PDMS υποδηλώνει ότι το PDMS δεν είναι σχεδόν 100% άμορφο (Σχήμα 9.10). Το δείγμα 4 αποτελεί και το πρώτο δείγμα όπου απεικονίζεται ξεκάθαρα θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης για την συστάδα PB στους -90°C . Το γεγονός της εμφάνισης μίας ενδόθερμης μεταβολής (για την τήξη του PDMS) υποδηλώνει πολύ μικρό εύρος κρυσταλλικών περιοχών ακόμη και αν αυτές εμφανίζονται σε μικρό ποσοστό στην βιβλιογραφία.⁹³

- Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4} για το δείγμα 5.



Σχήμα 9.11: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}, όπου απεικονίζονται δύο T_g στους -84°C που αντιστοιχεί στο PB_{1,4} και στους 36°C που μάλλον προκύπτει από μερική ανάμιξη των δύο συστάδων.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 5).



Σχήμα 9.12: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS $\bar{M}_n^{tot}=20,500\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.33$, $f_{PB}=0.43$, $f_{PDMS}=0.24$ όπου απεικονίζονται μόνο τρία T_g στους -123°C για το PDMS, στους -90°C για το PB_{1,4} και στους 48°C που μπορεί να αποδοθεί ίσως στο PS ή σε μερική ανάμιξη των συστάδων.

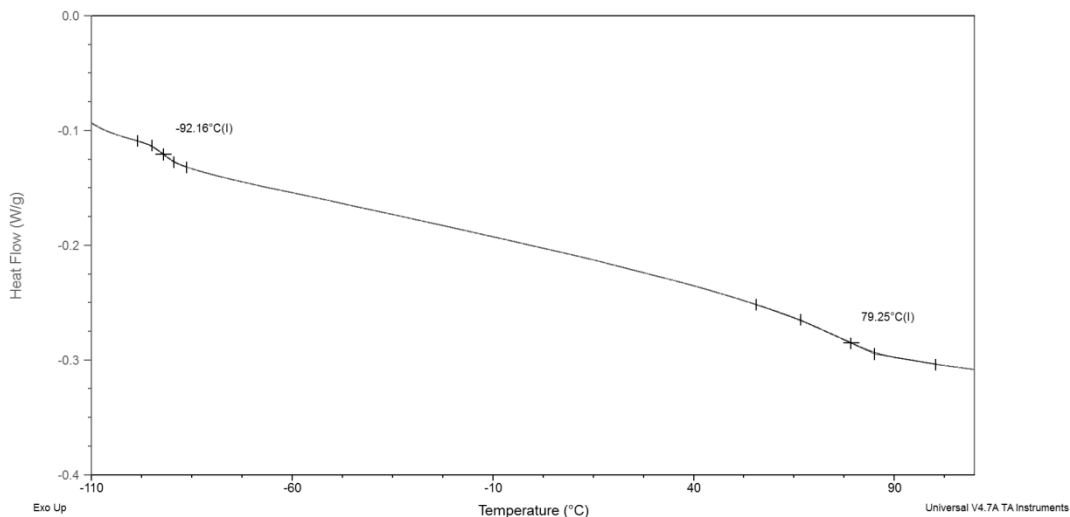
Για το δείγμα 5 το DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς (Σχήμα 9.11) υποδεικνύει διαφορετικά αποτελέσματα. Προκύπτει ένα T_g σε χαμηλές θερμοκρασίες (-84°C) που αποδίδεται στο $\text{PB}_{1,4}$ και ένα ακόμα σε θερμοκρασία 36°C . Η δεύτερη θερμοκρασία δεν μπορεί να αποδοθεί σε ανάμιξη των δύο συστάδων αφού εφαρμόζοντας τη σχέση 9.1 που προαναφέρθηκε προκύπτει:

$$T_{g\text{diblock}} = 0.39 \cdot 100 + 0.61 \cdot (-84) = 39.0 - 51.0 = -12^{\circ}\text{C}$$

και όχι 36°C (οπότε δεν αποδεικνύεται η ανάμιξη όπως στις περιπτώσεις των δισυσταδικών συμπολυμερών για τα δείγματα 1 και 2). Πιθανότατα η συγκεκριμένη σχέση να μην αποδίδει ορθά αποτελέσματα όταν η σύσταση του εύκαμπτου πολυμερούς είναι μεγαλύτερη (όπως στην προκειμένη περίπτωση). Η συγκεκριμένη θερμοκρασία πάντως θεωρείται ιδιαίτερα μικρή για να αποτελεί T_g του PS αφού και προηγουμένως (στα δείγματα 1-4) σε PS με αντίστοιχα \bar{M}_n το T_g προέκυπτε για το PS σε τιμές μεγαλύτερες από 65°C .

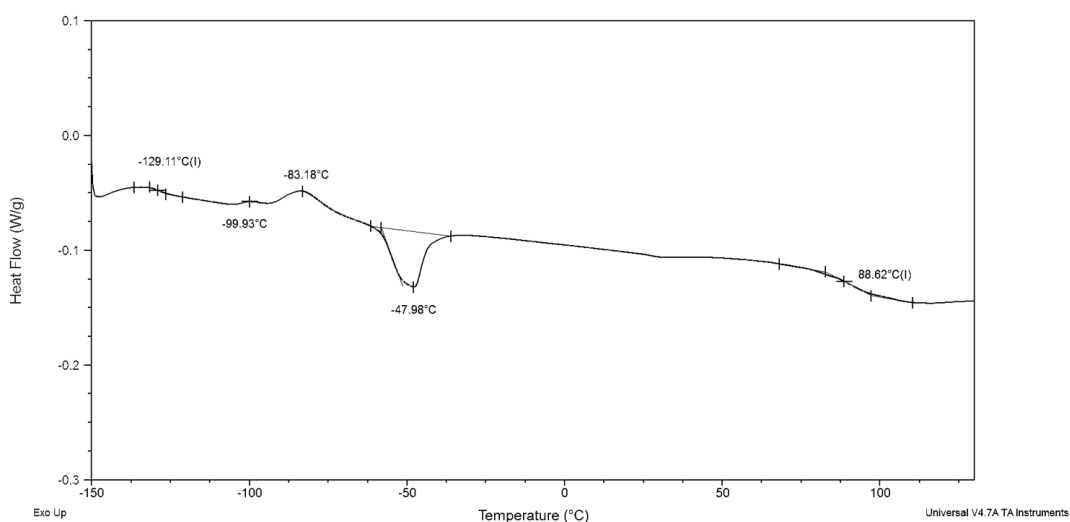
Για το τρισυσταδικό τριπολυμερές (δείγμα 5) το DSC (Σχήμα 9.12) απεικονίζει εξώθερμες μεταβολές που αποδίδονται σε T_g του PDMS (-123°C) του $\text{PB}_{1,4}$ (-90°C) και πιθανών κάποιας μερικής ανάμιξης συστάδων (48°C). Δεν εμφανίζεται καθόλου T_c και T_m για το PDMS γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι 100% άμορφο.

- Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4} για το δείγμα 6.



Σχήμα 9.13: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}, όπου απεικονίζονται δύο T_g στους -92°C που αντιστοιχεί στο PB_{1,4} και στους 79°C που αντιστοιχεί στο PS.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 6).

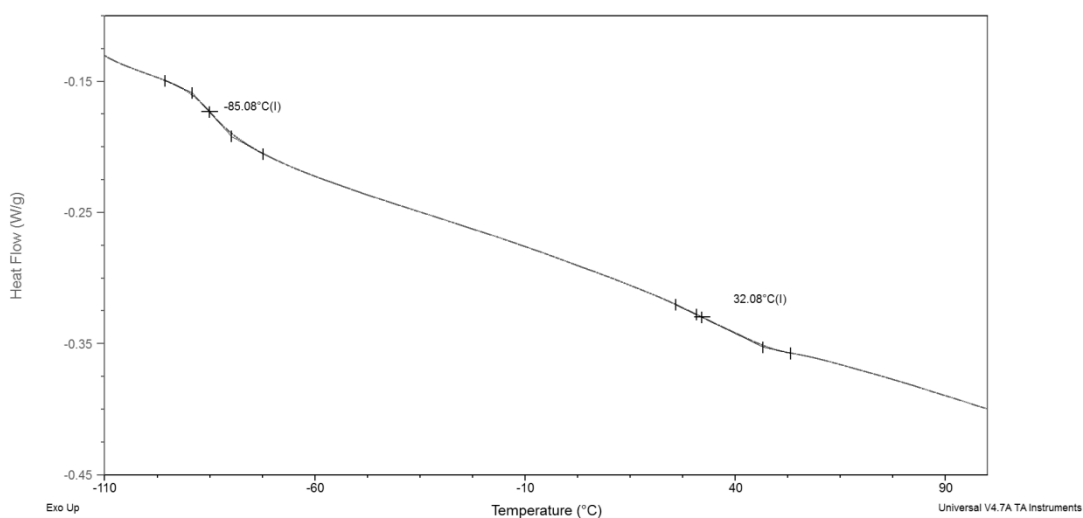


Σχήμα 9.14: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS $\bar{M}_n^{\text{tot}}=24,000\text{g/mol}$, $f_{\text{PS}}=0.49$, $f_{\text{PB}}=0.25$, $f_{\text{PDMS}}=0.26$ όπου απεικονίζονται τα T_g και για τις τρεις συστάδες (-129°C του PDMS, -99°C του PB_{1,4}, 88°C του PS) καθώς και T_c και T_m του PDMS.

Για το δείγμα 6 το DSC του δισυσταδικού συμπολυμερούς (Σχήμα 9.13) εμφανίζει ξεκάθαρα δύο T_g , ένα για το $PB_{1,4}$ στους $-92^{\circ}C$ και ένα για το PS στους $79^{\circ}C$. Τα \bar{M}_n για τις δύο συστάδες είναι $7,000g/mol$ για το $PB_{1,4}$ και $11,000g/mol$ για το PS και οι τιμές T_g είναι αναμενόμενες με βάση τη βιβλιογραφία.

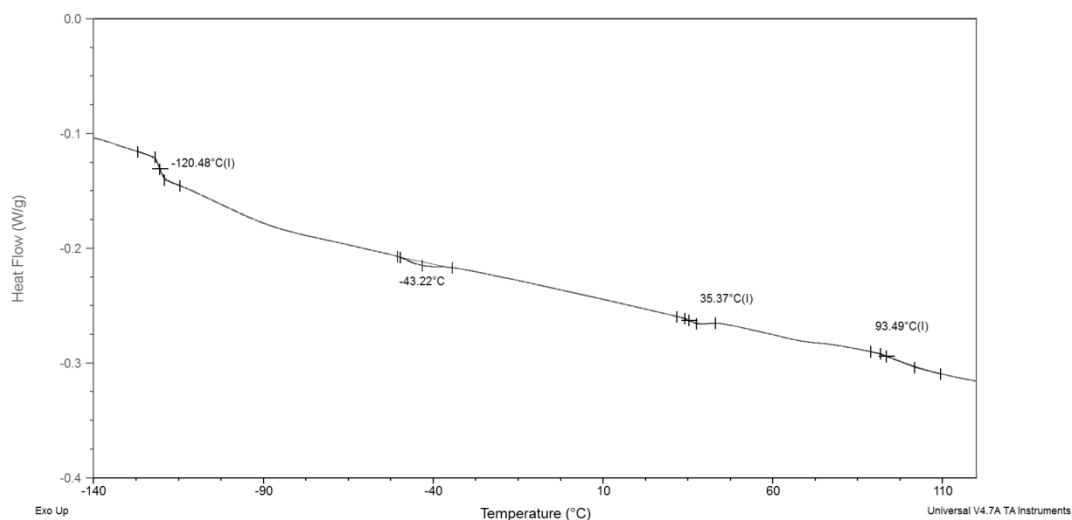
Για το γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές το DSC (Σχήμα 9.14) εμφανίζει επίσης τρία T_g ($-121^{\circ}C$, $-99^{\circ}C$ και $88^{\circ}C$) που αντιστοιχίζονται στις τρεις συστάδες PDMS, $PB_{1,4}$ και PS. Τα T_g για $PB_{1,4}$ και PS έχουν ελαφρώς διαφορετικές τιμές σε σχέση με το δισυσταδικό συμπολυμερές, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσθήκη της συστάδας PDMS μεταβάλλει και τις θερμοκρασίες σημαντικών θερμοκρασιακών μεταπτώσεων των υπόλοιπων συστάδων. Επίσης εμφανίζεται T_c όσο και T_m για τη συστάδα του PDMS στους $-83^{\circ}C$ και $-48^{\circ}C$ αντίστοιχα (σε θερμοκρασίες αναμενόμενες από τη βιβλιογραφία), υποδηλώνοντας ότι δεν είναι 100% άμορφο.

- ο Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$ για το δείγμα 7.



Σχήμα 9.15: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}$, όπου απεικονίζονται δύο T_g στους $-85^{\circ}C$ που αντιστοιχεί στο $PB_{1,4}$ και στους $32^{\circ}C$ που υποδηλώνει ανάμιξη των δύο συστάδων.

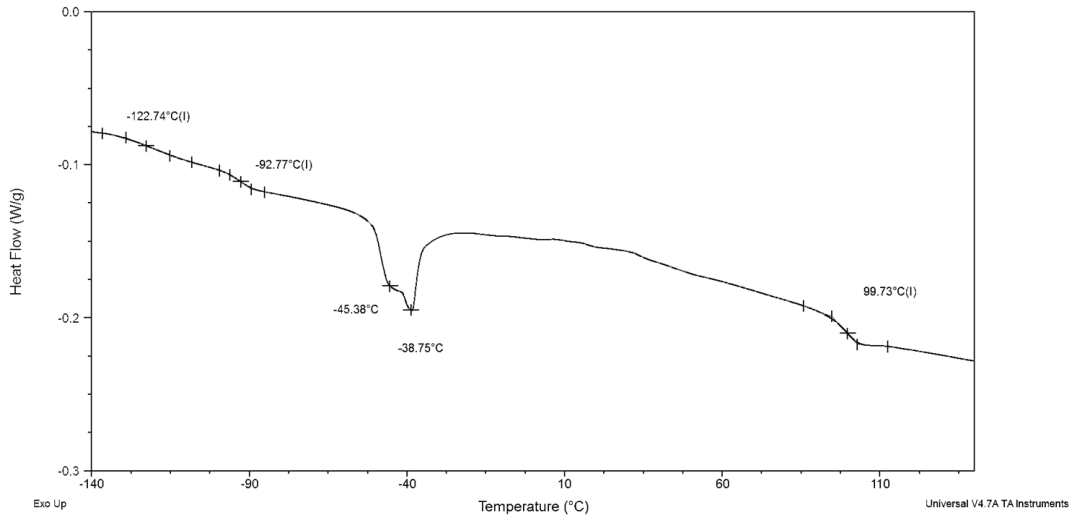
- ο Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς *PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS* (δείγμα 7).



Σχήμα 9.16: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του *PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS* $\bar{M}_n^{tot}=16,200\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.35$, $f_{PB}=0.30$, $f_{PDMS}=0.35$ όπου απεικονίζονται τα T_g για PDMS και PS, T_m για το PDMS και ένα T_g ακόμα στους 35°C που αντιστοιχεί σε εκείνο του ενδιάμεσου *PS-b-PB_{1,4}* (Σχήμα 9.15).

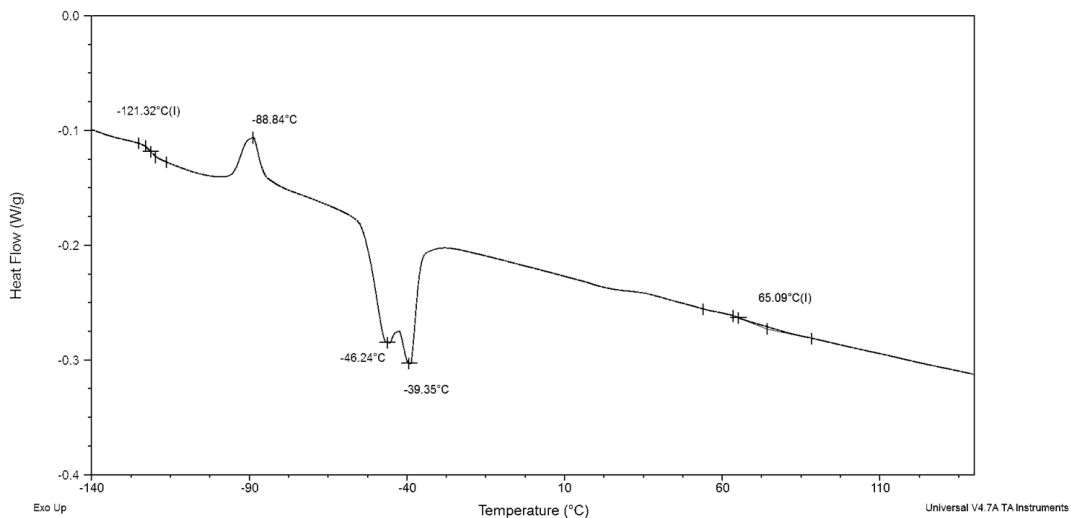
Για το δείγμα 7 η συμπεριφορά κατά την μελέτη με DSC είναι αντίστοιχη με εκείνη του δείγματος 5 κυρίως για το δισυσταδικό συμπολυμερές (Σχήμα 9.15) και με κάποιες διαφορές για το τρισυσταδικό τριπολυμερές (Σχήμα 9.16). Στο τρισυσταδικό τριπολυμερές φαίνεται το T_g του PDMS (-120°C) και του PS (93°C). Τα \bar{M}_n των συστάδων είναι σχεδόν ταυτόσημα ($5,300\text{g/mol}$, $5,300\text{g/mol}$ και $5,600\text{g/mol}$) για PS, $PB_{1,4}$ και PDMS αντίστοιχα. Στο Σχήμα 9.16 φαίνεται ένα T_g στους 35°C (πολύ κοντά σε αυτό που παρατηρείται και στο *PS-b-PB_{1,4}*, Σχήμα 9.15, που πιθανόν να υποδηλώνει ανάμιξη συστάδων και όχι θερμοκρασιακή μετάπτωση που αντιστοιχεί στην συστάδα PS) καθώς και το T_m του PDMS στους -43°C (όπως αναμένεται) χωρίς την εμφάνιση T_c στους -80°C με -90°C που υποδηλώνει ότι το PDMS στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι άμορφο σε υψηλό ποσοστό.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$ (δείγμα 8).



Σχήμα 9.17: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$ $\bar{M}_n^{tot}=89,500\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.55$, $f_{PB}=0.20$, $f_{PDMS}=0.25$ όπου απεικονίζονται τα T_g για PDMS, PS και PB και T_m για το PDMS.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς $PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS$ (δείγμα 9).



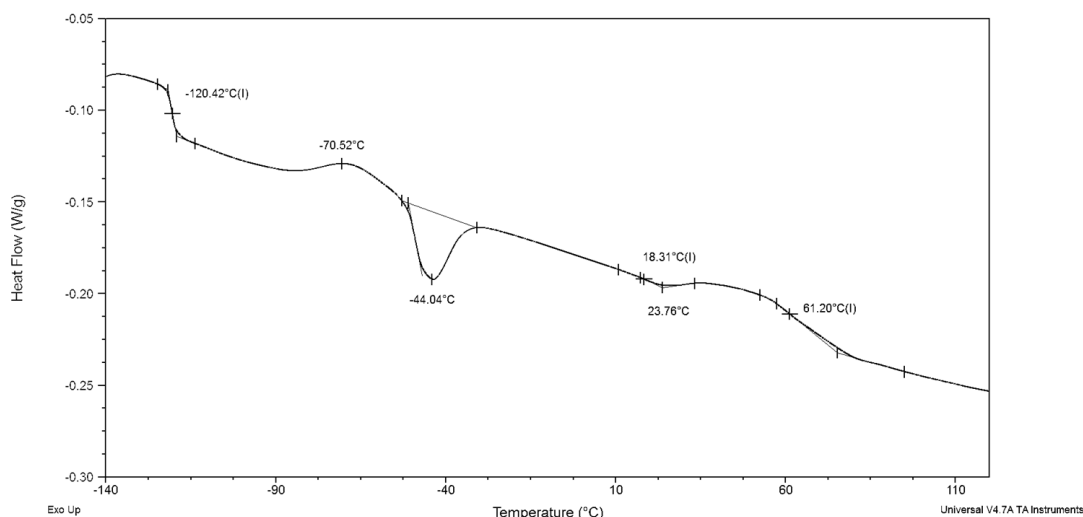
Σχήμα 9.18: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS$ $\bar{M}_n^{tot}=14,000\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.11$, $f_{PS}=0.42$, $f_{PDMS}=0.47$ όπου απεικονίζονται δύο T_g για PDMS και PS, T_c και T_m για το PDMS. Το T_g του $PB_{1,4}$ δεν απεικονίζεται αλλά μπορεί να καλύπτεται από το T_c του PDMS.

Για τα δείγματα 8 και 9 παρατηρείται στα Σχήματα 9.17 και 9.18 σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά στα θερμογραφήματα DSC. Στα δύο δείγματα αυτά υπάρχει διαφορά στην αλληλουχία συστάδων, δηλαδή PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 8) έναντι PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS (δείγμα 9), σημαντική διαφορά στο συνολικό \bar{M}_n , δηλαδή 89,500g/mol για το δείγμα 8 έναντι μόλις 14,000g/mol για το δείγμα 9 και σημαντική διαφορά στη σύσταση των συστάδων PS/PB_{1,4}/PDMS, 0.55/0.20/0.25 για το δείγμα 8 και 0.42/0.11/0.47 για το δείγμα 9 αντίστοιχα. Όμως και στα δύο δείγματα φαίνονται δύο T_g, ένα για το PDMS (-123⁰C και -121⁰C αντίστοιχα για τα δείγματα 8 και 9), ένα για το PS (100⁰C και 65⁰C). Για το δείγμα 8 φαίνεται η T_g για το PB_{1,4} στους -92⁰C και T_m για το PDMS στους -39⁰C και -45⁰C, ενώ δεν εμφανίζεται η T_c για το PDMS που υποδηλώνει ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι άμορφο σε υψηλό ποσοστό.

Για το δείγμα 9 εμφανίζονται T_c και T_m για το PDMS στις αναμενόμενες θερμοκρασίες, αλλά δεν παρατηρείται T_g για το PB_{1,4}, που πιθανόν καλύπτεται από το T_c του PDMS (όπως αναφέρθηκε και αναλύθηκε αντίστοιχα για το δείγμα 3).

Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα δείγματα 8 και 9 δεν λήφθηκαν DSC θερμογραφήματα για τα δυσσταδικά συμπολυμερή λόγω έλλειψης ποσοτήτων των αντίστοιχων ενδιάμεσων συμπολυμερών.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς *PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS* (δείγμα 10).



Σχήμα 9.19: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του *PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS* $\bar{M}_n^{tot}=10,200\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.40$, $f_{PB}=0.09$, $f_{PDMS}=0.51$ όπου απεικονίζονται τρία T_g για PDMS, $PB_{1,2}$ και PS, καθώς T_c και T_m για το PDMS. Το T_g του $PB_{1,2}$ στους 18°C απέχει αρκετά από την αναμενόμενη στους -1°C .

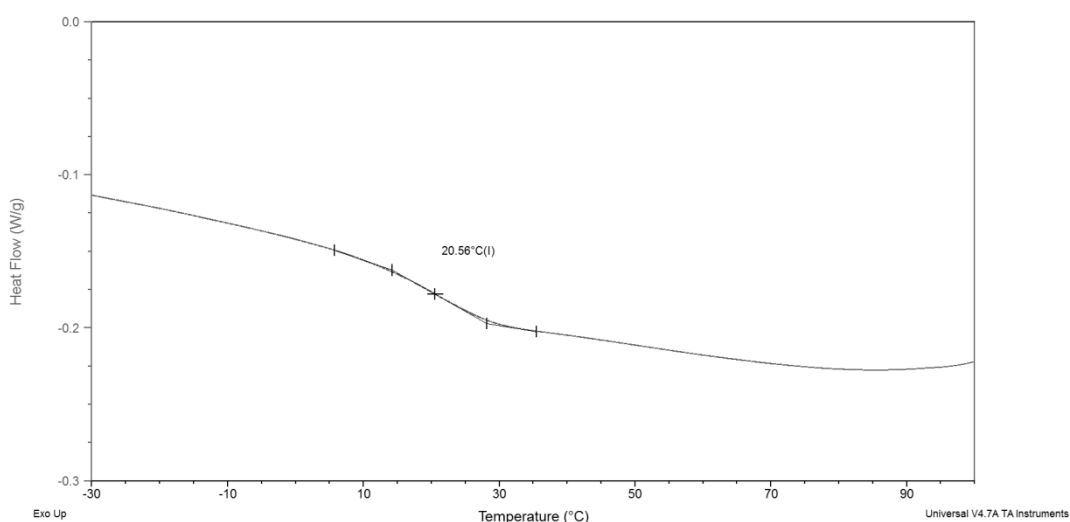
Για το δείγμα 10 υπάρχει μία σημαντική διαφορά σε σχέση με τα προηγούμενα, αφού η συστάδα PB πλέον εμφανίζει μικροδομή -1,2 σχεδόν αποκλειστικά, και όχι $\approx 90\%$ -1,4 και $\approx 10\%$ -1,2 που ίσχυε για τα δείγματα 1-9.

Στο δείγμα 10 η συστάδα του $PB_{1,2}$ είναι η κεντρική συστάδα και είναι το μοναδικό δείγμα που έχει συντεθεί στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής όπου ισχύει αυτό.

Όπως και στα δείγματα 8 και 9 έτσι και στο δείγμα 10 δεν έγινε μελέτη με DSC του δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PB_{1,2}* λόγω έλλειψης της ποσότητας του (αφού χρησιμοποιήθηκε σε μετρήσεις SEC, $^1\text{H-NMR}$ και VPO για προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών). Στο Σχήμα 9.19 στο θερμογράφημα DSC του τρισυσταδικού τριπολυμερούς *PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS* εμφανίζονται τρεις εξώθερμες μεταβολές στους -120°C , 18°C και 61°C που αντιστοιχούν η πρώτη και η τρίτη τιμή σε T_g του PDMS και PS αντίστοιχα. Η εξώθερμη στους 18°C πιθανόν αντιστοιχεί σε T_g του $PB_{1,2}$ (αν και η τιμή είναι αρκετά διαφορετική από αυτή που προέκυψε για το ομοπολυμερές $PB_{1,2}$ που απεικονίζεται στο Σχήμα 9.2). Επίσης είναι πιθανό αυτή η μεταβολή στους 18°C να αντιστοιχεί σε μερική ανάμιξη των PS και $PB_{1,2}$ αφού τα \bar{M}_n

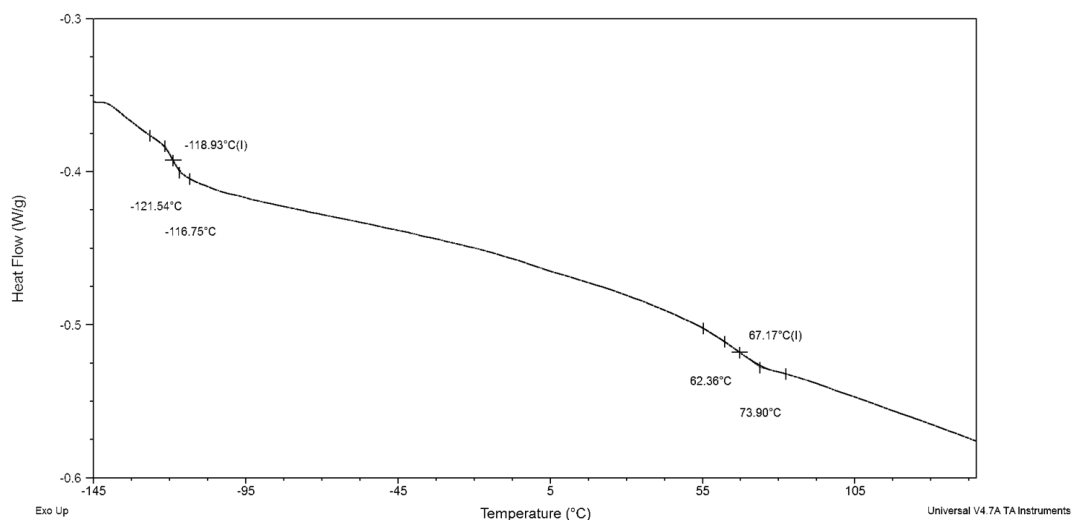
των δύο συσταδων είναι 5,000g/mol και 1,500g/mol αντίστοιχα (ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στους -1°C προέκυψε για ομοπολυμερές $\text{PB}_{1,2}$ με μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ίσο με 16,000g/mol. Στο Σχήμα 9.19 εμφανίζονται επίσης το T_c και T_m του PDMS όπως και αναμένεται παρά το ιδιαίτερα χαμηλό \bar{M}_n (4,700g/mol).

- ο *Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PB}_{1,2}$ -b-PS για το δείγμα 11.*



Σχήμα 9.20: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PB}_{1,2}$ -b-PS, όπου απεικονίζεται μία ενδιάμεση θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε θερμοκρασία προσεγγιστικά ενδιάμεση των T_g των δύο συστάδων.

- ο Μελέτη με DSC του τελικού τριυσταδικού τριπολυμερούς PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS (δείγμα 11).



Σχήμα 9.21: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS $\bar{M}_n^{tot}=8,900\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.08$, $f_{PS}=0.52$, $f_{PDMS}=0.40$ όπου απεικονίζονται μόνο δύο T_g για το PDMS και PS.

Τα δείγματα 11-14 είναι του τύπου PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS.

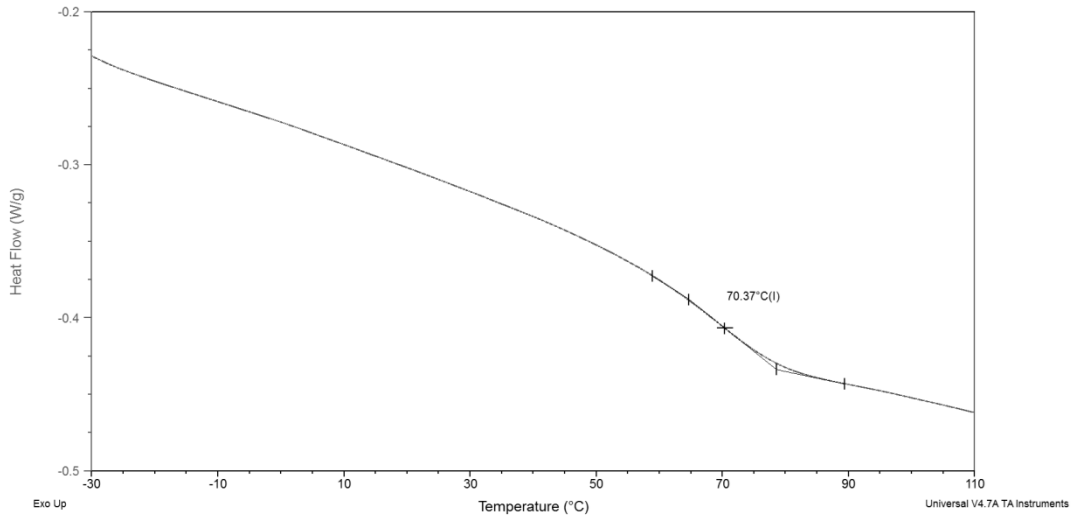
Για το ενδιάμεσο δισυσταδικό συμπολυμερές του δείγματος 11 προκύπτει από το DSC θερμογράφημα μόνο ένα T_g που υποδηλώνει πιθανή ανάμιξη των δύο συστάδων. Εάν εφαρμοστεί η σχέση 9.1 προκύπτει ότι:

$$T_{gdiblock} = 0.70*67+0.30*(-1) = 47-0.3 = 46.7^{\circ}\text{C}$$

Η τιμή αυτή είναι διαφορετική από εκείνη των 21°C που απεικονίζεται στο Σχήμα 9.20, αποτελεί όμως μία ένδειξη της πιθανής ανάμιξης των δύο συστάδων αφού αποτελεί το συγκεκριμένο δισυσταδικό συμπολυμερές ένα σύστημα που χρήζει ιδιαίτερα αναλυτικής μελέτης για την διεξαγωγή ορθών και λεπτομερών συμπερασμάτων για τις θερμοκρασιακές μεταπτώσεις που προκύπτουν κατά την μελέτη με DSC.

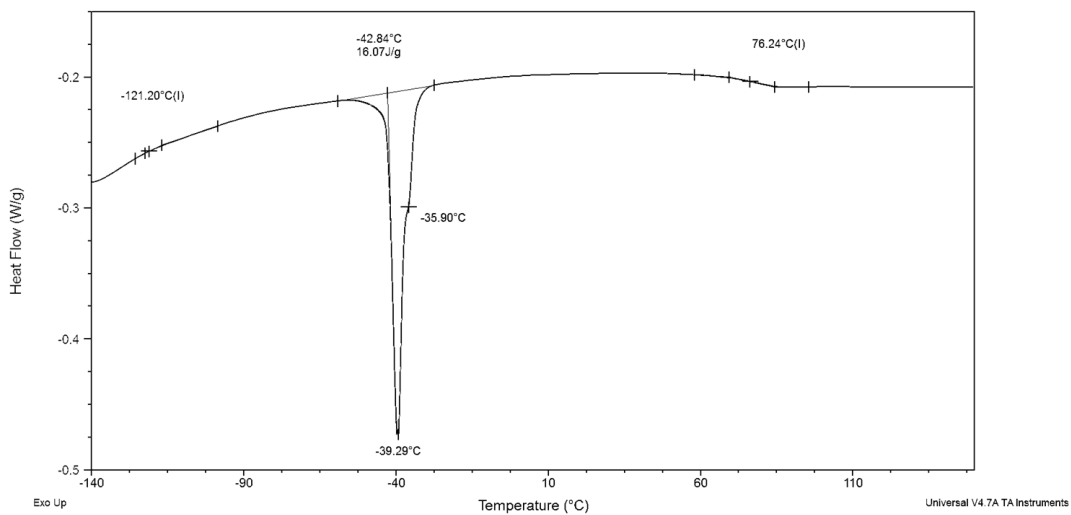
Στο Σχήμα 9.21 απεικονίζεται το DSC θερμογράφημα του δείγματος 11 όπου ξεκάθαρα απεικονίζονται μόνο δύο T_g του PDMS (-119°C) και του PS (67°C). Το συνολικό \bar{M}_n του γραμμικού τριυσταδικού τριπολυμερούς είναι μόλις $8,900\text{g/mol}$ οπότε για το PB_{1,2} που αποτελεί μόλις το 8% δεν εμφανίζεται T_g (έχει πολύ χαμηλό \bar{M}_n) και πιθανότατα λόγω του πολύ μικρού \bar{M}_n του PDMS (μόλις $4,100\text{g/mol}$) δεν προκύπτουν T_c και T_m .

- Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PB_{1,2}-b-PS$ για το δείγμα 12.



Σχήμα 9.22: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $PB_{1,2}-b-PS$, όπου απεικονίζεται μία θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης που αντιστοιχεί στη συστάδα του PS.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ (δείγμα 12).

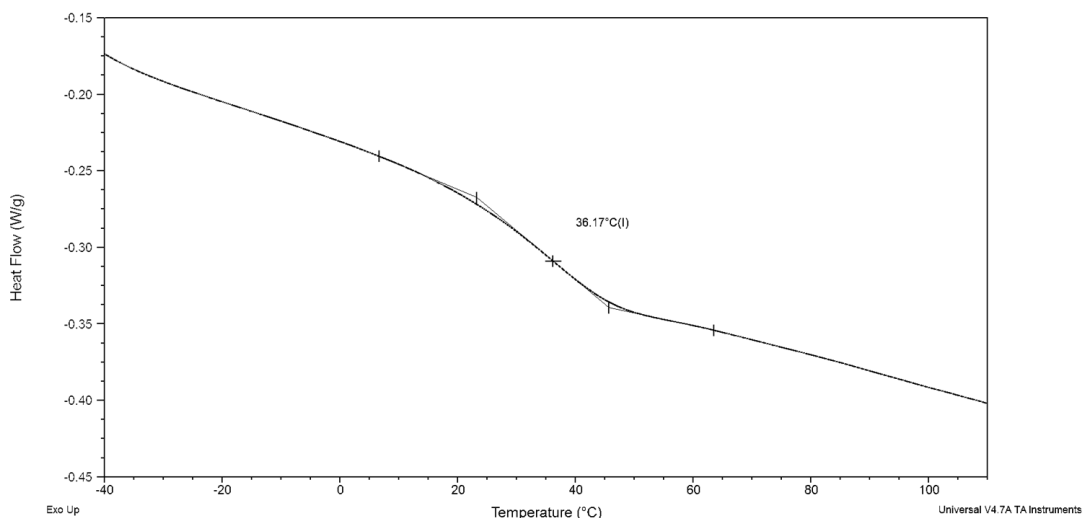


Σχήμα 9.23: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ $\bar{M}_n^{tot}=29,500\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.08$, $f_{PS}=0.40$, $f_{PDMS}=0.52$ όπου απεικονίζονται δύο T_g για PDMS και PS, καθώς και T_m για το PDMS. Το T_g του $PB_{1,2}$ δεν εμφανίζεται.

Για το δείγμα 12 το θερμογράφημα για το δισυσταδικό συμπολυμερές εμφανίζει ένα T_g στους 70°C που αντιστοιχεί προφανώς στη συστάδα του PS (Σχήμα 9.22) με βάση και την βιβλιογραφία.

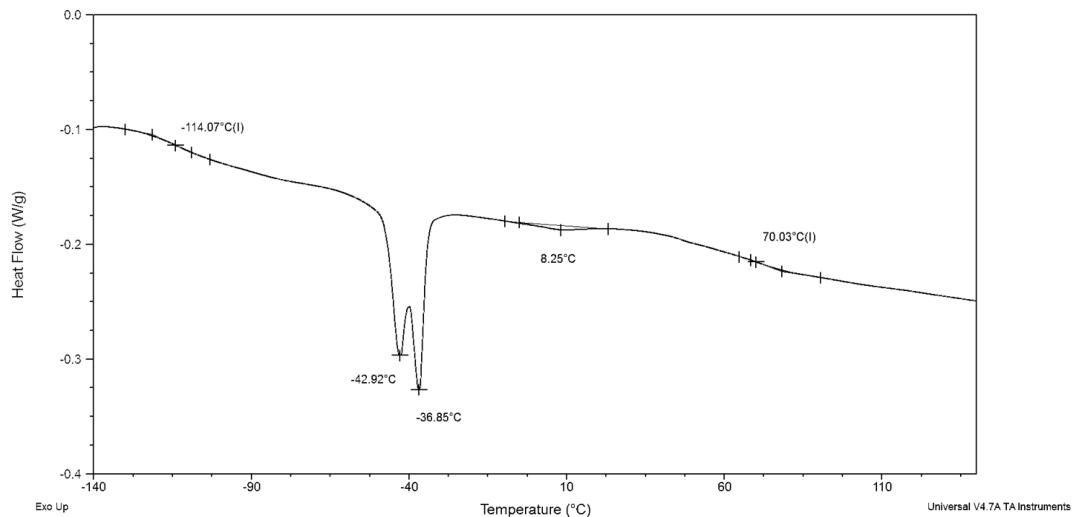
Στο Σχήμα 9.23 απεικονίζεται το θερμογράφημα DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς (δείγμα 12) όπου εμφανίζονται δύο T_g στους -121°C και 76°C που αντιστοιχούν στις συστάδες του PDMS και PS αντίστοιχα. Δεν εμφανίζεται T_g για το $\text{PB}_{1,2}$ που έχει πολύ χαμηλό $\bar{M}_n = 2,900\text{g/mol}$ ενώ για τις άλλες δύο συστάδες τα \bar{M}_n είναι $11,400\text{g/mol}$ και $15,200\text{g/mol}$ για PS και PDMS. Επίσης παρατηρείται μόνο T_m και όχι T_c για το PDMS που υποδηλώνει ότι είναι σε υψηλό ποσοστό άμορφο. Η διαφορά στα δύο T_g των δύο διαφορετικών δειγμάτων (ενδιάμεσο δισυσταδικό συμπολυμερές και τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές) που έχουν αποδοθεί στο PS μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην προσθήκη της τρίτης συστάδας PDMS όπως έχει ήδη προαναφερθεί σε προηγούμενο δείγμα αφού μεταβάλλεται η σύσταση.

- ο Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS}$ για το δείγμα 13.



Σχήμα 9.24: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του πρόδρομου $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS}$, όπου απεικονίζεται μία θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης στους 36°C που υποδηλώνει πιθανή ανάμιξη των δύο συστάδων.

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισταδιακού τριπολυμερούς $PB_{1,2}\text{-}b\text{-}PS\text{-}b\text{-}PDMS$ (δείγμα 13).



Σχήμα 9.25: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,2}\text{-}b\text{-}PS\text{-}b\text{-}PDMS$ $\bar{M}_n^{tot}=23,900\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.05$, $f_{PS}=0.38$, $f_{PDMS}=0.57$ όπου απεικονίζονται τρεις εξώθερμες μεταβολές στους -114°C , 8°C και 70°C που αντιστοιχίζονται στα T_g των τριών συσταδών. Επίσης δεν εμφανίζεται T_c για το PDMS, αλλά μόνο T_m στην περιοχή -43°C με -36°C .

Για το δείγμα 13 το DSC θερμογράφημα του ενδιάμεσου δισυσταδιακού συμπολυμερούς (Σχήμα 9.24) εμφανίζει μόνο μία εξώθερμη μεταβολή (T_g) στους 36°C που υποδηλώνει ανάμιξη των δύο συσταδών $PB_{1,2}$ και PS . Εφαρμόζοντας την σχέση 9.1 και γνωρίζοντας ότι για το $PB_{1,2}$ $\bar{M}_n=2,500\text{g/mol}$ και για το PS $\bar{M}_n=8,400\text{g/mol}$ προκύπτει ότι:

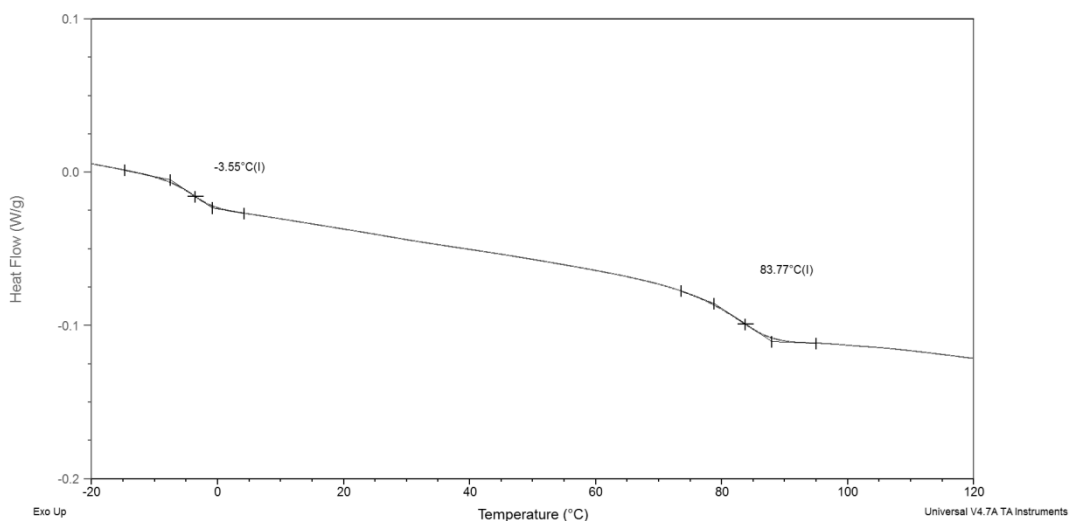
$$T_{gdiblock} = 0.77*70+0.23*(-1) = 53.9-0.23 = 53.7^\circ\text{C}$$

Η τιμή αυτή δεν ταυτίζεται με τους 36°C που προκύπτει στο θερμογράφημα, αλλά μπορεί να αποτελέσει μία ένδειξη μερικής ανάμιξης των δύο συσταδών όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για το ενδιάμεσο δισυσταδιακό συμπολυμερές του δείγματος 11.

Αντίθετα στο θερμογράφημα DSC του τελικού δείγματος 13 (Σχήμα 9.25) προκύπτουν τρεις εξώθερμες μεταβολές στους -114°C , 8°C και 70°C , που δύναται να αντιστοιχιστούν στα T_g των συσταδών PDMS, $PB_{1,2}$ και PS . Για το PDMS και PS οι μικρότερες τιμές T_g από τις αναμενόμενες οφείλονται σε \bar{M}_n χαμηλότερα από $20,000\text{g/mol}$ και συγκεκριμένα $13,000\text{g/mol}$ και $8,400\text{g/mol}$ αντίστοιχα. Επίσης στο

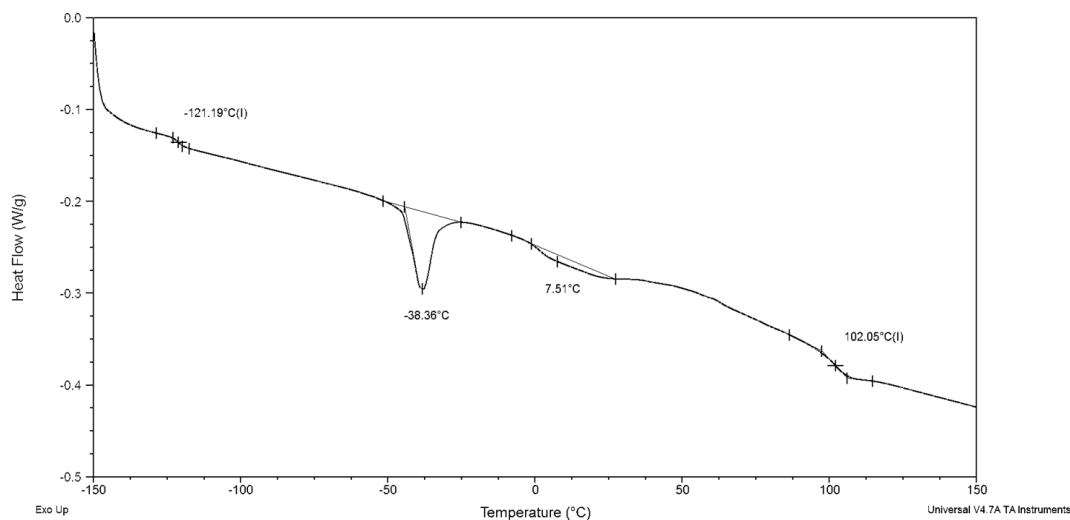
Σχήμα 9.25 εμφανίζεται μόνο T_m για το PDMS στην περιοχή -43°C με -36°C ενώ δεν εμφανίζεται T_c που υποδηλώνει ότι το PDMS είναι σε υψηλό ποσοστό άμορφο. Η τιμή 8°C που αποδίδεται ως T_g για το $\text{PB}_{1,2}$ είναι διαφορετική από την τιμή -1°C που προέκυψε για το αντίστοιχο ομοπολυμερές (Σχήμα 9.2) και απαιτείται να μελετηθούν εκτενώς τα συστήματα που φέρουν συστάδα PB με πολύ υψηλή μικροδομή -1,2 σε ποσοστό σχεδόν 100%.

- ο Μελέτη με DSC του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS}$ για το δείγμα 14.



Σχήμα 9.26: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PB}_{1,2}\text{-}b\text{-PS}$, όπου απεικονίζονται δύο θερμοκρασίες ναλώδους μετάπτωσης οι οποίες αντιστοιχίζονται στο $\text{PB}_{1,2}$ (-3.5°C) και στο PS (84°C).

- Μελέτη με DSC του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς $PB_{1,2}\text{-}b\text{-}PS\text{-}b\text{-}PDMS$ (δείγμα 14).



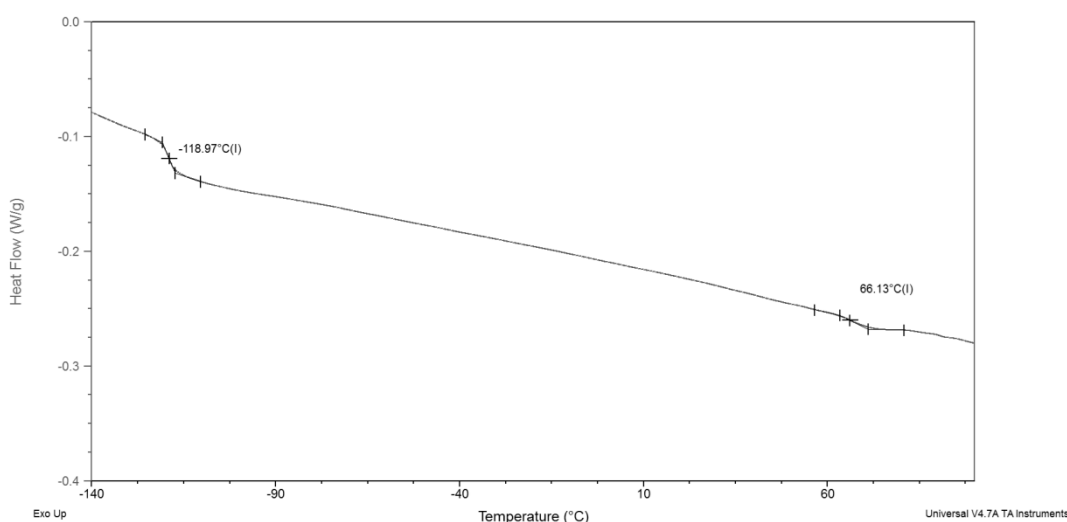
Σχήμα 9.27: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του $PB_{1,2}\text{-}b\text{-}PS\text{-}b\text{-}PDMS$ $\bar{M}_n^{tot}=136,900\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.19$, $f_{PS}=0.53$, $f_{PDMS}=0.28$ όπου απεικονίζονται τρεις εξώθερμες μεταβολές στους -121°C , 7.5°C και 102°C που αντιστοιχίζονται στα T_g των τριών συστάδων. Επίσης εμφανίζεται και T_m για το PDMS.

Για το δείγμα 14 το DSC θερμογράφημα του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς αποτελεί την μοναδική περίπτωση από όλα τα ενδιάμεσα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $PB_{1,2}\text{-}b\text{-}PS$ όπου εμφανίζονται δύο T_g στους -3.5°C και στους 84°C που αποδίδονται στο $PB_{1,2}$ και στο PS αντίστοιχα. Σε κανένα άλλο δείγμα δεν έχει εμφανιστεί τέτοια συμπεριφορά και αυτό αποδίδεται ξεκάθαρα στα μεγάλα \bar{M}_n των συστάδων ($31,000\text{g/mol}$ για το $PB_{1,2}$ και $67,000\text{g/mol}$ για το PS).

Αντίστοιχα για το τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές (δείγμα 14) με συνολικό \bar{M}_n αρκετά υψηλό ($136,900\text{g/mol}$) στο θερμογράφημα (Σχήμα 9.27) προκύπτουν τρεις εξώθερμες μεταβολές στους -121°C , 7.5°C και 102°C που αντιστοιχίζονται στα T_g των συστάδων PDMS, $PB_{1,2}$ και PS αντίστοιχα. Οι τιμές T_g για το $PB_{1,2}$ και PS εμφανίζονται αυξημένες σε σχέση με εκείνες του δισυσταδικού συμπολυμερούς δηλαδή $T_{gPB_{1,2}}$ από -3.5°C εμφανίζεται στους 7.5°C στο τρισυσταδικό τριπολυμερές και T_{gPS} από 84°C εμφανίζεται στους 102°C στο τελικό δείγμα. Άρα η προσθήκη της συστάδας PDMS οδηγεί σε αύξηση των θερμικών ιδιοτήτων των άλλων δύο συστάδων (όπως έχει ήδη προαναφερθεί και παρατηρηθεί και σε άλλα δείγματα)

μεταβάλλοντας την σύσταση των αρχικών δύο συστάδων. Στο Σχήμα 9.27 επίσης εμφανίζεται μόνο T_m για το PDMS και όχι T_c οπότε και πάλι το PDMS είναι σε υψηλό ποσοστό άμορφο.

- ο Μελέτη με DSC του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PDMS (δείγμα 15) για λόγους σύγκρισης.

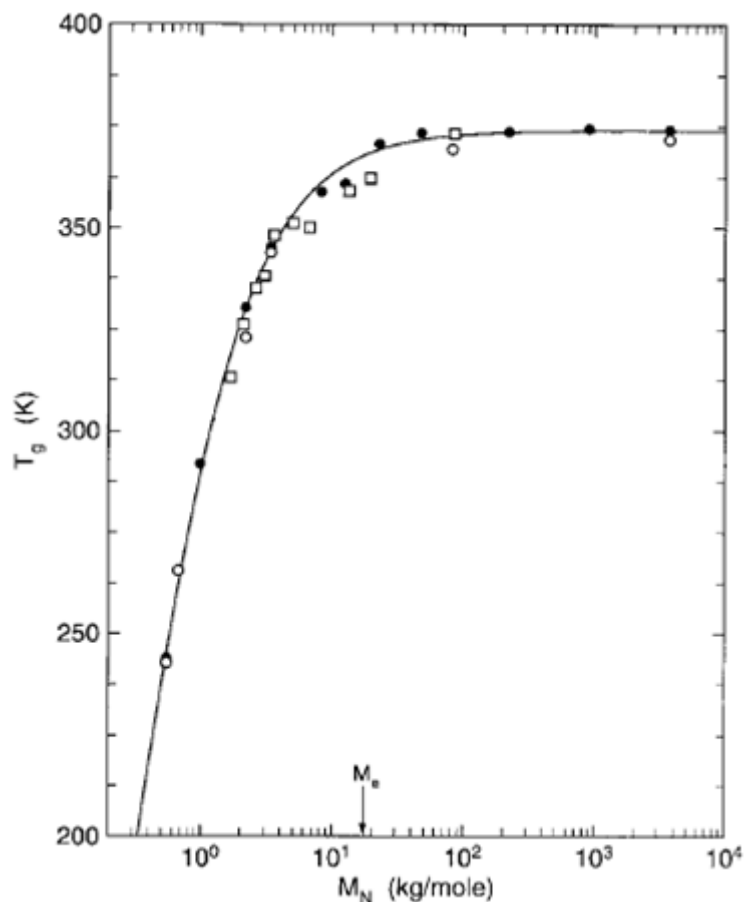


Σχήμα 9.28: Θερμογράφημα δεύτερου κύκλου θέρμανσης του PS-b-PDMS $\bar{M}_n^{tot}=8,200\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.49$, όπου απεικονίζονται μόνο δύο εξώθερμες μεταβολές στους -119°C και 66°C που αντιστοιχίζονται στα T_g των συστάδων PDMS και PS αντίστοιχα.

Για το δείγμα 15 το θερμογράφημα DSC απεικονίζεται στο Σχήμα 9.28. Το δείγμα αυτό είναι ένα δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PDMS με χαμηλό συνολικό \bar{M}_n (μόλις $8,200\text{g/mol}$) και κλάσμα μάζας για τις δύο συστάδες σχεδόν συμμετρικό. Εμφανίζονται δύο T_g σε θερμοκρασίες -119°C και 66°C που αντιστοιχούν στις συστάδες του PDMS και PS αντίστοιχα. Τα \bar{M}_n των συστάδων είναι μικρά ($\approx 4,000\text{g/mol}$) οπότε οι θερμοκρασίες είναι διαφορετικές από ότι για αντίστοιχες συστάδες με $\bar{M}_n > 20,000\text{g/mol}$. Τέλος δεν εμφανίζεται T_c και T_m για το PDMS πιθανόν λόγω του χαμηλού \bar{M}_n .

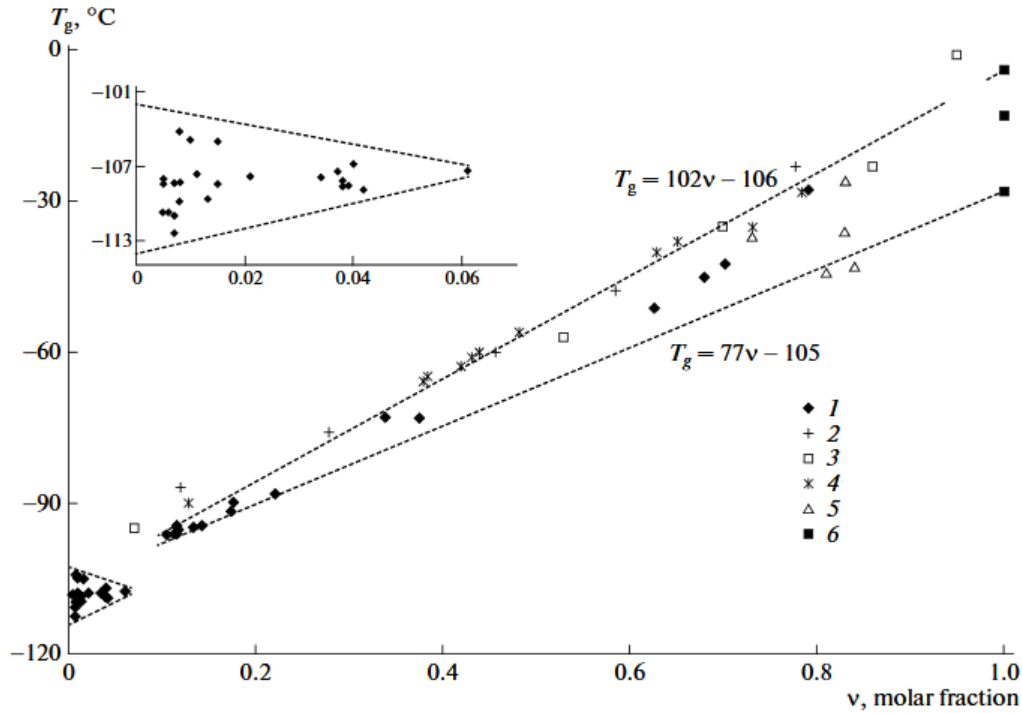
Παρατηρείται σε όλα τα δείγματα ότι η T_g του πολυστυρενίου, κυμαίνεται από $60-102^\circ\text{C}$. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, ότι το μέσο μοριακό βάρος του πολυστυρενίου επηρεάζει σημαντικά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Σχήμα 9.29).^{90,94-95} Επιπλέον η ποσότητα του δείγματος κυμαινόταν μεταξύ των $6-7\text{mg}$, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα μεταβολής των

θερμοκρασιών μετάπτωσης, εξαιτίας της ποσότητας που χρησιμοποιείται σε σχέση με το πρότυπο όπως έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία.⁹¹



Σχήμα 9.29: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης πολυστυρενίου σε σχέση με το μέσο μοριακό βάρος. Η γραμμή αντιπροσωπεύει την εξίσωση $\frac{1}{T_g(\bar{M}_n)} = \frac{1}{T_g(\infty)} + \frac{K}{\bar{M}_n}$.⁹¹

Επιπλέον έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία⁹⁶ η εξάρτηση του T_g των πολυδιενίων σε σχέση με το ποσοστό μικροδομής που περιέχουν. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το PB, έχει μελετηθεί ότι η τιμή του T_g μπορεί να κυμαίνεται για υψηλά ποσοστά ($\approx 99\%$) μικροδομής -1,4 από -112°C μέχρι -28°C για υψηλά ποσοστά ($\approx 79\%$) μικροδομής -1,2 (Σχήμα 9.30). Επιπλέον η στερεοϊσομέρεια του PB φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ακόμη και όταν αφορά PB με ίδια ποσοστά μικροδομής -1,2/-1,4. Τα παραπάνω φαίνεται να ισχύουν ανεξάρτητα από το \bar{M}_n και το \bar{D} του ομοπολυμερούς, όμως πρέπει να σημειωθεί ότι μέχρι τώρα δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία PB τόσο μικρού \bar{M}_n ($< 3,000\text{g/mol}$) και τόσο διαφορετικών μικροδομών στο εύρος των δειγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής.⁹⁷



Σχήμα 9.30: Διάγραμμα θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης σε σχέση με το ποσοστό μικροδομής -1,2 στο PB.⁹⁶

Στους Πίνακες 9.1 και 9.2 που απεικονίζονται παρακάτω δίνονται τα αποτελέσματα από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης για τα δισυσταδικά ενδιάμεσα συμπολυμερή και τα τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή αντίστοιχα.

Πίνακας 9.1: Τιμές θερμοκρασιών ναλώδους μετάπτωσης (T_g) των συστάδων των ενδιάμεσων δισυσταδικών συμπολυμερών από την μελέτη με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) όπου εμφανίζεται είτε μία T_g είτε δύο. Για τα δισυσταδικά συμπολυμερή από τα οποία προέκυψαν τα δείγματα 8-10 δεν υπήρχε ικανοποιητική ποσότητα για να γίνει μέτρηση με DSC.

Δείγμα	$\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ (g/mol)	f_{PS}	f_{PB}	Αναλογία PS/PB	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (1)	6,500	0.80	0.20	4/1	31
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (2)	8,000	0.79	0.21	4/1	31
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (3)	10,200	0.51	0.49	1/1	-86, 71
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (4)	10,200	0.51	0.49	1/1	-86, 71
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (5)	15,500	0.39	0.61	2/3	-84, 36
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (6)	18,000	0.61	0.39	3/2	-92, 79
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} (7)	10,600	0.50	0.50	1/1	-85, 32
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS (11)	4,800	0.29	0.71	7/3	21
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS (12)	14,300	0.20	0.80	4/1	70
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS (13)	10,900	0.23	0.78	4/1	36
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS (14)	98,000	0.32	0.68	7/3	-3.5, 84

Πίνακας 9.2: Τιμές θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των συστάδων των τελικών τρισυσταδικών τριπολυμερών από την μελέτη με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

Δείγμα	$\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ (g/mol)	f_{PS}	f_{PB}	f_{PDMS}	Αναλογία PS/PB/PDMS	T_g^{PS} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^{PB} ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^{PDMS} ($^{\circ}\text{C}$)
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (1)	11,000	0.52	0.09	0.39	5/1/4	66	-	-119
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (2)	13,100	0.48	0.10	0.42	5/1/4	74	-	-120
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (3)	17,200	0.31	0.29	0.40	1/1/1	94	-	-120
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (4)	24,200	0.21	0.19	0.60	1/1/3	60	-90	-118
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (5)	20,500	0.33	0.43	0.24	3/4/2	-	-90	-122
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (6)	24,000	0.49	0.25	0.26	2/1/1	88	-100	-129
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (7)	16,200	0.35	0.30	0.35	1/1/1	94	-97	-121
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (8)	89,500	0.55	0.20	0.25	2/1/1	100	-93	-123
PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (9)	14,000	0.42	0.11	0.47	4/1/5	65	-	-121
PS- <i>b</i> -PB _{1,2} - <i>b</i> -PDMS (10)	10,200	0.40	0.09	0.51	4/1/5	61	18	-120
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (11)	8,900	0.52	0.08	0.40	5/1/4	67	-	-119
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (12)	29,500	0.40	0.08	0.52	4/1/5	76	-	-121
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (13)	23,900	0.38	0.05	0.57	8/1/1	70	8	-114
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (14)	136,000	0.53	0.19	0.28	5/2/3	102	7.5	-121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

10.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων σε στερεά κατάσταση πραγματοποιήθηκε σε όργανο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ευκρίνειας (HR-TEM) της εταιρίας JEOL τύπου JEM-2100, που λειτουργεί στα 200 kV τάση, υπό συνθήκες φωτεινού πεδίου και φέρει νήμα εξαβοριούχου λανθανίου (LaB₆).

Για τη μελέτη των δειγμάτων σε τήγμα, παρασκευάστηκε διάλυμα 5% w/v του κάθε δείγματος σε διαλύτη τολουόλιο, ο οποίος είναι σχετικά καλός διαλύτης και για τις τρεις συστάδες των τρισυσταδικών τριπολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αλλά εμφανίζει εκλεκτικότητα, ως προς το πολυστυρένιο. Η πιστοποίηση της εκλεκτικότητας του τολουολίου προς το PS αποδεικνύεται από τις παραμέτρους διαλυτότητας που απεικονίζονται στον Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Παράμετροι διαλυτότητας διαλυτών και πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην παρούσα διατριβή και ευρέως στην βιβλιογραφία.⁹⁸⁻⁹⁹

Διαλύτης/ Πολυμερές	Παράμετρος Διαλυτότητας (δ)	
	$cal^{1/2}/cm^{3/2}$	$MPa^{1/2}$
Τολουόλιο	8.9	18.3
THF	9.3	18.5
CHCl ₃	9.2	18.7
Πολυστυρένιο	9.1	18.6
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)	7.3	15.3
Πολυ(βουταδιένιο) -1,4	8.4	17.0
Πολυ(βουταδιένιο) -1,2	8.1	16.3

Για να εμφανίζει ένας διαλύτης εκλεκτικότητα προς ένα πολυμερές θα πρέπει $(\delta_{\text{διαλύτης}} - \delta_{\text{πολυμερούς}})^2 \approx 0$. Με βάση τις τιμές του Πίνακα 10.1 για το τολουόλιο, αυτό ισχύει μόνο για το PS και εν μέρει για τα PB_{1,4} και PB_{1,2} αφού προκύπτουν τιμές $(\delta_{\text{διαλύτης}} - \delta_{\text{πολυμερούς}})^2 = 0.04 cal^{1/2}/cm^{3/2}$ για το PS, $0.25 cal^{1/2}/cm^{3/2}$ για το PB-1,4, $0.64 cal^{1/2}/cm^{3/2}$ για το PB-1,2 και $2.56 cal^{1/2}/cm^{3/2}$ για το PDMS αντίστοιχα.

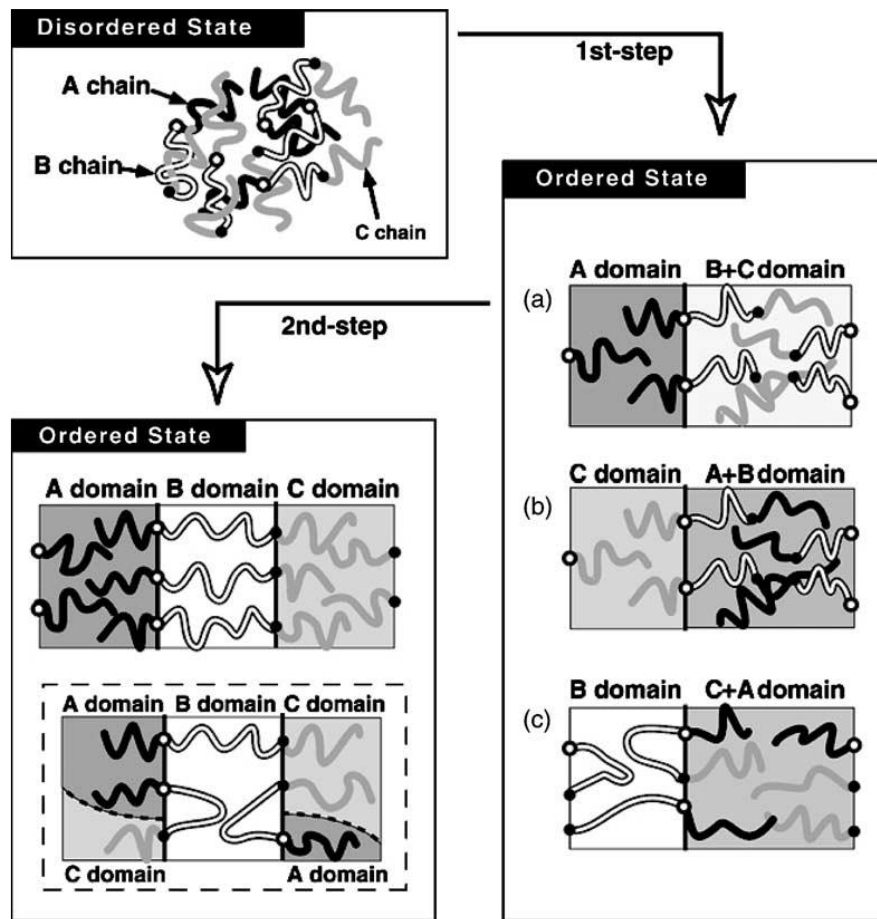
Με βάση τα παραπάνω είναι ξεκάθαρο ότι το τολουόλιο διαλύει άμεσα το PS, κατόπιν το PB_{1,4}, στην συνέχεια το PB_{1,2} και πιο δύσκολα το PDMS. Στον Πίνακα 10.1 δίνονται οι παράμετροι διαλυτότητας τόσο του THF όσο και του CHCl₃ που μαζί με το τολουόλιο είναι οι ευρέως χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για μελέτη δειγμάτων σε κατάσταση τήγματος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως και για τους τρεις αυτούς διαλύτες (τολουόλιο, THF, CHCl₃) παρατηρείται εκλεκτικότητα ως προς το PS σε σχέση με τις υπόλοιπες συστάδες των δειγμάτων που έχουν συντεθεί στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής.

Το γεγονός ότι το τολουόλιο διαλύει πρώτα το PS, υποδηλώνει ότι κατά την απομάκρυνση του διαλύτη (που εμφανίζει εκλεκτικότητα σε μία συστάδα από τις τρεις σε ένα γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές) η συγκεκριμένη συστάδα διαχωρίζεται μικροφασικά από τις άλλες δύο οι οποίες στην συνέχεια διαχωρίζονται μεταξύ τους σε δεύτερο στάδιο, ώστε να προκύψει ο τελικός μικροφασικός διαχωρισμός όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.1 και έχει ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία.¹⁰⁰

Για να επιβεβαιωθεί η μορφολογία που εμφανίστηκε στα δείγματα (πρόδρομα δισυσταδικά συμπολυμερή και τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή) θα πρέπει να σχηματιστούν φιλμ από διαλύματα σε εκλεκτικούς διαλύτες για το PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}) και το PDMS.

Για το PDMS εκλεκτικοί θεωρούνται οι διαλύτες: δισοπροπυλαμίνη ($\delta=7.3 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$), εξάνιο ($\delta=7.3 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$), n-επτάνιο ($\delta=7.4 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$), τριαιθυλαμίνη ($\delta=7.5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) και αιθέρας ($\delta=7.5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$). Το THF και το χλωροφόρμιο με $\delta=9.3 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ και $\delta=9.2 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ αντίστοιχα, διαλύουν μεν το PDMS αλλά όχι τόσο εύκολα και άμεσα όσο οι προαναφερθέντες διαλύτες αφού ισχύει $(\delta_{\text{διαλύτη}} - \delta_{\text{πολυμερούς}})^2 \approx 0$.¹⁰¹

Για το PB είτε PB_{1,4} (με $\delta=8.4 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) είτε PB_{1,2} (με $\delta=8.1 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) ο ιδανικός (εκλεκτικός) διαλύτης θεωρείται το κυκλοεξάνιο αφού εμφανίζει $\delta=8.2 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.¹⁰¹



Σχήμα 10.1: Απεικόνιση της απομάκρυνσης εκλεκτικού διαλύτη για μία συστάδα σε τρισυσταδικό τριπολυμερές οδηγώντας σε μικροφασικό διαχωρισμό δύο βημάτων (στο πρώτο βήμα διαχωρίζεται μικροφασικά από τις άλλες δύο συστάδες η τρίτη συστάδα που διαλύεται στον εκλεκτικό διαλύτη και στο δεύτερο βήμα ακολουθεί ο μικροφασικός διαχωρισμός των άλλων δύο συστάδων).¹⁰⁰

Τα διαλύματα των πολυμερών σε τολουόλιο τοποθετήθηκαν σε καψίδια συγκεκριμένων διαστάσεων με σκοπό μετά την εξάτμιση του διαλύτη να προκύψουν υμένια (φιλμς) διαμέτρου 1.2cm και πάχους τουλάχιστον 1mm. Με ιδιαίτερη προσοχή τοποθετήθηκαν τα καψίδια με τα διαλύματα σε απαγωγό παρουσία μικρού δοχείου με καθαρό τολουόλιο και καλύφθηκαν με γυάλινη κάψα ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να πραγματοποιηθεί με όσο πιο αργό ρυθμό γίνεται, να επέλθει κατάσταση μικροφασικού διαχωρισμού και να προκύψει υμένιο που να εμφανίζεται οπτικά λείο και χωρίς παραμορφώσεις.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί όταν η συγκέντρωση των διαλυμάτων αυξηθεί αρκετά (>80% w/v) όπου πλέον ο διαλύτης απομακρύνεται δύσκολα, αφού εγκλωβίζεται εντός των ενδοεμπλεκόμενων μακρομοριακών αλυσίδων, οι οποίες όμως παρουσία του διαλύτη και με την απαίτηση απομάκρυνσης του διαχωρίζονται μικροφασικά. Φυσικά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κυρίαρχο ρόλο διαδραματίζει το

γεγονός εάν ο διαλύτης εμφανίζει εκλεκτικότητα σε κάποια συστάδα (στα διαλύματα της παρούσας διατριβής το τολουόλιο εμφανίζει εκλεκτικότητα ως προς το PS, στην συνέχεια το PB και τέλος το PDMS). Η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη πρέπει να διαρκεί αρκετά (τουλάχιστον 7 ημέρες) ώστε να προκύψει πιθανός μικροφασικός διαχωρισμός χωρίς την επίδραση εξωγενών παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία) και για να είναι σίγουρη η πλήρης απομάκρυνσή του, όλα τα υμένια μετά την διάρκεια των 7 ημερών τοποθετούνται σε φούρνο κενού εφοδιασμένο με παγίδα υγρού αζώτου και παραμένουν υπό κενό για τουλάχιστον 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου.

Όπως είναι ξεκάθαρο από τον μοριακό χαρακτηρισμό τα περισσότερα δείγματα τριπολυμερών εμφανίζουν μικρό συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό και μόνο δύο δείγματα εμφανίζουν υψηλό συνολικό \bar{M}_n .

Αφού ο μικροφασικός διαχωρισμός εξαρτάται από το γινόμενο χN και η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας ($\chi = \alpha/T + \beta$) τα δείγματα με μικρό συνολικό \bar{M}_n μελετήθηκαν δίχως να υποστούν θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασίες υψηλότερες από το μεγαλύτερο T_g (στην συγκεκριμένη περίπτωση πρόκειται για το T_g του PS που προέκυψε από τον θερμικό χαρακτηρισμό ότι κυμαίνεται στο εύρος 60⁰C-102⁰C). Αντίθετα τα δείγματα με μεγάλο συνολικό \bar{M}_n υπέστησαν θερμική ανόπτηση σε φούρνο κενού στους 120⁰C (θερμοκρασία μεγαλύτερη από το T_g του PS) για 3 ημέρες, αφού θεωρητικά τουλάχιστον η θερμική ανόπτηση βοηθάει στην περαιτέρω οργάνωση της δομής και περιορίζει την εμφάνιση ατελειών όπου αυτό είναι εφικτό.

Για να διατηρηθεί η δομή που υιοθετείται στους 120⁰C και να συγκριθεί με εκείνη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα δείγματα υπόκεινται σε άμεση ψύξη με υγρό άζωτο (quenching) και μεταφέρονται στον μικροτόμο για λήψη λεπτών υμενίων σε χαμηλή θερμοκρασία.

10.1.1 Λήψη Λεπτών Υμενίων μέσω Μικροτόμησης σε Χαμηλή Θερμοκρασία (Ultra- cryomicrotoming)

Τα παραπάνω υμένια για να μελετηθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) θα πρέπει να ληφθούν από αυτά πολύ λεπτές τομές πάχους 30-60nm ανάλογα με το συνολικό \bar{M}_n , ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να μπορεί να διαπεράσει το δείγμα που θα μελετηθεί και να προκύψει η επιθυμητή αντίθεση (contrast). Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υπέρ-κρυομικροτόμησης στους -140⁰C,

καθώς με τον τρόπο αυτό το δείγμα βρίσκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το χαμηλότερο T_g του πολυμερούς (στην προκειμένη περίπτωση το χαμηλότερο T_g είναι αυτό της συστάδας PDMS \approx -125 $^{\circ}$ C), οπότε με τη χρήση γυάλινων και αδαμάντινων μαχαιριών λαμβάνονται οι λεπτές τομές που αναφέρονται παραπάνω, χωρίς την εμφάνιση μηχανικών παραμορφώσεων που μπορούν να αλλοιώσουν το δείγμα. Οι τομές που προκύπτουν λαμβάνονται με προσεκτικό και γρήγορο τρόπο από το αδαμάντινο μαχαίρι με υδατικό διάλυμα σουκρόζης και τοποθετούνται σε κατάλληλους υποδοχείς για μελέτη με TEM που λέγονται grids, είναι δισκία συγκεκριμένων διαστάσεων από χαλκό και εμφανίζουν πλέγμα από 100 έως 600 κενά (100-600 mesh). Τα υμένια παραμένουν στα grids, αφού η σουκρόζη δρα ως “κόλλα” ανάμεσα στις λεπτές τομές και τον χαλκό.

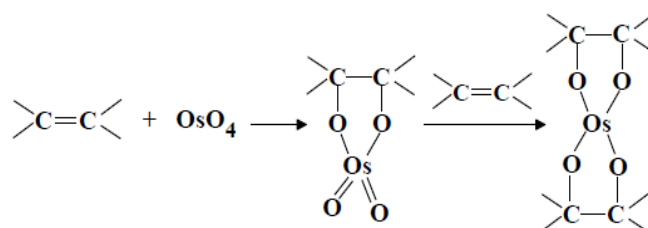
10.1.2 Χρωματισμός με Βαρέα Μέταλλα

Η επαρκής αντίθεση (contrast) κατά την μελέτη δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης εξαρτάται από την αντίθεση λόγω πάχους (thickness contrast) και τη διαφορά του ατομικού αριθμού (ηλεκτρονιακή πυκνότητα). Τα πολυμερή κατά βάση απαρτίζονται από ίδια άτομα (συνήθως C, H), γεγονός που οδηγεί σε παρόμοια ηλεκτρονιακή πυκνότητα με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η απεικόνιση του μικροφασικού διαχωρισμού των συστάδων, εξαιτίας της χαμηλής αντίθεσης, οπότε οι συστάδες εμφανίζουν την ίδια απόχρωση. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με χρωματισμό της μίας εκ των συστάδων μέσω υδατικών διαλυμάτων βαρέων μετάλλων όπως τετροξείδιο του οσμίου (OsO_4) και τετροξείδιο του ρουθηνίου (RuO_4). Ουσιαστικά τα πολυδιένια [PB και πολυ(ισοπρένιο)] βάφονται με τη χρήση OsO_4 ενώ το πολυστυρένιο με RuO_4 .

Για την περίπτωση των δειγμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη τόσο των τελικών γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών (των τύπων PS-*b*-PB-*b*-PDMS και PB-*b*-PS-*b*-PDMS όπου το PB ήταν είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}) τόσο πριν όσο και μετά την βαφή της εκάστοτε συστάδας PB με ατμούς υδατικού διαλύματος OsO_4 . Όπως προαναφέρθηκε αρκετά από τα πολυμερή εμφανίζουν δομικές μονάδες που έχουν μόνο άτομα C και H όπως ισχύει για το PS και το PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}). Αντίθετα το PDMS θεωρείται όχι πολυολεφίνη (όπως ισχύει για το PS και το PB) αλλά είναι ημιανόργανο πολυμερές και εμφανίζει μόνο ως υποκαταστάτες δύο $-CH_3$ ομάδες ενώ η κύρια ομάδα είναι ο σιλοξανικός δεσμός $-Si-O-$ σε κάθε δομική μονάδα. Επομένως το PDMS εμφανίζει διαφορετική

ηλεκτρονιακή πυκνότητα (αρκετά μεγαλύτερη, οπότε εμφανίζεται σκουρόχρωμο κατά την παρατήρηση με TEM) τόσο από το PS όσο και από το PB, όταν το PB δεν έχει υποστεί χρωματισμό/βαφή με OsO₄.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για την μελέτη των τρισυσταδικών τριπολυμερών με TEM, πραγματοποιήθηκε βαφή από ατμούς υδατικού διαλύματος OsO₄. Ουσιαστικά λαμβάνει χώρα αντίδραση δύο οξυγόνων του OsO₄ με τα άτομα άνθρακα των διπλών δεσμών των δομικών μονάδων του PB (είτε PB_{1,4}, είτε PB_{1,2}) γίνεται ανόρθωση του διπλού δεσμού, αντίδραση των άλλων δύο οξυγόνων με νέους διπλούς δεσμούς δομικών μονάδων, οπότε ουσιαστικά αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω δικτύωσης του OsO₄ με τις αλυσίδες του PB (χημικοί σταυροδεσμοί). Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του PB και εμφανίζεται πιο σκούρο από το PS και το PDMS με αποτέλεσμα στις εικόνες TEM που ακολουθούν για τα τρισυσταδικά τριπολυμερή η άσπρη απόχρωση να αντιστοιχεί στο PS, η γκρι απόχρωση στο PDMS και η μαύρη απόχρωση στο PB. Ο τρόπος αντίδρασης του OsO₄ με τις δομικές μονάδες των μακρομορίων PB απεικονίζεται στο Σχήμα 10.2.

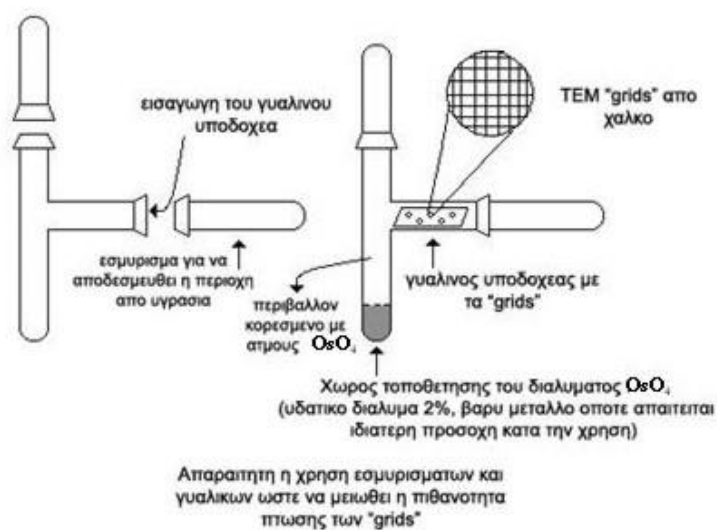


Σχήμα 10.2: Χημική αντίδραση του OsO₄ με τους διπλούς δεσμούς των δομικών μονάδων των πολυδιενίων αυξάνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μέσω του σχηματισμού χημικών σταυροδεσμών.

Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι ως συμπέρασμα από την μελέτη των δειγμάτων της παρούσας διατριβής προέκυψε ότι το PB_{1,2} βάφεται αρκετά πιο δύσκολα σε σχέση με το αντίστοιχο PB_{1,4} που είναι αναμενόμενο λόγω του ογκώδη υποκαταστάτη (βινυλικός δεσμός). Επομένως, στα περισσότερα δείγματα που φέρουν συστάδα τύπου PB_{1,2} προκύπτει τελικά κατά την παρατήρηση με TEM διφασικό σύστημα και όχι τριφασικό ακόμα και μετά την βαφή με OsO₄ για αρκετά χρονικό διάστημα (έως και 120 λεπτά με φρέσκο υδατικό διάλυμα OsO₄), οπότε συμπεραίνεται ουσιαστικά ανάμιξη των συστάδων PS και PB_{1,2}.

Με βάση όσα προαναφέρθηκαν τα λεπτά υμένια που λήφθηκαν από τον μικροτόμο και τοποθετήθηκαν στους χάλκινους υποδοχείς (grids) υπέστησαν βαφή με

ατμούς υδατικού διαλύματος OsO_4 για τις συστάδες του PB ($\text{PB}_{1,4}$ ή $\text{PB}_{1,2}$). Στην περίπτωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών, που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσης διατριβής, η διάρκεια βαφής ήταν 30 έως 45 λεπτά ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα ίδιας απόχρωσης με το PDMS και το PB ($\text{PB}_{1,4}$ ή $\text{PB}_{1,2}$). Σε ορισμένες περιπτώσεις η διάρκεια ήταν έως και 60-120 λεπτά ανάλογα με την παλαιότητα του διαλύματος OsO_4 και όπως προαναφέρθηκε ανάλογα και με το είδος της συστάδας PB ($\text{PB}_{1,4}$ βάφεται πολύ πιο εύκολα έναντι του $\text{PB}_{1,2}$). Το διάλυμα του OsO_4 είναι υδατικό, διατίθεται εμπορικά και είναι συγκέντρωσης 2% κ.β. ή/και 4% κ.β. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για το χρωματισμό των λεπτών υμενίων των δειγμάτων που είναι τοποθετημένα στους χάλκινους υποδοχείς (grids) απεικονίζεται στο Σχήμα 10.3. Πρόκειται ουσιαστικά για μία γυάλινη, αυτόκλειστη συσκευή η οποία τυλίγεται καλά με αλουμινοχαρτό ώστε το υδατικό διάλυμα OsO_4 να μην είναι εκτεθειμένο στο φως, λόγω της ευαισθησίας που εμφανίζουν τα οξείδια βαρέων μετάλλων στο φως.



Σχήμα 10.3: Σχηματική αναπαράσταση όπου απεικονίζεται η γυάλινη συσκευή στη οποία τοποθετείται το υδατικό διάλυμα OsO_4 και η τοποθέτηση των χάλκινων υποδοχέων που φέρουν τα λεπτά υμένια σε γυάλινη επιφάνεια.

10.2 Υπολογισμός Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ)

Στην γενική της μορφή η παράμετρος χ για την ανάμιξη ή τον διαχωρισμό μικροφάσεων δύο πολυμερών, αποτελείται από ενθαλπικούς (χ_0) και εντροπικούς όρους ($\chi_\alpha, \chi_\beta, \dots, \chi_\varepsilon$) και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\chi = \chi_0 + \chi_\alpha + \chi_\beta + \dots + \chi_\varepsilon \quad (10.1)$$

Ο όρος χ_ε δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\chi_{\varepsilon} = \frac{\Lambda_b^3}{24\pi^3 \rho_0} \left[\frac{1-\varepsilon^2}{\varphi+(1-\varphi)\varepsilon^2} \right]^2 \quad (10.2)$$

όπου φ το κλάσμα όγκου και ε η παράμετρος ασυμμετρίας διαμόρφωσης των δύο πολυμερικών αλυσίδων. Για συμμετρικά διαμορφωμένες πολυμερικές αλυσίδες θα ισχύει $\varepsilon=1$ και ο όρος χ_{ε} μηδενίζεται, ενώ για μη συμμετρικά διαμορφωμένες αλυσίδες ($\varepsilon \neq 1$) ο όρος χ_{ε} είναι μη μηδενικός οπότε σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , εξαρτάται από το κλάσμα όγκου φ και την παράμετρο ασυμμετρίας διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων ε .¹⁰²⁻¹⁰⁵ Αγνοώντας την επίδραση του φ και του ε μπορεί να πραγματοποιηθεί ένας θεωρητικός υπολογισμός του χ λαμβάνοντας υπ' όψιν μόνο τον ενθαλπικό όρο χ_0 , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\chi = \frac{V}{k_B T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10.3)$$

όπου V ο γεωμετρικός όγκος του μέσου μοριακού όγκου της δομικής μονάδας των δύο πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πυκνότητες των πολυμερών 1 και 2 σε θερμοκρασία T (K), k_B η σταθερά Boltzmann και δ_1 , δ_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 χ είναι πολύ μικρή και ο μικροφασικός διαχωρισμός 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 δύο πολυμερών, τότε η τιμή του χ 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:

$$E_{coh} = \delta^2 V \quad (10.4)$$

όπου E_{coh} είναι η ενέργεια συνεκτικότητας της δομικής μονάδας (και δίνεται για αρκετά πολυμερή ως σημαντική παράμετρος στην βιβλιογραφία) και V ο μοριακός όγκος της δομικής μονάδας του ίδιου πολυμερούς.¹⁰⁶

Η E_{coh} μίας ουσίας σε 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.¹⁰⁵

Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των πολυμερών, καθώς και οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας του τολουολίου που ήταν ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τα αρχικά διαλύματα, δίνονται ήδη στον Πίνακα 10.1.

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας στην σχέση 10.3 και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι:

$$V = \sqrt{V_1 V_2} \quad (10.5)$$

$$\text{και } V_{1,2} = MB_{1,2}/d_{1,2}N_A \quad (10.6)$$

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 χ του Πίνακα 10.2.

Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε στην σχέση 10.3 για τον υπολογισμό του χ των δειγμάτων για τα δύο είδη πολυ(βουταδιενίου), είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}, είναι 20°C (293K). 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 περιστραφούν σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα πολυμερή με δεσμούς -CH₂CH₂-, -CH₂OCH₂-, -SiOSi-, να έχουν αρκετά χαμηλό T_g. Η παρουσία ογκώδων υποκαταστατών εμποδίζει την περιστροφή με αποτέλεσμα την αύξηση του T_g (όπως ισχύει για την περίπτωση του PS).

Πίνακας 10.2: Παράμετροι αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ) για τα εξεταζόμενα ζεύγη αλυσίδων όπως υπολογίστηκαν με βάση τις προαναφερόμενες σχέσεις (10.3-10.6) σε θερμοκρασία 20°C (293K).¹⁰⁷

χ	PS	1,4-PB	1,2-PB	PDMS
PS	-	0.065	0.130	0.479
1,4-PB	0.065	-	-	0.142
1,2-PB	0.130	-	-	0.074

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.

Λαμβάνοντας υπόψη τα μοριακά χαρακτηριστικά όλων των δειγμάτων όπως αναφέρονται στον Πίνακα 8.2, γνωρίζοντας επίσης και τα μοριακά βάρη των δομικών μονάδων της κάθε συστάδας ($M.B.δ.μ.PS=104g/mol$, $M.B.δ.μ.PB=54g/mol$ και $M.B.δ.μ.PDMS=74g/mol$) και τις σχέσεις που καθορίζουν τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , και συγκεκριμένα $\chi_{PS/PB}$, $\chi_{PS/PDMS}$ και $\chi_{PB/PDMS}$ για τα τριπολυμερή, υπολογίζονται ο βαθμός πολυμερισμού για κάθε συστάδα, ο βαθμός πολυμερισμού ανά συστάδα και το γινόμενο χN για κάθε ζεύγος συστάδων στα τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή (αφού το χ υπολογιστεί σε κάθε περίπτωση με βάση την αντίστοιχη σχέση για θερμοκρασία 20°C) τα οποία απεικονίζονται στον Πίνακα 10.3.

Πίνακας 10.3: Υπολογισμός βαθμού πολυμερισμού ανά συστάδα και το γινόμενο χN για κάθε ζεύγος συστάδων στα τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή.

Δείγμα	N_{PS}	N_{PB}	N_{PDMS}	$\chi_{PS/PB}N_{PS+PB}$	$\chi_{PB/PDMS}N_{PB+PDMS}$	$\chi_{PS/PDMS}N_{PS+PDMS}$
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -1	50	24	61	4.81	12.07	53.17
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -2	61	32	69	6.05	14.34	62.27
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -3	50	93	95	9.30	26.70	69.46
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -4	50	93	189	9.30	40.04	114.48
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -5	58	176	68	15.21	34.65	60.35
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -6	106	130	81	15.34	29.96	113.04
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -7	51	98	76	9.69	24.71	60.83
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS -8	480	365	269	54.93	90.03	358.77
PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS -9	59	35	81	6.11	16.47	67.06
PS- <i>b</i> -PB _{1,2} - <i>b</i> -PDMS -10	38	28	64	8.58	6.08	48.86
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS -11	33	26	55	7.67	5.99	42.15
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS -12	110	54	205	21.32	19.17	150.89
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS -13	81	46	176	16.51	16.43	123.10
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS -14	644	574	514	158.34	80.51	554.68

Για παράδειγμα για το δείγμα 1 του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS, έγιναν οι ακόλουθοι υπολογισμοί:

$$\bar{M}_n^{PS} = 5,200g/mol, \bar{M}_n^{PB} = 1,300 g/mol, \bar{M}_n^{PDMS} = 4,500 g/mol$$

$$N_{PS} = \frac{5200}{104} = 50 \text{ δομικές μονάδες}$$

$$N_{PB} = \frac{1300}{54} = 24 \text{ δομικές μονάδες}$$

$$N_{PDMS} = \frac{4500}{74} = 61 \text{ δομικές μονάδες}$$

$$\chi_{PS/PB} N_{PS/PB} = 0.065 \cdot 74 = 4.81$$

$$\chi_{PB/PPDMS} N_{PB/PPDMS} = 0.142 \cdot 85 = 12.07$$

$$\chi_{PS/PDMS} N_{PS/PDMS} = 0.479 \cdot 111 = 53.17$$

Για να λάβει χώρα η μελέτη του μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι απαραίτητο να προηγηθεί κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων η οποία έχει ήδη περιγραφεί παραπάνω στην ενότητα 10.1.

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και σε ορισμένα δείγματα αναφέρονται και τα αποτελέσματα από την σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες. Για κάθε τελικό δείγμα αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά του και δίνονται τα αποτελέσματα από TEM πριν την βαφή με OsO₄ και κατόπιν βαφής με OsO₄. Είναι ξεκάθαρο ότι η χρήση του OsO₄ όντως οδηγεί στην εμφάνιση τριών ευδιάκριτων φάσεων για όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων με συστάδα PB_{1,4} (δείγματα 1-9) ενώ στην περίπτωση των δειγμάτων με συστάδα PB_{1,2} (δείγματα 10-14) η συγκεκριμένη συστάδα δεν χρωματίζεται αισθητά εκτός από την περίπτωση του δείγματος 14 που εμφανίζει μεγάλο ολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, $\bar{M}_n^{ολικό}$.

Επιπλέον τα δείγματα μεγάλου μοριακού βάρους, δηλαδή τα δείγματα 8 και 14, υπέστησαν θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία υψηλότερη από το υψηλότερο T_g (του PS), απότομη ψύξη σε υγρό άζωτο (quenching) για διατήρηση της υιοθετούμενης δομής, υπερ-κρυομικροτόμηση και στην συνέχεια χρωματισμό με χρήση του OsO₄.

10.2.1 Επιβεβαίωση Υπολογισμού της Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , για τα Συστήματα PS/PDMS και PS/PB_{1,4}

Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι ισχύει η παρακάτω σχέση για το σύστημα PS/PDMS που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς.^{37,108}

$$\chi_{PS/PDMS} = \frac{68,0}{T} - 0.037 \xrightarrow{T=293K} \chi_{PS/PDMS}^{20^{\circ}C} = \frac{68,0}{293} - 0.037 = 0.269 \quad \text{το οποίο}$$

εμφανίζει σημαντική διαφορά από το $\chi_{PS/PDMS}^{20^{\circ}C} = 0.479$ που υπολογίστηκε παραπάνω.

Για το σύστημα PS/PB_{1,4}, δίνεται στη βιβλιογραφία $\chi_{PS/PB1,4}^{150^{\circ}C} = 0.045$.¹⁰⁹

Οπότε χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 10.3, 10.5 και 10.6 υπολογίζεται το $\chi_{PS/PB_{1,4}}^{150^{\circ}C}$ στους 393K ίσο με 0.045, τιμή ίδια με αυτή που έχει υπολογιστεί και στη βιβλιογραφία. Επομένως επιβεβαιώνεται η σχέση για PS/PB_{1,4} διότι με βάση την προαναφερόμενη βιβλιογραφία¹⁰⁹ εφαρμόστηκε ο ίδιος τρόπος υπολογισμού.

Όσον αφορά το σύστημα PS/PDMS υπάρχει σημαντική απόκλιση με βάση την σχέση που υπολογίστηκε από πειράματα SAXS και αυτή που υπολογίστηκε θεωρητικά. Πάντως και στις δύο περιπτώσεις προκύπτουν υπερβολικά μεγάλες τιμές χ για το σύστημα PS/PDMS που υποδηλώνει τον μικροφασικό διαχωρισμό ακόμα και για χαμηλά μοριακά βάρη.

Από τα προαναφερόμενα είναι κατανοητό πως η διαδικασία προετοιμασίας και ιδιαίτερα της λήψης δειγμάτων για παρατήρησή τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, απαιτητική και δύσκολη. Είναι όμως απαραίτητη για την λήψη ικανοποιητικών φωτογραφιών των τελικών δομών που υιοθετούνται από τα εξεταζόμενα τριπολυμερή.

Μέρος του φιλμ που προκύπτει από τα αρχικά διαλύματα των εξεταζόμενων δειγμάτων σε σχετικά μη εκλεκτικό διαλύτη (5% w/v σε τολουόλιο) λαμβάνεται όπως προέκυψε για την μελέτη με την τεχνική της σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Επομένως από το ίδιο παχύ υμένιο (φιλμ) διαστάσεων 1mm (πάχος) x 12mm (διάμετρος) χρησιμοποιείται και για τις δύο τεχνικές (TEM και SAXS) με την διαφορά ότι για το TEM λαμβάνονται πολύ λεπτά υμένια που τοποθετούνται σε κατάλληλους υποδοχείς ενώ για το SAXS λαμβάνεται ένα μεγάλο μέρος του αρχικού φιλμ και τοποθετείται σε υποδοχέα του οργάνου προς μελέτη με την συγκεκριμένη οργανολογία χωρίς καμία περαιτέρω απαίτηση (π.χ. υπερ-κρυομικροτόμηση ή χρωματισμός με βαρέα μέταλλα). Είναι επομένως απαραίτητο το αρχικό φιλμ να είναι ομοιογενές τόσο κατά τον σχηματισμό του (τεχνική απομάκρυνσης του διαλύτη με ελεγχόμενο τρόπο-casting) όσο και ως προς την σύστασή του (ομοιογένεια ως προς την σύσταση και μοριακά χαρακτηριστικά που εξασφαλίζεται όπως έχει ήδη προαναφερθεί σε προηγούμενο Κεφάλαιο με την μικρή κατανομή μοριακών βαρών (\bar{M}), την επιβεβαίωση των συστάσεων από SEC και φασματοσκοπία ¹H-NMR και την ταυτοποίηση των μοριακών χαρακτηριστικών από SEC και VPO/MO).

Στο Κεφάλαιο αυτό δίνονται τα αποτελέσματα από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Τα αποτελέσματα αναφέρονται ανά δείγμα και γίνεται, όπου είναι εφικτό, σύγκριση με

αποτελέσματα αντίστοιχης αρχιτεκτονικής δειγμάτων (δηλαδή γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή) και αντίστοιχων συστάσεων.

Επίσης θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι για όλα τα δείγματα που περιέχουν PB μικροδομής -1,4, ισχύει κατά προσέγγιση η εξής ανισότητα όσον αφορά τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης Flory- Huggins (με βάση τις τιμές που υπολογίστηκαν και αναφέρονται στον Πίνακα 10.3):

$$\chi_{PS/PDMS} > \chi_{PB_{1,4}/PDMS} > \chi_{PS/PB_{1,4}}$$

Ενώ για τα δείγματα που περιέχουν PB μικροδομής -1,2, ισχύει κατά προσέγγιση:

$$\chi_{PS/PDMS} > \chi_{PS/PB_{1,2}} > \chi_{PB_{1,2}/PDMS}$$

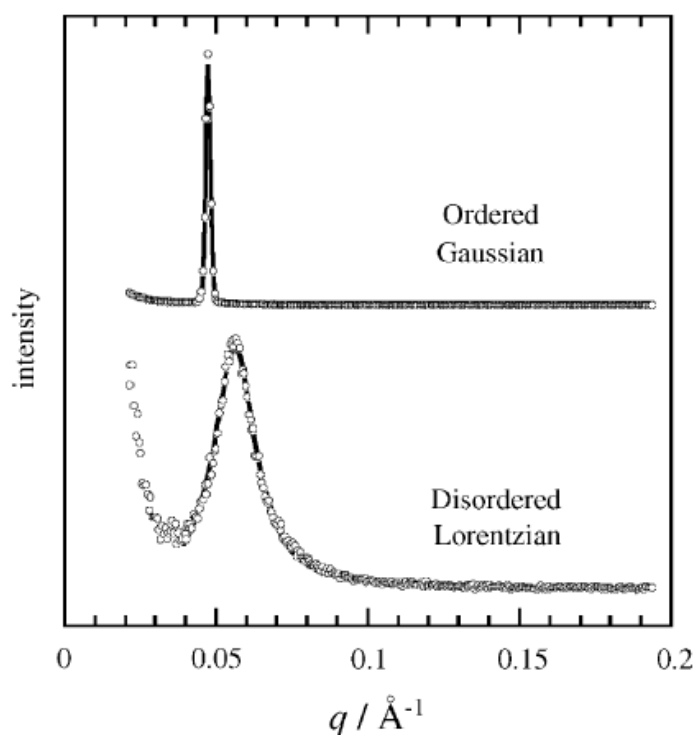
Οι παραπάνω ανισότητες είναι καθαρά ενδεικτικές και βοηθούν στην κατανόηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από TEM και SAXS, αφού είναι ξεκάθαρο ότι υπάρχουν σχετικές αποκλίσεις μεταξύ των σχέσεων για την παράμετρο αλληλεπίδρασης ανάλογα με τον τρόπο υπολογισμού (λαμβάνοντας υπόψη παραμέτρους διαλυτότητας όπως και έγινε στην περίπτωση των δειγμάτων της παρούσας διατριβής, υπολογίζοντας την T_{ODT} και κάνοντας πειράματα SAXS με αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να προκύψει αταξία για συμμετρικά συμπολυμερή χαμηλών μοριακών χαρακτηριστικών κ.λπ.)

Στα μικρογραφήματα TEM η συστάδα PS παρουσιάζεται λευκή, το PDMS παρουσιάζεται γκρι ενώ το $PB_{1,4}$ ή $PB_{1,2}$ εμφανίζεται σκούρο γκρι ή μαύρο, κατόπιν βαφής με OsO_4 με βάση όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως για το μέσο βαφής. Εάν δεν έχει λάβει χώρα βαφή με OsO_4 τότε στα μικρογραφήματα TEM λαμβάνονται διφασικές απεικονίσεις με απόχρωση λευκή ή γκρι που αντιστοιχεί στο σύνολο των συστάδων PS και $PB_{1,4}$ ή $PB_{1,2}$ και μαύρη που αντιστοιχεί στην συστάδα PDMS εξαιτίας της σημαντικής διαφοράς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της τελευταίας σε σχέση με τις δύο πρώτες.

Ήδη έχει αναφερθεί ότι από την μελέτη των δειγμάτων της παρούσας διατριβής το $PB_{1,2}$ βάφεται αρκετά πιο δύσκολα σε σχέση με το αντίστοιχο $PB_{1,4}$ που είναι αναμενόμενο λόγω του ογκώδη υποκαταστάτη με τον οποίο ενώνεται το άτομο άνθρακα του βινυλικού δεσμού. Επομένως, στα περισσότερα δείγματα που φέρουν συστάδα τύπου $PB_{1,2}$ προκύπτει τελικά κατά την παρατήρηση με TEM διφασικό σύστημα και όχι τριφασικό ακόμα και μετά την βαφή με OsO_4 για αρκετά χρονικό διάστημα (έως και 120 λεπτά με φρέσκο υδατικό διάλυμα OsO_4) πιθανότατα λόγω ανάμιξης ουσιαστικά των συστάδων PS και $PB_{1,2}$.

10.3 Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (Small-angle X-ray Scattering, SAXS)

Για τα διαγράμματα SAXS έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹¹⁰⁻¹¹¹ πως θα πρέπει να είναι η απεικόνιση τους εάν το δείγμα είναι ισχυρά διαχωρισμένο ή ασθενώς διαχωρισμένο εμφανίζοντας αντίστοιχα καμπύλες με κατανομή Gauss ή με κατανομή Lorentz (Σχήμα 10.4). Με βάση αυτές τις κατανομές μπορεί να ληφθεί ένα συμπέρασμα ότι στο μεγαλύτερο πλήθος των διαγραμμάτων SAXS των γραμμικών τριυσταδικών δειγμάτων προέκυψαν κυρίως καμπύλες με κατανομές Gauss που αντιστοιχούν σε καλά οργανωμένα δείγματα παρά το μικρό συνολικό \bar{M}_n των δειγμάτων αλλά και το ιδιαίτερα μικρό \bar{M}_n της συστάδας του PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}). Επίσης σε αρκετά δείγματα προέκυψαν αρκετές κορυφές (περισσότερες των δύο) που οδήγησε με βάση την χρήση κρυσταλλογραφικών πινάκων στην πιστοποίηση της δομής (αφού προκύπτει η αναλογία q_1/q_2 που αντιστοιχεί στο λόγο της 1^{ης} επιτρεπόμενης ανάκλασης ως προς την 2^η επιτρεπόμενη ανάκλαση).



Σχήμα 10.4: Διαγράμματα SAXS για συμμετρικά συμπολυμερή για καλά οργανωμένα δείγματα και ασθενώς οργανωμένα δείγματα όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία.¹¹¹

Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες πραγματοποιήθηκαν στο σύγχροτρο ακτίνων-X και στον σταθμό BL23A, στο National Synchrotron

Radiation Research Center (NSRRC) Hsinchu, Taiwan. Το μήκος κύματος της δέσμης ακτίνων-X ήταν 0.1003nm και τα δισδιάστατα αποτυπώματα συλλέχθηκαν με ανιχνευτή ακτίνων-X MARCCD (MARUSA), όπου το μέγεθος πίξελ του ανιχνευτή ήταν 0.158 mm και η απόσταση μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή ήταν 3093.150 mm. Το μονοδιάστατο γραμμικό προφίλ αποκτήθηκε με ολοκλήρωση του δισδιάστατου αποτυπώματος, Το κέντρο της ακτίνας βρισκόταν στο (512.1, 581.0) (X, Y) και η ενέργεια φωτονίων ανά δείγμα ήταν 12 keV.

Σε αρκετά από τα δείγματα προκύπτουν δομές που δεν αναμένονταν όπως για παράδειγμα η μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (three phase four-layer lamellae). Με βάση τη βιβλιογραφία¹¹² για να προκύψει η συγκεκριμένη δομή θα πρέπει να ισχύουν δύο συγκεκριμένες ισότητες:

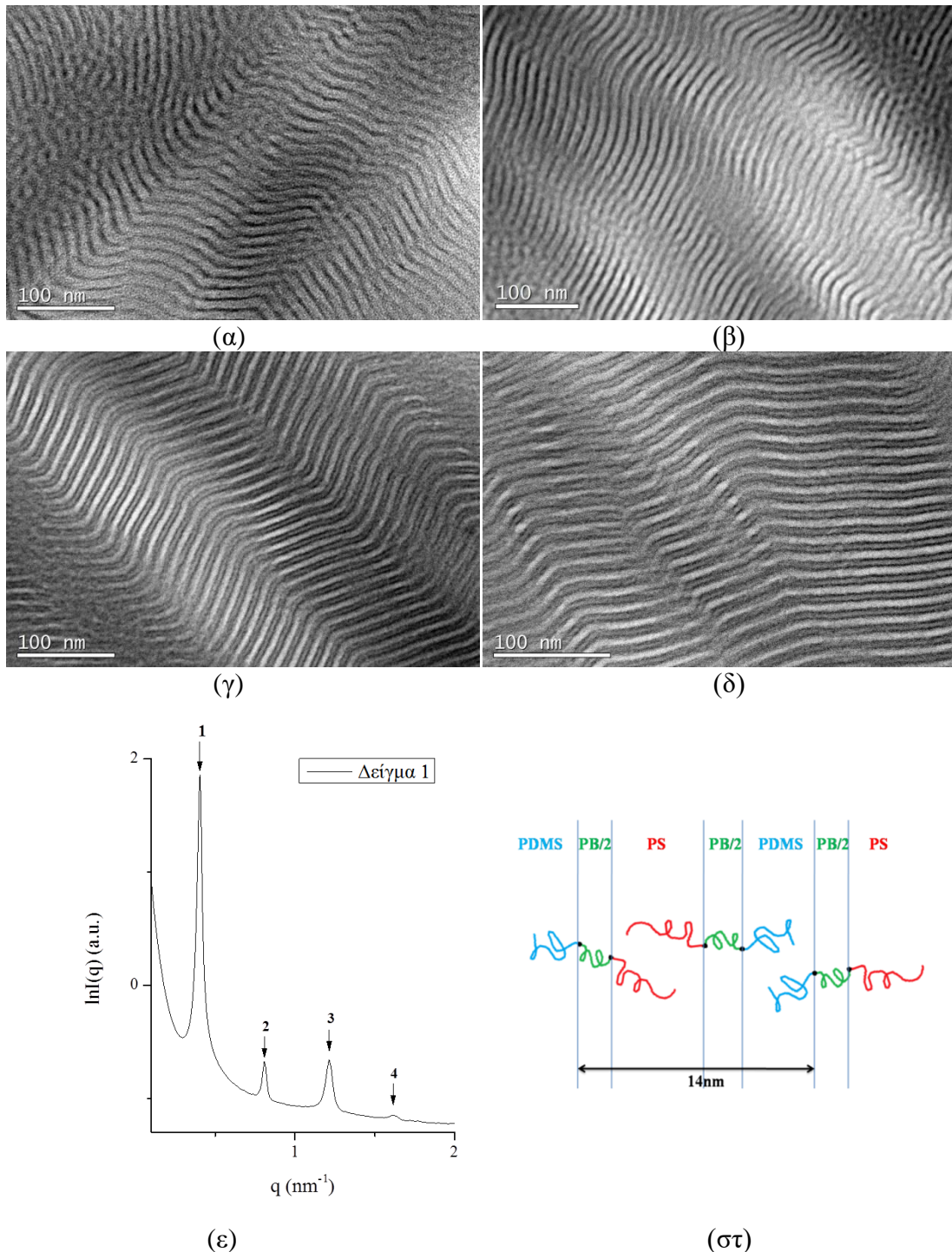
$$\chi_{PS/PDMS} \approx \chi_{PS/PB} \approx \chi_{PB/PDMS} \text{ και } \varphi_{PS} \approx \varphi_{PB} \approx \varphi_{PDMS}$$

δηλαδή η αναλογία των κλασμάτων όγκων των τριών συστάδων να είναι 1/1/1. Το γεγονός αυτό όταν ισχύει $\varphi_A \approx \varphi_B \approx \varphi_G$ για ένα γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου A-b-B-b-Γ με διάφορες αλληλουχίες συστάδων και διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία και έχει αναπτυχθεί αναλυτικά στην ενότητα 3.2 του Κεφαλαίου 3 της παρούσης διατριβής.

Στα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, εάν εξαιρεθούν τα δείγματα 8 και 14 (των τύπων PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS και PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=89,500\text{g/mol}$ και $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=136,000\text{g/mol}$ αντίστοιχα), το $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ κυμαίνεται από 8,900g/mol έως 29,500g/mol και η σύσταση σε PB (είτε PB_{1,4} είτε PB_{1,2}) κυμαίνεται από 0.05 έως 0.43 λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα από φασματοσκοπία ¹H-NMR.

Παρακάτω στα Σχήματα 10.5-10.22 δίνονται για τα διαφορετικά δείγματα μικρογραφήματα TEM πριν την βαφή με OsO₄, κατόπιν βαφής με OsO₄ και τα αντίστοιχα διαγράμματα SAXS που λήφθηκαν για ορισμένα από τα δείγματα (9 από συνολικά 14 δείγματα).

- Δείγμα 1: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\overline{M}_n^{\text{ολικό}}=11,000\text{g/mol}$ και αναλογία συσταδών κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 5/1/4$.



Σχήμα 10.5: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 1 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 1 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι). (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 1 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4. (στ) Σχηματική αναπαράσταση της υιοθετούμενης δομής των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων.

Στο Σχήμα 10.5 προκύπτει για το δείγμα 1 πολύ καλή οργάνωση παρά το γεγονός ότι το συνολικό \bar{M}_n ($\bar{M}_n^{ολικό}$) για το τρισυσταδικό τριπολυμερές είναι μόλις 11,000g/mol, τα \bar{M}_n των PS και PDMS είναι 5,200g/mol και 4,500g/mol αντίστοιχα ενώ αυτό του PB είναι πολύ μικρό (μόλις 1,300g/mol). Θα ανέμενε κανείς πως ακόμα και χωρίς ανόπτηση θερμική δεν θα προέκυπτε μικροφασικός διαχωρισμός ή εάν προέκυπτε θα υπήρχε υψηλή αναμιξιμότητα μεταξύ κυρίως PS και PB εξαιτίας των πολύ μικρών μοριακών χαρακτηριστικών.

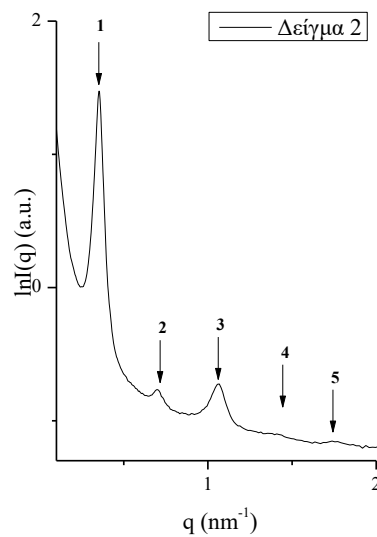
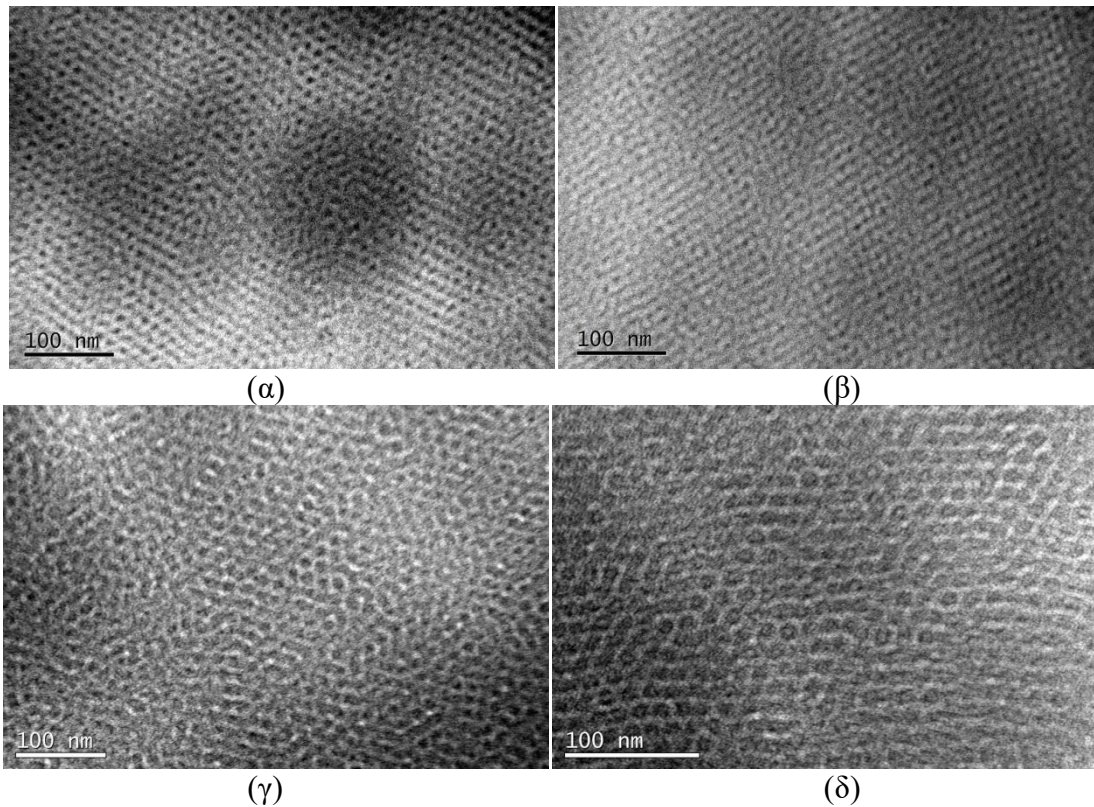
Από τα μικρογραφήματα TEM δύναται να υπολογιστεί η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) τόσο πριν όσο και μετά την βαφή με OsO₄, από όπου προκύπτει κατά προσέγγιση d=14nm.

Στο Σχήμα 10.5(ε) από το διάγραμμα SAXS υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας σύμφωνα με την τιμή της πρώτης κορυφής (1^η επιτρεπόμενη ανάκλαση) και της σχέσης $q = \frac{2\pi}{d}$, οπότε προκύπτει d=16nm, που είναι πολύ κοντά στην τιμή που υπολογίστηκε από τα μικρογραφήματα TEM.

Οι καμπύλες που προκύπτουν στο διάγραμμα SAXS εμφανίζουν αναλογία 1:2:3:4 που είναι χαρακτηριστική για την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων. Με βάση τους Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας¹¹³ η ομάδα επιπέδου για την δομή εναλλασσόμενων φύλλων είναι η pm με επιτρεπόμενες ανακλάσεις [100], [200], [300], [400] κ.λπ. που οδηγούν στα διαγράμματα SAXS σε αναλογία των κορυφών 1:2:3:4. Να σημειωθεί ότι με βάση όσα προαναφέρθηκαν και το Σχήμα 10.4, στο Σχήμα 10.5(ε) οι καμπύλες του διαγράμματος εμφανίζουν κατανομή Gauss, άρα πρόκειται για ένα πολύ καλά οργανωμένο δείγμα.

Με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά του δείγματος 1 και σύμφωνα με την βιβλιογραφία για χαμηλές τιμές της μεσαίας συστάδας (όπως στην περίπτωση του PB_{1,4} στο συγκεκριμένο δείγμα) και για $\chi_{PS/PB} < \chi_{PB/PDMS} \ll \chi_{PS/PDMS}$ θα έπρεπε να προκύψει οποιαδήποτε άλλη δομή για τρισυσταδικά τριπολυμερή εκτός από αυτή που υιοθετήθηκε. Η εμφάνιση της συγκεκριμένης δομής μέχρι σήμερα ίσχυε για απόλυτα συμμετρικά δείγματα (με αναλογία συστάδων 1/1/1), σχετικά ισοδύναμες παραμέτρους αλληλεπίδρασης και όχι χαμηλά μοριακά χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα πρωτοποριακά και καινοτόμα και χρήζουν περαιτέρω μελέτης.

- Δείγμα 2: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\overline{M}_n^{\text{ολικό}}=13,100\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 5/1/4$.



(ε)

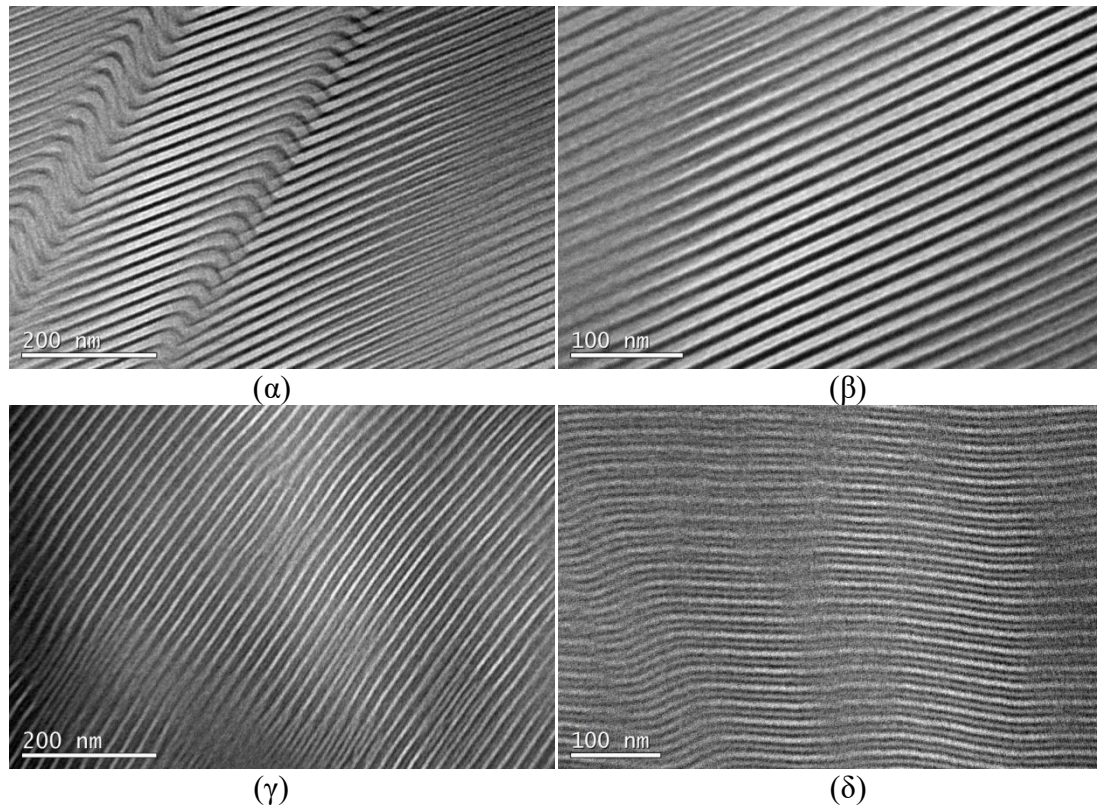
Σχήμα 10.6: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 2 πριν την βαφή με OsO_4 όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή του διπλού γυροειδούς (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 2 κατόπιν βαφής με OsO_4 όπου φαίνονται τρεις φάσεις και πιθανόν απεικονίζεται η δομή του γυροειδούς ομόκεντρων δικτύων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι). (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 2 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4:5 σε αντίθεση με τα αποτελέσματα από TEM.

Στο Σχήμα 10.6 προκύπτουν μικρογραφήματα TEM τόσο πριν όσο και μετά τη βαφή με OsO₄ που αντιστοιχούν σε κυβική δομή γυροειδούς. Πριν τη βαφή οι εικόνες εμφανίζουν απεικονίσεις τριτοταγούς άξονα συμμετρίας [111] και τεταρτοταγούς άξονα συμμετρίας [100] γεγονός που επιβεβαιώνει την κυβική δομή. Μετά την βαφή προκύπτουν πάλι άξονες υψηλής συμμετρίας (τριτοταγής και τεταρτοταγής) που επιβεβαιώνει την ύπαρξη κυβικής δομής και με βάση την βιβλιογραφία¹¹⁴ τα μικρογραφήματα TEM είναι πανομοιότυπα. Από τους άξονες υψηλής συμμετρίας των μικρογραφημάτων TEM προκύπτει $d=15\text{nm}$.

Δυστυχώς το διάγραμμα SAXS αντιστοιχεί σε δομή εναλλασσόμενων φύλλων. Το συγκεκριμένο δείγμα χρήζει περαιτέρω ανάλυσης με TEM η οποία και πραγματοποιήθηκε χωρίς την εύρεση δομής εναλλασσόμενων φύλλων. Στα μικρογραφήματα TEM πριν την βαφή φαίνεται το PS και PB να είναι η μήτρα (άσπρο προς γκρι) ενώ το PDMS (μαύρη φάση) αποτελεί τα δίκτυα της κυβικής δομής. Στα αντίστοιχα μικρογραφήματα κατόπιν βαφής παρατηρείται μήτρα PS (άσπρο), πυρήνας από PDMS (γκρι) και κέλυφος από PB (μαύρο) και μπορεί να αντιστοιχιστεί με την δομή διπλού γυροειδούς ομόκεντρων δικτύων που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και έχει ήδη αναλυθεί στο Κεφάλαιο 3 της παρούσης διατριβής.

Με βάση την τιμή q της πρώτης ανάκλασης και την σχέση $q = \frac{2\pi}{d}$ προκύπτει ότι η μοναδιαία κυψελίδα έχει διαστάσεις $d=17\text{nm}$.

- Δείγμα 3: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=17,200\text{g/mol}$ και αναλογία συσταδών κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 1/1/1$.



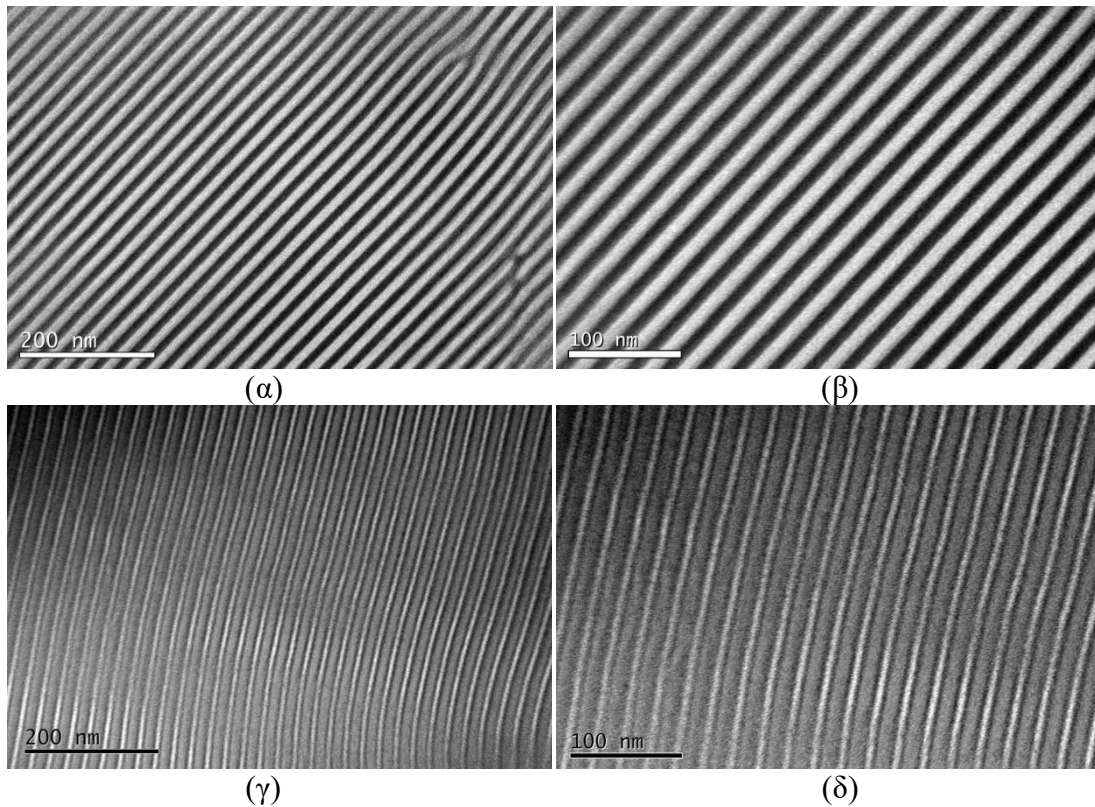
Σχήμα 10.7: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 3 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 3 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι).

Όπως για το δείγμα 1 και για το δείγμα 3 προκύπτει αντίστοιχη μορφολογία και πολύ καλή οργάνωση. Το $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ για το συγκεκριμένο τρισυσταδικό τριπολυμερές είναι μεγαλύτερο από το δείγμα 1 (17,200g/mol έναντι 11,000g/mol) και η ουσιώδης διαφορά είναι στην αναλογία συσταδών όπου στο δείγμα 3 είναι κατά προσέγγιση 1/1/1 ενώ στο δείγμα 1 είναι 5/1/4. Παρά την διαφορά στις τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ($\chi_{PS/PB}$, $\chi_{PB/PDMS}$, $\chi_{PS/PDMS}$) η υιοθετούμενη δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων εμφανίζεται ως πιο αναμενόμενη λόγω της συμμετρίας ως προς τα μοριακά χαρακτηριστικά των τριών συσταδών. Στο δείγμα 3, όπως και στο δείγμα 1, η συστάδα του PB που είναι και η μικρότερη ($\bar{M}_n^{\text{PB}}=5,000\text{g/mol}$ έναντι 5,200g/mol και 7,000g/mol για το PS και PDMS αντίστοιχα) είναι εκείνη που διαμορφώνει τα δύο φύλλα (μαύρα) ως μεσαία συστάδα έναντι των υπολειπόμενων δύο φύλλων (άσπρο από PS και γκρι από PDMS).

Από τα μικρογραφήματα TEM τόσο πριν όσο και μετά την βαφή του OsO₄ πιστοποιείται η σύσταση των τριών συστάδων. Με βάση τα αποτελέσματα από φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) το κλάσμα μάζας $f_{PS+PB}=0.60$ που πιστοποιείται από τις εικόνες TEM [Σχήμα 10.7(α-β)] πριν τη βαφή όσο και μετά τη βαφή όπου προκύπτει η αναλογία σχεδόν 1/1/1 (με το PDMS να υπολογίζεται ελαφρώς μεγαλύτερο σε διάσταση, όπως προκύπτει από το μοριακό χαρακτηρισμό). Επίσης από τα μικρογραφήματα TEM υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (*d*) τόσο πριν όσο και μετά τη βαφή με OsO₄, όπου προκύπτει $d=18\text{nm}$.

Για τα δείγματα 3-7 του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS δυστυχώς δεν έχουν ληφθεί τα διαγράμματα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ κατά την συγγραφή της παρούσας διδακτορικής διατριβής εάν και έχουν αποσταλεί για μελέτη με την συγκεκριμένη τεχνική.

- Δείγμα 4: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=24,200\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 1/1/3$.



Σχήμα 10.8: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 4 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 4 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι).

Η μορφολογία που υιοθετείται στο δείγμα 4 είναι αντίστοιχη με αυτή του δείγματος 1 και του δείγματος 3 που αναλύθηκαν παραπάνω. Η διαφορά έγκειται σε δύο βασικές παραμέτρους:

- Μεγαλύτερο $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ για το δείγμα 4 (24,200g/mol) έναντι 11,000g/mol για το δείγμα 1 και 17,200g/mol για το δείγμα 3 και
- Η αναλογία των συστάδων PS/PB_{1,4}/PDMS στο δείγμα 4 σε σχέση με τα δείγματα 1 και 3 είναι διαφορετική. Προκύπτει αναλογία 1/1/3 έναντι 5/1/4 και 1/1/1 (για το δείγμα 4 σε σχέση με τα δείγματα 1 και 3 αντίστοιχα).

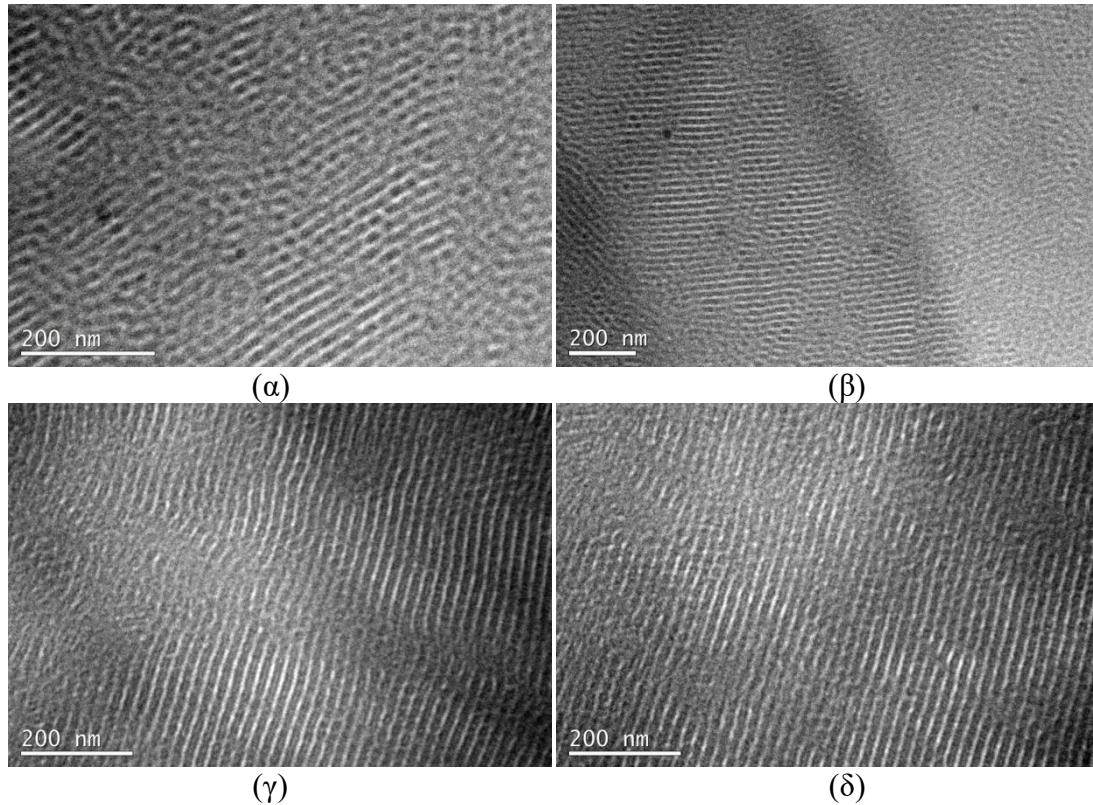
Στο συγκεκριμένο δείγμα προκύπτει μία σημαντική διαφορά σε σχέση με το δείγμα 3. Οι συστάδες PS και PB_{1,4} έχουν ίδια μοριακά χαρακτηριστικά και διπλασιάζεται το \bar{M}_n του PDMS (από 7,000g/mol σε 14,000g/mol στο δείγμα 4). Θα ανέμενε κανείς σημαντική διαφορά στην τελικά υιοθετημένη δομή αλλά ουσιαστικά το μόνο που μεταβάλλεται μεταξύ των μικρογραφημάτων TEM των δύο δειγμάτων (3

και 4) είναι το πάχος του φύλλου που αντιστοιχεί στο PDMS. Για το δείγμα 4 αντιστοιχεί σε πάχος $\approx 11\text{nm}$ (το PDMS) ενώ οι διαστάσεις των φύλλων για τις συστάδες PS και $\text{PB}_{1,4}$ είναι σχεδόν ταυτόσημες ($\approx 5,5$ και 6nm αντίστοιχα) γεγονός που υποδηλώνει επιβεβαίωση της σύστασης του τρισυσταδικού τριπολυμερούς και από τα μικρογραφήματα TEM (Σχήμα 10.8).

Υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) τόσο πριν όσο και μετά τη βαφή με OsO_4 , όπου προκύπτει $d=21.5\text{nm}$ έναντι της τιμής $d=18\text{nm}$ που αναφέρθηκε για το δείγμα 3.

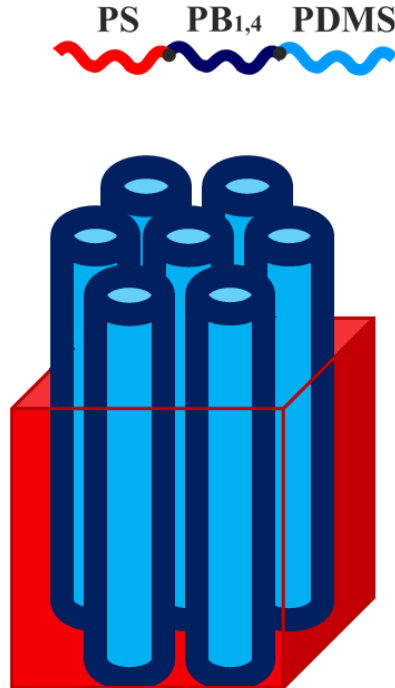
Όπως έχει ήδη αναφερθεί για τα δείγματα 3-7 του τύπου $\text{PS-}b\text{-PB}_{1,4}\text{-}b\text{-PDMS}$ δυστυχώς δεν έχουν ληφθεί τα διαγράμματα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ κατά την συγγραφή της παρούσας διδακτορικής διατριβής εάν και έχουν αποσταλεί για μελέτη με την συγκεκριμένη τεχνική.

- Δείγμα 5: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\overline{M}_n^{\text{ολικό}}=20,500\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 3/4/2$.



Σχήμα 10.9: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 5 κατόπιν βαφής με OsO₄ για μία ώρα. Παρατηρείται πιθανή κυλινδρική μορφολογία αλλά οι τρεις φάσεις δεν είναι ξεκάθαρες. (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 5 κατόπιν βαφής με OsO₄ για δύο ώρες όπου οι τρεις φάσεις διακρίνονται καλύτερα. Υιοθετείται πιθανώς η δομή των ομόκεντρων κυλίνδρων με πυρήνα το PDMS που περιβάλλεται από το PB_{1,4} σε μήτρα του PS.

Αυτή η δομή όπως περιγράφεται παραπάνω στο Σχήμα 10.9, υιοθετείται όταν η συστάδα που περιβάλλει το κέλυφος είναι η μικρότερη σε σύσταση. Στο συγκεκριμένο δείγμα το PB_{1,4} αποτελεί την κεντρική συσταδα και αυτή με το μεγαλύτερο ποσοστό, οπότε η υιοθέτηση της συγκεκριμένης δομής στην προκειμένη περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στην υψηλή ευκαμψία των συστάδων PDMS και PB_{1,4} έναντι του PS (Σχήμα 10.10).

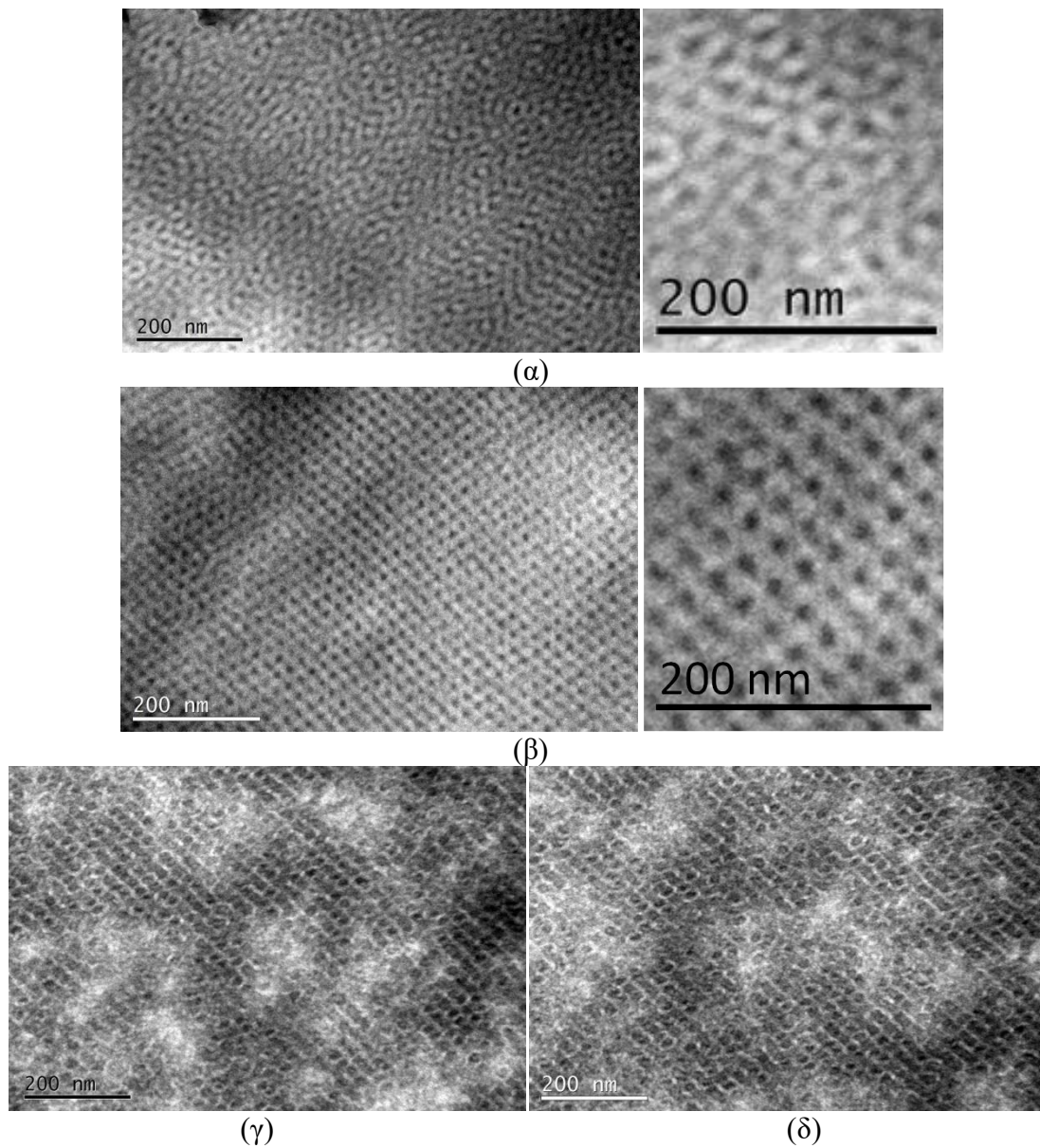


Σχήμα 10.10: Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας ομόκεντρων κυλίνδρων που προκύπτει για το δείγμα 5 του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με αναλογία συστάδων PS/PB/PDMS $\approx 3/4/2$.

Πρέπει να σημειωθεί ότι πρόκειται για το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό σε PB_{1,4} αλλά η δομή που υιοθετείται είναι μη αναμενόμενη. Επίσης για το δείγμα αυτό το αποτέλεσμα από το διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ θα βοηθούσε σημαντικά στην επιβεβαίωση της υιοθετούμενης μορφολογίας. Με βάση τα μικρογραφήματα TEM μπορεί να υπολογιστεί η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) με τιμή $d=18\text{nm}$ (με βάση τις διαστάσεις των εναλλασσόμενων φύλλων που συνυπάρχουν μαζί με τους εξάγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους για επιβεβαίωση της δομής).

Επίσης η χρήση βαφής με ελεγχόμενη διάρκεια πρέπει να μελετηθεί εκτενώς και με μεγάλη λεπτομέρεια ώστε να επιβεβαιωθεί η δομή. Επιπλέον θα πρέπει να γίνουν και πειράματα περιστροφής στους υποδοχείς του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (single tilt, double tilt) ώστε να επιβεβαιωθεί περαιτέρω η παρατηρούμενη μορφολογία.

- Δείγμα 6: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\overline{M}_n^{\text{ολικό}}=24,000\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 2/1/1$.



Σχήμα 10.11: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 6 πριν την βαφή με OsO_4 όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή του διπλού γυροειδούς (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). Στις μεγεθύνσεις απεικονίζεται τριτοταγής άξονας συμμετρίας (γνωστή προβολή στη βιβλιογραφία ως “wagon wheel projection”) και τεταρτοταγής άξονας συμμετρίας επιβεβαιώνοντας τη κυβική δομή. (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 6 κατόπιν βαφής με OsO_4 όπου φαίνονται τρεις φάσεις και πιθανόν αντιστοιχεί στη δομή του γυροειδούς ομόκεντρων δικτύων με PDMS (γκρι) πυρήνα, PB_{1,4} (μαύρο) κέλυφος σε μήτρα του PS (άσπρο).

Η μορφολογία που υιοθετείται στο δείγμα 6 είναι αντίστοιχη με αυτή που αναφέρθηκε για το δείγμα 2. Υπάρχουν όμως δύο σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δύο δείγματα:

α) Το $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ του δείγματος 6 (24,000g/mol) είναι σχεδόν διπλάσιο του δείγματος 2 (13,100g/mol) και

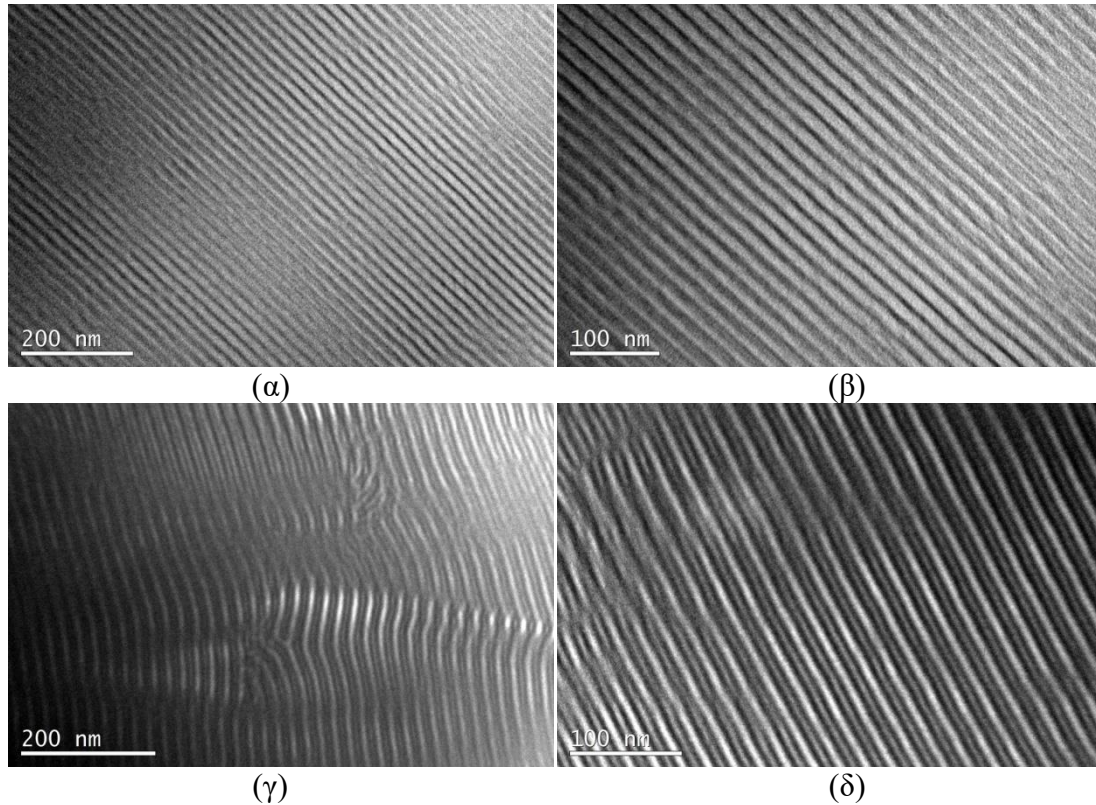
β) Η αναλογία των συστάδων PS/PB_{1,4}/PDMS στο δείγμα 6 είναι 2/1/1 έναντι 5/1/4 στο δείγμα 2 όπου υιοθετείται η ίδια δομή.

Όπως σε όλα τα δείγματα πριν την βαφή [Σχήμα 10.11(α-β)] φαίνεται ότι οι συστάδες PS και PB_{1,4} αναμειγνύονται και εμφανίζονται ως μήτρα. Τόσο πριν όσο και μετά την βαφή προκύπτουν άξονες υψηλής συμμετρίας (τριτοταγής και τεταρτοταγής) και με βάση την βιβλιογραφία, όπως αναφέρθηκε ήδη στο δείγμα 2, τα μικρογραφήματα TEM είναι σχεδόν πανομοιότυπα (Σχήμα 10.11). Από τους άξονες υψηλής συμμετρίας προκύπτει κατά προσέγγιση $d=22\text{nm}$.

Το δείγμα 6 ανήκει στο σύνολο των δειγμάτων (3-7) όπου δεν έχουν προκύψει τα διαγράμματα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ κατά την συγγραφή της παρούσας διδακτορικής διατριβής εάν και έχουν αποσταλεί για τη μελέτη τους με τη συγκεκριμένη τεχνική.

Επίσης για καλύτερη επιβεβαίωση της δομής (τόσο για το δείγμα 6 όσο και για το δείγμα 2) πρέπει να γίνουν και πειράματα περιστροφής στους υποδοχείς του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (single tilt, double tilt, rotate tilt) προς περαιτέρω επιβεβαίωση της κυβικής δομής με την μεταφορά από τεταρτοταγή σε τριτοταγή σε δευτεροταγή άξονα συμμετρίας όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία¹¹⁵.

- ο Δείγμα 7: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=16,200\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 1/1/1$.



Σχήμα 10.12: (α-β) Μικρογραφημάτα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 7 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφημάτα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 7 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι).

Η μορφολογία που υιοθετείται στο δείγμα 7 είναι αντίστοιχη με αυτή των δειγμάτων 1, 3 και 4 όπου αναλύθηκαν παραπάνω. Διαφορές προκύπτουν με βάση δύο σημαντικές παραμέτρους:

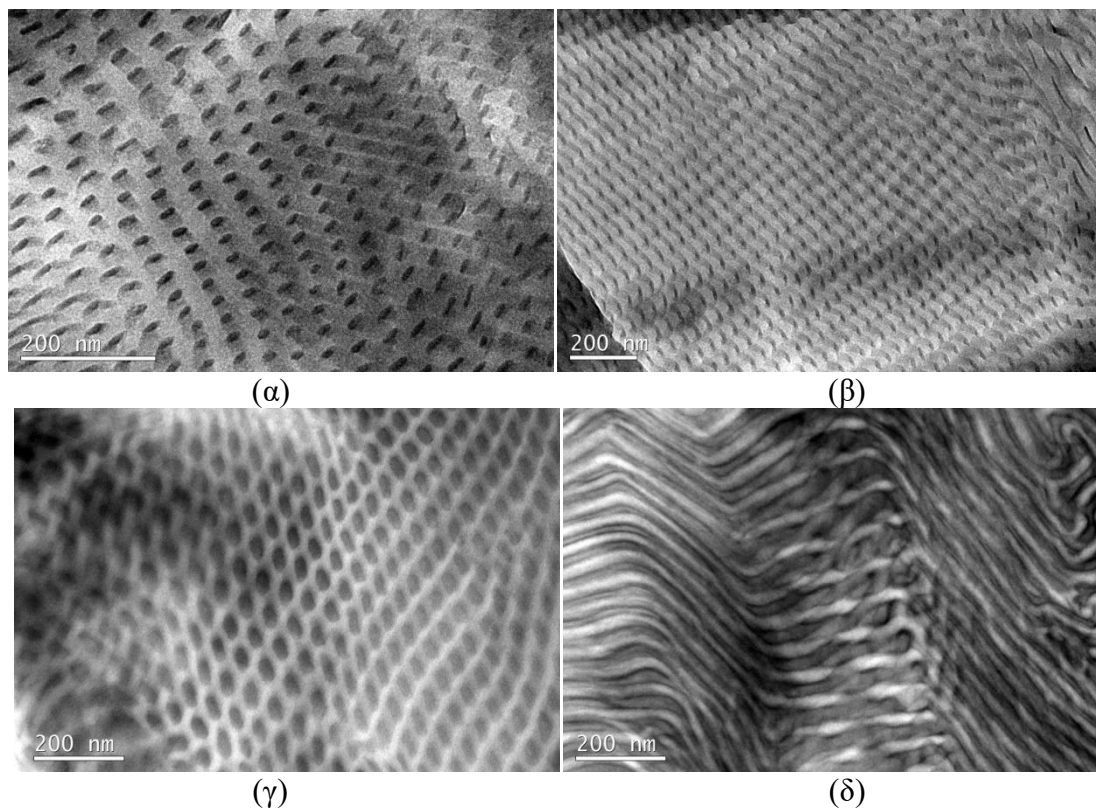
- Το $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ για το δείγμα 7 είναι ενδιάμεσης τιμής (16,200g/mol) σε σχέση με τις τιμές $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ των δειγμάτων 1, 3 και 4 (11,000g/mol, 17,200g/mol και 24,200g/mol αντίστοιχα), οπότε οι διαστάσεις για το δείγμα 7 θα είναι αντίστοιχες με το δείγμα 3.
- Η αναλογία των συστάδων PS/PB_{1,4}/PDMS στο δείγμα 7 σε σχέση με τα δείγματα 1, 3 και 4 είναι διαφορετική. Στο δείγμα 7 προκύπτει αναλογία κατά προσέγγιση 1/1/1 που είναι αντίστοιχη με εκείνη του δείγματος 3 (ενώ για το 1 ισχύει 5/1/4 και για το δείγμα 4 ισχύει 1/1/3).

Υπολογίζοντας τα πάχη των συστάδων τόσο πριν τη βαφή όσο και μετά τη βαφή με OsO₄ επιβεβαιώνεται για το δείγμα 7 η σύσταση που υπολογίστηκε από τον μοριακό χαρακτηρισμό.

Επίσης υπολογίστηκε η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) τόσο πριν όσο και μετά τη βαφή και προκύπτει $d=17\text{nm}$ που είναι πολύ κοντά στην τιμή για το δείγμα 3 (18nm). Να σημειωθεί ότι για τα δείγματα 1 και 4 η αντίστοιχη τιμή d προέκυψε 16nm και 21.5nm αντίστοιχα.

Όπως έχει προαναφερθεί για τα δείγματα 3-7 του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS δυστυχώς δεν έχουν ληφθεί τα διαγράμματα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ κατά την συγγραφή της παρούσας διδακτορικής διατριβής εάν και έχουν αποσταλεί για μελέτη με την συγκεκριμένη τεχνική.

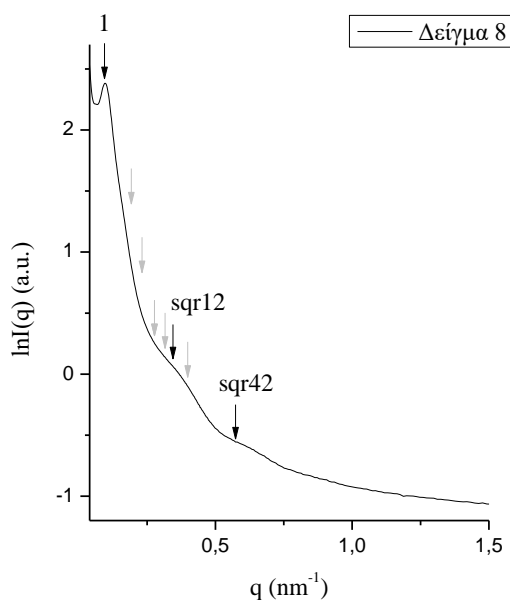
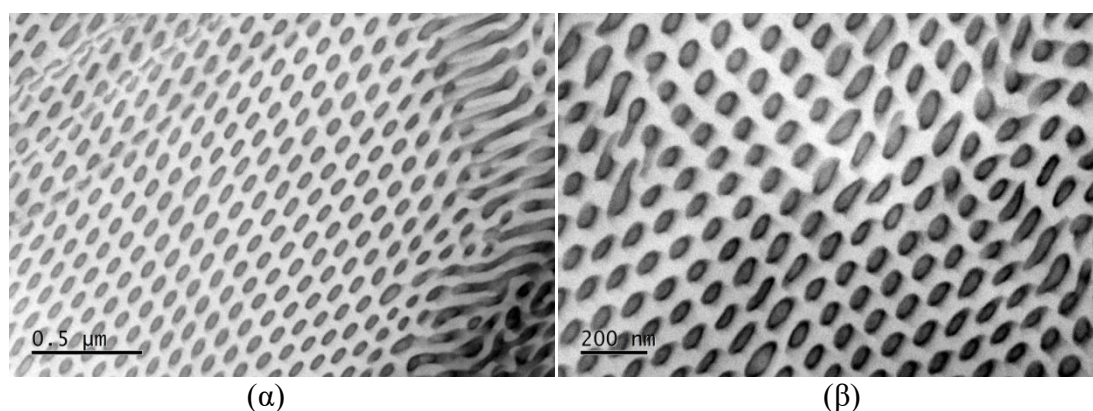
- Δείγμα 8: PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=89,500\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 2/1/1$.



Σχήμα 10.13: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 8 πριν την βαφή με OsO_4 . Παρατηρείται η δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS (μαύρο) στη μήτρα των PS+PB (γκρι). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 8 κατόπιν βαφής με OsO_4 όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των ομόκεντρων κυλίνδρων με πυρήνα PDMS (γκρι), κέλυφος PB_{1,4} (μαύρο) σε μήτρα PS (άσπρο).

Το δείγμα 8 είναι το μοναδικό δείγμα τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με πολύ υψηλό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ σε σύγκριση με τα υπόλοιπα επτά δείγματα που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω. Η αναλογία των συστάδων για το δείγμα 8 είναι 2/1/1 που είναι παρόμοια με αυτή του δείγματος 6, στο οποίο όμως προέκυψε δομή αντίστοιχη με αυτή του γυροειδούς ομόκεντρων δικτύων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει πως με αύξηση του $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ προκύπτουν και διαφορετικές μορφολογίες. Στην περίπτωση του μεγάλου $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ προκύπτει μικροφασικός διαχωρισμός ισχυρός (θεωρητικά το σύστημα βρίσκεται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού, όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.3). Μέχρι τώρα όλα τα μικρογραφήματα TEM που αναφέρθηκαν για όλα τα δείγματα (1-8) προέκυπταν από λεπτά υμένια που δεν είχαν υποστεί θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το T_g του PS (συνήθης θερμοκρασία ανόπτησης 120°C για τουλάχιστον 3-5 μέρες). Στο Σχήμα 10.14 παρατίθενται μικρογραφήματα TEM

φωτεινού πεδίου κατόπιν θερμικής ανόπτησης [Σχήμα 10.14(α-β)] καθώς και το διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ [Σχήμα 10.14(γ)].



(γ)

Σχήμα 10.14: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 8 κατόπιν βαφής με OsO_4 και θερμικής ανόπτησης για 3 ημέρες στους $120^{\circ}C$. Προκύπτει αρκετά πιο οργανωμένη η δομή των εξαγωνικά διευθετημένων ομόκεντρων κυλίνδρων με πυρήνα PDMS (γκρι), κέλυφος $PB_{1,4}$ (μαύρο) σε μήτρα PS (άσπρο). (γ) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ που δύναται να αντιστοιχιστεί στην δομή εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων. Τα ανοιχτόχρωμα βέλη υποδεικνύουν την αναλογία $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}$.

Συγκρίνοντας τα μικρογραφήματα TEM μεταξύ των Σχημάτων 10.13 και 10.14 προκύπτει ότι όντως η θερμική ανόπτηση βοηθά στην καλύτερη οργάνωση της δομής με λιγότερες ατέλειες που φαίνεται ξεκάθαρα από την πολύ καλή εξαγωνική διευθέτηση των κυλίνδρων. Υπολογίζοντας την απόσταση από το κέντρο ενός κυλίνδρου έως το κέντρο ενός άλλου γειτονικού κυλίνδρου δύναται να υπολογιστεί η χαρακτηριστική απόσταση (d) της μοναδιαίας κυψελίδας και προκύπτει $d=74nm$.

Η τιμή αυτή επιβεβαιώνεται από την τιμή q της πρώτης επιτρεπόμενης ανάκλασης (1^η καμπύλη που διαφαίνεται στο διάγραμμα SAXS) και με βάση την σχέση $d = \frac{2\pi}{q}$ προκύπτει ότι $d=70\text{nm}$, πολύ κοντά στην τιμή που υπολογίστηκε από το TEM.

Όταν το \bar{M}_n του δείγματος που εξετάζεται με την μέθοδο SAXS είναι μεγάλο, τότε αυτό σημαίνει μεγάλες τιμές για την χαρακτηριστική απόσταση d άρα και μικρές τιμές q με αποτέλεσμα επιτρεπόμενες ανακλάσεις που αντιστοιχούν σε κοντινά q να καλύπτονται ή να εμφανίζονται αρκετά κοντά χωρίς να είναι ξεκάθαρη η πιστοποίησή τους.

Στο διάγραμμα SAXS που απεικονίζεται στο Σχήμα 10.14(γ) προκύπτουν κορυφές με αναλογία 1: $\sqrt{12}$: $\sqrt{42}$. Λαμβάνοντας υπόψη τους Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας (International Tables of Crystallography) και γνωρίζοντας ότι η ομάδα επιπέδου που εμφανίζουν οι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι είναι η $r\bar{6}mm$ προκύπτουν επιτρεπόμενες ανακλάσεις με αναλογία¹¹⁶:

[110]: [211]: [220]: [321]: [330]: [422]: [510]: [440]: [611]: [541]: [550] οι οποίες με χρήση της σχέσης: $s^2 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ οδηγούν σε αναλογία: $\sqrt{2}$: $\sqrt{6}$: $\sqrt{8}$: $\sqrt{14}$: $\sqrt{18}$: $\sqrt{24}$: $\sqrt{26}$: $\sqrt{32}$: $\sqrt{38}$: $\sqrt{42}$: $\sqrt{50}$ τα οποία εάν διαιρεθούν με τον κοινό παράγοντα $\sqrt{2}$ προκύπτει η αναλογία: 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$: $\sqrt{12}$: $\sqrt{13}$: $\sqrt{16}$: $\sqrt{19}$: $\sqrt{21}$: $\sqrt{25}$.

Με βάση τις ανακλάσεις αυτές που προαναφέρθηκαν σε συνδυασμό με το διάγραμμα SAXS που έχει ληφθεί δύναται με πολλές προσεγγίσεις, να πιστοποιηθεί η δομή εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων όπως προκύπτει τόσο πριν όσο και μετά την θερμική ανόπτηση.

Πρέπει να αναφερθεί στο σημείο αυτό ότι για όσα δείγματα δεν συμπεριλαμβάνεται το διάγραμμα SAXS, αυτό αποτελεί μελλοντικό στόχο.

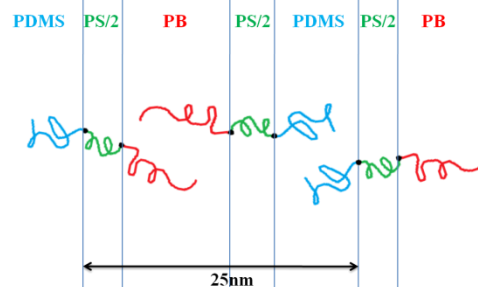
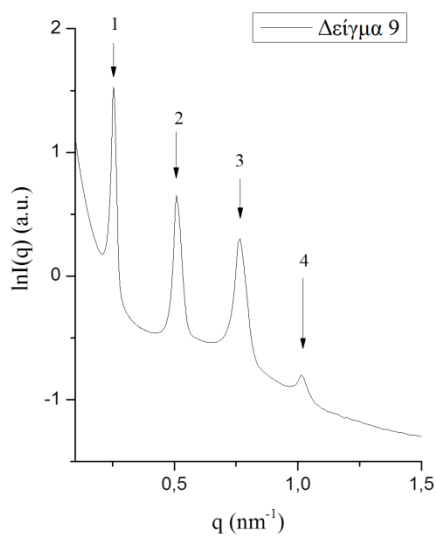
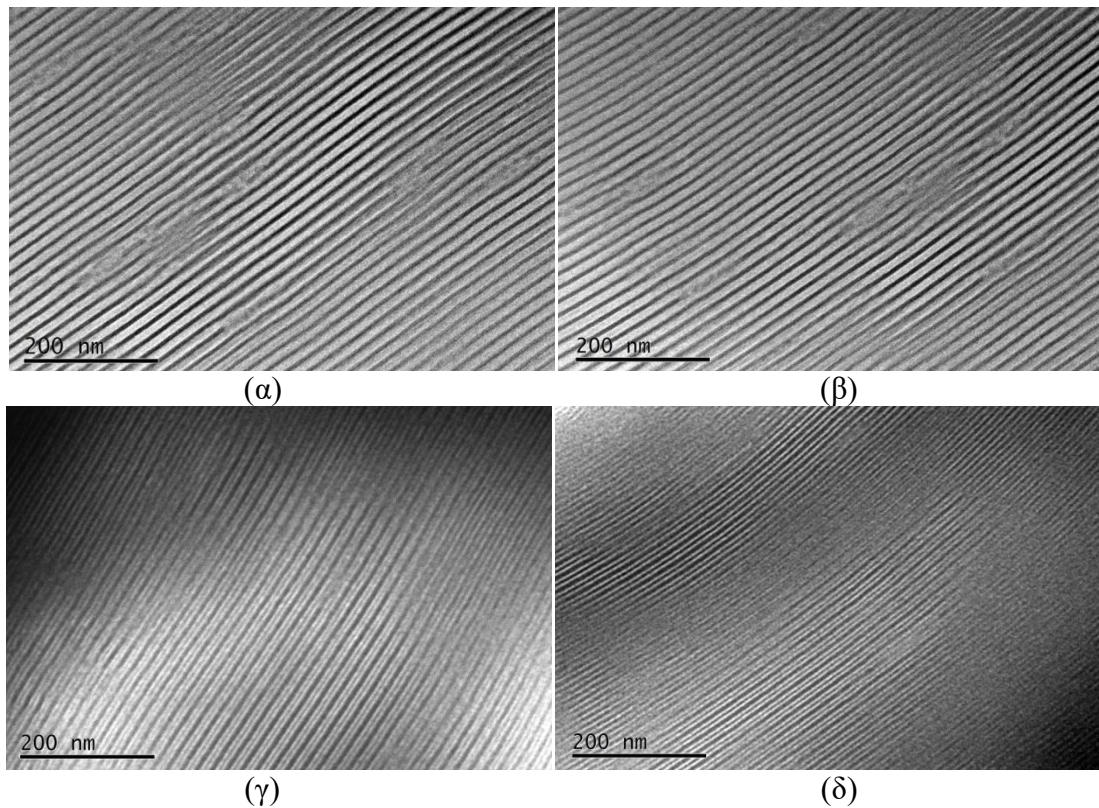
- Δείγμα 9: PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}} = 14,000 \text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 4/1/5$.

Το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζει σημαντική διαφορά σε σχέση με τα προηγούμενα (δείγματα 1-8) ως προς την αλληλουχία των συστάδων PS και PB_{1,4}. Στην προκειμένη περίπτωση πρώτα πολυμερίζεται το 1,3-βουταδιένιο προς PB_{1,4} και δεύτερο μονομερές προστίθεται το στυρένιο. Η μικροδομή παραμένει υψηλή σε ποσοστό -1,4 όπως και στα προηγούμενα δείγματα αφού το πολικό μέσο ($\approx 1 \text{ml THF}$) προστίθεται αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός του 1,3-βουταδιενίου, για να αυξήσει την ταχύτητα έναρξης πολυμερισμού από τον μακροαπαρχητή πλέον PB_{1,4}⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ για το στυρένιο.

Από τον συγκεκριμένο τύπο δείγματος PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS έχει συντεθεί μόλις ένα (δείγμα 9) και δεν δύναται να γίνει σύγκριση με άλλα ομοειδή δείγματα αφού δεν έχουν αναφερθεί και στην βιβλιογραφία, παρά μόνο αντίστοιχα δείγματα του τύπου PI-*b*-PS-*b*-PDMS.

Το συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ($\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$) του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς είναι ιδιαίτερα χαμηλό οπότε η μελέτη (και σε αυτή την περίπτωση) του πιθανού μικροφασικού διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος χωρίς να λάβει χώρα θερμική ανόπτηση. Επίσης, παρά την διαφορετική αλληλουχία των συστάδων, το συγκεκριμένο δείγμα (δείγμα 9) παρουσιάζει νέα αναλογία συστάδων PS/PB/PDMS κατά προσέγγιση 4/1/5 που δεν είχε αναφερθεί στα δείγματα 1-8.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τα μικρογραφήματα TEM η δομή που υιοθετείται για το δείγμα 9 είναι η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων που ήδη έχει υιοθετηθεί για τα δείγματα 1, 3, 4 και 7 που είναι του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS και εμφανίζουν αλληλουχία συστάδων (κατά προσέγγιση) 5/1/4, 1/1/1, 1/1/3 και 1/1/1 αντίστοιχα. Υπάρχει όμως μία σημαντική διαφορά που είναι ξεκάθαρη και στις εικόνες TEM για τα τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή. Στα δείγματα 1, 3, 4 και 7 η φάση που εμφανίζει δύο φύλλα είναι αυτή του PB_{1,4} (ως μεσαία συστάδα στην αλληλουχία των δειγμάτων PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS) ενώ στο δείγμα 9 η φάση που εμφανίζει δύο φύλλα είναι αυτή του PS (ως μεσαία συστάδα στην αλληλουχία του δείγματος 9 του τύπου PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS).



(ε)

(στ)

Σχήμα 10.15: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 9 πριν την βαφή με OsO_4 όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 9 κατόπιν βαφής με OsO_4 όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,4}: μαύρο και PDMS: γκρι) (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 9 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4. (στ) Σχηματική αναπαράσταση της δομής τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων για το δείγμα 9.

Πρέπει να αναφερθεί ότι όπως και στα δείγματα 1, 3, 4 και 7 παρόμοια και στο δείγμα 9 για $\chi_{PS/PB} < \chi_{PB/PDMS} \ll \chi_{PS/PDMS}$ θα έπρεπε να προκύψει μία διαφορετική μορφολογία και όχι αυτή που υιοθετήθηκε με βάση και την αναλογία σύστασης των συστάδων. Στα δείγματα 3 και 7 τουλάχιστον η αλληλουχία των συστάδων είναι κατά προσέγγιση 1/1/1 και ικανοποιείται τουλάχιστον αυτή η παράμετρος ώστε να δικαιολογηθεί η εμφάνιση της δομής των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων. Όπως και σε όλα τα προηγούμενα δείγματα, κατόπιν βαφής με OsO₄, ως μαύρη εμφανίζεται η φάση του PB, γκρι η φάση του PDMS και άσπρη η φάση του PS. Από τα μικρογραφήματα TEM του δείγματος 9 [Σχήμα 10.15(α-δ)] δύναται να υπολογιστεί η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) τόσο πριν όσο και μετά την βαφή και προκύπτει d=19nm.

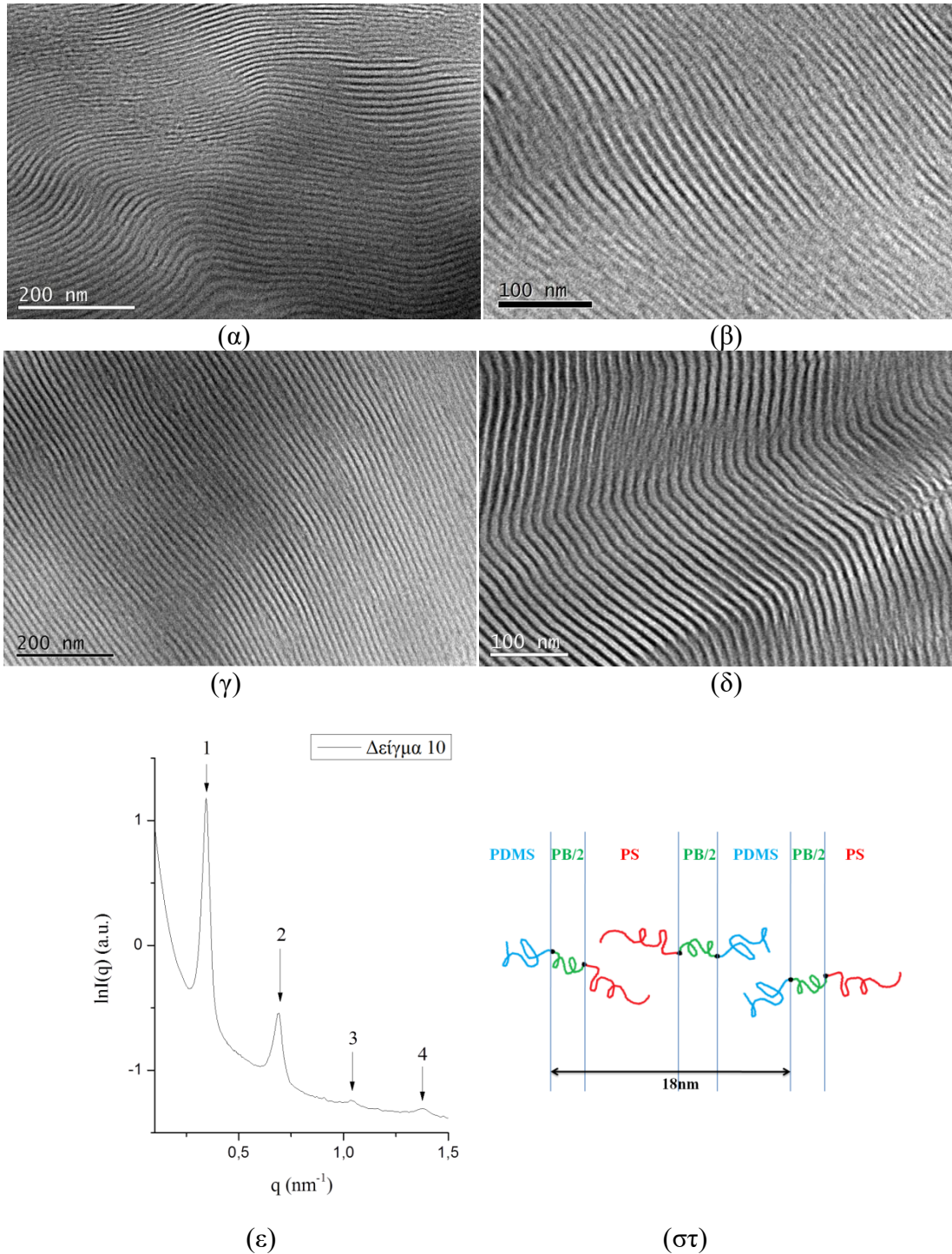
Στο Σχήμα 10.15(ε) από το διάγραμμα SAXS υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας σύμφωνα με την τιμή q (nm⁻¹) της πρώτης κορυφής (1^η επιτρεπόμενη ανάκλαση) και της σχέσης $q = \frac{2\pi}{d}$, οπότε και προκύπτει d=23nm (τιμή σχετικά κοντά σ' αυτή που υπολογίζεται από τα μικρογραφήματα TEM). Επίσης οι καμπύλες που εμφανίζονται στο διάγραμμα SAXS έχουν αναλογία 1:2:3:4 που είναι χαρακτηριστικές για την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (έχει γίνει εκτενής σχετική ανάλυση στο δείγμα 1).

Θεωρήθηκε σκόπιμο να συνοψιστούν τα αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού για τα δείγματα PB υψηλής μικροδομής -1,4 (PB_{1,4}) είτε τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS είτε PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 10.4 όπου απεικονίζεται ο τύπος του δείγματος, το συνολικό \bar{M}_n , η αναλογία των συστάδων κατά προσέγγιση, η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) και η υιοθετούμενη μορφολογία κατόπιν βαφής με OsO₄.

Πίνακας 10.4: Αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού για τα δείγματα που φέρουν την συστάδα υψηλής μικροδομής -1,4 (PB_{1,4}) είτε τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS είτε τύπου PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS.

A/A	Δείγμα A- <i>b</i> -B- <i>b</i> -C	$\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ (g/mol)	PS/PB/PDMS	d^{SAXS} (nm)	Υιοθετούμενη Μορφολογία
1	PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS	11,000	5/1/4	16.0	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων
2		13,100	5/1/4	17.0	3 φάσεις: Γυροειδές ομόκεντρων δικτύων
3		17,200	1/1/1	18.0	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων
4		24,200	1/1/3	21.5	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων
5		20,500	3/4/2	18.0	3 φάσεις: Εξαγωνικά διευθετημένοι ομόκεντροι κύλινδροι
6		24,000	2/1/1	22.0	3 φάσεις: Γυροειδές ομόκεντρων δικτύων
7		16,200	1/1/1	17.0	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων
8		89,500	2/1/1	70.0	3 φάσεις: Εξαγωνικά διευθετημένοι ομόκεντροι κύλινδροι
9	PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS	14,000	4/1/5	23.0	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων

- Δείγμα 10: PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=10,200\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 4/1/5$.



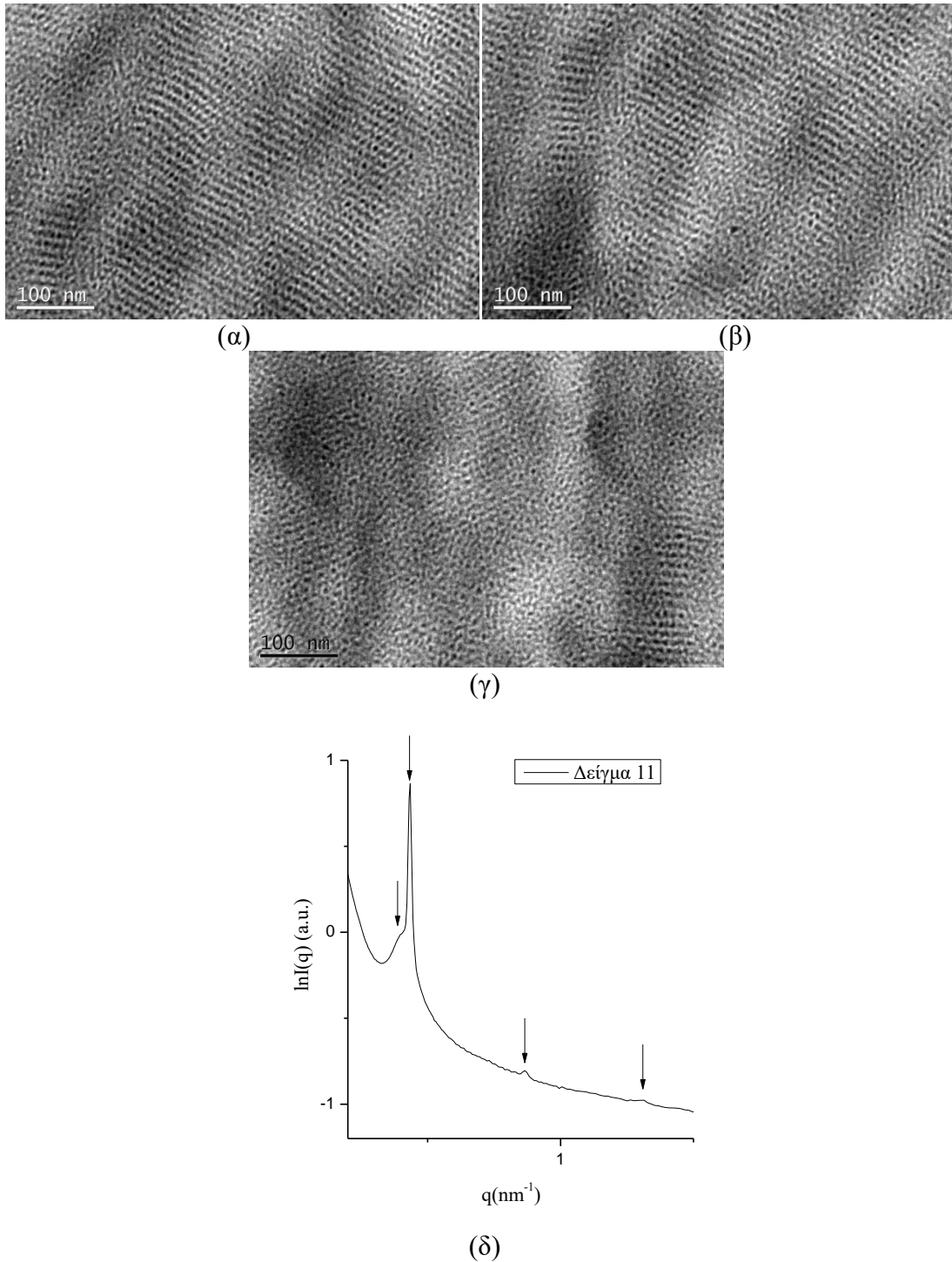
Σχήμα 10.16: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 10 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 10 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου φαίνονται τρεις φάσεις και απεικονίζεται η δομή των τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (PS: άσπρο, PB_{1,2}: γκρι και PDMS: μαύρο) (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 10 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4. (στ) Σχηματική αναπαράσταση της δομής τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων για το δείγμα 10.

Το συγκεκριμένο δείγμα είναι το πρώτο δείγμα που εμφανίζει την συστάδα PB με σχεδόν αποκλειστικά τη μικροδομή -1,2 και το μοναδικό που την εμφανίζει πρώτη. Στα δείγματα αυτά γενικά γίνεται βαφή με ατμούς OsO₄ για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα λόγω της υψηλότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης για το σχηματισμό του πλέγματος μέσω αντίδρασης των διπλών δεσμών -C=C- με τα άτομα του οξυγόνου του OsO₄ ώστε να προκύψει αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα που απαιτείται και εμφανίζεται γκρι.

Το δείγμα αυτό εμφανίζει αναλογία συστάδων 4/1/5 και φαίνεται από τα μικρογραφήματα TEM [Σχήμα 10.16(α-δ)] ότι υιοθετείται η μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων. Αυτή η δομή έχει ήδη αναφερθεί για τα δείγματα που φέρουν συστάδα PB_{1,4} με αναλογία συστάδων PS/PB_{1,4}/PDMS ίσης προς: 5/1/4, 1/1/1, 1/1/3 και 4/1/5 (δείγματα 1, 3, 4, 7, 9). Μάλιστα το δείγμα 9 εμφανίζει αναλογία συστάδων παρόμοια με αυτή του δείγματος 10 και το συνολικό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ είναι παραπλήσιο (14,000g/mol για το δείγμα 9 και 10,200g/mol για το δείγμα 10). Για τόσο μικρό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ του δείγματος 10 δεν θα ανέμενε κανείς μικροφασικό διαχωρισμό. Για το λόγο αυτό όπως ήδη έχει προαναφερθεί αρκετές φορές στα δείγματα με μικρό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ δεν έγινε θερμική ανόπτηση.

Επίσης η σύσταση του δείγματος 10 πιστοποιείται από τις εικόνες TEM, οπότε το PB_{1,2} φαίνεται γκρι και όχι μαύρο όπως το PB_{1,4} που αναφέρθηκε προηγουμένως για τα δείγματα 1-9. Από το διάγραμμα SAXS υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας σύμφωνα με την τιμή q (nm⁻¹) της πρώτης κορυφής (1^η επιτρεπόμενη ανάκλαση) και της σχέσης $q = \frac{2\pi}{d}$, οπότε και προκύπτει $d=18\text{nm}$, τιμή παραπλήσια με αυτή που υπολογίζεται από τα μικρογραφήματα TEM ($\approx 14\text{nm}$). Επίσης οι καμπύλες που εμφανίζονται στο διάγραμμα SAXS έχουν αναλογία 1:2:3:4 που είναι χαρακτηριστικές για την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων.

- Δείγμα 11: $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ με $\overline{M}_n^{\text{ολικό}}=8,900\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση $PS/PB/PDMS \approx 5/1/4$.



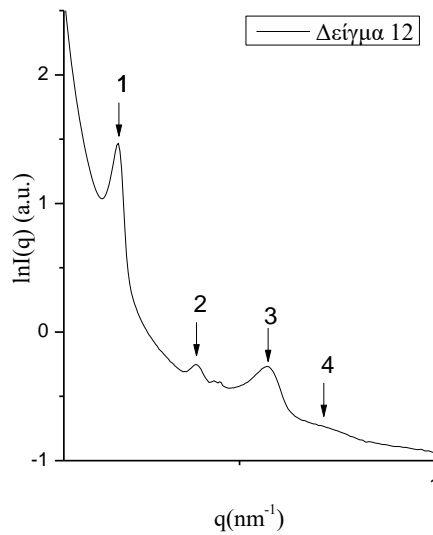
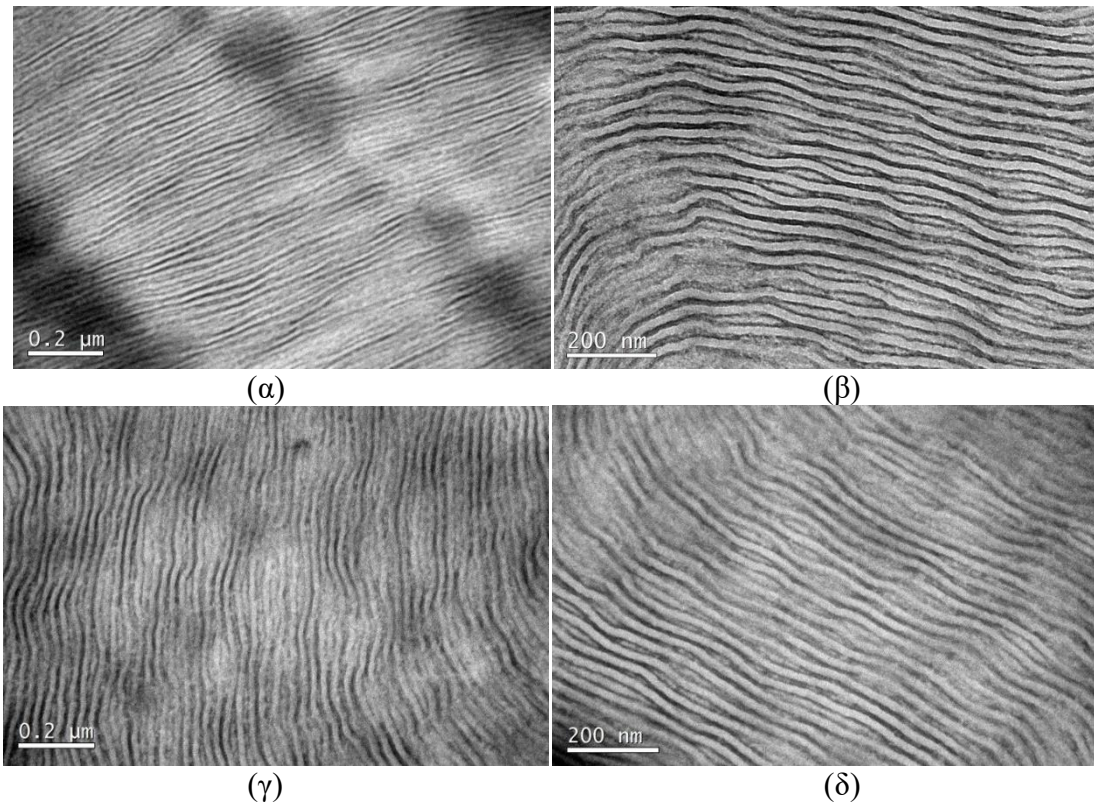
Σχήμα 10.17: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 11 πριν την βαφή με OsO_4 όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται πιθανότατα μη καλά οργανωμένη δομή διπλού γυροειδούς ($PS+PB$: γκρι και $PDMS$: μαύρο). (γ) Μικρογράφημα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 11 κατόπιν βαφής με OsO_4 όπου απεικονίζονται δύο φάσεις (όμοια δομή με τα με τα μικρογραφήματα α-β). (δ) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 11, όπου δεν προκύπτει ξεκάθαρα η δομή που εμφανίζεται στα μικρογραφήματα TEM.

Το συγκεκριμένο δείγμα (δείγμα 11) αποτελεί το τρισυσταδικό τριπολυμερές με το μικρότερο συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ($\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$) ίσο προς 8,900 g/mol. Με βάση το τόσο χαμηλό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ και την αναλογία των συστάδων (από τον μοριακό χαρακτηρισμό με SEC και φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$) το \bar{M}_n^{PB} είναι ιδιαίτερα χαμηλό και δεν αναμένεται μικροφασικός διαχωρισμός γεγονός που δεν πιστοποιείται από τα μικρογραφήματα TEM αλλά και το διάγραμμα SAXS. Δυστυχώς και στις δύο μεθόδους δεν παρατηρείται καλή οργάνωση γεγονός που οδηγεί σε δύσκολη ερμηνεία των μικρογραφημάτων TEM και σε επικάλυψη πιθανών ανακλάσεων στο διάγραμμα SAXS. Εάν όντως πρόκειται για τη δομή του διπλού γυροειδούς οι δύο πρώτες επιτρεπόμενες ανακλάσεις έχουν αναλογία $\sqrt{3}:\sqrt{4}$ που οδηγεί σε αναλογία των δύο πρώτων κορυφών ως προς τις τιμές q ίση προς: $\frac{q_2}{q_1} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{6}} = \frac{2}{1.732} = 1.155$. Οπότε επειδή και τα q θα έχουν τιμές μεγάλες μεταξύ τους, αφού στον πραγματικό χώρο η χαρακτηριστική απόσταση d είναι ιδιαίτερα μικρή, θα έπρεπε αυτές οι δύο πρώτες ανακλάσεις να είναι απόλυτα ευδιάκριτες. Να τονιστεί ότι είναι ευδιάκριτες για τα $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ σε γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS με πολύ υψηλότερες τιμές για τη χαρακτηριστική απόσταση d σε σχέση με το δείγμα 11.¹¹⁵

Εάν γίνει η υπόθεση ότι η 1^η ανάκλαση αντιστοιχεί σε τιμή $q_1 = 0.40 \Rightarrow q_2 = 0.40 * 1.155 = 0.46$ και αν $q_1 = 0.43 \Rightarrow q_2 = 0.43 * 1.155 = 0.50$.

Για διπλό γυροειδές οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις (με βάση και τους Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας¹¹³ για κυβική δομή Ia3d) είναι: [211]: [220]: [321]: [400]: [332]: [422]: [431]: [521]: [440] που οδηγούν σε αναλογία (με βάση τη σχέση: $s^2 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$) ίση προς: $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{22}:\sqrt{24}:\sqrt{26}:\sqrt{30}:\sqrt{32}$ τα οποία εάν διαιρεθούν με τον κοινό παράγοντα $\sqrt{2}$ προκύπτει η αναλογία: $\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{8}:\sqrt{11}:\sqrt{12}:\sqrt{13}:\sqrt{15}:\sqrt{16}$. Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές q που λαμβάνονται από το διάγραμμα SAXS και με μεγαλύτερη προσοχή στην πιστοποίηση των τιμών q με βάση το σύστημα ανάλυσης (software: Origin) προκύπτει τελικά αναλογία 0.40:0.43:0.88:1.30. Επομένως δύναται να πιστοποιηθούν οι δύο πρώτες ανακλάσεις και η σχετική τους αναλογία $\sqrt{3}:\sqrt{4}$ που είναι χαρακτηριστική για κυβική δομή με συμμετρία ομάδας χώρου Ia3d που αντιστοιχεί από την βιβλιογραφία¹¹⁵ στο διπλό γυροειδές.

- Δείγμα 12: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=29,500\text{g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 4/1/5$.



(ε)

Σχήμα 10.18: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 12 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 10 κατόπιν βαφής με OsO₄ πάλι φαίνονται δύο φάσεις (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 12 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4.

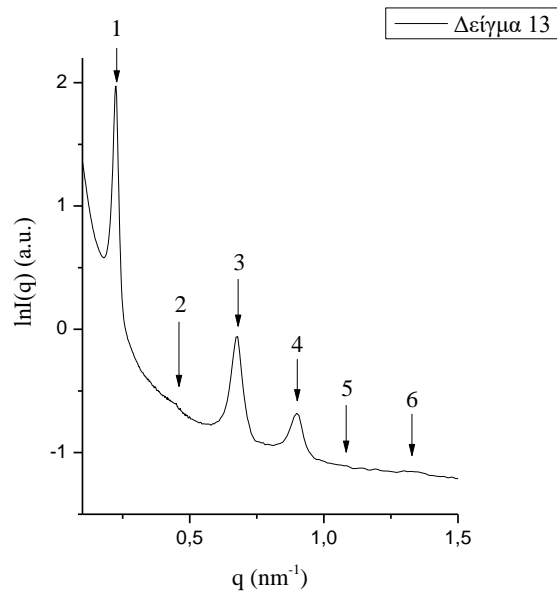
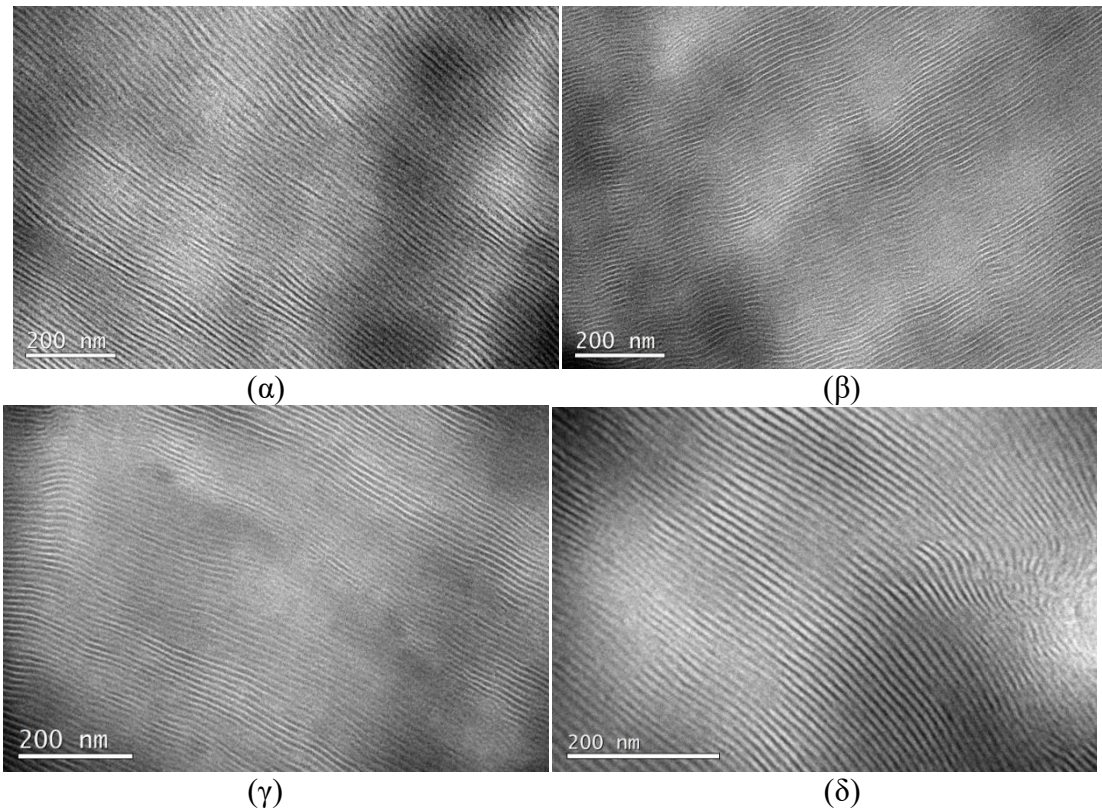
Στο δείγμα 12 η σύσταση για το PB_{1,2} είναι από τις μικρότερες, μόλις 0.08 (η μικρότερη είναι για το δείγμα 13 και ίση προς 0.05). Το $\bar{M}_n^{PB} = 2,900\text{g/mol}$ που είναι σχετικά ικανοποιητική τιμή εάν ληφθούν υπόψη οι ακόμα μικρότερες τιμές για PB_{1,4} στα δείγματα τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS και συγκεκριμένα για το δείγμα 1 και 2 με τιμές 1,300g/mol και 1,700g/mol αντίστοιχα. Επίσης είναι μεγαλύτερη και από το \bar{M}_n^{PB} του δείγματος 9 (με τιμή 1,900g/mol) για συστάδα PB_{1,4} όπου το PB είναι πρώτη συστάδα και όχι μεσαία όπως στα δείγματα 1 και 2. Σε όλα τα παραπάνω δείγματα (1, 2, 9) ο μικροφασικός διαχωρισμός είναι ικανοποιητικός έως πολύ καλός αφού προκύπτουν ξεκάθαρα τρεις φάσεις. Στο δείγμα 10, που είναι και το μόνο με PB_{1,2} συστάδα ως μεσαία συστάδα, προκύπτει δομή διπλού γυροειδούς με \bar{M}_n^{PB} με μισή τιμή, μόλις 1,500g/mol.

Ο μόνος λόγος όπου ο μη ικανοποιητικός μικροφασικός διαχωρισμός παρατηρείται, οφείλεται πιθανόν σε μερική ανάμιξη του ενδιάμεσου δυσσταδικού συμπολυμερούς PB_{1,2}-*b*-PS με το τελικό τρισταδικό τριπολυμερές. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την χρωματογραφία SEC (Σχήμα 8.12) όπου φαίνεται ποσοστό $\approx 10\text{-}12\%$ δυσσταδικού συμπολυμερούς στο τελικό τριπολυμερές καθώς και 6-8% ομοπολυμερούς PB_{1,2}. Η σύνθεση συμπολυμερών και τριπολυμερών με πρώτη συστάδα το PB_{1,2} αποτέλεσε αρκετά δύσκολη διαδικασία και έγιναν αρκετές προσπάθειες με αλλαγές παραμέτρων (διάρκεια πολυμερισμού, πιο χαμηλή θερμοκρασία πολυμερισμού, μεγαλύτερη συγκέντρωση μονομερούς προς διαλύτη για διευκόλυνση της κινητικής του πολυμερισμού).

Επίσης πραγματοποιήθηκε και ελεγχόμενη διάρκεια χρωματισμού των λεπτών υμενίων με OsO₄ και αποδείχθηκε τελικά ότι η μαύρη συστάδα δεν είναι το PB (όπως στην περίπτωση των δειγμάτων με συστάδα PB_{1,4}) αλλά το PDMS. Το PB_{1,2} εμφανίζεται γκρι και δε βάφεται εύκολα λόγω της αυξημένης στερεοχημικής παρεμπόδισης για το σχηματισμό πλέγματος μέσω της αντίδρασης των διπλών δεσμών -C=C- με τα άτομα οξυγόνου του OsO₄ ώστε να προκύψει η αυξημένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Θα πρέπει να τονιστεί εδώ ότι η αλληλουχία των δομικών μονάδων του PB_{1,2} είναι κεφαλή-ουρά και ανά δύο άτομα άνθρακα εμφανίζεται ως πλευρική ομάδα ο βινυλικός δεσμός -CH=CH₂, οδηγώντας σε αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση. Η επιβεβαίωση της ανάμιξης του PB_{1,2}-*b*-PS με το τριπολυμερές παρατηρείται με διόγκωση ανά περιοχές των φύλλων με απόχρωση άσπρο/γκρι που δύναται να αντιστοιχεί στην ανάμιξη

PB_{1,2}+PS. Ούτως ή άλλως τα μικρογραφήματα TEM πριν τη βαφή με OsO₄ και κατόπιν βαφής για δύο ώρες είναι πανομοιότυπα [Σχήμα 10.18(α-δ)]. Από το Σχήμα 10.18(ε) το διάγραμμα SAXS επιβεβαιώνει τη δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού οι κορυφές που προκύπτουν εμφανίζουν αναλογία ως προς τις τιμές q ίσες προς 1:2:3:4. Με βάση την σχέση $d_{100} = \frac{2\pi}{q_1}$ προκύπτει και η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας d που είναι ίση με 34nm, τιμή πολύ κοντά σε αυτή που λήφθηκε από τα μικρογραφήματα TEM ίσης με 32nm και αποτελεί αναμενόμενη τιμή αφού το $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ είναι το μεγαλύτερο σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα εκτός των δειγμάτων 8 και 14.

- Δείγμα 13: PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=23,900\text{g/mol}$ και αναλογία συσταδών κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS $\approx 8/1/11$.



(ε)

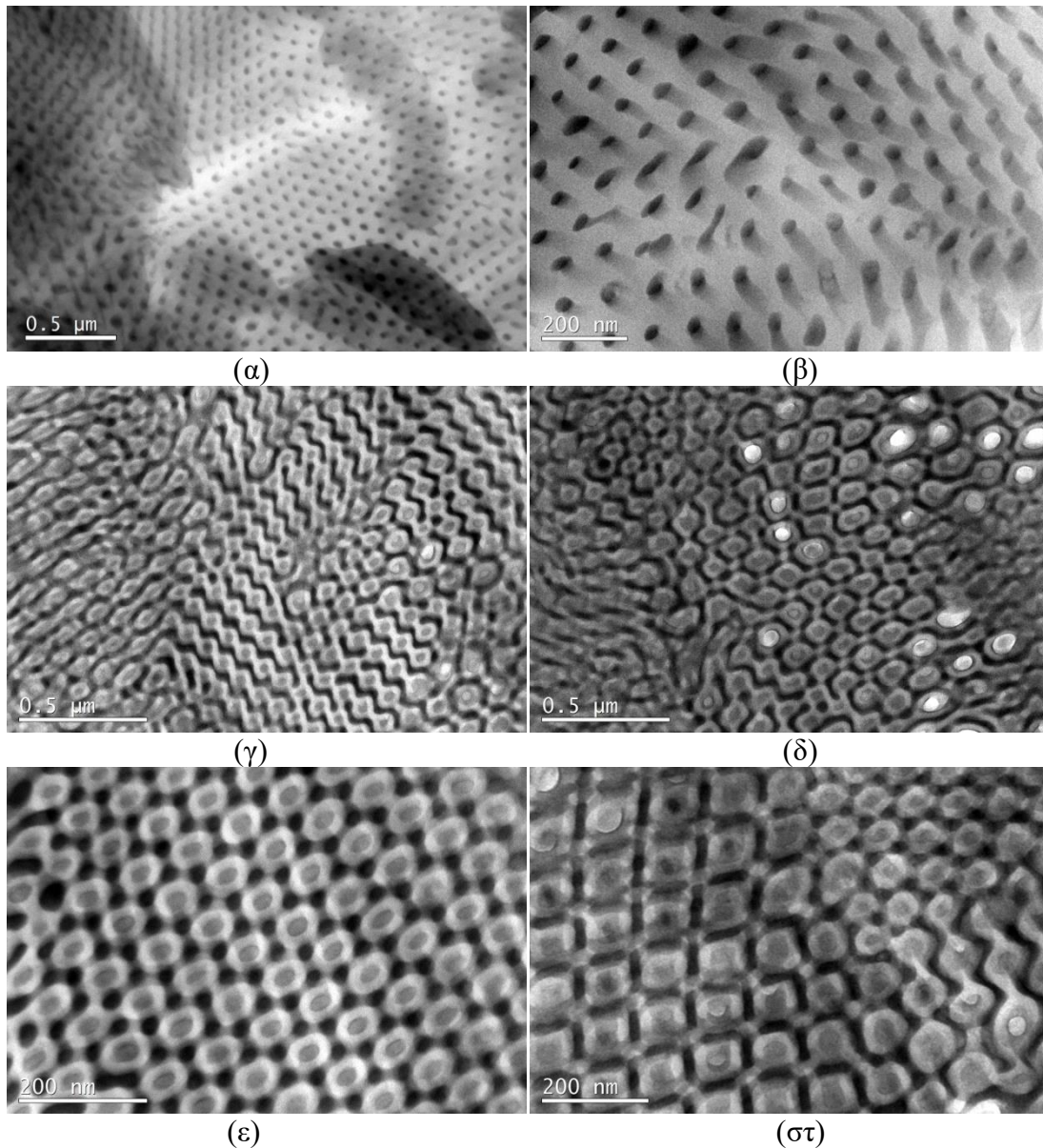
Σχήμα 10.19: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 13 πριν την βαφή με OsO₄ όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων (PS+PB: γκρι και PDMS: μαύρο). (γ-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 13 κατόπιν βαφής με OsO₄ όπου απεικονίζονται δύο φάσεις (όμοια δομή με τα με τα μικρογραφήματα α-β) (ε) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ για το δείγμα 13 όπου πιστοποιείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού εμφανίζονται ανακλάσεις με αναλογία 1:2:3:4:5:6.

Στο δείγμα 13 παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη με το δείγμα 12 όσον αφορά τα αποτελέσματα από παρατήρηση με TEM τόσο πριν όσο και μετά τη βαφή με OsO₄. Δεν προκύπτουν τρεις φάσεις. Στην προκειμένη περίπτωση η σύσταση του δείγματος 13 ως προς PB_{1,2} είναι η μικρότερη και μάλιστα το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζει το μικρότερο ποσοστό PB από όλα τα τρισυσταδικά τριπολυμερή που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Το \bar{M}_n της συστάδας PB_{1,2} είναι μόλις 2,500g/mol, παραπλήσιο με του δείγματος 12 ($\bar{M}_n^{PB}=2,900\text{g/mol}$).

Προφανώς και στο δείγμα αυτό επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι τα PB_{1,2} βάφεται αρκετά δύσκολα με OsO₄. Πιθανόν θα έπρεπε ως μελλοντικός στόχος να γίνουν προσπάθειες βαφής με ατμούς RuO₄ ώστε να βαφεί άμεσα η συστάδα του PS τόσο για το δείγμα 13 όσο και για το δείγμα 12. Όμως το RuO₄ είναι πολύ πιο δραστικό από το OsO₄ και θα βαφτεί και η συστάδα του PB, οπότε θα πρέπει να γίνει χρονικός έλεγχος της βαφής ανά λίγα λεπτά (ενώ στην περίπτωση του OsO₄ ο χρονικός έλεγχος έγινε ανά 20-30 λεπτά κάθε φορά). Εφόσον έγινε βαφή με OsO₄ όπως αναλύθηκε στο δείγμα 12 τα μικρογραφήματα TEM για το δείγμα 13 τόσο πριν όσο και μετά την βαφή με OsO₄ είναι πανομοιότυπα [Σχήμα 10.19(α-δ)].

Στο Σχήμα 10.19(ε) το διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ επιδεικνύει έξι κορυφές κατανομής Gauss που υποδηλώνει πολύ καλή οργάνωση του δείγματος και χωρίς να έχει λάβει χώρα θερμική ανόπτηση. Επιβεβαιώνεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αφού οι κορυφές που προκύπτουν εμφανίζουν αναλογία 1:2:3:4:5:6. Με βάση τη σχέση $d_{100} = \frac{2\pi}{q_1}$ προκύπτει ότι $d=29\text{nm}$ που αποτελεί τιμή αρκετά κοντά σε αυτή που υπολογίζεται από το TEM ($\approx 26\text{nm}$).

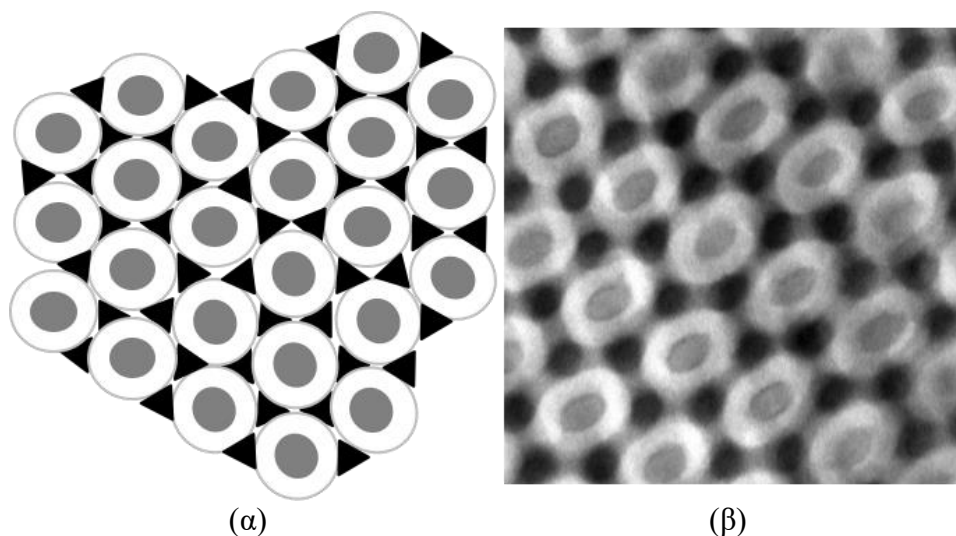
- Δείγμα 14: $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=136,900\text{g/mol}$ και αναλογία συσταδων κατά προσέγγιση $PS/PB/PDMS \approx 5/2/3$.



Σχήμα 10.20: (α-β) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 14 πριν την βαφή με OsO_4 όπου φαίνονται δύο φάσεις και απεικονίζεται πιθανώς κυβική δομή λόγω ταυτόχρονης εμφάνισης τεταρτοταγούς και τριτοταγούς άξονα συμμετρίας όπου το συστατικό σε μικρότερη αναλογία το PDMS (μαύρη φάση) βρίσκεται σε άσπρο-γκρι υπόστρωμα ($PS+PB_{1,2}$). (γ-στ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 14 κατόπιν ελεγχόμενης βαφής με OsO_4 για 2 ώρες. Απεικονίζονται ξεκάθαρα τρεις φάσεις όπου με βάση την σύσταση η μαύρη φάση αντιστοιχεί στο $PB_{1,2}$, η γκρι στο PDMS και η άσπρη φάση στο PS. Να τονιστεί ότι το δείγμα δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτηση και τα αποτελέσματα προέρχονται από προετοιμασία του αρχικού φιλμ σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Πρόκειται για δομή που μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

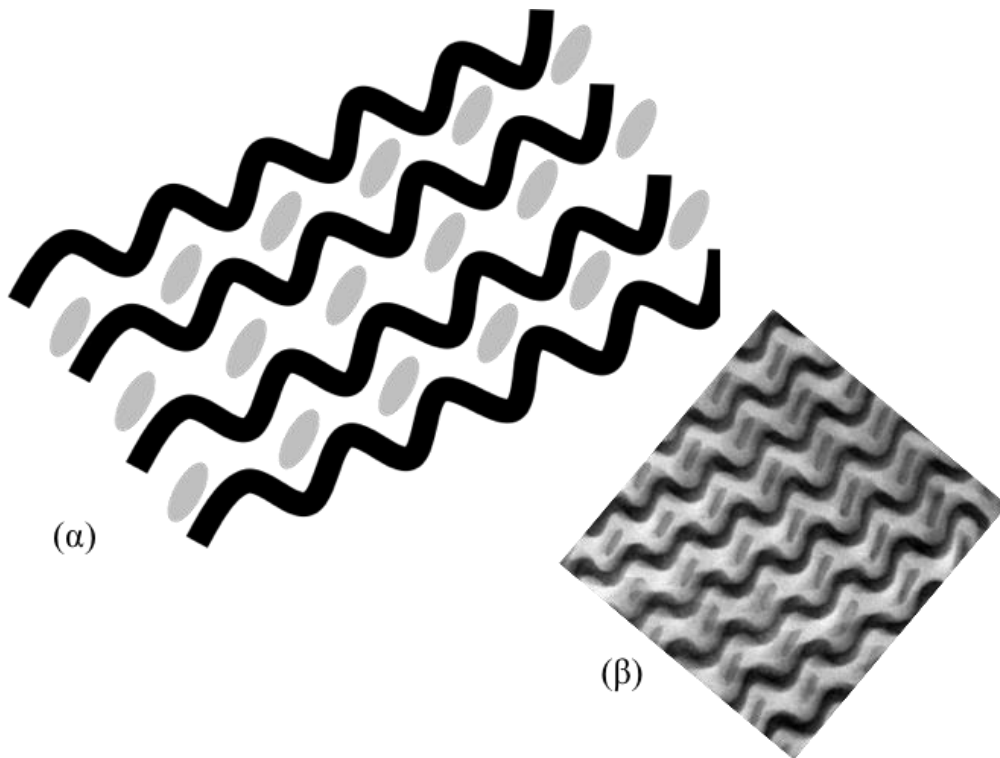
Το δείγμα 14 αποτελεί την μοναδική περίπτωση δείγματος με $PB_{1,2}$ ως συστάδα πολυδιενίου και υψηλό συνολικό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$. Στο δείγμα η συστάδα $PB_{1,2}$ έχει

$\bar{M}_n=31,000\text{g/mol}$ που είναι πολύ υψηλό σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και αποδεικνύεται πως σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατή η βαφή με OsO_4 της συστάδας PB με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας αρκετά ώστε να εμφανίζεται μαύρη. Επίσης με βάση τη δομή πριν την βαφή και μετά την βαφή με OsO_4 η φάση του PDMS εμφανίζεται ως κυκλική (κυλινδρική ή/και δίκτυο πριν και μετά τη βαφή αντίστοιχα) ενώ για τη φάση του $\text{PB}_{1,2}$ προκύπτουν αρκετές σχηματικές απεικονίσεις. Μία σχηματική απεικόνιση της εξαγωνικής διευθέτησης [Σχήμα 10.21(α)] σε σύγκριση με την πραγματική εικόνα TEM [Σχήμα 10.21(β)] κατόπιν βαφής με OsO_4 δίνεται στο Σχήμα 10.21.



Σχήμα 10.21: (α) Σχηματική αναπαράσταση εξαγωνικής διευθέτησης για το δείγμα 14 όπου το $\text{PB}_{1,2}$ απεικονίζεται μαύρο, το PDMS είναι γκρι και το PS εμφανίζεται άσπρο. (β) Εικόνα TEM του δείγματος 14 για λόγους σύγκρισης κατόπιν βαφής με OsO_4 .

Το γεγονός της συνύπαρξης τριτοταγούς και τεταρτοταγούς άξονα συμμετρίας για το δείγμα 14 ακόμα και πριν την βαφή [Σχήμα 10.20(α-β)] υποδηλώνει την υιοθέτηση κυβικής δομής που είναι όμως δύσκολο να πιστοποιηθεί αφού οι συγκεκριμένες συμμετρίες (με εξαίρεση ίσως αυτή της τεταρτοταγούς) δεν είναι πανομοιότυπες με την κλασσική δομή τύπου “wagon wheel” που έχει αναφερθεί μέχρι τώρα στην βιβλιογραφία^{115,117} όταν υιοθετείται η δομή του διπλού γυροειδούς (DG ή Ia3d) ή του διπλού διαμαντιού (DD ή Pn3m) σε δισυσταδικά ή/και τρισυσταδικά συμπολυμερή. Αντίθετα κατόπιν βαφής με OsO_4 φαίνεται η μαύρη φάση ($\text{PB}_{1,2}$) να είναι συνεχής και να αποτελεί πιθανώς συνεχές δίκτυο της κυβικής δομής [Σχήμα 10.20(γ, δ, στ)]. Μία σχηματική απεικόνιση του συνεχούς δικτύου της μαύρης φάσης του $\text{PB}_{1,2}$ [Σχήμα 10.22(α)] σε σύγκριση με την πραγματική εικόνα TEM [Σχήμα 10.22(β)] κατόπιν βαφής με OsO_4 δίνεται στο Σχήμα 10.22.

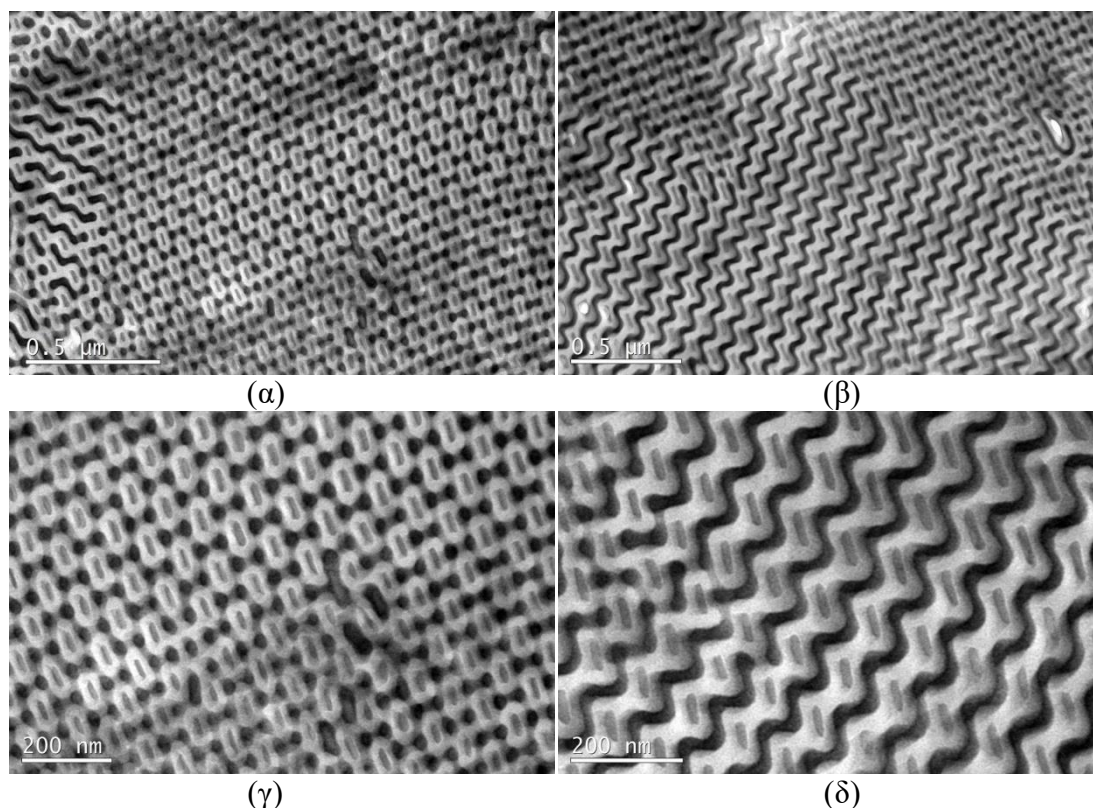


Σχήμα 10.22: (α) Σχηματική αναπαράσταση του συνεχούς δικτύου της μαύρης φάσης $PB_{1,2}$ της κυβικής δομής για το δείγμα 14 όπου το $PB_{1,2}$ απεικονίζεται μαύρο, το PDMS είναι γκρι και το PS εμφανίζεται άσπρο. (β) Εικόνα TEM του δείγματος 14 για λόγους σύγκρισης κατόπιν βαφής με OsO_4 .

Με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά που αναφέρονται στους Πίνακες 8.2 και 8.5 για το δείγμα 14 σε συνδυασμό με την φασματοσκοπία ^1H-NMR προκύπτει σύσταση ως προς το κλάσμα μάζας για $PB_{1,2}$, PS και PDMS ίση προς 0.15, 0.53 και 0.28 αντίστοιχα. Θεωρώντας ότι πριν την βαφή με OsO_4 αναμειγνύονται οι συστάδες PS και $PB_{1,2}$ το δείγμα συμπεριφέρεται ως δισυσταδικό συμπολυμερές με το συστατικό σε μικρότερη αναλογία το PDMS ($f_{PDMS}=0.28$) σε υπόστρωμα PS+ $PB_{1,2}$ ($f_{PS+PB_{1,2}}=0.72$). Με βάση την βιβλιογραφία¹¹⁸ προκύπτει κυλινδρική μορφολογία με κυλίνδρους του PDMS εξαγωνικά διευθετημένους στην άλλη φάση, γεγονός που δεν ισχύει στο συγκεκριμένο δείγμα λόγω της συνύπαρξης αξόνων υψηλής συμμετρίας και όχι μόνο εξαγωνική διεύθετηση κυλίνδρων αφού πουθενά στο υμένιο δεν προέκυψε και απεικόνιση φυλλοειδής (χαρακτηριστική απαίτηση για επιβεβαίωση της δομής των hcp κυλίνδρων). Εάν όμως γίνει σύγκριση με το διάγραμμα φάσεων για το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PI σε κλάσμα όγκου 0.28 για το συστατικό σε μικρότερη αναλογία προκύπτει η δομή του διπλού γυροειδούς.³⁸

Για να μπορέσει να γίνει έλεγχος της σταθερότητας της δομής, πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση στους $120^{\circ}C$ (θερμοκρασία υψηλότερη από το

υψηλότερο T_g αυτό του PS) για 3 ημέρες, κατόπιν διατηρήθηκε η δομή μέσω ψύξης (quenching), λήψη λεπτών υμενίων μέσω υπέρ-κρυομικροτομησης και ακολούθησε βαφή των λεπτών υμενίων στους υποδοχείς για παρατήρηση με TEM με OsO_4 για 90 λεπτά. Τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης απεικονίζονται στο Σχήμα 10.23.



Σχήμα 10.23: (α-δ) Μικρογραφήματα TEM φωτεινού πεδίου για το δείγμα 14 κατόπιν θερμικής ανόπτησης για 3 ημέρες στους $120^{\circ}C$ και βαφής με OsO_4 για 90 λεπτά. Είναι εμφανείς οι τρεις φάσεις όπως και στα μικρογραφήματα του Σχήματος 10.20, απλά παρατηρείται καλύτερη οργάνωση.

Από το Σχήμα 10.23 παρατηρείται καλύτερη οργάνωση, όπως και αναμένεται εξαιτίας της θερμικής ανόπτησης, αφού λόγω θερμικής ενέργειας ευνοείται η καλύτερη διευθέτηση των αλυσίδων οδηγώντας μεν σε χαμηλότερες τιμές χ αλλά σε πολύ καλύτερη οργάνωση όπως επιβεβαιώνεται και στα μικρογραφήματα TEM σε μικρότερες μεγεθύνσεις [Σχήμα 10.23(α-β)].

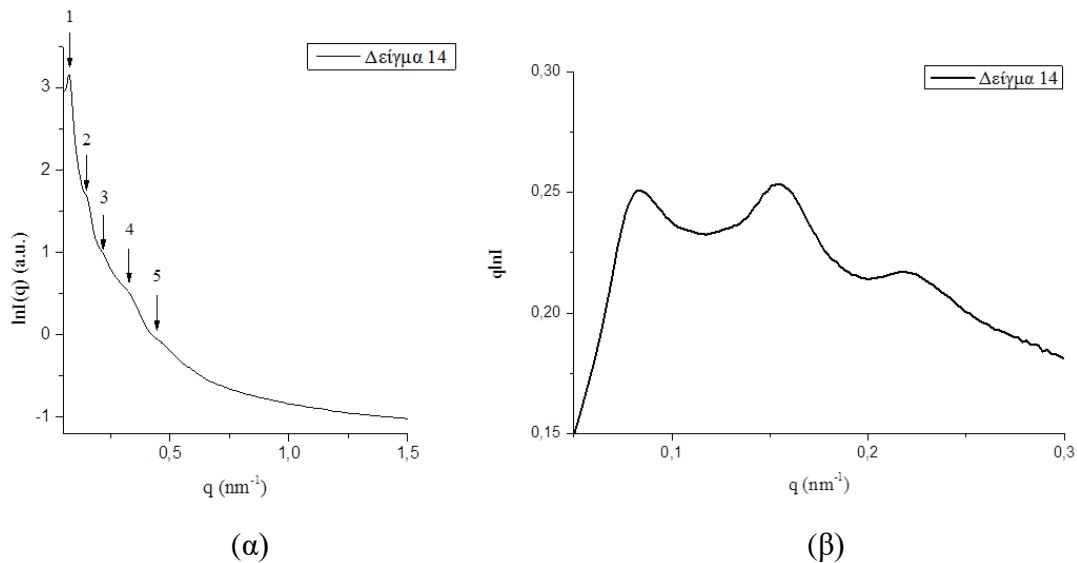
Από την θερμική ανόπτηση επιβεβαιώνεται ότι η μαύρη φάση είναι συνεχής, όπως απεικονίστηκε ήδη και στο Σχήμα 10.22, καταλήγοντας σε τετραγωνική διευθέτηση τελικά και των υπόλοιπων φάσεων [Σχήμα 10.23(β) και Σχήμα 10.23(δ)]. Περαιτέρω ανάλυση της δομής υποδεικνύει ότι η φάση του PDMS (γκρι απόχρωση) βρίσκεται εντός της λευκής φάσης (PS) η οποία περιβάλλεται από τη μαύρη φάση

(PB_{1,2}). Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί σε γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή κυβικές δομές και συγκεκριμένα γυροειδείς δομές με είτε τα δύο δίκτυα να καταλαμβάνονται από τις δύο συστάδες με την μικρότερη σύσταση είτε το καθένα από τα δύο δίκτυα να καταλαμβάνονται από τις δύο συστάδες υπό μορφή πυρήνας-κέλυφος (core-shell gyroid) σε μήτρα της συστάδας σε μεγαλύτερη αναλογία. Τέτοια μικρογραφήματα TEM που επιδεικνύουν τρεις φάσεις, όπως αυτά που παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.20 και 10.23, δεν έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία. Η αναλογία των συστάδων, στο δείγμα 14, είναι PS/PB/PDMS \approx 5/2/3 που δεν αντιστοιχεί σε καμία αναλογία των προηγούμενων δειγμάτων με PB είτε μικροδομής-1,4 είτε μικροδομής-1,2, αλλά ούτε και με αυτά της βιβλιογραφίας για δομές τύπου core-shell gyroid και γυροειδείς με τις δύο από τις τρεις συστάδες να καταλαμβάνουν η κάθε μία και διαφορετικό δίκτυο. Ειδικά η δεύτερη δομή του γυροειδούς με δύο διαφορετικά δίκτυα να καταλαμβάνονται από δύο διαφορετικές συστάδες, ισχύει όταν οι δύο συστάδες σε μικρότερη σύσταση εμφανίζουν σχεδόν ταυτόσημες τιμές κλασμάτων όγκου που δεν ισχύει για το δείγμα 14.

Για το συγκεκριμένο δείγμα έχει ληφθεί διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$ [Σχήμα 10.24(α)]. Εξαιτίας του υψηλού $\bar{M}_n^{ολικό}$ αυτό οδηγεί σε μικρές τιμές q λόγω των αυξημένων διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας, οδηγώντας στην επικάλυψη των κορυφών που αντιστοιχούν σε επιτρεπόμενες ανακλάσεις. Χρησιμοποιώντας την σχέση $d_{100} = \frac{2\pi}{q_1}$ και εφόσον θεωρηθεί ότι η πρώτη ανάκλαση αντιστοιχεί σε $q=0.075$, προκύπτει $d=83.7\text{nm}$ λόγω και του υψηλού $\bar{M}_n^{ολικό}$.

Είναι εμφανές ότι τα αποτελέσματα είναι πιο ευκρινή όταν ληφθεί διάγραμμα SAXS του τύπου $q \ln I(q)=f(q)$ όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.24(β). Συγκεκριμένα προκύπτουν τρεις τουλάχιστον ανακλάσεις σε εύρος τιμών q από 0.01 έως 0.25 nm^{-1} . Προκύπτουν κορυφές ευρείες και προσεγγιστικά από τις τρεις αυτές κορυφές δύναται να προκύψουν δύο πιθανές αναλογίες: είτε 1:2:3 είτε 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{7}$ που αντιστοιχούν σε δομή εναλλασσόμενων φύλλων και εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων που δεν ταυτοποιούνται όμως από τις εικόνες TEM.

Απαιτείται επομένως και για αυτό το δείγμα, εξαιτίας της νέας δομής, εκτενής μελέτη τόσο με TEM (μέσω πειραμάτων περιστροφής) στους υποδοχείς του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (single tilt, double tilt, rotate tilt) όσο και με SAXS προς επιβεβαίωση της υιοθετούμενης μορφολογίας.



Σχήμα 10.42: (α) Διάγραμμα SAXS $\ln I(q)=f(q)$, για το δείγμα 14 $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$, $\bar{M}_n^{tot}=136,900\text{g/mol}$, $f_{PB}=0.19$, $f_{PS}=0.53$, όπου εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στη νέα μορφολογία, (β) Διάγραμμα SAXS $qI(q)=f(q)$, για το δείγμα 14, όπου εμφανίζονται με μεγαλύτερη ευκρίνεια οι τρεις πρώτες κορυφές που αντιστοιχούν στη νέα μορφολογία.

Θεωρήθηκε σκόπιμο να συνοψιστούν τα αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού για τα δείγματα με PB υψηλής μικροδομής -1,2 (σχεδόν 100%) δηλαδή $PB_{1,2}$, είτε τύπου $PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS$ είτε $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.5 όπου απεικονίζεται ο τύπος του δείγματος, το συνολικό \bar{M}_n , η αναλογία των συστάδων κατά προσέγγιση, η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) και η υιοθετούμενη μορφολογία κατόπιν βαφής με OsO_4 .

Πίνακας 10.5: Αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού για τα δείγματα που φέρουν την συστάδα υψηλής μικροδομής 1,2 ($PB_{1,2}$) είτε τύπου $PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS$ είτε $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$.

A/A	Δείγμα A-b-B-b-C	$\bar{M}_n^{ολικό}$ (g/mol)	PS/PB/PDMS	d^{SAXS} (nm)	Υιοθετούμενη Μορφολογία
10	$PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS$	10,200	4/1/5	18.5	3 φάσεις: Φυλλοειδής 3 φάσεων 4 φύλλων
11	$PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$	8,900	5/1/4	16.0	2 φάσεις: Διπλό γυροειδές
12		29,500	4/1/5	34.0	2 φάσεις: Εναλλασσόμενα φύλλα 2 φάσεων
13		23,900	8/1/11	28.5	2 φάσεις: Εναλλασσόμενα φύλλα 2 φάσεων
14		136,000	5/2/3	83.7	3 φάσεις: Νέα κυβική δομή

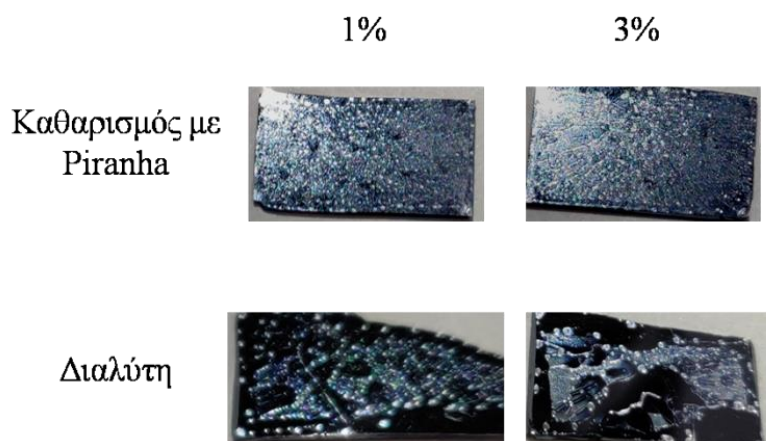
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΓΩΝΙΩΝ ΕΠΑΦΗΣ ΚΑΙ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ

Όλα τα δείγματα εξετάστηκαν ως προς τη γωνία επαφής που σχηματίζουν διαλύματά τους σε τολουόλιο διαφορετικών συγκεντρώσεων (1% και 3% w/v) σε επιφάνειες πυριτίου και γυαλιού. Η επιλογή των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων και επιφανειών, έγινε με βάση την χρήση τους ως λεπτά υμένια όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων διαλύματος/επιφάνειας, οι οποίες επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τον σχηματισμό λεπτών υμενίων και ιδιαίτερα την εμφάνιση ομοιογενών/ομοιόμορφων υμενίων λαμβάνοντας υπόψη και το πάχος αυτών. Σκοπός είναι, ώστε να είναι εφικτή η μελέτη των λεπτών υμενίων, αφού καθαριστούν τα υποστρώματα να αποφευχθεί η εμφάνιση ατελειών στην επιφάνεια του υμενίου (dewetting) που θα οδηγεί και σε πιθανή αποκόλλησή του από την επιφάνεια του πυριτίου ή γυαλιού όπου έγινε η εναπόθεση.

Επιπλέον μελετήθηκε η γωνία επαφής του νερού σε λεπτά υμένια των τριπολυμερών που προκύπτουν όταν τα παραπάνω διαλύματα εναποτεθούν σε επιφάνειες πυριτίου. Τα διαλύματα εναποτέθηκαν σε επιφάνειες πυριτίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating), ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να προκύψει το λεπτό πολυμερικό υμένιο. Για την μελέτη σχηματισμού του βέλτιστου υμενίου χρησιμοποιήθηκε το δείγμα 4, το οποίο είναι τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS με $\bar{M}_n^{ολικό} = 24,200 \text{ g/mol}$ και αναλογία συστάδων κατά προσέγγιση PS/PB/PDMS ~1/1/3, δηλαδή εμφανίζει ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά και για τις τρεις συστάδες σε σχέση με άλλα δείγματα όπου η συστάδα PB έχει ιδιαίτερα χαμηλό μέσο μαριακό βάρος κατ' αριθμό (δεν επιλέχτηκε κάποιο από τα δείγματα 8 και 14 που εμφανίζουν τα μεγαλύτερα μοριακά χαρακτηριστικά για λόγους σύγκρισης). Το συγκεκριμένο δείγμα επιστρώθηκε σε επιφάνειες πυριτίου στις οποίες είχε λάβει χώρα μέθοδος καθαρισμού είτε μόνο με διαλύτη είτε με διάλυμα piranha (1:3 v/v 30% διάλυμα H₂O₂:H₂SO₄) για 1 ώρα στους 80°C. Δοκιμάστηκαν και τα δύο διαλύματα 1% και 3%. Η εναπόθεση έγινε με περιστροφή στις 2000 στροφές το λεπτό (2000 rpm), προστέθηκαν τρεις σταγόνες διαλύματος ανεξάρτητα της συγκέντρωσης και η διάρκεια της διαδικασίας εναπόθεσης ήταν για ένα λεπτό. Όπως φαίνεται στις

παρακάτω εικόνες (Σχήμα 11.1), οι επιστρώσεις στις επιφάνειες που είχαν καθαριστεί μόνο με απλό διαλύτη, δεν ήταν ικανοποιητικές οπότε και απορρίφθηκαν και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκε η διαδικασία καθαρισμού των επιφανειών πυριτίου με διάλυμα piranha. Οι επιστρώσεις που προέκυψαν στα υποστρώματα που είχαν υποβληθεί σε καθαρισμό piranha, είχαν ακριβώς τις ίδιες τιμές γωνίας επαφής (107°), οπότε και αποφασίστηκε η μέτρηση υποστρωμάτων καθαρισμένων με piranha και επιστρωμένων με διάλυμα 3% w/v, για πιο ομοιόμορφη κατανομή.



Σχήμα 11.1: Έλεγχος επιστρώσεων σε διαφορετικά καθαρισμένα υποστρώματα και με διαφορετική συγκέντρωση διαλύματος.

Σε ορισμένα από τα παραπάνω δείγματα (4, 9 και 11) μετρήθηκε η γωνία υστέρησης. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε σταγόνα νερού, πάνω σε επιστρώσεις λεπτών υμενίων των δειγμάτων, η οποία αυξανόταν σταδιακά και ελεγχόμενα, έως όγκο στον οποίο η γωνία επαφής δεν μεταβαλλόταν πλέον (στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν τα 10μl). Έπειτα ακολουθήθηκε η ίδια αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή σταδιακή και ελεγχόμενη μείωση του όγκου της σταγόνας, έως τον αρχικό της όγκο.

Η μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε γωνιόμετρο (contact angle instrument) OCA 25 της DataPhysics και η συλλογή των αποτελεσμάτων έγινε μέσω κατάλληλου προγράμματος SCA. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με τράπεζα δειγματος, που μετατοπίζεται με υψηλή ακρίβεια σε τρεις άξονες προς ακριβή τοποθέτηση του δείγματος, στροβοσκοπικό φωτισμό (περιοδική κίνηση είτε περιστροφή είτε δόνηση ενός σώματος μέσω του φωτισμού του με βραχείας διάρκειας αναλαμπές ορισμένης συχνότητας), LED υψηλής ισχύος με ελεγχόμενη ένταση, χωρίς υστέρηση, για καλό φωτισμό της σταγόνας και υψηλής ανάλυσης μεγεθυντικό φακό (zoom) με ενσωματωμένη συνεχή εστίαση με υψηλή ακρίβεια.

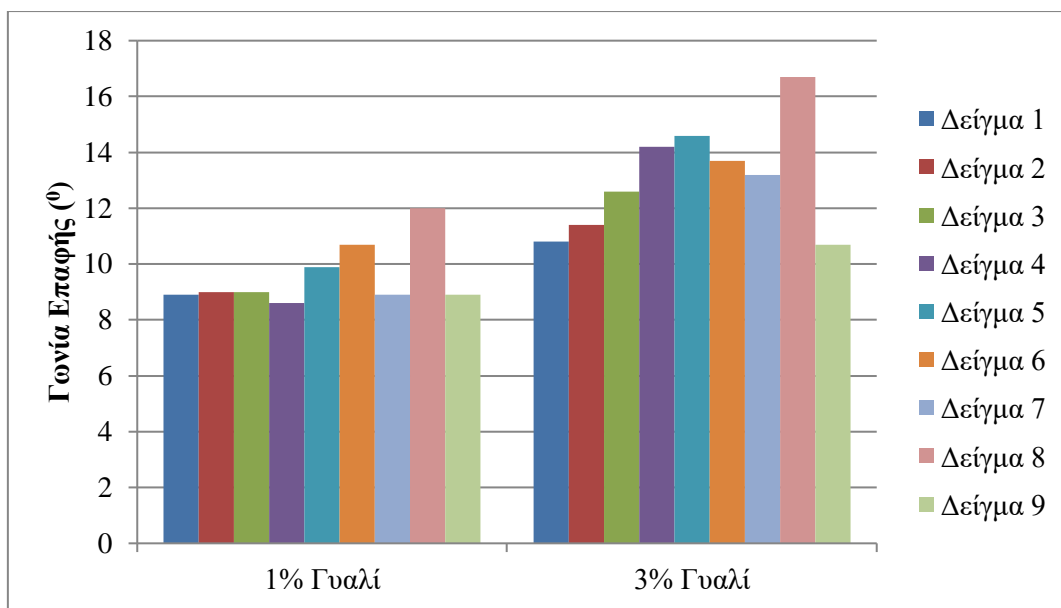
11.1 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Διαλύματος σε Επιφάνειες

Στις επιφάνειες εναποτέθηκε διάλυμα των τριπολυμερών σε τολουόλιο συγκέντρωσης 1% και 3% w/v, με μέγεθος σταγόνας 4μl, με ρυθμό 0.5μl/sec. Πρέπει να αναφερθεί ότι οποιεσδήποτε αποκλίσεις στις γωνίες επαφής έγκεινται πιθανώς στον ανθρώπινο παράγοντα, καθώς όλες οι μετρήσεις λήφθηκαν χειροκίνητα. Για τον λόγο αυτό όλες οι τιμές που αναφέρονται στους Πίνακες 11.1 και 11.2 είναι ο μέσος όρων τουλάχιστον 10 μετρήσεων σε κάθε περίπτωση.

Στον Πίνακα 11.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα δείγματα 1-9, όπου η συστάδα του PB είναι σε ποσοστό ~90% μικροδομής -1,4.

Πίνακας 11.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις γωνίες επαφής των δειγμάτων με PB_{1,4}.

ΔΕΙΓΜΑ	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ	
	Υπόστρωμα Γυαλιού (° ±0.1°)	Υπόστρωμα Si (° ±0.1°)
Καθαρό Τολουόλιο	13.7	6.5
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (1)	1% 8.9	7.9
	3% 10.8	9.6
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (2)	1% 9.0	8.1
	3% 11.4	10.6
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (3)	1% 9.0	8.1
	3% 12.6	11.6
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (4)	1% 8.6	10.0
	3% 14.2	10.6
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (5)	1% 9.9	8.5
	3% 14.6	11.2
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (6)	1% 10.7	10.5
	3% 13.7	11.9
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (7)	1% 8.9	10.0
	3% 13.2	10.2
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (8)	1% 12.0	10.9
	3% 16.7	12.3
PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (9)	1% 8.9	8.1
	3% 10.7	10.3

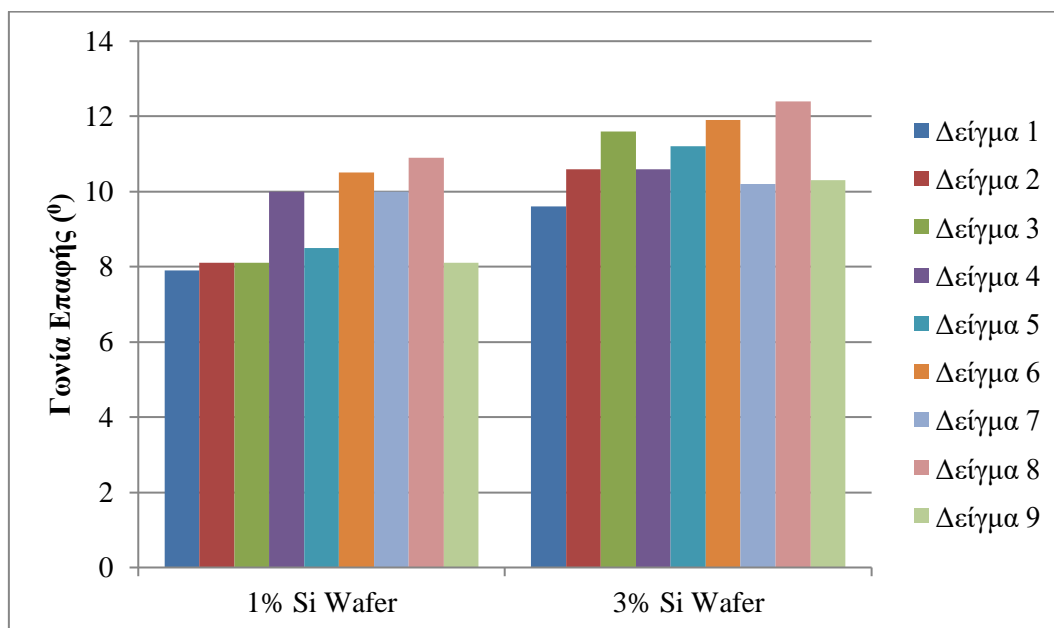


Σχήμα 11.2: Σύγκριση γωνιών επαφής σε υπόστρωμα γυαλιού για τα διαλύματα δειγμάτων με PB_{1,4}.

Παρατηρείται στο Σχήμα 11.2, ότι για τα διαλύματα συγκέντρωσης 1% w/v, η γωνία επαφής στο γυαλί είναι κατά προσέγγιση ίδια για όλα σχεδόν τα δείγματα (δείγματα 1, 2, 3, 4, 7 και 9), με εξαίρεση αυτά των οποίων το συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ξεπερνούσε τις 20,000g/mol (εκτός από το δείγμα 4), όπου με αύξηση του συνολικού μοριακού βάρους των δειγμάτων αυξάνεται και η γωνία επαφής και προσεγγίζει την τιμή του καθαρού διαλύτη ή/και την ξεπερνάει (όπως φαίνεται ξεκάθαρα για τα δείγματα 5, 6 και 8). Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το δείγμα 4 εμφανίζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PDMS που θεωρείται πολύ εύκαμπτο πολυμερές και όπως έχει ήδη προαναφερθεί το τολουόλιο αποτελεί για το πολυμερές αυτό μη εκλεκτικό διαλύτη.

Ανάλογη συμπεριφορά με κάποιες μικρές αποκλίσεις εμφανίζεται και στα διαλύματα συγκέντρωσης 3% w/v. Η γωνία επαφής στο γυαλί φαίνεται να εξαρτάται από το συνολικό μοριακό βάρος. Επίσης θα πρέπει κανείς να λάβει υπόψη και την αναλογία της σύστασης των τριών συστάδων ανά δείγμα που είναι σε κάποια δείγματα ίδιες. Με βάση τα αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού τα δείγματα 4, 5, 6 και 8 έχουν συνολικό μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 20,000g/mol σε σχέση με τα υπόλοιπα και μπορεί να αποδοθεί η συμπεριφορά αυτή της μεγαλύτερης γωνίας επαφής στις μεγαλύτερες μακρομοριακές αλυσίδες. Το δείγμα 6 και το δείγμα 8 έχουν την ίδια αναλογία συστάδων (PS/PB/PDMS ~ 2/1/1) αλλά μεγάλη διαφορά στο συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Αντίθετα τα άλλα δύο δείγματα (4, 5)

εμφανίζουν εντελώς διαφορετικές αναλογίες (PS/PB/PDMS ~ 1/1/3 και 3/4/2 αντίστοιχα). Για το δείγμα 4 η συμπεριφορά δεν είναι ίδια με αυτή στην περίπτωση της συγκέντρωσης 1% w/v. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως και η αύξηση της συγκέντρωσης σε συνδυασμό με την αλληλουχία των συστάδων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην γωνία επαφής των δειγμάτων ανάλογα με την επιφάνεια όπου εναποτίθενται.



Σχήμα 11.3: Σύγκριση γωνιών επαφής σε υπόστρωμα πυριτίου για τα διαλύματα δειγμάτων με PB_{1,4}.

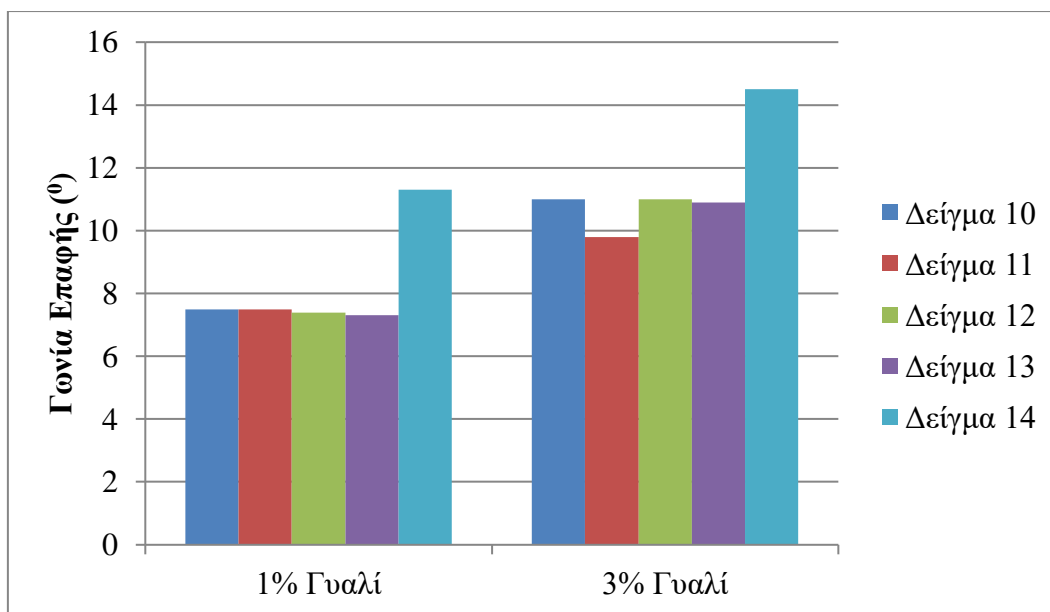
Οι γωνίες επαφής στα υποστρώματα πυριτίου που απεικονίζονται στο Σχήμα 11.3, φαίνεται να σχηματίζουν μικρότερες γωνίες επαφής με την επιφάνεια του πυριτίου σε σχέση με αυτές στην επιφάνεια του γυαλιού. Παρατηρείται ότι για μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό μικρότερα από 20,000g/mol, η γωνία επαφής είναι περίπου ίδια για όλα τα δείγματα σε διάλυμα 1% w/v. Με βάση τα αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού τα δείγματα 4, 5, 6 και 8 έχουν συνολικό μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 20,000 g/mol σε σχέση με τα υπόλοιπα και μπορεί να αποδοθεί η συμπεριφορά αυτή της μεγαλύτερης γωνίας επαφής στις μεγαλύτερες μακρομοριακές αλυσίδες. Το δείγμα 6 και το δείγμα 8 έχουν την ίδια αναλογία συστάδων (PS/PB/PDMS ~ 2/1/1) αλλά μεγάλη διαφορά στο συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Αντίθετα τα άλλα δύο δείγματα (4, 5) εμφανίζουν εντελώς διαφορετικές αναλογίες (PS/PB/PDMS ~ 1/1/3 και 3/4/2 αντίστοιχα) όπως ήδη αναφέρθηκε για την μικρότερη συγκέντρωση. Με αύξηση του \bar{M}_n σε τιμές μεγαλύτερες από τις

20,000g/mol, η διαφορά στις γωνίες επαφής παρουσιάζει αξιόλογη διαφορά ($\approx 2^\circ$), και πλέον φαίνεται ξεκάθαρα η εξάρτηση της γωνίας επαφής από το \bar{M}_n . Η εξάρτηση αυτή είναι εντονότερη στα διαλύματα συγκέντρωσης 3% w/v, στα οποία ακόμα και για μικρά \bar{M}_n είναι εμφανής η διαφορά και πρέπει να ληφθεί υπόψη η αύξηση της συγκέντρωσης στον υπολογισμό της γωνίας επαφής.

Στον Πίνακα 11.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα δείγματα 10-14, όπου η συστάδα του PB είναι μικροδομής-1,2.

Πίνακας 11.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις γωνίες επαφής των δειγμάτων με PB_{1,2}.

ΔΕΙΓΜΑ	ΓΩΝΙΑ ΕΠΑΦΗΣ	
	Υπόστρωμα Γυαλιού ($\pm 0.1^\circ$)	Υπόστρωμα Si ($\pm 0.1^\circ$)
Καθαρό Τολουόλιο		13.7
PS- <i>b</i> -PB _{1,2} - <i>b</i> -PDMS (10)	1%	7.5
	3%	11.0
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (11)	1%	7.5
	3%	9.8
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (12)	1%	7.4
	3%	11.0
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (13)	1%	7.3
	3%	10.9
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (14)	1%	11.3
	3%	14.5

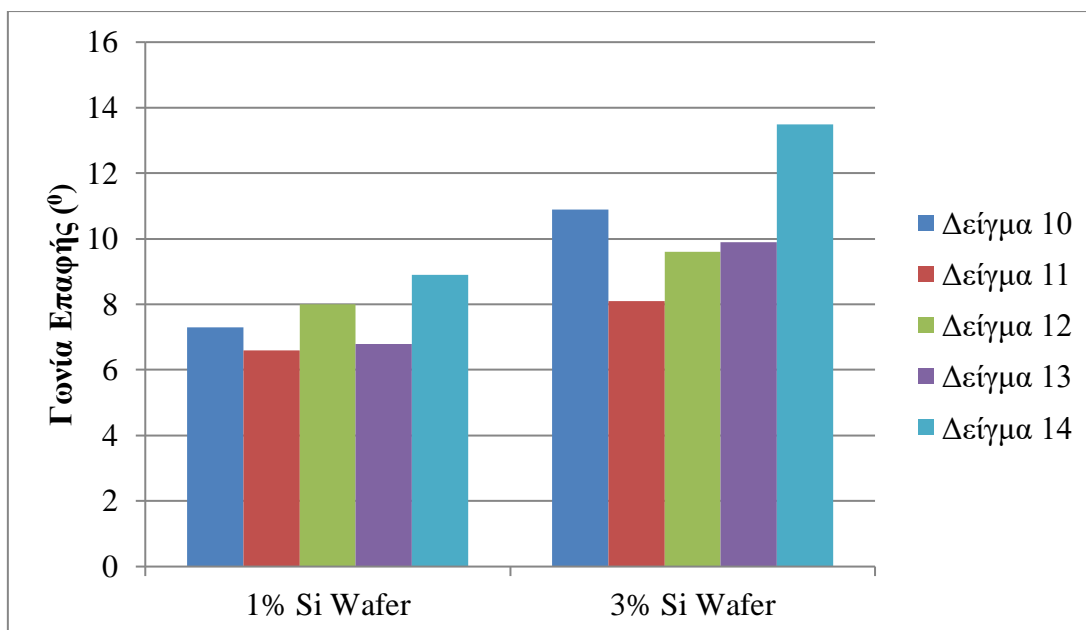


Σχήμα 11.4: Σύγκριση γωνιών επαφής σε υπόστρωμα γυαλιού για τα διαλύματα δειγμάτων με $PB_{1,2}$.

Παρατηρείται στο Σχήμα 11.4 ότι για τα διαλύματα συγκέντρωσης 1% w/v η γωνία επαφής στο γυαλί είναι σχεδόν ίδια για όλα τα δείγματα, με εξαίρεση το δείγμα 14 που αποτελεί το τριπολυμερές με το μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό.

Στα διαλύματα ποσοστού 3% w/v η γωνία επαφής στο γυαλί αυξάνεται με αύξηση του μέσου μοριακού βάρους. Παρατηρείται ότι για το δείγμα 10, το οποίο έχει σε διαφορετική θέση το PB (μεσαία συστάδα αντί για πρώτη συστάδα, είναι δηλαδή του τύπου $PS-b-PB_{1,2}-b-PDMS$ με $\bar{M}_n = 10,200 \text{g/mol}$), η γωνία επαφής του είναι σχεδόν ίδια με αυτές των δειγμάτων 12 και 13 ($\bar{M}_n = 29,500 \text{g/mol}$ και $23,900 \text{g/mol}$ αντίστοιχα), που υποδεικνύει ότι η θέση της συστάδας του PB στο τρισυσταδικό τριπολυμερές, δεν διαδραματίζει τόσο σημαντικό ρόλο στην γωνία επαφής που σχηματίζει το διάλυμα με τις διάφορες επιφάνειες.

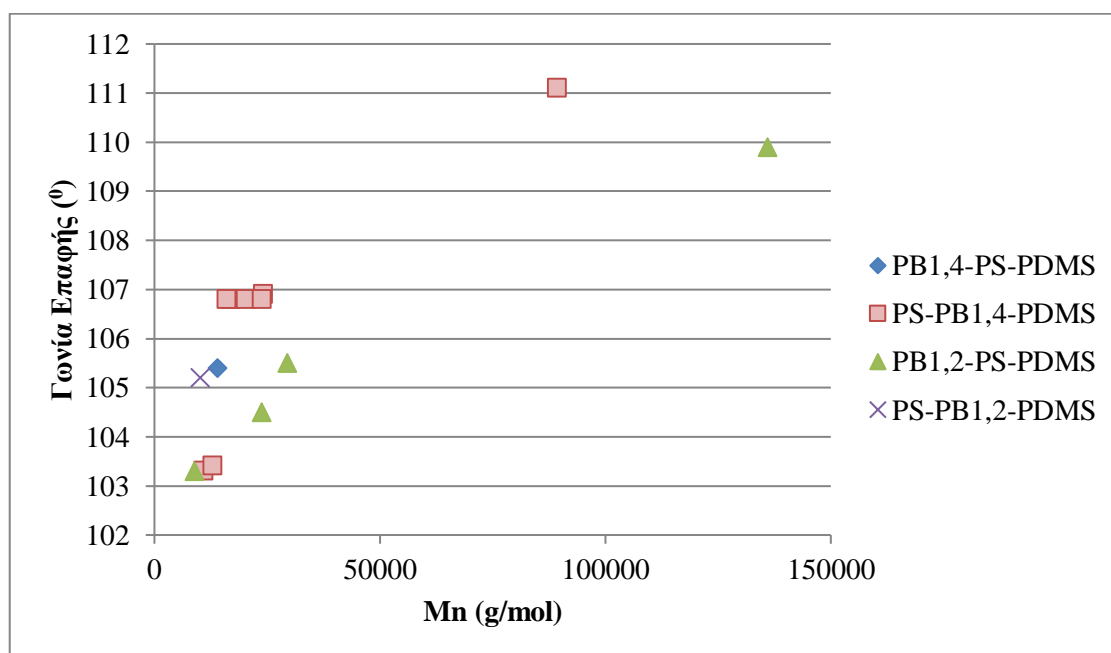
Στο Σχήμα 11.5 που αφορά τις γωνίες επαφής των δειγμάτων 10-14, με τη συστάδα του PB να είναι μικροδομής-1,2, σε επιστρώσεις πυριτίου ισχύουν τα ίδια με παραπάνω, με τις διαφορές να είναι εντονότερες, παρόλο που οι γωνίες επαφής, αν και δεν είχαν σημαντική διαφορά, ήταν ελαφρώς μικρότερες.



Σχήμα 11.5: Σύγκριση γωνιών επαφής σε υπόστρωμα πυριτίου για τα διαλύματα δειγμάτων με PB_{1,2}.

11.2 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Νερού σε Λεπτά Υμένια Πολυμερών

Στα υμένα εναποτέθηκε σταγόνα νερού, με μέγεθος σταγόνας 4μl, με ρυθμό 0.5μl/sec. Οποιοσδήποτε αποκλίσεις στις γωνίες επαφής έγκεινται πιθανώς στον ανθρώπινο παράγοντα, καθώς όλες οι μετρήσεις λήφθηκαν χειροκίνητα. Οι τιμές που αναφέρονται στον Πίνακα 11.3 είναι ο μέσος όρος τουλάχιστον 10 μετρήσεων σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 11.6: Διάγραμμα γωνίας επαφής νερού σε πολυμερικά υμένα, σε σχέση με το μέσο μοριακό βάρος των δειγμάτων και την σύστασή τους.

Πίνακας 11.3: Γωνία επαφής σταγόνας νερού σε λεπτά υμένα τρισυσταδικών τριπολυμερών.

Δείγμα	\bar{M}_n (g/mol)	Γωνία Επαφής ($^\circ$)
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (1)	11,000	103.3
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (2)	13,100	103.4
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (3)	17,200	106.8
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (4)	24,200	106.9
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (5)	20,500	106.8
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (6)	24,000	106.8
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (7)	16,200	106.8
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (8)	89,500	111.1
PB _{1,4} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (9)	14,000	105.4
PS- <i>b</i> -PB _{1,2} - <i>b</i> -PDMS (10)	10,200	105.2
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (11)	8,900	103.3
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (12)	29,500	105.5
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (13)	23,900	104.5
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (14)	136,000	109.9

Από το Σχήμα 11.6 παρατηρείται ότι με αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς, με το οποίο επιστρώθηκε η επιφάνεια, η γωνία επαφής του νερού αυξάνεται. Επιπλέον στα δείγματα του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS αυξάνει πιο απότομα η γωνία επαφής σε σύγκριση με τα δείγματα του τύπου PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS. Να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι τα δείγματα 8 και 14 εάν και διαφορετικών τύπων (PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS και PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS αντίστοιχα), διαφορετικής αλληλουχίας συστάδων και είδους συστάδων PB εξαιτίας του αρκετά μεγαλύτερου συνολικού \bar{M}_n (89,500g/mol και 136,000g/mol αντίστοιχα) εμφανίζουν σημαντική διαφορά στην υπολογιζόμενη γωνία επαφής σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πιθανόν πως η υδροφοβικότητα εξαρτάται από το συνολικό \bar{M}_n των δειγμάτων και οδηγεί σε σημαντικές διαφορές στις γωνίες επαφής σταγόνας νερού στα προκύπτοντα λεπτά υμένα των τρισυσταδικών τριπολυμερών. Συγκεκριμένα για τα δείγματα τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS προκύπτει διαφορά από 103.3⁰ και 103.4⁰ στα δείγματα 1 και 2 με μικρότερα μοριακά βάρη σε 111.1⁰ στο δείγμα 8 με το μεγαλύτερο \bar{M}_n (διαφορά έως και σχεδόν 8⁰). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στα δείγματα του τύπου PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS όπου

προκύπτει διαφορά από 103.3^0 στο δείγμα 11 με το μικρότερο μοριακό βάρος σε 109.9^0 στο δείγμα 8 με το μεγαλύτερο \bar{M}_n (διαφορά έως και 6.6^0).

Πρέπει να γίνει εκτεταμένη μελέτη για τα δείγματα των τύπων PS-*b*-PB_{1,2}-*b*-PDMS και PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS, όπου λόγω της έλλειψης ικανοποιητικού αριθμού δειγμάτων δεν μπορεί να εξαχθεί ακριβές συμπέρασμα και αποτελεί σημαντικό μελλοντικό στόχο.

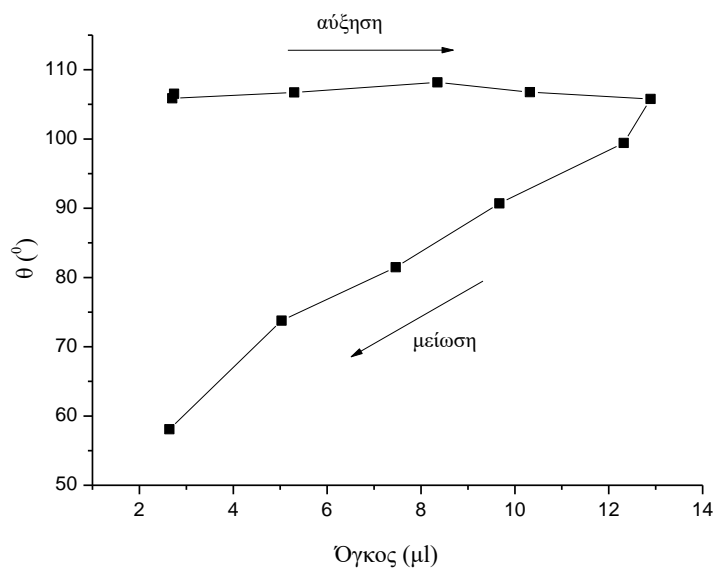
11.3 Υπολογισμός Γωνίας Υστέρησης Νερού σε Λεπτά Υμένια

Εκτός από τις γωνίες επαφής μετρήθηκε και η υστέρηση της γωνίας επαφής κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας νερού και κατά τη μείωσή του στον αρχικό όγκο (advancing and receding contact angle).

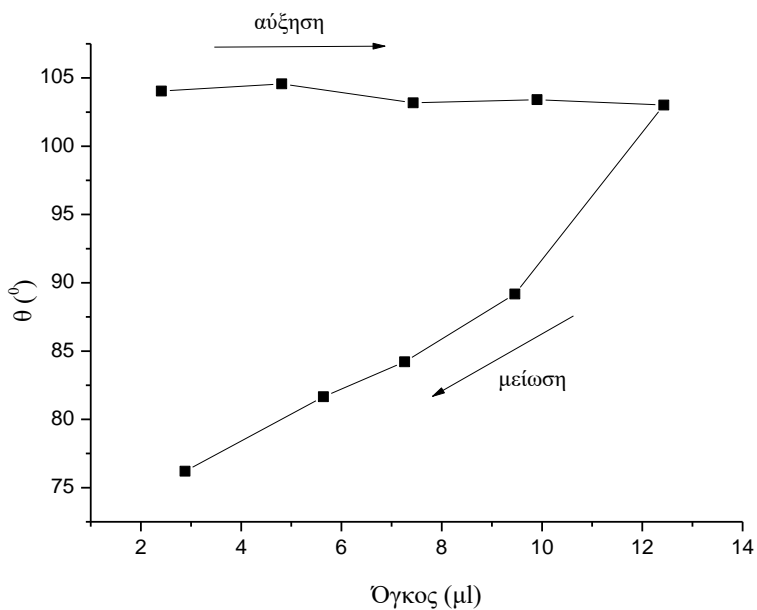
Για αυτή την μέτρηση επιλέχθηκαν τα δείγματα 4, 9 και 11, που είναι διαφορετικών τύπων και συγκεκριμένα PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS, PB_{1,4}-*b*-PS-*b*-PDMS και PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS αντίστοιχα, είναι διαφορετικών αλληλουχιών των συστάδων και διαφορετικών τύπων της συστάδας PB. Επίσης, το συνολικό \bar{M}_n για τα τρία αυτά δείγματα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ($24,200\text{g/mol}$, $14,000\text{g/mol}$ και $8,900\text{g/mol}$ αντίστοιχα), μεταβάλλεται όμως η αναλογία των συστάδων (PS/PB/PDMS $\sim 1/1/3$, $4/1/5$ και $5/1/4$ αντίστοιχα) ώστε να μελετηθεί και η επίδραση της αλληλουχίας στην γωνία υστέρησης σταγόνας νερού.

Για τη μέτρηση της γωνίας υστέρησης, εναποτέθηκε στα υμένια σταγόνα νερού 2μl αφήνοντας τη βελόνα της σύριγγας μέσα στη σταγόνα (needle-in). Στη συνέχεια προστέθηκε νερό ποσότητας 2μl με ρυθμό 0.5μl/sec και χρόνο αναμονής 1sec και η διαδικασία αυτή άλλες τρεις φορές έως συνολικού μεγέθους σταγόνας 10μl. Έπειτα ακολούθησε η ίδια διαδικασία αφαίρεσης νερού από τη σταγόνα νερού (αφαίρεση νερού ποσότητας 2μl με ρυθμό 0.5μl/sec και χρόνο αναμονής 1sec) έως του αρχικού μεγέθους (2μl). Η όλη διαδικασία καταγράφηκε μέσω της κάμερας του οργάνου και σε κάθε στάδιο καταγράφηκε η γωνία επαφής της σταγόνας με την επιφάνεια.

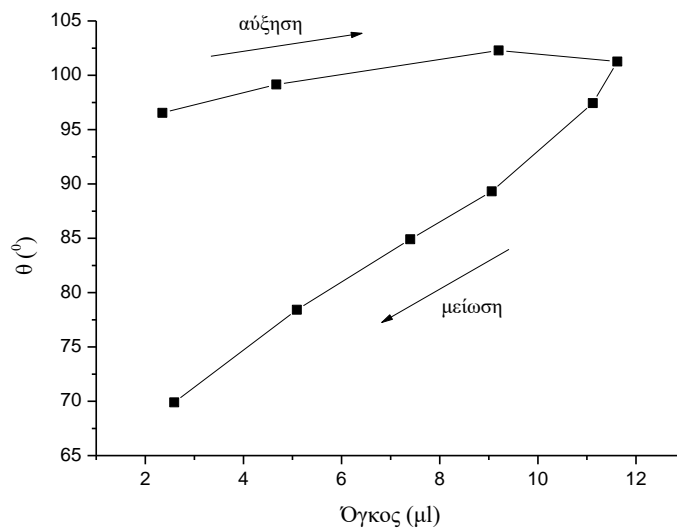
Όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 11.7, 11.8 και 11.9, κατά τη μείωση του όγκου της σταγόνας η γωνία επαφής μειώθηκε σημαντικά σε όλες τις περιπτώσεις και συγκεκριμένα κατά 50^0 , 27^0 και 32^0 για τα δείγματα 4, 9 και 11 αντίστοιχα.



Σχήμα 11.7: Μετρήσεις γωνίας επαφής του δείγματος 4 του τύπου $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$, $\bar{M}_n = 24,200\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.21$, $f_{PB}=0.19$, $f_{PDMS}=0.60$, κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας και κατά τη μείωσή της πίσω στον αρχικό



Σχήμα 11.8: Μετρήσεις γωνίας επαφής του δείγματος 9 του τύπου $PB_{1,4}-b-PS-b-PDMS$, $\bar{M}_n = 14,000\text{g/mol}$, $f_{PS}=0.42$, $f_{PB}=0.11$, $f_{PDMS}=0.47$, κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας και κατά τη μείωσή της πίσω στον αρχικό.



Σχήμα 11.9: Μετρήσεις γωνίας επαφής του δείγματος 11 του τύπου $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$, $\bar{M}_n = 8,900 \text{ g/mol}$, $f_{PS} = 0.52$, $f_{PB} = 0.08$, $f_{PDMS} = 0.40$, κατά την αύξηση του όγκου της σταγόνας και κατά τη μείωσή της πίσω στον αρχικό.

Αναλυτικότερα το δείγμα 4 εμφάνισε την μεγαλύτερη γωνία υστέρησης στις 50° , το δείγμα 9 εμφάνισε γωνία υστέρησης 27° και τελικά το δείγμα 11 εμφάνισε γωνία υστέρησης 32° .

Με βάση τα παραπάνω το εκάστοτε δείγμα αλληλεπιδρά με την σταγόνα του νερού, πιθανότατα εξαιτίας της ανομοιομορφίας της επιφάνειας (τραχύτητα) η οποία μεταβάλλει την θερμοδυναμική ισορροπία κατά την αύξηση και κατά την μείωση της σταγόνας.

11.4 Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Νερού σε Τήγματα Πολυμερών

Για την μέτρηση της γωνίας επαφής του νερού σε τήγματα πολυμερών, παρασκευάστηκαν υμένα ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων συγκεκριμένων διαστάσεων (διαμέτρου 1.2 cm και πάχους τουλάχιστον 1 mm).

Επιλέχθηκαν πέντε δείγματα: Ένα ομοπολυμερές PS, δύο δισυσταδικά συμπολυμερή των τύπων $PS-b-PDMS$ και $PS-b-PB_{1,4}$ αντίστοιχα και δύο γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και συγκεκριμένα τα δείγματα 4 και 12 των τύπων $PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS$ και $PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS$ αντίστοιχα. Τα δείγματα επιλέχθηκαν ώστε να έχουν σχεδόν συγκρίσιμα συνολικά μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό (\bar{M}_n).

Έπειτα αφαιρέθηκαν από τα ειδικά κεραμικά καψίδια και λήφθηκαν τα πιο ομοιογενή οπτικά (στο φακό του γωνιομέτρου) τμήματα για τις μετρήσεις της γωνίας επαφής. Στα υμένια εναποτέθηκε σταγόνα νερού 4μl με ρυθμό 0.5μl/sec. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Πίνακα 11.4. Η διαφορά στις γωνίες επαφής στα διάφορα πολυμερικά υμένια απεικονίζονται στο Σχήμα 11.10.

Πίνακας 11.4: Αποτελέσματα γωνίας επαφής σε τήγματα πολυμερών.

Δείγμα	Γωνία Επαφής (°)
PS	99
PS- <i>b</i> -PDMS	112
PS- <i>b</i> -PB _{1,4}	85
PS- <i>b</i> -PB _{1,4} - <i>b</i> -PDMS (4)	101
PB _{1,2} - <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS (12)	108

Από τον παραπάνω Πίνακα 11.4, παρατηρείται ότι η προσθήκη της συστάδας του PDMS, στο δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS ($\bar{M}_n = 8,200\text{g/mol}$, $f_{\text{PS}} = 0.49$), αυξάνει την γωνία επαφής, άρα και την υδρόφοβη συμπεριφορά, σε σχέση με το υμένιο του ομοπολυμερούς PS ($\bar{M}_n = 10,000\text{g/mol}$).

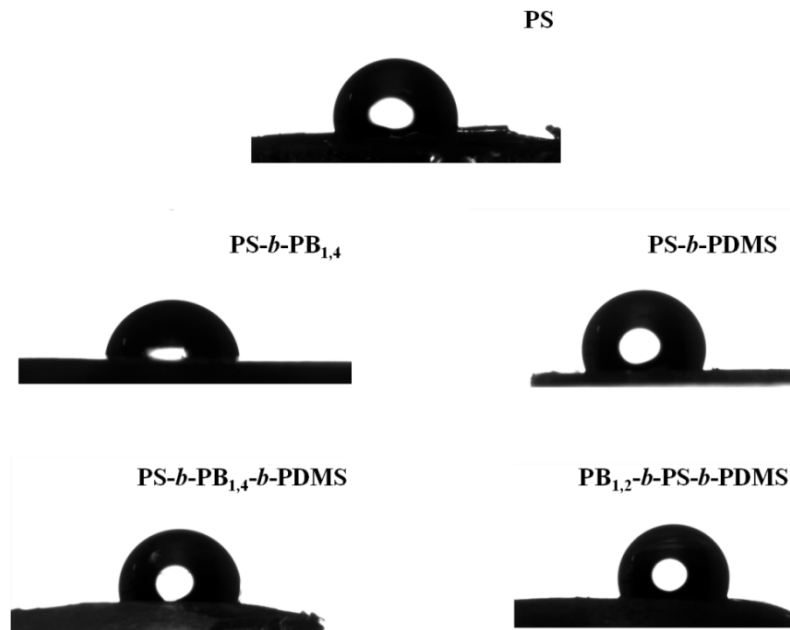
Αντίθετα, όταν προστίθεται στο PS η συστάδα του PB σχηματίζοντας το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PB_{1,4} ($\bar{M}_n = 10,200\text{g/mol}$, $f_{\text{PS}} = 0.51$), η γωνία επαφής μειώνεται, ελαχιστοποιώντας την υδρόφοβη συμπεριφορά σε σχέση με το ομοπολυμερές PS.

Όταν τα παραπάνω συνδυαστούν στο τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-PB_{1,4}-*b*-PDMS (δείγμα 4, $\bar{M}_n = 24,200\text{g/mol}$, $f_{\text{PS}} = 0.21$, $f_{\text{PB}} = 0.19$, $f_{\text{PDMS}} = 0.60$) η γωνία επαφής είναι περίπου ο μέσος όρος των δύο συμπολυμερών (PS-*b*-PDMS και PS-*b*-PB_{1,4}), πλησιάζοντας τη γωνία επαφής του ομοπολυμερούς PS.

Όταν η συστάδα του PB είναι μικροδομής -1,2, στο τρισυσταδικό τριπολυμερές PB_{1,2}-*b*-PS-*b*-PDMS (δείγμα 12, $\bar{M}_n = 29,500\text{g/mol}$, $f_{\text{PS}} = 0.40$, $f_{\text{PB}} = 0.08$, $f_{\text{PDMS}} = 0.52$) η γωνία επαφής μεταβάλλεται από την αντίστοιχη του δείγματος 4 (και συγκεκριμένα αυξάνεται), που υποδεικνύει ότι η μικροδομή της συστάδας του PB μεταβάλλει την υδρόφοβη συμπεριφορά του δείγματος.

Η συστάδα PB_{1,2} είναι περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη από την αντίστοιχη του τύπου PB_{1,4}, εμφανίζει πιο ογκώδεις δομικές μονάδες, οπότε είναι

λιγότερο εύκαμπτη με αποτέλεσμα να μπορεί να αποδοθεί αυξημένη υδροφοβικότητα.



Σχήμα 11.10: Σταγόνες νερού στα υμένια των πέντε διαφορετικών δειγμάτων όπου μελετήθηκε η γωνία επαφής νερού, επομένως και η υδρόφοβη συμπεριφορά των υμενίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Συμπερασματικά στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν επιτυχώς δεκατέσσερα (14) τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου $A-b-B-b-\Gamma$ και $B-b-A-b-\Gamma$ με τις συστάδες A, B και Γ να είναι διαφορετικής σύστασης. Η συστάδα A αναπαριστά το PS, η B το PB που μπορεί να είναι είτε μικροδομής -1,4 ($\approx 90\%$) είτε μικροδομής -1,2 ($\approx 100\%$) και η Γ είναι η συστάδα του PDMS. Για τη σύνθεση των παραπάνω δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω της διαδοχικής προσθήκης μονομερών σε συνδυασμό με την τεχνική του υψηλού κενού και της επιστημονικής υαλουργίας.

Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), οσμωμετρία μεμβράνης (MO) ή/και οσμωμετρία τάσης ατμών (VPO). Με αυτό τον τρόπο επιβεβαιώθηκε η σύνθεση πρότυπων τρισυσταδικών τριπολυμερών, με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τα μέσα μοριακά βάρη, καθώς υπολογίστηκε άμεσα η κατανομή (\mathcal{D}) που σε όλες τις περιπτώσεις εμφάνισε τιμές μικρότερες του 1.1, όπως και αναμενόταν.

Τα 12 από τα δείγματα εμφάνισαν χαμηλές τιμές μέσω των μοριακών βαρών κατ' αριθμό ($\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$) και συγκεκριμένα από 8,900g/mol έως 29,500g/mol, ενώ δύο ακόμα δείγματα εμφάνισαν μεγάλες τιμές για $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ και συγκεκριμένα 89,500g/mol και 136,000g/mol αντίστοιχα.

Επιπλέον συντέθηκε ένα ακόμα δείγμα PS-*b*-PDMS με χαρακτηριστικά (μοριακά βάρη και αναλογία συστάδων) όσο το δυνατόν πλησιέστερα σε αυτά των τρισυσταδικών τριπολυμερών, με $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}=8,200\text{g/mol}$ και $f_{\text{PS}}=0.49$, για σύγκριση του με τα τρισυσταδικά τριπολυμερή.

Ως πρώτος μελλοντικός στόχος προτείνεται η σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών των παραπάνω τύπων, με διαφορετικά ποσοστά συστάδων, καθώς και η σύνθεση και μελέτη των αντίστοιχων μη γραμμικών δειγμάτων, που δεν έχουν αναφερθεί ως σήμερα στη βιβλιογραφία.

Με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση των τρισυσταδικών τριπολυμερών μέσω της ταυτοποίησης των χημικών μετατοπίσεων για την κάθε συστάδα. Επίσης με ολοκλήρωση των κορυφών των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων των

συστάδων υπολογίστηκε με μεγαλύτερη ακρίβεια το κλάσμα μάζας κάθε συστάδας (f) καθώς και το ποσοστό μικροδομής -1,4 και -1,2, σε όλα τα δείγματα.

Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), πραγματοποιήθηκε προκειμένου να πιστοποιηθεί η θερμική συμπεριφορά των τρισυσταδικών τριπολυμερών καθώς και των δισυσταδικών συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση και εάν παρατηρείται μερική ανάμιξη των συστάδων μέσω των χαρακτηριστικών τιμών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

Σε ορισμένα από τα πρόδρομα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-*b*-PB (δείγματα 1, 2, 11 και 13) παρατηρείται μία ενδιάμεση τιμή T_g από τις δύο αναμενόμενες, υποδηλώνοντας ότι οι δύο συγκεκριμένες συστάδες πιθανόν αναμειγνύονται εξαιτίας των χαμηλών τιμών μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό. Με την προσθήκη της τρίτης συστάδας (PDMS) τα περισσότερα δείγματα εμφανίζουν θερμοκρασιακές μεταπτώσεις παραπλήσιες με αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών, υποδηλώνοντας ικανοποιητικό μικροφασικό διαχωρισμό των τριών συστάδων. Σε ορισμένες περιπτώσεις τρισυσταδικών τριπολυμερών (δείγματα 5 και 7) εκτός από τις τρεις αναμενόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τις τρεις διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες, υπήρχε και μία ενδιάμεση, η οποία πιθανόν υποδηλώνει μερική αναμιξιμότητα των συστάδων PS και PB_{1,4}.

Η πιστοποίηση του μικροφασικού διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για όλα τα δείγματα και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για εννέα (9) από τα συνολικά δεκατέσσερα (14) τελικά τρισυσταδικά τριπολυμερή.

Όλα τα δείγματα υπεβλήθησαν σε ατμούς υδατικού διαλύματος OsO₄ για χρονική διάρκεια 60 έως 120 λεπτά με σκοπό να χρωματιστεί επιλεκτικά η συστάδα PB σε όλες τις περιπτώσεις, να αυξηθεί επομένως η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της συγκεκριμένης συστάδας ώστε να εμφανίζεται σκουρόχρωμη (με ανοιχτόχρωμες τις άλλες δύο). Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα με PB_{1,4} εμφάνισαν αλλαγές στα μικρογραφήματα TEM κατόπιν βαφής, εμφανίζοντας τη συστάδα του PB_{1,4} μαύρη (λόγω αυξημένης ηλεκτρονιακής πυκνότητας), ενώ στα δείγματα που περιείχαν PB_{1,2}, με μικρό $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$, τα μικρογραφήματα TEM δεν εμφάνισαν αντιληπτές αλλαγές μετά την βαφή με OsO₄. Η αδυναμία βαφής του PB_{1,2} πιθανώς οφείλεται στην στερεοχημική παρεμπόδιση προς το σχηματισμό των επιθυμητών σταυροδεσμών μέσω αντίδρασης των διπλών δεσμών C=C με τα άτομα του οξυγόνου του OsO₄.

Ένας επιπλέον μελλοντικός στόχος μπορεί να είναι η μελέτη της κινητικής της βαφής στο PB_{1,2}, αλλά και η προσπάθεια βαφής του PS των συγκεκριμένων δειγμάτων με ατμούς υδατικού διαλύματος RuO₄, στο οποίο επιβάλλεται μεγαλύτερη προσοχή με τους χρόνους βαφής, ώστε να μην χρωματιστούν και οι δύο συστάδες PS και PB_{1,2}.

Σε όλες τις περιπτώσεις υπολογίστηκε η απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας (d) είτε από την πρώτη ανάκλαση (q) των διαγραμμάτων SAXS (δείγματα 1, 2 και 8-14), είτε κατά προσέγγιση από τα μικρογραφήματα TEM.

Τα μικρογραφήματα TEM οδήγησαν σε σημαντικές αποκλίσεις από τις αναμενόμενες μορφολογίες με βάση την βιβλιογραφία για γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, αφού προέκυψε φυλλοειδής μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων ακόμα και για ασύμμετρα τρισυσταδικά τριπολυμερή με προσεγγιστικές αναλογίες PS/PB/PDMS ~ 1/1/4 και 5/1/4 (για δείγματα με PB_{1,4}) 4/1/5 και 8/1/11 (για δείγματα με PB_{1,2}) αντίστοιχα αντί για την αναμενόμενη 1/1/1. Επίσης για την αναλογία 5/1/4 είτε για PB_{1,4} είτε για PB_{1,2} παρατηρείται από TEM η μορφολογία του διπλού γυροειδούς ομόκεντρων δικτύων (τύπου πυρήνας-κέλυφος).

Με μελέτη περισσότερων τρισυσταδικών τριπολυμερών είναι πιθανό, μελλοντικά, να κατασκευαστεί τριαδικό διάγραμμα φάσεων, καθώς φαίνεται ότι τα ήδη υπάρχοντα (για συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης) δεν ανταποκρίνονται στο συγκεκριμένο σύστημα.

Ο υπολογισμός της γωνίας επαφής έγινε σε τρία διαφορετικά στάδια. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα των δειγμάτων σε τολουόλιο, σε ποσοστά 1% w/v και 3% w/v, τα οποία είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα διαλύματα για επιστρώσεις λεπτών υμενίων, και μελετήθηκε η γωνία επαφής τους σε υποστρώματα πυριτίου και γυαλιού, ώστε να μελετηθεί η διαβροχή του υποστρώματος σε κάθε περίπτωση, που παίζει σημαντικό ρόλο στην οργάνωση των λεπτών υμενίων.¹¹⁹ Τα διαλύματα ποσοστού 1% w/v εμφάνισαν σε κάθε περίπτωση σχεδόν την ίδια γωνία επαφής, με εξαίρεση τα δείγματα μεγάλου $\bar{M}_n^{\text{ολικό}}$ των οποίων η γωνία επαφής εμφανίστηκε αυξημένη. Τα διαλύματα ποσοστού 3% w/v ωστόσο εμφάνισαν σημαντικές διαφορές όσον αφορά τη γωνία επαφής τους σε σχέση με το \bar{M}_n . Επιπλέον οι σταγόνες διαλύματος που εναποτέθηκαν στα υποστρώματα πυριτίου εμφάνισαν μικρότερες γωνίες επαφής σε σχέση με αυτά του γυαλιού, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς τα υποστρώματα πυριτίου εμφανίζουν καλύτερη ομοιογένεια

και λιγότερες ατέλειες στην επιφάνειά τους, τόσο ώστε μπορούν να προσομοιωθούν με ιδανικές επιφάνειες.

Σε δεύτερο στάδιο τα παραπάνω διαλύματα επιστρώθηκαν σε επιφάνειες πυριτίου προς σχηματισμό λεπτών υμενίων και έγινε εναπόθεση μίας σταγόνας νερού, προς μελέτη της γωνίας επαφής που σχηματίζει με τα λεπτά υμένια. Παρατηρήθηκε ότι η γωνία επαφής αυξάνεται λογαριθμικά με την αύξηση του \bar{M}_n , ειδικά για τα δείγματα με PB_{1,4}, ενώ για τα αντίστοιχα με PB_{1,2} η αύξηση φαίνεται να είναι πιο αργή.

Όσον αφορά τα λεπτά υμένια έγιναν και κάποιες ενδεικτικές μετρήσεις ως προς τη γωνία υστέρησης. Σε όλα τα δείγματα υπήρξε μείωση της γωνίας επαφής κατά 30 με 50 μοίρες, με τη μεγαλύτερη μείωση να την εμφανίζει το δείγμα 4 (*PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS*, $\bar{M}_n = 24,200 \text{ g/mol}$, $f_{PS} = 0.21$, $f_{PB} = 0.19$, $f_{PDMS} = 0.60$).

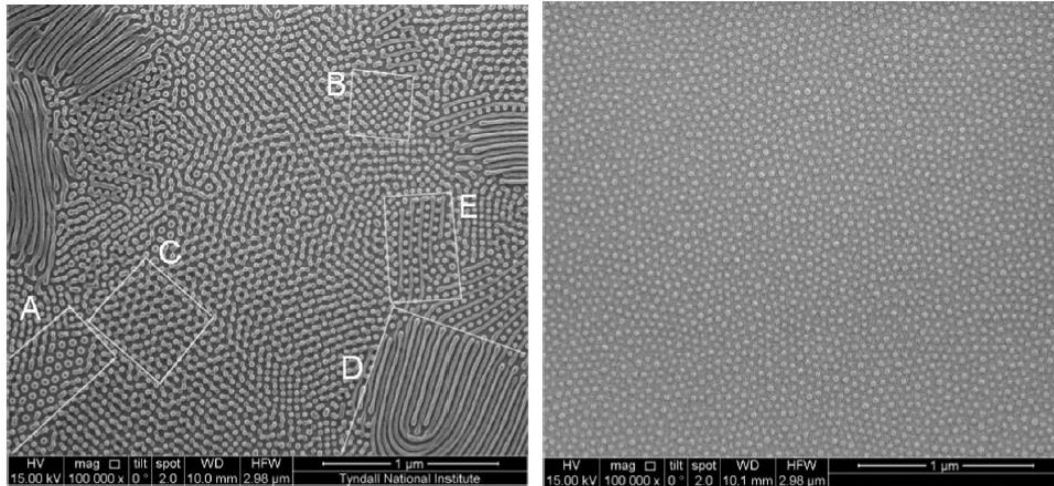
Τρίτο και τελευταίο στάδιο ήταν ο υπολογισμός της γωνίας επαφής σε υμένια (πάχους $\approx 1 \text{ mm}$) που παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων. Και σε αυτά τα υμένια εναποτέθηκε σταγόνα νερού προς μέτρηση της γωνία επαφής της. Από τις μετρήσεις του τρισυσταδικού τριπολυμερούς (*PS-b-PB_{1,4}-b-PDMS*, δείγμα 4) λήφθηκε μία ενδιάμεση γωνία επαφής, κοντά σε αυτή του ομοπολυμερούς PS, ενώ η χρήση PB μικροδομής -1,2 ή/και αλλαγή στο ποσοστό του PB στο δείγμα φαίνεται να αυξάνει την υδροφοβικότητα του τρισυσταδικού τριπολυμερούς (*PB_{1,2}-b-PS-b-PDMS*, δείγμα 12).

Ως συνέχεια της παραπάνω μελέτης, προτείνεται η υδροβορίωση/υδοξυλίωση των δομικών μονάδων του PB με μικροδομή -1,2 (είτε στα δείγματα με συστάδα PB_{1,4} είτε στα δείγματα με συστάδα PB_{1,2}) και προσπάθεια σχηματισμού λεπτών υμενίων, όπου η συστάδα του PB θα λειτουργεί ως 'μέσο αγκύρωσης' μεταξύ επιφάνειας και πολυμερούς, αντί να χρησιμοποιείται πολυμερική βούρτσα του τύπου PS-OH, PDMS-OH.¹²⁰

Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹²¹ πως μεταβάλλοντας διάφορες παραμέτρους όπως χημεία υποστρώματος, ανόπτηση (θερμική, μέσω ατμών διαλύτη) και κατασκευή λεπτών υμενίων, είναι δυνατό να ληφθούν υποστρώματα με ελεγχόμενο πάχος και οργάνωση.

Έχει ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία¹²¹ ότι υπάρχει συγκεκριμένη περιοχή βέλτιστου πάχους (για δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου *PS-b-PDMS*) όπου το

λεπτό υμένιο εμφανίζει ομοιομορφία στην οργάνωση, στο πάχος και ελαχιστοποίηση των ατελειών. Στο Σχήμα 12.1 παρατίθενται δύο υμένια, όπου το πάχος είναι μεγαλύτερο από το βέλτιστο [Σχήμα 12.1(α)] και το πάχος είναι στην περιοχή του βέλτιστου πάχους, με εμφάνιση μίας ομοιόμορφης μορφολογίας.¹²¹



(α)

(β)

Σχήμα 12.1: (α) Περίπτωση που το πάχος του λεπτού υμενίου του *PS-b-PDMS* δείγματος ξεπερνά την βέλτιστη τιμή υποδεικνύοντας πλήθος διαφορετικών μορφολογιών (A-E). (β) Περίπτωση εμφάνισης μίας μόνο μορφολογίας του δείγματος *PS-b-PDMS* σε υπόστρωμα που είναι τροποποιημένο με δραστικό τριμεθυλοσιλάνιο.¹²¹

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Uppalapatia D., Boydb B. J., Gargd S., Sejdice J., Svirskis D., *Biomaterials*, **2016**, *111*, 149.
2. Hadjichristidis N., Hiraio A., “*Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*”, **2015**, Springer Japan.
3. Park M., Harrison C., Chaikin P. M., Register R. A., Adamson D. H., *Science*, **1997**, *276*, 1401.
4. Bang J., Jeong U., Ryu D. Y., Russell T. P., Hawker C. J., *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 4769.
5. Kuila B. K., Stamm M., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 6086.
6. Nandan B., Kuila B. K., Stamm M., *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 584.
7. Tu K.H., Bai W., Lontos G., Ntetsikas K., Avgeropoulos A., Ross C.A., *Nanotechnology*, **2015**, *26*, 1.
8. Choi, P., Fu P., Guo L. J., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 65.
9. Chao C.-C., Wang T.-C., Ho R.M., Georgopoulos P., Avgeropoulos A., Thomas E. L., *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2088.
10. Chao C.-C., Ho R.M., Georgopoulos P., Avgeropoulos A., Thomas E. L., *Soft Matter*, **2010**, *6*, 3582.
11. Jung Y. S., Ross C. A., *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2046.
12. Ross C. A., Jung Y. S., Chuang V. P., Ilievski F., Yang J. K. W., Bitá I., *J Vac. Sci. Technol. B*, **2008**, *26*, 2489.
13. Bates C. M., Seshimo T., Maher M. J., Cushen J. D., Dean L. M., Blachut, G., Ellison C. J., Willson C. G., *Science*, **2012**, *338*, 775.
14. Tavakkoli K. G. A., Gotrik K. W., Hannon A. F., Alexander-Katz A., Ross C. A., Berggren K. K., *Science*, **2012**, *336*, 1294.
15. Lodge T. P., Dalvi M. C., *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 657.
16. Callister W. D. Jr., Μεταφρ. Γαλιώτης Κ., “*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*”, **2004**, Εκδόσεις Τζιόλα.
17. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις μαθήματος: “*Πολυμερή Υλικά*”, **2019**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
18. Hsieh H. L., Quirk R. P., “*Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*”, **1996**, Marcel Dekker.
19. Lambert C., von Ragué Schleyer P., *Angew. Chem. Int. Ed. in English*, **1994**, *33*, 1129.
20. Schade C., von Rague Scheyer P., *Adv. Organom. Chem.* **1987**, *27*, 169.
21. Hsieh H. L., *J. Polym. Sci. A: General Papers*, **1965**, *3*, 163.
22. Αυγερόπουλος Α., Ζαφειρόπουλος Ν., Καραμπέλα Μ., Σημειώσεις μαθήματος: “*Εργαστήριο Υλικών V*”, **2019**, Ιωάννινα.
23. Ziegler K., Jaskob L., *Ann. Chem. Liebigs*, **1934**, *45*, 611.
24. Morton M., Fetters L. J., *Rub. Chem. Tech.* **1975**, *48*, 359.
25. Bywater S., Firat Y., Black P. E., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **1984**, *22*, 669.

26. Buschow K. H. J., Cahn R., Flemings M. C., Ilschner B., Kramer E. J., Mahajan S., Veyssiere P., “*Encyclopedia of Materials: Science and Technology*”, **2001**, Elsevier.
27. Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., “*Χημεία Πολυμερών*”, **2010**, Εκδόσεις Ζήτη.
28. Liles D. T., *Coatingstech*, **2012**, 58.
29. Kipping F., Lloyd L. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1901**, 79, 449.
30. Mark J. E., Allcock H. R., West R., “*Inorganic Polymers*”, **2005**, Oxford University.
31. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G., “*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, **2003**, John Wiley & Sons.
32. Hu H., Gopinadhan M., Osuji C. O., *Soft Matter*, **2014**, 22.
33. Thorkelssona K., Baia P., Xu T., *NanoToday*, **2015**, 10, 48.
34. Lo T. Y., Krishnan M. R., Lu K-Y, Ho R. M., *Prog. Pol. Sci.*, **2018**, 77, 19.
35. Bates F. S., Fredrickson G. H., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.
36. Bates F. S., *Science*, **1991**, 251, 898.
37. Leibler L., *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602.
38. Bates F. S., Fredrickson G. H., *Phys. Today*, **1999**, 52, 32.
39. Tanaka Y., Hasegawa H., Hashimoto T., Ribbe A., Sugiyama K., Hirao A., Nakahama S., *Polymer Journal*, **1999**, 31, 989.
40. Tang P., Qiu F., Zhang H., Yang Y., *Phys. Rev. E*, **2004**, 69.
41. Zheng W., Whang Z., *Macromolecules*, **1995**, 28, 7215.
42. Mogi Y., Kotsuji H., Kaneko Y., Mori K., Matsushita Y., Noda I., *Macromolecules*, **1992**, 25, 5408.
43. Mogi Y., Mori K., Matsushita Y., Noda I., *Macromolecules*, **1992**, 25, 5412.
44. Mogi Y., Mori K., Kotsuji H., Matsushita Y., Noda I., *Macromolecules*, **1993**, 26, 5169.
45. Gido S. P., Schwark D. W., Thomas E. L., Goncalves, M. D., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2636.
46. Krappe U., Stadler R., Voight-Martin I., *Macromolecules*, **1995**, 28, 4558.
47. Auschra C., Stadler R., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2171.
48. Stadler R., Clemens Auschra C., Beckmann J., Krappe U., Voigt-Martin I., Leibler L., *Macromolecules*, **1995**, 28, 3080.
49. Riess G., Schlienger M., Marti G. J., *Macromol. Sci., Phys.*, **1980**, B17, 355.
50. Shefelbine T. A., Vigild M. E., Matsen M. W., Hajduk D. A., Hillmyer M. A., Cussler E. L., Bates F. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8457.
51. Huckstadt H., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3757.
52. Goldacker T., Abetz V., *Macromolecules*, **1999**, 32, 5165.
53. Bailey T. S., Pham H. D., Bates F. S., *Macromolecules*, **2001**, 34, 6994.
54. Bailey T. S., Hardy C. M., Epps T. H., Bates F. S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7007.
55. Guo Z. J., Lae C. K., *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101.
56. Abetz V., Goldacker T., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21,16.
57. Neumann C., Abetz V., Stadler R., *Colloid Polym. Sci.*, **1998**, 276, 19.

58. Avgeropoulos A., Paraskeva S., Hadjichristidis N., Thomas L. E., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4030.
59. Zapsas G., Moschovas D., Ntetsikas K., Rangou S., Lee J. H., Thomas L. E., Zafeiropoulos E. N., Avgeropoulos A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **2015**, *53*, 1238.
60. Arai K., Kotaka T., Kitano Y., Yoshimura K., *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1670.
61. Arai K., Kotaka T., Kitano Y., Yoshimura K., *Macromolecules*, **1980**, *13*, 455.
62. Huckstadt H., Gopfert A., Abetz V., *Polymer*, **2000**, *41*, 9089.
63. Watanabe H., Shimura T., Kotaka T., Tirrell M., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6338.
64. Krappe U., Stadler R., Voigt-Martin I., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4558.
65. Balsamo V., Von Gyldenfeldt F., Stadler R., *Macromol. Chem Phys.*, **1996**, *197*, 1159.
66. Boschetti-de-Fierro A., Müller A.J., Abetz V., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1290.
67. Matsushita Y., Tamura M., Noda I., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3680.
68. Mogi Y., Kotsuji H., Kaneko Y., Mori K., Matsushita Y., Noda I., *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5408.
69. Mogi Y., Mori K., Kotsuji H., Matsushita Y., Noda I., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5169.
70. Tsitsilianis C., Sfika V., *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 647.
71. Giebler E., Stadler R., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 3815.
72. Morra M., Occhiello E., Garbassi F., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **1990**, *32*, 79.
73. Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J. T., Ras R. H. A., *Nature Protocols*, **2018**, *13*, 1521.
74. Montes Ruiz-Cabello F. J., Rodríguez-Valverde M. A., Cabrerizo-Vílchez M., *Soft Matter*, **2011**, *7*, 10457.
75. Ranabothu S. R., Karnezis C., Dai L. L., *J. Coll. Interf. Sci.*, **2005**, *288*, 213.
76. Yasuda T., Okuno T., Yasuda H., *Langmuir*, **1994**, *10*, 2435.
77. Lai J., Sunderland B., Xue J., Yan S., Zhao W., *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, 3375.
78. Ma M., Hill R. M., Lowery J. L., Fridrikh S. V., Rutledge G. C., *Langmuir*, **2005**, *21*, 5549.
79. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*.
80. Uhrig D., Mays J. W., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*.
81. Worsfold J. D., Bywater S., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1982**, *3*, 239.
82. Ziegler M. J., Madura J. D., *J. Solution Chem.*, **2011**, *40*, 1383.
83. Zilliox J.G., Hoovers J.E.L., Bywater S., *Macromolecules*, **1975**, *8*, 573.
84. Maschke U., Wagner T., Coqueret X., *Makromol. Chem.*, **1992**, *193*, 2453.
85. Zavin B. G., Zhdanov A. A., Scibiorek M., Chojnowski J., *Eur. Polym. J.*, **1985**, *21*, 135.
86. Haddleton D. M., Bon S. A. F., Robinson K. L., Emery N. J., Moss I., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 694.

87. Wu C., “*Handbook of Size Exclusion Chromatography*”, **1995**, Marcel Dekker Inc.
88. Jacobsen N.E., “*NMR Spectroscopy Explained*”, **2007**, John Wiley and Sons Inc.
89. Fox G. T., Flory P. J., *J. Polym. Sci.*, **1954**, 75, 315.
90. Santangelo P. G., Roland C. M., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4581.
91. Rieger J., *J. Therm. Anal.*, **1996**, 46, 965.
92. Παναγιώτου Κ., “*Τεχνολογία Πολυμερών*”, **2000**, Εκδόσεις Πήγασος.
93. Chu J. H., Rangarajan P., Adams J. L. M., Register R.A., *Polymer*, **1995**, 36, 1569.
94. Fox G. T., Flory P. J., *J. Appl. Phys.*, **1950**, 21, 581.
95. Claudy R., *Polym. Bull.*, **1983**, 9, 208.
96. Makhyanov N., Temnikova E. V., *Polym. Sci. Series A*, **2010**, 52, 12.
97. He T., Li B., Ren S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 31, 873-884.
98. Ιστοσελίδα: www.polymerdatabase.com.
99. Freed K. F., “*Advances in Polymer Science, Phase Behavior of Polymer Blends*”, **2005**, Springer.
100. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Pispas S., Avgeropoulos A., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 725.
101. Lee J. N., Park C., Whitesides G. M., *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 6544.
102. Gehlsen M. D., Bates F. S., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3611.
103. Almdal K., Hillmyer M. A., Bates F. S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7685.
104. Cochran E. W., Bates F.S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7368.
105. Van Krevelen D.W, ‘*Properties of Polymers*’, **1990**, Elsevier, 3rd Edition.
106. Miller-Chou B. A., Koenig J. L., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1223.
107. Avgeropoulos A., Rangou S., Krikorian V., Thomas E. L., *Macromol. Symp.*, **2008**, 267, 16.
108. Lodge T. P., Pan C., Jin X., Liu Z., Zhao J., Maurer W. W., Bates F. S., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **1995**, 33, 2289.
109. Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U., *Macromolecules*, **1996**, 28, 3080.
110. Mai S. M., Fairclough J. P. A, Terrill N. J., Turner S. C., Hamley I. W., Matsen M. W., Ryan A. J., Booth C., *Macromolecules*, **1998**, 31, 8110.
111. Hamley I. W., Castelletto V., *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 909.
112. Bates F.S., Fredrickson G.H., *Phys. Today*, **1999**, 52, 32.
113. “*International Tables of Crystallography*”, **2006**, Vol. A, 94.
114. Goldacker T., Abetz V., *Macromolecules*, **1999**, 32, 5165.
115. Avgeropoulos A., Dair B. J., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *Macromolecules*, **1997**, 30, 5634.
116. Funaki Y., Kumano K., Nakao T., Jinnai H., Yoshida H., Kimishima K., Tsutsumi K., Hirokawa Y., Hashimoto T., *Polymer*, **1999**, 40, 7147.
117. Alward D. B., Kinning D. J., Thomas E. L., Fetters L. J., *Macromolecules*, **1986**, 19, 215.

118. Politakos N., Ntoukas E., Avgeropoulos A., Krikorian V., Pate B. D., Thomas E. L., Hill R. M., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **2009**, *47*, 2419.
119. Fasolka M. J., Mayes A. M., *Ann. Rev. Mater. Res.*, **2001**, *31*, 323.
120. Politakos N., Weinman C. J., Paik M. Y., Sundaram H. S., Ober C. K., Avgeropoulos A., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 4292.
121. O'Driscoll B. M. D., Kelly R. A., Shaw M., Mokarian-Tabari P., Lontos G., Ntetsikas K., Avgeropoulos A., Petkov N., Morris M. A., *Eur. Polym. J.*, **2013**, *49*, 3445.