



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΜΕ ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ)
ΣΥΝΘΕΣΗ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

**ΛΙΟΝΤΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, MSc**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΜΕ ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ)
ΣΥΝΘΕΣΗ - ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ - ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

**ΛΙΟΝΤΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, MSc**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης του κ. Γεώργιου Λιόντου: 22/11/2010

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 24/11/2010

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών,
Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη:

Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης
Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 24/11/2010

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΑΜΙΝΟΞΕΑ,
ΣΥΝΘΕΣΗ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ – ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 24/06/2014

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ
ΠΟΛΥ(ΔΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ), ΣΥΝΘΕΣΗ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ –
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σίσκος Μιχαήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 18/06/2015

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

Μιχάλης Καρακασίδης

Ξανθή Τουτουνζόγλου

**“ΑΦΙΕΡΩΜΕΝΟ ΣΤΟΥΣ ΓΟΝΕΙΣ
ΜΟΥ ΝΙΚΟ ΚΑΙ ΜΑΡΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΝ
ΑΔΕΡΦΟ ΜΟΥ ΓΙΑΝΝΗ”**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αυγερόπουλο Απόστολο τόσο σε τυπικό επίπεδο για την ανάθεση του θέματος της διδακτορικής μου εργασίας και την οικονομική στήριξη που μου παρείχε μέσω ερευνητικών προγραμμάτων όσο και σε μη τυπικό επίπεδο για την αμέριστη βοήθεια, κατανόηση, καθοδήγηση και συμπαράστασή που ήταν πέραν του δέοντος καθ'όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω τους εξής για τη συνεργασία μας πάνω στα δείγματα της διδακτορικής μου διατριβής:

Καθηγητή C. J. Hawker και την ερευνητική του ομάδα, Materials Research Laboratory, Department of Chemistry & Biochemistry – Materials Department, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, USA.

Καθηγήτρια C. A. Ross και την ερευνητική της ομάδα, Department of Materials Science & Engineering, MIT, Cambridge, MA, USA.

Καθηγητή M. A. Morris και την ερευνητική του ομάδα, Department of Chemistry, Cork University, Cork, Ireland.

Περαιτέρω, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την τιμή που μου έκαναν να είναι μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου ως υποψήφιος διδάκτορας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Κοσμά Μάριο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σίσκο Μιχαήλ του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον Καθηγητή κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Σακελλαρίου Γεώργιο, που αποτελούν τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) του Δικτύου Οριζόντιων Εργαστηριακών Μονάδων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη λήψη των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ χρωστάω σε όλους τους φίλους-συνεργάτες υποψήφιους διδάκτορες Ζάψα Γεώργιο, Καραναστάση Απόστολο και Κατσούρα Θανάση, διδάκτορες Μισιχρόνη Κωνσταντίνο, Πολυμερόπουλο Γεώργιο και Χώχο Χρήστο για την πολύτιμη βοήθεια τους καθώς και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Γείτονα Άννα και Μισκάκη Χριστίνα και τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Πολυμερών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για τη βοήθεια τους και τη φιλία τους.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ όμως οφείλω να δώσω σε τρία άτομα που είναι ιδιαίτερα σημαντικά για μένα. Πρώτος είναι ο για 17 συναπτά έτη φίλος και συνεργάτης διδάκτορας Ντέτσικας Κωνσταντίνος που μαζί περάσαμε τα περισσότερα χρόνια της ζωής μας από το γυμνάσιο, στο λύκειο, στο πανεπιστήμιο, στο μεταπτυχιακό και τέλος στο διδακτορικό και οι διδάκτορες Πολιτάκος Νικόλαος και Ντάρας Χρήστος που είναι ένας επίσης πολύ σημαντικοί φίλοι και συνεργάτες.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στην μεταπτυχιακή Ασωνίτη Αναστασία για την αγάπη της και την συμπαράσταση της και για όλα όσα περάσαμε και θα περάσουμε μαζί.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ αξίζει στην οικογένειά μου. Είχαν την υπομονή να με στηρίζουν οικονομικά και ηθικά για όλα τα χρόνια των σπουδών μου αλλά κυρίως τους ευχαριστώ για τις αξίες και τις αρχές που μου μεταλαμπάδευσαν. Σας ευχαριστώ Νίκο, Μαρία, Γιάννη.

Γεώργιος Λιόντος
25 Μαΐου 2015
Ιωάννινα

Περιεχόμενα

ΜΕΡΟΣ Α	4
Εισαγωγή – Θεωρία:	4
Κεφάλαια 1 - 4	4
Κεφάλαιο 1	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
Κεφάλαιο 2	12
2.1 Γενικά για τα Πολυμερή	12
2.2 Ταξινόμηση Πολυμερών	14
2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός	15
2.4 Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου	17
2.5 Δράση Απαρχητών	18
2.6 Σύνθεση Γραμμικών Συμπολυμερών κατά Συστάδες	19
2.7 Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS)	21
2.8 Σύνθεση Μικτόκλωνων Αστεροειδών Συμπολυμερών	25
Κεφάλαιο 3	31
Μικροφασικός Διαχωρισμός Δισυσταδικών Συμπολυμερών	31
3.1 Εισαγωγή	31
3.2 Θεωρητικές Προσεγγίσεις Συμπολυμερών σε Στερεά Κατάσταση	32
3.3 Όρια Ισχυρού και Ασθενούς Διαχωρισμού	35
3.3.1 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL)	35
3.3.2 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL)	38
3.4 Μικροφασικός Διαχωρισμός Μικτόκλωνων Αστεροειδών Συμπολυμερών του Τύπου AB ₂ και AB ₃	40
Κεφάλαιο 4	45
Χαρακτηρισμός Πολυμερών	45
Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	45
4.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)	45
4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	47
4.3 Ωσμωμετρία	49
4.3.1 Ωσμωμετρία Μembrάνης	49
4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	52

4.5 Προετοιμασία Δειγμάτων Για Μορφολογικό Χαρακτηρισμό	54
4.5.1 Εισαγωγή.....	54
4.5.2 Μικροτόμηση	54
4.6 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	55
4.6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	55
ΜΕΡΟΣ Β	59
Πειραματικό μέρος – Αποτελέσματα:	59
Κεφάλαια 5 - 7	59
Κεφάλαιο 5	60
Πειραματικό Μέρος	60
5.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός με την Τεχνική Υψηλού Κενού	60
5.2 Τεχνική Υψηλού Κενού	60
5.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων	62
5.3.1 Καθαρισμός Βενζολίου (Benzene).....	62
5.3.2 Καθαρισμός Τετραϋδροφουρανίου (THF).....	63
5.3.3 Καθαρισμός Στυρενίου (St)	64
5.3.4 Καθαρισμός Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D ₃).....	64
5.3.5 Παρασκευή Διαλύματος Απαρχητή Δευτεροταγούς Βουτυλολιθίου Γνωστής Συγκέντρωσης (sec-Butyllithium)	66
5.3.6 Καθαρισμός Μεθανόλης (Methanol)	67
5.3.7 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων Σύζευξης (Χλωροσιλανίων).....	67
5.4 Σύνθεση Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου PS- <i>b</i> -PDMS	68
5.5 Χρήση Χλωροσιλανίων για την Σύνθεση Αστεροειδών Συμπολυμερών του Τύπου A(B) _{2,3} και B(A) _{2,3} όπου A:PS και B:PDMS	72
5.5.1 Υπολογισμοί για Μονομερή και Αντιδραστήρια	78
5.6 Τεχνική Κλασματοποίησης για την Λήψη Καθαρών Τελικών Συμπολυμερών	79
Κεφάλαιο 6	82
Αποτελέσματα-Ανάλυση Αποτελεσμάτων	82
6.1 Εισαγωγή.....	82
6.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	85
6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	95
6.4 Αποτελέσματα Ωσμωμετρίας Μεμβράνης (MO) και Τάσης Ατμών (VPO) ...	105
6.5 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	109
6.6 Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού	118

6.6.1	Υπολογισμός Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ).....	119
6.6.2	Προετοιμασία Δειγμάτων για TEM.....	124
Κεφάλαιο 7		152
	Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι – Εφαρμογές.....	152
7.1	Συμπεράσματα	152
7.2	Μελλοντικοί Στόχοι.....	155
7.3	Εφαρμογές	156
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		162
ΠΕΡΙΛΗΨΗ		165
ABSTRACT		166

ΜΕΡΟΣ Α
Εισαγωγή – Θεωρία:
Κεφάλαια 1 - 4

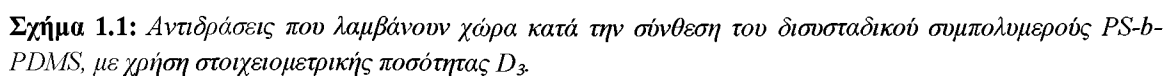
Κεφάλαιο 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σύνθεση Πολυμερών: Γραμμικά Δισυσταδικά Συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS και Μικτόκλωνα Αστεροειδή Συμπολυμερή του τύπου PS(PDMS)_{2,3} και PDMS(PS)_{2,3}

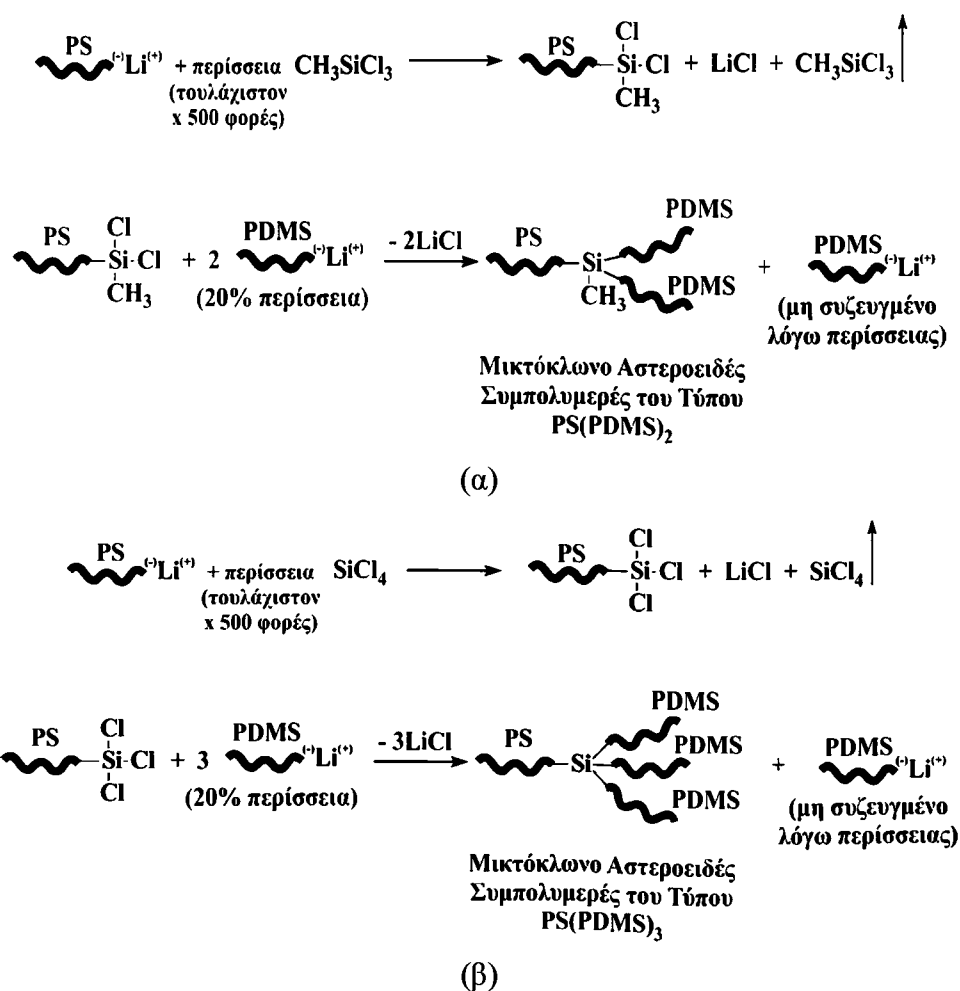
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός (μοριακός-θερμικός-μορφολογικός) γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-*b*-B και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(B)_{2,3} και B(A)_{2,3}, όπου A: πολυστυρένιο (PS) και B: πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS). Είναι η πρώτη φορά που αναφέρεται η σύνθεση τέτοιων μη γραμμικών συμπολυμερών του τύπου PS(PDMS)_{2,3} ενώ κρίνεται πρωτοποριακή η μορφολογική μελέτη τέτοιων δειγμάτων καθώς και η σύγκριση μεταξύ γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών που φέρουν συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Το μοναδικό μειονέκτημα στην έρευνα της παρούσης διδακτορικής διατριβής αποτελεί η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) με πειράματα σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Αποτελεί όμως άμεσο μελλοντικό στόχο η μελέτη όλων των δειγμάτων (γραμμικών και μη γραμμικών) με την τεχνική SAXS αφού αρκετά από τα δείγματα έχουν αποσταλεί στην ερευνητική ομάδα του Καθηγητή C. J. Hawker, Materials Research Laboratory, Department of Chemistry & Biochemistry – Materials Department, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, USA για τον σκοπό αυτό.

Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών για τα γραμμικά δισυσταδικά του τύπου A-*b*-B και σε συνδυασμό με χημεία χλωροσιλανίων για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών A(B)_{2,3} και B(A)_{2,3} αντίστοιχα. Για τον πολυμερισμό της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D₃) σημείο αναφοράς ήταν η ερευνητική εργασία των Bellas et al.¹ όπου αναφέρεται η χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων, σύστημα δύο διαλυτών (βενζόλιο/τετραϋδροφουράνιο) και μείωση της θερμοκρασίας για την ολοκλήρωση του πολυμερισμού της D₃ με άμεση αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων [ενδομοριακές (back-biting) και διαμοριακές (redistribution)] όπως φαίνεται στα παρακάτω Σχήματα 1.1 και 1.2.

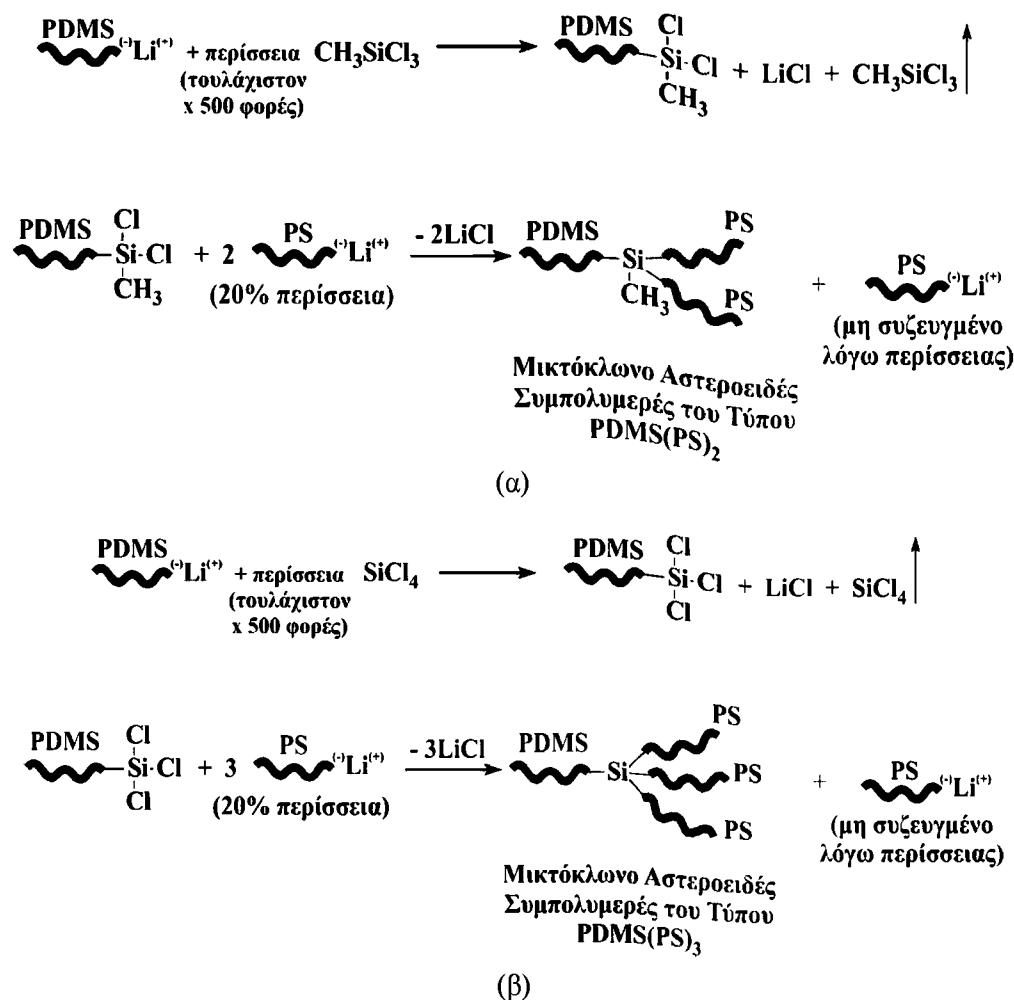

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{---Si---O---Si---O Li}^+ \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{---Si---O---Si---O Li}^+ \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \\
 & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{---Si---O---Si---O---Si---O Li}^+ \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \\
 & & - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---Si---O Li}^+ \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}
 \end{array}$$

Σχήμα 1.2: Απεικόνιση των παράπλευρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό της D_3 . Πρόκειται για ενδομοριακές (back-biting) και διαμοριακές (redistribution) αντιδράσεις που όπως είναι φανερό οδηγούν σε μικρότερα μοριακά βάρη και/ή μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών.

Στην περίπτωση της χρήσης των χλωροσιλανίων [τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (CH_3SiCl_3) και τετραχλωροσιλάνιο (SiCl_4)] η χρησιμότητά τους ήταν διττή αφού σε μεγάλη περίσσεια αυτών γίνεται ελεγχόμενα η πλήρης αντικατάσταση αποκλειστικά και μόνο ενός ατόμου χλωρίου από τον αντίστοιχο ενεργό κλάδο Α (PS) ή Β (PDMS) και κατόπιν, μέσω περίσσειας των κλάδων, λαμβάνει χώρα η αντικατάσταση των υπολοίπων ατόμων χλωρίου (2 ή 3 που είχαν απομείνει στο αντίστοιχο χλωροσιλάνιο). Η πορεία αυτή φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις (Σχήμα 1.3 και Σχήμα 1.4) τόσο για τα μικτόκλωνα αστεροειδή των τύπων $\text{PS}(\text{PDMS})_{n=2,3}$ (Σχήμα 1.3) και $\text{PDMS}(\text{PS})_{n=2,3}$ (Σχήμα 1.4) αντίστοιχα.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου $\text{PS}(\text{PDMS})_2$ (Σχήμα 1.3α) και $\text{PS}(\text{PDMS})_3$ (Σχήμα 1.3β) μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με τα κατάλληλα χλωροσιλάνια CH_3SiCl_3 και SiCl_4 αντίστοιχα.



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου PDMS(PS)₂ (Σχήμα 1.4α) και PDMS(PS)₃ (Σχήμα 1.4β) μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με τα κατάλληλα χλωροσιλάνια CH₃SiCl₃ και SiCl₄ αντίστοιχα.

Είναι ξεκάθαρο από τα Σχήματα 1.3 και 1.4 πως εκτός από το επιθυμητό μικτόκλωνο αστεροειδές παραμένει και ποσότητα από την περίσσεια του δεύτερου κλάδου [ομοπολυμερές πολυστυρενίου ή πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης)] που πρέπει να απομακρυνθεί. Αυτό γίνεται εφικτό με την μέθοδο της κλασματοποίησης μάζας με χρήση συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του μίγματος των προϊόντων με βάση το μοριακό τους βάρος και την χημική τους σύσταση. Να σημειωθεί πως η διαδικασία της σύζευξης προς την λήψη του επιθυμητού αστεροειδούς διαρκεί περίπου 3-4 εβδομάδες και η ολοκλήρωση της κλασματοποίησης ώστε να ληφθεί με υψηλή καθαρότητα το επιθυμητό τελικό συμπολυμερές μπορεί να διαρκέσει έως και 4 εβδομάδες. Ο ποιοτικός έλεγχος τόσο της σύζευξης όσο και της επιτυχούς κλασματοποίησης γίνεται με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μέσω μικρών ποσοτήτων που λαμβάνονται από τα αντίστοιχα μίγματα.

Συντέθηκαν συνολικά δεκατέσσερα (14) δείγματα που χωρίζονται στις ακόλουθες πέντε κατηγορίες:

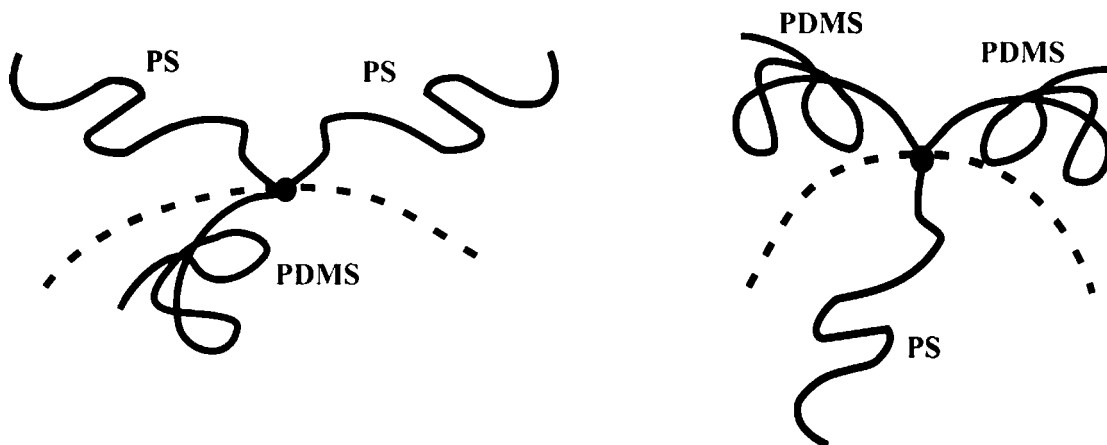
- ✓ Τέσσερα (4) δείγματα του τύπου: PS-*b*-PDMS
- ✓ Τρία (3) δείγματα του τύπου: PS(PDMS)₂
- ✓ Τρία (3) δείγματα του τύπου: PS(PDMS)₃
- ✓ Δύο (2) δείγματα του τύπου: PDMS(PS)₂
- ✓ Δύο (2) δείγματα του τύπου: PDMS(PS)₃

1.2 Χαρακτηρισμός (Μοριακός-Θερμικός-Μορφολογικός)

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ωσμωμετρίας μεμβράνης (MO), ωσμωμετρίας τάσης ατμών (VPO) και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR). Να σημειωθεί ότι η ωσμωμετρία τάσης ατμών χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό ($\bar{M}_n$) για τους κλάδους PS ή PDMS που ήταν χαμηλού μοριακού βάρους ($\bar{M}_n$ μικρότερου από 15.000 g/mol). Ακολούθησε η θερμική μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τον μοριακό και θερμικό χαρακτηρισμό οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα της παρούσης εργασίας είναι πρότυπα πολυμερή με ομοιογένεια τόσο ως προς τη σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος.

Ακολούθησε ο μορφολογικός τους χαρακτηρισμός μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) όπου εξήχθησαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Όσο αφορά στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PDMS υπήρξε πλήρης αντιστοίχιση των παρατηρούμενων μορφολογιών με τις θεωρητικά προβλεπόμενες από το διάγραμμα φάσεων (χN συναρτήσει του ϕ) για τα αντίστοιχα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PI. Επίσης για πρώτη φορά έγινε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός για μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή τύπου PS(PDMS)₂ και PS(PDMS)₃ όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων (χN συναρτήσει του ϕ και ϵ συναρτήσει του ϕ) για τα συστήματα PS(PI)₂ και PS(PI)₃ αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη μίας άκαμπτης συστάδας (PS) και δύο εύκαμπτων (PDMS) με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μεγάλη καμπύλωση της μεσεπιφάνειας όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία που διαχωρίζουν τον ένα κλάδο PS από τους δύο κλάδους PDMS. Στην αντίθετη περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PDMS(PS)₂ και PDMS(PS)₃ παρατηρήθηκε αντιστοίχιση των παρατηρούμενων μορφολογιών σε σχέση με τις θεωρητικά αναμενόμενες από το σύστημα PS(PI)₂ και PS(PI)₃ αντίστοιχα γεγονός που αποδίδεται ότι σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μία

εύκαμπτη συστάδα PDMS και δύο άκαμπτες συστάδες PS οδηγώντας αυτή τη φορά σε μικρότερη καμπύλωση της μεσεπιφάνειας (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλωσης της μεσεπιφάνειας για τα δύο είδη μικτόκλωνων αστεροειδών των τύπων $PDMS(PS)_2$ (αριστερά) και $PS(PDMS)_2$ (δεξιά). Είναι εμφανής η πιο έντονη καμπύλωση στην περίπτωση των δύο κλάδων PDMS λόγω μεγαλύτερης ευκαμψίας σε σχέση με το PS. Αντίθετα οι αναδιπλώσεις (loops) των συστάδων PS είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν λόγω υψηλής ακαμψίας. Οι συστάδες PS επεκτείνονται περισσότερο παρά αναδιπλώνονται προκαλώντας μικρότερη καμπύλωση στην μεσεπιφάνεια με αποτέλεσμα στην αρχιτεκτονική του τύπου $PDMS(PS)_2$ η ασυμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις περί υιοθετούμενης μορφολογίας να είναι ανύπαρκτη.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται σε δύο βασικά μέρη:

Στο **Μέρος Α'** (Κεφάλαια 2 - 4) δίνονται εισαγωγικές έννοιες για τα πολυμερή και την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού καθώς και τρόποι σύνθεσης με διαφορετικές τεχνικές παραθέτοντας με βιβλιογραφική ανασκόπηση τρόπους παρασκευής τόσο των δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $PS-b-PDMS$ όσο και των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών (Κεφάλαιο 2).

Στο **Κεφάλαιο 3** δίνονται βασικές εισαγωγικές έννοιες για τον μικροφασικό διαχωρισμό, τόσο των δισυσταδικών συμπολυμερών όσο και των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.

Στο **Κεφάλαιο 4** παρατίθενται οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής για τα γραμμικά και μη γραμμικά συμπολυμερή και αφορούν στον μοριακό, θερμικό και μορφολογικό τους χαρακτηρισμό.

Στο **Μέρος Β'** (Κεφάλαια 5 - 7) αναφέρεται ο καθαρισμός των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν, ο τρόπος σύνθεσης των συμπολυμερών που προαναφέρθηκαν με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, ιδιαιτερότητες που πρέπει να επισημανθούν κατά την πορεία σύνθεσης ανάλογα με την αρχιτεκτονική, αναλυτικός τρόπος δράσης των χλωροσιλανίων και ο τρόπος λήψης των καθαρών επιθυμητών προϊόντων μέσω κλασματοποίησης (Κεφάλαιο 5).

Στο *Κεφάλαιο 6* γίνεται εκτενής ανάλυση και συζήτηση των αποτελεσμάτων από τις τεχνικές χαρακτηρισμού στα τελικά γραμμικά και μη γραμμικά συμπολυμερή.

Στο *Κεφάλαιο 7* αναφέρονται τα συμπεράσματα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, οι μελλοντικοί στόχοι καθώς και εφαρμογές που έχουν δημοσιευθεί μέχρι σήμερα από τα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS της παρούσης διδακτορικής διατριβής.

Κεφάλαιο 2

2.1 Γενικά για τα Πολυμερή

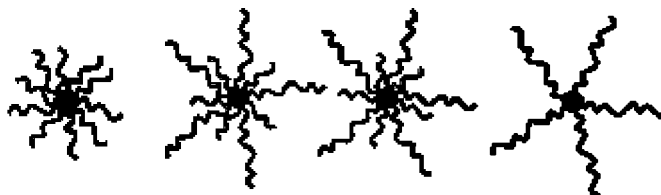
Πολυμερές είναι ένα υλικό, τα μόρια του οποίου αποτελούνται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων, που καλούνται δομικές μονάδες ή μονομερικές μονάδες, και είναι μεταξύ τους ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό σε ένα επαρκή αριθμό, ώστε να παρουσιάζει σύνολο επιθυμητών ιδιοτήτων οι οποίες δεν μεταβάλλονται με την προσθήκη ή την αφαίρεση μίας ή περισσότερων δομικών μονάδων. Οι δομικές μονάδες ή οι μονομερικές μονάδες προκύπτουν από πρόδρομες ενώσεις που αποκαλούνται μονομερή ή μονομερικά στοιχεία μέσω αντιδράσεων που οδηγούν σε μεταβολή του τρόπου σύνδεσης των ατόμων (από διπλό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα στο μονομερές προκύπτει απλός δεσμός στην δομική μονάδα, αλυσωτές αντιδράσεις) ή σε μεταβολή του αριθμού των ατόμων (μείωση του μοριακού βάρους της δομικής μονάδας έναντι του αρχικού μονομερούς, σταδιακές αντιδράσεις).

Από το 1861 ο Thomas Graham είχε προτείνει ότι τα μόρια διακρίνονται σε κρυσταλλοειδή και κολλοειδή. Τα πρώτα διαχέονται εύκολα σε διάλυμα ενώ τα δεύτερα δεν κρυσταλλώνονται και διαχέονται αργά σε διάλυμα. Αυτός ο διαχωρισμός διατηρήθηκε έως το 1922 λόγω της αδυναμίας των επιστημόνων εκείνης της εποχής να τα μελετήσουν αποτελεσματικά. Το 1922, ο Hermann Staudinger, απέδειξε την ύπαρξη των μακρομορίων και των μακροκυκλών, πείθοντας τελικά την επιστημονική κοινότητα και του αποδόθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1953. Βέβαια ο Staudinger εμπνεύστηκε την περίπτωση των μακροκυκλών ώστε να αιτιολογήσει το πρόβλημα που προέκυπτε στα μακρομόρια για την έλλειψη του τέταρτου σθένους των ακραίων ατόμων άνθρακα. Ο Paul Flory ήταν αυτός που το 1937 απέδειξε ότι το τέταρτο σθένος των ακραίων ατόμων άνθρακα στα μακρομόρια συμπληρώνεται από ομάδες R που προέρχονται από τον εκκινητή ή απαρχητή εξακριβώνοντας τον μηχανισμό του πολυμερισμού προσθήκης. Μέχρι τον Flory οι αντιδράσεις πολυμερισμού ταξινομούνταν από τον Wallace Carothers σε δύο κατηγορίες: τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης όπου εκτός του πολυμερούς σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους (όπως H_2O , NH_3 , HCl κ.α.) και τις αντιδράσεις πολυπροσθήκης όπου δεν προκύπτουν ενώσεις μικρού μοριακού βάρους. Αυτός ο διαχωρισμός των αντιδράσεων πολυμερισμού στις δύο παραπάνω κατηγορίες δεν αποδείχτηκε καθολικός αφού υπήρχαν αντιδράσεις πολυμερισμού όπως ο σχηματισμός πολυουρεθανών από διόλη και δισοκυανικό εστέρα όπου δεν προέκυπταν ως παραπροϊόντα μικρά μόρια εάν και ανήκει στην κατηγορία των αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης. Ο Flory μελετώντας τους μηχανισμούς των αντιδράσεων πολυμερισμού τις κατέταξε σε δύο καινούργιες κατηγορίες: στις **σταδιακές αντιδράσεις** (που αντιστοιχίζονται στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης), όπου όλα τα μόρια των μονομερών συμμετέχουν στην αντίδραση από την αρχή, αντιδρούν σε στάδια και το

πολυμερές σχηματίζεται από τη αντίδραση δραστικών ομάδων ($-\text{OH}$, $-\text{COCl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ κ.α.) που φέρουν τα μονομερή και στις *αλυσωτές αντιδράσεις*, που αντιστοιχούν πλέον στις αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης, όπου ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με την βοήθεια μικρών ενώσεων που ονομάζονται *απαρχητές* ή *εκκινητές*.²

Από αυτό το χρονικό διάστημα και μετά η βιομηχανία των πλαστικών παρήγαγε υλικά από συνθετικά πολυμερή σε διάφορες μορφές όπως κόλλες, επιχρίσματα, πλαστικά και ίνες, με ιδιότητες που δεν εμφανίζονται σε φυσικά πολυμερή. Η μεγάλη επανάσταση στη βιομηχανία έγινε με την λεγόμενη πρώτη «γενεά» βιομηχανικών πολυμερών [πολυστυρένιο, πολυ(βινυλοχλωρίδιο), πολυ(αιθυλένιο) χαμηλής πυκνότητας, πολυ(βουταδιένιο) κ.α.], που την ακολούθησε η δεύτερη «γενεά» μεταξύ 1950 και 1965 [πολυ(προπυλένιο), πολυ(ουρεθάνες), κ.α.] και η τρίτη «γενεά» από το 1965 και έπειτα (Kevlar, Teflon κ.α.).

Η διαρκώς αυξανόμενη πρόοδος στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, κατέστησε δυνατή την επέκταση των εφαρμογών και διεύρυνε τις συνθετικές δυνατότητες.^{3,4} Παράλληλα, οι απαιτήσεις της βιομηχανίας για φθηνότερα και ευρέως χρησιμοποιούμενα πλαστικά, ώθησε τους ερευνητές σε προσπάθεια εξεύρεσης νέων μεθόδων πολυμερισμού ή ανάπτυξης των ήδη υπαρχόντων. Οι πολύπλοκης δομής αρχιτεκτονικές αρχίζουν και βρίσκουν εφαρμογές σε μία πλειάδα τομέων, συμβατοποιητές, υλικά για μέσα αποθήκευσης, νανοτεχνολογία κ.λπ., λόγω των ιδιοτήτων που επιδεικνύουν. Ένα τέτοιο παράδειγμα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής αποτελούν και τα αστεροειδή πολυμερή με τρεις ή και περισσότερους κλάδους. Τα πολυμερή αυτά, που εμφανίζουν υψηλό αριθμό διακλάδωσης, αποτελούν σήμερα μία συνθετική πρόκληση λόγω των σημαντικών εφαρμογών τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο.



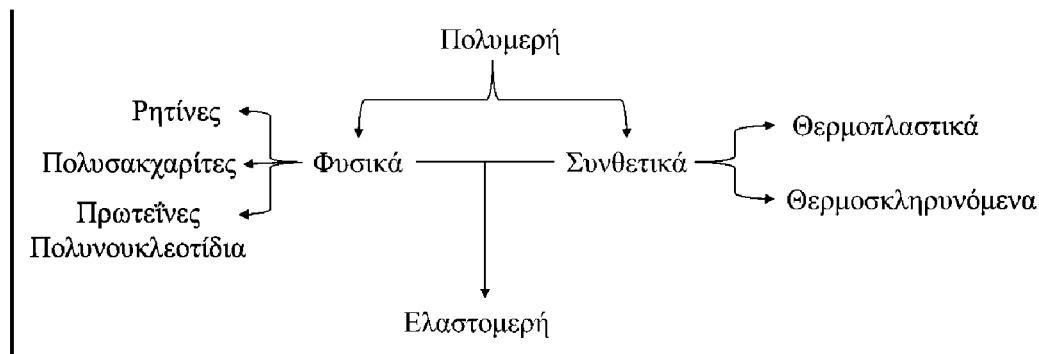
Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση πολυμερών τύπου «αστεριού» με υψηλό αριθμό κλάδων.⁵

Έως σήμερα, έχουν συντεθεί διακλαδισμένα πολυμερή διάφορων τύπων (αστεροειδή ομοπολυμερή και συμπολυμερή, αστεροειδή συμπολυμερή κατά συστάδες, αστεροειδή τριπολυμερή κ.α.). Τα πολυμερή αυτά εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα μη διακλαδισμένα (γραμμικά) ανάλογά τους. Τα πολυμερή τύπου αστεριού συνήθως διαφέρουν από τα γραμμικά ομολογά τους διότι εμφανίζουν μεγαλύτερη πυκνότητα και διαλυτότητα, σχετικά χαμηλότερο ιξώδες και χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τα παραπάνω

χαρακτηριστικά τα καθιστούν κατάλληλους υποψήφιους για εφαρμογές όπως τροποποιητές ιξώδους, πρόσθετα ελαίων, βιοαποικοδομήσιμα ή βιοδιασπώμενα υλικά κ.α.⁶

2.2 Ταξινόμηση Πολυμερών

Τα πολυμερή ταξινομούνται στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους (πρωτεΐνες, κυτταρίνη, DNA, κ.α.) και συνθετικά πολυμερή (θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα, ελαστομερή) (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: Ταξινόμηση πολυμερών σε φυσικά, συνθετικά και τα παράγωγά τους.

Τα πολυμερή που αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων ονομάζονται ομοπολυμερή. Εάν το μακρομόριο αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων ονομάζεται συμπολυμερές από τρία είδη δομικών μονάδων αποκαλείται τριπολυμερές κ.ο.κ.

Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται σε:

- **Τυχαία:** απαρτίζονται από δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης που διασπείρονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας.
- **Εναλλασσόμενα:** θεωρούνται ως ομοπολυμερή αποτελούμενα από συγκεκριμένη και συνεχή εναλλαγή των δύο διαφορετικής χημικής σύστασης δομικών μονάδων.
- **Συσταδικά ή αδρομερή:** όπου όταν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς, συνεχίζεται ο πολυμερισμός του δεύτερου μονομερούς μέσω των ενεργών κέντρων των ήδη διαμορφωμένων αλυσίδων της πρώτης συστάδας. Το τελικό συμπολυμερές με δύο συστάδες πλέον θα είναι μία ευθύγραμμη αλυσίδα με αλληλουχία διαφορετικών δομικών μονάδων αφού προηγείται ο πολυμερισμός του κάθε μονομερούς με απόλυτα καθορισμένη σειρά.
- **Εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα:** όπου πλευρικές αλυσίδες ενός είδους ομοπολυμερούς μπορούν να εμβολιαστούν σε μία κύρια αλυσίδα ομοπολυμερούς αποτελούμενης από δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης: το τελικό προϊόν αποτελείται από την

κύρια αλυσίδα (που αποκαλείται «σπονδυλική στήλη» ή “backbone”) και τις πλευρικές αλυσίδες (διακλαδώσεις).

Τα πολυμερή μπορούν επίσης να ταξινομηθούν και στις ακόλουθες κατηγορίες ανάλογα με την συμπεριφορά⁷ τους στην θέρμανση:

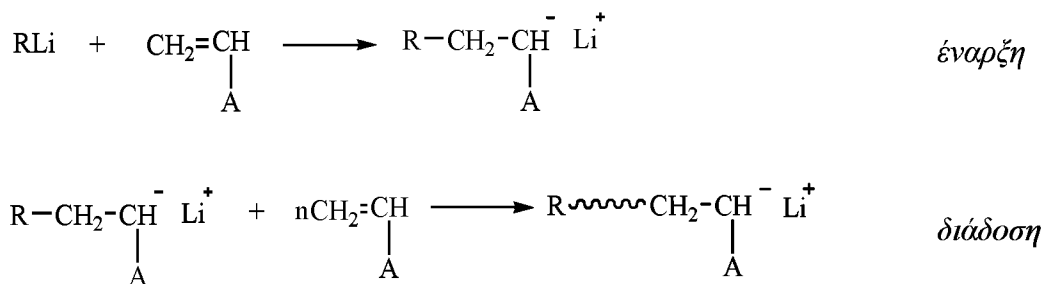
- **Θερμοπλαστικά:** στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πολυμερή τα οποία με την αύξηση της θερμοκρασίας αποκτούν πλαστικότητα και δυνατότητα μορφοποίησης. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση χωρίς αλλαγή της χημικής του κατάστασης. Η διαδικασία αυτή μπορεί να επαναληφθεί για πεπερασμένο αριθμό πειραμάτων καθώς μετά επέρχεται το φαινόμενο της θερμικής γήρανσης. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά ενώ εμφανίζουν και καλή διαλυτότητα στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Θερμοπλαστικά πολυμερή είναι για παράδειγμα το πολυστυρένιο, το πολυ(αιθυλένιο) υψηλής πυκνότητας, το πολυ(αιθυλένιο) χαμηλής πυκνότητας, το πολυ(προπυλένιο), το πολυ(βινυλοχλωρίδιο) κ.α.
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** τα πολυμερή αυτά μπορούν να κατεργαστούν θερμικά αλλά κατά τη διαδικασία αυτή αποκτούν σταυροδεσμούς, δηλαδή πολύ σταθερούς χημικούς δεσμούς, σχηματίζοντας ένα τεράστιο πλέγμα. Η υψηλή πυκνότητα των δεσμών εμποδίζει το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση και το καθιστά αδιάλυτο στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Ως επί το πλείστον τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι άμορφα. Θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές είναι η ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης, οι εποξειδικές ρητίνες κ.α.
- **Ελαστομερή:** ως ελαστομερή ονομάζονται τα πολυμερή τα οποία έχουν διασταυρωμένες δομές με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης αλλά και ανάκτησης της αρχικής τους μορφής, λόγω του υψηλού βαθμού ευκαμψίας των αλυσίδων τους που αποδίδεται στην αραιή πυκνότητα των σταυροδεσμών. Τα ελαστομερή δεν μπορούν να τηχθούν, δεν διαλύονται αλλά διαποτίζονται σε μεγάλο βαθμό από καλούς διαλύτες ενώ στην πλειοψηφία τους είναι άμορφα. Το κυριότερο παράδειγμα τέτοιων πολυμερών είναι το φυσικό καουτσούκ.

2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός^{8,9}

Ο ανιοντικός πολυμερισμός με απαρχητές ή εκκινητές οργανολιθιακές ενώσεις έχει βρει εφαρμογή στην σύνθεση πρότυπων πολυμερών διάφορων αρχιτεκτονικών (γραμμικών και μη γραμμικών) εξαιτίας της απουσίας αυτόματου τερματισμού, παρέχοντας πλήρη έλεγχο των προϊόντων ως προς το μοριακό βάρος, τον βαθμό πολυμερισμού και την κατανομή μοριακών

βαρών. Ονομάζεται και 'ζωντανός' πολυμερισμός λόγω του απόλυτου ελέγχου των αντιδράσεων τερματισμού ή/και μεταφοράς. Ως ανιοντικός πολυμερισμός ορίζεται το είδος του πολυμερισμού στον οποίο οι ακραίες συστάδες της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας είναι αρνητικά φορτισμένες. Στον πολυμερισμό αυτό χρησιμοποιούνται ενώσεις (απαρχητές) που εξασφαλίζουν τα απαραίτητα αντισταθμιστικά ιόντα (καρβοκατιόντα του μετάλλου της οργανομεταλλικής ένωσης που χρησιμοποιείται ως απαρχητής ή εκκινητής) για την έναρξη του πολυμερισμού με ανόρθωση του διπλού δεσμού του μονομερούς. Μονομερή του τύπου $\text{CH}_2=\text{CHA}$, όπου A είναι ομάδα που σταθεροποιεί το ανιόν, μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά. Φυσικά οι αντιδράσεις αυτές ανήκουν στις αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού μαζί με τον κατιοντικό και τον ριζικό πολυμερισμό.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό διακρίνονται δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης, και φαίνονται στη γενική αντίδραση στο Σχήμα 2.3 που ακολουθεί:



Σχήμα 2.3: Γενικές αντιδράσεις έναρξης και διάδοσης στον ανιοντικό πολυμερισμό.

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

Λόγω έλλειψης του σταδίου του τερματισμού είναι δυνατή η σύνθεση καλά καθορισμένων (well-defined) μακρομορίων, δηλαδή ομοπολυμερών, συμπολυμερών και πολυμερών με τρεις ή περισσότερες συστάδες με δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και με ελεγχόμενα μοριακά χαρακτηριστικά συμπεριλαμβανομένων των μέσων μοριακών βαρών, της σύστασης, της μικροδομής και της αρχιτεκτονικής. Τα πολυμερή με τα χαρακτηριστικά αυτά αποκαλούνται πρότυπα.

Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό ($\bar{M}_n$) είναι δυνατόν να προσδιοριστεί από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την Σχέση 2.1:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{γραμμάρια μονομερούς}}{\text{moles απαρχητή}} \quad \text{Σχέση 2.1}$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών ($I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} < 1.1$) διατυπώνει την ομοιογένεια των μακρομοριακών αλυσίδων που προκύπτουν με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού. Αυτή διασφαλίζεται κατόπιν προσεκτικής επιλογής του συστήματος διαλύτη, μονομερούς, απαρχητή, ώστε η ταχύτητα έναρξης να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης. Επομένως στον ανιοντικό πολυμερισμό για όλες τις μονομερικές μονάδες η έναρξη πολυμερισμού γίνεται σχεδόν ταυτόχρονα και ο ίδιος αριθμός δομικών μονάδων προστίθεται στις αναπτυσσόμενες μακρομοριακές ενεργές αλυσίδες.

2.4 Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου

Με τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου είναι δυνατόν να ελεγχθούν σημαντικά χαρακτηριστικά του τελικού πολυμερούς όπως το μοριακό βάρος, η κατανομή μοριακών βαρών και η αρχιτεκτονική του. Η συγκεκριμένη μέθοδος πολυμερισμού προσφέρει την δυνατότητα να προκύψουν επιθυμητά ενεργά κέντρα και να λάβει χώρα ο συμπολυμερισμός ποικίλων μονομερών, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο απαρχητή ή/και το καταλυτικό σύστημα. Ανάλογα με τον επιλεγμένο απαρχητή, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς: Κατιοντικό, ανιοντικό ή μηχανισμό κατευθυνόμενης προσθήκης (coordination-insertion).

Δύο σημαντικά μονομερή που είναι κυκλικά και πολυμερίζονται ανιοντικά με τη τεχνική της διάνοιξης δακτυλίου είναι το αιθυλενοξείδιο και η εξαμεθυκυκλοτρισιλοξάνη. Τα κυκλικά αυτά μονομερή πολυμερίζονται πάντα ως δεύτερο μονομερές στην περίπτωση σύνθεσης γραμμικών συμπολυμερών.

Τα συμπολυμερή για παράδειγμα του τύπου PS-*b*-PEO [όπου PEO είναι το πολυ(αιθυλενοξείδιο)] παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της κρυσταλλικότητας και της διαλυτότητας του PEO στο νερό. Εξαιτίας της χαμηλότερης δραστηριότητας των C-O-M κέντρων σε σχέση με τα C-M κέντρα, όπου M είναι Na ή K, το αιθυλενοξείδιο χρησιμοποιείται πάντα ως δεύτερο μονομερές. Υπό κατάλληλες συνθήκες (πολικοί διαλύτες, θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου) η διάδοση του EO προχωρά αργά σε σύγκριση με την έναρξη, προκύπτουν συμπολυμερή A-*b*-B με χαμηλή πολυδιασπορά και χωρίς την εμφάνιση ομοπολυμερούς PEO. Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι απαρχητές με Li ως αντισταθμιστικό ιόν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή το δίπολο C-O⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ είναι πολύ ισχυρό, λόγω του εντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο οξυγόνο, με αποτέλεσμα η εισαγωγή των μονομερών στο δεσμό O-Li είναι αδύνατη.

Οι κυκλοσιλοζάνες (εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνες) έχουν χρησιμοποιηθεί ως δεύτερα μονομερή στη σύνθεση συμπολυμερών A-b-B, όπου B το PDMS [πολυ(διμεθυλοσιλοζάνη)], και το στυρένιο ή τα διένια αποτελούσαν τα πρώτα μονομερή. Απαρχητές που περιέχουν Li ως αντισταθμιστικό ιόν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αυτήν την περίπτωση. Καλά καθορισμένα συμπολυμερή παρασκευάζονται εάν ο καθαρισμός του μονομερούς σιλοζάνης είναι ιδιαίτερα προσεκτικός και ελαχιστοποιηθούν οι αντιδράσεις back-biting που αφορούν στα Si-OLi ενεργά κέντρα και τους δεσμούς Si-O-Si που έχουν ήδη σχηματιστεί (δηλ. χαμηλές θερμοκρασίες πολυμερισμού, μετατροπές χαμηλότερες από 80%) όπως έχουν ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

2.5 Δράση Απαρχητών¹⁰

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

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

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι μία πολύτιμη τεχνική όπου με κατάλληλη επιλογή του ζεύγους απαρχητή-διαλύτη, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης είναι δυνατή η ελεγχόμενη σύνθεση του επιθυμητού πολυμερικού υλικού. Όταν ο πολυμερισμός γίνεται με ιδιαίτερα καθαρά αντιδραστήρια και με ανενεργό διαλύτη (που δεν μπορεί να δώσει αντιδράσεις μεταφοράς με το μακροκαρβανιόν), τότε είναι δυνατόν να συνεχιστεί η διάδοση του πολυμερισμού μέχρι να εξαντληθεί όλη η ποσότητα του μονομερούς (ζωντανός πολυμερισμός).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η χρήση πολικού διαλύτη οδηγεί σε μεταβολή της μικροδομής στην περίπτωση πολυμερισμού των διενίων, όπου είναι δυνατή η επιλογή του ποσοστού συγκεκριμένης μικροδομής του προκύπτοντος πολυδιενίου.

2.6 Σύνθεση Γραμμικών Συμπολυμερών κατά Συστάδες^{11,12}

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί μία από τις κυριότερες μεθόδους για την σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες. Τα συμπολυμερή αποτελούνται από περισσότερα του ενός είδους δομικές μονάδες με ενδιαφέρουσες ιδιότητες σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση, που οδηγούν σε τεχνολογικές εφαρμογές όπως: γαλακτωματοποιητές, ελαστικά, συμβατοποιητές, τροποποιητές επιφανειών κ.α. Η σύνθεση γραμμικών πολυμερών κατά συστάδες, με τη μέθοδο του «ζωντανού» ανιοντικού πολυμερισμού, γίνεται με τρεις τρόπους:

- Με διαδοχική προσθήκη μονομερών
- Με χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης
- Με χρήση διδραστικού απαρχητή

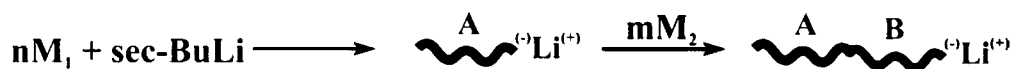
Η πιο διαδεδομένη μέθοδος, και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή για την σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου $A-b-B$ (PS-*b*-PDMS) είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών. Με τη μέθοδο αυτή, είναι δυνατή η διαδοχική προσθήκη μονομερών σε διάλυμα ώστε να προκύψουν «ζωντανά μακροανιόντα», δηλαδή μακρομοριακές αλυσίδες που διαθέτουν δραστικά οργανομεταλλικά άκρα (τύπου ανιόντος-κατιόντος, όπου το κατιόν είναι συνήθως Li^+ , Na^+ , K^+). Με την διαδικασία αυτή πραγματοποιείται ο ομοπολυμερισμός του πρώτου μονομερούς μέσω κατάλληλου απαρχητή και το δραστικό αυτό ομοπολυμερές αποτελεί τον μακροαπαρχητή για την έναρξη πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να έχουν ληφθεί υπόψη οι σχετικές δραστηριότητες των μονομερών ώστε να εξασφαλιστεί η μικρή κατανομή μοριακών βαρών και για τη δεύτερη συστάδα. Στο Σχήμα 2.4 δίνεται η σχηματική απεικόνιση ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς.



Σχήμα 2.4: Δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου $A-b-B$ ή AB .

Για να είναι εφικτός ο πολυμερισμός με την διαδοχική προσθήκη μονομερών πρέπει η ταχύτητα έναρξης να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς. Από τα παραπάνω είναι κατανοητό πόσο σημαντική είναι η σειρά προσθήκης των μονομερών. Μετά τον πολυμερισμό ενός μονομερούς A το ενεργό άκρο του μπορεί να εκκινήσει τον πολυμερισμό ενός νέου μονομερούς B μεγαλύτερης ηλεκτρονιακής συγγένειας. Εάν η πυρηνοφιλικότητα του ενεργού άκρου του πολυμερούς με τις A δομικές μονάδες είναι αρκετά υψηλή μπορεί να προκαλέσει δευτερεύουσες ανεπιθύμητες αντιδράσεις με το ηλεκτρονιόφιλο μονομερές B οδηγώντας τελικά σε παραπροϊόντα και κυρίως στην συνύπαρξη

ανενεργού ομοπολυμερούς και συμπολυμερούς το οποίο όμως δεν θα έχει τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά (σύσταση και μοριακό βάρος). Ο γενικός τρόπος σύνθεσης ενός διυσταδικού συμπολυμερούς απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.5.

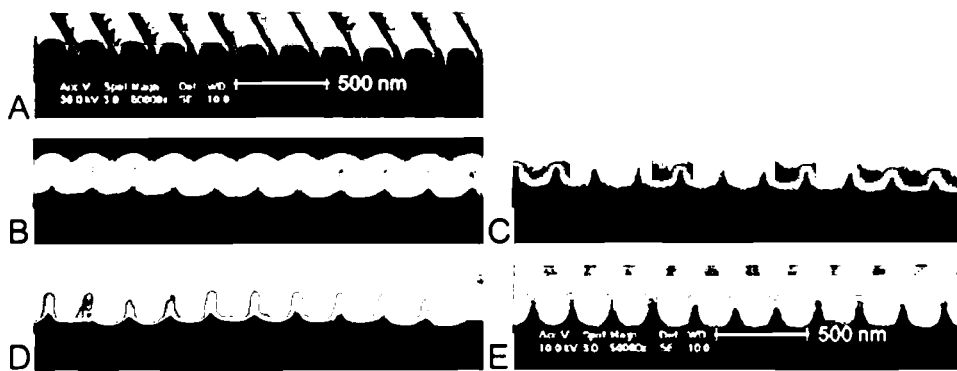


Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης με ανιοντικό πολυμερισμό ενός γραμμικού συμπολυμερούς του τύπου A-b-B με μονομερή M_1 , M_2 και απαρχητή δευτεροταγές βουτυλλίθιο (sec-BuLi).

Οι άλλες δύο μέθοδοι του αντιδραστηρίου σύζευξης και του διδραστικού απαρχητή έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση γραμμικών συμπολυμερών κυρίως για την παρασκευή γραμμικών τριυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A. Στη πρώτη περίπτωση λαμβάνει χώρα η σταδιακή προσθήκη μονομερών ώστε να συντεθεί το συμπολυμερές του τύπου A-b-B⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ (όπου B' είναι πολυμερές με τα μισά μοριακά χαρακτηριστικά σε σχέση με το τελικό επιθυμητό B) και ακολουθεί αντίδραση των ενεργών μακροανιόντων, A-b-B⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾, με κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης όπως για παράδειγμα το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο [Cl₂Si(CH₃)₂] οδηγώντας τελικά στο επιθυμητό τριυσταδικό συμπολυμερές του τύπου A-b-B-b-A. Στην τελευταία περίπτωση χρησιμοποιείται διδραστικός απαρχητής, δηλαδή μία οργανομεταλλική ένωση που έχει δύο άκρα ικανά να προκαλέσουν εξίσου έναρξη του πολυμερισμού, σε μία προσθήκη δύο βημάτων των μονομερών. Η κεντρική συστάδα B σχηματίζεται πρώτη ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό του μονομερούς A. Με τη μέθοδο αυτή έχουν παρασκευαστεί συμπολυμερή του τύπου A-b-B-b-A (P4VP-b-PB-b-P4VP) και A-b-B-b-C-b-B-b-A (PMMA-b-PS-b-PB-b-PS-b-PMMA), όπου P4VP: πολυ(4-βινυλοπυριδίνη), PB: πολυ(1,4-βουταδιένιο), PMMA: πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας).

2.7 Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS)

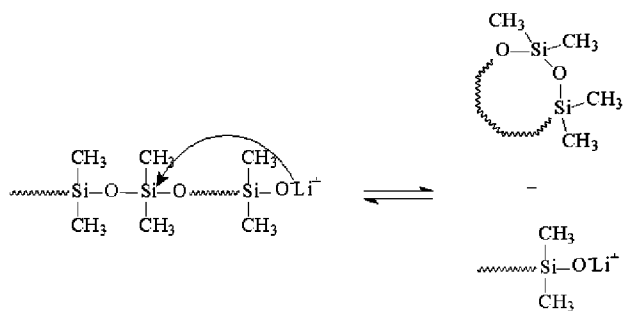
Η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) ανήκει στην γενικότερη κατηγορία των ανόργανων πολυμερών που ονομάζονται πολυ(σιλοξάνες) που συνδυάζουν μοναδικές ιδιότητες και καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος του επιστημονικού ενδιαφέροντος. Συγκεκριμένα η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) εμφανίζει εξαιρετική θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλή απορρόφηση στο βαθύ υπεριώδες (deep UV) και καλή αντίσταση εγχάραξης, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτεως ελκυστική σε εφαρμογές νανολιθογραφίας (Σχήμα 2.6). Επιπλέον, το PDMS εμφανίζει μεγάλη ευκίνησία αλυσίδας (που αποδίδεται στην ιδιαίτερα εύκαμπτη «σπονδυλική στήλη» εξαιτίας των δεσμών Si-O-Si), χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g < -115^\circ\text{C}$) και χαμηλή παράμετρο διαλυτότητας¹.



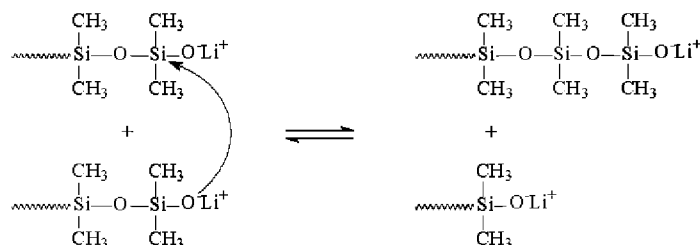
Σχήμα 2.6: Εγχαραγμένα συστήματα πολυμερών που περιέχουν συστάδες PDMS.¹³

Παρά τα σαφή πλεονεκτήματα που εμφανίζει στις διάφορες εφαρμογές η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) είτε ως ομοπολυμερές είτε ως συστάδα σε κάποιο συμπολυμερές, η σύνθεσή της αποδείχθηκε ιδιαίτερα δύσκολη. Για την σύνθεσή της χρησιμοποιήθηκε σχεδόν εξ αρχής η τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού -η οποία λόγω της υψηλής καθαρότητας των αντιδραστηρίων και της δυνατότητας ελεγχόμενου τερματισμού των ενεργών κέντρων οδηγεί στη σύνθεση προτύπων πολυμερών- παρατηρούνταν παράπλευρα αντιδράσεις και μη ικανοποιητική ταχύτητα διάδοσης. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκαν παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούσαν σε αποικοδόμηση των ήδη σχηματιζόμενων αλυσίδων PDMS οδηγώντας στον σχηματισμό ανενεργών δακτυλίων¹⁴ ή/και μικρότερων αλυσίδων προκαλώντας μεγάλες τιμές στην κατανομή μοριακών βαρών και φυσικά σε ανεπιθύμητα μοριακά χαρακτηριστικά.

Ενδομοριακές Αντιδράσεις (Back-biting)



Διαμοριακές Αντιδράσεις (Redistribution)



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων πολυμερισμού κατά την σύνθεση της PDMS: ενδομοριακές αντιδράσεις (*back-biting reactions*) και διαμοριακές αντιδράσεις (*redistribution reactions*).

Αρχικά για την σύνθεση της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) ως μονομερές χρησιμοποιούνταν η οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνη (D_4) αλλά λόγω της εμφάνισης υψηλής συγκέντρωσης μονομερούς στο τελικό προϊόν, προτιμήθηκε η χρήση της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D_3), η οποία έχει αμελητέα έως καθόλου παρουσία στο τελικό πολυμερές^{15,16,17}. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ως απαρχητής χρησιμοποιείται μία οργανομεταλλική ένωση και συγκεκριμένα το κανονικό βουτυλλίθιο ($n\text{-BuLi}$) ή το δευτεροταγές βουτυλλίθιο (sec-BuLi). Οι Saam, Gordon και Lindsey¹⁸ το 1970 ανέφεραν μία από τις πρώτες προσπάθειες για τη σύνθεση και το μορφολογικό χαρακτηρισμό ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $\text{PS-}b\text{-PDMS}$ με τη χρήση δευτεροταγούς βουτυλλιθίου (sec-BuLi) ως απαρχητή, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το κυκλοεξάνιο και το τετραϋδροφουράνιο (THF) ως μέσο για να οδηγηθεί η αντίδραση προς όφελος των προϊόντων. Παρόλο που τα δείγματα συντέθηκαν με τη χρήση της αντιοντικού πολυμερισμού παρατηρήθηκε αρκετά σημαντική ποσότητα ομοπολυμερούς PDMS στο τελικό προϊόν, ενώ σε αυτή τη μελέτη δεν δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στις παράπλευρες αντιδράσεις και στην κινητική της αντίδρασης.

Στην συνέχεια, οι Roovers, Zilliox και Bywater¹⁹ το 1975 αναφέρουν ότι οι οργανομεταλλικοί απαρχητές σε έναν μη πολικό διαλύτη όπως το βενζόλιο οδηγούν στη διάνοιξη δακτυλίου του μονομερούς D_3 σχηματίζοντας όμως μόνο μερικές δομικές μονάδες (1-3) σε χρόνο

περίπου τριών ωρών και σε θερμοκρασία δωματίου. Το βενζόλιο επιλέχθηκε ως αρχικός διαλύτης λόγω του ότι δεν προσβάλλεται από τον απαρχητή (n-BuLi) όπως στην περίπτωση του τετραϋδροφουρανίου (THF).²⁰ Οι παράπλευρες αντιδράσεις σε αυτό το στάδιο είναι αμελητέες λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του μονομερούς σε σχέση με το στάδιο της διάδοσης. Προκειμένου να γίνει πιο γρήγορο το στάδιο της διάδοσης μετά το πέρας των τριών ωρών προστέθηκε στο διάλυμα ένας πολικός διαλύτης και συγκεκριμένα το τετραϋδροφουράνιο το οποίο είναι ασθενής δότης ηλεκτρονίων (ισχυρός δότης ηλεκτρονίων θα είχε ως αποτέλεσμα την πιθανή απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων). Η ύπαρξη ενός τέτοιου πολικού διαλύτη στο διάλυμα μεταβάλλει τη δραστηριότητα των ενεργών κέντρων μέσω συμπλοκοποίησης και μειώνει το βαθμό συσσωμάτωσης ενώ παράλληλα αυξάνει και τη διαλυτότητα. Σε χαμηλότερες όμως συγκεντρώσεις μονομερούς (ή υψηλότερες σχηματιζόμενου πολυμερούς) οι παράπλευρες αντιδράσεις ανταγωνίζονται τη διάδοση του πολυμερούς με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η κατανομή μοριακών βαρών. Για το λόγο αυτό η αντίδραση τερματίζεται σε ποσοστό ολοκλήρωσης 50-75%, πριν την εμφάνιση δηλαδή των παράπλευρων αντιδράσεων. Μέσω αυτής της διαδικασίας και με τις προαναφερθείσες συνθήκες οι Roovers, Zilliox και Bywater¹⁹ κατάφεραν να συνθέσουν ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με σχετικά ικανοποιητικές κατανομές μοριακών βαρών.

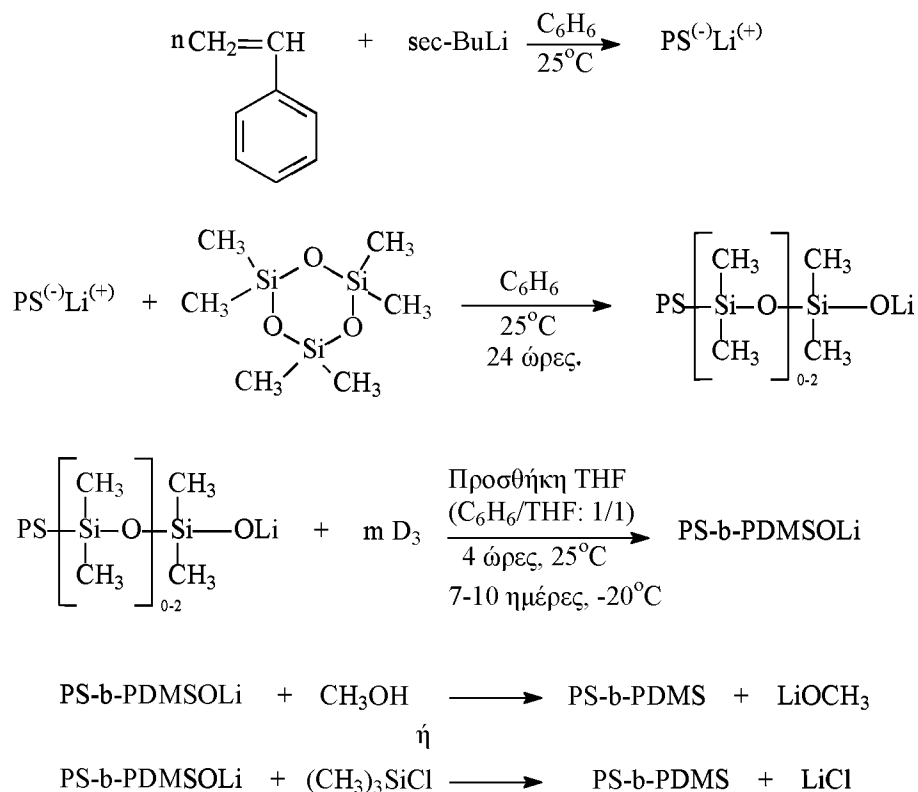
Οι Maschke και Wagner¹⁴ το 1992 συνέθεσαν ομοπολυμερή πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) μεγάλων μοριακών βαρών και χαμηλών κατανομών μοριακών βαρών ($1.02 < I < 1.06$) σε ιδιαίτερα μεγάλες ποσότητες (~100g). Παράλληλα μελέτησαν την κινητική της διάδοσης του πολυμερισμού της D₃ (καθώς και των πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος) χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το κανονικό βουτυλολίθιο (n-BuLi), διαλύτη το βενζόλιο (benzene) και διάφορους συνδιαλύτες προς όφελος της αντίδρασης ως προς τα προϊόντα καταλήγοντας τελικά στην επιλογή του τετραϋδροφουρανίου (THF) ως τον καταλληλότερο.

Το 1994 οι Yin, Amis και Hogen-Esch²¹ συνέθεσαν τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS-*b*-PS χρησιμοποιώντας έναν διδραστικό απαρχητή και συγκεκριμένα το ναφθαλενιδολίθιο, ως αρχικό διαλύτη το βενζόλιο και ως συνδιαλύτη το τετραϋδροφουράνιο. Με κατάλληλο μέσο σύζευξης, το (CH₃)₂SiCl₂, κατάφεραν να συνθέσουν γραμμικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS-*b*-PS αλλά και να κυκλοποιήσουν το τελικό συμπολυμερές. Το ενδιαφέρον σε αυτή την ερευνητική εργασία έγκειται στο γεγονός ότι για πρώτη φορά αναφέρεται στην βιβλιογραφία η μείωση της θερμοκρασίας μετά την εφαρμογή του συνδιαλύτη στους -20°C προκειμένου να αποφευχθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις (Σχήμα 2.7) και συγκεκριμένα οι διαμοριακές (redistribution).

Μέχρι το 2000 η σύνθεση ενός δισυσταδικού συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS μέσω της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού απαιτούσε διπλάσια ποσότητα μονομερούς εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης προκειμένου -εφόσον τερματιστεί η αντίδραση στο 50% της απόδοσης- να ληφθεί το επιθυμητό μοριακό βάρος. Το 2000 οι Μπελλάς, Ιατρού και Χατζηχριστίδης¹² έλυσαν το πρόβλημα της απόδοσης που ήταν συνέπεια των παράπλευρων αντιδράσεων που εμφανίζονται μετά το 75% ολοκληρώσεως της αντίδρασης μειώνοντας τη θερμοκρασία στους -20° C. Ύστερα από μελέτη της κινητικής της αντίδρασης σε διάφορους χρόνους, τόσο όσο αφορά στον χρόνο και στην απόδοση του πολυμερισμού της D₃ μετά την εφαρμογή του συνδιαλύτη THF σε θερμοκρασία δωματίου όσο και για τον χρόνο που απαιτεί η αντίδραση για να ολοκληρωθεί στο σχεδόν 100% της απόδοσης μετά την μείωση της θερμοκρασίας στους -20° C, καθιερώθηκε μία καθολική συνθετική πορεία για τον πολυμερισμό της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης που οδηγεί σε πολυμερή με ιδιαίτερα μικρές κατανομές μοριακών βαρών και επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα η συνθετική διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής:

- 1) Πολυμερισμός σε θερμοκρασία δωματίου και υπό ανάδευση του μονομερούς εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης με απαραίτητη συνήθως το δευτεροταγές βουτυλολίθιο σε διαλύτη βενζόλιο για περίπου 18 ώρες. Σε αυτό το χρόνο προκύπτει μικρός αριθμός δομικών μονάδων (1-3 δ.μ.) που σχετίζονται με την διάνοιξη του δακτυλίου της D₃.
- 2) Μετά από την εφαρμογή του συνδιαλύτη τετραϋδροφουρανίου και συγκεκριμένα με την έλευση 2-4 ωρών όπου το διάλυμα βρίσκεται υπό ανάδευση, η απόδοση του πολυμερισμού της D₃ φτάνει κατά προσέγγιση στο 50%.
- 3) Τέλος, επειδή σε απόδοση μεγαλύτερη του 50% αρχίζουν να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο οι παράπλευρες αντιδράσεις, η θερμοκρασία στην οποία γίνεται ο πολυμερισμός μειώνεται στους -20°C. Η αντίδραση ολοκληρώνεται μετά το πέρας 7-10 ημερών (ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος) γεγονός που υποδηλώνει αργή κινητική της διάδοσης για την λήψη έως και 100% μετατροπής της D₃ σε τελικό PDMS.

Η παραπάνω συνθετική πορεία ακολουθήθηκε και για τη σύνθεση των δειγμάτων της παρούσας διδακτορικής εργασίας και απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PDMS, με χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας D_3 .

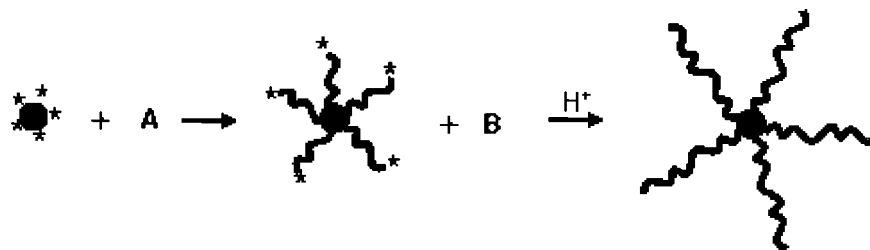
2.8 Σύνθεση Μικτόκλωνων Αστεροειδών Συμπολυμερών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί εκτενέστερα προηγουμένως η ανακάλυψη του ανιοντικού πολυμερισμού οδήγησε σε καλώς καθορισμένα γραμμικά ομοπολυμερή και συμπολυμερή με χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών. Φυσικό επακόλουθο ήταν να συντεθούν και τα πρώτα αστεροειδή ομοπολυμερή ή συμπολυμερή ή ακόμα και με περισσότερους από δύο διαφορετικούς κλάδους μη γραμμικής αρχιτεκτονικής πολυμερή και να μελετηθούν οι ιδιότητες τους τόσο σε τήγμα όσο και σε διάλυμα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από θεωρητικές μελέτες όσον αφορά στα παραπάνω υλικά οδήγησε στην αναθεώρηση των υπάρχοντων ή ακόμα και στην εμφάνιση καινούργιων θεωριών για το μικροφασικό διαχωρισμό και τις ιδιότητες των εν λόγω υλικών^{22,23}. Μερικές από τις ιδιότητες που εμφανίζουν τα αστεροειδή πολυμερή σε σχέση με τα γραμμικά ανάλογά τους είναι μεγαλύτερη πυκνότητα και διαλυτότητα, χαμηλότερο ιξώδες, υψηλή απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα και χαμηλότερες τιμές για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης⁵. Οι ιδιότητες αυτές είναι που καθιστούν τα μη γραμμικής αρχιτεκτονικής πολυμερή καθιστούν ιδανικούς υποψήφιους ως τροποποιητές ιξώδους, επιφανειοδραστικές ουσίες, πρόσθετα ελαίων, βιοσυμβατά ή βιοαποικοδομήσιμα υλικά κ.α.²⁴

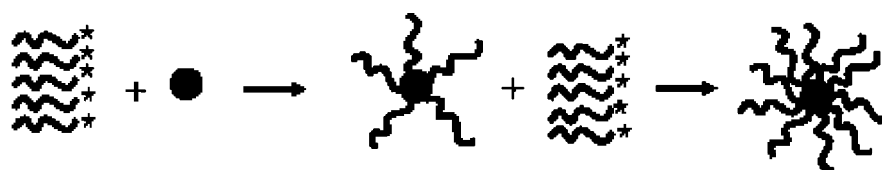
Τα αστεροειδή συμπολυμερή κατά συστάδες είναι αστεροειδή μακρομόρια όπου κάθε κλάδος είναι ένα δισυσταδικό συμπολυμερές. Ο αριθμός των κλάδων μπορεί να ποικίλει από μερικούς μέχρι και μερικές δεκάδες. Η τοπολογική διαφορά αυτού του είδους μακρομορίων, σε σχέση με τα γραμμικά συμπολυμερή, οφείλεται στην ύπαρξη ενός σημείου (κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης), στο οποίο συνδέονται όλοι οι κλάδοι, που από μόνο του αποδίδει συγκεκριμένη συμμετρία στο μακρομόριο. Πολλές διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις έχουν υιοθετηθεί προκειμένου να συντεθούν καλώς καθορισμένα αστεροειδή ομοπολυμερή και συσταδικά συμπολυμερή με ανιοντικό²⁴, κατιοντικό, ριζικό ή ακόμα με μεθόδους πολυμερισμού συμπύκνωσης²⁵. Η σύνθεση πολυμερών αστεροειδούς αρχιτεκτονικής με ανιοντικό πολυμερισμό γίνεται με τρεις μεθόδους:

- Προσθήκη μονομερούς σε πολυδραστικό (δραστικότητα μεγαλύτερη ή ίση με 3) οργανομεταλλικό απαρχητή (core – first method).
- Αντίδραση ενός ενεργού γραμμικού πολυμερούς με πολυδραστικό κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης που απενεργοποιεί τα μακρομοριακά δραστικά κέντρα (arm – first method).
- Πολυμερισμό διδραστικού μονομερούς (π.χ. διβινυλοβενζόλιο DVB) με ενεργό μακροαπαρχητή (in-out method).

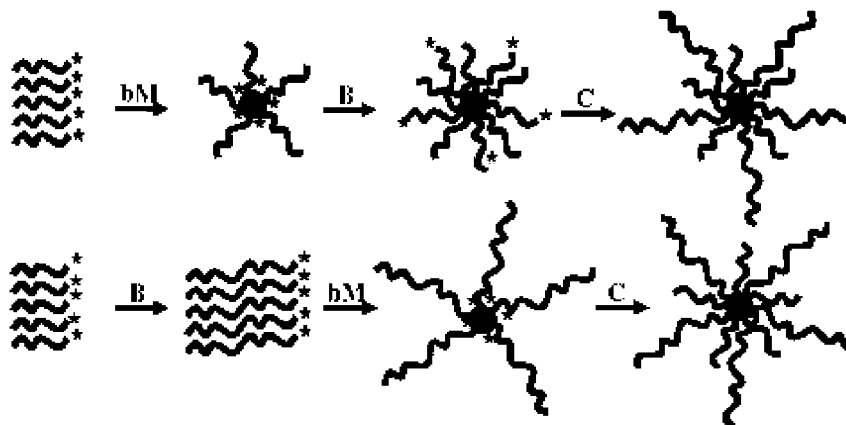
Η εκκίνηση της σύνθεσης με την πρώτη μέθοδο γίνεται από τον «πυρήνα» του αστεροειδούς και είναι γνωστή ως μέθοδος “core-first” (Σχήμα 2.9). Η δεύτερη και η τρίτη μέθοδος ξεκινούν με την σύνθεση των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς. Στην πρώτη μέθοδο ο πολυδραστικός οργανομεταλλικός απαρχητής αποτελεί τον «πυρήνα», που προκύπτει με πολυμερισμό διδραστικού μονομερούς από ένα συνήθη οργανομεταλλικό απαρχητή. Ο «πυρήνας» αυτός φέρει ανιόντα στην επιφάνεια του και πολυμερίζει το μονομερές, σχηματίζοντας τους κλάδους Α του αστεροειδούς. Η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση αστεροειδών με κλάδους πολυστυρενίου, πολυ(αιθυλενοξειδίου) και πολυ(ακρυλικών εστέρων). Αστεροειδή πολυμερή έχουν επίσης συντεθεί μέσω της πρώτης μεθόδου με απαρχητή που φέρει τρία ενεργά κέντρα και με κλάδους που αποτελούνταν από πολυ(αιθυλενοξείδιο) και πολυ(α-μεθυλοστυρένιο) αντίστοιχα. Στα παρακάτω Σχήματα 2.9-2.11 δίνονται σχηματικές αναπαραστάσεις των τριών διαφορετικών μεθόδων σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης αστεροειδών συμπολυμερών με την μέθοδο “core first”.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης αστεροειδών συμπολυμερών με την μέθοδο “arm first”.



Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση μεθόδων σύνθεσης αστεροειδών τριπολυμερών με συνδυασμό δύο μεθόδων: “core first” και “arm first”.²⁴

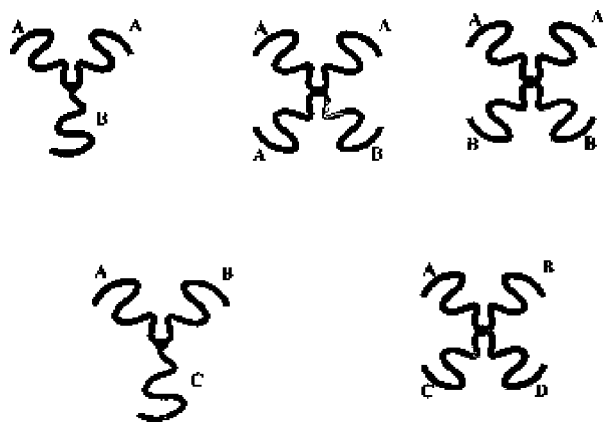
Στα πολυμερή που προκύπτουν από τη δεύτερη μέθοδο ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα με απενεργοποίηση των μακροανιόντων κυρίως από χλωροσιλάνια. Στη μέθοδο αυτή οι κλάδοι συντίθενται πρώτα με ένα μηχανισμό σχηματισμού ενεργών μακρομορίων. Κατόπιν απενεργοποιούνται από μία πολυδραστική ένωση που φέρει κατάλληλο αριθμό δραστικών ομάδων ίσο με τον αριθμό των κλάδων του επιθυμητού τελικού αστεροειδούς συσταδικού συμπολυμερούς. Αυτές οι δραστικές ομάδες πρέπει να είναι σε θέση να αντιδράσουν με τα ζωντανά μακρομοριακά κέντρα με ποσοτικό, γρήγορο και ελεγχόμενο τρόπο, χωρίς την εμφάνιση ανεπιθύμητου παραπροϊόντος εκτός του περισσευούμενου κλάδου που προκύπτει αφού το επιθυμητό είναι η πλήρης αντικατάσταση όλων των δραστικών ομάδων του αντιδραστηρίου

σύζευξης από τις ενεργές μακρομοριακές αλυσίδες. Η περίσσεια των κλάδων αποβάλλεται από το ακατέργαστο προϊόν αντίδρασης συνήθως με την τεχνική της κλασματοποίησης, αφού πρώτα απενεργοποιηθεί το σύστημα με κατάλληλο μέσο καταβύθισης. Με τη μέθοδο αυτή προκύπτουν αστεροειδή πολυμερή με απόλυτα καθορισμένο αριθμό κλάδων.

Η τρίτη μέθοδος σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών αποτελεί ένα συνδυασμό των δυο παραπάνω μεθόδων. Στηρίζεται στην εκκίνηση του πολυμερισμού προκαθορισμένης ποσότητας διδραστικού μονομερούς από ένα «ζωντανό» γραμμικό πολυμερές. Με τη μέθοδο αυτή, ο πολυμερισμός οδηγεί στο σχηματισμό ενός δικτύου μικρών διαστάσεων, που χρησιμεύει ως κομβικό σημείο για τους κλάδους. Το προϊόν φέρει ένα δικτυωμένο «πυρήνα» με πλήθος κλάδων του γραμμικού πολυμερούς. Με τη διαδικασία αυτή προκύπτουν αστεροειδή μακρομόρια με μία σχετικά ευρεία κατανομή στον αριθμό των κλάδων, λόγω της στατιστικής φύσης του τελευταίου βήματος. Ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας αυτής είναι το γεγονός ότι ο πυρήνας του αστεριού εμφανίζει ενεργά κέντρα ίσα με τον αριθμό των αλυσίδων που έχουν συνδεθεί σε αυτόν. Τα άκρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την έναρξη πολυμερισμού ενός δεύτερου μονομερούς, και μπορεί να γίνει με δύο τρόπους όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.11. Στην πρώτη περίπτωση προκύπτει αστεροειδές ομοπολυμερές του τύπου A_n και στη συνέχεια ξεκινάει από τον πυρήνα ο πολυμερισμός της δεύτερης συστάδας και προκύπτουν η δραστικοί κλάδοι B που λειτουργούν ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό της τρίτης συστάδας C σχηματίζοντας τελικά ένα αστεροειδές τριπολυμερές του τύπου $(A)_n(B-b-C)_n$. Στη δεύτερη περίπτωση σχηματίζεται πρώτα το συμπολυμερές του τύπου B-b-C το οποίο ενώνεται με τον πυρήνα. Στη συνέχεια, από τον πυρήνα ξεκινάει ο πολυμερισμός του μονομερούς A καταλήγοντας στο ίδιο αστέρι όπως και παραπάνω, του τύπου $(A)_n(BC)_n$. Στη σύνθεση του αστεροειδούς η κατανομή μοριακών βαρών των προϊόντων εξαρτάται από τη διασπορά του αριθμού των κλάδων. Μέσω της προσέγγισης διδραστικών μονομερών διάφορα αστεροειδή συμπολυμερή έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας το διβινυλοβενζόλιο ως διδραστικό μονομερές.²⁵

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα αστεροειδή πολυμερή μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους όπως ο ανιοντικός, ο «ζωντανός ριζικός» ή ο κατιοντικός πολυμερισμός αλλά παρόλα αυτά το μεγαλύτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνει ο ανιοντικός πολυμερισμός. Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών μέσω της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού αναφέρεται το 1962 από τον Morton και συνεργάτες^{4,25} οι οποίοι συνθέσαν ένα αστέρι πολυστυρενίου τεσσάρων κλάδων (παρόλου που τελικά ήταν ένα μίγμα από αστέρι τριών και τεσσάρων κλάδων) χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήριο σύζευξης το τετραχλωροσιλάνιο ($SiCl_4$) προκειμένου να μελετήσουν τις ιδιότητές του σε διάλυμα και συγκεκριμένα το εσωτερικό ιξώδες και τον δεύτερο συντελεστή Virial (A_2) που είναι το μέτρο αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη.

Το 1963 οι Orofino και Wenger²⁶ χρησιμοποίησαν τριχλωρομεθυλοβενζόλιο για τη σύνθεση ενός αστεριού πολυστυρενίου τριών κλάδων εγκαινιάζοντας μία σειρά προσπαθειών με τη συγκεκριμένη κατηγορία των χλωροβενζολίων για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών. Επειδή όμως τα παραπάνω αντιδραστήρια σύζευξης έχουν περιορισμό στον τελικό αριθμό κλάδων που θα φέρει ένα πολυμερές τύπου αστεριού, οι Decker και Rempp²⁷ εισήγαγαν τη χρήση του διβινυλοβενζολίου ως αντιδραστήριο σύζευξης επιτυγχάνοντας τη σύνθεση αστεροειδούς πολυστυρενίου με 6 έως 15 κλάδους. Το 1989 ο Roovers και συνεργάτες²⁸ συνέθεσαν αστέρια πολυ(βουταδιενίου) με 200 και 270 κλάδους χρησιμοποιώντας υδροπυριτωμένο αντιδραστήριο σύζευξης. Το 1990 η ερευνητική ομάδα του Mays²⁹ κατάφερε να συνθέσει μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_2B όπου A το πολυ(ισοπρένιο) και B το πολυστύρενιο με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων. Τέλος, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά στη παραπάνω μέθοδο εμφανίζει η ερευνητική δραστηριότητα της επιστημονικής ομάδας του Χατζηχρηστίδη³⁰⁻³³ καθώς συντέθηκαν πληθώρα μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_2B , A_3B , A_2B_2 , ABC και ABCD (Σχήμα 2.12) χρησιμοποιώντας σε κάποιες περιπτώσεις τη διαφορά στη στερεοχημική παρεμπόδιση των ενεργών κέντρων ώστε να λάβει χώρα εκλεκτική αντικατάσταση των χλωρίων στα αντιδραστήρια σύζευξης από τους αντίστοιχους κατάλληλους κλάδους. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει σε αυτό το σημείο στη επίτευξη σύνθεσης του «Αστεριού της Βεργίνας» το οποίο αποτελεί μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου A_8B_8 όπου A το πολυστυρένιο και B το πολυ(ισοπρένιο) από τους Αυγερόπουλο, Πούλο, Roovers και Χατζηχρηστίδη.^{34,35} Παρόλο που η χημεία των χλωροσιλανίων περιορίζεται μόνο στα στυρενικά και διενικά πολυμερή, αποτέλεσε ένα χρήσιμο τρόπο σύνθεσης πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής για τη μελέτη των ιδιοτήτων τους.



Σχήμα 2.12: Αστέρι τριών κλάδων του τύπου $B(A)_2$ (πάνω αριστερά), αστέρι τεσσάρων κλάδων του τύπου $B(A)_3$ (πάνω κέντρο), αστέρι τεσσάρων κλάδων του τύπου B_2A_2 (πάνω δεξιά), αστέρι τριών κλάδων του τύπου ABC (κάτω αριστερά) και αστέρι τεσσάρων κλάδων του τύπου ABCD (κάτω δεξιά).⁴

Στη παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χλωροσιλανίων για την σύνθεση αστεροειδών μικτόκλωνων συμπολυμερών του τύπου A_2B , A_3B , B_2A και B_3A αντίστοιχα όπου A το πολυστυρένιο και B η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) διότι όπως προαναφέρθηκε, με την εν λόγω μέθοδο, επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα κατά τη σύζευξη των μακροανιόντων με χλωροσιλάνια που φέρουν τον κατάλληλο αριθμό χλωρίων και επιτρέπει ταυτόχρονα πολύ καλό έλεγχο της προσθήκης των κλάδων οδηγώντας σε πρότυπα ομοπολυμερή και συμπολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Τα μόνο ίσως μειονεκτήματα που μπορούν να καταλογιστούν σε αυτή τη μέθοδο είναι η μεγάλη χρονική διάρκεια της διαδικασίας καθώς και τα αντιδραστήρια απαιτούν ιδιαίτερο καθαρισμό αλλά και η αντίδραση σύζευξης μπορεί να διαρκέσει από λίγες μόνο εβδομάδες έως 1-2 μήνες ενώ λόγω περισσεύς των τελικών κλάδων απαιτείται και η χρήση της τεχνικής της κλασματοποίησης μάζας για να διαχωριστεί το επιθυμητό αστεροειδές από την εκάστοτε περίσσεια κλάδου.

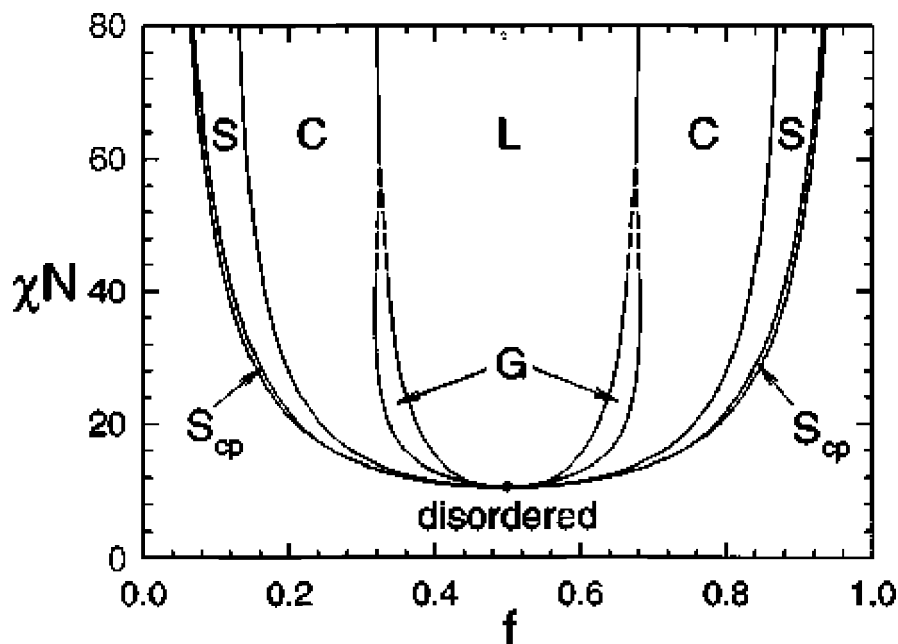
Κεφάλαιο 3

Μικροφασικός Διαχωρισμός Δισυσταδικών Συμπολυμερών

3.1 Εισαγωγή

Η συμπεριφορά των δισυσταδικών συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση στην κλίμακα των νανομέτρων είναι σε μεγάλο βαθμό κατανοητή χάρη στις πρωτοπόρες ερευνητικές εργασίες των Bates, Fredrickson^{36,37} και Hamley³⁸ που αναλύουν τον μικροφασικό διαχωρισμό τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο αποτελώντας σημείο αναφοράς για οποιοδήποτε μελετητή θέλει να ερευνήσει τέτοια συστήματα σε κατάσταση τήγματος. Γενικότερα η μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων στα δισυσταδικά συμπολυμερή είναι αυτή που οδηγεί στην αυτοοργάνωση των αλυσίδων. Όπως θα αναφερθεί και πιο εκτενώς παρακάτω η μη αναμιξιμότητα προσδιορίζεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins που συμβολίζεται ως χ και εκφράζει την ελεύθερη ενέργεια της ανάμιξης των συστάδων Α και Β ενώ έχει βρεθεί πειραματικά ότι έχει άμεση εξάρτηση από την θερμοκρασία. Άλλες παράμετροι με ιδιαίτερη σημασία είναι και ο βαθμός πολυμερισμού N αλλά και η αρχιτεκτονική του πολυμερούς καθώς και το κλάσμα όγκου ϕ του ενός συστατικού. Τα περισσότερα διαγράμματα φάσεων ορίζονται ως το γινόμενο χN συναρτήσει του κλάσματος όγκου του ενός συστατικού (ϕ_A).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να γίνει αναφορά στη θεωρητική προσέγγιση από τον Matsen³⁹ που εφαρμόζοντας την θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου (self-consistent mean field theory, SCFT) μέσω της οποίας δίνεται μία ποσοτική περιγραφή της οργανωμένης κατάστασης των δισυσταδικών συμπολυμερών. Η συγκεκριμένη θεωρία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη διότι απλοποιεί τους υπολογισμούς αφού αντί για το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων αναφέρεται στις τμηματικές αλληλεπιδράσεις μίας μόνο αλυσίδας. Η θεωρία αυτή εφαρμόστηκε αρχικά από τους Helfand⁴⁰ και συνεργάτες στην περίπτωση του ορίου ισχυρού διαχωρισμού και στη συνέχεια από τον Liebler⁴¹ για το όριο ασθενούς διαχωρισμού. Ο Matsen ήταν αυτός που ενοποίησε τη θεωρία τόσο για την περιοχή του ισχυρού όσο και για του ασθενή διαχωρισμού εισάγοντας ένα Gaussian μοντέλο που καλύπτει και τις δύο προαναφερθείσες περιοχές³⁹. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται ένα διάγραμμα φάσεων χN συναρτήσει του κλάσματος όγκου του συστατικού Α για ένα δισυσταδικό συμπολυμερές Α-Β-Β όπως προέκυψε από την εφαρμογή της προαναφερόμενης θεωρίας αυτοσυσχέτισης πεδίου.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα φάσεων ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς $A-b-B$ με τη χρήση της θεωρίας αυτοσυσχέτισης πεδίου (SCFT).⁴²

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα του Σχήματος 3.1 για σύσταση $f=0.5$ ενοείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Καθώς το κλάσμα όγκου αυξάνεται ή μειώνεται από αυτή την τιμή η μία συστάδα έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος και θα αποτελεί το συστατικό σε μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με την άλλη συστάδα. Σε αυτή την περίπτωση και θεωρώντας ότι τα κομβικά σημεία (ομοιοπολικοί δεσμοί που συνδέουν τις δύο συστάδες μεταξύ τους) εντοπίζονται σε μία επιφάνεια που διαχωρίζει τις δύο συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης μεταξύ τους ενοείται η καμπύλωση της επιφάνειας προς το συστατικό με την μικρότερη αναλογία με αποτέλεσμα την λήψη μορφολογιών όπως το διπλό γυροειδές, εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι και σφαίρες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα όπου η συστάδα με το μικρότερο κλάσμα όγκου καταλαμβάνει τα δίκτυα, τους κυλίνδρους και τις σφαίρες αντίστοιχα στην μήτρα της άλλης συστάδας.

3.2 Θεωρητικές Προσεγγίσεις Συμπολυμερών σε Στερεά Κατάσταση

Τα περισσότερα συμπολυμερή σε στερεά κατάσταση εμφανίζουν την ιδιότητα της αυτοοργάνωσης, υιοθετούν δηλαδή πλήρη διαχωρισμό των συστάδων από τις οποίες αποτελούνται σε συγκεκριμένες περιοδικές δομές. Η τάξη μεγέθους στην οποία λαμβάνει χώρα η αυτοοργάνωση

είναι από 10 έως 200 nm περίπου ανάλογα με τα μοριακά χαρακτηριστικά και την παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστάδων.

Η θεωρία του μικροφασικού διαχωρισμού στα συμπολυμερή βασίστηκε στο διαχωρισμό φάσεων που παρατηρείται σε μίγμα δύο διαφορετικών ομοπολυμερών. Δύο ομοπολυμερή είναι συμβατά ή αναμίξιμα όταν δεν προκύπτει διαχωρισμός φάσεων, ενώ στην αντίθετη περίπτωση που εμφανίζεται διαχωρισμός σε δύο φάσεις τότε τα ομοπολυμερή είναι μη συμβατά ή μη αναμίξιμα. Αντίστοιχα τα παραπάνω ισχύουν και όταν γίνεται λόγος για συμπολυμερή ή και πολυμερικά υλικά με περισσότερες των δύο συστάδες (τριπολυμερή, τετραπολυμερή κλπ.).

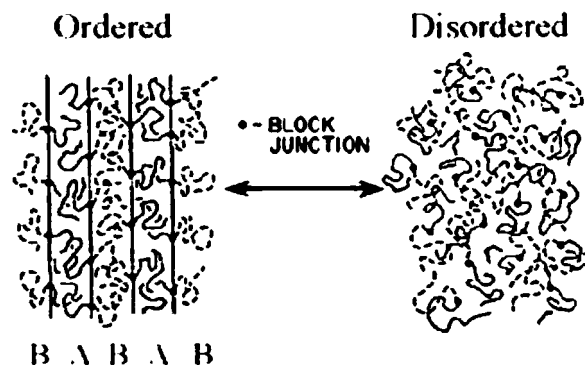
Η θεωρία της αναμειξιμότητας μίγματος δύο ομοπολυμερών βασίζεται στην τιμή της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης, η οποία ορίζεται ως ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης κατά Gibbs (ΔG_M) και δίνεται από τη σχέση $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, όπου ΔH_M και ΔS_M είναι η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα. Στην περίπτωση διαχωρισμού μικροφάσεων δύο ομοπολυμερών A και B η ελεύθερη ενέργεια F, είναι ίση με:

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

όπου N_A και N_B ο βαθμός πολυμερισμού των συστατικών A και B αντίστοιχα, f_A και f_B το κλάσμα όγκου των συστατικών A και B και χ_{AB} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ των δύο συστατικών. Οι δύο πρώτοι παράγοντες σχετίζονται με τη στοιχειομετρία του συμπολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμειξης. Η παράμετρος χ αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών ομοπολυμερών και είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση: $\chi = \alpha T^{-1} + \beta$ όπου α και β ($\alpha > 0$) σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των f και N . Οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το N^{-1} και οι ενθαλπικές από το χ και επειδή η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ είναι κατά πολύ μικρότερη του N προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από το γινόμενο χN . Επομένως αύξηση του χ και του N έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των ετεροεπαφών και οδηγεί σε τοπικό διαχωρισμό των συστατικών που ονομάζεται διαχωρισμός μικροφάσεων. Σε κατάσταση ισορροπίας οι αλυσίδες τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να εμφανίζει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Όταν προκύπτει αυξημένη τιμή της παραμέτρου χ , οι επαφές μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων του συμπολυμερούς μειώνονται. Το ίδιο ακριβώς ισχύει και για υψηλές τιμές του N όπου οι ετεροεπαφές μειώνονται με

αποτέλεσμα να μειώνεται η εντροπία διαμόρφωσης των αλυσίδων του συστήματος. Σε αντίθετη περίπτωση που το χ ή το N ελαττωθούν αρκετά τότε θα υπερισχύσουν οι εντροπικοί παράγοντες και το σύστημα θα οδηγηθεί σε ανοργάνωτη κατάσταση. Ανάγοντας τα παραπάνω για τα δισυσταδικά συμπολυμερή (π.χ. απλούστερη περίπτωση τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή) η κατάσταση είναι διαφορετική λόγω του κομβικού σημείου μεταξύ των αλυσίδων A και B. Επομένως στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός μικροφάσεων εξαρτάται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ , τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού $N=N_A+N_B$, όπου N_A ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας A και N_B ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας B, την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς και το κλάσμα όγκου f του ενός συστατικού, ενώ ο όρος ΔS ισούται με το άθροισμα $\Delta S_m + \Delta S_j$ (όπου ΔS_m είναι η μεταβολή εντροπίας λόγω αναμειξιμότητας και ΔS_j η μεταβολή της εντροπίας λόγω εντοπισμού του κομβικού σημείου στη μεσεπιφάνεια που διαχωρίζει τις δύο φάσεις). Η μετάβαση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές προκύπτει όταν το γινόμενο χN είναι περίπου ίσο με 10.5. Αυτή η μετάβαση ονομάζεται τάξης-αταξίας (Order – Disorder Transition, ODT).^{41,43-45}

Ένα συμμετρικό γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές που εμφανίζει την μορφολογία των εναλασσόμενων φύλλων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Συμμετρικό γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές στην περίπτωση της τάξης (αριστερά) και της αταξίας (δεξιά). Αριστερά παρατηρείται η τοποθέτηση όλων των κομβικών σημείων (ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων A και B του γραμμικού συμπολυμερούς) στη μεσεπιφάνεια και λόγω συμμετρίας των συστάδων προκύπτει η φυλλοειδής μορφολογία.³⁶

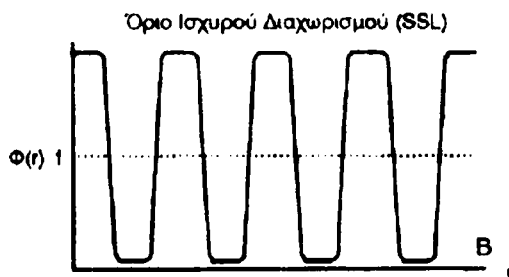
3.3 Όρια Ισχυρού και Ασθενούς Διαχωρισμού

Όπως προαναφέρθηκε, ο μικροφασικός διαχωρισμός σε δυσσταδικά συμπολυμερή καθορίζεται από το γινόμενο χN . Στη βιβλιογραφία³⁷ έχει αναφερθεί ότι στο διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερή κατά συστάδες υπάρχουν δύο οριακές περιοχές οι οποίες είναι:

- i. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού [(Strong Segregation Limit) (SSL)] όπου το γινόμενο $\chi N \gg 10.5$ και συγκεκριμένα ισχύει ότι $\chi N > 100$
- ii. Το όριο ασθενούς διαχωρισμού [(Weak Segregation Limit) (WSL)] όπου το γινόμενο χN λαμβάνει τιμές σε συγκεκριμένα όρια: $40 > \chi N \geq 10.5$

3.3.1 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL)

Πολλές θεωρίες αναπτύχθηκαν στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού. Η πρώτη θεωρία διατυπώθηκε από τον Meier⁴³ ο οποίος υπολόγισε τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια για τη μετάπτωση ενός συστήματος συμπολυμερούς κατά συστάδες από την τυχαία αναμεμιγμένη (ανοργάνωτη) κατάσταση στη μικροφασικά διαχωρισμένη (οργανωμένη) κατάσταση. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού μπορεί να απεικονιστεί γραφικά ως συνάρτηση του $\Phi(r)$ συναρτήσει του r , όπου r η απόσταση από την μεσεπιφάνεια και $\Phi(r)$ η σύσταση σε απόσταση r (Σχήμα 3.3).



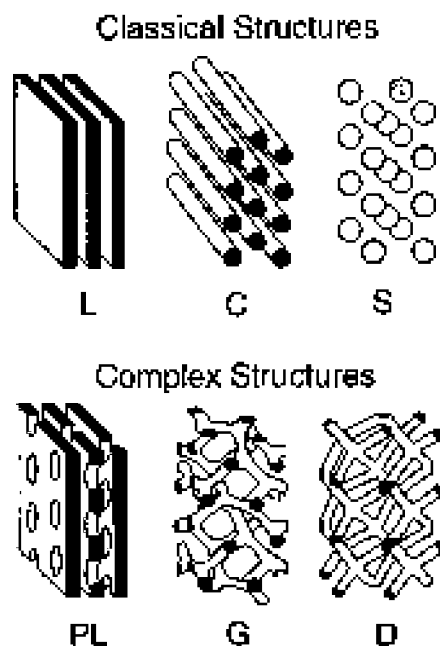
Σχήμα 3.3: Όριο ισχυρού διαχωρισμού (SSL) για συμπολυμερή κατά συστάδες του τύπου A-b-B στην περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας (συμμετρικού συμπολυμερούς, άρα ίσα κλάσματα όγκου μεταξύ των δύο συστάδων) όπου $\Phi(r)$ είναι η σύσταση σε απόσταση r ενώ f είναι η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.³⁶

Η περίπτωση ισχυρού διαχωρισμού (SSL) προκύπτει για τιμές $\chi N \gg 10.5$ και συγκεκριμένα για $\chi N > 100$. Σε αυτήν την περιοχή η μεσεπιφάνεια που δημιουργείται έχει πολύ μικρό πάχος και διαχωρίζει πολύ καλά τις οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμειξιμότητα. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία περιοχή στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται απότομα. Εξαιτίας του ισχυρού διαχωρισμού των συστάδων των συμπολυμερών είναι

αναμενόμενο ότι θα προκύπτουν και διαφορετικές μορφολογίες ανάλογα με την σύσταση. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από τις μελέτες μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Οι μορφολογίες που παρατηρήθηκαν σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή είναι:

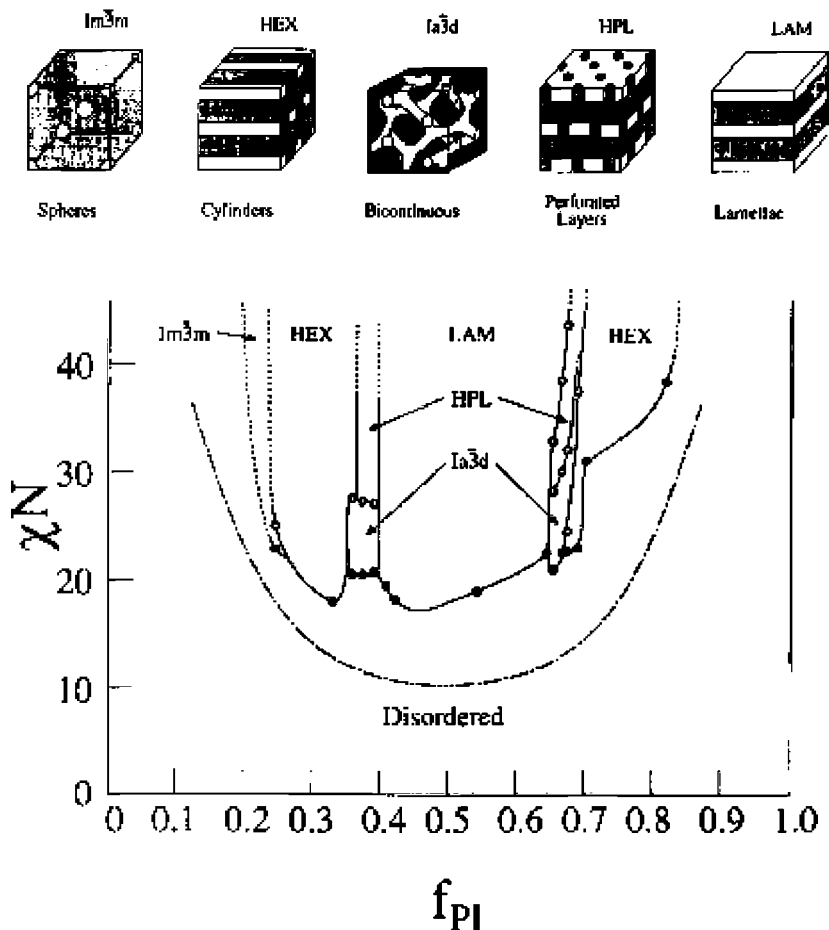
- Σφαίρες του συστατικού με την μικρότερη αναλογία οργανωμένες σε bcc (χωροκεντρωμένο) πλέγμα (S) στη μήτρα του άλλου συστατικού.
- Κύλινδροι του συστατικού με την μικρότερη αναλογία οργανωμένοι σε 2-D εξαγωνική δομή (C) στη μήτρα του άλλου συστατικού.
- Οργανωμένη δομή διπλού διαμαντιού (OBDD) που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα αλληλοεμπλεκόμενα μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα για κάθε ένα συστατικό μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού (εάν και δεν επικρατεί πλέον αυτή δομή αλλά κυρίως εκείνη του διπλού γυροειδούς που αναλύεται παρακάτω).
- Οργανωμένη δομή διπλού γυροειδούς που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα με δομή έλικας μίας αριστερόστροφης και μίας δεξιόστροφης για κάθε ένα συστατικό μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού.
- Εναλλασσόμενα φύλλα των δύο συστατικών (L).
- Η μορφολογία των διατρυπόμενων φύλλων- perforated lamellar (PL), όπου τα φύλλα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία επικοινωνούν μέσω οπών που φέρουν εξαγωνικά ή τετραγωνικά διευθετημένοι στα φύλλα του συστατικού σε μεγαλύτερη αναλογία (εγκάρσια τομή).⁴³ Η δομή αυτή γίνεται ιδιαίτερα μετασταθής μεταξύ των ορίων των φύλλων και του διπλού γυροειδούς.

Στο Σχήμα 3.4 απεικονίζονται σχηματικά οι προαναφερόμενες μορφολογίες που παρατηρήθηκαν σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή⁴².



Σχήμα 3.4: Μορφολογίες ισορροπίας στο όριο ισχυρού διαχωρισμού για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $A-b-B$.⁴²

Θεωρητικές μελέτες σχετικά με τη μορφολογία ισορροπίας στο όριο ισχυρού διαχωρισμού αναπτύχθηκαν κυρίως για να εξηγήσουν τις φυσικές αρχές που καθορίζουν την οργάνωση των μικροπεριοχών που σχηματίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες και τη σειρά των μορφολογιών που παρατηρούνται. Στο Σχήμα 3.5 απεικονίζεται ένα πειραματικό διάγραμμα φάσης για δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PI.

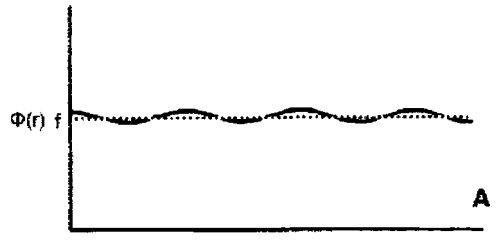


Σχήμα 3.5: Απεικόνιση πειραματικού διαγράμματος φάσης χN ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου του ενός συστατικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PI. Με την αύξηση του κλάσματος όγκου του ενός συστατικού (σε αυτήν την περίπτωση το PI είναι το συστατικό με την μικρότερη αναλογία) παρατηρείται η εναλλαγή στις μορφολογίες.⁴⁵

3.3.2 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL)

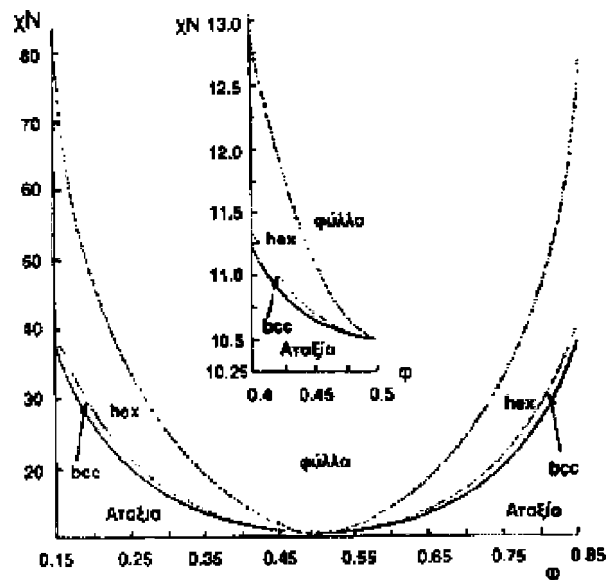
Όταν το γινόμενο χN αυξάνεται λίγο πάνω από το 10.5 αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά, η ισορροπία ανάμεσα σε εντροπικές και ενθαλπικές παραμέτρους οδηγεί σε μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση, στην οποία όμως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των A και B συστάδων είναι ασθενείς, οι αλυσίδες παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις τους και παρατηρείται ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών στις περιοχές κυρίως κοντά στα κομβικά σημεία οδηγώντας αντίστοιχα και σε αύξηση του πάχους της μεσεπιφάνειας. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται ως διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο. Στην περίπτωση συμμετρικού δισυσταδικού συμπολυμερούς η διακύμανση αυτή περιγράφεται ως μία ημιτονοειδής συνάρτηση όπως απεικονίζεται στο Σχήμα

3.6. Αυτή η οριακή περιοχή, όπου $\chi N > 10.5$ αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά, καλείται όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL).



Σχήμα 3.6: Όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL) για δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B στην περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας (50/50) όπου $\Phi(r)$ η σύσταση σε απόσταση r ενώ f είναι η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.³⁶

Σύμφωνα με τον Liebler⁴¹, όταν πρόκειται για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές στο όριο ασθενούς διαχωρισμού με βαθμό πολυμερισμού N , σύσταση ϕ , ίδια στατιστικά μήκη όσον αφορά στον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας και θεωρώντας ότι οι αλυσίδες στην μη οργανωμένη κατάσταση ακολουθούν κατανομή Gauss η μορφολογική κατάσταση του συμπολυμερούς μπορεί να περιγραφεί από το γινόμενο χN . Η περίπτωση του ασθενούς διαχωρισμού προκύπτει, όπως έχει ήδη αναφερθεί, για τιμές $\chi N \geq 10.5$. Το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς κοντά στο ODT ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου ϕ και του γινομένου χN απεικονίζεται στο Σχήμα 3.7. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι συμμετρικό συμπολυμερές με $\phi_A = \phi_B = 0.5$ αναμένεται να υποστεί μετάπτωση από την αταξία στην οργανωμένη δομή των εναλλασσόμενων φύλλων για $\chi N = 10.5$. Αντίθετα για ασύμμετρα συμπολυμερή κατά συστάδες ($\phi_A \neq \phi_B$) αρχικά προκύπτει μετάπτωση από την αταξία στις σφαίρες και έπειτα ακολουθεί μετάβαση σε κυλίνδρους και εναλλασσόμενα φύλλα καθώς μειώνεται το γινόμενο χN από αρκετά μεγάλες τιμές. Δηλαδή για να προκύψει η μορφολογία των σφαιρών για κλάσμα όγκου $\phi_A = 0.15$ θα πρέπει το γινόμενο χN να λαμβάνει τιμές μεταξύ 38 έως 40. Για να προκύψουν εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι με $\phi_A = 0.25$ θα πρέπει το γινόμενο $\chi N > 22$ και φυσικά για να προκύψει η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με $\phi_A = 0.5$ θα πρέπει το γινόμενο $\chi N > 10.5$.



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα φάσεων για δισυσταδικό συμπολυμερές στο όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL). Στο εσωτερικό του διαγράμματος υπάρχει μία μεγέθυνση για να πιστοποιείται καλύτερα η μετάπτωση από την αταξία σε οργανωμένες δομές για κλάσματα όγκου 0.40-0.50 και τιμές χN στο εύρος 10.25-13.

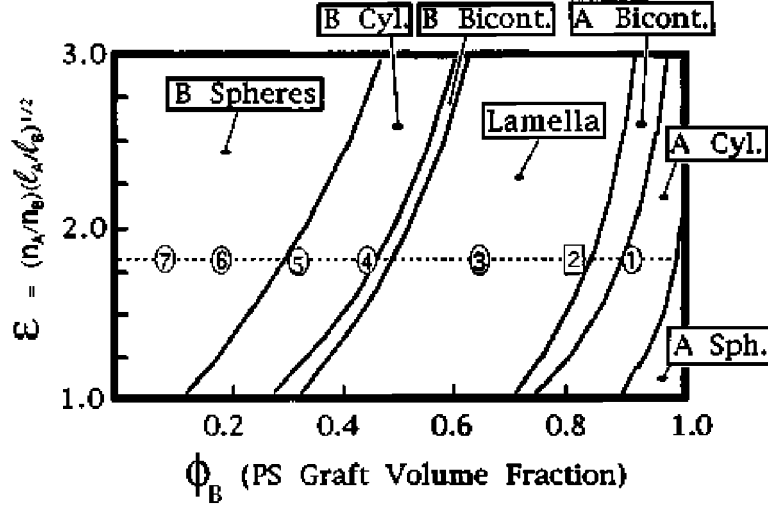
3.4 Μικροφασικός Διαχωρισμός Μικτόκλωνων Αστεροειδών Συμπολυμερών του Τύπου AB_2 και AB_3

Τα αστεροειδή συμπολυμερή αλλά και γενικότερα τα πολυμερή με πολύπλοκη αρχιτεκτονική όπως προαναφέρθηκε εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε σχέση με τα γραμμικά ανάλογά τους διότι εμφανίζουν διαφορετικές και πολλές φορές βελτιωμένες φυσικές ιδιότητες αλλά και διαφορές στην αναμενόμενη μορφολογίες. Η πρόοδος που έχει γίνει στην σύνθεση δειγμάτων μέσω του ανιοντικού και «ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού ή ακόμα και με συνδυασμό των δύο παραπάνω μεθόδων έδωσε τη δυνατότητα στους ερευνητές να συνθέσουν πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερή, τριπολυμερή κ.α. με χρήση της μεθόδου arm-first ή core-first.⁴⁶

Παρόλου που έχουν συντεθεί και μελετηθεί διάφορα μικτόκλωνα αστεροειδή και αστεροειδή συμπολυμερή κατά συστάδες όπως π.χ. του τύπου A_nB_m και $(A-b-B)_n$ σε αυτό το κεφάλαιο ιδιαίτερη έμφαση θα δοθεί στα πολυμερή του τύπου AB_2 και AB_3 αφού αποτελούν τις αρχιτεκτονικές που εμφανίζουν τα δείγματα που συντέθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

Ο Milner⁴⁷ το 1994 (Σχήμα 3.8) ήταν ο πρώτος που ερεύνησε θεωρητικά και ανέπτυξε ένα διάγραμμα φάσεων μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_nB_m θεωρώντας ότι τα εν λόγω πολυμερή βρίσκονται στην περιοχή του ισχυρού διαχωρισμού όπου η μεταξύ τους διεπιφάνεια, όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία που συνδέουν τις συστάδες A και B, είναι

αμελητέου πάχους (άρα μηδενική αναμιξιμότητα μεταξύ των A και B κλάδων). Οι λαμβανόμενες μορφολογίες καθορίζονται από την συνεισφορά μεταξύ της ελεύθερης ενέργειας επέκτασης των αλυσίδων (καθώς κάθε κλάδος επεκτείνεται μακριά από την διεπιφάνεια λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων μεταξύ ομοίων κλάδων όταν είναι δύο ή περισσότεροι) και της μείωσης της διεπιφανειακής τάσης.



Σχήμα 3.8: Διάγραμμα φάσης μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού του παράγοντα ασυμμετρίας ϵ συναρτήσει του κλάσματος όγκου του συστατικού B.⁴⁷

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί και να διευκρινιστεί πως στο θεωρητικό διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 3.8) δεν παρατηρείται εξάρτηση του γινομένου χN από το κλάσμα όγκου της συστάδας B αλλά μίας νέου παραμέτρου που ονομάζεται παράμετρος ελαστικότητας ϵ και προσδιορίζεται από τη ακόλουθη σχέση:

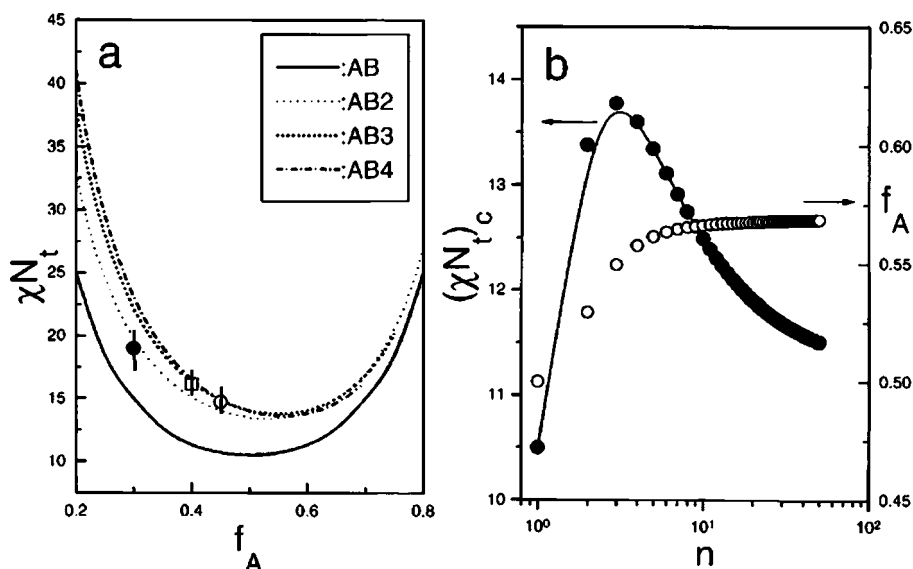
$$\epsilon = (n_a / n_b)(l_a / l_b)^{1/2}$$

όπου n_a και n_b ο αριθμός των κλάδων των συστάδων A και B αντίστοιχα, ενώ $l_i = V_i / R_i^2 = v_i / b_i^2$ όπου V ο γραμμομοριακός όγκος, R η γυροσκοπική ακτίνα, v ο όγκος δομικής μονάδας μακρομορίου και b ένα χαρακτηριστικό μήκος των δομικών μονάδων (Kuhn length) αντίστοιχα, συναρτήσει του κλάσματος όγκου του ενός συστατικού. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η έννοια Kuhn length αντικατοπτρίζει μία ιδανική αλυσίδα σε πλήρη επέκταση και το μήκος αυτής θα ισούται με: $L=Nb$, όπου N ο συνολικός αριθμός δομικών μονάδων της συγκεκριμένης αλυσίδας. Για $\epsilon=1$ το διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 3.8) αντιστοιχεί σε αυτό των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών με την ύπαρξη της μορφολογίας εναλλασσόμενων φύλλων στην τιμή $\phi=0.5$. Καθώς όμως αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων η μορφολογική συμπεριφορά γίνεται εξαιρετικά ασύμμετρη σε σχέση με το κλάσμα όγκου. Στο ίδιο συμπέρασμα

κατέληξε και η ερευνητική ομάδα του Χατζηχρηστίδη⁴⁸ που μελέτησαν τη μορφολογική συμπεριφορά τριών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου BA_2 και συγκεκριμένα του τύπου $PS(PI)_2$. Παρατηρήθηκε ότι η ασυμμετρία ώθησε δύο δείγματα να αποκλίνουν από την μορφολογική συμπεριφορά των γραμμικών ομολόγων τους με το ίδιο κλάσμα όγκου. Συγκεκριμένα για κλάσματα όγκου $\phi_{PS}=0.37$ και $\phi_{PS}=0.40$ παρατηρήθηκε η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων αντί του διπλού γυροειδούς (bicontinuous) ή των εναλλασσόμενων φύλλων όπως αναμένεται από ένα γραμμικό $PS-b-PI$.

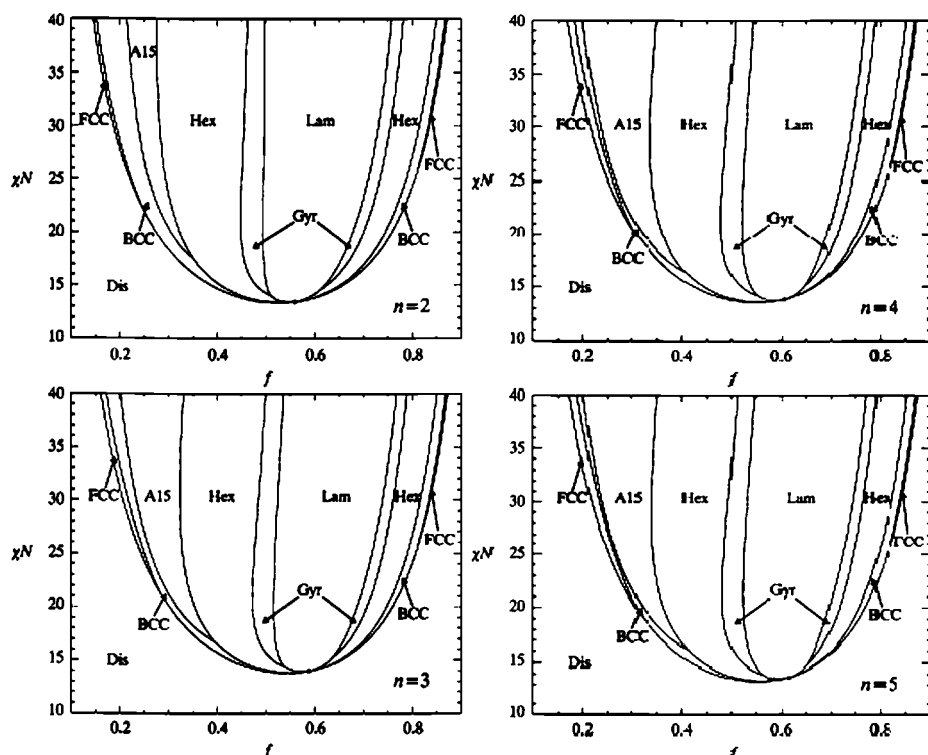
Το 1996 οι Gido και Pochan⁴⁹ μελέτησαν τη μορφολογική συμπεριφορά μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου BA_2 και συγκεκριμένα $PS(PI)_2$. Παρατήρησαν λοιπόν ότι για κλάσμα όγκου της συστάδας A ($f_A=0.35-0.5$) λόγω της μεγαλύτερης επέκτασης των A αλυσίδων αλλά και λόγω του συνωστισμού που εμφανίζουν (είναι δύο κλάδοι A έναντι μόλις ενός B), η διεπιφάνεια που χωρίζει τα δύο είδη συστάδων καμπυλώνεται προς όφελος των συστάδων A και να υιοθετείται με αυτό τον τρόπο η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων των συστάδων A αντί της δομής των εναλλασσόμενων φύλλων που προβλέπεται για το γραμμικά ανάλογο A-b-B. Για κλάσμα όγκου του συστατικού B $f_B=0.75$ προκύπτει η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων που είναι γνωστό για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές και ιδιαίτερα του τύπου $PS-b-PI$ σε τέτοια τιμή κλάσματος όγκου αναμένονται εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του στην μήτρα του B. Είναι επομένως ξεκάθαρο πως η πολυπλοκότητα της αρχιτεκτονικής (από γραμμικά σε μη γραμμικά συμπολυμερή) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην μορφολογία που θα εμφανίσει ένα συμπολυμερές του τύπου BA_n με $n=2,3$.

Το 1997 οι Φλούδας και Χατζηχρηστίδης⁵⁰ διερεύνησαν τον μικροφασικό διαχωρισμό πολυμερών του τύπου AB_n με το n να παίρνει τιμές από ένα έως 100. Ο μικροφασικός διαχωρισμός των παραπάνω μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών είναι ποιο δύσκολος από τα γραμμικά ανάλογά τους διότι το γινόμενο χN των πρώτων λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές. Επιπλέον (Σχήμα 3.9) οι σπινοειδείς καμπύλες ή spinodal curves (η κατάσταση δηλαδή όπου παρατηρείται σταθερή και όχι μετασταθής κατάσταση για μικρές μεταβολές της συγκέντρωσης και επομένως η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας κατά Gibbs ισούται με μηδέν) εμφανίζουν ασυμμετρία σε σχέση με το κλάσμα όγκου του ενός συστατικού λόγω της ασυμμετρίας των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.



Σχήμα 3.9: α) οι σπινοειδής καμπύλες (χN συναρτήσει του f_A) ενός γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς AB και ενός μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου AB_n όπου $n=2,3,4$, β) ο παράγοντας χN συναρτήσει του αριθμού των κλάδων.⁵⁰

Οι Grason και Kamien⁵¹ το 2004 ανέλυσαν υπολογιστικά το μικροφασικό διαχωρισμό των AB_n συμπολυμερών στην περιοχή του ισχυρού διαχωρισμού χρησιμοποιώντας την θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου (SCFT) (Σχήμα 3.10). Όλα τα διαγράμματα φάσεων που προέκυψαν είναι ασύμμετρα γεγονός που δηλώνει ότι η διεπιφάνεια καμπυλώνεται προς το συστατικό A εξαιτίας της πολύπλοκης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής. Επιπλέον κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διεπιφάνεια των δύο συστάδων καμπυλώνεται σημαντικά όταν ο αριθμός των κλάδων της B συστάδας είναι μεγαλύτερος από 3.



Σχήμα 3.10: Θεωρητικό διάγραμμα φάσεων των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου AB_n για $n=2,3,4,5$ υπολογισμένο με τη θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου (SCFT).⁵¹

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι το θεωρητικό διάγραμμα του Milner έχει πιστοποιηθεί πειραματικά αλλά εμφανίζει πολύ σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με το θεωρητικό μοντέλο (όσο αυξάνει το n από 2 σε 3 σε 4 σε 5) για την περιοχή του ισχυρού διαχωρισμού και για συμπολυμερή όπου η μία συστάδα είναι το πολυστυρένιο και η άλλη το πολυ(ισοπρένιο).^{52,53} Επειδή σε αυτά τα συστήματα και όσον αφορά στον μικροφασικό διαχωρισμό παίζει ρόλο και η ευκαμψία των αλυσίδων {η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) εμφανίζει μεγαλύτερη ευκαμψία από την αντίστοιχη του πολυ(ισοπρενίου)} σε αυτή τη διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_2B , A_3B , B_2A , B_3A όπου η μία συστάδα είναι το πολυστυρένιο (PS) και η άλλη η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) και έγινε σύγκριση και με γραμμικά δισυσταδικά ομόλογα συμπολυμερή αλλά και με τα δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PI και με τα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή τύπου $PS(PI)_n$ όπου $n=2,3,4$.

Κεφάλαιο 4

Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών

4.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography - SEC)⁵⁴ ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (GPC) αποτελεί την πιο γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυμερών. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγάλων μορίων όπως είναι τα πολυμερή. Η απλότητα της μεθόδου, η γρήγορη αναλυτική ικανότητα αλλά και η δυνατότητα εύρεσης προσεγγιστικού μέσου μοριακού βάρους τόσο κατά αριθμό όσο και κατά βάρος αποτελούν τους κυριότερους λόγους της ευρείας χρήσης της.

Κύριος και βασικός λόγος χρήσης της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι όχι μόνο ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών και της κατανομής αυτών αλλά και η παρακολούθηση αντιδράσεων, ιδιαίτερα όταν απαιτούνται πολλά στάδια για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο των μορίων. Το σφάλμα της μεθόδου είναι κατά προσέγγιση $\pm 10\%$. Στην συγκεκριμένη οργανολογία διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο οι στήλες που αποτελούνται από κατάλληλα πακεταρισμένο πορώδες υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυμερές πολύ μεγάλου μοριακού βάρους, το οποίο έχει μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων, από 50nm έως 10^5 nm. Συνεπώς, τα μόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, καθυστερώντας πολύ περισσότερο σε σχέση με αυτά που έχουν μεγαλύτερο μέγεθος που εισέρχονται σε λιγότερους πόρους και συνεπώς εκλούνται γρηγορότερα.

Η διαδικασία χαρακτηρισμού γίνεται μέσω διάλυσης του πολυμερούς σε διαλύτη, το διάλυμα εισέρχεται σε χρωματογραφικές στήλες με κατάλληλο πληρωτικό υλικό (silica gel, δικτυωμένο PS) και κατόπιν εκλούνται ανάλογα με το μέγεθος και το είδος τους. Η διαχωριστική ικανότητα μίας τέτοιας μονάδας εξαρτάται από το είδος του φέροντος διαλύτη, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών.

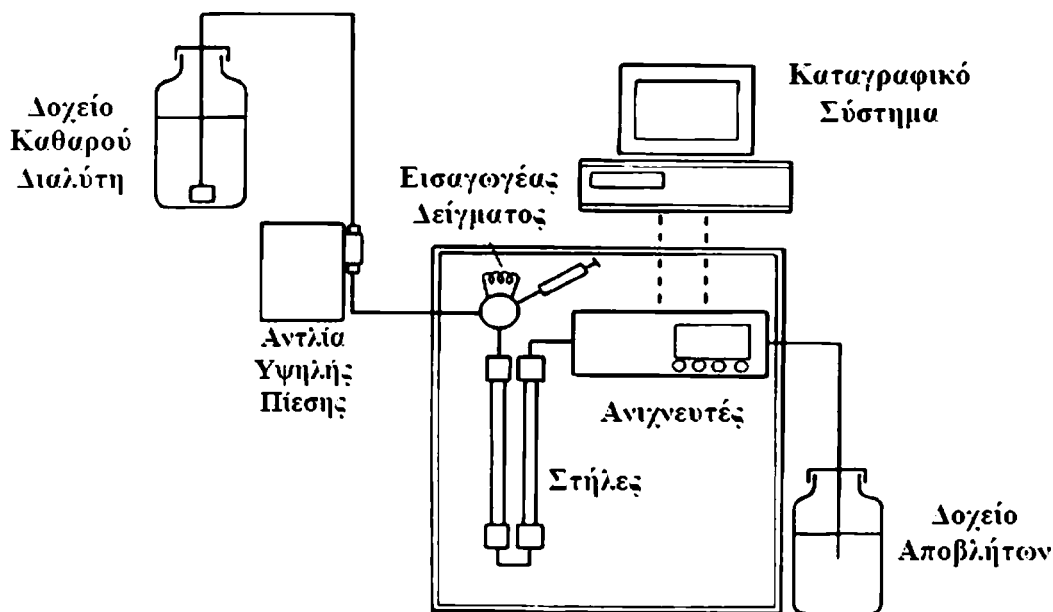
Επειδή ο διαχωρισμός βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους δειγμάτων διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πρότυπων πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης. Όταν εξετάζονται πολύπλοκες αρχιτεκτονικές τα αποτελέσματα που εξάγονται και σχετίζονται με το μοριακό βάρος είναι μόνο

ποιοτικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υδροδυναμικός όγκος των μη γραμμικών πολυμερών και συμπολυμερών (γραμμικών και μη) εξαρτάται και από την δομή και από την σύσταση.

Τα βασικά μέρη μίας οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι:

1. Ένα αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη
2. Ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης
3. Εισαγωγή δείγματος
4. Στήλες με το πορώδες υλικό (τουλάχιστον 3) που είναι συνήθως δικτυωμένο πολυμερές (π.χ. PS, PMMA, PEO κ.λπ.)
5. Ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (Refractive Index - RI) και υπεριώδους (Ultra Violet - UV) σε σειρά με τις στήλες. Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν και άλλοι ανιχνευτές όπως ανιχνευτής σκέδασης φωτός λέιζερ υπό δύο γωνίες (Two Angle Laser Light Scattering – TALLS).
6. Καταγραφικό σύστημα
7. Αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων

Η διάταξη της οργανολογίας SEC απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1:



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ποιότητα του διαλύτη με την έννοια ότι πρέπει να επιτρέπει υψηλή απόκριση του ανιχνευτή (καλός διαλύτης). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το THF (τετραϋδοφουράνιο) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος διαλύτης στην SEC για στυρενικά και διενικά πολυμερή.

Η χρήση δύο διαφορετικών ανιχνευτών ευαίσθητων στη συγκέντρωση επιλέγονται, π.χ. RI και UV ανιχνευτές, προκειμένου να συλλεχθούν οι περισσότερες δυνατές πληροφορίες για τη σύσταση του διαλυτού δείγματος σε καθορισμένους όγκους έκλουσης.

Είναι απαραίτητη η χρήση καμπύλης βαθμονόμησης με πρότυπα μονοδιάσπαρτα δείγματα πολυμερούς, ώστε να προσδιορίζεται ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη των μορίων συγκεκριμένου μοριακών βαρών και επομένως να είναι δυνατή η μετατροπή του άξονα του όγκου έκλουσης σε ισοδύναμο άξονα μοριακού βάρους με βάση κατάλληλου λογισμικού.

Επειδή τα αποτελέσματα από αυτήν την μέθοδο βασίζονται στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς και συνεπώς στον όγκο έκλουσής του, πρέπει να δίνεται μεγάλη σημασία στο να μην υπάρχουν αλλαγές κατά την διάρκεια της μέτρησης. Για παράδειγμα αλλαγή στον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η ροή της μέτρησης, πιθανή υποβάθμιση των στηλών, ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με το υλικό των στηλών αποτελούν φαινόμενα που μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα.

Στην περίπτωση περίπλοκων αρχιτεκτονικών συμπολυμερών, όπως π.χ. τα μικτόκλιωνα αστεροειδή πολυμερή καθώς και τα δενδριτικά πολυμερή δεν είναι δυνατός ο υπολογισμός του ακριβούς μοριακού βάρους οπότε και τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά. Κυρίως παρακολουθείται η πορεία της αντίδρασης και των ενδιάμεσων σταδίων εάν υπάρχουν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υδροδυναμικός όγκος των συμπολυμερών αυτών εξαρτάται τόσο από τη δομή όσο και από την σύστασή τους. Επιπλέον παρατηρείται η διατήρηση της μονομοριακότητας και χρησιμοποιείται συστηματικά στην περίπτωση που είναι απαραίτητη η κλασματοποίηση για έλεγχο της πορείας της.^{10,55}

Η βαθμονόμηση του οργάνου, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής, γίνεται με δέκα πρότυπα PS που καλύπτουν εύρος μοριακών βαρών M_p (μοριακό βάρος στο μέγιστο της κάθε κορυφής) από 580 g/mol έως 3.242.000 g/mol. Πάντα πριν την μέτρηση αγνώστου δείγματος εξετάζεται εκ' νέου η σταθερότητα του μηχανήματος εισάγοντας μέτρηση με πρότυπα PS που είχαν χρησιμοποιηθεί για την βαθμονόμηση του οργάνου ώστε να επιβεβαιωθεί πιθανόν σφάλμα στα αποτελέσματα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις SEC στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι χρωματογράφος PL-50 με διαλύματα των δειγμάτων σε τετραϋδροφουράνιο (THF) στους 40°C και σύστασης ~0.1% κ.β.

4.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιούνται κυρίως για ενώσεις χαμηλών μοριακών βαρών. Αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται στα πολυμερή είναι η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy). Αποτελεί τεχνική

που παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση των δομικών μονάδων και την στερεοχημική διαμόρφωση των πολυμερικών μοριών.⁵⁶

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές NMR, είτε σε διάλυμα, είτε σε στερεά κατάσταση (ιδιαίτερα για μη διαλυτά υλικά) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό των συμπολυμερών κατά συστάδες (γραμμικών και μη γραμμικών). Τα ποιοτικά και ποσοτικά συμπεράσματα που εξάγονται από μία τέτοια τεχνική βασίζονται στην ανάλογη σχέση που υπάρχει μεταξύ της παρατηρούμενης μέγιστης έντασης σε ένα φάσμα NMR και του αριθμού.^{57,57,59}

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

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

Παρακάτω δίνεται ο Πίνακας 4.1 με τις χημικές μετατοπίσεις τόσο για τη σύσταδα του πολυστυρενίου (PS) όσο και για τη συστάδα της πολυ(διμέθυλοσιλοζάνης) (PDMS).

Πίνακας 4.1: *Είδος, αριθμός και χημική μετατόπιση πρωτονίων για το PS και το PDMS.*

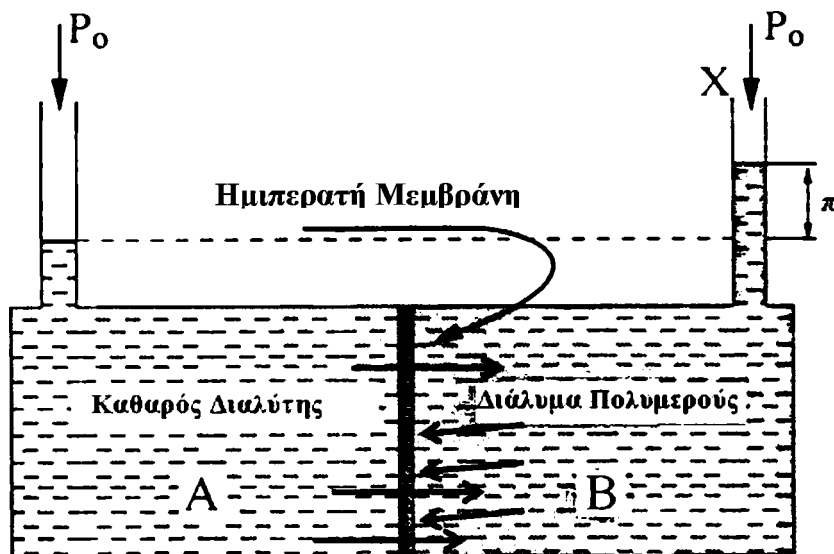
Πολυμερές	Είδος-Αριθμός πρωτονίων	Χημική μετατόπιση (ppm)
PS	Αρωματικά (5)	6,30-7,20
PDMS	Ολεφινικά (6)	0.5

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ^1H -NMR στα πλαίσια της της παρούσης διδακτορικής διατριβής είναι φασματογράφος Bruker AVANCE AV-250 (συχνότητα συντονισμού ^1H στα 250 MHz) μέσω μέτρησης διαλυμάτων των δειγμάτων σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) στους 30°C . Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό UxnMR (Bruker).

4.3 Ωσμωμετρία

4.3.1 Ωσμωμετρία Μembrάνης

Η τεχνική με την οποία υπολογίζεται με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμόν, $\bar{M}_n$, ενός πολυμερούς είναι η ωσμωμετρία μεμβράνης. Η οργανολογία της ωσμωμετρίας μεμβράνης⁶⁰ περιλαμβάνει μία ημιπερατή μεμβράνη που υπάρχει μεταξύ δύο θαλάμων. Στον έναν θάλαμο υπάρχει διαλύτης και στον άλλο θάλαμο διάλυμα του πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη, ενώ μεταξύ τους διαχωρίζονται από μία ημιπερατή μεμβράνη. Ο θάλαμος που περιέχει τον διαλύτη δεν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα (εκτός από τη δίοδο μέσω της μεμβράνης). Αντίθετα ο θάλαμος του διαλύματος είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα. Ο διαλύτης μέσω της ημιπερατής μεμβράνης μπορεί να εισχωρήσει στον θάλαμο του διαλύματος αλλά το αντίθετο δεν είναι δυνατόν να συμβεί. Στο παρακάτω Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της οργανολογίας με την οποία διεξάγονται οι μετρήσεις ωσμωτικής πίεσης.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ώσμωσης.

Το χημικό δυναμικό του διαλύτη είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του διαλύτη του διαλύματος οπότε ποσότητα του διαλύτη διέρχεται μέσω της μεμβράνης στο διάλυμα για την εξισορρόπηση των χημικών δυναμικών. Το φαινόμενο αυτό λέγεται ώσμωση και η επιπλέον ασκούμενη πίεση ώστε να παρεμποδίζεται το φαινόμενο αυτό αποκαλείται ωσμωτική πίεση.

Συσχετίζοντας θερμοδυναμικά την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την αποκατάσταση ισορροπίας κατά μήκος της μεμβράνης και το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλυμένου συστατικού (στην ουσία την συγκέντρωση του πολυμερούς) προκύπτει για την ωσμωτική πίεση η σχέση που ακολουθεί:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (4.1)$$

Στην παραπάνω σχέση π είναι η ωσμωτική πίεση, c η συγκέντρωση πολυμερούς σε μονάδες g/ml, R η παγκόσμια σταθερά αερίων, $\bar{M}_n$ το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς, T η απόλυτη θερμοκρασία και A_2 , A_3 , κ.λπ., ο συντελεστής Virial (δεύτερος, τρίτος κ.λπ.). Ο συντελεστής Virial A_2 αποτελεί μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη.

Ο τρόπος με τον οποίο γίνονται οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους είναι ο προσδιορισμός της ωσμωτικής πίεσης σε σειρά διαλυμάτων ενός πολυμερούς γνωστών συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς πρέπει να είναι μικρές ώστε η παραπάνω εξίσωση να τροποποιηθεί σε πιο απλή της ακόλουθης μορφής:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + RTA_2 c \quad (4.2)$$

Παριστάνοντας γραφικά το πηλίκο της ωσμωτικής πίεσης προς την συγκέντρωση του διαλύματος, δηλαδή $\frac{\pi}{c} = f(c)$, το $\bar{M}_n$ και ο A_2 προσδιορίζονται με τη βοήθεια της γραφικής παράστασης από τις σχέσεις:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0}} \quad A_2 = \frac{\kappaλίση}{RT} \quad (4.3)$$

Οι μονάδες μέτρησης του $\bar{M}_n$ δίνονται σε g/mol και του A_2 σε ml mol/g².

Η γραφική παράσταση $\left(\frac{\pi}{c} \right)^{1/2} = f(c)$ είναι ευθεία γραμμή και τα $\bar{M}_n$ και A_2 υπολογίζονται παρόμοια με προηγούμενως από τις σχέσεις:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left[\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c=0}^{1/2} \right]^2} \quad A_2 = \frac{2 \cdot \kappaλίση}{\bar{M}_n \left(\frac{\pi}{c} \right)_{c=0}^{1/2}} \quad (4.4)$$

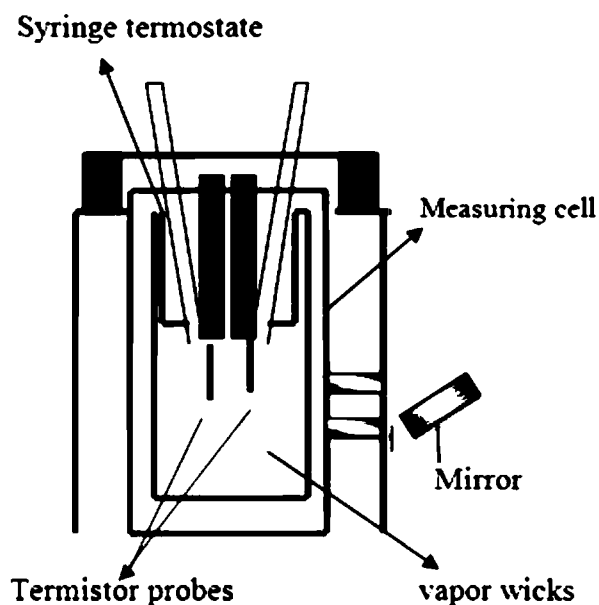
Σε περιπτώσεις υψηλών μοριακών βαρών προκύπτουν περισσότερα αξιόπιστα αποτελέσματα αν ληφθεί υπόψη και ο τρίτος συντελεστής Virial.

Στο εργαστήριο οι μετρήσεις ωσμωτικής πίεσης για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, $\bar{M}_n$, έγιναν με το ωσμόμετρο Osmomat 090 της εταιρείας Gonotec σε διαλύτη τολουόλιο και θερμοκρασία 35°C.

4.3.2 Ωσμομετρία Τάσης Ατμών (VPO)

Για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ($\bar{M}_n$) των πολυμερών με μικρό μέσο μοριακό βάρος (συγκεκριμένα κάτω των 15.000g/mol) όπου οι συνήθειες

μεμβράνες είναι διαπερατές από το πολυμερές χρησιμοποιείται η ωσμωμετρία τάσης ατμών.^{61,62} Η ωσμωμετρία τάσης ατμών βασίζεται στην μείωση της τάσης των ατμών διαλύτη, η οποία προκαλείται όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε αυτόν. Η ακριβής μέτρηση της διαφοράς τάσης ατμών μεταξύ καθαρού διαλύτη και διαλύματος είναι δύσκολη, διότι η τιμή της είναι πολύ μικρή. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις ωσμωμετρίας τάσης ατμών φαίνεται στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3: Αναπαράσταση ωσμωμέτρου τάσης ατμών.⁶³

Δύο thermistors τοποθετούνται σε ένα κλειστό θερμοστατημένο θάλαμο, ο οποίος είναι κορεσμένος με ατμούς διαλύτη από την ποσότητα αυτού που βρίσκεται στη βάση του θαλάμου. Χρησιμοποιώντας δύο σύριγγες που έχουν προθερμανθεί σε θερμοκρασία ίση με αυτή του θαλάμου, εισάγεται μία σταγόνα διαλύτη στο ένα thermistor και μία σταγόνα διαλύματος στο άλλο. Το μικρότερο χημικό δυναμικό του διαλύτη προκαλεί στην σταγόνα του διαλύματος συμπύκνωση ατμών του διαλύτη από τον θάλαμο με στόχο την εξίσωση των χημικών δυναμικών στις δύο σταγόνες. Κατά την συμπύκνωση του διαλύτη στο thermistor του διαλύματος προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας σε αυτό έως ότου η τάση ατμών πλησιάσει αυτήν του καθαρού διαλύτη.

Η διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ των δύο thermistors αν και είναι πολύ μικρή (της τάξης των 10^{-5} K) σχετίζεται με την συγκέντρωση και κατ' επέκταση με το μοριακό βάρος.

Η ωσμωμετρία τάσης ατμών δεν είναι απόλυτη μέθοδος χαρακτηρισμού. Ο διαλύτης και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Η θερμοκρασία του θαλάμου πρέπει να είναι τέτοια, ώστε η τάση ατμών του διαλύτη να είναι μεγαλύτερη των 50 Torr, αλλά όχι τόσο μεγάλη ώστε να υπάρχουν προβλήματα διαρροής ατμών από το θάλαμο. Η καθαρότητα του διαλύτη είναι σημαντική παράμετρος καθώς η ύπαρξη πτητικών προσμίξεων επηρεάζει τις συνθήκες εξισορρόπησης. Για το λόγο αυτό απαιτείται η χρήση διαλυτών που είναι απεσταγμένοι και από τους οποίους έχει αφαιρεθεί η υγρασία. Για τη βαθμονόμηση των ωσμωμέτρων τάσης ατμών απαιτείται η χρήση ουσιών γνωστού μοριακού βάρους. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί μία ουσία για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση είναι:

- α) απόλυτα γνωστό μοριακό βάρος
- β) τάση ατμών μικρότερη του 0.1% αυτής του διαλύτη και
- γ) υψηλή καθαρότητα (>99.9%).

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν Osmomat 070 της εταιρείας Gonotec σε διαλύτη τολουόλιο και θερμοκρασία 50°C.

4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Για την κατανόηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι απαραίτητη η κατανόηση πρώτα των διαφόρων τύπων μεταπτώσεων (transitions) που προκύπτουν στην φυσική κατάσταση αυτών των υλικών. Οι μεταπτώσεις αυτές συντελούνται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η εξωτερική μηχανική τάση ή η κλίμακα χρόνου του πειράματος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κάθε μετάπτωσης. Σε αυτές περιλαμβάνονται: η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις και οι δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις. Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται πρωταρχικά από τις μεταπτώσεις αυτές και τις θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνουν χώρα.

Τα πολυμερή σε στερεή κατάσταση συμπεριφέρονται ως άμορφα και κρυσταλλικά σώματα⁶⁴. Η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature) T_g (τη θερμοκρασία δηλαδή κατά την οποία κάποιες ιδιότητες του πολυμερούς όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής κ.α. υφίστανται απότομες αλλαγές, ενώ κάποιες άλλες όπως ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία) και το σημείο τήξεως (melting point) T_m , που αφορούν το άμορφο και το κρυσταλλικό μέρος του πολυμερούς αντίστοιχα. Η T_g και η T_m

προσδιορίζονται συνήθως με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC).

Η DSC δίνει τις παραπάνω θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός δείγματος αναφοράς. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες αυξάνεται η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς, καθώς τα αντίστοιχα τμήματα των αλυσίδων κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Η μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση γίνεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και για αυτό η τιμή της T_g για το ίδιο πολυμερές μπορεί να εμφανίσει διαφορετική τιμή.

Υπάρχουν αρκετές παράμετροι που επηρεάζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες (πρόκειται για την ικανότητα της αλυσίδας να περιστρέφεται γύρω από τους δεσμούς που την συγκροτούν - chain stiffness) χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές T_g , ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες από υψηλότερες τιμές. Όταν οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από δεσμούς που μπορούν να περιστραφούν εύκολα, τότε οι αλυσίδες γίνονται εύκαμπτες. Στα ασύμμετρα πολυμερή, όπως στα πολυμερή βινυλικού τύπου $\text{CH}_2=\text{CHX}$, η πλευρική ομάδα $-\text{X}$ εισάγει αυξημένα ενεργειακά φράγματα, που παρεμποδίζουν την περιστροφή των δεσμών της κύριας αλυσίδας. Με τον τρόπο αυτό η ευκαμψία μειώνεται και η τιμή της T_g αυξάνεται. Μάλιστα όσο πιο μεγάλος-ογκώδης και άκαμπτος είναι ο υποκαταστάτης τόσο πιο μεγάλη είναι η τιμή της T_g .

Η T_g εξαρτάται και από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς. Είναι γνωστό ότι η υαλώδης μετάπτωση παρατηρείται όταν ενεργοποιούνται τμηματικές κινήσεις των αλυσίδων του πολυμερούς. Τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας που είναι πιο εύκολο να κινηθούν είναι τα ελεύθερα άκρα. Κατά συνέπεια η αύξηση του μοριακού βάρους μειώνει το ποσοστό των ακραίων ομάδων και παρατηρείται αύξηση της T_g . Από κάποιο μοριακό βάρος και πάνω η συνεισφορά των άκρων στην κινητικότητα των τμημάτων μίας πολυμερικής αλυσίδας γίνεται αμελητέα, με αποτέλεσμα πάνω από αυτό το κρίσιμο σημείο να μην μεταβάλλεται η T_g του πολυμερούς. Η σχέση που ισχύει είναι η εξής:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (4.5)$$

Όπου T_g^∞ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε άπειρο και K μία σταθερά που εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο στα άκρα της αλυσίδας.

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες παρουσιάζουν διαχωρισμό σε φάσεις σε αντίθεση με μίγματα ομοπολυμερών. Η εύρεση του αριθμού και της τιμής T_g δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση του μίγματος. Ισχυρός διαχωρισμός των φάσεων συνεπάγεται δύο T_g , στις αντίστοιχες τιμές T_g των δυο συστάδων ομοπολυμερών. Σε ορισμένες περιπτώσεις διφασικών

συστημάτων, η κρυστάλλωση των συστατικών έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός T_g , παρόλο που η μικροσκοπία διαχωρίζει τις μικροφάσεις των δύο συστατικών. Επίσης όταν η T_g των δύο συστατικών του συμπολυμερούς δεν διαφέρουν σημαντικά, η χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δεν τις ξεχωρίζει παρόλο που το σύστημα είναι διφασικό.

Στα συμπολυμερή όπου δύο συστάδες που το αποτελούν είναι συμβατές και σχηματίζουν μία φάση, προκύπτει μία τιμή T_g , η οποία καθορίζεται από την εξίσωση Gordon-Taylor:

$$T_g = T_{g1}w_1 + T_{g2}w_2 \quad (4.6)$$

Στη περίπτωση των τυχαίων συμπολυμερών η T_g δίνεται από την εξίσωση του Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (4.7)$$

Όπου T_{g1} και T_{g2} οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο ομοπολυμερών και w_1 και w_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στο συμπολυμερές.⁶⁵

Η διάταξη DSC που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής ήταν το DSC Q20 της εταιρίας TA Instruments.

4.5 Προετοιμασία Δειγμάτων Για Μορφολογικό Χαρακτηρισμό

4.5.1 Εισαγωγή

Τα δείγματα που πρόκειται να μελετηθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης⁶⁶ (TEM) προσαρμόζονται σε κατάλληλα υποστρώματα. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των υποστρωμάτων κατασκευάζονται από χαλκό αλλά και βηρύλλιο, χρυσό, δύστηκτα πολυμερή αλλά και αλουμίνιο βρίσκοντας διάφορες εφαρμογές, ανάλογα με την χημική τους αντοχή αλλά και από το είδος της ανάλυσης που πρόκειται να πραγματοποιηθεί.

4.5.2 Μικροτόμηση

Η μικροτόμηση αποτελεί μέθοδο που εφαρμόζεται από την ανακάλυψη των πρώτων οπτικών μικροσκοπιών. Τα μικροτομημένα τμήματα του υλικού προκύπτουν με την βοήθεια ατσάλινων ή γυάλινων μαχαιριών σε διαστάσεις πάχους 1-40 μm . Για την προετοιμασία πολύ μικρού πάχους δειγμάτων ακολουθείται η μέθοδος της υπερμικροτόμησης. Τα υπερμικροτομημένα υμένα κόβονται με υάλινο ή αδαμάντινο μαχαίρι σε διαστάσεις πάχους 30-100 nm.

4.6 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός ακολουθεί τη σύνθεση και το μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών, και δίνει πληροφορίες για την οργάνωση των αλυσίδων του πολυμερικού υλικού σε κατάσταση τήγματος. Κατά την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης η οπτική αντίθεση της εικόνας προέρχεται από την διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των συστάδων ενός εξεταζόμενου πολυμερούς. Στις περισσότερες των περιπτώσεων απαιτείται χρωματισμός με οξείδια βαρέων μετάλλων ή/και με άλλες χρωστικές ουσίες ώστε να διαφοροποιηθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και να λάβει χώρα η παρατήρηση εικόνας μέσω TEM μελέτης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι περισσότερες συστάδες σε κάποιο συμπολυμερές ή τριπολυμερές κ.λπ. είτε γραμμικό είτε μη γραμμικό αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνο, οπότε οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες ταυτίζονται και δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων στο TEM.

Στα δείγματα της παρούσης διδακτορικής διατριβής δεν χρειάστηκε η βαφή της μίας εκ των δύο συστάδων με κάποια ειδική ουσία διότι η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο συστάδων, πολυστυρενίου και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης), είναι επαρκής για την παρατήρηση δύο φάσεων κατά την μελέτη του τήγματος του εκάστοτε συμπολυμερούς (γραμμικού ή μη γραμμικού) με TEM. Το PS είναι πολυμερές που οι δομικές του μονάδες αποτελούνται από άτομα άνθρακα και υδρογόνο αλλά το PDMS περιέχει δύο μέθυλο ομάδες ως υποκαταστάτες αλλά στην δομική μονάδα περιέχεται και άτομο πυριτίου και οξυγόνου καταδεικνύοντας σημαντική διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με το PS.

4.6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).

Μέχρι σήμερα η καταλληλότερη μέθοδο χαρακτηρισμού για την πιστοποίηση μικροφασικού διαχωρισμού στα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) σε συνδυασμό με την σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Πρόκειται για τεχνική χαρακτηρισμού σε στερεά κατάσταση όπου μία δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο υπό εξέταση υλικό υπό κενό ώστε να προκύψουν εικόνες δειγμάτων σε μικροσκοπική κλίμακα. Η υψηλή ανάλυση των εικόνων από ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι εφικτή λόγω του μικρού κύματος της ηλεκτρονιακής δέσμης. Ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί επιταχυνόμενες τάσεις από 120 -200 kV. Το κύριο πλεονέκτημα ενός τέτοιου μικροσκοπίου έναντι ενός αντιστοίχου οπτικού είναι η αυξημένη αναλυτική ικανότητα που δύναται να φθάσει έως και τρεις τάξεις μεγέθους έναντι της δέσμης φωτός αφού η απεικόνιση των μικροδομών στηρίζεται σε σκέδαση τους από ακτινοβολίες μικρότερων μηκών κύματος. Συγκεκριμένα η ανάλυση που παρέχει η μικροσκοπία φωτός είναι κατά προσέγγιση 200 nm, ενώ

η ανάλυση ενός συμβατικού TEM αλλά υψηλής ευκρίνειας μπορεί να οδηγήσει σε λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm.

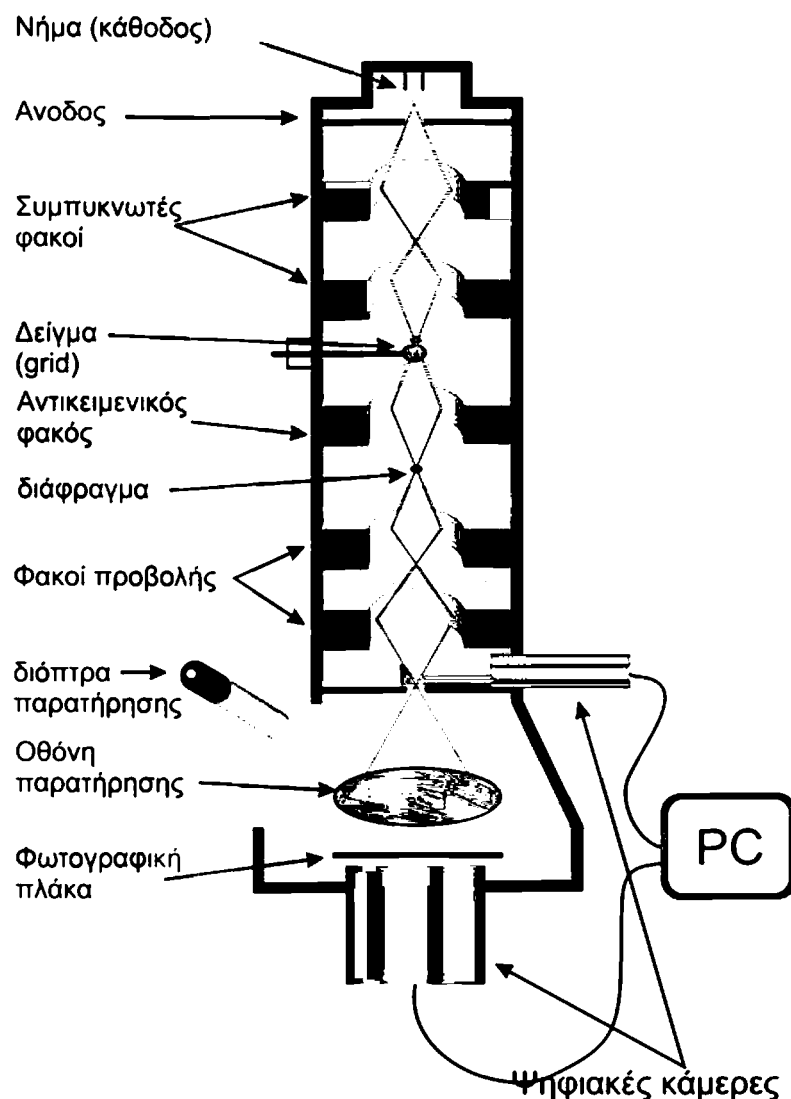
Το δείγμα υφίσταται την διέλευση μίας δέσμης ηλεκτρονίων και από την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος λαμβάνονται χρωματικές αντιθέσεις που αντιπροσωπεύουν τα διαφορετικά τμήματα του υλικού από δομικής πλευράς. Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το στερεό δείγμα μπορούν να συμβούν τα εξής:

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

Προκειμένου να ληφθεί ευκρινής αντίθεση (contrast) μεταξύ των συστάδων δεν θα πρέπει να συνεισφέρουν και οι τρεις παραπάνω τύποι ηλεκτρονίων στην σχηματιζόμενη εικόνα. Για να προκύψει αντίθεση θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται (β και γ) από αυτά που δεν σκεδάζονται (α).

Το σύστημα φωτισμού και το σύστημα παραγωγής εικόνας είναι τα κυριότερα τμήματα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από νήμα βολφραμίου ή εξαβορίουχου λανθανίου (το LaB₆ παρέχει ισχυρότερη φωτεινότητα από το νήμα βολφραμίου) ενώ για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων επιβάλλονται τάσεις που κυμαίνονται στα σύγχρονης τεχνολογίας TEM από 120-200kV (μπορεί και υψηλότερες) επιτρέποντας έτσι τη δυνατότητα εξέτασης υμενίων με μεγαλύτερο πάχος. Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τάση επιτάχυνσης, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια αποκτούν τα ηλεκτρόνια και συνεπώς τόσο υψηλότερη είναι η διεισδυτική τους ικανότητα. Κατά την παραγωγή της εικόνας συντελείται η απομάκρυνση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με χρήση διαφράγματος του αντικειμενικού φακού που επιτρέπει να περάσουν μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται σε γωνία μικρότερη των 0,5°. Τέλος οι συγκεντρωτικοί φακοί κατευθύνουν την δέσμη πάνω στο δείγμα, ενώ τα διαφράγματα ρυθμίζουν την ένταση της. Μία τομή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης όπου παρατηρούνται τα συστήματα φωτισμού και παραγωγής εικόνων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.4.

Η απεικόνιση του ειδώλου επιτυγχάνεται με δύο μεθόδους :η μέθοδος του φωτεινού πεδίου (bright field imaging BF) και η μέθοδος του σκοτεινού πεδίου (dark field imaging DF). Κατά τη μέθοδο του φωτεινού πεδίου τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται υπό μεγάλες γωνίες δεν συνεισφέρουν στην παραγωγή εικόνας αντίθετα συνεισφέρουν αυτά που διέρχονται από το δείγμα. Έτσι οι περιοχές που δεν προκαλούν σκέδαση των ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές ενώ εκείνες που σκεδάζουν εμφανίζονται σκοτεινόχρωμες.



Σχήμα 4.4: Σχηματική αναπαράσταση (τομή) ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης όπου φαίνεται το σύστημα φωτισμού και παραγωγής εικόνας.

Η μικροσκοπία φωτεινού πεδίου παρέχει πληροφορίες για τα εσωτερικά τμήματα του δείγματος. Αν τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν στην παραγωγή της εικόνας δίνουν στοιχεία για την αντίθεση των φάσεων. Η παραπάνω δυνατότητα είναι πολύ σημαντική σε υψηλής ανάλυσης εικόνες και όταν το δείγμα από μόνο του δεν μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητική αντίθεση. Στη μέθοδο σκοτεινού πεδίου (DF) συνηθίζεται να λαμβάνεται εικόνες υψηλότερης αντίθεσης σε σχέση με την προηγούμενη μέθοδο αλλά πολύ πιο αδύνατες ως προς την ένταση. Με αυτήν την μέθοδο συλλέγεται ένα μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (ανελαστική σκέδαση). Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και αυτά που σκεδάζονται παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες οι δύο μέθοδοι αυτές είναι συμπληρωματικές. Οι εικόνες που προκύπτουν με την μέθοδο σκοτεινού πεδίου που απεικονίζουν άμορφα πολυμερή είναι

πρακτικώς χαμηλής εντάσεως και σπάνια προκύπτουν από τυπικά μικροσκόπια TEM. Αυτό γιατί τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται σε διάφορες κατευθύνσεις ενώ ο αντικειμενικός φακός μπορεί να συλλέξει μόνο ένα μέρος από αυτά.

Γενικά, τα πολυμερή καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλό ατομικό αριθμό σκεδάζουν τα ηλεκτρόνια σθεναρά, αποδίδοντας χαμηλής αντίθεσης εικόνες όσον αφορά τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης. Επιπλέον, η χημική τους δομή τα καθιστά ευαίσθητα στην ακτινοβολία της δέσμης προκαλώντας τοπικές φθορές ή και αποικοδόμηση, απώλεια μάζας ή μικροσκοπικές αλλαγές. Όπως προαναφέρθηκε η ενίσχυση της αντίθεσης της εικόνας για δείγματα που αποτελούνται από συστατικά της ίδιας ηλεκτρονιακής πυκνότητας πραγματοποιείται με χρήση κατάλληλων μέσων βαφής αλλά κάτι τέτοιο δεν εφαρμόστηκε στα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής κατά την εξέτασή τους σε τήγμα με TEM.

ΜΕΡΟΣ Β

Πειραματικό μέρος – Αποτελέσματα:

Κεφάλαια 5 - 7

Κεφάλαιο 5

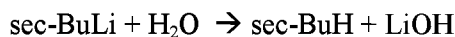
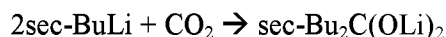
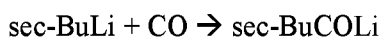
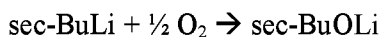
Πειραματικό Μέρος

5.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός με την Τεχνική Υψηλού Κενού

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί μία μέθοδο σύνθεσης ιδιαίτερα ευαίσθητη σε ακαθαρσίες, επομένως όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στις συνθετικές πορείες που περιγράφονται στη συγκεκριμένη διατριβή ήταν υψηλής καθαρότητας (κατά προσέγγιση >98.5% όπως λαμβάνονται από το εμπόριο). Επιπλέον, το σύνολο των αντιδραστηρίων έχει υποστεί διεργασίες περαιτέρω καθαρισμού, ανάλογες με την φύση και την προοριζόμενη χρήση του αντιδραστηρίου, οι οποίες και παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω. Όποια αντιδραστήρια δεν αναφέρονται στους καθαρισμούς χρησιμοποιήθηκαν απευθείας όπως παραλήφθηκαν από το εμπόριο.

5.2 Τεχνική Υψηλού Κενού

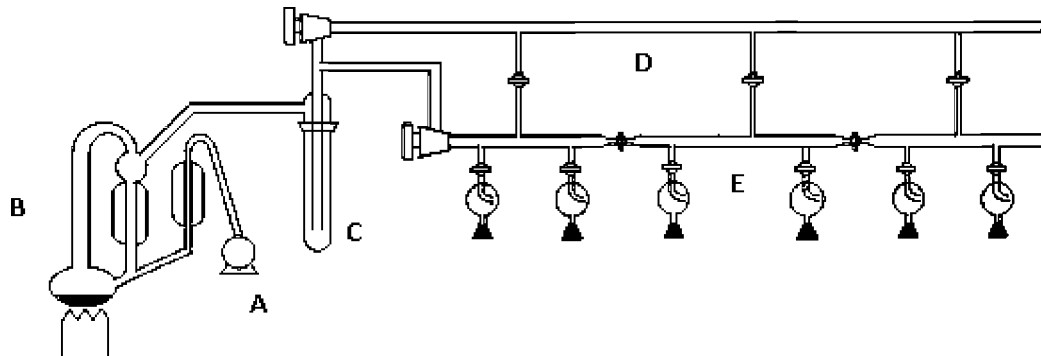
Για την σύνθεση των πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιείται η τεχνική υψηλού κενού. Το υψηλό κενό είναι απαραίτητο για τον καθαρισμό των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, ώστε όλες οι ακαθαρσίες (π.χ. υγρασία, οξυγόνο κ.α.) που είναι ικανές να απενεργοποιήσουν τον απαραίτητο και τα ανιοντικά κέντρα του σταδίου έναρξης και της διάδοσης να απομακρυνθούν από το μίγμα του πολυμερισμού και να διατηρηθεί ο ζωντανός χαρακτήρας του πολυμερισμού. Στις παρακάτω αντιδράσεις (Σχήμα 5.1) απεικονίζεται με ποιόν τρόπο μπορούν η υγρασία (H₂O) και ο αέρας (O₂, CO και CO₂) να απενεργοποιήσουν τον απαραίτητο :



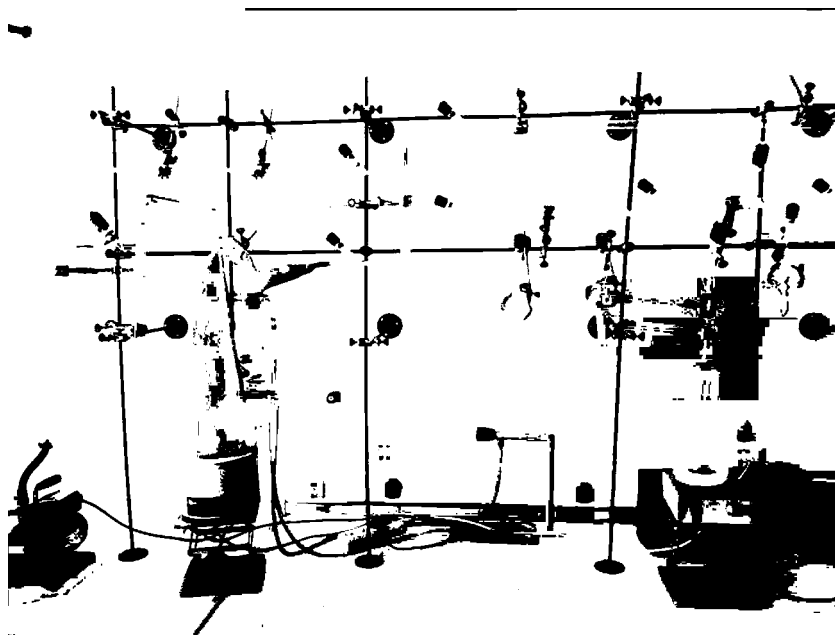
Σχήμα 5.1 : Αντιδράσεις απενεργοποίησης του απαραίτητου με την υγρασία, το O₂, CO και CO₂ που φυσικά επηρεάζουν την πορεία του πολυμερισμού εάν υπάρχουν στο διάλυμα της αντίδρασης πολυμερισμού.

Τα κύρια μέρη μίας γραμμής υψηλού κενού είναι η αντλία ελαίου, η αντλία διαχύσεως υδραργύρου, ο θερμομανδύας, η παγίδα υγρού αζώτου, καθώς και το άνω και κάτω μέρος που αποτελείται από γυάλινους σωλήνες και στρόφιγγες. Η σχηματική αναπαράσταση μίας γραμμής υψηλού κενού φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 5.2). Η αντλία ελαίου προκαλεί αρχικό κενό της τάξης των 10⁻¹ mmHg το οποίο είναι απαραίτητο για την απόσταξη του υδραργύρου, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε χαμηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα, στον οποίο ρέει νερό βρύσης, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας διαχύσεως όπου και επαναποστάζει. Στο Σχήμα 5.3 δίνεται η εικόνα της

γραμμής υψηλού κενού που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων και την ολοκλήρωση των διεργασιών ώστε να είναι επιτυχείς οι συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν.



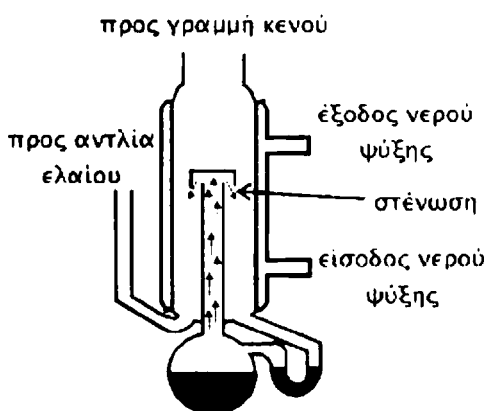
Σχήμα 5.2: Γραμμή υψηλού κενού. Τα κύρια μέρη της είναι: (A) αντλία ελαίου, (B) η αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου (D) τα πάνω και (E) τα κάτω γυάλινα τμήματα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού. Όλα τα γυάλινα τμήματα είναι Pyrex προκειμένου να είναι δυνατή η συνδεσμολογία τους με φλόγα προπανίου/οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (650~900°C).



Σχήμα 5.3: Εικόνα της γραμμής κενού που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για την διεξαγωγή όλων των καθαρισμών διαλυτών, μονομερών, αντιδραστηρίων σύζευξης, μέσων τερματισμού, αραιώσεων και για την εκτέλεση των αντιδράσεων πολυμερισμού, συζεύξεων και για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων πτητικών συστατικών.

Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει τελικά υψηλό κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg. Η παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για να συμπυκνώνονται τα πτητικά συστατικά του συστήματος

ώστε να προστατευθούν οι αντλίες διαχύσεως (Σχήμα 5.4) και ελαίου από την ανάμιξη του Hg και του ελαίου με ανεπιθύμητα συστατικά οδηγώντας στην μη σωστή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού. Με τις κατάλληλες γυάλινες στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των κατάλληλα διαμορφωμένων συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού και γίνονται οι απαιτούμενες για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων και την σύνθεση των πολυμερών διεργασίες όπως η απαέρωση των συσκευών και η απόσταξη διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή).⁸



Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδράργυρου.

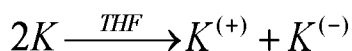
5.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων

5.3.1 Καθαρισμός Βενζολίου (Benzene)

Σε φιάλη με κατάλληλο εσμύρισμα εισάγεται ποσότητα βενζολίου υψηλής καθαρότητας, απαλλαγμένο από θειοφαίνιο, παρουσία λεπτότατα διαμερισμένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2), και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 12 ώρες για την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας. Στη συνέχεια η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει ποσότητα πολυστυρολιθίου $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ [η οποία προκύπτει από την αντίδραση του κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) και στυρενίου (St)] και αποθηκεύεται στη γραμμή κενού, ώστε να χρησιμοποιηθεί κυρίως ως διαλύτης εφόσον απαερωθεί. Το ανιόν του πολυστυρολιθίου έχει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα, η διατήρηση του οποίου μετά την προσθήκη του βενζολίου αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη καθώς υποδηλώνει την έλλειψη προσμίξεων που μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα των μακροανιόντων ($\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$) και να τα απενεργοποιήσουν. Το βενζόλιο θεωρείται υψηλής καθαρότητας για όσο χρονικό διάστημα παραμένει έντονα χρωματισμένο.

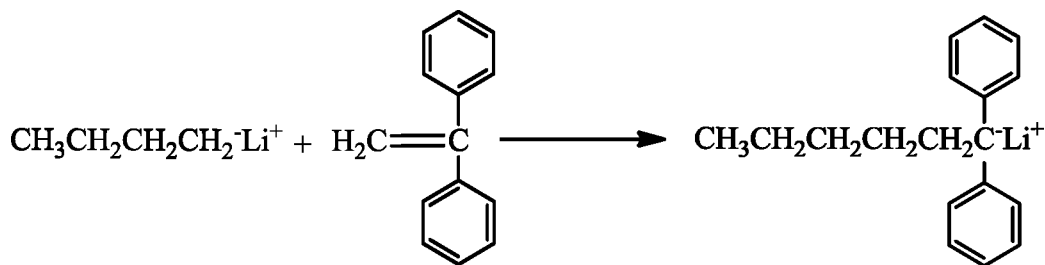
5.3.2 Καθαρισμός Τετραϋδροφουρανίου (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο αφήνεται υπό επαναροή παρουσία διαμερισμένου μεταλλικού νατρίου για τέσσερις ώρες και στη συνέχεια μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου. Η φιάλη μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 12 ώρες. Στη συνέχεια, απαερώνεται εκ νέου για τουλάχιστον τρεις ακόμα φορές και αποστάζεται σε ειδικά διαμορφωμένη φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1 και αφήνεται υπό ισχυρή ανάδευση. Με την έναρξη της ανάδευσης το κράμα διαμερίζεται και ύστερα από λίγη ώρα παρουσιάζεται κυανό χρώμα στο διάλυμα που αποτελεί ένδειξη της υψηλής καθαρότητας του THF. Όπως είναι γνωστό το K επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό κυανό χρώμα. Προτάθηκε ότι το χρώμα αυτό προέρχεται από σύμπλοκα του διαλύτη με τα αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, αφού πιστεύεται ότι γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια), σύμφωνα με την αντίδραση που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5:



Σχήμα 5.5: Αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του διαλύτη.

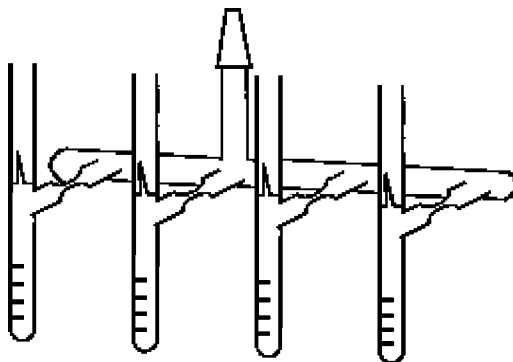
Ένα περαιτέρω στάδιο καθαρισμού του THF είναι η απόσταξή του σε κύλινδρο που περιέχει διφαινυλοεξυλολίθιο (DPHLi). Ο χρωματισμός του διαλύματος οφείλεται στην αντίδραση του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE) με n-BuLi όποτε και προκύπτει το 1,1-διφαινυλοεξυλολίθιο (DPHLi) το οποίο έχει χαρακτηριστικό έντονο κόκκινο χρώμα (Σχήμα 5.6). Το συγκεκριμένο αντιδραστήριο (DPHLi) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε ακαθαρσίες και προσμίξεις, οπότε η εμφάνιση και διατήρηση του κόκκινου χρώματος στο διάλυμά του με το THF υποδηλώνει υψηλή καθαρότητα του συγκεκριμένου διαλύτη.



Σχήμα 5.6: Αντίδραση κανονικού βουτυλλοιθίου (n-BuLi) με το 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο (DPE) προς σχηματισμό του 1,1-διφαινυλοεξυλολιθίου (DPHLi).

5.3.3 Καθαρισμός Στυρενίου (St)

Επαρκής ποσότητα στυρενίου τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με κατάλληλη υποδοχή για σύνδεση στη γραμμή υψηλού κενού, παρουσία λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση 12 ώρες τουλάχιστον σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην συνέχεια απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου $[(n\text{-Bu})_2\text{Mg}]$ σε επτάνιο, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για τρεις ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου, το οποίο και στη συνέχεια αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 5.7) και διατηρείται στους -20°C . Για τον καθαρισμό του στυρενίου δεν χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στα διένια και το αιθυλενοξείδιο, γιατί αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα προκαλώντας εξώθερμη αντίδραση.

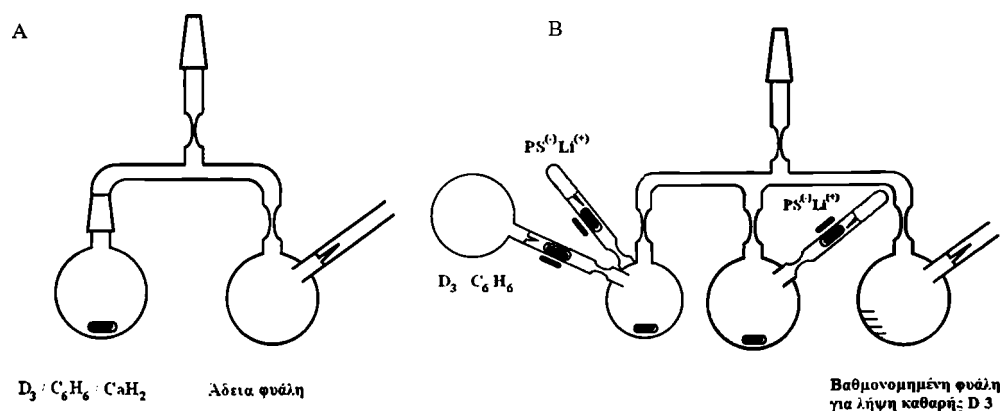


Σχήμα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση βαθμονομημένης αμπουλοσυσκευής για τον καθαρισμό στυρενίου.

5.3.4 Καθαρισμός Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D_3)

Ποσότητα εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης ή D_3 τοποθετείται σε φιάλη αφού έχει προηγουμένως ζυγιστεί προσεκτικά και προστίθεται λεπτότατα διαμερισμένο CaH_2 . Το επόμενο βήμα απαιτεί την προσαρμογή της φιάλης σε ειδική συσκευή απόσταξης (short path distillation) διαφορετική από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση του στυρενίου. Ο βασικός ρόλος της εν λόγω συσκευής είναι να πραγματοποιηθεί η διεργασία που είναι επιθυμητή χωρίς να λερωθούν βασικά τμήματα της γραμμής υψηλού κενού (αφού η D_3 δεν αποστάζει αλλά είναι στερεό και καθαρίζεται μέσω εξάχνωσης). Επιπλέον στην συσκευή short path προσαρμόζεται και δεύτερη κενή φιάλη ώστε να επιτραπεί η συλλογή του διαλύματος της D_3 . Η συσκευή τοποθετείται στην γραμμή κενού όπου απαερώνεται, αποστάζεται ποσότητα βενζολίου στη φιάλη με την D_3 και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες. Η ποσότητα βενζολίου που αποστάζεται είναι περίπου ίση με την ποσότητα της D_3 αφού το βενζόλιο αποτελεί πολύ καλό

διαλύτη για το συγκεκριμένο μονομερές και προκύπτει διάλυμα αναλογίας 1:1 κατά βάρος για τον διαλύτη και την D_3 αντίστοιχα. Μετά το πέρας των 12 ωρών γίνεται εκ νέου απαρέωση του διαλύματος και στην συνέχεια αποστάζεται και εξαχνώνεται το βενζόλιο και η D_3 αντίστοιχα στην άδεια φιάλη με τη χρήση βραστού νερού ή/και αναγωγικής φλόγας με ιδιαίτερη προσοχή. Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί πως πρώτα αποστάζει όλο το βενζόλιο υπό ήπιες σχετικά συνθήκες και λίγη D_3 διαλυμένη σε αυτό ενώ η υπόλοιπη ποσότητα του μονομερούς εξαχνώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες με την προϋπόθεση ότι η νέα φιάλη ψύχεται εξωτερικά με υγρό άζωτο. Στη συνέχεια η φιάλη απομακρύνεται από τη συσκευή και προσαρμόζεται σε μία νέα συσκευή (Σχήμα 5.8) επίσης του τύπου short path distillation η οποία φέρει μία κενή βαθμονομημένη φιάλη για την τελική συλλογή και δύο αμπούλες που περιέχουν πολυστυρολίθιο και αυτό διότι τα δραστικά κέντρα $PS^{(-)}Li^{(+)}$ αποτελούν μέσον καθαρισμού του μονομερούς. Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και στη συνέχεια θραύονται οι γυάλινοι υμένες της φιάλης του διαλύματος της D_3 και της αμπούλας $PS^{(-)}Li^{(+)}$. Το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για περίπου τρεις ώρες. Η διατήρηση του πορτοκαλί-κίτρινου χρώματος στο διάλυμα αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του μονομερούς. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με απόσταξη και εξαχνωση του διαλύματος στην επόμενη φιάλη με την προσθήκη και της δεύτερης ποσότητας του πολυστυρολίθιου. Τέλος, το μίγμα μεταφέρεται στην τελική βαθμονομημένη φιάλη η οποία απομακρύνεται και διαχωρίζεται σε μία αμπουλοσυσκευή που περιέχει βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάσσεται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ για μελλοντική χρήση.



Σχήμα 5.8: Συσκευές απόσταξης του τύπου short path distillation για τον καθαρισμό της D_3 μέσω Α) CaH_2 και Β) $PS^{(-)}Li^{(+)}$.

5.3.5 Παρασκευή Διαλύματος Απαρχητή Δευτεροταγούς Βουτυλολίθιου Γνωστής Συγκέντρωσης (sec-Butyllithium)

Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε για τις συνθέσεις όλων των συμπολυμερών της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν αραιωμένο σε επιθυμητή συγκέντρωση δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi). Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο που χρησιμοποιήθηκε λαμβάνεται απευθείας από το εμπόριο (δεν συντίθεται) εμφανίζει 98% καθαρότητα και συγκέντρωση σε κυκλοεξάνιο 1.4M υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό δεν έχει υποστεί περαιτέρω καθαρισμό. Αραιώθηκε με προσθήκη ποσότητας διαλύτη εξάνιου ώστε να ληφθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Η γυάλινη συσκευή αραιώσης του απαρχητή αποτελείται από μία μεγάλη αμπούλα όπου γίνεται απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας διαλύτη προς αραιώση ανάλογα με την απαιτούμενη συγκέντρωση. Πάνω στην συσκευή είναι προσαρμοσμένες βαθμονομημένες αμπούλες με την βοήθεια των οποίων συλλέγεται κάθε φορά επιθυμητός όγκος απαρχητή σε ml (οπότε με βάση την γνωστή συγκέντρωση σε mmol/ml γίνεται η αναγωγή σε mmol απαρχητή που απαιτείται για να προκύψει το θεωρητικά αναμενόμενο μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό με βάση την γνωστή μάζα του εκάστοτε μονομερούς) για την διεξαγωγή των πολυμερισμών. Η όλη διαδικασία παρασκευής του αραιωμένου απαρχητή λαμβάνει χώρα με την μέθοδο που αναφέρεται παρακάτω.

Μέσω ελαστικού πώματος εισάγεται η επιθυμητή ποσότητα διαλύματος sec-BuLi σε εξάνιο 1.4 M, και το ελαστικό πώμα απομακρύνεται μέσω σύντηξης από κατάλληλα διαμορφωμένη στένωση, αφού ξεπλυθεί ο γυάλινος σωλήνας με τον διαλύτη εξάνιο. Αφού απομακρυνθεί το κυκλοεξάνιο (ως πτητικός διάλυτης αποστάζεται στην παγίδα της γραμμής η οποία ψύχεται με υγρό άζωτο), αποστάζεται μέσω της γραμμής η απαιτούμενη ποσότητα καθαρού εξάνιου και μετά την απαέρωση η συσκευή απομακρύνεται με σύντηξη της κατάλληλης στένωσης από την γραμμή υψηλού κενού. Η τιτλοδότηση του απαρχητή επιτυγχάνεται συνήθως με την σύνθεση ομοπολυμερούς πολυστυρενίου χρησιμοποιώντας γνωστή ποσότητα στυρενίου. Επειδή ο ανιοντικός πολυμερισμός έχει απόδοση ~100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με εκείνη του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, $\bar{M}_n$, του παραγόμενου πολυστυρενίου μέσω της μεθόδου της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και γνωρίζοντας τη ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό, υπολογίζονται τα moles του απαρχητή με βάση την σχέση που φαίνεται στο Σχήμα 5.9:

$$\bar{M}_n = \frac{\mathcal{G}_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{sec-BuLi}}}$$

Σχήμα 5.9: Σχέση προσδιορισμού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, $\bar{M}_n$, για σχεδόν όλα τα πολυμερή που συντίθεται με ανιοντικό πολυμερισμό.

Τέλος, υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος του αραιωμένου απαρχητή (sec-BuLi) με μεγαλύτερη ακρίβεια αφού η ποσότητά του σε ml που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό είναι γνωστή. Πρέπει να επισημανθεί ότι η συσκευή απαρχητή φυλάσσεται σε θερμοκρασία -20°C διότι το δευτεροταγές βουτυλλίθιο σε θερμοκρασία δωματίου είναι ασταθές.

5.3.6 Καθαρισμός Μεθανόλης (Methanol)

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού. Η μεθανόλη τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 12 ώρες στη γραμμή υψηλού κενού. Στην συνέχεια απαερώνεται δύο ή/και τρεις φορές και αποστάζεται σε γυάλινες αμπούλες (Σχήμα 5.10) οι οποίες απομακρύνονται από την συσκευή μέσω σύντηξης και φυλάσσονται μέχρι να χρησιμοποιηθούν. Η απαέρωση γίνεται για να αποφευχθεί κατά την διάρκεια του σταδίου του τερματισμού η αντίδραση του μακροανιόντος με CO_2 και O_2 που διπλασιάζουν το μοριακό βάρος του μακροανιόντος λόγω της αντίδρασης διμερισμού των ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων.



Σχήμα 5.10: Διαδικασία απόσταξης μεθανόλης σε ειδική αμπουλοσυσκευή.

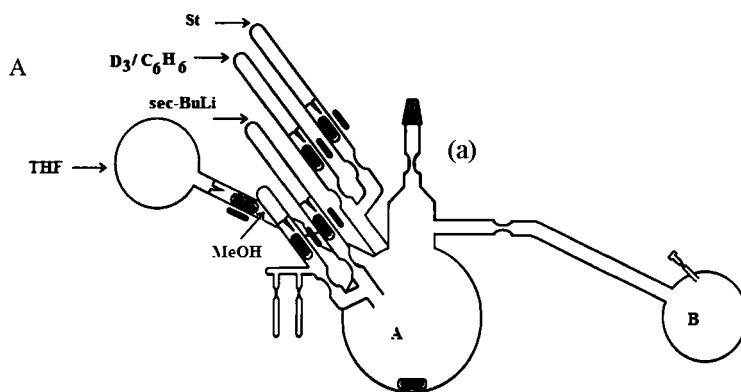
5.3.7 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων Σύζευξης (Χλωροσιλανίων)

Ως αντιδραστήρια σύζευξης χρησιμοποιήθηκαν το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (CH_3SiCl_3) για τα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου AB_2 , BA_2 και το τετραχλωροσιλάνιο (SiCl_4) για την παρασκευή των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου AB_3 , BA_3 αντίστοιχα. Και για τα δύο χλωροσιλάνια χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος τρόπος καθαρισμού. Συγκεκριμένη ποσότητα του σιλανίου μεταφέρεται υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Ar) σε σφαιρική φιάλη που προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και απαερώνεται. Στη συνέχεια απαερώνεται εκ νέου

και προσαρμόζεται στη γραμμή μία αμπουλοσυσκευή η οποία ξεπλένεται με μικρή ποσότητα χλωροσιλανίου (~1ml) προκειμένου να αντιδράσει με τυχόν ακαθαρσίες της συσκευής και στη συνέχεια αυτή η ποσότητα λαμβάνεται σε δειγματολήπτη και απομακρύνεται. Τέλος, αποστάζεται η κατάλληλη ποσότητα χλωροσιλανίου και η αμπουλοσυσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή και φυλάσσεται στους -20°C για περαιτέρω χρήση.

5.4 Σύνθεση Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PDMS}$ ^{12,68,69}

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών αποτελούμενων από συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Για την σύνθεση του πολυμερούς είναι αναγκαία η κατασκευή, με την τεχνική της επιστημονικής υαλουργίας (scientific glassblowing), της συσκευής που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11: Συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PDMS}$.

Στην συσκευή προσαρμόζονται οι γυάλινες αμπούλες όπου περιέχονται οι επιθυμητές ποσότητες των αντιδραστηρίων που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν και είναι :

1. Στυρένιο (St) ως πρώτο μονομερές
2. Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D_3) ως δεύτερο μονομερές
3. Απαρχητής δευτεροταγής βουτυλολίθιο (sec-BuLi) σε συγκεκριμένη ποσότητα και συγκέντρωση ανάλογα με τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά των κλάδων του τελικού συμπολυμερούς
4. Βενζόλιο (C_6H_6) ώστε να λάβει χώρα ο πολυμερισμός του στυρενίου και η αντίδραση έναρξης/διάνοιξης της D_3

5. Τετραϋδροφουράνιο (THF) σε ποσότητα ώστε τελικά κατά τον πολυμερισμό της D_3 η αναλογία C_6H_6/THF να είναι κατά προσέγγιση 1:1
6. Μεθανόλη (MeOH), ποσότητα < 2 ml

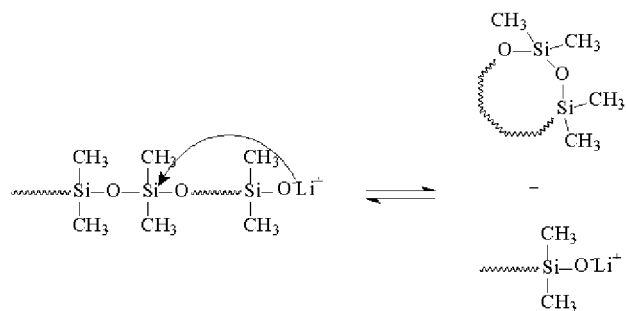
Η παραπάνω συσκευή (Σχήμα 5.11) αποτελείται από δύο βασικά τμήματα: το κύριο αντιδραστήρα (τμήμα A) και το τμήμα καθαρισμού (purge section, τμήμα B). Στην αρχή η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού και ελέγχεται για την ύπαρξη οπών με την βοήθεια του σπινθηριστή Tesla. Εφόσον διαπιστωθεί η απουσία οπών, η συσκευή θερμαίνεται εξωτερικά με την βοήθεια φλόγας (flame drying) προκειμένου να απομακρυνθούν η υγρασία και πτητικές ουσίες που πιθανόν να υπάρχουν εσωτερικά στα τοιχώματα της συσκευής. Στη συνέχεια αφήνεται να απαερωθεί και όταν επιτευχθεί ικανοποιητικό κενό (γεγονός που διαπιστώνεται από τον μικρό θόρυβο που παράγει ο σπινθηριστής Tesla) η συσκευή απομονώνεται από την υπόλοιπη συσκευή (μέσω στρόφιγγας) και εισάγεται, μέσω ενός ελαστικού πώματος του τμήματος καθαρισμού της συσκευής, ποσότητα κανονικού βουτυλλιθίου (n-BuLi) διαλυμένο σε εξάνιο συγκέντρωσης 1.4M ή 1.6M (το κανονικό βουτυλλίθιο χρησιμοποιείται όπως παραλαμβάνεται από το εμπόριο). Το γυάλινο κομμάτι που φέρει το ελαστικό πώμα ξεπλένεται με το εξάνιο και απομακρύνεται με σύντηξη μέσω φλόγας στην στένωση (seal-off) που διαθέτει. Αμέσως μετά ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής και απομακρύνεται με απόσταξη το εξάνιο που αποτελεί τον διαλύτη του κανονικού βουτυλλιθίου. Αφού ολοκληρωθεί η απομάκρυνση του εξανίου και επιβεβαιωθεί η επίτευξη ικανοποιητικού έως υψηλού κενού στη συσκευή, απομονώνεται από τη γραμμή και ξεκινά η απόσταξη κατάλληλης ποσότητας βενζολίου υψηλής καθαρότητας από διπλανή βαθμονομημένη φιάλη. Η απόσταξη γίνεται με την βοήθεια λουτρού υγρού αζώτου με τη χρήση κατάλληλου δοχείου στο τμήμα καθαρισμού (purge section). Αφού πραγματοποιηθεί απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας βενζολίου στην συσκευή και εφόσον ο διαλύτης παραμείνει παγωμένος για αρκετή ώρα ακολουθεί απαέρωση και κατόπιν απομάκρυνση από την γραμμή ολόκληρης της συσκευής με σύντηξη στο επιθυμητό σημείο. Στην συνέχεια, υγροποιείται το παγωμένο διάλυμα στο τμήμα καθαρισμού με την βοήθεια υδατόλουτρου και ξεπλένεται ολόκληρη η συσκευή με το αραιό διάλυμα του n-BuLi σε βενζόλιο για τουλάχιστον τρεις φορές. Επειδή το n-BuLi είναι ιδιαίτερα δραστικό αντιδρά με οποιαδήποτε ακαθαρσία υπάρχει στα τοιχώματα της συσκευής και είναι ικανή να επηρεάσει την συνθετική διαδικασία, απενεργοποιώντας σημαντικό μέρος της ποσότητας του απαραίτητης αντίδρασης πολυμερισμού (sec-BuLi). Η περίσσεια του αντιδραστήριου καθαρισμού καθώς και τα προϊόντα αντίδρασης του με τις προσμίξεις πρέπει να απομακρυνθούν ποσοτικά από τα τοιχώματα της συσκευής. Για το λόγο αυτό μετά από κάθε «ξέπλυμα» μεταφέρεται όλο το διάλυμα του κανονικού βουτυλλιθίου και του βενζολίου στο τμήμα καθαρισμού και η φιάλη του τμήματος καθαρισμού τοποθετείται

εντός υδατόλουτρου θερμοκρασίας 35-40°C. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται επαναρροή του διαλύτη στα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής, οπότε τα τοιχώματα της συσκευής ξεπλένονται από τα ίχνη του κανονικού βουτυλολιθίου και τα προϊόντα της αντίδρασης του με τις προσμίξεις που μπορεί να έχουν παραμείνει στα τοιχώματα. Τέλος, γίνεται απόσταξη του διαλύτη από την φιάλη του τμήματος καθαρισμού στην φιάλη του αντιδραστήρα πολυμερισμού και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται μέσω σύντηξης. Στην συνέχεια θραύεται ο γυάλινος υμένας (break-seal) της αμπούλας που περιέχει την κατάλληλη ποσότητα στυρενίου (St) ενώ ακολουθεί αυθόρμητη αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που πιστοποιεί την εξώθερμη αντίδραση ανάμιξης μεταξύ του μονομερούς και του καθαρού διαλύτη. Ακολουθεί η θραύση της αμπούλας του απαρχητή και ανάμιξής του με το υπόλοιπο διάλυμα και στο στάδιο αυτό παρατηρείται χρωματισμός του διαλύματος σε πορτοκαλί-κόκκινο (ανάλογα με το μοριακό βάρος και την συγκέντρωση του διαλύματος), γεγονός που υποδεικνύει την έναρξη του πολυμερισμού του στυρενίου. Ο πολυμερισμός του στυρενίου αφήνεται να ολοκληρωθεί για τουλάχιστον 18 ώρες.

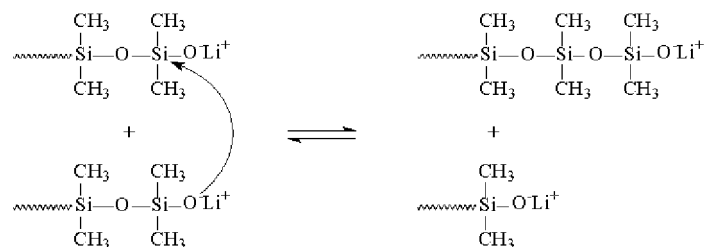
Στη συνέχεια και ενώ τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυστυρενίου έχουν ταυτοποιηθεί μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (τα οποία τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά λαμβάνονται ως σωστά, αφού το πολυστυρένιο που συντίθεται είναι της ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τα πρότυπα PS που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου SEC) θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που περιέχει το δεύτερο μονομερές εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνη (D_3).

Μετά την θραύση της αμπούλας που περιέχει το μονομερές D_3 το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για τουλάχιστον 18 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο στάδιο της προσθήκης της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης, πραγματοποιείται η διάνοιξη του δακτυλίου και 1-3 δομικές μονάδες αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του μακροαπαρχητή $PS^{(-)}Li^{(+)}$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνεται από τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος που λαμβάνει χώρα μέσα σε λίγες ώρες. Μετά το πέρας των 18 ωρών θραύεται η αμπούλα που περιέχει την απαραίτητη ποσότητα THF με σκοπό την παρασκευή διαλύματος κατά προσέγγιση $C_6H_6/THF:1/1$. Με την προσθήκη του THF ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 4 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται σε σταθερό θερμοκρασιακό χώρο, στους -20 °C για χρονικό διάστημα 7 - 10 ημερών (ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος) οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Με την μείωση της θερμοκρασίας αποφεύγονται παράπλευρες ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις αποικοδόμησης της πολυ(διμεθυλοσιλοζάνης) που απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 5.12.

Ενδομοριακές Αντιδράσεις (Back-biting)

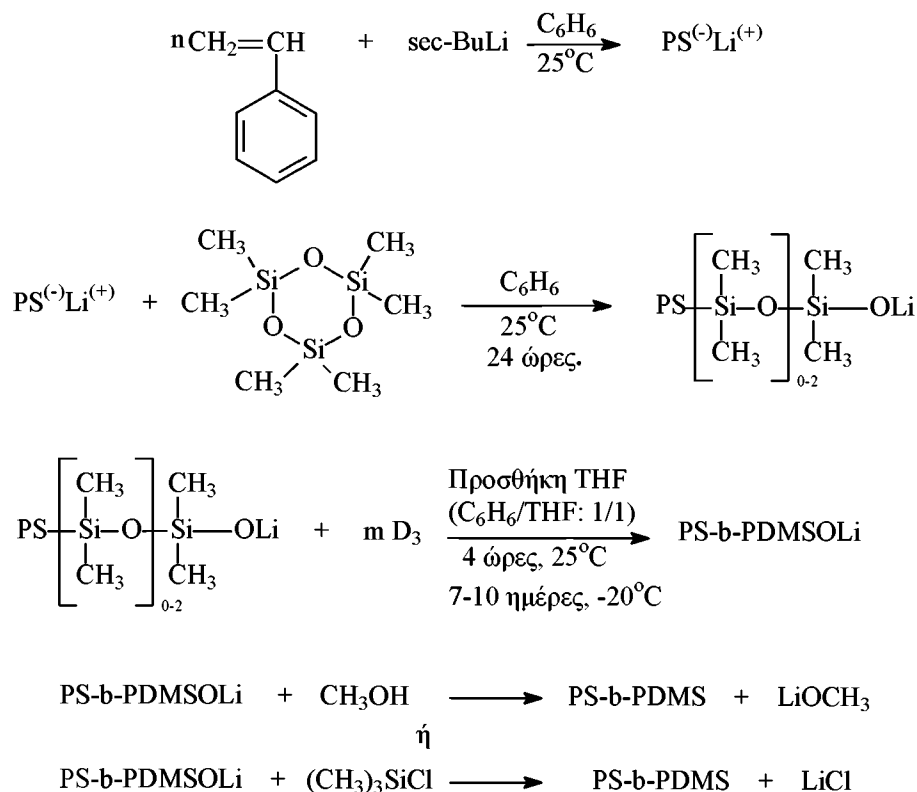


Διαμοριακές Αντιδράσεις (Redistribution)



Σχήμα 5.12: Απεικόνιση των παράπλευρων αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό της D_3 . Πρόκειται για ενδομοριακές (back-biting) και διαμοριακές (redistribution) αντιδράσεις που όπως είναι φανερό οδηγούν σε μικρότερα μοριακά βάρη και/ή μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών.^{70,71}

Μετά το πέρας των 7-10 ημερών πραγματοποιείται δειγματοληψία και μοριακός χαρακτηρισμός του δείγματος μέσω SEC, MO ή/και VPO (ανάλογα εάν το μέσο μοριακό βάρος του πρώτου κλάδου PS ή όλου του συμπολυμερούς είναι μικρότερο από 15.000 g/mol) και ^1H -NMR. Οι αντιδράσεις σύνθεσης του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς απεικονίζονται στο Σχήμα 5.13.



Σχήμα 5.13: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση του διδυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PDMS, με χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας D₃.

5.5 Χρήση Χλωροσιλανίων για την Σύνθεση Αστεροειδών Συμπολυμερών του Τύπου A(B)_{2,3} και B(A)_{2,3} όπου A:PS και B:PDMS^{5,25,29-33}

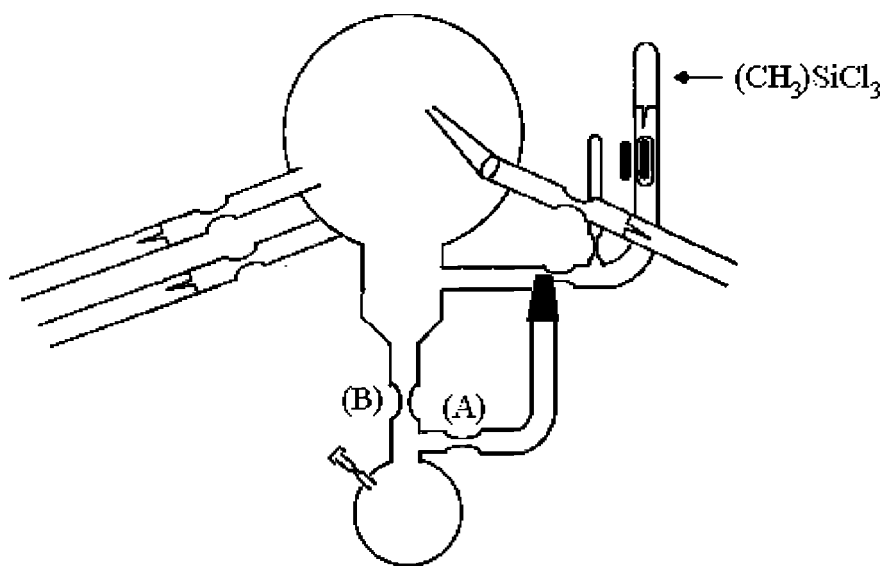
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών είναι τα εξής:

1. Ενεργός κλάδος πολυστυρενίου (PS) ή πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS)
2. Κατάλληλο χλωροσιλάνιο [(τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (CH₃SiCl₃) ή τετραχλωροσιλάνιο (SiCl₄)]
3. Δεύτερος ενεργός κλάδος πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) ή πολυστυρενίου (PS) ανάλογα με το ποια είναι η πρώτη συστάδα αντίστοιχα

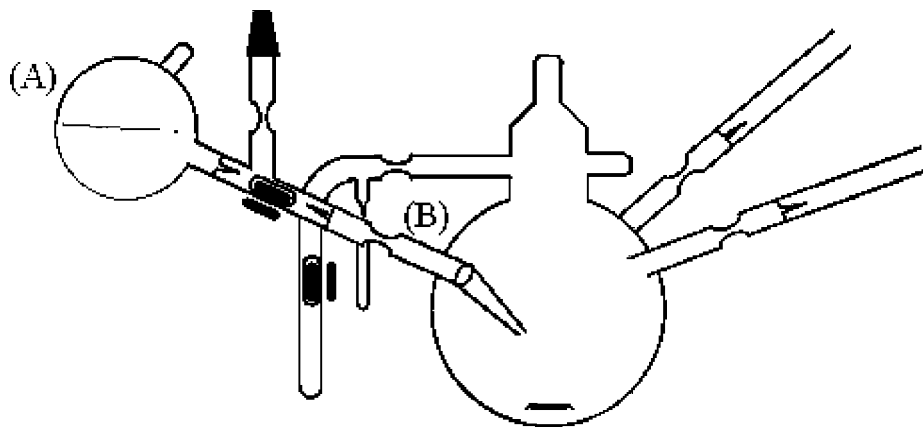
Αρχικά γίνεται η σύνθεση του πρώτου κλάδου (PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ ή PDMS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾) όπως αναφέρεται παραπάνω. Στη συνέχεια σε κατάλληλη συσκευή (Σχήμα 5.14) που φέρει δύο γυάλινους υμένες (break-seals), και την ποσότητα του επιθυμητού χλωροσιλανίου σε γυάλινη αμπούλα (περίσσεια τουλάχιστον 500 φορές ως προς τα ενεργά κέντρα του PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ ή PDMS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ αντίστοιχα,

αποστέλλεται μικρή ποσότητα βενζολίου και εισάγεται n-BuLi μέσω ελαστικού πώματος. Η συσκευή ξεπλένεται από τυχόν ακαθαρσίες που δεν είναι επιθυμητές με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Στη συνέχεια θραύεται η αμπούλα που περιέχει το χλωροσιλάνιο και αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα βενζολίου.

Κατόπιν συνδέεται μέσω υαλουργίας η επιθυμητή ποσότητα $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ή $\text{PDMS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ (Σχήμα 5.15) η οποία βρίσκεται σε φιάλη με κατάλληλο γυάλινο υμένα (break seal). Λαμβάνει χώρα η απαέρωση της όλης κατασκευής μέσω εσμυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού και απομάκρυνση μέσω σύντηξης στην κατάλληλη στένωση. Η νέα αυτή συσκευή εμφανίζει μία ιδιαιτερότητα. Χρησιμοποιείται ειδικά κατασκευασμένος μαγνήτης εντός γυαλιού Pyrex που φέρει δύο άκρες ικανές να θραύσουν και τα δύο διαφορετικά break seals (τόσο της φιάλης που περιέχει τον κλάδο όσο και της συσκευής που περιέχει την μεγάλη περίσσεια του επιθυμητού σιλανίου). Το διάλυμα βενζολίου-χλωροσιλανίου αναδεύεται σε παγόλουτρο ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ιδιαίτερα πτητικού χλωροσιλανίου και να μην είναι ο εσωτερικός χώρος του αντιδραστήρα κορεσμένος σε ατμούς χλωροσιλανίου που μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό διασταυρωμένων πολυμερών (gel). Αντίστοιχα η φιάλη-αμπούλα που περιείχε τον ενεργό κλάδο θερμαίνεται μέσω υφάσματος βουτηγμένου σε ζεστό νερό ώστε να προκύψει ικανοποιητική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο φιαλών και να γίνει γρήγορα αλλά και ποσοτικά η μεταφορά του κλάδου στη φιάλη με το σιλάνιο χωρίς παράπλευρες ανεπιθύμητες αντιδράσεις.



Σχήμα 5.14: Συσκευή χλωροσιλανίου λίγο πριν προσαρμοστεί στη γραμμή υψηλού κενού προκειμένου να καθαριστεί με n-BuLi και να πραγματοποιηθεί απόσταξη μικρής ποσότητας βενζολίου.

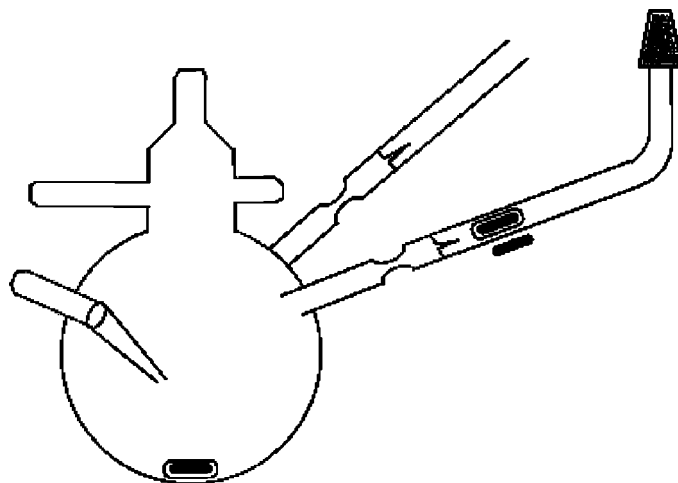


Σχήμα 5.15: Αναπαράσταση συσκευής σύζευξης ενεργού κλάδου (A) με το κατάλληλο χλωροσιλάνιο (B) το οποίο είναι διαλυμένο σε μικρή ποσότητα βενζολίου και έχει μεταφερθεί στον κύριο αντιδραστήρα.

Σκοπός αυτής της θερμοκρασιακής διαφοράς είναι να λάβει χώρα η γρήγορη αντίδραση του $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ή $\text{PDMS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ενεργού κλάδου με το κατάλληλο χλωροσιλάνιο ώστε να αντικατασταθεί μόνο το ένα άτομο Cl (από τα 3 ή 4 άτομα Cl που φέρει το επιθυμητό χλωροσιλάνιο ανάλογα με τον τύπο του δείγματος που πρόκειται να συντεθεί). Το γεγονός αυτό της αντικατάστασης ενός μόνο ατόμου Cl υποβοηθάται αρκετά από την χρήση υψηλής περισσειας του χλωροσιλανίου ως προς την συγκέντρωση των ενεργών άκρων $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ή $\text{PDMS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$. Στα πλαίσια της παρούσης διατριβής σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε περίσσεια (τουλάχιστον x 500 φορές).

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των δειγμάτων $\text{PDMS}(\text{PS})_2$ και $\text{PDMS}(\text{PS})_3$, όπου ο πρώτος κλάδος που αντιδράει με τα χλωροσιλάνια είναι το PDMS, ακολουθείται μία διαφορετική διαδικασία πριν την σύζευξη. Επειδή όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια ο πολυμερισμός της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης (D_3) πρέπει να γίνεται σε χαμηλή θερμοκρασία (-20°C) προκειμένου να αποφευχθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις, κρίθηκε αναγκαίο το διάλυμα που περιέχει το PDMS (μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού) να διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία με τη βοήθεια υφασμάτων τα οποία είχαν προηγουμένως βουτηχθεί σε υγρό άζωτο καθ' όλη τη διάρκεια προετοιμασίας για τη σύζευξη με τα χλωροσιλάνια.

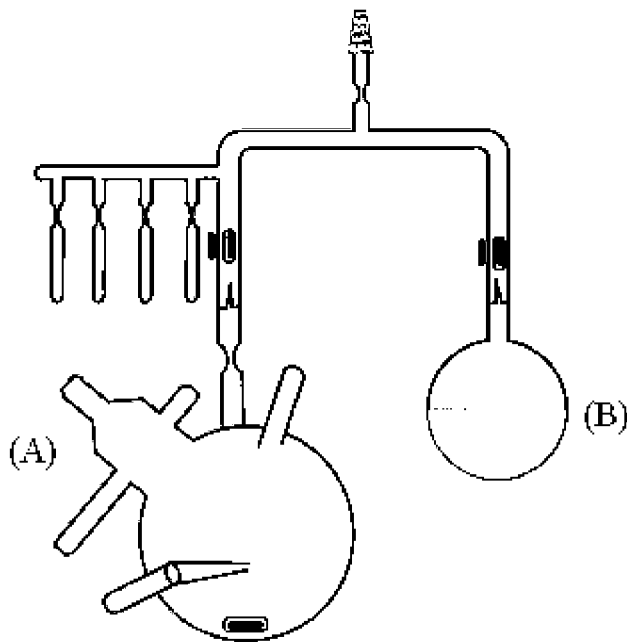
Στη συνέχεια ο κύριος αντιδραστήρας προσαρμόζεται μέσω του δεύτερου γυάλινου υμένα και εσφυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού (Σχήμα 5.16) ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του χλωροσιλανίου η οποία αποτελεί μία ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία.



Σχήμα 5.16: Σχηματική αναπαράσταση της τελικής συσκευής που θα αναρτηθεί στην γραμμή υψηλού κενού ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του χλωροσιλανίου.

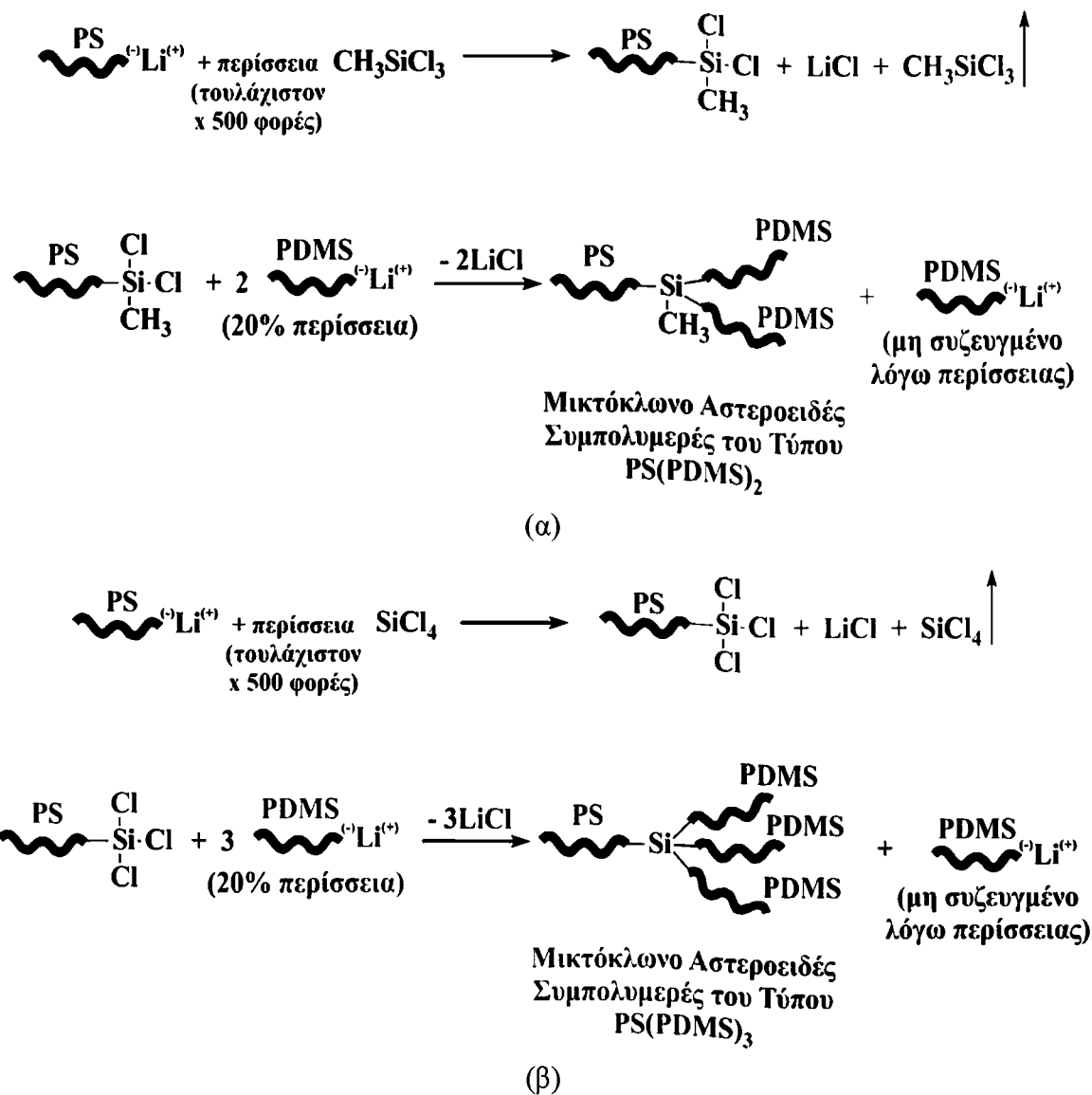
Λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του διαλύτη αλλά και του πτητικού χλωροσιλανίου μέσω ξεπλυμάτων και απόσταξης τους σε άλλη φιάλη προσαρμοσμένη ήδη στην γραμμή υψηλού κενού. Το πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία 45-50°C ώστε να είναι εφικτή η απομάκρυνση και της παραμικρής ποσότητα πτητικών συστατικών (κυρίως η περίσσεια του χλωροσιλανίου). Αυτό γίνεται αντιληπτό με την βοήθεια του σπινθηριστή Tesla όπου από έντονο θόρυβο στην αρχή (ύπαρξη πτητικών εντός της μάζας του πολυμερούς) δεν ακούγεται καθόλου μετά από διάστημα 4-12 μέρων (έχουν απομακρυνθεί πλήρως τα πτητικά συστατικά και κυρίως το εκάστοτε σιλάνιο). Η διάρκεια παραμονής στην διαδικασία απαέρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του πολυμερούς (όσο μεγαλύτερη τόσο περισσότερο χρονικό διάστημα κρατάει η όλη διαδικασία).

Στο Σχήμα 5.17 που ακολουθεί απεικονίζεται ο τρόπος σύζευξης του κλάδου του τύπου $\text{PS-Si(CH}_3\text{)Cl}_2$ ή PS-SiCl_3 ή $\text{PDMS-Si(CH}_3\text{)Cl}_2$ ή PDMS-SiCl_3 με περίσσεια τουλάχιστον 10-20% από την διπλάσια ή τριπλάσια ποσότητα αντίστοιχα του δεύτερου ενεργού κλάδου μέσω κατάλληλης γυάλινης συσκευής. Ο σκοπός που ο ενεργός κλάδος τοποθετείται σε περίσσεια είναι για να λάβει χώρα η πλήρης αντικατάσταση των υπολειπόμενων Cl (2 ή 3) από τον κλάδο αυτό και να προκύψει το τελικό επιθυμητό αστεροειδές συμπολυμερές των τύπων A(B)_n και B(A)_n αντίστοιχα όπου $n = 2$ ή 3 και A είναι το PS ενώ B είναι το PDMS.

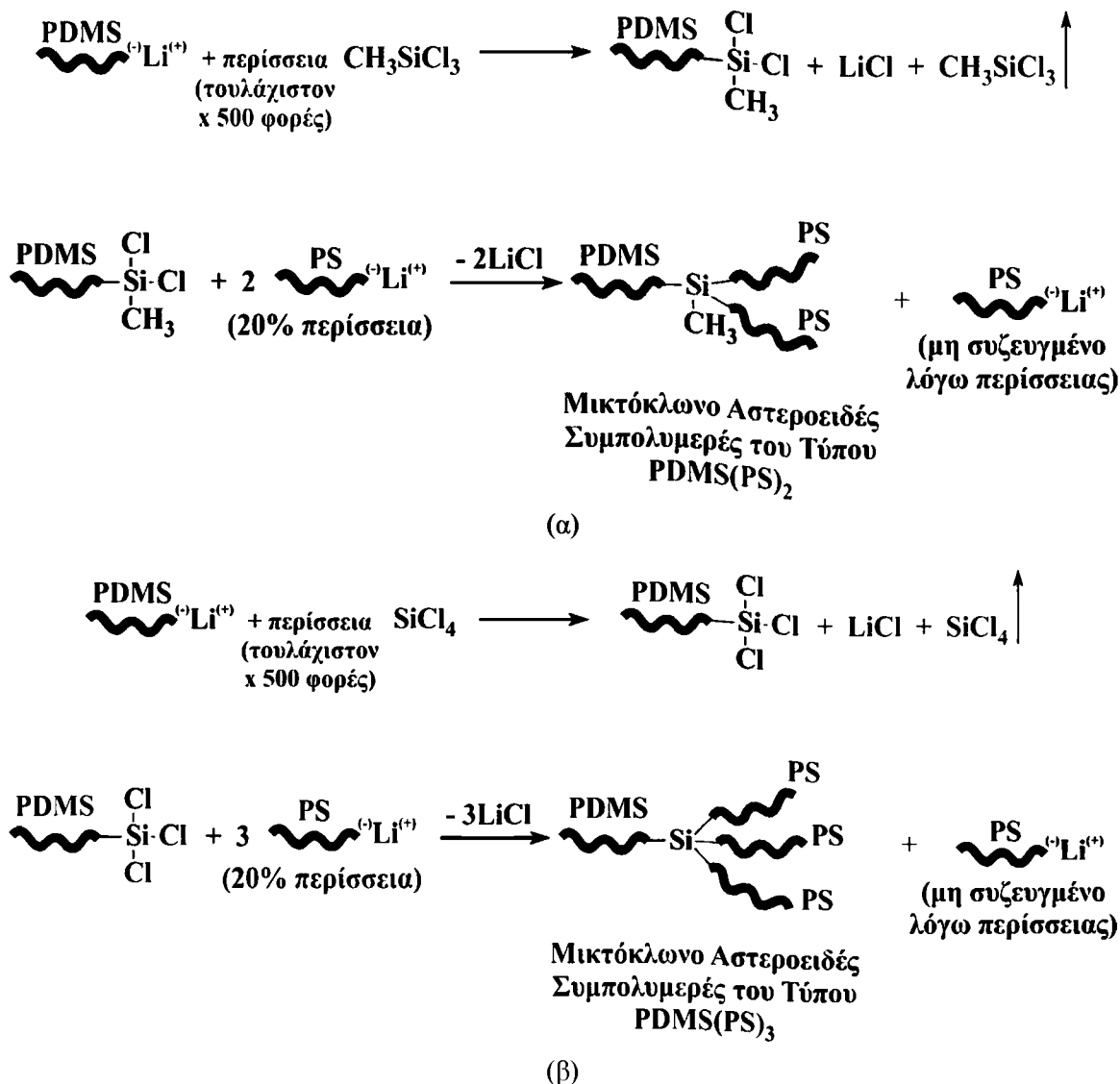


Σχήμα 5.17: Αναπαράσταση συσκευής σύζευξης για την σύνθεση των δειγμάτων τύπου $A(B)_n$ και $B(A)_n$ με $n = 2, 3$ A :PS και B :PDMS όπου A ο αρχικός κλάδος τερματισμένος με χλωροσιλάνιο και B ο δεύτερος κλάδος που βρίσκεται πάντα σε περίσσεια, ώστε να λάβει χώρα η πλήρης αντικατάσταση των υπολειπόμενων Cl .

Η σύζευξη που θα οδηγήσει στο τελικό και επιθυμητό πολυμερές διαρκεί περίπου ένα μήνα και στην συνέχεια απαιτείται η κλασματοποίηση του τελικού προϊόντος για την απομάκρυνση κυρίως της περίσσειας κλάδων που δεν αντέδρασε. Η συνολική πορεία της αντίδρασης σύνθεσης των επιθυμητών μικτόκλωνων αστεροειδών απεικονίζεται στα ακόλουθα Σχήματα 5.18-5.19.



Σχήμα 5.18: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου $\text{PS}(\text{PDMS})_2$ (Σχήμα 5.18α) και $\text{PS}(\text{PDMS})_3$ (Σχήμα 5.18β) μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με τα κατάλληλα χλωροσιλάνια CH_3SiCl_3 και SiCl_4 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.19: Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου PDMS(PS)₂ (Σχήμα 5.19α) και PDMS(PS)₃ (Σχήμα 5.19β) μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με τα κατάλληλα χλωροσιλάνια CH₃SiCl₃ και SiCl₄ αντίστοιχα.

5.5.1 Υπολογισμοί για Μονομερή και Αντιδραστήρια

Η συνθετική πορεία των παρακάτω παραδειγμάτων αναφέρεται αναλυτικά στα παραπάνω κεφάλαια. Παρακάτω παρατίθενται οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για κάποια δείγματα που είναι χαρακτηριστικά της κάθε κατηγορίας:

Δείγμα PS-b-PDMS (2): Για δέκα (10) γραμμάρια συνολικού δείγματος με κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (f_{PS}=0.5) και μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό για κάθε κλάδο κατά προσέγγιση 30.000 g/mol χρησιμοποιήθηκαν :

- 1) 5 g στυρενίου (0.048mol)

- 2) 5 g πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (0.068mol)
- 3) 4 ml απαρχηγή sec-BuLi (0.166 mmol) συγκέντρωσης $C_{\text{sec-BuLi}}=0.0415 \text{ mmol/ml}$. Η ποσότητα (ml) του απαρχηγή προκύπτει από τις σχέσεις:

$$(\text{moles sec-BuLi} = \frac{m_{\text{1ου κλάδου}}}{MB_{\text{1ου κλάδου}}}), (C = \frac{n}{V})$$

- 4) 100ml βενζόλιο
- 5) 100ml τετραϋδροφουράνιο

Δείγμα PS(PDMS)₂ (7): Σε αυτού του είδους τα δείγματα γίνεται πρώτα η σύνθεση του πρώτου κλάδου που θα συζευχτεί με το χλωροσιλάνιο. Για έξι (6) γραμμάρια πολυστυρενίου με θεωρητικό μέσο μοριακό βάρος $\overline{M}_n = 53.000 \text{ g/mol}$:

- 1) 6 g (0.057mmol) στυρενίου
- 2) 2 ml απαρχηγή sec-BuLi (0.2 mmol) συγκέντρωσης $C_{\text{sec-BuLi}}=0.101$.
- 3) Στη συνέχεια το αντίστοιχο χλωροσιλάνιο και στη συγκεκριμένη περίπτωση το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (CH_3SiCl_3) υπολογίζεται σε περίσσεια τουλάχιστον πεντακόσιες (500) φορές μεγαλύτερη από αυτή των mmoles του απαρχηγή. Άρα:
 $0.2 \text{ mmol} \times 500 = 100 \text{ mmoles}$ και λαμβάνοντας υπόψη ότι το μοριακό βάρος του χλωροσιλανίου αυτού είναι: $149,48 \text{ g/mol}$ προκύπτουν 14.95 g ή 11.75 ml ($d = 1.273 \text{ g/ml}$)

Για τον υπολογισμό του δεύτερου κλάδου, στη συγκεκριμένη περίπτωση του PDMS θα πρέπει τα mmoles του PDMS να είναι δύο φορές (ή τρεις στην περίπτωση του τετραχλωροσιλανίου) περισσότερα από αυτά του αντίστοιχου πρώτου κλάδου πολυστυρενίου συν μία περίσσεια της τάξεως του 10-20%.

- 4) 6,6 g εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (0.089mol)
- 5) 150ml βενζόλιο
- 6) 150ml τετραϋδροφουράνιο

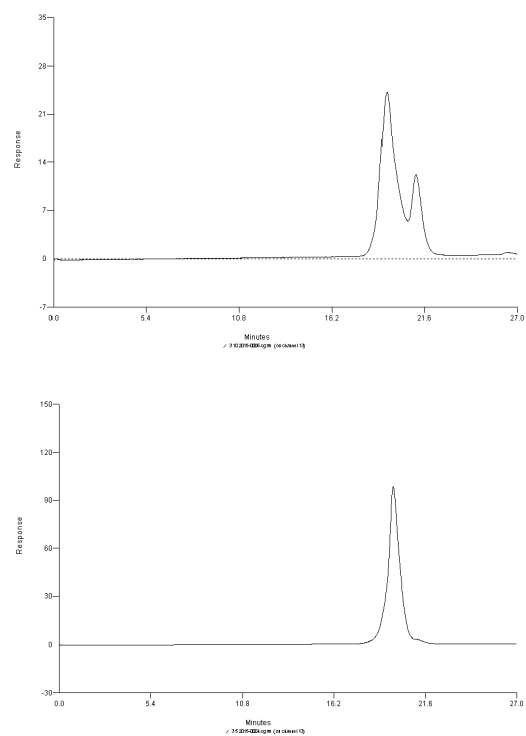
5.6 Τεχνική Κλασματοποίησης για την Λήψη Καθαρών Τελικών Συμπολυμερών⁷²

Όπως έχει αναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερή που συντίθεται με την χρήση χλωροσιλανίων, μπορούν να περιέχουν ποσότητες ανεπιθύμητων παραπροϊόντων με την μορφή ομοπολυμερών (περίσσεια κλάδου που χρησιμοποιήθηκε) ή συμπολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής, ως αποτέλεσμα της συνθετικής πορείας. Η τεχνική της κλασματοποίησης αποτελεί σημαντική μέθοδο που χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα ετερογενή μίγματα πολυμερών πριν από τον τελικό

χαρακτηρισμό τους. Τα συμπολυμερή μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την διαφορά των μοριακών βαρών τους και την χημική τους σύσταση. Η μέθοδος της κλασματοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερών και για τη λήψη των τελικών υπερκάθαρων ήταν η μαζική κλασματοποίηση.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον διαχωρισμό των μακρομορίων μεταξύ δύο υγρών φάσεων χρησιμοποιώντας ένα σύστημα διαλύτη / μη διαλύτη. Το συμπολυμερές διαλύεται αρχικά σε ένα καλό διαλύτη για όλες τις συστάδες του προκειμένου να σχηματιστεί αραιό διάλυμα (περίπου 1% w/v). Ακολουθεί προσθήκη ενός μη διαλύτη μέχρι το σημείο της δημιουργίας θολώματος, το οποίο και προσομοιάζει με τις συνθήκες θ. Με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται η διαλυτοποίηση του πολυμερούς (εξαφανίζεται το θόλωμα και το διάλυμα γίνεται διαυγές) και στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε ίδιας θερμοκρασίας διαχωριστική χοάνη. Στη συνέχεια καθώς η θερμοκρασία μειώνεται προς αυτήν της θερμοκρασίας περιβάλλοντος το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις, την φάση με το επιθυμητό πολυμερές (κάτω φάση) και την φάση με τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα (πάνω φάση). Ο διαχωρισμός αυτός στις δύο διαφορετικές φάσεις εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την χημική σύσταση των μακρομορίων.

Για την κλασματοποίηση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως σύστημα διαλύτη / μη διαλύτη το τολουόλιο και η μεθανόλη αντίστοιχα, ενώ σημαντικός παράγοντας ήταν και οι θερμοκρασία του χώρου στον οποίο έγινε η κλασματοποίηση και η οποία ήταν σταθερή στους 25°C. Στην περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου PDMS(PS)_{2,3} χρησιμοποιήθηκε μίγμα διαλυτών και συγκεκριμένα τολουόλιο/εξάνιο και ως μη διαλύτης η μεθανόλη και αυτό διότι το εξάνιο αποτελεί καλό διαλύτη για τη συστάδα του PDMS αλλά όχι για τη συστάδα του PS.¹¹ Η κλασματοποίηση αποδείχτηκε ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία και απαιτήθηκαν πολλές διαδοχικές προσπάθειες. Ενδεικτικά στο Σχήμα 5.20 απεικονίζεται ένα δείγμα της διατριβής πριν και μετά την κλασματοποίηση.



Σχήμα 5.20: Χρωματογράφημα δείγματος του τύπου $PS(PDMS)_2$ πριν (πάνω) και μετά (κάτω) την κλασματοποίηση.

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα-Ανάλυση Αποτελεσμάτων

6.1 Εισαγωγή

Η σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών μέσω της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με τη χημεία των χλωροσιλανίων αποτελεί μία ιδιαίτερα χρονοβόρα και επίπονη διαδικασία. Για τη σύνθεση ενός και μόνο δείγματος απαιτείται ενδελεχής καθαρισμός των αντιδραστηρίων τα οποία εναποτίθενται σε ειδικά διαμορφωμένες γυάλινες συσκευές Pyrex μέσω επιστημονικής υαλουργίας (scientific glass-blowing) που και αυτές με τη σειρά τους απαιτούν αρκετό κόπο και χρόνο για να κατασκευαστούν. Μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω και αφού συντεθεί ο πρώτος κλάδος (στην περίπτωση του PDMS μπορεί να διαρκέσει έως και 10 μέρες) και εφόσον τα μοριακά χαρακτηριστικά είναι αυτά που απαιτούνται για τη συνέχιση του πειράματος ακολουθεί η προσθήκη του κλάδου σε κατάλληλη ποσότητα χλωροσιλανίου προς αντικατάσταση ενός μόνο χλωρίου και η απομάκρυνση της περίσσειας του εκάστοτε χλωροσιλανίου στη γραμμή υψηλού κενού που διαρκεί από 5-10 μέρες ανάλογα και με την ποσότητα του πολυμερούς που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Στη συνέχεια ακολουθεί η σύζευξη του ενδιάμεσου προϊόντος με τον δεύτερο κλάδο που διαρκεί και αυτή με τη σειρά της έως και ένα μήνα αλλά και η κλασματοποίηση του τελικού διαλύματος για την λήψη του επιθυμητού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι η σύνθεση ενός τέτοιου δείγματος και εφόσον δεν υπάρξει ενδιάμεση αποτυχία μπορεί να διαρκέσει από δύο έως τρεις μήνες.

Συντέθηκαν συνολικά δεκατέσσερα (14) δείγματα: τέσσερα (4) δισυσταδικά γραμμικά συμπολυμερή του τύπου A-*b*-B, τρία (3) μικτόκλωνα αστεροειδή με δύο κλάδους του τύπου A(B)₂, τρία (3) μικτόκλωνα αστεροειδή με τρεις κλάδους του τύπου A(B)₃, δύο (2) μικτόκλωνα αστεροειδή με δύο κλάδους του τύπου B(A)₂ και δύο (2) μικτόκλωνα αστεροειδή με τρεις κλάδους του τύπου B(A)₃ όπου A: PS και B: PDMS τα οποία χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- ✓ Τέσσερα (4) δείγματα του τύπου: PS-*b*-PDMS
- ✓ Τρία (3) δείγματα του τύπου: PS(PDMS)₂
- ✓ Τρία (3) δείγματα του τύπου: PS(PDMS)₃
- ✓ Δύο (2) δείγματα του τύπου: PDMS(PS)₂
- ✓ Δύο (2) δείγματα του τύπου: PDMS(PS)₃

Με την ολοκλήρωση της λήψης των επιθυμητών γραμμικών και μη συμπολυμερών ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ωσμωμετρία μεμβράνης (MO) ή/και ωσμωμετρία τάσης ατμών (VPO), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Έγινε επίσης και ο μορφολογικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

Τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό του αρχικού PS, των δυσσταδικών συμπολυμερών PS-*b*-PDMS καθώς και των τελικών γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών του γενικού τύπου $A(B)_n$ και $B(A)_n$ όπου A: PS και B: PDMS προσδιορίζονται από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και επιβεβαιώνονται από την ωσμωμετρία. Το κλάσμα μάζας του πολυστυρενίου (PS), f_{PS} , προσδιορίζεται από τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό $\overline{M}_n$, με βάση την σχέση 6.1:

$$f_{PS} = \frac{(\overline{M}_n)_{PS}}{(\overline{M}_n)_{\text{τελικού συμπολυμερούς}}} \quad (6.1)$$

Οι τιμές για το κλάσμα μάζας επιβεβαιώνονται και από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Στον Πίνακα 6.1, όπου αναφέρονται τα αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO/VPO και $^1\text{H-NMR}$, είναι ξεκάθαρο ότι η τιμή f_{PS} από SEC, MO και την σχέση 6.1 ταυτίζεται σχεδόν με εκείνη που προκύπτει απευθείας από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος για όλα τα δείγματα.

Το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου (PS), θα χρησιμοποιηθεί εκτενώς στον μορφολογικό χαρακτηρισμό [αφού τα διαγράμματα φάσεων χN ή ϵ (παράμετρος ελαστικότητας) είναι πάντα συναρτήσει τους κλάσματος όγκου ενός συστατικού], προσδιορίζεται με βάση το κλάσμα μάζας και τις χαρακτηριστικές πυκνότητες των συστάδων των συμπολυμερών με βάση την σχέση 6.2:

$$\varphi_{PS} = \frac{f_{PS} \rho_{PDMS}}{f_{PS} \rho_{PDMS} + (100 - f_{PS}) \rho_{PS}} \quad (6.2)$$

Στην παραπάνω σχέση το f_{PS} που χρησιμοποιείται είναι αυτό που προσδιορίζεται από φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και $\rho_{PS} = 1,060 \text{ g/mol}$ και $\rho_{PDMS} = 0,930 \text{ g/mol}$ όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία.⁷³

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.1 οι τιμές φ_{PS} είναι αρκετά παραπλήσιες με μικρή διαφορά (λόγω του ότι οι πυκνότητες των δύο συστάδων διαφέρουν, $\rho_{PS} \neq \rho_{PDMS}$).

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO/VPO και $^1\text{H-NMR}$ για τα πρόδρομα και τελικά συμπολυμερή.

A/A	Δείγμα	$\overline{M}_n$ 1 ^{ης} συστάδας (g/mol) (PS)	$\overline{M}_n$ 2 ^{ης} συστάδας (g/mol) (PDMS)	$\overline{M}_n$ ολικό (g/mol)	$I_{\text{ολικό}}$	$\overline{M}_w$ τελικό (g/mol)	f_{PS}^{SEC}	$f_{PS}^{^1\text{H-NMR}}$	φ_{PS} σχέση 6.2
1	PS- <i>b</i> -PDMS	14.800	43.400	58.200	1.08	62.860	0.26	0.24	0.24
2	PS- <i>b</i> -PDMS	27.800	29.700	57.500	1.06	60.950	0.47	0.45	0.42
3	PS- <i>b</i> -PDMS	42.200	10.600	52.800	1.06	55.970	0.79	0.71	0,68
4	PS- <i>b</i> -PDMS	53.000	17.000	70.000	1.07	74.900	0.72	0.72	0.70
5	PS(PDMS) ₂	19.900	39.000	95.000	1.07	105.160	0.21	0.18	0.18
6	PS(PDMS) ₂	30.000	22.000	71.800	1.09	78.260	0.41	0.40	0.39
7	PS(PDMS) ₂	53.530	10.670	74.000	1.07	79.180	0.71	0.71	0.70
8	PS(PDMS) ₃	19.900	25.700	94.700	1.12	101.650	0.21	0.20	0.20
9	PS(PDMS) ₃	30.000	16.400	77.500	1.08	83.700	0.55	0.61	0.58
10	PS(PDMS) ₃	53.530	8.330	77.000	1.09	83.930	0.69	0.73	0.70
11	PDMS(PS) ₂	17.900	33.600	68.000	1.10	74.800	0.51	0.46	0.43
12	PDMS(PS) ₂	30.700	21.150	80.000	1.10	88.000	0.74	0.70	0.68
13	PDMS(PS) ₃	10.870	33.600	64.800	1.09	70.630	0.49	0.41	0.40
14	PDMS(PS) ₃	22.300	21.150	86.800	1.07	92.880	0.75	0.70	0.68

6.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Όλα τα τελικά δείγματα καθώς και τα αρχικά και ενδιάμεσα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών εφοδιασμένη με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI) από όπου προέκυψαν τα μέσα μοριακά βάρη $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ και I (κατανομή μοριακών βαρών). Σε αυτό το σημείο να τονιστεί ότι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδος για τα μέσα μοριακά βάρη εφόσον βασίζεται σε βαθμονόμηση με πρότυπα πολυμερή (πρότυπα PS) και ουσιαστικά συγκρίνει το χρόνο/όγκο έκλουσης του αγνώστου με αυτό του προτύπου αλλά παράλληλα αποτελεί και άμεση μέθοδο για τον υπολογισμό της κατανομής των μοριακών βαρών λόγω του ότι η είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον υδροδυναμικό όγκο.

Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον συγκεκριμένο μοριακό χαρακτηρισμό είναι το “PL-GPC 50” από την εταιρία Polymer Laboratories. Ο διαλύτης, που αποτελεί την κινητή φάση, ήταν το τετραϋδροφουρανίο (THF) και η ταχύτητα ροής 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες της τάξης 10^2 - 10^6 Å. Για τη συστάδα του πολυστυρενίου και λόγω του ότι η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε επίσης με γραμμικά πολυστυρένια ο υπολογισμός του μέσου μοριακού βάρους κατ’αριθμό θεωρείται ότι δεν εμπεριέχει σφάλμα και αυτό επιβεβαιώθηκε και από την τεχνική της ωσμωμετρίας μεμβράνης (MO) ή/και τάσης ατμών (VPO). Το ίδιο όμως δεν ισχύει και στον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ’ αριθμό για την συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης), ή για το τελικό πολυμερές (δυσυσταδικό συμπολυμερές ή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής) διότι σε αυτήν την περίπτωση ο υδροδυναμικός όγκος επηρεάζεται σημαντικά από την διαφορετική χημική σύσταση και αρχιτεκτονική του τελικού πολυμερούς.

Με βάση την βιβλιογραφία είναι γνωστοί οι συντελεστές σύμφωνα με τους οποίους διαιρείται η τιμή του $\bar{M}_n$ ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας, εξαιτίας του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου των συστάδων PDMS. Συγκεκριμένα ισχύουν τα εξής (Πίνακας 6.2):

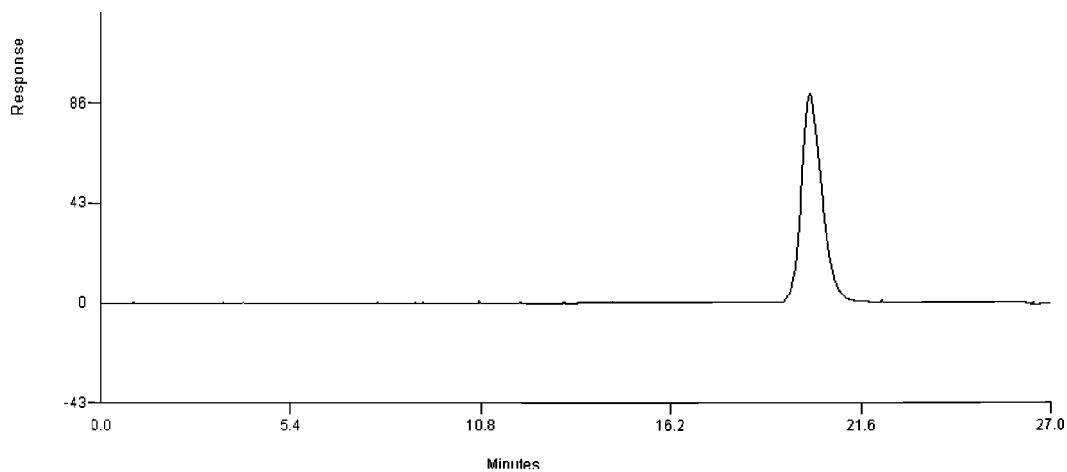
Πίνακας 6.2: Συντελεστές με τους οποίους πρέπει να διαιρεθεί το πειραματικό $\bar{M}_n$ όταν η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών γίνεται με πρότυπα PS (προκύπτουν από παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης).⁵⁵

Πολυμερές που εξετάζεται	Συντελεστής που διαιρείται το $\bar{M}_n$ του δείγματος σε σχέση με το αντίστοιχο ενός πρότυπου PS
PS	1.00
PDMS	1.30

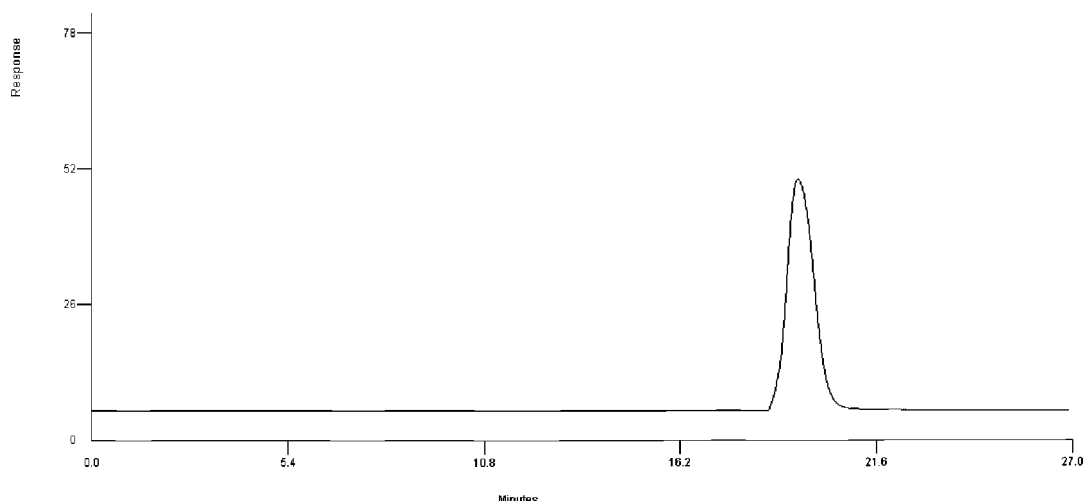
Ακολουθούν τα χρωματογράφημα από την οργανολογία SEC για το σύνολο των δεκατεσσάρων δειγμάτων (Σχήμα 6.1-6.14). Σε κάθε σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το τελικό χρωματογράφημα για κάθε δείγμα.

Εξαίρεση αποτελεί το Σχήμα 6.5 που αφορά ένα μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₂ που περιέχει τέσσερα χρωματογράφημα. Το πρώτο χρωματογράφημα στο παραπάνω σχήμα αντιστοιχεί στη συστάδα του PS (κόκκινο χρώμα), το δεύτερο στη συστάδα του PDMS (μπλέ χρώμα), το τρίτο στο τελικό μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές μετά τη σύζευξη και πριν αυτό κλασματοποιηθεί (μαύρο χρώμα) και το τέταρτο στο τελικό καθαρό προϊόν μετά την εφαρμογή της μεθόδου της κλασματοποίησης (μαύρο χρώμα). Στο παραπάνω χρωματογράφημα ουσιαστικά παρακολουθείται η πορεία της αντίδρασης. Το πρώτο χρωματογράφημα (χρώμα κόκκινο) αφορά τη συστάδα του (PS) και εμφανίζεται σε μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης λόγω του μικρότερου μοριακού βάρους σε σχέση με αυτό της συστάδας του PDMS (δεύτερο χρωματογράφημα, χρώματος μπλε). Τέλος, παρατηρείται ότι με την προσθήκη του ενεργού δεύτερου κλάδου (PS) στον πρώτο κλάδο (PDMS) και εφόσον η αντίδραση έχει αφεθεί να ολοκληρωθεί για αρκετό χρόνο (~ένα μήνα) το χρωματογράφημα μετακινείται σε μικρότερους χρόνους έκλουσης λόγω της αύξησης του μοριακού βάρους ενώ παράλληλα παραμένει και μία ποσότητα ασύζευκτου κλάδου η οποία φαίνεται ως δεύτερη κορυφή (τρίτο χρωματογράφημα, μαύρου χρώματος). Μετά την κλασματοποίηση, έχει απομείνει μόνο το τελικό μικτόκλωνο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₂ χωρίς την παρουσία ασύζευκτου κλάδου (τέταρτο χρωματογράφημα, επίσης μαύρου χρώματος).

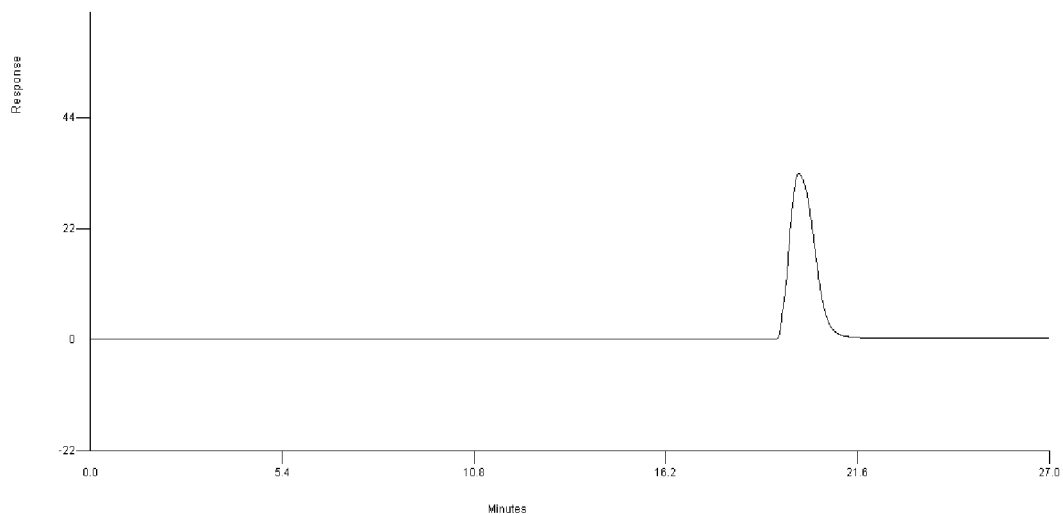
1. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για τα Δείγματα PS-*b*-(PDMS)



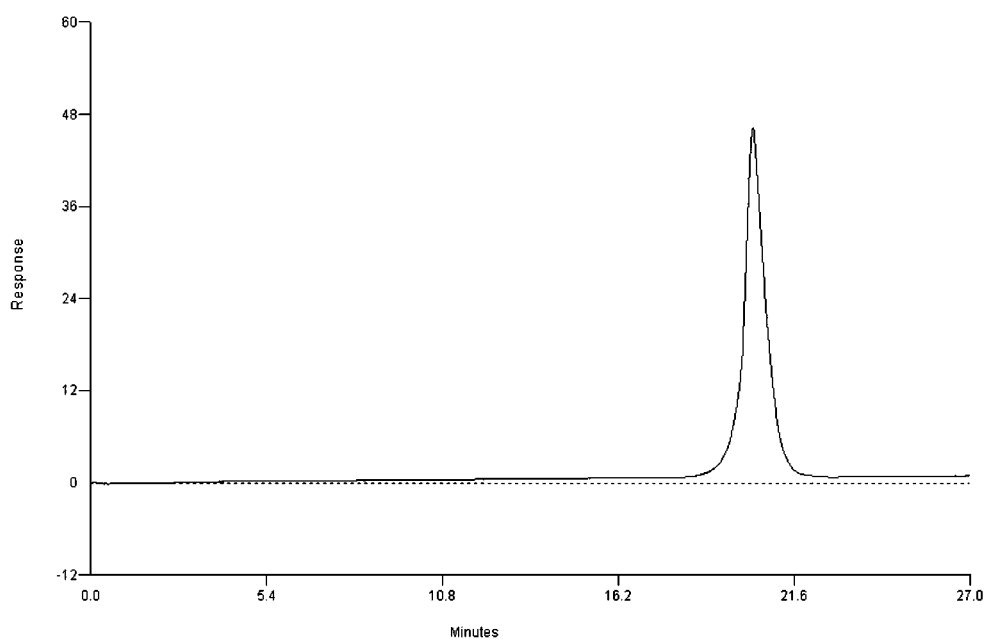
Σχήμα 6.1: Χρωματογράφημα SEC του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS (Δείγμα 1) με $f_{PS} = 0.24$.



Σχήμα 6.2: Χρωματογράφημα SEC του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS (Δείγμα 2) με $f_{PS} = 0.45$.

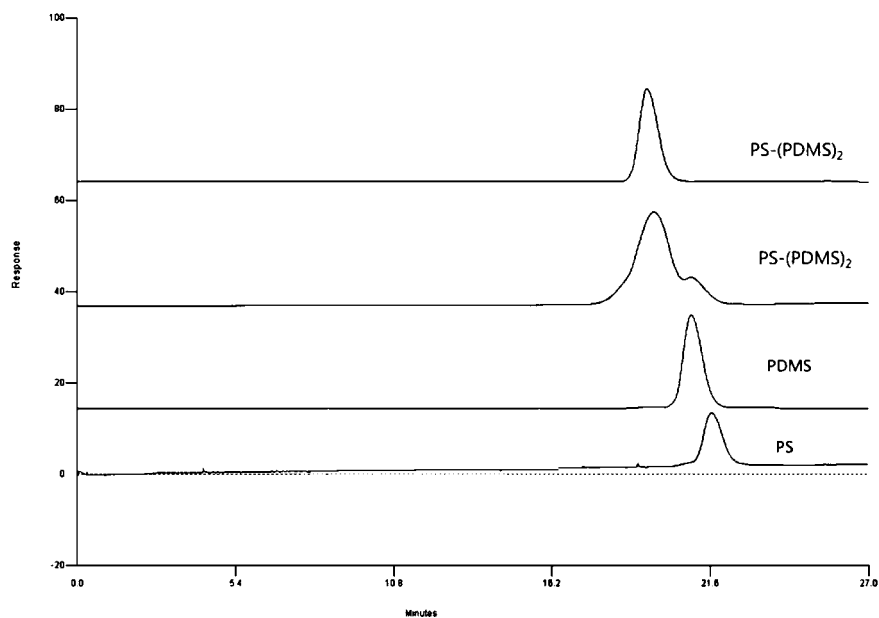


Σχήμα 6.3: Χρωματογράφημα SEC του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-*b*-PDMS* (Δείγμα 3) με $f_{PS} = 0.71$.

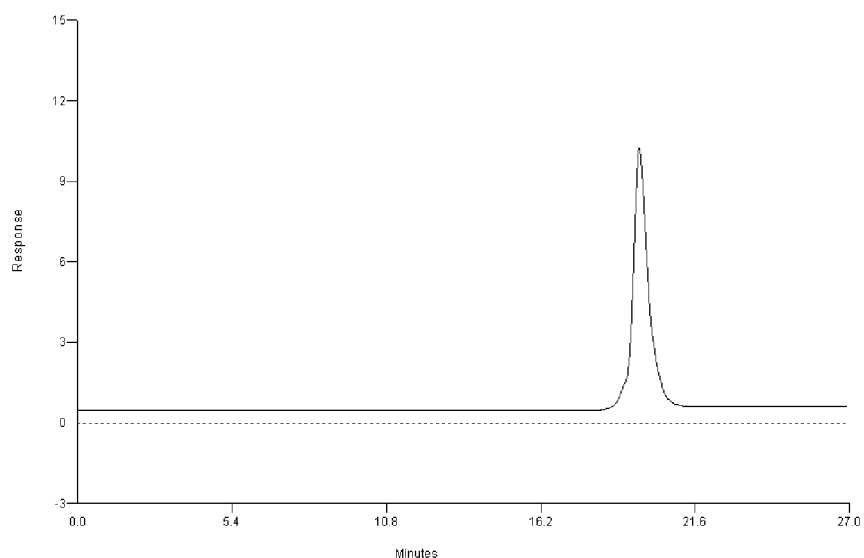


Σχήμα 6.4: Χρωματογράφημα SEC του τελικού γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-*b*-PDMS* (Δείγμα 4) με $f_{PS} = 0.72$.

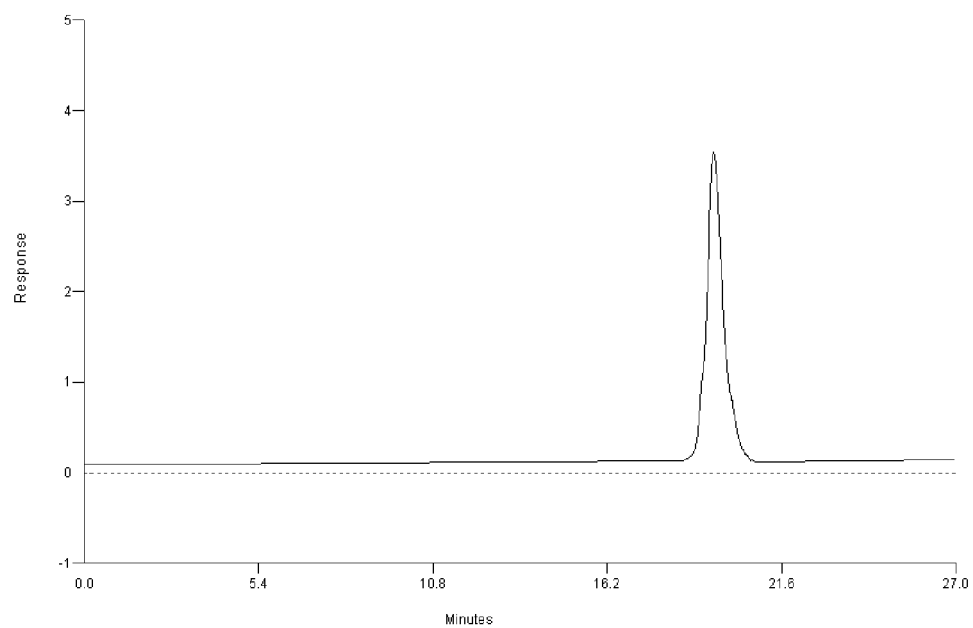
2. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για τα Δείγματα $PS(PDMS)_2$



Σχήμα 6.5: Χρωματογραφήματα SEC του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 5) με $f_{PS} = 0.18$. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται ο πρώτος κλάδος PS, με μπλε χρώμα ο δεύτερος κλάδος PDMS ενώ με μαύρο χρώμα απεικονίζεται τόσο το ακλασματοποιήτο $PS(PDMS)_2$ αλλά και το τελικό καθαρό μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές μετά την τεχνική της κλάσματοποίησης.

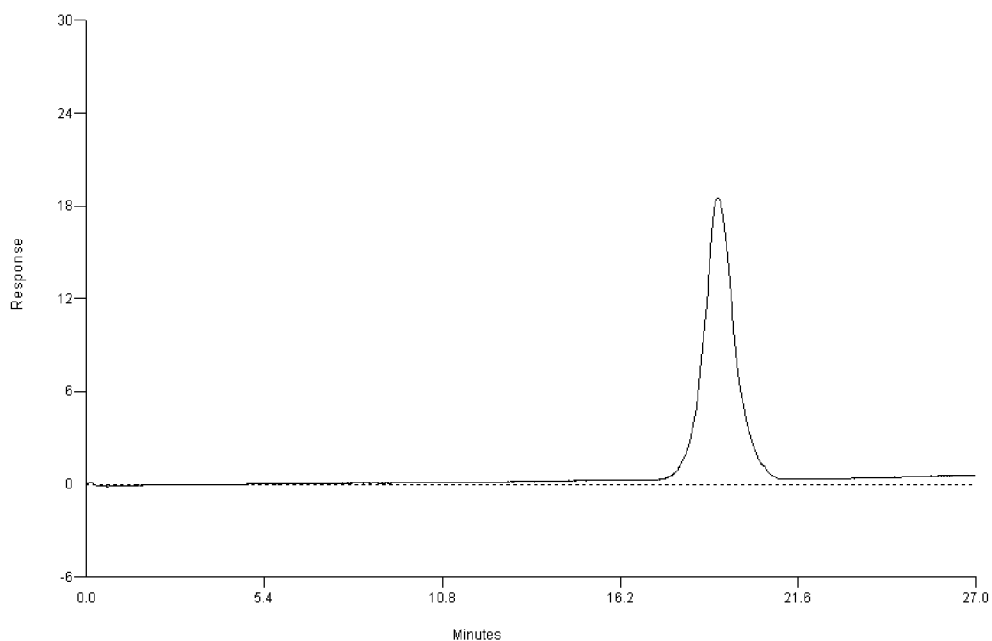


Σχήμα 6.6: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 6) με $f_{PS} = 0.40$.

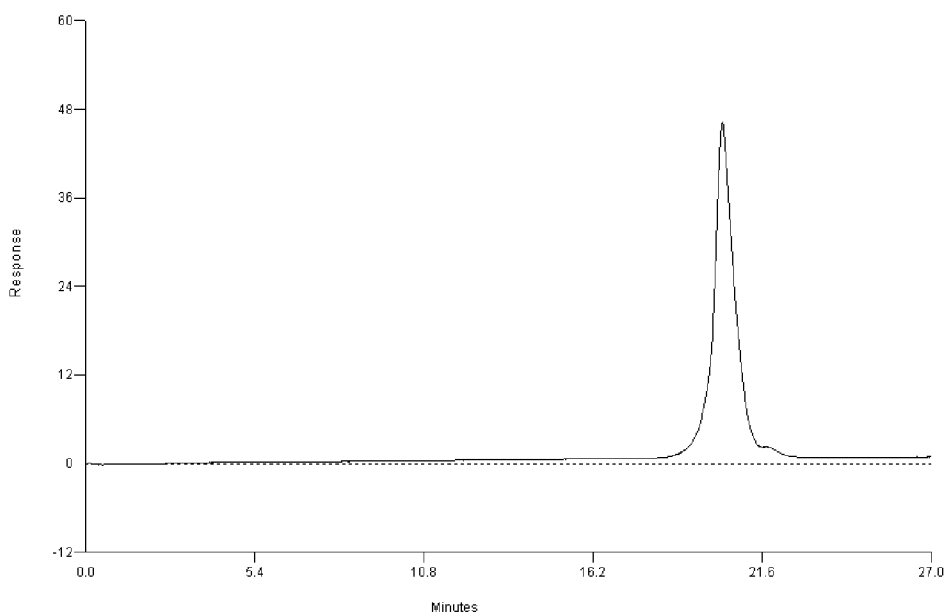


Σχήμα 6.7: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 7) με $f_{PS} = 0.71$.

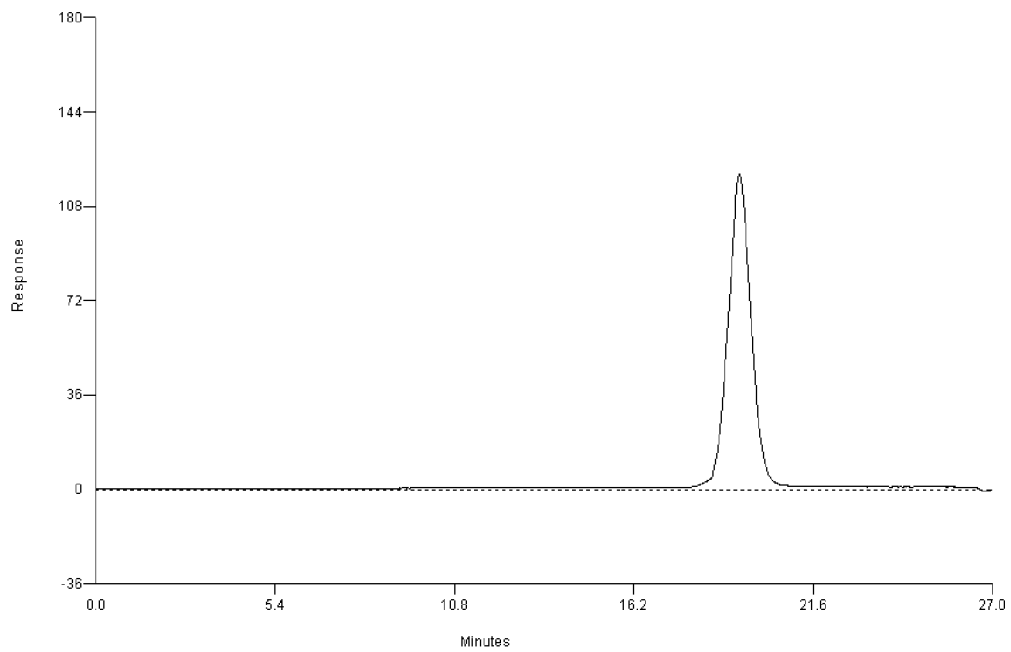
3. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για τα Δείγματα $PS(PDMS)_3$



Σχήμα 6.8: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 8) με $f_{PS} = 0.20$.

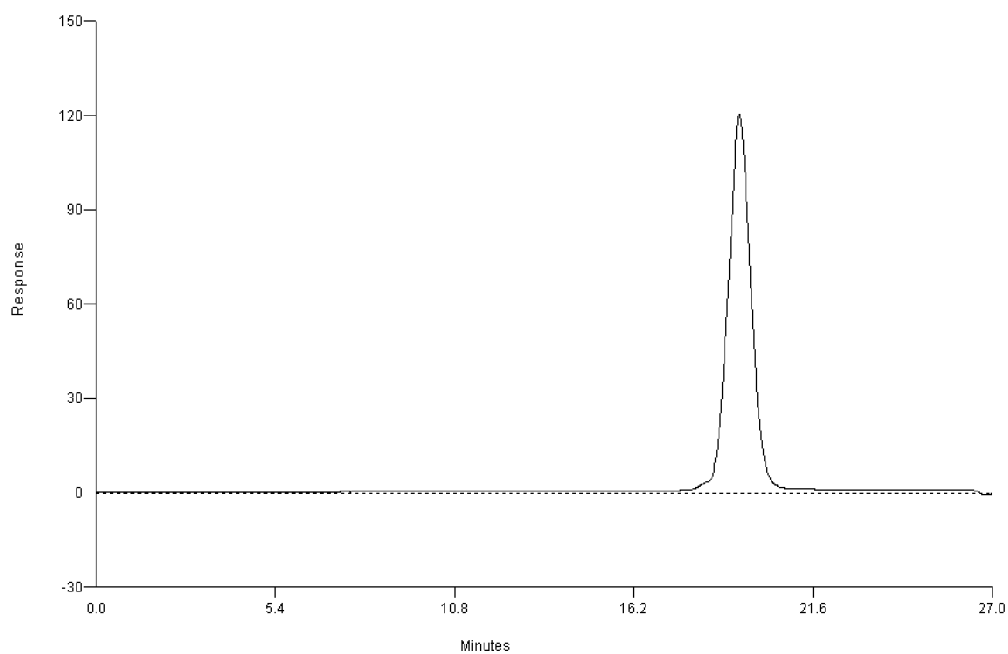


Σχήμα 6.9: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 9) με $f_{PS} = 0.61$.

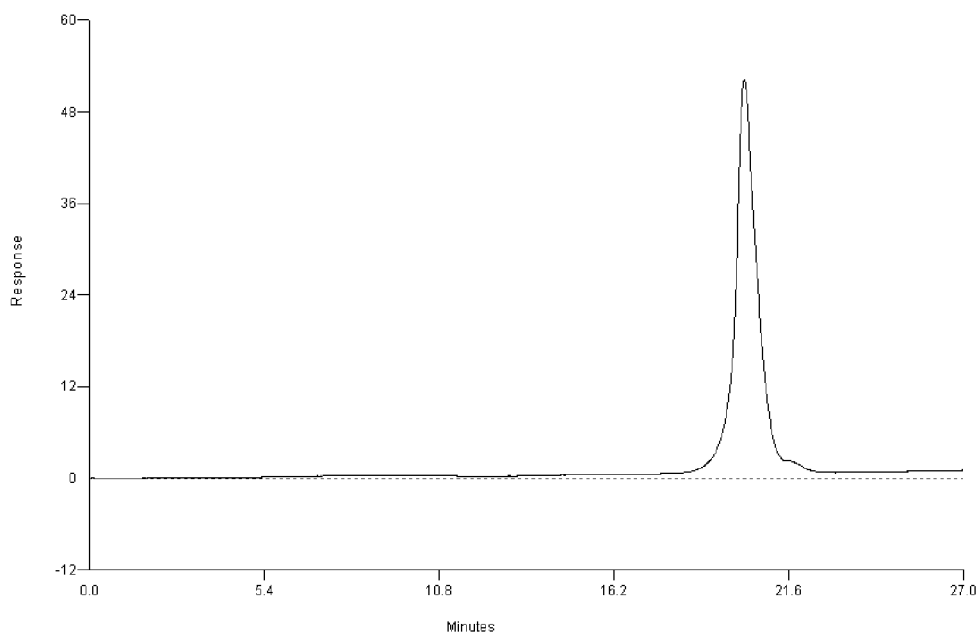


Σχήμα 6.10: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 10) με $f_{PS} = 0.73$.

4. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για τα Δείγματα PDMS(PS)₂

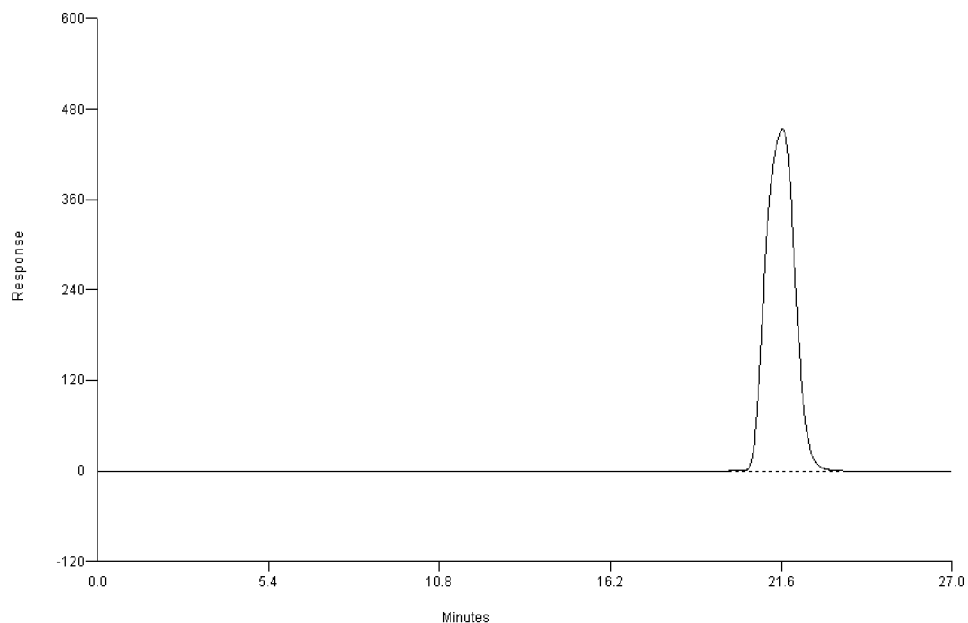


Σχήμα 6.11: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PDMS(PS)₂ (Δείγμα 11) με $f_{PS} = 0.46$.

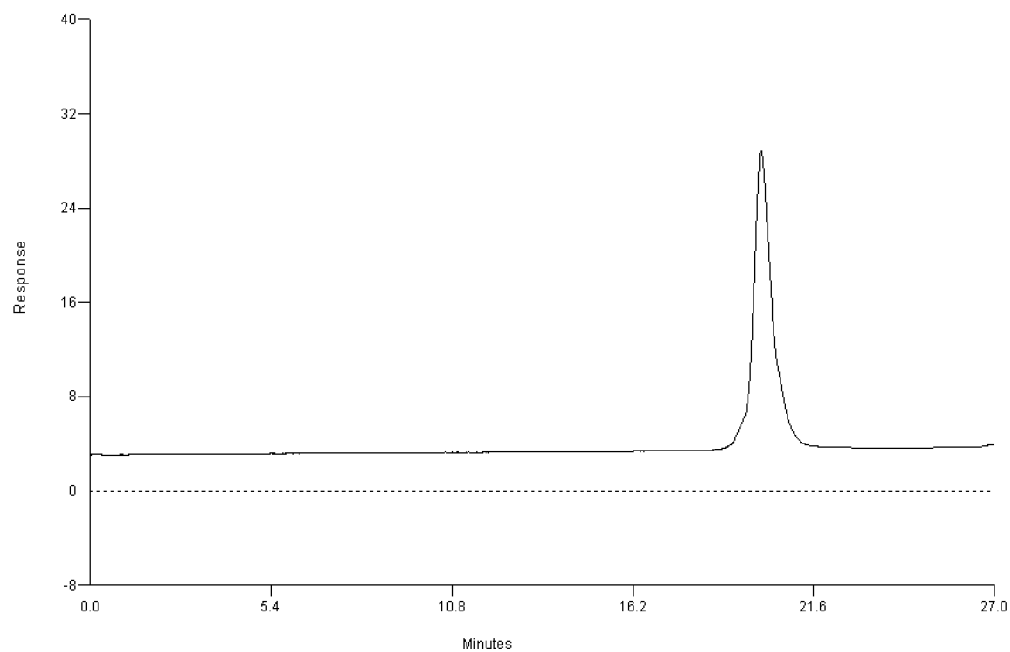


Σχήμα 6.12: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PDMS(PS)₂ (Δείγμα 12) με $f_{PS} = 0.70$.

5. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για τα Δείγματα PDMS(PS)₃



Σχήμα 6.13: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PDMS(PS)₃ (Δείγμα 13) με $f_{PS} = 0.41$.



Σχήμα 6.14: Χρωματογράφημα SEC του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PDMS(PS)₃ (Δείγμα 14) με $f_{PS} = 0.70$.

Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα προκύπτει ότι σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η σύνθεση των αρχικών συστάδων PS ή PDMS και των τελικών γραμμικών και μη συμπολυμερών. Η δυσκολία στην συνθετική πορεία όλων των δειγμάτων και κυρίως εκείνων που συντέθηκαν μέσω χλωροσιλανίων ήταν να γίνει με επιτυχία η σύζευξη των κλάδων με το τροποποιημένο στα άκρα πολυστυρένιο ή πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και να καθαριστεί από τα παραπροϊόντα το τελικό συμπολυμερές. Καθόλη τη διάρκεια της σύνθεσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής αλλά και της τελικής κλασματοποίησης η συνθετική πορεία παρακολουθήθηκε μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών με τακτικές δειγματοληψίες.

Πρέπει να αναφερθεί ότι όλα τα τελικά συμπολυμερή γραμμικά και μη όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 6.1 παρουσιάζουν κατανομή μοριακών βαρών χαμηλότερη του 1.1, όπως απαιτείται από τον ανιοντικό πολυμερισμό. Σε όλα τα χρωματογραφήματα οι καμπύλες εμφανίζονται συμμετρικές με μικρό εύρος που επιδεικνύει την στενή κατανομή μοριακών βαρών.

Όλα τα δείγματα που συντέθηκαν εμφανίζουν μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό που κυμαίνεται από 52.800 έως 95.000 g/mol αλλά η ουσιαστική διαφορά ήταν στο μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό της συστάδας του PS ή του PDMS ώστε να μεταβάλλεται στο επιθυμητό ποσοστό το κλάσμα μάζας ($f_{PS}=0.18-0.75$).

6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) είναι μία ιδιαίτερα σημαντική τεχνική που προκύπτει από το φαινόμενο όπου πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων (H, S, P, N κ.λπ.) τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Όπως σε άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Μέσω της τεχνικής $^1\text{H-NMR}$ γίνεται εφικτό να ταυτοποιηθούν χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμοί αλλά και να υπολογιστεί η κατά βάρος ή κατ'όγκο σύσταση των διαφορετικών συστατικών (κλάσμα μάζας και κλάσμα όγκου αντίστοιχα).

Η κατ'όγκο σύσταση (ϕ_A) είναι η μία από τις βασικότερες παραμέτρους για τον υπολογισμό ενός διαγράμματος φάσεων καθώς και για να προβλεφθεί μέσω αυτών οι αναμενόμενες μορφολογίες στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διελεύσεως.

Στον Πίνακα 6.1 ήδη προκύπτει αρκετά καλή αντιστοίχιση του συνολικού κλάσματος μάζας f_{PS} μεταξύ των δύο τεχνικών (SEC και NMR αντίστοιχα). Παρόλα αυτά ο υπολογισμός του

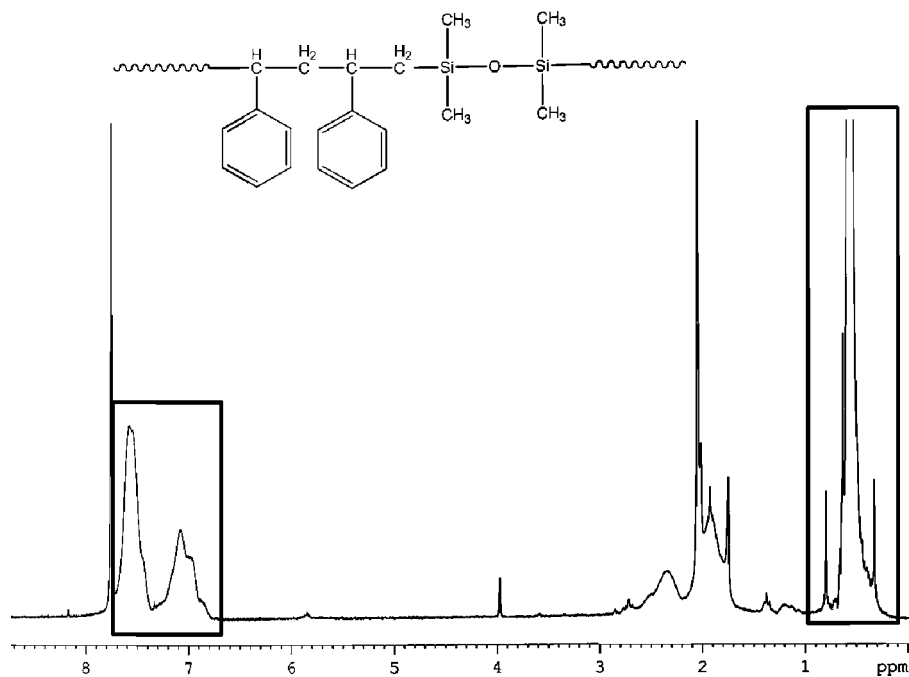
κλάσματος μάζας μέσω της τεχνικής $^1\text{H-NMR}$ θεωρείται ποιος ακριβής σε σχέση με αυτόν που προκύπτει από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) λόγω του μικρότερου σφάλματος που εμφανίζει ως τεχνική η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ ($\pm 2\%$) σε σχέση με αυτό που προκύπτει από το SEC ($\pm 10\%$).^{58,59}

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (Σχήματα 6.15-6.28) υπολογίζεται όπως προαναφέρθηκε για όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής τα κλάσματα μάζας και επιβεβαιώνεται με αυτόν τον τρόπο η επιτυχής σύνθεση των γραμμικών και μη γραμμικών δειγμάτων.

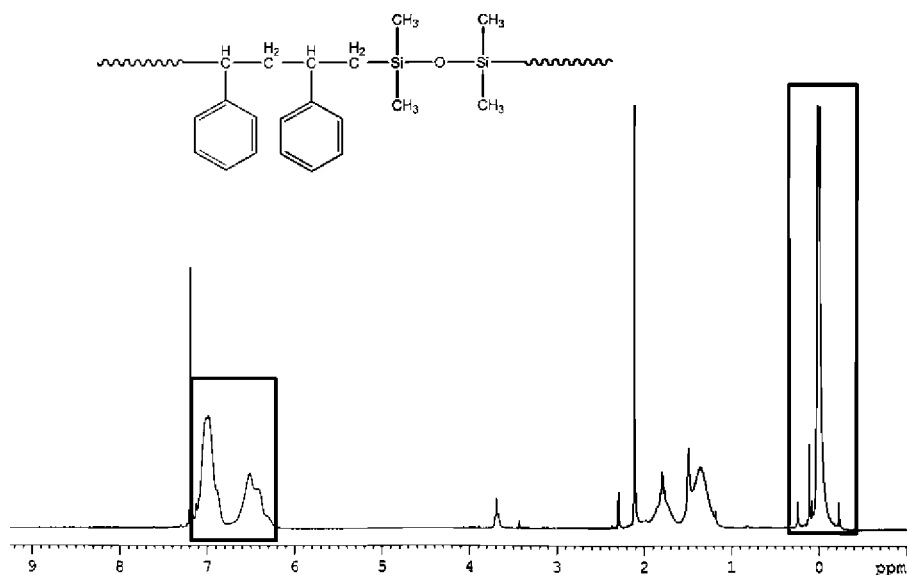
Στα Σχήματα 6.15-6.28 που ακολουθούν οι χημικές μετατοπίσεις που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του κλάσματος μάζας αντιστοιχούν στην περιοχή 6,5-7,5 ppm που αποδίδονται στα πέντε (5) αρωματικά πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου και εμφανίζονται με κόκκινο πλαίσιο και στην περιοχή 0,2 – 0,5 ppm που αποδίδονται στα έξι (6) πρωτόνια των δύο ομάδων $-\text{CH}_3$ της δομικής μονάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) και εμφανίζονται με πράσινο πλαίσιο.

Για τις μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία: φασματογράφος Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού ^1H στα 250 MHz, ενώ οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C . Η συγκεκριμένη οργανολογία βρίσκεται στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και αποτελεί βασικό όργανο του Κέντρου Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού που ανήκει στο Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

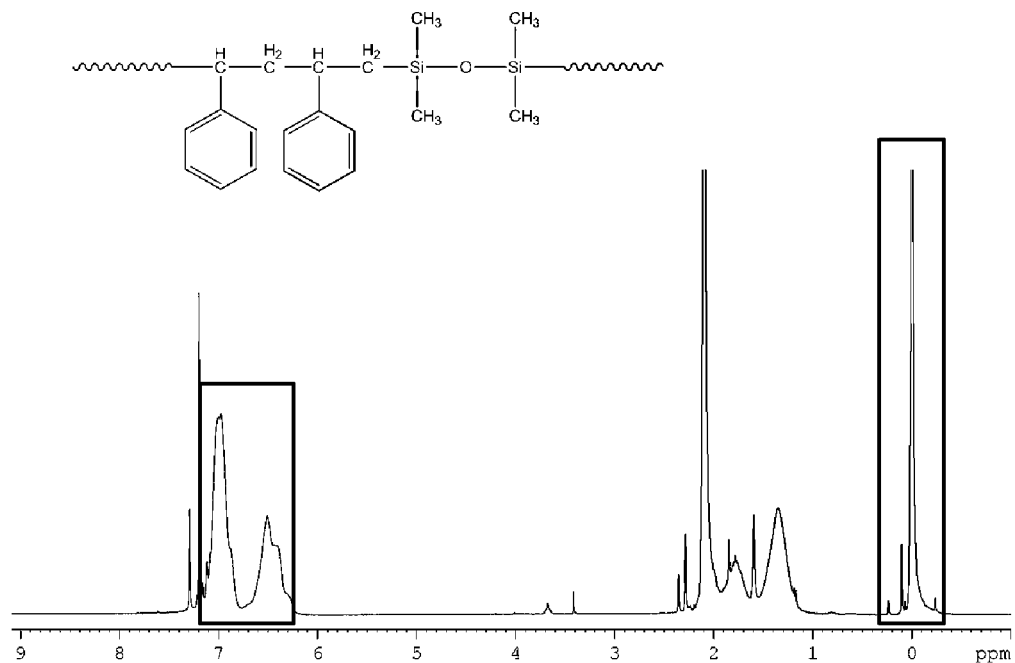
1. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τα Δείγματα PS-*b*-PDMS



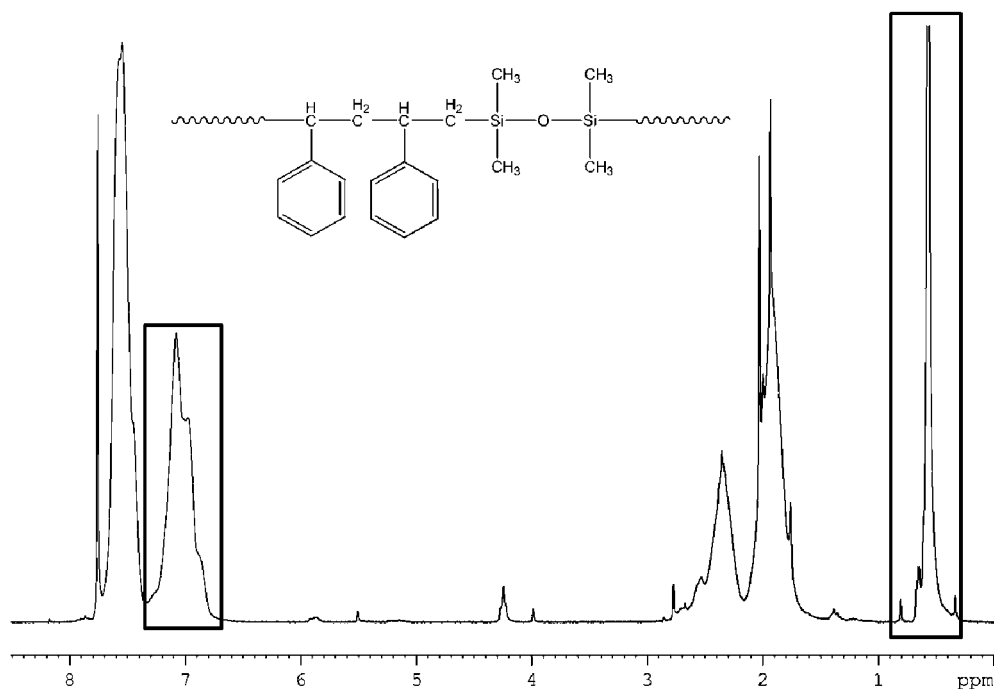
Σχήμα 6.15 : Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 1) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.24$.



Σχήμα 6.16: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 2) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.45$.

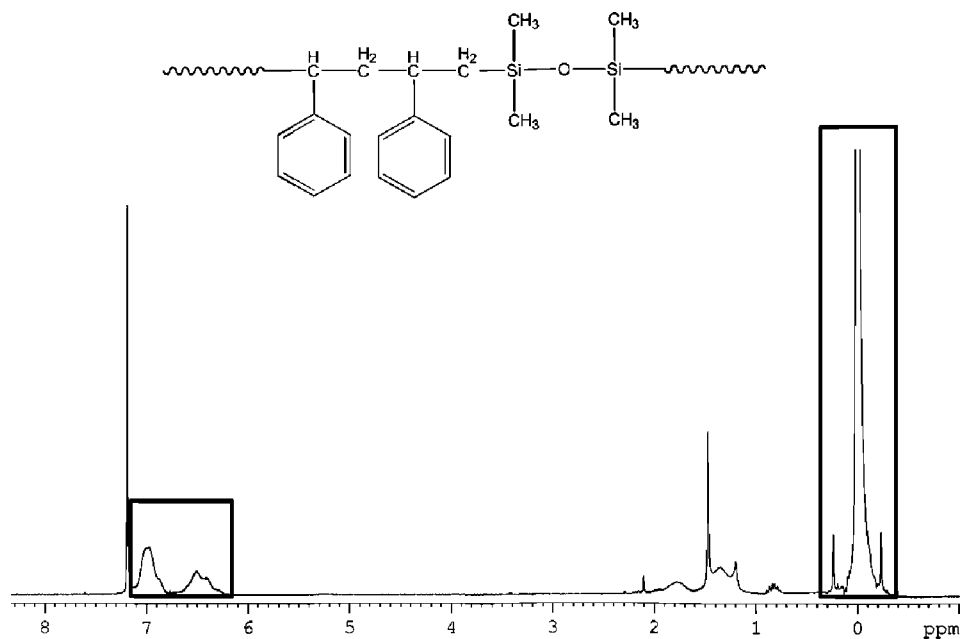


Σχήμα 6.17: Φάσμα ^1H -NMR για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 3) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.71$.

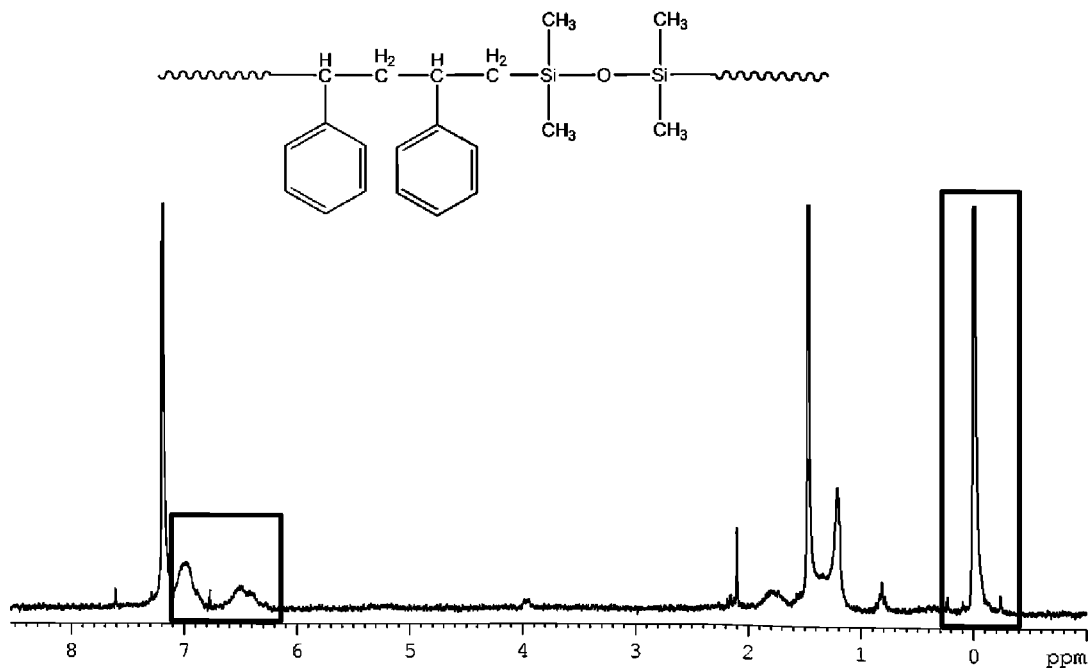


Σχήμα 6.18: Φάσμα ^1H -NMR για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 4) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.72$.

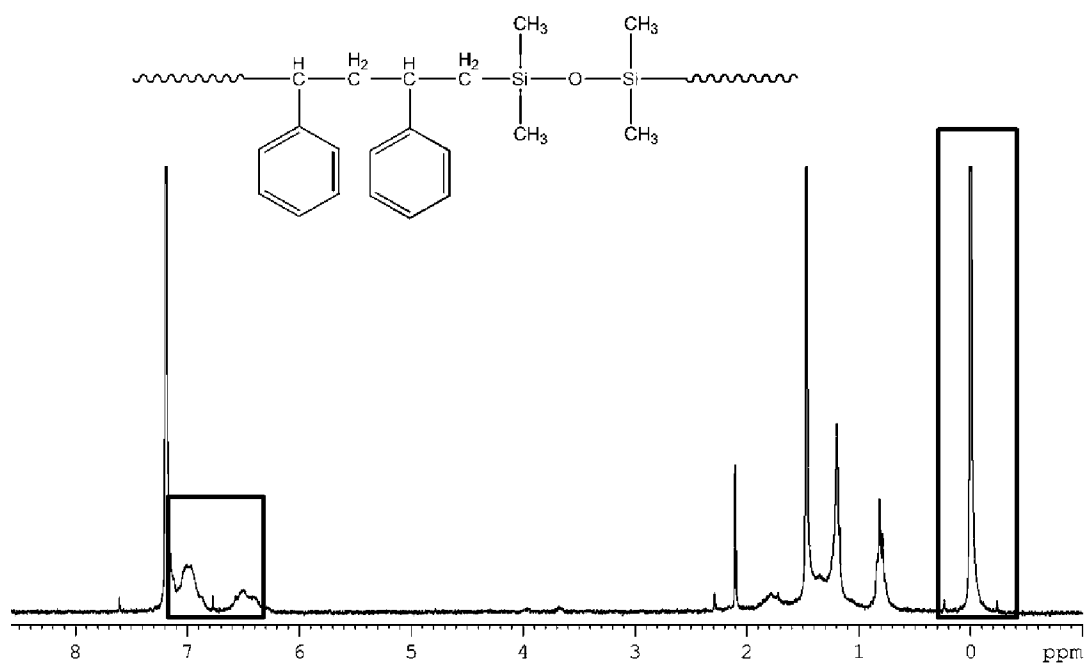
2. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τα Δείγματα PS(PDMS)_2



Σχήμα 6.19: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PS(PDMS)_2 (Δείγμα 5) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.18$.

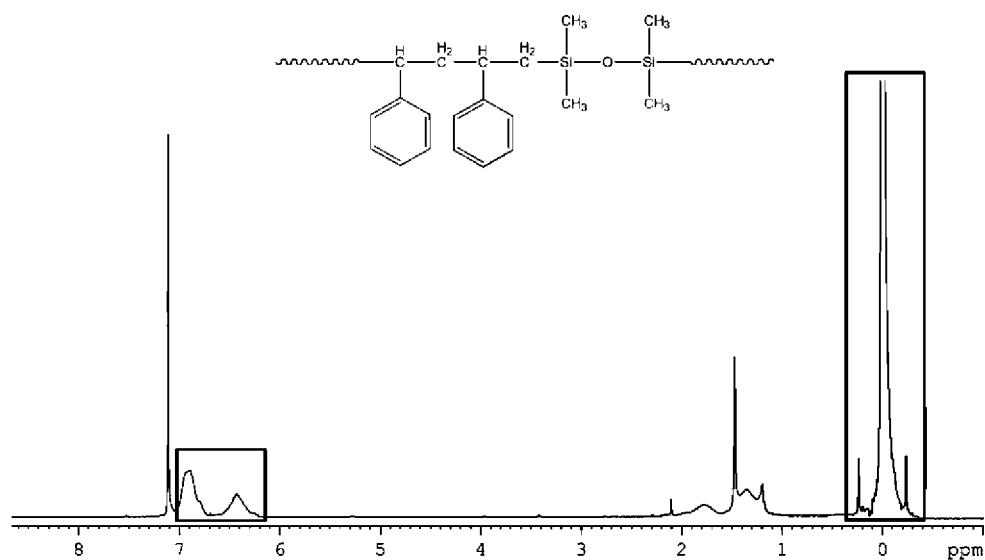


Σχήμα 6.20: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PS(PDMS)_2 (Δείγμα 6) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.40$.

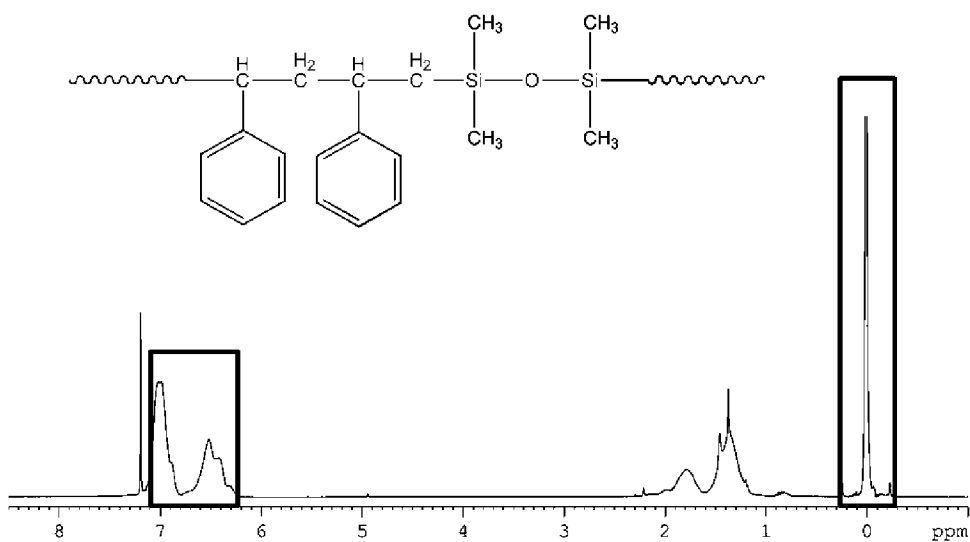


Σχήμα 6.21: Φάσμα 1H -NMR για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 7) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.40$.

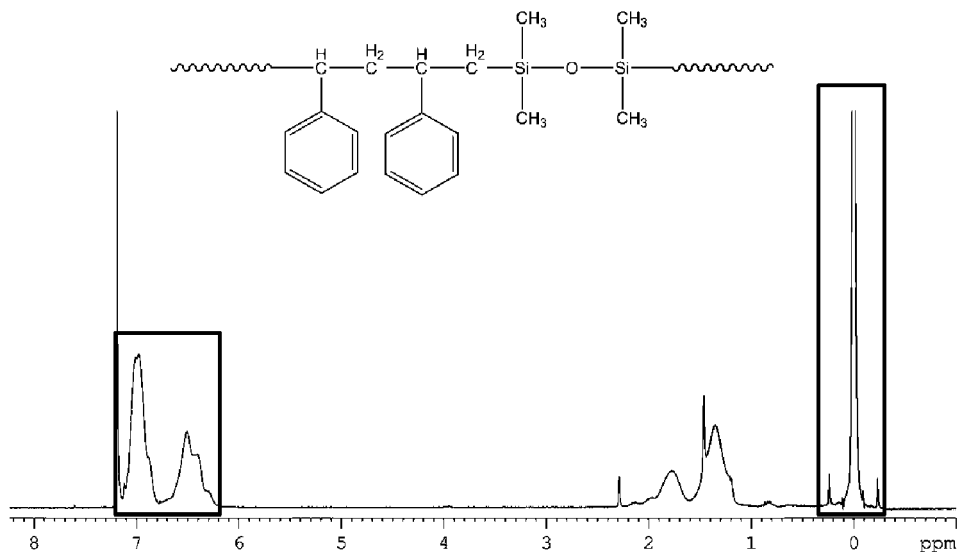
3. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τα Δείγματα PS(PDMS)_3



Σχήμα 22: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PS(PDMS)_3 (Δείγμα 8) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.20$.

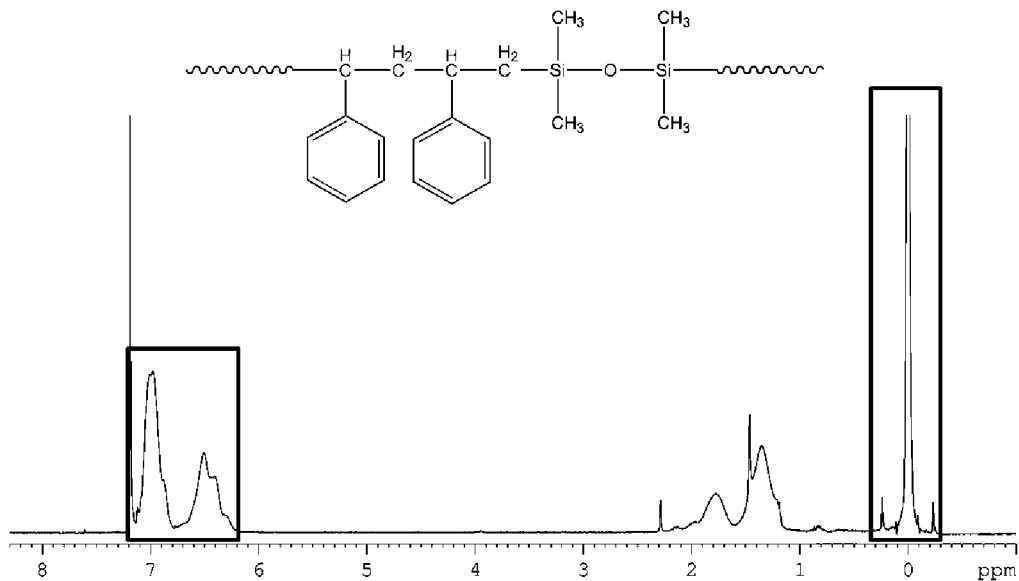


Σχήμα 6.23: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PS(PDMS)_3 (Δείγμα 9) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.61$.

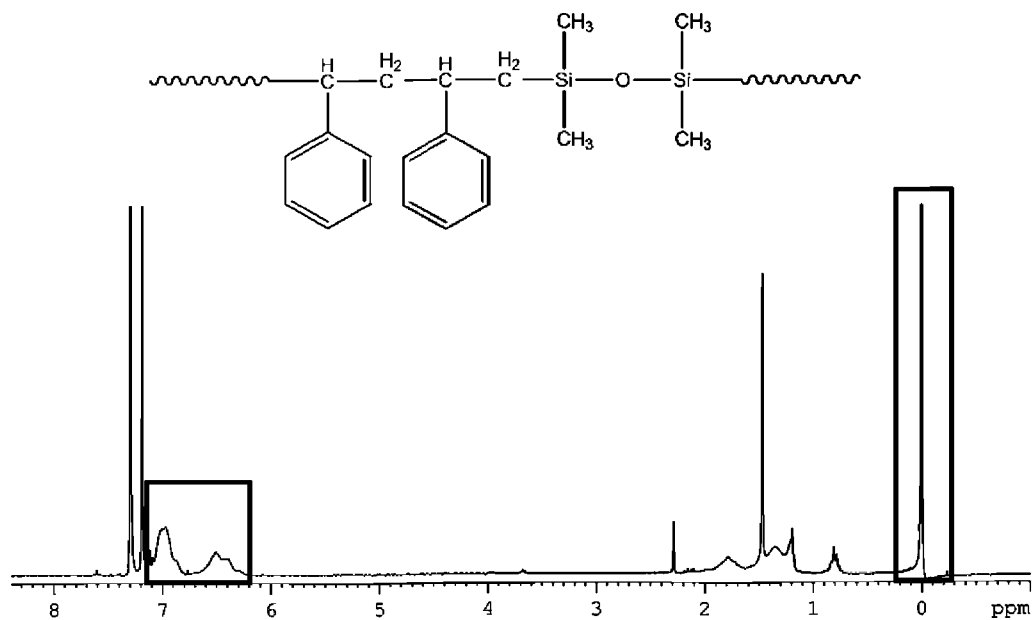


Σχήμα 6.24: Φάσμα ^1H -NMR για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $\text{PS}(\text{PDMS})_3$ (Δείγμα 10) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.73$.

4. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (^1H -NMR) για τα Δείγματα $\text{PDMS}(\text{PS})_2$

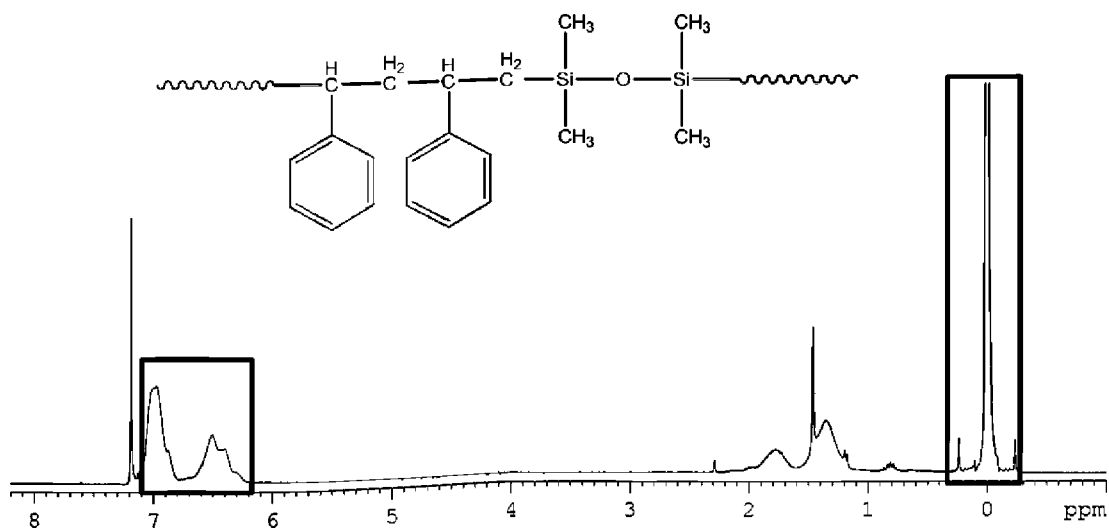


Σχήμα 6.25: Φάσμα ^1H -NMR για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $\text{PDMS}(\text{PS})_2$ (Δείγμα 11) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.46$.

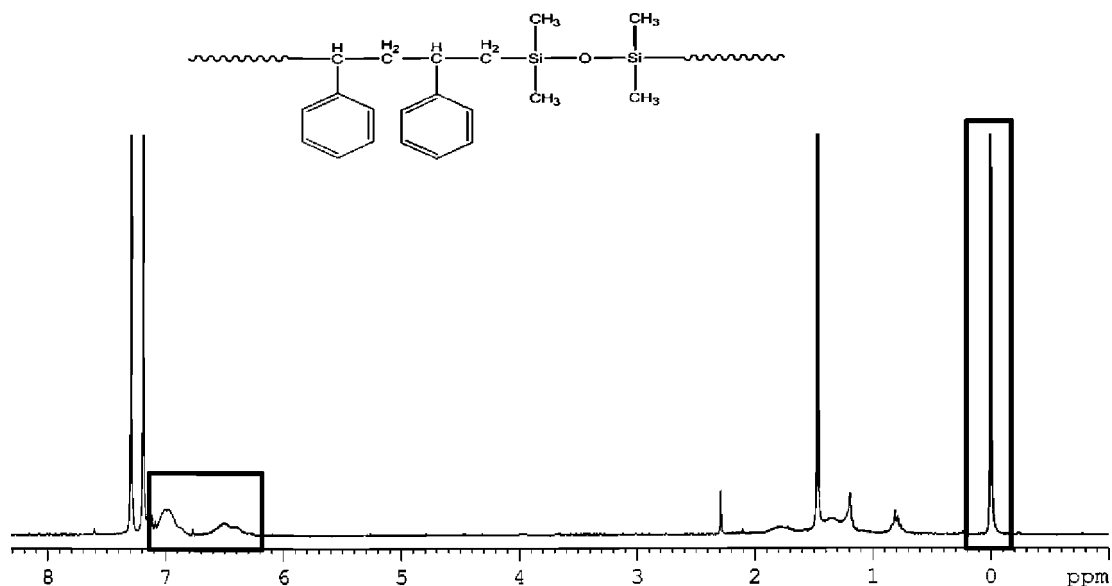


Σχήμα 6.26: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $\text{PDMS}(\text{PS})_2$ (Δείγμα 12) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.70$.

5. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τα Δείγματα $\text{PDMS}(\text{PS})_3$



Σχήμα 6.27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $\text{PDMS}(\text{PS})_3$ (Δείγμα 13) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.41$.



Σχήμα 6.28: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $\text{PDMS}(\text{PS})_3$ (Δείγμα 14) με κλάσμα μάζας $f_{\text{PS}}=0.70$.

Σε όλα τα φάσματα παρατηρήθηκαν οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις των πέντε αρωματικών πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της συστάδας του PS στην περιοχή $\sim 6,5\text{-}7,5$ ppm και οι χημικές μετατοπίσεις των έξι πρωτονίων των δύο μεθυλίων που εμφανίζονται στη δομική μονάδα του PDMS στην περιοχή $\sim 1,5\text{-}2,5$ ppm (Πίνακας 6.2) πιστοποιώντας την επιτυχή σύνθεση των δειγμάτων. Από τα εμβαδά της κάθε χημικής μετατόπισης υπολογίστηκε το κλάσμα μάζας και όγκου της κάθε συστάδας.

Πίνακας 6.2: Χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων χαρακτηριστικών ομάδων των συστάδων PS και PDMS.

Συστάδα	Είδος πρωτονίων	Αριθμός πρωτονίων	Χημική μετατόπιση (ppm)
PS	Αρωματικά (5)	Πέντε (5)	6,3-7,2
PDMS	Ολεφινικά (6)	Έξι (6)	0,2-0.5

6.4 Αποτελέσματα Ωσμωμετρίας Μembrάνης (MO) και Τάσης Ατμών (VPO)

Η ωσμωμετρία μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε για τον ακριβή προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό ($\bar{M}_n$) των δειγμάτων με μέσο μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 15.000 g/mol ενώ η ωσμωμετρία τάσης ατμών για τα δείγματα με μέσο μοριακό βάρος μικρότερο των 15.000g/mol. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το OSMOMAT 070 / 090 της εταιρίας GONOTEC (για μετρήσεις ωσμωμετρίας τάσης ατμών / ωσμωμετρίας μεμβράνης αντίστοιχα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το τολουόλιο αντίστοιχα στους 40°C (VPO) και 35°C (MO). Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχούσε για οργανικά διαλύματα σε διαλύτη τολουόλιο.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων της ωσμωμετρίας μεμβράνης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το μοριακό βάρος που εξετάζεται. Ποιο συγκεκριμένα, για να είναι επιτυχείς οι μετρήσεις θα πρέπει η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος που χρησιμοποιείται (ώστε κατόπιν αραιώσεων να προκύψουν οι συνολικά τέσσερις συγκεντρώσεις που απαιτούνται για να εκτελεστεί σωστά το πείραμα) να είναι ικανή να οδηγήσει σε μέγιστη απόκριση των πόρων της μεμβράνης του ωσμωμέτρου η οποία να διατηρείται μέχρι και χαμηλότερη αραιώση. Γι' αυτό το λόγο πολύ σημαντικά θεωρούνται τα πρωταρχικά αποτελέσματα της τιμής του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό που προκύπτουν από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών ώστε με βάση το εύρος του μοριακού βάρους να διαμορφωθούν και οι τελικές συγκεντρώσεις των πυκνών διαλυμάτων. Για να γίνει έλεγχος των αποτελεσμάτων από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών κατά τη διαδικασία των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία τεσσάρων πρώτων κλάδων πολυστυρενίου από τέσσερα διαφορετικά πειράματα (με διαφορετικό μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό). Προσδιορίστηκε το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό αυτών των πολυστυρενίων ώστε να επιβεβαιωθεί πλήρως η άποψη ότι είναι απόλυτο σωστό να εμπιστεύεται κανείς τα μοριακά χαρακτηριστικά που λαμβάνονται από τη SEC όταν το εξεταζόμενο δείγμα είναι της ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση της οργανολογίας SEC. Λαμβάνοντας υπόψη κανείς ότι το σφάλμα στον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό της ωσμωμετρίας μεμβράνης είναι μικρότερο από 5% ενώ της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών περίπου 10% προέκυψε, από τα αποτελέσματα, ότι το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό που υπολογίζεται από την ωσμωμετρία μεμβράνης για τα συγκεκριμένα πολυστυρένια είναι σχεδόν ταυτόσημο με πολύ μικρές αποκλίσεις σε σχέση με αυτό που λαμβάνεται από τον δειγματοληπτικό έλεγχο από το SEC. Επομένως δεν κρίθηκε απαραίτητο να υπολογιστούν τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό και των υπόλοιπων πρώτων κλάδων πολυστυρενίου, κρίθηκε όμως απαραίτητο να υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό στις περιπτώσεις που πρώτος κλάδος είναι η

πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη). Επίσης, με την ωσμωμετρία μεμβράνης προσδιορίστηκαν το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των ενδιάμεσων προϊόντων και των τελικών γραμμικών και μη συμπολυμερών. Παρακάτω παρατίθενται τέσσερις πίνακες όπου δίνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των ομοπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτοι κλάδοι (Πίνακας 6.3), των ομοπολυμερών που αποτέλεσαν τους επιπλέον 2 ή 3 κλάδους στα μη γραμμικά συμπολυμερή (Πίνακας 6.4), των τελικών γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών (Πίνακας 6.5) και των τελικών μικτόκλωνων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών (Πίνακας 6.6).

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα μετρήσεων από την ωσμωμετρία μεμβράνης για τον πρώτο κλάδο PS ή PDMS.

A/A	Δείγματα	$\overline{M}_n^{PS}$ (g/mol)	$\overline{M}_n^{PDMS}$ (g/mol)	R ²
1	PS- <i>b</i> -PDMS	14.800 (SEC)	-	-
2	PS- <i>b</i> -PDMS	27.800	-	0.99089
3	PS- <i>b</i> -PDMS	42.200	-	0.98909
4	PS- <i>b</i> -PDMS	53.000 (SEC)	-	-
5	PS(PDMS) ₂	19.900 (SEC)	-	-
6	PS(PDMS) ₂	30.000	-	0.99062
7	PS(PDMS) ₂	53.530 (SEC)	-	-
8	PS(PDMS) ₃	19.900(SEC)	-	-
9	PS(PDMS) ₃	30.000	-	0.99062
10	PS(PDMS) ₃	53.530 (SEC)	-	-
11	PDMS(PS) ₂	-	17.900	0.99456
12	PDMS(PS) ₂	-	30.700	0.99739
13	PDMS(PS) ₃	-	10.870	0.99009
14	PDMS(PS) ₃	-	22.300	0.98977

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα μετρήσεων από την ωσμωμετρία μεμβράνης για τον δεύτερο κλάδο PS ή PDMS.

A/A	Δείγματα	$\overline{M}_n^{PS}$ (g/mol)	$\overline{M}_n^{PDMS}$ (g/mol)	R ²
5	PS(PDMS) ₂	-	39.000	0.99664
6	PS(PDMS) ₂	-	22.000	0.99564
7	PS(PDMS) ₂	-	10.670 ^{VPO}	0.98412
8	PS(PDMS) ₃	-	25.700	0.99544
9	PS(PDMS) ₃	-	16.400	0.99065
10	PS(PDMS) ₃	-	8.330 ^{VPO}	0.99222
11	PDMS(PS) ₂	17.900	-	0.99883
12	PDMS(PS) ₂	30.700 (SEC)	-	-
13	PDMS(PS) ₃	10.870 (SEC)	-	-
14	PDMS(PS) ₃	22.300 (SEC)	-	-

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα μετρήσεων από την ωσμωμετρία μεμβράνης για τα τελικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS.

A/A	Δείγματα	$\overline{M}_n^{PS-b-PDMS}$ (g/mol)	R ²
1	PS- <i>b</i> -PDMS	58.200	0.99559
2	PS- <i>b</i> -PDMS	57.500	0.99009
3	PS- <i>b</i> -PDMS	52.800	0.98949
4	PS- <i>b</i> -PDMS	53.000	0.99320

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα μετρήσεων από την ωσμωμετρία μεμβράνης για τα τελικά μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή.

A/A	Δείγματα	$\overline{M}_n^{Total}$ (g/mol) O.M.	Παράμετρος δραστικότητας της σύζευξης (Δ) από SEC	Παράμετρος δραστικότητας της σύζευξης (Δ) από M.O.
5	PS(PDMS) ₂	95.000	1.75	1.93
6	PS(PDMS) ₂	71.800	1.72	1.91
7	PS(PDMS) ₂	74.000	1.77	1.92
8	PS(PDMS) ₃	94.700	2.61	2.92
9	PS(PDMS) ₃	77.500	2.55	2.90
10	PS(PDMS) ₃	77.000	2.56	2.82
11	PDMS(PS) ₂	68.000	1.74	1.93
12	PDMS(PS) ₂	80.000	1.73	1.92
13	PDMS(PS) ₃	64.800	2.64	2.88
14	PDMS(PS) ₃	86.800	2.68	2.95

Η παράμετρος δραστηριότητας της σύζευξης (Δ) είναι ένας έμμεσος τρόπος επιβεβαίωσης των αριθμών των κλάδων σε ένα μικτόκλινο αστεροειδές πολυμερές. Υπολογίζεται αφαιρώντας από το τελικό μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό $\overline{M}_n^{Total}$ το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό του πρώτου κλάδου και διαιρώντας στη συνέχεια με το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό του δεύτερου κλάδου. Η παράμετρος δραστηριότητας της σύζευξης (Δ) αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για την επιτυχή σύνθεση ενός δείγματος πολύπλοκης αρχιτεκτονικής όταν υπολογιστεί από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και επιβεβαίωση όταν υπολογιστεί από την ωσμωμετρία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και παραπάνω στον υπολογισμό των μέσων μοριακών βαρών από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών σημαντικό ρόλο διαδραματίζει ο υδροδυναμικός όγκος του κάθε πολυμερούς. Επειδή λοιπόν ο υδροδυναμικός όγκος έχει άμεση εξάρτηση εκτός από τη χημική σύσταση και δομή του πολυμερούς αλλά και από την αρχιτεκτονική του, αναμένεται ότι σε ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS και για συγκεκριμένο μέσο μοριακό βάρος ο υδροδυναμικός όγκος θα είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ενός μικτόκλινου αστεροειδούς συμπολυμερούς ίδιων μοριακών χαρακτηριστικών.

Ο υδροδυναμικός όγκος ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς παραδείγματος χάριν του τύπου PS-*b*-PDMS με $\overline{M}_n = 90.000$ g/mol θα είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο ενός

μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς δύο ή τριών κλάδων με τα ίδια μοριακά χαρακτηριστικά. Γίνεται επομένως κατανοητό από τα παραπάνω ότι η παράμετρος δραστηριότητας θα τείνει προς τον ακέραιο αριθμό των κλάδων μόνο όταν τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό έχουν υπολογιστεί από την ωσμωμετρία μεμβράνης ή/και τάσης ατμών.

6.5 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μία ιδιαίτερα σημαντική τεχνική διότι προσφέρει την δυνατότητα υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ενός υλικού (T_g) (θερμοκρασία στην οποία το πολυμέρες μεταπίπτει από την άμορφη στην ιξωδοελαστική κατάσταση), της θερμοκρασίας τήξης (T_m) και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c). Η σημασία της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στα συμπολυμερή έγκειται στο γεγονός ότι εάν σε ένα συμπολυμέρες εμφανίζεται μία μόνο θερμοκρασία T_g αυτό συνεπάγεται ότι και οι δύο συστάδες Α και Β είναι πλήρως αναμιγνύμες σε μοριακή κλίμακα και οι συστάδες αυτές είναι συμβατές μεταξύ τους ενώ η ύπαρξη δύο διαφορετικών T_g υποδηλώνει ασυμβατότητα και μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων, πράγμα αναγκαίο για το μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων. Στην περίπτωση αυτή οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο συστάδων θα πρέπει να προσεγγίζουν ή να ταυτίζονται με τις τιμές T_g των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Μερική αναμιξιμότητα οδηγεί στην εμφάνιση τριών συνολικά T_g τα οποία αντιστοιχίζονται τα μεν δύο κοντά σε εκείνα των αντίστοιχων ομοπολυμερών ενώ το τρίτο εξαρτάται από την σύσταση – αναλογία των δύο συστάδων στο τελικό συμπολυμέρες.

Τέλος, όπως και προαναφέρθηκε, στην περίπτωση της πλήρους αναμιξιμότητας προκύπτει ένα T_g γεγονός που θα υποδηλώνει και την εμφάνιση μίας μόνο φάσης στα αποτελέσματα του μορφολογικού χαρακτηρισμού. Για όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής εμφανίζονται δύο T_g , γεγονός που υποδηλώνει την μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων, άρα και τον διαχωρισμό φάσεων.

Σε όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα κατά προσέγγιση 4-5 mg. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το DSC Q20 της εταιρίας TA Instruments. Στον Πίνακα 6.7 που ακολουθεί παρατίθεται το θεωρητικό εύρος τιμών για της θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τις συστάδες PS και PDMS ενώ στον Πίνακα 6.8 τα πειραματικά αποτελέσματα για τα T_g των δειγμάτων της παρούσας διατριβής όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Για όλα τα δείγματα οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για το πολυστύρενιο (T_{gPS}) κυμαίνονται μεταξύ 82.36°C - 108.68°C ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τη συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (T_{gPDMS}) κυμαίνονται μεταξύ (-107°C) - (-123.97°C) όπως αναμένεται και από την βιβλιογραφία.⁷⁴

Να σημειωθεί εδώ ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το μοριακό βάρος της συστάδας και συγκεκριμένα από την βιβλιογραφία⁷⁵ υποδεικνύεται ότι το T_g επηρεάζεται από το μοριακό βάρος στην περίπτωση που αυτό είναι μικρότερο των 20.000 g/mol όπως μπορεί να παρατηρηθεί και για το δείγμα PS-*b*-PDMS (1) του οποίου το T_{gPS} εμφανίζει τιμή μικρότερη του αναμενόμενου εύρους (90-110°C) και συγκεκριμένα εμφανίζει την τιμή $T_{gPS(1)}=82.36^\circ\text{C}$.

Πίνακας 6.7: Εύρος θερμοκρασιών για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης.

Πολυμερές	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)
Πολυστυρένιο (PS)	100 °C ± 10 °C
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS)	-120 °C ± 5 °C

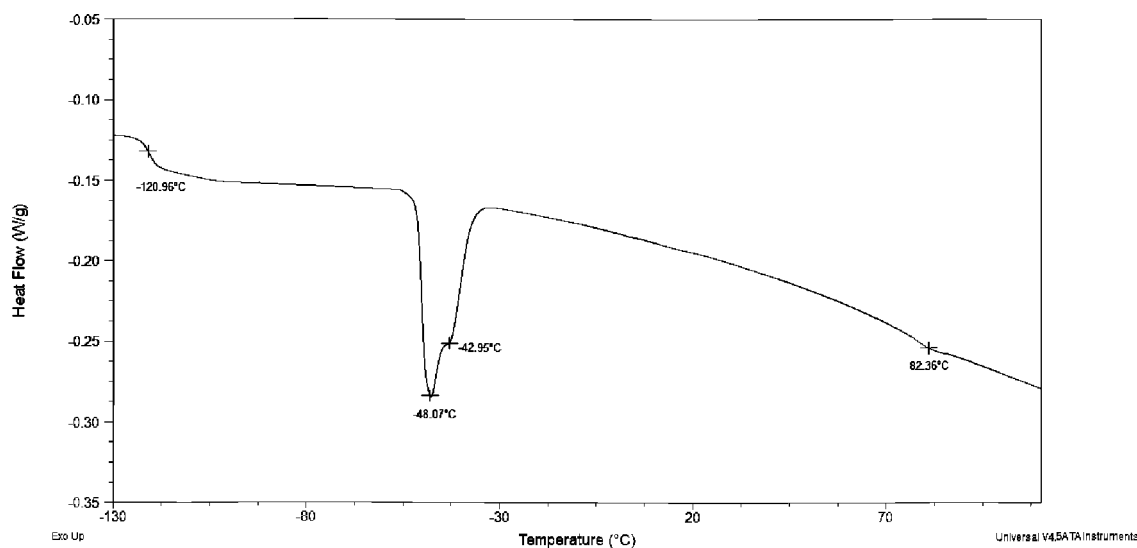
Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Δείγμα	$\overline{M}_n^{PS}$ (g/ mol)	$\overline{M}_n^{PDMS}$ (g/ mol)	T_g^{PS} (° C)	T_g^{PDMS} (° C)
PS- <i>b</i> -PDMS (1)	14.800	43.400	82.36	-120.96
PS- <i>b</i> -PDMS (2)	27.800	29.700	107.06	-114.93
PS- <i>b</i> -PDMS (3)	42.200	10.600	107.72	-107.00
PS- <i>b</i> -PDMS (4)	53.000	17.000	102.46	-122.61
PS(PDMS) ₂ (5)	19.900	39.000	102.32	-120.32
PS(PDMS) ₂ (6)	30.000	22.000	106.42	-119.12
PS(PDMS) ₂ (7)	53.530	10.670	108.68	-122.26
PS(PDMS) ₃ (8)	19.900	25.700	102.13	-120.20
PS(PDMS) ₃ (9)	30.000	16.400	106.13	-114.72
PS(PDMS) ₃ (10)	53.530	8.330	108.64	-122.42
PDMS(PS) ₂ (11)	17.900	33.600	105.74	-119.22
PDMS(PS) ₂ (12)	30.700	21.150	105.99	-123.97
PDMS(PS) ₃ (13)	10.870	33.600	104.74	-119.52
PDMS(PS) ₃ (14)	22.300	21.150	103.20	-123.24

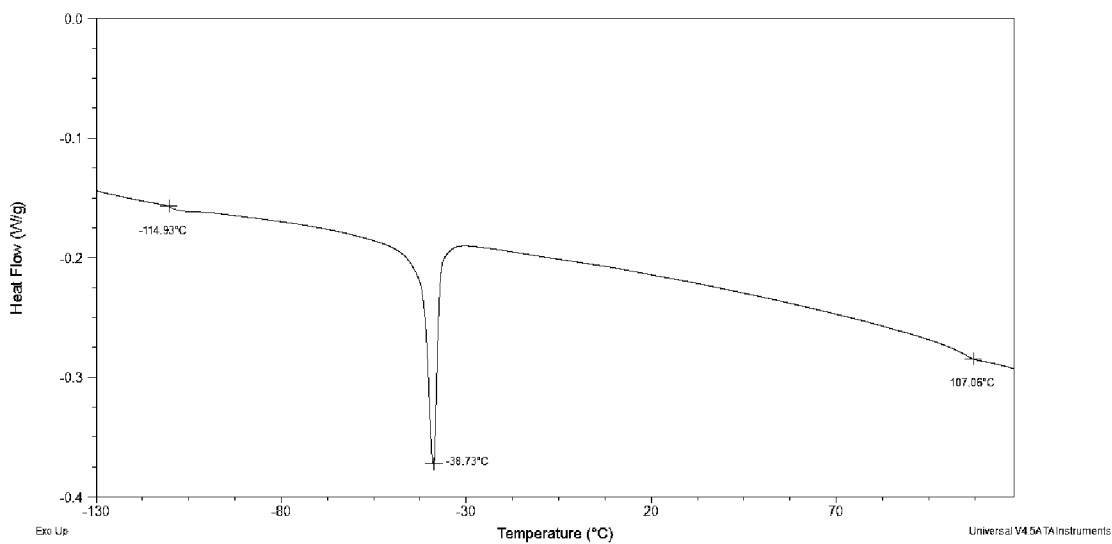
Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων DSC πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι θερμοκρασιακής μεταβολής, δύο κύκλοι θέρμανσης και ένας κύκλος ψύξης. Ο πρώτος κύκλος

θέρμανσης πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 10°C/min σε θερμοκρασία από 20°C έως 150°C προκειμένου να διαγραφεί η θερμική προϊστορία των δειγμάτων. Στα θερμογραφήματα που ακολουθούν (Σχήματα 6.28-6.41) απεικονίζονται τα αποτελέσματα από το τρίτο κύκλο θέρμανσης που πραγματοποιείται με ρυθμό 5°C/min και στο εύρος θερμοκρασιών από -150°C έως 150°C.

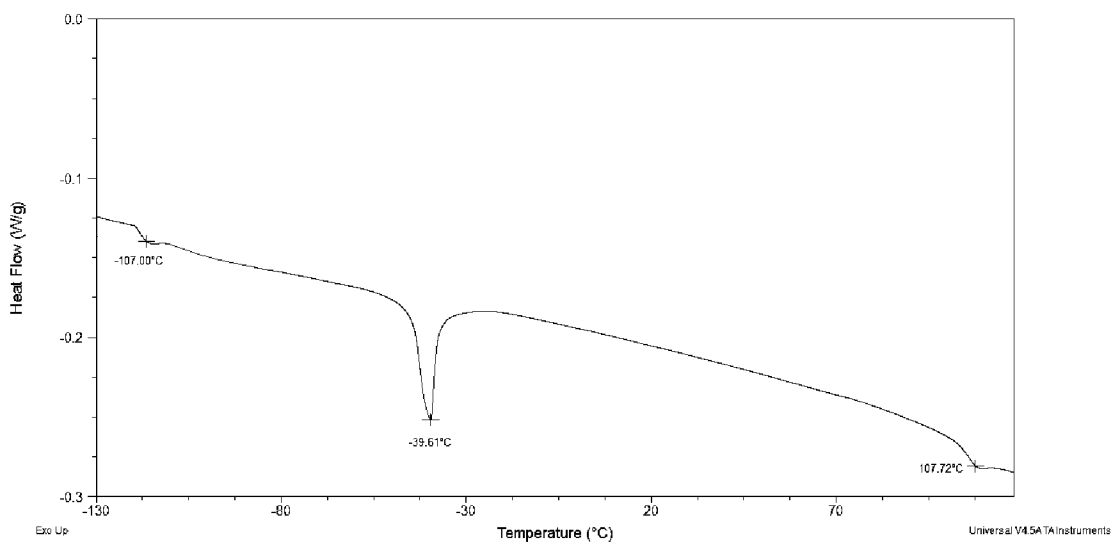
1. Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τα Δείγματα PS-*b*-PDMS



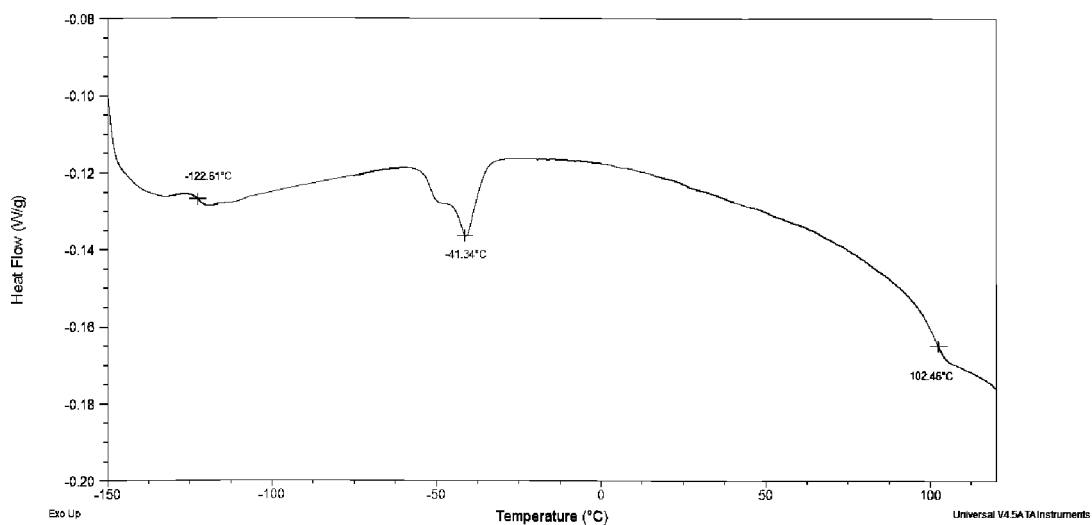
Σχήμα 6.29: Θερμογράφημα DSC για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 1) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.24$.



Σχήμα 6.30: Θερμογράφημα DSC για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 2) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.45$.

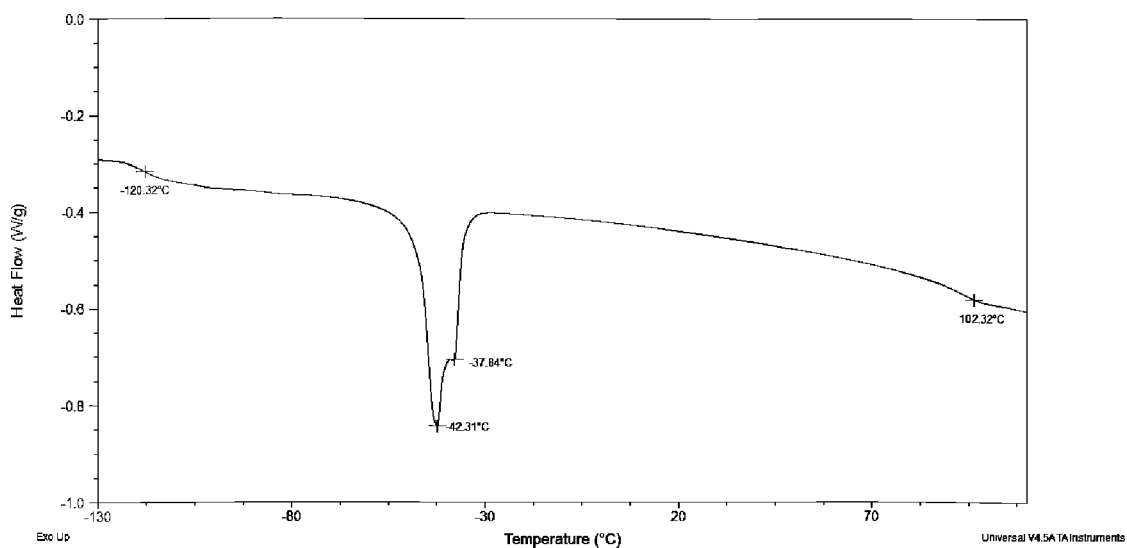


Σχήμα 6.31: Θερμογράφημα DSC για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου PS-*b*-PDMS (Δείγμα 3) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.71$.

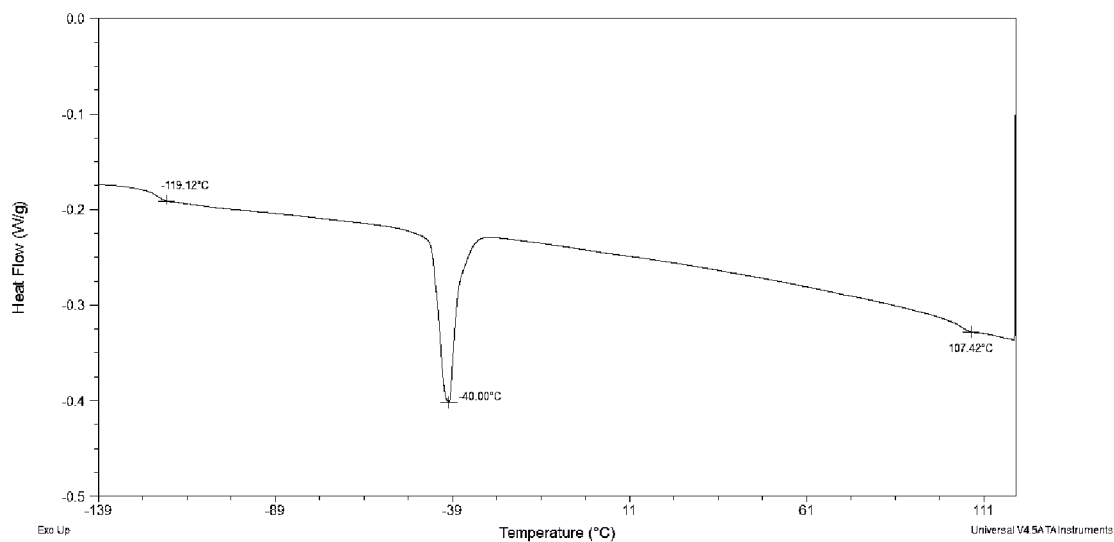


Σχήμα 6.32: Θερμογράφημα DSC για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές τύπου $PS-b-PDMS$ (Δείγμα 4) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.75$.

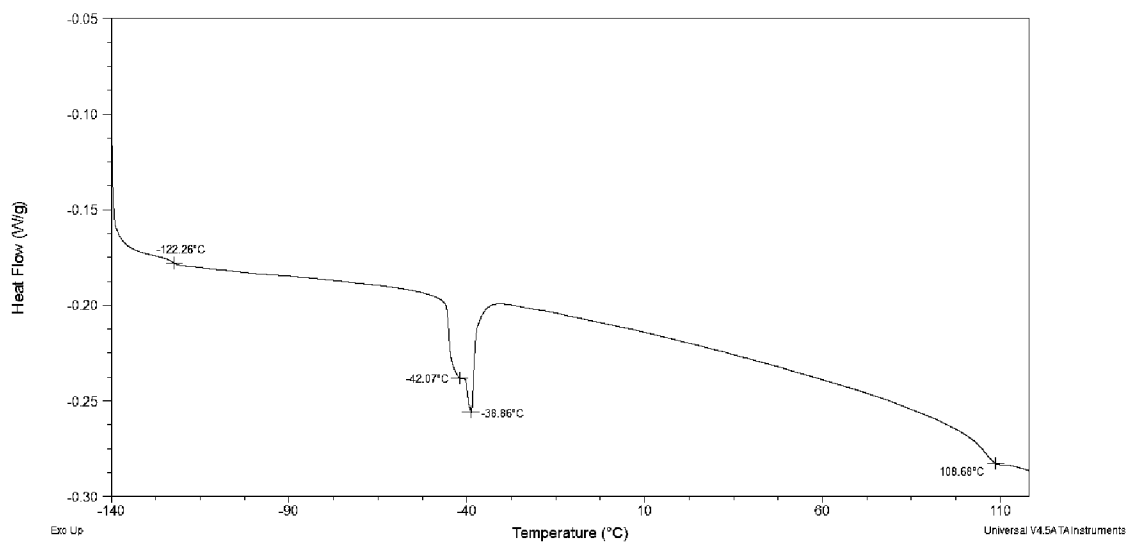
2. Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τα Δείγματα $PS(PDMS)_2$



Σχήμα 6.33: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 5) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.18$.

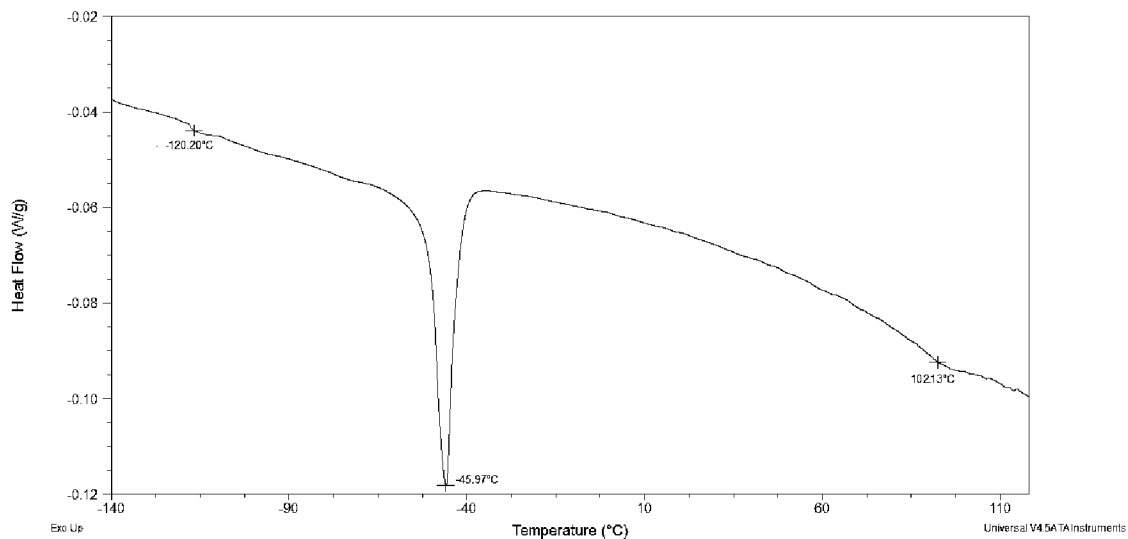


Σχήμα 6.34: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 6) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.40$.

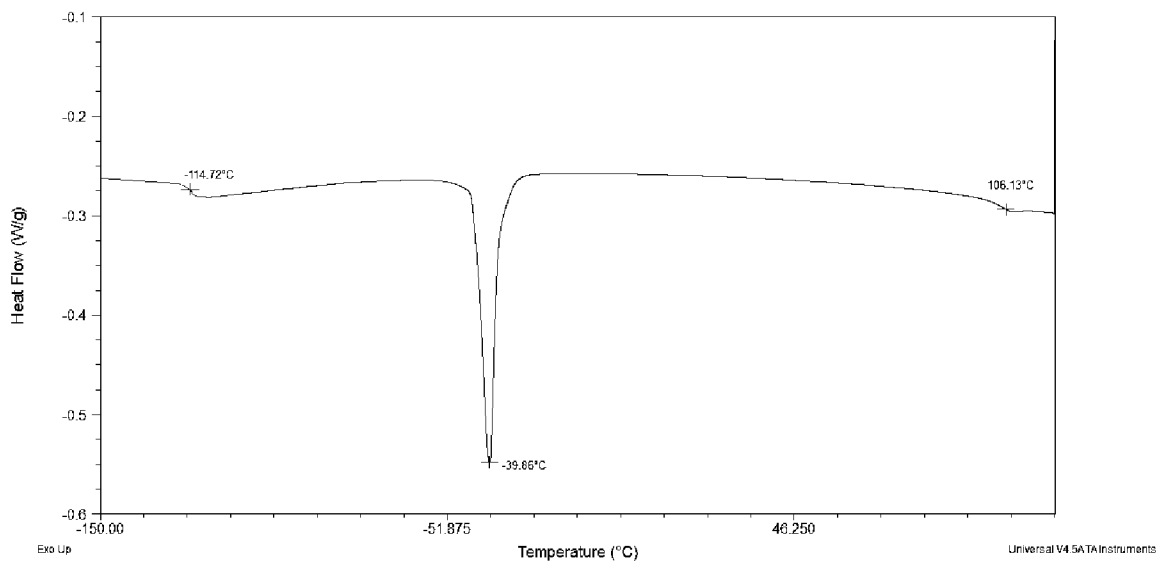


Σχήμα 6.35: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_2$ (Δείγμα 7) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.71$.

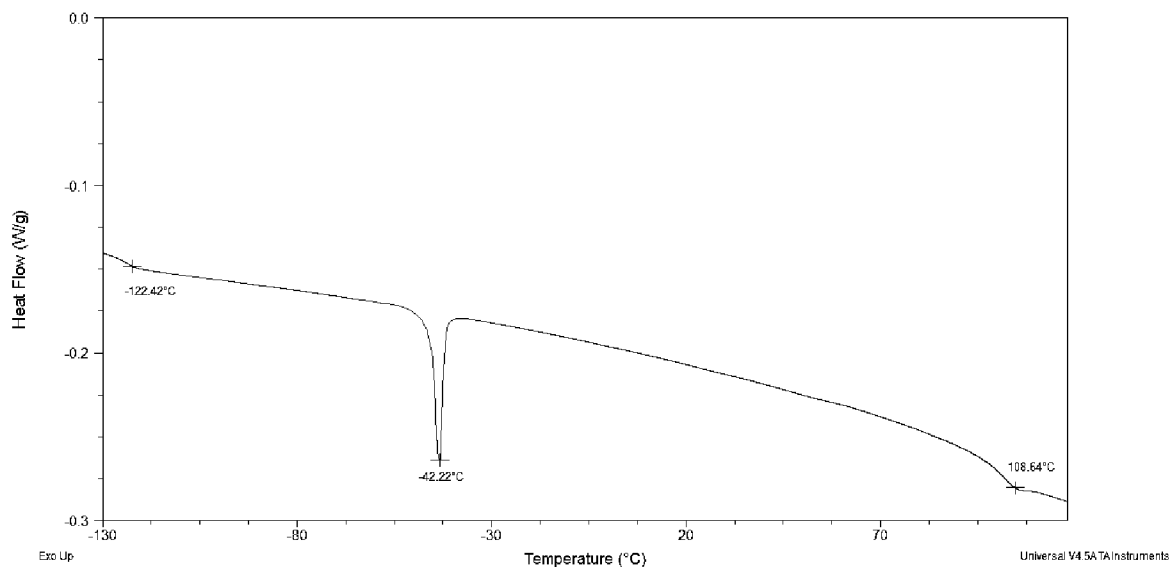
3. Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τα Δείγματα $PS(PDMS)_3$



Σχήμα 6.36: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 8) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.21$.

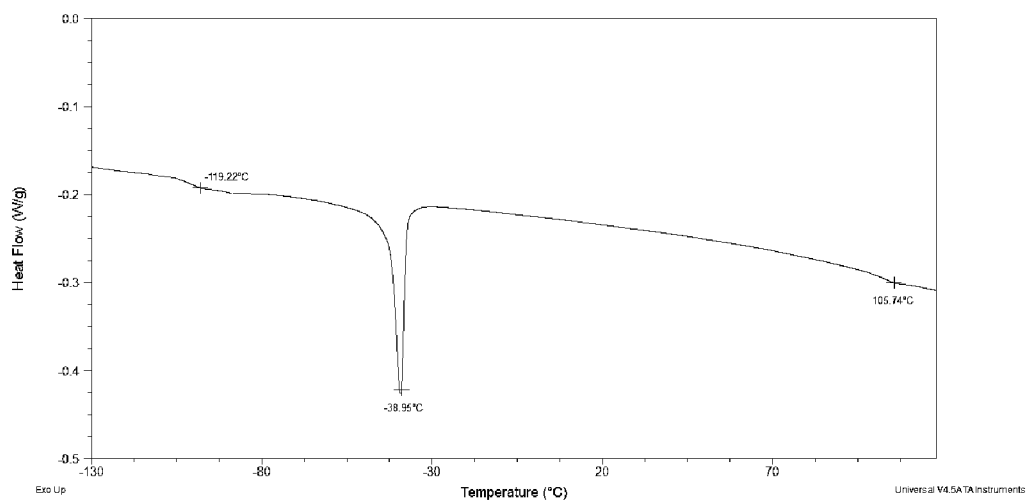


Σχήμα 6.37: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 9) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.61$.

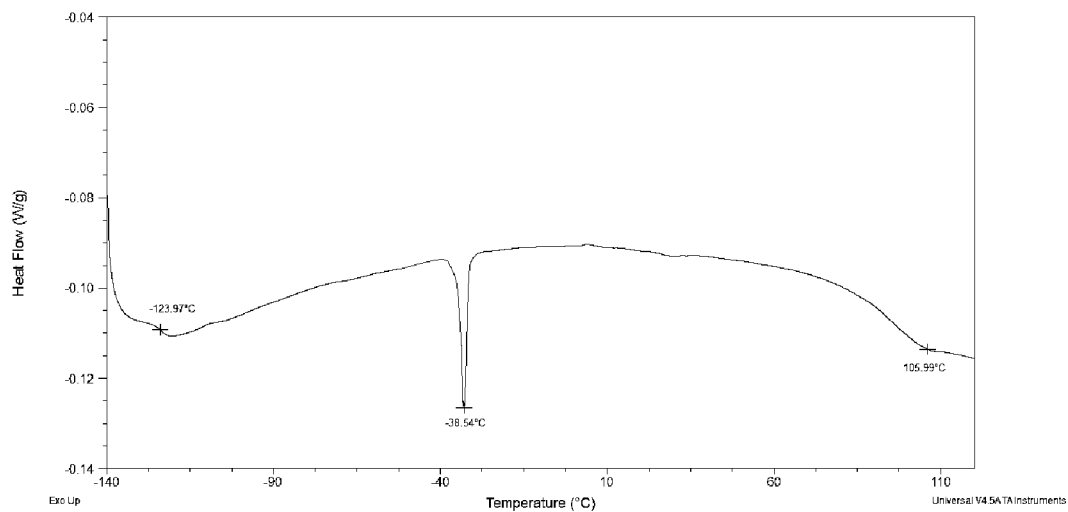


Σχήμα 6.38: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PS(PDMS)_3$ (Δείγμα 10) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.73$.

4. Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τα Δείγματα $PDMS(PS)_2$

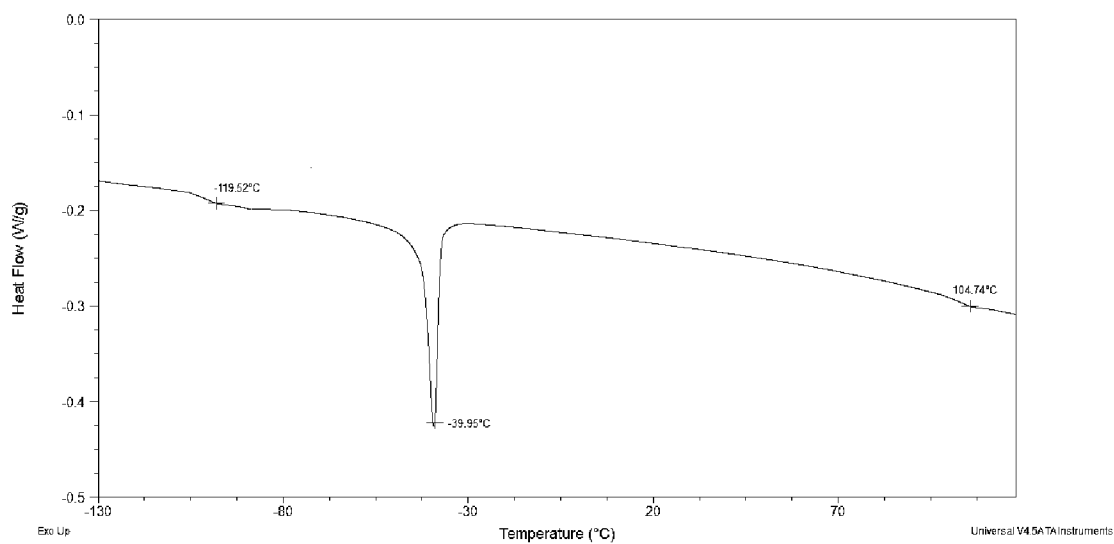


Σχήμα 6.39: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PDMS(PS)_2$ (Δείγμα 11) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.46$.

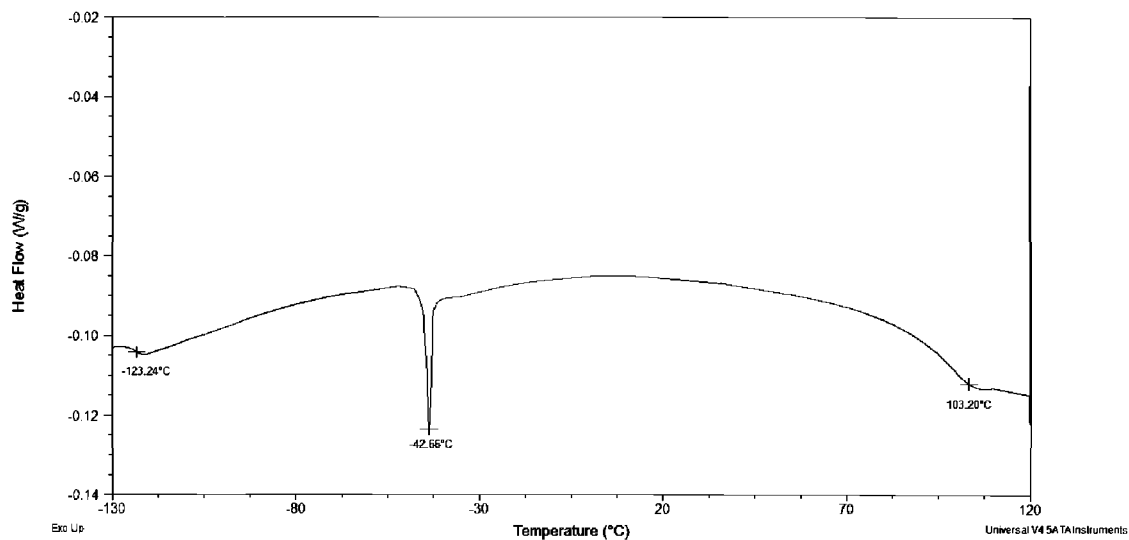


Σχήμα 6.40: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PDMS(PS)₂ (Δείγμα 12) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.70$.

5. Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για τα Δείγματα PDMS(PS)₃



Σχήμα 6.41: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου PDMS(PS)₃ (Δείγμα 13) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.41$.



Σχήμα 6.42: Θερμογράφημα DSC για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές τύπου $PDMS(PS)_3$ (Δείγμα 14) με κλάσμα μάζας $f_{PS}=0.75$.

Είναι ξεκάθαρο ότι σε όλα τα δείγματα εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες ναλώδους μετάπτωσης που αντιστοιχούν στις δύο διαφορετικές συστάδες (στο PDMS η χαμηλότερη και στο PS η υψηλότερη).⁷⁶ Επίσης σε όλα τα θερμογραφήματα για το εύρος θερμοκρασιών $-45^{\circ}C$ έως $-35^{\circ}C$ παρατηρείται αξιόλογη και έντονη ενδόθερμη μεταβολή που αποδίδεται στην τήξη του PDMS. Το γεγονός της εμφάνισης όχι μίας αλλά δύο ενδόθερμων μεταβολών σε ορισμένα δείγματα (Σχήματα 6.28, 6.31, 6.32 και 6.34) μπορεί να αποδοθεί στο εύρος του μεγέθους των κρυσταλλικών περιοχών του PDMS (έστω και εάν αυτές οι περιοχές είναι σε μικρό ποσοστό) και εμφανίζονται στις περιπτώσεις όπου το PDMS είναι η συστάδα σε μεγαλύτερη αναλογία (Σχήματα 6.28 και 6.32) ή το μοριακό βάρος της εν λόγω συστάδας είναι σχετικά μεγάλο⁷⁷ (Σχήματα 6.31 και 6.34).

6.6 Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Στα παραπάνω κεφάλαια αναφέρθηκε ότι το γινόμενο χN διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό μικροφάσεων συμπολυμερών. Το όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit – WSL) διαμορφώνεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μεταξύ $10,5 \leq \chi N \leq 12,5$ (για $\phi_A=\phi_B=0.5$ ενώ για $\phi_A=0.15$ το $\chi N \sim 38-40$) για τη περίπτωση ενός γραμμικού δυσυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $PS-b-PI$. Όταν $\chi N \ll 10,5$ το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση αταξίας όπου η μέση συγκέντρωση καθενός από τα συστατικά είναι

σταθερή σε κάθε σημείο του πολυμερικού τήγματος και ίση με το κλάσμα όγκου του. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit – SSL) διαμορφώνεται αντίστοιχα για τιμές $\chi N \gg 10$ και συγκεκριμένα όταν $\chi N > 100$. Μεταξύ των ορίων ασθενούς και ισχυρού διαχωρισμού πρέπει να αναφερθεί και η περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού (intermediate segregation limit) η οποία έχει αποδειχθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Γίνεται κατανοητό επομένως ότι θα πρέπει να υπολογιστεί το γινόμενο χN ώστε να γίνει μία εκτίμηση για τη μορφολογία που θα προκύψει ή ακόμα και αν είναι εφικτός ο μικροφασικός διαχωρισμός παρόλου που μία πρώτη υπόδειξη για την αυτο-οργάνωση όλων των δειγμάτων αποτελούν οι δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης που προέκυψαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και αντιστοιχούν σε τιμές που αναμένονται για ομοπολυμερή PS και PDMS αντίστοιχα.

6.6.1 Υπολογισμός Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ)

Στην γενική της μορφή η παράμετρος χ για την ανάμειξη ή τον διαχωρισμό μικροφάσεων δύο πολυμερών αποτελείται από ενθαλπικούς (χ_0) και εντροπικούς όρους ($\chi_a, \chi_b, \dots, \chi_e$) και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\chi = \chi_0 + \chi_a + \chi_b + \dots + \chi_e \quad (6.3)$$

Ο όρος χ_e δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\chi_e = \frac{\Lambda_b^3}{24\pi^3 \rho_0} \left[\frac{1 - \varepsilon^2}{\phi + (1 - \phi)\varepsilon^2} \right]^2 \quad (6.4)$$

όπου ϕ το κλάσμα όγκου και ε η παράμετρος ασυμμετρίας των δύο πολυμερικών αλυσίδων. Για συμμετρικά διαμορφωμένες πολυμερικές αλυσίδες θα ισχύει $\varepsilon = 1$ και ο όρος χ_e μηδενίζεται, ενώ για μη συμμετρικά διαμορφωμένες αλυσίδες ($\varepsilon \neq 1$) ο όρος χ_e 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 (ε) των πολυμερικών αλυσίδων. Αγνοώντας την επίδραση του ϕ και του ε μπορεί να πραγματοποιηθεί ένας θεωρητικός υπολογισμός του χ λαμβάνοντας υπ' όψη μόνο τον ενθαλπικό όρο χ_0 , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\chi = \frac{V}{k_B T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6.5)$$

όπου V η γεωμετρική μέση τιμή του μοριακού όγκου της δομικής μονάδας των δύο πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνοντας υπ' όψη τις πυκνότητες των πολυμερών 1 και 2 σε θερμοκρασία T (Kelvin), 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

διαχωρισμός μικροφάσεων είναι πολύ δύσκολος με αποτέλεσμα να είναι ικανοποιητικός μόνο για πολύ υψηλές τιμές του βαθμού πολυμερισμού N . Αντίθετα όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δυο πολυμερών, τότε η τιμή του χ είναι μεγάλη και ευνοείται ο διαχωρισμός μικροφάσεων ακόμα και σε χαμηλά μοριακά βάρη.

Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δύο πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς και οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας του τολουολίου που ήταν ο διαλύτης για την παρασκευή των πολυμερικών φιλμ δίνονται στον Πίνακα 6.9. Από τις τιμές του Πίνακα 6.9 προκύπτει ότι το τολουόλιο είναι σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης για τα υπό μελέτη πολυμερή.

Πίνακας 6.9: Τιμές παραμέτρων διαλυτότητας για τις συστάδες σε σχέση με τον διαλύτη.

	$\delta \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$	$(\delta_i - \delta_j)^2 \text{ (cal/cm}^3)$
Πολυστυρένιο (PS)	9,1	0,64
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS)	7,3	1
Τολουόλιο (Tol)	8,3	-

Για να λάβει χώρα η μελέτη του μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι απαραίτητο να προηγηθεί κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων η οποία και περιγράφεται συνοπτικά. Αρχικά τα δείγματα διαλύονται σε μη εκλεκτικό διαλύτη για όλες τις συστάδες και συγκεκριμένα σε διαλύτη τολουόλιο αφού όπως παρατηρείται και από τον Πίνακα 6.9 αποτελεί καλό διαλύτη τόσο για το PS όσο και για το PDMS και εμφανίζει μία μικρή εκλεκτικότητα ως προς το PS. Επομένως το τολουόλιο μπορεί να θεωρηθεί ένας σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης γεγονός που υποδηλώνει ότι θα απομακρύνεται σχεδόν με την ίδια ταχύτητα, οπότε η θερμοδυναμική μεταβολή που προκύπτει είναι κυρίως εντροπική, και η μετάβαση από την τάξη στην αταξία ακολουθεί σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά και για τις δύο συστάδες. Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι προκειμένου να επέλθει κατάσταση ισορροπίας η απομάκρυνση του διαλύτη (casting) θα πρέπει να γίνει με πολύ αργό ρυθμό. Για τον λόγο αυτό πάντα κατά την διαδικασία αυτή προστίθεται και μικρό δοχείο με ποσότητα καθαρού διαλύτη ώστε να διατηρηθεί η ατμόσφαιρα κορεσμένη σε ατμούς διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα, όσο απαιτείται για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας (θεωρητικά 5-10 ημέρες ανάλογα με το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς και την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος).

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα των συμπολυμερών 4-5% κ.ο. σε τολουόλιο με σκοπό την παρασκευή υμενίων (films) διαμέτρου 1.2 cm και πάχους 1 mm (κατά προσέγγιση). Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης τα φιλμ αφαιρούνται με ιδιαίτερη προσοχή από τα κεραμικά και

τοποθετούνται σε φούρνο κενού. Σκοπός είναι η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη με τοποθέτηση των δειγμάτων αρχικά σε χαμηλή θερμοκρασία (~30-40°C) ώστε να απομακρυνθούν πιθανά ίχνη του διαλύτη που τυχόν υπάρχουν χωρίς την εμφάνιση «φυσαλίδων» (λόγω βίαιης απομάκρυνσης του διαλύτη υπό κενό που θα αλλοιώσουν την επιφάνεια των φιλμ). Η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 120°C, θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από το T_g όλων των συστάδων, ώστε να υποβοηθηθεί και να επέλθει η απόλυτη θερμοδυναμική ισορροπία. Σημαντικό εδώ είναι να τονιστεί ότι αφού η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας [$\chi=f(1/T)$] σε υψηλές θερμοκρασίες είναι φυσικό να ελαττώνεται. Η διαδικασία αυτή αποκαλείται θερμική ανόπτηση (thermal annealing) και διαρκεί στα πλαίσια της παρούσης διατριβής 3 ημέρες. Η διαδικασία αυτή προέκυψε κατόπιν πειραμάτων από 24 ώρες έως 7 μέρες και πιστοποιήθηκε ότι σε $T = 120^\circ\text{C}$ καλά οργανωμένες δομές λαμβάνονται μετά τις 48 ώρες και δεν μεταβάλλεται κάτι σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αφού η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης ολοκληρωθεί υπάρχουν δύο δυνατότητες: είτε να απομακρυνθούν τα δείγματα από το φούρνο στους 120°C και να ψυχθούν άμεσα σε υγρό άζωτο προς διατήρηση της δομής, είτε να λάβει χώρα μείωση της θερμοκρασίας σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υιοθετήθηκε η δεύτερη περίπτωση, αφού η πρώτη θα χρησιμοποιούταν μόνο όταν τα υπό εξέταση και προετοιμασία δείγματα θα εντάσσονταν στο όριο ασθενούς ή ενδιάμεσου διαχωρισμού. Σύμφωνα με τα μοριακά χαρακτηριστικά όλων των δειγμάτων, τα μοριακά βάρη των δομικών μονάδων ($M.B_{\delta,\mu,St}=104 \text{ g/mol}$ και $M.B_{\delta,\mu,DMS}=74 \text{ g/mol}$) και τις σχέσεις που καθορίζουν την παράμετρο χ για τα συμπολυμερή PS/PDMS προκύπτει ο Πίνακας 6.10 όπου δίνονται ο βαθμός πολυμερισμού ανά είδος συστάδας, ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού $N=N_A+N_B$ και το ολικό γινόμενο χN , αφού το χ υπολογιστεί με βάση την αντίστοιχη σχέση⁷⁸ για θερμοκρασία 120°C:

$$PS / PDMS : \chi = \frac{68}{T} - 0.037 \quad (T \text{ σε Kelvin})$$

Ως παράδειγμα ακολουθεί ο υπολογισμός του χN στους 120°C για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS (δείγμα 2) λαμβάνοντας υπόψη ότι η τιμή του χ στους 120°C προκύπτει ίση με 0.136:

$$(\overline{M}_n)_{PS} = 27.800g / mol, (\overline{M}_n)_{PDMS} = 29.700g / mol$$

$$N_{PS} = \frac{27800}{104} \Rightarrow N_{PS} \simeq 267 \text{ δομικές μονάδες}$$

$$N_{PDMS} = \frac{29700}{74} \Rightarrow N_{PDMS} \simeq 401 \text{ δομικές μονάδες}$$

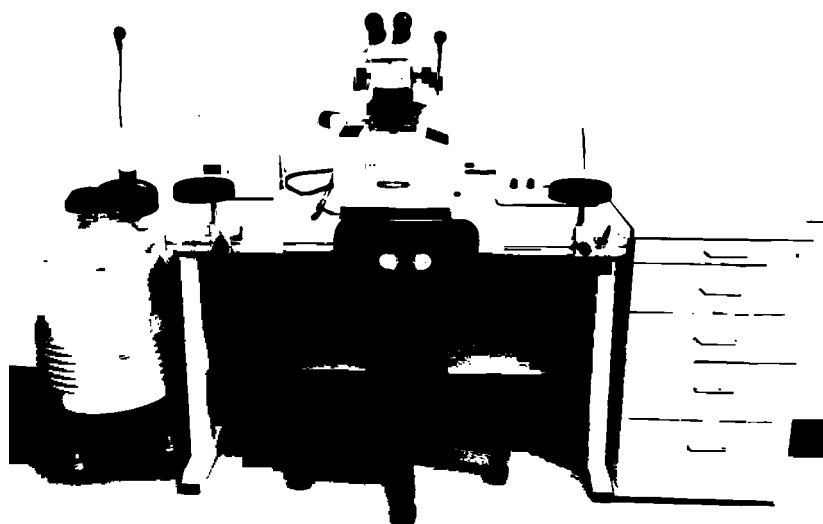
$$\chi N_{o\lambda} = \chi(N_{PS} + N_{PDMS}) \Rightarrow \chi N_{o\lambda} = 0.136 \bullet 668 \Rightarrow \chi N_{o\lambda} = 91$$

Πίνακας 6.10: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO και $^1\text{H-NMR}$, υπολογισμένος αριθμός δομικών μονάδων για την κάθε συστάδα, βαθμός πολυμερισμού για τα δείγματα της παρούσης διατριβής και γινόμενο χN για όλα τα δείγματα στους 120°C .

Δείγμα	φ_{PS}	$(\overline{M}_n)^{PS}_{total}$	$(\overline{M}_n)^{PS/PDMS}_{total}$	N^{PS}_{total}	$N^{PS/PDMS}_{total}$	$\chi N_{120^\circ\text{C}}$
<i>PS-b-PDMS (1)</i>	0.24	14.800	58.200	142	628	86
<i>PS-b-PDMS (2)</i>	0.42	27.800	57.500	267	668	91
<i>PS-b-PDMS (3)</i>	0.68	42.200	52.800	406	549	75
<i>PS-b-PDMS (4)</i>	0.70	53.000	17.000	510	740	101
<i>PS(PDMS)₂ (5)</i>	0.18	19.900	95.000	191	1206	164
<i>PS(PDMS)₂ (6)</i>	0.39	30.000	71.800	288	853	116
<i>PS(PDMS)₂ (7)</i>	0.71	53.530	74.000	515	792	108
<i>PS(PDMS)₃ (8)</i>	0.20	19.900	94.700	191	1206	164
<i>PS(PDMS)₃ (9)</i>	0.59	30.000	77.500	288	930	126
<i>PS(PDMS)₃ (10)</i>	0.70	53.530	77.000	515	832	113
<i>PDMS(PS)₂ (11)</i>	0.43	35.800	68.000	344	779	106
<i>PDMS(PS)₂ (12)</i>	0.68	61400	80.000	590	841	104
<i>PDMS(PS)₃ (13)</i>	0.40	32.610	64.800	313	748	102
<i>PDMS(PS)₃ (14)</i>	0.68	66.900	86.800	643	912	124

6.6.2 Προετοιμασία Δειγμάτων για TEM

Τα φιλμ που λήφθηκαν από την παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη ακόμα λεπτότερων υμενίων με την τεχνική της μικροτόμησης. Η μικροτόμηση αποτελεί μία απαραίτητη τεχνική ώστε να είναι δυνατή η εξέταση των συμπολυμερών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Όπως έχει ήδη προαναφερθεί από τα αποτελέσματα DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) κατά προσέγγιση των συστάδων PS είναι 100°C και -120°C για τις συστάδες του PDMS. Η μικροτόμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία άνω των -120°C δεν είναι επαρκής επομένως απαιτείται η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, χαμηλότερων από το μικρότερο T_g . Για τον παραπάνω λόγο επιλέχθηκε να γίνει η μικροτόμηση στους -140°C για όλα τα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα σκληραίνει και μπορεί να κοπεί εύκολα, χωρίς την εμφάνιση μηχανικών παραμορφώσεων που είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα ή λάθος ερμηνεία των ληφθέντων εικόνων. Ο μικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Leica EM UC7 και απεικονίζεται στο Σχήμα 6.43.



Σχήμα 6.43: Απεικόνιση μικροτόμου Leica EM UC7.

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

Κατόπιν γίνεται μεταφορά από το γυάλινο μαχαίρι στο αδαμάντινο μαχαίρι και ρυθμίζεται πλέον ο ρυθμός κοπής από 100-200 nm που ήταν κατά την διάρκεια του “trimming” στα 50 nm για την λήψη των πολύ λεπτών υμενίων που θα χρησιμοποιηθούν για την εξέταση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Σημαντική προϋπόθεση πριν την εξέταση είναι η λήψη τους σε κατάλληλες χάλκινες επιφάνειες που αποκαλούνται “grids” και έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και δικτυώσεις που κυμαίνονται από 100-600 mesh. Όσες περισσότερες οι δικτυώσεις τόσο καλύτερα υποβαστάζεται το λεπτό ή τα λεπτά υμένια στο grid. Τα υμένια που προκύπτουν από τον μικροτόμο δεν είναι ορατά χωρίς την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Η συγκεκριμένη οργάνολογία (οπτικό μικροσκόπιο) χρησιμοποιείται επίσης για να πιστοποιηθεί και η ποιότητα των λεπτών υμενίων πριν την εξέταση τους με TEM ώστε να προτιμηθούν τα λεπτότερα για την τελική μελέτη με TEM. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της μικροτόμησης τα δείγματα είναι έτοιμα προς εξέταση με TEM αφού όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο Κεφάλαιο στα δείγματα της παρούσης διδακτορικής διατριβής δεν χρειάστηκε η βαφή της μίας εκ των δύο συστάδων με κάποια ειδική ουσία διότι η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο συστάδων, πολυστυρενίου και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης), είναι επαρκής για την παρατήρηση δύο φάσεων κατά την μελέτη του τμήματος του εκάστοτε συμπολυμερούς (γραμμικού ή μη γραμμικού) με TEM. Το PS είναι πολυμερές που οι δομικές του μονάδες αποτελούνται από άτομα άνθρακα και υδρογόνο αλλά το PDMS περιέχει δύο μέθυλο ομάδες ως υποκαταστάτες αλλά στην δομική μονάδα περιέχονται και άτομο πυριτίου και οξυγόνου καταδεικνύοντας σημαντική διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε σχέση με το PS.

Είναι κατανοητό από τα προαναφερόμενα πως η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για TEM είναι ιδιαίτερα δύσκολη, χρονοβόρα και απαιτητική. Είναι όμως απαραίτητη για την λήψη ικανοποιητικών φωτογραφιών των τελικών δομών που υιοθετούνται από τα συμπολυμερή που μελετήθηκαν.

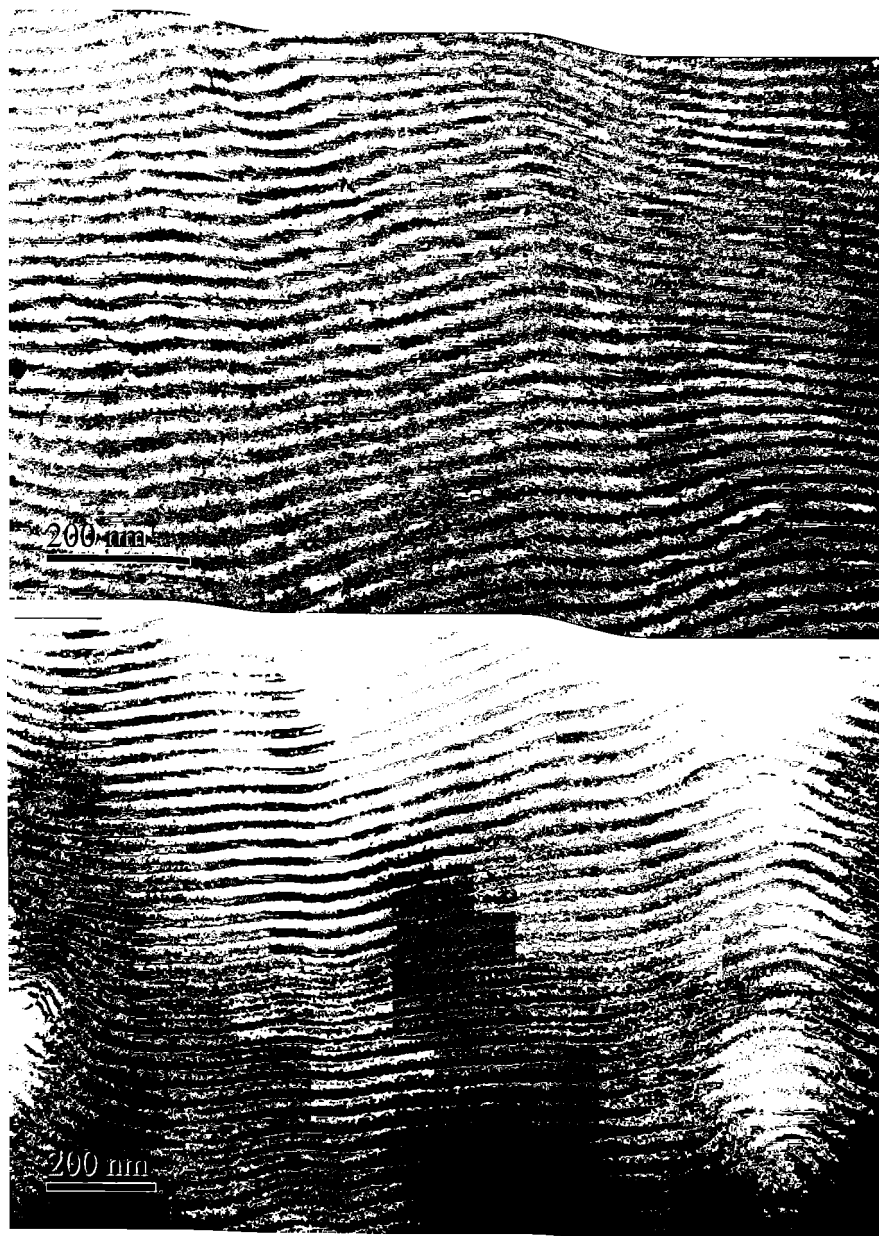
Η οργάνολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ήταν του τύπου: JEOL JEM - 2100HR (Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) (Σχήμα 6.44) με μέγιστη λειτουργία τάσης 200kV. Το νήμα που χρησιμοποιείται είναι εξαβαριούχο λανθάνιο (LaB_6) το οποίο θερμαίνεται παράγοντας δέσμη e^- .



Σχήμα 6.44: Οργανολογία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης: JEOL JEM - 2100HR που χρησιμοποιήθηκε για την μορφολογική μελέτη των δειγμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

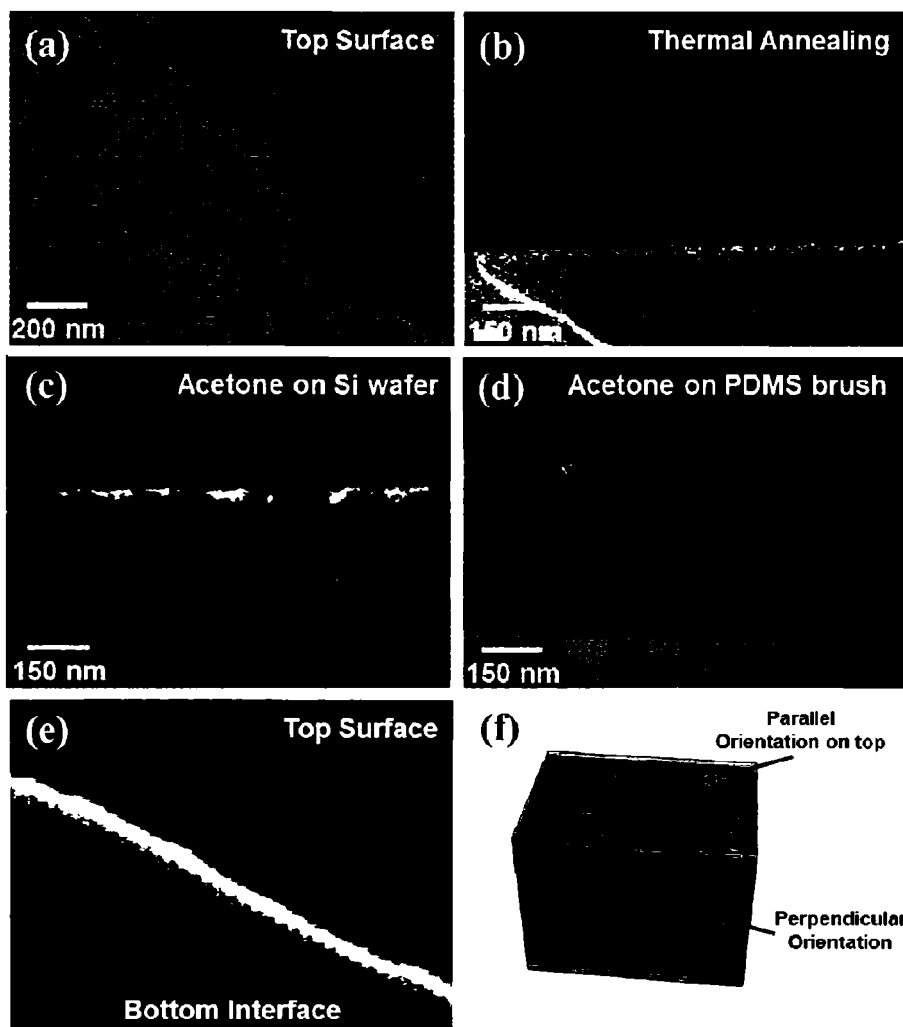
Κατά την μελέτη με TEM σε κάποιες περιπτώσεις έγινε σύγκριση λεπτών υμενίων πριν και μετά τη θερμική ανόπτησή τους και δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στη μορφολογία, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όλα τα πολυμερή εμφανίζουν καλό διαχωρισμό μικροφάσεων και βρίσκονται στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού ή κοντά σε αυτήν ενώ η οργάνωση ήταν λίγο καλύτερη στην περίπτωση που το δείγμα είχε υποστεί θερμική ανόπτηση (Σχήμα 6.45). Με βάση τα αποτελέσματα από τον Πίνακα 6.10 για τα γινόμενα χN για όλα τα δείγματα είναι εμφανές πως μόνο τρία δισυσταδικά συμπολυμερή εμφανίζουν τιμές μικρότερες από 100 (δείγματα 1-3) αλλά θεωρούνται αρκετά κοντά στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Εάν οι υπολογισμοί χN είχαν γίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) τότε και για τα 14 δείγματα οι τιμές θα ήταν όλες μεγαλύτερες από 100.

Στις εικόνες TEM για όλα τα δείγματα διαπιστώθηκε τάξη σε μεγάλη κλίμακα, αφού υπάρχουν μεγάλες περιοχές που ο προσανατολισμός είναι ο ίδιος. Το δείγμα σε μακροσκοπική κλίμακα αποτελείται από πολλές περιοχές (grains) με την ίδια μορφολογία αλλά με τυχαίους προσανατολισμούς. Οι διαστάσεις των περιοχών αυτών, αποτελούν παράγοντα που υποδηλώνει την μακροσκοπική εξισορρόπηση του δείγματος (και την πολύ καλή οργάνωση), και αυξάνονται είτε με παρατεταμένη θερμική κατεργασία αυξάνοντας την θερμοκρασία για μικρό χρόνο, είτε αυξάνοντας τον χρόνο παραμονής σε θερμοκρασία υψηλότερη από το μεγαλύτερο T_g μεταξύ των συσταδών.



Σχήμα 6.45: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για λεπτά υμένια του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου $PDMS(PS)_2$ με $\phi_{PS} = 0.43$ πριν την θερμική ανόπτηση (πάνω εικόνα) και μετά την θερμική ανόπτηση (κάτω εικόνα).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων όπως έχει καταγραφεί και από την βιβλιογραφία⁷⁹ είτε στην περίπτωση που το λεπτό φιλμ (thin film) έχει υποστεί ανόπτηση με ατμούς διαλύτη είτε θερμική ανόπτηση παρατηρείται ότι σε μεγάλες περιοχές οι κύλινδροι δεν υιοθετούν μόνο κάθετη (perpendicular) διάταξη αλλά και οριζόντια (Σχήμα 6.46).

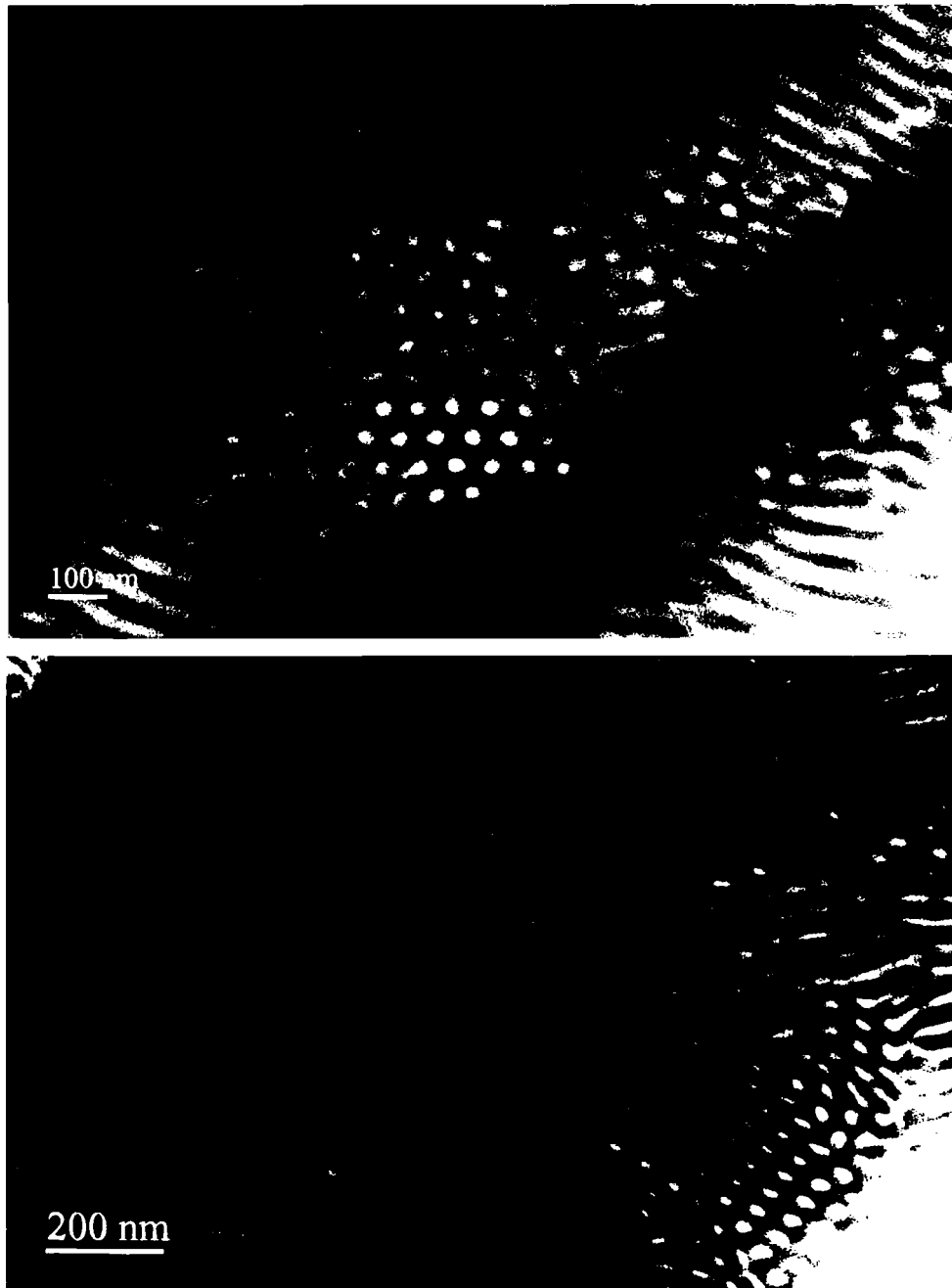


Σχήμα 6.46: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για λεπτά υμένα γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS α) με ανόπτηση με ατμούς διαλύτη, β) θερμική ανόπτηση, ε, ς) εικόνα TEM και σχηματική αναπαράσταση των κυλίνδρων που διευθετούνται οριζόντια στην επιφάνεια.⁷⁹

Στα παρακάτω Σχήματα 6.47-6.50, 6.53-6.54, 6.56-6.59 και 6.61-6.62 παρατίθενται οι υιοθετούμενες μορφολογίες όπως αυτές προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης για όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής.

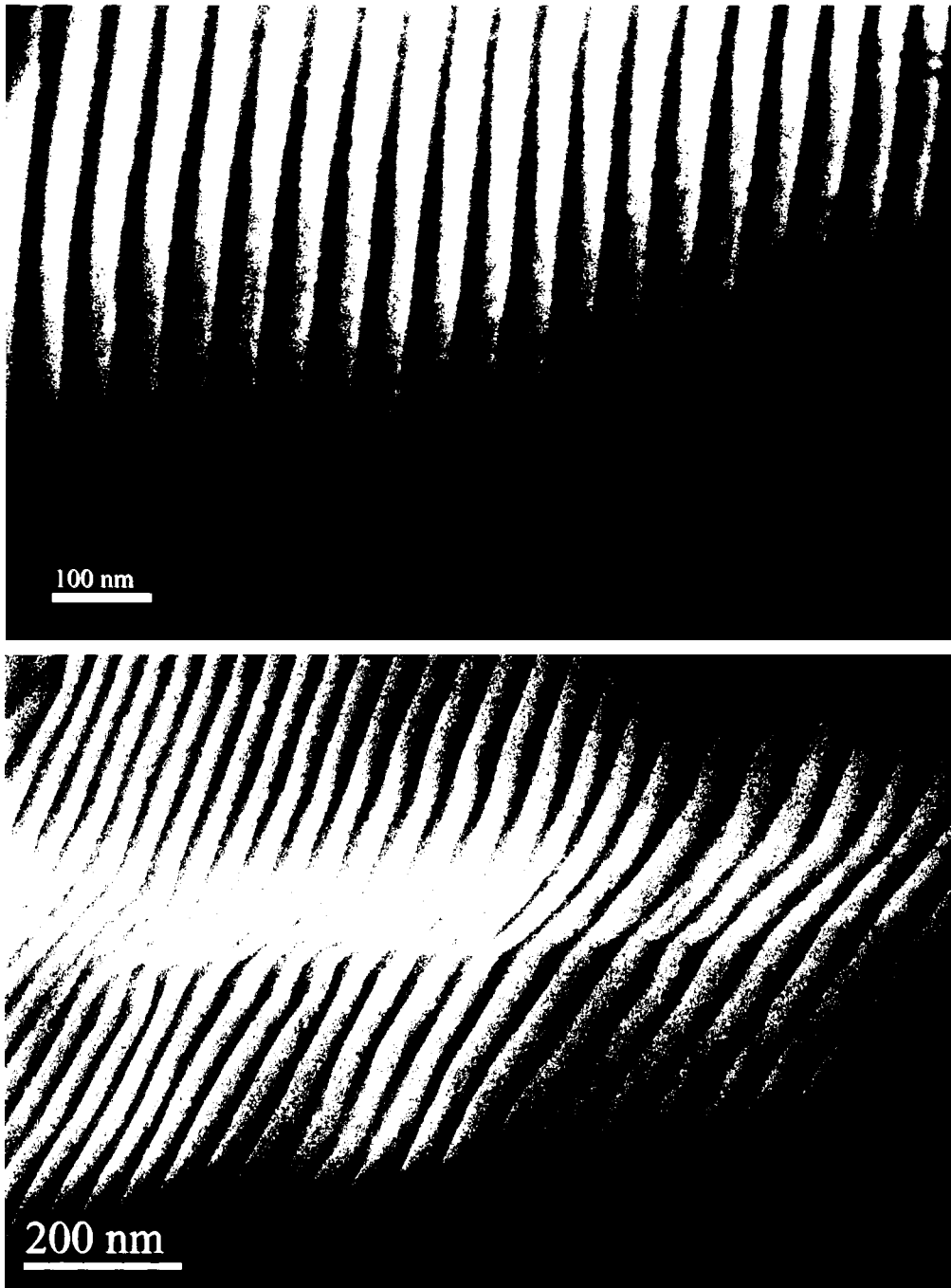
1. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα Δείγματα PS-*b*-PDMS

Δείγμα PS-*b*-PDMS (1)



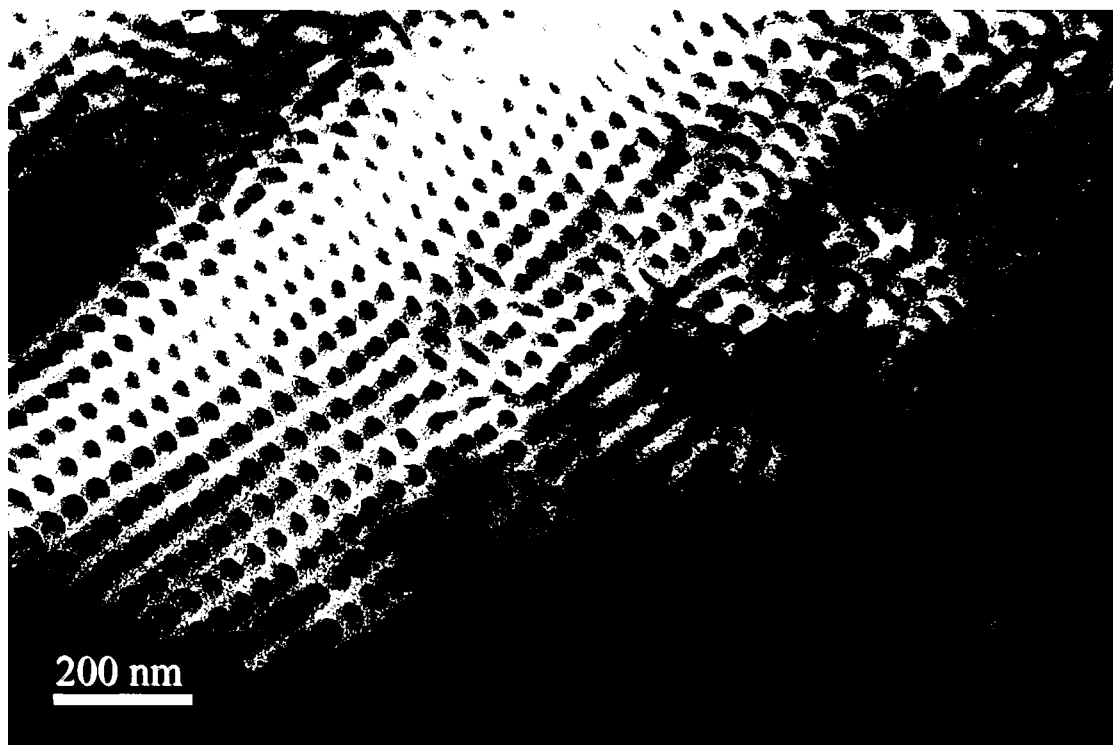
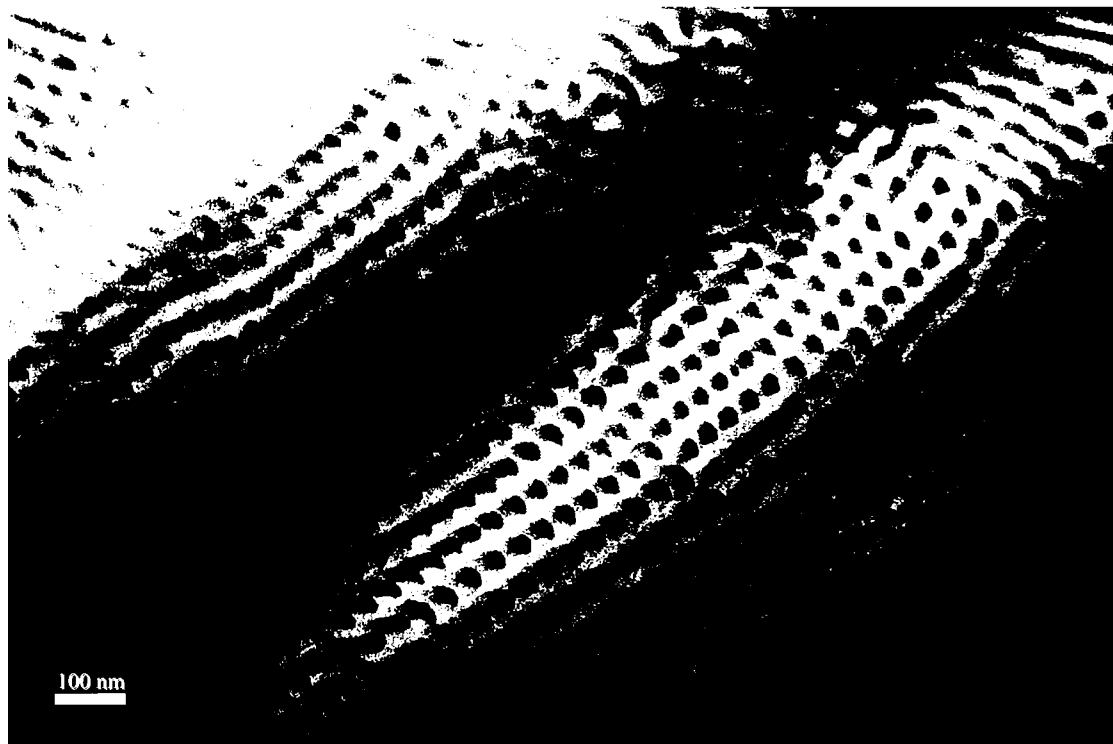
Σχήμα 6.47: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με $\phi_{PS} = 0.24$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές).

Δείγμα PS-*b*-PDMS (2)



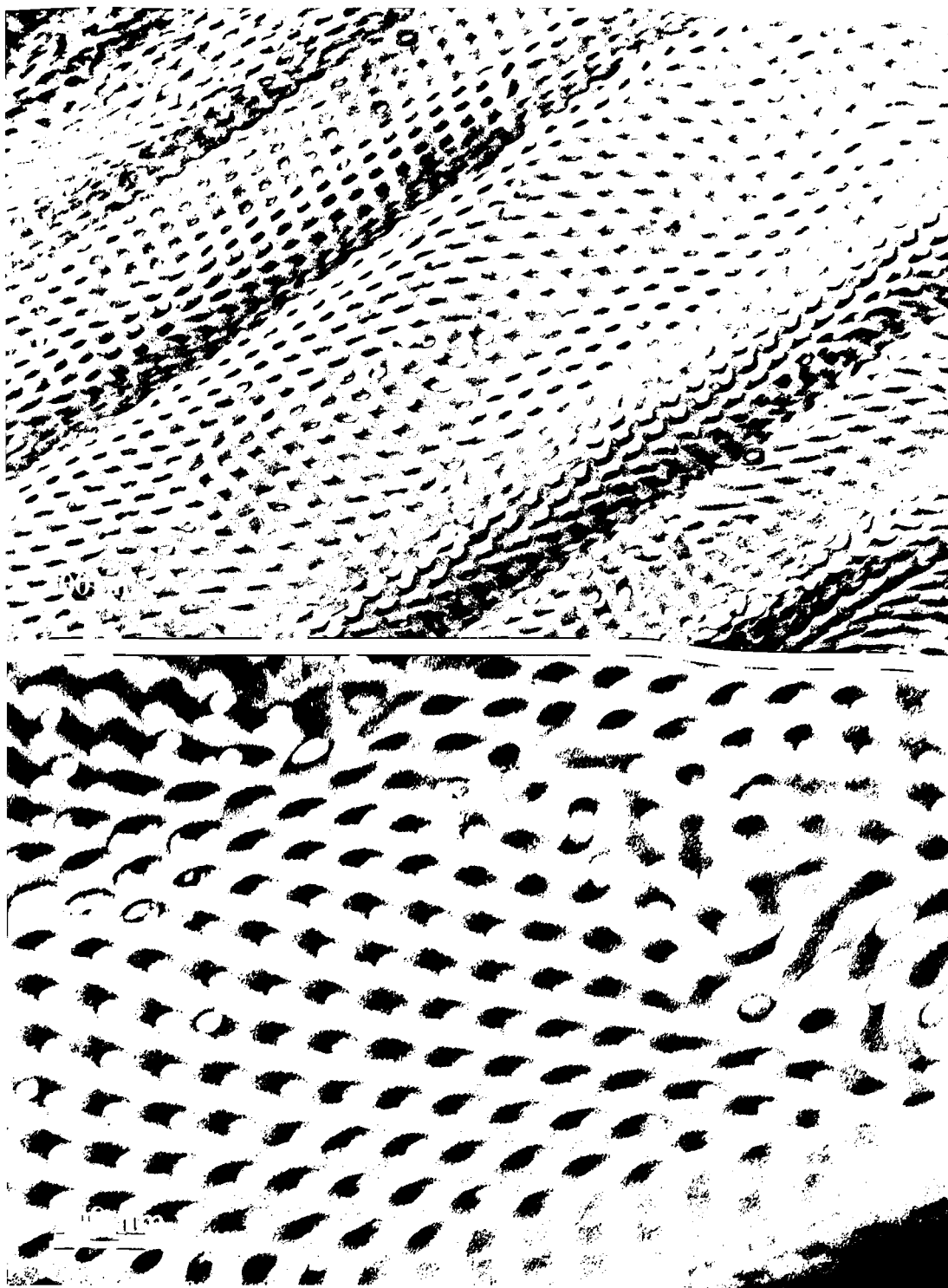
Σχήμα 6.48: Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με $\phi_{PS} = 0.42$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων μεταξύ των δύο συστάδων.

Δείγμα PS-*b*-PDMS (3)



Σχήμα 6.49: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με $\phi_{PS} = 0.68$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές).

Δείγμα PS-*b*-PDMS (4)



Σχήμα 6.50: Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με $\phi_{PS} = 0.75$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές).

Με βάση τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης για τα τέσσερα (4) δείγματα δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS και λαμβάνοντας υπόψη το ευρέως μελετημένο διάγραμμα φάσεων χN ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου ϕ

του ενός συστατικού για δείγματα του τύπου PS-*b*-PI που έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος (Κεφάλαιο 3 και Σχήμα 3.1) προκύπτει πλήρης αντιστοίχιση των θεωρητικά προβλεπόμενων με τις πειραματικά παρατηρούμενες μορφολογίες για τα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Πιο συγκεκριμένα από τα αποτελέσματα TEM διαμορφώνεται ο ακόλουθος Πίνακας 6.11.

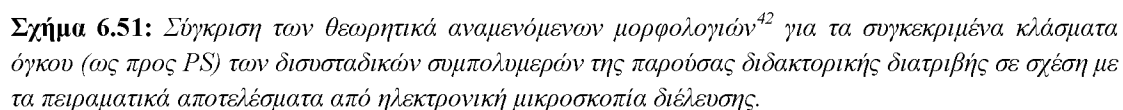
Πίνακας 6.11. Επιβεβαίωση παρατηρούμενης μορφολογίας από TEM με την θεωρητικά προβλεπόμενη για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS.

A/A	Φ_{PS}	$(\overline{M}_n)^{PS-PDMS}_{total}$ (g/mol)	χ_N (120°C)	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή (Σχήμα 3.1)	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
PS- <i>b</i> -PDMS (1)	0.24	58.200	86	CYL _{PS}	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (2)	0.42	57.500	91	LAM	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (3)	0.68	52.800	75	CYL _{PDMS}	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (4)	0.70	70.000	101	CYL _{PDMS}	✓

Πιο συγκεκριμένα προς επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων σε σχέση με τη θεωρία δίνεται το ακόλουθο Σχήμα 6.51 στο οποίο χρησιμοποιείται το διάγραμμα φάσεων όπως προβλέφθηκε με την θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου (SCFT) από τους Matsen και Bates⁴² (και αφορά βέβαια σε δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PI όπως προαναφέρθηκε). Μόνο στην περίπτωση του δείγματος 3 υπάρχει ίσως μία υποψία ότι εάν η θερμική ανόπτηση γινόταν σε υψηλότερη θερμοκρασία να προέκυπτε μετάπτωση στην δομή των εναλλασσόμενων φύλλων ή στην δομή του διπλού Γυροειδούς. Με βάση το διάγραμμα φάσεων που δίνεται είναι εμφανές πως η δομή του διπλού Γυροειδούς εμφανίζεται σε σχετικά μικρές τιμές χ_N (που κυμαίνονται από 20 έως 50) και για εύρος κλάσματος όγκου 0.27-0.34 και 0.66-0.73. Όμως με βάση την βιβλιογραφία⁸⁰ οι ερευνητικές ομάδες των Thomas και Αυγερόπουλος μελέτησαν εκτεταμένα το συγκεκριμένο είδος δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS για υψηλές τιμές χ_N (μεγαλύτερες από 100 και συγκεκριμένα κυμαίνονται από 106-289) ώστε το σύστημα να είναι ισχυρά μικροφασικό διαχωρισμένο (πάνω από τα όρια ισχυρού διαχωρισμού). Από την μελέτη αυτή προέκυψε ότι το διάγραμμα φάσεων των Matsen και Bates εμφανίζει σημαντικές ασυμφωνίες σε δύο κυρίως ζητήματα:

- Η δομή του διπλού Γυροειδούς παρατηρήθηκε και για τιμές χ_N 106 και 187 γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται από τα διάγραμμα φάσεων των Matsen και Bates, υποδηλώνοντας βέβαια πως η δομή αυτή δεν είναι μετασταθής αλλά ιδιαίτερα σταθερή
- Η δομή του διπλού Γυροειδούς παρατηρήθηκε σε κλάσματα όγκου του PS 0.59-0.60, ενώ όταν το Φ_{PS} ήταν 0.55 και 0.61 προέκυψαν εναλλασσόμενα φύλλα και εξαγωνικά

Είναι επομένως κατανοητό πως για την εν λόγω κυβική δομή υπάρχει πολύ σημαντική ασυμφωνία μεταξύ των θεωρητικών προβλέψεων και των πειραματικών αποτελεσμάτων για συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS και η κατασκευή ενός νέου διαγράμματος φάσεων χN συναρτήσει του κλάσματος όγκου απαιτείται.

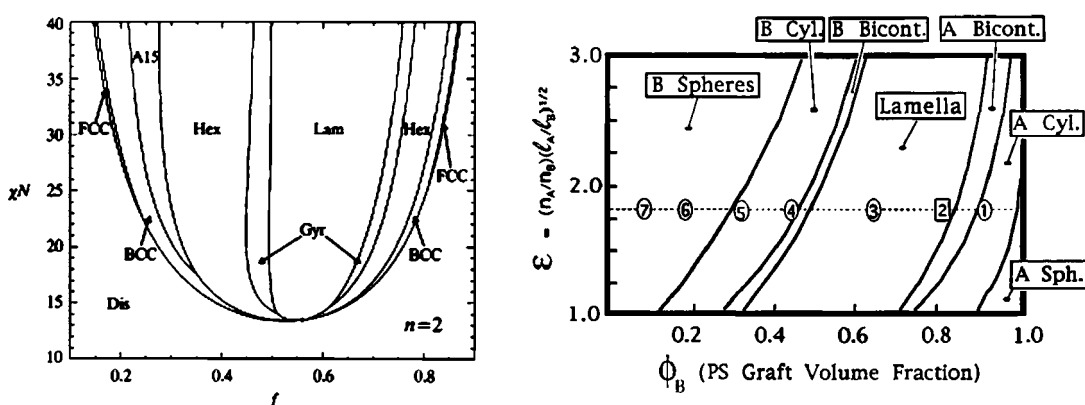


1. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα Δείγματα PS(PDMS)₂

Δείγμα PS(PDMS)₂ (5)

Για το συγκεκριμένο δείγμα δεν ήταν εφικτό να ληφθούν εικόνες TEM. Παρά το ιδιαίτερα υψηλό γινόμενο χN (164) και το μεγάλο συνολικά μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό το κλάσμα όγκου (ϕ_{PS}) είναι ιδιαίτερα χαμηλό μόλις 0.18 που σύμφωνα με την βιβλιογραφία θα αναμενόταν η δομή σφαιρών PS σε χωροκεντρωμένο πλέγμα στην μήτρα του δεύτερου συστατικού (PDMS). Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 3 για τα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου AB₂ και BA₂ στο Σχήμα 6.52 δίνονται δύο διαγράμματα φάσεων χN συναρτήσει του κλάσματος όγκου ϕ ⁵¹ και ϵ (παράμετρος ελαστικότητας) συναρτήσει του κλάσματος όγκου ϕ ⁴⁷ αντίστοιχα για τις δύο προαναφερόμενες αστεροειδείς αρχιτεκτονικές. Είναι ξεκάθαρο επομένως ότι για το εν λόγω δείγμα [PS(PDMS)₂ (5)] υπάρχει ασυμφωνία μεταξύ πειραματικών αποτελεσμάτων και θεωρητικής πρόβλεψης. Ίσως στην περίπτωση αυτή να έπρεπε να γίνει μία αναλυτική μελέτη με βάση την θερμοκρασία ανόπτησης και την διάρκεια της θερμικής ανόπτησης. Επίσης θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η μεγαλύτερη ευκαμψία της συστάδας PDMS έναντι αυτής του PI αφού όλα τα διαγράμματα με τα οποία γίνεται η σύγκριση αναφέρονται σε συμπολυμερή γραμμικά και μη γραμμικά του συστήματος PS/PI και όχι PS/PDMS.

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως για πρώτη φορά μελετώνται μορφολογικά μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του συστήματος PS/PDMS και μάλιστα για πρώτη φορά επίσης γίνεται σύγκριση της υιοθετούμενης μορφολογίας μεταξύ πολύπλοκων αρχιτεκτονικών τύπου AB_n και BA_n αντίστοιχα (όπου $n = 2$ ή 3).



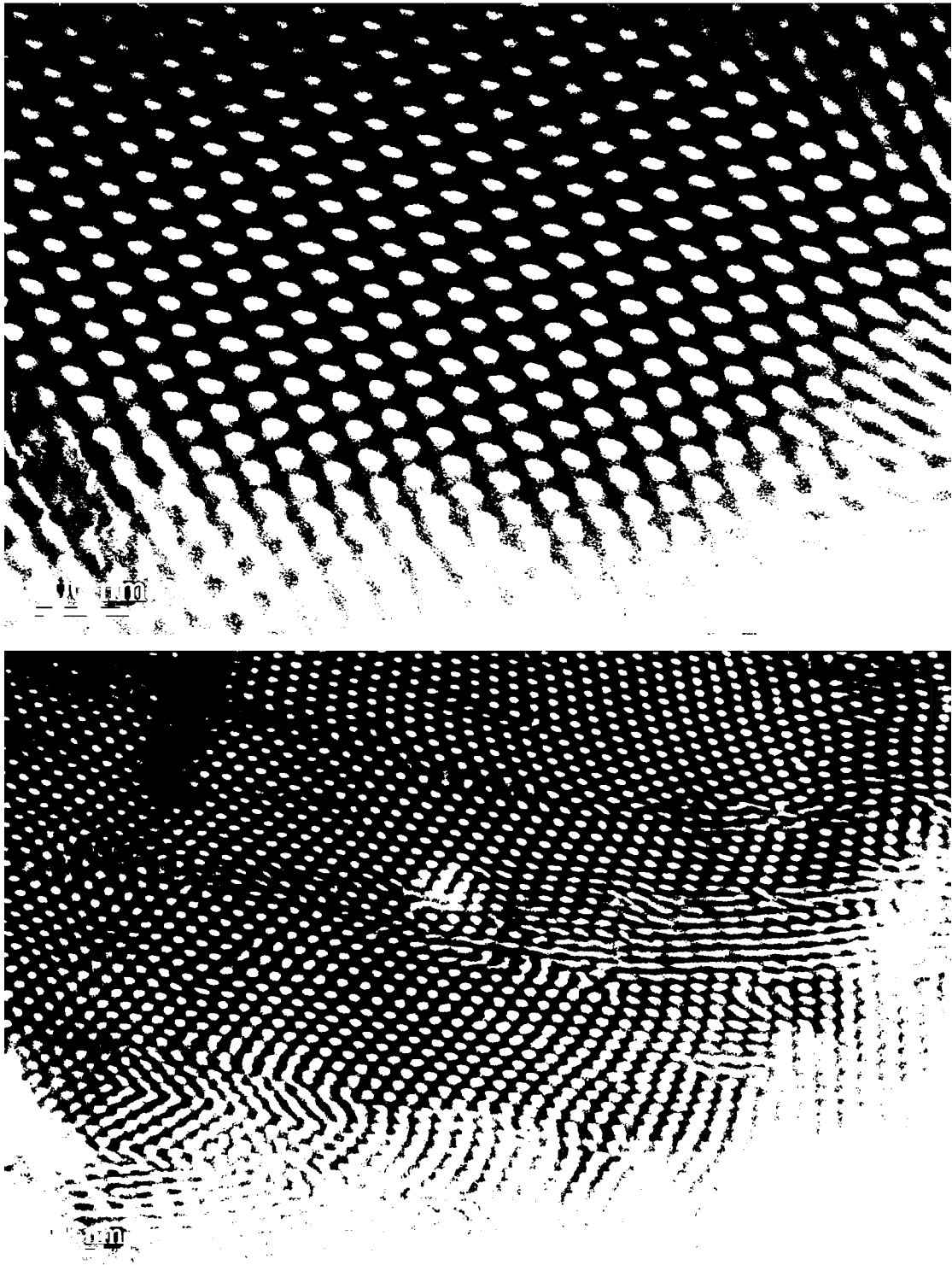
Σχήμα 6.52: Διαγράμματα φάσεων όπως έχουν προκύψει από θεωρητικές προσεγγίσεις με υπολογιστικά μοντέλα για μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του γενικού τύπου AB₂ (διάγραμμα αριστερά)⁵¹ και BA₂ (διάγραμμα δεξιά).⁴⁷

Με βάση τα αποτελέσματα που ακολουθούν για τα δύο επόμενα δείγματα τύπου PS(PDMS)₂ από μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και λαμβάνοντας υπόψη τα δύο διαγράμματα φάσεων του Σχήματος 6.52 προκύπτει ο ακόλουθος Πίνακας 6.12.

Πίνακας 6.12. Επιβεβαίωση παρατηρούμενης μορφολογίας από TEM με την θεωρητικά προβλεπόμενη για τα μικόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου PS(PDMS)₂.

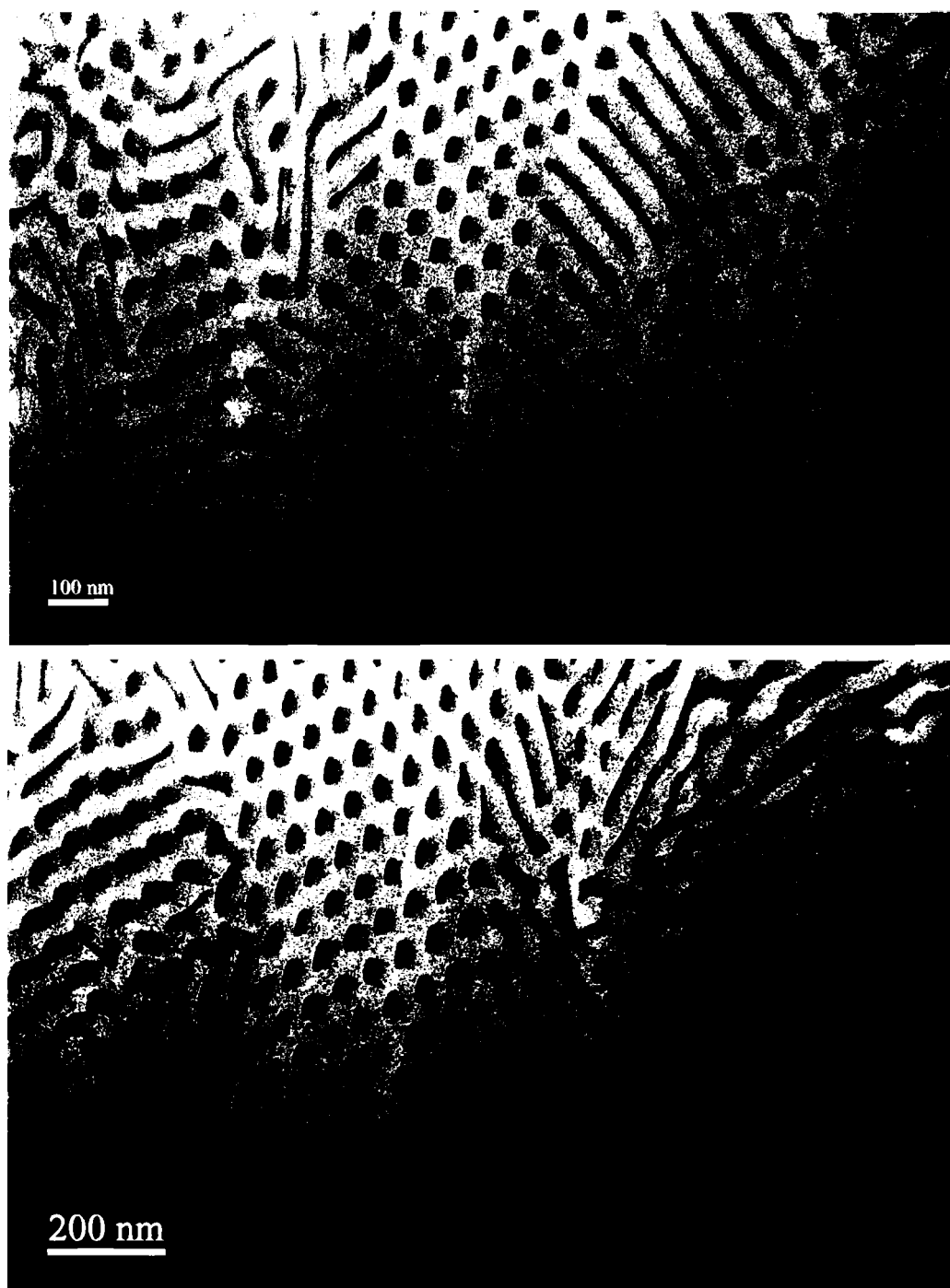
A/A	Φ_{PS}	$(\overline{M}_n)_{total}^{PS/PDMS}$ (g/mol)	χ_N (120°C)	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή (Σχήμα 6.52)	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
PS(PDMS) ₂ (5)	0.18	95.000	164	SPH _{PS}	DIS
PS(PDMS) ₂ (6)	0.39	71.800	116	CYL _{PS}	✓
PS(PDMS) ₂ (7)	0.71	74.000	108	LAM	CYL _{PDMS}

Δείγμα PS(PDMS)₂ (6)



Σχήμα 6.53: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-(PDMS)₂ με $\phi_{PS} = 0.39$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές).

Δείγμα PS(PDMS)₂ (7)



Σχήμα 6.54: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS(PDMS)₂ με $\phi_{PS} = 0.70$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές).

Λαμβάνοντας υπόψη την σύγκριση μεταξύ θεωρητικά αναμενόμενης μορφολογίας με την πραγματικά παρατηρούμενη από TEM στα δύο από τα τρία δείγματα μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου PS(PDMS)₂ προκύπτουν σημαντικές διαφορές. Το ένα δείγμα με χαμηλό κλάσμα όγκο για το PS δεν εμφανίζει την δομή των bcc σφαιρών του PS στην μήτρα του PDMS αλλά είναι ανοργάνωτο ενώ το δείγμα με $\phi_{PS} = 0.70$ αντί για την

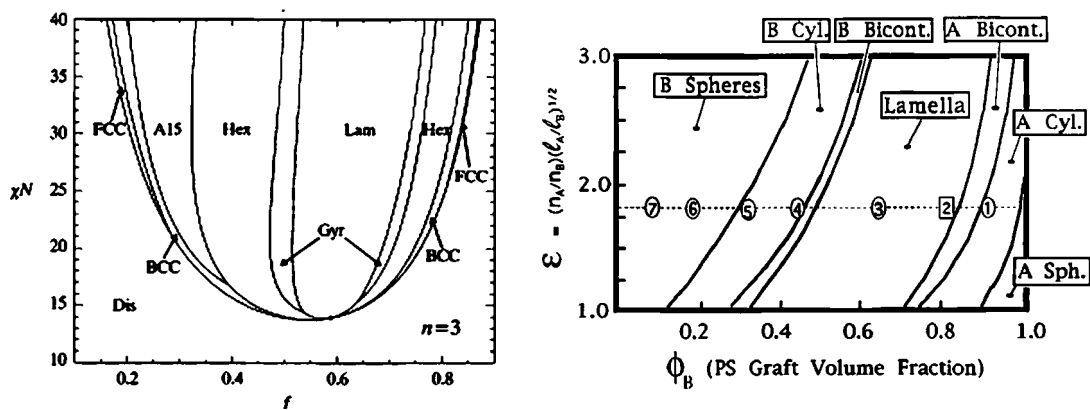
δομή των εναλλασσόμενων φύλλων υιοθετεί την μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS στην μήτρα του PS.

Αντίθετα, το δείγμα με $\phi_{PS} = 0.39$ εμφανίζει την δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS στην μήτρα του PDMS όπως και αναμένεται θεωρητικά. Το γεγονός της μη αντιστοίχισης των παρατηρούμενων δομών με τις θεωρητικά προβλεπόμενες οδηγεί σε ένα πρώτο συμπέρασμα ότι τουλάχιστον το διάγραμμα φάσεων της παραμέτρου ελαστικότητας, ϵ , συναρτήσει του κλάσματος όγκου θα εμφανίζει καμπύλες που οριοθετούν τις διαφορετικές μορφολογίες πιο παράλληλες ως προς τον άξονα ψ εξαιτίας ίσως της μεγάλης ευκαμψίας των συστάδων PDMS έναντι του PI αφού τα διαγράμματα που χρησιμοποιούνται για την σύγκριση είναι συστήματος PS(PI)_n.

2. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα Δείγματα PS(PDMS)₃

Δείγμα PS(PDMS)₃ (8)

Αυτό είναι δείγμα που εμφανίζει σχεδόν ταυτόσημο κλάσμα όγκου PS με το δείγμα (5) που είναι του τύπου PS(PDMS)₂. Συγκεκριμένα το ϕ_{PS} ισούται με 0.20 [έναντι 0.18 του δείγματος (5)] το οποίο αναμένεται να μην εμφανίσει κάποια δομή που όντως επιβεβαιώνεται και από την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης αφού δεν ήταν εφικτό να ληφθούν εικόνες όπως προαναφέρθηκε και για το δείγμα (5). Επομένως σε αυτό το σετ δειγμάτων τύπου PS(PDMS)_n με $n = 2$ και 3 και για $\phi_{PS} \sim 0.20$ προέκυψε σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με τις θεωρητικές προβλέψεις που προβλέπουν και στις δύο περιπτώσεις bcc σφαίρες του PS στην μήτρα του PDMS (Σχήμα 6.52 για $n=2$ και 6.55 για $n=3$ αντίστοιχα). Για αυτά τα δύο δείγματα αποτελεί άμεσο μελλοντικό στόχο να μελετηθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς να υποστούν θερμική ανόπτηση καθώς επίσης να μελετηθούν και με άλλες τεχνικές απομάκρυνσης του διαλύτη από τα διάλυμα προς λήψη άμεσου πολύ λεπτού υμενίου (thin film) όπως είναι η τεχνική της περιστροφικής απομάκρυνσης του διαλύτη (spin casting) ή και θερμική ανόπτηση παρουσία ατμών διαλύτη (thermal solvent vapor annealing).



Σχήμα 6.55: Διαγράμματα φάσεων όπως έχουν προκύψει από θεωρητικές προσεγγίσεις με υπολογιστικά μοντέλα για μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του γενικού τύπου AB_3 (διάγραμμα αριστερά)⁵¹ και BA_3 (διάγραμμα δεξιά).⁴⁷

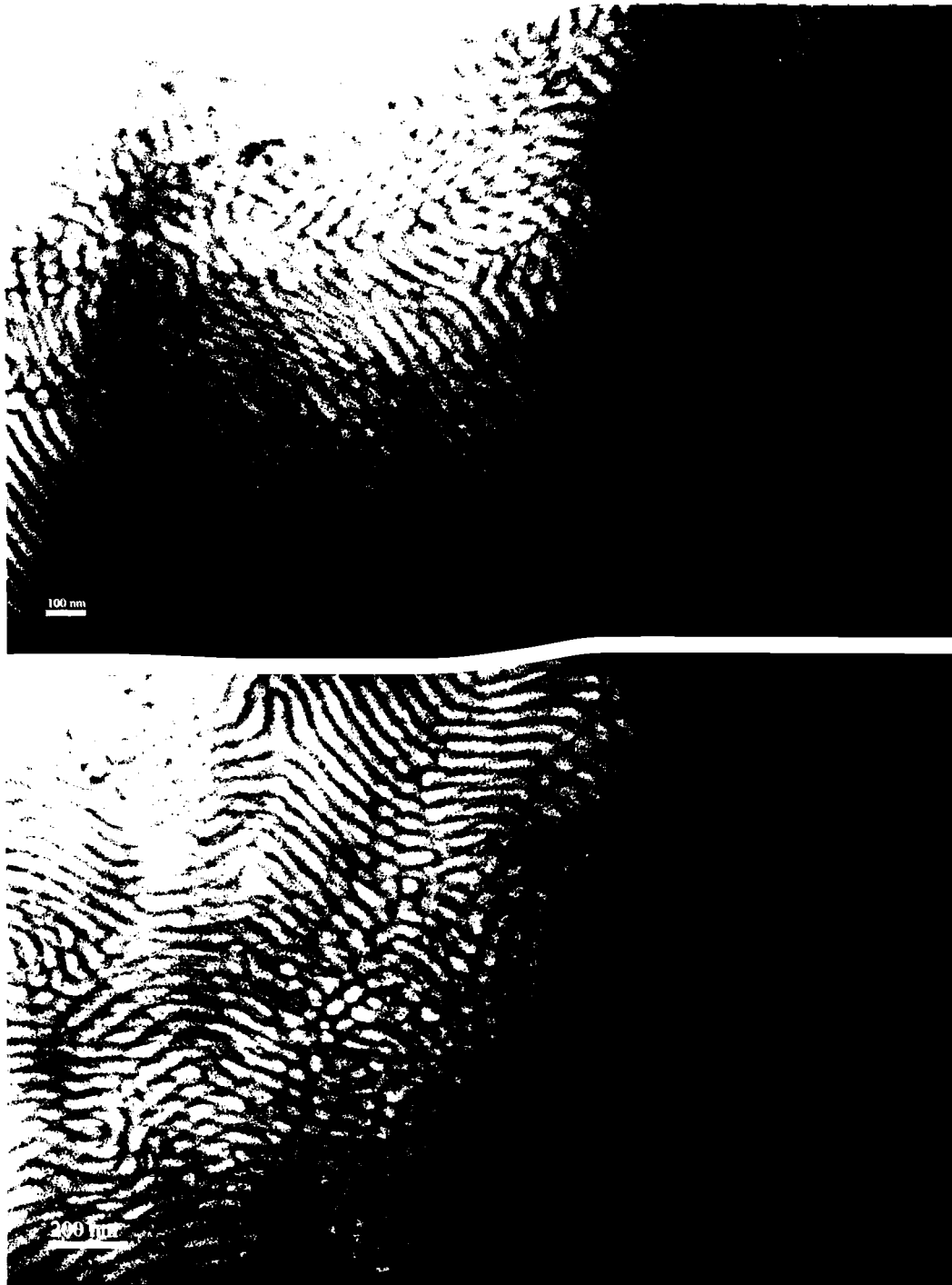
Με βάση τα αποτελέσματα που ακολουθούν για τα δύο επόμενα δείγματα τύπου $PS(PDMS)_2$ από μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και λαμβάνοντας υπόψη τα δύο διαγράμματα φάσεων του Σχήματος 6.55 προκύπτει ο ακόλουθος Πίνακας 6.13.

Πίνακας 6.13. Επιβεβαίωση παρατηρούμενης μορφολογίας από TEM με την θεωρητικά προβλεπόμενη για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου $PS(PDMS)_3$.

A/A	Φ_{PS}	$(\overline{M}_n)_{total}^{PS/PDMS}$ (g/mol)	χN (120°C)	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή (Σχήμα 6.55)	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
$PS(PDMS)_3$ (8)	0.20	94.700	164	SPH_{PS}	DIS
$PS(PDMS)_3$ (9)	0.59	77.500	126	LAM	CYL_{PS}
$PS(PDMS)_3$ (10)	0.70	77.000	113	LAM	SPH_{PDMS}

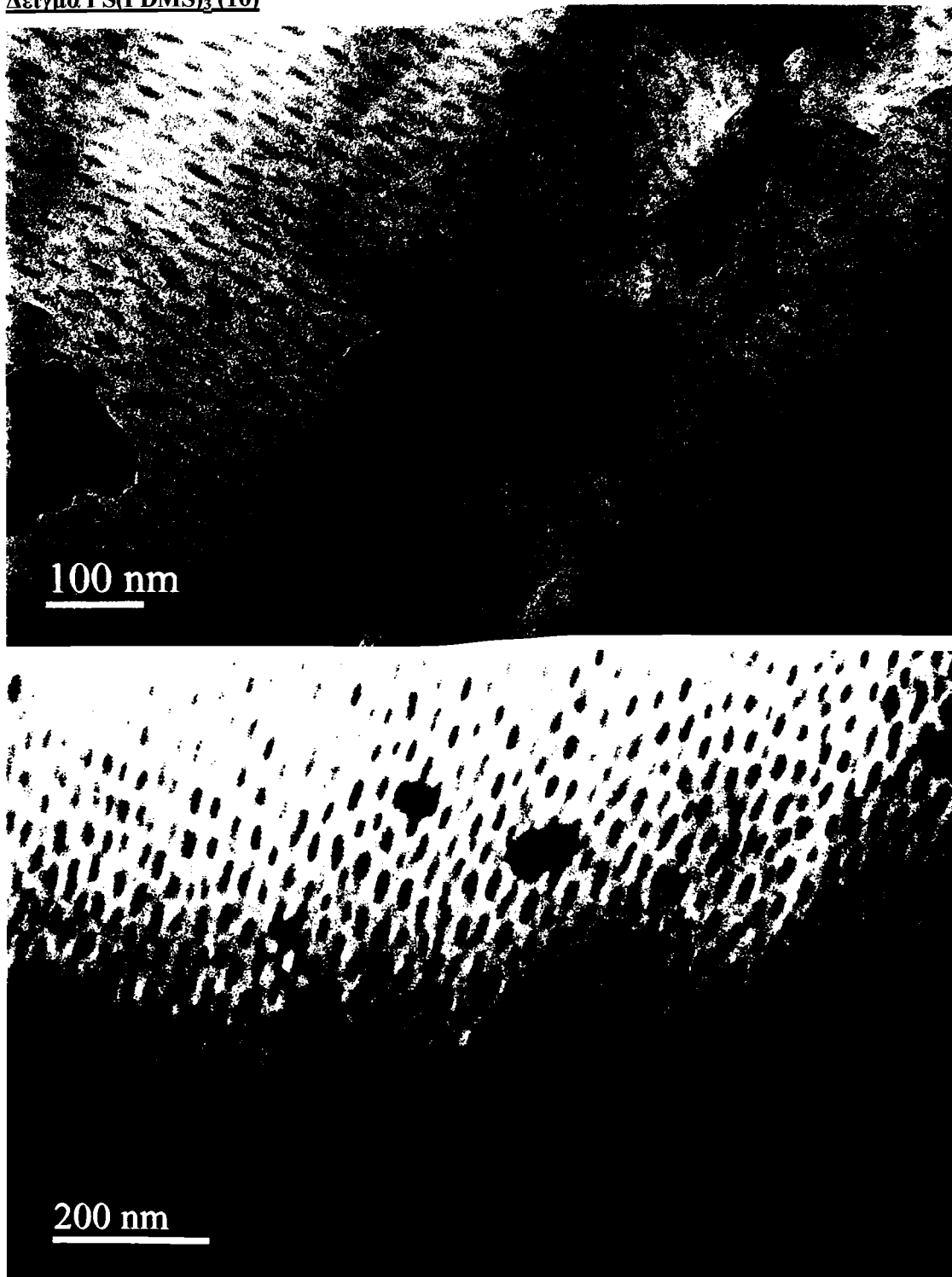
Είναι ξεκάθαρο ότι κανένα από τα τρία δείγματα του τύπου $PS(PDMS)_3$ δεν συμφωνεί με τις θεωρητικές προβλέψεις. Στο δείγμα με $\Phi_{PS} = 0.70$ αντίστοιχα παρατηρείται πολύ σημαντική ασυμφωνία που όχι μόνο δεν εμφανίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων αλλά εκείνη των bcc σφαιρών του PDMS στην μήτρα του PS υποδηλώνοντας ότι όντως τα διαγράμματα φάσεων του συστήματος PS/PI δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση του συστήματος PS/PDMS και συγκεκριμένα για την πολύπλοκη αρχιτεκτονική του τύπου $PS(PDMS)_n$ όπου $n = 2, 3$ (με πολύ σημαντική συνεισφορά ασυμφωνίας όταν $n = 3$).

Δείγμα PS(PDMS)₃ (9)



Σχήμα 6.56: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου $PS(PDMS)_3$ με $\phi_{PS} = 0.59$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS (ανοικτόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές).

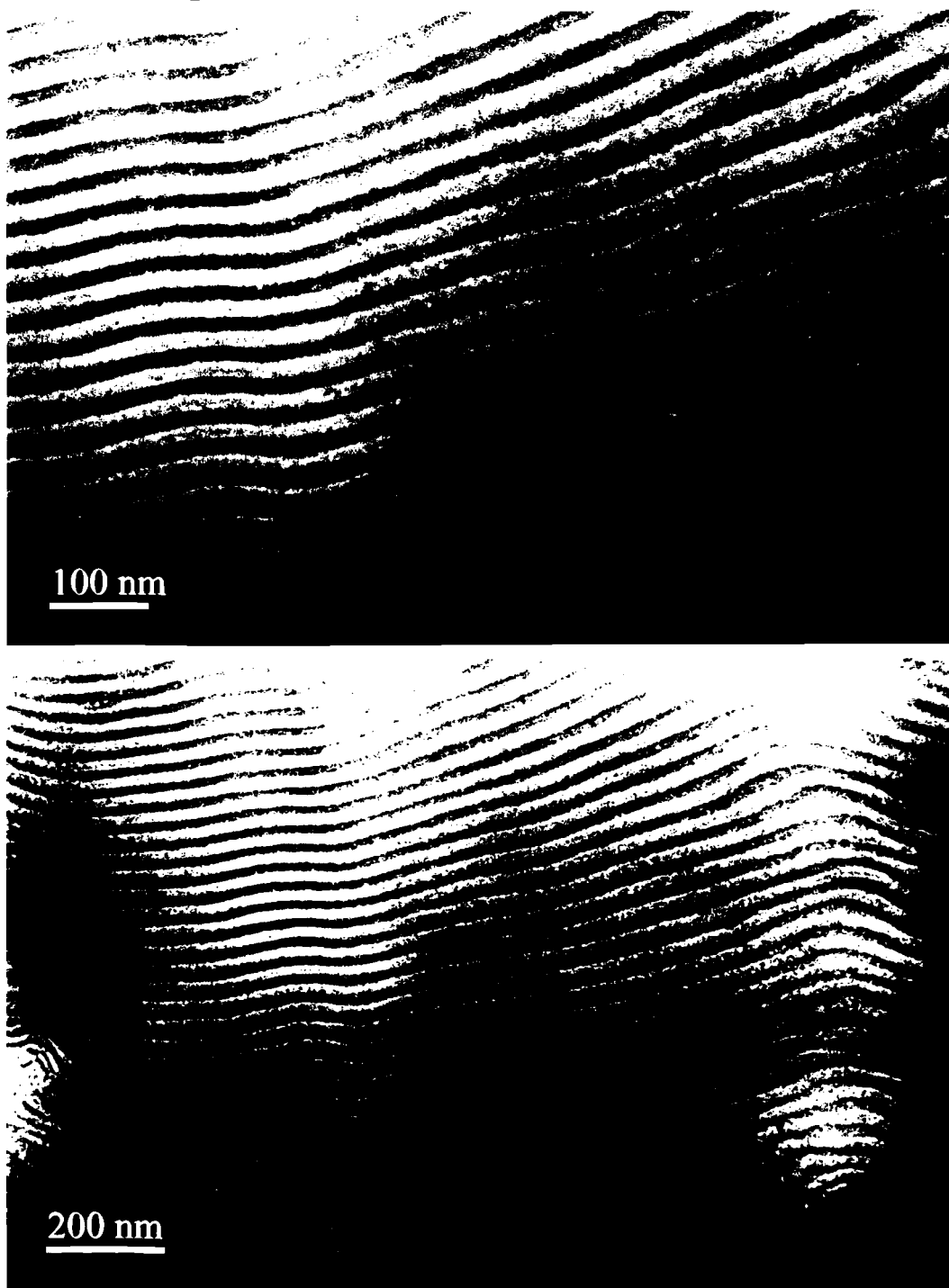
Δείγμα PS(PDMS)₃ (10)



Σχήμα 6.57: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PS(PDMS)₃ με $\phi_{PS} = 0.70$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των χωροκεντρωμένων (bcc) σφαιρών του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές).

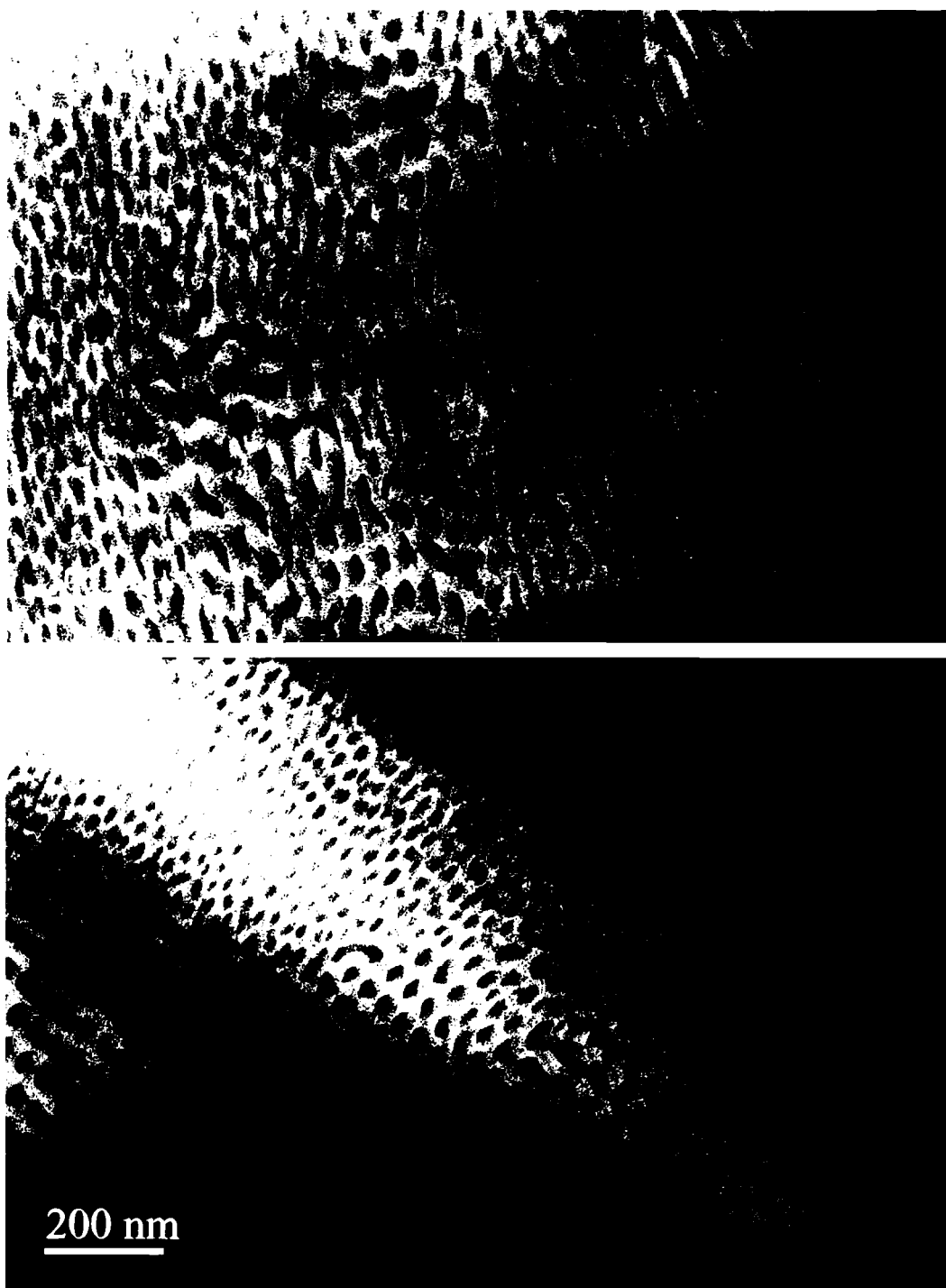
3. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα Δείγματα PDMS(PS)₂

Δείγμα PDMS(PS)₂ (11)



Σχήμα 6.58: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₂ με $\phi_{PS} = 0.43$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων όπως και αναμένεται από τις θεωρητικές προβλέψεις.

Δείγμα PDMS(PS)₂ (12)



Σχήμα 6.59: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₂ με $\phi_{PS} = 0.68$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοικτόχρωμες περιοχές) όπως και αναμένεται από τις θεωρητικές προβλέψεις.

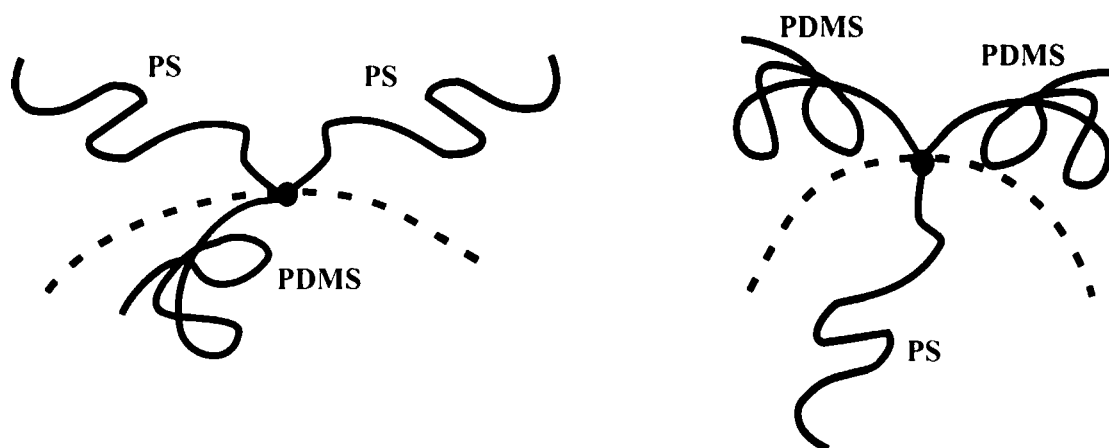
Στα δείγματα αυτά του τύπου PDMS(PS)₂ θα λάβει χώρα πάλι μία αντιστοίχιση με τα διαγράμματα φάσεων που ήδη έχουν αναφερθεί στο Σχήμα 6.52 για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου PS(PDMS)₂. Η διαφορά τώρα έγκειται στο κλάσμα όγκου που

λαμβάνεται υπόψη στον άξονα χ και των δύο διαγραμμάτων. Και στα δύο διαγράμματα φάσεων το κλάσμα όγκου που εξετάζεται είναι εκείνο του ενός κλάδου και όχι εκείνο των δύο κλάδων αντίστοιχα. Για τα δύο δείγματα που εξετάζονται σε αυτό το υποκεφάλαιο προκύπτει από την μελέτη με TEM ο ακόλουθος Πίνακας 6.14.

Πίνακας 6.14. Επιβεβαίωση παρατηρούμενης μορφολογίας από TEM με την θεωρητικά προβλεπόμενη για τα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου PDMS(PS)₂.

A/A	Φ_{PS}	$(\overline{M}_n)_{total}^{PS/PDMS}$ (g/mol)	χ_N (120°C)	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή (Σχήμα 6.52)	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
PDMS(PS) ₂ (11)	0.43	68.000	106	LAM	✓
PDMS(PS) ₂ (12)	0.68	80.000	104	CYL _{PDMS}	✓

Είναι κατανοητό από τον παραπάνω Πίνακα 6.14 πως το κλάσμα όγκου που θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να προκύψει από τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων η προβλεπόμενη μορφολογία είναι το Φ_{PDMS} που ισούται με 0.57 και 0.32 για τα δύο δείγματα 11 και 12 αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τα δύο διαγράμματα στο Σχήμα 6.52 και κάνοντας την σχετική αναγωγή προκύπτει πλήρης ταύτιση των παρατηρούμενων πειραματικά με TEM μορφολογιών και για τα δύο δείγματα σε σχέση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες δομές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα. Όταν στο μικτόκλωνο αστεροειδές εμφανίζονται δύο κλάδοι που είναι άμορφες συστάδες άρα και δύσκαμπτες (όπως ισχύει στην περίπτωση του PS) τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων όπως έχουν προβλεφθεί από την θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου (SCFT) εμφανίζουν πολύ καλή συμφωνία με τις μορφολογίες που υιοθετούνται πειραματικά. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει μικρότερη καμπύλωση της μεσεπιφάνειας όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία που διαχωρίζουν τον ένα κλάδο PDMS από τους δύο PS. Το PDMS είναι και το συστατικό σε μικρότερη αναλογία και στα δύο δείγματα, οπότε οι αλυσίδες PS δεν επεκτείνονται αρκετά κατά μήκος της μεσεπιφάνειας αλλά μακριά από αυτή καμπυλώνοντας την λιγότερο σε σχέση με το ότι ισχύει στην αντίστροφη περίπτωση [PS(PDMS)₂] όπου οι δύο κλάδοι είναι PDMS. Το PDMS όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι αρκετά πιο εύκαμπτο από PS και ακόμα από το PI επομένως πολύ εύκολα δημιουργεί ενδοεμπλοκές και επεκτείνεται κατά μήκος της επιφάνειας προκαλώντας μεγαλύτερη καμπυλότητα στην μεσεπιφάνεια με αποτέλεσμα να προκύπτει σημαντική ασυμφωνία σε σχέση με τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων. Τα παραπάνω περιγράφονται αναλυτικά στο Σχήμα 6.60 που ακολουθεί.



Σχήμα 6.60: Σχηματική αναπαράσταση της καμπύλωσης της μεσεπιφάνειας για τα δύο είδη μικτόκλωνων αστεροειδών των τύπων $PDMS(PS)_2$ (αριστερά) και $PS(PDMS)_2$ (δεξιά). Είναι εμφανής η πιο έντονη καμπύλωση στην περίπτωση των δύο κλάδων PDMS λόγω μεγαλύτερης ευκαμψίας σε σχέση με το PS. Αντίθετα οι αναδιπλώσεις (loops) των συστάδων PS είναι δύσκολο να πραγματοποιηθούν λόγω υψηλής ακαμψίας. Οι συστάδες PS επεκτείνονται περισσότερο παρά αναδιπλώνονται προκαλώντας μικρότερη καμπύλωση στην μεσεπιφάνεια με αποτέλεσμα στην αρχιτεκτονική του τύπου $PDMS(PS)_2$ η ασυμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις περί υιοθετούμενης μορφολογίας να είναι ανύπαρκτη.

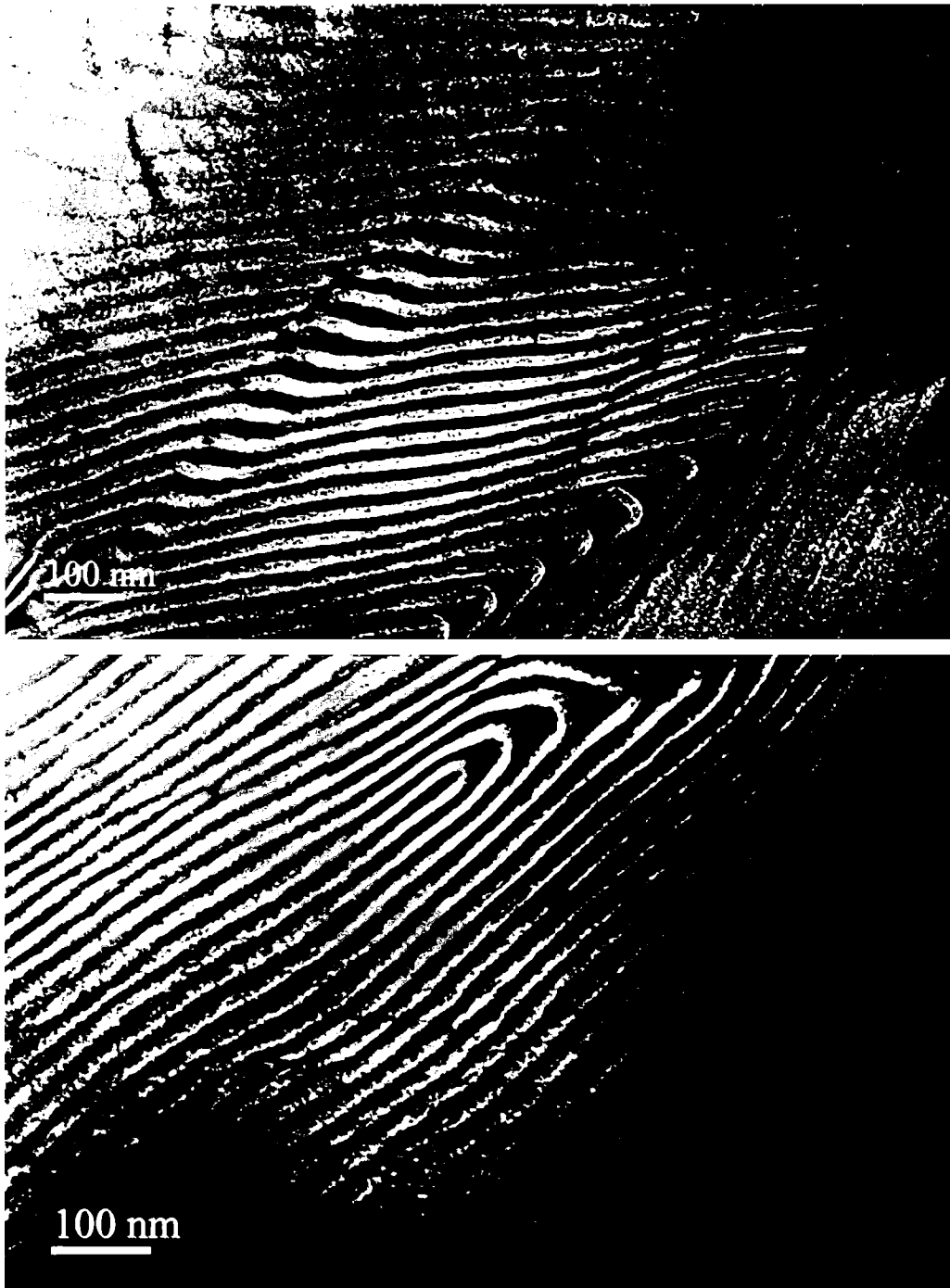
4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα Δείγματα $PDMS(PS)_3$

Στα δείγματα αυτά του τύπου $PDMS(PS)_2$ θα λάβει χώρα πάλι μία αντιστοίχιση με τα διαγράμματα φάσεων που ήδη έχουν αναφερθεί στο Σχήμα 6.55 για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου $PS(PDMS)_3$. Η διαφορά και πάλι έγκειται στο κλάσμα όγκου που λαμβάνεται υπόψη στον άξονα χ και των δύο διαγραμμάτων. Και στα δύο διαγράμματα φάσεων το κλάσμα όγκου που εξετάζεται είναι εκείνο του ενός κλάδου και όχι εκείνο των δύο κλάδων αντίστοιχα. Για τα δύο δείγματα που εξετάζονται σε αυτό το υποκεφάλαιο προκύπτει από την μελέτη με TEM ο ακόλουθος Πίνακας 6.15.

Πίνακας 6.15. Επιβεβαίωση παρατηρούμενης μορφολογίας από TEM με την θεωρητικά προβλεπόμενη για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου $PDMS(PS)_3$.

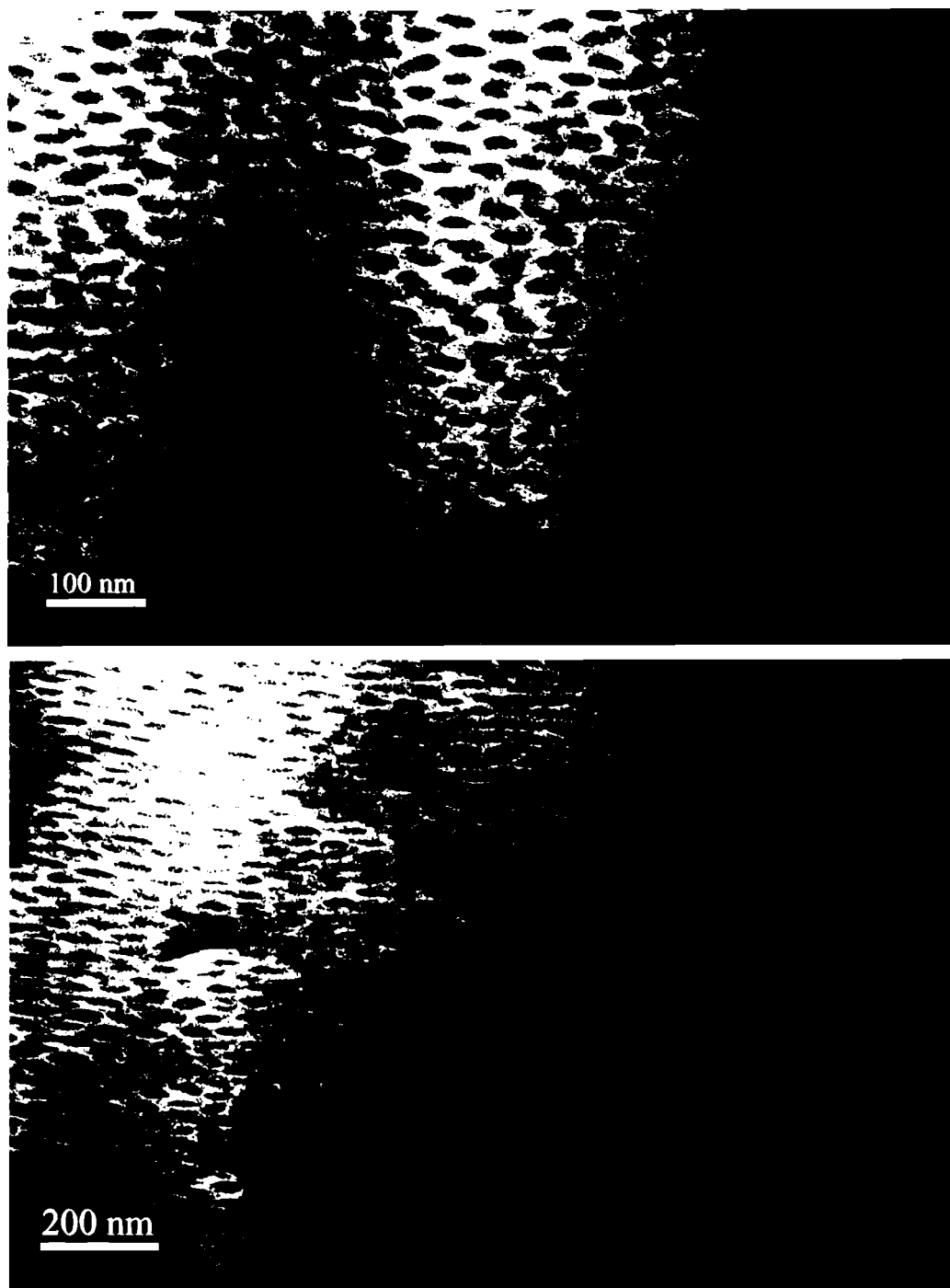
A/A	Φ_{PS}	$(\overline{M}_n)_{total}^{PS/PDMS}$ (g/mol)	χ_N (120°C)	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή (Σχήμα 6.5)	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
$PDMS(PS)_3$ (13)	0.40	64.800	102	LAM	✓
$PDMS(PS)_3$ (14)	0.68	86.800	124	SPH_{PDMS}	✓

Δείγμα PDMS(PS)₃ (13)



Σχήμα 6.61: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₃ με $\phi_{PS} = 0.40$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασόμενων φύλλων όπως και αναμένεται από τις θεωρητικές προβλέψεις.

Δείγμα PDMS(PS)₃ (14)



Σχήμα 6.62: Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PDMS(PS)₃ με $\phi_{PS} = 0.68$, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των χωροκεντρωμένων σφαιρών του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές) όπως και αναμένεται από τις θεωρητικές προβλέψεις

Είναι κατανοητό από τον παραπάνω Πίνακα 6.15 πως το κλάσμα όγκου που θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να προκύψει από τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων η προβλεπόμενη μορφολογία είναι το ϕ_{PDMS} που ισούται με 0.60 και 0.32 για τα δύο δείγματα

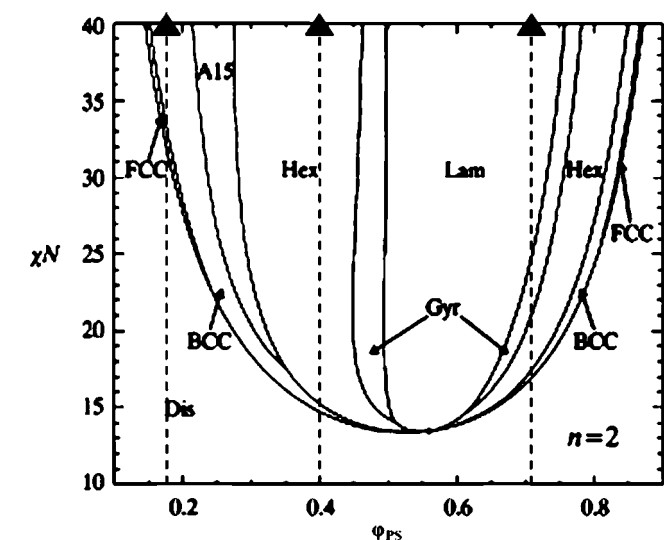
13 και 14 αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τα δύο διαγράμματα του Σχήματος 6.55 και κάνοντας την σχετική αναγωγή προκύπτει πλήρης ταύτιση των παρατηρούμενων πειραματικά με TEM μορφολογιών και για τα δύο δείγματα σε σχέση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες δομές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει αντίστοιχο συμπέρασμα με αυτό που αναφέρθηκε και στην περίπτωση των δειγμάτων PDMS(PS)₂. Μάλιστα στα δείγματα του τύπου PDMS(PS)₃ θα ανέμενε κανείς λόγω αρκετά πολύπλοκότερης δομής να προέκυπτε ασυμφωνία αλλά κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε γεγονός που επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι η ευκαμψία τελικά και το είδος των συστάδων στις πολύπλοκες αρχιτεκτονικές των τύπων AB_n ή BA_n διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην υιοθετούμενη μορφολογία των δειγμάτων καθώς και στο εύρος ασυμφωνίας με θεωρητικές προβλέψεις.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό αποδίδονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6.16 και φαίνεται η συμφωνία ή ασυμφωνία, ανάλογα με το είδος του δείγματος, της παρατηρούμενης δομής σε σχέση με τις θεωρητικές προβλέψεις.

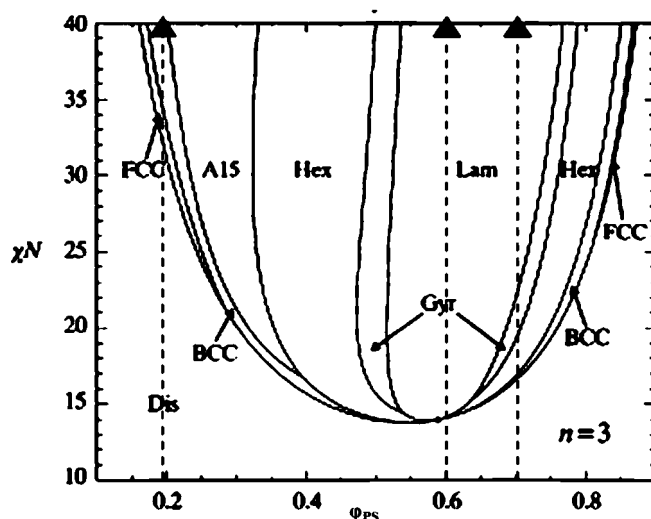
Πίνακας 6.16. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μορφολογικού χαρακτηρισμού όλων των δειγμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής και έλεγχος συμφωνίας ή μη της υιοθετούμενης μορφολογίας με βάση τις θεωρητικές προβλέψεις.

Δείγμα	ϕ_{PS}	$(\overline{M}_n)^{PS/PDMS}_{total}$ (g/mol)	$\chi^N_{120^\circ C}$	Θεωρητικά προβλεπόμενη δομή	Επιβεβαίωση Δομής από TEM
PS- <i>b</i> -PDMS (1)	0.24	58.200	86	CYL _{PS}	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (2)	0.42	57.500	91	LAM	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (3)	0.68	52.800	75	CYL _{PDMS}	✓
PS- <i>b</i> -PDMS (4)	0.75	17.000	101	CYL _{PDMS}	✓
PS(PDMS) ₂ (5)	0.18	95.000	164	SPH _{PS}	DIS
PS(PDMS) ₂ (6)	0.39	71.800	116	CYL _{PS}	✓
PS(PDMS) ₂ (7)	0.71	74.000	108	LAM	CYL _{PDMS}
PS(PDMS) ₃ (8)	0.20	94.700	164	SPH _{PS}	DIS
PS(PDMS) ₃ (9)	0.59	77.500	126	LAM	CYL _{PS}
PS(PDMS) ₃ (10)	0.70	77.000	113	LAM	SPH _{PDMS}
PDMS(PS) ₂ (11)	0.43	68.000	106	LAM	✓
PDMS(PS) ₂ (12)	0.68	80.000	104	CYL _{PDMS}	✓
PDMS(PS) ₃ (13)	0.40	64.800	102	LAM	✓
PDMS(PS) ₃ (14)	0.68	86.800	124	SPH _{PDMS}	✓

Στα παρακάτω δύο Σχήματα (Σχήμα 6.63 και 6.64) παρατίθενται τα διαγράμματα φάσεων για τις τέσσερις διαφορετικές αρχιτεκτονικές [PS(PDMS)₂, PS(PDMS)₃, PDMS(PS)₂ και PDMS(PS)₃ αντίστοιχα] όπου είναι εμφανής η διαφορά που προκύπτει αφού από τα έξι δείγματα του τύπου PS(PDMS)_n με n = 2, 3 μόνο ένα έδειξε συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις (και μάλιστα για n=2) ενώ αντίθετα για τα δείγματα του τύπου PDMS(PS)_n με n =2, 3 προκύπτει απόλυτη συμφωνία με τις θεωρητικά προβλεπόμενες μορφολογίες.

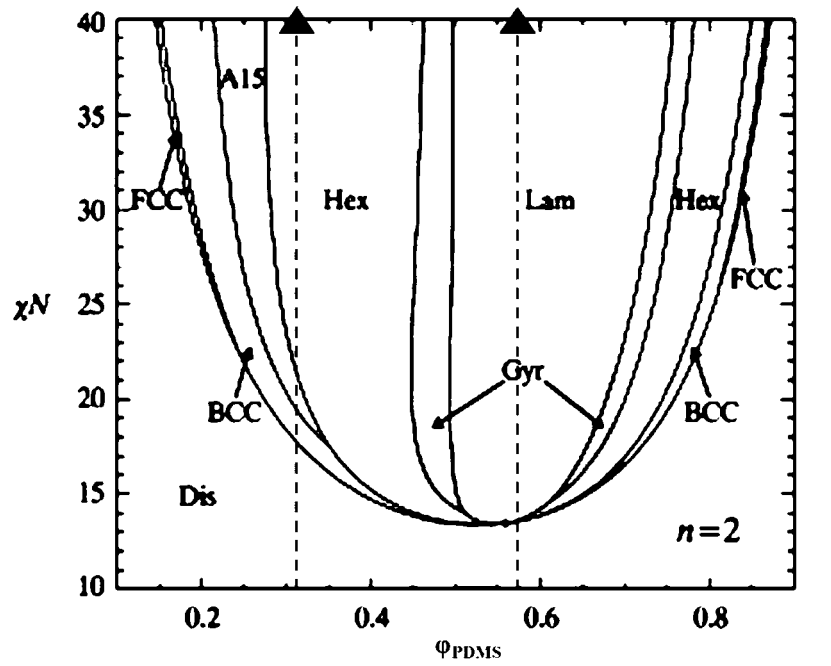


DIS ▲ PS(PDMS)₂ (5), $\phi_{PS} = 0.18$ ▲ PS(PDMS)₂ (6), $\phi_{PS} = 0.39$
CYL_{PDMS} ▲ PS(PDMS)₂ (7), $\phi_{PS} = 0.71$

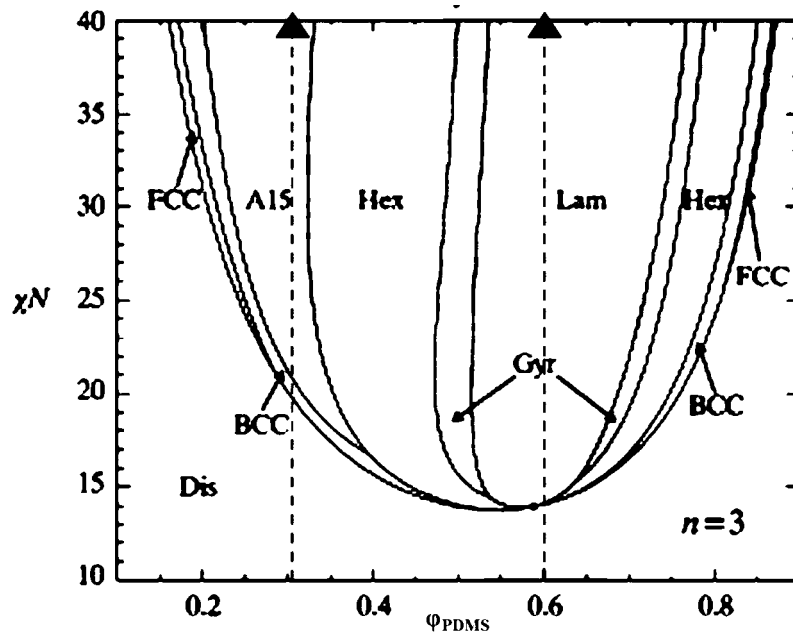


DIS ▲ PS(PDMS)₃ (8), $\phi_{PS} = 0.20$ ▲ PS(PDMS)₃ (9), $\phi_{PS} = 0.59$ CYL_{PS}
SPH_{PDMS} ▲ PS(PDMS)₃ (10), $\phi_{PS} = 0.70$

Σχήμα 6.63: Αντιστοίχιση των πειραματικών αποτελεσμάτων για τα δείγματα PS(PDMS)_n με n = 2, 3 στα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων χN ως συνάρτηση του ϕ_{PS} .⁵¹ Πέντε από τα έξι δείγματα επιδεικνύουν πλήρη ασυμφωνία με την θεωρητικά προβλεπόμενη δομή.



▲ PDMS(PS)₂ (12), $\phi_{PDMS} = 0.32$ ▲ PDMS(PS)₂ (11), $\phi_{PDMS} = 0.57$



▲ PDMS(PS)₃ (14), $\phi_{PDMS} = 0.32$ ▲ PDMS(PS)₃ (16), $\phi_{PDMS} = 0.60$

Σχήμα 6.64: Αντιστοίχιση των πειραματικών αποτελεσμάτων για τα δείγματα PDMS(PS)_n με $n = 2, 3$ στα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων χN ως συνάρτηση του ϕ_{PDMS} .⁵¹ Όλα τα δείγματα επιδεικνύουν πλήρη συμφωνία με την θεωρητικά προβλεπόμενη δομή.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι – Εφαρμογές

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο μοριακός-μορφολογικός χαρακτηρισμός γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS καθώς και μικτόλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PS(PDMS)_n και PDMS(PS)_n όπου n=2, 3 με σκοπό τη μελέτη τους ως προς τη μορφολογική συμπεριφορά αλλά και για να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που αφορούν τα λεπτά υμένια (thin films) και την νανοτεχνολογία.

Τα δείγματα συντέθηκαν με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού και με τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης για την περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών και μέσω της χημείας χλωροσιλανίων για την περίπτωση των μικτόλωνων αστεροειδών συμπολυμερών. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση, το χαρακτηρισμό και την ανάλυση των αποτελεσμάτων συνοψίζονται ως εξής:

- Η χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδιασμό με τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών οδήγησε στην επιτυχή σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.
- Μέσω του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδιασμό με τη χημεία χλωροσιλανίων συντέθηκαν μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου PDMS(PS)_n όπου n=2,3. Με την τεχνική της κλασματοποίησης ελήφθησαν καθαρά προϊόντα απαλλαγμένα από την ύπαρξη ομοπολυμερούς (περίσσεια δευτέρου κλάδου).
- *Μέσω του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδιασμό με τη χημεία χλωροσιλανίων συντέθηκαν για πρώτη φορά μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου PS(PDMS)_n.* Ομοίως με την τεχνική της κλασματοποίησης ελήφθησαν καθαρά προϊόντα απαλλαγμένα από την ύπαρξη ομοπολυμερούς.
- Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) πιστοποίησε την επιτυχή σύνθεση των δειγμάτων ενώ μέσω αυτής παρακολουθήθηκε η πορεία της σύνθεσης. Παράλληλα υπολογίστηκαν τα μέσα μοριακά βάρη (κατ' αριθμό και κατά βάρος) αλλά και η κατανομή των μοριακών βαρών που σε κάθε περίπτωση ήταν αρκετά χαμηλή ($I < 1.1$). Τέλος, μέσω της τεχνικής SEC υπολογίστηκαν και τα κλάσματα μάζας (f_A) για κάθε δείγμα αλλά και η παράμετρος δραστηκότητας της σύζευξης (Δ_{SEC}) που αποτελεί μία πρώτη ένδειξη (λόγω του ότι η SEC αποτελεί έμμεση μέθοδο για τον προσδιορισμό των μέσων μοριακών βαρών) για την επιτυχή σύνθεση στην περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.

- Η τεχνική της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) πιστοποίησε επίσης την επιτυχή σύνθεση μέσω της ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων για την κάθε συστάδα (PS ή PDMS). Μέσω του υπολογισμού των εμβαδών της κάθε χημικής μετατόπισης υπολογίστηκαν με μεγαλύτερη ακρίβεια (από αυτήν της τεχνικής SEC) τα κλάσματα μάζας (f_A).
- Με την τεχνική της ωσμομετρίας μεμβράνης (MO) και τάσης ατμών (VPO) πιστοποιήθηκαν με ακρίβεια τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό καθώς και η παράμετρος δραστηρότητας της σύζευξης (Δ) που αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς σύνθεσης μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.
- Με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) πιστοποιήθηκε η ασυμβατότητα των δύο συστάδων (PS και PDMS) μέσω της εμφάνισης δύο τιμών υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ενώ οι τιμές υαλώδους μετάπτωσης που εμφανίστηκαν και για τις δύο συστάδες ταυτίζονται με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας γεγονός που υποδηλώνει και αυτό με τη σειρά του την επιτυχή σύνθεση των δειγμάτων.
- Η πιστοποίηση του μικροφασικού διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) όπου παρατηρήθηκαν πολύ καλά οργανωμένες δομές.
- Βάση των αποτελεσμάτων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PDMS υπήρξε πλήρης αντιστοίχιση των παρατηρούμενων μορφολογιών με τις θεωρητικά προβλεπόμενες από το διάγραμμα φάσεων (χN συναρτήσει του ϕ) για τα αντίστοιχα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PI. Παρόλα αυτά υπάρχει η πιθανότητα το δείγμα 3 με $\phi_{PS}=0.68$ να εμφανίσει τη δομή των εναλλασσόμενων φύλλων ή του διπλού γυροειδούς αντί αυτή των κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS στην περίπτωση που η ανόπτηση γινόταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- *Για πρώτη φορά έγινε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PS(PDMS)₂ όπου σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν προέκυψαν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων (χN συναρτήσει του ϕ και ε συναρτήσει του ϕ). Συγκεκριμένα για το δείγμα 5 με $\phi_{PS}=0.18$ δεν εμφανίζεται η δομή των bcc σφαιρών αλλά αντίθετα είναι ανοργάνωτο ενώ το δείγμα 7 με $\phi_{PS}=0.70$ υιοθετεί την μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS στην μήτρα του PS αντί αυτής των εναλλασσόμενων φύλλων. Τέλος, το δείγμα 6 με $\phi_{PS}=0.39$ εμφανίζει τη δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS στην μήτρα του PDMS όπως και αναμένεται θεωρητικά. Όλα τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τουλάχιστον όσο αφορά στο διάγραμμα φάσεων της παραμέτρου ελαστικότητας (ε) συναρτήσει του κλάσματος όγκου (ϕ) αυτό θα εμφανίζει καμπύλες που οριοθετούν τις διαφορετικές μορφολογίες πιο*

παράλληλα ως προς τον άξονα ψ εξαιτίας της μεγάλης ευκαμψίας των συστάδων PDMS σε σχέση με αυτής των συστάδων PI.

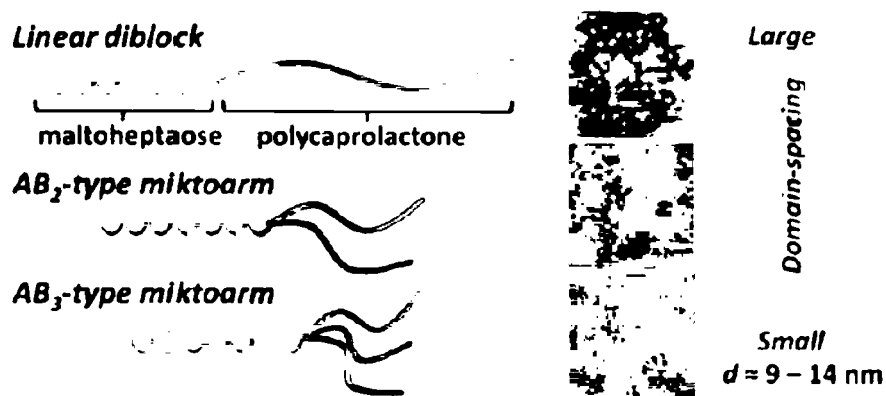
- *Ομοίως για πρώτη φορά έγινε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου $PS(PDMS)_3$ και τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν εντελώς διαφοροποιημένα από τα θεωρητικά αναμενόμενα.* Από τα τρία συνολικά δείγματα, το δείγμα 8 με $\phi_{PS}=0.20$ δεν εμφανίζει κάποια δομή όπως ακριβώς και το δείγμα 5. Όπως προαναφέρθηκε για αυτή την τιμή του κλάσματος όγκου βάση του θεωρητικού διαγράμματος φάσεων για $PS(PI)_{n=2,3}$ αναμένεται κανονικά η μορφολογία των bcc σφαιρών του PS στην μήτρα του PDMS. Για το δείγμα 9 με $\phi_{PS}=0.59$ προκύπτει η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PS στην μήτρα του PDMS αντί της θεωρητικά προβλεπόμενης των εναλλασσόμενων φύλλων ενώ το δείγμα 10 με $\phi_{PS}=0.70$ εμφανίζει τη μορφολογία των bcc σφαιρών του PDMS στην μήτρα του PS αντί της θεωρητικά προβλεπόμενης των εναλλασσόμενων φύλλων. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα διαγράμματα φάσεων για τα συστήματα $PS(PI)_{n=2,3}$ δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση των $PS(PDMS)_{n=2,3}$.
- *Στην περίπτωση του μορφολογικού χαρακτηρισμού των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου $PDMS(PS)_2$ αντίθετα με τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή τύπου $PS(PDMS)_2$ που αναφέρθηκαν παραπάνω τα πειραματικά αποτελέσματα ήρθαν σε πλήρη συμφωνία με τις θεωρητικές προβλεπόμενες δομές.* Ομοίως είναι η πρώτη φορά που μελετώνται μορφολογικά δείγματα του τύπου $PDMS(PS)_n$ με $n = 2, 3$. Συγκεκριμένα για το δείγμα 11 με $\phi_{PDMS}=0.57$ εμφανίζεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων ενώ για το δείγμα 12 με $\phi_{PDMS}=0.32$ εμφανίζεται η δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS στην μήτρα του PS. Η παραπάνω ταύτιση των αποτελεσμάτων με θεωρητικές προβλεπόμενες δομές οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όταν στο μικτόκλινο αστεροειδές εμφανίζονται δύο κλάδοι που είναι άμορφες συστάδες άρα και δύσκαμπτες (PS) τα θεωρητικά διαγράμματα όπως έχουν προβλεφθεί από την θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου (SCFT) εμφανίζουν πολύ καλή συμφωνία με τις υιοθετούμενες πειραματικά μορφολογίες λόγω της πιθανής μικρότερης καμπύλωσης της μεσεπιφάνειας όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία που διαχωρίζουν τον ένα κλάδο PDMS από τους δύο κλάδους PS.
- Στην περίπτωση του μορφολογικού χαρακτηρισμού των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου $PDMS(PS)_3$ εξάγονται τα ίδια συμπεράσματα με την περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου $PDMS(PS)_2$. Οι παρατηρούμενες μορφολογίες έρχονται σε πλήρη ταύτιση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες δομές για τους λόγους που αναλύθηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα

στο δείγμα 13 με $\phi_{\text{PDMS}}=0.60$ παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων ενώ στο δείγμα 14 με $\phi_{\text{PDMS}}=0.32$ παρατηρείται η δομή των χωροκεντρωμένων (bcc) σφαιρών του PDMS στην μήτρα του PS.

7.2 Μελλοντικοί Στόχοι

Για να γίνει περισσότερο κατανοητή η μορφολογική συμπεριφορά του συστήματος PS-*b*-PDMS αλλά και των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PS(PDMS)_n και PDMS(PS)_n όπου $n = 2, 3$ αλλά και για τη μελέτη τους σε εφαρμογές που αφορούν λεπτά φιλμ (thin films) αλλά και στην νανοτεχνολογία τίθενται οι εξής μελλοντικοί στόχοι:

- Μελέτη των δειγμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής με την τεχνική της σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για την εξακρίβωση της παρατηρούμενης μορφολογίας σε σχέση με αυτή που προέκυψε από την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM).
- Σύνθεση περισσότερων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS διαφορετικών κλασμάτων όγκου και μορφολογική τους μελέτη για την διαμόρφωση ενός νέου διαγράμματος φάσεων χN συναρτήσει του κλάσματος όγκου για το εν λόγω σύστημα.
- Σύνθεση περισσότερων μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PS(PDMS)_n και PDMS(PS)_n όπου $n = 2, 3$ διαφορετικών κλασμάτων όγκου (ϕ) και μορφολογική τους μελέτη ώστε να επιβεβαιωθούν περαιτέρω οι παρατηρήσεις περί συμφωνίας και ασυμφωνίας με τις θεωρητικές προβλέψεις που αποδόθηκαν στην διαφορά μεταξύ άκαμπτων (PS) και εύκαμπτων (PDMS) συστάδων.
- Προσδιορισμός της παραμέτρου ελαστικότητας (ϵ) για καλύτερη κατανόηση της μορφολογικής συμπεριφοράς των παραπάνω μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.
- Μελέτη των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών σε εφαρμογές που αφορούν τα λεπτά φιλμ (thin films) και την νανοτεχνολογία. Έχει ήδη παρατηρηθεί πως μη γραμμικά συμπολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη οργάνωση όταν μελετώνται μορφολογικά τόσο σε κατάσταση τήγματος (bulk) όσο και ως λεπτά φιλμ (thin films). Η έλλειψη ατελειών και διαφορά προσανατολισμού στην εκάστοτε οργανωμένη δομή είναι ένα αρκετά σοβαρό πρόβλημα για εφαρμογές στην νανοτεχνολογία και σχετικά πρόσφατα φαίνεται να αντιμετωπίζεται με την χρήση συμπολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής (Σχήμα 7.1).⁸¹



Σχήμα 7.1: Απεικόνιση βελτίωσης της οργάνωσης της υιοθετούμενης μορφολογίας σε λεπτά υμένια (*thin films*) πηγαίνοντας από δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου *A-b-B* σε μικτόκλιωνα αστεροειδή των τύπων *AB₂* και *AB₃*. Είναι εμφανής η μη ουσιαστική μεταβολή στις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας (*d-spacing*).⁸¹

7.3 Εφαρμογές

Τα συμπολυμερή όπου η μία συστάδα είναι η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) είτε αυτά είναι γραμμικά είτε όχι (μικτόκλιωνα 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 της εύκαμπτης, και κινητής σπονδυλικής στήλης εξαιτίας των δεσμών Si-O-Si. Τέτοιες ιδιότητες είναι η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, το χαμηλό T_g και η υψηλή θερμική σταθερότητα.¹³ Όπως είναι γνωστό τα συμπολυμερή εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων επομένως με διάφορες τεχνικές εγχάραξης (λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων, ιοντοανταλλακτική εγχάραξη κ.α.) προκύπτουν δομές όπως νανοπορώδεις (nanoporous), νανοανάγλυφες (nanorelief), νανοκολώνες (nanoposts), νανوسύρματα (nanowires) και γενικότερα μήτρες σε νανοδιαστάσεις (nanotemplates) με σημαντικό πλήθος εφαρμογών.

Τα σιλοξανικά συμπολυμερή αποτελούν άριστα υλικά για τέτοιες εφαρμογές νανολιθογραφίας αφού εμφανίζουν καλό διαχωρισμό των δύο συστάδων, καλή προσκόλληση σε υπόστρωμα εγχάραξης (π.χ. υπόστρωμα αλουμινίου ή υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου) αλλά και καλή αντίσταση εγχάραξης.¹³

Όσον αφορά στο σύστημα PS-*b*-PDMS αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της υψηλής παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins οδηγώντας στην δυνατότητα λήψης σταθερών μικροδομών με διαστάσεις μικρότερες ή ίσες των 10nm.⁸² Το μόνο μειονέκτημα που παρουσιάζει ένα σύστημα με υψηλή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins είναι η μείωση της διαμοριακής διάχυσης μεταξύ των αλυσίδων η οποία μειώνει με τη σειρά της την κινητική της αυτοοργάνωσης 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)⁸³ σε θερμοκρασία χαμηλότερη από το υψηλότερο T_g μεταξύ 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).⁸⁴

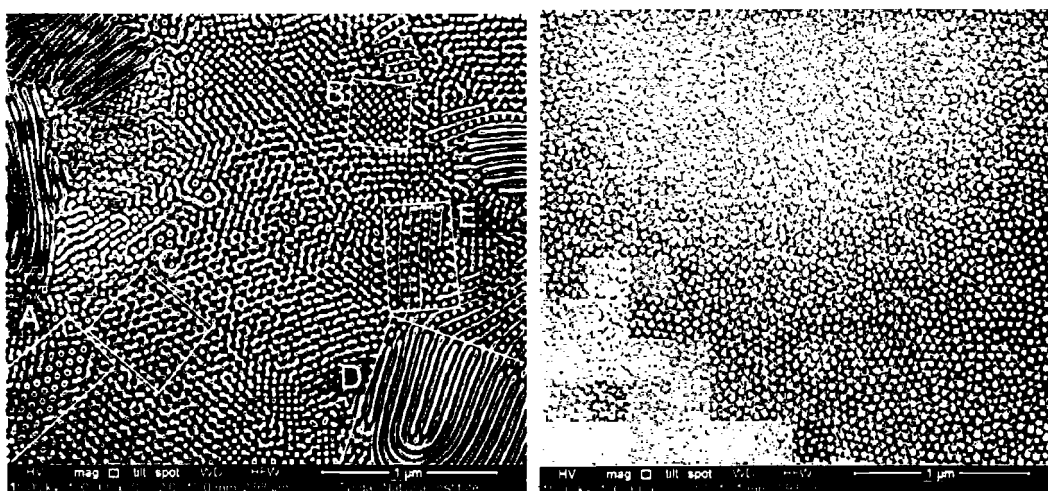
Μέσω των δειγμάτων που παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική ερευνητική εργασία αλλά και με αρκετά που δεν αναφέρονται, συγγράφηκαν ερευνητικές εργασίες που αφορούσαν την παρασκευή νανοδομών σε διάφορα υποστρώματα με συγκεκριμένες εφαρμογές μέσω της μεθόδου της ανόπτησης με ατμούς διαλύτη σε συνδυασμό με τεχνικές νανολιθογραφίας για δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS.

Ένας από τους βασικούς στόχους της εργασίας ήταν να συντεθούν συμπολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής των τύπων PS(PDMS)_{n=2,3} και PDMS(PS)_{n=2,3} αντίστοιχα ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά τους στον μικροφασικό διαχωρισμό αλλά και για να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά σε εφαρμογές νανολιθογραφίας όπως έγινε στα γραμμικά ομόλογά τους.

Παρακάτω παρατίθενται τρεις (3) πρόσφατες ερευνητικές εργασίες που προέκυψαν από ένα συγκεκριμένο δείγμα της παρούσας διατριβής: το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS₅₇-*b*-PDMS₁₇ (Δείγμα 4). Το συγκεκριμένο δείγμα όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο Κεφάλαιο εμφάνισε την δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS στην μήτρα του PS σε κατάσταση τήγματος. Να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι η δομή που εμφανίζεται κατά την μελέτη πολύ λεπτών υμενίων (thin films) εξαρτάται από το πάχος του υμενίου, την περιοδικότητα, το είδος των συστάδων, το πάχος της μεσεπιφάνειας (ισχυρός ή ασθενής διαχωρισμός άρα αμελητέο ή υπολογίσιμο πάχος της μεσεπιφάνειας) και τον συντελεστή διάχυσης του υμενίου με το εκάστοτε υπόστρωμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα δείγμα που σε τήγμα εμφανίζει μία μορφολογία εξαγωνικά διευθετημένων κυλινδρών [όπως το PS₅₇-*b*-PDMS₁₇ (Δείγμα 4)] δύναται να εμφανίζει όλο το εύρος των μορφολογιών ανάλογα με τις συνθήκες προετοιμασίας του λεπτού υμενίου.

Οι ερευνητικές ομάδες των Morris και Αυγερόπουλου σε πρόσφατη εργασία⁸⁵ έδειξαν την δυνατότητα ελέγχου της οργάνωσης καθώς και του πάχους πολύ λεπτών υμενίων δισυσταδικών συμπολυμερών λαμβάνοντας υπόψη σημαντικές παραμέτρους όπως: χημεία υποστρώματος, συνθήκες ανόπτησης (μέσω διαλύτη ή/και θερμική) και τρόπος κατασκευής των λεπτών υμενίων. Το συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι τελικά υπάρχει μία μικρή περιοχή βέλτιστου πάχους του λεπτού υμενίου όπου το δείγμα επιδεικνύει τη βέλτιστη οργάνωση χωρίς τον σχηματισμό πολλαπλών λεπτών στρωμάτων (multilayering) ή ανεπαρκή προσκόλληση του υμενίου στο υπόστρωμα με την εμφάνιση πολλαπλών ατελειών και έλλειψη οργάνωσης (dewetting). Το είδος του υποστρώματος διαμορφώνει καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό ικανοποιητικού υμενίου με σχετικά μικρό εύρος ατελειών και έλαβε χώρα η μελέτη εύρους

δραστικών υποστρωμάτων πάνω σε αρχικά υποστρώματα πυριτίου όπως: πυρίτιο, βούρτσες PS, βούρτσες PDMS και τριμεθυλο πυρίτιο. Αποδείχτηκε ότι για τα δείγματα που υπέστησαν θερμική ανόπτηση υπήρχε μεγαλύτερο εύρος βέλτιστου πάχους σε σχέση με αυτά που υπέστησαν ανόπτηση σε ατμούς διαλύτη. Σκοπός της εργασίας ήταν να προκύψουν αποτελέσματα όπου μόνο ένα συνεχές και πολύ καλά οργανωμένο στρώμα από το λεπτό υμένιο του συμπολυμερούς θα εμφανίζεται. Διαπιστώθηκε ότι στην περίπτωση που το πάχος του λεπτού υμενίου ξεπερνούσε την βέλτιστη τιμή τότε προέκυπταν δομές που εμφάνιζαν πλήθος διαφορετικών τοπολογιών λόγω σχηματισμού πολλαπλών στρώσεων από το πολυμερές. Οι δύο αυτές αντίθετες περιπτώσεις απεικονίζονται στο Σχήμα 7.2α και 7.2β αντίστοιχα. Τα συμπεράσματα της συγκεκριμένης εργασίας είναι ότι κανείς πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός στην χρήση του δραστικού υποστρώματος για να προσκολληθεί το λεπτό υμένιο, το πάχος του λεπτού υμενίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην παρατηρούμενη δομή, ο τρόπος κατασκευής του λεπτού υμενίου επίσης εμφανίζει σημαντική επίδραση στην τελική δομή ενώ τέλος ο τρόπος ανόπτησης (θερμική ή/και παρουσία ατμών διαλύτη) επηρεάζει επίσης την ανάπτυξη του λεπτού υμενίου πάνω στο δραστικό υπόστρωμα. Είναι κατανοητό επομένως ότι πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αρκετές παράμετροι για να καταλήξει κανείς σε πολύ καλά οργανωμένες δομές λεπτών υμενίων με περιορισμένο αριθμό ατελειών (defects) και διαφορών προσανατολισμού (dislocations).

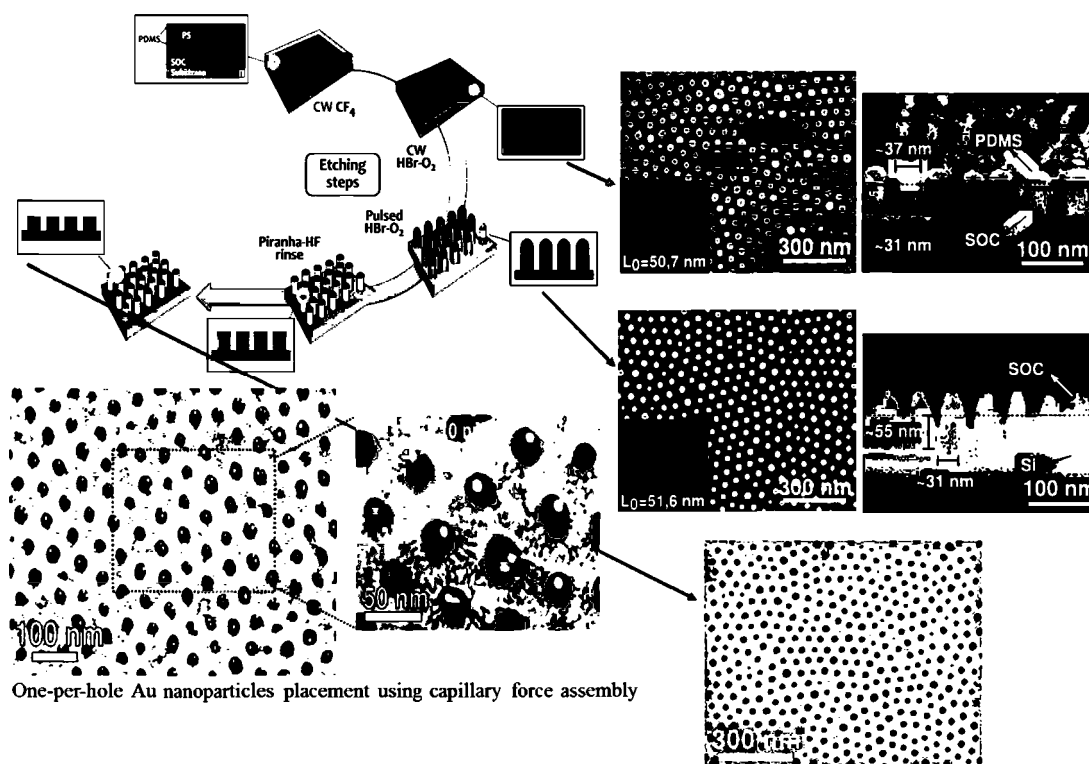


(α)

(β)

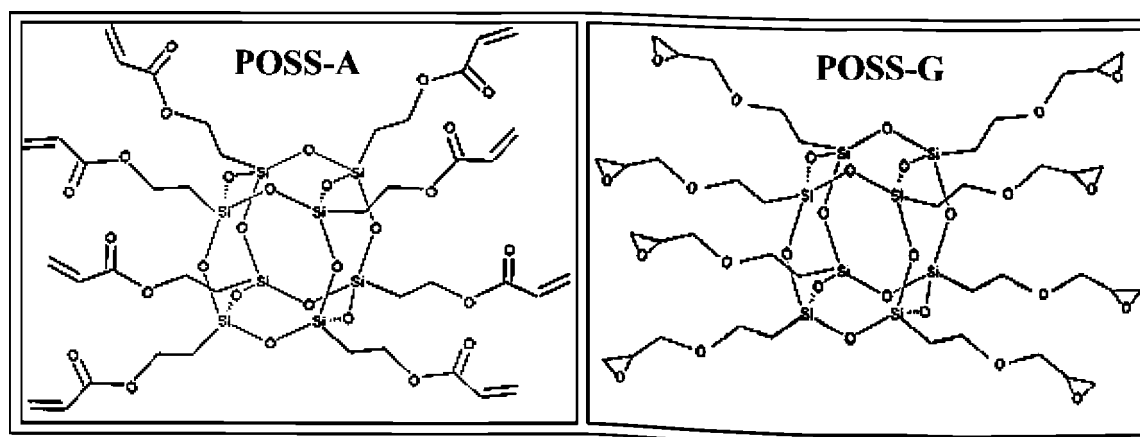
Σχήμα 7.2: (α). Περίπτωση που το πάχος του λεπτού υμενίου του PS-b-PDMS δείγματος ξεπερνά την βέλτιστη τιμή υποδεικνύοντας πλήθος διαφορετικών τοπολογιών λόγω σχηματισμού πολλαπλών στρώσεων από το πολυμερές [(A) απλές σφαίρες, (B) σφαίρες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα, (C) εξαγωνικά διευθετημένες σφαίρες, (D) εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι, και (E) μίγμα κυλίνδρων και σφαιρών]. (β). Περίπτωση εμφάνισης μίας μόνο τοπολογίας του δείγματος PS-b-PDMS σε υπόστρωμα που είναι τροποποιημένο με δραστικό τριμεθυλοσιλάνιο. Το σύστημα δεν βρίσκεται στην βέλτιστη κατάσταση αλλά αρκετά κοντά σε αυτή.⁸⁵

Επίσης οι ερευνητικές ομάδες των Zelsmann και Αυγερόπουλου⁸⁶ για το ίδιο δείγμα μελέτησαν τον τρόπο ενθυλάκωσης νανοσωματιδίων χρυσού μικρών διαστάσεων (~10 nm) σε μήτρα PMMA που προέκυψε από εγχάραξη του αρχικού PS-*b*-PDMS μέσω τεχνικών νανολιθογραφίας. Οι αρχικές διαστάσεις του δυσσταδικού συμπολυμερούς ως λεπτό υμένιο (thin film) καθορίστηκαν ώστε αυτό να εμφανίζει την δομή των σφαιρών του PDMS στην μήτρα του PS. Εφαρμόστηκε η τεχνική της λιθογραφίας νανοαποτυπώματος (nanoimprint lithography-NIL) ώστε να προκύψει τελικά η επιθυμητή μάσκα που αποτυπώθηκε σε επιφάνεια του PMMA. Για να εισαχθούν τα νανοσωματίδια χρυσού στις οπές της PMMA μάσκας χρησιμοποιήθηκε μία νέα τεχνική οργάνωσης που ονομάζεται capillary force assembly (οργάνωση μέσω δύναμης από τριχοειδές). Η συγκεκριμένη τεχνική καθορίζει τον τρόπο εναπόθεσης μέσω των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της σταγόνας κολλοειδούς (που περιέχει τα νανοσωματίδια επιδιαλυτοποιημένα σε κατάλληλο διαλύτη) και του υποστρώματος (μάσκα PMMA). Η όλη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε αποτυπώνεται στο Σχήμα 7.3. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία ημιαγωγών και συγκεκριμένα για τους τομείς οπτοηλεκτρονικών συστημάτων, χημικών αισθητήρων, μετατροπής ή/και αποθήκευσης ενέργειας.

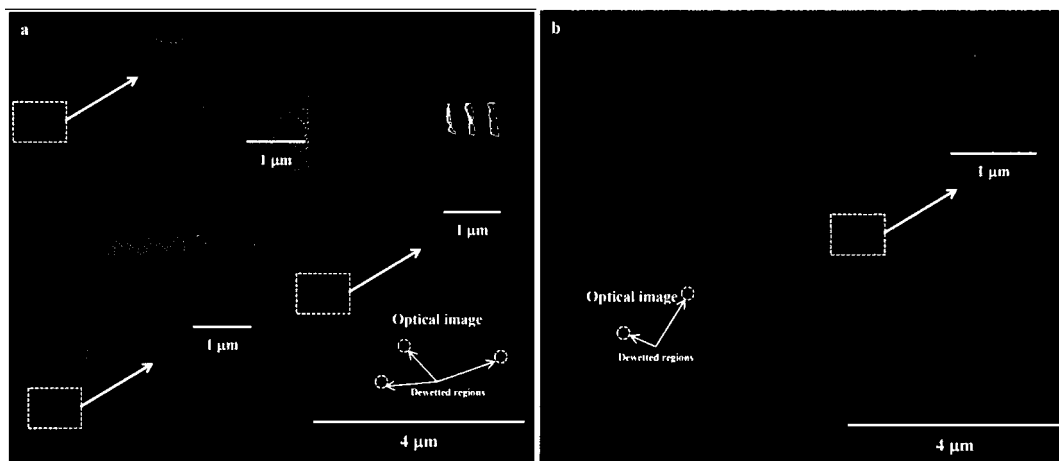


Σχήμα 7.3: Σχηματική αποτύπωση της διαδικασίας σχηματισμού μάσκας PMMA από λεπτό υμένιο συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS με την τεχνική της νανολιθογραφίας αποτυπώματος καθώς και της εναπόθεσης νανοσωματιδίων Au στις οπές της εν λόγω μάσκας με την τεχνική της οργάνωσης μέσω τριχοειδών δυνάμεων (capillary force assembly).⁸⁶

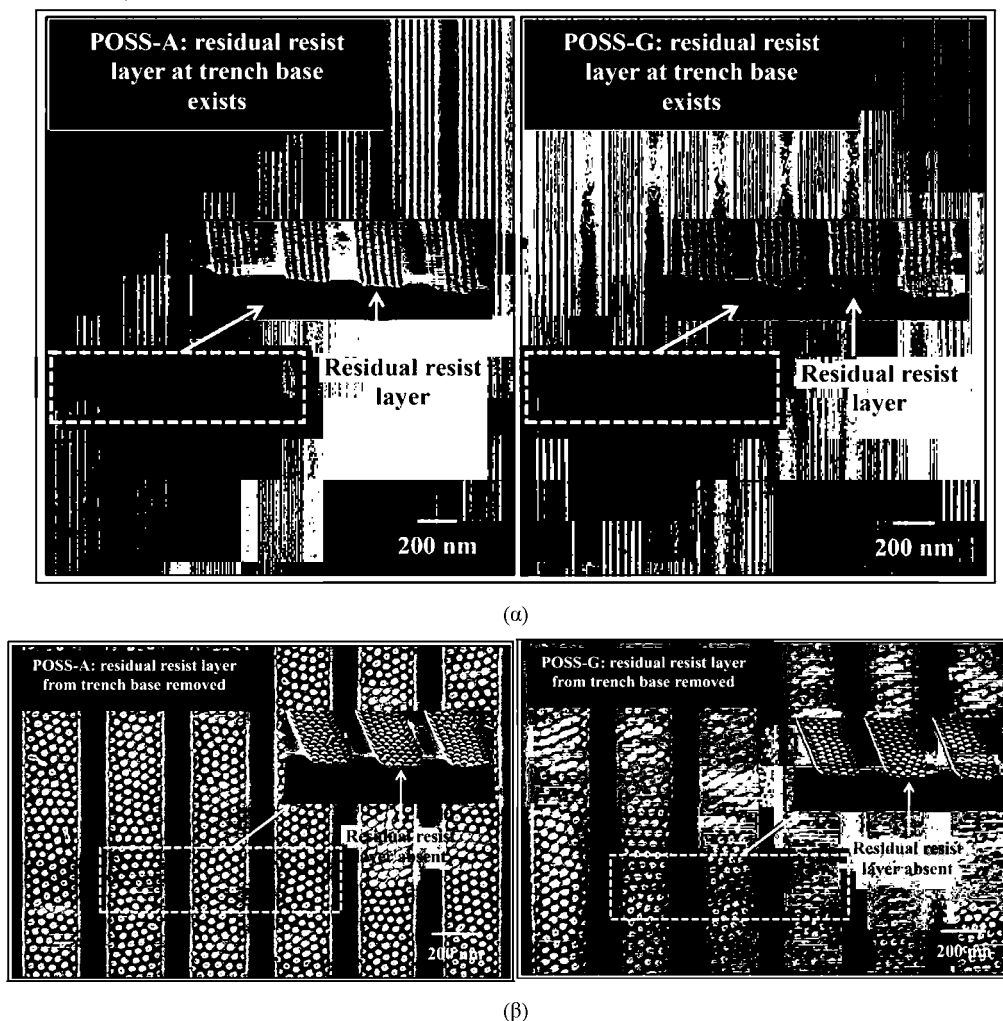
Τέλος, οι ερευνητικές ομάδες των Zelsmann, Αυγερόπουλου και Morris⁷⁸ χρησιμοποίησαν και πάλι λεπτά υμένια (thin films) από το προαναφερόμενο δυσσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PDMS που εμφανίζει στην περίπτωση αυτή τη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων και μοριακής πυριτίας [molecular silica or polyhedral oligomeric silsequioxane derivatives (POSS)] ως υποστρώματα για την καθοδηγούμενη αυτοοργάνωση μέσω γραφοεπίταξης του συμπολυμερούς αντί των συνηθισμένων πολυμερικών βουρτσών (polymer brushes). Η χρήση των υλικών POSS (Σχήμα 7.4) επιτρέπει τον έλεγχο του προσανατολισμού της τοπολογίας (pattern) καθώς και τη μεταφορά του σε υπόστρωμα πυριτίου (Σχήμα 7.5). Αυτή η μέθοδος γραφοεπίταξης δίνει αρκετά ενδιαφέροντα αποτελέσματα ως μέσο για τη παραγωγή ποιοτικών λιθογραφικών τοπολογιών (patterns) με μη συμβατικές μεθόδους και μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα είδη υποστρωμάτων (Σχήμα 7.6). Αυτή η μέθοδος μπορεί να βρει εφαρμογή σε διάφορα πεδία όπως σε κατασκευές συσκευών και επαφών σε μικροτσιπς, παρασκευή масκών με την λιθογραφία νανοαποτύπωσης, δυνατότητα να εμπεριέχεται όλη η τεχνολογία σε ένα μικροτσιπ (lab-on-chip) κ.λπ.



Σχήμα 7.4: Σχηματική αναπαράσταση των υποστρωμάτων POSS. Το POSS-A φέρει οκτώ αλκυλινικές άκρυνλο- ομάδες ενώ το POSS-G οκτώ γλυκιδύλο- ομάδες. Τα υλικά αυτά αποδεικνύονται ανώτερα των πολυμερικών βουρτσών (π.χ. PDMS) λόγω της υψηλότερης επιφανειακής τους ενέργειας που τους επιτρέπει να προσανατολίσουν σχεδόν στο 90% τους κυλίνδρους στο εξεταζόμενο δείγμα PS-b-PDMS που εμφανίζει τη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων.⁷⁸



Σχήμα 7.5: Εικόνες SEM για το PS-b-PDMS που εμφανίζει τη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων σε υπόστρωμα α) POSS-A και β) POSS-G μετά από εγχάραξη. Οι μεγεθυμένες εικόνες έχουν υποστεί ανόπτηση με ατμούς διαλύτη. Όταν το υπόστρωμα είναι το POSS-G παρατηρείται μία συνεχής παράλληλη στην επιφάνεια διευθέτηση των κυλίνδρων ενώ όταν το υπόστρωμα είναι το POSS-A παρατηρούνται διάφορες πολύπλοκες μορφολογίες (όπως κύλινδροι και εξαγωνικά διευθετημένες σφαίρες ή τμήματα αυτών).⁷⁸



Σχήμα 7.6: Εικόνες SEM από εγκάρσιες τομές της εναπόθεσης των κυλίνδρων PDMS του συμπολυμερούς PS-b-PDMS σε υποστρώματα των δύο διαφορετικών POSS (POSS-A και POSS-G). Οι εικόνες SEM αναφέρονται στο προαναφερόμενο σύστημα (α) όταν έχει παραμείνει υπόλειμμα του ανθεκτικού υποστρώματος και (β) μετά την απομάκρυνσή του.⁷⁸

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 6993
- 2) Παναγιώτου, Κ.; «Επιστήμη Και Τεχνολογία Πολυμερών», **2000**, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Πήγασος
- 3) Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Mays, J.W.; Hadjichristidis, N.; *Advances in Polymer Science*, **1998**, Vol. 135, 1255
- 4) Frechet, J. M. J.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, Vol. 41, 3713
- 5) Hadjichristidis, N.; *J. Polym. Sci.*, **1998**, 37, 857
- 6) Vinogradova, L. V.; *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2010**, Vol. 83, 351
- 7) http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY454/notes/CHAPTER-00B-INTRODUCTION_GR.pdf
- 8) Morton, M.; “*Anionic Polymerization: Principles and Practise*”, Academic Press, New York, **1983**
- 9) Uhrig D.; Mays J. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 6179
- 10) Αυγερόπουλος, Α.; Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά», **2002**, Ιωάννινα
- 11) Αυγερόπουλος, Α.; Σημειώσεις Μαθήματος: «Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών», **2009**, Κεφ 1, Σελ 1-22; Κεφ 9, Σελ 152
- 12) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G.; “*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, **2003**, New Jersey
- 13) Choi, P.; Fu, P.; Guo, L.J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 65
- 14) Maschke, U.; Wagner, T.; *Macromol. Chem.*, **1992**, 193, 2453
- 15) Eaborn, C.; *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, **1960**, p. 458
- 16) Lee, L.; Frye, C. L.; Johansson, K.O.; *Polym. Prepr.*, **1969**, 10, 1361
- 17) Frye, C. L.; Salinger, R.M.; Fearon, F.W.G.; Klosowski, J.M.; De Joung, T.; *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1308
- 18) Saam, J.C.; Gordon, D.J.; Lindsey, S.; *Macromolecules*, **1970**, 3, 1
- 19) Zilliox, J. G.; Roovers, J.E.L.; Bywater, S.; *Macromolecules*, **1975**, 8, 573
- 20) Gilman, H.; Gai, B.J.; *J.Org. Chem*, **1957**, 22, 1165
- 21) Yin, R.; Amis, E. J.; Hogen-Esch, T.E.; *Macromol. Symp.*, **1994**, 85, 217
- 22) Grest, G.S.; Fetters, L.J.; Huang, J.S.; *Adv. Chem. Phys.*, **1996**, 44, 67
- 23) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3747.
- 24) Higashihara, T.; Hayashib, M.; Hiraob, A.; Higashihara, T.; *Progress in Polymer Science*, **2011**, 36, 323
- 25) Morton, M.; Helminiak, T.E.; Gadkary, S.D.; Bueche, F.; *J. Polym. Sci.*, **1962**, 57, 471
- 26) Orofino, T.A.; Wenger, F.; *J. Phys. Chem.*, **1962**, 67, 566
- 27) Decker, D.; Rempp, P.; *CR Acad Sci*, **1965**, 261, 1977
- 28) Roovers, J.; Toporowski, P. M.; Martin, J.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 4324
- 29) Mays, J. W.; *Polymer Bull.*, **1990**, 23, 247
- 30) Iatrou, H.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; Rooveers, J.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1995**, 33, 1925
- 31) Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 1518
- 32) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 4649
- 33) Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2479
- 34) Avgeropoulos, A.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N.; Rooveers, J.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 6076

- 35) Hadjichristidis, N.; Guyot, A.; Fetters, L. J.; *Macromolecules*, **1978**, 11, 889
- 36) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525
- 37) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; *Physics Today*, **1999**, 32
- 38) Hamley, I.W.; *The Physics of Block Copolymers*; **1998**, Oxford University Press, New York
- 39) Matsen, M. W.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, 14, 21
- 40) Helfand, E.; Wasserman, Z.; *Macromolecules*, **1976**, 9, 879
- 41) Leibler, L.; *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602
- 42) Matsen, M. W.; Bates, F.S.; *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106, 2436
- 43) Meier, D. J.; *J. Polym. Sci.*, **1969**, 26, 81
- 44) Thomas, E. L.; Alward, D. B.; Kinning, D. J.; Martin, D. C.; Handlin, D. J.; Fetters, L. J.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2197
- 45) Khandpur, A. K.; Farster, S.; Bates, F.S.; Hamley, I. W.; Ryan, A.J.; Bras, A. Almdal, K.; Mortensen, K.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 8796
- 46) Park, J.; Jang, S.; Kim, J.K.; *Polymer Physics*, **2014**, 2354
- 47) Milner, S.T.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 2333
- 48) Hadjichristidis, N.; Iatrou, N.; Behal, S.K.; Chludzinski, J.J.; Disko, M.M.; Garner, R.T.; Liang, K.S.; Lohse, D.J.; Milner, S.T.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 5812
- 49) Pochan, D.J.; Gido, S.P.; Pispas, S.; Mays, J.W.; Ryan, A.J.; Fairclough, J.P.A.; Hamley, I.W.; Terrill, N.J.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 5091
- 50) Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Tselikas, Y.; Erukhimovich, I.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 3090
- 51) Grason, G.M.; Kamien, R.D.; *Macromolecules*, **2004**, 37, 7371
- 52) Beyer, F.L.; Gido, S.P.; Velis, G.; ; Hadjichristidis, N.; Tan, N.B.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 6604
- 53) Beyer, F.L.; Gido, S.P.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 2373
- 54) Callister W. D. Jr., Μεταφρ. Γαλιώτης Κ. «*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*», **2004**, Εκδόσεις Τζιόλα
- 55) Wu, C.; “*Handbook of size exclusion chromatography*”, **1995**, Marcel Dekker INC
- 56) Χατζηλιάδης Ν., Σημειώσεις μαθήματος: «*Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών*», **1999**, Ιωάννινα
- 57) Brandolini, A. J., Hills, D. D., “*NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives*”, New Jersey, **2000**
- 58) Hatada K., Kitayama T., “*NMR Spectroscopy of Polymers*”, Springer, **2004**
- 59) Βαλαβανίδης, Α.Π., «*Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων*», Αθήνα, **2005**
- 60) Fried, J. R.; Hall, P., *Polymer Science and Technology*, **1995**, 111
- 61) Αυγερόπουλος, Α., Σημειώσεις Μαθήματος: «*Εργαστήριο Υλικών V*», **2009**
- 62) <http://www.chem.ufl.edu/~polymer/instrumentation/vpo.PDF>
- 63) <http://www.gallay.com.au>
- 64) Hatakeyama, T., “*Thermal Analysis*”, **1999**, Otsuma University, Japan
- 65) Crompton R.T., “*Analysis of Polymers, an Introduction*”, **1989**, Pergamon Press
- 66) Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.; “*Polymer Microscopy*”, **1996**, Chapman & Hall
- 67) <http://www.aua.gr/fasseas/electron%20microscopes.htm>
- 68) Tselikas, Y.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Liang, K.S.; Mohanty, K.; Lohse, D.J.; *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 2456
- 69) Cochran, E.W.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 7685

- 70) Zavin, B.G.; Zhdanov, A.A.; Scibiorek, M.; Chojnowsky, J.; *Eur. Polym. J.*, **1985**, *21*, 135
- 71) Hadleton, D.M.; Bon, S.A.; Robinson, K.L.; Emery, N.J.; Moss, I.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 694
- 72) Ντόντος, Α.; «Συνθετικά Μακρομόρια», Αθήνα, **2005**, Εκδόσεις Κωσταράκη
- 73) Mark, E.J.; “*Polymer Data Handbook*”, Oxford, **1999**
- 74) Lotters, J.C.; Olthuis, W.; Veltink, P.H.; Bergveld, P.; *J. Micromech. Microeng.*, **1997**, *7*, 145
- 75) Fox, G. T.; Flory, J. P.; *J. Polym. Sci.*, **1954**, *75*, 315
- 76) Chu, J.H.; Rangarajan, P.; Adams, J.L.; Register, R.A.; *Polymer*, **1995**, *36*, 1569
- 77) Krause, S.; Iskandar, M.; Iqbal, M.; *Macromolecules*, **1982**, *15*, 105
- 78) Borah, D.; Rasappa, S.; Salaun, M.; Zellsman, M.; Lorret, O.; Lontos, G.; Ntetsikas, K.; Avgeropoulos, A.; Morris, M.A.; *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, DOI: 10.1002/adfm.201500100
- 79) Son, J.G.; Gotrik, K.W.; Ross, C.A.; *ACS MacroLetters*, **2012**, *1*, 1279
- 80) Politakos N., Ntoulas E., Avgeropoulos A., Krikorian V., Pate B. D., Thomas E. L., Hill R. M. J. *Pol. Sci. Part B: Pol. Phys.* **2009**, *47*, 2419
- 81) Isono T.; Otsuka, I.; Kondo, Y.; Halila, S.; Fort, S.; Rochas, C.; Satoh, T.; Borsali, R.; Kakuchi, T.; *Macromolecules*, **2013**, *46*, 1461
- 82) 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
- 83) Tavakkoli, K.G.A.; Gotrik, K.W.; Hannon, A.F.; Alexander-Katz, A.; Ross, C.A.; Berggren, K.K.; *Science*, **2012**, *336*, 1294
- 84) Lodge, T.P.; Dalvi, M.C.; *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *75*, 657
- 85) Driscoll, B.M.D.; Kelly, R.A.; Sahw, M.; Mokarian-Tabari, P.; Lontos, G.; Ntetsikas, K.; Avgeropoulos, A.; Petkov, N.; Morris, M.A.; *Eur. Polym. J.*; **2013**, *49*, 3445
- 86) Arias-Zapata, J.; Cordeiro, J.; Böhme, S.; Girardot, C.; Garnier, J.; Bézard, P.; Ntetsikas, K.; Lontos, G.; Avgeropoulos, A.; Peyrade, D.; Zelsmann, M.; *Microelectronic Engineering*, **2015**, *141*, 155

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο μοριακός και μορφολογικός χαρακτηρισμός γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS και μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών τύπου PS(PDMS)_{n=2,3} και PDMS(PS)_{n=2,3} αντίστοιχα.

Χρησιμοποιήθηκε ο ανιοντικός πολυμερισμός σε συνδιασμό με τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης για τη σύνθεση των γραμμικών δισυσταστικών συμπολυμερών και ο ανιοντικός πολυμερισμός σε συνδιασμό με τη χημεία χλωροσιλανίων για τη σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.

Όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους όπως η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), η ωσμωμετρία μεμβράνης (MO) και τάσης ατμών (VPO), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).

Σκοπός της διατριβής ήταν η σύνθεση δειγμάτων απλής αλλά και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής όπου η μία συστάδα είναι το πολυστυρένιο και η δεύτερη συστάδα η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και ο μορφολογικός τους χαρακτηρισμός προκειμένου να γίνει μία πρώτη σύγκριση ανάμεσα στα πειραματικά αποτελέσματα και στα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων του συστήματος PS-*b*-PI και PS(PI)_{n=2,3} και να αιτιολογηθούν παρατηρούμενες συμφωνίες ή ασυμφωνίες μεταξύ υιοθετούμενων δομών και θεωρητικών προβλέψεων.

ABSTRACT

The present research work involves the synthesis, the molecular and morphological characterization of linear diblock copolymers of the PS-*b*-PDMS type and miktoarm star copolymers of the PS(PDMS)_{n=2,3} and PDMS(PS)_{n=2,3} type respectively.

Anionic polymerization via high vacuum techniques was employed along with sequential addition for the synthesis of the diblock copolymers. Anionic polymerization along with chlorosilane chemistry was also employed for the synthesis of all miktoarm star copolymers.

All samples were characterized via various techniques such as: size exclusion chromatography (SEC), membrane (MO) and vapor pressure (VPO) osmometry, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM).

The main goal of this research was to synthesize linear and miktoarm star copolymers where the one block is polystyrene (PS) and the second polydimethylsiloxane (PDMS) and the morphological characterization in order to make a first comparison between the experimental data and the theoretical predictions already known for the PS-*b*-PI and PS(PI)_{n=2,3} system. Also an effort to explain the similarities and the discrepancies between the adopted morphologies of the PS/PDMS linear and non linear copolymers and the theoretically predicted through phase diagrams constructed via SCFT and experimental data for PS/PI systems was made.