



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

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ: ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ
ΚΑΙ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΗ. ΣΥΝΘΕΣΗ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

**ΠΟΛΥΜΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, MSc**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015



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

**«ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ: ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ
ΚΑΙ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΗ. ΣΥΝΘΕΣΗ- ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ-ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

**ΠΟΛΥΜΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ, MSc**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2015

«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. Πολυμερόπουλου Γεωργίου : 21.12.2011

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 21.12.2011

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη

Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 21.12.2011

«Μακρομοριακή Αρχιτεκτονική: Αμφίφιλα Συμπολυμερή και Τριπολυμερή. Σύνθεση-Χαρακτηρισμός-Ιδιότητες»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 11.03.2015

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σίσκος Μιχαήλ, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις **07.05.2015**

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

**Καρακασίδης Μιχαήλ
Καθηγητής**

Ξανθή Τουτουτζόγλου

Αφιερωμένο στη ζωή

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Αυγερόπουλο Απόστολο για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και συμπαράστασή του καθ' όλη την διάρκεια διεκπεραίωσης της παρούσης διδακτορικής διατριβής. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω θερμά για την δυνατότητα που μου έδωσε να επισκεφτώ το Εργαστήριο Polymer Synthesis, Kaust Catalysis Center, King Abdullah University of Science & Technology (KAUST), στην Σαουδική Αραβία και να εργαστώ υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Χατζηχρηστίδη Νικόλαου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αυγερόπουλο Απόστολο για την ηθική καθώς και για την οικονομική βοήθεια, μέσω ερευνητικών προγραμμάτων, όλα αυτά τα χρόνια.

Στην συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ομότιμο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Χατζηχρηστίδη Νικόλαο, ο οποίος είναι πλέον Διακεκριμένος Επιστήμονας και Καθηγητής του King Abdullah University of Science & Technology (KAUST), στην Σαουδική Αραβία, για την δυνατότητα που μου προσέφερε να επισκεφθώ το Εργαστήριο Polymer Synthesis, KAUST Catalysis Center, καθώς και για την τιμή να εργαστώ μαζί του ως μεταδιδακτορικός ερευνητής, μετά την διεκπεραίωση της διδακτορικής μου διατριβής.

Περαιτέρω, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο και στον Επίκουρο 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.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Jimmy Mays και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Μισιχρόνη Κωνσταντίνο, Department of Chemistry, University of Tennessee at Knoxville, Knoxville USA, για την εξέταση των σχηματιζόμενων μεμβρανών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτωρ του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Καραναστάση Απόστολο για την βοήθεια του στον προγραμματισμό της αυτοσχέδιας συσκευής τύπου doctor blade.

Επίσης να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, καθώς και τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Ερμόλαο Ιατρού,

για την δυνατότητα που μου προσέφεραν να επισκεφθώ το Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την πραγματοποίηση μετρήσεων με την τεχνική της Σκέδασης Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει σε όλους του φίλους καθώς και συνεργάτες-υποψήφιους διδάκτορες Ντέτσικα Κωνσταντίνο, Μοσχόβα Δημήτριο, Λιόντο Γεώργιο και Ζάψα Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθεια τους στην διεξαγωγή όλων των πειραμάτων. Λόγω της δυσκολίας σύνθεσης πολυμερών μέσω ανιοντικού πολυμερισμού χωρίς αυτούς δεν θα τα είχα καταφέρει. Τέλος, να ευχαριστήσω τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Γείτονα Άννα, Πελεκάνου Στυλιανή και Ασωνίτη Αναστασία, όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Πολυμερών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, καθώς και τον μεταπτυχιακό φοιτητή Χριστακόπουλο Παναγιώτη, για την διεξαγωγή των πειραμάτων με το διαφορικό διαθλασίμετρο, του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ αξίζει στην Ζωή καθώς στην οικογένειά μου για την οικονομική και ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Ιωάννινα, 22 Απριλίου 2015

Πολυμερόπουλος Γεώργιος

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
1.1 Σύνθεση Πολυμερών.....	5
1.2 Σκοπός.....	10
1.3 Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	10
1.4 Μελλοντικοί Στόχοι.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	13
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	13
2.1 Βασικές Έννοιες.....	13
2.2 Αλυσωτές Αντιδράσεις Πολυμερισμού.....	14
2.3 Αμφίφιλα Πολυμερή Κατά Συστάδες.....	16
2.3.1 Ενισχυμένη Υπερδιάθηση Μέσω Μικκυλίων.....	20
2.4 Πολυμερικές Μεμβράνες.....	21
2.4.1 Μέθοδοι Παρασκευής Ασύμμετρων Πορώδων Μεμβρανών.....	23
2.4.2 Παράγοντες που Επιδρούν στην Δομή της Πορώδους Μεμβράνης.....	27
2.4.3 Έλεγχος του Μεγέθους των Πόρων.....	29
2.5 Ιοντικός Πολυμερισμός.....	30
2.5.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός.....	30
2.5.2 Σύνθεση Συμπολυμερών με Ανιοντικό Πολυμερισμό.....	33
2.5.3 Γραμμικά Δισυσταδικά Συμπολυμερή.....	34
2.5.4 Γραμμικά Τρισυσταδικά Τριπολυμερή.....	35
2.6 Ριζικός Πολυμερισμός.....	37
2.6.1 Ζωντανός Ριζικός Πολυμερισμός Μέσω Ελεύθερων Ριζών.....	37
2.6.2 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP).....	37
2.6.3 Σύνθεση Μη Γραμμικών Ομοπολυμερών.....	49
2.7 Συνδυασμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου (ATRP) με Ανιοντικό Πολυμερισμό.....	52
2.8 Ανασκόπηση Συνθέσεων Μέχρι Σήμερα.....	53
2.8.1 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών (A-b-B-b-C).....	54
2.8.2 Σύνθεση Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	56
ΜΙΚΡΟΦΑΣΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ.....	56
3.1 Γενικά.....	56
3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Πολυμερών στην Στερεά Κατάσταση.....	56
3.2.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών.....	58
3.2.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών.....	63
3.2.3 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αστεροειδών Συσταδικών Συμπολυμερών.....	64
3.3 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα.....	68
3.3.1 Αυτό-Οργάνωση Αμφίφιλων Πολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	76
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	76
4.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός.....	76
4.1.1 Τεχνική Υψηλού Κενού.....	76
4.1.2 Αντιδραστήρια που Χρησιμοποιήθηκαν στην Πειραματική Διαδικασία.....	78
4.2 Καθαρισμός Διαλυτών	78
4.2.1 Καθαρισμός Τετραϋδροφουρανίου (THF).....	78
4.3 Μονομερή.....	79
4.3.1 Στυρένιο.....	79
4.3.2 2-Βινυλοπυριδίνη.....	79
4.3.3 Αιθυλενοξειδίο.....	79
4.4 Καθαρισμός Μονομερών.....	79
4.4.1 Καθαρισμός Στυρενίου	79
4.4.2 Καθαρισμός 2-Βινυλοπυριδίνης	80
4.4.3 Καθαρισμός Αιθυλενοξειδίου.....	82
4.5 Καθαρισμός Άλλων Αντιδραστηρίων	83
4.5.1 Καθαρισμός Βάσης Φωσφαζίνης (tBuP ₄).....	83
4.5.2 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού, Οξικό Οξύ.....	83
4.6 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών Πολυστυρενίου, Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και Πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PS-b-P2VP-b-PEO) Με Ανιοντικό Πολυμερισμό	84
4.7 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP).....	88
4.7.1 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων	89
4.7.2 Καθαρισμός Στυρενίου	89
4.7.3 Καθαρισμός 2-Βινυλοπυριδίνης	89
4.7.4 Καθαρισμός Βρωμιούχου Χαλκού	89
4.8 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις Κλάδους (PS) ₃ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	90
4.9 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου και Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με Τρεις Κλάδους (PS-b-P2VP) ₃ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	93
4.10 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τέσσερις Κλάδους (PS) ₄ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	96
4.11 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου και Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με Τέσσερις Κλάδους (PS-b-P2VP) ₄ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	96
4.12 Κινητική Μελέτη Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους [(PS) ₃ και (PS) ₄].....	97
4.13 Συνδυασμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου με Ανιοντικό Πολυμερισμό	99
4.14 Χημική Τροποποίηση Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών	99
4.15 Ανιοντικός Πολυμερισμός Αιθυλενοξειδίου	101
4.15.1 Καθαρισμοί Αντιδραστηρίων Σύνθεσης Απαρχητή Διφαίνυλο-μέθυλο-καλίου.....	101

4.15.2	Σύνθεση Διφαίνυλου-μέθυλου-καλίου	102
4.15.3	Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών Πολυστυρενίου, Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και Πολυ(αιθυλενοξειδίου) με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους Όπως και των Δενδριτικών Ομολόγων τους.....	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....		108
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		108
5.1	Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	108
5.1.1	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	108
5.1.2	Ωσμωμετρία Μεμβράνης (MO).....	109
5.1.3	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR).....	110
5.1.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα (¹³ C-NMR).....	110
5.1.5	Στατική Σκέδαση Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS).....	111
5.1.6	Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων	112
5.1.7	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	113
5.1.8	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	115
5.1.9	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	117
5.1.10	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	118
5.2	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO	119
5.2.1	Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	121
5.2.2	Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR).....	124
5.2.3	Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).....	126
5.2.4	Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).....	132
5.2.5	Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM).....	136
5.2.6	Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).....	142
5.3	Αποτελέσματα Κινητικής Μελέτης Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους.....	150
5.3.1	Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού για τα Ομοπολυμερή Πολυστυρενίου με Τρεις Κλάδους	150
5.3.2	Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού για τα Ομοπολυμερή Πολυστυρενίου με Τέσσερις Κλάδους	154
5.4	Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP) _n , όπου n = 3,4.....	158
5.4.1	Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	159
5.4.2	Αποτελέσματα Ωσμωμετρίας Μεμβράνης (MO).....	162
5.4.3	Αποτελέσματα Σκέδασης Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS).....	163
5.4.4	Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	164
5.4.5	Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα (¹³ C-NMR)	167
5.4.6	Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων.....	170

5.4.7 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	171
5.4.8 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)	173
5.5 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Τροποποιημένων Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP) _n , όπου n = 3,4	181
5.5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	181
5.5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα (¹³ C-NMR)	187
5.6 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Αστεροειδών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO) _n , όπου n = 3,4, και των Δενδριτικών Ομολόγων τους	190
5.6.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	191
5.6.2 Αποτελέσματα Σκέδασης Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS)	194
5.6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	194
5.6.4 Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)	196
5.6.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)	199
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	203
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	203
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	208
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	209
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	216
ABSTRACT	217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

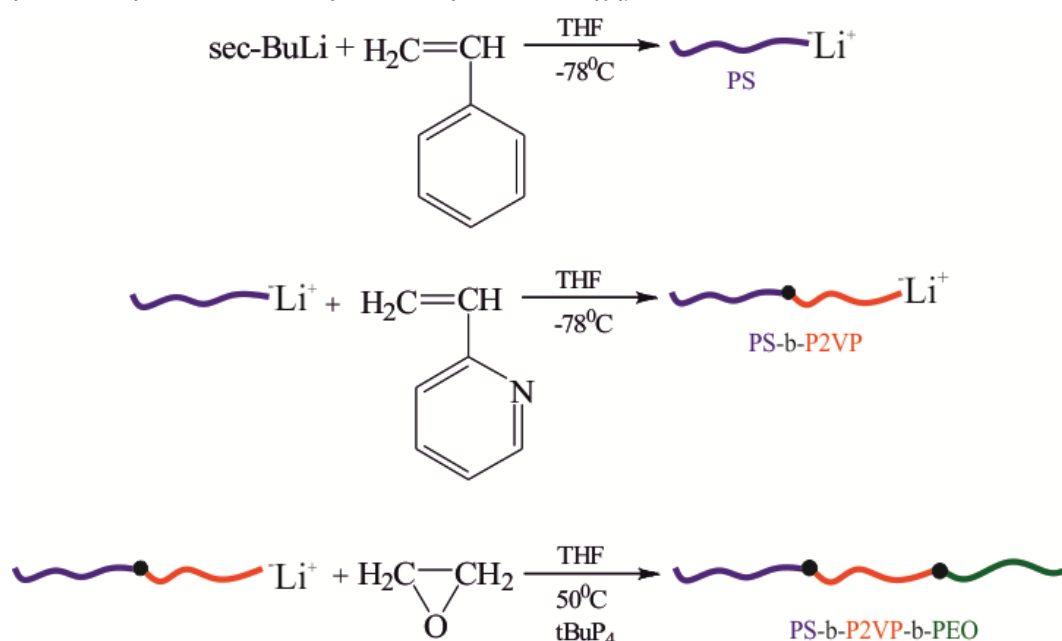
1.1 Σύνθεση Πολυμερών

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αμφίφιλων γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών και τριπολυμερών. Οι μέθοδοι πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- Ανιοντικός πολυμερισμός, για την σύνθεση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών.
- Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP), για την σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών και συμπολυμερών, με τρεις ή τέσσερις κλάδους.
- Συνδυασμός ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου με ανιοντικό πολυμερισμό, για την σύνθεση αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με τρεις ή τέσσερις κλάδους, καθώς και δενδριτικών τριπολυμερών με τρεις ή τέσσερις κλάδους.

Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, όπου η μία τουλάχιστον συστάδα είναι υδατοδιαλυτή [πολυ(αιθυλενοξείδιο) ή PEO] και οι υπόλοιπες οργανόφιλες [πολυστυρένιο ή PS και πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) ή P2VP]. Επιπλέον, η μία εκ των τριών συστάδων έχει επιλεγεί ώστε να είναι αποκρίσιμη σε μεταβολές του pH, όπως ισχύει στην περίπτωση της P2VP. Η συγκεκριμένη συστάδα συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές pH>5 και ως υδρόφιλη σε τιμές pH<5¹, λόγω της δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N), στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της 2-βινυλοπυριδίνης.

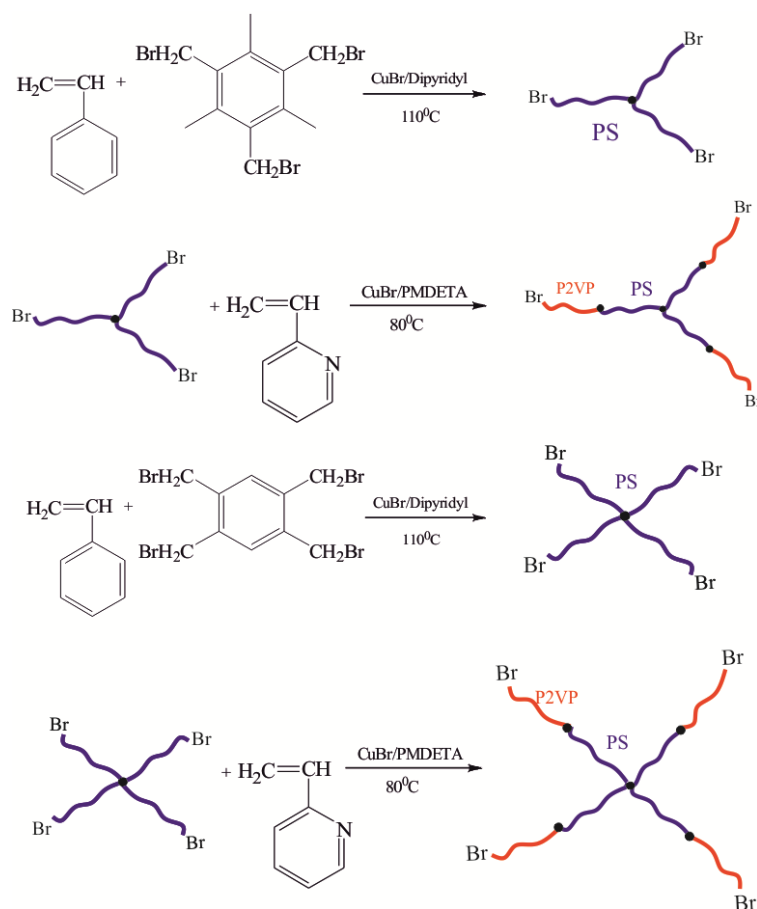
Για την σύνθεση των παραπάνω δειγμάτων, εφαρμόστηκε αποκλειστικά η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού, μέσω της τεχνικής υψηλού κενού², με διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση απόλυτα καθαρών αντιδραστηρίων, ακολουθώντας συγκεκριμένη πορεία αντιδράσεων οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Αντίδραση σύνθεσης γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.

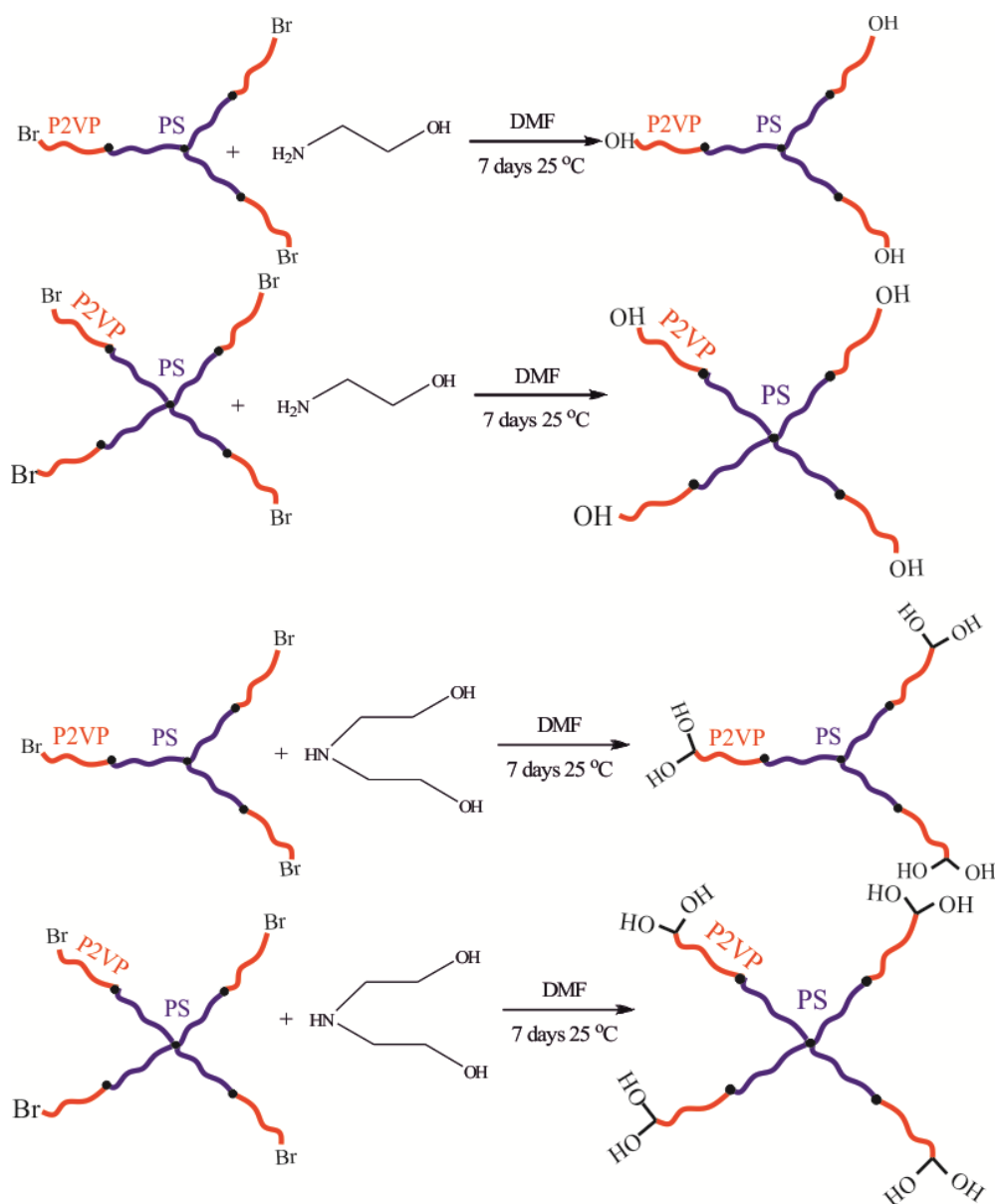
Τα αστεροειδή ομοπολυμερή με τρεις και τέσσερις κλάδους του τύπου $(PS)_n$ όπου $n=3,4$, όπως και τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις και τέσσερις κλάδους του τύπου $(PS-b-P2VP)_n$ όπου $n=3,4$, συντέθηκαν με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP)³, χρησιμοποιώντας την τεχνική του υψηλού κενού. Σε όλες τις περιπτώσεις, πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός μάζας, χρησιμοποιώντας τριδραστικό ή τετραδραστικό απαρχητή αντίστοιχα και το κατάλληλο καταλυτικό σύστημα για τον επιτυχή πολυμερισμό του στυρενίου.⁴ Τα άτομα βρωμίου, στις αναπτυσσόμενες μακρο-αλυσίδες ήταν ικανά, με την προσθήκη του νέου καταλυτικού συστήματος, να οδηγήσουν στον επιτυχή πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς και να προκύψει η συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως για τα αστεροειδή ομοπολυμερή στυρενίου με τρεις και τέσσερις κλάδους πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής μελέτης.⁵ Η κινητική μελέτη αφορούσε την σύνθεση οκτώ δειγμάτων σε κάθε περίπτωση, με διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη διάρκεια πολυμερισμού, με την μικρότερη κατανομή μοριακών βαρών, αρκετά υψηλή απόδοση σε τελικό πολυμερές και ικανοποιητικά μέσα μοριακά βάρη. Η αντίδραση σύνθεσης των αστεροειδών ομοπολυμερών στυρενίου με 3 και 4 κλάδους, όπως και των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με 3 και 4 κλάδους, φαίνονται στο Σχήμα 1.2.



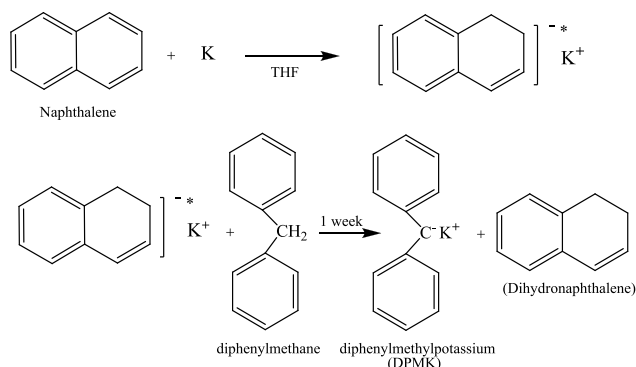
Σχήμα 1.2: Αντίδραση σύνθεσης αστεροειδών ομοπολυμερών στυρενίου με 3 και 4 κλάδους και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $(PS-b-P2VP)_n$ με 3 και 4 κλάδους.

Επιπλέον, για τον πολυμερισμό των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)_n όπου n=3,4, όπως και των δενδριτικών τριπολυμερών του τύπου [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]_n όπου n=3,4, πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση των ήδη συντιθέμενων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, με σκοπό την απομάκρυνση των τελικών ομάδων βρωμίου (-Br) και την αντικατάστασή τους από υδρόξυλο-ομάδες (-OH). Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε με την χρήση αιθανολαμίνης για την σύνθεση των αστεροειδών τριπολυμερών, ενώ με την χρήση διαιθανολαμίνης κατέστη εφικτή η σύνθεση των δενδριτικών ομολόγων τους.⁴ Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας ως απαραίτητο διαφαινυλο-μέθυλο-κάλιο⁴, πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου και πιο συγκεκριμένα, κατέστη εφικτή η σύνθεση των συστάδων του πολυ(αιθυλενοξειδίου). Οι αντιδράσεις χημικής τροποποίησης φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.3).



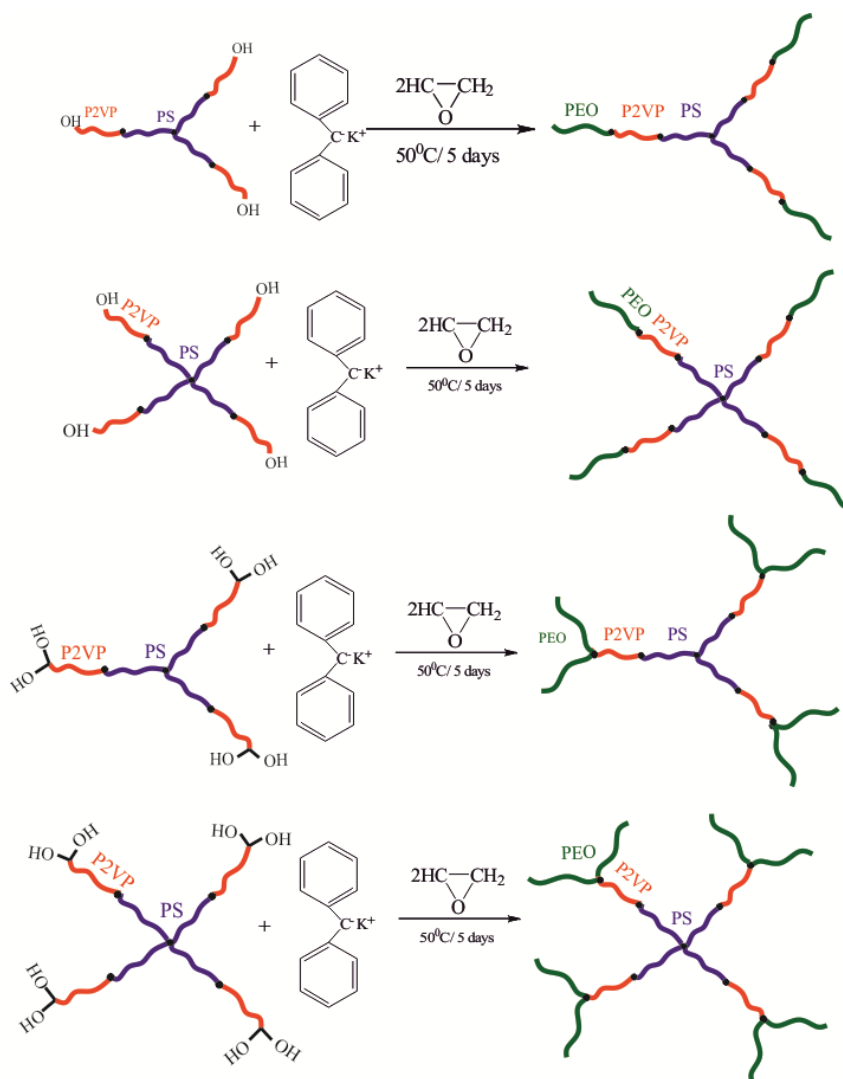
Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις χημικής τροποποίησης με την χρήση αιθανολαμίνης και διαιθανολαμίνης.

Η ανάπτυξη των συστάδων PEO πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό και χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε είναι το διφαινύλο μέθυλο-κάλιο και η αντίδραση σύνθεσής του φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1.4).^{4,6}



Σχήμα 1.4: Αντίδραση σύνθεσης του απαρχητή διφαινύλο-μέθυλο-κάλιο.

Παρακάτω (Σχήμα 1.5) φαίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 και 4 κλάδους όπως και οι αντίστοιχες που αφορούν τα δενδριτικά ομόλογά τους.



Σχήμα 1.5: Αντιδράσεις σύνθεσης αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 και 4 κλάδους όπως και τα δενδριτικά ομόλογά τους.

Συνολικά συντέθηκαν είκοσι εννέα (29) δείγματα. Αναλυτικότερα τα δείγματα είναι τα εξής:

- ✓ Τέσσερα (4) γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, όπου PS αναφέρεται στη συστάδα του πολυστυρενίου, P2VP στη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και PEO στη συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου).
- ✓ Πέντε (5) αστεροειδή ομοπολυμερή με τρεις κλάδους, του τύπου (PS)₃.
- ✓ Πέντε (5) αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους, του τύπου (PS-b-P2VP)₃.
- ✓ Τέσσερα (4) αστεροειδή ομοπολυμερή με τέσσερις κλάδους του τύπου (PS)₄.
- ✓ Τέσσερα (4) αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τέσσερις κλάδους, του τύπου (PS-b-P2VP)₄.
- ✓ Πραγματοποιήθηκε επίσης, η χημική τροποποίηση τριών (3) αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-Br)₃ με αιθανολαμίνη προς τον σχηματισμό αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-OH)₃.
- ✓ Πραγματοποιήθηκε, η χημική τροποποίηση δύο (3) αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-Br)₃ με διαιθανολαμίνη προς τον σχηματισμό αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις κλάδους του τύπου [PS-b-P2VP-(OH)₂]₃.
- ✓ Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση τριών (3) αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-Br)₄ με αιθανολαμίνη προς τον σχηματισμό αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-OH)₄.
- ✓ Τέλος, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση δύο (2) αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους, του τύπου (PS-b-P2VP-Br)₄ με διαιθανολαμίνη προς τον σχηματισμό αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους του τύπου [PS-b-P2VP-(OH)₂]₄.
- ✓ Τρία (3) αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή με τρεις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)₃.
- ✓ Δύο (2) δενδριτικά τρισυσταδικά τριπολυμερή με τρεις κλάδους, του τύπου [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃.
- ✓ Ένα (1) αστεροειδές τρισυσταδικό τριπολυμερές με τέσσερις κλάδους, του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)₄.
- ✓ Τέλος, ένα (1) δενδριτικό τρισυσταδικό τριπολυμερές με τέσσερις κλάδους, του τύπου [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₄.

1.2 Σκοπός

Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά (μέσο μοριακό βάρος και κλάσμα μάζας) για κάθε συστάδα. Βασική επιδίωξη ήταν να μελετηθεί η διαδικασία σύνθεσης αμφίφιλων πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, που φέρουν ως συστάδες το πολυστυρένιο, την πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) και το πολυ(αιθυλενοξειδίο), κάτι που αναφέρεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία. Να μελετηθούν οι ιδιότητες των δειγμάτων αυτών σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση και να γίνει σύγκριση των ιδιοτήτων που εμφανίζουν σε διάλυμα, μεταξύ των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τα αντίστοιχα αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή ή/και τα δενδριτικά ομόλογά τους. Επίσης, βασικός σκοπός αποτέλεσε η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων και η εξάρτησή της από την αρχιτεκτονική (από γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή σε αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή, αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή και στα δενδριτικά ομόλογά τους).

1.3 Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, δίνεται ιδιαίτερη βαρύτητα στην διαδικασία σύνθεσης των δειγμάτων αλλά σημαντικό μέρος αποτελεί ο μοριακός και μορφολογικός χαρακτηρισμός τους. Μία πρώτη απεικόνιση των μοριακών χαρακτηριστικών των συντιθέμενων δειγμάτων, όπως και η πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης, πραγματοποιήθηκε μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Για τα μεν γραμμικά τριπολυμερή, μέσω της SEC, υπολογίστηκαν η κατανομή μοριακών βαρών I και κατά προσέγγιση τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό \bar{M}_n και κατά βάρος \bar{M}_w , ενώ για τα αστεροειδή πολυμερή το μόνο μέγεθος που μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο από την SEC, είναι η κατανομή μοριακών βαρών I , αφού η βαθμονόμηση του οργάνου έχει πραγματοποιηθεί με γραμμικά πρότυπα πολυστυρένια. Επομένως, η SEC είναι μία τεχνική που οδήγησε σε ποιοτικό έλεγχο περισσότερο (μόνο το I), παρά σε ποσοτικό.

Μία επίσης σημαντική τεχνική, όσον αφορά τον μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών, είναι η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα ($^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$). Με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, εξακριβώθηκε η επιτυχής σύνθεση των δειγμάτων, λόγω της εμφάνισης των επιθυμητών χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων, που αντιστοιχούν στους άνθρακες των συστάδων στο εκάστοτε τελικό πολυμερές. Επίσης, από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, υπολογίστηκε το κλάσμα μάζας του τελικού πολυμερούς. Με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού άνθρακα ($^{13}\text{C-NMR}$), πιστοποιήθηκε η σύνθεση και η επιτυχημένη χημική τροποποίηση των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με την εισαγωγή $-\text{OH}$, ώστε να είναι εφικτή η ανάπτυξη των συστάδων PEO. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού άνθρακα, επιλέχθηκε ως συμπληρωματική μέθοδος της $^1\text{H-NMR}$, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ^1H και οι ^{13}C

απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες. Η φασματοσκοπία ^{13}C - NMR δίνει περισσότερες πληροφορίες από την φασματοσκοπία ^1H -NMR για τα πολυμερή, εξαιτίας του εγγενώς ευρύτερου διαχωρισμού των χημικών μετατοπίσεων του άνθρακα που οδηγεί σε ευκολότερη ερμηνεία και πιστοποίηση για τα φάσματα ^{13}C - NMR.

Όσον αφορά τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό και κατά βάρος, \bar{M}_n και \bar{M}_w των αστεροειδών πολυμερών, οι πιο αξιόπιστες μέθοδοι υπολογισμού, θεωρούνται η ωσμομετρία μεμβράνης (MO) και η σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες (LALLS), αντίστοιχα.

Για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσης διδακτορικής διατριβής, μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), πιστοποιήθηκε η σύσταση των πολυμερών και δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή στην εμφάνιση ή μη, των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών, όπως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τήξης, για κάθε συστάδα αντίστοιχα. Στην περίπτωση εμφάνισης των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης όλων των συστάδων σε τιμές ανάλογες με εκείνες των αντίστοιχων ομοπολυμερών, οι συστάδες αυτές θεωρούνται μη αναμίξιμες, με αποτέλεσμα το τελικό πολυμερές να εμφανίζει μικροφαστικό διαχωρισμό.⁷

Επιπλέον, βασική μέθοδος για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, αποτέλεσε η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Μέσω αυτής της τεχνικής, προσδιορίστηκαν οι μορφολογίες που υιοθετούν τα εν λόγω δείγματα στην στερεά κατάσταση και έγινε επιβεβαίωση της επιτυχούς πειραματικής πορείας καθώς και της διαδικασίας απομάκρυνσης του καταλυτικού συστήματος.⁸ Επιπλέον, επιβεβαιώθηκε πειραματικά η αλλαγή της παρατηρούμενης μορφολογίας, όταν σε δυσσταδικό συμπολυμερές (στην συγκεκριμένη περίπτωση αστεροειδές δυσσταδικό συμπολυμερές) προστεθεί επιπλέον μία συστάδα, αλλάζοντας την σύσταση του τελικού πολυμερούς, ενώ τέλος αποδείχθηκε πάλι πειραματικά, πως η μορφολογία των αστεροειδών δυσσταδικών συμπολυμερών μπορεί να προβλεφθεί θεωρητικά από το διάγραμμα φάσης των F. Bates και G. H. Fredrikson⁹ (αφορά γραμμικά δυσσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI), με την μόνη διαφορά πως το κρίσιμο γινόμενο χN_C , για τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής δείγματα του τύπου (PS-b-P2VP)_n όπου n=3,4, είναι διαφοροποιημένο¹⁰ σε σχέση με αυτό των γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI ($\chi N_C \sim 10.5$) και των γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI-b-PS ή (PS-b-PI)₂ ($\chi N_C \sim 17.3$).¹¹

Τελευταίο μέρος του μορφολογικού χαρακτηρισμού, αποτέλεσε ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων σε διάλυμα, ώστε να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της δομής των συντιθέμενων πολυμερών και ειδικότερα δομές όπως τα μικκύλια, χρησιμοποιώντας την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Με την δυναμική σκέδαση φωτός, επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη μικκυλιακών δομών στα αμφίφιλα πολυμερή της παρούσης διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιώντας μίγμα διαλυτών, εκλεκτικούς για την κάθε συστάδα και προσδιορίστηκε η υδροδυναμική διάμετρος (D_H). Τέλος, προέκυψαν πολύ

ενδιαφέροντα συμπεράσματα, που αφορούν την μεταβολή της υδροδυναμικής διαμέτρου των μικκυλίων, αλλάζοντας την τοπολογία των ακραίων συστάδων PEO, μεταξύ των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και των δενδριτικών ομολόγων τους, διατηρώντας το μοριακό βάρος σταθερό, σε κάθε περίπτωση.

1.4 Μελλοντικοί Στόχοι

Τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-P2VP, όπως και τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO, έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή πορωδών ασύμμετρων μεμβρανών, σε εργαστηριακή κλίμακα, μέσω της μεθόδου S-NIPS (solvent induced phase separation), λόγω της ιδιότητάς τους να αυτό-οργανώνονται.^{12,13} Ως μελλοντικός στόχος, κρίνεται απαραίτητη η παρασκευή ασύμμετρων πορωδών μεμβρανών και από τα δείγματα του τύπου (PS-*b*-P2VP)_n όπου n=3,4 όπως και από τα αστεροειδή τρισυσταδικά ομόλογά τους, οδηγώντας σε πολύ καλύτερα οργανωμένες μικροφάσεις, λόγω της πολυπλοκότερης αρχιτεκτονικής. Η παρασκευή ασύμμετρων πορωδών μεμβρανών είναι το κύριο πεδίο έρευνας, χρηματοδοτούμενου προγράμματος από την Περιφέρεια Ηπείρου, με τίτλο: «*Ανάπτυξη Νέων Υλικών για την Άμεση Χρήση σε Βιολογικό Καθαρισμό και ΧΥΤΑ*». Η παραπάνω βασική έρευνα μπορεί να υλοποιηθεί, από τα εν λόγω δείγματα, αφού το PEO αποτελεί ένα υδατοδιαλυτό πολυμερές χαμηλής τοξικότητας, το οποίο παρουσιάζει ιδιότητες που εμποδίζουν τη ρύπανση των μεμβρανών. Τέλος, με την ύπαρξη της συστάδας του PEO, δίνεται η δυνατότητα εισαγωγής λειτουργικών ομάδων, μέσω των ακραίων υδρόξυλο-ομάδων μετά την κατασκευή της μεμβράνης, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητές της και οδηγώντας σε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά την κατακράτηση των ανεπιθύμητων ουσιών.

Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί και η οικονομική ενίσχυση που προέκυψε για την διεκπεραίωση της όλης ερευνητικής δραστηριότητας, η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω των ακόλουθων χρηματοδοτούμενων προγραμμάτων:

1. Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα, χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση, στα πλαίσια της προκήρυξης: FP7-NMP-2009-SMALL-3, με κωδικό προγράμματος: CP-FP 245565-2 (36 μήνες, 1/7/2010-30/6/2013) και τίτλο: “Large Area Molecularly Assembled Nanopatterns for Devices” με ακρωνύμιο “LAMAND”.
2. Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα, χρηματοδοτούμενο από την Περιφέρεια Ηπείρου της προκήρυξης: “NEA ΓΝΩΣΗ” (37 μήνες 1/6/2012-30/06/2015) με τίτλο: “Ανάπτυξη Νέων Υλικών για την Άμεση Χρήση σε Βιολογικό Καθαρισμό και ΧΥΤΑ”.
3. Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα, χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση, στα πλαίσια της προκήρυξης: FP7-NMP-2007-LARGE-1, με κωδικό προγράμματος: CP-IP 213939-1 POCO (48 μήνες, 1/11/2008-31/10/2012) και τίτλο: “Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites” με ακρωνύμιο “POCO”.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Βασικές Έννοιες

Στα τέλη του 18^{ου} με αρχές του 19^{ου} αιώνα, ξεκίνησε η μελέτη υλικών με “παράξενες” ιδιότητες, όπως η ελαστικότητα που παρατηρούνταν σε ρητίνες που προέκυπταν από δένδρα. Η πρώτη ερμηνεία που δόθηκε ήταν ότι το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος των μορίων. Στη συνέχεια, θεωρήθηκε ότι πρόκειται για μεγάλα συσσωματώματα μικρών μορίων, τα οποία ονομάστηκαν κολλοειδή, για να διαφοροποιηθούν από τα κρυσταλλικά μόρια.

Ο Staudinger εισήγαγε την έννοια των μακροκύκλων, σύμφωνα με την οποία, τα ακραία άτομα άνθρακα των ενώσεων αυτών, είναι ενωμένα μεταξύ τους. Ο Flory, το 1937, απέδειξε ότι το 4^ο σθένος των ακραίων ατόμων άνθρακα συμπληρώνεται με ομάδες -R (που προέρχονται από το μέσο έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού, τον εκκινήτη ή απαρχητή) αφού εξακρίβωσε τον μηχανισμό του πολυμερισμού προσθήκης. Να σημειωθεί, ότι για τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ο Carothers ήταν αυτός που πρώτος τις ταξινόμησε σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης και πολυσυμπύκνωσης, ενώ αργότερα ο Flory διαμόρφωσε τον αρχικό διαχωρισμό από τον Carothers, σε σταδιακές και αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού, αφού ο αρχικός διαχωρισμός δεν ικανοποιούσε την περίπτωση της σύνθεσης πολυ(ουρεθανών).^{15,16}

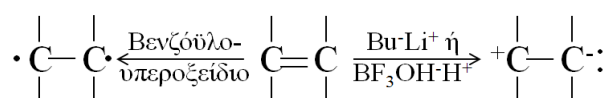
Στις σταδιακές αντιδράσεις πολυμερισμού, το μοριακό βάρος των μακρομορίων αυξάνει αργά και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Ο πολυμερισμός σε αυτή την περίπτωση, γίνεται μέσω αντιδράσεων δραστικών ομάδων (-COCl, -NH₂, -OH, -COOH κ.λπ.). Γενικά οι σταδιακές αντιδράσεις χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία στις αντιδράσεις συμμετέχουν μονομερή που το καθένα έχει δύο όμοιες δραστικές ομάδες (διόλη, διοξύ, διαμίνη κ.λπ.), και στην δεύτερη κατηγορία τα μονομερή διαθέτουν δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες (υδρόξυ-οξύ, άμινο-οξύ κλπ).

Στις αλυσωτές αντιδράσεις, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται παρουσία μίας ένωσης σχετικά μικρού μοριακού βάρους, του απαρχητή (ή αλλιώς εκκινήτη). Η σύνθεση του πολυμερούς γίνεται γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων μέσω ανιόντων, κατιόντων ή ελευθέρων ριζών. Η αύξηση του μεγέθους των μακρομορίων είναι ταχύτερη και άμεση, με την εμφάνιση του πρώτου ενεργού κέντρου που προκύπτει από το στάδιο της έναρξης (πρωτογενές ανιόν ή κατιόν και πρωτογενής ρίζα αντίστοιχα, ανάλογα με το είδος του αλυσωτού πολυμερισμού). Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται κυρίως τα βινυλικά και διενικά μονομερή.¹⁶ Στην περίπτωση των αλυσωτών αντιδράσεων δύο είδη πολυμερισμού έχουν αναφερθεί: ο ριζικός και ο ιοντικός πολυμερισμός, οι οποίοι θα αναλυθούν στη συνέχεια.

2.2 Αλυσωτές Αντιδράσεις Πολυμερισμού

Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται κυρίως μονομερή τα οποία έχουν ολεφινικό δεσμό, καρβονυλική ομάδα ή ετεροκυκλικό δακτύλιο.^{15,17} Μερικά παραδείγματα μονομερών που πολυμερίζονται με αλυσωτές αντιδράσεις είναι τα εξής: μεθακρυλικά και ακρυλικά μονομερή, στυρένιο, ισοπρένιο, 1,3-βουταδιένιο, 2-βινυλοπυριδίνη, 4-βινυλοπυριδίνη, αιθυλενοξειδίο κλπ.

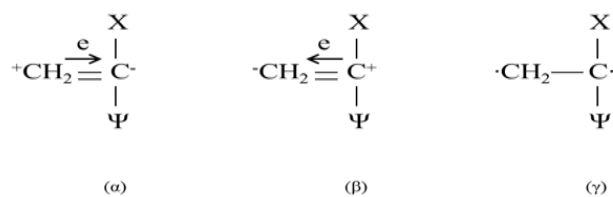
Στις αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ενώσεις κατάλληλες για την έναρξη του πολυμερισμού, που ονομάζονται *απαρχητές* ή *εκκινητές*. Οι συγκεκριμένες ενώσεις προκαλούν ανόρθωση του διπλού δεσμού του μονομερούς, ομολυτικά είτε ετερολυτικά. Με την ομολυτική ανόρθωση, ο κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού λαμβάνει από ένα π-ηλεκτρόνιο, ενώ στην ετερολυτική ανόρθωση, ο ένας άνθρακας του διπλού δεσμού λαμβάνει και τα δύο π-ηλεκτρόνια. Όταν η ανόρθωση του διπλού δεσμού είναι ομολυτική, τότε ευνοείται ο ριζικός πολυμερισμός, ενώ όταν η ανόρθωση είναι ετερολυτική τότε ευνοείται ο ιοντικός πολυμερισμός (ανιοντικός, κατιοντικός). Το είδος της ανόρθωσης εξαρτάται τόσο από το είδος του μονομερούς που πρόκειται να πολυμεριστεί όσο και από τον *απαρχητή* που χρησιμοποιείται (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 2.1: Ομολυτική και ετερολυτική ανόρθωση διπλού δεσμού.

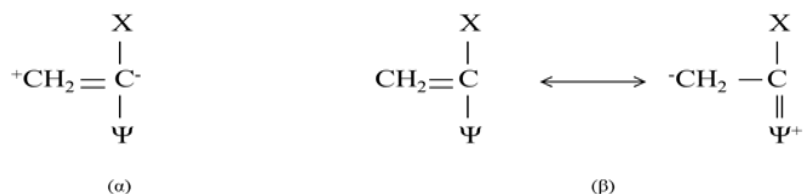
Η επιλογή του κατάλληλου *απαρχητή* γίνεται βάση των υποκαταστατών (-X ή/και -Ψ) του άνθρακα που συμμετέχουν στο διπλό δεσμό όσο και από το εάν ευνοούνται φαινόμενα συντονισμού των υποκαταστατών με τον διπλό δεσμό. Στα περισσότερα μονομερή, ο υποκαταστάτης -X είναι συνήθως το υδρογόνο (-H) ή ένα μεθύλιο (-CH₃) οπότε ο υποκαταστάτης -Ψ καθορίζει κυρίως το είδος της ένωσης που θα χρησιμοποιηθεί ως *απαρχητής*.¹⁸ Όσον αφορά τον -Ψ πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του (δέκτης, δότης ηλεκτρονίων ή ουδέτερος) και η πιθανότητα συντονισμού του με το διπλό δεσμό.

Εάν ο υποκαταστάτης -Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων όπως π.χ. οι ομάδες -NO₂, -CN, -OR, -CONH, τότε ευνοείται ο ανιοντικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται ως *απαρχητής* μία ένωση που δίνει κατάλληλα μακροανιόντα (π.χ. sec-BuLi) (Σχήμα 2.2α). Σε περίπτωση που ο -Ψ είναι δότης ηλεκτρονίων, όπως π.χ. ένα αλκύλιο, ευνοείται ο κατιοντικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται *απαρχητής* που μπορεί να δώσει μακροκατιόντα (π.χ. BF₃OH⁽⁻⁾H⁽⁺⁾) (Σχήμα 2.2β). Τέλος, αν ο υποκαταστάτης συμπεριφέρεται ουδέτερα, δηλαδή ούτε ως δότης, ούτε ως δέκτης ηλεκτρονίων, τότε ευνοείται ο ριζικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται ένας *απαρχητής* ο οποίος μπορεί να δώσει ελεύθερες ρίζες (π.χ. βενζόυλουπεροξειδίο) (Σχήμα 2.2γ).



Σχήμα 2.2: Βινυλικό μονομερές επιδεκτικό (α) ανιοντικού πολυμερισμού, (β) κατιοντικού πολυμερισμού, (γ) πολυμερισμού ελευθέρων ριζών.

Στις περιπτώσεις όπου ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης αλλά συντονίζεται με το διπλό δεσμό, τότε είναι δυνατό να επικρατήσει μία εκ των δύο δομών που απεικονίζονται παρακάτω (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3: Ο υποκαταστάτης Ψ συμπεριφέρεται ως (α) δέκτης ηλεκτρονίων, (β) ως δότης, λόγω συντονισμού.

Συνεπώς, όταν επικρατεί η δομή (α) το πολυμερές σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων ανιοντικού πολυμερισμού, ενώ όταν επικρατεί η δομή (β) το πολυμερές σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων κατιοντικού πολυμερισμού. Όταν δεν επικρατεί καμία απ τις δύο δομές, ο υποκαταστάτης Ψ δε συμπεριφέρεται ούτε ως δότης, ούτε ως δέκτης ηλεκτρονίων τότε το μονομερές πολυμερίζεται μέσω ελευθέρων ριζών.

Μερικά παραδείγματα μονομερών που επιδέχονται αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα. (Πίνακας 2.1)

Πίνακας 2.1: Παραδείγματα μονομερών που επιδέχονται αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού.

Μονομερές	Ριζικός Πολυμερισμός	Ανιοντικός Πολυμερισμός	Κατιοντικός Πολυμερισμός
Αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	-	+
1,1- διαλκυλοαιθυλένια $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$	-	-	+
Βινυλαλογονίδια $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (X : Cl, Br, F, I)	+	-	-
Βινυλεστέρες $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOR})$	+	+	-
Μεθακρυλικοί Εστέρες $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	-
Ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	+	+	-
Στυρένιο $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$	+	+	+
1,3- Βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+

2.3 Αμφίφιλα Πολυμερή Κατά Συστάδες

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τη μοριακή τους δομή, καθιστώντας τα ελκυστικά σε πολλούς επιστημονικούς, τεχνολογικούς και βιομηχανικούς τομείς. Η ασυμβατότητα των διαφορετικών συστάδων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών/τοπολογιών/μορφολογιών σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Όταν ένα συμπολυμερές κατά συστάδες διαλύεται σε ένα διαλύτη, που είναι καλός για τη μία συστάδα και κακός για την άλλη, συνήθως οι πολυμερικές αλυσίδες αυτό-οργανώνονται σχηματίζοντας μικκύλια. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται ιδιαίτερα στα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες, όταν διαλύονται σε έναν εκλεκτικό διαλύτη, δηλαδή έναν διαλύτη ο οποίος διογκώνει τη μια συστάδα (καλός), ενώ τείνει να καταβυθίσει την άλλη (κακός).

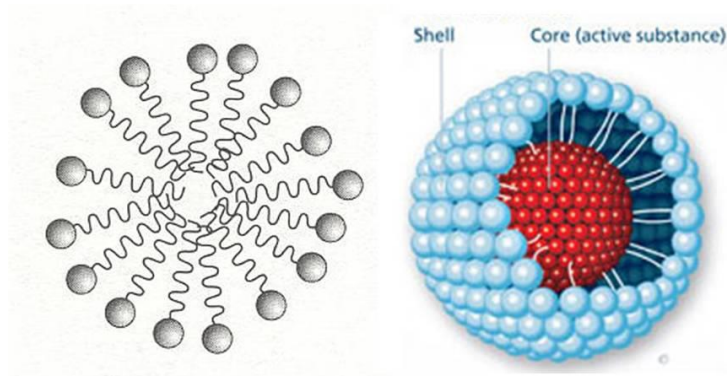
Αμφίφιλο συμπολυμερές, είναι ένα πολυμερές, το οποίο αποτελείται από μία λυόφιλη και μία λυόφοβη συστάδα. Η λυόφιλη συστάδα τείνει να έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη, ενώ η λυόφοβη αποφεύγει οποιαδήποτε επαφή με τον διαλύτη.¹⁹ Όταν ο διαλύτης είναι το νερό, τότε οι συστάδες αυτές καλούνται υδρόφιλες και υδρόφοβες αντίστοιχα.

Τα μικκύλια αποτελούνται από έναν περισσότερο ή λιγότερο διογκωμένο πυρήνα από το αδιάλυτο πολυμερές και γύρω από αυτόν βρίσκονται οι διαλυμένες αλυσίδες της λυόφιλης συστάδας.

Πρώτη παρατήρηση αμφίφιλων πολυμερών αναφέρεται από τον Merret το 1954²⁰ και αφορούσε την έρευνά του σε ενοφθαλμισμένο φυσικό καουτσούκ, ακολουθούμενη από την πρωτοποριακή εργασία του Molau στα μέσα της δεκαετίας του 1960.²¹ Μετέπειτα, η κολλοειδής συμπεριφορά των συσταδικών πολυμερών και η μελέτη των ιδιοτήτων τους σε διάλυμα, αποτέλεσε εκτεταμένο πεδίο έρευνας πολλών επιστημονικών ομάδων με τις κυριότερες να αποτελούν τις εργασίες των Price²², Piirma²³, Tuzar και Kratochvil²⁴, Riess²⁵, Webber²⁶, Alexandridis και Hatton²⁷, Nace²⁸ και τέλος του Hamley²⁹ και σχετικά άρθρα ανασκόπησης των ερευνητικών εξελίξεων πάνω στο αντικείμενο της αυτό-οργάνωσης αμφίφιλων συμπολυμερών σε διάλυμα.³⁰

Το ενδιαφέρον για τα μικκύλια που σχηματίζουν τα δυσσταδικά συμπολυμερή, πηγάζει από ένα πλήθος εφαρμογών αυτών των συστημάτων. Τέτοιου είδους πολυμερή χρησιμοποιούνται για εφαρμογές στην βιοϊατρική, ως σταθεροποιητές γαλακτώματος, ως ρυθμιστές ιξώδους, τροποποιητές επιφανειών κ.λπ.³¹ Άλλες εφαρμογές αναφέρονται στον τομέα της νανοτεχνολογίας, όπου χρησιμοποιούνται ως πρότυπα αντιδραστήρια για την παραγωγή μεταλλικών ημιαγωγικών ή μαγνητικών νανοσωματιδίων.³² Χρησιμοποιούνται επίσης ως μήτρες για σύνθετα υλικά με φάση διασποράς νανοσωματίδια μετάλλων, καθώς παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα στη χημική οξείδωση των νανοσωματιδίων.³³

Σε πολύ αραιά διαλύματα, τα συμπολυμερή κατά συστάδες, βρίσκονται ως μεμονωμένες ελεύθερες αλυσίδες (unimers). Όταν η συγκέντρωση του συμπολυμερούς, προσεγγίζει μία κρίσιμη τιμή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία καλείται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης ή μικκυλίωσης (critical micelle concentration, CMC), τα συμπολυμερή αρχίζουν να οργανώνονται και να σχηματίζουν μικκύλια με την αδιάλυτη συστάδα να αποτελεί τον πυρήνα και η ευδιάλυτη συστάδα να περιβάλλει εξωτερικά τον πυρήνα.³¹ Το σχήμα των μικκυλίων θεωρείται ότι είναι σφαιρικό με στενή κατανομή μεγέθους όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Η CMC μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά, με πλειάδα τεχνικών σκέδασης όπως στατική ή/και δυναμική σκέδαση φωτός, σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες κ.α.



Σχήμα 2.4: Σχηματικές αναπαραστάσεις δομής μικκυλίου.³¹

Τα μικκύλια χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες παραμέτρους:³¹

- Την θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ μεμονωμένων αλυσίδων και μικκυλίων
- Την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης ή μικκυλίωσης (CMC) και την κρίσιμη θερμοκρασία μικκυλοποίησης (CMT)
- Την μορφολογία των μικκυλίων, η οποία στην απλούστερη περίπτωση μπορεί να είναι σφαιρική
- Το μοριακό βάρος του μικκυλίου, M^m
- Τον βαθμό συσσωμάτωσης, Z , που υπολογίζεται από την σχέση $Z = \frac{M^m}{M^u}$, όπου M^u το μοριακό βάρος των μεμονωμένων αλυσίδων
- Τη γυροσκοπική ακτίνα του μικκυλίου, R_g
- Την υδροδυναμική ακτίνα του μικκυλίου, R_h
- Την ακτίνα του αδιάλυτου πυρήνα, R_c
- Το πάχος της στοιβάδας γύρω από τον πυρήνα, L , που καθορίζεται από την λυόφιλη συστάδα

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μικκυλίων περιγράφονται από τη γυροσκοπική ακτίνα $\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$ ή R_g , η οποία ορίζεται ως η μέση απόσταση των στοιχειωδών μονάδων i μίας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της και από την υδροδυναμική διάμετρο D_h , που είναι η διάμετρος της σφαίρας που περικλείει ένα σφαιρικό μικκύλιο.

Η πιο κοινή μέθοδος παρασκευής μικκυλιακών δομών είναι η διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε έναν κοινό διαλύτη για όλες τις συστάδες και στην συνέχεια η μεταβολή των συνθηκών, όπως η θερμοκρασία ή η σύσταση του διαλύτη. Η σύσταση του διαλύτη μεταβάλλεται με την σταδιακή προσθήκη νέου διαλύτη, ο οποίος τείνει να κατακρημνίσει μία ή και περισσότερες εκ των συστάδων (στην περίπτωση τριπολυμερών ή πολυμερών με περισσότερες από τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης).

Η άλλη μέθοδος παρασκευής μικκυλίων, είναι η σταδιακή αλλαγή της συνολικής ποσότητας του κοινού καλού διαλύτη, από διαλύτη ο οποίος είναι εκλεκτικός μόνο για την μία συστάδα και τείνει να καταβυθίσει τις υπόλοιπες.³⁴

Και στις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις, δεν επιτυγχάνεται κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και ειδικότερα εάν ο πυρήνας σχηματίζεται από πολυμερές με υψηλή τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, με κύριο αποτέλεσμα την παρατήρηση θερμοδυναμικά “ακίνητων” μικκυλίων.

Ο σχηματισμός μικκυλίων με την πρώτη μέθοδο, οδηγεί στην εξάρτηση της μορφολογίας του δείγματος σε στερεά κατάσταση από την αλληλεπίδραση του διαλύτη με αυτήν. Για να επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας σε σύντομο χρονικό διάστημα, θα πρέπει ο εκλεκτικός διαλύτης να διογκώνει και την αδιάλυτη συστάδα, γεγονός που θεωρείται

αδύνατο. Στον Πίνακα 2.2 απεικονίζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού των μικκυλίων καθώς και τα χαρακτηριστικά που προσδιορίζονται.

Πίνακας 2.2: Πειραματικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των μικκυλίων.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	Μορφολογία, μέγεθος
Σκέδαση Νετρονίων ή Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SANS, SAXS)	Μοριακό βάρος, R_g , R_c
Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)	Μοριακό βάρος, R_g
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	R_h
Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	R_h
Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	Δυναμική αλυσίδων
Ιξωδομετρία	R_h , εσωτερικό ιξώδες

Οι διαστάσεις και το μοριακό βάρος των μικκυλίων μπορούν να υπολογιστούν με αρκετές τεχνικές και κυρίως με τεχνικές σκέδασης υπό μικρές γωνίες.³⁵

Όσο η συγκέντρωση του πολυμερούς γίνεται μεγαλύτερη, αυξάνει επίσης και η συγκέντρωση των μικκυλίων, ενώ η συγκέντρωση των ελευθέρων αλυσίδων παραμένει σταθερή και ίση με την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης, CMC.

Το σχήμα του μικκυλίου εξαρτάται από τον λόγο της απαιτούμενης επιφάνειας για την υδρόφιλη ομάδα, ως προς τον όγκο της υδρόφοβης ομάδας. Όταν ο λόγος αυτός είναι μεγάλος, σχηματίζονται σφαιρικά μικκύλια ενώ σε μικρότερες τιμές προκύπτουν κυλινδρικά μικκύλια. Τέλος, αμφίφιλα συμπολυμερή με ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες σχηματίζουν ελλειψοειδή μικκύλια.^{36,37}

Ανάλογα με το μήκος της λυόφιλης και της λυόφοβης συστάδας, στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, δύναται να σχηματιστούν δύο είδη μικκυλίων: **τα μικκύλια τύπου “crew cut”**^{38,39,40}, που αποτελούνται από έναν μεγάλο πυρήνα γύρω από τον οποίο τοποθετούνται πολύ μικρές αλυσίδες (μικρή κορώνα) και σχηματίζονται όταν η λυόφοβη συστάδα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τη λυόφιλη, **τα μικκύλια τύπου “hairy”**, με μικρό πυρήνα και μεγάλη κορώνα, τα οποία σχηματίζονται όταν η λυόφοβη συστάδα είναι πολύ μικρότερη από τη λυόφιλη σε διαστάσεις και μοριακά χαρακτηριστικά.

Τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-C έχουν προσελκύσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, καθώς σε σχέση με τα τελευταία, έχει παρατηρηθεί μεγαλύτερος αριθμός διαφορετικών μορφολογιών. Επιπλέον, η ύπαρξη μίας τρίτης συστάδας με διαφορετική χημική σύσταση από τις άλλες δύο, εισάγει επιπλέον παραμέτρους για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του πολυμερούς, επηρεάζοντας έτσι σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της αυτό-οργάνωσης σε διάλυμα.

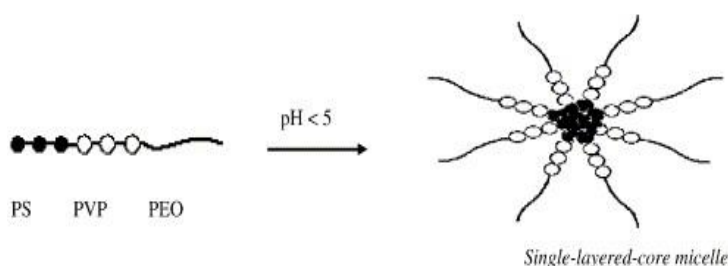
Η τρίτη συστάδα μπορεί να είναι διαλυτή ή μη-διαλυτή στον διαλύτη που έχει επιλεγεί, οδηγώντας σε διαφορετικούς τύπους μικκυλίων, όπως τα **μικκύλια τύπου “onion type”** ή **τα μικκύλια τύπου “core-shell-corona”**⁴¹ τα οποία σχηματίζονται από τρισυσταδικά

τριπολυμερή που φέρουν δύο λυόφιλες συστάδες και μία λυόφοβη και τα **μικκύλια τύπου “core-shell”** τα οποία σχηματίζονται από τρισυσταδικά τριπολυμερή που φέρουν δύο αμοιβαία συμβατές λυόφοβες συστάδες και μία λυόφιλη.

2.3.1 Ενισχυμένη Υπερδιήθηση Μέσω Μικκυλίων

Η χρήση μικκυλιακών συστημάτων παρουσιάζει συνεχή αύξηση. Αυτά τα συστήματα έχουν αποδειχθεί ενδιαφέροντα με εφαρμογές από τις οποίες οι πιο χαρακτηριστικές είναι: η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά περιβάλλοντα, η απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών συστατικών, ο διαχωρισμός εναντιομερών κ.α. Η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (EYMM, micellar - enhanced ultrafiltration ή MEUF) ορίζεται ως μία τεχνική που μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικκυλίων, χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικκυλίων. Σε αυτήν την διεργασία, το αμφίφιλο πολυμερές προστίθεται στο υδατικό περιβάλλον, που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες που πρέπει να απομακρυνθούν κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους ή να ανακτηθούν και εφόσον πρόκειται για πολύ μικρού μεγέθους ουσίες συγκρατούνται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Όταν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης, σχηματίζονται μικκύλια στα οποία οι προαναφερθείσες διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται. Το προκύπτον υδάτινο σύστημα διέρχεται από τη μεμβράνη με πόρους μικρότερους από το μέγεθος των μικκυλίων. Η μεμβράνη συγκρατεί τα μικκύλια που περιέχουν τις διαλυμένες ουσίες ή ρυπαντές. Διαλυμένα τοξικά οργανικά συστατικά ή βαρέα μέταλλα δύναται να απομακρυνθούν από τα υδατικά απόβλητα χωρίς να εισάγουν ή να προκαλούν τοξικότητα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο για την σωστή χρήση και εφαρμογή τους.⁴²

Ένα αμφίφιλο πολυμερές, το οποίο κατά τη διάλυσή του σε εκλεκτικό διαλύτη, σχηματίζει μικκύλια τύπου “core-shell-corona”, αποτελεί το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO, όπου PS αναφέρεται στη συστάδα του πολυστυρενίου, P2VP στη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και PEO στη συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (Σχήμα 2.5). Γίνεται αναφορά στο συγκεκριμένο τριπολυμερές αφού αποτελείται από συστάδες (τουλάχιστον δύο) που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής δειγμάτων της παρούσης διδακτρικής διατριβής.



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου του τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.

Σε μία παραλλαγή της ενισχυμένης υπερδιήθησης μέσω μικκυλίων, ένα στρώμα του αμφίφιλου πολυμερούς εναποτίθεται στην επιφάνεια μίας μεμβράνης λόγω φαινομένων πόλωσης ή προσρόφησης, μειώνοντας τη διαπερατότητα της αρκετά.

2.4 Πολυμερικές Μεμβράνες

Οι απαιτήσεις εξεύρεσης διαδικασιών για παραγωγή καθαρού νερού, παραγωγή τροφίμων, ενέργειας αλλά και χημικών αντιδραστηρίων σε αυξημένες ποσότητες έχουν διογκωθεί αρκετά τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Ο καθαρισμός όλων των παραπάνω, θα πρέπει να γίνεται με διαδικασίες χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων, λόγω περιβαλλοντικών αλλά και οικονομικών περιορισμών. Όμως, επειδή όλες οι διαδικασίες καθαρισμού έχουν υψηλές απαιτήσεις σε ενέργεια, όπως για παράδειγμα η απόσταξη ή η αφαλάτωση του πόσιμου νερού, είναι απαραίτητο να βρεθεί οικονομικός τρόπος διαχωρισμού των διαφόρων συστατικών, κυρίως στην διαδικασία καθαρισμού του πόσιμου νερού.

Οικονομικός τρόπος διαχωρισμού διαφόρων συστατικών, αποτελούν οι τεχνητές μεμβράνες. Οι τεχνητές μεμβράνες χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού με την τεχνική της αντίστροφης ώσμωσης, σε κελιά καυσίμων, στον τρόπο παραγωγής τροφίμων αλλά και σε πολλές άλλες διαδικασίες της ανθρώπινης δραστηριότητας.⁴³⁻⁴⁷

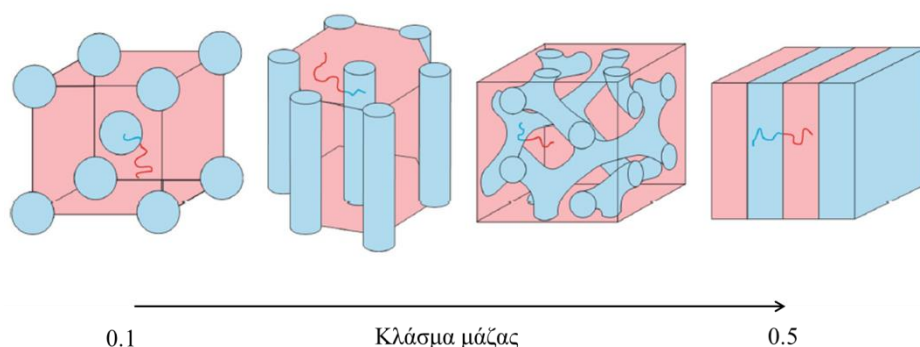
Οι μεμβράνες διαχωρισμού που προκύπτουν από πολυμερικά υλικά, εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις κεραμικές μεμβράνες, καθώς παρασκευάζονται πιο εύκολα, με οικονομικότερες διαδικασίες και είναι πιο εύκολος ο χειρισμός τους. Από την άλλη πλευρά, το βασικότερο μειονέκτημα που εμφανίζουν είναι η θερμική τους αντοχή, καθώς στις περισσότερες των περιπτώσεων, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300⁰ C.⁴⁸

Τα πολυμερή κατά συστάδες αποτελούν τους καλύτερους υποψηφίους για την παρασκευή ισοπορωδών μεμβρανών, λόγω της ικανότητας τους να αυτό-οργανώνονται σε διάλυμα, με την παρασκευή μικκυλίων στην περίπτωση των αμφίφιλων συμπολυμερών, είτε σε περιοδικές δομές στην στερεά κατάσταση, με μεγάλη πυκνότητα και ίσο μέγεθος πόρων. Για να επιτευχθεί αυτό, θα πρέπει τα πολυμερή να εμφανίζουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών, να αποτελούνται από τουλάχιστον δύο ασύμβατες συστάδες και αναφορικά με την πρώτη περίπτωση να εμφανίζουν αμφίφιλο χαρακτήρα.

Ο μικροφασικός διαχωρισμός⁹ βασίζεται στην μη αναμιξιμότητα των διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδων του πολυμερούς οι οποίες δεν μπορούν να οδηγηθούν σε μακροσκοπικό διαχωρισμό, λόγω του ότι είναι χημικά συνδεδεμένες μεταξύ τους.

Γενικά, η εμφανιζόμενη μορφολογία των πολυμερών κατά συστάδες σε λεπτά υμένα, οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Η εκλεκτικότητα του διαλύτη για την μία εκ των δύο ή περισσότερων συστάδων, όπως και το κλάσμα όγκου της εν λόγω συστάδας, μπορούν να οδηγήσουν σε μορφολογικές μεταπτώσεις στο πολυμερές σε διάλυμα, οι οποίες διαφέρουν στην περίπτωση που το πολυμερές εξετάζεται στην στερεά

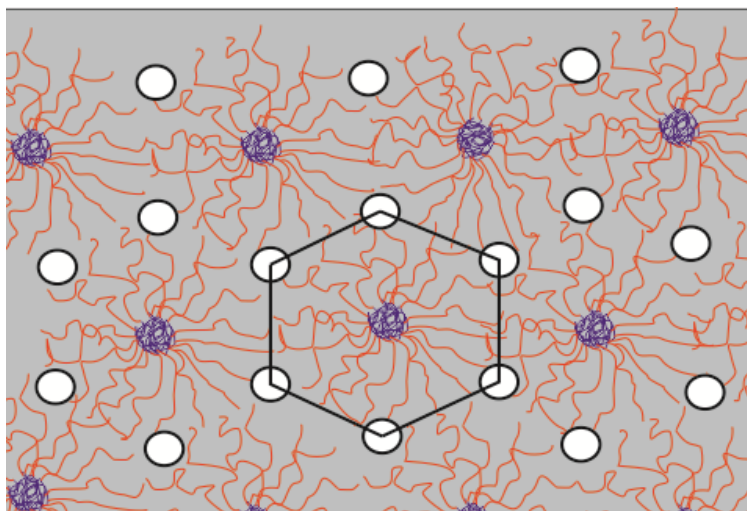
κατάσταση και βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για παράδειγμα, συσταδικό συμπολυμερές το οποίο εμφανίζει μορφολογία σφαιρών, του συστατικού σε μικρότερη αναλογία στην μήτρα του άλλου, με την χρησιμοποίηση εκλεκτικού διαλύτη για την εν λόγω συστάδα, δύναται να μεταπηδήσει στην εξαγωνικά διατεταγμένη κυλινδρική μορφολογία αλλά και το αντίθετο, δηλαδή δισυσταδικό συμπολυμερές που εμφανίζει μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων, με την χρησιμοποίηση εκλεκτικού διαλύτη για την συστάδα με την μεγαλύτερη αναλογία, να προκύψει μορφολογία σφαιρών με την εν λόγω συστάδα να αποτελεί την μήτρα.^{49,50} Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στο Σχήμα 2.6 που ακολουθεί.



Σχήμα 2.6: Μορφολογίες δισυσταδικού συμπολυμερούς. Από αριστερά προς δεξιά, καθώς αυξάνεται το κλάσμα μάζας του μπλε συστατικού, αλλάζει και η παρατηρούμενη μορφολογία.

Άμεσος τρόπος παρασκευής μεμβρανών για διαχωρισμό, αποτελεί ο σχηματισμός ενός υμενίου από διάλυμα πολυμερούς πάνω σε κάποιο υπόστρωμα. Το υπόστρωμα μπορεί να είναι πορώδες υλικό, για την άμεση χρησιμοποίηση της μεμβράνης, είτε συμπαγές υλικό, το οποίο θα προσδώσει μηχανική υποστήριξη στην σχηματιζόμενη μεμβράνη, αλλά μετά τον σχηματισμό της θα πρέπει να αφαιρεθεί.

Βασική απαίτηση σε κάθε περίπτωση, για τον σχηματισμό μεμβρανών για επιτυχή διαχωρισμό, είναι να προκύπτουν ανοικτοί πόροι. Μελέτες που αφορούν δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP^{13,51}, με την χρησιμοποίηση εκλεκτικού διαλύτη για την μία εκ των δύο συστάδων, οδηγεί στην παρασκευή μεμβρανών με ανοικτούς πόρους, λόγω της εξαγωνικής διευθέτησης των μικκυλίων⁵², όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7.

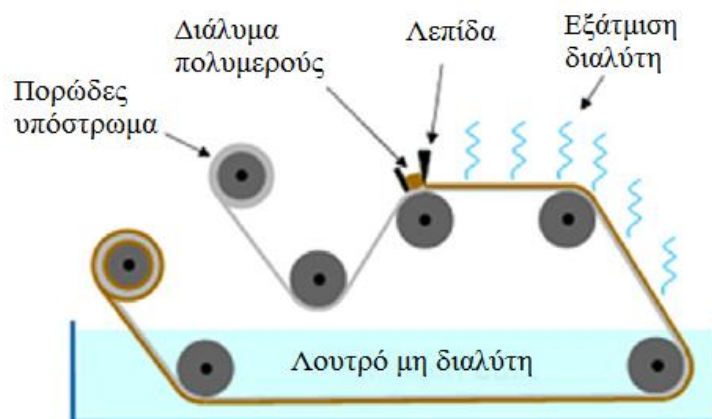


Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση πόρων στον ελεύθερο χώρο μεταξύ των μικκυλίων.

Τέλος, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλοι τρόποι για τον σχηματισμό μεμβρανών. Ως παράδειγμα αναφέρεται η εκλεκτική απομάκρυνση του συστατικού που σχηματίζει τους πόρους, με την χρησιμοποίηση ακτινοβολίας UV ή πλάσματος όζοντος, όπως στην παρασκευή κεραμικών μεμβρανών από δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PI-b-PPMDSS, όπου PI αναφέρεται στην συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) και PPMDSS στην συστάδα του πολυ(πενταμέθυλου-δισύλιου-στυρενίου).^{53,54}

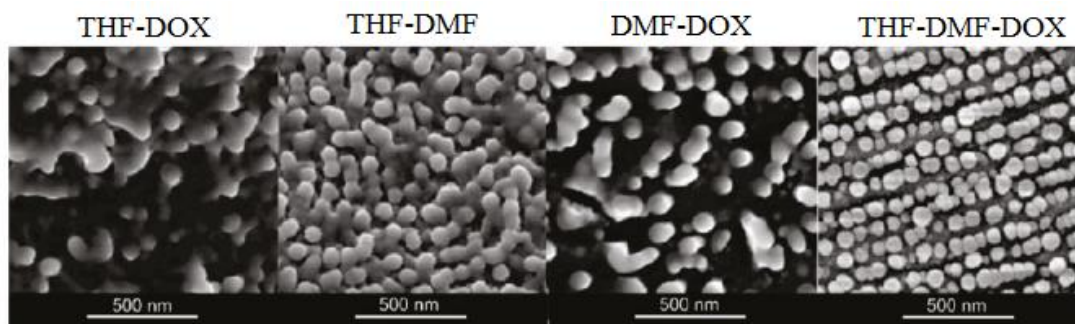
2.4.1 Μέθοδοι Παρασκευής Ασύμμετρων Πορωδών Μεμβρανών

Ασύμμετρες πορώδεις μεμβράνες παρασκευάζονται με την εναπόθεση διαλύματος αμφίφιλου πολυμερούς σε πορώδες ή μη υπόστρωμα, χρησιμοποιώντας λεπίδα σε σταθερό ύψος (μέθοδος doctor blade), ώστε να αποκτήσει το τελικό φιλμ σταθερό πάχος. Μετά τον σχηματισμό του υμενίου, αυτό υποβάλλεται σε αναστροφή φάσης, είτε μεταφέροντάς το σε λουτρό μη διαλύτη για το συγκεκριμένο πολυμερές (διαχωρισμός φάσεων μέσω χρήσης μη διαλύτη, Non-solvent Induced Phase Separation/NIPS)⁵⁵⁻⁵⁸, είτε μεταβάλλοντάς τάχιστα την θερμοκρασία (διαχωρισμός φάσεων μέσω θερμοκρασίας, Temperature Induced Phase Separation/TIPS)⁵⁹ ώστε να “παγώσει” η σχηματιζόμενη μορφολογία. Με αυτή την διαδικασία, προκύπτει ένα λεπτό στρώμα, στην επιφάνεια της μεμβράνης, το οποίο έχει πάχος της τάξης των 100-200 nm, ενώ κάτω από αυτό παρατηρείται μία τραχεία περιοχή με μορφολογία που προσεγγίζει αυτή της σπογγοειδούς (sponge like morphology). Τυπική οργανολογία παρασκευής μεμβρανών με την μέθοδο NIPS, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8.

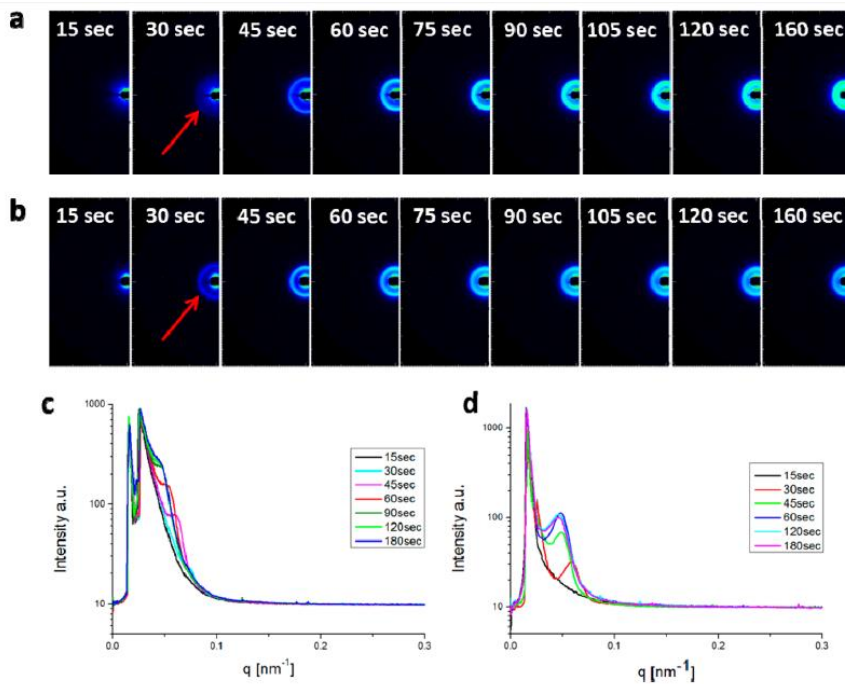


Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής παρασκευής μεμβρανών με την μέθοδο διαχωρισμού φάσεων μέσω χρήσης μη διαλύτη (NIPS).⁶⁰

Η παρατηρούμενη δομή, αυτού του τύπου μεμβρανών, οφείλεται στον μικροφασικό διαχωρισμό του πολυμερούς από την φάση του διαλύματος, προτού αυτό εναποτεθεί στο υπόστρωμα και “παγώσει” κατά την επαφή του φιλμ με τον μη διαλύτη.⁴⁸ Από την στιγμή της διάλυσης του πολυμερούς με ιδιαίτερα μη αναμίξιμες συστάδες στο μίγμα εκλεκτικών διαλυτών, έχει ξεκινήσει ο μικροφασικός διαχωρισμός, γεγονός που έχει βρεθεί και πειραματικά με μετρήσεις με την τεχνική της σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) και cryo-SEM, αλλά βρίσκεται στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού (Σχήμα 2.9).⁵² Ο μικροφασικός διαχωρισμός ξεκινάει από την επιφάνεια του υμενίου με την άμεση διευθέτηση των μικκυλιακών δομών, λόγω της γρήγορης εξάτμισης του πιο πτητικού διαλύτη και προχωράει με μειωμένο ρυθμό κατά μήκος του ήδη στερεοποιημένου υμενίου, εξαιτίας της επαφής του υμενίου με τον μη διαλύτη (Σχήμα 2.10).⁶¹ Αυτή η διαδικασία, έχει ως αποτέλεσμα στην επιφάνεια να εμφανίζεται η κυλινδρική μορφολογία πόρων και κάτω από αυτούς να παρατηρείται η τραχεία σπογγοειδής μορφολογία που αναφέρθηκε και προηγουμένως πως προκύπτει.



Σχήμα 2.9: Cryo-SEM από δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-P4VP, κατά την διάλυση του σε μίγμα διαλυτών.⁵²



Σχήμα 2.10: Διαγράμματα SAXS από δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP, τα οποία απεικονίζουν την σχηματιζόμενη μορφολογία σε εξάρτηση του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη, σε λεπτά υμένια.⁶¹

Ο σχηματισμός της πορώδης επιφάνειας, εξαρτάται από αρκετές παραμέτρους, με τις βασικότερες να αποτελούν:⁴⁸

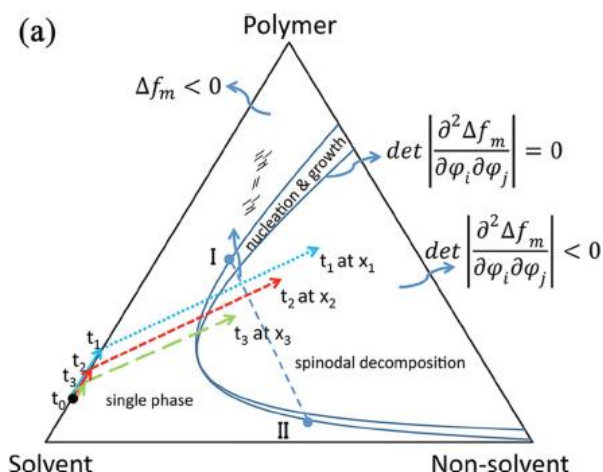
- ✓ Η συγκέντρωση του διαλύματος
- ✓ Το μοριακό βάρος του πολυμερούς
- ✓ Το κλάσμα μάζας των συστάδων
- ✓ Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες
- ✓ Η σχετική πτητικότητα των διαλυτών
- ✓ Ο χρόνος εξάτμισης του διαλύτη
- ✓ Ο χρόνος που παραμένει η μεμβράνη στο λουτρό του μη διαλύτη
- ✓ Η θερμοκρασία του λουτρού
- ✓ Το ποσοστό υγρασίας του χώρου διεξαγωγής του πειράματος.

Κατά την διάρκεια του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη, αυξάνεται η συγκέντρωση του πολυμερούς στο σχηματισμένο υμένιο, με αποτέλεσμα ο μικροφασικός διαχωρισμός που εμφανίζεται, να αποτελεί μετασταθή κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, λόγω της αλληλεπίδρασης του διαλύματος του πολυμερούς με τον μη διαλύτη.⁶² Η διακύμανση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, κατά την εξάτμιση του διαλύτη και την επαφή του με τον μη διαλύτη, μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση 2.1:⁴⁸

$$\frac{1}{d} \propto \sqrt{-\frac{\partial^2 \Delta f_m}{\partial \phi^2}} = \sqrt{2(\chi - \chi_s)} \quad 2.1$$

Όπου d συμβολίζεται η απόσταση από την κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή όσο πιο ασύμβατα γίνονται τα συστατικά του διαλύματος κατά την επαφή τους με τον μη διαλύτη, τόσο μικρότερη είναι η διακύμανση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, Δf_m είναι η ενθαλπία ανάμειξης, η οποία μπορεί να περιγραφεί από την θεωρία Flory-Huggins-Staverman και η οποία αφορά διαλύματα πολυμερών, ϕ συμβολίζεται το κλάσμα όγκου των συστάδων του πολυμερούς, χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins-Staverman, η οποία περιγράφει τις ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων του πολυμερούς κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό στις συγκεκριμένες συνθήκες, δηλαδή κατά την στιγμή της επαφής του διαλύματος με τον μη διαλύτη (NIPS) ή κατά το θερμοκρασιακό άλμα (TIPS) και ως χ_s συμβολίζεται η τιμή της παραμέτρου χ στην κατάσταση όπου παρατηρείται σταθερή και όχι μετασταθής κατάσταση για μικρές μεταβολές της συγκέντρωσης και επομένως η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας κατά Gibbs ισούται με μηδέν (spinodal conditions).

Αποτέλεσμα αυτού, είναι να εμφανίζονται πολύ λίγες μορφολογίες, στην περίπτωση που το διάλυμα του πολυμερούς υπόκειται μικροφασικό διαχωρισμό μακριά από την μονοφασική περιοχή^{63,64}, την περιοχή δηλαδή εκτός της σπινοειδούς όπου μετασταθείς δομές προκύπτουν ανάλογα με το εύρος των μεταβολών (Σχήμα 2.11).⁴⁸



Σχήμα 2.11: Τριαδικό διάγραμμα φάσης για τις περιοχές μικροφασικού διαχωρισμού του πολυμερούς σε σχέση με την συγκέντρωση του διαλύτη και μη διαλύτη.⁴⁸

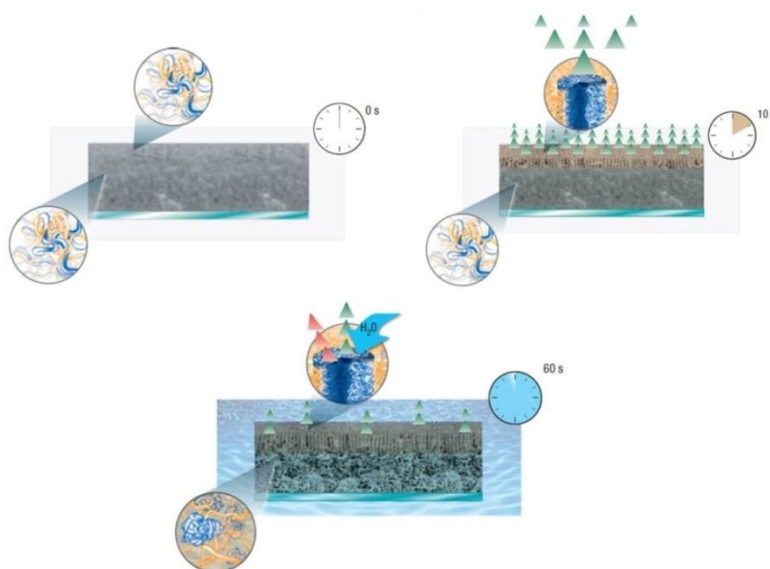
Όλα τα προαναφερόμενα, συμβάλουν στην εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού στην επιφάνεια της μεμβράνης, καθώς όμως αυτή έρχεται σε επαφή με τον μη διαλύτη, αυτός διαχέεται κατά μήκος του υμενίου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωσή του να μειώνεται καθώς απομακρύνεται από την επιφάνεια, λόγω του ότι έρχεται σε επαφή με περισσότερο πολυμερές, ενώ στη συνέχεια ο μη διαλύτης διέρχεται διαμέσω των σχηματισμένων πόρων προκαλώντας την σταδιακή αλλαγή του διαλύτη από τον μη διαλύτη.⁶⁵ Η μεταβολή της σύστασης του διαλύτη από τον μη διαλύτη, οδηγεί στην μείωση των αρνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη/μη διαλύτη, με άμεση συνέπεια την

εμφάνιση της σπογγοειδής μορφολογίας, με τραχεία δομή κάτω από το λεπτό στρώμα των ήδη σχηματιζόμενων πόρων.

2.4.2 Παράγοντες που Επιδρούν στην Δομή της Πορώδους Μεμβράνης

Ο συνδυασμός της ικανότητας των αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών να αυτό-οργανώνονται σε περιοδικές δομές, με την μέθοδο της χρήσης μη διαλύτη (NIPS), αποτελούν τον πιο αξιόπιστο τρόπο για τον σχηματισμό ασύμμετρων πορώδων μεμβρανών, όχι μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα αλλά και σε βιομηχανική. Η επιλογή του κατάλληλου πολυμερούς, με όσο το δυνατόν μη αναμίξιμες συστάδες, όπως και η μοναδική ικανότητα του να εμφανίζει αμφίφιλο χαρακτήρα, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιτυχή παρασκευή των εν λόγω μεμβρανών. Στο Σχήμα 2.12 απεικονίζεται σχηματικά ο τρόπος σχηματισμού των ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών.

Αναφορικά με το χρησιμοποιούμενο πολυμερές, απαιτείται να εμφανίζει υψηλές τιμές ιξώδους (υψηλούς χρόνους χαλάρωσης των αλυσίδων του) και σχεδόν πλήρη ασυμβατότητα μεταξύ των χημικά ανόμοιων αλυσίδων του, δηλαδή να προκύπτει μεγάλη τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ .⁶⁰ Αυτές οι δύο παράμετροι, δεν εξαρτώνται από την σύσταση του πολυμερούς και αυτός είναι ο λόγος που σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα, με επαναλαμβανόμενη περιοδική δομή (συνήθως εμφανίζει πάχος μερικές εκατοντάδες nm), ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις από την επιφάνεια, εμφανίζεται περιοχή με πιο τυχαία αυτό-οργάνωση. Πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, πως ο χρόνος εξάτμισης του διαλύτη αντιστοιχεί σε μόλις μερικά δευτερόλεπτα⁶⁵, οδηγώντας σε μετασταθή κατάσταση ισορροπίας, ενώ σε περίπτωση που υπήρχε αργή εξάτμιση του διαλύτη, το υμένιο θα εμφάνιζε καθ'όλο το πάχος του την ίδια μορφολογία, καθώς θα είχε επιτευχθεί κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, χωρίς αυτό να σημαίνει πως θα εμφάνιζε απαραίτητα την απαιτούμενη κυλινδρική μορφολογία.

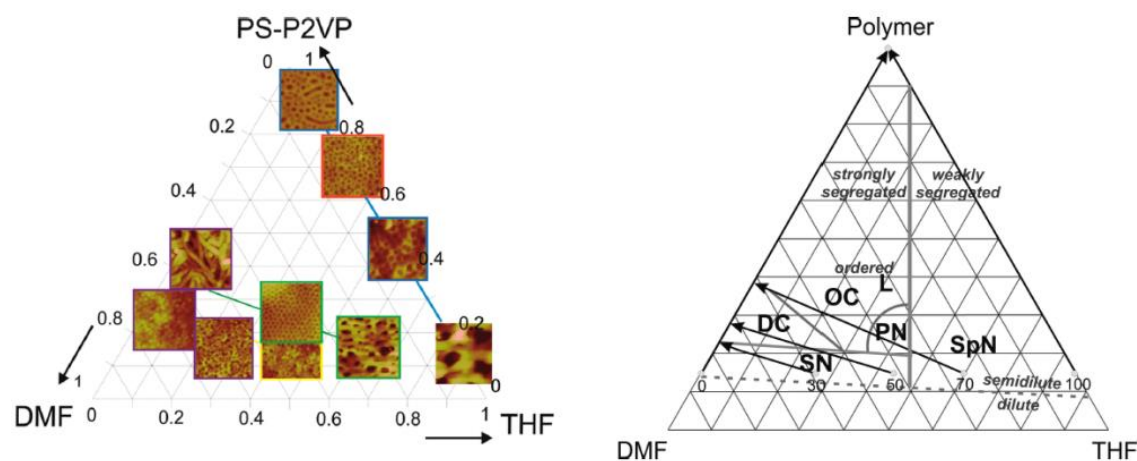


Σχήμα 2.12: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμού παρασκευής ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών.⁶⁵

Αναφορικά με τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την παρασκευή ασύμμετρων μεμβρανών, χρησιμοποιώντας μίγμα διαλυτών με διαφορετική πτητικότητα, η αρχικά σχηματιζόμενη δομή προκύπτει από το συστατικό που βρίσκεται στην πιο διογκωμένη κατάσταση, με αποτέλεσμα αυτή να μπορεί ακόμη να επαναδιευθετηθεί, λόγω της διογκωμένης κατάστασης των αλυσίδων του πολυμερούς στον λιγότερο πτητικό διαλύτη. Με την τοποθέτηση της σχηματιζόμενης μεμβράνης στο λουτρό του μη διαλύτη, επιτυγχάνεται το “πάγωμα” της δομής, πριν την πλήρη αύξηση της συγκέντρωσης σε πολυμερές, η οποία θα οδηγούσε σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ των συστάδων του πολυμερούς. Το μήκος περιодικότητας της μορφολογίας, d , στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, εξαρτάται, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση (2.2)⁶⁶, από τον βαθμό πολυμερισμού N , την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , και το μήκος των συστάδων a .

$$d \cong aN^{2/3} \chi^{1/6} \quad 2.2$$

Οι μετασταθείς μορφολογίες που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό τέτοιων μεμβρανών, μπορεί να αποτελούνται από δίκτυα των συστάδων του πολυμερούς, δίκτυα πόρων, μη οργανωμένους κυλίνδρους, οργανωμένους κυλίνδρους εξαγωνικής διάταξης ή εναλλασσόμενα φύλλα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 2.13 και αντιστοιχεί σε δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP, χρησιμοποιώντας μείγμα διαλυτών διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) και τετραϋδροφουρανίου (THF).⁶¹



Σχήμα 2.13: Εικόνα από AFM, που αφορά δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP απεικονίζοντας τις μορφολογίες που υιοθετήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές συστάσεις διαλυτών.⁶¹

Επίσης, η θερμοκρασία του λουτρού του μη διαλύτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία^{48,51}, η χρήση λουτρού νερού ως μη διαλύτη, κοντά στους 0°C, οδηγεί στην παρασκευή καλύτερα οργανωμένων μεμβρανών, αφού η εξάτμιση του διαλύτη, μετά τον σχηματισμό του φιλμ, αποτελεί ενδόθερμη διαδικασία, οδηγώντας σε μείωση της θερμοκρασίας του λεπτού υμένιου. Εάν η θερμοκρασία του λουτρού του μη διαλύτη διαφέρει αρκετά από την θερμοκρασία του υμένιου, θα οδηγούσε σε παραμόρφωση της επιφάνειας της

μεμβράνης, λόγω τάσεων, στην περίπτωση που η μηχανική σταθερότητα της σχηματιζόμενης μεμβράνης δεν είναι επαρκής.

Τέλος, η επίδραση του μοριακού βάρους του πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη μηχανική σταθερότητα της σχηματιζόμενης μεμβράνης.

2.4.3 Έλεγχος του Μεγέθους των Πόρων

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στις ασύμμετρες μεμβράνες, αποτελεί το μέγεθος των πόρων, που αυτές εμφανίζουν. Το μέγεθος των πόρων αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα της μεμβράνης και καθορίζει απόλυτα την εφαρμογή στην οποία αυτή θα χρησιμοποιηθεί. Έχει βρεθεί πως το μέγεθος των πόρων έχει γραμμική εξάρτηση από τον βαθμό πολυμερισμού N και καθορίζεται από την σχέση $d \propto D = a + bN$ ⁶⁰, όπου d το μήκος περιодικότητας της μορφολογίας, D η διάμετρος των πόρων και N ο βαθμός πολυμερισμού. Η άμεση συσχέτιση του μήκους της περιодικότητας της μορφολογίας από την διάμετρο των πόρων, υποδεικνύει πλήρως εκτεταμένες μακρομοριακές αλυσίδες, αλλά στην περίπτωση της κυλινδρικής ή σφαιρικής μορφολογίας κάτι τέτοιο είναι αδύνατο να συμβεί εξαιτίας της γεωμετρίας αυτών των δομών.

Επιπλέον, στην περίπτωση που το πολυμερές αποτελείται από συστάδες, που είναι αποκρίσιμες σε αλλαγές του pH [όπως στην περίπτωση της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης)] ή σε αλλαγές της θερμοκρασίας [όπως η περίπτωση του πολυ(N,N-ισοπροπυλοακρυλαμίδιου) ή PNIPAM], τότε η διάμετρος των πόρων μπορεί να μεταβάλλεται αλλάζοντας αυτές τις δύο παραμέτρους. Βέβαια κάτι τέτοιο δεν είναι πάντα επιθυμητό, καθώς μπορεί να διαφοροποιηθεί η ικανότητα διαχωρισμού της μεμβράνης λόγω εξωγενών αλλαγών των συνθηκών κατά τον διαχωρισμό, όπως με την αλλαγή του καιρού από χαμηλές σε υψηλές θερμοκρασίες ή κατά την αλλαγή του pH του νερού, παράμετροι που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

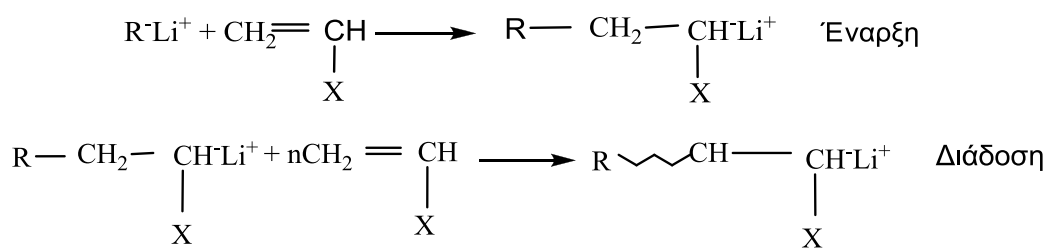
Τέλος, η χρήση καταλλήλων πολυμερών, που φέρουν ως ακραίες ομάδες επιθυμητές ενώσεις, αποτελούν εξαιρετικούς υποψήφιους για τον σχηματισμό μεμβρανών εξειδικευμένου διαχωρισμού. Ως τέτοια παραδείγματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, λόγω των ακραίων υδρόξυλο-ομάδων του πολυ(αιθυλενοξειδίου)¹², τα οποία θα μπορούσαν να δεσμεύσουν επιτυχώς νανοσωματίδια κατά τον καθαρισμό του νερού, τα οποία έχουν μέγεθος πόρων πολύ μικρότερο από τους σχηματισμένους πόρους της μεμβράνης, όπως και δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-P4VP για τον επιτυχή διαχωρισμό πρωτεϊνών με συγκρίσιμο μέγεθος.⁵²

2.5 Ιοντικός Πολυμερισμός

Ιοντικός πολυμερισμός, είναι ο πολυμερισμός ο οποίος λαμβάνει χώρα μέσω ιόντων. Ο ιοντικός πολυμερισμός παρουσία αρνητικά φορτισμένων ιόντων (και κατά συνέπεια αρνητικά φορτισμένου μακρομορίου) αντιστοιχεί σε ανιοντικό πολυμερισμό, ενώ ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται παρουσία θετικά φορτισμένων ιόντων (θετικά φορτισμένη μακρομοριακή αλυσίδα). Παρόλο που η ιδέα του ριζικού πολυμερισμού ευδοκίμησε για πρώτη φορά από τον Flory την δεκαετία του 1940, ο πρώτος ομοιογενής ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου, απελευθερωμένος από αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς αλυσίδων πραγματοποιήθηκε από τον Szwarc το 1956.¹⁴ Μέχρι σήμερα λαμβάνοντας υπόψη το πλήθος των δημοσιευμένων ερευνητικών εργασιών έχει επιτευχθεί η πλήρης κατανόηση του ανιοντικού πολυμερισμού των υδρογονανθρακικών μονομερών όπως του στυρενίου και των διενίων σε πολικούς και μη πολικούς διαλύτες.

2.5.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός

Ως ανιοντικός πολυμερισμός ορίζεται η μέθοδος χρησιμοποίησης οργανολιθιακών απαρχητών, όπου με την αντίδραση τους με το εκάστοτε μονομερές οδηγούν σε αρνητικά φορτισμένες μακρομοριακές αλυσίδες. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απουσία του σταδίου τερματισμού, που επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο της συνθετικής πορείας και την σύνθεση πολυμερών με μοριακά χαρακτηριστικά παραπλήσια των αναμενόμενων. Στον ανιοντικό πολυμερισμό διακρίνονται δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης,^{14,17} ενώ απουσιάζει το στάδιο του τερματισμού, το οποίο πραγματοποιείται ελεγχόμενα και όταν απαιτείται με την βοήθεια κατάλληλου μέσου. Τα δύο στάδια, έναρξης και διάδοσης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.14.



Σχήμα 2.14: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού βινυλικών μονομερών.

Η διενέργεια του πολυμερισμού υπό καθορισμένες συνθήκες, δηλαδή με επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, μονομερούς και απαρχητή οδηγεί σε ταχύτητα έναρξης αρκετά μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, η οποία επίσης είναι αρκετά μεγάλη.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό, το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών, προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις χρησιμοποιούμενες ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την σχέση 2.3:

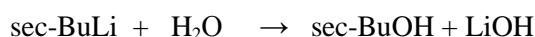
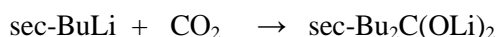
$$\bar{M}_n^{\text{πολυμερούς}} = \frac{m^{\text{μονομερούς}}}{n^{\text{απαρχητή}}} \quad 2.3$$

Όπου \bar{M}_n είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό του πολυμερούς, $m^{\text{μονομερούς}}$ η μάζα σε γραμμάρια (g) του μονομερούς και $n^{\text{απαρχητή}}$ είναι τα moles του απαρχητή.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, εξαιτίας του ελεγχόμενου τερματισμού και του γρήγορου σταδίου της έναρξης, επιτυγχάνεται η σύνθεση πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών ($I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$) γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι αλυσίδες του πολυμερούς να είναι περίπου ταυτόσημου μοριακού βάρους (ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος καθώς οι αλυσίδες μεταξύ τους έχουν σχεδόν τον ίδιο αριθμό δομικών μονάδων). Στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού η κατανομή μοριακών βαρών (I) είναι μικρότερη της τιμής 1.1.

Η επίτευξη του γρήγορου σταδίου της έναρξης, στην περίπτωση χρήσης μη πολικού διαλύτη και οργανολιθιακού απαρχητή, επιτυγχάνεται καθώς οι συγκεκριμένοι απαρχητές οδηγούν στον σχηματισμό συσσωματωμάτων, οπότε ερχόμενα σε επαφή με το μονομερές αντιδρούν γρήγορα, προκαλώντας πολύ γρήγορη ταχύτητα έναρξης πολυμερισμού. Αντίθετα, η χρήση πολικού διαλύτη, έχει ως συνέπεια τον διαφορετικό βαθμό συσσωμάτωσης των μορίων του απαρχητή (μικρότερος βαθμός συσσωμάτωσης) οπότε επηρεάζεται η ταχύτητα έναρξης και συνήθως αυξάνεται.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι μία πολύ ευαίσθητη διαδικασία, με αντιδράσεις ιδιαίτερα ευμετάβλητες στην παραμικρή ύπαρξη υγρασίας, οξυγόνου ή διοξειδίου του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ειδικές συνθήκες υψηλού κενού ή τουλάχιστον αδρανούς ατμόσφαιρας, ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις (Σχήμα 2.15) που οδηγούν στην απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για την σύνθεση πολυμερών μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, είναι αυτή της τεχνικής υψηλού κενού, της τάξης των 10^{-6} - 10^{-7} mmHg, μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένους υάλινους αντιδραστήρες Pyrex και σε συνθήκες υψηλής καθαρότητας.^{2,68}

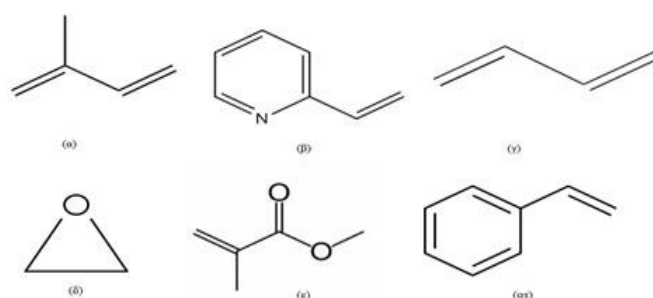


Σχήμα 2.15 Ανεπιθύμητες αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου, πρέπει να αναφερθεί ότι πρόκειται για μία διαδικασία αρκετά χρονοβόρα ως προς την προετοιμασία για την διεξαγωγή της. Είναι απαραίτητη η γνώση της τεχνικής της υαλοουργίας (glass blowing) για την δυνατότητα

διαμόρφωσης συσκευών με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά για κάθε περίπτωση. Πρέπει επίσης, να είναι σχολαστικές οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων, των διαλυτών αλλά ακόμα και των συσκευών και των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι η ποσότητα του παραγόμενου πολυμερούς είναι της τάξης των γραμμαρίων. Τα παραπάνω βέβαια, αντισταθμίζονται από το τελικό αποτέλεσμα, που είναι η σύνθεση πρότυπων πολυμερικών υλικών με αυστηρά καθορισμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

Τα μονομερή που επιδέχονται ανιοντικό πολυμερισμό είναι εκείνα που μπορούν να σχηματίσουν σταθερά καρβανιόντα, υπό τις εφαρμοζόμενες συνθήκες πολυμερισμού. Γενικότερα, τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού ενός βινυλικού μονομερούς πρέπει να εμφανίζουν υποκαταστάτες ικανούς να σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, χωρίς να υπάρχει περίπτωση εξουδετέρωσης του ανιόντος από συστατικά που εμφανίζονται ως πυρηνόφιλα και προφανώς συμμετέχουν στον πολυμερισμό, οδηγώντας σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Συνεπώς, ισχυρά ηλεκτρονιόφιλες ομάδες όπως αμινομάδες, καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες πρέπει είτε να απουσιάζουν από το μονομερές είτε να προστατεύονται με κατάλληλο τρόπο κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Αντίθετα, αρωματικοί δακτύλιοι, καρβονυλομάδες, εστερομάδες και κυανομάδες, είναι σε θέση να σταθεροποιήσουν το αρνητικό φορτίο και μπορούν να συμβάλλουν θετικά στην πορεία του ανιοντικού πολυμερισμού. Τέτοια μονομερή είναι τα στυρενικά, τα διενικά, τα ακρυλικά, τα μεθακρυλικά, η βινυλοπυριδίνη (2-βινυλοπυριδίνη και 4-βινυλοπυριδίνη) και ορισμένα κυκλικά μονομερή (στα κυκλικά μονομερή ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με διάνοιξη δακτυλίου) όπως το αιθυλενοξείδιο, η ε-καπρολακτόνη και η εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη. Στο Σχήμα 2.16 δίνονται οι χημικοί συντακτικοί κάποιων μονομερών.



Σχήμα 2.16: Συντακτικοί τύποι μονομερών που επιδέχονται ανιοντικό πολυμερισμό.

Οι πιο συχνόι απαρχητές που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση πολυμερών από βινυλικά μονομερή, όπως το στυρένιο, αλλά και διενικά μονομερή όπως είναι το ισοπρένιο (2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο) και το 1,3-βουταδιένιο είναι οργανομεταλλικές ενώσεις κυρίως του λιθίου (Li), δηλαδή καρβοανιόντα με μεταλλικά αντισταθμιστικά ιόντα λιθίου (Li⁺). Πρόκειται για απαρχητές, όπου η αντίδραση τους με το μονομερές, κατά το βήμα της έναρξης του πολυμερισμού, είναι γρήγορη και συγκριτικά μεγαλύτερη από αυτή του σταδίου

διάδοσης του πολυμερισμού, με αποτέλεσμα τη σύνθεση πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών και απόλυτα καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

Το κυριότερο χαρακτηριστικό για τους οργανολιθιακούς απαρχητές είναι ο δεσμός C-Li. Το Li, συγκριτικά με τα υπόλοιπα αλκάλια, έχει την μικρότερη ατομική ακτίνα, όπως επίσης και το μεγαλύτερο δυναμικό ιονισμού, γεγονός που καθιστά τον δεσμό C-Li να εμφανίζει χαρακτηριστικά ετεροπολικού παρά ομοιοπολικού δεσμού. Επίσης, τα χαμηλής ενέργειας π-τροχιακά του, είναι διαθέσιμα για τον σχηματισμό απλού δεσμού. Η υψηλή διαλυτότητα των οργανολιθικών απαρχητών, σε σχέση με άλλους οργανομεταλλικούς απαρχητές, είναι αποτέλεσμα της ομοιοπολικής φύσης τους.

Έχει βρεθεί, ότι αυτές οι ενώσεις, σχηματίζουν συσσωματώματα στην περίπτωση που διαλύονται σε κάποιον διαλύτη. Ο αριθμός συσσωμάτωσης εξαρτάται από την φύση του διαλύτη, την θερμοκρασία του συστήματος, την συγκέντρωση τους στο διάλυμα, ενώ σημαντικός παράγοντας είναι και η δραστηριότητα του απαρχητή. Ο βαθμός συσσωμάτωσης μειώνεται με μείωση της συγκέντρωσης του απαρχητή στο διάλυμα, με αύξηση της θερμοκρασίας και με την παρουσία αρωματικών διαλυτών.

Οι συνηθέστεροι απαρχητές για ανιοντικό πολυμερισμό είναι οι ενώσεις του βουτυλολιθίου, και συγκεκριμένα το δευτεροταγές βουτυλολιθίο (sec-BuLi), το τεταρτοταγές βουτυλολιθίο (t-BuLi), το κανονικό βουτυλολιθίο (n-BuLi) και το ισοπροπουλολιθίο (i-PrLi). Κατά σειρά δραστηριότητας οι συγκεκριμένοι απαρχητές κατατάσσονται ως sec-BuLi > i-PrLi > t-BuLi και n-BuLi, ενώ ο βαθμός συσσωμάτωσης που εμφανίζουν είναι 4, 4-6, 4 και 6 αντίστοιχα.

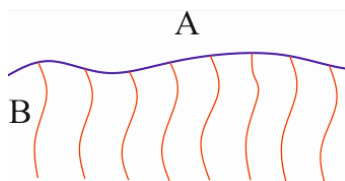
2.5.2 Σύνθεση Συμπολυμερών με Ανιοντικό Πολυμερισμό

Επιλέγοντας δύο (ή περισσότερα) κατάλληλα μονομερή, είναι δυνατόν να συντεθούν συμπολυμερή, τριπολυμερή κ.λπ., δηλαδή μακρομόρια με δομικές μονάδες τα αντίστοιχα μονομερή, ακολουθώντας την περίπτωση του πολυμερισμού προσθήκης, με μηχανισμό είτε μέσω ελευθέρων ριζών είτε μέσω ιόντων. Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων συμπολυμερισμού ή τριπολυμερισμού κ.λπ. εμφανίζουν συχνά τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων των αντίστοιχων σχετικών ομοπολυμερών.

Ακόμη και στην απλούστερη περίπτωση των δύο μονομερών, μπορεί να προκύψει μία ποικιλία δομών, διαφέροντας ως προς την θέση των συστάδων όπως:

- ✓ Στατιστικά συμπολυμερή: Σχηματίζονται όταν οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στην μακροαλυσίδα κατά έναν εντελώς τυχαίο τρόπο. Η δομή τους είναι της μορφής -AA..AABB..BBBA..ABBB..ABBB-.
- ✓ Εναλλασσόμενα συμπολυμερή: Λαμβάνονται όταν ίσος αριθμός των δύο μονομερών ενσωματώνονται στην μακροαλυσίδα με εναλλασσόμενο τρόπο και εμφανίζουν δομή του τύπου: -ABABABABABABABABA-.

- ✓ Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή: Είναι επίσης συσταδικά συμπολυμερή με την διαφορά ότι οι συστάδες του ενός πολυμερούς διευθετούνται ως διακλαδώσεις κατά μήκος της αλυσίδας του άλλου πολυμερούς όπως απεικονίζεται παρακάτω:



- ✓ Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers): Προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στην μακροαλυσίδα ως συστάδες (blocks) των μονομερών A και B. Η μακροαλυσίδα αποτελείται από εναλλασσόμενες ομοπολυμερικές αλυσίδες των A και B και είναι του τύπου: -(AAAA...AAA)-b-(BBB...BB)- (στην περίπτωση δισυσταδικών συμπολυμερών). Στις περισσότερες των περιπτώσεων οι συστάδες είναι δύο ή τρεις οπότε μιλάμε για δισυσταδικά (diblocks) ή τρισυσταδικά (triblocks) συμπολυμερή και τριπολυμερή.

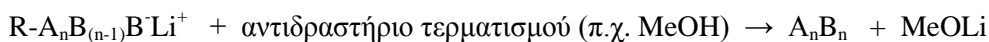
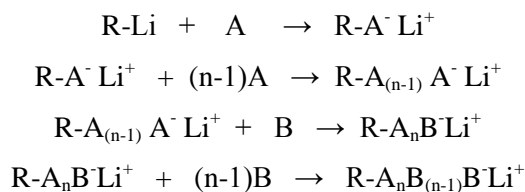
2.5.3 Γραμμικά Δισυσταδικά Συμπολυμερή

Στα γραμμικά συμπολυμερή με δύο συστάδες (A-b-B) δύο μακρομοριακές αλυσίδες, προερχόμενες από δύο διαφορετικά μονομερή, συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού (κομβικό σημείο) που απεικονίζεται ως μικρή σφαίρα στην οποία καταλήγουν οι δύο διαφορετικής χημικής σύστασης αλυσίδες (Σχήμα 2.17).

Ο βασικός τρόπος, με τον οποίο συντίθενται τα εν λόγω πολυμερή, είναι ο πολυμερισμός μέσω της μεθόδου της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Οι αντιδράσεις της συνθετικής πορείας απεικονίζονται στο Σχήμα 2.18 που ακολουθεί.



Σχήμα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς (A-b-B).



Σχήμα 2.18: Αντιδράσεις συνθετικής πορείας δισυσταδικού συμπολυμερούς με ανιοντικό πολυμερισμό μέσω της διαδοχικής προσθήκης μονομερών.

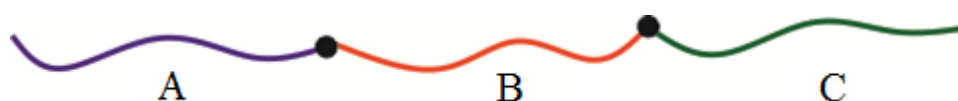
Αρχικά πολυμερίζεται το πρώτο μονομερές με την χρήση οργανομεταλλικών απαρχητών και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, προστίθεται το δεύτερο μονομερές. Το δεύτερο μονομερές, πολυμερίζεται υπό την παρουσία των οργανομεταλλικών κέντρων που έχουν σχηματιστεί από την αντίδραση του πρώτου μονομερούς με τον απαρχητή (ενεργός

μακροαπαρχητής). Αφού πρόκειται για ανιοντικό πολυμερισμό όπως έχει αναφερθεί, το στάδιο τερματισμού απουσιάζει, οπότε, εφόσον ολόκληρη η ποσότητα του δεύτερου μονομερούς αντιδράσει, επιτυγχάνεται ο τερματισμός του πολυμερισμού, μόνο κατόπιν προσθήκης κατάλληλων χημικών ουσιών (π.χ. μεθανόλης/MeOH ή χλωροτριμεθυλοσιλανίου/ $\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ή οξικού οξέως/ CH_3COOH) οπότε και εξουδετερώνονται όλα τα ενεργά κέντρα.

Για την σύνθεση των συμπολυμερών του τύπου A-b-B είναι απαραίτητο το πρώτο μονομερές, αφού αντιδράσει με τον απαρχητή και προκύψει η πρώτη συστάδα, τα ενεργά κέντρα του να είναι ικανά να συνεχίσουν την αντίδραση πολυμερισμού, με την προσθήκη και τον επιτυχή πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς. Πρέπει δηλαδή το πρώτο μονομερές να είναι περισσότερο πυρηνόφιλο (πιο αρνητικά φορτισμένο) από το δεύτερο μονομερές. Όπως και στην περίπτωση του πολυμερισμού του μονομερούς A, έτσι και για το μονομερές B, η ταχύτητα της αντίδρασης του σταδίου της έναρξης, από τα μακροανιόντα του πρώτου μονομερούς πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης του σταδίου της διάδοσης του μονομερούς B. Το αποτέλεσμα είναι να προκύψει στενή κατανομή μοριακών βαρών για την συστάδα B και κατ' επέκταση για το τελικό συμπολυμερές. Επίσης, είναι σημαντικό και το γεγονός, ότι με την διαδικασία αυτή αποφεύγεται η εμφάνιση ομοπολυμερούς A στο τελικό συμπολυμερές A-b-B. Επιπρόσθετα, πρέπει το μονομερές B να είναι και αυτό, όπως και το μονομερές A, υψηλής καθαρότητας, καθώς από την ύπαρξη οποιουδήποτε είδους ακαθαρσίας μπορεί να προκληθούν προβλήματα στο στάδιο έναρξης του πολυμερισμού του αλλά και στο τελικό συμπολυμερές. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη ακαθαρσιών θα οδηγήσει σε απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων του μακροαπαρχητή και κατά συνέπεια δεν θα ληφθεί μοριακό βάρος ίδιο με το αναμενόμενο για την συστάδα B, αλλά και για το τελικό συμπολυμερές, καθώς θα μεταβληθεί και η σύσταση μεταξύ των συστάδων A και B.

2.5.4 Γραμμικά Τρισυσταδικά Τριπολυμερή

Τα πολυμερή με τρεις συστάδες αποτελούνται από τρεις ακολουθίες μονομερών και μπορεί να είναι του τύπου A-b-B-b-A (αποτελούνται από δύο είδη μονομερών) είτε του τύπου A-b-B-b-C (αποτελούνται από τρία είδη μονομερών). Κάθε τύπος πολυμερούς με τρεις συστάδες μπορεί να συντεθεί ακολουθώντας συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης, που εξαρτάται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται αλλά και από την σειρά τους στην τελική πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση γραμμικού πολυμερούς με τρεις συστάδες (A-b-B-b-C).

Η συνηθέστερη μέθοδος για την σύνθεση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, που αποτελούνται από τρία μονομερή διαφορετικής χημικής σύστασης, με ανιοντικό πολυμερισμό, είναι η μέθοδος της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών σε τρία βήματα.

Όπως και στην περίπτωση των απλών δισυσταδικών συμπολυμερών (A-b-B), το σημαντικότερο μέρος της συνθετικής μεθοδολογίας που ακολουθείται, είναι η αλληλουχία των μονομερών άρα και ο τρόπος προσθήκης τους. Η σταθερότητα των ενεργών άκρων των αλυσίδων, καθώς και η καθαρότητα των μονομερών πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Επιπλέον, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στις ποσότητες των μονομερών που προστίθενται προκειμένου να παρατηρηθεί η επιθυμητή στοιχειομετρία και σύσταση στο τελικό τριπολυμερές.

2.6 Ριζικός Πολυμερισμός

Ο πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών, αποτελεί έναν από τα ιδιαίτερος μελετημένα συστήματα σύνθεσης πολυμερών, μιας και η παραγωγή ενός σημαντικού ποσοστού βιομηχανικών προϊόντων στηρίζεται σε αυτόν. Ιδιαίτερα, τα τελευταία χρόνια η σημασία του πολυμερισμού μέσω ελεύθερων ριζών διαφαίνεται ακόμα πιο ουσιαστική, εξαιτίας της εφαρμογής της τόσο σε ελεγχόμενο όσο και σε μη ελεγχόμενο επίπεδο.

Η επιτυχία σύνθεσης καλά καθορισμένου πολυμερούς μέσω του ριζικού πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες στηρίζεται στην εκτενή κατανόηση της χημείας και της κινητικής των βασικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, σημαντικός είναι και ο προσδιορισμός των παραμέτρων, όπως είναι οι σταθερές έναρξης και τερματισμού των αναπτυσσομένων μακροριζών, άλλα και η συσχέτιση της δομής των ενώσεων που αντιδρούν στο σύστημα και των αντίστοιχων ενεργοτήτων.

Ο ριζικός πολυμερισμός χωρίζεται σε τρία στάδια: το στάδιο της έναρξης, της διάδοσης και του τερματισμού.

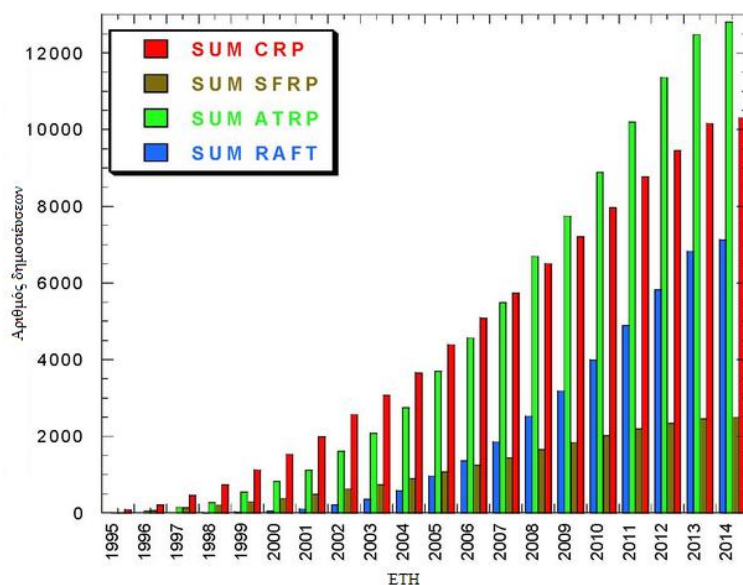
2.6.1 Ζωντανός Ριζικός Πολυμερισμός Μέσω Ελεύθερων Ριζών

Ο ζωντανός ριζικός πολυμερισμός περιλαμβάνει πλήθος από τεχνικές ριζικού πολυμερισμού, οι οποίες πρόσφατα προσέλκυσαν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και οδήγησαν στην σύνθεση απλών γραμμικών πολυμερών αλλά και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, με χαμηλή κατανομή μοριακών βαρών και καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

Ο ζωντανός ριζικός πολυμερισμός ανήκει στην γενική κατηγορία του ριζικού πολυμερισμού που αποτελεί την παλαιότερη και σημαντικότερη μέθοδο πολυμερισμού και χρησιμοποιείται ευρέως για την βιομηχανική παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού πολυμερικών υλικών.

2.6.2 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

Ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization ή ATRP)³ είναι ένας τύπος ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, που κατέχει κεντρική θέση στη χημεία των πολυμερών, καθώς ο αριθμός των αναφορών του στη βιβλιογραφία αυξάνεται εντυπωσιακά κάθε χρόνο (Σχήμα 2.20). Ο βασικός λόγος της μεγάλης επιτυχίας αυτής της μεθόδου, είναι ότι συνδυάζει τα πλεονεκτήματα του ελεγχόμενου πολυμερισμού με σημαντικό πλεονέκτημα του ATRP, έναντι των υπόλοιπων μεθόδων πολυμερισμού, την ευκολία διεξαγωγής των πειραμάτων.



Σχήμα 2.20: Αριθμός δημοσιεύσεων ανά έτος που αφορούν στον ATRP.⁶⁹

Μέχρι την στιγμή ανακάλυψης του ATRP, ήταν περιορισμένη η ικανότητα σύνθεσης πολυμερών με ελεγχόμενο τρόπο ως προς την σύσταση ή/και την αρχιτεκτονική με ριζικό πολυμερισμό εφόσον δεν δύνανται να προκύψουν μέσω μεθόδων ιοντικού πολυμερισμού. Στα μέσα του 1950, πολλά εργαστήρια προσπάθησαν να καθιερώσουν έναν ‘‘ζωντανό’’ ή/και ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό για την σύνθεση πρότυπων πολυμερών με απλές διαδικασίες και κυρίως οικονομικές. Μόλις το 1995 ο Καθηγητής Krzysztof Matyjaszewski και η ερευνητική του ομάδα του Πανεπιστημίου Carnegie Mellon, ανακάλυψε την πιο διαδεδομένη μέθοδο ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, τον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP).⁷⁰

Ο πολυμερισμός αυτός βασίζεται στην αντιστρεπτή ομολυτική μεταφορά, ενός ριζικά μεταφερόμενου ατόμου, κυρίως αλογόνου, από το μονομερές ή το πολυμερές, στο μέταλλο μετάπτωσης, το οποίο αρχικά βρίσκεται σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση, σχηματίζοντας ένα οργανικό ή ριζικό σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης, το οποίο βρίσκεται σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση, ακολουθούμενο από την μεταφορά του ατόμου πάλι πίσω στις αναπτυσσόμενες ολιγομερικές ρίζες ή/και μακρόριζες και την ταυτόχρονη μείωση της οξειδωτικής κατάστασης του μετάλλου μετάπτωσης.⁷¹⁻⁷³ Το σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης, διαδραματίζει τον σημαντικότερο ρόλο κατά τον πολυμερισμό με ATRP, από όπου προκύπτει και ο λόγος συστηματικής έρευνας για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων, βασιζόμενα σε νέα μέταλλα μετάπτωσης και νέους υποκαταστάτες, τα οποία θα μπορούσαν να αυξήσουν κατά 10.000⁷⁴ φορές την ενεργότητα των αρχικών συστημάτων. Να σημειωθεί ότι η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την μείωση και σχεδόν εξάλειψη των αντιδράσεων μεταφοράς και τερματισμού που παρατηρούνται στον απλό ριζικό πολυμερισμό οδηγώντας στον ικανοποιητικό έως και απόλυτο έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών σε επίπεδο ιοντικού πολυμερισμού.

Ο ζωντανός χαρακτήρας του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, βασίζεται στην γραμμική πρώτης τάξης, αύξηση του μοριακού βάρους, με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές, με τον βαθμό πολυμερισμό X_n να μπορεί να υπολογιστεί από το κλάσμα του μονομερούς το οποίο αντέδρασε, προς την αρχική ποσότητα του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε σύμφωνα με την σχέση:⁷³

$$X_n = \frac{D[M]}{[RX]_0} \quad 2.4$$

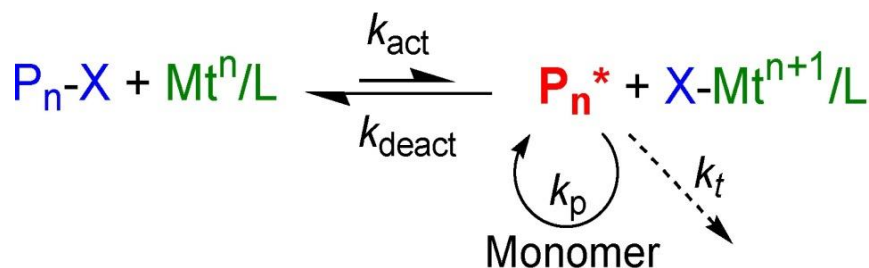
Ο ATRP διαφέρει από τις άλλες μεθόδους ριζικού πολυμερισμού, ως προς την ευκολία σύνθεσης πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική, χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο καταλύτη, ενώ η επιτυχής συνθετική πορεία, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία πολυμερισμού, καθώς και από τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.³

Ο ATRP, αποτελεί εξαιρετικό όπλο στην φαρέτρα κάθε συνθετικού πολυμερών, λόγω της ευκολίας σύνθεσης πολυμερών με πολύ καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, πολύπλοκη αρχιτεκτονική και χρήση πλειάδας μονομερών.

2.6.2.1 Μηχανισμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Στον ATRP οι ελεύθερες ρίζες παράγονται δια μέσου ενός αντιστρεπτού οξειδοαναγωγικού μηχανισμού, καταλυόμενου από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης. Στην μεταφορά ατόμου, το μέταλλο υφίσταται οξείδωση, με συνέπεια την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου, με συνακόλουθη απόσπαση ενός μορίου αλογόνου X από την πρωταρχική ρίζα. Αύτη η διαδικασία εξελίσσεται με σταθερή ταχύτητα ενεργοποίησης k_{act} και απενεργοποίησης k_{deact} . Με παρόμοιο τρόπο με τον ριζικό πολυμερισμό οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται διαδοχικά με την προσθήκη μονομερούς.⁷⁵

Ο γενικός μηχανισμός του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 2.21):⁷³



Σχήμα 2.21: Γενικός μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου.

Στο παραπάνω Σχήμα Mt^n είναι το στοιχείο μετάπτωσης, L είναι ο κατάλληλος υποκαταστάτης, P_n^* είναι η ενεργή πολυμερική αλυσίδα και -X είναι το αλογόνο (συνήθως -Br ή -Cl).

Για να θεωρηθεί ο ATRP ότι αποτελεί ζωντανό πολυμερισμό, θα πρέπει μόνο ένα μικρό ποσοστό των αναπτυσσομένων αλυσίδων να υφίσταται αυθόρμητο τερματισμό.

Παράλληλα, χρειάζεται να υπάρχει ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των μακροαλυσίδων. Για την σύνθεση πολυμερών μέσω ATRP απαιτούνται τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Μονομερές
- Απαρχητής, ο οποίος να φέρει ένα αποσπώμενο αλογόνο
- Καταλύτης, ο οποίος είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης συμπλεγμένο με τον κατάλληλο υποκατάστατη.

Η σύνθεση πολυμερών μέσω του ATRP περιλαμβάνει τον ριζικό πολυμερισμό του μονομερούς, με μία διαδικασία που απαιτεί την εμφάνιση ισορροπίας, με την ενεργοποίηση των αδρανών συστατικών (την αντίδραση του αλκυλο ψευδο-αλογονομένου απαρχητή P_n-X με το στοιχείο μετάπτωσης Mt^m/L_n , το οποίο βρίσκεται σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση συμπλεγμένο με τον υποκαταστάτη) και την απενεργοποίηση των αναπτυσσόμενων μακροαλυσίδων⁷⁶ (αντίδραση των ενεργών μακρόριζών P_n^* με το στοιχείο μετάπτωσης, που βρίσκεται σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση συγκρινόμενο με μεταφερόμενο άτομο).

Η μεταφορά ατόμου επιτυγχάνεται μέσω του απαρχητή, στο χαμηλότερης οξειδωτικής κατάστασης στοιχείο μετάπτωσης, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές ελεύθερες ρίζες, οι οποίες θα οδηγήσουν στον πολυμερισμό του μονομερούς, πριν απενεργοποιηθούν λόγω της αντίθετης μεταφοράς ατόμου, ώστε να ξανασηματιστεί ο καταλύτης ή τα ενεργά κέντρα του απαρχητή (Σχήμα 2.21).

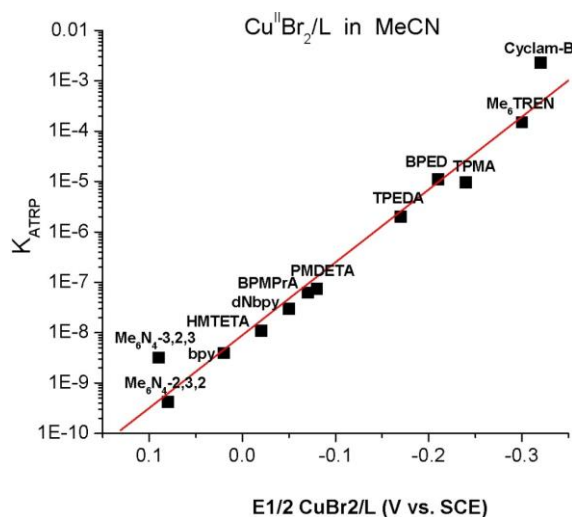
Οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται με σταθερό ρυθμό ενεργοποίησης (k_{act}), στη συνέχεια στο στάδιο της διάδοσης διαδίδονται με σταθερό ρυθμό (k_p) και απενεργοποιούνται πάλι με σταθερό ρυθμό (k_{deact}), αλλά από την στιγμή που ο ATRP είναι ριζικός πολυμερισμός, τα ενεργά κέντρα δύναται να τερματίζονται με ρυθμό k_t .⁷⁸ Όσο όμως συνεχίζεται ο πολυμερισμός, ο αυθόρμητος τερματισμός των μακροαλυσίδων μειώνεται, αφού λόγω έντονου συνωστισμού, είναι πιο δύσκολο να ενωθούν με άλλες μακρόριζες⁷⁵, με αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας, οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές απόδοσης σε τελικό πολυμερές με ταυτόχρονη αύξηση του ιξώδους του διαλύματος.⁷⁷

Ο ρυθμός πολυμερισμού ενός συγκεκριμένου μονομερούς (M) εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών [P_n^*], η οποία προσδιορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας (K_{ATRP}) για τον ATRP. Οι τιμές της K_{ATRP} πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 10^{-9} με 10^{-4} , ώστε να διατηρηθεί χαμηλή η συγκέντρωση των ριζών κατά τον πολυμερισμό ώστε να περιορίζονται σημαντικά οι αντιδράσεις τερματισμού.

Η πραγματική τιμή K_{ATRP} ($K_{ATRP}^{app} = K_{ATRP}/[Cu^{II}]$) μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής παράστασης, που αφορά κινητική μελέτη και περιλαμβάνει την τιμή του $\ln([M]_0/[M])$ συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού.⁷⁶ Παρόλα αυτά, η τιμή αυτή είναι πολύ δύσκολα μετρήσιμη κατά την διάρκεια του πολυμερισμού λόγω του ότι ο Cu^{II} συνεχώς μεταβάλλει την οξειδωτική του κατάσταση, εξαιτίας του συνεχόμενου σχηματισμού νέων

ελευθέρων ριζών, που μεταφέρουν την ισορροπία της αντίδρασης προς τα αδρανή μέσα ($k_{act} \ll k_{deact}$).⁷⁵

Έχει παρατηρηθεί, πως η σταθερά ισορροπίας στον ATRP διαφέρει κατά επτά (7) τάξεις μεγέθους ανάλογα με την χημική δομή των χρησιμοποιούμενων υποκαταστατών και απαρχητών (Σχήμα 2.22).⁷⁹ Σύμπλοκα απαρχητή με πολύπλοκης χημικής δομής υποκαταστάτες, έχουν αποδειχθεί πως είναι πιο ενεργοί σε σχέση με αυτούς που είναι απλούστερης δομής.



Σχήμα 2.22: Σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} συναρτήσει της δομής του χρησιμοποιούμενη υποκαταστάτη.⁷⁹

Υπάρχουν αρκετές παράμετροι που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την K_{ATRP} , όπως είναι η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος^{80,81}, η πίεση⁸²⁻⁸³, ο διαλύτης⁸⁴ (πολικόι διαλύτες αυξάνουν την τιμή της), το χρησιμοποιούμενο αλογόνο και το καταλυτικό σύστημα.⁸⁵

2.6.2.2 Μονομερή που Χρησιμοποιούνται στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Με την μέθοδο του ATRP, υπό κατάλληλες συνθήκες, οδηγούνται στον επιτυχή πολυμερισμό πλήθους μονομερών όπως:

- Στυρενικά
- Μεθακρυλικά
- Ακρυλικά
- Βινυλοπυριδίνες

Τα παραπάνω μονομερή, περιέχουν υποκατάστατες που μπορούν να σταθεροποιούν τις ελεύθερες ρίζες. Επίσης, είναι πιθανός και ο πολυμερισμός μέσω διάνοιξης δακτυλίου. Υπό τις ίδιες συνθήκες πολυμερισμού π.χ. χρησιμοποιώντας τον ίδιο καταλύτη, κάθε μονομερές έχει την δική του μοναδική σταθερά ισορροπίας μεταφοράς ατόμου για τα ενεργά και τα πρόδρομα αδρανή αντιδραστήρια.

Η σύνθεση πολυμερών μέσω ATRP διεξάγεται πολύ αργά, εφόσον η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μικρή. Σε αντίθεση, μεγάλες τιμές σταθεράς ισορροπίας θα οδηγήσουν

σε υψηλό ποσοστό τερματισμού, εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης ελεύθερων ριζών. Αυτό μπορεί να συνοδευτεί από την απενεργοποίηση της υψηλής οξειδωτικής κατάστασης του συμπλόκου του μετάλλου, το οποίο θα αλλάξει την ισορροπία προς τα αδρανή μέσα και ίσως καταλήξει σε ένα φαινομενικά αργό πολυμερισμό. Ως εκ τούτου, για συγκεκριμένο μονομερές, η συγκέντρωση των ριζών διάδοσης και ο ρυθμός απενεργοποίησής τους, χρειάζεται να προσαρμοστεί για να διατηρηθεί ο ελεγχόμενος χαρακτήρας του πολυμερισμού.

Ωστόσο, αφού ο ATRP είναι καταλυτική διαδικασία, η ισορροπία εξαρτάται όχι μόνο από την ελεύθερη ρίζα και τα αδρανή μέσα, αλλά μπορεί επίσης να τροποποιηθεί και από την ποσότητα και την δραστικότητα του καταλύτη-μετάλλου μετάπτωσης που προστίθεται στην αντίδραση.

2.6.2.2.1 Στυρενικά Μονομερή

Ένα από τα πιο εκτεταμένα μελετημένα συστήματα είναι ο πολυμερισμός στυρενίου με $\text{CuBr}/(\text{dNbpy})_2$ και τα βρωμιωμένα αλκύλια ως απαρχητές στους 110°C . Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία πως η θερμοκρασία της αντίδρασης μπορεί να μειωθεί στους $80\text{-}90^\circ\text{C}$ ώστε να συντεθούν καλά καθορισμένα πολυστυρενικά ομοπολυμερή σε μικρότερο χρόνο με την χρησιμοποίηση ενός πιο δραστικού καταλυτικού συστήματος όπως είναι το $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$.⁸⁵

Ωστόσο, για να αποφευχθεί η μετάπτωση στην υαλώδη κατάσταση, αλλά και να αυξηθεί η διαλυτότητα του καταλυτικού συστήματος, προτιμούνται υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου μέσω ATRP. Η αντίδραση σύνθεση ομοπολυμερούς πολυστυρενίου μπορεί να διεξαχθεί με πολυμερισμό μάζας ή με πολυμερισμό διαλύματος, αλλά δεν θα πρέπει να παραβλεφθεί το γεγονός πως η σταθερότητα της ομάδας του αλογονιδίου εμφανίζει εξάρτηση από τον διαλύτη.

Όσον αφορά τον πολυμερισμό στυρενίου μέσω ATRP, έχει αναφερθεί η επιτυχής σύνθεση με τα μέσα μοριακά βάρη να κυμαίνονται από 1.000 έως 100.000 g/mol, παρουσιάζοντας χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών. Καλύτερος έλεγχος του μοριακού βάρους επιτεύχθηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εξαιτίας υποδεέστερης συμβολής της θερμικής αυτό-έναρξης στην πορεία της αντίδρασης.⁸⁶

2.6.2.3 Απαρχητές Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ελευθέρων ριζών. Βασική προϋπόθεση, για απαρχητή που θα χρησιμοποιηθεί στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, είναι η δραστικότητα του, αφού θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτήν των αναπτυσσόμενων μακρόριζων, γεγονός που καθιστά σαφές ότι δεν είναι όλοι οι απαρχητές κατάλληλοι για την έναρξη του πολυμερισμού, όλων των μονομερών.

Αν η ταχύτητα του σταδίου της έναρξης είναι μεγάλη, τότε ο αριθμός των αναπτυσσομένων μακροαλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού στον “ζωντανό” ριζικό πολυμερισμό αυξάνει αντίστροφα σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή σύμφωνα με την εξίσωση:⁷³

$$DP = \left(\frac{[M_0]}{[\text{απαρχητή}]} \right) \times \% \text{ μετατροπή} \quad 2.5$$

Τυπικοί απαρχητές για χρήση στην μέθοδο ATRP, είναι τα αλκυλαλογονίδια (RX) με την ταχύτητα πολυμερισμού να εξαρτάται σε σχέση ταχύτητας πρώτου βαθμού από την συγκέντρωση αυτών, [RX]. Η δραστηριότητα του απαρχητή επηρεάζεται, όχι μόνο από την ενεργεία ενεργοποίησης του δεσμού C-X, αλλά και από την χημική συγγένεια μεταξύ αλογόνου και μετάλλου μετάπτωσης.

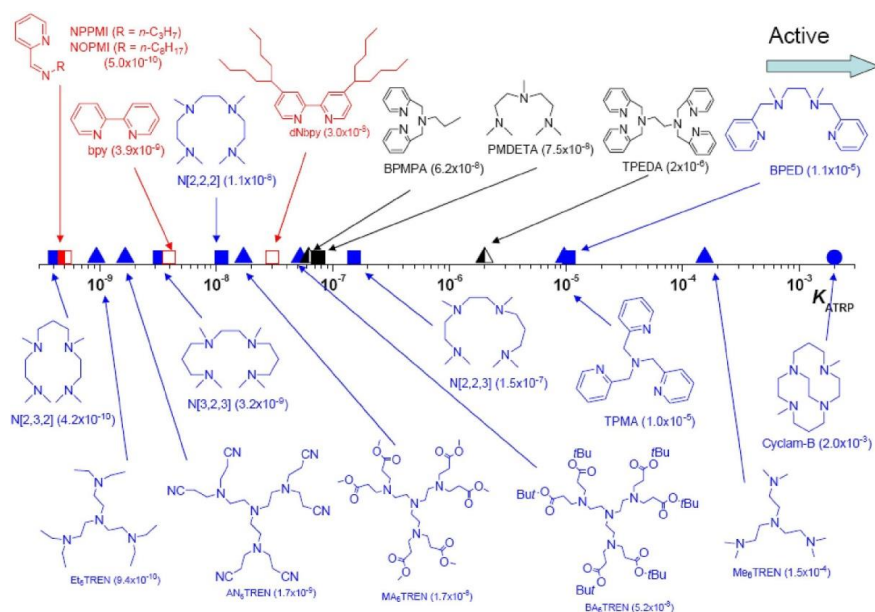
Για να ληφθούν καλά καθορισμένα πολυμερή, με στενές κατανομές μοριακών βαρών, η αλογονομάδα -X θα πρέπει να μεταβεί γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης μακροαλυσίδας και του συμπλόκου του στοιχείου μετάπτωσης.

2.6.2.4 Καταλύτες Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Ίσως η πιο σημαντική παράμετρος για την μέθοδο ATRP, είναι το χρησιμοποιούμενο καταλυτικό σύστημα. Είναι αυτό που καθορίζει την ισορροπία της οξειδοαναγωγικής μεταφοράς ατόμου. Η αποτελεσματικότητα του στοιχείου μετάπτωσης καθορίζεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να υιοθετεί τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο
- Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει σημαντική χημική συγγένεια σε σχέση με το αλογόνο
- Η κατάσταση σθένους του μετάλλου θα πρέπει να έχει την ικανότητα να προσαρμόζει εκλεκτικά το αλογόνο μετά την οξείδωση του μετάλλου
- Ο υποκαταστάτης θα πρέπει να συμπλέκει το μεταλλικό κέντρο σχετικά ισχυρά

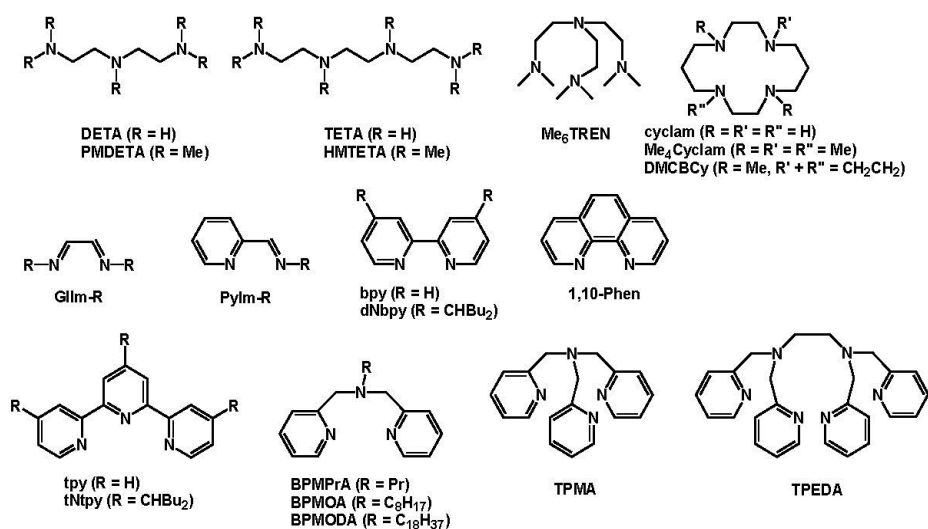
Η δραστηριότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτών, όταν συμπλοκοποιούνται με τον αντίστοιχο υποκαταστάτη, έχει μελετηθεί εις βάθος και περιλαμβάνει ένα πολύ μεγάλο σύνολο ενεργειών, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 2.23).



Σχήμα 2.23: Τιμές ενεργότητας για καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου με βάση τον χαλκό κατά την μεταβολή του υποκαταστάτη.⁸⁷

Ο χαλκός θεωρείται το καταλληλότερο μέταλλο μετάπτωσης για την μέθοδο του ATRP⁸⁸, όπως έχει αποδειχθεί από την ευρεία χρησιμοποίηση καταλυτικών συστημάτων βασισμένα στον χαλκό για τον επιτυχή πολυμερισμό μεγάλους εύρους πολυμερών.

Ο ρόλος του υποκαταστάτη στην μέθοδο ATRP, είναι να βοηθήσει στην διαλυτοποίηση του στοιχείου μετάπτωσης στο μέσο πολυμερισμού και να ρυθμίσει το δυναμικό οξείδωσης του μετάλλου, εξασφαλίζοντας την απαραίτητη ενέργεια για την μεταφορά ατόμου. Η χρήση ενός υποκαταστάτη, για μία συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία, δεν διασφαλίζει πως αυτός ο υποκαταστάτης είναι ο κατάλληλος για τον πολυμερισμό ενός άλλου μονομερούς με κάποιον άλλον καταλύτη, αφού αυτοί μπορεί να διαφέρουν ως προς την ενεργότητα κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Στο Σχήμα 2.24 δίνονται οι συντακτικοί τύποι των ευρέως χρησιμοποιούμενων υποκαταστατών για την μέθοδο ATRP.⁸⁹



Σχήμα 2.24: Συντακτικοί τύποι των ευρέως χρησιμοποιούμενων υποκαταστατών για την μέθοδο ATRP.⁸⁹

Η δυνατότητα απόσπασης ελεύθερου ηλεκτρονίου από τον υποκαταστάτη, επιδρά στην οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μετάπτωσης, έχοντας ως τελικό αποτέλεσμα την μεταβολή της ενεργότητας του μεταλλικού κέντρου κατά την μεταφορά του αλογόνου. Η κατάλληλη επιλογή του υποκαταστάτη, επηρεάζει την κινητική της συνθετικής πορείας μέσω του ATRP, επιδρώντας σε πολύ μεγάλο ποσοστό στον έλεγχο του πολυμερισμού.

Τέλος, η στοιχειομετρία μεταξύ του υποκαταστάτη και του μετάλλου μετάπτωσης επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την συνθετική διαδικασία, όπως και η χρήση άκυκλο-υποκατεστημένων υποκαταστατών οδηγεί στην μείωση της κατανομής μοριακών βαρών στο τελικό πολυμερές, αφού αυξάνουν την διαλυτότητα αυτών στο μέσο πολυμερισμού.

2.6.2.5 Απομάκρυνση Καταλυτικού Συστήματος από το Συντιθέμενο Πολυμερές

Η συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης του καταλυτικού συστήματος από το συντιθέμενο πολυμερές, αφορά τον καθαρισμό του διαλύματος πολυμερισμού με την χρήση οξικής ή ουδέτερης αλούμινας (Al_2O_3), ενώ στην περίπτωση ύπαρξης ακραίων ενεργών ομάδων στις πολυμερικές αλυσίδες, η ουδέτερη αλούμινα αποφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα.⁹⁰

Επιπλέον, η χρήση ιοντο-ανταλλακτικής ρητίνης που περιέχει όξινες ομάδες, συνεισφέρει σημαντικά στην συλλογή και ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου μετάλλου μετάπτωσης. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του καταλυτικού συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη αλλά και από την θερμοκρασία κατά την διαδικασία καθαρισμού. Έχει βρεθεί πειραματικά, πως όσο πιο πολικός είναι ο διαλύτης ή υψηλότερη θερμοκρασία, τόσο πιο εύκολα απομακρύνεται το καταλυτικό σύστημα.

2.6.2.6 Διαλύτες που Χρησιμοποιούνται στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολυμερισμό μάζας, με πολυμερισμό διαλύματος, ή σε ετερογενή συστήματα. Διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλεστέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, αιθανόλη και το νερό. Ο διαλύτης σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητος, ειδικά όταν το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του. Ακόμη, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, τυχόν αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το καταλυτικό σύστημα. Ο καταλύτης μπορεί να “δηλητηριαστεί”⁷⁰ από το διαλύτη και να προκύψουν παράπλευρες αντιδράσεις κυρίως λόγω μεταφοράς ατόμου από τον διαλύτη προς τις μακρόριζες.

2.6.2.7 Θερμοκρασία και Χρόνος Αντίδρασης στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμων

Η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος, διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο για τον επιτυχή πολυμερισμό και μπορεί να χρησιμοποιηθούν από θερμοκρασία δωματίου έως 150°C.

Η ταχύτητα πολυμερισμού στον ATRP, αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας εξαιτίας της αύξησης τόσο της διάδοσης των ελευθέρων ριζών, όσο και της σταθεράς ισορροπίας της μεταφοράς ατόμου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται ενεργοποίηση των ριζών στο στάδιο της διάδοσης, σε σχέση με το στάδιο του τερματισμού, οδηγώντας σε καλύτερο έλεγχο κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.

Ωστόσο, αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις, είναι πιο έντονες σε αυξημένες θερμοκρασίες. Γενικά, η διαλυτότητα του καταλύτη στο διάλυμα πολυμερισμού γίνεται καλύτερη με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και η πιθανότητα διάσπασης του. Η ιδανική θερμοκρασία κατά τον πολυμερισμό, εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, το καταλυτικό σύστημα και το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος.

Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, που οδηγούν σε μεγάλες τιμές της απόδοσης σε τελικό πολυμερές, χωρίς να αυξάνουν την κατανομή μοριακών βαρών μπορούν να προκαλέσουν την απενεργοποίηση των ακραίων ομάδων. Σε υψηλές μετατροπές μονομερούς σε πολυμερές, η ταχύτητα του σταδίου διάδοσης μειώνεται σημαντικά αλλά η ταχύτητα των πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων δεν αλλάζει σημαντικά, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες από την συγκέντρωση του μονομερούς.

2.6.2.8 Μελέτη Κινητικής στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμων

Οι μελέτες κινητικής στον ATRP που αναφέρονται παρακάτω, στηρίζονται σε σύστημα χρησιμοποιώντας ως στοιχείο μετάπτωσης τον χαλκό (Cu). Υιοθετώντας την υπόθεση ότι η συμβολή του σταδίου του τερματισμού είναι αμελητέα, λόγω της σταθερής επίδρασης των ριζών, κάνοντας χρήση προσέγγισης γρήγορης ισορροπίας, που είναι απαραίτητη για να παρατηρηθεί χαμηλή κατανομή μοριακών βαρών, η εξίσωση για την ταχύτητα πολυμερισμού στον ATRP δίνεται από την σχέση:

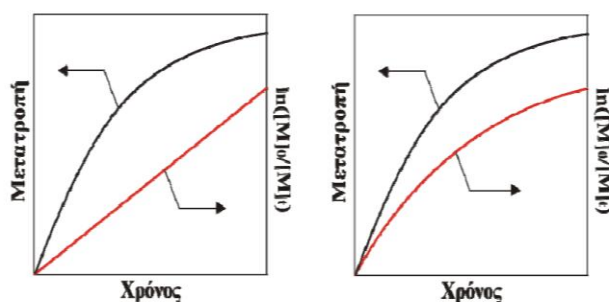
$$R_p = k_p [M][P^\bullet] = k_p [M] K_{eq} [I]_0 \frac{[Cu^I]}{[X - Cu^{II}]} \quad 2.6$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται πως η ταχύτητα πολυμερισμού εξαρτάται από τον λόγο της συγκέντρωσης $[Cu^I]$ προς την συγκέντρωση $[X-Cu^{II}]$ και δεν εξαρτάται σε καμία περίπτωση από την συγκέντρωση του καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιείται⁹¹, οπότε η χρήση ακόμα και ελάχιστης ποσότητας (τάξης των ppm) καταλυτικού συστήματος δεν θα επηρεάσει τον βαθμό πολυμερισμού. Πλεονέκτημα αυτής της παρατήρησης, είναι ότι με την μείωση της ποσότητας του καταλυτικού συστήματος, μειώνονται οι παράπλευρες

αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την σύνθεση πολυμερών με μεγάλα μοριακά βάρη⁹² ή ακόμη και την σύνθεση πολυμερών παρουσία περιορισμένης ποσότητας οξυγόνου.⁹³

Στο Σχήμα 2.25 παρατίθεται ένα τυπικό ημιλογαριθμικό διάγραμμα με γραμμική αύξηση της συγκέντρωσης συναρτήσεως του χρόνου (γραφική παράσταση αριστερά του Σχήματος). Η γραμμική αύξηση υποδηλώνει ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το μονομέρες και ότι η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων παραμένει ουσιαστικά σταθερή κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.

Το ημιλογαριθμικό διάγραμμα της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο, στο διάγραμμα δεξιά του Σχήματος 2.25, υποδεικνύει έντονη μείωση της κλίσης, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση των μακροριζών δεν παραμένει σταθερή κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Αυτή η συμπεριφορά, καταδεικνύει την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού στις αναπτυσσόμενες αλυσίδες, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των ριζών. Σε αυτήν την περίπτωση, η βελτίωση της κινητικής του συστήματος επιτυγχάνεται με την προσθήκη του απενεργοποιητή CuBr^{II} . Επειδή ο ATRP είναι διαδικασία ισορροπίας μεταξύ της ενεργοποίησης και απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων ριζών, με την προσθήκη του CuBr^{II} οδηγείται η ισορροπία προς την απενεργοποίηση⁷³, με συνέπεια την μείωση της συγκέντρωσης των ριζών επομένως και των αυθόρμητων αντιδράσεων τερματισμού.



Σχήμα 2.25: Αριστερά: Βέλτιστη κινητική στον ATRP. Δεξιά: Κινητική μη ελεγχόμενου πολυμερισμού ATRP.⁷³

Η ταχύτητα πολυμερισμού, εξαρτάται από την κατεύθυνση της αντίδρασης και στην περίπτωση χρήσης συγκεκριμένου μονομερούς M λαμβάνει την μορφή που απεικονίζεται στην ακόλουθη εξίσωση:

$$R_p = k_p [M] [P^*] = k_p [M] K_{ATRP} \frac{[PX] [Mt^z L_n]}{[XMt^{z+1} L_n]} \quad 2.7$$

Υπολογίζοντας την τιμή της K_{ATRP} , για συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα, μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα η ενεργότητα του καταλύτη κατά την αντίδραση πολυμερισμού, ενώ από την άλλη πλευρά, ο χρησιμοποιούμενος υποκαταστάτης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την σταθερά ενεργοποίησης K_{act} και απενεργοποίησης K_{deact} , οι οποίες αποτελούν τον λόγο της K_{ATRP} .⁹⁴

Αποτελέσματα από κινητικές μελέτες για τα μονομερή στυρενίου, ακρυλικού μεθυλεστέρα και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, έδειξαν ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του μονομερούς, του απαρχητή και του συμπλόκου του χαλκού που χρησιμοποιείται ως το στοιχείο μετάπτωσης στις περισσότερες περιπτώσεις. Στους πολυμερισμούς στυρενίου και ακρυλικού μεθυλεστέρα, η κινητικά βέλτιστη αναλογία του υποκατάστατη σε σχέση με τον χαλκό καθορίζεται ότι είναι 2:1. Αντίθετα, σε τιμές μικρότερες από αυτήν την αναλογία, η ταχύτητα πολυμερισμού παραμένει σταθερή.

2.6.2.9 Μοριακό Βάρος και Κατανομή Μοριακών Βαρών στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Το μέσο μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς μπορεί να προκαθοριστεί από την αναλογία του μονομερούς που καταναλώνεται ως προς τον απαρχητή, εφόσον διατηρείται στενή σχετικά κατανομή μοριακών βαρών ($1.1 < I < 1.5$). Γενικά με την μέθοδο του ATRP έχουν παρασκευαστεί καλά καθορισμένα πολυμερή με τα μοριακά βάρη να κυμαίνονται από 1.000 g/mol έως 150.000 g/mol.

Για παράδειγμα, στον πολυμερισμό στυρενίου σε σύστημα χαλκού, παρατηρήθηκε ότι προκύπτει αργή διαδικασία τερματισμού η οποία οφείλεται κυρίως στην αλληλεπίδραση του δισθενούς χαλκού τόσο με τις αναπτυσσόμενες ρίζες όσο και με το σχηματιζόμενο πολυμερές, που φέρει ως τελική ομάδα το αλογόνο. Αυτή η επίδραση είναι αμελητέα στα μικρά μοριακά βάρη, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε ένα ανώτερο όριο ως προς τα μοριακά βάρη στον πολυμερισμό μέσω ATRP του στυρενίου. Όταν η σταθερά ταχύτητας του σταδίου της διάδοσης είναι αρκετά μεγάλη στην αρχή του πολυμερισμού, όπου η μετατροπή του μονομερούς είναι μικρή, παρατηρείται υψηλότερη κατανομή μοριακών βαρών στο τελικό πολυμερές λόγω του ότι σε κάθε βήμα ενεργοποίησης προστίθενται αρκετές μονάδες μονομερούς.

Με την πάροδο του χρόνου της αντίδρασης, οι αλυσίδες γίνονται όλο και πιο ομοιόμορφες με τις συνέχεις αντιδράσεις ανταλλαγής, με αποτέλεσμα η κατανομή των μοριακών βαρών να μειώνεται με την αύξηση της απόδοσης. Η διαδικασία που προαναφέρθηκε είναι άμεσα εξαρτημένη από την σταθερά απενεργοποίησης. Η σταθερά απενεργοποίησης μπορεί να υπολογιστεί από την μεταβολή της κατανομής μοριακών βαρών (I)⁹⁵ σε σχέση με την μετατροπή του μονομερούς, εφόσον είναι γνώστη η σταθερά διάδοσης, η συγκέντρωση του απαρχητή όπως και του απενεργοποιητή (Σχέση 2.8).

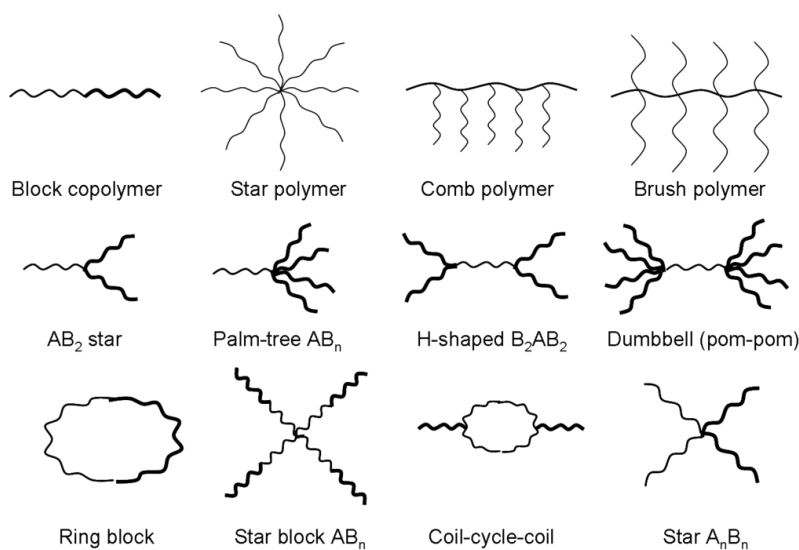
$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{[R-X]_0 k_p}{k_{deact} [X-Cu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{q} - 1 \right) \quad 2.8$$

Υπό τις παραπάνω προϋποθέσεις, για το ίδιο μονομερές, ένας καταλύτης που απενεργοποιεί ταχύτερα τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες, θα οδηγήσει σε πολυμερή με χαμηλότερη κατανομή μοριακών βαρών. Άρα, η κατανομή μοριακών βαρών μπορεί

εναλλακτικά να μειωθεί, με αύξηση της συγκέντρωσης του απενεργοποιητή, με αποτέλεσμα την μείωση της ταχύτητας του πολυμερισμού.

2.6.3 Σύνθεση Μη Γραμμικών Ομοπολυμερών

Τα μη γραμμικά ομοπολυμερή, όπως και τα μη γραμμικά συμπολυμερή κατά συστάδες⁹⁶, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον σε μία προσπάθεια να απαντηθεί το εξής θεμελιώδες ερώτημα: πώς η μακρομοριακή αρχιτεκτονική μπορεί να έχει επιπτώσεις στις ιδιότητες των πολυμερών. Μη γραμμικά ομοπολυμερή και συμπολυμερή είναι τα αστεροειδή, τα εμβολιασμένα, τα μικτόκλωνα αστεροειδή, τα κυκλικά συμπολυμερή κατά συστάδες και ποικίλες άλλες αρχιτεκτονικές που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.26.



Σχήμα 2.26: Σχηματική αναπαράσταση μη γραμμικών ομοπολυμερών και συμπολυμερών κατά συστάδες⁹⁶.

2.6.3.1 Σύνθεση Αστεροειδών Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Τα αστεροειδή ομοπολυμερή, είναι στην ουσία αστεροειδή μακρομόρια με συγκεκριμένο αριθμό κλάδων όπου κάθε κλάδος είναι μακρομοριακή αλυσίδα ίδιων μοριακών χαρακτηριστικών. Ο αριθμός των κλάδων μπορεί να ποικίλει από λίγους μέχρι και μερικές δεκάδες. Η τοπολογική διαφορά αυτού του είδους μακρομορίων, όσον αφορά στα γραμμικά συμπολυμερή, οφείλεται στην ύπαρξη ενός κομβικού σημείου, που από μόνο του αποδίδει συγκεκριμένη συμμετρία στο αστεροειδές τελικό μακρομόριο.

Με βάση την χημική σύσταση των κλάδων, τα αστεροειδή συμπολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες. Αστεροειδή που αποτελούνται από συμμετρική αρχιτεκτονική, με τον κάθε κλάδο να έχει την ίδια χημική σύσταση και το ίδιο μοριακό βάρος με τους υπόλοιπους και μικτόκλωνα αστεροειδή πολυμερή όπου αποτελούνται από κλάδους με διαφορετική χημική σύσταση ή μοριακό βάρος.⁹⁷ Στο Σχήμα 2.27 απεικονίζονται σχηματικά ορισμένες δομές αστεροειδών συμπολυμερών και ομοπολυμερών.

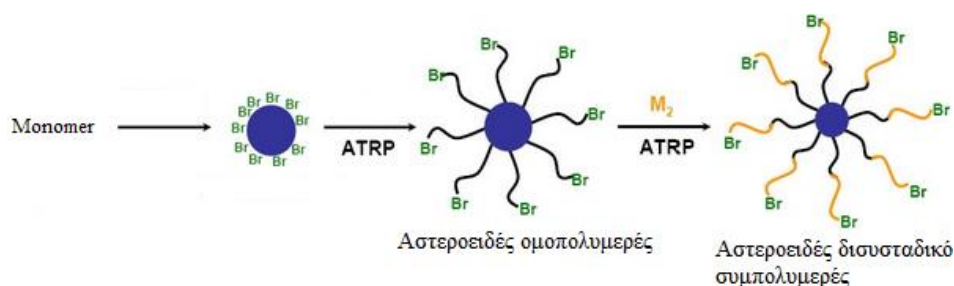


Σχήμα 2.27: A: Αστεροειδή συμπολυμερή και ομοπολυμερή τα οποία αποτελούνται από πανομοιότυπους κλάδους. B: μικτόκλιωνα αστεροειδή πολυμερή⁹⁷.

Πολλές διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις⁹⁶⁻⁹⁹ έχουν υιοθετηθεί προκειμένου να συντεθούν καλώς καθορισμένα αστεροειδή ομοπολυμερή και συμπολυμερή κατά συστάδες με ανιοντικό, κατιοντικό, ή και με ριζικό πολυμερισμό. Η σύνθεση πολυμερών αστεροειδούς αρχιτεκτονικής με ριζικό πολυμερισμό γίνεται με τρεις μεθόδους:

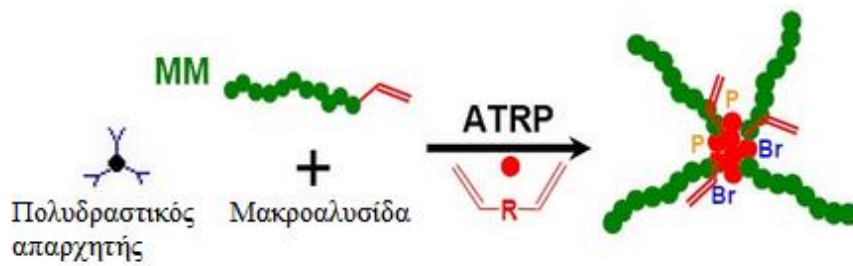
- Με την προσθήκη μονομερούς σε πολυδραστικό απαρχητή (core-first method)
- Με την αντίδραση ενός ενεργού γραμμικού πολυμερούς με ένα πολυδραστικό απαρχητή (arm-first method)
- Συνδυασμός των δύο προαναφερόμενων μεθόδων

Η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με την πρώτη μέθοδο (core-first), γίνεται από τον «πυρήνα» (core) του αστεροειδούς (Σχήμα 2.28). Συγκεκριμένα, ο πολυδραστικός απαρχητής είναι ο «πυρήνας». Για την σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών ή/και συμπολυμερών με την μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, ένα μόριο χαμηλού μοριακού βάρους, ο «πυρήνας», ο οποίος φέρει αλογόνα στην επιφάνεια του, δύναται να ξεκινήσει τον πολυμερισμό του μονομερούς, το οποίο θα δώσει συγκεκριμένους και καλά καθορισμένους κλάδους στο τελικό αστεροειδές ομοπολυμερές. Δεδομένου ότι οι σχηματιζόμενες μακροαλυσίδες διατηρούν την δραστηριότητά τους και μετά το πέρας του σταδίου του τερματισμού, είναι εφικτή η επέκταση των ήδη σχηματιζόμενων κλάδων με την προσθήκη νέου μονομερούς, ώστε να σχηματιστούν αστεροειδή συμπολυμερή κατά συστάδες.¹⁰⁰



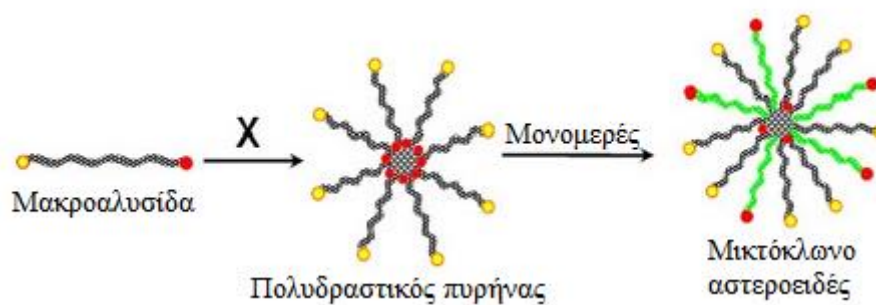
Σχήμα 2.28: Σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών και συμπολυμερών κατά συστάδες με την μέθοδο core-first.¹⁰⁰

Στην δεύτερη μέθοδο (arm first), μία ενεργή μακροαλυσίδα ενώνεται μέσω ενός αντιδραστηρίου σύζευξης με έναν πυρήνα, ο οποίος φέρει δραστικές ομάδες (Σχήμα 2.29). Με την συνεχή προσθήκη ενεργών μακροαλυσίδων, καταλαμβάνονται όλα τα δραστικά/ενεργά κέντρα, οδηγώντας εν τέλει στην πολύπλοκη αρχιτεκτονική του αστεροειδούς πολυμερούς.¹⁰¹



Σχήμα 2.29: Σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών με την μέθοδο *arm-first*.¹⁰¹

Η τρίτη μέθοδος χρησιμοποιείται κυρίως για την σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών πολυμερών (Σχήμα 2.30).¹⁰²



Σχήμα 2.30: Σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών με συνδυασμό των μεθόδων *core-first* και *arm-first*.¹⁰²

2.7 Συνδυασμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου (ATRP) με Ανιοντικό Πολυμερισμό

Το γεγονός ότι δεν μπορούν όλα τα μονομερή να πολυμεριστούν με κάθε είδος πολυμερισμού ή να συντεθούν πρότυπα πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με συγκεκριμένη αλληλουχία συστάδων, απαιτεί τον συνδυασμό μεθόδων “ζωντανών” πολυμερισμών. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι μέθοδοι “ζωντανού” πολυμερισμού είναι ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου και ο ανιοντικός πολυμερισμός. Για να ξεπεραστούν οι περιορισμοί που αναφέρθηκαν, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που επιτρέπουν, με πολύ απλά βήματα, την μετατροπή από το ένα είδος πολυμερισμού στο άλλο.

Αναφορικά με τον ανιοντικό πολυμερισμό, μπορούν να συντεθούν πολυμερή με πλειάδα μονομερών, ενώ με την χρήση της χημείας χλωροσιλανίων⁹⁶ είναι δυνατή η σύνθεση πρότυπων πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής αλλά με κάποιους περιορισμούς, καθώς θα πρέπει η ακραία συστάδα του συντιθέμενου πολυμερούς να μπορεί να αντιδράσει με το χλωροσιλάνιο και να λαμβάνει χώρα η γρήγορη και άμεση αντικατάσταση των ατόμων χλωρίου που φέρει το αντιδραστήριο σύζευξης. Με αυτό τον τρόπο, πάντα η ακραία συστάδα θα βρίσκεται στο κέντρο του μορίου της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Από την άλλη πλευρά, η χρήση πολυδραστικού απαρχητή, στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού, περιορίζεται λόγω μειωμένης δραστηριότητας τέτοιου είδους απαρχητών, με την εμφάνιση παράπλευρων αντιδράσεων και την παραμονή, σχεδόν σε κάθε περίπτωση, ενδιάμεσων προϊόντων ή παραπροϊόντων που θα πρέπει στο τέλος να απομακρυνθούν με την τεχνική της κλασματοποίησης.⁹⁹

Όσον αφορά στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, αυτή η μέθοδος πολυμερισμού εμφανίζει πιο πολλούς περιορισμούς για τον επιτυχή πολυμερισμό κάποιων μονομερών π.χ διενικά ή κυκλικά μονομερή, άλλα από την άλλη πλευρά, χρησιμοποιούνται ευρέως πολυδραστικοί απαρχητές για την σύνθεση πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής^{103,104}, χωρίς την εμφάνιση παράπλευρων αντιδράσεων. Βασικό μειονέκτημα του ATRP αποτελεί η αυξημένη κατανομή μοριακών βαρών όσο πολυπλοκότερη γίνεται η δομή και η μικρή σχετικά απόδοση σε τελικό πολυμερές, σε σύγκριση με τον ανιοντικό όπου επιτυγχάνεται σχεδόν πάντα απόδοση 100%.

Ο συνδυασμός των δύο μεθόδων πολυμερισμού, οδηγεί στη επιτυχή σύνθεση του επιθυμητού πολυμερούς με την κατάλληλη χημική σύσταση και δομή. Ο κυριότερος τρόπος μετάβασης από το ένα είδος πολυμερισμού στο άλλο, είναι μέσω της χημικής τροποποίησης των ακραίων ομάδων του συντιθέμενου πολυμερούς.^{4,99} Οι κυριότερες ακραίες ομάδες που λαμβάνουν μέρος στην χημική τροποποίηση, είναι οι υδρόξυλο-ομάδες. Με την επιτυχή χημική τροποποίηση τους, οι μακροαλυσίδες μπορούν να μετατραπούν σε μακροαπαρχητές για τον επιτυχή πολυμερισμό των υπολοίπων μονομερών.

Με αυτόν τον τρόπο, δισυσταδικό συμπολυμερές το οποίο έχει συντεθεί με ανιοντικό πολυμερισμό και φέρει ακραίες υδροξύλο-ομάδες, μπορεί να μετατραπεί, με ήπιες συνθήκες, σε μακροαπαρχητή για τον ριζικό πολυμερισμό τρίτου μονομερούς, μετά την κατάλληλη χημική τροποποίηση του με αντιδραστήριο που φέρει άτομα $-Br$ ή $-Cl$.¹⁰⁵ Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται η σύνθεση τρισυσταδικού τριπολυμερούς, με συγκεκριμένη αλληλουχία συστάδων, η οποία δεν θα μπορούσε να επιτευχθεί μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, λόγω διαφορετικής δραστηριότητας των χρησιμοποιούμενων μονομερών.

Από την άλλη πλευρά, αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, το οποίο έχει συντεθεί με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, το οποίο φέρει ακραίες ομάδες $-Br$, αυτές μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν προς υδροξύλια, μετά την αντίδρασή τους με αμίνες υπό ήπιες συνθήκες.⁴ Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης οδηγεί σε αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές με ακραίες ομάδες $-OH$, οι οποίες μπορούν να δράσουν είτε ως κέντρα επιμετάλλωσης, από κατάλληλο οργανομεταλλικό απαρχητή, είτε ως απαρχητής, μετά την αντίδρασή τους με κατάλληλο καταλύτη, όπως η βάση φωσφαζίνης και να οδηγήσουν στον επιτυχή πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου.

Στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής, η δεύτερη μέθοδος οδήγησε στον επιτυχή πολυμερισμό αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 και 4 κλάδους, καθώς και δενδριτικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, από ριζικά συντιθέμενο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου $(PS-b-P2VP)_n$, το οποίο τροποποιήθηκε χημικά με κατάλληλες αμινο-ενώσεις και τέλος ακολούθησε ο ανιοντικός πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου, από κατάλληλο οργανομεταλλικό απαρχητή.

2.8 Ανασκόπηση Συνθέσεων Μέχρι Σήμερα

Πρώτος, ο Matsushita και συνεργάτες¹⁰⁶, μελέτησαν την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με P2VP ή P4VP και PS ή πολυδιένια. Τα εν λόγω πολυμερή, συντέθηκαν με διαδοχική προσθήκη μονομερών, σε πολικούς διαλύτες και χαμηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να αποφευχθεί η αντίδραση των ενεργών κέντρων με τα άτομα αζώτου στον βενζολικό δακτύλιο των μονομερικών μονάδων της 2- ή 4-βινυλοπυριδίνης. Στο άτομο του αζώτου, οφείλεται και η χαμηλότερη δραστηριότητα του βινυλοπυριδίνιο ανιόντος, με αποτέλεσμα οι βινυλοπυριδίνες να προστίθενται πάντα ως δεύτερο μονομερές. Η αντίδραση της βινυλοπυριδίνης με την πρώτη πολυμερική αλυσίδα, είναι γρήγορη και καλά καθορισμένη, με αποτέλεσμα την σύνθεση πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών.

Η δυνατότητα συμπλοκοποίησης του δακτυλίου της 2-βινυλοπυριδίνης με διάφορα κατιόντα μετάλλων και η πιθανότητα σχηματισμού πολυηλεκτρολυτικών συστάδων, με κατάλληλες αντιδράσεις χημικής τροποποίησης στο άτομο του αζώτου του δακτυλίου της 2-βινυλοπυριδίνης, δίνει σε αυτά τα πολυμερή πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες και εφαρμογές. Επιπλέον, αυτού του είδους δισυσταδικά συμπολυμερή έχουν συντεθεί από την ερευνητική ομάδα του V. Abetz¹⁰⁷, για τον σχηματισμό ασύμμετρων μεμβρανών.

Συμπολυμερή με δύο συστάδες που περιέχουν πολυ(αιθυλενοξειδίο) έχουν συντεθεί χρησιμοποιώντας διάφορους απαρχητές, ο οποίοι περιέχουν αντισταθμιστικά ιόντα Na ή K.¹⁰⁸

Τα συμπολυμερή αυτά, παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, εξαιτίας της διαλυτότητας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) στο νερό και της κρυσταλλικότητάς του. Λόγω της χαμηλότερης δραστηριότητας των C-O-M κέντρων σε σχέση με τα C-M κέντρα, όπου M είναι Na ή K, το αιθυλενοξειδίο χρησιμοποιείται και αυτό ως δεύτερο μονομερές. Υπό κατάλληλες συνθήκες (πολικοί διαλύτες και θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας δωματίου) η διάδοση πολυμερισμού του ΕΟ προχωρά αργά, σε σύγκριση με την έναρξη, σχηματίζοντας δισυσταδικά συμπολυμερή με χαμηλή πολυδιασπορά χωρίς την εμφάνιση ομοπολυμερούς ΡΕΟ. Απαρχητές με Li ως αντισταθμιστικό ιόν δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν επειδή το δίπολο C-OLi⁺ είναι πολύ ισχυρό, λόγω του εντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο άτομο του οξυγόνου, με αποτέλεσμα η εισαγωγή των μονομερών στο δεσμό O-Li να είναι αδύνατη.

Συνθετική διαδικασία που περιλαμβάνει απαρχητές με Li ως αντισταθμιστικό ιόν, παρουσία της ισχυρής βάσης φωσφαζίνης (tBuP₄), έχει αναφερθεί για την σύνθεση συμπολυμερών με δύο συστάδες που περιέχουν στυρένιο ή διένια και αιθυλενοξειδίο.¹⁰⁹ Η δυνατότητα της φωσφαζίνης να συμπλοκοποιηθεί με το Li, αποδυναμώνει τον δεσμό O-Li, με αποτέλεσμα την επιτυχή εισαγωγή του μονομερούς του ΕΟ με πολύ πιο εύκολο τρόπο. Με τον τρόπο αυτό, συντέθηκαν καλά καθορισμένα συμπολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών, που παρουσιάζουν ποικιλία συστάσεων και μοριακών βαρών χωρίς την ύπαρξη ομοπολυμερούς ΡΕΟ, τα οποία και αυτά αποτελούν εξαιρετικούς υποψήφιους για την παρασκευή μεμβρανών, λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα τους.

Τέλος, ομοπολυμερή πολυ(αιθυλενοξειδίου) ή πολυ(μεθυλενίου), τα οποία φέρουν ακραίες ομάδες υδροξυλίου, μετά την επιτυχή χημική τους τροποποίηση με το 2-βρωμοισοβουτύλο βρωμίδιο, αποτέλεσαν μακροαπαρχητές για τον ριζικό πολυμερισμό συστάδων πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικών) ή/και πολυ(ακρυλικών) εστέρων.

2.8.1 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών (A-b-B-b-C)

Η ανάγκη για μελέτη της αυτό-οργάνωσης σε περισσότερο πολύπλοκα συστήματα από τα δισυσταδικά συμπολυμερή, έδωσε ώθηση στην σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών που περιέχουν PS, PI και P2VP.¹¹⁰ Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε τετραϋδροφουράνιο (THF), ενώ η σειρά προσθήκης μεταξύ του στυρενίου και του ισοπρενίου μπορεί να αλλάξει, είναι απαραίτητο όμως η 2-βινυλοπυριδίνη να είναι πάντα το τελικό μονομερές στην αντίδραση πολυμερισμού.

Ο Χατζηχρηστίδης και συνεργάτες, αναφέρουν την σύνθεση τριπολυμερούς του τύπου PI-b-P2VP-b-PEO¹¹¹ σε διαλύτη THF χρησιμοποιώντας βενζυλοκάλιο ως απαρχητή. Υπό αυτές τις συνθήκες πολυμερισμού, η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) εμφανίζει περισσότερο από ~60% την μικροδομή -3,4. Τα μονομερή προστέθηκαν διαδοχικά

αρχίζοντας από το ισοπρένιο και ακολουθεί η προσθήκη της 2-βινυλοπυριδίνης. Ο πολυμερισμός αυτών των μονομερών πραγματοποιήθηκε στους -78°C . Τέλος, το αιθυλενοξείδιο προστέθηκε τελευταίο και αφέθηκε να πολυμεριστεί στους 50°C για 5 ημέρες.

Αναφορικά, με το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, οι Jerome και συνεργάτες, αποτέλεσαν από τις πρώτες ερευνητικές ομάδες που ασχολήθηκαν εκτενώς με την σύνθεση του εν λόγω πολυμερούς.¹¹² Πολλές ερευνητικές ομάδες¹¹³⁻¹¹⁵ έχουν ασχοληθεί με την μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων του εν λόγω δείγματος, λόγω των πολύ ενδιαφερουσών μορφολογιών που αποκτά σε διάλυμα (core-shell-corona micelles) αφού συνδυάζει υδρόφοβη συστάδα (PS), pH αποκρίσιμη συστάδα (P2VP) και εξαιρετικά υδρόφιλη συστάδα (PEO).

Πέρα από τις μελέτες της δομής του εν λόγω δείγματος σε διάλυμα, αξίζει να αναφερθεί ότι τέτοιου τύπου πολυμερές έχει χρησιμοποιηθεί για τον σχηματισμό pH αποκρίσιμου σύνθετου υλικού, κατά τον εμβολιασμό από νανοσωματίδια πυριτίου³³, αλλά και για την παρασκευή μεμβρανών¹², με μεγαλύτερη μηχανική σταθερότητα λόγω και της ύπαρξης της τρίτης συστάδας.

2.8.2 Σύνθεση Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Η σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP έχει μελετηθεί από αρκετές επιστημονικές ομάδες, χρησιμοποιώντας ανιοντικό πολυμερισμό είτε ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου. Από την άλλη πλευρά όμως, υπάρχουν ελάχιστες αναφορές σχετικά με την σύνθεση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n, με τις κυριότερες να αποτελούν τις δημοσιευμένες εργασίες των Grayer, Ji και Alonso.¹¹⁶⁻¹¹⁸ Η σύνθεση των εν λόγω δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας ως μέσο σύζευξης το διβίνυλο-βενζόλιο και σε κάθε περίπτωση τα συντιθέμενα δείγματα είχαν την αρχιτεκτονική μικτόκλωνων αστεροειδών.

Τέλος, ενώ υπάρχουν αρκετές αναφορές σχετικά με την σύνθεση αστεροειδών πολυμερών, με την μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, αυτές περιορίζονται κυρίως στην σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών, με εξαίρεση δημοσιευμένη εργασία των Gnanou και Duran⁴, η οποία αναφέρεται στην σύνθεση και χαρακτηρισμό αστεροειδών και δενδριτικών δισυσταδικών συμπολυμερών, με συνδυασμό ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου και ανιοντικού πολυμερισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΙΚΡΟΦΑΣΙΚΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ

3.1 Γενικά

Μία από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των συμπολυμερών κατά συστάδες, είναι ο μικροφασικός διαχωρισμός των συστάδων τους, στην στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Έχει παρατηρηθεί, ότι συγκεκριμένα πολυμερικά υλικά αυτό-οργανώνονται σε καλώς καθορισμένες και οργανωμένες δομές, μεγέθους μόνο μερικών νανομέτρων (10-100 nm). Αυτή η ιδιότητα, οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αλυσίδες των συστάδων και το είδος της οργάνωσης των μικροφάσεων αυτών μπορεί να ελεγχθεί με την μεταβολή του μοριακού βάρους, της σύστασης ή της αρχιτεκτονικής.

Ένα συμπολυμερές κατά συστάδες, εμφανίζει διαφορετικές μικροφασικές δυνατότητες σε σχέση με ένα μίγμα δύο ομοπολυμερών. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο μορφολογικός χαρακτηρισμός συμπολυμερών και τριπολυμερών χρίζει ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος και έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αρκετές μελέτες, τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές που σχετίζονται με την σχέση δομής/ιδιοτήτων διαφόρων τύπων πολυμερών.

3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Πολυμερών στην Στερεά Κατάσταση

Ο μικροφασικός διαχωρισμός που παρατηρήθηκε σε μίγμα διαφορετικών ομοπολυμερών, αποτέλεσε την αφετηρία για την κατανόηση του μικροφασικού διαχωρισμού στα συμπολυμερή κατά συστάδες.

Στην περίπτωση μίγματος ομοπολυμερών, η ελεύθερη ενέργεια F , υπολογίζεται από την σχέση (Σχέση 3.1):

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

Όπου με χ συμβολίζεται η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ των συστάδων A και B, N_A και N_B συμβολίζουν τον βαθμό πολυμερισμού των συστάδων A και B αντίστοιχα και f_A και f_B το κλάσμα όγκου των συστάδων A και B. Το κλάσμα όγκου και ο βαθμός πολυμερισμού, παράμετροι οι οποίοι σχετίζονται με την σύσταση του πολυμερούς, επηρεάζουν την εντροπία της ανάμειξης, ενώ η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ , η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόλυτης θερμοκρασίας T , αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των 2 ομοπολυμερών. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ Flory-Huggins, υπολογίζεται από την σχέση (Σχέση 3.2):

$$\chi = \frac{a}{T} + \beta \quad 3.2$$

όπου $a > 0$ και β σταθερές για κάθε τύπο πολυμερούς. Από την Σχέση 3.2, φαίνεται πως οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των 2 ομοπολυμερών, εξαρτώνται από την τιμή N^{-1} , ενώ

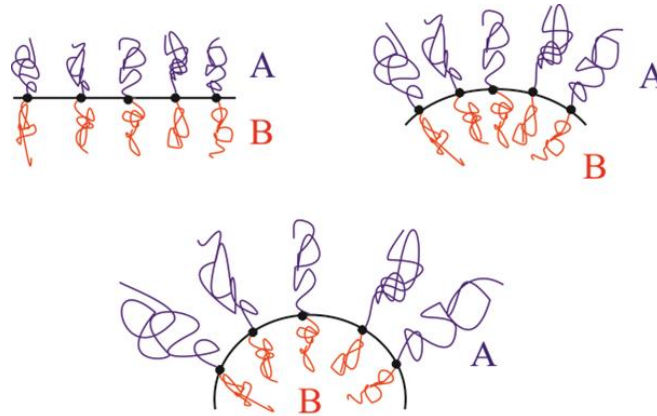
οι ενθαλπικές από το χ και εφόσον πάντα ισχύει η ανισότητα: $\chi \lll N$, ο μικροφασικός διαχωρισμός εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από το γινόμενο χN .¹⁷

Από την άλλη πλευρά, όσον αφορά στα δισυσταδικά συμπολυμερή τα οποία διαφέρουν από τα μείγματα ομοπολυμερών αφού οι δύο διαφορετικές συστάδες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι παράγοντες που επηρεάζουν τον μικροφασικό διαχωρισμό είναι ίδιοι όπως και στα μείγματα ομοπολυμερών, με την διαφορά ότι στην ελεύθερη ενέργεια F , ο εντροπικός παράγοντας εξαρτάται όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης αλλά και από τον όρο που προκύπτει λόγω εντοπισμού του ομοιοπολικού δεσμού (κομβικό σημείο) που συνδέει τις δύο διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες στην επιφάνεια που διαχωρίζει τις δύο φάσεις.

Σε κατάσταση ισορροπίας, οι αλυσίδες του πολυμερούς τοποθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μειώνεται η ελάχιστη ενέργεια του συστήματος. Επιπλέον, όταν η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ αυξάνεται, μειώνονται οι ετεροεπαφές μεταξύ των διαφορετικής χημικής σύστασης αλυσίδων του πολυμερούς. Το ίδιο συμβαίνει και με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού N , με αποτέλεσμα την μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων και την απομάκρυνση αυτών από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους (οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας των τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας είναι αμελητέες).¹⁷ Αυτός ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ των διαφορετικών συστάδων του πολυμερούς, καλείται μικροφασικός διαχωρισμός.

Εάν το χ ή το N μειωθούν αρκετά, λόγω χρήσης υψηλής θερμοκρασίας ή μικρού μοριακού βάρους του συντιθέμενου πολυμερούς, οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν, οδηγώντας στην ανοργάνωτη κατάσταση. Για συμμετρικό ($f = 0.5$), γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές, έχει υπολογιστεί πως η μετάβαση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση (Μετάπτωση Τάξης-Αταξίας, Order-Disorder Transition) επιτυγχάνεται όταν το γινόμενο χN λαμβάνει τιμές γύρω στο 10, $\chi N \sim 10$.

Η μορφολογία που θα υιοθετήσει το πολυμερές κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό εξαρτάται από την τιμή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, η οποία εξαρτάται από τις εντροπικές και ενθαλπικές τάσεις. Ο ενθαλπικός όρος ευνοεί την ελαχιστοποίηση της μεσεπιφάνειας που διαχωρίζει τις 2 μικροφάσεις, ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί διαμορφώσεις των μικροφάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας. Για δισυσταδικό συμπολυμερές με $f = 0.5$, οι μακροαλυσίδες γύρω από την μεσεπιφάνεια εμφανίζουν την ίδια σύσταση και αν εμφανίζουν την ίδια ευκαμψία, η παρατηρούμενη μορφολογία είναι αυτή της φυλλοειδούς, όσο όμως αυξάνεται η ασυμμετρία μεταξύ των συστάδων, $f \neq 0.5$, αυξάνεται η ασυμμετρία στις διαστάσεις των αλυσίδων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό περισσότερο καμπυλωμένων μεσεπιφανειών προς όφελος του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία (Σχήμα 3.1).



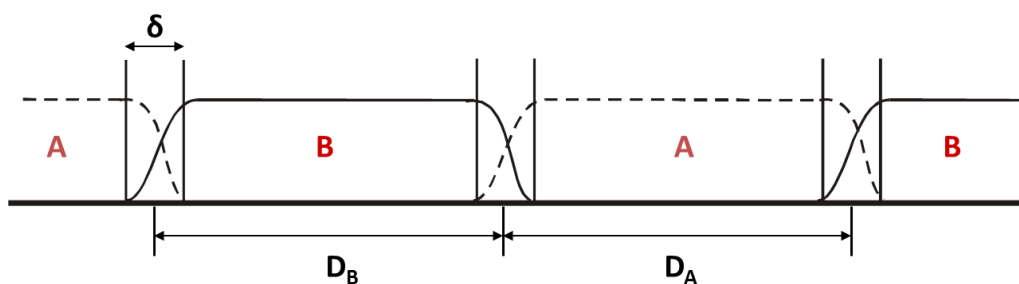
Σχήμα 3.1: Καμπύλωση μεσεπιφάνειας μεταξύ των δύο συστάδων, καθώς αυξάνεται η ασυμμετρία στις διαστάσεις των αλυσίδων.

3.2.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Δυσσταδικών Συμπολυμερών

Στο διάγραμμα φάσεων, που αφορά δυσσταδικά συμπολυμερή, έχουν αναφερθεί δύο οριακές περιοχές: το όριο του ασθενούς διαχωρισμού (Weak Segregation Limit) και το όριο του ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit).

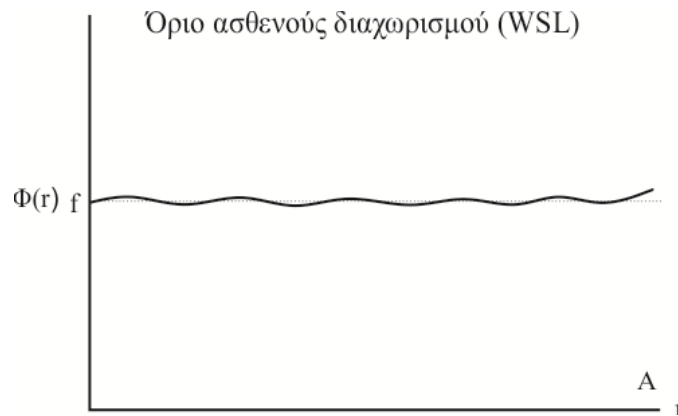
➤ Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

Όταν το γινόμενο χN παίρνει τιμές λίγο μεγαλύτερες του 10, $\chi N > 10$, η ισορροπία μεταξύ εντροπικών και ενθαλπικών όρων, προκαλεί μετάπτωση από την αταξία στην τάξη, οπότε προκύπτουν οργανωμένες δομές. Κατά την μετάπτωση αυτή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων A και B του συμπολυμερούς, είναι αρκετά ασθενείς, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό αναμιξιμότητας και να παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις τους.⁹ Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται η διεύθετη των αλυσίδων, καθώς και το εύρος της μεσεπιφάνειας (συμβολίζεται ως δ) ενώ φαίνεται ξεκάθαρα η ανάμιξη των αλυσίδων A και B εντός της μεσεπιφάνειας.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της διεύθετησης των αλυσίδων A και B εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας πάχους δ . Εντός της μεσεπιφάνειας είναι εμφανής η ανάμιξη των δύο συστάδων.

Ο μικροφασικός διαχωρισμός στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού αναπαριστάται ως διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στον χώρο, περιγραφόμενος με ημιτονοειδή συνάρτηση (Σχήμα 3.3).

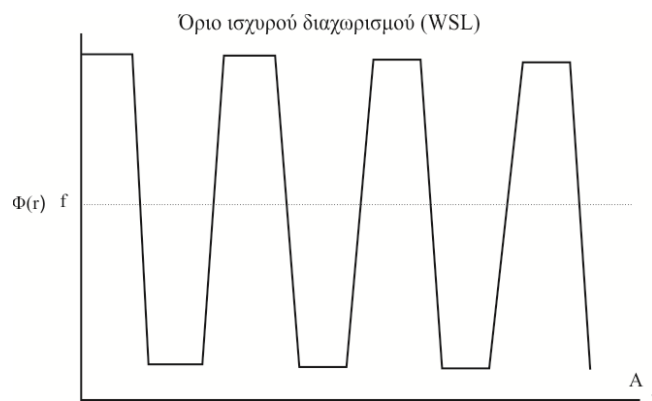


Σχήμα 3.3: Ημιτονοειδής συνάρτηση της διακύμανσης του κάθε συστατικού στον χώρο r , για $f=0.5$, στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού.

Στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού, το μήκος της περιοδικότητας της δομής, d , εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού, σύμφωνα με την σχέση: $d \sim N^{0.5}$.

➤ Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Όταν το γινόμενο χN παίρνει τιμές πολύ μεγαλύτερες του 10, $\chi N \gg 10$, οι μεσεπιφάνειες που διαχωρίζουν τις πολύ καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών, εμφανίζουν πολύ μικρό έως αμελητέο πάχος (δηλαδή στο Σχήμα 3.2 η τιμή του d τείνει στο μηδέν, οπότε η επιφάνεια δεν έχει πάχος και γίνεται πλέον επίπεδο). Η κάθε μικροφάση, περιλαμβάνει αποκλειστικά μόνο το ένα από τα δύο συστατικά, ενώ μεταβαίνοντας από την μία στην άλλη περιοχή, η σύσταση μεταβάλλεται απότομα (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Αναπαράσταση της διακύμανσης του κάθε συστατικού στον χώρο r , για $f=0.5$, στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού.

Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας, αφού μόνο εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται όταν οι μακροαλυσίδες εκτείνονται μακριά από την μεσεπιφάνεια, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο, σε αύξηση του εντροπικού παράγοντα.

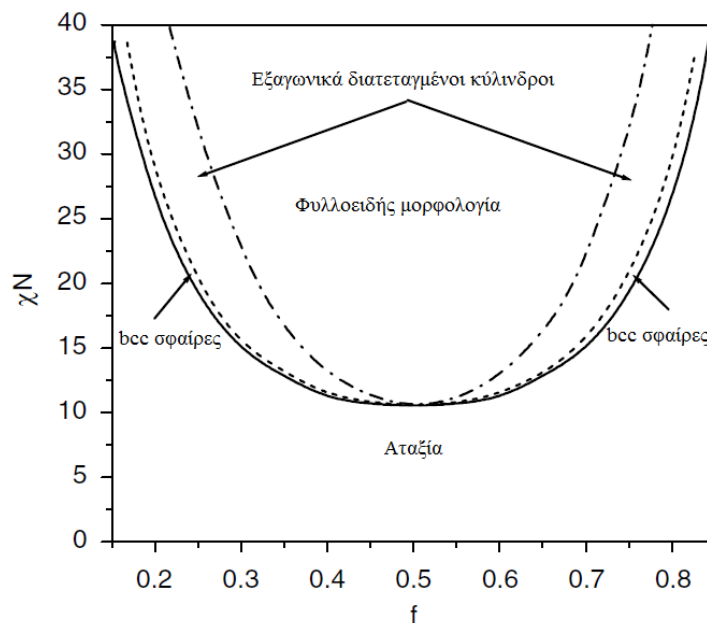
Το επαναλαμβανόμενο μήκος της περιοδικότητας της δομής υπολογίζεται από την σχέση $d \sim N^{2/3}$, όπου N συμβολίζεται ο βαθμός πολυμερισμού.

3.2.1.1 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL)

Ο Liebler¹¹⁹, προέβλεψε θεωρητικά τον μικροφασικό διαχωρισμό στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού για την απλούστερη περίπτωση των δυσσταδικών συμπολυμερών που χαρακτηρίζονται από βαθμό πολυμερισμού N , σύσταση f , ίσους όγκους μονομερών και στατιστικών μήκων ($\alpha_A = \alpha_B$). Με αυτόν τον τρόπο, υπολογίστηκε η ελεύθερη ενέργεια ως ανάπτυγμα Landau, μέσω ενός δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από την σύσταση και την διακύμανση αυτής τοπικά, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση (Σχέση 3.3).

$$\psi(\mathbf{r}) = \langle \varphi_A(\mathbf{r}) - f \rangle \quad 3.3$$

Όπου $\delta_{\varphi(A)}(\mathbf{r}) = \varphi_A(\mathbf{r}) - f$, είναι η διακύμανση της σύστασης της συστάδας A σε απόσταση \mathbf{r} . Η χρήση τέτοιων αναπτυγμάτων, είναι απαραίτητη όσον αφορά στις μεταπτώσεις δεύτερης τάξης ή ασθενούς πρώτης τάξης, όπως είναι η μετάπτωση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση (ODT) συμμετρικών ή ελαφρώς ασύμμετρων δυσσταδικών συμπολυμερών. Το αποτέλεσμα της όλης μελέτης ήταν η έκφραση των σταθερών του αναπτύγματος ως συνάρτηση του γινομένου χN , της μη αναμιξιμότητας των συστάδων και της σύστασης του συμπολυμερούς. Το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς στη κατάσταση αταξίας-τάξης (ODT) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου f και του γινόμενου χN απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5.¹¹⁹



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες στο όριο ασθενούς διαχωρισμού.⁹⁹

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω Σχήμα, η σύσταση f και το γινόμενο χN καθορίζουν την εμφανιζόμενη μορφολογία, προβλέποντας κρίσιμη τιμή του γινομένου $\chi N_c = 10.5$ για $f_c = 0.5$, όπου δυσσταδικό συμπολυμερές αναμένεται να υποστεί μετάπτωση δεύτερης τάξης από την αταξία στην φυλλοειδή μορφολογία. Στην περίπτωση που $f \neq 0.5$, προβλέπεται ασθενής μετάπτωση πρώτης τάξης από την αταξία στην μορφολογία των bcc σφαιρών αλλά για τιμές χN αρκετά υψηλές ανάλογα με την τιμή του κλάσματος όγκου ϕ . Τέλος αξίζει να

σημειωθεί πως με μεταβολή της θερμοκρασίας, δύναται να υπάρξουν μεταπτώσεις πρώτης τάξης μεταξύ φάσεων (μετάπτωσης οργάνωσης-οργάνωσης, order-order transition, OOT), δηλαδή μετάπτωση από την φυλλοειδή μορφολογία, σε αυτή των εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων ή σε αυτή των σφαιρών, γεγονός που θα μείωνε την τιμή του χ και συνολικά την τιμή του γινομένου χN . Πρέπει να αναφερθεί ότι υπήρξαν διορθώσεις-διαφοροποιήσεις της αρχικής θεωρίας του Liebler. Για παράδειγμα οι Fredrickson και Helfand¹²⁰ ανέφεραν πως θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και οι μεταβολές που προκύπτουν λόγω διακυμάνσεων κοντά στο ODT, που αποτελεί παράμετρο ιδιαίτερα σημαντική όταν ο βαθμός πολυμερισμού λαμβάνει τιμές από 10^2 έως και 10^4 (συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες τιμές αφού αντιστοιχούν σε μοριακά βάρη συμπολυμερών που έχουν συντεθεί και αναφέρονται στην βιβλιογραφία). Αναφέρουν λοιπόν την ακόλουθη διορθωτική εξίσωση (Σχέση 3.4):

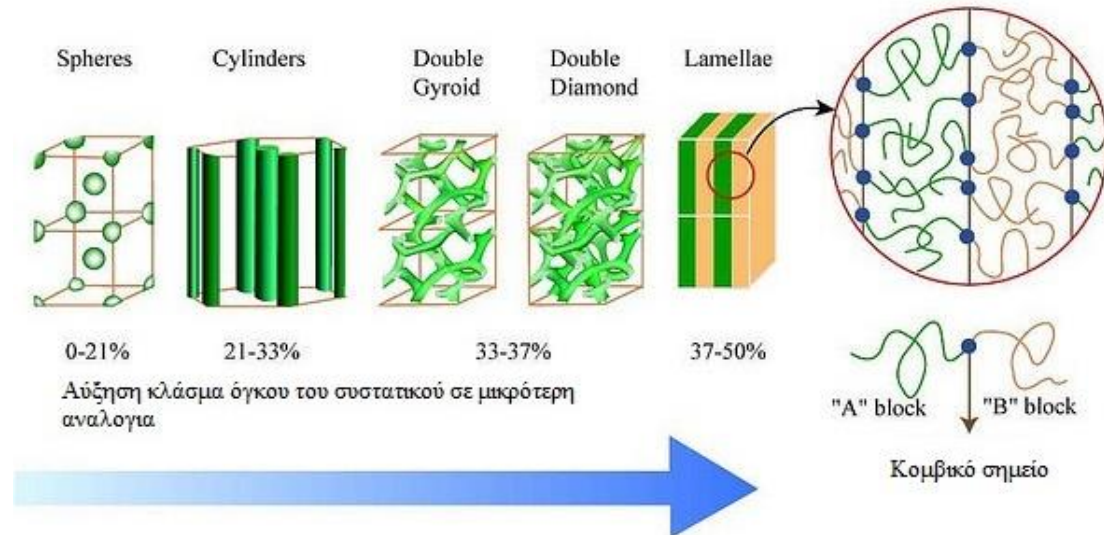
$$(\chi N)_{\text{ODT}} = 10.5 + 41.0 N^{-1/3} \quad 3.4$$

όπου N' αντιστοιχεί στην παράμετρο Grinzburg και εξαρτάται από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του συμπολυμερούς.

3.2.1.2 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL)

Ο συνδυασμός ανιοντικού πολυμερισμού και μεθόδων μορφολογικού χαρακτηρισμού όπως ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) και σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS), έδωσε την δυνατότητα να ληφθούν εντυπωσιακές εικόνες, αρκετών μορφολογιών, σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI (Σχήμα 3.6). Αυτές οι μορφολογίες είναι οι εξής:⁵⁰

- Σφαίρες, του συστατικού με την μικρότερη αναλογία στην μήτρα του άλλου, οργανωμένες σε bcc πλέγμα ($f < 0,18$)
- Κύλινδροι του συστατικού με την μικρότερη αναλογία στην μήτρα του άλλου, οργανωμένοι σε εξαγωνική διάταξη ($0,18 < f < 0,27$)
- Οργανωμένη δομή διπλού διαμαντιού (OBDD), που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεμένα δίκτυα ($0,27 < f < 0,34$)
- Οργανωμένη δομή διπλού γυροειδούς (DG), που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεμένα δίκτυα με δομή διπλής έλικας ($0,27 < f < 0,34$)
- Εναλλασσόμενα φύλλα των δύο συστατικών ($0,34 < f < 0,66$)



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση σφαιρών σε *bcc* πλέγμα, εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων, διπλού γυροειδούς/διπλού διαμαντιού και εναλλασσόμενων φύλλων κατά την αύξηση του κλάσματος όγκου του συστατικού σε μικρότερη αναλογία για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή.

Βάση θεωρητικών μελετών, κυρίως από τους Helfand και Wasserman^{121,122}, μέσω θεωρίας πεδίου, η οποία επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των ελεύθερων ενεργειών, των διαμορφώσεων των αλυσίδων και του θεωρητικού πάχους της μεσεπιφάνειας, κατέστη εφικτός ο θεωρητικός προσδιορισμός της κατάστασης ισορροπίας. Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, το πάχος των μεσεπιφανειών έχει άμεση εξάρτηση από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 3.5):

$$ax^{-(1/2)} \quad 3.5$$

Από την άλλη πλευρά, οι διαμορφώσεις των αλυσίδων εξαρτώνται από το μοριακό βάρος άρα από τον βαθμό πολυμερισμού, όπου η περιοδικότητα της δομής d , μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 3.6):

$$d \sim N^\delta, \text{ όπου } \delta=2/3 \text{ στο όριο ισχυρού διαχωρισμού} \quad 3.6$$

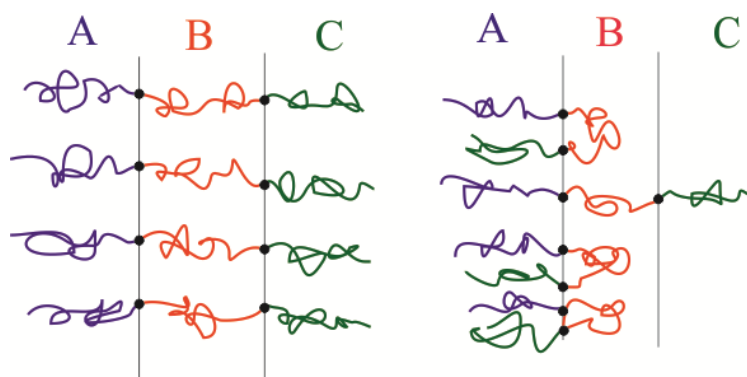
Τέλος, στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού, τρεις βασικές παράμετροι συνεισφέρουν στην ελεύθερη ενέργεια:

- ✓ Μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης, λόγω επέκτασης των αλυσίδων
- ✓ Μείωση της εντροπίας μεταφοράς των αλυσίδων λόγω διάταξης των κομβικών σημείων (ομοιοπολικοί δεσμοί που συνδέουν τις αλυσίδες διαφορετικής χημικής σύστασης μεταξύ τους) στη μεσεπιφάνεια
- ✓ Μείωση της ενθαλπίας επαφής στις μεσεπιφάνειες μεταξύ των διαφορετικών μικροφάσεων των δύο συστατικών

3.2.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αρκετές μελέτες τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές, που αφορούν τον μικροφασικό διαχωρισμό γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου A-b-B-b-C, λόγω του αυξημένου ενδιαφέροντος, που αυτά παρουσιάζουν.^{123,124}

Η διαφοροποίηση, σε σχέση με τα δυσυσταδικά συμπολυμερή A-b-B, είναι ότι στα τρισυσταδικά τριπολυμερή A-b-B-b-C, η μεσαία συστάδα B, είναι συνδεδεμένη και στα δύο της άκρα, με διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες A και C, οι οποίες είναι τοποθετημένες σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες μεταξύ των μικροπεριοχών A-B και B-C αντίστοιχα. Επομένως, για την συστάδα B, επιτρέπεται μόνο η διαμόρφωση «γέφυρας» (bridge conformation) και όχι η διαμόρφωση «αναδίπλωσης» (loop conformation) αφού στην δεύτερη περίπτωση θα προέκυπτε ανάμιξη μεταξύ των συστάδων A και C.

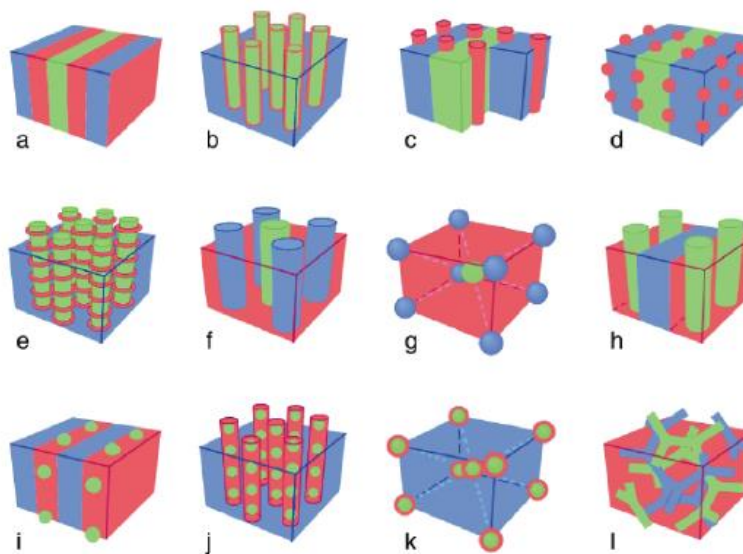


Σχήμα 3.7: Αριστερά: Διαμορφώσεις αλυσίδων που επιτρέπουν τον μικροφασικό διαχωρισμό και την εμφάνιση τριών διαφορετικών φάσεων κατά την μελέτη αυτό-οργάνωσης. Δεξιά: Διαμορφώσεις αλυσίδων που υιοθετούν αναδιπλώσεις με αποτέλεσμα την μη εμφάνιση τριών φάσεων κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό αλλά λόγω ανάμιξης των συστάδων A και C θα εμφανιστεί διφασικό σύστημα ή αταξία που δεν είναι επιθυμητά.

Πολύ σημαντική διαφορά, είναι ότι η μορφολογία ισορροπίας και τα διαγράμματα φάσεων των τρισυσταδικών τριπολυμερών επηρεάζονται από περισσότερες παραμέτρους (δύο παράμετροι σύστασης f_A, f_B και $f_C = 1 - f_A - f_B$) και τρεις παράμετροι αλληλεπίδρασης ($\chi_{AB}, \chi_{AC}, \chi_{BC}$). Στα τήγματα γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών ο μικροφασικός διαχωρισμός εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους:

- 1) Τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού N
- 2) Τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης Flory-Huggins $\chi_{AB}, \chi_{AC}, \chi_{BC}$
- 3) Τα κλάσματα όγκου των δύο συστατικών f_A, f_B διότι $f_C = 1 - f_A - f_B$
- 4) Την αλληλουχία των συστάδων (ABC, BCA, ACB)

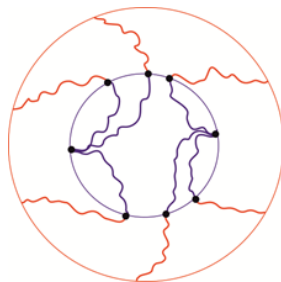
Οι περιορισμοί αυτοί οδήγησαν σε πλήθος μορφολογιών, κάποιες από τις οποίες έχουν προβλεφθεί και θεωρητικά και κατόπιν επιβεβαιώθηκαν και πειραματικά. Στο Σχήμα 3.8 δίνεται η αναπαράσταση κάποιων, από τις μορφολογίες που παρατηρήθηκαν πειραματικά και αναφέρονται στην βιβλιογραφία.¹²⁵



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση μερικών από τις μορφολογίες που παρουσιάζουν τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου ABC. Με το μπλε χρώμα αναπαριστάται η συστάδα A, με το κόκκινο η συστάδα B και με το πράσινο η συστάδα C. Τα σχήματα που φαίνονται δείχνουν τις εξής μορφολογίες: (a) φυλλοειδής μορφολογία, (b) ομόκεντροι κύλινδροι, (c) φύλλα-κύλινδροι, (d) φύλλα-σφαίρες, (e) κύλινδροι-δακτύλιοι, (f) κύλινδροι σε τετραγωνικό πλέγμα, (g) σφαίρες σε τετραγωνικό πλέγμα, (h) φύλλα-κύλινδροι, (i) φύλλα-σφαίρες, (j) κύλινδροι-σφαίρες, (k) ομόκεντρες σφαίρες σε bcc πλέγμα, (l) τρισυνεχές διπλό γυροειδές.¹²⁵

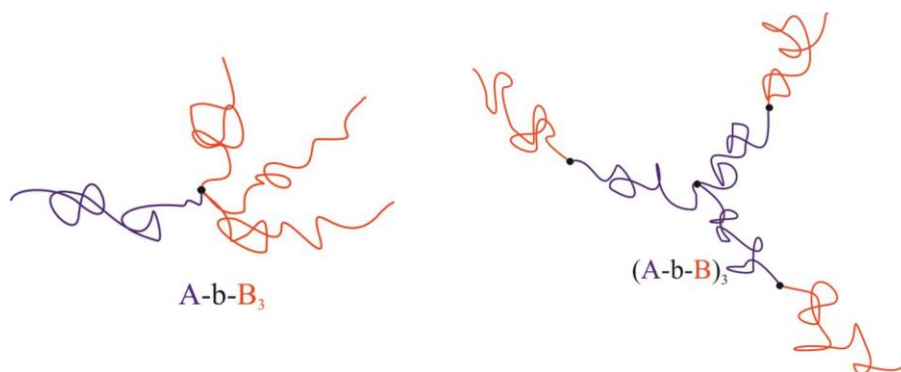
3.2.3 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αστεροειδών Συσταδικών Συμπολυμερών

Ο μικροφασικός διαχωρισμός πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, όπως τα μικτόκλωνα αστεροειδή (του τύπου A_nB_m , όπου $n \neq m$) ή τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή [του τύπου $(A-b-B)_n$], έχει μελετηθεί αρκετά λόγω των διαφορετικών μορφολογιών του μπορούν να υιοθετήσουν τα εν λόγω πολυμερή, άλλα και εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων που δύναται να εμφανίζουν κατά την μελέτη της εξάρτησης της δομής από τις ιδιότητες. Έτσι λοιπόν, μικκυλιακά συστήματα που αποτελούνται από αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(A-b-B)_n$, έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία^{126,127} ότι εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα αφού απαιτείται από την αρχιτεκτονική του συστήματος όλοι οι κλάδοι να είναι ενωμένοι με ομοιοπολικούς δεσμούς με τον πυρήνα του μακρομορίου (Σχήμα 3.9).



Σχήμα 3.9: Μικκύλιο από αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές σε εκλεκτικό διαλύτη για τις εξωτερικές συστάδες.

Για να είναι επαρκής ο διαχωρισμός μεταξύ μικτόκλωνων αστεροειδών και αστεροειδών δισυσταδικών ή/και τρισυσταδικών τριπολυμερών, αξίζει να αναφερθεί πως τα μικτόκλινα αστεροειδή, αποτελούνται από διαφορετικής χημικής σύστασης κλάδους ή και διαφορετικού μοριακού βάρους, που ενώνονται σε ένα κομβικό σημείο και συμβολίζονται με τον γενικό τύπο A_nB_m , ενώ τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή αποτελούνται από δισυσταδικά συμπολυμερή, με την ίδια χημική σύσταση και μοριακό βάρος και συμβολίζονται με τον γενικό τύπο $(A-b-B)_n$, όπου n ο αριθμός των κλάδων. Στο Σχήμα 3.10 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση των δύο περιπτώσεων.



Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση μικτόκλωνων (αριστερά) και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών (δεξιά).

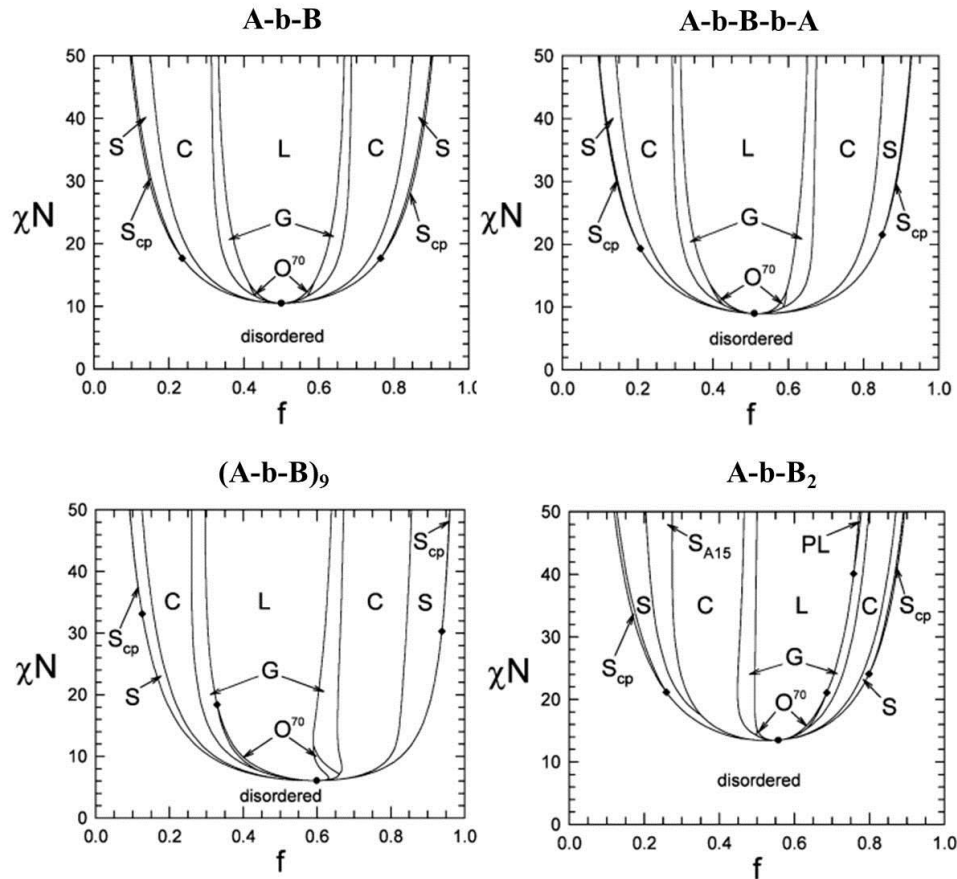
Βασική διαφορά, όσον αφορά στον μικροφασικό διαχωρισμό των γραμμικών συσταδικών συμπολυμερών και των μη γραμμικών, είναι ότι στα πρώτα μορφολογίες όπως π.χ. των χωροκεντρωμένων σφαιρών εμφανίζονται μόνο στη περίπτωση των ασύμμετρων συστάδων ($f \neq 0.5$), γεγονός το οποίο δεν ισχύει για τα μη γραμμικά, λόγω της πολυπλοκότερης αρχιτεκτονικής.^{1281,129} Σε μη γραμμικά πολυμερή έχει παρατηρηθεί για παράδειγμα η μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων ακόμη και για $f = 0.5$.

Για τα μικτόκλινα αστεροειδή πολυμερή, υπάρχουν πολλές μελέτες στην βιβλιογραφία¹³⁰⁻¹³⁴ αναφορικά με την συμπεριφορά των διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδων κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό, δεν ισχύει όμως το ίδιο για τα αστεροειδή δισυσταδικά και ειδικότερα τα αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή. Αυτό οφείλεται κυρίως στην δυσκολία σύνθεσης πρότυπων πολυμερών τέτοιου τύπου, αλλά και στο γεγονός πως η συμπεριφορά τους, κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό, προσομοιάζει αρκετά αυτή των γραμμικών ομολόγων τους αφού η ελεύθερη ενέργεια δεν διαφοροποιείται μεταβάλλοντας την αρχιτεκτονική. Βέβαια υπάρχουν και κάποιες ουσιώδεις διαφορές όπως για παράδειγμα η μετατόπιση των ορίων των μορφολογιών στα διαγράμματα φάσεων.

Η μελέτη πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής έχει πραγματοποιηθεί θεωρητικά με την εφαρμογή της θεωρίας του αυτό-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory, SCFT). Οι προσομοιώσεις γίνονται χρησιμοποιώντας Gaussian μοντέλο, λαμβάνοντας υπόψη ότι τα μακρομόρια ακολουθούν την στατιστική της κίνησης Brown και μελετώνται συνήθως

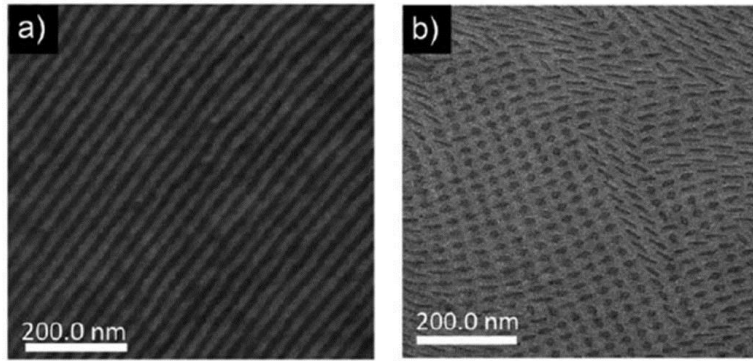
συμμετρικές διαμορφώσεις των αλυσίδων της συστάδας A (οι οποίες αποτελούν τον πυρήνα) και των συστάδων B (οι οποίες σχηματίζουν την εξωτερική περιφέρεια).¹³⁵⁻¹³⁶

Όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.11), αυξάνοντας την πολυπλοκότητα της δομής των συντιθέμενων πολυμερών, αυξάνονται και τα όρια εμφάνισης των μικροφάσεων, με χαρακτηριστικότερο παράδειγμα την αύξηση των ορίων εμφάνισης σφαιρικών ή κυλινδρικών μορφολογιών [περίπτωση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (A-b-B)₉ και μικτόκλωνων αστεροειδών του τύπου A-b-B₂].¹³⁵



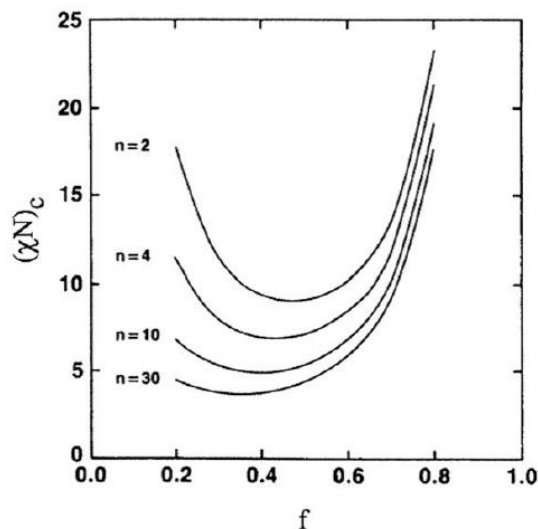
Σχήμα 3.11: Μετατόπιση ορίων φάσεων μεταβάλλοντας την αρχιτεκτονική από γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές, σε γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές, σε αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές με 9 κλάδους και τέλος σε μικτόκλωνο αστεροειδές με 2 κλάδους.¹³⁵

Αυτή η μετατόπιση των ορίων στο διάγραμμα φάσης πηγάζει από το γεγονός ότι οι συστάδες A που βρίσκονται στον πυρήνα του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς, προτιμούν να παραμένουν στο εσωτερικό της μικροδομής και ενδεχόμενη αύξηση του αριθμού των κλάδων συνεπάγεται την καθολική μετατόπιση των ορίων προς υψηλότερες τιμές του κλάσματος όγκου του συστατικού A. Αυτή η παρατήρηση είναι εμφανής στο παράδειγμα που δίνεται στο Σχήμα 3.12 ανάμεσα σε γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές και μικτόκλωνο αστεροειδές του τύπου A₂B, όπου A: πολυστυρένιο και B: πολυεδρικές ολιγομερικές σιλσεκιοξάνες με πολυ(μεθακρυλικό εστέρα) [PMAPOSS: Poly(methacrylate) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane].¹³⁷



Σχήμα 3.12: Φυλλοειδής μορφολογία που αφορά γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου $PS-b-PMAPOSS$ (α) και κυλινδρική μορφολογία που αφορά μικτόκλωνο αστεροειδές του τύπου $PS_2-b-PMAPOSS$. Και τα δύο δείγματα εμφανίζουν ίδιο κλάσμα όγκου και ίσο με $\phi=0.63$.¹³⁷

Όπως προαναφέρθηκε, ο Liebler¹¹⁹ στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού, υπολόγισε το κρίσιμο γινόμενο για την εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού σε ένα συμμετρικό δισυσταδικό συμπολυμερές να εμφανίζει την κατώτατη τιμή του 10.5 ($\chi N_c = 10.5$), αλλά από την άλλη πλευρά, νεότερη μελέτη από την επιστημονική ομάδα του Cruz¹³⁸, που αφορούσε σε αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(A-b-B)_n$, οδήγησε στο συμπέρασμα πως όσο αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων n οι συστάδες A αποφεύγουν τις αλληλεπιδράσεις με τις συστάδες B. Το γεγονός αυτό, προκαλεί διαφορετικού τύπου μεταπτώσεις από την μία κατάσταση στην άλλη, με αποτέλεσμα την μείωση του κρίσιμου γινομένου χN_c και την εμφάνιση πιο ασύμμετρων καμπύλων, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13.



Σχήμα 3.13: Μείωση της τιμής του γινομένου χN_c καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων που αφορά αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου $(A-b-B)_n$.^{138, 139}

Επιβεβαίωση όλων των παραπάνω, αποτελούν οι δημοσιευμένες εργασίες κυρίως των Thomas¹⁴⁰⁻¹⁴² και Matsushita¹⁴³, που αναφέρονται σε αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(PI-b-PS)_n$ με $n = 2, 4, 8, 12, 18$, όπου μεταβάλλοντας τον αριθμό των κλάδων, το μοριακό βάρος, είτε το κλάσμα όγκου, κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η

εμφανιζόμενη μορφολογία συμφωνεί πειραματικά με αυτή των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών. Ίσως η μοναδική διαφορά που παρατηρήθηκε, αφορά στην επέκταση των ορίων της μορφολογίας του διπλού γυροειδούς στα αστεροειδή συμπολυμερή και την πιστοποίηση πως η κυλινδρική μορφολογία παραμένει πιο σταθερή όταν ο πυρήνας αποτελείται από την συστάδα με το μικρότερο κλάσμα όγκου.

3.3 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των αμφίφιλων πολυμερών σε διάλυμα, καθορίζονται από την τάση του υδρόφοβου τμήματος της μακροαλυσίδας, να αποφύγει την επαφή της με το νερό.¹⁴⁴ Αυτή η τάση καταγράφεται στην εντροπία που σχετίζεται με την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου κατά την επαφή του πολυμερούς με το νερό¹⁴⁵, ενώ οι προκύπτουσες μορφολογίες των αμφίφιλων πολυμερών σε διάλυμα, καθορίζονται από την τάση των υδρόφοβων τμημάτων να συνενωθούν, σχηματίζοντας υπερμοριακές δομές.

Όπως και στην περίπτωση του μικροφασικού διαχωρισμού στην στερεά κατάσταση, η αυτό-οργάνωση των πολυμερών σε διάλυμα καθορίζεται από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs. Ο υπολογισμός του χημικού δυναμικού, στην κατάσταση ισορροπίας, μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια από την παρακάτω σχέση (Σχέση 3.7):¹⁴⁶

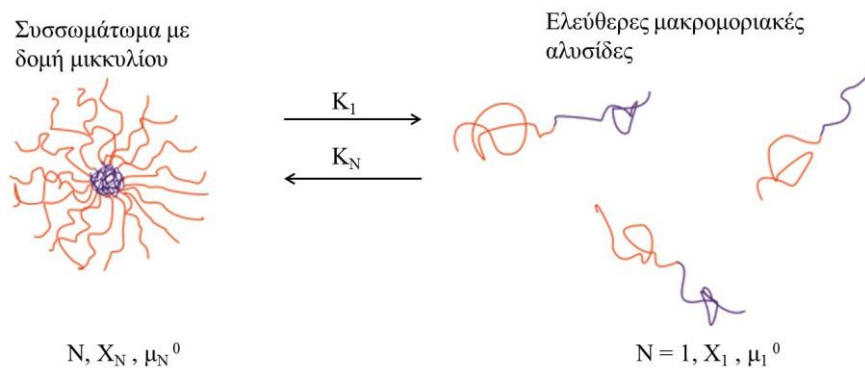
$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln X_i \quad 3.7$$

όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο υπό μελέτη σύστημα, μ_i^θ είναι σταθερά ανεξάρτητη της σύστασης του συστατικού i , R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και X_i η γραμμομοριακή μάζα του συστατικού i .

Καθώς η αυτό-οργάνωση των αμφίφιλων πολυμερών καθορίζεται από θερμοδυναμικούς παράγοντες, οι δομές που προκύπτουν οφείλονται στο γεγονός πως κάθε μία από τις μακροαλυσίδες αναζητά να βρεθεί σε κατάσταση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό. Το χημικό δυναμικό N δομικών μονάδων, οι οποίες βρίσκονται υπό μορφή συσσωματωμάτων, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 3.8):

$$\mu = \mu_N = \mu_N^0 + \frac{KT}{n} \log\left(\frac{X_N}{N}\right) = \text{σταθερά} \quad 3.8$$

Όπου N ο αριθμός των συσσωματωμάτων, μ_N^0 είναι το χημικό δυναμικό σε N αριθμό συσσωματωμάτων και X_N η συγκέντρωση των μακροαλυσίδων σε N αριθμό συσσωματωμάτων. Για να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα, θα πρέπει να εξισωθεί το χημικό δυναμικό όλων των όμοιων αλυσίδων, είτε πρόκειται για συσσωματώματα είτε για μη συσσωματωμένες μακρομοριακές αλυσίδες. Στο Σχήμα 3.14 απεικονίζεται σχηματικά ο τρόπος σχηματισμού μικκυλίων σε διάλυμα από N πλήθος μακρομοριακών αλυσίδων.



Σχήμα 3.14: Σχηματική αναπαράσταση συσσωμάτωσης N μακρομοριακών αλυσίδων στην δομή μικκυλίου.

Ο απαραίτητος όρος για τον σχηματισμό συσσωματωμάτων, βασίζεται στη διαφορά των ενεργειών συνένωσης μεταξύ των μορίων που συμμετέχουν στο συσσωμάτωμα και των ελεύθερων μακρομοριακών αλυσίδων. Με την υπόθεση πως τα συσσωματωμένα μόρια αλληλεπιδρούν εξίσου με τα γειτονικά τους, η ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης μ_N^0 θα είναι σταθερή. Όποτε η Σχέση 3.9 που συνδέει τον βαθμό συσσωμάτωσης M , για $M = 1$ με την ενέργεια συσσωμάτωσης, μπορεί να γραφεί ως:

$$X_N = N \left\{ X_1 e^{\left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right]} \right\}^N \quad 3.9$$

Αλλά για $\mu_N^0 = \text{σταθερά}$ η Σχέση 3.9 μπορεί να γραφεί ως:

$$X_N = NX_1^N \text{ με } \mu_1^0 = \mu_2^0 = \mu_3^0 = \dots = \mu_N^0 \quad 3.10$$

Με βασική προϋπόθεση ότι $X_N < 1$, οπότε και $X_1 < 1$ με συνέπεια $X_N \ll X_1$, προκύπτει ότι ο μεγαλύτερος πληθυσμός των μακρομοριακών αλυσίδων βρίσκονται ελεύθερες στο διάλυμα.

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση συσσωματωμάτων, είναι ότι θα πρέπει πάντα $\mu_N^0 < \mu_1^0$ για κάθε τιμή του N . Η σχέση μεταξύ μ_N^0 και N καθορίζει το μέγεθος και την πολυδιασπορά των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων. Εφόσον οι τιμές αυτών των δύο παραμέτρων μπορούν να μεταβάλλονται, αυτός είναι ο λόγος που ακόμη και σε κατάσταση ισορροπίας, μπορεί στο σύστημα να εμφανίζονται ταυτόχρονα πολλές διαφορετικές δομές.¹⁴⁷

Κατά τον σχηματισμό τρισδιάστατων δομών, όπως είναι για παράδειγμα τα σφαιρικά μικκύλια, ο αριθμός των συσσωματωμάτων N είναι ανάλογος του συνολικού όγκου των μακρομοριακών αλυσίδων που σχηματίζουν την υπερμοριακή δομή, επομένως η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση (Σχέση 3.11):

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^{1/3}} = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha kT}{N^p} \quad 3.11$$

όπου μ_∞^0 η ελεύθερη ενέργεια των μορίων σε άπειρο βαθμό συσσωμάτωσης, δηλαδή στην στερεά κατάσταση, α σταθερά η οποία εξαρτάται από την ισχύ των ενδομοριακών

αλληλεπιδράσεων και p αριθμός ο οποίος εξαρτάται από το σχήμα του συσσωματώματος.¹⁴⁷ Με αυτόν τον τρόπο γνωρίζοντας το σχήμα του συσσωματώματος, γίνονται γνωστές και οι φυσικές ιδιότητες του συστήματος, εφαρμόζοντας τους παραπάνω θερμοδυναμικούς νόμους.

3.3.1 Αυτό-Οργάνωση Αμφίφιλων Πολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα

Στην παραπάνω ενότητα, συζητήθηκε η αυτό-οργάνωση των αμφίφιλων πολυμερών υπό θερμοδυναμικούς όρους. Ο σχηματισμός υπερμοριακών δομών καθορίζεται από τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των συστάδων στην μεσεπιφάνεια μεταξύ του οργανικού διαλύτη και του νερού. Η υδρόφιλη συστάδα κατά την επαφή της με το νερό, τείνει να αυξήσει την επιφανειακή περιοχή α , ανά μακρομοριακή αλυσίδα, ενώ αντίθετα οι υδρόφοβες συστάδες τείνουν να την μειώσουν. Η συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια, που οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις προς την επιφάνεια του νερού από την υδρόφιλη συστάδα μπορεί να εκφραστεί ως:¹⁴⁸

$$\mu_N^0 = 2\gamma\alpha_0 + \frac{\gamma}{\alpha}(\alpha - \alpha_0)^2 \quad 3.12$$

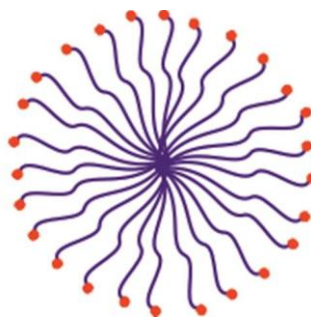
όπου με γ συμβολίζεται η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, χαρακτηριστική για την μεσεπιφάνεια μεταξύ διαλύτη και νερού και α_0 αποτελεί την βέλτιστη επιφάνεια ανά μακρομοριακή αλυσίδα, για την ίδια μεσεπιφάνεια.

Σημαντικές παράμετροι, για την επιτυχή περιγραφή της ακριβούς γεωμετρίας των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, αποτελούν η επιφάνεια α_0 , το κλάσμα όγκου του χρησιμοποιούμενου διαλύτη v και το κρίσιμο μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας l_c . Όλοι οι προαναφερόμενοι παράγοντες θα επηρεάσουν τον παράγοντα δομής $\frac{v}{a_0 l_c} > 1$. Όλες οι

σχηματιζόμενες δομές από τα αμφίφιλα πολυμερή, αποκτούν το ελάχιστο δυνατό μέγεθος, λόγω των απαιτήσεων του συστήματος για την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας. Οι συνηθέστερες σχηματιζόμενες δομές παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 3.15-3.19.¹⁴⁷

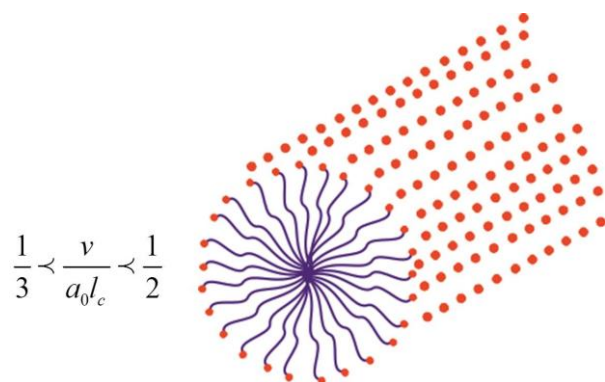
Σφαιρικά μικκύλια σχηματίζονται για $\alpha_0 \gg \gg$, $v \ll \ll$ και $l_c < R_h$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14.

$$\frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{3}$$



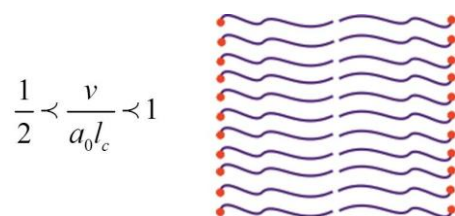
Σχήμα 3.15: Σχηματική αναπαράσταση δομής σφαιρικών μικκλίων.

Κυλινδρικά μικκύλια σχηματίζονται για $\alpha > \alpha_0$ όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.15:



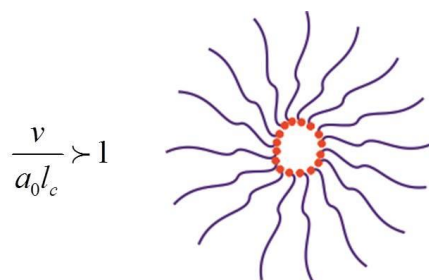
Σχήμα 3.16: Σχηματική αναπαράσταση δομής κυλινδρικών μικκυλίων.

Επίσης μπορούν να προκύψουν μικκυλιακές δομές με την μορφή στοιβάδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16:



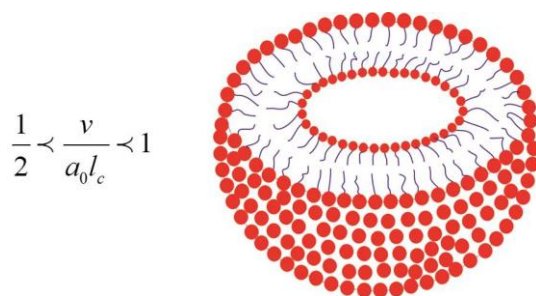
Σχήμα 3.17: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με την μορφή στοιβάδων.

Δομές ανάστροφων μικκυλίων, δηλαδή το υδρόφιλο τμήμα να σχηματίζει τον πυρήνα και το υδρόφοβο την κορώνα επίσης μπορεί να προκύψουν όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.17.



Σχήμα 3.18: Σχηματική αναπαράσταση ανάστροφης δομής σφαιρικών μικκυλίων.

Και τέλος, δομές κυστιδίων σχηματίζονται σύμφωνα με την σχέση και τον τρόπο που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.18:

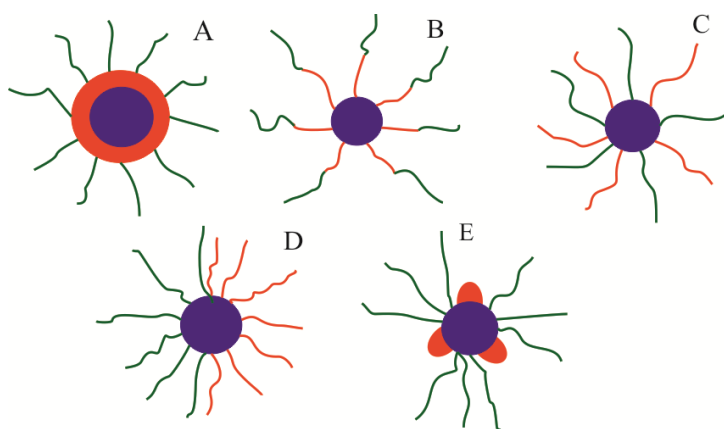


Σχήμα 3.19: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με την δομή κυστιδίων.

Όλες οι παραπάνω σχηματιζόμενες δομές, από αμφίφιλα πολυμερή, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε μεταβολές των συνθηκών όπως και του περιβάλλοντος διεξαγωγής των πειραμάτων.¹⁴⁹ Μεταπτώσεις μεταξύ των παρατηρούμενων δομών, μπορούν να προκύψουν για διάφορους λόγους όπως: η μεταβολή της θερμοκρασίας, η παρουσία ιόντων, η μεταβολή του pH ή αλλάζοντας την αρχιτεκτονική των συντιθέμενων δειγμάτων.

3.3.1.1 Αυτό-Οργάνωση Αμφίφιλων Τρισυσταδικών Τριπολυμερών σε Διάλυμα

Όπως προαναφέρθηκε, η ικανότητα των συσταδικών πολυμερών να αυτό-οργανώνονται, προκύπτει εξαιτίας των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο ή περισσότερων συστάδων. Στην περίπτωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών, οι εμφανιζόμενες δομές σε διάλυμα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις επιπλέον αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών συστάδων και του διαλύτη, λόγω της ύπαρξης της τρίτης συστάδας.^{150,151} Σημαντικοί παράγοντες όπως η αλλαγή της σειράς των συστάδων^{152,153}, το κλάσμα όγκου κάθε σύσταδας^{154,155}, η ύπαρξη ημικρυσταλλικών^{156,157} ή αποκρίσιμων συστάδων¹⁵⁸, όπως και η κατάλληλη επιλογή διαλύτη καθορίζουν την παρατηρούμενη μορφολογία των τρισυσταδικών τριπολυμερών σε διάλυμα. Κάποιες από τις συχνά παρατηρούμενες δομές είναι μικκύλια του τύπου core-shell-corona, Janus δομές, έλικες, μικκύλια με διαχωρισμένα κελύφη κ.α., όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 3.20.^{159,160}



Σχήμα 3.20: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων Α: Μικκύλια του τύπου core-shell-corona με την συστάδα B να είναι αδιάλυτη, Β: Μικκύλια του τύπου core-shell-corona με την συστάδα B να είναι διαλυτή, Γ: Μικκύλια με αναμίξιμο κελύφος, Δ: Μικκύλια Janus και Ε: Μικκύλια τα οποία αποτελούνται από δύο μη αναμίξιμους πυρήνες.¹⁵⁹⁻¹⁶¹

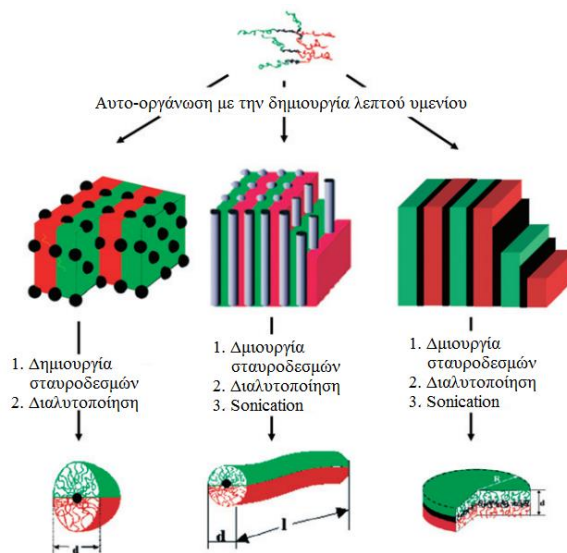
Μικκύλια Janus¹⁶² σχηματίζονται όταν οι δύο από τις τρεις συστάδες του τρισυσταδικού τριπολυμερούς είναι διαλυτές στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη, ενώ από την άλλη πλευρά, όταν οι δύο συστάδες είναι αναμίξιμες σχηματίζονται μικκυλιακές δομές με αναμίξιμο κελύφη.¹⁶³ Τέλος, είναι εφικτός ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών από δύο μη αναμίξιμους πυρήνες¹⁶⁴, όπου ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη μπορούν να σχηματιστούν μικκυλιακές δομές όπως: core-shell-corona¹⁶⁵, soccer ball¹⁶⁶ ή μικκύλια τύπου hamburger¹⁶⁶, όπως έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Τέλος, σημαντικός παράγοντας για

τις παρατηρούμενες μορφολογίες αποτελεί ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης και η εκλεκτικότητα που εμφανίζει αυτός ως προς τις τρεις διαφορετικές συστάδες. Μικκύλια του τύπου core-shell-corona παρατηρούνται όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για την μία από τις δύο ακραίες συστάδες (π.χ. την Α αλλά όχι την C)¹⁶¹ ενώ κυστίδια σχηματίζονται όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός και για τις δύο ακραίες συστάδες.¹⁶⁷

Μικκύλια με αναμίξιμα κελύφη σχηματίζονται όταν το τρισυσταδικό τριπολυμερές αποτελείται από δύο συμβατές συστάδες και μία ασύμβατη ως προς τις άλλες δύο, ενώ μικκύλια με καλά διαχωρισμένα κελύφη¹⁶⁸ σχηματίζονται όταν το τρισυσταδικό τριπολυμερές αποτελείται από τρεις μη αναμίξιμες συστάδες. Η μορφολογία αυτή υιοθετείται από το τρισυσταδικό τριπολυμερές, με σκοπό να αυξηθεί η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ του πυρήνα και του διαλύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους του μικκυλίου.^{169,170}

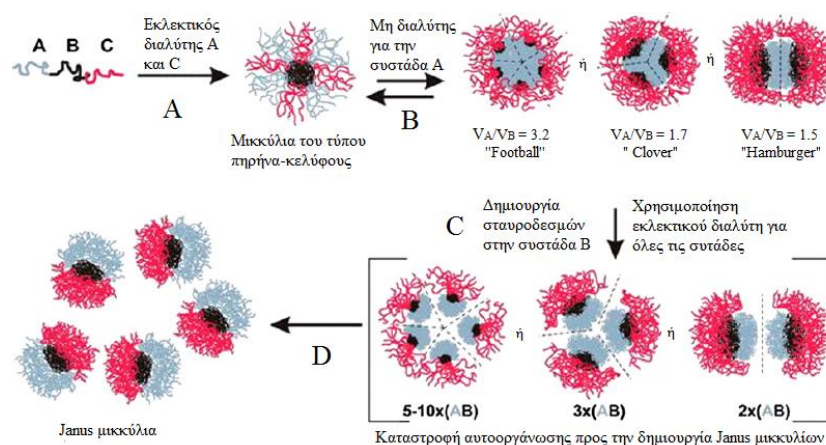
Μικκύλια με δομή έλικας σχηματίζονται με την χρήση εκλεκτικού διαλύτη για την μία ακραία συστάδα, ο οποίος είναι οριακά εκλεκτικός και για την άλλη ακραία συστάδα.¹⁷¹ Βασική προϋπόθεση για την παρατήρηση τέτοιων δομών αποτελεί αρχικά η διαλυτοποίηση του τριπολυμερούς σε διαλύτη καλό και για τις τρεις συστάδες και στη συνέχεια η προσθήκη εκλεκτικού διαλύτη για μία ή και τις δύο ακραίες συστάδες. Τέλος, η αύξηση του ποσοστού του μη διαλύτη οδηγεί στην αύξηση της καμπύλωσης της σχηματιζόμενης δομής.

Ένας από τους πιο διαδεδομένους τρόπους^{173,174}, όσον αφορά στον σχηματισμό μικκυλίων τύπου Janus, αποτελεί η παρασκευή ενός υμενίου από το τρισυσταδικό τριπολυμερές, ώστε η μεσαία συστάδα να σχηματίζει σφαίρες μεταξύ της μορφολογίας των εναλλασσόμενων φύλλων των άλλων δύο συστάδων, ακολουθεί ο επιλεκτικός σχηματισμός σταυροδεσμών στην μεσαία συστάδα ώστε να παραμείνει σταθερή η δομή και τέλος η διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε διαλύτη εκλεκτικό για την μία ή και για τις δύο ακραίες συστάδες. Ανάλογα με την μορφολογία στη στερεά κατάσταση, κατέστη εφικτός ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών Janus, όπως σφαίρες, κύλινδροι¹⁷⁵, φύλλα¹⁷⁶ και δίσκοι Janus¹⁷⁷ (Σχήμα 3.21).



Σχήμα 3.21: Σχηματισμός μικκυλίων τύπου Janus από γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές.¹⁷⁸

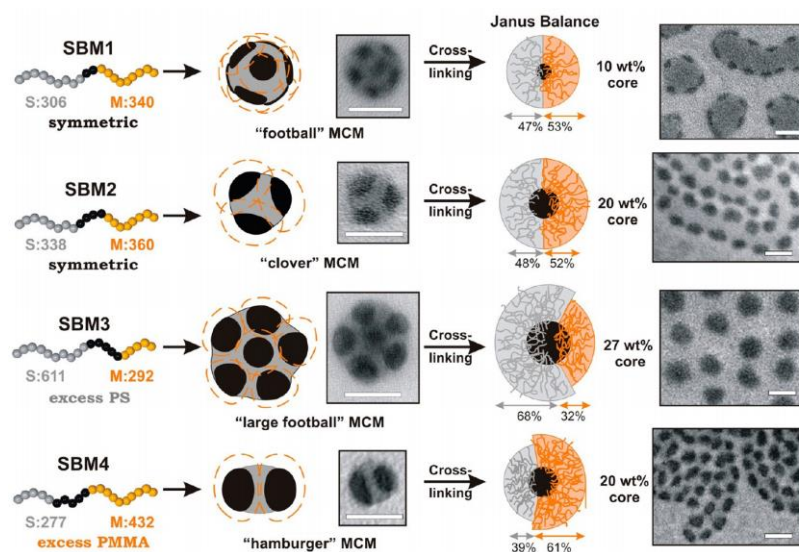
Επιπλέον, ένας άλλος τρόπος σχηματισμού Janus μικκυλίων, αποτελεί η διαλυτοποίηση του τρισυσταδικού τριπολυμερούς σε διαλύτη εκλεκτικό για την συστάδα A και C, ώστε να προκύψει το μικκύλιο με πυρήνα την συστάδα B και κέλυφος τις συστάδες A και C και στην συνέχεια προσθήκη διαλύτη που είναι εκλεκτικός αποκλειστικά για την συστάδα C, με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των υπόλοιπων δύο συστάδων. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκυλίων με την συστάδα A να αποτελεί τον αδιάλυτο πυρήνα, την συστάδα B να σχηματίζει αδιάλυτα τμήματα τα οποία περιβάλλουν τον πυρήνα A και την συστάδα C να αποτελεί το κέλυφος. Με τον σχηματισμό σταυροδεσμών στην συστάδα B και την διαλυτοποίηση σε διαλύτη εκλεκτικό για όλες τις συστάδες, υιοθετείται από το σύστημα η δομή των μικκυλίων Janus, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.22.¹⁷⁹



Σχήμα 3.22: Διαδικασία σχηματισμού μικκυλίων Janus σε δύο στάδια από τρισυσταδικό τριπολυμερές.¹⁷⁹

Το κλάσμα όγκου (f) μεταξύ των συστάδων A και B οι οποίες σχηματίζουν τον πυρήνα, η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς την συστάδα C καθώς και το μήκος της,

αποτελούν κάποιες από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επιδρούν στις εμφανιζόμενες μορφολογίες σε μικκυλιακές δομές με δύο μη αναμίξιμους πυρήνες. Επιπλέον, ο αριθμός των τμημάτων του πυρήνα B στον πυρήνα A, αυξάνεται καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της συστάδας A (f_A) σε σύγκριση με το κλάσμα όγκου της συστάδας B (f_B). Αντίθετα, ο αριθμός αυτών των τμημάτων μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποιότητα του διαλύτη για την συστάδα C ή/και ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας C. Τέλος το κλάσμα f_A/f_B καθορίζει το σχήμα των μικκυλίων τύπου Janus καθώς έχει βρεθεί ότι για $f_A/f_B \neq 1$, ευνοούνται σφαιρικές ή κυλινδρικές μορφολογίες. Οι περιπτώσεις αυτές για $f_A/f_B \neq 1$ καθώς και για συμμετρικό τριπολυμερές απεικονίζονται στο Σχήμα 3.23 για τρισταδιακά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PB-*b*-PMMA.¹⁷⁹



Σχήμα 3.23: Αλλαγή εμφανιζόμενης μορφολογίας σε μικκύλια Janus από συμμετρικά ή μη, τρισταδιακά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PB-*b*-PMMA.¹⁷⁹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

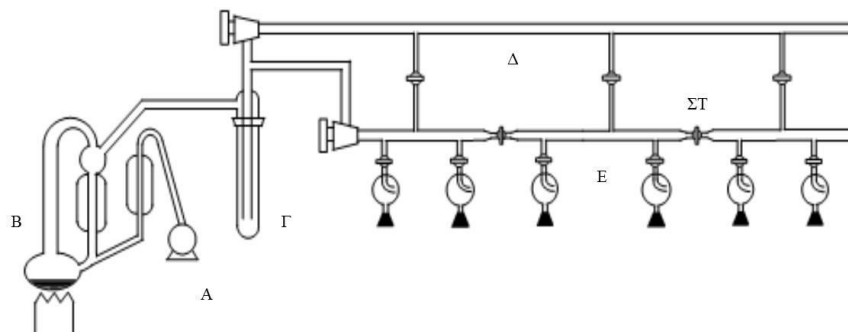
4.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί τη μοναδική μέθοδο ελεγχόμενης σύνθεσης πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών που εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος. Ωστόσο, η σύνθεση πρότυπων πολυμερών, απαιτεί ειδικές συνθήκες, καθώς τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη συνθετική διαδικασία είναι ιδιαίτερος ευαίσθητα και σε πολλές περιπτώσεις επικίνδυνα, τοξικά και δηλητηριώδη.

Η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιείται, στις περισσότερες περιπτώσεις, με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού.² Η χρήση αυτής της τεχνικής, σε συνδυασμό με τις διαδικασίες καθαρισμού όλων των αντιδραστηρίων σχετίζεται με την ανάγκη απομάκρυνσης όλων των ανεπιθύμητων ουσιών που μπορούν να αντιδράσουν με τον απαρχητή, τα μακροανιόντα και τα αντιδραστήρια σύζευξης οδηγώντας τελικά σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα.

4.1.1 Τεχνική Υψηλού Κενού

Η τεχνική υψηλού κενού βασίζεται στη γραμμή υψηλού κενού, η οποία αναπαρίσταται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 4.1).



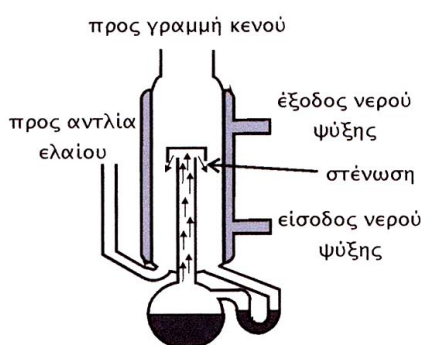
Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.²

Η γραμμή υψηλού κενού είναι κατασκευασμένη από πυρίμαχο γυαλί (pyrex) και αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ✓ Αντλία ελαίου (Α)
- ✓ Αντλία διαχύσεως υδραργύρου Hg (Β)
- ✓ Παγίδα υγρού αζώτου (Γ)
- ✓ Άνω διαδρομή από γυάλινους σωλήνες (Δ)
- ✓ Κάτω διαδρομή από γυάλινους σωλήνες (Ε)
- ✓ Στρόφιγγες υψηλού κενού κατασκευασμένες από Teflon (ΣΤ)

Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10^{-1} - 10^{-2} mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο προκειμένου να ξεκινήσει η απόσταξη του υδραργύρου (Hg), ο

οποίος βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως υδραργύρου. Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου βασίζεται στο φαινόμενο Bernoulli, ή αλλιώς στο θεμελιώδες θεώρημα της υδροδυναμικής. Σύμφωνα με αυτό, το άθροισμα της εξωτερικής πίεσης, της δυναμικής πίεσης και της υδροστατικής πίεσης είναι σταθερό. Αυτό πρακτικά εξηγείται ως εξής: η αντλία διαχύσεως υδραργύρου έχει μία στένωση στο επάνω μέρος της (Σχήμα 4.2), όπου εξαιτίας της ύπαρξης του πρωταρχικού απλού κενού από την αντλία ελαίου, οι ατμοί του υδραργύρου προσπαθούν να διέλθουν μέσα από αυτήν τη στένωση. Η ταχύτητα με την οποία αναγκάζονται να διέλθουν οι ατμοί Hg μέσα από τη στένωση είναι μεγάλη και επιπρόσθετα σε εκείνο το σημείο συναντούν απότομη πτώση της θερμοκρασίας, εξαιτίας του ψυκτικού νερού που υπάρχει γύρω από τη στένωση και ψύχει τα τοιχώματα του πυρίμαχου γυαλιού. Κατά την επαφή των ατμών υδραργύρου με τα τοιχώματα του ψυκτικού νερού, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται γρήγορα και ταυτόχρονα διέρχεται από την στένωση, οπότε και μειώνεται ακόμα περισσότερο η πίεση του συστήματος (υποπίεση), με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται το τελικό κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.



Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως Hg.

Το κενό κατευθύνεται σε όλα τα μέρη της γραμμής μέσα από τις στρόφιγγες. Διάφοροι αντιδραστήρες και άλλες γυάλινες συσκευές προσαρμόζονται στο κάτω μέρος της γραμμής κενού, μέσω εσφυρισμάτων.

Προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη υψηλού κενού, αλλά και η ύπαρξη οπών ή ρωγμών στη γραμμή υψηλού κενού ή στις συσκευές πολυμερισμού, χρησιμοποιείται ο ειδικός σπινθηριστής Tesla coil. Το Tesla coil, δημιουργεί ένα τοπικό ηλεκτρικό φορτίο, το οποίο ανιχνεύει τους φορείς αγωγιμότητας που υπάρχουν στα δραστικά συστατικά της ατμόσφαιρας (O_2 , CO_2 , CO, υγρασία). Όταν έχει επιτευχθεί υψηλό κενό, ο σπινθηριστής κατά την επαφή του με τις γυάλινες συσκευές ή τη γραμμή υψηλού κενού, παράγει σχεδόν ελάχιστο θόρυβο, ενώ όταν το κενό δεν είναι ικανοποιητικό ο θόρυβος αυξάνεται.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά την συνθετική διαδικασία, προστίθενται με συγκεκριμένη σειρά και είναι απαραίτητο να μην υπάρξει απώλεια κενού κατά την προσθήκη αυτή. Έτσι τα αντιδραστήρια αφού καθαριστούν, φυλάσσονται σε ειδικές αμπούλες, οι οποίες προσαρμόζονται στην κύρια συσκευή πολυμερισμού με τη χρήση φλόγας.

4.1.2 Αντιδραστήρια που Χρησιμοποιήθηκαν στην Πειραματική Διαδικασία

Στην διεξαγωγή των πειραμάτων ανιοντικού πολυμερισμού της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για τη σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, όπου PS αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυστυρενίου, P2VP αντιστοιχεί στη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και PEO αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου), χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- ✓ Στυρένιο (St), ως πρώτο μονομερές
- ✓ 2-Βινυλοπυριδίνη (2-VP), ως δεύτερο μονομερές
- ✓ Αιθυλενοξείδιο (EO), ως τρίτο μονομερές
- ✓ Τετραϋδροφουράνιο (THF), ως διαλύτης
- ✓ Δευτεροταγές βουτυλλίθιο (sec-BuLi), ως απαρχητής
- ✓ Βάση φωσφαζίνης, tBuP₄, για την συμπλοκοποίηση του κατιόντος που προκύπτει από τον οργανολιθιακό απαρχητή και τη σταθεροποίηση του ανιόντος¹¹¹
- ✓ Οξικό οξύ (CH₃COOH), ως μέσο τερματισμού

4.2 Καθαρισμός Διαλυτών

4.2.1 Καθαρισμός Τετραϋδροφουρανίου (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο εισάγεται σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει μεταλλικό Na και τίθεται σε επαναροή. Στη συνέχεια αποστάζει σε φιάλη με λεπτότατο διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂), η οποία προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού. Ακολουθεί μία απαέρωση και αφήνεται στη συνέχεια για ανάδευση για 24 ώρες.⁶⁸ Την επόμενη μέρα ακολουθούν δύο ακόμα απαέρωσεις και κατόπιν αποστάζεται η ποσότητα του διαλύτη σε ειδική φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού νατρίου και καλίου (Na/K) σε αναλογία 1:3, και αφήνεται για ανάδευση (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3: THF έπειτα από καθαρισμό.

4.3 Μονομερή

4.3.1 Στυρένιο

Το στυρένιο ανήκει στην οικογένεια των αρωματικών υδρογονανθράκων και είναι ένα άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική γλυκιά οσμή σε μικρές συγκεντρώσεις. Παρασκευάζεται βιομηχανικά από το πετρέλαιο, ενώ βρίσκεται και σε μικρές συγκεντρώσεις σε διάφορα φυτά. Οι σημαντικότερες ιδιότητές του οφείλονται στο διπλό δεσμό που διαθέτει. Το στυρένιο είναι ένα μονομερές το οποίο πολυμερίζεται αρκετά εύκολα σε σχέση με άλλα μονομερή και το προϊόν του πολυμερισμού αποτελεί τη βάση για την παραγωγή εκατομμυρίων τόνων πλαστικών αντικειμένων ετησίως.

4.3.2 2-Βινυλοπυριδίνη

Η 2-βινυλοπυριδίνη είναι μία ετεροκυκλική οργανική ένωση με βασικό χαρακτήρα, και αποτελεί παράγωγο της πυριδίνης, με μία βινυλική ομάδα στη θέση 2 του βενζολικού δακτυλίου. Υπάρχουν διάφοροι τύποι πυριδίνης, όμως το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των δειγμάτων της παρούσης διδακτορικής διατριβής, είναι η 2-βινυλοπυριδίνη. Πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό, με έντονη και δυσάρεστη οσμή και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία φαρμάκων, χρωμάτων κ.α. Η βινυλική ομάδα που διαθέτει, την καθιστά κατάλληλη για πολυμερισμό και συμπολυμερισμό με άλλα μονομερή, όπως το στυρένιο, το ισοπρένιο, ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας κ.λπ.

4.3.3 Αιθυλενοξειδίο

Το αιθυλενοξειδίο είναι ο απλούστερος κυκλικός αιθέρας και στις συνηθισμένες συνθήκες είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο και τοξικό αέριο. Παρότι είναι ιδιαίτερος επικίνδυνος για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, εντούτοις χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για παραγωγή προϊόντων καθημερινής χρήσης. Αποτελεί ένωση που δύναται να πολυμεριστεί ακολουθώντας τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, σχηματίζοντας σε συνδυασμό με άλλα μονομερή, αμφίφιλα συμπολυμερή με ιδιαίτερα ελκυστικές εφαρμογές.

4.4 Καθαρισμός Μονομερών

4.4.1 Καθαρισμός Στυρενίου

Το μονομερές εισάγεται σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου, προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια απερόνεται και αποστάζει σε φιάλη που περιέχει κανονικό διβούτυλομαγνήσιο $[(n\text{-Bu})_2\text{Mg}]$ σε επτάνιο, όπου αφήνεται για ανάδευση 3 με 4 ώρες. Το κιτρινοπράσινο χρώμα που παίρνει το διάλυμα αποτελεί ένδειξη υψηλής καθαρότητας.^{2,68} Έπειτα το στυρένιο αποστάζει σε αμπούλες, οι οποίες φυλάσσονται στους -20°C .

4.4.2 Καθαρισμός 2-Βινυλοπυριδίνης

Σε ειδική φιάλη στην οποία έχει προσαρμοστεί κατάλληλη αμπούλα, εισάγεται η επιθυμητή ποσότητα του μονομερούς μαζί με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, όπου αφήνεται για 24 ώρες υπό ανάδευση (Σχήμα 4.4). Την επόμενη μέρα αποστάζεται η ποσότητα της 2-βινυλοπυριδίνης στην αμπούλα της συσκευής και στη συνέχεια αυτή απομακρύνεται με σύντηξη με τη χρήση φλόγας από την αρχική συσκευή καθαρισμού. Η αμπούλα αυτή, προσαρμόζεται σε νέα συσκευή καθαρισμού όμοια με την αρχική, όπου ακολουθείται η ίδια διαδικασία. Συνολικά πραγματοποιούνται δυο καθαρισμοί με υδρίδιο του ασβεστίου, καθώς είναι αναγκαίο να απομακρυνθεί η υγρασία από το μονομερές.



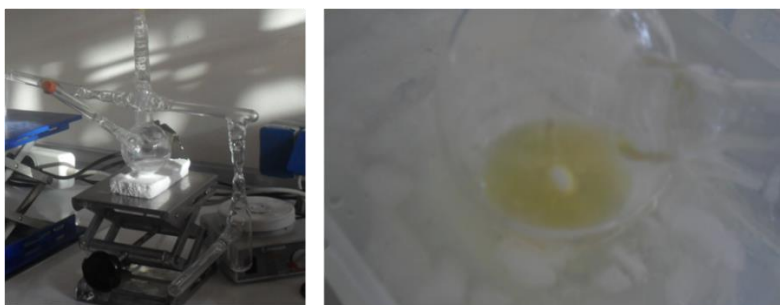
Σχήμα 4.4: Συσκευή που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό της 2-βινυλοπυριδίνης με CaH_2 . Αριστερά φαίνεται το πρώτο στάδιο καθαρισμού με CaH_2 , ενώ δεξιά φαίνεται η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό.

Κατά τον τελευταίο καθαρισμό με CaH_2 , η αμπούλα προσαρμόζεται σε άλλη συσκευή στην οποία γίνεται καθαρισμός του μονομερούς με κάτοπτρο νατρίου. Στη συσκευή αυτή, εισάγεται ποσότητα μεταλλικού νατρίου (Na). Με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας επιτυγχάνεται η εξάχνωση του Na , σχηματίζοντας κάτοπτρο στα τοιχώματα της φιάλης (Σχήμα 4.5). Η ποσότητα της 2-βινυλοπυριδίνης αποστάζει μέσα στη φιάλη, από τη γυάλινη αμπούλα στην οποία βρισκόταν αρχικά, αφήνεται για ανάδευση για περίπου 30 λεπτά και ακολουθεί εκ νέου απόσταξη σε άλλη αμπούλα της συσκευής αυτής. Η γυάλινη αμπούλα απομακρύνεται με σύντηξη με τη χρήση φλόγας και προσαρμόζεται σε άλλη συσκευή στην οποία πραγματοποιείται καθαρισμός με τριαιθυλοαλουμίνιο (Al_3Et).



Σχήμα 4.5: Στις επάνω εικόνες απεικονίζεται μια συσκευή κατάλληλη για τον καθαρισμό της 2-βινυλοπυριδίνης. Κάτω φαίνεται ο τρόπος σχηματισμού του κατόπτρου Na.

Καθώς το τριαιθυλοαλουμίνιο αντιδρά εύκολα όταν εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα, λαμβάνεται με σύριγγα στην οποία έχει εισαχθεί αδρανές αέριο. Στη συσκευή καθαρισμού, εισάγεται ποσότητα που αντιστοιχεί στο 10% του όγκου του μονομερούς, μέσω ελαστικού πώματος (septum), το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται μέσω σύντηξης με τη χρήση φλόγας. Η 2-βινυλοπυριδίνη αποστάζει στη φιάλη όπου έχει εισαχθεί το τριαιθυλοαλουμίνιο και αφήνεται για ανάδευση για 30 λεπτά. Είναι σημαντικό κατά το στάδιο αυτό, η φιάλη να βρίσκεται μέσα σε λουτρό νερού/πάγου, καθώς το τριαιθυλοαλουμίνιο σε θερμοκρασία δωματίου δρα ως απαρχητής, με αποτέλεσμα να ξεκινήσει ο πολυμερισμός της 2-βινυλοπυριδίνης. Το υποκίτρινο χρώμα που λαμβάνει η 2-βινυλοπυριδίνη, σε αυτό το στάδιο, είναι ένδειξη καθαρότητας (Σχήμα 4.6). Τέλος το καθαρό μονομερές αποστάζεται στην αμπούλα που φέρει η συσκευή, η οποία στη συνέχεια απομακρύνεται από αυτή και προσαρμόζεται στη συσκευή πολυμερισμού.



Σχήμα 4.6: Συσκευή καθαρισμού 2-βινυλοπυριδίνης με τριαίθυλοαλουμίνιο (αριστερά). Χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα, ένδειξη υψηλής καθαρότητας (δεξιά).

Ο καθαρισμός της 2-βινυλοπυριδίνης με τριαιθυλοαλουμίνιο, αποσκοπεί στη δέσμευση της υγρασίας του μονομερούς. Η παρουσία υγρασίας ενέχει τον κίνδυνο να υπάρξουν παράπλευρες αντιδράσεις, λόγω της μετατροπής του ατόμου του αζώτου της 2-

βινυλοπυριδίνης, σε τεταρτοταγές άτομο, που φέρει ένα πρωτόνιο (H^+) από την παρουσία του νερού.

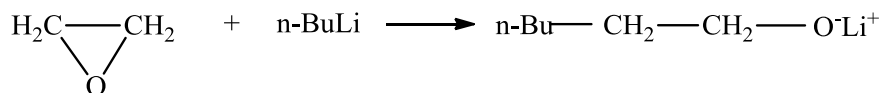
4.4.3 Καθαρισμός Αιθυλενοξειδίου

Το αιθυλενοξείδιο παραλαμβάνεται σε ατσάλινη φιάλη (οβίδα) υπό κενό, καθώς βρίσκεται σε αέρια μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο καθαρισμός του παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες καθώς πρόκειται για ένα μονομερές πολύ εύφλεκτο και επικίνδυνο για την υγεία. Η οβίδα προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και το αέριο αιθυλενοξείδιο υγροποιείται σε γυάλινη φιάλη, η οποία έχει επίσης προσαρμοστεί στη γραμμή κενού και η οποία περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου, με τη βοήθεια λουτρού ισοπροπανόλης/υγρού αζώτου ($-78^\circ C$) (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7: Απεικόνιση οβίδας αιθυλενοξειδίου (δεξιά), και αμπούλας που περιέχει CaH_2 (αριστερά).

Στη συνέχεια απεράνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα περίπου, σε λουτρό νερού/πάγου στους $0^\circ C$. Εν συνεχεία, η ποσότητα του ΕΟ αποστάζει σε άλλη φιάλη, στην οποία έχει εισαχθεί κανονικό βουτυλολίθιο ($n-BuLi$), του οποίου ο διαλύτης (εξάνιο) έχει απομακρυνθεί μέσω της γραμμής υψηλού κενού. Αφήνεται για ανάδευση σε λουτρό νερού/πάγου για 30 λεπτά, ώστε το $n-BuLi$ να αντιδράσει και να απενεργοποιήσει τις ακαθαρσίες του αιθυλενοξειδίου. Κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, παρατηρείται εμφάνιση μικρής ποσότητας λευκού στερεού, το οποίο όμως δεν αποτελεί κάποιου είδους ακαθαρσία αλλά προϊόν της αντίδρασης του αιθυλενοξειδίου με το $n-BuLi$ (Σχήμα 4.8).



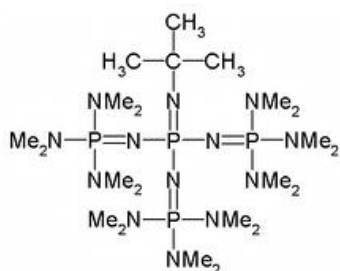
Σχήμα 4.8: Αντίδραση αιθυλενοξειδίου με κανονικό βουτυλολίθιο κατά τον καθαρισμό του.

Τέλος, το αιθυλενοξείδιο, αποστάζει απευθείας μέσω εσφυρίσματος, σε βαθμονομημένη γυάλινη αμπούλα, η οποία έχει ήδη προσαρμοστεί στη συσκευή πολυμερισμού.

4.5 Καθαρισμός Άλλων Αντιδραστηρίων

4.5.1 Καθαρισμός Βάσης Φωσφαζίνης (tBuP₄)

Οι φωσφαζίνες είναι ισχυρά φορτισμένες οργανικές βάσεις κατά Brønsted οι οποίες περιέχουν ένα τουλάχιστον άτομο φωσφόρου (P), το οποίο συνδέεται με 4 άτομα αζώτου (N). Χρησιμοποιούνται ευρέως στον ανιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, ως μέσα συμπλοκοποίησης του κατιόντος που προκύπτει από τον οργανολιθιακό απαρχητή, σταθεροποιώντας το ανιόν. Στην παρούσα πειραματική διαδικασία χρησιμοποιείται η t-BuP₄, της οποίας οι πολικές αμινομάδες βρίσκονται στο εσωτερικό του μορίου, ενώ το εξωτερικό αποτελείται από αλκυλομάδες (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση της χημική δομής της φωσφαζίνης t-BuP₄.

Έτσι υπάρχει αρκετός ελεύθερος χώρος στο μόριο προκειμένου να φιλοξενηθεί το κατιόν (Li). Η δυνατότητα της φωσφαζίνης να συμπλοκοποιείται με το Li, που βρίσκεται στο ζωντανό άκρο της αναπτυσσόμενης μακροαλυσίδας PS-b-P2VPLi⁺, αποδυναμώνει το δεσμό O-Li, με αποτέλεσμα να είναι εφικτή η εισαγωγή του μονομερούς αιθυλενοξειδίου. Ως αποτέλεσμα της χρήσης της, αυξάνεται ο ρυθμός πολυμερισμού, παρατηρώντας στενή κατανομή μοριακών βαρών και καλά καθορισμένες ακραίες ομάδες.

Η t-Bu-P₄, η οποία χρησιμοποιείται στην παρούσα πειραματική διαδικασία, παραλαμβάνεται με υψηλή καθαρότητα, διαλυμένη σε εξάνιο. Η συσκευή στην οποία γίνεται ο καθαρισμός και ο διαχωρισμός της, προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και μέσω του ελαστικού πώματος, ενίεται η επιθυμητή ποσότητα βάσης φωσφαζίνης. Στη συνέχεια απομακρύνεται το τμήμα που φέρει το ελαστικό πώμα, με σύντηξη με τη χρήση φλόγας και ακολουθεί και απομάκρυνση του διαλύτη (εξάνιο) μέσω της γραμμής υψηλού κενού. Τέλος, αποστάζει στη συσκευή ποσότητα διαλύτη, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με τη χρήση φλόγας και φυλάσσεται στους -30^o C.

4.5.2 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού, Οξικό Οξύ

Αρχικά κατασκευάζεται κατάλληλη γυάλινη συσκευή, η οποία προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, και ελέγχεται για την ύπαρξη οπών ή ρωγμών με το Tesla coil. Στη συνέχεια εισάγεται η επιθυμητή ποσότητα οξικού οξέως, μέσω του ελαστικού πώματος, το οποίο στη συνέχεια απομακρύνεται με σύντηξη μέσω φλόγας. Ακολουθούν δύο ή τρεις

απαερώσεις και κατόπιν η γυάλινη συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη με τη χρήση φλόγας και φυλάσσεται στους -20°C .

4.6 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών Πολυστυρενίου, Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και Πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO) Με Ανιοντικό Πολυμερισμό

Σκοπός της συνθετικής διαδικασίας, αποτέλεσε η σύνθεση πρότυπων, αμφίφιλων τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO, όπου PS αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυστυρενίου, P2VP αντιστοιχεί στη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και PEO αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου), με στενή κατανομή μοριακών βαρών, επιθυμητά μοριακά βάρη και επιθυμητή σύσταση. Συνολικά συντέθηκαν 4 δείγματα με τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών χρησιμοποιώντας πολικό διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο) και χαμηλές θερμοκρασίες (-78°C).

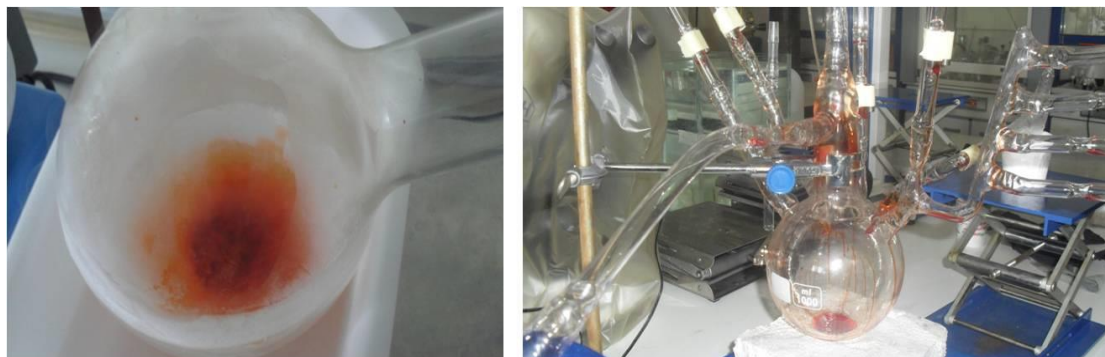
Η συσκευή πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από τα εξής μέρη: α) από τον αντιδραστήρα πολυμερισμού β) από το τμήμα καθαρισμού (purge section) στο οποίο αποστάζει αρχικά διαλύτης μαζί με το 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο και το κανονικό βουτυλολιθίο ώστε να προκύψει το διάλυμα του 1,2-διφαινυλοεξυλολιθίου και γ) από τις αμπούλες που περιέχουν τα μονομερή, το μέσο τερματισμού και τη βάση φωσφαζίνης (Σχήμα 4.10).



Σχήμα 4.10: Συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.

Μετά την κατασκευή της συσκευής πολυμερισμού, προσαρμόζονται στις κατάλληλες θέσεις οι αμπούλες με τα μονομερή (στυρένιο και 2-βινυλοπυριδίνη), το μέσο τερματισμού, ο απαρχητής, η βάση φωσφαζίνη και η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού όπου ελέγχεται για ύπαρξη οπών. Στη συνέχεια εισάγεται ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου και 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου, με ένεση στο ελαστικό πώμα, σε αναλογία 3:1. Ο γυάλινος σωλήνας που φέρει το ελαστικό πώμα, που φέρει το τμήμα καθαρισμού, απομακρύνεται με σύντηξη με τη χρήση φλόγας και ο διαλύτης του n-BuLi (εξάνιο) απομακρύνεται μέσω της γραμμής κενού. Η αντίδραση των n-BuLi και 1,1-DPE οδηγεί στο

σχηματισμό του 1,1-δифαινυλοεξυλολιθίου (1,1-DPHLi), το οποίο αποτελεί μέσο καθαρισμού για το διαλύτη και για το εσωτερικό της συσκευής πολυμερισμού. Ο σχηματισμός της ένωσης αυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 4.11.



Σχήμα 4.11: Σχηματισμός της ένωσης διφαινυλοεξυλολιθίου στο τμήμα καθαρισμού (αριστερά). Η συσκευή πολυμερισμού (δεξιά).

Στη συνέχεια, αποστάζει στο τμήμα καθαρισμού, η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη και αφού παγώσει, η συσκευή απεργώνεται και απομακρύνεται με σύντηξη με τη χρήση φλόγας από τη γραμμή κενού. Το διαλυμένο στο τετραϋδροφουράνιο 1,1-δифαινυλοεξυλολιθίου μεταφέρεται σε όλα τα σημεία της συσκευής (Σχήμα 4.11) ώστε το 1,1-DPHLi να αντιδράσει με τυχόν ακαθαρσίες που βρίσκονται στο εσωτερικό της συσκευής και να απενεργοποιηθούν. Η περίσσεια του διαλύματος επιστρέφει πίσω στο τμήμα καθαρισμού, καθώς και τα προϊόντα της αντίδρασής του με τις ακαθαρσίες. Στη συνέχεια, το τμήμα καθαρισμού τοποθετείται σε θερμό λουτρό νερού και ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη στα τοιχώματα της συσκευής, απομακρύνοντας το 1,1-DPHLi που έχει παραμείνει και τα προϊόντα της αντίδρασής του με τις προσμίξεις. Η απόσταξη γίνεται με τη βοήθεια υγρού αζώτου σε όλα τα σημεία της συσκευής. Κατόπιν ο διαλύτης επιστρέφεται στο τμήμα καθαρισμού. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται περίπου 10 φορές και ολοκληρώνεται, όταν ο διαλύτης που αποστάζει τοπικά, δεν έχει πλέον το κόκκινο χρώμα του 1,1-δифαινυλοεξυλολιθίου. Στη συνέχεια όλη η ποσότητα του διαλύτη αποστάζεται στον αντιδραστήρα πολυμερισμού με την χρήση εξωτερικά λουτρού ζεστού νερού για το τμήμα καθαρισμού και λουτρού παγόνερου για τον κύριο αντιδραστήρα και στην συνέχεια παγώνει με υγρό άζωτο. Αφού αποστάξει όλη η ποσότητα του διαλύτη, το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται από την υπόλοιπη συσκευή με σύντηξη με τη χρήση φλόγας. Η συγκεκριμένη διαδικασία της απόσταξης του καθαρού διαλύτη στον κύριο αντιδραστήρα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή προς την αποφυγή λήψης και των προσμείξεων (ένδειξη το κόκκινο χρώμα).

Για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός, αρχικά θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που φέρει το στυρένιο και στη συνέχεια θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που περιέχει τον απαρχητή. Είναι σημαντικό, η εισαγωγή του διαλύματος του απαρχητή στον αντιδραστήρα πολυμερισμού να είναι πολύ γρήγορη, ώστε να επιτευχθεί η γρήγορη ταχύτητα

του σταδίου έναρξης και να προκύψει στενή κατανομή μοριακών βαρών. Η συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται αμέσως σε λουτρό ισοπροπανόλης/υγρού αζώτου, υπό ανάδευση και ο πολυμερισμός αφήνεται να ολοκληρωθεί για μία ώρα (Σχήμα 4.12). Είναι σημαντικό η θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή στους -78°C . Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου, θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας η οποία περιέχει τη 2-βινυλοπυριδίνη και το μονομερές εισάγεται στάγδην στο διάλυμα πολυμερισμού. Μετά την πλήρη απόσταξη του, αφήνεται να πολυμεριστεί επίσης για 1 ώρα στους -78°C .

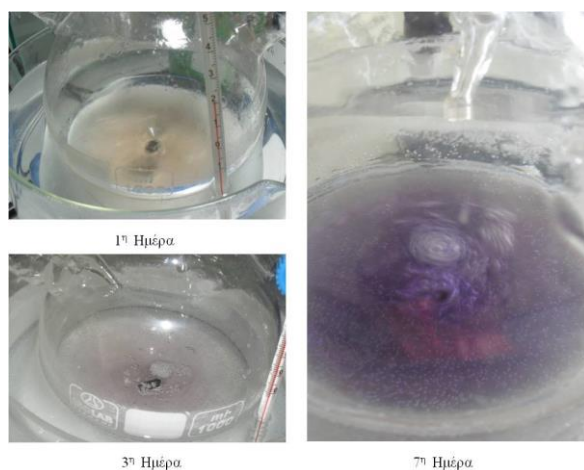


Σχήμα 4.12: Λουτρό ισοπροπανόλης/υγρού αζώτου σε θερμοκρασία -78°C για τον πολυμερισμό του στυρενίου και της 2-βινυλοπυριδίνης προς σχηματισμό του ενεργού συμπολυμερούς του τύπου $PS-b-P2VP\text{-}Li^{+}$.

Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού της 2-βινυλοπυριδίνης και πριν εισαχθεί το αιθυλενοξειδίο (EO) στη συσκευή πολυμερισμού, θραύεται ο γυάλινος υμένας της γυάλινης αμπούλας που περιέχει τη βάση φωσφαζίνη και το διάλυμα πολυμερισμού τίθεται υπό ανάδευση για μερικά λεπτά.

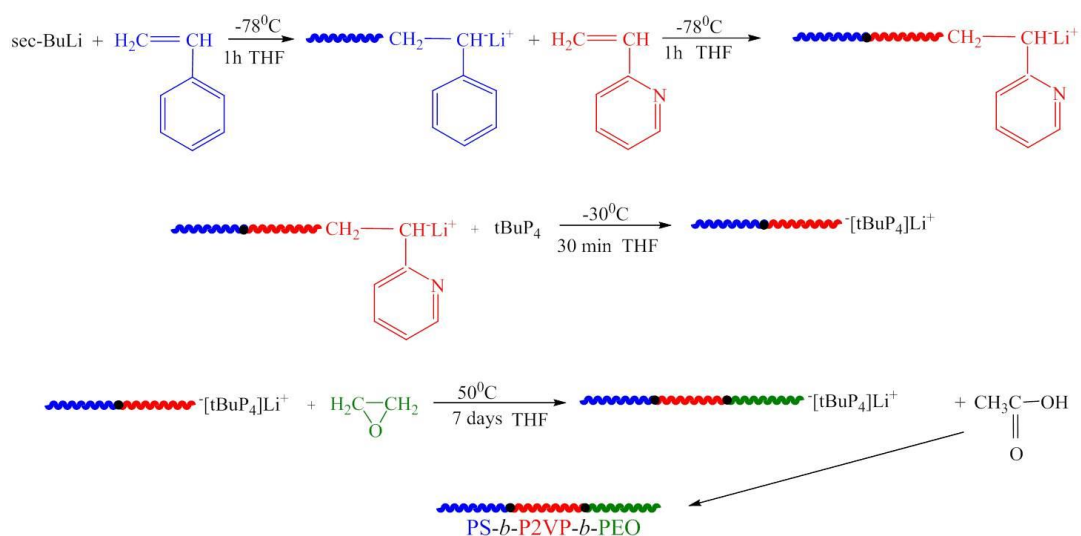
Η συσκευή πολυμερισμού, προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω εσμυρίσματος και στη συνέχεια αποστάζεται η ποσότητα του αιθυλενοξειδίου στη γυάλινη αμπούλα που φέρει το εσμύρισμα. Μετά την απόσταξη του αιθυλενοξειδίου, ακολουθεί απαέρωση και η συσκευή πολυμερισμού απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη με τη χρήση φλόγας. Ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που φέρει το αιθυλενοξειδίο, θραύεται και το μονομερές εισάγεται στον αντιδραστήρα πολυμερισμού στάγδην.

Η συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 50°C για 5 ημέρες προκειμένου να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου. Με το πέρας της απαιτούμενης χρονικής διάρκειας παρατηρείται αλλαγή στο χρώμα από διαφανές σε ανοιχτό ιώδες, γεγονός που επιβεβαιώνει τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου (Σχήμα 4.13).



Σχήμα 4.13: Διάλυμα σχηματιζόμενου ενεργού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $PS-b-P2VP-b-PEO\text{Li}^+$, αμέσως μετά την προσθήκη αιθυλενοξειδίου, μετά από τρεις ημέρες και λίγο πριν τον τερματισμό.

Ως μέσο τερματισμού του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε το οξικό οξύ. Αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου, θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας του οξικού οξέως με αποτέλεσμα να τερματιστεί ο πολυμερισμός. Το διάλυμα αποχρωματίζεται και ακολουθεί η καταβύθιση του πολυμερούς σε κακό διαλύτη (εξάνιο). Παρακάτω στο Σχήμα 4.14 αναπαρίσταται οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού.



Σχήμα 4.14: Αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου $PS-b-P2VP-b-PEO$.

4.7 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

Στο υποκεφάλαιο αυτό αναλύεται η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε και αφορά την σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις και τέσσερις κλάδους, καθώς και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους αντίστοιχα. Όλα τα προαναφερόμενα δείγματα, συντέθηκαν μέσω ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP), με την χρήση της τεχνικής υψηλού κενού.

Κατά τη σύνθεση πολυμερών με τις μεθόδους του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται είναι ανεκτικές σε πρωτικά, υδατικά μέσα διάλυσης και σε ορισμένα δραστικά μονομερή. Συγκεκριμένα, η σύνθεση πολυμερών με την μέθοδο του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, εμφανίζει μεγάλη ανεκτικότητα ως προς την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων διαλυτών και αντιδραστηρίων, καθιστώντας τον ATRP βιομηχανικά εφαρμόσιμο.

Ωστόσο για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων κατά τη σύνθεση ομοπολυμερών και συμπολυμερών με ελεγχόμενο ζωντανό ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, ακολουθείται παρόμοια διαδικασία με αυτή των ιοντικών πολυμερισμών και υπό συνθήκες υψηλού κενού, για να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις στα αντιδραστήρια, όπως η υγρασία και οι σταθεροποιητές του εμπορίου. Η διαδικασία που ακολουθείται για τον καθαρισμό υγρών αντιδραστηρίων είναι η απαέρωση και η απόσταξη. Και οι δύο τεχνικές, αποσκοπούν στον καθαρισμό των διαλυτών και των μονομερών από τους σταθεροποιητές των εμπορικών συσκευασιών και την απομάκρυνση της υγρασίας ή των προσμίξεων που αυτοί περιέχουν. Για την απομάκρυνση της υγρασίας χρησιμοποιείται συνήθως υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2).

Για την σύνθεση πολυμερών μέσω ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, χρησιμοποιείται καταλυτικό σύστημα, οπότε σημαντικός παράγοντας είναι ο καθαρισμός των μονομερών αλλά και ο καθαρισμός του καταλύτη, καθώς αυτός καθορίζει την ισορροπία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μεταφοράς ατόμου.

Επιπλέον, η σύνθεση όλων των αστεροειδών ομοπολυμερών και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, μπορεί να θεωρηθεί οικονομικά αποδοτική προσέγγιση, λόγω της απουσίας διαλύτη καθ'όλη την διαδικασία πολυμερισμού, αφού πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός μάζας, γεγονός που κρίνεται ιδιαίτερα πρωτότυπο στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.⁵

Συνολικά συντέθηκαν τριάντα τέσσερα (34) δείγματα, από τα οποία τα 5 είναι αστεροειδή ομοπολυμερή με 3 κλάδους του τύπου $(\text{PS})_3$ και λειτούργησαν ως μακροαπαρχητές για την σύνθεση άλλων 5 αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με 3 κλάδους του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_3$, ενώ συντέθηκαν 4 αστεροειδή ομοπολυμερή με 4 κλάδους του τύπου $(\text{PS})_4$ τα οποία επίσης λειτούργησαν ως μακροαπαρχητές για την σύνθεση 4 αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με 4 κλάδους του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_4$ αντίστοιχα. Σε κάθε περίπτωση, αλλάζοντας την αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και

καταλυτικού συστήματος, προέκυψαν πολυμερή με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη όπως και διαφορετικά κλάσματα μάζας, παρουσιάζοντας όμως όλα τα δείγματα, σχετικά μικρές κατανομές μοριακών βαρών ($1.1 \leq I \leq 1.45$) και υψηλή απόδοση σε τελικό πολυμερές⁵ για την περίπτωση ζωντανού ριζικού πολυμερισμού και τα αποτελέσματα κρίνονται ιδιαίτερα αξιόλογα σε όλες τις περιπτώσεις.

Τέλος, όσον αφορά την κινητική μελέτη, συντέθηκαν 16 δείγματα, οκτώ αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τρεις κλάδους και οκτώ με τέσσερις κλάδους, κρατώντας σταθερή την αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος και μεταβάλλοντας την διάρκεια πολυμερισμού, από 1 έως 48 ώρες, ώστε στο τέλος να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, όσον αφορά το μοριακό βάρος, την κατανομή μοριακών βαρών και την απόδοση για κάθε τύπο πολυμερούς.

4.7.1 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων

Σε αντίθεση με τον ανιοντικό πολυμερισμό, στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, τα αντιδραστήρια δεν χρειάζονται τόσο χρονοβόρες διαδικασίες καθαρισμού. Το μόνο είδος καθαρισμού που πραγματοποιήθηκε στα μονομερή και στο καταλυτικό σύστημα, ήταν η απομάκρυνση των σταθεροποιητών που αυτά περιέχουν.

4.7.2 Καθαρισμός Στυρενίου

Το στυρένιο, εισάγεται σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου, προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και αφήνεται για 24 ώρες υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, απαιρώνεται και πραγματοποιείται απόσταξη του, σε νέα κενή φιάλη, η οποία αποθηκεύεται στους -20°C . Πριν από κάθε πολυμερισμό, λαμβάνεται η απαιτούμενη ποσότητα στυρενίου και γίνεται η εισαγωγή του στην φιάλη πολυμερισμού, χωρίς την παρουσία πλέον του σταθεροποιητή, ο οποίος θα μπορούσε να λειτουργήσει ως αναστολέας ή παρεμποδιστής, κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.

4.7.3 Καθαρισμός 2-Βινυλοπυριδίνης

Η προαπαιτούμενη ποσότητα 2-βινυλοπυριδίνης για κάθε πείραμα, εισάγεται σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου, προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και αφήνεται 24 ώρες υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, απαιρώνεται και αποστάζει στην φιάλη πολυμερισμού, που περιέχει ήδη τον μακροαπαρχητή (PS)_n όπου n=3,4 και το καταλυτικό σύστημα, για τον επιτυχή πολυμερισμό των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n όπου n=3,4.

4.7.4 Καθαρισμός Βρωμιούχου Χαλκού

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml προστέθηκε ποσότητα βρωμιούχου χαλκού (CuBr), η οποία ζυγίστηκε με ζυγό ακριβείας. Στη συνέχεια, προστέθηκε ποσότητα οξικού οξέος

(CH₃COOH) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση τουλάχιστον μισή ώρα. Έπειτα, το υπερκείμενο του διαλύματος αφαιρέθηκε και ο βρωμιούχος χαλκός παρέμεινε στον πάτο του ποτηριού. Για την απομάκρυνση του οξικού οξέως από τον βρωμιούχο χαλκό, προστέθηκε μεγάλη ποσότητα (40-50 ml) αιθανόλης και το διάλυμα τοποθετήθηκε εκ νέου υπό ανάδευση (Σχήμα 4.15) αλλά και θέρμανση μέχρι την πλήρη εξάτμιση της αιθανόλης και την παραμονή του στερεού βρωμιούχου χαλκού. Μετά την εξάτμιση της αιθανόλης, ο στερεός βρωμιούχος χαλκός αφέθηκε για ξήρανση σε φούρνο κενού στους 40⁰ C για τουλάχιστον δύο ημέρες.

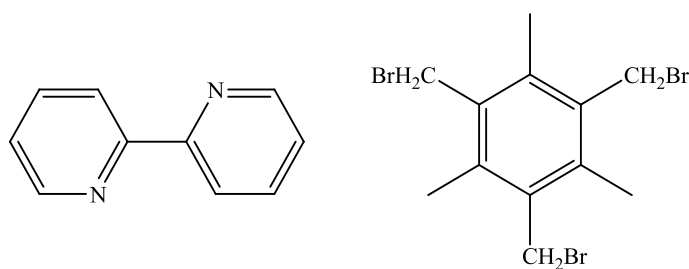


Σχήμα 4.15: Διαδικασία καθαρισμού CuBr με αιθανόλη.

4.8 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις Κλάδους (PS)₃ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Για την σύνθεση των πέντε (5) αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ Μονομερές: το στυρένιο
- ✓ Τριδραστικός απαρχητής και ειδικότερα το 1,3,5-tris(bromomethyl)mesitylene
- ✓ Καταλυτικό σύστημα 2,2 Διπυριδίνη (Bipyridine)/CuBr

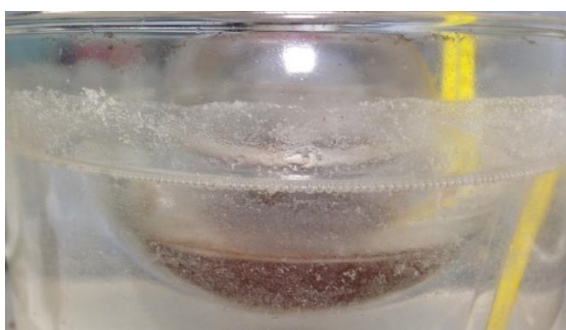


Σχήμα 4.16: Συντακτικοί τύποι 2,2 διπυριδίνης και τριδραστικού απαρχητή 1,3,5-tris(bromomethyl)mesitylene.

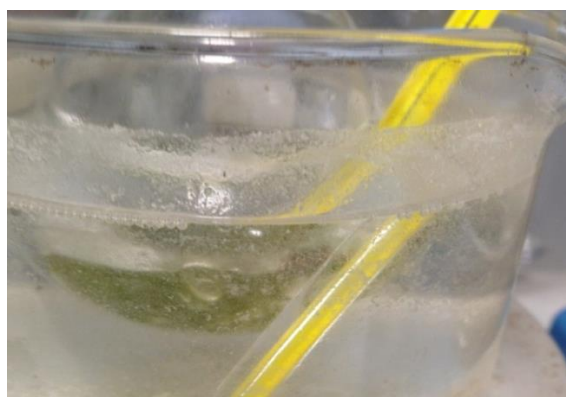
Η συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε, αφορά τον πολυμερισμό μάζας του στυρενίου (St), χρησιμοποιώντας γυάλινη φιάλη των 100 ml, στην οποία ήταν προσαρμοσμένη στρόφιγγα υψηλού κενού καθώς και μαγνητικός αναδευτήρας. Στην συνέχεια, αφού ζυγίστηκαν τα αντιδραστήρια σε ζυγό ακριβείας, προστέθηκε πρώτα το στυρένιο (St), έπειτα ο τριδραστικός απαρχητής, μετέπειτα η 2,2-διπυριδίνη και τέλος ο βρωμιούχος χαλκός. Να τονιστεί σε αυτό το σημείο, πως προτιμήθηκε η χρήσης της 2,2

διπυριδίνης, αφού ο τριδραστικός απαρχητής καταβυθίζεται παρουσία της N,N,N',N'',N''' -πενταμεθυλοδιεθυλενοτριαμίνης.⁴

Αφού προστέθηκαν όλα τα αντιδραστήρια, με την σειρά που προαναφέρθηκε, η φιάλη προσαρμόστηκε στην γραμμή υψηλού κενού και το διάλυμα απαερώθηκε δύο φορές, με την χρήση υγρού αζώτου μέσω της μεθόδου ψύξης-απόψυξης (freeze drying cycle). Μετά την επίτευξη ικανοποιητικού κενού, η φιάλη απομακρύνθηκε από την γραμμή υψηλού κενού, με την βοήθεια λουτρού νερού το διάλυμα έφτασε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση για τουλάχιστον 2 ώρες ώστε να ομογενοποιηθεί πλήρως. Τέλος, η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό ελαίου σιλικόνης, το οποίο είχε προθερμανθεί στους 110⁰ C. Η φιάλη παρέμεινε για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα κάθε φορά, υπό ανάδευση στο λουτρό ελαίου σιλικόνης (Σχήμα 4.17 – 4.18).



Σχήμα 4.17: Η συσκευή πολυμερισμού στο λουτρό σιλικόνης πριν ξεκινήσει ο πολυμερισμός.



Σχήμα 4.18: Το διάλυμα πολυμερισμού μετά τις 18 ώρες.

Μετά το πέρας της προκαθορισμένης χρονικής διάρκειας πολυμερισμού, η φιάλη απομακρύνθηκε από το λουτρό σιλικόνης και ψύχθηκε σε λουτρό νερού ώστε να τερματιστεί ο πολυμερισμός. Έπειτα, η φιάλη που περιείχε το σχηματισμένο πλέον πολυμερές, το καταλυτικό σύστημα καθώς και το μονομερές που δεν αντέδρασε, προσαρμόστηκε στην γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε με την χρήση υγρού αζώτου και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η απόσταξη του μονομερούς που δεν αντέδρασε σε μία άλλη κενή φιάλη, με την βοήθεια υγρού αζώτου (Σχήμα 4.19).



Σχήμα 4.19: Η διαδικασία απόσταξης του μονομερούς που δεν αντέδρασε στην γραμμική υψηλού κενού.

Στην συσκευή πολυμερισμού που περιέχει πλέον το πολυμερές και το καταλυτικό σύστημα, προστέθηκε διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF), ώστε να διαλυτοποιηθεί το πολυμερές και ακολούθησε ο καθαρισμός του από τα προϊόντα χαλκού με την χρήση οξικής αλούμινας (Σχήμα 4.20).



Σχήμα 4.20: Η διαδικασία καθαρισμού του διαλύματος από τα προϊόντα χαλκού με την χρήση οξικής αλούμινας ώστε να προκύψει το καθαρό επιθυμητό πολυμερές.

Στην συνέχεια, στο διάλυμα του πολυμερούς, μετά τον καθαρισμό του με την οξική αλούμινα, προστέθηκε ποσότητα ιονανταλλακτικής ρητίνης DOWEX-MS-1 και αφέθηκε υπό ανάδευση τουλάχιστον 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (Σχήμα 4.21). Τέλος ακολούθησε η καταβύθιση του σε μεθανόλη.

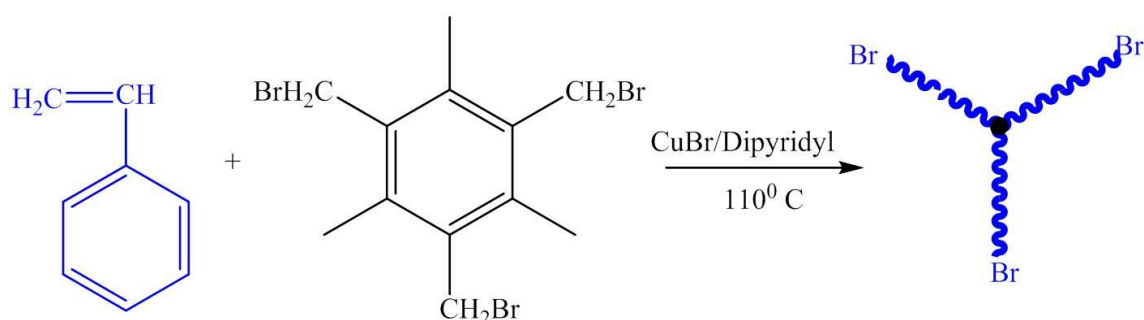


Σχήμα 4.21: Η διαδικασία καθαρισμού από τα προϊόντα χαλκού με την ιονανταλλακτική ρητίνη DOWEX-MS-1.

Η διαδικασία της καταβύθισης, καθώς και η χρήση της οξεικής αλούμινας και της ιονανταλλακτικής ρητίνης, πραγματοποιήθηκε μέχρι να επιτευχθεί η καλή καθαρότητα του πολυμερούς (διαυγές διάλυμα του πολυμερούς σε THF), από τα προϊόντα χαλκού που περιέχονται μέσα στο δείγμα.

Τέλος το πολυμερές αφέθηκε προς ξήρανση στους 45⁰C σε φούρνο κενού, για τουλάχιστον 72 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περίσσεια από το μονομερές που μπορεί να έχει εγκλωβιστεί.

Το τελικό πλέον “καθαρό” πολυμερές ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, ώστε να υπολογιστεί η απόδοση του, με βάση την γνωστή ποσότητα μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε κατά την συνθετική πορεία. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 4.22.

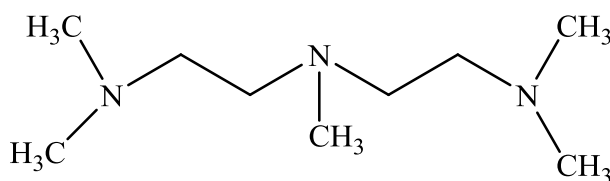


Σχήμα 4.22: Αντιδράσεις σύνθεσης αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου με τρεις κλάδους.

4.9 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου και Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με Τρεις Κλάδους (PS-*b*-P2VP)₃ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Για την σύνθεση των πέντε αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃ χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ Μονομερές: η 2-βινυλοπυριδίνη
- ✓ Το αστεροειδές ομοπολυμερές πολυστυρενίου με τρεις κλάδους ως μακροαπαρχητής
- ✓ Καταλυτικό σύστημα *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine/CuBr

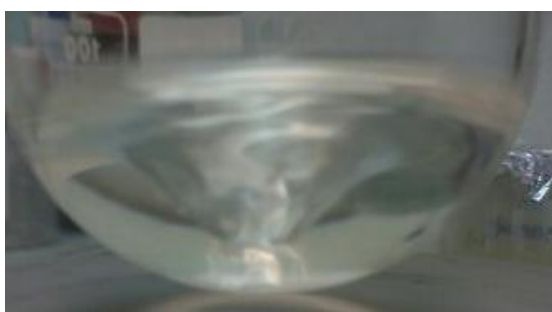


Σχήμα 4.23: Συντακτικός τύπος *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine.

Η συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Σε γυάλινη σφαιρική φιάλη των 100 ml, στην οποία ήταν προσαρμοσμένη στρόφιγγα υψηλού κενού καθώς και μαγνητικός αναδευτήρας, τοποθετήθηκε προζυγισμένη ποσότητα μακροαπαρχητή (PS)₃ του οποίου η συνθετική πορεία αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, η απαιτούμενη ποσότητα βρωμιούχου χαλκού CuBr και τέλος η αντίστοιχη ποσότητα της *N,N,N',N'',N'''*-

πενταμέθυλοδιεθυλάνοτριαμίνης (*N,N,N',N'',N'''*-PMDETA). Η φιάλη τοποθετήθηκε στην γραμμή υψηλού κενού και απαερώθηκε με την χρήση υγρού αζώτου τουλάχιστον 2 φορές.

Στην συνέχεια, αποστάχθηκε η απαιτούμενη ποσότητα του μονομερούς της 2-βινυλοπυριδίνης, από δεύτερη φιάλη, η οποία είχε πρώτα απαερωθεί. Όταν αποστάχθηκε όλη η ποσότητα του μονομερούς, το μείγμα απαερώθηκε ακόμη 2 φορές, με την βοήθεια υγρού αζώτου και τέλος απομακρύνθηκε από την γραμμή υψηλού κενού. Το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ισχυρή ανάδευση, ώστε το μονομερές της 2-βινυλοπυριδίνης να διαλυτοποιήσει πλήρως τον μακροαπαρχητή (PS)₃. Όταν επήλθε πλήρης διαλυτοποίηση του μακροαπαρχητή, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε λουτρό ελαίου υπό ανάδευση για 18 ώρες σε θερμοκρασία 80 °C (Σχήμα 4.24 και 4.25).



Σχήμα 4.24: Η συσκευή πολυμερισμού στο λουτρό σιλικόνης πριν ξεκινήσει ο πολυμερισμός.



Σχήμα 4.25: Το διάλυμα πολυμερισμού μετά τις 18 ώρες.

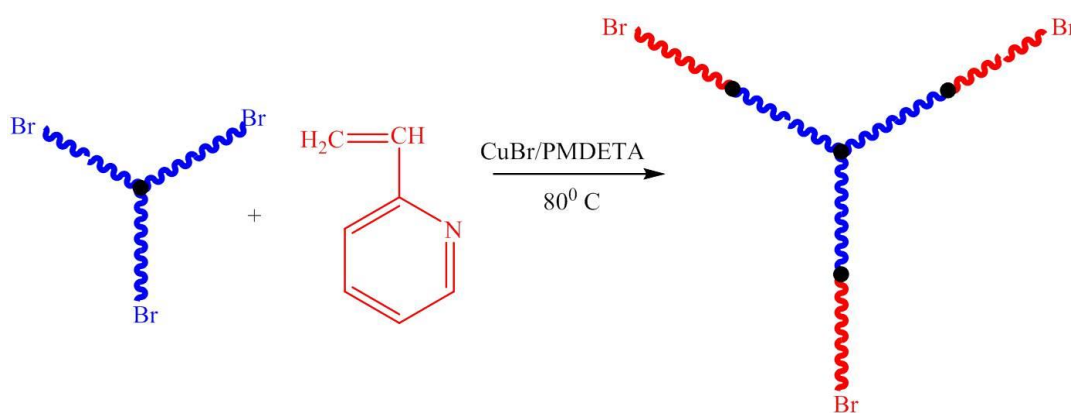
Μετά το πέρας των 18 ωρών η φιάλη απομακρύνθηκε από το λουτρό σιλικόνης και ψύχθηκε σε λουτρό νερού, ώστε να τερματιστεί ο πολυμερισμός. Έπειτα, η φιάλη που περιείχε το σχηματισμένο πλέον αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, το καταλυτικό σύστημα καθώς και το μονομερές που δεν αντέδρασε, προσαρμόστηκε στην γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε με την χρήση υγρού αζώτου και στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η απόσταξη του μονομερούς που δεν αντέδρασε σε άλλη κενή φιάλη, με την βοήθεια υγρού αζώτου.

Τέλος, στην συσκευή πολυμερισμού, που περιέχει πλέον το πολυμερές και το καταλυτικό σύστημα, προστέθηκε διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF), ώστε να διαλυτοποιήσει πλήρως το πολυμερές και ακολούθησε ο καθαρισμός του από τα προϊόντα χαλκού με την χρήση οξικής αλούμινας όπως και στην περίπτωση του μακροαπαρχητή.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί στο σημείο αυτό, πώς το τελικό αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμέρες δεν υπέστη επιπλέον καθαρισμό με ιοαντοανταλλακτική ρητίνη, λόγω της πολικότητας των συστάδων της P2VP, ώστε να αποφευχθεί μεγάλη απώλεια ποσότητας τελικού προϊόντος, λόγω της κατακράτησης του από την ρητίνη.

Το καθαρό πλέον πολυμερές καταβυθίστηκε σε εξάνιο και αφέθηκε προς ξήρανση στους 45⁰C σε φούρνο κενού, για τουλάχιστον 72 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί τυχόν περίσσεια από το μονομερές που μπορεί να έχει εγκλωβιστεί και να μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια η απόδοση σε τελικό πολυμερές.

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.26), παρουσιάζεται η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃.

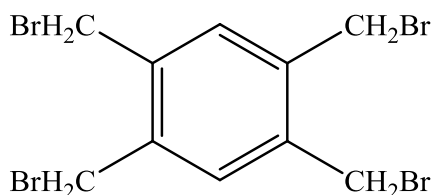


Σχήμα 4.26: Σύνθεση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃.

4.10 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τέσσερις Κλάδους (PS)₄ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

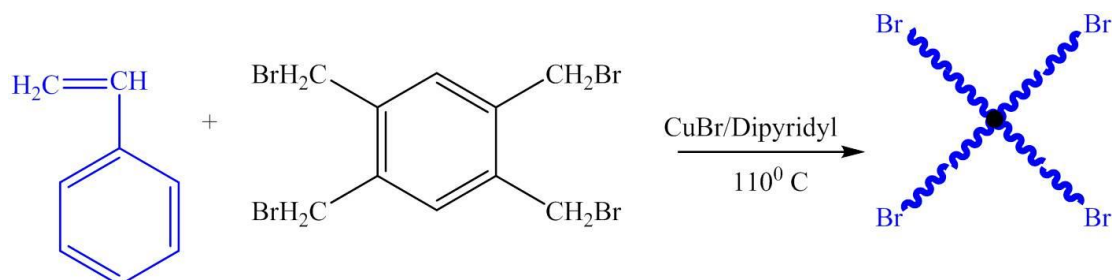
Για την σύνθεση των τεσσάρων (4) αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τέσσερις κλάδους χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ Μονομερές: το στυρένιο
- ✓ Τετραδραστικός απαρχητής και ειδικότερα το 1,2,4,5-tertakis(bromomethyl)mesitylene
- ✓ Καταλυτικό σύστημα 2,2-Bipyridine/CuBr



Σχήμα 4.27: Συντακτικός τύπος τετραδραστικού απαρχητή 1,2,4,5-tertakis(bromomethyl)mesitylene.

Η συνθετική διαδικασία (Σχήμα 4.28) όπως και η διαδικασία καθαρισμού του τελικού πολυμερούς από τα κατάλοιπα του καταλυτικού συστήματος, είναι ακριβώς ίδια με αυτή που αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα για την σύνθεση των δειγμάτων τύπου (PS)₃.



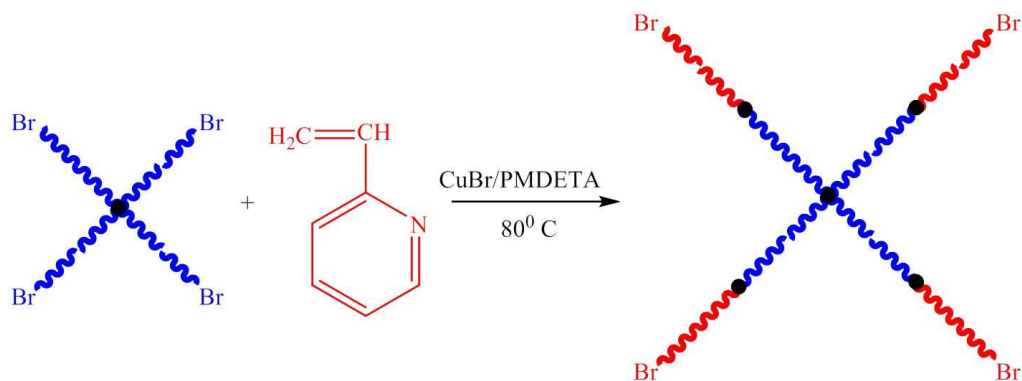
Σχήμα 4.28: Αντιδράσεις σύνθεσης αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου με τέσσερις κλάδους.

4.11 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου και Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με Τέσσερις Κλάδους (PS-b-P2VP)₄ με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Για την σύνθεση των τεσσάρων (4) δειγμάτων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)₄ χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ Μονομερές: η 2-βινυλοπυριδίνη
- ✓ Το αστεροειδές ομοπολυμερές πολυστυρενίου με τέσσερις κλάδους ως μακροαπαρχητής
- ✓ Καταλυτικό σύστημα N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine/CuBr

Και σε αυτή την περίπτωση η συνθετική διαδικασία (Σχήμα 4.29) αλλά και η διαδικασία καθαρισμού από το καταλυτικό σύστημα είναι ακριβώς ίδια με αυτή που αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα για την σύνθεση των δειγμάτων τύπου (PS-b-P2VP)₃.



Σχήμα 4.29: Σύνθεση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₄.

4.12 Κινητική Μελέτη Σύνθεσης Αστεροειδών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους [(PS)₃ και (PS)₄]

Όσον αφορά στην κινητική μελέτη, συντέθηκαν συνολικά δεκαέξι (16) δείγματα, οκτώ για κάθε τύπου πολυμερούς, με τρεις ή τέσσερις κλάδους αντίστοιχα, σε συγκεκριμένη διάρκεια πολυμερισμού από 1 έως 48 ώρες και σταθερή αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος, ώστε στο τέλος να μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν όσον αφορά στο μοριακό βάρος, στην κατανομή μοριακών βαρών και στην απόδοση για κάθε τύπο πολυμερούς.⁵

Σε όλα τα δείγματα, υπολογίστηκε ο κατάλληλος χρόνος πολυμερισμού ώστε να προκύψουν καλά καθορισμένα μοριακά βάρη, με μικρές κατανομές μοριακών βαρών και αρκετά υψηλές αποδόσεις σε τελικό πολυμερές.

Για να είναι αξιόπιστα τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης, για τα οκτώ δείγματα που αφορούν τα αστεροειδή ομοπολυμερή στυρενίου με τρεις κλάδους, χρησιμοποιήθηκαν σταθερές ποσότητες μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος, σε αναλογίες ίσες με [St]:[I]:[bipyridyl]:[CuBr]=[250]:[1]:[3]:[1]. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την σύνθεση των (PS)₃.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες (g)
Styrene(St)	13.59
1,3,5-tris(bromomethyl) mesitylene	0.206
2,2 Bipyridine	0.2436
CuBr(I)	0,0746

Στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών στυρενίου με τέσσερις κλάδους οι αναλογίες μεταξύ [St]:[I]:[bipyridyl]:[CuBr], ήταν και πάλι σταθερές, σε κάθε περίπτωση, ίσες με [St]:[I]:[bipyridyl]:[CuBr]=[250]:[1]:[3]:[1]. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.2).

Πίνακας 4.2 : Ποσότητες αντιδραστηρίων για την σύνθεση των (PS)₄.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες (g)
Styrene(St)	13.59
1,2,4,5-tertakis(bromomethyl)mesitylene	0.233
2,2 Bipyridine	0.2436
CuBr(I)	0.0746

Τα τελικά πλέον “καθαρά” πολυμερή, τα οποία δεν περιείχαν καταλυτικό σύστημα άλλα ούτε και εγκλωβισμένο μονομερές, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας, ώστε να βρεθεί η απόδοση τους, με βάση την γνωστή ποσότητα μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε κατά την συνθετική πορεία.

4.13 Συνδυασμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου με Ανιοντικό Πολυμερισμό

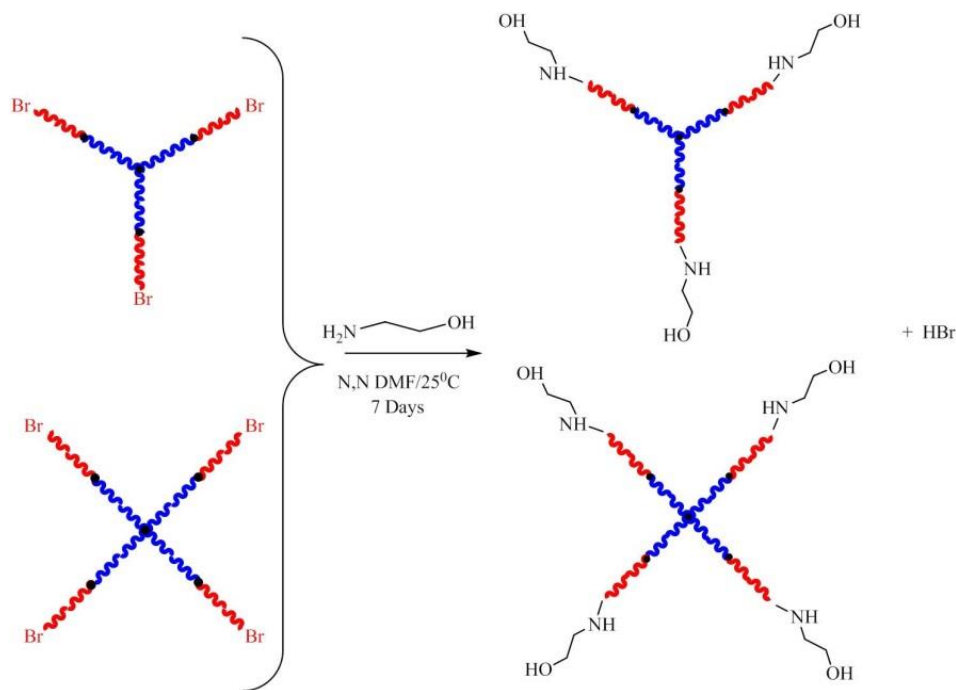
Η τρίτη ενότητα του πειραματικού μέρους, πραγματεύεται την πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)_n και [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]_n όπου n=3,4. Η προσθήκη της συστάδας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο, δύο προϋποθέσεις είναι απαραίτητες:

- Η χημική τροποποίηση των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n όπου n=3,4, τα οποία έφεραν το -Br ως δραστική ομάδα στα άκρα. Η χημική τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αντικατάσταση του ατόμου του -Br από υδρόξυλο ομάδες (-OH), χρησιμοποιώντας αμίνες και ειδικότερα την αιθανολαμίνη⁴ (C₂H₇NO) και την διεθανολαμίνη⁴ (C₄H₁₁NO₂) για την σύνθεση των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)_n και [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]_n όπου n=3,4 αντίστοιχα.
- Η σύνθεση ενός, μη εμπορικά διαθέσιμου, οργανομεταλλικού απαρχητή με αντισταθμιστικό ιόν το κάλιο, ώστε να αντιδράσει με τις υδρόξυλο-ομάδες των δισυσταδικών αστεροειδών συμπολυμερών. Ο απαρχητής ο οποίος συντέθηκε, ήταν το διφαίνυλο μέθυλο κάλιο (DPMK). Ο συγκεκριμένος απαρχητής, επιλέχθηκε λόγω του γεγονότος ότι στον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου απαιτείται ένας απαρχητής που να μην φέρει ως αντισταθμιστικό μεταλλικό κατιόν το Li⁺. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, πως 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⁺ να είναι αδύνατη.

4.14 Χημική Τροποποίηση Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, με στρόφιγγα υψηλού κενού, η οποία περιείχε μαγνητικό αναδευτήρα, τοποθετήθηκε το εκάστοτε αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές και στην συνέχεια προστέθηκε μικρή ποσότητα διαλύτη N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο ώστε να διαλυθεί το πολυμερές, υπό ισχυρή ανάδευση. Όταν το πολυμερές διαλυτοποιήθηκε πλήρως, σχηματίστηκε αδρανής ατμόσφαιρα με συνεχόμενους κύκλους αερίου άζωτου. Έπειτα από 5 κύκλους με αέριο άζωτο, έγινε ένεση της αιθανολαμίνης ή της διαιθανολαμίνης αντίστοιχα και πραγματοποιήθηκαν άλλοι 5 κύκλοι με αέριο άζωτο. Αξίζει να τονισθεί σε αυτό το σημείο, πως η περίσσεια της αιθανολαμίνης ή της διαιθανολαμίνης, ήταν περίπου 500 φορές την συγκέντρωση του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς, ώστε να λάβει χώρα πλήρης αντικατάσταση των ατόμων -Br από τις αμινομάδες των αμινών. Το διάλυμα αφέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, για 7 ημέρες.⁴ Μετά το πέρας των 7 ημερών, το διάλυμα καταβυθίστηκε σε μεθανόλη και αφέθηκε σε φούρνο κενού για ξήρανση. Όταν πλέον είχε απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του N,N-διμεθυλοφορμαμίδιου στο καταβυθισμένο πολυμερές, προστέθηκε ποσότητα διαλύτη

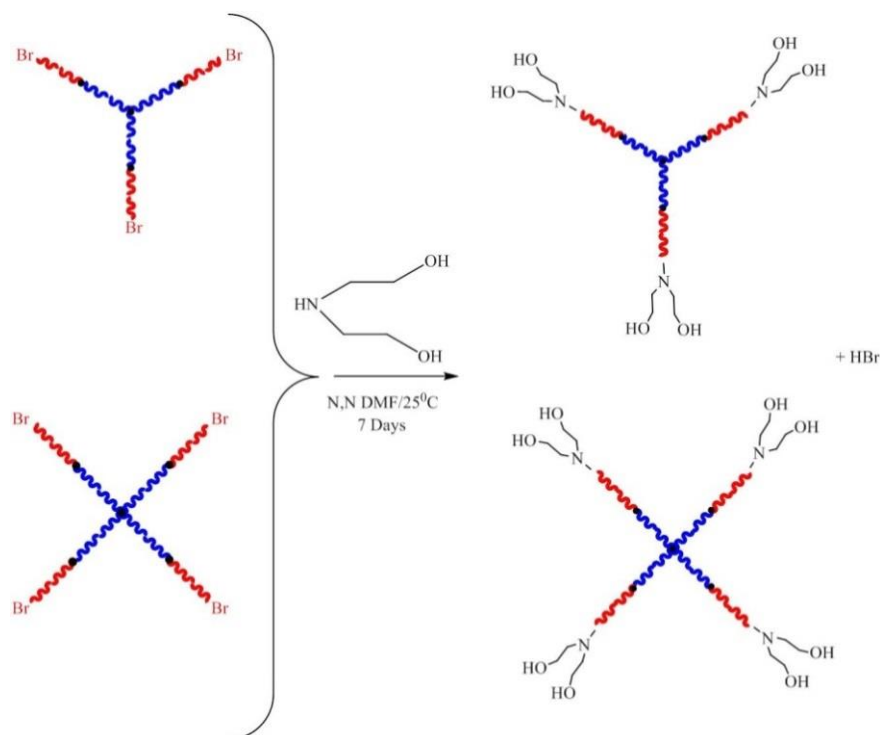
τετραϋδροφουρανίου (THF) ώστε να επαναδιαλυτοποιήσει το πολυμερές όπως και μικρή ποσότητα βάσης NaOH ώστε να απενεργοποιήσει το οξύ HBr, το οποίο σχηματίστηκε κατά την διάρκεια της χημικής τροποποίησης. Στο Σχήμα 4.30 που ακολουθεί αναπαρίστανται σχηματικά οι αντιδράσεις της χημικής τροποποίησης από ενεργά άκρα -Br σε ενεργά άκρα -OH με χρήση της αιθανολαμίνης.



Σχήμα 4.30: Αντιδράσεις χημικής τροποποίησης με την χρήση αιθανολαμίνης.

Το διάλυμα στην συνέχεια διηθήθηκε μέσω φίλτρων διαστάσεων 0.2 μm δύο φορές, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης απουσία του άλατος το οποίο σχηματίστηκε με την προσθήκη της βάσης και καταβυθίστηκε εκ νέου σε μεθανόλη. Το καθαρό πλέον υδροξυλιωμένο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές αφέθηκε για ξήρανση, σε φούρνο κενού στους 60°C για 5 ημέρες.

Αξίζει να σημειωθεί, πως το ίδιο συνθετικό πρωτόκολλο ακολουθήθηκε και στην περίπτωση χρήσης της διαιθανολαμίνης ενώ η ίδια διαδικασία χημικής τροποποίησης πραγματοποιήθηκε στα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με 3 και 4 κλάδους αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.31 που ακολουθεί αναπαρίστανται σχηματικά οι αντιδράσεις της χημικής τροποποίησης από ενεργά άκρα -Br σε ενεργά άκρα -OH με χρήση της διαιθανολαμίνης.



Σχήμα 4.31: Αντιδράσεις χημικής τροποποίησης με την χρήση διαιθανολαμίνης.

4.15 Ανιοντικός Πολυμερισμός Αιθυλενοξειδίου

Το επόμενο βήμα, μετά την χημική τροποποίηση, ήταν η σύνθεση του οργανομεταλλικού απαρχητή διφαίνυλο-μέθυλο-καλίου, η οποία πραγματοποιήθηκε με την επιμετάλλωση του ναφθαλινίου και στην συνέχεια την αντίδρασή του με το διφαίνυλο-μεθάνιο.

4.15.1 Καθαρισμοί Αντιδραστηρίων Σύνθεσης Απαρχητή Διφαίνυλο-μέθυλο-καλίου

4.15.1.1 Καθαρισμός Ναφθαλινίου

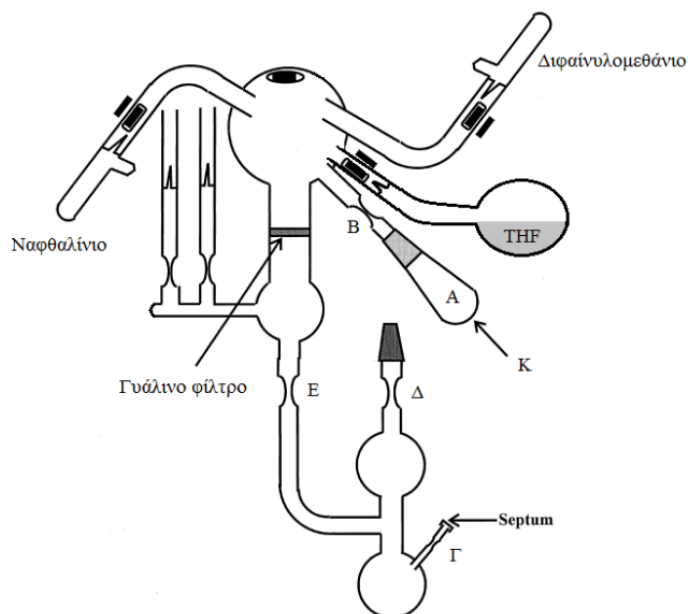
Ο καθαρισμός του ναφθαλινίου επιτυγχάνεται με τρεις διαδοχικές εξαχνώσεις στη γραμμή υψηλού κενού, χρησιμοποιώντας συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής (short path apparatus). Στη συνέχεια, αποστάζεται σε άλλη συσκευή, διαλύεται σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και διαχωρίζεται σε αμπούλες. Η συγκέντρωση του διαλύματος προσδιορίζεται με ακρίβεια, μέσω πολυμερισμού γνωστής ποσότητας στυρενίου (St).

4.15.1.2 Καθαρισμός Διφαίνυλου-μεθανίου

Ο καθαρισμός του διφαίνυλου-μεθανίου επιτυγχάνεται με εξάχνωση τρεις φορές στην γραμμή υψηλού κενού, όπως στην περίπτωση του ναφθαλινίου. Στην συνέχεια αποστάζεται σε νέα συσκευή, διαλύεται σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και διαχωρίζεται επίσης σε αμπούλες ανάλογα με τις απαιτήσεις.

4.15.2 Σύνθεση Διφαίνυλου-μέθυλου-καλίου

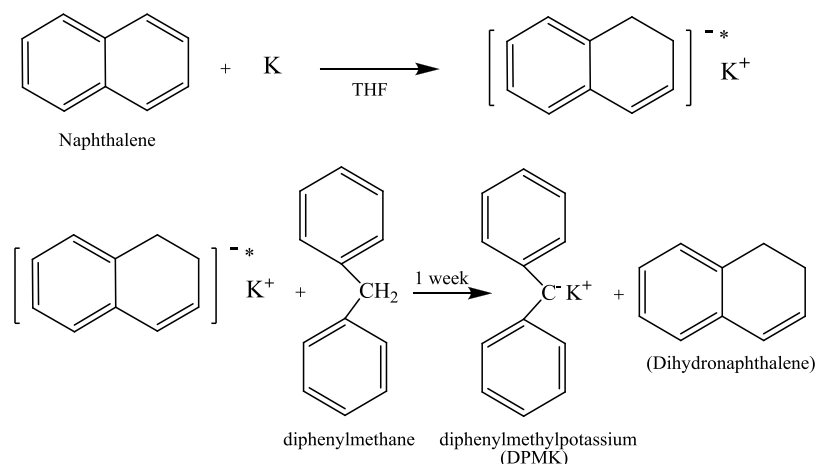
Για την παρασκευή του διφαίνυλου-μέθυλου-καλίου (DPMK) χρησιμοποιήθηκε η συσκευή που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.32.⁶ Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και αφού ελεγχθεί για μικροοπές με χρήση του σπινθηριστή Tesla coil, απομακρύνεται τυχόν υγρασία από τα εσωτερικά τοιχώματα με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας.



Σχήμα 4.32: Γυάλινη συσκευή σύνθεσης του απαρχητή διφαίνυλο-μέθυλο-κάλιο (DPMK).

Από το σημείο A εισάγεται το μεταλλικό κάλιο και στη συνέχεια απομακρύνεται το κομμάτι A μέσω σύντηξης στο σημείο B. Μέσω του ελαστικού πώματος (septum) εισάγονται 2 ml διαλύματος κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) και το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Γ. Αφού απομακρυνθεί το εξάνιο που είναι διαλύτης του n-BuLi, αποστάζεται, μέσω της γραμμής, μικρή ποσότητα βενζολίου και μετά την απαέρωση η συσκευή απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Δ. Μόλις υγροποιηθεί ο διαλύτης, η συσκευή ξεπλένεται με το διάλυμα του n-BuLi τρεις φορές, ώστε όλες οι δραστικές προσμίξεις που τυχόν βρίσκονται στα τοιχώματα της συσκευής να αντιδράσουν με το n-BuLi και στην συνέχεια η συσκευή τοποθετείται σε όρθια θέση μέσα σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 40⁰C-45⁰C ώστε να πραγματοποιείται επαναρροή του διαλύτη στα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής και να ξεπλένεται από τις πιθανές ακαθαρσίες/προσμίξεις που συγκεντρώνονται στο τμήμα καθαρισμού. Μετά την ολοκλήρωση των ξεπλυμάτων, το διάλυμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και συγκεντρώνεται όλη η ποσότητα του διαλύτη στο τμήμα καθαρισμού, το οποίο και απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο E. Στη συνέχεια, η συσκευή στρέφεται κατά 180° και θραύεται ο γυάλινος υμένας της φιάλης που περιέχει το τετραϋδροφουράνιο (THF). Μετέπειτα, προστίθεται το ναφθαλίνο χρωματίζοντας το διάλυμα με χαρακτηριστικό σκούρο πράσινο χρώμα. Τέλος, ακολουθεί η θράυση του γυάλινου υμένα της αμπούλας που περιέχει το διφαίνυλο-μεθάνιο το οποίο είναι

αραιωμένο σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) και από την αντίδραση προκύπτει το διφαίνυλο-μέθυλο-κάλιο (DPMK) με το χαρακτηριστικό ερυθρό χρώμα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ισχυρή ανάδευση, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για περίπου μία εβδομάδα ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση.^{4,6} Στο Σχήμα 4.33 παρατίθενται οι αντιδράσεις σύνθεσης του απαραίτητη διφαίνυλο-μέθυλο-καλίου (DPMK).



Σχήμα 4.33: Αντιδράσεις σύνθεσης του απαραίτητη διφαίνυλο-μέθυλο-καλίου.

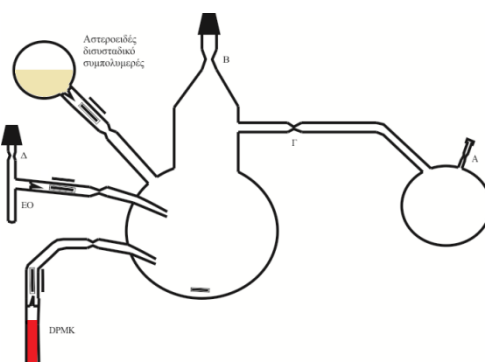
4.15.3 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Αστεροειδών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών Πολυστυρενίου, Πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και Πολυ(αιθυλενοξειδίου) με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους Όπως και των Δενδριτικών Ομολόγων τους

Η σύνθεση των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 και 4 κλάδους, όπως και η σύνθεση των ανάλογων δενδριτικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τα υδροξυλιομένα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή ως μέσο για την ανάπτυξη των κλάδων του πολυ(αιθυλενοξειδίου), ύστερα από την αντίδρασή τους με τον οργανομεταλλικό απαραίτητη DPMK.

Το τελικό τροποποιημένο με υδρόξυλο ομάδες αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη, προσαρμόστηκε στην γραμμή υψηλού κενού και απομακρύνθηκε η υγρασία με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας. Όταν επιτεύχθηκε υψηλό κενό, πραγματοποιήθηκε απόσταξη διαλύτη τετραϋδροφουράνιου με την βοήθεια υγρού αζώτου. Το διάλυμα απερώθηκε δύο φορές και με την χρήση φλόγας απομακρύνθηκε από την γραμμή υψηλού κενού. Μετά την απομάκρυνση από την γραμμή υψηλού κενού, το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε ο διαλύτης να διαλυτοποιήσει πλήρως το πολυμερές και στην συνέχεια αποθηκεύτηκε στους -20°C .

Στην συνέχεια με την χρήση υαλουργίας, οι αμπούλες που περιείχαν το διάλυμα του τροποποιημένου αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς, το διάλυμα του DPMK, την μεθανόλη και μία άδεια αμπούλα εφοδιασμένη με εσμύρισμα στην οποία θα γινόταν στην

συνέχεια η εισαγωγή του αιθυλενοξειδίου, τοποθετήθηκαν στην συσκευή πολυμερισμού. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε παρατίθεται στο Σχήμα 4.34.



Σχήμα 4.34: Γυάλινη συσκευή σύνθεσης αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και των αντίστοιχων δενδρικών ομολόγων τους.

Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, μέσω κατάλληλου εσφυρίσματος, ελέγχεται για την ύπαρξη μικροσπών με τον σπινθηριστή Tesla coil και απομακρύνεται η υγρασία με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας. Μέσω του ελαστικού πώματος, εισάγονται 1ml 1,1-DPE και 2,5 ml n-BuLi σχηματίζοντας έτσι το DPHLi, ενώ το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο A. Το DPHLi λειτουργεί ως η ένωση που θα αντιδράσει με τις ακαθαρσίες, που βρίσκονται στο εσωτερικό της συσκευής πολυμερισμού, και θα τις απενεργοποιήσει, όπως έχει προαναφερθεί. Στην συνέχεια, απομακρύνεται το εξάνιο από το διάλυμα του n-BuLi στη γραμμή υψηλού κενού. Μόλις η συσκευή εμφανίσει ικανοποιητικό κενό, αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα του διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο, THF) και αφού απαερωθεί, απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη στο σημείο B. Με τη διαδικασία που προαναφέρθηκε, η συσκευή ξεπλένεται για να επιτευχθούν οι συνθήκες υψηλής καθαρότητας. Έπειτα, αποστάζεται ο διαλύτης στο κεντρικό αντιδραστήρα και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται με σύντηξη στο Γ.

Στη συνέχεια, προστίθεται το διάλυμα του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς σε θερμοκρασία δωματίου και αφήνεται υπό ισχυρή ανάδευση για 1 ώρα. Ακολούθως, θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που περιέχει το διφαινύλο-μέθυλο-κάλιο, το οποίο προστίθεται στάγδην στον κεντρικό αντιδραστήρα υπό ισχυρή ανάδευση. Είναι σημαντικό να αναφερθεί στο σημείο αυτό, πως ο πολυδραστικός οργανομεταλικός απαρχητής προκύπτει από την επιμετάλλωση των υδρόξυλο-ομάδων του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς. Επίσης, κατά την προσθήκη του διφαινύλου-μέθυλου-καλίου, παρατηρείται η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από υποκίτρινο σε πιο σκούρο πορτοκαλί, ένδειξη της επιμετάλλωσης των υδρόξυλο-ομάδων του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (Σχήμα 4.35).



Σχήμα 4.35: Χρωματισμός διαλύματος μετά την εισαγωγή του διφαινύλου-μέθυλου-καλίου (DPMK).

Η διαδικασία της επιμετάλλωσης διαρκεί περίπου 5 ώρες, ενώ στο μεσοδιάστημα, πραγματοποιείται ο καθαρισμός του αιθυλενοξειδίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα. Στο τελικό στάδιο καθαρισμού του αιθυλενοξειδίου, η συσκευή πολυμερισμού, πάντα υπό ισχυρή ανάδευση, προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού ώστε να γίνει η απόσταξη, του καθαρού πλέον αιθυλενοξειδίου στην άδεια αμπούλα που είναι τοποθετημένη στην συσκευή πολυμερισμού. Μετά την απόσταξη του μονομερούς, η συσκευή πολυμερισμού απομακρύνεται από την γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη, με χρήση φλόγας, στο σημείο Δ. Στη συνέχεια, η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό νερού-πάγου μέχρι η θερμοκρασία να ρυθμιστεί περίπου στους 0°C . Η αμπούλα του αιθυλενοξειδίου ψύχεται, για να μειωθεί η τάση ατμών του και θρυμματίζεται ο γυάλινος υμένας της. Το πορτοκαλί/κόκκινο χρώμα του διαλύματος, παραμένει για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, εξαιτίας της μικρής ταχύτητας του σταδίου της διάδοσης κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου από τις επιμεταλλωμένες υδρόξυλο-ομάδες των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών. Αφού αποστάξει όλο το μονομερές, η συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται υπό ισχυρή ανάδευση στους 45°C , για 7 ημέρες, μέχρι να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά τις 24 ώρες πολυμερισμού, παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος προς πιο σκούρες αποχρώσεις, με ταυτόχρονο σχηματισμό αλάτων καλίου (Σχήμα 4.36), ένδειξη του επιτυχούς πολυμερισμού του αιθυλενοξειδίου από τα πρόδρομα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή.

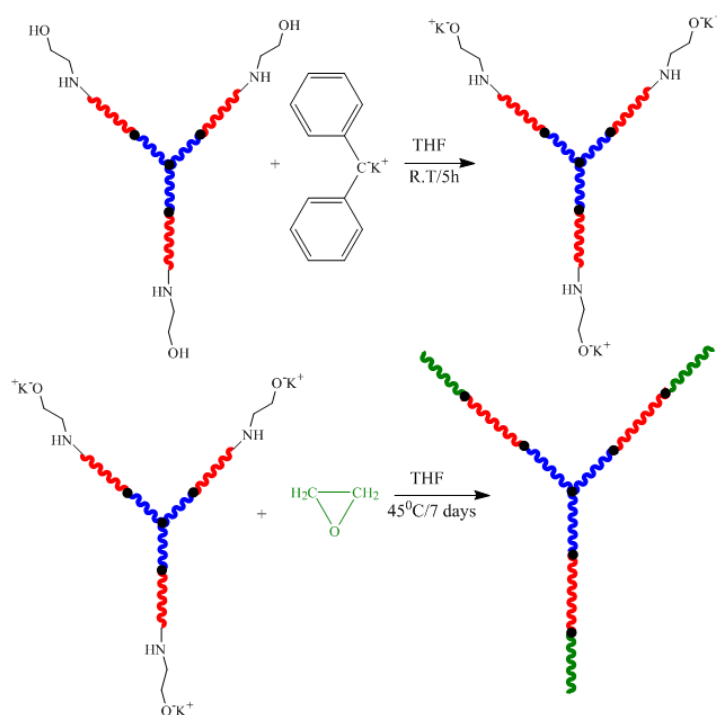


Σχήμα 4.36: Εμφάνιση αλάτων καλίου και αλλαγή του χρώματος κατά τη διαδικασία πολυμερισμού του αιθυλενοξειδίου.

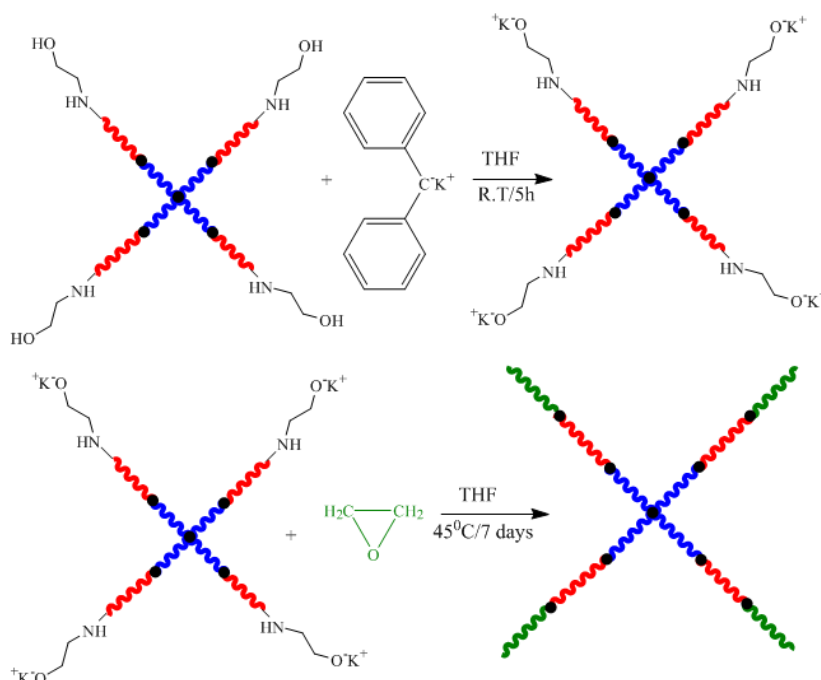
Καθ' όλη την διάρκεια του πολυμερισμού η πορεία της αντίδρασης ελέγχεται με λήψη δειγματοληπτών. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, θραύεται ο γυάλινος

υμένας της αμπούλας που περιέχει το μέσο τερματισμού και το πολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια εξανίου.

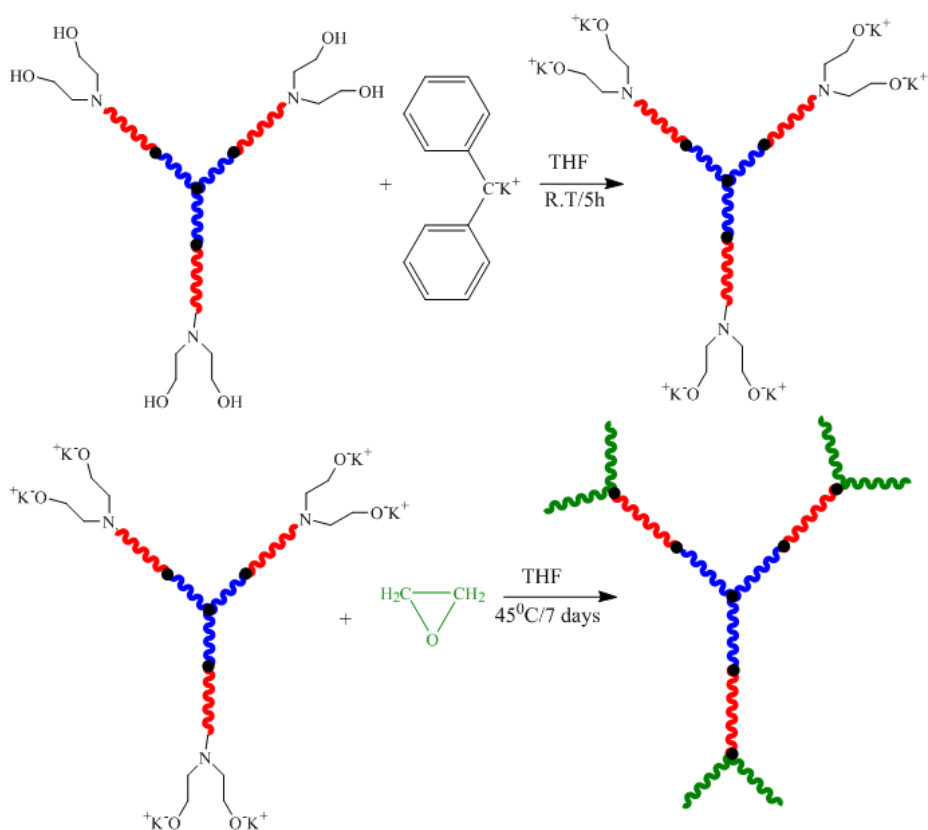
Να τονιστεί σε αυτό το σημείο, πως η πειραματική πορεία για την σύνθεση των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 και 4 κλάδους ήταν ακριβώς η ίδια, όπως ακριβώς η ίδια συνθετική πορεία ακολουθήθηκε και για την σύνθεση των δενδριτικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, όπως απεικονίζεται στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 4.37-4.40).



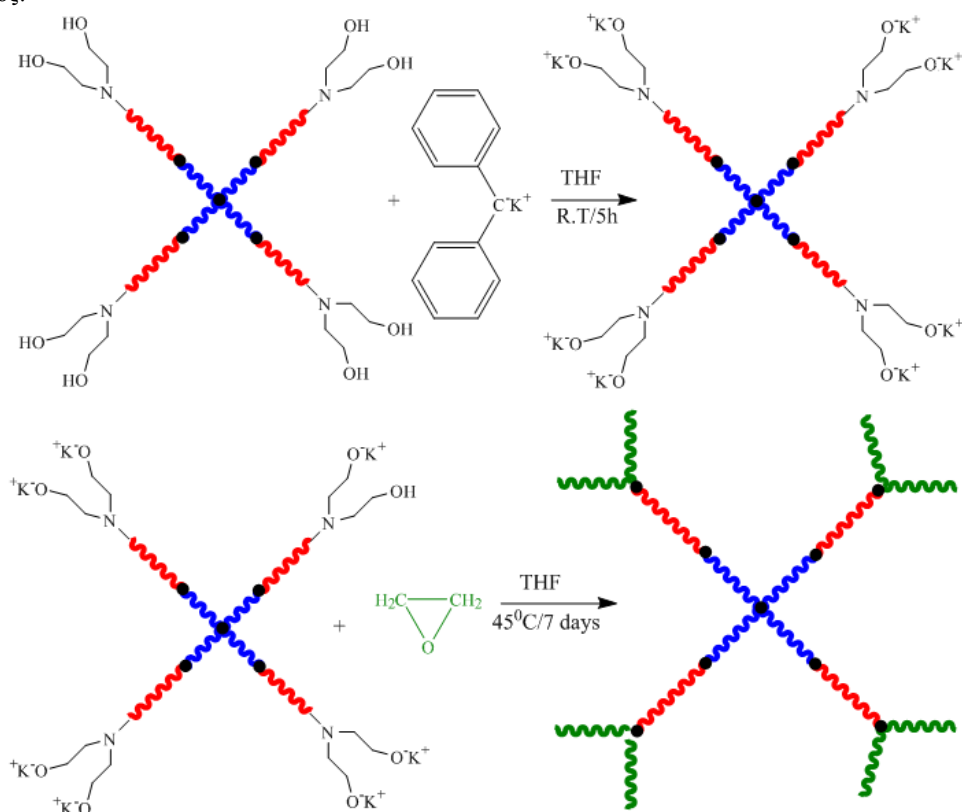
Σχήμα 4.37: Αντιδράσεις σύνθεσης αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 κλάδους.



Σχήμα 4.38: Αντιδράσεις σύνθεσης αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 4 κλάδους.



Σχήμα 4.39: Αντιδράσεις σύνθεσης δενδρικών αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 3 κλάδους.



Σχήμα 4.40: Αντιδράσεις σύνθεσης δενδρικών αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με 4 κλάδους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Για τον μοριακό, δομικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των πολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες πειραματικές μέθοδοι:

1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)
2. Ωσμωμετρία Μεμβράνης (MO)
3. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)
4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα ($^{13}\text{C-NMR}$)
5. Στατική Σκέδαση Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS)
6. Ιξοδομετρία Αραιών Διαλυμάτων
7. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)
8. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)
10. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

5.1.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), αποτελεί πολύ σημαντική μέθοδο μοριακού χαρακτηρισμού ώστε να προκύψει μία πρώτη απεικόνιση των μοριακών χαρακτηριστικών των δειγμάτων, όπως η πολυδιασπορά I , ($I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$), καθώς και τα επιμέρους μέσα μοριακά βάρη: \overline{M}_n και \overline{M}_w (μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, αντίστοιχα).

Το σφάλμα της μεθόδου, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι $\pm 10\%$. Η μεγάλη απόκλιση στα αποτελέσματα της χρωματογραφίας, αντιμετωπίζεται με καθημερινή επιβεβαίωση της καμπύλης βαθμονόμησης με την χρήση πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου (PS). Ο προσδιορισμός των μοριακών βαρών των συστάδων της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και του πολυ(αιθυλενοξειδίου) είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία, αφού ο υδροδυναμικός όγκος του τρισυσταδικού τριπολυμερούς είναι διαφορετικός από τον αντίστοιχο των ομοπολυμερών πολυστυρενίου, με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, ακόμη και για παρόμοια μοριακά βάρη. Για να παρακαμφθεί αυτό το πρόβλημα, σε συμπολυμερή που περιέχουν διαφορετικές συστάδες, από αυτές των πρότυπων πολυστυρενίων, τα μοριακά βάρη για να θεωρηθούν αξιόπιστα, υπόκεινται σε διόρθωση με κατάλληλους διορθωτικούς συντελεστές.

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε είχε τα εξής χαρακτηριστικά: μοντέλο της εταιρίας Polymer Laboratories (PL-GPC-50) εξοπλισμένο με ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης (Spectra System P1000), τρεις στήλες σε σειρά (PLgel 5 mm Mixed-C, 300x7.5 mm) με πληρωτικό υλικό δικτυωμένο PS και ανιχνευτή δείκτη διάθλασης, RI (RI Shodex RI-101). Ο διαλύτης, που αποτελεί την κινητή φάση, ήταν το THF με ταχύτητα ροής 1ml/min, ενώ τέλος οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 40⁰C λόγω της κρυσταλλικότητας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλότερη.

5.1.2 Ωσμωμετρία Μembrάνης (MO)

Η ωσμωμετρία μεμβράνης αποτελεί χρήσιμη μέθοδο για τον άμεσο προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (\overline{M}_n) των πολυμερών, καθώς και του δεύτερου συντελεστή Virial (A_2) που είναι μέτρο των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-διαλύτη. Τα πολυμερή που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν στην μέθοδο αυτή πρέπει να εμφανίζουν μέσα μοριακά βάρη μεταξύ 10.000-500.000 g/mol. Το κατώτατο όριο καθορίζεται από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης, ενώ το ανώτατο όριο καθορίζεται από την μέγιστη δυνατή ακρίβεια που επιτυγχάνεται στην μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης.

Η ακρίβεια στην μέτρηση του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους ενός πολυμερούς είναι $\pm 5 \%$ και μικραίνει όσο αυξάνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Το σφάλμα στον προσδιορισμό του A_2 είναι συνήθως μεγαλύτερο ($\pm 10 \%$).

Στην μέθοδο αυτή το διάλυμα του πολυμερούς διαχωρίζεται από τον καθαρό διαλύτη με μια ημιπερατή μεμβράνη, που είναι διαπερατή μόνο από μόρια του διαλύτη και όχι του πολυμερούς. Το διάλυμα του πολυμερούς, ο διαλύτης και η μεμβράνη βρίσκονται σε θερμαινόμενο θάλαμο με θερμοκρασιακό εύρος από 20-50⁰C.

Λόγω της διαφοράς στο χημικό δυναμικό μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης, τα μόρια διαλύτη έχουν την τάση να διαχυθούν διαμέσου της μεμβράνης στην περιοχή του διαλύματος (φαινόμενο ώσμωσης). Η πίεση που πρέπει να ασκηθεί στην πλευρά του διαλύματος για να μην εμφανιστεί το φαινόμενο της ώσμωσης ονομάζεται ωσμωτική πίεση (π). Η σύνδεση της ωσμωτικής πίεσης με τα θερμοδυναμικά μεγέθη του διαλύματος επιτυγχάνεται μέσω των χημικών δυναμικών του διαλύτη και στις δύο περιοχές. Επομένως, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας τα χημικά δυναμικά στη περιοχή του διαλύτη και στην περιοχή του διαλύματος πρέπει να είναι ίσα μεταξύ τους.¹⁸

Η ωσμωτική συμπεριφορά διαλυμάτων πολυμερών βρέθηκε ότι μπορεί να αναλυθεί σε σειρά Virial σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (Σχέση 5.1):

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2c + A_3c^2 + \dots \right) \quad 5.1$$

όπου: π είναι η ωσμωτική πίεση, c η συγκέντρωση του πολυμερούς σε g/ml και A_2 , A_3 ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα.

Πρακτικά προσδιορίζεται η ωσμωτική πίεση σε σειρά διαλυμάτων ενός πολυμερούς γνωστής συγκέντρωσης. Αν οι συγκεντρώσεις δεν είναι πολύ μεγάλες, μπορεί να θεωρηθεί ότι μηδενίζεται ο συντελεστής A_3 που υποδηλώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μακρομορίων (αραιά διαλύματα), τότε η παραπάνω σχέση απλοποιείται στην:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + RTA_2c \quad 5.2$$

Με βάση την σχέση 5.2 είναι δυνατή η γραφική παράσταση π/c συναρτήσει του c από την οποία μπορούν να προσδιοριστούν τα \overline{M}_n και A_2 από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0}} \quad 5.3$$

$$\text{και } A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT} \quad 5.4$$

5.1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)

Συμπληρωματική μέθοδος μοριακού χαρακτηρισμού που επιλέχθηκε για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης, αποτέλεσε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Η μέθοδος αυτή, οδηγεί σε αποτελέσματα τα οποία είναι ακριβή σε ποσοστό $\pm 3\%$ (ίσως η μέθοδος με την μεγαλύτερη ακρίβεια, όσον αφορά στα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού πολυμερών). Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου είναι απαραίτητη στην περίπτωση δειγμάτων, όπως αυτών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, αφού είναι δυνατός ο υπολογισμός του κλάσματος μάζας (f) όλων των συστάδων στο τελικό πολυμερές.

Για την μελέτη των δειγμάτων μέσω της τεχνικής αυτής, παρασκευάστηκαν πολύ αραιά διαλύματα των συντιθέμενων πολυμερών σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν φασματόμετρο της εταιρίας Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού $^1\text{H-250 MHz}$ ενώ όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 22°C .

5.1.4 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα ($^{13}\text{C-NMR}$)

Αν και ο ^{12}C δεν μπορεί να δώσει φάσματα NMR, το ισότοπο ^{13}C που εμφανίζεται στη φύση με ποσοστό περίπου 1% μπορεί να δώσει φάσματα NMR διότι έχει περιττό αριθμό νετρονίων. Η ανίχνευση σημάτων του ισότοπου αυτού σε πυκνά διαλύματα έχει επιτευχθεί με νέες τεχνικές φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier. Εφόσον τα ^1H και οι ^{13}C απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες, οι απορροφήσεις των πρωτονίων δεν εμφανίζονται

στα φάσματα ^{13}C . Το $^{13}\text{C-NMR}$ δίνει περισσότερες πληροφορίες από το $^1\text{H-NMR}$ για τα πολυμερή, εξαιτίας του εγγενώς ευρύτερου διαχωρισμού των χημικών μετατοπίσεων του άνθρακα οδηγώντας σε καλύτερη και απόλυτα αξιόπιστη ερμηνεία φασμάτων $^{13}\text{C-NMR}$.

Η τεχνική αυτή, χρησιμοποιήθηκε ευρέως για τον μοριακό χαρακτηρισμό των αστεροειδών δισυσταδικών και τρισυσταδικών συμπολυμερών και τριπολυμερών, καθώς και των τροποποιημένων αστεροειδών συμπολυμερών με την χρήση αμινών. Με την φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$, πιστοποιήθηκε η επιτυχής ανάπτυξη των τριών ή τεσσάρων συστάδων του πολυστυρενίου από τους πολυδραστικούς απαρχητές καθώς και η επιτυχής χημική τροποποίηση αυτών.

Όπως και στην περίπτωση $^1\text{H-NMR}$, χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο της εταιρίας Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού $^{13}\text{C-75 MHz}$ ενώ όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 22°C .

5.1.5 Στατική Σκέδαση Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS)

Η γενική εξίσωση που περιγράφει την εξάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός, από αραιά διαλύματα πολυμερούς, από την γωνία παρατήρησης και την συγκέντρωση είναι η εξής (Σχέση 5.5):

$$\frac{K_C}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left[1 + \left(\frac{16\pi^2 n_0^2 \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2(\theta/2)}{3\lambda_0^2} \right) \right] + 2A_2c + 3A_3c + \dots \quad 5.5$$

Όπου K οπτική σταθερά που περιλαμβάνει την μεταβολή του δείκτη διάθλασης του διαλύματος με την συγκέντρωση (dn/dc , διαφορικός δείκτης διάθλασης), ΔR_θ η διαφορά του συντελεστή Reyleigh του διαλύματος R_θ από εκείνον του διαλύτη R_0 σε γωνία παρατήρησης θ , c η συγκέντρωση του διαλύματος, \bar{M}_w το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, λ_0 το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, R_g η γυροσκοπική ακτίνα, θ η γωνία παρατήρησης και A_2 , A_3 ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής virial, αντίστοιχα.

Για γωνίες παρατήρησης $\theta < 10^\circ$ και μικρές συγκεντρώσεις, η σχέση 5.5 απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{K_C}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \quad 5.6$$

Η Σχέση 5.6 είναι γραμμική ως προς την συγκέντρωση c . Από την τεταγμένη επί την αρχή προσδιορίζεται το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, σύμφωνα με την Σχέση 5.7:

$$\bar{M}_w = \frac{1}{(K_C / \Delta R_\theta)_{c=0}} \quad 5.7$$

Ενώ από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται ο δεύτερος συντελεστής Virial, A_2 , που αποτελεί μέτρο των αλληλεπιδράσεων διαλύτη-πολυμερούς (Σχέση 5.8).

$$A_2 = \frac{\kappa\lambda\sigma\eta}{2} \quad 5.8$$

Για την μελέτη των δειγμάτων με στατική σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες, χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο σκέδασης φωτός laser σε μικρές γωνίες, μοντέλο Milton Roy Chromatix KMX-6, εξοπλισμένο με πηγή laser helium-neon και μήκος κύματος ακτινοβολίας 633 nm. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τετραϋδροφουράνιο, στους 25 °C.

Πριν από κάθε μέτρηση, πραγματοποιήθηκε φιλτράρισμα του διαλύτη, με φίλτρο PTFE, της εταιρίας Whatman, με διάμετρο πόρων 0.2 μm. Η παραπάνω διαδικασία, πραγματοποιήθηκε για την αποφυγή της ύπαρξης σκόνης, κατά την μέτρηση με την μέθοδο της σκέδασης φωτός laser. Το πολυμερές, με τον πλέον καθαρό διαλύτη, αφήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 24 ώρες ώστε να διαλυθεί πλήρως.

5.1.6 Ιξώδομετρία Αραιών Διαλυμάτων

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιξώδες η από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη και ορίζεται ως η_o . Συνήθως χρησιμοποιείται το σχετικό ιξώδες η_r , που ορίζεται ως (Σχέση 5.9):¹⁸

$$n_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad 5.9$$

όπου η_o είναι το ιξώδες του καθαρού διαλύτη και η του διαλύματος. Το ειδικό ιξώδες η_{sp} ορίζεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 5.10):

$$n_{sp} = n_r - 1 = \frac{t - t_o}{t_o} \quad 5.10$$

όπου t_o είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη και t είναι ο χρόνος ροής του διαλύματος. Για να είναι ακριβή και απόλυτα εμπιστεύσιμα τα αποτελέσματα θα πρέπει να ισχύει:

$$1.07 < n_r < 1.70 \quad 5.11$$

Όταν το σχετικό ιξώδες προσεγγίζει την μονάδα τότε το διάλυμα είναι πολύ αραιό και δεν λαμβάνονται ικανοποιητικές μετρήσεις (ο χρόνος ροής διαλύτη και διαλύματος σχεδόν ταυτίζονται). Αντίθετα όταν το σχετικό ιξώδες λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από 1.70 τότε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων δεν είναι πλέον αμελητέες, το διάλυμα είναι πυκνό και πρέπει να συνοπολογιστεί και ο τρίτος συντελεστής Virial (αλληλεπιδράσεις γειτονικών αλυσίδων του πολυμερούς).

Το ειδικό ιξώδες αποτελεί το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς. Ο λόγος η_{sp}/c είναι το μέτρο της ειδικής ικανότητας του πολυμερούς να αυξάνει το ειδικό ιξώδες και στο όριο της άπειρης αραιώσεως ορίζεται ως το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ που δίνεται από την ακόλουθη σχέση (Σχέση 5.12):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad 5.12$$

Η πειραματική διαδικασία προσδιορισμού του εσωτερικού ιξώδους, $[\eta]$, γίνεται με την βοήθεια ιξωδομέτρων στα οποία μετράται ο χρόνος διέλευσης μίας συγκεκριμένης ποσότητας υγρού, μέσω κατάλληλου τριχοειδή σωλήνα. Βάσει της παραπάνω σχέσης (5.12) το εσωτερικό ιξώδες εκφράζεται σε ml/g.

Πειραματικά, για τον προσδιορισμό του $[\eta]$ χρησιμοποιείται η εξίσωση Huggins που περιγράφεται από τη σχέση (Σχέση 5.13):

$$\frac{n_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad 5.13$$

Καταγράφεται σε γραφική παράσταση το n_{sp}/c ως συνάρτηση της συγκέντρωσης c . Από την ευθεία που προκύπτει προσδιορίζεται το $[\eta]$ (προέκταση για $c=0$) και η K_H είναι η σταθερά Huggins. Η K_H είναι σταθερά για έναν ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία αλλά διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη και από θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 0,3 (καλός διαλύτης ή υψηλή θερμοκρασία) και 0,5 (κακός διαλύτης ή χαμηλή θερμοκρασία).

Το $[\eta]$ μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και από την εξίσωση του Kraemer που περιγράφεται ως εξής (Σχέση 5.14):

$$\frac{\ln n_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad 5.14$$

όπου K_K η σταθερά Kraemer. Το άθροισμα των δύο σταθερών $K_K + K_H$ πρέπει να είναι ίσο με 0,5, ώστε οι μετρήσεις να θεωρηθούν σωστές ενώ οι δύο καμπύλες θα πρέπει να τέμνονται οριακά στο ίδιο σημείο κατά την προέκτασή τους για άπειρη αραιώση (όταν δηλαδή η συγκέντρωση τείνει στο 0). Το σημείο τομής καθορίζει το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$.

Για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους των γραμμικών ομοπολυμερών και αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου, χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde της εταιρίας Cannon-Fenske, σε θερμοστατημένο υδατόλουτρο στους 35°C , χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το τολουόλιο.

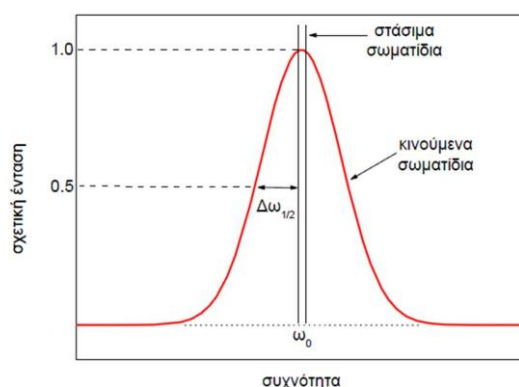
5.1.7 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Με τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS: Dynamic Light Scattering) είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης D , ο οποίος αποτελεί μέτρο της ταχύτητας κίνησης των μορίων στο διάλυμα, λόγω της κίνησης Brown. Είναι επίσης δυνατός, ο προσδιορισμός της υδροδυναμικής διαμέτρου D_H (διάμετρος υδροδυναμικής σφαίρας ισοδύναμης με το σωματίδιο). Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους από την εξίσωση Stokes-Einstein ως εξής (Σχέση 5.15):

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_H} \quad 5.15$$

Οι μετρήσεις με τη δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) εξάγουν πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων, καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγεθών, δηλαδή του δείκτη πολυδιασποράς του συστήματος (PDI).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι, σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη, με αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα, να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων. Όταν το φως σκεδαάζεται από ένα κινούμενο σωματίδιο, λόγω του φαινομένου Doppler, υφίσταται μετατόπιση προς μία ελαφρώς χαμηλότερη ή υψηλότερη συχνότητα. Σε ένα σύνολο σωματιδίων τα οποία εκτελούν τυχαία κίνηση μέσα σε ένα υγρό, προκύπτει διεύρυνση της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λόγω του φαινομένου Doppler, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.1).



Σχήμα 5.1: Διεύρυνση συχνοτήτων Doppler.

Η μετατόπιση Doppler μεταβάλλεται από μηδέν (για μηδενική γωνία σκέδασης) έως ένα μέγιστο (για γωνία σκέδασης ίση με 180°). Από το εύρος της διευρυμένης κορυφής, στο μέσο ύψος, υπάρχει συσχέτιση με το συντελεστή διάχυσης D των σωματιδίων, η οποία δίνεται από τη σχέση (Σχέση 5.16):

$$\Delta\omega_{1/2} = D \left(\frac{4\pi}{\lambda} \times \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \quad 5.16$$

Όπου $\lambda = c/n_0\omega_0$ (ω_0 : η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, n_0 : ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη και θ η γωνία σκέδασης).

Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, είναι αποτέλεσμα της συμβολής της ακτινοβολίας, η οποία προέρχεται από τα διάφορα διεσπαρμένα σωματίδια που κινούνται άτακτα λόγω κίνησης Brown. Εάν βρεθούν στιγμιαία πολλά σωματίδια στον στοιχειώδη όγκο σκέδασης, θα προκληθεί ισχυρή σκέδαση ακτινοβολίας. Καθώς όμως ο χρόνος μέτρησης είναι μικρός, τα σωματίδια δεν μεταβάλλουν σημαντικά τις θέσεις τους, με αποτέλεσμα να υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους. Συνεπώς, η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου. Οι μεταβολές αυτές μπορούν να περιγραφούν ως

συνάρτηση χρονικής συσχέτισης, η οποία στην απλή περίπτωση ενός συνόλου σφαιρικών, ομοειδών σωματιδίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έχει την μορφή:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^{t+T} A(t)B(t-\tau)dx \quad 5.17$$

Όπου T ο χρόνος ολοκλήρωσης, t η αρχική χρονική στιγμή και τ ο χρόνος μετατόπισης.

Για την περίπτωση κατά την οποία οι συναρτήσεις A(t) και B(t) είναι η ίδια συνάρτηση, δηλαδή η B(t-τ) είναι συνάρτηση χρονικά μετατοπισμένη, τότε η χρονική συνάρτηση συσχέτισης καλείται χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Το όργανο καταγράφει μέσω του συσχετιστή τον αριθμό των φωτονίων που πέφτουν πάνω του, σε διαδοχικά χρονικά διαστήματα. Ο αριθμός αυτός των φωτονίων, αντιστοιχεί σε μία τιμή έντασης και αποθηκεύεται σε ένα από τα κανάλια του συσχετιστή. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται εκατοντάδες χιλιάδες φορές, για διαφορετικούς χρόνους και από τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται η συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης, η οποία περιγράφει την απόσβεση μίας ισχυρά συσχετιζόμενης αρχικά κίνησης των σωματιδίων, σε μία ασυσχέτιστη κίνηση λόγω της διάχυσης τους. Η συνήθης μορφή της πειραματικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης δίνεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 5.18):

$$G(\tau) = A + \left| g^2(\tau) \right| = A + e^{-2Dq^2\tau} = A + e^{-\frac{2\tau}{\tau^*}} \quad 5.18$$

όπου τ^* είναι ο χρόνος χαλάρωσης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να μετατοπιστεί το σωματίδιο κατά απόσταση ίση με $1/q$.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός μοντέλο Zetasizer Nano ZS, της εταιρείας Malvern, το οποίο διαθέτει πηγή laser He-Ne 5mW max, μήκος κύματος ακτινοβολίας 633nm, θερμοστατούμενο θάλαμο μέτρησης (20-120°C), ανιχνευτή avalanche photodiode, προηγμένο σύστημα ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας και δυνατότητα τιτλοδότησης του δείγματος σε πραγματικό χρόνο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 22°C.

5.1.8 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC: Differential Scanning Calorimetry) χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες όσον αφορά στις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, οι οποίες αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες μεταπτώσεις ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα.

Υπάρχουν δύο σημαντικές θερμοκρασίες που αντικατοπτρίζουν μεταβολές στην κινητικότητα των πολυμερικών υλικών. Πρόκειται για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που αναφέρεται στα άμορφα τμήματα πολυμερών σε στερεά κατάσταση και

σχετίζεται με την κίνηση πολύ μικρών τμημάτων της αλυσίδας και η θερμοκρασία τήξεως (T_m) που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με την κίνηση ολόκληρων των αλυσίδων του πολυμερούς.

Η διάταξη DSC, σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την απόκριση του δείγματος του πολυμερούς καθώς αυτό θερμαίνεται. Σε ένα πείραμα DSC, υπολογίζεται με ακρίβεια, η αύξηση της ροής θερμότητας στον υποδοχέα που βρίσκεται το δείγμα σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που προκύπτει από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία, δηλαδή ένα θερμογράφημα.

Ως ρυθμός θέρμανσης ορίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας προς την μονάδα χρόνου, $\Delta T/t$. Διαιρώντας κατά μέλη την ροή θερμότητας με το ρυθμό θέρμανσης, λαμβάνεται η ειδική θερμότητα του πολυμερούς C_p , σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 5.19):

$$C_p = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} \quad 5.19$$

Η παρατηρούμενη απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας, οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται μία τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Επομένως, το θερμογράφημα DSC υποδεικνύει ποια είναι θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) του πολυμερούς. Η μεταβολή αυτή, δεν είναι εντελώς απότομη, αλλά συντελείται σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος. Συνήθως λαμβάνεται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής στο θερμογράφημα ως η T_g του πολυμερούς.

Εάν το πολυμερές που εξετάζεται εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές και συνεχιστεί η θέρμανση, το πολυμερές θα φτάσει σε μία θερμοκρασία όπου θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια, ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει ημικρυσταλλικό. Εφόσον η κρυστάλλωση αποτελεί εξώθερμη διεργασία, το πολυμερές παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, με αποτέλεσμα να απαιτεί λιγότερη ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης.

Τέλος, εάν συνεχιστεί η θέρμανση πέραν της T_c (θερμοκρασία κρυστάλλωσης), θα προκύψει ακόμα μία θερμική μετάπτωση πρώτης τάξεως, η τήξη του ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη ανήκει στις μεταπτώσεις πρώτης τάξεως, η θερμοκρασία δεν θα αυξηθεί προτού τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως το πολυμερές θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς.

Για τις μετρήσεις DSC, χρησιμοποιήθηκε οργανολογία της εταιρίας TA Instruments μοντέλο DSC Q-20. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα δείγματα αφορούσε σε τρεις κύκλους, δύο θέρμανσης και έναν ψύξης με βήμα $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Η ποσότητα που

χρησιμοποιήθηκε από κάθε δείγμα ήταν ~5mg, σε κατάλληλους δειγματοφορείς αλουμινίου όπως προβλέπεται για την συγκεκριμένη οργανολογία.

5.1.9 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στην τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM: Transmission Electron Microscopy), χρησιμοποιείται δέσμη ηλεκτρονίων ώστε να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων. Το βασικό πλεονέκτημα χρήσης ηλεκτρονίων για τον σχηματισμό εικόνων, έγκειται στην μεγαλύτερη κατά τρεις τάξεις μεγέθους ανάλυση έναντι των οπτικών μικροσκοπίων.

Ωστόσο, για να είναι εφικτό η δέσμη ηλεκτρονίων να διαπεράσει το δείγμα κατά την μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης εξασφαλίζοντας περιορισμένη ανελαστική σκέδαση, θα πρέπει το εξεταζόμενο δείγμα να είναι πολύ λεπτό. Αυτό επιτυγχάνεται, με την χρήση μικροτόμου, ώστε να ληφθούν τομές από το υπό εξέταση δείγμα, της τάξης των 40-50 nm. Το πάχος των λεπτών τομών που λαμβάνονται εξαρτάται κυρίως από το συνολικό μοριακό βάρος του πολυμερούς ώστε να μην λαμβάνονται τομές πάχους μικρότερου από τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας για να μην χάνονται στοιχεία συμμετρίας που πιθανόν να οδηγήσουν σε λανθασμένες προβλέψεις της ομάδας επιπέδου ή χώρου (ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό κυβικών δομών όπως σφαίρες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα και το διπλό γυροειδές).

Η δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές όπως δικτύωση, αποικοδόμηση, καταστροφή της κρυσταλλικότητας ή/και απώλεια μάζας.

Ένα άλλο πρόβλημα που συναντάται κατά την εξέταση πολυμερικών δειγμάτων από TEM, είναι η χαμηλή αντίθεση που αυτά παρουσιάζουν. Η αντίθεση των εξεταζόμενων δειγμάτων προέρχεται από αλλαγή του πάχους του δείγματος από περιοχή σε περιοχή, είτε από αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή αλλαγή στην ηλεκτρονική πυκνότητα. Όμως τα πολυμερή στο σύνολό τους περιέχουν σχεδόν όμοια στοιχεία όπως άνθρακα και υδρογόνο, με αποτέλεσμα να έχουν παρόμοιες τιμές ηλεκτρονιακής πυκνότητας, άρα να εμφανίζουν μειωμένη αντίθεση. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές χρωματισμού των δειγμάτων με διάφορες ενώσεις, όπως βαφή με ατμούς ιωδίου για την αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) είτε με βαρέα μέταλλα όπως το τετροξείδιο του οσμίου (OsO_4) και το τετροξείδιο του ρουθηνίου (RuO_4) για τον επιλεκτικό χρωματισμό συστάδων διενίων ή πολυστυρενίου και παραγώγων του, αντίστοιχα.

Κατά την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με το στερεό δείγμα μπορεί να συμβούν τα εξής:

- Το ηλεκτρόνιο να μην εκτραπεί, δηλαδή να διαπεράσει το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό

- Να εκτραπεί, χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση)
- Να εκτραπεί χάνοντας σημαντικό ποσό ενέργειας (ανελαστική σκέδαση)

Στην περίπτωση που συμβούν όλες οι παραπάνω αλληλεπιδράσεις, στην σχηματιζόμενη εικόνα όλες οι περιοχές του δείγματος θα φαίνονται ίδιες, λόγω της μη ύπαρξης αντίθεσης, εξαιτίας διαφορετικού πάχους ή διαφορετικής σύστασης. Η ύπαρξη αντίθεσης οφείλεται στην χρήση του αντικειμενικού φακού στο TEM, ο οποίος διαχωρίζει τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται από αυτά που δεν σκεδάζονται.

Η ικανότητα ανάλυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της πηγής ενέργειας. Το μήκος κύματος λ των ηλεκτρονίων υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 5.20):

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad 5.20$$

Όπου h η σταθερά Planck, m η μάζα του ηλεκτρονίου και v η ταχύτητα του. Είναι γνωστό ότι το μήκος κύματος του φωτός λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.5-1 μ m, ενώ του ηλεκτρονίου με τάση επιτάχυνσης 50kV είναι περίπου 0.005nm. Οπότε αυξάνοντας την ταχύτητα των ηλεκτρονίων, επιτυγχάνεται μικρότερο μήκος κύματος λ και αυξημένη αναλυτική ικανότητα. Στην πραγματικότητα όμως, λόγω της σφαιρικής εκτροπής των φακών, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρέχει 1.000 φορές καλύτερη ανάλυση σε σχέση με το οπτικό.

Η λήψη των εικόνων, στα πολυμερή τα οποία εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του φωτεινού πεδίου, όπου το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού τοποθετήθηκε στον οπτικό άξονα, ώστε να συλλέγονται τα ηλεκτρόνια τα οποία διέρχονται από το δείγμα και να αποκλείονται εκείνα τα οποία σκεδάζουν. Με τον τρόπο αυτό, οι περιοχές του δείγματος που δεν προκαλούν σκέδαση ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές, ενώ αυτές που σκεδάζουν σκοτεινές. Να τονιστεί ότι στην μέθοδο του σκοτεινού πεδίου, ο αντικειμενικός φακός τοποθετείται έτσι ώστε να συλλέγει μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων.

Ο μικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν λεπτές τομές από τα εξεταζόμενα δείγματα είναι της εταιρίας Leica, μοντέλο EM UC7, εξοπλισμένος με κρυστατικό θάλαμο και αδαμάντινο μαχαίρι. Μετά την μικροτόμηση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χάλκινα grids (400-600 mesh) και εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υψηλής ευκρίνειας (HR-TEM: High Resolution TEM) της εταιρίας JEOL μοντέλο JEM-2100, με την μέθοδο του φωτεινού πεδίου και τάση επιτάχυνσης τα 200kV.

5.1.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy) δίνει πληροφορίες για την επιφάνεια του προς εξέταση δείγματος, ενώ βασικό πλεονέκτημα της, σε σχέση με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), είναι η ευκολία

παρασκευής των εξεταζόμενων δειγμάτων. Οι ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δείγμα, παράγουν κυρίως την εικόνα στην τεχνική SEM.

Τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν με την τεχνική SEM, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Δυστυχώς, τα περισσότερα βιολογικά και οργανικά δείγματα δεν είναι καλοί αγωγοί. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM μη αγώγιμων δειγμάτων. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνεται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό (sputtering). Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγωγικής επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας

Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πεδίου εκπομπής (FE-SEM: Field Emission SEM), ήταν αυτή που επιλέχθηκε για τον δομικό χαρακτηρισμό των μεμβρανών, οι οποίες προέκυψαν από τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO. Οι μεμβράνες επικαλύφθηκαν από στρώμα 2 nm με άτομα λευκόχρυσου, με την τεχνική sputtering, ώστε να μην υπάρξουν αλλοιώσεις από την δέσμη των ηλεκτρονίων. Με το sputtering αυξήθηκε η αγωγιμότητα των πολυμερικών μεμβρανών, με αποτέλεσμα την αύξηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

Όλες οι μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν στο εξωτερικό και συγκεκριμένα στην Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας στο Πανεπιστήμιο του Τεννεσί, στο Νόξβιλ των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, σε συνεργασία με τον Καθηγητή J. W. Mays και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή K. Μισιχρόνη. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Zeiss, μοντέλο Auriga Crossbeam FIB-SEM, με την δυνατότητα εγκάρσιας τομογραφίας, μέγιστη ανάλυση 1nm στα 15kV και τάση επιτάχυνσης 0.1 με 15 kV.

5.2 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO

Συντέθηκαν συνολικά τέσσερα (4) γραμμικά αμφίφιλα τρισυσταδικά τριπολυμερή, αποτελούμενα από συστάδες πολυστυρενίου, πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και πολυ(αιθυλενοξειδίου) με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη και κλάσματα μάζας, τα μοριακά χαρακτηριστικά των οποίων απεικονίζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Μοριακά χαρακτηριστικά γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου *PS-b-P2VP-b-PEO*.

Δείγματα	$\bar{M}_n^{PS-b-P2VP}$ (g/mol)	$I^{PS-b-P2VP}$	$\bar{M}_n^{PS-b-P2VP-b-PEO}$ (g/mol)	$I^{PS-b-P2VP-b-PEO}$	$f_{(PS)}$ (¹ H-NMR) %(w/w)	$f_{(P2VP)}$ (¹ H-NMR) %(w/w)	$f_{(PEO)}$ (¹ H-NMR) %(w/w)
PS-b-P2VP-b-PEO-1	22.000	1.10	32.000	1.12	0.40	0.31	0.29
PS-b-P2VP-b-PEO-2	30.000	1.08	38.000	1.09	0.31	0.50	0.19
PS-b-P2VP-b-PEO-3	65.000	1.04	73.000	1.07	0.36	0.54	0.10
PS-b-P2VP-b-PEO-4	148.000	1.04	161.000	1.04	0.74	0.18	0.08

Η σύνθεση, αυτών των τρισυσταδικών τριπολυμερών, εμφανίζει αρκετές δυσκολίες λόγω της απαίτησης χρήσης πολικού διαλύτη (THF) και χαμηλών θερμοκρασιών (-78°C) αλλά και λόγω της παρουσίας του ατόμου οξυγόνου στο μονομερές του αιθυλενοξειδίου, γεγονός που αντιμετωπίστηκε με την χρήση της ισχυρής βάσης φωσφαζίνης κατά τον πολυμερισμό του.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν αρκετές επιστημονικές ομάδες οι οποίες έχουν μελετήσει το συγκεκριμένο πολυμερές, είτε ως προς τον αμφίφιλο χαρακτήρα του, είτε για τον σχηματισμό σύνθετων υλικών με την χρήση νανοσωματιδίων, είτε τέλος παρασκεύασαν πολυμερικές μεμβράνες, χωρίς όμως να υπάρχουν εκτεταμένες αναφορές όσον αφορά στην συνθετική πορεία.

Σκοπός της επιλογής των εν λόγω δειγμάτων, αποτέλεσε η κατανόηση της σύνθεσής τους, η μελέτη του αμφίφιλου χαρακτήρα τους, η παρασκευή πολυμερικών μεμβρανών από τα εν λόγω δείγματα, αλλά το κυριότερο κίνητρο αποτέλεσε η μελέτη της αυτό-οργάνωσής τους στη στερεά κατάσταση, η οποία αναφέρεται για πρώτη φορά.

Καθώς τα δείγματα αυτά εμφανίζουν γραμμική αρχιτεκτονική, τα μέσα μοριακά βάρη υπολογίστηκαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ενώ η πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης πραγματοποιήθηκε από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου αφού προέκυψαν κλάσματα μάζας παραπλήσια με τα θεωρητικά αναμενόμενα. Επιπλέον, ο αμφίφιλος χαρακτήρας τους, μελετήθηκε με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, ενώ ο μορφολογικός έλεγχος πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Τέλος, η πιστοποίηση της επιτυχούς παρασκευής πολυμερικών μεμβρανών, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στις παρακάτω ενότητες δίνονται όλα τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον μοριακό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων δειγμάτων.

5.2.1. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

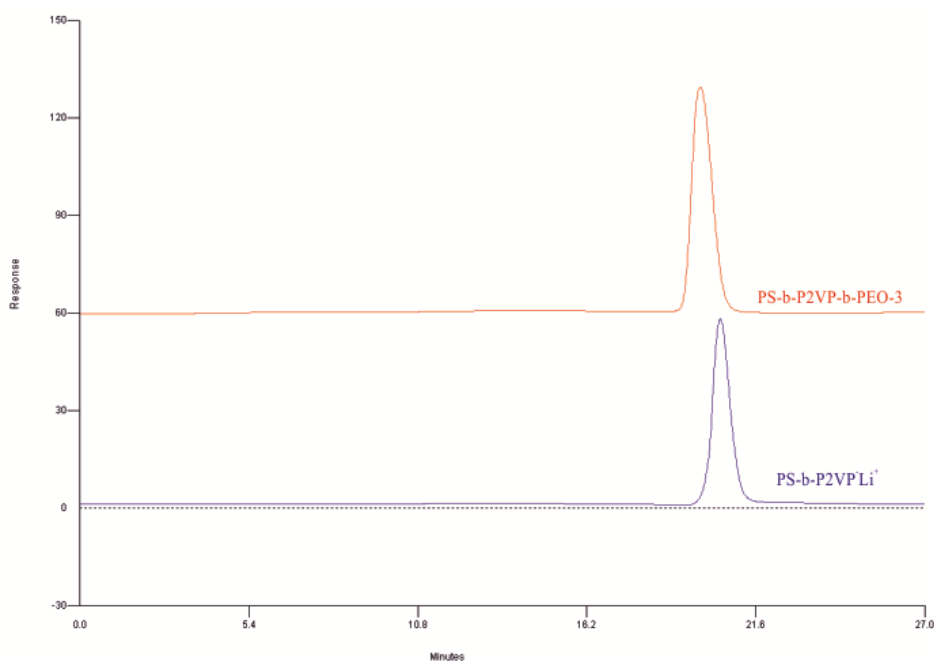
Όπως έχει αναφερθεί, μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών προσδιορίζονται τα μέσα μοριακά βάρη καθώς και η κατανομή μοριακών βαρών συνθετικών πολυμερών. Από την άλλη πλευρά όμως, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών δεν είναι απόλυτη μέθοδος και για το λόγο αυτό απαιτείται βαθμονόμηση. Η βαθμονόμηση γίνεται με τη χρήση πρότυπων πολυμερών (γνωστού μοριακού βάρους), μετρώντας τον όγκο έκλουσής τους. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, ο οποίος αποτελεί θεμελιώδες μέγεθος της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, εκλύονται σε διαφορετικό χρόνο έκλουσης.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το μόνο αξιόπιστο μέγεθος από την SEC είναι η κατανομή μοριακών βαρών, ενώ τα μέσα μοριακά βάρη υπολογίζονται με έμμεσο τρόπο. Τέλος, απαιτείται η καθημερινή επιβεβαίωση της καμπύλης βαθμονόμησης με την χρήση πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου (PS).

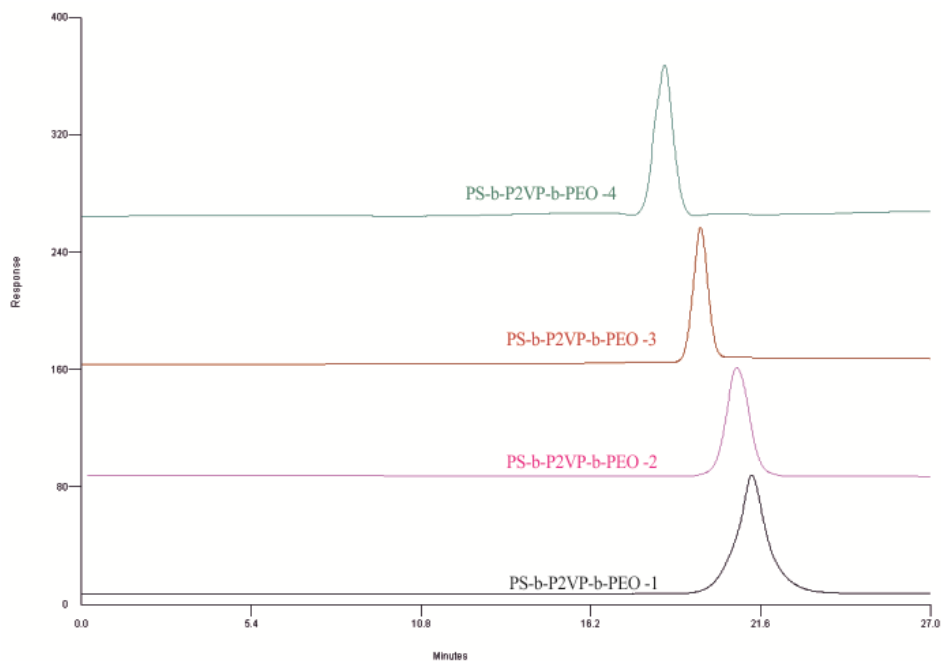
Στην προκειμένη περίπτωση όμως, οι τιμές των παραπάνω μεγεθών για όλες τις συστάδες, όπως υπολογίστηκαν από την οργανολογία και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1, θεωρούνται αξιόπιστες, χωρίς την διόρθωσή τους με κάποιο συντελεστή, έχοντας συμπεριλάβει το σφάλμα του οργάνου, σε κάθε περίπτωση. Οι συντελεστές διόρθωσης, προκύπτουν με συνδυασμένη χρήση και άλλων τεχνικών, όπως η ωσμωμετρία μεμβράνης (MO). Η ωσμωμετρία μεμβράνης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό \overline{M}_n αφού βασίζεται σε διαδικασία που εξαρτάται αποκλειστικά από τον αριθμό των μακρομορίων και όχι υδροδυναμικό όγκο.

Για την μέτρηση των δειγμάτων, παρασκευάστηκαν αραιά διαλύματα πολυμερούς, συγκέντρωσης 2mg/ml σε διαλύτη THF. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί πως τα μέσα μοριακά βάρη καθώς και η κατανομή μοριακών βαρών του ζωντανού δισυσταδικού συμπολυμερούς, λήφθηκαν μετά το πέρας πολυμερισμού και του δεύτερου μονομερούς, ενώ κατά την διάρκεια πολυμερισμού του αιθυλενοξειδίου, λαμβάνονταν δειγματολήπτες από το διάλυμα πολυμερισμού για τον έλεγχο της αντίδρασης.

Παρακάτω, παρουσιάζεται το χρωματογράφημα ενός εκ των τεσσάρων δειγμάτων και συγκεκριμένα το PS-b-P2VP-b-PEO-3, όπου με μπλε χρώμα απεικονίζεται το ζωντανό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP και με κόκκινο χρώμα το τελικό γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές (Σχήμα 5.2), ενώ χάριν συντομίας, στο αμέσως επόμενο σχήμα (Σχήμα 5.3) παρουσιάζονται και τα τέσσερα τελικά γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή.



Σχήμα 5.2: Χρωματογράφημα SEC του ζωντανού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P2VP (μπλε χρώμα) και του τελικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-3 (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 5.3: Χρωματογράφηματα και από τα τέσσερα τελικά γραμμικά τρισταδιακά τριπολυμερή.

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω χρωματογραφήματα και συνοψίζεται στον Πίνακα 5.1, τα τελικά τριπολυμερή, καθώς και τα ενδιάμεσα συμπολυμερή, εμφανίζουν στενές κατανομές μοριακών βαρών που κυμαίνονται από 1.04 έως 1.10 και μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) που ποικίλουν από 32.000 g/mol έως και 161.000 g/mol. Κοινό χαρακτηριστικό όλων των δειγμάτων, αποτελεί η ύπαρξη μονοδιάσπαρτης κορυφής σε όλα τα χρωματογραφήματα, χωρίς την ύπαρξη δεύτερης κορυφής σε μεγαλύτερους χρόνους έκλυσης, γεγονός το οποίο θα αποδιδόταν σε απενεργοποιημένο συμπολυμερές κατά την προσθήκη του τρίτου μονομερούς και επομένως θα προέκυπτε τελικό προϊόν με ανεπιθύμητα μοριακά χαρακτηριστικά. Η μονοδιάσπαρτη κορυφή στο τελικό τριπολυμερές, αποδίδεται στον επιτυχή πολυμερισμό όλων των συστάδων από το δευτεροταγές βουτυλολίθιο αλλά και στην χρήση της ισχυρής βάσης φωσφαζίνης, καθώς αυτή κατά την συμπλοκοποίησή της με το Li, οδήγησε στον επιτυχή πολυμερισμό όλης της ποσότητας του αιθυλενοξειδίου από τα ενεργά κέντρα του ενεργού συμπολυμερούς. Επιπλέον, τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό συμφωνούν απόλυτα με τα θεωρητικά προβλεπόμενα, γνωρίζοντας την συγκέντρωση του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και τις ποσότητες των μονομερών.

Βασική επιδίωξη ήταν τα συντιθέμενα πολυμερή να αποτελούνται από μικρού μοριακού βάρους συστάδες πολυ(αιθυλενοξειδίου) ($\bar{M}_n^{PEO} \sim 10.000 \text{ g/mol}$), ενώ να μεταβάλλεται το μοριακό βάρος των δύο άλλων συστάδων. Το αυξημένο μοριακό βάρος των συστάδων του πολυστυρενίου και της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) σε σχέση με το πολυ(αιθυλενοξειδίο), επιλέχτηκε λόγω των καλύτερων μηχανικών ιδιοτήτων, που θα πρόσδιδαν αυτές οι συστάδες στις σχηματιζόμενες πολυμερικές μεμβράνες.

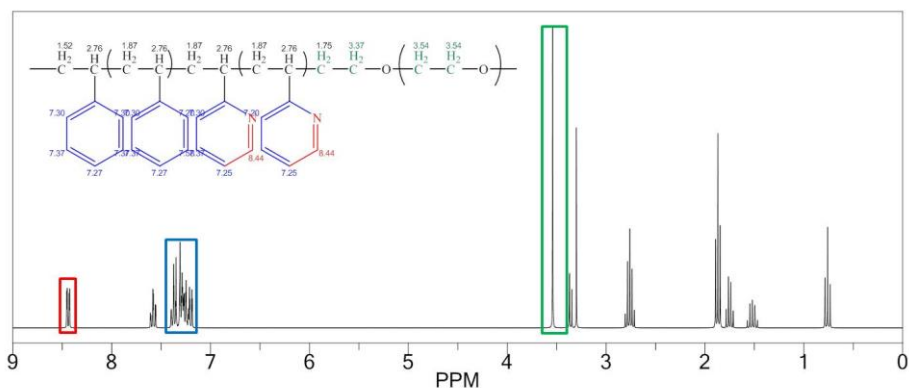
Τέλος, η μέθοδος της διαδοχικής προσθήκης μονομερών, με πρώτο μονομερές το στυρένιο, έπειτα την προσθήκη της 2-βινυλοπυριδίνης και εν συνεχεία την προσθήκη του αιθυλενοξειδίου, με την χρήση χαμηλών θερμοκρασιών για τον πολυμερισμό των πρώτων δύο συστάδων και αυξημένη θερμοκρασία ($T > 45^{\circ} \text{C}$) κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου, αποτέλεσαν πολύ σημαντικές παραμέτρους για την επιτυχή σύνθεση αμφίφιλων γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO, με ελεγχόμενα μοριακά χαρακτηριστικά.

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

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου χρησιμοποιήθηκε ώστε να ταυτοποιηθούν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις, που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά πρωτόνια που εμπεριέχονται στις δομικές μονάδες των συστάδων του πολυστυρενίου, της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και του πολυ(αιθυλενοξειδίου). Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα, όπως τα επί μέρους κλάσματα μάζας των τριών συστάδων και η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων (π.χ. ομάδες -OH).

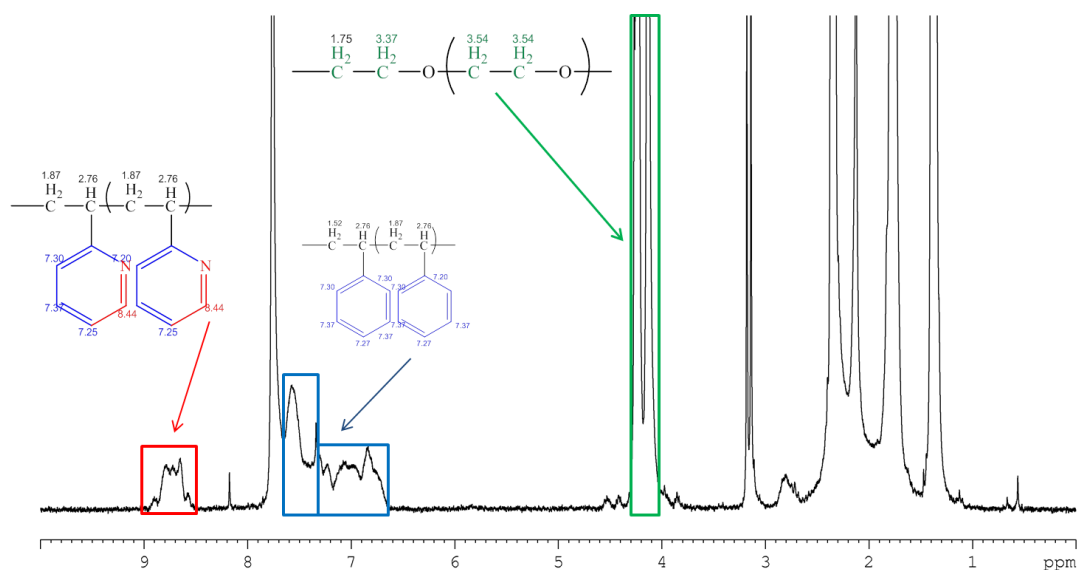
Από τα φάσματα πρωτονίου και συγκεκριμένα τις χημικές μετατοπίσεις, η προσομοίωση του φάσματος μέσω του προγράμματος Chem Draw για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO, προβλέπει χημικές μετατοπίσεις στην περιοχή 6.5-7.5 ppm των πέντε (5) πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου και των τριών (3) πρωτονίων που ανήκουν στους άνθρακες του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) στις θέσεις 4, 5 και 6. Επίσης προβλέπει χημική μετατόπιση στην περιοχή των 8-9 ppm του πρωτονίου που αντιστοιχεί στον άνθρακα στην θέση 3 του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) καθώς επίσης και χημικές μετατοπίσεις των τεσσάρων (4) πρωτονίων του πολυ(αιθυλενοξειδίου) στην περιοχή 3-4 ppm.

Να σημειωθεί ότι, εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας του μαγνήτη της οργανολογίας, είναι δυνατόν να προκύπτουν κατά τις μετρήσεις, μεταβολές όσον αφορά στα ppm όπου εμφανίζονται οι χημικές μετατοπίσεις. Παρακάτω, στο Σχήμα 5.4, παρατίθενται οι θεωρητικές αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για τρισυσταδικά τριπολυμερή PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.

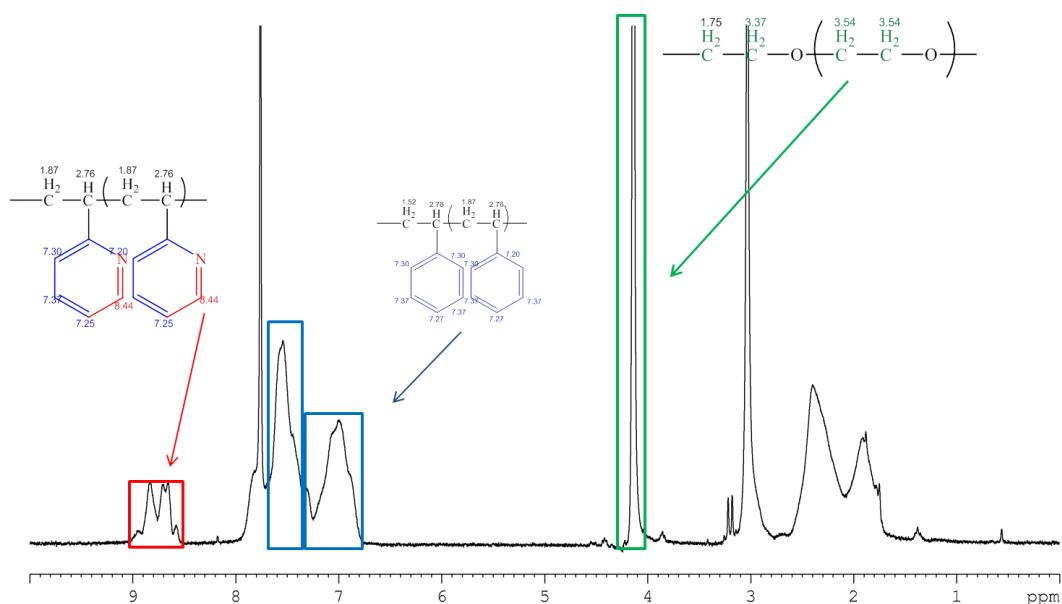


Σχήμα 5.4: Θεωρητικό φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO (έχει γίνει αναπαράσταση δύο δομικών μονάδων από κάθε διαφορετική συστάδα).

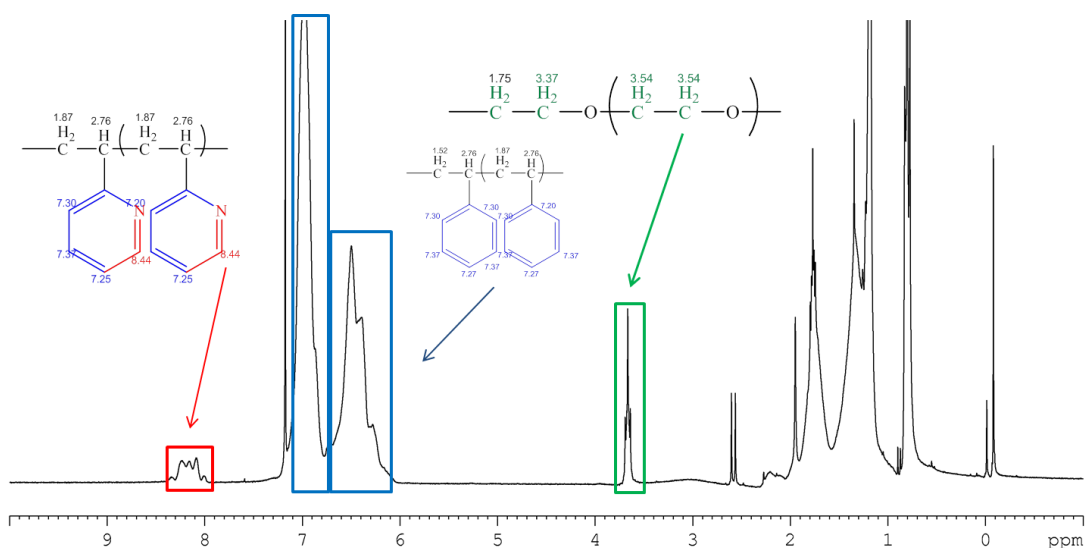
Με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές, έγινε η αντιστοίχιση και στα πειραματικά φάσματα που λήφθηκαν για τα συντιθέμενα τρισυσταδικά τριπολυμερή. Στα Σχήματα 5.5-5.7 δίνονται τα φάσματα πρωτονίου για τα τρία εκ των τεσσάρων τρισυσταδικών τριπολυμερών. Είναι φανερή η ομοιότητα των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά προβλεπόμενα, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή σύνθεση των τελικών δειγμάτων. Όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα, οι χημικές μετατοπίσεις των πέντε πρωτονίων των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου καθώς και των τριών που βρίσκονται στον βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) εμφανίζονται στην περιοχή των 7-7.5 ppm, αυτή του ενός πρωτονίου που αντιστοιχεί στον άνθρακα στην θέση 3 του βενζολικού δακτυλίου των δομικών μονάδων της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) εμφανίζεται στα περιοχή των 8.2 ppm και τέλος η χημική μετατόπιση των 4 πρωτονίων, που αντιστοιχούν στα 2 άτομα άνθρακα της κάθε δομικής μονάδας στην συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) εμφανίζεται στα 4 ppm.



Σχήμα 5.5: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO-1 .



Σχήμα 5.6: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος *PS-b-P2VP-b-PEO-3*.



Σχήμα 5.7: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος *PS-b-P2VP-b-PEO-4*.

Διαιρώντας την τιμή της ολοκλήρωσης των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων, για κάθε μία από τις συστάδες με τον ακριβή αριθμό πρωτονίων που συμβάλλουν σε αυτή, ύστερα από σχετικούς υπολογισμούς, προσδιορίστηκε το κλάσμα μάζας f όλων των συστάδων, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.1.

5.2.3 Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)

Ο δομικός χαρακτηρισμός των γραμμικών τριυσταδικών τριπολυμερών του τύπου *PS-b-P2VP-b-PEO*, πραγματοποιήθηκε με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μικκυλιακών δομών και να προσδιοριστεί η υδροδυναμική τους διάμετρος (D_H).

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της υδροδυναμικής διαμέτρου τριών (3) δειγμάτων, σε θερμοκρασία 22°C .

Προκειμένου να προσδιοριστεί η υδροδυναμική διάμετρος, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα πολυμερών, χρησιμοποιώντας διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) ως οργανικό διαλύτη. Για τις μετρήσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι βιβλιογραφικές τιμές, όσον αφορά στο ιξώδες και τον δείκτη διάθλασης, για το συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών, στις συγκεκριμένες αναλογίες.¹⁹¹

Το DMF θεωρείται “καλός” διαλύτης και για τις τρεις συστάδες του τριπολυμερούς εμφανίζοντας εκλεκτικότητα πρώτα στο PS, κατόπιν στο PEO και χαμηλότερη εκλεκτικότητα στην P2VP όπως προκύπτει από τις παραμέτρους διαλυτότητας [$\delta_{DMF} = 8.5(cal/ml)^{1/2}$, $\delta_{PS} = 9.1(cal/ml)^{1/2}$, $\delta_{P2VP} = 9.7(cal/ml)^{1/2}$ και $\delta_{PEO} = 9.4(cal/ml)^{1/2}$], ενώ το H₂O είναι “κακός” διαλύτης για τη συστάδα του PS, “καλός” διαλύτης για τη συστάδα του PEO, ενώ η ικανότητα της P2VP να διαλύεται στο νερό εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Η συγκεκριμένη συστάδα, συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές pH>5 και ως υδρόφιλη σε τιμές pH<5, λόγω της δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N), στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Τα διαλύματα παρασκευαστήκαν, διαλύοντας προζυγισμένη ποσότητα πολυμερούς σε συγκεκριμένη ποσότητα DMF. Την επόμενη ημέρα, μετά την πλήρη διάλυση του πολυμερούς, προστέθηκε με μικροσύριγγα η απαιτούμενη για κάθε φορά, ποσότητα milli-Q νερού και αφέθηκαν υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύκτας. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως όλοι οι διαλύτες είχαν καθαριστεί με φίλτρο PTFE 0.2μm, για την αποφυγή σκόνης ή ακαθαρσιών, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις μετρήσεις λόγω αυξημένης ευαισθησίας της οργανολογίας.

Η αναλογία του H₂O στο μίγμα διαλυτών ήταν από 0-20% κ.β., ενώ δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στην περιοχή 5-10% κ.β. Καθώς προστίθεται το νερό στο διάλυμα του DMF, αυξάνεται η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , μέχρι το σημείο να προσεγγίσει την τιμή χ_c , ώστε να ξεκινήσει ο σχηματισμός των μικκυλίων. Τέλος, η συγκέντρωση του πολυμερούς στα διαλύματα ήταν 0.2% κ.β. και 0.7% κ.β, αντίστοιχα.

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 5.2 και 5.3), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του DMF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H όπως αυτή προσδιορίστηκε από την οργανολογία και η πολυδιασπορά I , σε κάθε περίπτωση. Στους Πίνακες 5.2. και 5.3 οι μετρήσεις αφορούν στο γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO -1.

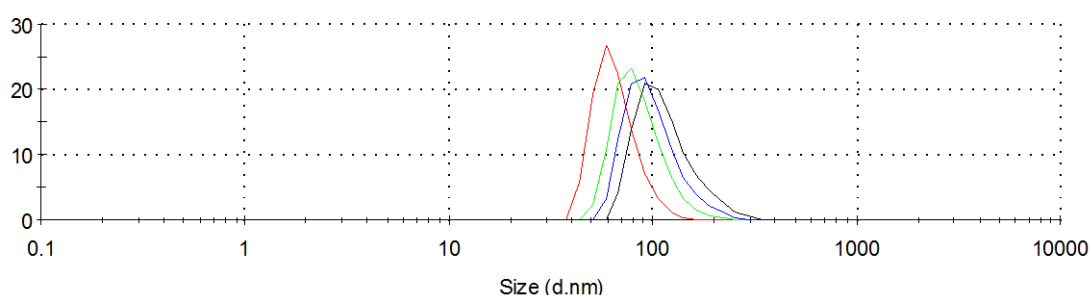
Πίνακας 5.2: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.2(% κ.β.).

	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	73.28	0.050
3.	85	15	82.70	0.073
4.	80	20	107.00	0.080
5.	75	25	115.40	0.091

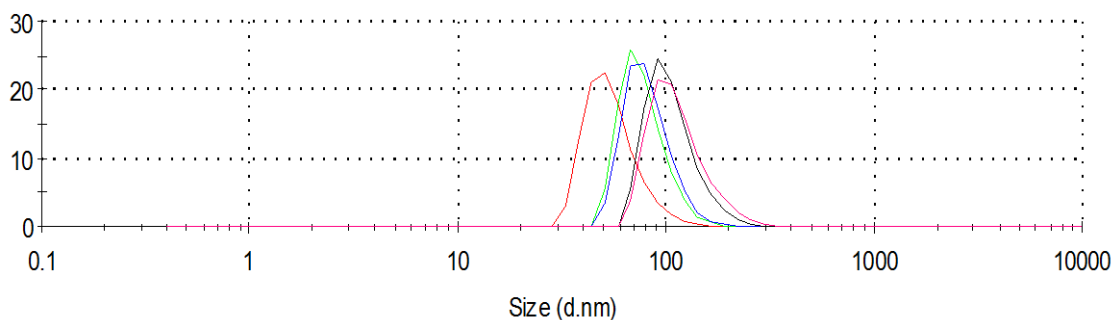
Πίνακας 5.3: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.7(% κ.β.).

	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	54.00	0.246
2.	90	10	75.23	0.055
3.	85	15	86.23	0.059
4.	80	20	101.60	0.075
5.	75	25	117.50	0.077

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.8-5.9) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H των μικκυλίων, συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-1. Είναι εμφανές από τα διαγράμματα, ότι ο σχηματισμός μικκυλίων λαμβάνει χώρα κατά την προσθήκη μίας κρίσιμης ποσότητας νερού (H₂O). Η αναλογία κατά την οποία πραγματοποιείται ο σχηματισμός μικκυλίων είναι 90-10% κ.β. DMF-H₂O, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος σε πολυμερές είναι 0.2% κ.β. και 95-5% κ.β. DMF-H₂O, όταν η συγκέντρωση είναι 0.7% κ.β. όπως προκύπτει και από τα αναλυτικά δεδομένα των Πινάκων 5.2 και 5.3 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.8: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.



Σχήμα 5.9: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.

Αναφορικά με την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, παρασκευάστηκαν τα ίδια διαλύματα, χρησιμοποιώντας τους ίδιους διαλύτες και τις ίδιες συγκεντρώσεις σε πολυμερές, από το γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-2. Το εν λόγω πολυμερές, εμφανίζει σχεδόν το ίδιο μέσο μοριακό βάρος, σε σχέση με το πολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-1 (38.000 g/mol έναντι 32.000 g/mol) με την διαφορά του μεγαλύτερου κλάσματος μάζας για την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (0.31 % w/w για το δείγμα-1 έναντι 0.50%w/w για το δείγμα-2 αντίστοιχα).

Παρασκευάστηκαν και σε αυτή την περίπτωση, συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2% κ.β. και 0.7% κ.β., σε μίγμα DMF και H₂O, έως 20% κ.β. (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 5.4 -5.5), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του DMF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε, καθώς και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 5.4: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.2(% κ.β.).

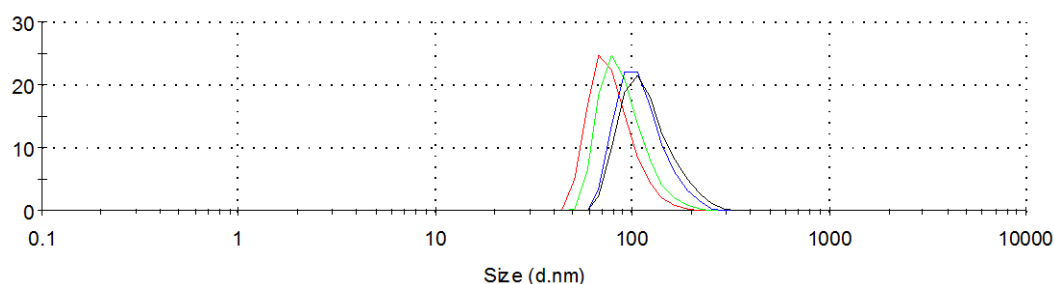
	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	80.01	0.069
3.	85	15	95.40	0.073
4.	80	20	110.0	0.060
5.	75	25	117.3	0.056

Πίνακας 5.5: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.7(% κ.β.).

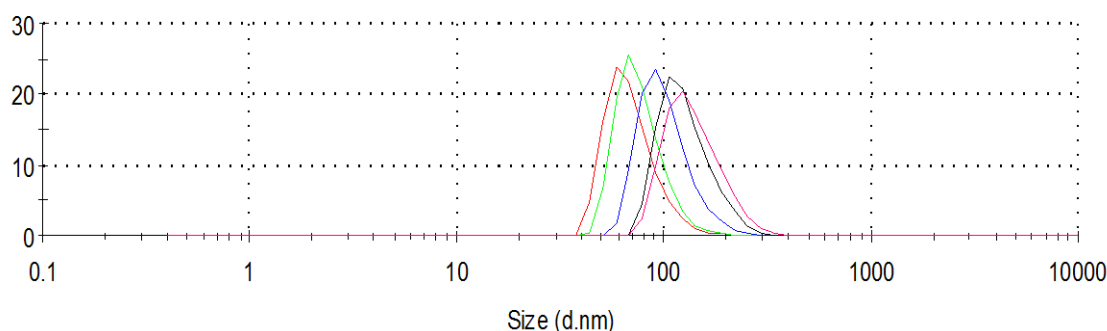
	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	70.26	0.256
2.	90	10	89.23	0.105
3.	85	15	109.2	0.065
4.	80	20	114.3	0.071
5.	75	25	125.5	0.051

Και σε αυτή την περίπτωση, η αναλογία κατά την οποία πραγματοποιείται ο σχηματισμός μικκυλίων είναι 90-10% κ.β. DMF-H₂O, όταν η συγκέντρωση του διαλύματος σε πολυμερές είναι 0.2% κ.β. και 95-5% κ.β. DMF-H₂O, όταν η συγκέντρωση είναι 0.7% κ.β. αποτελέσματα που συμβαδίζουν με τα προαναφερόμενα για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-1, αφού και τα δύο δείγματα έχουν παρόμοιο μέσο μοριακό βάρος και μελετήθηκαν σε ουδέτερο pH.

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.10-5.11) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-2.



Σχήμα 5.10: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-2.



Σχήμα 5.11: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-2.

Το 3^ο δείγμα, εμφανίζει σχεδόν το διπλάσιο μέσο μοριακό βάρος, σε σχέση με τα δείγματα 1 και 2 (73.000 g/mol έναντι 32.000 g/mol και 38.000 g/mol). Και σε αυτή την περίπτωση, παρασκευάστηκαν συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2%κ.β. και 0.7%κ.β., σε μίγμα DMF και H₂O, έως 20% κ.β. (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 5.6-5.7), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του DMF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε καθώς και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση.

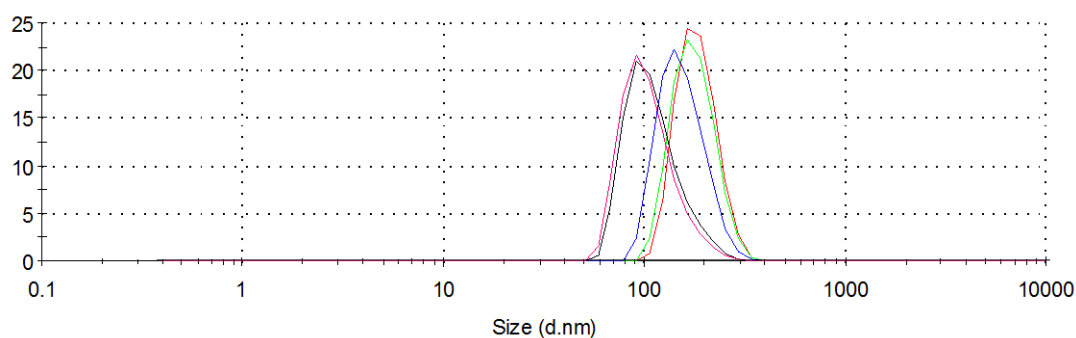
Πίνακας 5.6: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.2(% κ.β.).

	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	95.46	0.125
2.	90	10	102.5	0.056
3.	85	15	126.79	0.073
4.	80	20	147.96	0.060
5.	75	25	159.56	0.055

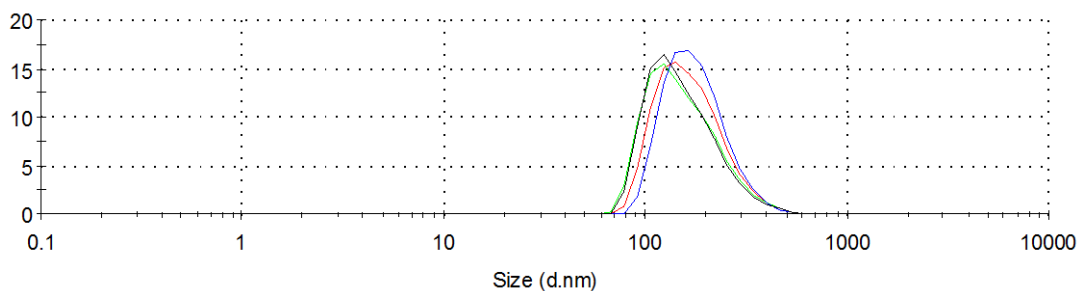
Πίνακας 5.7: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.7(% κ.β.).

	DMF (%κ.β.)	H ₂ O (%κ.β.)	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	100.00	0.097
2.	90	10	112.56	0.063
3.	85	15	120.89	0.049
4.	80	20	149.23	0.057
5.	75	25	165.23	0.061

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 5.12-5.13) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO-3.



Σχήμα 5.12: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-3.



Σχήμα 5.13: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% κ.β. του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-3.

Στη περίπτωση του δείγματος-3, ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών παρατηρείται στην αναλογία DMF/H₂O 95%/5% και για τις δύο συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα. Επιπλέον, το υδρόφοβο τμήμα PS-b-P2VP, σε ουδέτερο pH στην περίπτωση του δείγματος-3, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1, έχει το τριπλάσιο και διπλάσιο μέσο μοριακό βάρος σε σχέση με τα άλλα δείγματα (65.000 g/mol έναντι 22.000 g/mol και 30.000 g/mol), ενώ η συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) έχει σχεδόν σταθερό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (κυμαίνεται από 7.000 g/mol με 10.000 g/mol) δηλαδή αρκετά μικρότερο από τις άλλες δύο συστάδες. Σύμφωνα με τα παραπάνω, το προκύπτον μικκύλιο αποτελείται από έναν πυρήνα μεγαλύτερης διαμέτρου, με το κέλυφος να σχηματίζεται από αλυσίδες PEO του ίδιου μήκους και στις δύο περιπτώσεις. Αυτός είναι και ο λόγος της παρατήρησης μεγαλύτερων υδροδυναμικών διαμέτρων σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα, σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε όλες τις αναλογίες διαλυτών. Τέλος σε κάθε περίπτωση, οι χαμηλές τιμές της πολυδιασποράς I, υποδηλώνουν τον σχηματισμό μονοδιάσπαρτων μικκυλιακών δομών.

Η διαφορά των υδροδυναμικών διαμέτρων σε κάθε δείγμα αυξάνοντας την συγκέντρωση σε πολυμερές, μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της οργάνωσης των μικκυλιακών δομών στο διάλυμα. Χρησιμοποιώντας μίγμα DMF/H₂O σε ουδέτερο pH, ο πυρήνας των μικκυλίων αποτελείται από PS και P2VP, που είναι συστάδες που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες T_g, γεγονός που δυσκολεύει την κίνηση των μικκυλίων. Σε μικρές συγκεντρώσεις πολυμερούς, τα μικκύλια βρίσκονται απομακρυσμένα το ένα από το άλλο, καθώς όμως αυξάνεται η συγκέντρωση, αυξάνεται ο αριθμός των μικκυλίων ανά μονάδα όγκου διαλύτη, μειώνοντας παράλληλα τις ενδομικκυλιακές αποστάσεις.

Περαιτέρω εξέταση του αμφίφιλου χαρακτήρα των εν λόγω δειγμάτων, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με συνδυασμό της δυναμικής σκέδασης φωτός με σκέδαση νετρονίων υπό μικρές γωνίες και cryo-TEM.

5.2.4 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Το πιο βασικό μέγεθος που μπορεί να εξαχθεί από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και η θερμοκρασία τήξεως (T_m). Ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η τμηματική κίνηση τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, χωρίς αυτή να μετακινείται ή να μεταβάλλεται η θέση της. Αποτελεί παράμετρο που καθορίζει την ευκαμψία των πολυμερών (όσο πιο μικρή τιμή εμφανίζει το T_g τόσο πιο εύκαμπτη είναι η αλυσίδα).

Τα πολυμερή με άκαμπτες αλυσίδες, έχουν υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε αντίθεση με τα εύκαμπτα πολυμερή, όπου γίνεται ευκολότερα η περιστροφή χαρακτηριστικών δεσμών C-C, με εξάρτηση πάντα από τους υποκαταστάτες που φέρουν. Οι ογκώδεις υποκαταστάτες δυσκολεύουν την περιστροφή των δεσμών, αυξάνοντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πολυμερή με ετεροάτομα ή απλούς δεσμούς άνθρακα,

περιστρέφονται εύκολα και έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ που αντιστοιχούν στις δομικές μονάδες του HDPE και του PEO που αποτελούν πολυμερή με πολύ χαμηλές τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης).

Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασία τήξεως (T_m) αφορά περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με την κίνηση ολόκληρου του μακρομορίου. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας τήξεως, μόνο τα τμήματα των άμορφων αλυσίδων μπορούν να μετακινηθούν και κατά συνέπεια μόνο τα άμορφα και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης. Οι κρυσταλλικές αλυσίδες αντίστοιχα, δεν προσφέρονται για τη μετακίνηση των τμημάτων τους, αλλά όταν αποκτήσουν σχετικά μεγάλη ενέργεια, μεταπίπτουν από την πλήρη ακινησία στην πλήρη κίνηση, δηλαδή παρουσιάζουν μόνο το φαινόμενο της τήξεως. Η συμπεριφορά στο σημείο τήξεως ενός κρυσταλλικού πολυμερούς, αποδίδεται στην απορροφούμενη θερμότητα, η οποία προσδίδει την απαιτούμενη κινητική ενέργεια στις αλυσίδες, ώστε να εγκαταλείψουν τις καθορισμένες θέσεις τους στο κρυσταλλικό πλέγμα και να αρχίσουν να μετακινούνται προς όλες τις κατευθύνσεις. Η μη δυνατότητα κίνησης τμημάτων των κρυσταλλικών αλυσίδων, θα πρέπει να αποδοθεί στους σχετικά ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων αυτών. Σε ένα κρυσταλλικό πολυμερές όπως το PEO, αναμένεται κατανομή μεγεθών των κρυστάλλων του. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι, τήκονται ευκολότερα από τους μεγαλύτερους και αυτό έχει ως συνέπεια την εμφάνιση περιοχής τήξης, αντί σημείου τήξης.

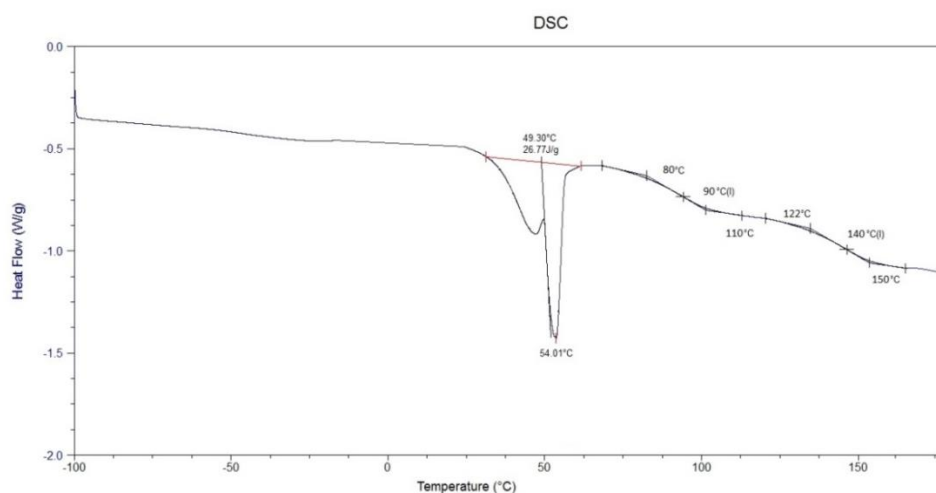
Στα πολυμερή με υψηλά μοριακά βάρη, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους. Όμως για μικρά μοριακά βάρη, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης αφού προκύπτει εξάρτηση από τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Η σχέση που δείχνει την εξάρτηση της υαλώδους μετάπτωσης από το μοριακό βάρος δίνεται από τον τύπο: $T_g = T_{g^\infty} - \frac{K}{M_n}$, όπου T_{g^∞} η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πολυμερούς άπειρου μοριακού βάρους, K είναι σταθερά χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές και \overline{M}_n το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Η σταθερά K , σχετίζεται με την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Δύσκαμπτα πολυμερή, με μεγάλες τιμές K , έχουν ισχυρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος, όσο αφορά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Με την τεχνική DSC μπορεί να αναγνωριστεί σε έναν βαθμό και η αναμιξιμότητα των συστάδων και αυτό γίνεται μέσω του προσδιορισμού των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της τελικής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το ποσοστό της κάθε συστάδας και δίνεται από τον τύπο:

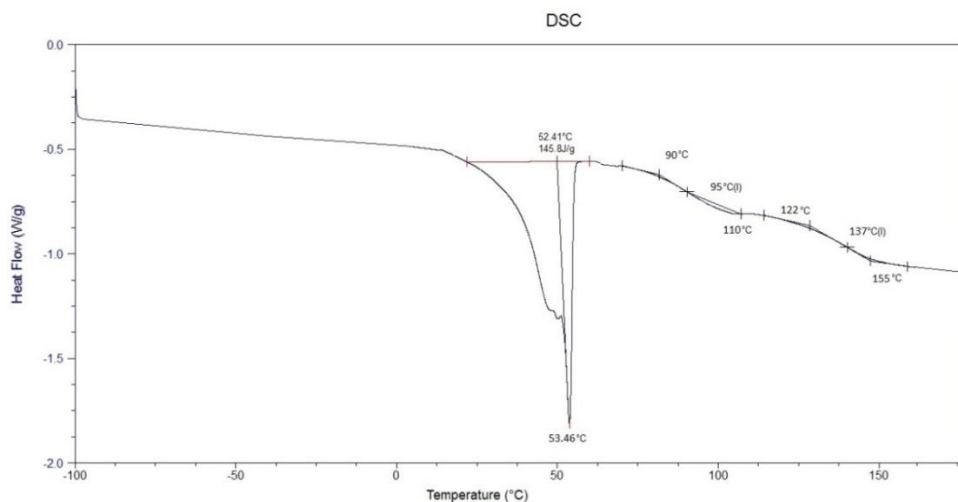
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{W_n}{T_{gn}}$$

Για την διαδικασία μέτρησης μέσω της τεχνικής DSC, τοποθετήθηκε ποσότητα 2-5 mg των δειγμάτων, σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να τονιστεί ότι η μέτρηση έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αζώτου υψηλής καθαρότητας, με ρυθμό θέρμανσης-ψύξης 5⁰C/min από τους -100⁰C έως τους +150⁰C. Στην αρχή έγινε θέρμανση ώστε να εξαφανιστεί η προϊστορία του δείγματος, μετά ψύξη μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία και κατόπιν ξανά θέρμανση μέχρι την τελική θερμοκρασία. Στην τελευταία θέρμανση, πραγματοποιήθηκε και η καταγραφή των αποτελεσμάτων.

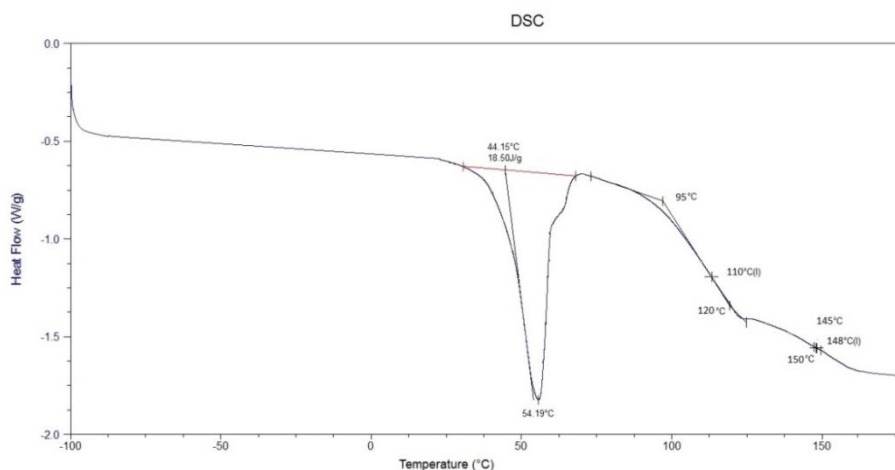
Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.14-5.16) δίνονται τα θερμογραφήματα για τα τρία εκ των τεσσάρων τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.



Σχήμα 5.14: Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO-1.



Σχήμα 5.15: Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO-2.



Σχήμα 5.16: Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO-4.

Από τα διαγράμματα DSC μπορούν να διακριθούν, σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για όλες τις συστάδες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το πολυστυρένιο¹⁸⁰ αναμένεται περίπου στους 100°C, για την πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)¹⁸¹ στους 110°C, ενώ για το πολυ(αιθυλενοξείδιο)¹⁸² η θερμοκρασία τήξης (T_m) αναμένεται περίπου στους 55-60°C.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω θερμογραφήματα, η T_m του πολυ(αιθυλενοξειδίου) εμφανίζεται στους 54°C (δείγμα-1 και -4) και στους 53°C (δείγμα-2), η T_g του πολυστυρενίου στους 90°C, 95 °C και 110°C για τα δείγματα -1, -2 και -4 αντίστοιχα, ενώ τέλος η T_g της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) στους 140°C, 137°C και 148°C, για τα αντίστοιχα τρία δείγματα.

Για τις συστάδες του πολυστυρενίου και πολυ(αιθυλενοξειδίου) οι θερμοκρασίες T_g και T_m , αντίστοιχα βρίσκονται σε συμφωνία με τις βιβλιογραφικές τιμές. Οι υψηλότερες τιμές T_g για την συστάδα P2VP μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός πως η εν λόγω συστάδα είναι συνδεδεμένη και στα δύο άκρα της (μεσαία συστάδα). Από την μία πλευρά είναι συνδεδεμένη με την συστάδα του πολυστυρενίου, πολυμερές με υψηλό T_g , ενώ την ακολουθεί το πολυ(αιθυλενοξείδιο), γεγονός που δυσκολεύει την κίνησή της, οπότε απαιτείται μεγαλύτερη απόδοση θερμότητας για να ξεκινήσει η μερική κίνηση τμημάτων των αλυσίδων της P2VP με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη τιμή στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (αντί για 110-115°C να προκύπτουν τιμές 140°C, 137°C και 148°C, για τα αντίστοιχα τρία δείγματα) ενώ φαίνεται να υπάρχει και εξάρτηση από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό και στις 3 περιπτώσεις (κατά προσέγγιση 10.000 g/mol, 20.000 g/mol και 40.900 g/mol αντίστοιχα για τα τρία δείγματα το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συστάδας P2VP).

Τέλος, μετά την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης πιστοποίησε την ύπαρξη και των τριών συστάδων, στο τελικό τρισυσταδικό τριπολυμερές.

5.2.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, ήταν απαραίτητη η κατάλληλη προετοιμασία τους, η οποία περιγράφεται παρακάτω. Το πρώτο στάδιο, αφορούσε την λήψη υμενίων (φιλμ) συγκεκριμένου πάχους και διαμέτρου ($\pi \times \delta$: 0.1 cm x 1 cm) από τα εξεταζόμενα δείγματα και στην συνέχεια η μικροτόμηση αυτών.

Η παρασκευή των υμενίων πραγματοποιήθηκε διαλύοντας τα δείγματα σε μη εκλεκτικό διαλύτη για όλες τις συστάδες, συγκέντρωσης κατά προσέγγιση 5% κ.ο. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε κεραμικό καψίδιο, συγκεκριμένων διαστάσεων και αφέθηκε σε αυτόκλειστο χώρο για προκαθορισμένο χρόνο, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης όσο πιο αργά γίνεται. Αξίζει σε αυτό το σημείο να τονιστεί, πως ο χώρος ήταν κορεσμένος από ατμούς διαλύτη, ώστε η εξάτμισή του να είναι αργή, με σκοπό την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υμενίων, από τα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, ήταν το χλωροφόρμιο το οποίο είναι ιδιαίτερα πτητικό και μπορεί να απομακρυνθεί πολύ γρήγορα χωρίς την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας. Χρησιμοποιήθηκε ο συγκεκριμένος διαλύτης, αφού εμφανίζει παρόμοια παράμετρο διαλυτότητας δ , με αυτή των τριών διαφορετικών συστάδων [$\delta_{CHCl_3} = 9.3(cal/ml)^{1/2}$, $\delta_{PS} = 9.1(cal/ml)^{1/2}$, $\delta_{P2VP} = 9.7(cal/ml)^{1/2}$ και $\delta_{PEO} = 9.4(cal/ml)^{1/2}$].

Μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, τα κεραμικά καψίδια τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού, για την πλήρη απομάκρυνση του χλωροφορμίου, σε θερμοκρασία 25-30°C. Επιπλέον, με αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμές υψηλότερες της μεγαλύτερης T_g (στην προκειμένη περίπτωση μεγαλύτερη από 140 °C) οι αλυσίδες αποκτούν αρκετή ενέργεια, με αποτέλεσμα τον καλύτερο προσανατολισμό τους, με επακόλουθο την παρατήρηση καλύτερα οργανωμένης δομής. Από την άλλη πλευρά, αυτή η διαδικασία (thermal annealing), έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της τιμής της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ ($\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta$), με αποτέλεσμα εάν το δείγμα εμφανίζει χαμηλά μοριακά βάρη (μικρό βαθμό πολυμερισμού N), να υποστεί μετάβαση από την οργανωμένη κατάσταση (για $T = 25^\circ C$), στην ανοργάνωτη (για $T = 140^\circ C$). Η θερμική κατεργασία των δειγμάτων, μέσω της θερμικής ανόπτωσης, επιλέχτηκε μόνο για το δείγμα PS-P2VP-PEO-4, το οποίο εμφανίζει το υψηλότερο μοριακό βάρος.

Αφού τα λεπτά υμένια, αποκολλήθηκαν από το κεραμικό καψίδιο, ακολούθησε η μικροτόμηση τους με σκοπό την λήψη λεπτών τομών πάχους μόλις 40-50 nm, για την εξέτασή τους με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Από το υμένιο του δείγματος, επιλέχτηκε μία μικρή περιοχή και τοποθετήθηκε σε ειδικό υποδοχέα στον μικροτόμο. Η λήψη των τομών έγινε με αδαμάντινο μαχαίρι, ενώ η θερμοκρασία στον κρυογενικό θάλαμο καθώς και στο μαχαίρι μειώθηκε στους $-80^\circ C$. Χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές θερμοκρασίες κατά την

λήψη των τομών, για την αποφυγή μηχανικής καταπόνησης στο δείγμα. Οι λεπτές τομές πάχους 40-50 nm, με την βοήθεια διαλύματος σουκχρόζης και διμεθυλοσουλφοξειδίου, τοποθετήθηκαν σε χάλκινους υποδοχείς (grids) κατάλληλους για την διεξαγωγή μελέτης με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Η σουκχρόζη χρησιμοποιήθηκε ως το συνδετικό μέσο, ώστε να παραμείνουν οι τομές στο grid, ενώ για την απομάκρυνσή της δεν χρησιμοποιήθηκε νερό, αφού αποτελεί καλό διαλύτη για το PEO.

Τέλος, τα grids με τις λεπτές τομές του δείγματος, τοποθετήθηκαν σε αυτόκλειστο δοχείο το οποίο περιείχε ιώδιο συγκέντρωσης 0.5M και παρέμειναν σε αυτό για 8 ώρες. Η χρήση του ιωδίου έγινε με σκοπό την αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), με αποτέλεσμα κατά την εξέταση του δείγματος από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, αυτή να εμφανίζεται σκούροχρωμη σε αντίθεση με τις άλλες δύο συστάδες, ο οποίες εμφανίζονται πιο ανοικτόχρωμες.

Όπως προαναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, καθοριστικοί παράγοντες για την εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού, αποτελούν το γινόμενο χN και το κλάσμα όγκου της κάθε συστάδας ϕ . Στα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-C, το γινόμενο χN υπολογίζεται από την σχέση (Σχέση 5.21):

$$\chi N = N_{\text{ολ}} (\chi_{AB} + \chi_{BC} + \chi_{AC}) \quad 5.21$$

Όπου $N_{\text{ολ}} = N_A + N_B + N_C$ και χ_{AB} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ των δύο πρώτων συστάδων, χ_{BC} η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ της δεύτερης και τρίτης συστάδας και τέλος χ_{AC} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ της πρώτης και τρίτης συστάδας.

Όσον αφορά στα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins των συστάδων PS και P2VP, μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 5.22):¹³

$$\chi_{PS-b-P2VP} = \frac{47}{T} - 0.0176 \quad 5.22$$

Ενώ η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins των συστάδων PS και PEO μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 5.23):¹⁸³

$$\chi_{PS-b-PEO} = \frac{21.3}{T} - 0.00705 \quad 5.23$$

Όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin.

Τέλος, η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins των συστάδων P2VP και PEO υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση (Σχέση 5.24) με βάση την βιβλιογραφία:¹⁸⁴

$$\chi_{P2VP-b-PEO} = \frac{V}{RT} (\delta_{P2VP} - \delta_{PEO})^2 \quad 5.24$$

Όπου V είναι ο όγκος της δομικής μονάδας που προκύπτει από το μέσο μοριακό βάρους, την πυκνότητα d και τον βαθμό πολυμερισμού N , (segmental volume)¹⁸⁵, $\delta_{P2VP} = 9.7(\text{cal}/\text{ml})^{1/2}$ και $\delta_{PEO} = 9.4(\text{cal}/\text{ml})^{1/2}$.

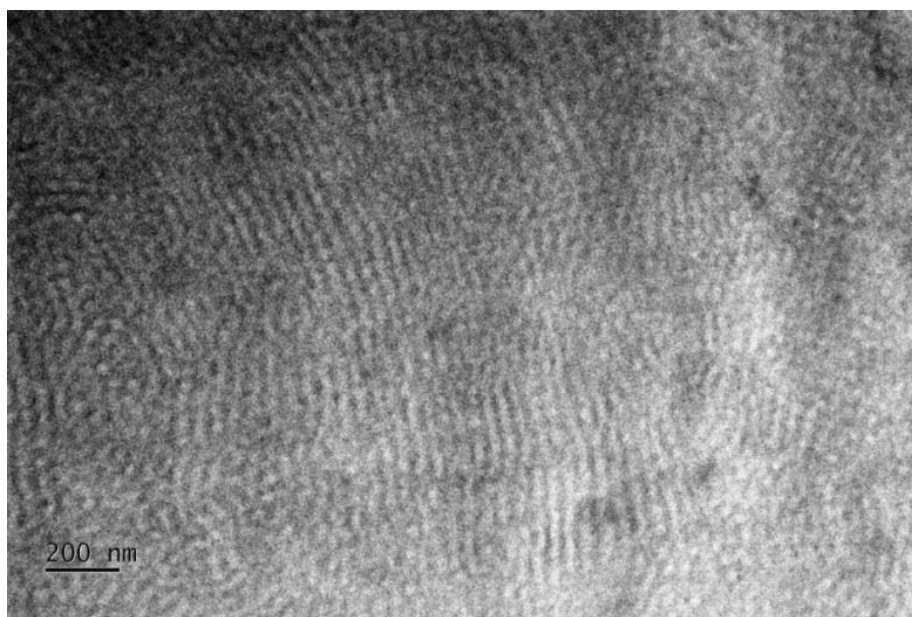
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.8), παρουσιάζονται τα μέσα μοριακά βάρη, το κλάσμα όγκου κάθε συστάδας, καθώς και το γινόμενο χN για τα γραμμικά τρισταδικά τριπολυμερή.

Πίνακας 5.8: Μοριακά χαρακτηριστικά, καθώς και η τιμή του γινομένου χN , στους 25^oC και 140^oC, αντίστοιχα.

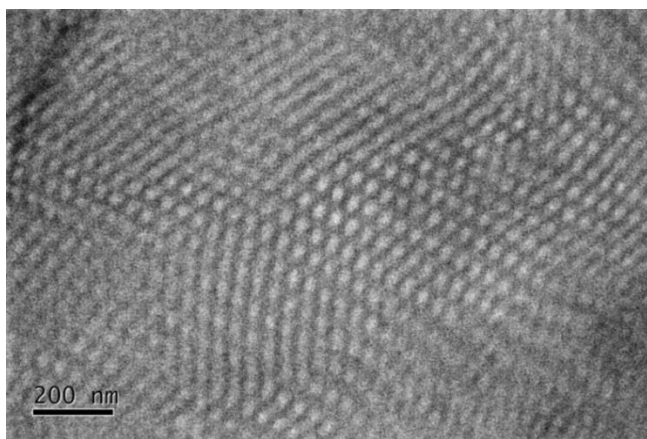
Δείγματα	\bar{M}_n^{PS} (g/mol)	\bar{M}_n^{P2VP} (g/mol)	\bar{M}_n^{PEO} (g/mol)	$\Phi_{(PS)}^a$	$\Phi_{(P2VP)}^a$	$\Phi_{(PEO)}^a$	$N_{ολ}$	$\chi N^{25^o C}$	$\chi N^{140^o C}$
PS-b-P2VP-b-PEO-1	12.000	10.000	10.000	0.41	0.30	0.29	436	115	80
PS-b-P2VP-b-PEO-2	11.000	19.000	7.000	0.32	0.49	0.19	443	116	81
PS-b-P2VP-b-PEO-3	26.000	40.000	7.000	0.37	0.53	0.10	786	207	145
PS-b-P2VP-b-PEO-4	120.000	30.000	12.000	0.77	0.17	0.06	1708	450	315

α) Το κλάσμα όγκου ϕ υπολογίστηκε από τον τύπο $\phi_A = \frac{f_A d_B + f_A d_C}{f_A d_B + f_A d_C + f_B d_A + f_B d_C + f_C d_A + f_C d_B}$ όπου $d_{PS}=1.04$ g/cm³, $d_{P2VP}=1.17$ g/cm³ και $d_{PEO}=1.13$ g/cm³.

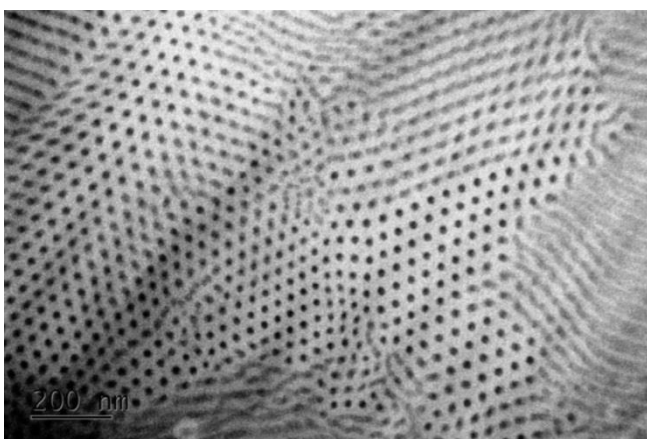
Στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 5.17-5.19), παρουσιάζονται οι εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM, τριών εκ των τεσσάρων δειγμάτων. Όλες οι φωτογραφίες, λήφθηκαν χωρίς θερμική κατεργασία των δειγμάτων με την μέθοδο της θερμικής ανόπτυσης, ώστε να προκύπτουν οι μεγαλύτερες τιμές για την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ μεταξύ των συστάδων.



Σχήμα 5.17: Εικόνα TEM για το τρισταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-2.



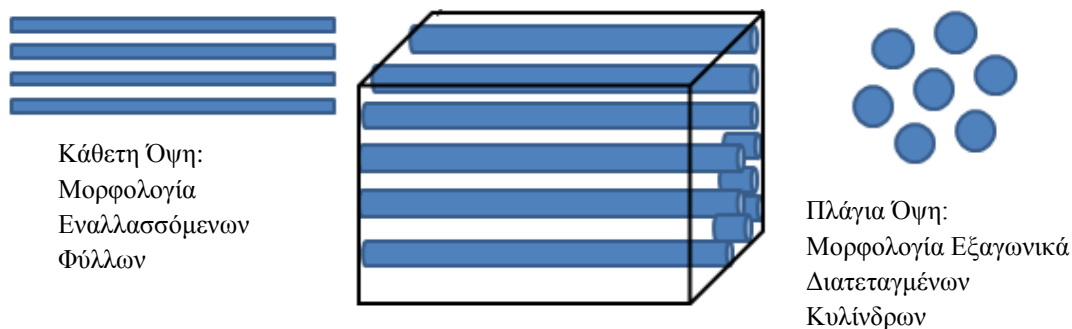
Σχήμα 5.18: Εικόνα TEM για το τρισυσταδικό τριπολυμερές *PS-b-P2VP-b-PEO-3*.



Σχήμα 5.19: Εικόνα TEM για το τρισυσταδικό τριπολυμερές *PS-b-P2VP-b-PEO-4*.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες, όλα τα δείγματα εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό, χωρίς την ύπαρξη ομοπολυμερούς στυρενίου ή/και συμπολυμερούς (*PS-b-P2VP*). Επιπλέον, όλα τα δείγματα εμφανίζουν οργάνωση μεγάλης κλίμακας. Σε κάθε περίπτωση, λόγω της επιλεκτικής βαφής της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με ιώδιο, αυτή εμφανίζεται μαύρη.

Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο δείγμα (Σχήμα 5.17), εμφανίζει μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων πολυστυρενίου στην μήτρα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) ενώ η συστάδα PEO δεν είναι ευδιάκριτη (το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του PEO είναι μόλις 7.000 g/mol). Με προσεκτική παρατήρηση στο δεξί μέρος της εικόνας, οι ανοιχτόχρωμοι κύλινδροι του PS φαίνονται κάθετοι προς την επιφάνεια, ενώ στις υπόλοιπες περιοχές του δείγματος εμφανίζονται παράλληλοι (δομή αντίστοιχη με εκείνη των εναλλασσόμενων φύλλων). Εξαιτίας λοιπόν της οριζόντιας διευθέτησης των κυλίνδρων σε μεγάλο βαθμό στο Σχήμα 5.17 μπορεί κανείς να υποθέσει ότι πρόκειται για την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Στην πιστοποίηση της σωστής μορφολογίας συνέβαλε καθοριστικά η περιστροφή του δείγματος τόσο κατά τον άξονα x (single-tilt holder) όσο και κατά τον άξονα y (double-tilt holder). Στο Σχήμα 5.20 αναπαριστάται σχηματικά η προαναφερόμενη εξήγηση.



Σχήμα 5.20: Σχηματική αναπαράσταση κυλίνδρων σε κάθετη και παράλληλη διεύθυνση.

Το δεύτερο δείγμα (Σχήμα 5.18), εμφανίζει και αυτό μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων PS (ανοικτόχρωμες περιοχές) στην μήτρα της P2VP (σκουρόχρωμες περιοχές). Στην περίπτωση αυτή, οι εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι είναι πολύ πιο εύκολα εμφανείς στο κέντρο της εικόνας. Και στις δύο περιπτώσεις, η πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) αποτελεί το συστατικό σε μεγαλύτερη αναλογία.

Τέλος στο τρίτο δείγμα (Σχήμα 5.19), σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα, παρατηρούνται εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι αποτελούμενοι από τις αλυσίδες της P2VP, στην μήτρα του PS. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους του εν λόγω δείγματος, παρατηρείται πολύ καλύτερη οργάνωση, αλλά και πάλι προκύπτουν μόνο δύο φάσεις με απουσία εμφάνισης περιοχών του PEO.

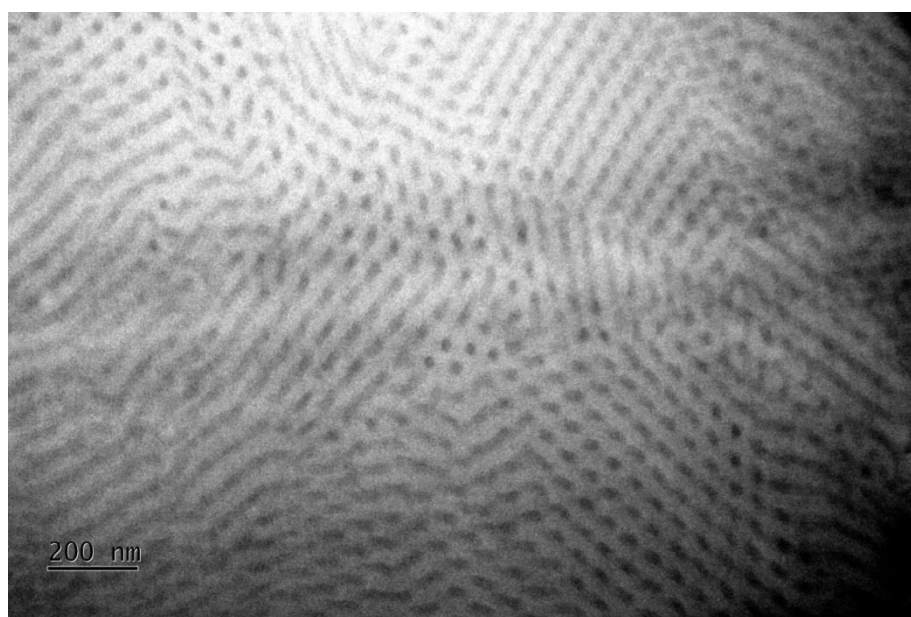
Αξίζει να αναφερθεί, πως σε κάθε περίπτωση, τα εξεταζόμενα δείγματα, όπως αποδείχτηκε από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου αλλά και από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποτελούνται από τρεις συστάδες. Από την άλλη πλευρά, όπως παρατηρείται από τις εικόνες TEM, εμφανίζονται δύο μικροφάσεις. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αποδοθεί στο μικρό μοριακό βάρος της τρίτης συστάδας του PEO, για την περίπτωση του δείγματος -2 και -3 (μόλις 7.000 g/mol) και στην μερική ανάμιξή της με την συστάδα της P2VP. Όμως εάν προέκυπτε ανάμιξη θα ήταν εμφανής λόγω μεταβολής του κλάσματος όγκου μεταξύ ανοικτόχρωμων περιοχών (φάση PS) και σκουρόχρωμων περιοχών (μείγμα P2VP + PEO) γεγονός που δεν παρατηρείται στις εικόνες TEM στα παραπάνω Σχήματα 5.17-5.19.

Προκύπτει επομένως δομή παρόμοια με εκείνη διςυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B ή τριςυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A. Εξαιτίας της ανάμιξης της εξωτερικής συστάδας, υπάρχει αύξηση της ενθαλπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων της μεσαίας συστάδας, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Επιπλέον, η ανάμιξη μπορεί να συμβεί μεταξύ της δεύτερης και τρίτης συστάδας. Για παράδειγμα, στο δεύτερο δείγμα, PS-b-P2VP-b-PEO-2, το γινόμενο χN για τις δύο τελευταίες συστάδες ισούται με $\chi N_{P2VP-b-PEO} = 20$. Λαμβάνοντας υπόψη το χαμηλό κλάσμα όγκου της συστάδας του πολυ(αιθυλενοξειδίου), $\phi_{PEO} \sim 0.19$ και την ασύμμετρη μορφή του διαγράμματος φάσης, το οποίο αφορά διςυσταδικά συμπολυμερή, για τιμή του γινομένου χN

= 20 δεν αποκλείεται η μετάβαση από την ανοργάνωτη κατάσταση σε αυτή των χωροκεντρωμένων σφαιρών. Από την άλλη πλευρά όμως, η ισχυρά μη αναμίξιμη συστάδα του πολυστυρενίου $\chi_{PS-b-P2VP} = 0.14$, στους 25 °C μειώνει δραστικά το κρίσιμο γινόμενο χN_c της ανοργάνωτης κατάστασης για τις συστάδες P2VP και PEO.

Τέλος, επειδή αναφέρεται για πρώτη φορά ο μορφολογικός χαρακτηρισμός αυτού του τύπου δειγμάτων στην στερεά κατάσταση, η επιλογή καταλληλότερων μέσων βαφής ή και συνδυασμός τους, π.χ. RuO₄ για επιλεκτική βαφή του PS αφού έχει γίνει η βαφή της P2VP με ιώδιο θα οδηγούσε σε μεγαλύτερη αντίθεση κατά την παρατήρηση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.

Τα λεπτά υμένα του δείγματος PS-b-P2VP-b-PEO-4, πέραν της εξέτασής τους με TEM σε θερμοκρασία δωματίου, υπέστησαν και θερμική ανόπτυση στους 140 °C για 24 ώρες. Η θερμοκρασία η οποία χρησιμοποιείται κατά την θερμική ανόπτυση πρέπει να υπερβαίνει την μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, όλων των συστάδων. Όπως φάνηκε από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η μεγαλύτερη T_g είναι αυτή της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Κατά την θερμική ανόπτυση όπως προαναφέρθηκε, μειώνεται η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ , αλλά αυξάνεται σε σημαντικό βαθμό η οργάνωση του δείγματος, αφού οι αλυσίδες αποκτούν ενέργεια ώστε να οργανωθούν καλύτερα, μειώνοντας την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.21), παρουσιάζεται η εικόνα TEM, από το τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-4, μετά την θερμική του ανόπτυση στους 140°C, για 24 ώρες. Το δείγμα χρωματίστηκε με ιώδιο, οπότε και πάλι η συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), εμφανίζεται σκουρόχρωμη.



Σχήμα 5.21: Εικόνα TEM για τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-4 που έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους 140 °C για 24 ώρες.

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα, δεν υπήρξε μεταβολή της μορφολογίας του εν λόγω δείγματος, πριν και μετά την θερμική ανόπτυση, εμφανίζοντας και πάλι εξαγωνικά διατεταγμένους κυλίνδρους της P2VP στην μήτρα του PS. Η μη μεταβολή της μορφολογίας, κατά την θερμική ανόπτυση, υποδηλώνει πως η εμφανιζόμενη μορφολογία βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και πως παρόλο την μείωση του γινομένου χN , δεν υπήρξε κάποια μεταβολή, υποδηλώνοντας πως ο μικροφασικός διαχωρισμός βρίσκεται στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού. Στο παραπάνω Σχήμα 5.21, δεν παρατηρείται και πάλι μορφολογία τριών φάσεων, γεγονός το οποίο είναι αναμενόμενο σύμφωνα με αυτά που αναλύθηκαν παραπάνω. Η αύξηση της θερμοκρασίας, έχει σαν άμεσο αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του γινομένου χN μεταξύ των συστάδων P2VP και PS.

5.2.6 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

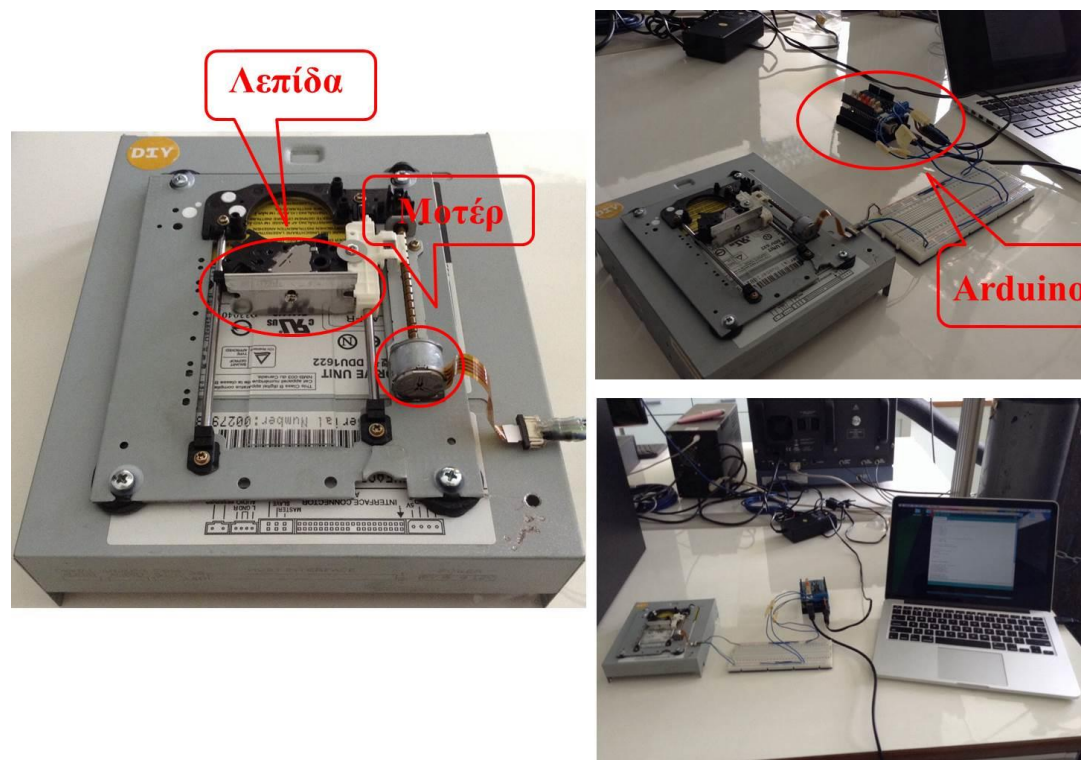
Με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης πιστοποιήθηκε η τοπολογία των μεμβρανών που προκύπτουν με κατάλληλη επεξεργασία από τα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO. Οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και αποτελούν μέρος παραδοτέου βασικής έρευνας χρηματοδοτούμενου ερευνητικού προγράμματος από την Περιφέρεια Ηπείρου. Για την παρασκευή τους, χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδια κατασκευή οργανολογίας τύπου doctor blade, η οποία αναλύεται παρακάτω, λόγω έλλειψης της σχετικής οργανολογίας που διατίθεται εμπορικά. Τέλος, οι μετρήσεις SEM πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Τεννέσι, στο Νόξβιλ των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής, σε συνεργασία με τον Καθηγητή J. W. Mays και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή K. Μισιχρόνη, χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FE-SEM) με την δυνατότητα λήψης εγκάρσιων τομών (cross sections) ελεγχόμενων διαστάσεων.

Αναφορικά με την κατασκευή των μεμβρανών, παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα πολυμερών σε μίγμα εκλεκτικών διαλυτών για κάθε μία από τις συστάδες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα PS-b-P2VP-b-PEO-1 και PS-b-P2VP-b-PEO-4. Η συγκέντρωσή τους ήταν 25% κ.β. σε 40% κ.β. THF, 30% κ.β. DMF και 30% κ.β. DOX (1,4 διοξάνη). Η υψηλή συγκέντρωση σε πολυμερές επιλέχτηκε λόγω της απαίτησης καλών μηχανικών ιδιοτήτων στην σχηματιζόμενη μεμβράνη, ενώ οι διαλύτες επιλέχτηκαν, όπως προαναφέρθηκε, λόγω της εκλεκτικότητας τους προς κάθε μία από τις συστάδες (το THF αποτελεί εκλεκτικό διαλύτη για το PS, το DMF για την P2VP και το DOX για το PEO). Επιπλέον, βασικός λόγος επιλογής των συγκεκριμένων διαλυτών αποτέλεσε η διαφορά πτητικότητας τους [$bp_{THF} = 65-67^{\circ}C$, $bp_{THF} = 153^{\circ}C$ και $bp_{DOX} = 100-102^{\circ}C$].

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των μεμβρανών αποτελείται από τα εξής μέρη (Σχήμα 5.22):

1. Λεπίδα, προσαρμοσμένη σε σταθερό ύψος
2. Μηχανισμός συσκευής αναπαραγωγής DVD, με την δυνατότητα οριζόντιας κίνησης

3. Επεξεργαστής της εταιρίας Arduino, με ενσωματωμένο μικροελεγκτή με εισόδους/εξόδους και δυνατότητα σύνδεσης με Η/Υ
4. Πλακέτα ηλεκτρικού κυκλώματος
5. Τροφοδοτικό 220V
6. Ηλεκτρονικός υπολογιστής



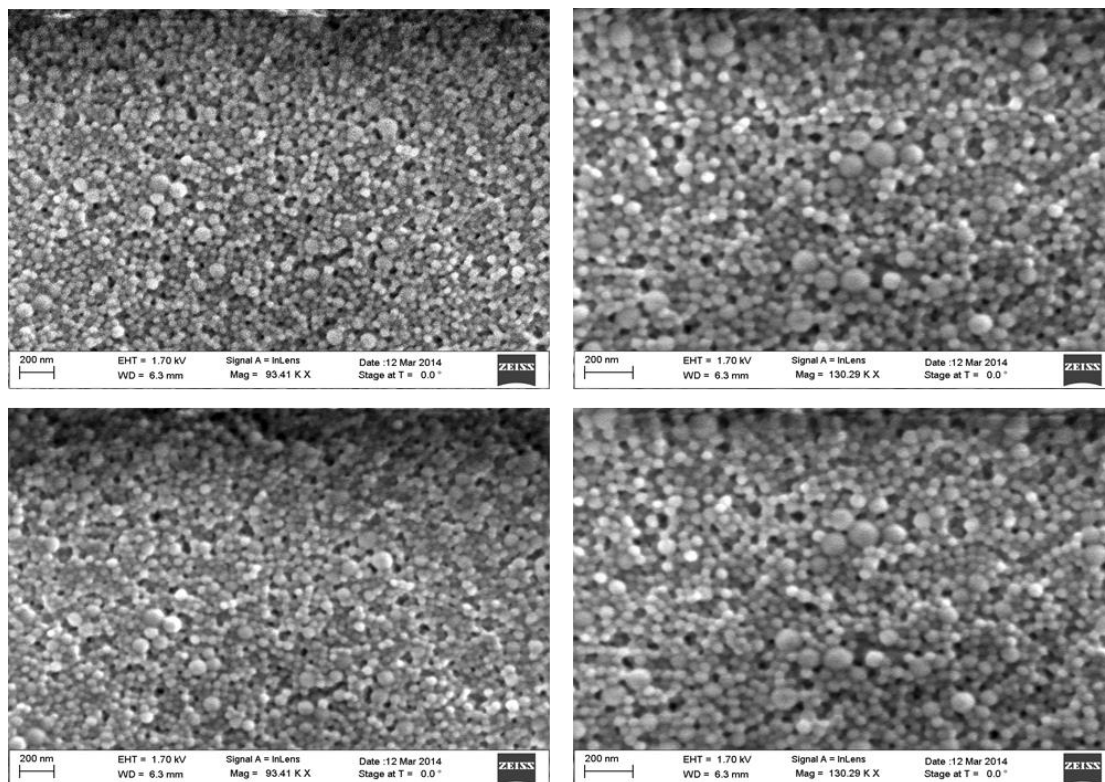
Σχήμα 5.22: Εικόνες οργανολογίας που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των μεμβρανών.

Αρχικά το πολυμερές διαλύθηκε στο μίγμα διαλυτών και στην συνέχεια τοποθετήθηκε επαρκής ποσότητα από το διάλυμα σε γυάλινη επιφάνεια (glass slide), που ήταν τοποθετημένη στην αυτοσχέδια συσκευή τύπου doctor blade. Αμέσως μετά την εναπόθεση του διαλύματος, ενεργοποιήθηκε ο μηχανισμός που μετακινεί την λεπίδα, μέσω του Η/Υ. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, πως η λεπίδα βρισκόταν σε σταθερό ύψος από την γυάλινη επιφάνεια και συγκεκριμένα κατά προσέγγιση στα 200 μ m, ενώ η ταχύτητα κίνησης της ήταν σταθερή, μέσω του κώδικα προγραμματισμού. Μετά την πρώτη διέλευση της λεπίδας και τον σχηματισμό ενός λεπτού υμενίου από το διάλυμα του πολυμερούς στην γυάλινη επιφάνεια, αυτή απομακρύνθηκε από την συσκευή και αφέθηκε για προκαθορισμένο χρόνο, ώστε να ξεκινήσει η εξάτμιση του πιο πτητικού διαλύτη, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στην αυτό-οργάνωση των μικκυλίων. Μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου, η γυάλινη επιφάνεια με την σχηματισμένη μεμβράνη, τοποθετήθηκε σε λουτρό νερού milli-Q σταθερής θερμοκρασίας 2⁰C, πάλι για προκαθορισμένο χρόνο, ώστε να επέλθει αλλαγή των διαλυτών με τον μη διαλύτη και τον σχηματισμό της σπογγώδους δομής, κάτω από την μικροφασικά διαχωρισμένη επιφάνεια της μεμβράνης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η ξήρανση της μεμβράνης, σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ημέρες.

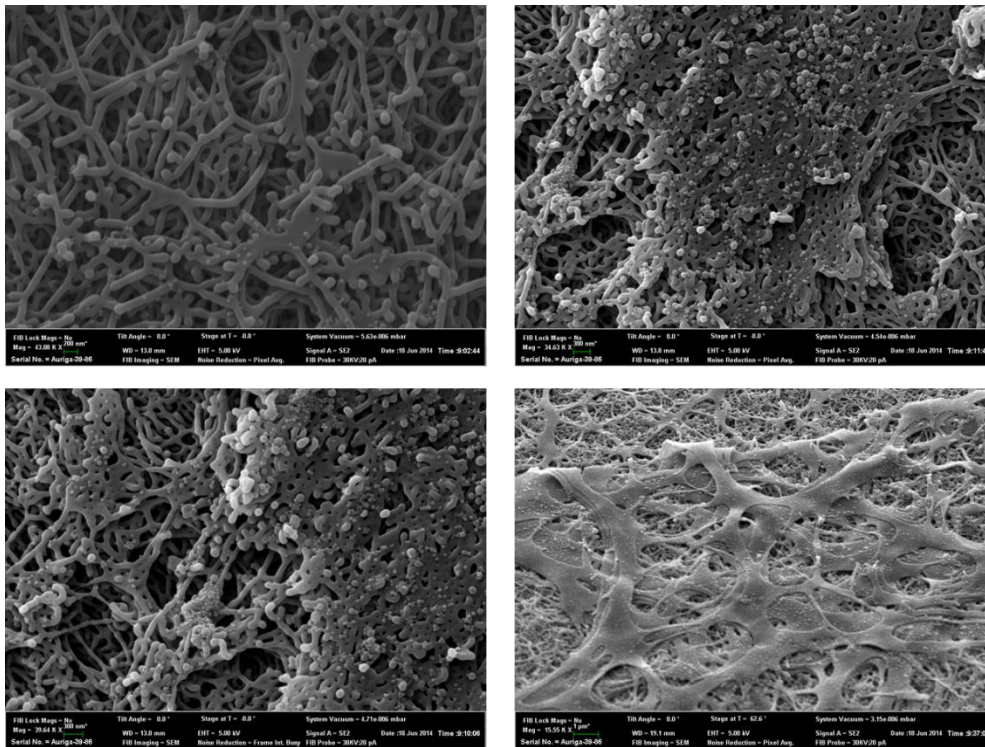
Ο μορφολογικός έλεγχος των μεμβρανών πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπομπής πεδίου (FE-SEM) χωρίς κάποια θερμική κατεργασία, πάρα μόνο με την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος πάχους 2 nm λευκόχρυσου, με την τεχνική επιμετάλλωσης σε κενό (sputtering) ώστε να αυξηθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος.

Για το μεν πρώτο δείγμα (PS-b-P2VP-b-PEO-1), δεν προέκυψε μεμβράνη, λόγω του μικρού μοριακού βάρους του πολυμερούς αλλά και εξαιτίας της αμελητέας διαφοράς στα μέσα μοριακά βάρη των συστάδων. Το αποτέλεσμα ήταν, ακόμη και για μικρούς χρόνους παραμονής στο λουτρό νερού, να εμφανίζονται διαλυτοποιημένα τμήματα της μεμβράνης, με αποτέλεσμα την δυσκολία αποκόλλησης από την γυάλινη επιφάνεια.

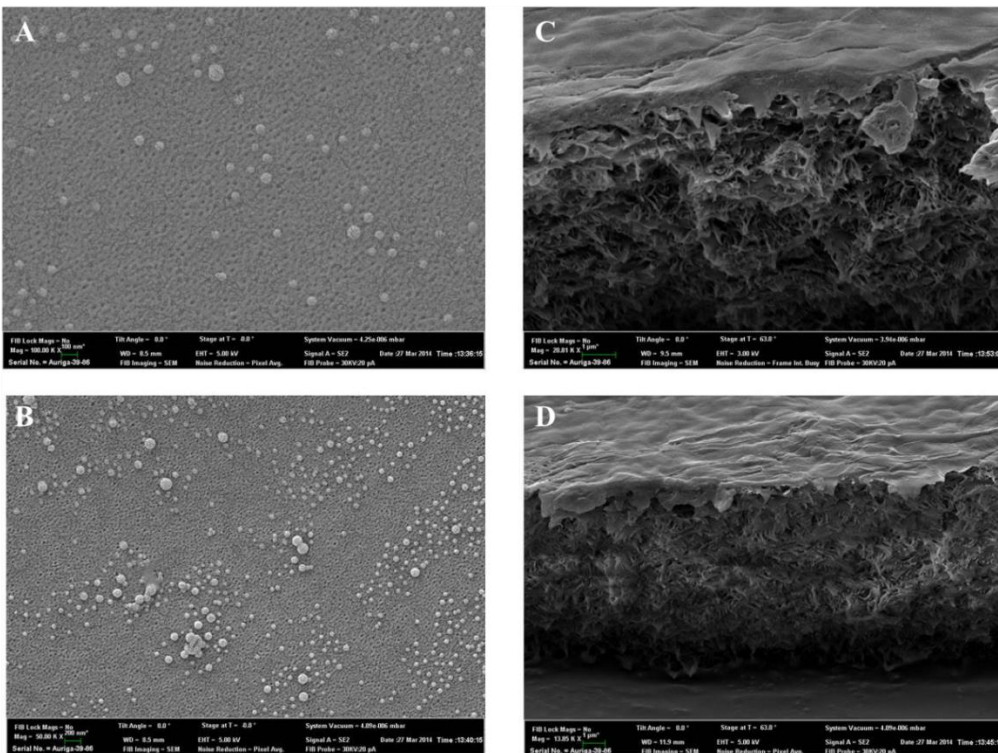
Το δεύτερο δείγμα, PS-b-P2VP-b-PEO-4, το οποίο εμφανίζει μεγάλο μοριακό βάρος για το PS και την P2VP και πολύ μικρότερο για το PEO, εμφάνισε πολύ καλύτερη μηχανική αντοχή, οδηγώντας στον σχηματισμό ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών. Οι χρόνοι εξάτμισης του διαλύτη ήταν μεταξύ 15 και 45 sec, ενώ ο χρόνος παραμονής στο λουτρό νερού κυμάνθηκε μεταξύ 5 και 60 min. Στα παρακάτω σχήματα (Σχήματα 5.23-5.27), παρουσιάζεται η τοπολογία των σχηματισμένων μεμβρανών από τα τρισυσταδικά τριπολυμερή, για όλους τους χρόνους εξάτμισης του διαλύτη καθώς και για όλους τους χρόνους παραμονής στο λουτρό νερού.



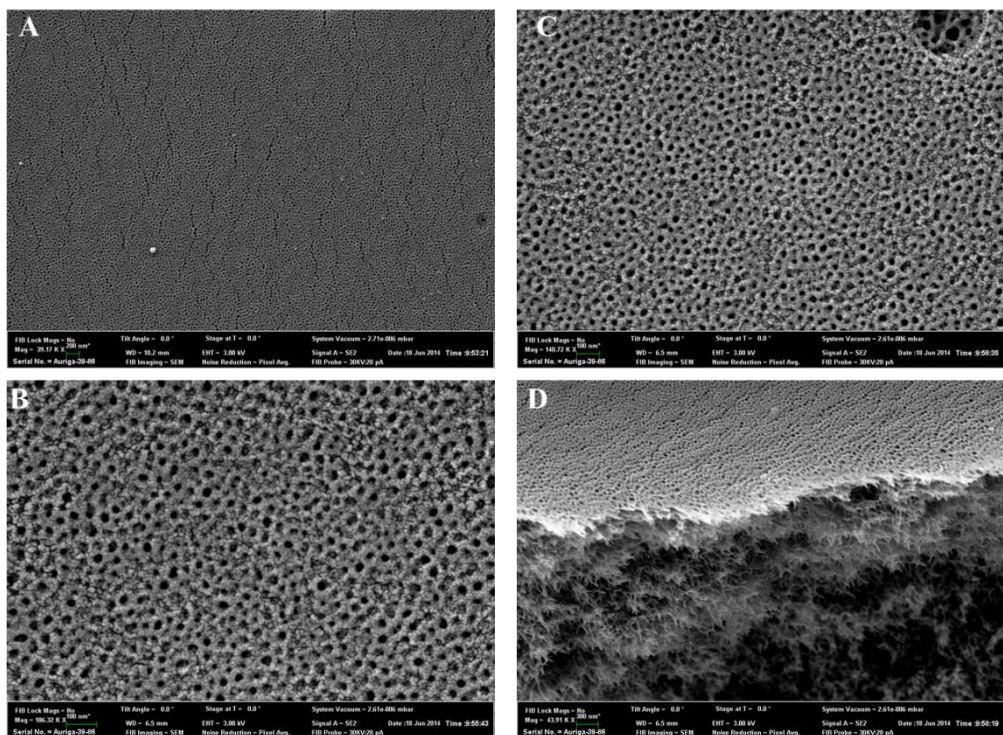
Σχήμα 5.23: Εικόνες από FE-SEM, για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη 27sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού 5 min για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-1.



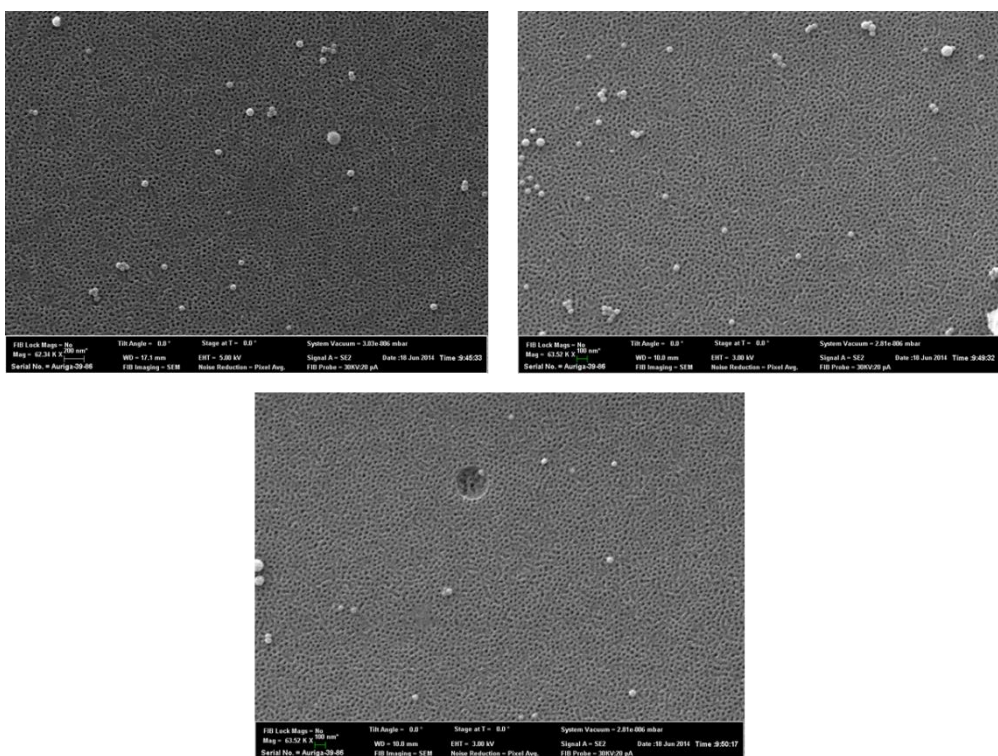
Σχήμα 5.24: Εικόνες από FE-SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη 15sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού 60 min για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-4.



Σχήμα 5.25: Εικόνες από FE-SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη 27sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού 15 min για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-4. Οι εικόνες A και B υποδεικνύουν την πορώδη επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ οι εικόνες C και D αποτελούν εγκάρσιες τομές (cross sections) της σπογγιοειδούς δομής των ασύμμετρων μεμβρανών.



Σχήμα 5.26: Εικόνες από FE-SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη 38sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού 30 min. για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-4. Οι εικόνες A, B και C υποδεικνύουν την πορώδη επιφάνεια της μεμβράνης ενώ η εικόνα D αποτελεί εγκάρσια τομή (cross section) της σπογγιοειδούς δομής των ασύμμετρων μεμβρανών.



Σχήμα 5.27: Εικόνες από FE-SEM σε διαφορετικές μεγεθύνσεις, για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη 45sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού 40 min για το δείγμα PS-b-P2VP-b-PEO-4.

Στο Σχήμα 5.23, παρουσιάζονται οι εικόνες από FE-SEM, για την απόπειρα παρασκευής ασύμμετρης ισοπορώδους μεμβράνης από το τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-1. Όπως παρατηρείται, η μεμβράνη δεν εμφανίζει κάποια οργανωμένη δομή, παρά μόνο εμφανίζονται σφαιρικές δομές που αποδίδονται στα αρχικά μικκύλια σε διάλυμα του τριπολυμερούς. Η μη εμφάνιση δομής αποδίδεται στο μικρό μοριακό βάρος του εν λόγω δείγματος και στα παρόμοια κλάσματα μάζας των τριών συστάδων. Όπως έχει προαναφερθεί, μικκυλιακές δομές προϋπάρχουν στο διάλυμα του πολυμερούς εφόσον γίνεται χρήση μίγματος εκλεκτικών διαλυτών για κάθε συστάδα. Μετά τον σχηματισμό του φιλμ, ξεκινάει η εξάτμιση του πιο πτητικού διαλύτη αρχικά από την επιφάνεια της μεμβράνης, στην προκειμένη περίπτωση του THF, αυξάνοντας την συγκέντρωση του πολυμερούς στην επιφάνεια. Λόγω του παρόμοιου κλάσματος μάζας των τριών συστάδων, δεν υπάρχει εκείνο το συστατικό το οποίο θα μπορέσει να σχηματίσει την μήτρα, στην οποία θα σχηματιστούν οι πόροι από το συστατικό σε μικρότερη αναλογία, κατά την εμβάπτιση της μεμβράνης στο λουτρό του μη διαλύτη. Στην προκειμένη περίπτωση, κατά την εισαγωγή της μεμβράνης στο λουτρό νερού, αυξάνονται οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις των δύο πρώτων συστάδων (PS και P2VP), οι οποίες και σχηματίζουν τον σφαιρικό πυρήνα, με την κορώνα του μικκυλίου να τις περιβάλλει λόγω της υδροφιλικότητας του PEO.

Στα παραπάνω σχήματα (Σχήμα 5.24-5.27), παρουσιάζονται οι εικόνες από FE-SEM για τις μεμβράνες που προέκυψαν από το τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-4. Το εν λόγω πολυμερές εμφανίζει πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος σε σχέση με το πρώτο και μεγάλες διαφορές στα κλάσματα μάζας μεταξύ των συστάδων του. Με το εν λόγω δείγμα, πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός τεσσάρων ισοπορώδων ασύμμετρων μεμβρανών, με διαφορετικούς χρόνους εξάτμισης του διαλύτη και διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο λουτρό του μη διαλύτη (νερό), για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών σχηματισμού ασύμμετρων πολυμερικών μεμβρανών.

Η πρώτη απόπειρα σχηματισμού ασύμμετρης μεμβράνης από το εν λόγω δείγμα αφορούσε σε χρόνους εξάτμισης του διαλύτη τα 15 sec και παραμονής της στο λουτρό νερού τα 60 λεπτά. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.24, υπό αυτές τις συνθήκες δεν παρατηρείται κάποια οργανωμένη μικροφασικά δομή στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο μικρός χρόνος εξάτμισης του διαλύτη είχε ως αποτέλεσμα την μη επαρκή αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς, ώστε να σχηματιστεί η συνεχής φάση στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό που παρατηρείται επίσης, είναι δίκτυα από το πολυμερές σε όλη την επιφάνεια της μεμβράνης. Τα δίκτυα αυτά προκύπτουν πιθανότατα εξαιτίας της επιμήκυνσης των μικκυλίων, καθώς αυξάνεται υπερβολικά η συγκέντρωση του πολυμερούς, σε παρατεταμένους χρόνους παραμονής στο λουτρό μη διαλύτη, ώστε να μειωθούν οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς. Όπως προαναφέρθηκε, κατά την εισαγωγή της μεμβράνης στο λουτρό του μη διαλύτη, το νερό εισέρχεται στο εσωτερικό της μεμβράνης με ταυτόχρονη απομάκρυνση του DMF και της διοξάνης (DOX).

Η δεύτερη ασύμμετρη μεμβράνη παρασκευάστηκε με χρόνο εξάτμισης του διαλύτη τα 27sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό νερού τα 15λεπτά (Σχήμα 5.25). Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 5.25 (εικόνες A και B), τα μικκύλια οργανώθηκαν προς τον σχηματισμό πόρων, με τους πιο πολλούς από αυτούς όμως να παραμένουν κλειστοί. Αυτό αποδίδεται στο μικρό χρόνο (27 sec) εξάτμισης του διαλύτη, οπότε τα μικκύλια περιείχαν σημαντική ποσότητα THF, μην επιτρέποντας το σχηματισμό ενός συμπαγούς στρώματος PS στο οποίο θα σχηματίζονταν οι πόροι από τις άλλες δύο συστάδες. Αυτό ενισχύεται περαιτέρω από την παρατήρηση σημαντικού αριθμού μικκυλίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Μετά την εισαγωγή της σχηματιζόμενης μεμβράνης στο λουτρό νερού, αυτή η μορφολογία παρέμεινε στην επιφάνεια και λόγω της ανταλλαγής των οργανικών διαλυτών από το νερό, σχηματίστηκε η σπογγώδης επιφάνεια κάτω από το λεπτό στρώμα των σχηματιζόμενων πόρων, όπως φαίνεται στις εικόνες C και D του Σχήματος 5.25.

Οι βέλτιστες συνθήκες σχηματισμού ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών επιτεύχθηκαν για χρόνο εξάτμισης του διαλύτη τα 38 sec και παραμονής στο λουτρό νερού για 30 λεπτά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.26 (A, B, C), η επιφάνεια της μεμβράνης αποτελείται από ανοιχτούς πόρους, παρόμοιας διαμέτρου, ενώ κάτω από αυτή παρατηρείται η μακροφασικά οργανωμένη δομή της σπογγοειδούς μορφολογίας. Τα 38 sec, αποδείχτηκαν αρκετός χρόνος για την επίτευξη οργάνωσης των μικκυλίων, ενώ η μη θερμοδυναμική ισορροπία η οποία επιτεύχθηκε στον παραπάνω χρόνο, παρέμεινε και κατά την εμβάπτιση της μεμβράνης στο λουτρό του νερού. Παρόμοια μορφολογία διαπιστώθηκε και στην περίπτωση σχηματισμού ασύμμετρης μεμβράνης με χρόνο εξάτμισης του διαλύτη τα 45 sec και χρόνο παραμονής στο λουτρό τα 40 λεπτά (Σχήμα 5.27).

Λόγω των συνθηκών κατά τον σχηματισμό των μεμβρανών, όπως η θερμοκρασία και το ποσοστό υγρασίας, αλλά και λόγω της χρήσης αυτοσχέδιας συσκευής, οι παραγόμενες μεμβράνες εμφανίζουν κάποια οργανωμένη δομή στην επιφάνεια τους, χωρίς όμως να παρουσιάζουν ικανοποιητική περιοδικότητα ως προς αυτή, όπως και απαιτείται. Η θερμοκρασία καθώς και το ποσοστό υγρασίας στον χώρο σχηματισμού των μεμβρανών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους, αφού καθορίζουν τον ρυθμό εξάτμισης του διαλύτη, με αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των σχηματιζόμενων πόρων. Επιπλέον η αυτοσχέδια συσκευή που χρησιμοποιήθηκε, λόγω έλλειψης της απαιτούμενης τεχνολογίας, εισήγαγε πιθανότατα μηχανική καταπόνηση στο σχηματιζόμενο υμένιο, αφού η κίνηση της λεπίδας δεν ήταν συνεχόμενη, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται σημαντικά σφάλματα στην μέτρηση του χρόνου εξάτμισης του διαλύτη. Επίσης το πάχος του σχηματιζόμενου υμενίου παρουσίαζε σημαντικές αποκλείσεις από το θεωρητικά υπολογιζόμενο. Τέλος, λόγω έλλειψης αυτόματης μεταφοράς της σχηματιζόμενης μεμβράνης στο λουτρό νερού, αυτή γινόταν χειροκίνητα με αποτέλεσμα την μη ομαλή εισαγωγή της στο λουτρό.

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν και αφορούν τον σχηματισμό ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών, αποτελούν πρώτη έρευνα που διεξήχθη στο

Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα εν λόγω δείγματα μελετώνται προς το παρόν από τις ερευνητικές ομάδες του Καθηγητή Klaus-Victor Reinemann και της Καθηγήτριας Suzana P. Nunes, στο Πανεπιστήμιο King Abdullah University of Science & Technology, στην Σαουδική Αραβία που είναι ειδικοί στην κατασκευή και χαρακτηρισμό διάφορων τύπων μεμβρανών.

5.3 Αποτελέσματα Κινητικής Μελέτης Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Τρεις και Τέσσερις Κλάδους

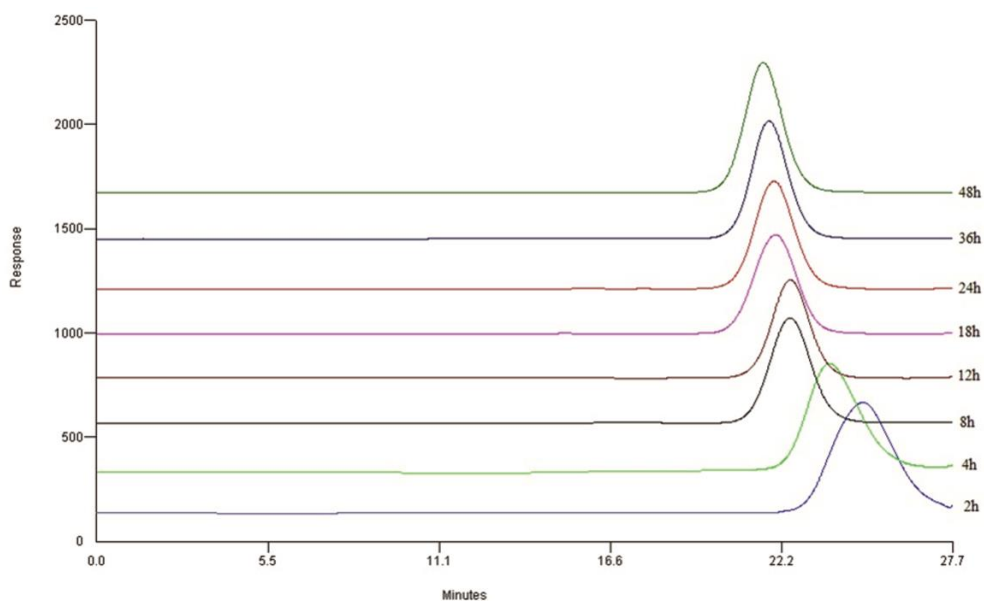
Όσον αφορά στην κινητική μελέτη, συντέθηκαν συνολικά δεκαέξι δείγματα⁵, οκτώ αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τρεις κλάδους και οκτώ με τέσσερις κλάδους, με την μέθοδο του ATRP, με πολυμερισμό μάζας (απουσία διαλύτη). Σε κάθε περίπτωση, για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα όλα τα δείγματα συντέθηκαν με σταθερές αναλογίες μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος ίσες με [St]:[I]:[bipyridyl]:[CuBr]=[250]:[1]:[3]:[1], όπου [St] η γραμμομοριακή μάζα του στυρενίου, [I] η γραμμομοριακή μάζα του τριδραστικού ή του τετραδραστικού απαρχητή αντίστοιχα, [bipyridyl] η γραμμομοριακή μάζα της 2,2 διπυριδίνης και τέλος [CuBr] η γραμμομοριακή μάζα του βρωμιούχου χαλκού.

Τα παραπάνω δείγματα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) για μία πρώτη παρατήρηση της κατανομής μοριακών βαρών και του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (¹H-NMR, ¹³C-NMR) για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσής τους. Αξίζει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, ότι τα μοριακά βάρη που προέκυψαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, αναμένεται να είναι μικρότερα από τα θεωρητικά προβλεπόμενα, λόγω του μικρότερου υδροδυναμικού όγκου, εξαιτίας της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής των συντιθέμενων δειγμάτων και του γεγονότος ότι η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα γραμμικά ομοπολυμερή πολυστυρενίου.

5.3.1 Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού για τα Ομοπολυμερή Πολυστυρενίου με Τρεις Κλάδους

Συντέθηκαν συνολικά οκτώ αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τρεις κλάδους. Όλα τα δείγματα παρασκευάστηκαν διατηρώντας σταθερή την αναλογία μεταξύ [St]:[I]:[bipyridyl]:[CuBr] και ίση με [250]:[1]:[3]:[1], ενώ αυτό που μεταβαλλόταν ήταν ο χρόνος πολυμερισμού με εύρος από 1 έως και 48 ώρες.

Μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, προσδιορίστηκε η κατανομή μοριακών βαρών και εμμέσως το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό των αστεροειδών ομοπολυμερών. Όπως φαίνεται στο παρακάτω χρωματογράφημα (Σχήμα 5.28), με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού, παρατηρείται η μετατόπιση της κορυφής του χρωματογραφήματος προς μικρότερους χρόνους έκλουσης και άρα προς μεγαλύτερα μέσα μοριακά βάρη. Επίσης, η αύξηση του χρόνου πολυμερισμού είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της τιμής της κατανομής μοριακών βαρών.



Σχήμα 5.28: Αποτελέσματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα 8 αστεροειδή ομοπολυμερή με 3 κλάδους.

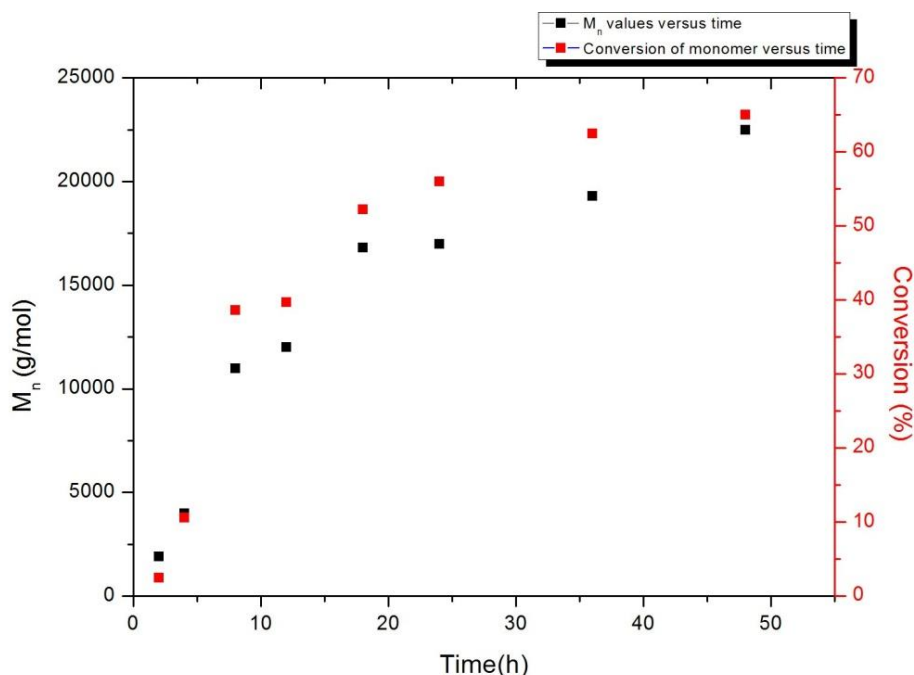
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, όσον αφορά στην σύνθεση των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους, συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 5.9). Είναι ξεκάθαρο, πως με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού, αυξάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό με παράλληλη μείωση της κατανομής μοριακών βαρών, ενώ τέλος παρατηρείται αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές. Ενώ για μικρούς χρόνους πολυμερισμού (1 έως 4 ώρες), τα μέσα μοριακά βάρη παρουσιάζονται αρκετά μικρά, η κατανομή μοριακών βαρών παρουσιάζει αρκετά αυξημένες τιμές (1.44 με 1.34).

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα δείγματα του τύπου $(PS)_3$.

Time (h)	$(\bar{M}_n)_{SEC}$ (g mol ⁻¹)	$(\bar{M}_w)_{SEC}$ (g mol ⁻¹)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Απόδοση (%)
1	-	-	-	-
2	1.900	2.800	1.44	2.5
4	4.000	5.200	1.34	10.6
8	11.000	13.300	1.17	38.6
12	12.000	14.000	1.17	39.7
18	16.800	19.800	1.18	52.5
24	17.000	20.200	1.19	56.0
36	19.300	22.500	1.17	62.5
48	22.500	26.500	1.18	65.0

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε κάθε βήμα ενεργοποίησης στην αρχή του πολυμερισμού, προστίθενται αρκετές μονάδες μονομερούς, με την σταθερά ταχύτητας του σταδίου της διάδοσης να παρουσιάζεται αρκετά μεγάλη, ενώ παράλληλα παρατηρούνται μικρές τιμές απόδοσης σε τελικό πολυμερές. Όλα τα παραπάνω, συνοψίζονται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.29) όπου παρουσιάζεται το γράφημα που

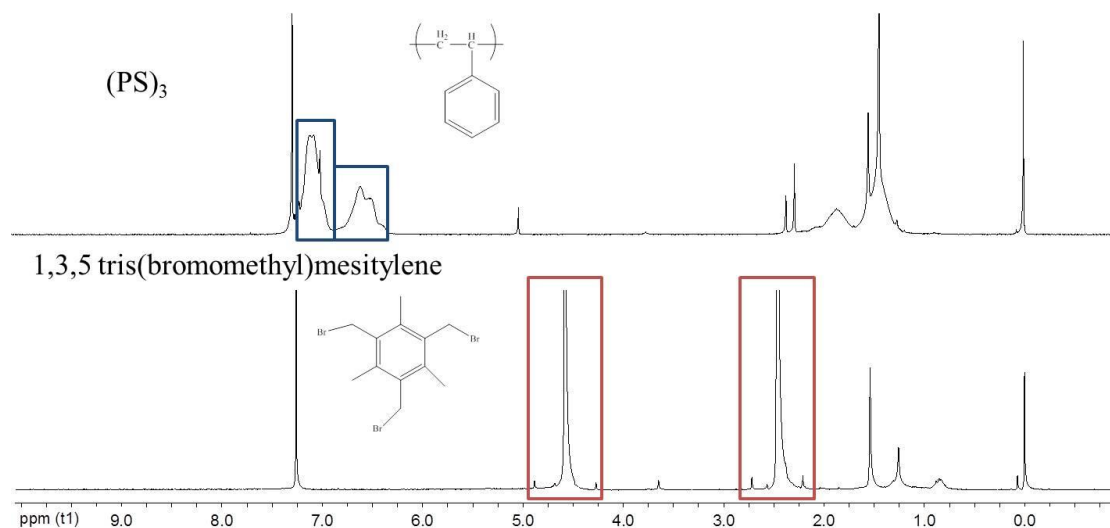
συσχετίζει το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, με τον χρόνο πολυμερισμού και την απόδοση σε τελικό πολυμερές.



Σχήμα 5.29: Συσχέτιση μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, με τον χρόνο πολυμερισμού και την απόδοση σε τελικό πολυμερές για τα δείγματα του τύπου $(PS)_3$.

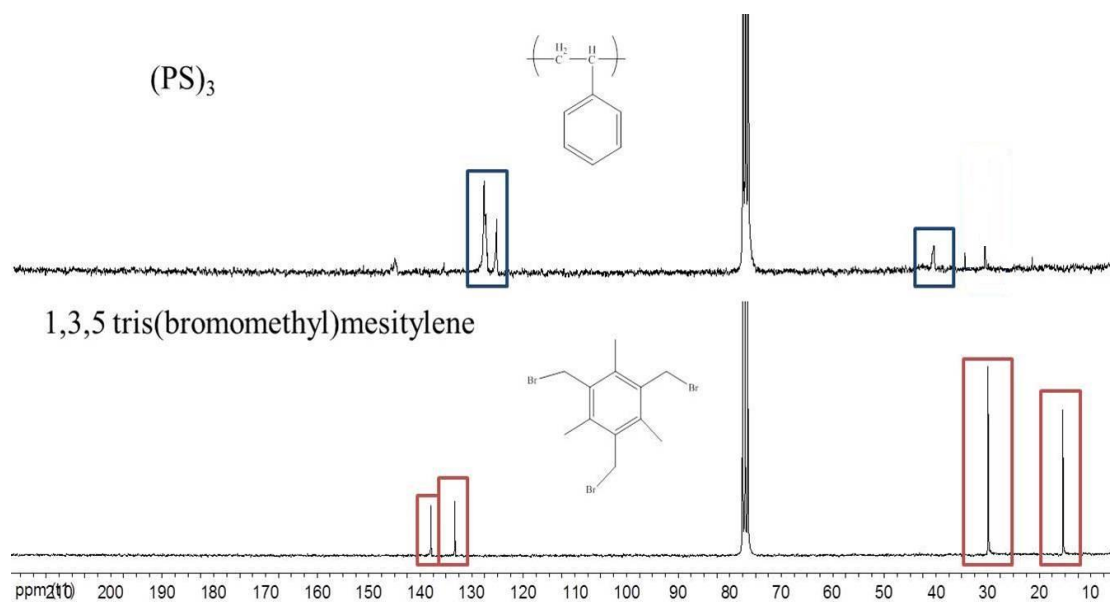
Από το παραπάνω γράφημα (Σχήμα 5.29) είναι δυνατόν, μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την κινητική μελέτη, να προβλεφθεί το επιθυμητό μέσο μοριακό βάρος, με κατάλληλο χρόνο πολυμερισμού, παρέχοντας την επιθυμητή απόδοση σε τελικό πολυμερές. Είναι φανερό από το παραπάνω γράφημα, πως μετά τις 18 ώρες πολυμερισμού για τα συγκεκριμένα δείγματα, με την συγκεκριμένη αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος, παρατηρείται μικρή μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, η κατανομή μοριακών βαρών παραμένει σταθερή, ενώ η απόδοση με τελικό πολυμερές φτάνει στην μέγιστη τιμή της, κατά προσέγγιση ίση με 65%.

Κατάλληλη μέθοδος, για την ταυτοποίηση της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής των συντιθέμενων δειγμάτων, αποτέλεσε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα ($^1\text{H-NMR}$ - $^{13}\text{C-NMR}$), όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.30 και 5.31 αντίστοιχα).



Σχήμα 5.30: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του τριδραστικού απαρχητή (κάτω) και του αστεροειδούς ομοπολυμερούς με 3 κλάδους (επάνω).

Ο επιτυχής, ζωντανού χαρακτήρα, πολυμερισμός μάζας του στυρενίου μέσω ελευθέρων ριζών (ATRP), από τον τριδραστικό απαρχητή, αποδεικνύεται από το γεγονός της μη εμφάνισης των χημικών μετατοπίσεων στα 4.58 ppm, στο φάσμα του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου με τους τρεις κλάδους. Οι προαναφερόμενες χημικές μετατοπίσεις, αντιστοιχούν στα έξι πρωτόνια, των τριών μεθυλενομάδων, οι οποίες είναι ενωμένες με τους άνθρακες 1, 3, 5, στον βενζολικό δακτύλιο του τριδραστικού απαρχητή (Σχήμα 5.30). Αυτό το γεγονός, οδηγεί στο συμπέρασμα πως έλαβε χώρα ανάπτυξη και των τριών κλάδων ταυτόχρονα και από τα τρία ενεργά κέντρα του τριδραστικού απαρχητή.



Σχήμα 5.31: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του τριδραστικού απαρχητή (κάτω) και του αστεροειδούς ομοπολυμερούς με 3 κλάδους του τύπου $(\text{PS})_3$ (επάνω).

Για είναι αυτό το συμπέρασμα ασφαλές, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέσω της μεθόδου φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού άνθρακα ($^{13}\text{C-NMR}$). Τα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$, παρέχουν περισσότερες πληροφορίες για τα πολυμερή, εξαιτίας του

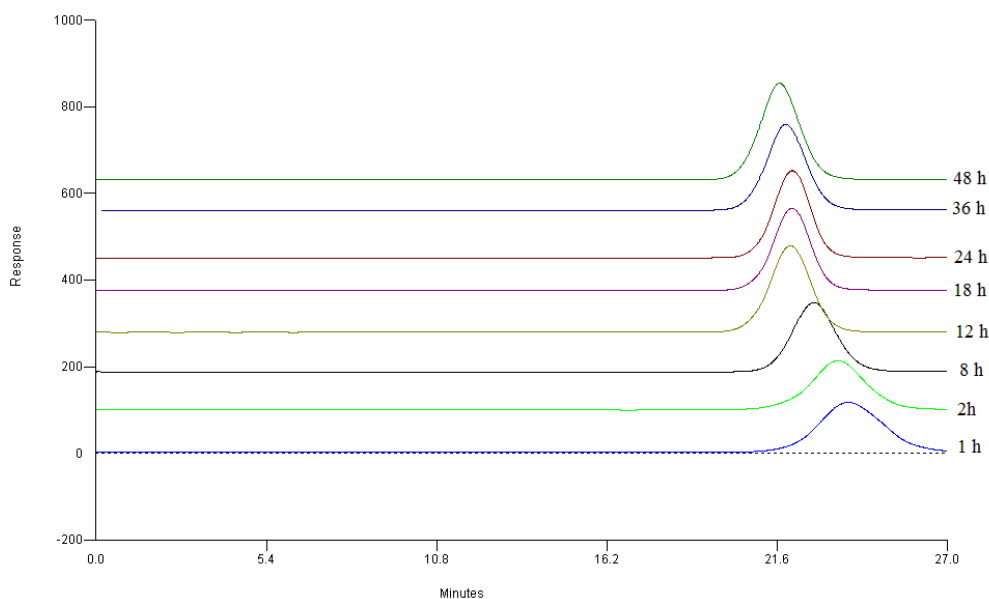
εγγενώς ευρύτερου διαχωρισμού των χημικών μετατοπίσεων του άνθρακα, με αποτέλεσμα τα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ να είναι ευκολότερα ερμηνεύσιμα. Το φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ για τον τριδραστικό απαρχητή, όπως και για το αστεροειδές ομοπολυμερές στυρενίου με τρεις κλάδους, δίνεται στο Σχήμα 5.31.

Και στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$, όπως και στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$, προκύπτει η εμφάνιση των χημικών μετατοπίσεων στα 40 ppm, στο φάσμα του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου με τους τρεις κλάδους. Οι προαναφερόμενες χημικές μετατοπίσεις, αντιστοιχούν στους άνθρακες του βινυλικού δεσμού της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου. Αυτό το γεγονός, ενισχύει το συμπέρασμα, πως έλαβε χώρα ανάπτυξη και των τριών κλάδων ταυτόχρονα και από τα τρία ενεργά κέντρα του τριδραστικού απαρχητή. Τέλος, οι χημικές μετατοπίσεις στα 127 ppm αντιστοιχούν στους πέντε άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου.

5.3.2 Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού για τα Ομοπολυμερή Πολυστυρενίου με Τέσσερις Κλάδους

Στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών με τέσσερις κλάδους, συντέθηκαν πάλι οκτώ δείγματα. Όλα τα δείγματα, παρασκευάστηκαν διατηρώντας σταθερή την αναλογία μεταξύ $[\text{St}]:[\text{I}]:[\text{bipyridyl}]:[\text{CuBr}]$ ίση με $[250]:[1]:[3]:[1]$, ενώ αυτό που μεταβαλλόταν ήταν ο χρόνος πολυμερισμού με εύρος από 1 έως και 48 ώρες.

Μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, προσδιορίστηκε η κατανομή μοριακών βαρών και το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό των αστεροειδών ομοπολυμερών. Όπως φαίνεται στο παρακάτω χρωματογράφημα (Σχήμα 5.32), με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού, παρατηρήθηκε η μετατόπιση της κορυφής του χρωματογραφήματος προς μικρότερους χρόνους έκλουσης και άρα προς μεγαλύτερα μέσα μοριακά βάρη, με τον χρόνο πολυμερισμού να ποικίλει μεταξύ 2 και 48 ωρών. Για χρόνους πολυμερισμού μεγαλύτερους από 12 ώρες, το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό παρέμεινε σταθερό, κατά προσέγγιση ίσο με 16.000 g/mol, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών εμφανίζεται αρκετά μειωμένη. Ειδικότερα στις 8 ώρες πολυμερισμού προκύπτει τιμή για τον συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών ίση με 1.24 σε αντίθεση με τις 24 ώρες όπου ισούται με 1.16.



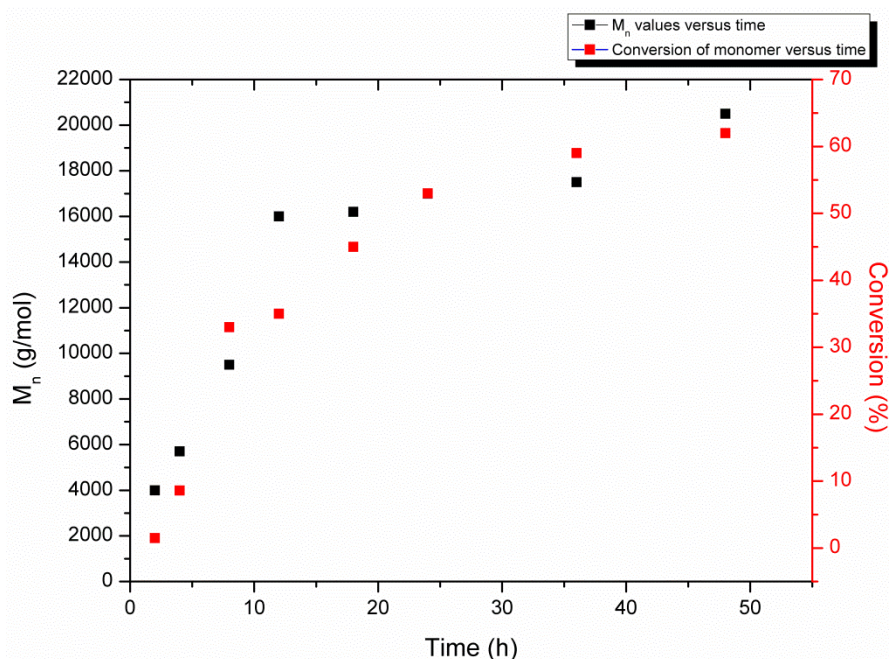
Σχήμα 5.32: Αποτελέσματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα 8 αστεροειδή ομοπολυμερή με 4 κλάδους.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, όσον αφορά την σύνθεση των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τέσσερις κλάδους, συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 5.10). Είναι ξεκάθαρο, πως με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού μέχρι τις 12 ώρες, αυξάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, με τις τιμές της κατανομής μοριακών βαρών να παραμένουν αμετάβλητες. Με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού παρατηρείται επίσης αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές.

Πίνακας 5.10: Αποτελέσματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα δείγματα του τύπου $(PS)_4$.

Time (h)	$(\bar{M}_n)_{SEC}$ (g mol ⁻¹)	$(\bar{M}_w)_{SEC}$ (g mol ⁻¹)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Απόδοση (%)
1	-	-	-	-
2	4.000	5.900	1.48	1.5
4	5.700	7.600	1.35	8.6
8	9.500	11.700	1.24	33.0
12	16.000	19.500	1.22	35.0
18	16.200	19.100	1.18	45.0
24	17.000	19.700	1.16	53.0
36	17.500	20.300	1.16	59.0
48	20.500	24.600	1.20	62.0

Όλα τα παραπάνω, συνοψίζονται στο Σχήμα 5.33 όπου παρουσιάζεται το γράφημα που συσχετίζει το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, με τον χρόνο πολυμερισμού και την απόδοση σε τελικό πολυμερές.



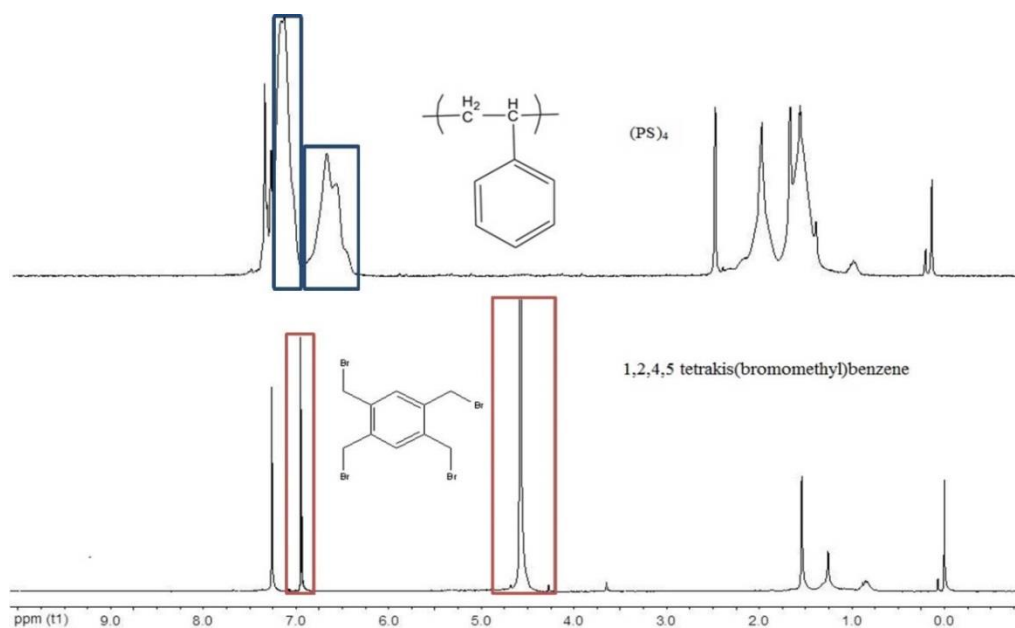
Σχήμα 5.33: Συσχέτιση μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, με τον χρόνο πολυμερισμού και την απόδοση σε τελικό πολυμερές για τα δείγματα του τύπου $(PS)_4$.

Από το παραπάνω γράφημα είναι δυνατόν, μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την κινητική μελέτη, να προβλεφθεί το επιθυμητό μέσο μοριακό βάρος, με κατάλληλο χρόνο πολυμερισμού, παρέχοντας την επιθυμητή απόδοση σε τελικό πολυμερές. Είναι ξεκάθαρο, πως μετά τις 12 ώρες πολυμερισμού για τα συγκεκριμένα δείγματα, με την καθορισμένη αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος, παρατηρείται αμελητέα σχεδόν μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό, η κατανομή μοριακών βαρών παρουσιάζει συνεχώς μειωμένες τιμές (μέχρι 1.16) ενώ η απόδοση σε τελικό πολυμερές δεν υπερβαίνει το 62%.

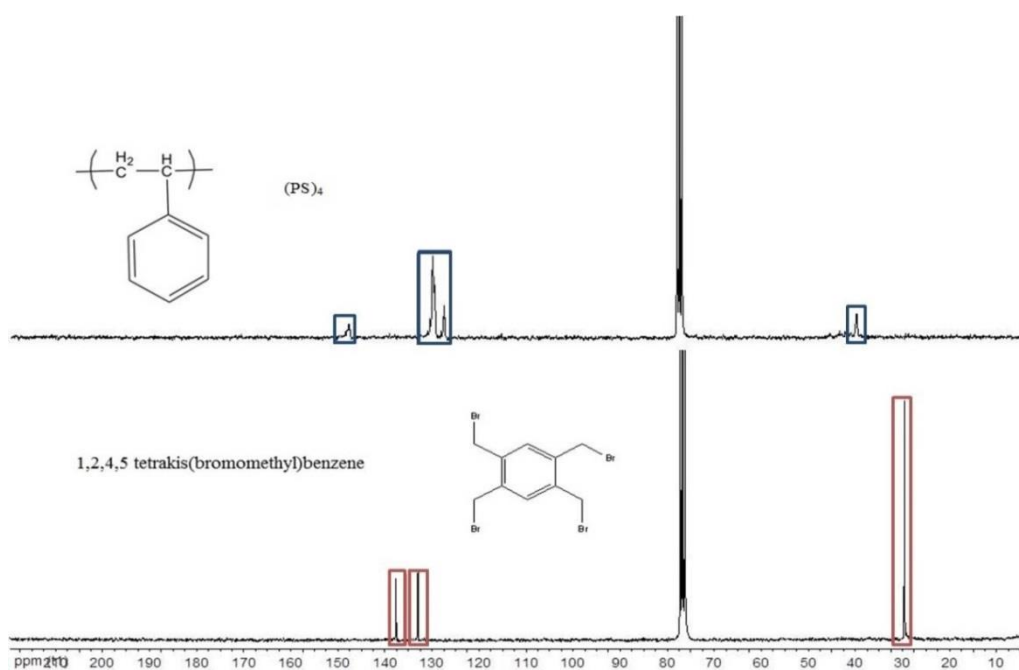
Και στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών με τέσσερις κλάδους, για την ταυτοποίηση της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής τους, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα ($^1\text{H-NMR}$ - $^{13}\text{C-NMR}$) (Σχήμα 5.34 και 5.35) αποτέλεσε την βασική μεθοδολογία, για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων.

Στο Σχήμα 5.34 παρουσιάζεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για τον τετραδραστικό απαρχητή και το αστεροειδές ομοπολυμερές στυρενίου με τέσσερις κλάδους. Οι χημικές μετατοπίσεις στα 4.6 ppm αντιστοιχούν στα οκτώ πρωτόνια, των τεσσάρων μεθυλενομάδων, οι οποίες είναι ενωμένες με τους άνθρακες 1, 2, 4, 5, στον βενζολικό δακτύλιο του τετραδραστικού απαρχητή, ενώ οι χημικές μετατοπίσεις στα 6.8 ppm, αντιστοιχούν στα πρωτόνια των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου του απαρχητή. Όπως και στην περίπτωση των ομοπολυμερών στυρενίου με τρεις κλάδους, στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ των δειγμάτων με τέσσερις κλάδους, παρατηρείται η πλήρης εξαφάνιση των χημικών μετατοπίσεων που αντιστοιχούν στα πρωτόνια πλησίον των ατόμων βρωμίου, ενώ για το ομοπολυμερές στυρενίου, οι χημικές

μετατοπίσεις που εμφανίζονται στα 6.8 ppm, επικαλύπτονται από αυτές των πρωτονίων των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου της, δομικής μονάδας του πολυστυρενίου.



Σχήμα 5.34: Φάσμα ¹H-NMR του τετραδραστικού απαρχητή (κάτω) και του αστεροειδούς ομοπολυμερούς με 4 κλάδους του τύπου (PS)₄ (επάνω).



Σχήμα 5.35: Φάσμα ¹³C-NMR του τετραδραστικού απαρχητή (κάτω) και του αστεροειδούς ομοπολυμερούς με 4 κλάδους του τύπου (PS)₄ (επάνω).

Και στο φάσμα ¹³C-NMR, όπως και στο φάσμα ¹H-NMR, προκύπτει η μη εμφάνιση των χημικών μετατοπίσεων στα 30 ppm, στο φάσμα του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου με τους τέσσερις κλάδους. Οι προαναφερόμενες χημικές μετατοπίσεις, αντιστοιχούν στους άνθρακες των ομάδων CH₂Br, του τετραδραστικού απαρχητή. Αυτό το γεγονός, ενισχύει το συμπέρασμα, πως έλαβε χώρα η ανάπτυξη και των τεσσάρων κλάδων ταυτόχρονα και από τα τέσσερα ενεργά κέντρα του τετραδραστικού απαρχητή. Τέλος, οι

χημικές μετατοπίσεις στα 130 ppm αντιστοιχούν στους άνθρακες του βενζολικού δακτυλίου της, δομικής μονάδας του πολυστυρενίου (Σχήμα 5.35).

5.4 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n = 3,4

Με βάση τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης μέσω της μεθόδου ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP), συντέθηκαν εννέα αστεροειδή ομοπολυμερή στυρενίου. Τα πέντε από αυτά έχουν τρεις κλάδους και στο εξής θα συμβολίζονται ως (PS)₃, ενώ τα άλλα τέσσερα έχουν τέσσερις κλάδους και θα συμβολίζονται ως (PS)₄.

Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με πολυμερισμό μάζας του στυρενίου, με την χρήση της τεχνικής υψηλού κενού, χρησιμοποιώντας σε κάθε περίπτωση τον αντίστοιχο πολυδραστικό απαρχητή. Τα δείγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τον ριζικό πολυμερισμό μάζας της 2-βινυλοπυριδίνης. Και σε αυτή την περίπτωση έγινε χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Από τα εννέα αστεροειδή ομοπολυμερή στυρενίου, συντέθηκαν εννέα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n = 3, 4. Πιο συγκεκριμένα συντέθηκαν πέντε αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-b-P2VP)₃ και τέσσερα του τύπου (PS-b-P2VP)₄.

Ο σκοπός της σύνθεσης των εν λόγω δειγμάτων, αποτέλεσε το γεγονός πως **για πρώτη φορά αναφέρεται η σύνθεση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών αποτελούμενα από συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).**⁵ Όπως έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια, η συστάδα του πολυστυρενίου εμφανίζει υδρόφοβο χαρακτήρα, ενώ η συμπεριφορά της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) στο νερό, εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Λόγω του αμφίφιλου χαρακτήρα των εν λόγω πολυμερών, αποτελούν υποψήφια δείγματα για την παρασκευή ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών, με μέθοδο που αναλύθηκε σε προηγούμενη ενότητα αυτού του Κεφαλαίου. Τέλος, **μέσω του μορφολογικού χαρακτηρισμού, και ειδικότερα με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, αναφέρεται για πρώτη φορά, η αυτό-οργάνωση αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών αυτού του τύπου, και ειδικότερα δειγμάτων που έχουν συντεθεί με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου.**

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των συντιθέμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ωσμωμετρία μεμβράνης, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα, σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες, ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, ενώ ο μορφολογικός χαρακτηρισμός με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.

Όλα τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή συντέθηκαν με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 17.000g/mol έως 71.000 g/mol και διαφορετικά κλάσματα μάζας, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.11).

Πίνακας 5.11: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών ομοπολυμερών (PS)_n και δισταδιακών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n =3,4.

Δείγματα	$(\bar{M}_n)_{SEC}^{total}$ (g/mol)	<i>I</i>	$[(\bar{M}_w)_{LALLS}^{total}]^a$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n)_{MO}^{total}]^b$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n)_{MO}^{chain}]^c$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n^{P2VP})_{MO}^{chain}]^c$ (g/mol)	$f_{(PS)}$ (¹ H-NMR) % (w/w)	$\Phi_{(PS)}^d$ % (v/v)	$[\eta]_{br}^e$ (dL/g)	g'^f
(PS) ₃₋₁	11.000	1.12	20.000	16.500	5.500	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₃₋₁	17.000	1.20	32.000	26.500	-	3.300	0.59	0.64		
(PS) ₃₋₂	27.000	1.11	40.000	35.500	11.800	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₃₋₂	45.000	1.21	80.000	67.500	-	10.500	0.55	0.51		
(PS) ₃₋₃	60.000	1.10	78.000	69.000	23.000	-	-	-	0.31	0.86
(PS-b-P2VP) ₃₋₃	71.000	1.23	109.000	92.000	-	7.500	0.80	0.87		
(PS) ₃₋₄	16.000	1.15	30.000	25.000	8.300	-	-	-	0.155	0.87
(PS-b-P2VP) ₃₋₄	44.000	1.40	78.000	55.000	-	10.000	0.42	0.46		
(PS) ₃₋₅	21.000	1.11	34.000	29.700	9.900	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₃₋₅	38.000	1.30	78.000	62.000	-	10.500	0.51	0.56		
(PS) ₄₋₁	10.000	1.16	19.000	16.000	4.000	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₄₋₁	50.000	1.30	83.000	64.500	-	12.000	0.22	0.24		
(PS) ₄₋₂	25.000	1.15	36.000	31.500	7.500	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₄₋₂	40.000	1.40	70.000	53.500	-	5.500	0.60	0.66		
(PS) ₄₋₃	16.000	1.17	30.000	25.000	6.200	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₄₋₃	43.000	1.53	75.000	53.200	-	7.500	0.40	0.43		
(PS) ₄₋₄	20.000	1.12	32.000	28.000	7.000	-	-	-		
(PS-b-P2VP) ₄₋₄	40.000	1.30	72.000	57.000	-	7.000	0.52	0.56		

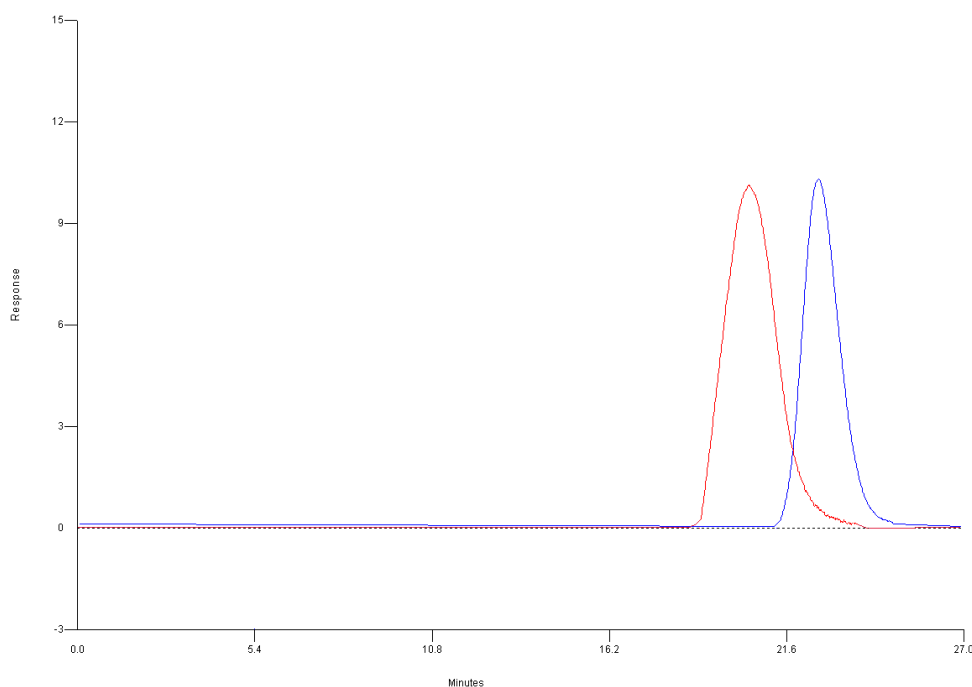
α) Τα πειράματα LALLS διεξήχθησαν σε THF στους 25°C, β) Τα πειράματα MO διεξήχθησαν σε THF στους 35°C, γ) Το $[(\bar{M}_n)_{MO}^{chain}]$ υπολογίστηκε διαιρώντας το $[(\bar{M}_n)_{MO}^{total}]$ με τον αριθμό των κλάδων, όπως προέκυψε από την ωσμωμετρία μεμβράνης δ) Το κλάσμα όγκου υπολογίστηκε από τον τύπο $\varphi_{PS} = \frac{f_{PS}\rho_{P2VP}}{f_{PS}\rho_{P2VP} + (100 - f_{PS})\rho_{PS}}$, όπου $\rho_{P2VP}=1.17\text{g/ml}$ και $\rho_{PS}=1.06\text{g/ml}$, ε) Το $[\eta]$

υπολογίστηκε σε τολουόλιο στους 35°C, ς) Η τιμή g' υπολογίστηκε από τον τύπο $g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}}$.

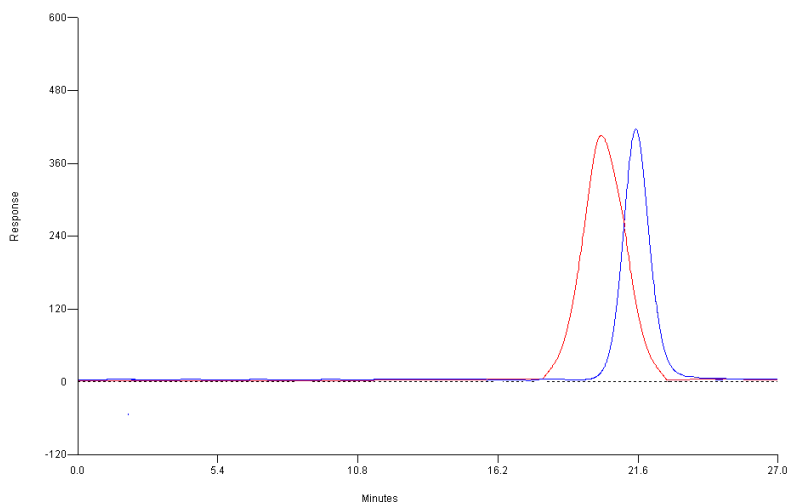
5.4.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), στην περίπτωση των πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής χρησιμοποιήθηκε μόνο για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης των εν λόγω δειγμάτων. Η επιτυχής σύνθεση, πιστοποιήθηκε με την παρατήρηση μόνο μίας κορυφής στα χρωματογραφήματα. Ως γνωστόν στο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου υπάρχει αυθόρμητος τερματισμός έστω και σε μικρό ποσοστό. Οι αντιδράσεις τερματισμού οδηγούν στην παρατήρηση αυξημένης κατανομής μοριακών βαρών. Επιπλέον, λόγω χρήσης πολυδραστικού απαρχητή, είναι δυνατή η μη ταυτόχρονη ανάπτυξη όλων των κλάδων από τα ενεργά κέντρα του απαρχητή, με αποτέλεσμα την εμφάνιση κορυφής του ομοπολυμερούς είτε του συμπολυμερούς, σε μικρότερα μοριακά βάρη κατά την λήψη ενός χρωματογραφήματος από SEC.

Όπως παρατηρείται από τα χρωματογραφήματα, σε κάθε περίπτωση προκύπτει μονοδιάσπαρτη κατανομή μοριακών βαρών, συνηγορώντας στο γεγονός πως επετεύχθη ταυτόχρονη ανάπτυξη των τριών ή/και τεσσάρων κλάδων από τον εκάστοτε πολυδραστικό απαρχητή. Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.36 και 5.37), παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα για το αστεροειδές ομοπολυμερές $(PS)_3-2$ και δισυσταδικό συμπολυμερές με τρεις κλάδους, $(PS-b-P2VP)_3-2$ (Σχήμα 5.36) και για το αντίστοιχο αστεροειδές ομοπολυμερές $(PS)_4-4$ και δισυσταδικό συμπολυμερές με τέσσερις κλάδους $(PS-b-P2VP)_4-4$ (Σχήμα 5.37).

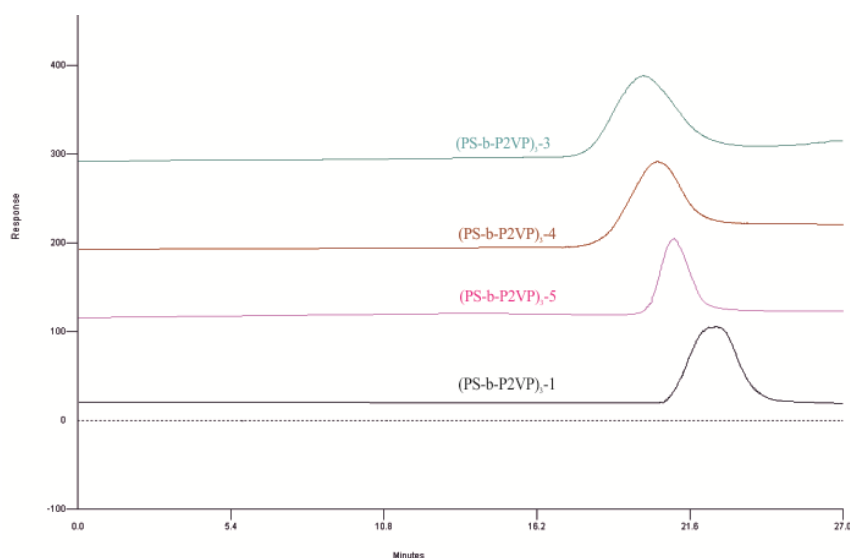


Σχήμα 5.36: Χρωματογράφημα SEC του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου $(PS)_3-2$ (μπλε χρώμα) και του τελικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(PS-b-P2VP)_3-2$ (κόκκινο χρώμα).

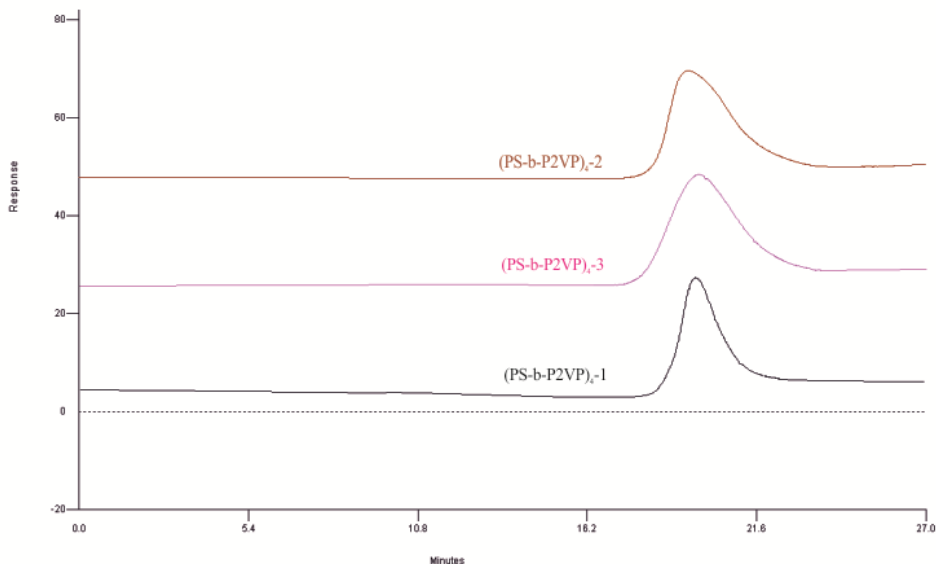


Σχήμα 5.37: Χρωματογράφημα SEC του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου $(PS)_4-4$ (μπλε χρώμα) και του τελικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(PS-b-P2VP)_4-4$ (κόκκινο χρώμα).

Όπως παρατηρείται στα παραπάνω χρωματογραφήματα, το αστεροειδές ομοπολυμερές πολυστυρενίου και στις δύο περιπτώσεις, εμφανίζει χαμηλή κατανομή μοριακών βαρών (1.11 για το $(PS)_3-2$ και 1.12 για το $(PS)_4-4$), παρά την εφαρμογή ριζικού πολυμερισμού μάζας. Όσον αφορά στα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή $(PS-b-P2VP)_3-2$ και $(PS-b-P2VP)_4-4$, αυτά εμφανίζουν αυξημένες κατανομές μοριακών βαρών (1.21 και 1.30, αντίστοιχα), χωρίς όμως την εμφάνιση παραπροϊόντων. Η αυξημένη κατανομή μοριακών βαρών οφείλεται αφενός στις αντιδράσεις τερματισμού, αλλά και στο γεγονός ότι για την σύνθεση της δεύτερης συστάδας (P2VP), χρησιμοποιήθηκε ως μακροαπαρηχητής, το αστεροειδές πολυστυρένιο. Για όλα τα δείγματα αυτού του τύπου, τα χρωματογραφήματα τους είναι πανομοιότυπα με τα προαναφερόμενα. Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.38 και 5.39), παρουσιάζονται τα τελικά χρωματογραφήματα των τεσσάρων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις (Σχήμα 5.38) και τέσσερις κλάδους (Σχήμα 5.39) αντίστοιχα.



Σχήμα 5.38: Χρωματογράφημα από SEC για τα τέσσερα τελικά αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$.



Σχήμα 5.39: Χρωματογράφημα από SEC για τα τέσσερα τελικά αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τέσσερις κλάδους του τύπου $(PS-b-P2VP)_4$.

Οι τιμές του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό για όλα τα αστεροειδή πολυμερή, όπως προέκυψε από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, είναι μη αξιόπιστες, εξαιτίας του μικρότερου υδροδυναμικού όγκου αυτών, σε σχέση με τα γραμμικά ανάλογά τους, με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση του οργάνου. Η παρουσίασή τους στον Πίνακα 5.11 είναι ενδεικτική και αποτελεί μέτρο σύγκρισης για τις τιμές του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος, οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω στατικής σκέδασης φωτός laser υπό μικρές γωνίες.

5.4.2 Αποτελέσματα Ωσμωμετρίας Μembrάνης (MO)

Η ωσμωμετρία μεμβράνης χρησιμοποιήθηκε για τον ακριβή προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό \overline{M}_n των αστεροειδών ομοπολυμερών και δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους αντίστοιχα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν τετραϋδροφουράνιο (THF) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 35⁰C. Η μεμβράνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν κατάλληλη για οργανικούς διαλύτες και ακολουθήθηκε συγκεκριμένη διαδικασία προετοιμασίας της, πριν την εισαγωγή της στην οργανολογία.

Πιο αναλυτικά, παρασκευάστηκαν 4 διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 0.08 και 0.16 g/100ml. Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό (\overline{M}_n) προσδιορίστηκε από το διάγραμμα $(\pi/c)^{1/2} = f(c)$. Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε οργανολογία της εταιρίας Gonotec, μοντέλο Osmomat 090 τα αναλυτικά χαρακτηριστικά της οποίας έχουν αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα.

5.4.3 Αποτελέσματα Σκέδασης Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS)

Για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της στατικής σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, Τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ).

Παρασκευαστήκαν διαλύματα των εξεταζόμενων πολυμερών συγκεκριμένων συγκεντρώσεων με εύρος από 2×10^{-3} g/ml έως 5×10^{-3} g/ml σε διαλύτη THF. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 25⁰C. Οι τιμές της μεταβολής του διαφορικού δείκτη διάθλασης συναρτήσει της συγκέντρωσης, dn/dc , υπολογίστηκαν πειραματικά από διαφορικό διαθλασίμετρο και χρησιμοποιήθηκαν στην παρακάτω σχέση (Σχέση 5.25) για τον υπολογισμό της οπτικής σταθεράς K:

$$K = (2\pi n_0)^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (N_A \lambda_0^2)^{-1} \quad 5.25$$

Όπου n_0 είναι ο δείκτης διάθλασης του χρησιμοποιούμενου διαλύτη (για το THF ισούται με $n_{\text{THF}} = 1.4053$), λ_0 είναι το μήκος κύματος του laser και N_A είναι ο αριθμός Avogadro. Με τον υπολογισμό της σταθεράς K και χρησιμοποιώντας την σχέση (Σχέση 5.26) προσδιορίστηκε το \bar{M}_w :

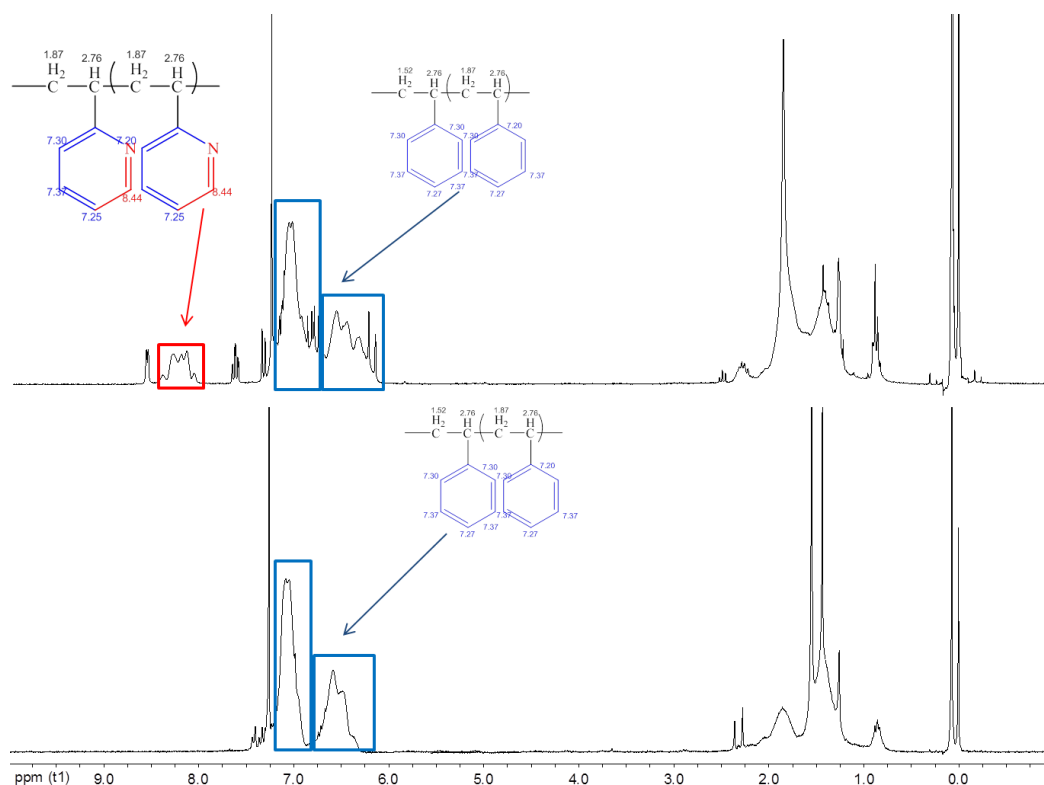
$$\frac{K_c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \quad 5.26$$

Η σχέση αυτή είναι της γενικής μορφής $y = ax + b$, από την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίστηκε το \bar{M}_w και από την κλίση της ευθείας ο δεύτερος συντελεστής Virial, A_2 .

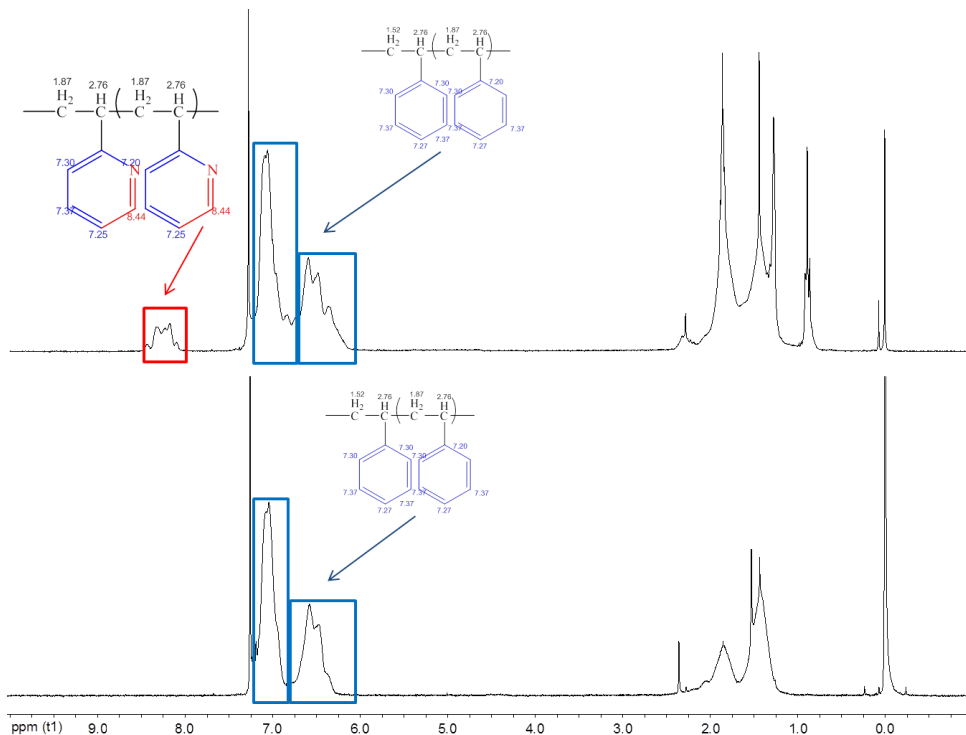
Οι τιμές του \bar{M}_w , όπως υπολογίστηκαν από την σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες αναφέρονται στον Πίνακα 5.11. Οι τιμές αυτές εμφανίζονται εμφανώς μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές που υπολογίστηκαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, εξαιτίας της διαφοράς στον υδροδυναμικό όγκο των πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής όταν τα μοριακά χαρακτηριστικά προσδιορίζονται με την εν λόγω τεχνική. Η μόνη τιμή που μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστη από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, είναι η κατανομή μοριακών βαρών $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ και μέσω αυτής μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του συντιθέμενου συμπολυμερούς, γνωρίζοντας το \bar{M}_w από την σκέδαση φωτός laser. Ταυτόχρονα, η τιμή του \bar{M}_n όπως προκύπτει από την ωσμωμετρία μεμβράνης μπορεί να ταυτοποιηθεί/συγκριθεί με την τιμή που λαμβάνεται από την παραπάνω σχέση γνωρίζοντας το I από SEC και το \bar{M}_w από σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες και να προκύψουν συμπεράσματα για την ομοιογένεια των τελικών δειγμάτων ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος.

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

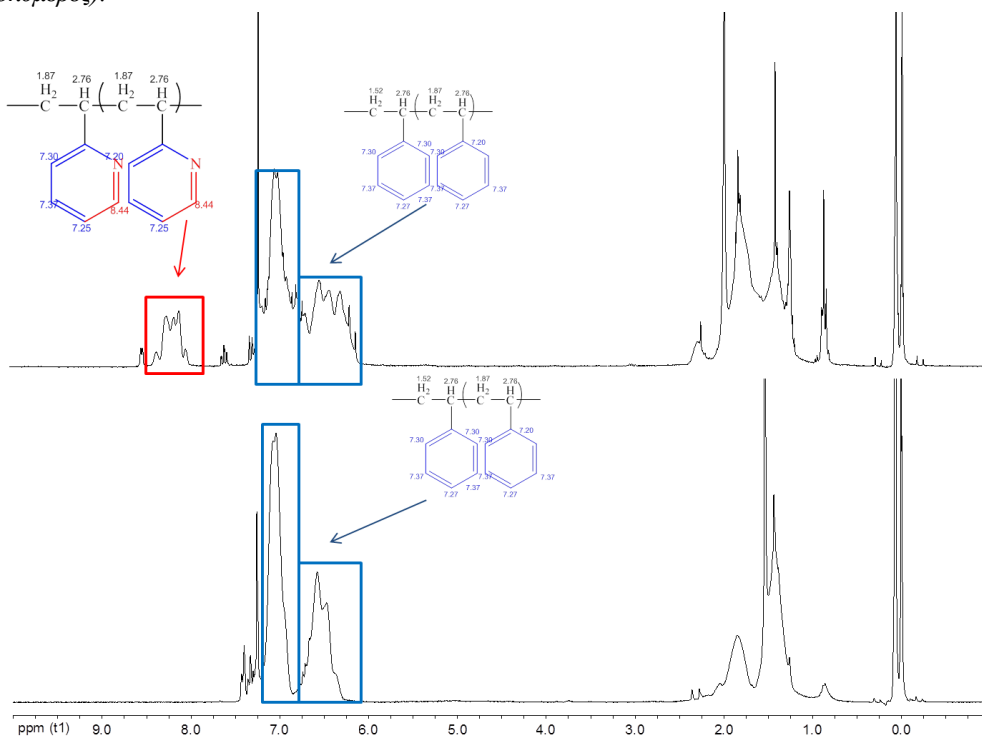
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), χρησιμοποιήθηκε για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής αλλά και για τον προσδιορισμό της σύστασης. Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 5.3.1, μέσω της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ πιστοποιήθηκε η ταυτόχρονη ανάπτυξη όλων των κλάδων πολυστυρενίου από τον τριδραστικό/τετραδραστικό απαρχητή. Με αυτό ως δεδομένο, αναμένεται στα φάσματα των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου και δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP})_n$, όπου $n = 3, 4$, η εμφάνιση των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων, οι οποίες αντιστοιχούν στα πρωτόνια των εν λόγω συστάδων. Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.40-5.43), παρουσιάζονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$, δύο αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους (Σχήμα 5.40-5.41), δύο αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τέσσερις κλάδους (Σχήμα 5.42-5.43), καθώς και αυτά των αντίστοιχων δισυσταδικών συμπολυμερών, σε κάθε περίπτωση.



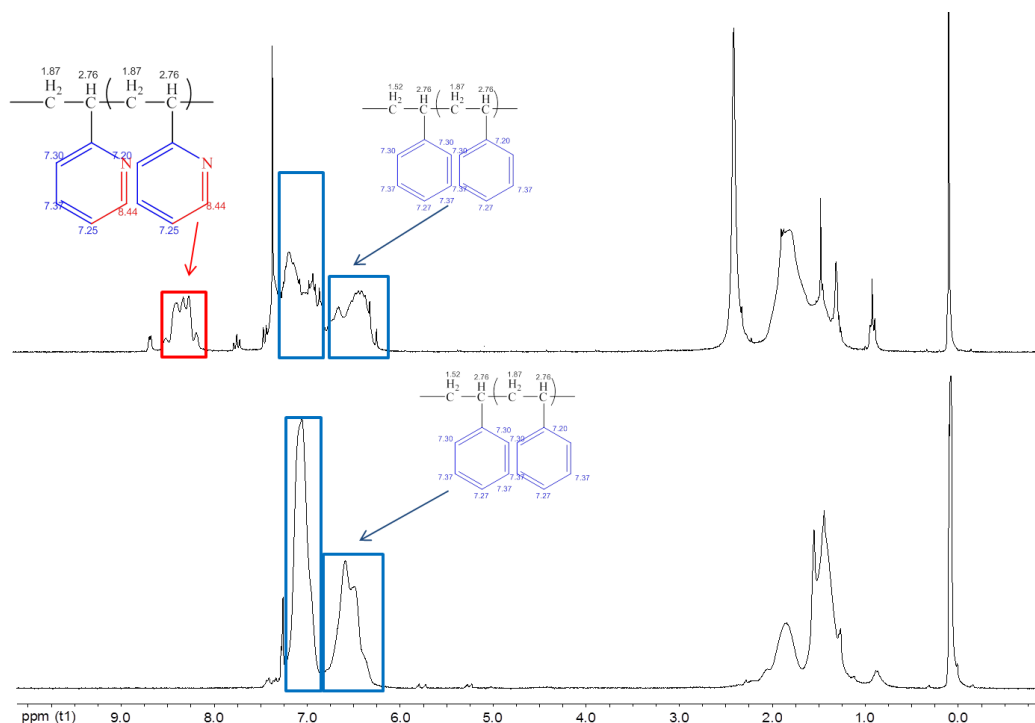
Σχήμα 5.40: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_3\text{-}2$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-}b\text{-P2VP})_3\text{-}2$ (πάνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP στο συμπολυμερές).



Σχήμα 5.41: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_3\text{-5}$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-b-P2VP})_3\text{-5}$ (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP στο συμπολυμερές).



Σχήμα 5.42: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_4\text{-2}$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-b-P2VP})_4\text{-2}$ (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP στο συμπολυμερές).



Σχήμα 5.43: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου (PS) $_4$ -4 (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) $_4$ -4 (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP στο συμπολυμερές).

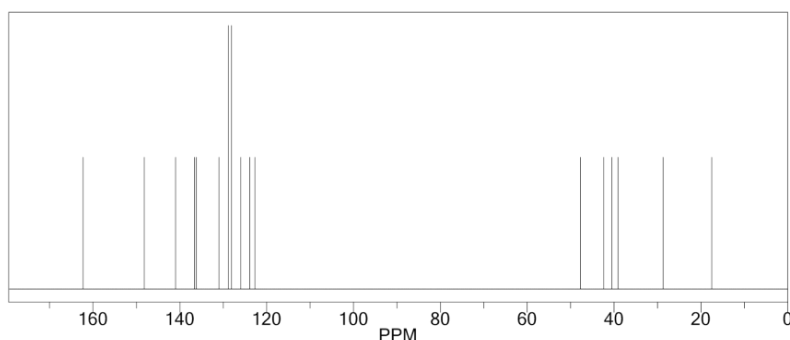
Σε όλα τα παραπάνω φάσματα, παρατηρείται η χημική μετατόπιση των πέντε πρωτονίων των ανθράκων που βρίσκονται στον βενζολικό δακτύλιο της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου στα 6-7.5 ppm σε συνδυασμό με τα τρία πρωτόνια των ανθράκων στο βενζολικό δακτύλιο της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Επιπλέον, παρατηρείται χημική μετατόπιση στα 8.2-8.4 ppm, η οποία αντιστοιχεί στο ένα πρωτόνιο του άνθρακα στην θέση τρία, του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Με τον συνδυασμό των παραπάνω χημικών μετατοπίσεων με τις αντίστοιχες ολοκληρώσεις, όπως προκύπτουν από την οργανολογία, υπολογίστηκε το κλάσμα μάζας για όλα τα δείγματα.

Αξίζει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, πως ο υπολογισμός του κλάσματος μάζας των δύο συστάδων πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη ότι τρία πρωτόνια από την P2VP συμμετέχουν στην περιοχή των 6.3-7.3 ppm μαζί με τα πέντε από το PS, οπότε από την εξίσωση $5x+3y = a$, όπου x τα πρωτόνια PS και y τα πρωτόνια P2VP και a το εμβαδόν της ολοκλήρωσης, σε συνδυασμό με την εξίσωση $1y = b$, όπου x η συνεισφορά ενός H από την P2VP και b το εμβαδόν της ολοκλήρωσης στην περιοχή 8.0-8.5, υπολογίστηκαν τα εμβαδά των χημικών μετατοπίσεων μεταξύ των δύο συστάδων.

5.4.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα (^{13}C -NMR)

Λόγω της εγγενούς υψηλότερης διακριτικής ικανότητας της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού άνθρακα, σε σχέση με το ^1H -NMR, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ^{13}C -NMR σε ένα αστεροειδές ομοπολυμερές πολυστυρενίου, με το αντίστοιχο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές με τρεις κλάδους, καθώς και σε δύο αστεροειδή ομοπολυμερή και συμπολυμερή με τέσσερις κλάδους.

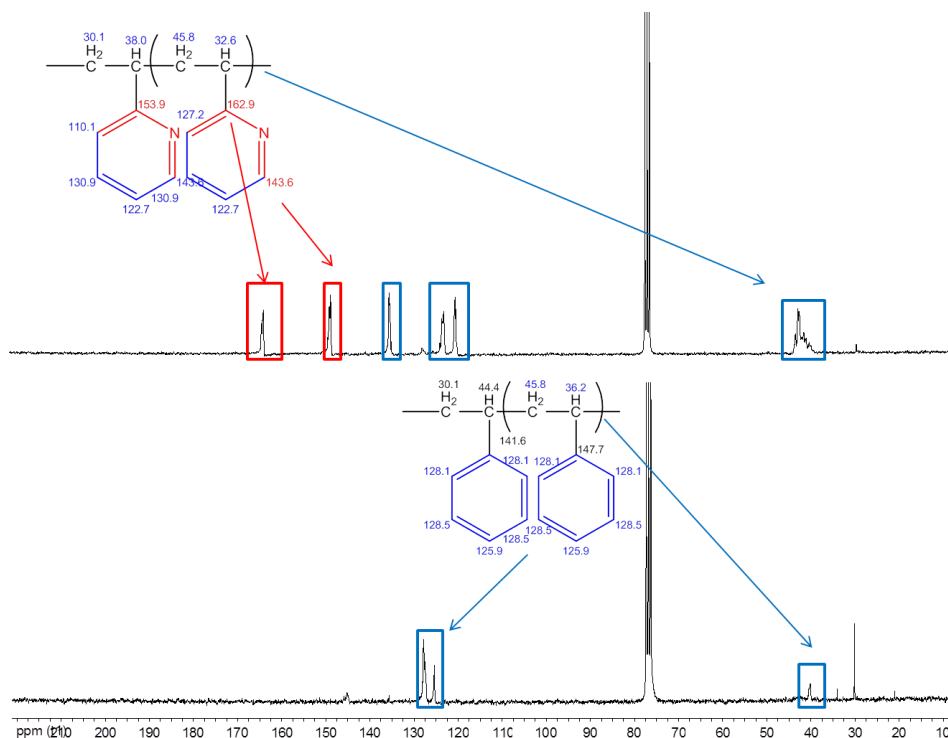
Παρακάτω, στο Σχήμα 5.44, παρατίθενται οι θεωρητικές αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_3$ από φάσμα ^{13}C -NMR, με χρήση του λογισμικού Chem Draw.



Σχήμα 5.44: Θεωρητικό φάσμα ^{13}C -NMR δείγματος του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_3$.

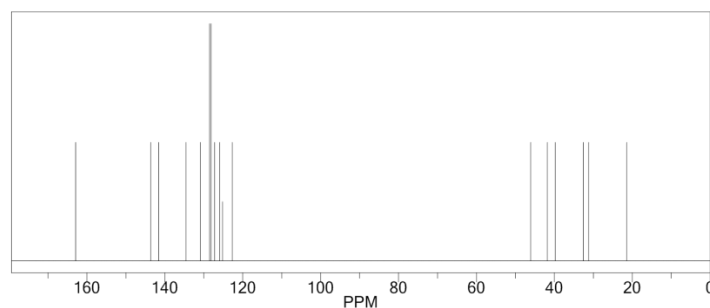
Σύμφωνα με το θεωρητικό φάσμα ^{13}C -NMR του Σχήματος 5.44 προβλέπεται η εμφάνιση χημικών μετατοπίσεων στα 40 ppm, 128 ppm και 147 ppm, οι οποίες αντιστοιχούν στον βινυλικό άνθρακα, στους αρωματικούς άνθρακες και στον άνθρακα στην θέση 1 του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου, αντίστοιχα. Στα 148 ppm και 162 ppm, εμφανίζονται οι χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στους άνθρακες στην θέση 1 και 3 του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), αντίστοιχα. Τέλος, η χημική μετατόπιση στα 136 ppm, αποδίδεται στον αρωματικό άνθρακα του βενζολικού δακτυλίου του τριδραστικού απαρχητή, ενώ η αντίστοιχη μετατόπιση στα 30 ppm αποδίδεται στους άνθρακες του τριδραστικού απαρχητή που ενώνονται με τον πρώτο άνθρακα της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου.

Με βάση τις θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις, έγινε αντιστοίχιση και στα πειραματικά φάσματα για το αστεροειδές ομοπολυμερές και το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, $(\text{PS})_3$ -3 και $(\text{PS-b-P2VP})_3$ -3 αντίστοιχα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.45.



Σχήμα 5.45: Φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_3\text{-3}$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-b-P2VP})_3\text{-3}$ (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στους άνθρακες των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP στο συμπολυμερές).

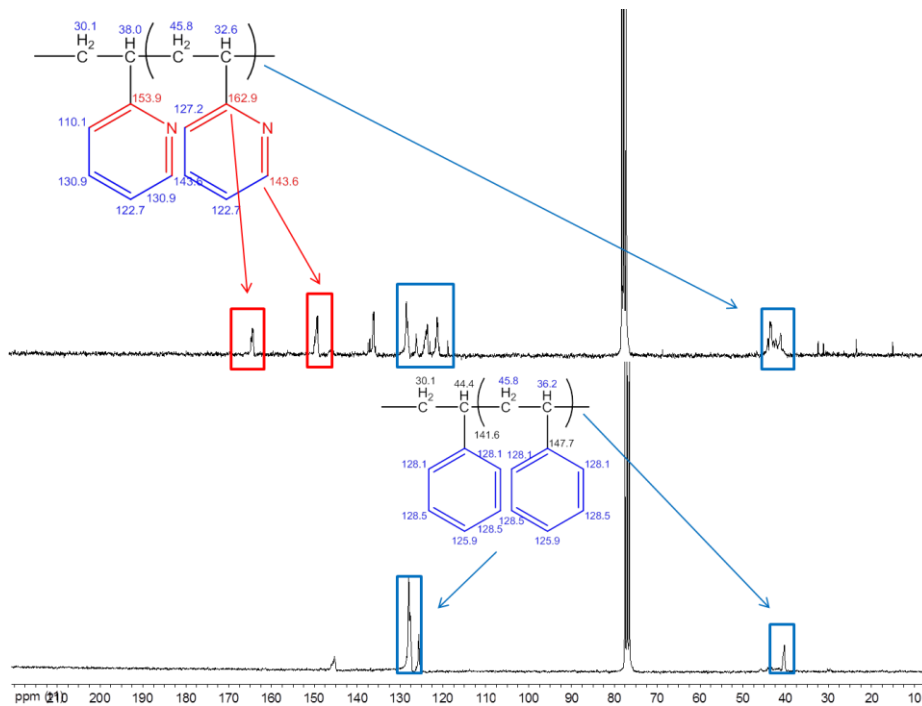
Παρακάτω, στο Σχήμα 5.46, παρατίθενται οι θεωρητικές αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τέσσερις κλάδους του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_4$ από φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$.



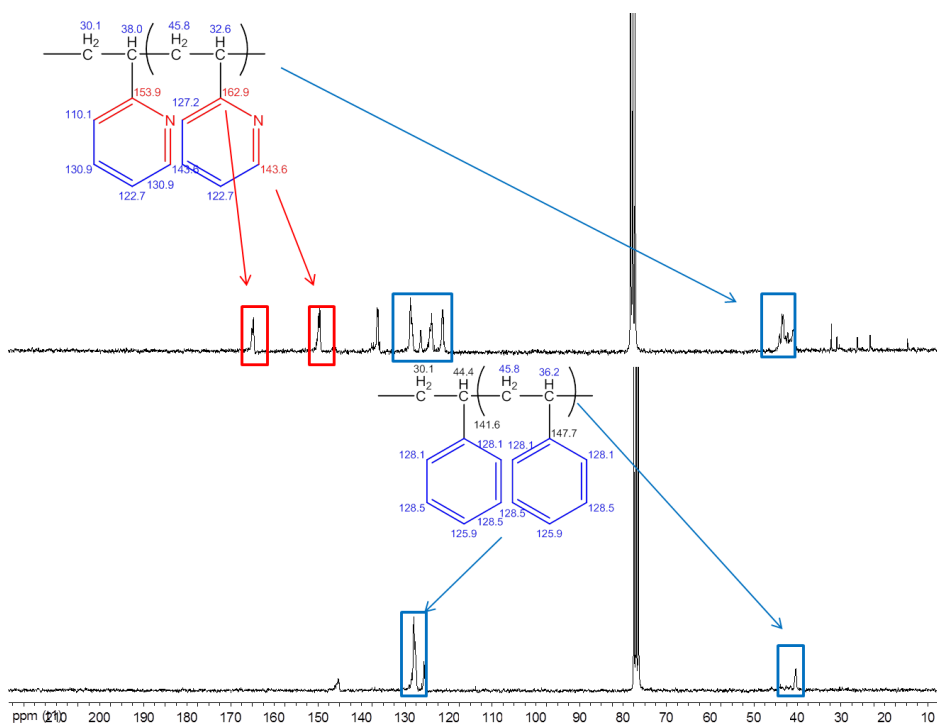
Σχήμα 5.46: Θεωρητικό φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ δείγματος του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_4$.

Όπως και στις θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις $^{13}\text{C-NMR}$, για τα δείγματα του τύπου $(\text{PS-b-P2VP})_3$, το θεωρητικό φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ για τα αστεροειδή δείγματα με τέσσερις κλάδους, προβλέπει παρόμοιες χημικές μετατοπίσεις στα αντίστοιχα ppm για τις δομικές μονάδες του πολυστυρενίου και της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), αντίστοιχα.

Όπως και για τα δείγματα $(\text{PS-b-P2VP})_3$, έτσι και για τα δείγματα $(\text{PS-b-P2VP})_4$, η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού άνθρακα, πιστοποιεί την επιτυχή σύνθεσή τους. Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.47–5.48), παρουσιάζονται τα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ για δύο εκ των τεσσάρων δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, με τέσσερις κλάδους.



Σχήμα 5.47: Φάσμα ^{13}C -NMR του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_4\text{-I}$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-b-P2VP})_4\text{-I}$ (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στους άνθρακες των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP).



Σχήμα 5.48: Φάσμα ^{13}C -NMR του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου $(\text{PS})_4\text{-4}$ (κάτω φάσμα) και του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-b-P2VP})_4\text{-4}$ (άνω φάσμα), με πλαισιωμένες τις χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στους άνθρακες των δομικών μονάδων κάθε συστάδας (μπλε για την δομική μονάδα του PS στο ομοπολυμερές και κόκκινο για την δομική μονάδα της P2VP).

5.4.6 Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων

Για περαιτέρω επιβεβαίωση της πολύπλοκης δομής και υπολογισμού του αριθμού των κλάδων στα συντιθέμενα πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, υπολογίστηκε η τιμή g' και έγινε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ Ως γνωστόν, τα πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής εμφανίζουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο, με μικρότερη γυροσκοπική ακτίνα R_g , με αποτέλεσμα το εσωτερικό ιξώδες τους $[\eta]$ να εμφανίζει μικρότερες τιμές, συγκρινόμενο με αυτό των γραμμικών, ίδιας σύστασης και ίδιου μέσου μοριακού βάρους.

Πιο συγκεκριμένα, η γυροσκοπική ακτίνα χρησιμοποιείται για την σύγκριση μοριακών διαστάσεων μεταξύ γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών με ίδιο μοριακό βάρος, καθώς και για να διαπιστωθεί εάν κάποιο πολυμερές είναι διακλαδισμένο ή όχι που αποτελεί πολύ σημαντική συνεισφορά στην επιβεβαίωση της αστεροειδούς δομής των δειγμάτων τύπου $(PS-b-P2VP)_n$ που συντέθηκαν στα πλαίσια της εν λόγω διατριβής.

Ορίζεται η παράμετρος g σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (Σχέση 5.27):

$$g = \left(\frac{(R_g)_{0,star}}{(R_g)_{0,linear}} \right)_M \quad 5.27$$

Στην παραπάνω σχέση $(R_g)_{0,star}$ και $(R_g)_{0,linear}$ είναι οι γυροσκοπικές ακτίνες σε συνθήκες θ του αστεροειδούς και του γραμμικού πολυμερούς αντίστοιχα, με το ίδιο μοριακό βάρος M . Οι μετρήσεις της γυροσκοπικής ακτίνας σε συνθήκες θ είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία ενώ χρησιμοποιείται η παράμετρος g' που ορίζεται από την σχέση (Σχέση 5.28):

$$g' = \left(\frac{[\eta]_{0,star}}{[\eta]_{0,linear}} \right) \cdot M \quad 5.28$$

Στην παραπάνω σχέση $[\eta]_{0,star}$ και $[\eta]_{0,linear}$ αντιστοιχούν στα εσωτερικά ιξώδη του αστεροειδούς και του γραμμικού πολυμερούς αντίστοιχα, με το ίδιο μοριακό βάρος M σε καλό διαλύτη. Για να είναι ικανοποιητική η σύγκριση διαστάσεων σε καλό διαλύτη, είναι αναγκαία προϋπόθεση η ύπαρξη σχεδόν ταυτόσημων τιμών για τους συντελεστές επέκτασης γραμμικού και αστεροειδούς πολυμερούς, γεγονός που δεν έχει αποδειχθεί πειραματικά οπότε οι τιμές των g και g' είναι πάντα μικρότερες σε καλούς διαλύτες σε σύγκριση με τις τιμές που προκύπτουν σε διαλύτες θ .

Το μέσο μοριακό βάρος των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου σε διαλύτη τολουόλιο (καλός διαλύτης για το PS), υπολογίστηκε με σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες, ενώ το εσωτερικό ιξώδες των γραμμικών πολυστυρενίων, υπολογίστηκε από την σχέση (Σχέση 5.29):

$$[\eta]_{0,linear} = 9.27 \times 10^{-3} M_w^{0.734} \quad 5.29$$

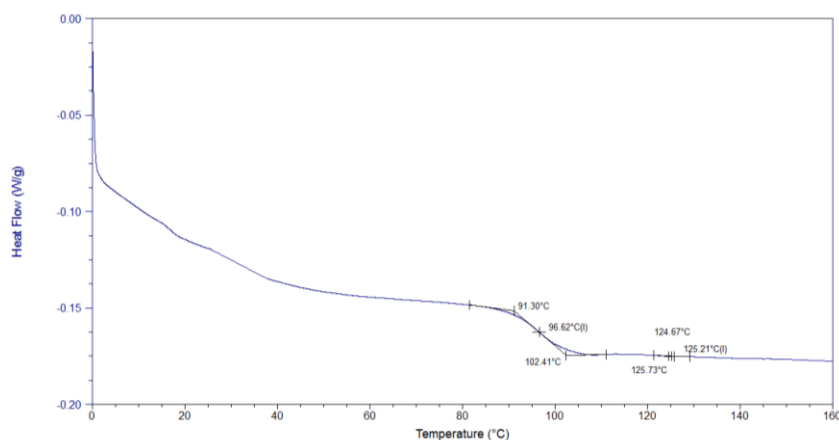
Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τολουόλιο στους 35°C. Το εσωτερικό ιξώδες καθώς και οι τιμές του g' , παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.11 για δύο δείγματα του $(PS)_3$ και συγκεκριμένα για τα $(PS)_3-3$ και $(PS)_3-4$ αντίστοιχα.

Οι πειραματικές τιμές του g' , για πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με τρεις κλάδους, κυμαίνονται μεταξύ 0.81 και 0.94¹⁸⁹, ενώ στην περίπτωση αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους σε τολουόλιο στους 35⁰C, κυμαίνονται μεταξύ 0.81 και 0.85. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με αυτές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους, της παρούσης διδακτορικής διατριβής, στον ίδιο διαλύτη και στην ίδια θερμοκρασία. Τέλος, οι τιμές g' , είναι ευαίσθητες στην ασυμμετρία των κλάδων, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, για αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τρεις κλάδους με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη, εμφανίζονται αυξημένες τιμές g' (~0.92).¹⁹⁰

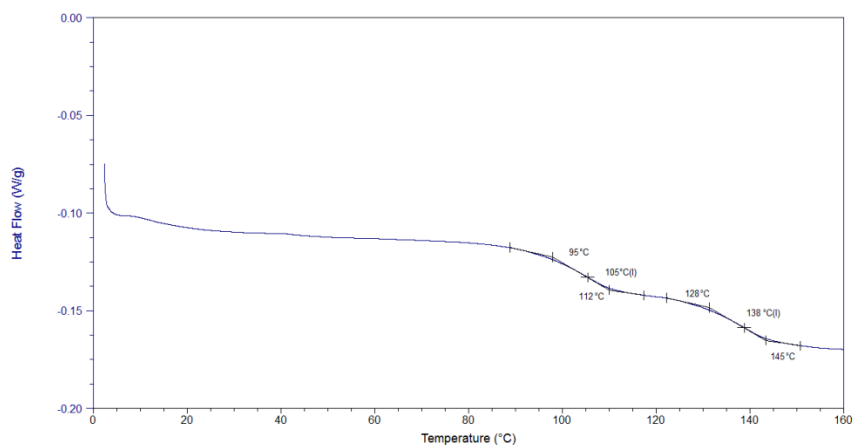
Πέραν της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα, η ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων πιστοποίησε την πολύπλοκη αρχιτεκτονική των εν λόγω δειγμάτων. Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας πραγματοποιήθηκαν μόνο για τα αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου και μέσω της τιμής g' πιστοποιήθηκε η πολύπλοκη αρχιτεκτονική τους. Από την στιγμή που αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για την σύνθεση των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, θεωρείται σίγουρο και η πολύπλοκη αρχιτεκτονική των αντίστοιχων αστεροειδών συμπολυμερών που συντέθηκαν.

5.4.7 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

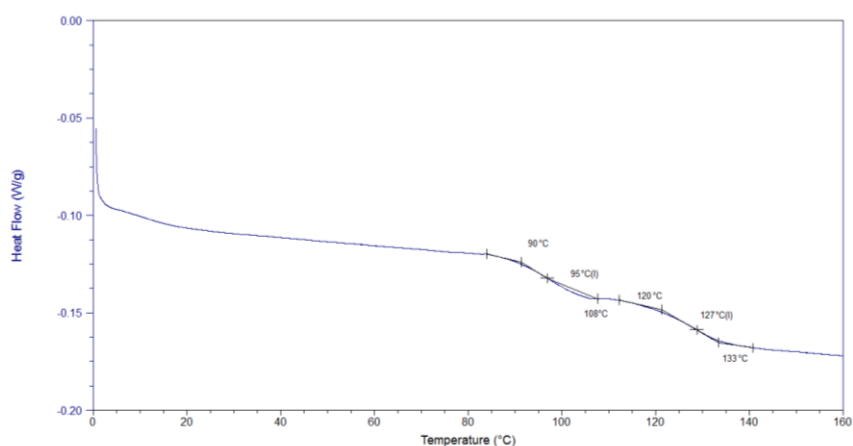
Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης πιστοποιήθηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης T_g , των συστάδων των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)_n, όπου n =3,4. Ο ρυθμός θέρμανσης-ψύξης ήταν 5⁰C/min από τους 0⁰C έως τους +150⁰C, αφού ως γνωστόν τόσο το PS όσο και P2VP εμφανίζουν υψηλές τιμές T_g ($T_{gPS} \sim 100^0C$ και $T_{gP2VP} \sim 110^0C$).¹⁸⁰⁻¹⁸¹ Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης-ψύξης πραγματοποιήθηκε ώστε να εξαφανιστεί η προϊστορία του δείγματος, ενώ στην δεύτερη θέρμανση, έλαβε χώρα η καταγραφή των αποτελεσμάτων. Διεξήχθησαν συνολικά τέσσερα μετρήσεις με την τεχνική DSC, δύο για κάθε τύπο δειγμάτων [(PS-*b*-P2VP)₃ και (PS-*b*-P2VP)₄]. Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.49-5.52) παρατίθενται τα θερμογραφήματα για τα συγκεκριμένα δείγματα.



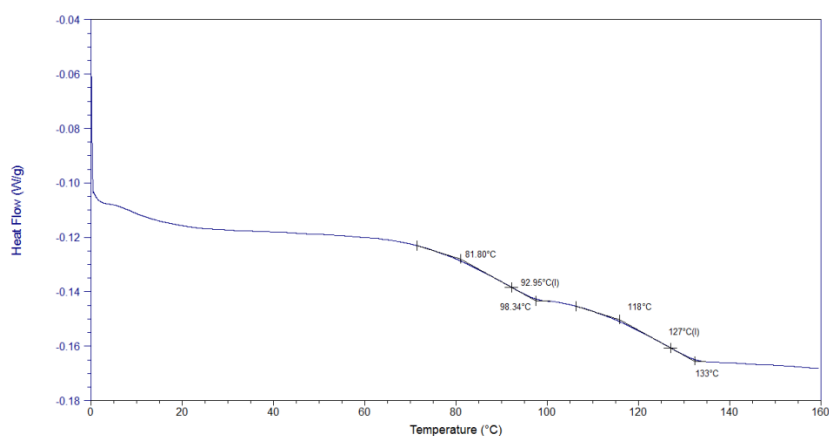
Σχήμα 5.49: Θερμογράφημα DSC του δείγματος (PS-*b*-P2VP)₃-1.



Σχήμα 5.50: Θερμογράφημα DSC του δείγματος (PS-b-P2VP)₃-3.



Σχήμα 5.51: Θερμογράφημα DSC του δείγματος (PS-b-P2VP)₄-1.



Σχήμα 5.52: Θερμογράφημα DSC του δείγματος (PS-b-P2VP)₄-3.

Στο θερμογράφημα για το δείγμα (PS-b-P2VP)₃-1 διακρίνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το πολυστυρένιο στους 100⁰C, ενώ δεν είναι ξεκάθαρη η T_g για την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), η οποία υπολογίζεται κατά προσέγγιση στους 127⁰C. Η μη ξεκάθαρη εμφάνιση της T_g, οφείλεται στο μικρό μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), 10.000 g/mol, αφού όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο Κεφάλαιο, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζει εξάρτηση από το μοριακό βάρος, όταν πρόκειται για χαμηλά μοριακά βάρη. Επιπλέον, σε όλα τα υπόλοιπα

θερμογραφήματα εμφανίζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για την συστάδα του πολυστυρενίου σε εύρος μεταξύ 95⁰C και 100⁰C, ενώ για την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), εμφανίζονται και πάλι αυξημένες τιμές (125⁰C-135⁰C).

Τέλος, το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, σε όλα τα θερμογραφήματα για την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), οφείλεται στην μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών που εμφανίζει η εν λόγω συστάδα (1.20 με 1.53). Οι μεταβλητού μοριακού βάρους αλυσίδες συμπεριφέρονται διαφορετικά κατά την θέρμανση, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλου εύρους θερμοκρασιών. Η εμφάνιση δύο θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης, υποδηλώνει την ύπαρξη μη αναμίξιμων συστάδων.

5.4.8 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των συντιθέμενων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Για την εξέταση των δειγμάτων, παρασκευάστηκαν διαλύματα των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, σε χλωροφόρμιο, συγκέντρωσης 5% κ.ο. Η διαδικασία σχηματισμού των υμενίων καθώς και η λήψη λεπτών τομών από αυτά, είναι ίδια με αυτή που περιγράφεται στην ενότητα 5.2.5. Στα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n=3,4, πραγματοποιήθηκε βαφή με ιώδιο, για τον επιλεκτικό χρωματισμό της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Δεν χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα του RuO₄ αφού αυτό προκαλεί αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, μέσω διασταυρώσεων του βαρέως μετάλλου (Ru) με τον διανοιγμένο αρωματικό δακτύλιο, που αποτελεί υποκαταστάτη των δομικών μονάδων και για τις δύο συστάδες.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins για τα εν λόγω πολυμερή δίνεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 5.30) σύμφωνα με την βιβλιογραφία:¹³

$$\chi_{PS-b-P2VP} = \frac{47}{T} - 0.0176 \quad 5.30$$

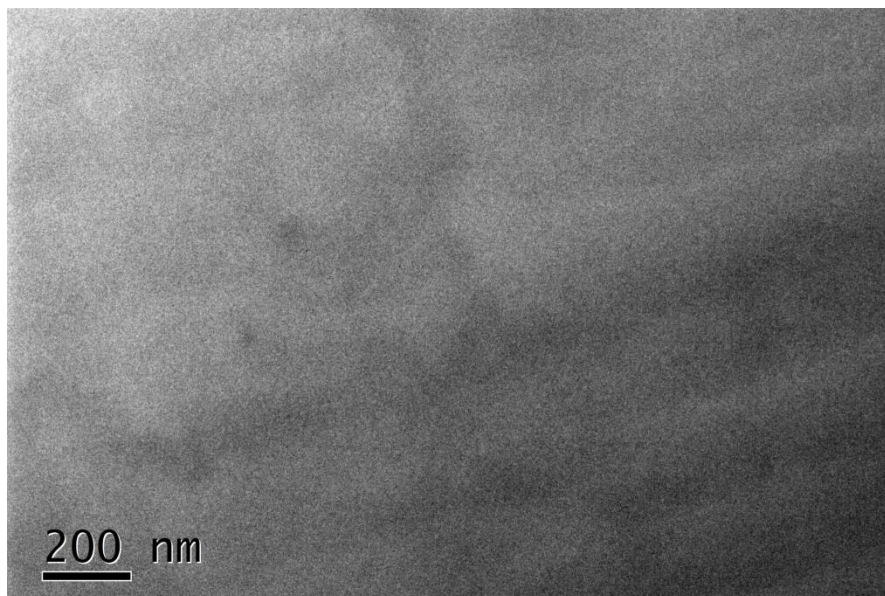
όπου T η θερμοκρασία σε Kelvin. Τα συγκεκριμένα πολυμερή, ανεξαρτήτου αρχιτεκτονικής, αποτελούνται από ισχυρά μη αναμίξιμες συστάδες. Το γεγονός αυτό πιστοποιείται από την υψηλή τιμή της παραμέτρου χ , όπου σε θερμοκρασία δωματίου ισούται με $\chi = 0.14$, ενώ για T = 140⁰C προκύπτει τιμή ίση με $\chi = 0.096$.

Μέσω της τεχνικής TEM, εξετάστηκε η σχέση δομής-ιδιοτήτων όλων των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών [(PS-b-P2VP)₃ και (PS-b-P2VP)₄], σε θερμοκρασία δωματίου είτε με θερμική ανόπτυση σε θερμοκρασία 140⁰C. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 5.12), παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων, το κλάσμα όγκου κάθε συστάδας, καθώς και το γινόμενο χN λαμβάνοντας υπόψη τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού N_{ολ} είτε τον βαθμό πολυμερισμού του συμπολυμερούς N_{diblock}, για T = 25⁰C ή/και T= 140⁰C.

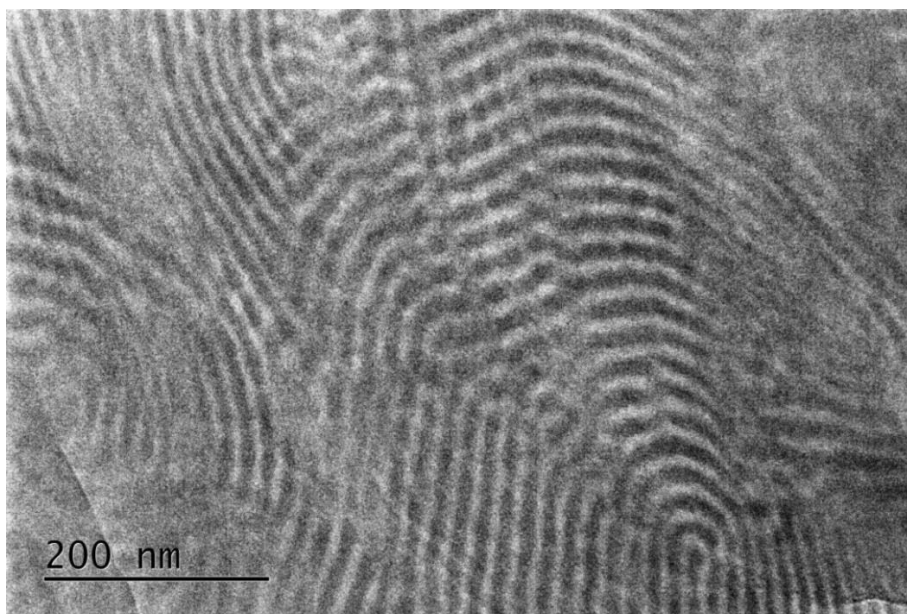
Πίνακας 5.12: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών πολυμερών καθώς και οι τιμές του γινομένου χN για $T = 25^{\circ}C$ και $140^{\circ}C$.

Δείγματα	$(\bar{M}_n^{PS})_{total}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{P2VP})_{total}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{PS})_{chain}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{P2VP})_{chain}^{MO}$ (g/mol)	$\Phi(PS)$	$N_{ολ}$	$\chi N_{total}^{25^{\circ}C}$	$\chi N_{total}^{140^{\circ}C}$	$N_{diblock}$	$\chi N_{diblock}^{25^{\circ}C}$	$\chi N_{diblock}^{140^{\circ}C}$
(PS-b-P2VP)₃₋₁	16.500	10.000	5.500	3.300	0.64	252	35	24	84	11	8
(PS-b-P2VP)₃₋₂	35.500	32.000	11.800	10.500	0.51	642	90	61	214	30	20
(PS-b-P2VP)₃₋₃	69.000	23.000	23.000	7.500	0.87	879	123	84	293	41	28
(PS-b-P2VP)₃₋₄	25.000	30.000	8.300	10.000	0.46	456	63	43	125	17	12
(PS-b-P2VP)₃₋₅	29.700	32.300	9.900	10.500	0.56	589	82	56	196	27	18
(PS-b-P2VP)₄₋₁	16.000	48.500	4.000	12.000	0.24	610	85	58	152	21	14
PS-b-P2VP)₄₋₂	31.500	22.000	7.500	5.500	0.66	509	71	48	127	17	12
(PS-b-P2VP)₄₋₃	25.000	28.200	6.200	7.500	0.43	506	70	48	126	17	12
(PS-b-P2VP)₄₋₄	28.000	29.000	7.000	7.000	0.56	542	75	52	135	18	12

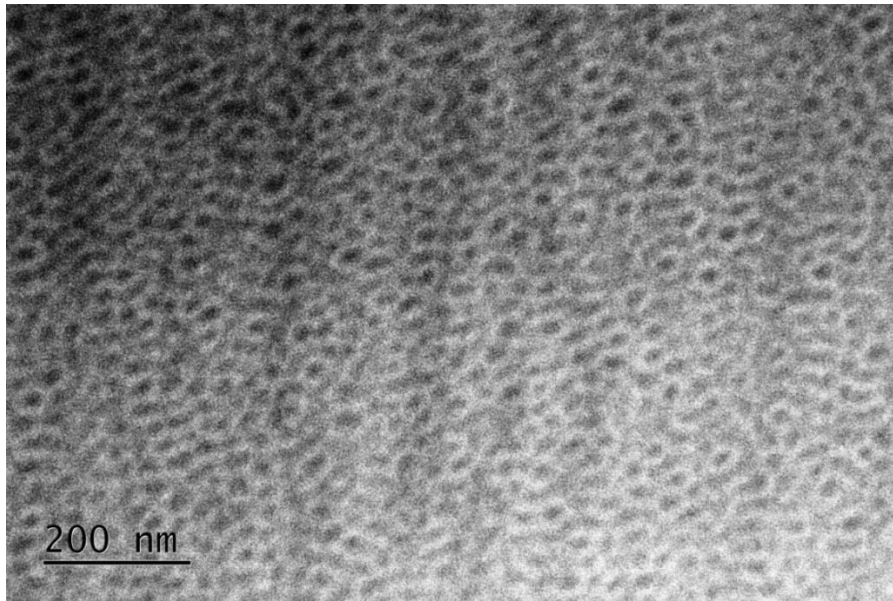
Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 5.53-5.56) παρουσιάζονται οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, για τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους, σε θερμοκρασία δωματίου. Λόγω του χρωματισμού της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) με ιώδιο αυτή εμφανίζεται σκουρόχρωμη σε όλες τις περιπτώσεις ενώ η συστάδα του PS που δεν έχει χρωματιστεί εμφανίζεται ανοιχτόχρωμη.



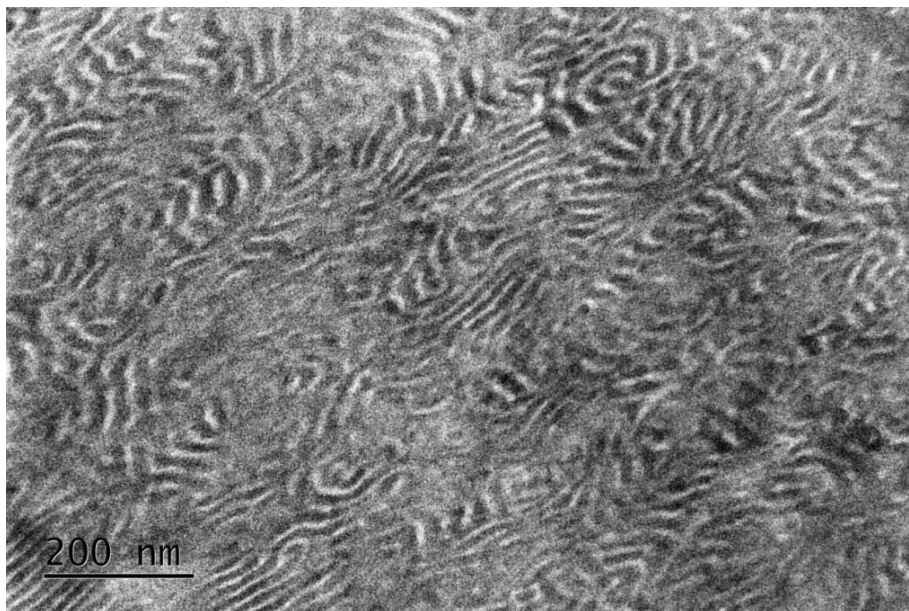
Σχήμα 5.53: Εικόνα TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-1$.



Σχήμα 5.54: Εικόνα TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-2$.

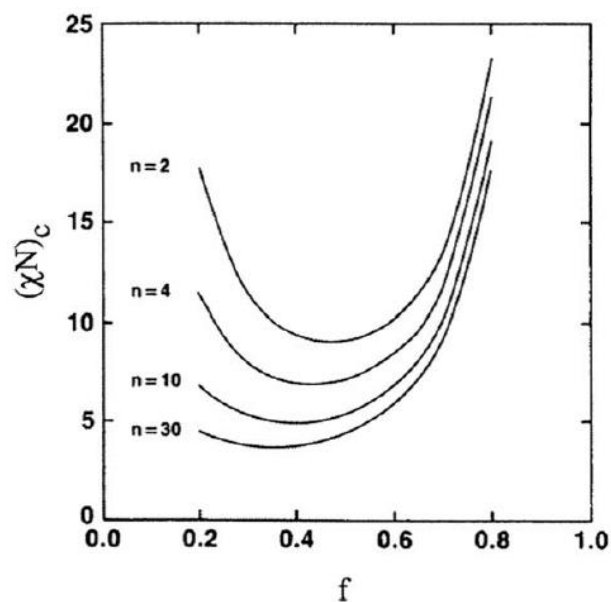


Σχήμα 5.55: Εικόνα TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-3$.



Σχήμα 5.56: Εικόνα TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-4$.

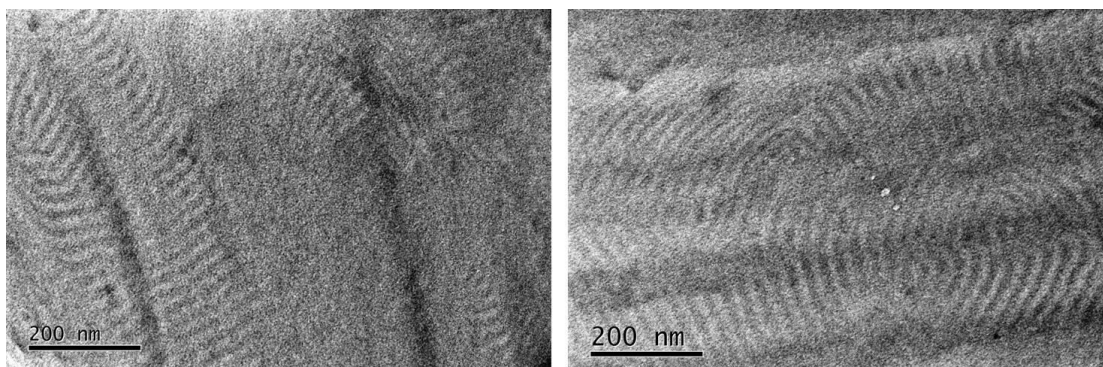
Όπως παρατηρείται από τις παραπάνω εικόνες TEM, το μεν πρώτο δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-1$ δεν εμφανίζει μικροφασικό διαχωρισμό. Αυτό οφείλεται στην μικρή τιμή του γινομένου χN η οποία ισούται με $\chi N = 11$ και προσεγγίζει την τιμή του κρίσιμου γινομένου $\chi N_c = 10.5$, για την οποία προβλέπεται μετάβαση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση, για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PI-b-PS. Λόγω όμως της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής των εν λόγω δειγμάτων, υπάρχουν μετατοπίσεις στα θεωρητικά διαγράμματα φάσης, με αποτέλεσμα την μείωση του κρίσιμου γινομένου χN_c αλλά και την μετατόπισή του προς μικρότερα κλάσματα όγκου, όπως μπορεί να φανεί και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.57) με βάση την βιβλιογραφία.¹⁰



Σχήμα 5.57: Μείωση του κρίσιμου γινομένου χN_c με αύξηση του αριθμού των κλάδων και μετατόπιση αυτού προς μικρότερα κλάσματα όγκου όπως έχει ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία.¹³⁹

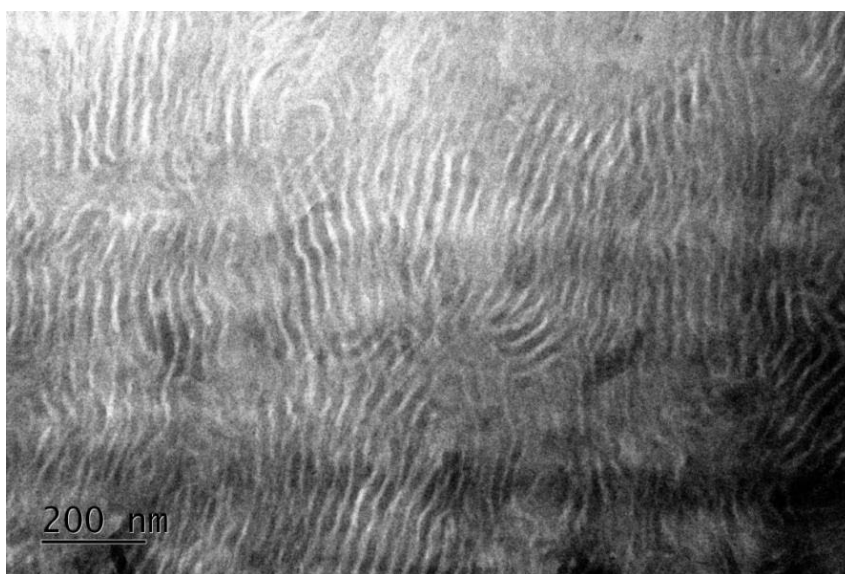
Με βάση τα παραπάνω, για το δείγμα $(\text{PS-b-P2VP})_3-1$ όπου $\phi_{\text{PS}} = 0.64$, δικαιολογείται η μη εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού. Όσον αφορά στα δείγματα $(\text{PS-b-P2VP})_3-2$ και $(\text{PS-b-P2VP})_3-4$, η εμφανιζόμενη μορφολογία είναι αυτή των εναλλασσόμενων φύλλων. Στο δείγμα $(\text{PS-b-P2VP})_3-2$, ακόμη και χωρίς ανάπτυξη παρατηρείται οργάνωση μεγάλης τάξης, ενώ στο δείγμα $(\text{PS-b-P2VP})_3-4$ λόγω της αυξημένης κατανομής μοριακών βαρών ($I = 1.40$) παρατηρείται σημαντικό εύρος ατελειών. Τέλος, για το δείγμα $(\text{PS-b-P2VP})_3-3$ προκύπτει η μορφολογία των χωροκεντρωμένων σφαιρών, αποτελούμενες από τις αλυσίδες της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), στην μήτρα του πολυστυρενίου. Η μορφολογία αυτή είναι η αναμενόμενη καθώς το κλάσμα όγκου της P2VP είναι αρκετά μικρό, $\phi = 0.13$.

Σημαντικό συμπέρασμα αποτελεί η εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού, σε αυτού του τύπου δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, τα οποία αποτελούνται από συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), γεγονός που αναφέρεται για πρώτη φορά στην βιβλιογραφία σε σχετική δημοσίευση της ερευνητικής ομάδας του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τέλος, εξίσου σημαντικό γεγονός αποτελεί η επαρκής απομάκρυνση του καταλυτικού συστήματος από τα εν λόγω δείγματα, η οποία πραγματοποιήθηκε με την χρήση οξικής αλούμινας και ιονταλλακτικής ρητίνης, αφού δεν παρατηρήθηκε υπόλειμμά του σε κάποια από τις εικόνες TEM. Για περαιτέρω εξακρίβωση αυτού, πραγματοποιήθηκε η εξέταση του δείγματος $(\text{PS-b-P2VP})_3-2$ με TEM, χωρίς την χρήση ιωδίου και την επιλεκτική βαφή της συστάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Στο Σχήμα 5.58 παρουσιάζονται εικόνες από TEM, όπου επιβεβαιώνεται η έλλειψη καταλυτικού συστήματος.



Σχήμα 5.58: Εικόνες TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_{3-2}$, χωρίς τον χρωματισμό της συστάδας της P2VP με ιώδιο. Και στις δύο φωτογραφίες δεν εμφανίζεται υπόλειμμα από το καταλυτικό σύστημα (εμφάνιση χαλκού που θα ήταν έντονης μαύρης απόχρωσης), συνηγορώντας της επαρκούς απομάκρυνσης αυτού από τα εν λόγω δείγματα.

Στο Σχήμα 5.59 παρουσιάζεται η εικόνα TEM από το δείγμα $(PS-b-P2VP)_{3-4}$ αφού έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους $140^{\circ}C$ για 24 ώρες. Παρόλο την μείωση του γινομένου χN , όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.12, προκύπτει μικροφασικός διαχωρισμός με πολύ καλύτερη οργάνωση σε σύγκριση με την εικόνα TEM του μη θερμικά κατεργασμένου δείγματος (Σχήμα 5.56).

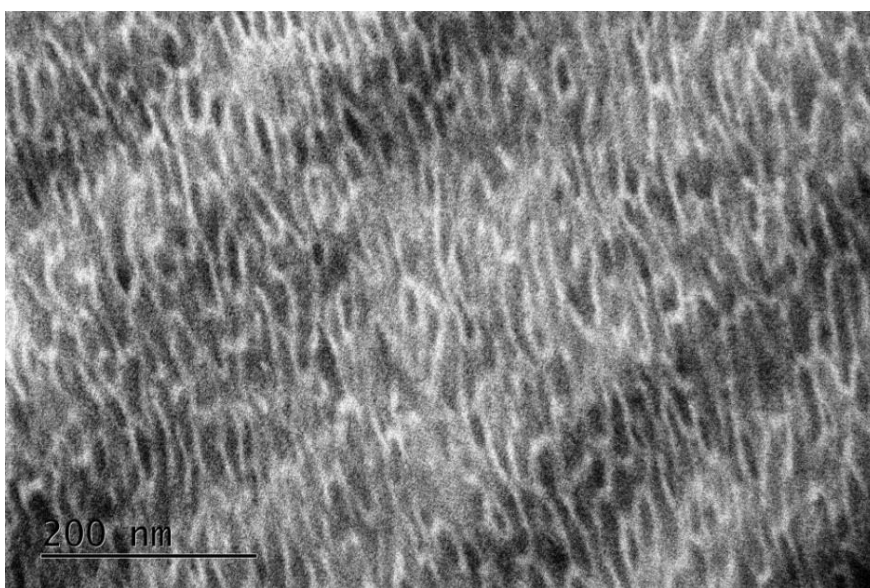


Σχήμα 5.59: Εικόνα TEM για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_{3-4}$, το οποίο έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους $140^{\circ}C$ για 24 ώρες.

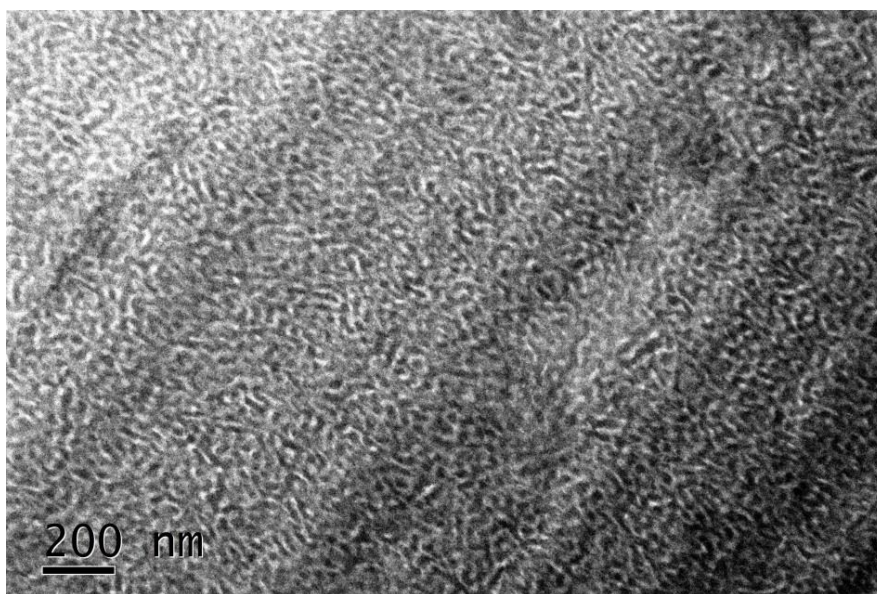
Με την θερμική ανόπτυση δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή ως προς την μορφολογία του εν λόγω δείγματος, ενισχύοντας την άποψη πως ακόμη και χωρίς θερμική κατεργασία, τα εν λόγω δείγματα βρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, εμφανίζοντας μη μεταβλητές δομές, λόγω των ισχυρά ασύμβατων συστάδων τους.

Παρακάτω, παρουσιάζονται οι εικόνες TEM για δύο εκ των τεσσάρων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους και ειδικότερα των δειγμάτων $(PS-b-P2VP)_{4-2}$ και $(PS-b-P2VP)_{4-3}$. Τα εν λόγω δείγματα εμφανίζουν και αυτά μικροφασικό

διαχωρισμό, ενώ οι μορφολογίες που υιοθετούν προσεγγίζουν αυτές των εναλλασσόμενων φύλλων. Και στα δύο δείγματα το γινόμενο χN ισούται με $\chi N = 17$ για $T = 25^{\circ}\text{C}$, ενώ το κλάσμα όγκου για την συστάδα του πολυστυρενίου είναι 0.66 και 0.43, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες TEM (Σχήμα 5.60 και 5.61), λόγω της πολυπλοκότερης αρχιτεκτονικής (4 κλάδοι δισυσταδικού συμπολυμερούς έναντι 3) και της μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης των εν λόγω δειγμάτων, αυτά δεν εμφανίζουν τόσο καλά καθορισμένες μικροδομές, όπως αυτά με τους τρεις κλάδους. Επομένως τα δείγματα του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP})_4$ είναι πιο δύσκολο να προσεγγίσουν κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, εμφανίζοντας σταθερές δομές. Η μορφολογία που προκύπτει προσομοιάζει αυτή του τύπου “worm like” (“σκουλικοειδής” δομή του συστατικού σε μικρότερη αναλογία στην μήτρα του άλλου συστατικού).



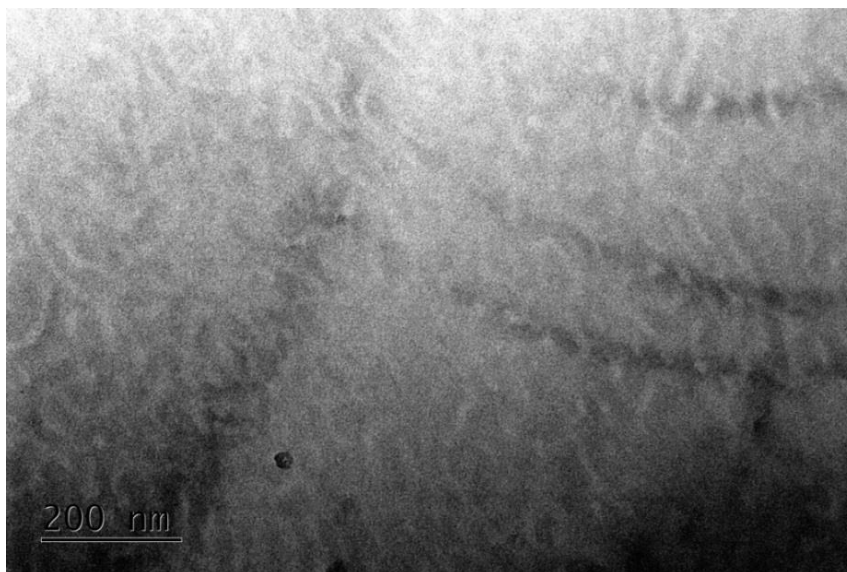
Σχήμα 5.60: Εικόνα TEM για το δείγμα $(\text{PS-}b\text{-P2VP})_4\text{-2}$.



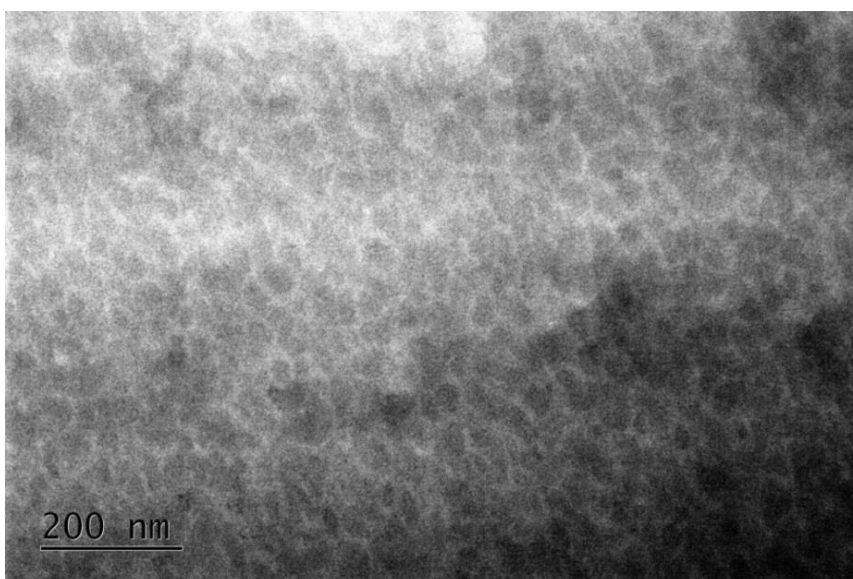
Σχήμα 5.61: Εικόνα TEM για το δείγμα $(\text{PS-}b\text{-P2VP})_4\text{-3}$.

Θερμική ανόπτυση των εν λόγω δειγμάτων σε θερμοκρασία 140⁰C για 24 ώρες, μειώνει δραματικά το γινόμενο χN , όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.12.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων n , μειώνεται το κρίσιμο γινόμενο χN_c αλλά και μετατοπίζεται προς μικρότερα κλάσματα όγκου, λόγω ασύμμετρης καμπύλωσης του διαγράμματος φάσης. Στην προκειμένη περίπτωση, η θερμική ανόπτυση στους 140⁰C για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₄-2, με $\phi_{PS} = 0.66$, οδήγησε σε μετάβαση στην ανοργάνωτη κατάσταση (Σχήμα 5.62), ενώ για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₄-3, με $\phi_{PS} = 0.43$, σε μία μετασταθή κατάσταση εναλλασσόμενων φύλλων ή “σκουλικοειδούς” δομής, στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού (Σχήμα 5.63).



Σχήμα 5.62: Εικόνα TEM για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₄-2, το οποίο έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους 140⁰C για 24 ώρες, μεταβαίνοντας στην ανοργάνωτη κατάσταση.



Σχήμα 5.63: Εικόνα TEM από το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₄-3 το οποίο έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους 140⁰C για 24 ώρες.

5.5 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Τροποποιημένων Αστεροειδών Δισυσταδικών Συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n = 3,4

Για την σύνθεση των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP-b-PEO)_n, όπου n = 3,4, καθώς και των δενδριτικών τριπολυμερών του τύπου [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]_n όπου n=3,4, πραγματοποιήθηκε χημική τροποποίηση των ήδη συντιθέμενων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP)_n, με σκοπό την απομάκρυνση των τελικών ομάδων βρωμίου (-Br) και την αντικατάστασή τους από υδρόξυλο-ομάδες (-OH). Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε με την χρήση αιθανολαμίνης για την σύνθεση των αστεροειδών τριπολυμερών, ενώ με την χρήση διαιθανολαμίνης κατέστη εφικτή η σύνθεση των δενδριτικών ομολόγων τους.⁴

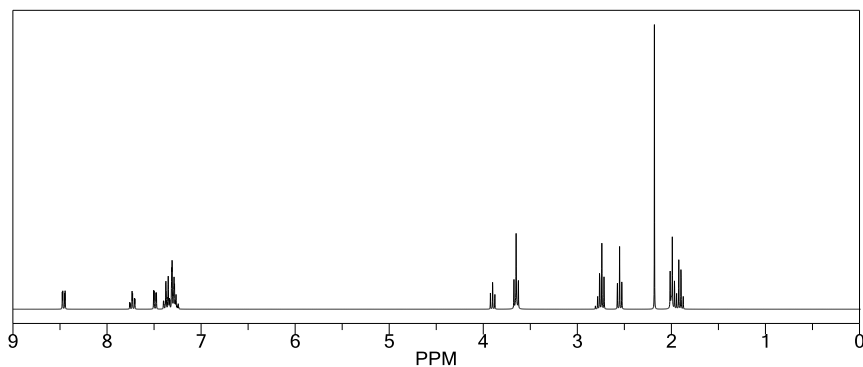
Η επιβεβαίωση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης, πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (¹H-NMR/¹³C-NMR) και τα αποτελέσματα παρατίθενται στην παρακάτω ενότητα. Τέλος, ένδειξη της επιτυχούς χημικής τροποποίησης αποτέλεσε η οπτική παρατήρηση της μη καταβύθισης του τροποποιημένου πολυμερούς με -OH ομάδες, κατά την προσθήκη μεθανόλης, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

5.5.1 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Με την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου αναμένεται η εμφάνιση χημικών μετατοπίσεων στη περιοχή των 3.65 ppm, οι οποίες αντιστοιχούν στο πρωτόνιο της υδρόξυλο-ομάδας που βρίσκεται στο τροποποιημένο άκρο του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς, στην περίπτωση χρήσης αιθανολαμίνης.

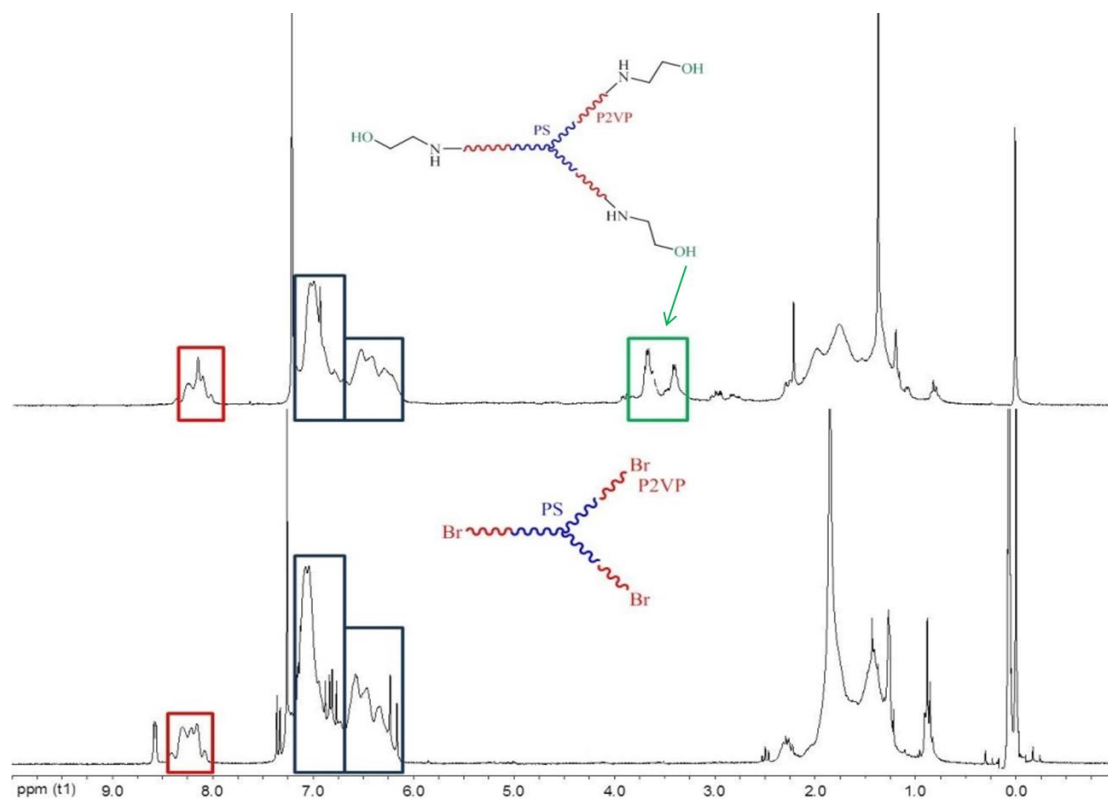
Όπως και στις προηγούμενες ενότητες, που αφορούν την φασματοσκοπία ¹H-NMR, έγινε αντιστοίχιση των θεωρητικά προβλεπόμενων χημικών μετατοπίσεων, μέσω του προγράμματος Chem Draw, με τις πειραματικές. Στο Σχήμα 5.64 παρουσιάζονται οι θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις, για τα τροποποιημένα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-b-P2VP)_n, όπου n = 3,4, με την χρήση αιθανολαμίνης.

Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί στο σημείο αυτό ώστε να γίνει πλήρως κατανοητή η τροποποίηση που έλαβε χώρα, τα αρχικά αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-b-P2VP-Br)_n μετατράπηκαν σε (PS-b-P2VP-OH)_n ή/και [PS-b-P2VP-(OH)₂]_n με αρκετά μεγάλη απόδοση (που προσεγγίζει το 100%). Για λόγους συντομίας μέχρι τώρα, τα αρχικά αστεροειδή συμβολίζονταν ως (PS-b-P2VP)_n και όχι ως (PS-b-P2VP-Br)_n που είναι ο ορθός τρόπος γραφής. Επιπλέον το ίδιο ισχύει και για τα πρόδρομα αστεροειδή ομοπολυμερή, δηλαδή συμβολίζονταν ως (PS)_n και όχι ως (PS-Br)_n που είναι επίσης ο σωστός τρόπος γραφής και απόλυτης αναπαράστασής τους.

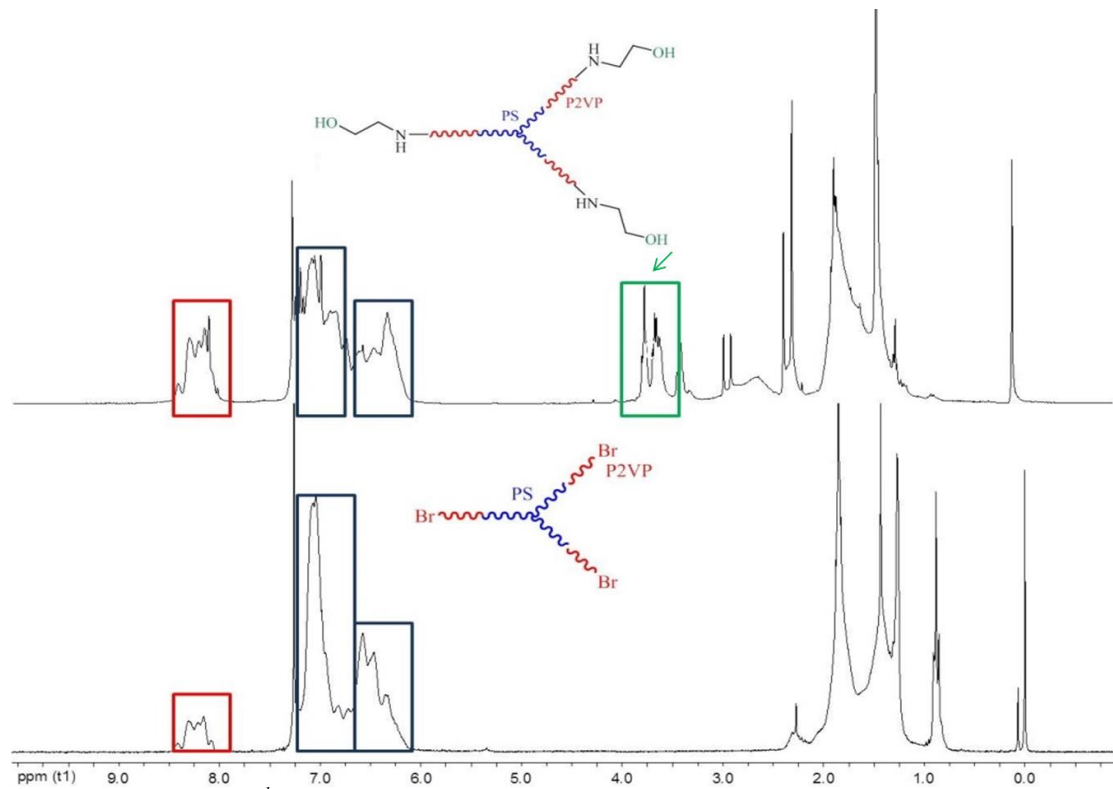


Σχήμα 5.64: Θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις του τροποποιημένου δισυσταδικού συμπολυμερούς με την χρήση αιθανολαμίνης.

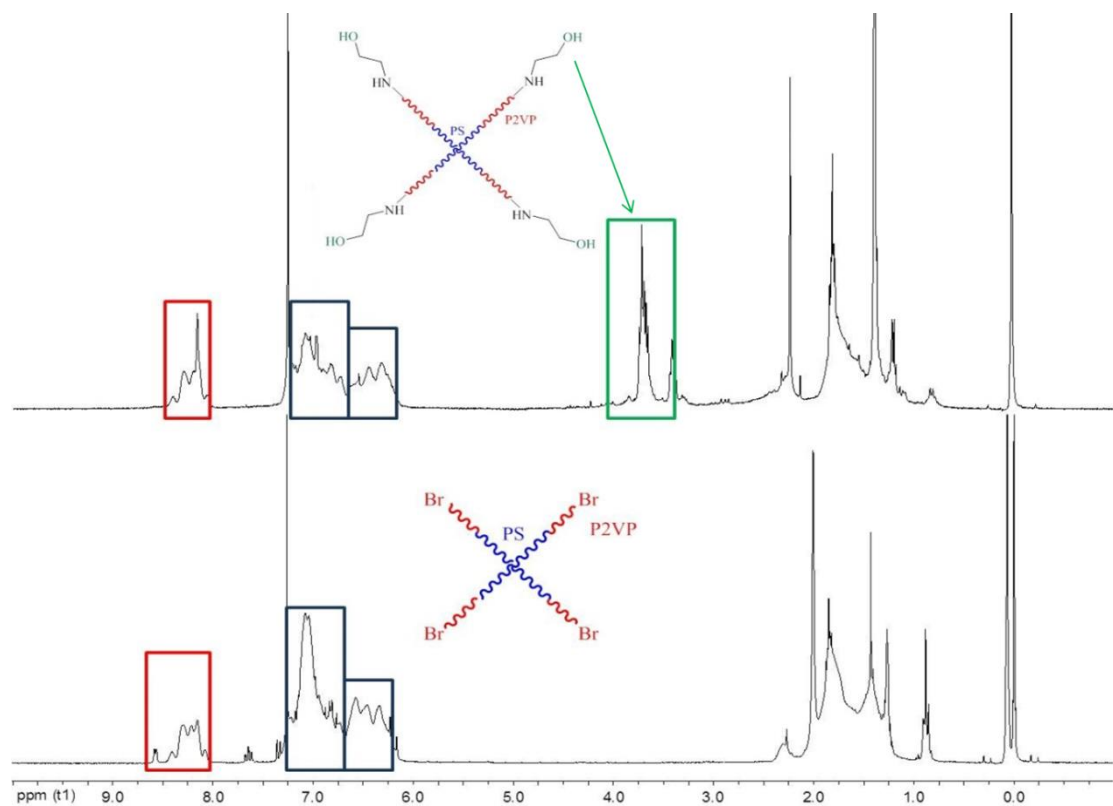
Τα θεωρητικά καθώς και τα πειραματικά φάσματα των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους είναι πανομοιότυπα, αφού το μόνο που διαφοροποιείται είναι η προσθήκη της αιθανολαμίνης ή/και της διαιθανολαμίνης. Για λόγους συντομίας, παρουσιάζονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ δύο αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις κλάδους (Σχήματα 5.65-5.66) και δύο με τέσσερις κλάδους (Σχήματα 5.67-5.68).



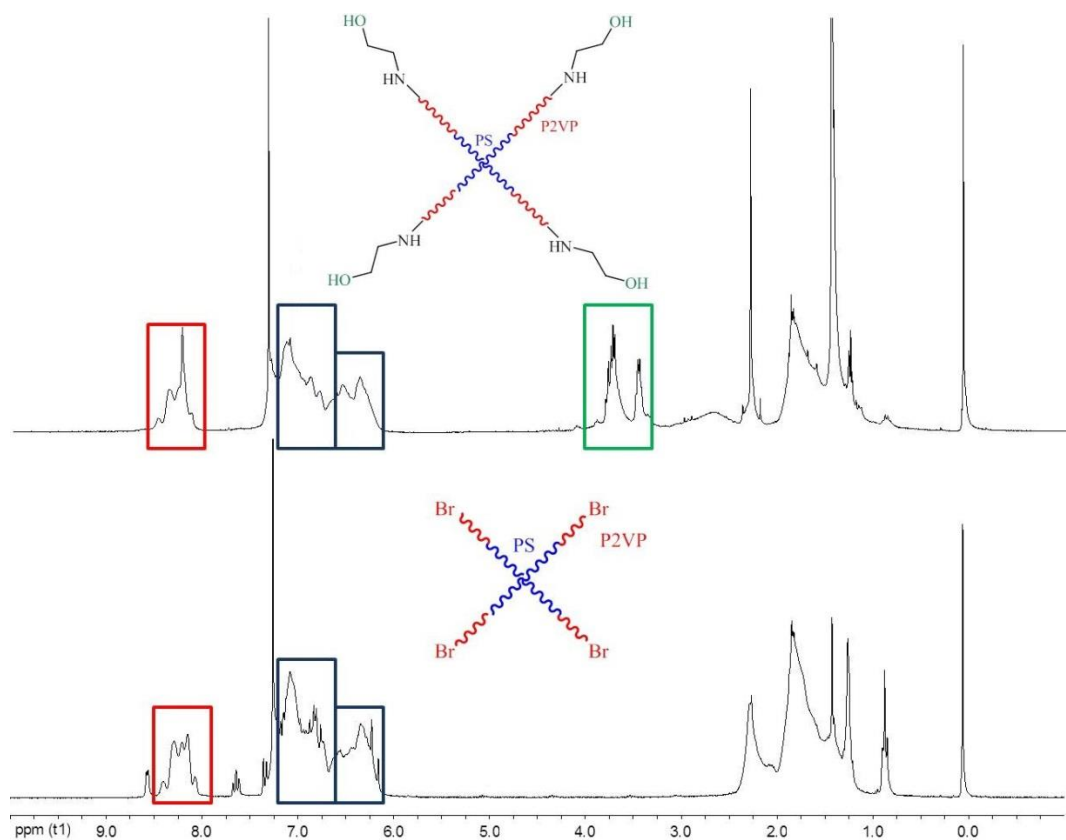
Σχήμα 5.65: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_3\text{-}2$ (κάτω) καθώς και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_3\text{-}2$ (επάνω).



Σχήμα 5.66: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{3-5}$ (κάτω) καθώς και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_{3-5}$ (επάνω).



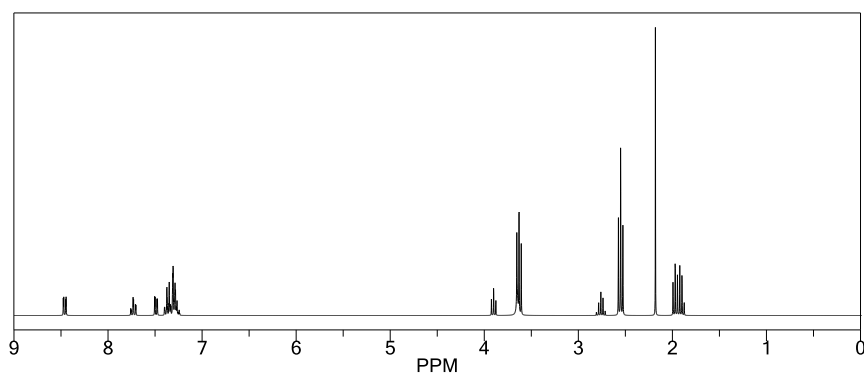
Σχήμα 5.67: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{4-2}$ (κάτω) καθώς και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_{4-2}$ (επάνω).



Σχήμα 5.68: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_4\text{-3}$ (κάτω) καθώς και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_4\text{-3}$ (επάνω).

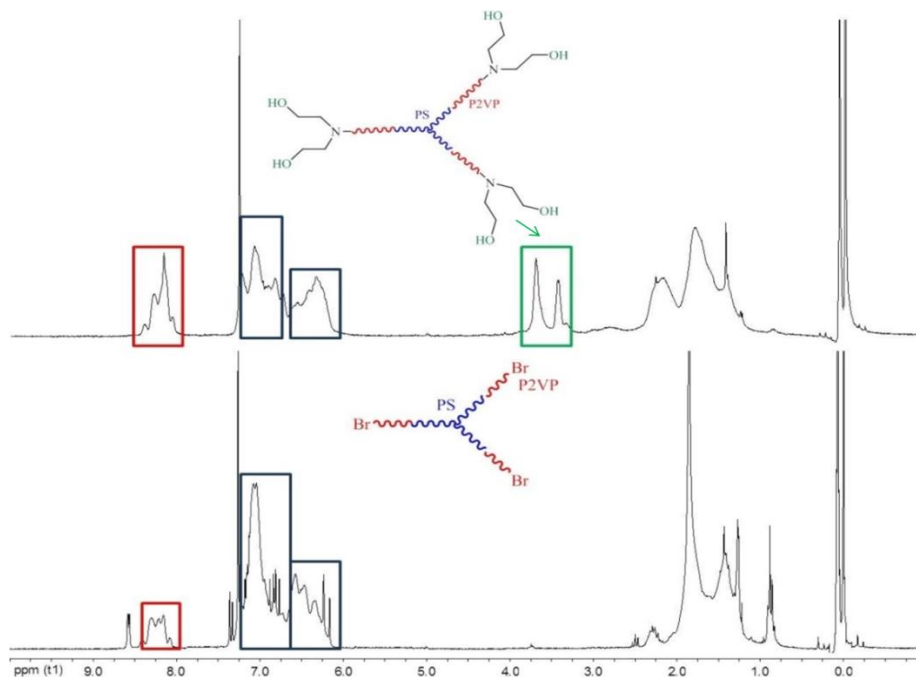
Όπως παρατηρείται, σε όλα τα φάσματα των δειγμάτων που έχουν τροποποιηθεί με –OH ομάδες εμφανίζεται ξεκάθαρα η χημική μετατόπιση στην περιοχή των 3.65 ppm, χαρακτηριστική του πρωτονίου της υδρόξυλο-ομάδας (τροποποιημένα δείγματα), η οποία δεν υφίσταται σε κανένα φάσμα από τα πρόδρομα πολυμερή, πιστοποιώντας την επιτυχή χημική τροποποίηση.

Η χρήση διαιθανολαμίνης, δεν φαίνεται να μεταβάλλει με κάποιο τρόπο τις θεωρητικές, όσο και τις αναμενόμενες πειραματικές χημικές μετατοπίσεις, όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 5.69 όπου απεικονίζεται το θεωρητικό $^1\text{H-NMR}$ φάσμα.

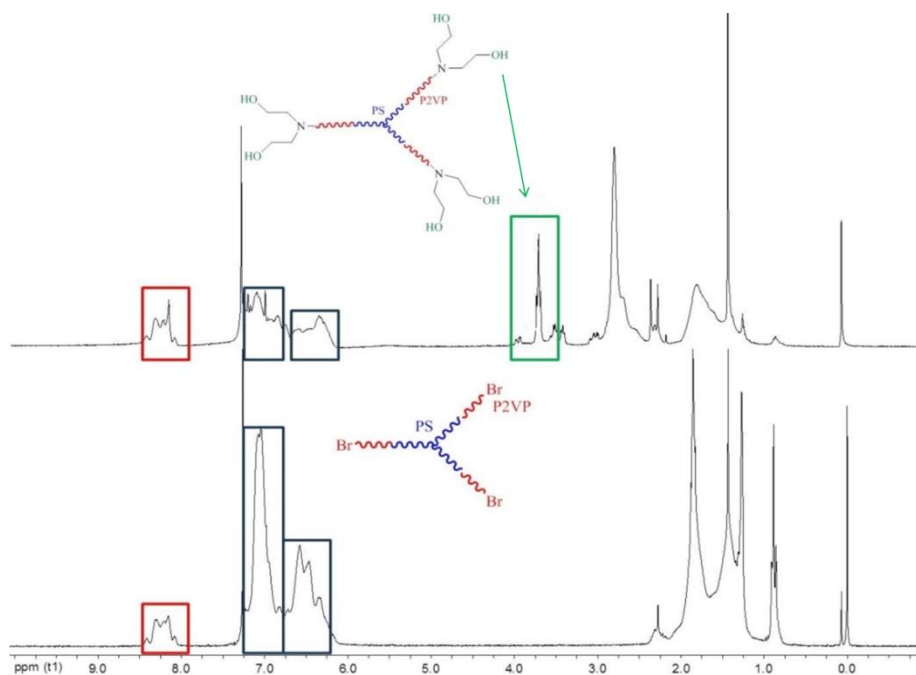


Σχήμα 5.69: Θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις του τροποποιημένου δισυσταδικού συμπολυμερούς με την χρήση διαιθανολαμίνης.

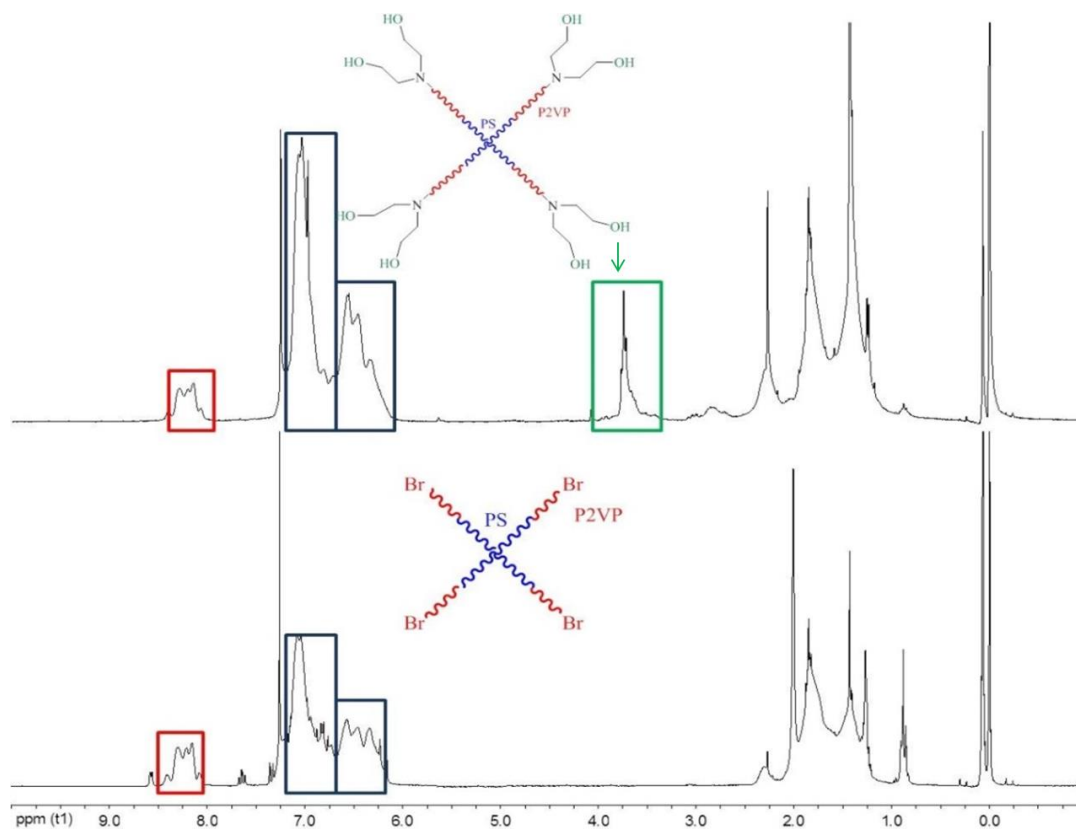
Στα παρακάτω Σχήματα 5.70-5.73 παρουσιάζονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των τροποποιημένων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με χρήση διαιθανολαμίνης μαζί με τα πρόδρομά τους αστεροειδή για λόγους σύγκρισης και επιβεβαίωσης της χημικής τροποποίησης.



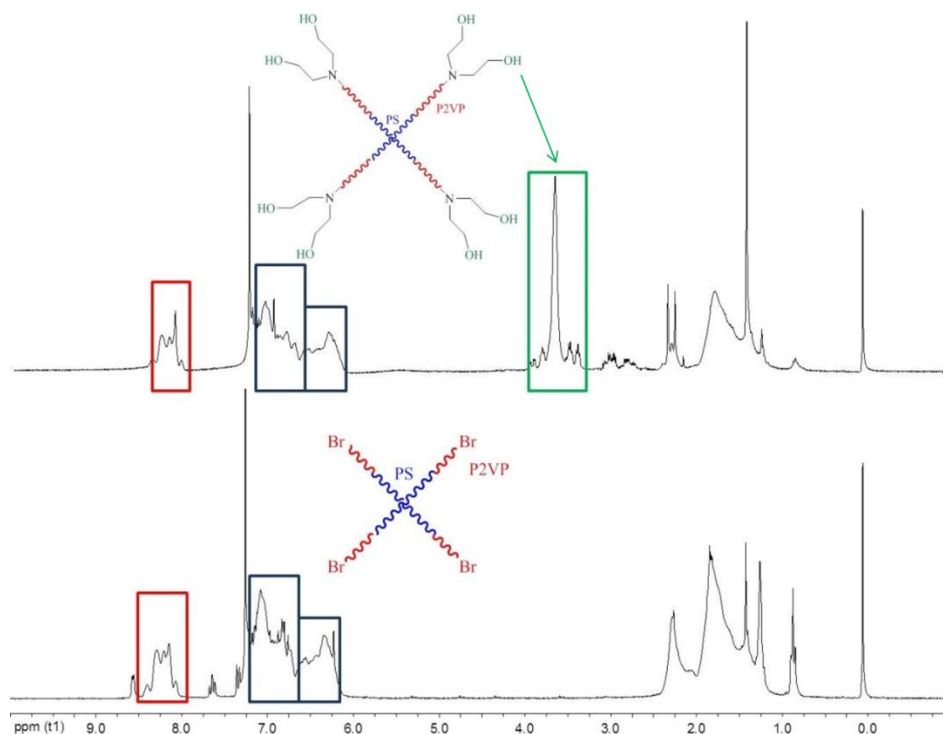
Σχήμα 5.70: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{3-2}$ (κάτω) και του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $[\text{PS-}b\text{-P2VP-(OH)}_2]_{3-2}$ (επάνω).



Σχήμα 5.71: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{3-5}$ (κάτω) και του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $[\text{PS-}b\text{-P2VP-(OH)}_2]_{3-5}$ (επάνω).



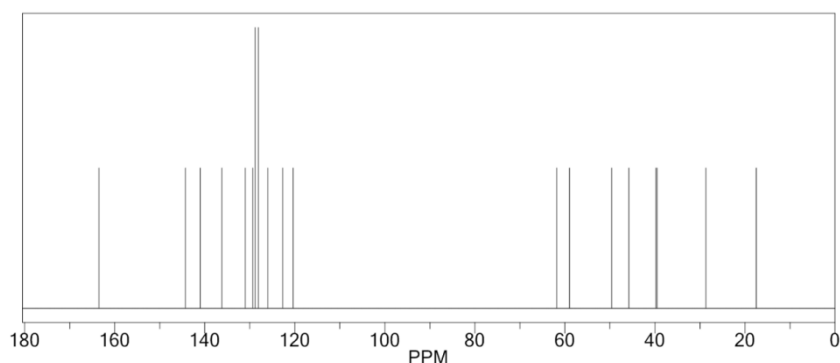
Σχήμα 5.72: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{4-2}$ (κάτω) και του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $[\text{PS-}b\text{-P2VP-(OH)}_2]_{4-2}$ (επάνω).



Σχήμα 5.73: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{4-3}$ (κάτω) και του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $[\text{PS-}b\text{-P2VP-(OH)}_2]_{4-3}$ (επάνω).

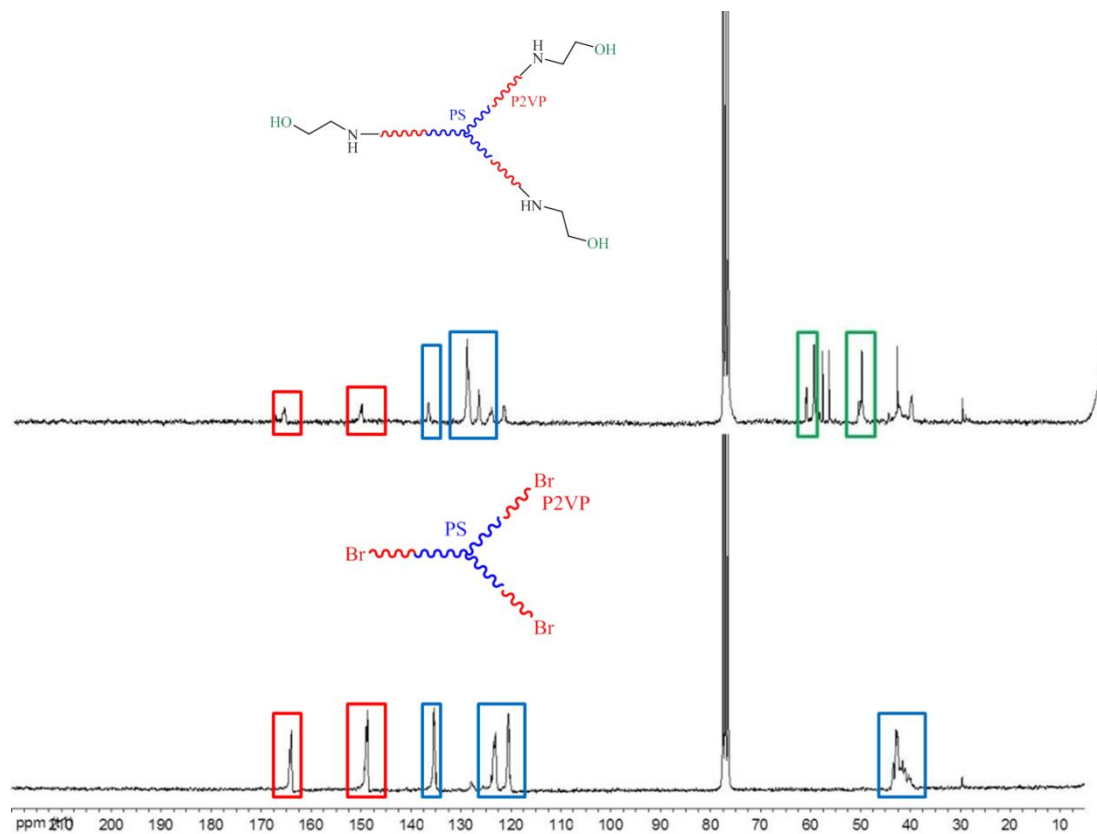
5.5.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Άνθρακα (^{13}C -NMR)

Λόγω της εγγενούς υψηλότερης διακριτικής ικανότητας της φασματοσκοπίας ^{13}C -NMR, χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά με την φασματοσκοπία ^1H -NMR για την πιστοποίηση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών. Η απομάκρυνση της ομάδας $-\text{Br}$ από τα πρόδρομα πολυμερή, με την ταυτόχρονη προσθήκη αιθανολαμίνης, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση επιπρόσθετων χημικών μετατοπίσεων στα 54 και 61 ppm, στο ^{13}C -NMR φάσμα του πρόδρομου πολυμερούς, οι οποίες οφείλονται στον άνθρακα 1 και 2 της αιθανολαμίνης, όπως μπορεί να φανεί στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.74) και συγκριθεί με το Σχήμα 5.44 όπου αναπαρίσταται το θεωρητικά αναμενόμενο φάσμα για τα πρόδρομα αστεροειδή συμπολυμερή.

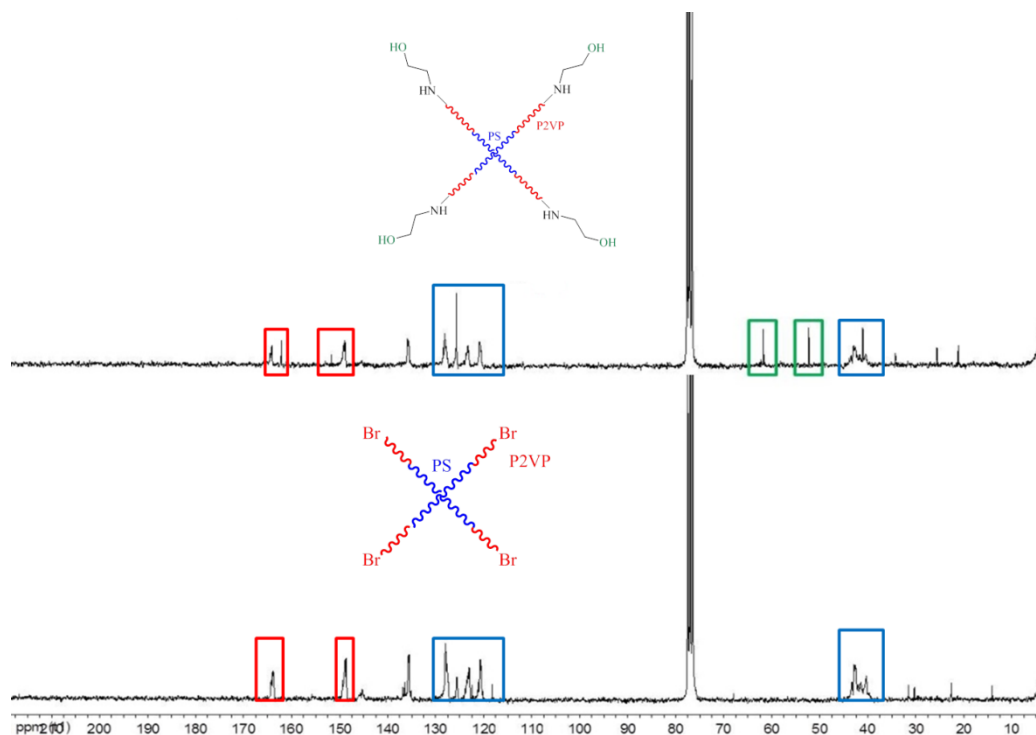


Σχήμα 5.74: Θεωρητικό φάσμα ^{13}C -NMR τροποποιημένου δείγματος με αιθανολαμίνη.

Σε σύγκριση με τις θεωρητικά προβλεπόμενες χημικές μετατοπίσεις, έγινε αντιστοίχιση και των πειραματικών, όπως φαίνεται στα παρακάτω Σχήματα 5.75-5.76, τα οποία αντιστοιχούν στα φάσματα ^{13}C -NMR του δείγματος $(\text{PS-b-P2VP-OH})_{3-3}$ και $(\text{PS-b-P2VP-OH})_{4-4}$, μετά την χημική τροποποίηση των πρόδρομων δειγμάτων $(\text{PS-b-P2VP-Br})_{3-3}$ και $(\text{PS-b-P2VP-Br})_{4-4}$.

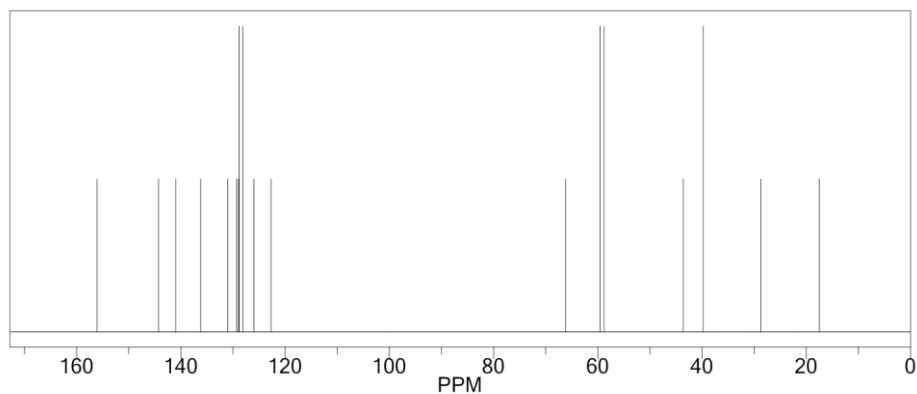


Σχήμα 5.75: Φάσματα ^{13}C -NMR του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_3\text{-3}$ (κάτω), και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_3\text{-3}$ (επάνω).



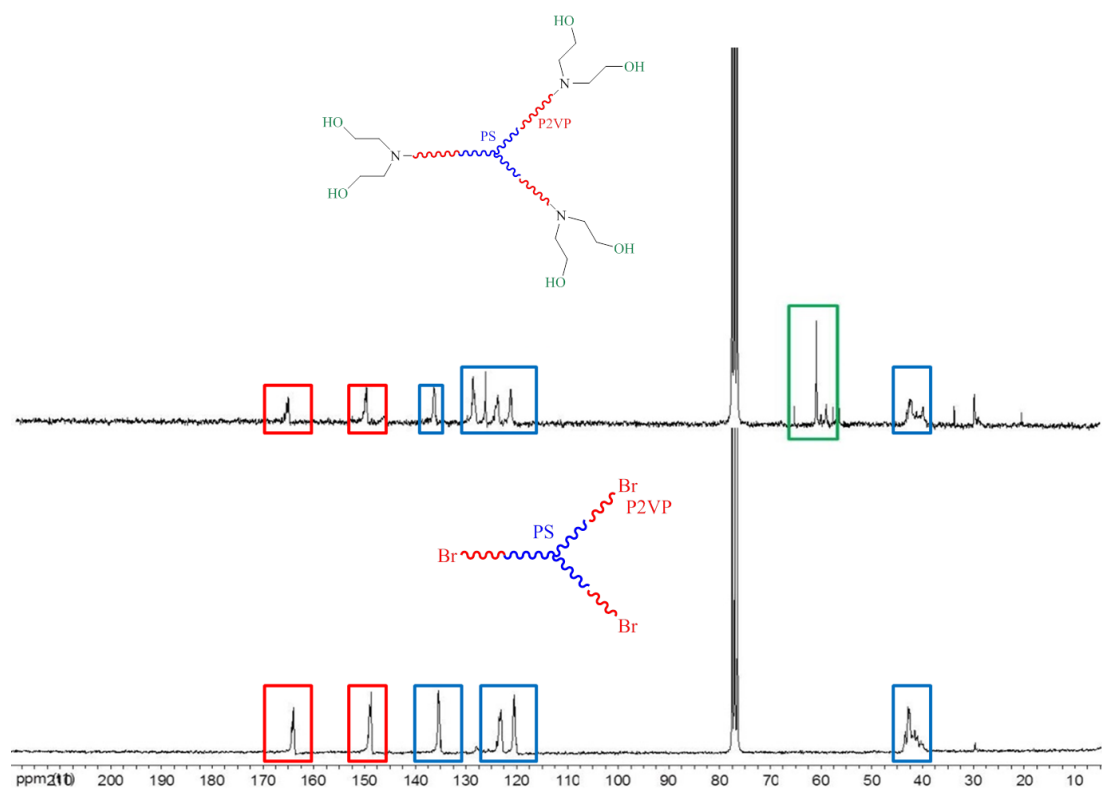
Σχήμα 5.76: Φάσματα ^{13}C -NMR του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_4\text{-4}$ (κάτω), και του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_4\text{-4}$ (επάνω).

Στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.77), εμφανίζονται οι θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις για αστεροειδές πολυμερές, με τρεις κλάδους με την χρήση διαιθανολαμίνης.



Σχήμα 5.77: Θεωρητικό φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ τροποποιημένου δείγματος με τρεις κλάδους με χρήση διαιθανολαμίνης.

Οι θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις, επιβεβαιώνονται και από τις πειραματικές τιμές, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.78, το οποίο αφορά στα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς με τρεις κλάδους πριν και μετά την χημική του τροποποίηση με διαιθανολαμίνη.



Σχήμα 5.78: Φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ του αρχικού αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_3\text{-}3$ (κάτω), και του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη τελικού αστεροειδούς του τύπου $[\text{PS-}b\text{-P2VP-(OH)}_2]_3\text{-}3$ (επάνω).

5.6 Αποτελέσματα Χαρακτηρισμού Αστεροειδών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP-*b*-PEO)*n*, όπου *n* = 3,4, και των Δενδριτικών Ομολόγων τους

Μετά την πιστοποίηση, της επιτυχούς χημικής τροποποίησης των πρόδρομων αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, ακολούθησε ο ανιοντικός πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το διφαίνυλο-μέθυλο-κάλιο.⁴ Η σύνθεση των εν λόγω δειγμάτων παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες, ενώ μπορεί να θεωρηθεί πρωτότυπη, για το λόγο ότι συνδυάζει δύο μεθόδους πολυμερισμού (ATRP και ανιοντικό) και την χημική τροποποίηση των συντιθέμενων δειγμάτων με τελικό αποτέλεσμα την σύνθεση πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, τα οποία αποτελούνται από πολυστυρένιο, πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) και πολυ(αιθυλενοξείδιο).

Έχει αναφερθεί στις προηγούμενες ενότητες, πως τα συγκεκριμένα πολυμερή εμφανίζουν αμφίφιλο χαρακτήρα, χωρίς όμως να υπάρχουν αναφορές πως επηρεάζει η αρχιτεκτονική τους τον σχηματισμό μικυλίων. Ένας επιπλέον στόχος σύνθεσης των δειγμάτων αυτών, αποτέλεσε η μελέτη της επίδρασης της τοπολογίας της ακραίας συστάδας (PEO), μεταξύ των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και των δενδριτικών ομολόγων τους στην αυτό-οργάνωση των συγκεκριμένων πολυμερών σε διάλυμα.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των εν λόγω δειγμάτων ήταν:

1. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για την πρώτη απεικόνιση των μοριακών τους χαρακτηριστικών. Λόγω της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής τους, το μόνο αξιόπιστο μέγεθος από τη SEC, θεωρείται η κατανομή μοριακών βαρών, ενώ τα μέσα μοριακά βάρη χρησιμοποιήθηκαν ως σύγκριση με αυτά που προήλθαν από την σκέδαση φωτός Laser υπό μικρές γωνίες.
2. Η σκέδαση φωτός Laser υπό μικρές γωνίες, για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος.
3. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων και τον υπολογισμό του κλάσματος μάζας.
4. Η δυναμική σκέδαση φωτός, για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής διαμέτρου των μικυλίων, σε μίγμα εκλεκτικών διαλυτών.
5. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, για την μελέτη της αυτό-οργάνωσης των εν λόγω δειγμάτων, στην στερεά κατάσταση.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά αυτού του τύπου δειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13.

Πίνακας 5.13: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και των δενδριτικών ομολόγων τους.

Δείγματα	$(\bar{M}_n)_{SEC}$ (g/mol)	I	$(\bar{M}_w)_{LALLS}^a$ (g/mol)	$f_{(PS)}$ (^1H-NMR) %(w/w)	$f_{(P2VP)}$ (^1H-NMR) %(w/w)
(PS) ₃ -2	27.000	1.11	40.000	-	-
(PS-b-P2VP) ₃ -2	45.000	1.21	80.000	0.55	0.45
(PS-b-P2VP-b-PEO) ₃ -1	52.000	1.47	93.000	0.51	0.34
(PS) ₃ -4	16.000	1.15	30.000	-	-
(PS-b-P2VP) ₃ -4	44.000	1.40	78.000	0.42	0.58
(PS-b-P2VP-b-PEO) ₃ -2	102.000	1.30	140.000	0.20	0.32
[PS-b-P2VP-b-(PEO) ₂] ₃ -1	100.000	1.37	135.000	0.21	0.34
(PS) ₄ -3	16.000	1.17	30.000	-	-
(PS-b-P2VP) ₄ -3	43.000	1.53	75.000	0.40	0.60
(PS-b-P2VP-b-PEO) ₄ -1	83.000	1.40	107.000	0.20	0.32

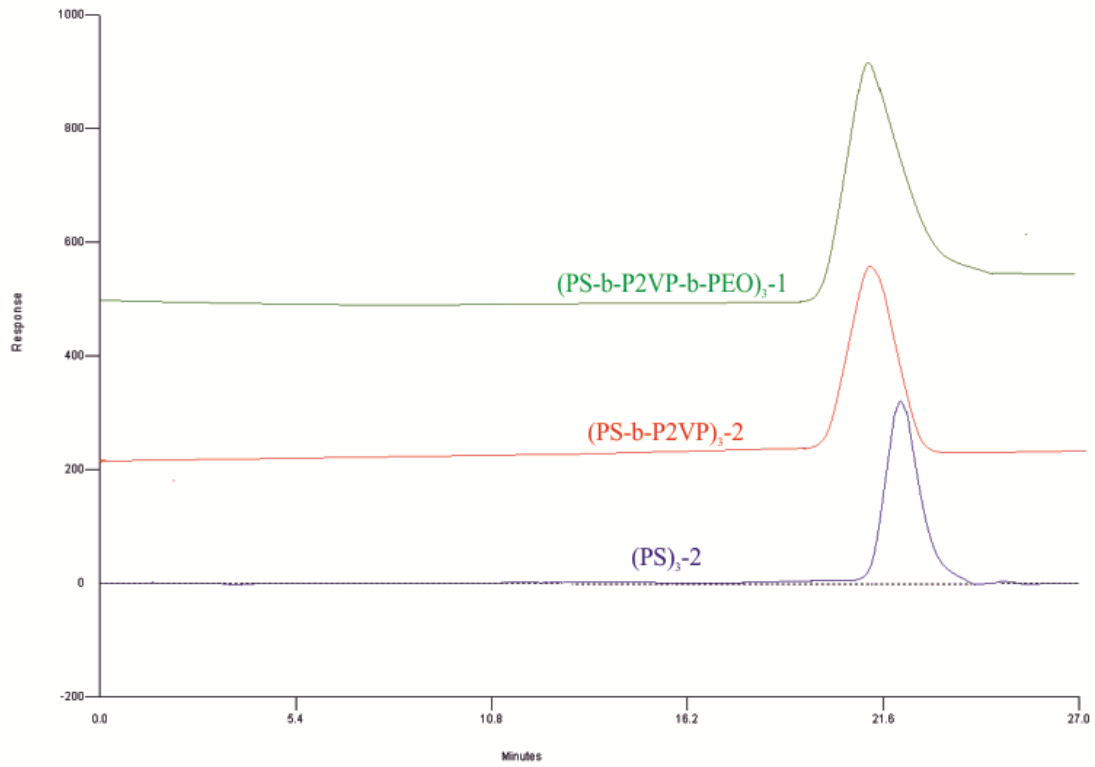
α) Τα πειράματα LALLS διεξήχθησαν σε THF στους 35^oC

5.6.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

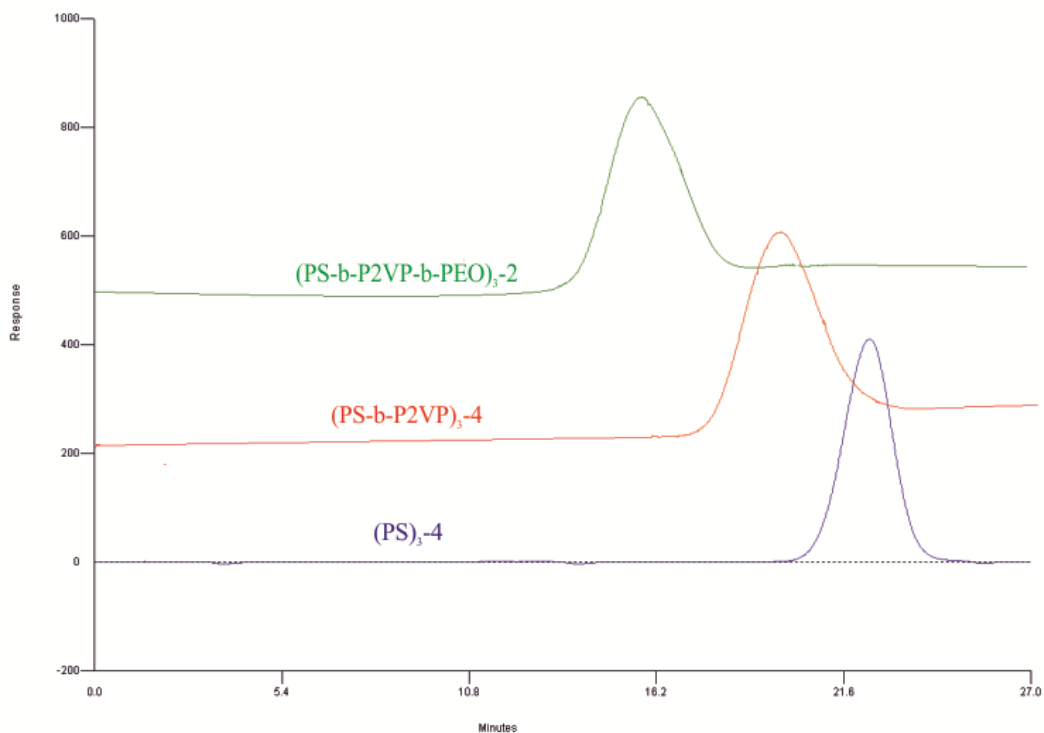
Όπως προαναφέρθηκε, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε για την πιστοποίηση της επιτυχούς σύνθεσης, με κυριότερο χαρακτηριστικό την αξιολόγηση της κατανομής μοριακών βαρών. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, μικρές κατανομές μοριακών βαρών υποδηλώνουν τον πλήρη πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου από το επιμεταλλωμένο τροποποιημένο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, χωρίς της παρουσία ομοπολυμερούς πολυ(αιθυλενοξειδίου), το οποίο θα μπορούσε να προκύψει σε περίπτωσης χρήσης περίσσειας οργανομεταλλικού απαρχητή.

Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.79-5.81), παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών για δύο (Σχήμα 5.79 και 5.80) εκ των τριών αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και για το ένα δενδριτικό (Σχήμα 5.81).

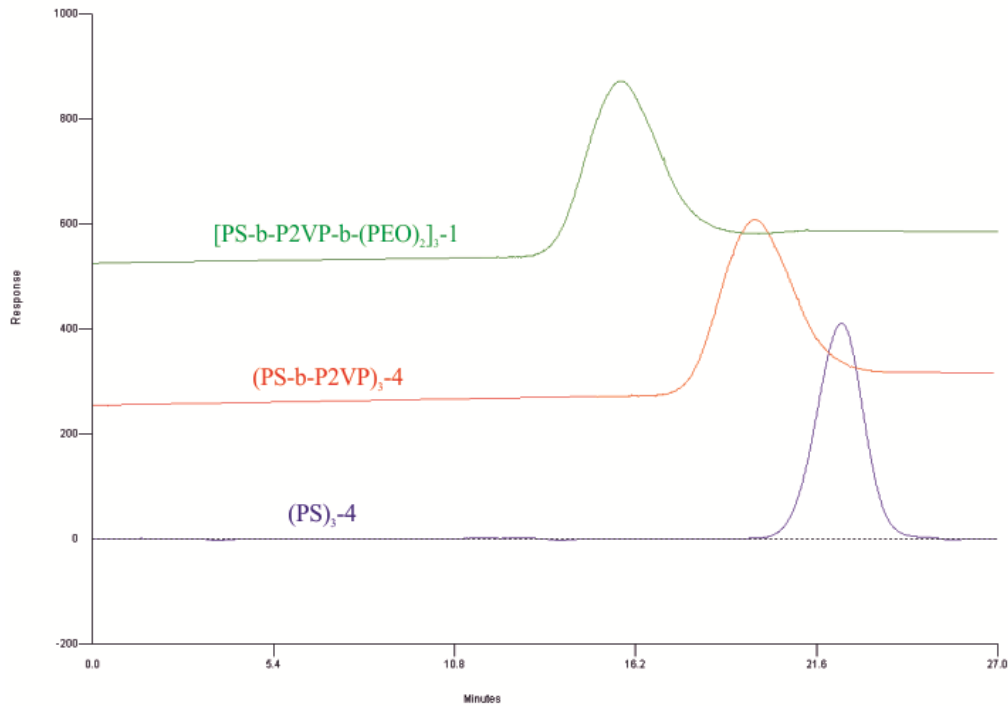
Σε όλα τα χρωματογραφήματα εμφανίζεται ικανοποιητική κατανομή μοριακών βαρών και μόνο μία κορυφή, γεγονός που αποδεικνύει την απουσία ομοπολυμερούς PEO, συνηγορώντας στον επιτυχή πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου, από το τροποποιημένο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές. Οι κατανομές μοριακών βαρών των τελικών αστεροειδών τριπολυμερών κρίνονται απόλυτα ικανοποιητικές (1.37 – 1.47) εάν λάβει κανείς υπόψη τον τρόπο σύνθεσης τους και τα στάδια που έχουν μεσολαβήσει μέχρι να προκύψει το επιθυμητό τελικό προϊόν. *Είναι η πρώτη φορά που έχουν συντεθεί δείγματα τέτοιου τύπου με την αλληλουχία των συγκεκριμένων συστάδων.*



Σχήμα 5.79: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα SEC του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου $(PS)_3-2$ (μπλε χρώμα) του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(PS-b-P2VP)_3-2$ (κόκκινο χρώμα) και του τελικού αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-1$.



Σχήμα 5.80: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα SEC του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου $(PS)_3-4$ (μπλε χρώμα) του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(PS-b-P2VP)_3-4$ (κόκκινο χρώμα) και του τελικού αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-2$.



Σχήμα 5.81: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα SEC του αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου $(PS)_{3-4}$ (μπλε χρώμα) του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(PS-b-P2VP)_{3-4}$ (κόκκινο χρώμα) και του δενδριτικού αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς $[PS-b-P2VP-b-(PEO)_2]_{3-1}$.

Σημαντικός παράγοντας για τον επιτυχή πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου, ήταν ο ακριβής υπολογισμός του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς ο οποίος πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής σκέδασης φωτός laser υπό μικρές γωνίες. Με την μέθοδο αυτή όπως είναι γνωστό υπολογίζεται το μέσο μοριακό βάρος κατὰ βάρος, \bar{M}_w , οπότε διαιρώντας την τιμή που προκύπτει με την κατανομή I όπως προέκυψε από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών προσδιορίζεται το \bar{M}_n του πρόδρομου αστεροειδούς συμπολυμερούς. Από το \bar{M}_n υπολογίστηκαν τα moles (n) του αστεροειδούς συμπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε, γνωρίζοντας την ποσότητά του (g). Τα moles αυτά χρησιμοποιήθηκαν στην ακόλουθη σχέση (Σχέση 5.31):

$$\bar{M}_n = \frac{g_{\mu\sigma\nu.}}{n_{\alpha\pi\alpha\rho}} \quad 5.31$$

Από την σχέση αυτή προκύπτει ο θεωρητικός υπολογισμός του \bar{M}_n του τελικού αστεροειδούς τριπολυμερούς, γνωρίζοντας τα γραμμάρια του μονομερούς αιθυλενοξειδίου, και τα moles του μακροαπρητή. Τέλος, ο ακριβής υπολογισμός του \bar{M}_n , ήταν ουσιάδης σημασίας για τον στοιχειομετρικό υπολογισμό των moles του απαρχητή, διφαινυλο-μέθυλου-καλίου, που θα χρησιμοποιούνταν.

5.6.2 Αποτελέσματα Σκέδασης Φωτός Laser υπό Μικρές Γωνίες (LALLS)

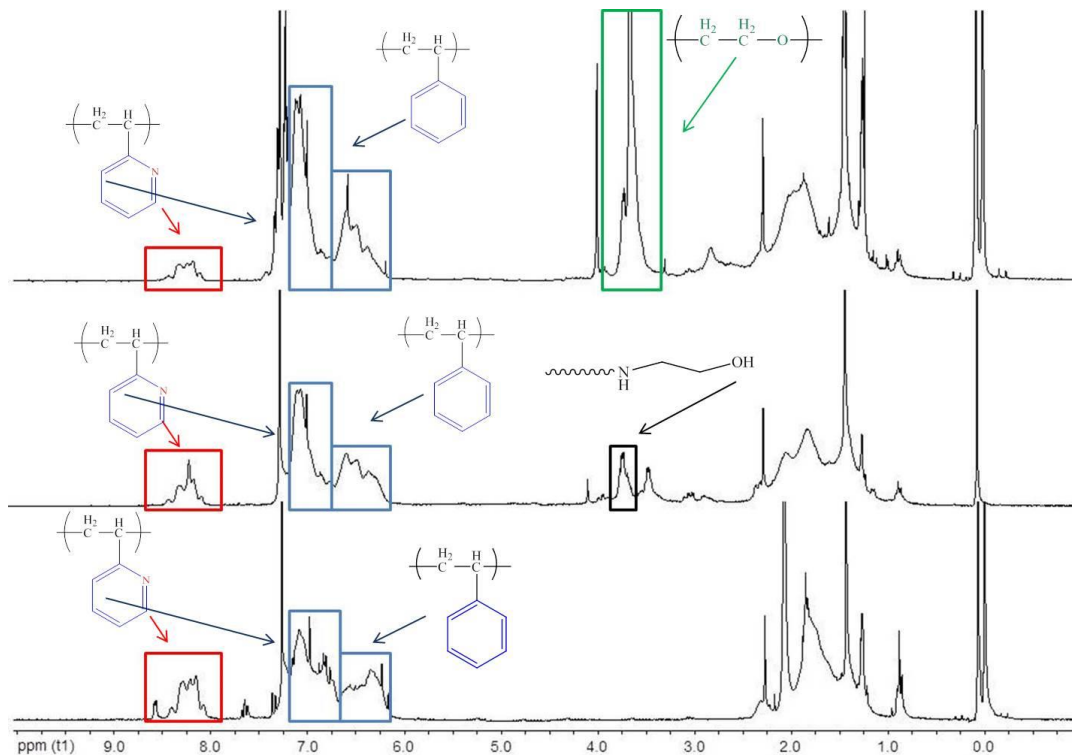
Για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος, χρησιμοποιήθηκε η σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, Τμήμα Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (ΕΚΠΑ). Παρασκευαστήκαν διαλύματα των εξεταζόμενων πολυμερών συγκέντρωσης με εύρος από 1×10^{-3} g/ml έως 3×10^{-3} g/ml, σε διαλύτη THF. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στους 35°C . Οι τιμές της μεταβολής του διαφορικού δείκτη διάθλασης συναρτήσει της συγκέντρωσης, dn/dc , για τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής τρισυσταδικά τριπολυμερή, υπολογίστηκαν πειραματικά από διαφορικό διαθλασίμετρο. Οι τιμές \bar{M}_w για το τελικό πολυμερές, καθώς και για τα ενδιάμεσα πρόδρομα πολυμερή, παρατίθενται στον Πίνακα 5.13.

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

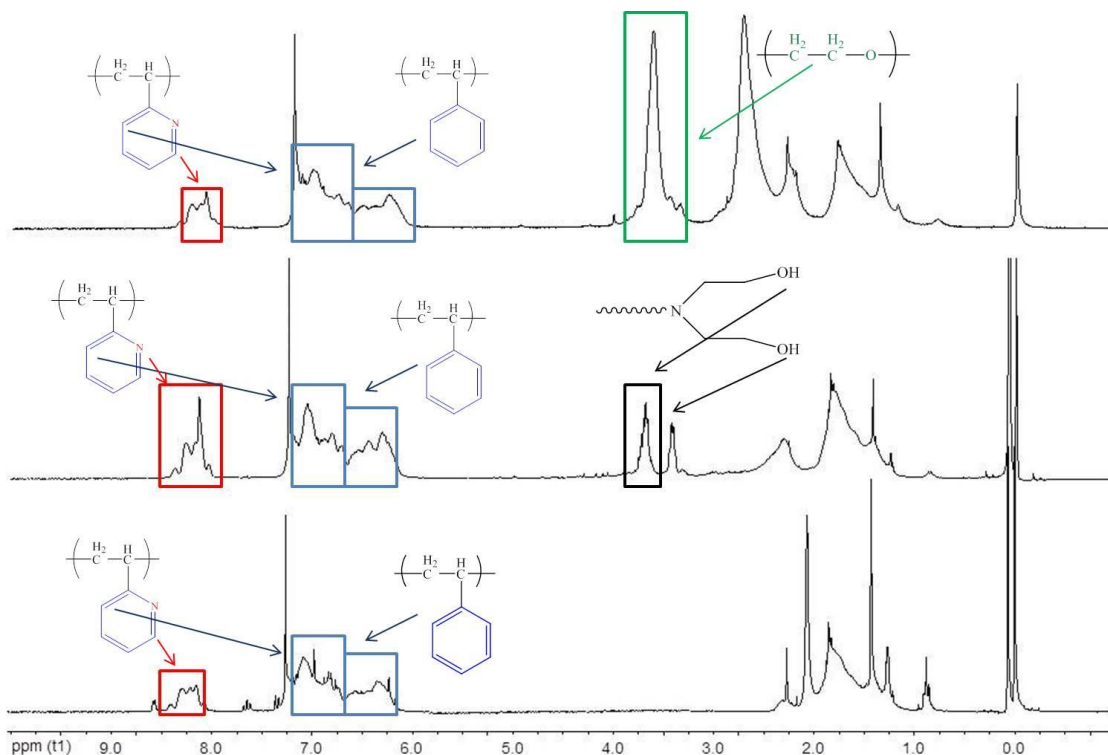
Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών, καθώς και αυτά των δενδριτικών ομολόγων τους, ταυτίζονται σχεδόν με εκείνα των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, που αναλύθηκαν στην ενότητα 5.2.2.

Η χημική μετατόπιση του ενός πρωτονίου, που αντιστοιχεί στον άνθρακα στην θέση 3 του βενζολικού δακτυλίου της δομικής μονάδας της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), εμφανίζεται στα ~ 8.2 ppm, ενώ οι χημικές μετατοπίσεις των υπόλοιπων τριών πρωτονίων του βενζολικού δακτυλίου της P2VP μαζί με τα πέντε πρωτόνια του αρωματικού δακτυλίου του PS, εμφανίζονται στην περιοχή 6-7.5 ppm.

Οι χημικές μετατοπίσεις στα 3.5 ppm, αποδίδονται στα τέσσερα πρωτόνια των δύο ανθράκων, της δομικής μονάδας του PEO. Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.82-5.83), παρουσιάζονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$, του αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς (PS-b-P2VP-b-PEO)₃-2 (Σχήμα 5.82) καθώς και του δενδριτικού [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃-1 (Σχήμα 5.83), μαζί με το αντίστοιχο τροποποιημένο αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές, με αιθανολαμίνη για το δείγμα (PS-b-P2VP-b-PEO)₃-2 και διαιθανολαμίνη για το δείγμα [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃-1 για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 5.82: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{3-4}$ (κάτω φάσμα), του τροποποιημένου με αιθανολαμίνη $(\text{PS-}b\text{-P2VP-OH})_{3-4}$ (μεσαίο φάσμα) και του αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς $(\text{PS-}b\text{-P2VP-}b\text{-PEO})_{3-2}$ (επάνω φάσμα).



Σχήμα 5.83: Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς $(\text{PS-}b\text{-P2VP-Br})_{3-4}$ (κάτω φάσμα), του τροποποιημένου με διαιθανολαμίνη $[\text{PS-}b\text{-P2VP-}(\text{OH})_2]_{3-4}$ (μεσαίο φάσμα) και του αστεροειδούς τρισυσταδικού τριπολυμερούς $[\text{PS-}b\text{-P2VP-}b\text{-}(\text{PEO})_2]_{3-1}$ (επάνω φάσμα).

Στα παραπάνω Σχήματα 5.82 και 5.83, είναι εμφανής η διαφορά των φασμάτων μεταξύ των δύο ενδιάμεσων προϊόντων και του τελικού επιθυμητού αστεροειδούς τριπολυμερούς ή δενδριτικού τριπολυμερούς. Η σημαντική αύξηση του ύψους της χημικής μετατόπισης στα 3.6 ppm, οφείλεται στον μεγάλο αριθμό πρωτονίων στις δομικές μονάδες του PEO, σε σχέση με τα πρωτόνια των υδρόξυλο-ομάδων, των αμινών που χρησιμοποιήθηκαν για την χημική τροποποίηση. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, σε συνδυασμό με την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, πιστοποίησε την ύπαρξη και των τριών συστάδων στο τελικό πολυμερές.

5.6.4 Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)

Ο δομικός χαρακτηρισμός των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών καθώς και των δενδριτικών ομολόγων τους, πραγματοποιήθηκε με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS). Μέσω της τεχνικής αυτής, επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη μικκυλιακών δομών, προσδιορίστηκε η υδροδυναμική τους διάμετρος (D_H) και μελετήθηκε η μεταβολή της καθώς μεταβάλλεται η τοπολογία της ακραίας συστάδας PEO.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η υδροδυναμική διάμετρος, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₄ καθώς και των δειγμάτων (PS-b-P2VP-b-PEO)₃₋₂ και [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃₋₁, χρησιμοποιώντας διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) ως οργανικό διαλύτη. Αξίζει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, πως το συνολικό μέσο μοριακό βάρος για την συστάδα PEO, ήταν σταθερό (~ 60.000 g/mol) και στα δύο δείγματα. Αυτό σημαίνει πως στο δείγμα (PS-b-P2VP-b-PEO)₃₋₂ οι τρεις συστάδες PEO και στο δείγμα [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃₋₁ οι έξι συστάδες PEO είχαν συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό 60.000 g/mol. Άρα παρά το διπλάσιο αριθμό αλυσίδων PEO στο δενδριτικό ομόλογο δείγμα, ο αριθμός των δομικών μονάδων αιθυλενοξειδίου παρέμεινε παραπλήσιος με εκείνο στο δείγμα (PS-b-P2VP-b-PEO)₃₋₂.

Για τις μετρήσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές¹⁹¹, όσον αφορά στο ιξώδες και τον δείκτη διάθλασης, για το συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών, στις συγκεκριμένες αναλογίες. Η αναλογία του H₂O στο μίγμα διαλυτών κυμάνθηκε από 5-20% κ.β., ενώ η συγκέντρωση του πολυμερούς στα διαλύματα ήταν 0.5% κ.β.

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 5.14 έως 5.16), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του DMF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 5.14: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP)₃₋₄, συγκέντρωσης 0.5% κ.β., σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.

(PS-b-P2VP) ₃₋₄		
ΔΕΙΓΜΑ	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
95% DMF 5% H ₂ O	4.01	0.317
90% DMF 10% H ₂ O	7.37	0.435
85% DMF 15% H ₂ O	14.2	0.293
80% DMF 20% H ₂ O	17.05	0.278

Πίνακας 5.15: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP-b-PEO)₃₋₂, συγκέντρωσης 0.5% κ.β., σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.

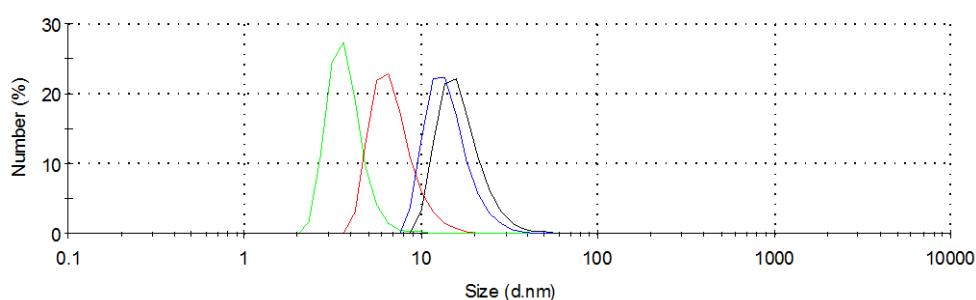
(PS-b-P2VP-b-PEO) ₃₋₂		
ΔΕΙΓΜΑ	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
95% DMF 5% H ₂ O	8.93	0.611
90% DMF 10% H ₂ O	43.9	0.200
85% DMF 15% H ₂ O	47.3	0.186
80% DMF 20% H ₂ O	56.8	0.181

Πίνακας 5.16: Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα [PS-b-P2VP-b-(PEO)₂]₃₋₁, συγκέντρωσης 0.5% κ.β., σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.

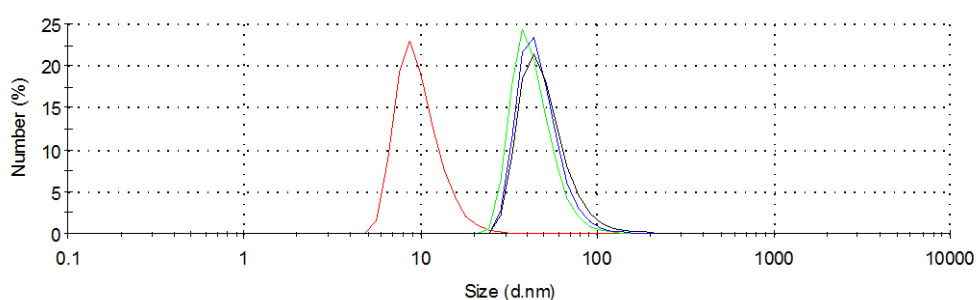
[PS-b-P2VP-b-(PEO) ₂] ₃₋₁		
ΔΕΙΓΜΑ	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
95% DMF 5% H ₂ O	11.1	0.458
90% DMF 10% H ₂ O	43.3	0.133
85% DMF 15% H ₂ O	55.9	0.154
80% DMF 20% H ₂ O	67.1	0.250

Το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-b-P2VP)₃₋₄, σε μικρές αναλογίες DMF/H₂O, δεν φαίνεται να σχηματίζει μικκυλιακές δομές, με τις αλυσίδες των δύο συστάδων να εμφανίζονται ως μεμονωμένες (unimers). Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση σε νερό, παρατηρείται μία μικρή αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου, αφού το υδρόφοβο PS τείνει να αποφύγει την επαφή με το νερό, ενώ πιθανότατα, η P2VP σχηματίζει την κορώνα. Η κατάσταση εμφανίζεται τελείως διαφορετική στην περίπτωση προσθήκης της τρίτης συστάδας (PEO). Όπως και στην περίπτωση των γραμμικών τρισυσταδικών πολυμερών, σε

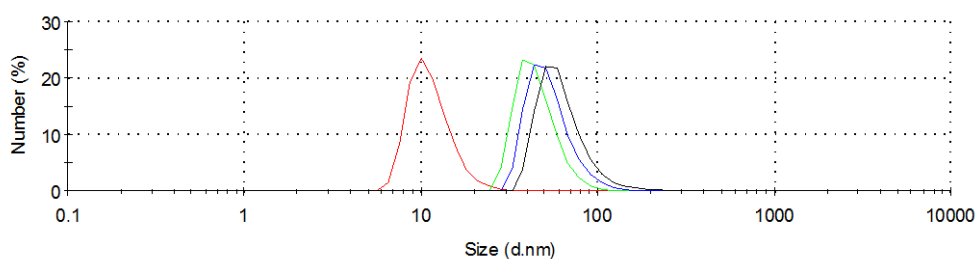
μικρές αναλογίες DMF/H₂O, παρατηρείται αυτό-οργάνωση προς σχηματισμό μικκυλίων με μικρές διαμέτρους, καθώς όμως αυξάνεται το ποσοστό του νερού, αυξάνεται σημαντικά και η υδροδυναμική διάμετρος, λόγω της υδροφιλικότητας της συστάδας του PEO. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του νερού, αυξάνονται οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των υδρόφοβων τμημάτων, τα οποία σχηματίζουν τον αδιάλυτο πυρήνα. Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 5.84-5.86) παρουσιάζεται η αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου, καθώς αυξάνεται το ποσοστό του νερού στο διάλυμα, για τις τέσσερις αναλογίες μίγματος διαλυτών, DMF/H₂O, που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 5.84: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) του δείγματος $(PS-b-P2VP)_{3-4}$ σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.



Σχήμα 5.85: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) του δείγματος $(PS-b-P2VP-b-PEO)_{3-2}$ σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.

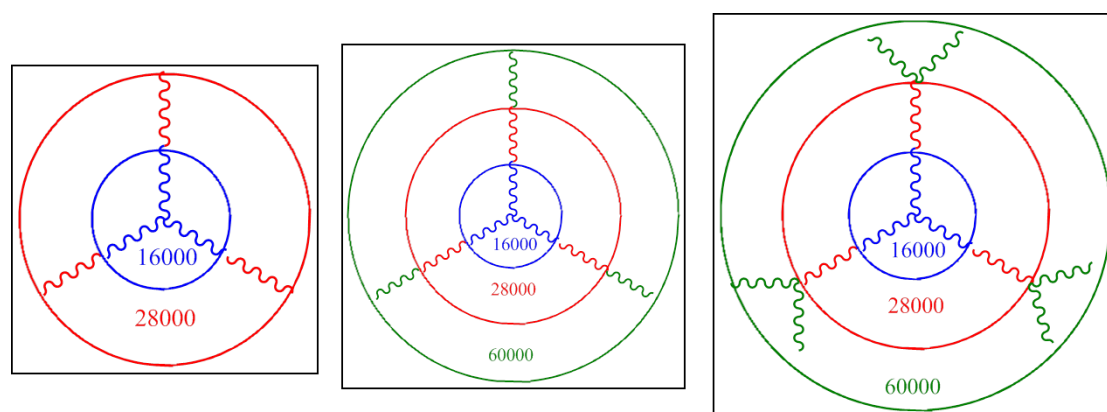


Σχήμα 5.86: Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) του δείγματος $[PS-b-P2VP-b-(PEO)_2]_{3-1}$ σε μίγμα DMF/H₂O από 95%-5% έως 80%-20% κ.β.

Ενδιαφέρουσα παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός αποτελεί η αυξημένη υδροδυναμική διάμετρος του δείγματος $[PS-b-P2VP-b-(PEO)_2]_3$ σε σχέση με το $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3$. Ενώ τα δύο δείγματα εμφανίζουν σχεδόν

ταυτόσημο συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό 60.000 g/mol για τις συστάδες PEO, η ύπαρξη δύο αλυσίδων PEO ανά κλάδο, έστω και του μισού μοριακού βάρους στο δενδριτικό δείγμα, φαίνεται πως διαφοροποιεί την υδροδυναμική διάμετρο πιθανότατα εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των αλυσίδων PEO ανά κομβικό σημείο (2 έναντι 1 στα δύο εξεταζόμενα δείγματα) οπότε λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης από το πλήθος των αλυσίδων, αυτές δεν αναδιπλώνονται αλλά κυρίως επεκτείνονται με αποτέλεσμα η κορώνα των μικκυλίων στο δενδριτικό δείγμα να είναι μεγαλύτερων διαστάσεων (overcrowding effect). Άλλη ερμηνεία για αυτή την συμπεριφορά μπορεί να είναι το γεγονός ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό νερού (τιμές μεγαλύτερες από 10% κ.β), ο μεγαλύτερος αριθμός αλυσίδων PEO, στο δενδριτικό δείγμα, τείνει να αυξήσει την υδροδυναμική διάμετρο του μικκυλίου, λόγω των ισχυρότερων ελκτικών δυνάμεων του υδρόφιλου τμήματος με την περισσότερη ποσότητα νερού.

Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της τοπολογίας της ακραίας συστάδας, στην υδροδυναμική διάμετρο του μικκυλίου, παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5.87).



Σχήμα 5.87: Επίδραση της τοπολογίας της ακραίας συστάδας, στην υδροδυναμική διάμετρο του μικκυλίου.

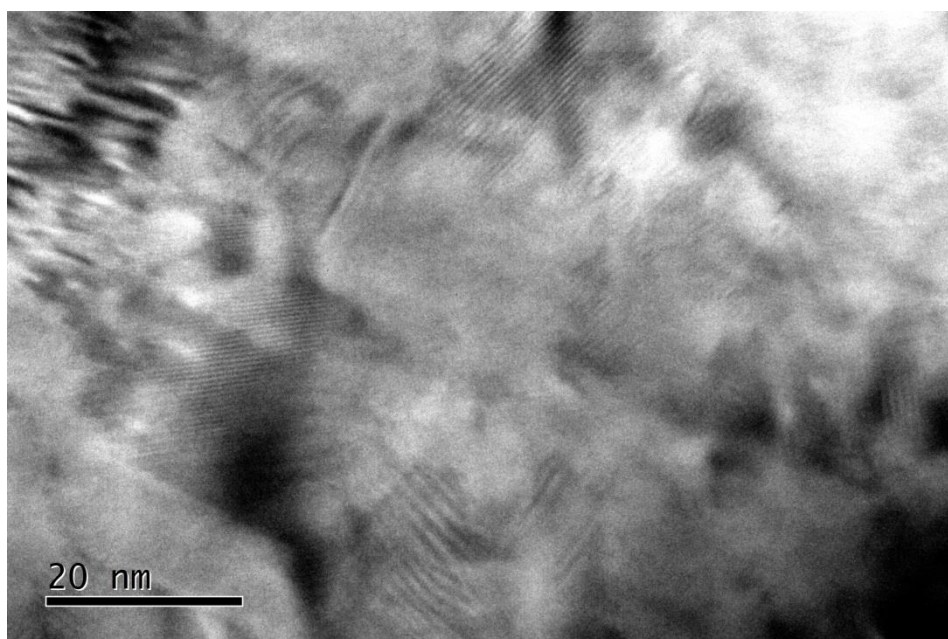
5.6.5 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός σε στερεά κατάσταση των συγκεκριμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Η προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων, είναι πανομοιότυπη με αυτή που αναλύθηκε στην ενότητα 5.2.5, αφού και στις δύο περιπτώσεις τα πολυμερή αποτελούνται από συστάδες πολυστρενίου, πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και πολυ(αιθυλενοξειδίου). Η πολύπλοκη αρχιτεκτονική των εν λόγω δειγμάτων, έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των ορίων εμφάνισης των διαφορετικών μικροδομών στα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων, καθώς και την μείωση του κρίσιμου γινομένου χN_c , αλλά και πάλι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον μικροφασικό διαχωρισμό αποτελούν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης

$\chi_{PS/P2VP}$, $\chi_{PS/PEO}$ και $\chi_{P2VP/PEO}$, ο βαθμός πολυμερισμού N και το κλάσμα όγκου (ϕ) κάθε συστάδας.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, πραγματοποιήθηκε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός δύο αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με τρεις κλάδους και συγκεκριμένα των δειγμάτων $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-1$ και $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-2$. Τα εν λόγω δείγματα συντέθηκαν με συνδυασμό ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, για την λήψη των πρόδρομων $(PS-b-P2VP)_3-2$ και $(PS-b-P2VP)_3-4$ αντίστοιχα και μετά την επιτυχή χημική τροποποίηση καθώς και την επιμετάλλωση τους από το DPMK, χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τον ανιοντικό πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου. Όπως αναλύθηκε στην ενότητα 5.4.8 και τα δύο δείγματα $[(PS-b-P2VP)_3-2$ και $(PS-b-P2VP)_3-4]$, εμφανίζουν μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων. Μετά την προσθήκη της τρίτης συστάδας (PEO), παρατηρούνται μεταβολές στις εμφανιζόμενες μορφολογίες.

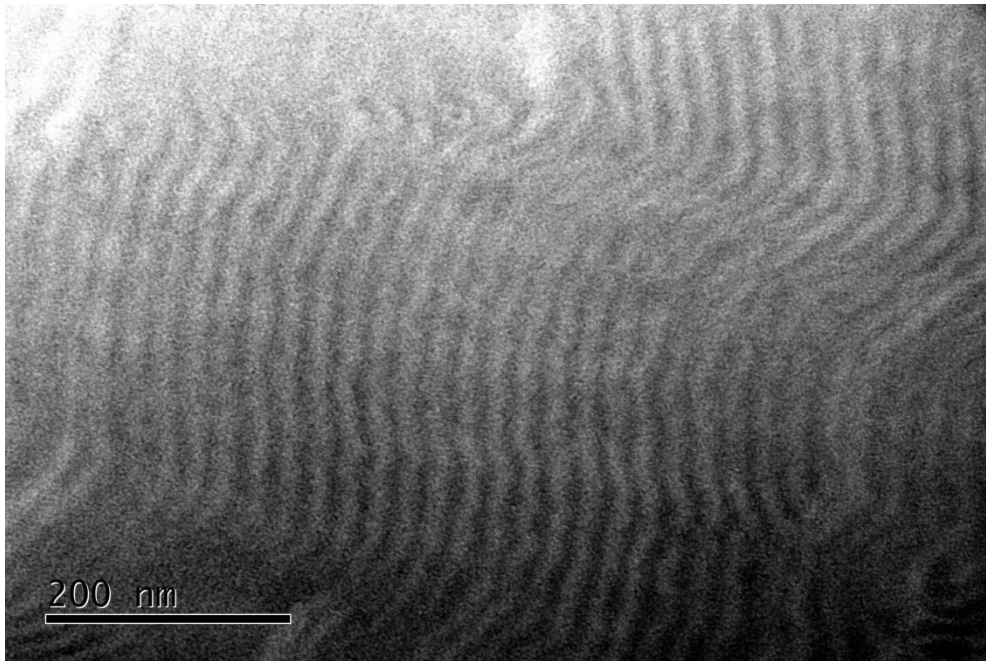
Κατά την εξέταση του δείγματος $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-1$, χωρίς αυτό να έχει υποστεί θερμική ανόπτυση, με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, , δεν παρατηρείται μικροφασικός διαχωρισμός, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.88).



Σχήμα 5.88: Εικόνα TEM από το δείγμα $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-1$, χωρίς αυτό να έχει υποστεί θερμική ανόπτυση.

Αυτό που παρατηρείται, ιδιαίτερα σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις, είναι πιθανότατα κρυσταλλίτες της συστάδας του PEO, αφού οι διαστάσεις που προκύπτουν είναι πολύ μικρές (μικρότερες των 2 nm) και μπορούν να αντιστοιχιστούν σε εύρος κρυσταλλιτών, με βάση την βιβλιογραφία.

Η κατάσταση διαφοροποιείται, ύστερα από την θερμική ανόπτυση του δείγματος, στους 140 °C για 24 ώρες. Η μορφολογία που παρατηρείται είναι αυτή των εναλλασσόμενων φύλλων, όπως μπορεί να φανεί στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.89).

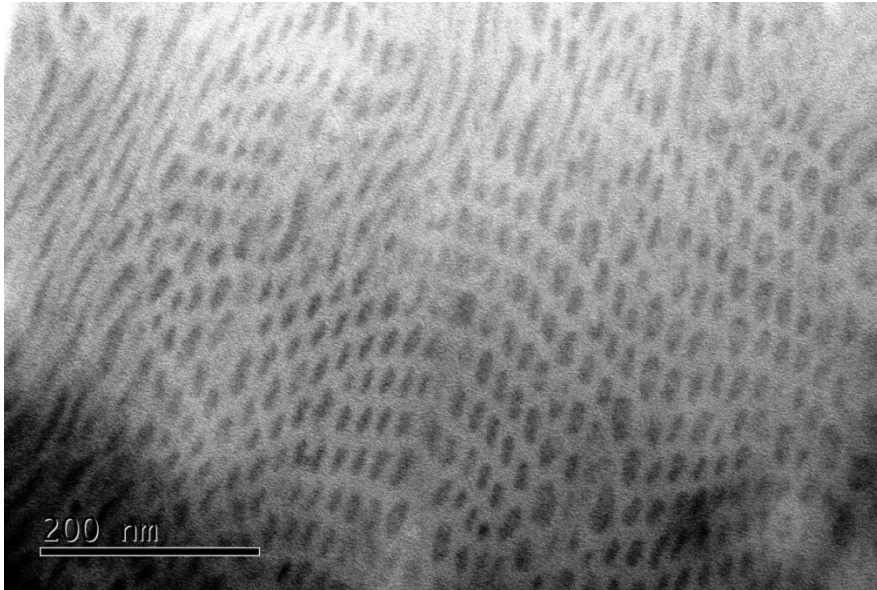


Σχήμα 5.89: Εικόνα TEM από το δείγμα $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-1$, το οποίο έχει υποστεί θερμική ανόπτυση στους $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24 ώρες, με την μορφολογία που παρατηρείται είναι αυτή των εναλλασσόμενων φύλλων.

Η διαφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών αποτελεσμάτων μπορεί να αποδοθεί στην καλύτερη διεύθυνση των αλυσίδων λόγω της θέρμανσης οπότε προέκυψε οργάνωση του δείγματος, εξαιτίας της υψηλής ασυμβατότητας που εμφανίζουν οι τρεις διαφορετικές συστάδες μεταξύ τους σε ικανοποιητικές τιμές μοριακών βαρών.

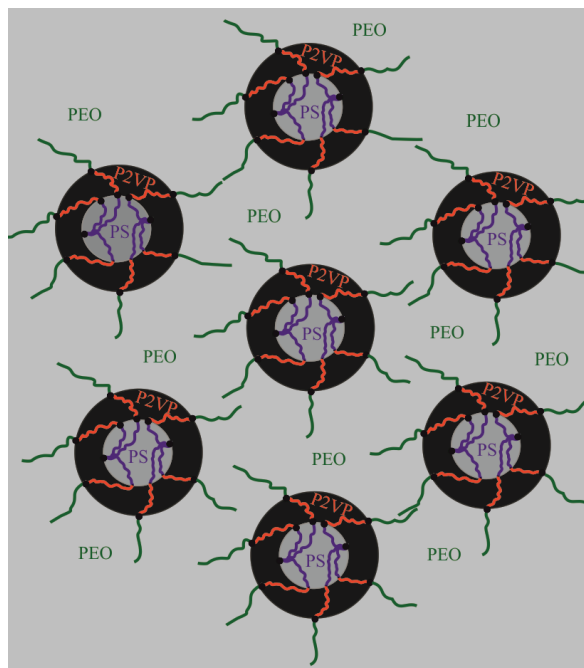
Προκύπτει διφασική δομή εναλλασσόμενων φύλλων PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές) και P2VP (σκουρόχρωμες περιοχές λόγω βαφής με ιώδιο). Η μη εμφάνιση και της τρίτης συστάδας του PEO, οφείλεται μάλλον στην μερική ανάμιξή της με τις υπόλοιπες, λόγω του μικρού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό του PEO (μόλις 9.000 g/mol , δηλαδή 3.000 g/mol ανά κλάδο).

Κατά την εξέταση του δεύτερου δείγματος, $[(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-2]$, η κατάσταση εμφανίζεται σαφώς διαφοροποιημένη. Από την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων του δείγματος $(PS-b-P2VP)_3-4$ σε θερμοκρασία δωματίου, η εμφανιζόμενη μορφολογία, μετά την προσθήκη του PEO, είναι αυτή των εξαγωνικά διατεταγμένων ομόκεντρων κυλίνδρων (core-shell cylinders), αποτελούμενοι από τις αλυσίδες του πολυστυρενίου (γκρι περιοχές), οι οποίες περιβάλλονται από τις αλυσίδες της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (σκουρόχρωμες περιοχές λόγω χρωματισμού με ιώδιο), στην μήτρα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (ανοιχτόχρωμες περιοχές), όπως μπορεί να φανεί στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 5.90).



Σχήμα 5.90: Εικόνα TEM από το δείγμα $(PS-b-P2VP-b-PEO)_3-2$, με μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων ομόκεντρων κυλίνδρων αποτελούμενοι από τις αλυσίδες του πολυστυρενίου οι οποίες περιβάλλονται από τις αλυσίδες της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) στην μήτρα του πολυ(αιθυλενοξειδίου).

Η μορφολογία που προκύπτει, συμφωνεί με τους θεωρητικούς υπολογισμούς του κλάσματος όγκου των τριών συστάδων, αφού το PEO αποτελεί την συστάδα σε μεγαλύτερη αναλογία. Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας αυτής αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.91, όπου με σκούρο γκρι χρώμα αναπαριστώνται οι αλυσίδες του PS, με μαύρο αυτές της P2VP και τέλος με γκρι του PEO.



Σχήμα 5.91: Σχηματική αναπαράσταση μορφολογίας εξαγωνικά διατεταγμένων ομόκεντρων κυλίνδρων, όπου με σκούρο γκρι χρώμα αναπαριστώνται οι αλυσίδες του PS, με μαύρο αυτές της P2VP και με γκρι του PEO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός (μοριακός-μορφολογικός) αμφίφιλων γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών και τριπολυμερών. Τα δείγματα τα οποία συντέθηκαν, μπορούν να διαχωριστούν είτε ως προς την μέθοδο σύνθεσης, είτε ως προς την αρχιτεκτονική τους, ενώ σε κάθε περίπτωση, τα πολυμερή αποτελούνταν από συστάδες πολυστυρενίου (PS), πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (P2VP) και στην περίπτωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών και πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO).

Ο διαχωρισμός τους ως προς την αρχιτεκτονική, περιλαμβάνει την σύνθεση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, αστεροειδών ομοπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους, αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους, ενώ τέλος πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών και δενδριτικών αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών, με τρεις και τέσσερις κλάδους αντίστοιχα.

Αναφορικά με τα συμπεράσματα τα οποία προέκυψαν από την σύνθεση και χαρακτηρισμό των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών, μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- ✓ Ο ανιοντικός πολυμερισμός για την σύνθεση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, αποτέλεσε μέθοδο ικανή για τον επιτυχή πολυμερισμό και των τριών συστάδων, με την χρήση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου ως απαρχητή σε πολικό περιβάλλον και της ισχυρής βάσης φωσφαζίνης ως μέσο συμπλοκοποίησης για τον επιτυχή και απόλυτα ελεγχόμενο πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου.
- ✓ Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) πιστοποίησε τη επιτυχή σύνθεση και των τριών συστάδων, μέσω του υπολογισμού των μέσων μοριακών βαρών, τόσο κατ' αριθμό όσο και κατά βάρος. Οι τιμές τους συμφωνούν απόλυτα με τις θεωρητικά υπολογιζόμενες. Σε κάθε περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη την κατανομή μοριακών βαρών, εξάγεται το συμπέρασμα πως όλα τα δείγματα εμφανίζουν κατανομή μοριακών βαρών $I < 1.1$, συνηγορώντας στον πλήρη πολυμερισμό και των τριών μονομερών, χωρίς την παρουσία επιπλέον κορυφών στα χρωματογραφήματα η οποία θα οφειλόταν σε ομοπολυμερές στυρενίου ή/και δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP).
- ✓ Μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) και την παρατήρηση όλων των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων που αντιστοιχούν στους άνθρακες των δομικών μονάδων πιστοποιήθηκε η ύπαρξη και των τριών συστάδων στο τελικό τριπολυμερές. Επιπλέον, μέσω των εμβαδών κάθε χημικής μετατόπισης,

- χαρακτηριστικής για κάθε συστάδα, λαμβάνοντας υπόψη τα πρωτόνια που συμβάλλουν σε αυτή, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του κλάσματος μάζας, *f*.
- ✓ Ο αμφίφιλος χαρακτήρας των συντιθέμενων δειγμάτων, πιστοποιήθηκε με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Σε διαλύματα των εν λόγω πολυμερών σε μίγμα DMF και H₂O, διαλύτες που είναι εκλεκτικοί για το πολυστυρένιο/πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) το DMF και για το πολυ(αιθυλενοξείδιο) το H₂O αντίστοιχα, πιστοποιήθηκε ο σχηματισμός μικκυλίων σε αναλογίες 90-10% κ.β DMF-H₂O για τα πολυμερή μικρού και μεσαίου μέσου μοριακού βάρους. Από την άλλη πλευρά, σε δείγμα το οποίο εμφάνιζε διπλάσιο μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών προκύπτει σε μικρότερη αναλογία (95-5% κ.β DMF-H₂O) και λόγω του μεγαλύτερου υδρόφοβου πυρήνα, τα σχηματιζόμενα μικκύλια εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές υδροδυναμικής διαμέτρου.
 - ✓ Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), μέσω της εμφάνισης των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών για κάθε συστάδα, (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το PS και την P2VP και θερμοκρασία τήξης για το PEO) πιστοποίησε την ύπαρξη και των τριών συστάδων στο τελικό τριπολυμερές, ενώ η ύπαρξη και των τριών θερμοκρασιών έδωσε μία πρώτη απεικόνιση για την δυνατότητα αυτό-οργάνωσης των εν λόγω δειγμάτων σε στερεά κατάσταση.
 - ✓ Η πιστοποίηση του μικροφασικού διαχωρισμού σε στερεά κατάσταση πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Μέσω της τεχνικής αυτής παρατηρήθηκαν πολύ καλά οργανωμένες μικροφάσεις, με ικανοποιητική περιοδικότητα χωρίς την ύπαρξη ατελειών. Η εμφάνιση όμως μόνο δύο φάσεων, αποδίδεται στο μικρό μέσο μοριακό βάρος της τρίτης συστάδας (PEO) και την πιθανή του ανάμιξη με τις υπόλοιπες (εάν και αυτό δεν πιστοποιείται από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης). Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, πως για πρώτη φορά αναφέρεται η ύπαρξη αυτό-οργάνωσης σε στερεά κατάσταση, για πολυμερή του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.
 - ✓ Τέλος, αναφορικά με τα γραμμικά τρισυσταδικά πολυμερή, πραγματοποιήθηκαν επιτυχημένες απόπειρες σχηματισμού ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών, με αυτοσχέδια οργανολογία τύπου doctor-blade. Παρά την έλλειψη της απαιτούμενης οργανολογίας, οι μεμβράνες που προέκυψαν παρουσιάζουν υψηλή πυκνότητα ανοικτών πόρων, ενώ κάτω από αυτούς εμφανίζεται σπογγοειδής μορφολογία. Περαιτέρω μελέτη του εν λόγω συστήματος για την παρασκευή ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών, πραγματοποιείται στο Πανεπιστήμιο King Abdullah University of Science & Technology, στην Σαουδική Αραβία από τις ερευνητικές ομάδες του Καθηγητή Klaus-Victor Peinemann και της Καθηγήτριας Suzana P. Nunes.

Η δεύτερη κατηγορία δειγμάτων με βάση την αρχιτεκτονική, αφορούσε την σύνθεση, τον μοριακό και μορφολογικό χαρακτηρισμό αστεροειδών ομοπολυμερών (PS)_n και δισυσταδικών συμπολυμερών (PS-b-P2VP)_n με τρεις και τέσσερις κλάδους, αποτελούμενα από πολυστυρένιο και πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) με την μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP). Ενώ αναφορικά με την σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές,¹⁹³ η σύνθεση πολύπλοκης αρχιτεκτονικής αυτού του τύπου δειγμάτων δεν είχε μελετηθεί από κάποια ερευνητική ομάδα.⁵ Καθοριστικό ρόλο για τον επιτυχή πολυμερισμό των τελικών δειγμάτων, αποτέλεσε η κινητική μελέτη που διεξήχθη κατά τον πολυμερισμό των πρόδρομων (PS)₃ και (PS)₄ μακροαπαρχητών.

Συντέθηκαν συνολικά δεκαέξι δείγματα, διατηρώντας σταθερή την αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και χρησιμοποιούμενου καταλυτικού συστήματος σε διαφορετικούς χρόνους πολυμερισμού. Από τις μεθόδους μοριακού χαρακτηρισμού που πραγματοποιήθηκαν, μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις και τέσσερις κλάδους, χωρίς την παρουσία παραπροϊόντων. Στην περίπτωση παρουσίας παράπλευρων αντιδράσεων, όπως π. χ. αντιδράσεις μεταξύ δύο αστεροειδών ομοπολυμερών λόγω αυθόρμητου τερματισμού, θα παρατηρούνταν και δεύτερη κορυφή στο χρωματογράφημα SEC, γεγονός το οποίο δεν προέκυψε.
- ✓ Η αύξηση του χρόνου πολυμερισμού, οδήγησε σε αύξηση των μέσων μοριακών βαρών, με παράλληλη μείωση της κατανομής μοριακών βαρών καθώς και αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές.
- ✓ Το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, όπως και η απόδοση σε τελικό πολυμερές, μπορεί να προβλεφτεί σε κατάλληλο χρόνο πολυμερισμού, όπως προέκυψε από την κινητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε. Αυτά τα αποτελέσματα όμως, αφορούν μόνο στην χρήση των συγκεκριμένων τριδραστικών και τετραδραστικών απαρχητών και στην συγκεκριμένη αναλογία μεταξύ μονομερούς, απαρχητή και καταλυτικού συστήματος, όπως αναφέρεται στο πειραματικό μέρος.
- ✓ Μέσω των φασμάτων από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (¹H-NMR-¹³C-NMR), προέκυψε το συμπέρασμα πως είναι εφικτή η ταυτόχρονη ανάπτυξη των τριών ή τεσσάρων κλαδών του αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου και από τα τρία ή τέσσερα ενεργά κέντρα του τριδραστικού ή τετραδραστικού απαρχητή, αντίστοιχα (επιβεβαίωση και με πειράματα ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων).
- ✓ Από τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης, παρατηρήθηκε πως μετά από κάποιο χρόνο πολυμερισμού, υπήρξε αμελητέα αύξηση του μοριακού βάρους, μείωση της κατανομής

μοριακών βαρών, αλλά και αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές. Οι χρόνοι πολυμερισμού, για την σταθεροποίηση των μέσων μοριακών βαρών και της απόδοσης σε τελικό πολυμερές, διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους όσον αφορά στα αστεροειδή πολυστυρένια με τρεις και τέσσερις κλάδους, αντίστοιχα.

- ✓ Τέλος, σε σχέση με τα αστεροειδή PS με τρεις κλάδους, τα αστεροειδή με τέσσερις κλάδους παρουσίασαν μικρότερη απόδοση σε τελικό πολυμερές, σε ίδιους χρόνους πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται πιθανώς, στην στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ των τεσσάρων κλάδων του αστεροειδούς πολυστυρενίου, σε σχέση με τον μικρό πυρήνα του τετραδραστικού απαρχητή.

Με βάση τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης, κατέστη εφικτή η σύνθεση των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους. Χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες μεταξύ μονομερούς, απαρχητή-μακροαπαρχητή και καταλυτικού συστήματος, συντέθηκαν πολυμερή με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, με χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών και υψηλή απόδοση σε τελικό πολυμερές, σε διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη και κλάσματα μάζας. Από το πλήθος τεχνικών μοριακού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν, πιστοποιήθηκαν τα εξής:

- ✓ Μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών προέκυψε μία πρώτη εκτίμηση των μοριακών τους χαρακτηριστικών, με πιο αξιόπιστο μέγεθος την κατανομή μοριακών βαρών. Τα αποτελέσματα της SEC, όσον αφορά τα μέσα μοριακά βάρη για πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα, λόγω της διαφοράς υδροδυναμικού όγκου μεταξύ αυτών και των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την βαθμονόμηση του οργάνου.
- ✓ Η εξακρίβωση των μέσων μοριακών βαρών των εν λόγω δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με τις τεχνικές σκέδασης φωτός laser σε μικρές γωνίες (LALLS) και ωσμωμετρία μεμβράνης (MO). Με την πρώτη τεχνική υπολογίστηκε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος και με την δεύτερη το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Από την σχέση που συνδέει αυτά τα δύο μεγέθη: $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, λαμβάνοντας υπόψη την μη εξάρτηση της κατανομής μοριακών βαρών από την αρχιτεκτονική, πραγματοποιήθηκε ο επακριβής υπολογισμός των μοριακών χαρακτηριστικών των εν λόγω δειγμάτων.
- ✓ Μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα ($^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$), πιστοποιήθηκε η ύπαρξη και των δύο συστάδων στο τελικό αστεροειδές συμπολυμερές ενώ υπολογίστηκε και το κλάσμα μάζας f . Επίσης μέσω της φασματοσκοπίας NMR και ειδικότερα της φασματοσκοπίας $^{13}\text{C-NMR}$, πιστοποιήθηκε η ταυτόχρονη ανάπτυξη των τριών ή/και τεσσάρων κλάδων από τον μακροαπαρχητή (PS)_n λόγω της μη εμφάνισης των χημικών μετατοπίσεων που αντιστοιχούν στα ενεργά κέντρα του χρησιμοποιούμενου πολυδραστικού απαρχητή.

- ✓ Περαιτέρω εξακρίβωση της αρχιτεκτονικής, προήλθε με την τεχνική της ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων. Μέσω αυτής της τεχνικής, υπολογίστηκε το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ των αστεροειδών μακροαπαρχητών $(PS)_3$ καθώς και γραμμικών ομοπολυμερών πολυστυρενίου. Από την σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη $g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}}$ και σύγκριση του αποτελέσματος με βιβλιογραφικές τιμές, πιστοποιήθηκε η ύπαρξη τριών κλάδων στο ομοπολυμερές πολυστυρενίου.
- ✓ Βασική επιλογή σύνθεσης των εν λόγω πολυμερών αποτέλεσε η μελέτη της αυτό-οργάνωσης τους στην στερεά κατάσταση. Τα πολυμερή αυτού του τύπου εμφανίζουν υψηλή τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης χ ($\chi_{PS-b-P2VP} = 0.14$ για $T=25^\circ\text{C}$), οπότε αναμένεται να εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό ακόμη και για μικρά μέσα μοριακά βάρη ή/και αυξημένες θερμοκρασίες θερμικής ανόπτυσης. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός αυτού του τύπου δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, παρατηρώντας περιοδικές μορφολογίες οι οποίες εμφανίζουν οργάνωση ευρείας τάξης. Ο μικροφασικός διαχωρισμός των εν λόγω δειγμάτων προσομοιάζει αυτόν των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, με μόνη διαφορά ίσως την μετατόπιση των ορίων φάσεων και την μείωση του κρίσιμου γινομένου χN_c καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων. Τέλος, σημαντικό γεγονός αποτελεί η μη παρατήρηση υπολείμματος καταλυτικού συστήματος, στα τελικά δείγματα κατά την παρατήρηση με TEM συνηγορώντας στην επαρκή απομάκρυνση του κατά το στάδιο του καθαρισμού του δείγματος.

Πριν την σύνθεση των αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους καθώς και των δενδριτικών ομολόγων τους, προηγήθηκε η χημική τροποποίηση των ήδη συντιθέμενων $(PS-b-P2VP-Br)_n$ όπου $n=3,4$. Η τροποποίηση τους πραγματοποιήθηκε με την χρήση αμινών και ειδικότερα της αιθανολαμίνης και διαιθανολαμίνης αντίστοιχα, ώστε να απομακρυνθεί το άτομο $-Br$ και στην θέση του να προστεθούν ομάδες $-OH$. Από αυτές τις υδρόξυλο-ομάδες, μετά την επιμετάλλωση με κατάλληλο οργανομεταλλικό απαρχητή, προστέθηκε η τρίτη συστάδα (PEO), μέσω ανιοντικού πολυμερισμού του αιθυλενοξειδίου. Η χημική τροποποίηση, πραγματοποιήθηκε υπό ήπιες συνθήκες, ενώ η ύπαρξη των υδρόξυλο-ομάδων στα πρόδρομα πολυμερή, πιστοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα και συγκεκριμένα λόγω της εμφάνισης των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων που αντιστοιχούν στο πρωτόνιο της ομάδας $-OH$ ή/και στους άνθρακες της εκάστοτε αμίνης.

Μετά την πιστοποίηση της επιτυχούς χημικής τροποποίησης, έλαβε χώρα ο ανιοντικός πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου από τα υδρόξυλο τροποποιημένα αστεροειδή συμπολυμερή, χρησιμοποιώντας τον οργανομεταλλικό απαρχητή DPMK. Η πορεία της

αντίδρασης ελεγχόταν μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, ενώ τα μοριακά χαρακτηριστικά του τελικού πολυμερούς, καθώς και των ενδιάμεσων προϊόντων υπολογίστηκαν με την τεχνική της σκέδασης φωτός laser υπό μικρές γωνίες. Όπως και στα παραπάνω δείγματα, η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, μέσω των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων, πιστοποίησε την επιτυχία της συνθετικής διαδικασίας.

Ο αμφίφιλος χαρακτήρας των δειγμάτων αυτού του τύπου, εξετάστηκε επίσης με δυναμική σκέδαση φωτός. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικά δείγματα, ένα αστεροειδές τρισυσταδικό τριπολυμερές και το αντίστοιχο δενδριμερές, τα οποία εμφανίζουν πανομοιότυπα μέσα μοριακά βάρη για κάθε συστάδα. Παρατηρήθηκε η μεταβολή της υδροδυναμικής διαμέτρου, στις ίδιες αναλογίες χρησιμοποιούμενων διαλυτών, στις ίδιες συγκεντρώσεις πολυμερούς, λόγω της διαφορετικής τοπολογίας των συστάδων PEO, στο τελικό τριπολυμερές. Οι δύο αλυσίδες PEO ανά κλάδο, εισάγουν περισσότερες υδροφιλικές αλληλεπιδράσεις, τείνοντας να αυξήσουν την διάμετρο των σχηματιζόμενων μικκυλίων.

Τέλος, ο μορφολογικός έλεγχος των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, πιστοποίησε την εμφάνιση ενδιαφερουσών μορφολογιών, όπως ομόκεντροι κύλινδροι (core shell cylinders), μορφολογία που πρώτη φορά αναφέρεται για δείγματα αυτού του τύπου.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Στα στενά χρονικά πλαίσια διεκπεραίωσης της ερευνητικής διατριβής, σε σχέση με τον όγκο δουλείας που αναφέρεται στην διεθνή βιβλιογραφία που αφορούν τα αμφίφιλα συμπολυμερή, πολλά πράγματα ίσως απαιτούσαν περισσότερο εκτεταμένη έρευνα και μελέτη. Με βάση αυτό ως μελλοντικοί στόχοι τίθενται οι εξής:

- Μελέτη όλων των αμφίφιλων δειγμάτων που συντέθηκαν, με την τεχνική της σκέδασης νετρονίων υπό μικρές γωνίες (SANS) για την εύρεση του παράγοντα δομής q^* καθώς και με cryo-TEM για την εξακρίβωση της μικκυλιακής δομής που αυτά υιοθετούν σε διάλυμα.
- Μελέτη των δειγμάτων με δυναμική σκέδαση φωτός laser, σε άλλους διαλύτες καθώς και σε μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων
- Μελέτη των δειγμάτων, με την τεχνική της σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για την εξακρίβωση της παρατηρούμενης μορφολογίας από την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης.
- Σύνθεση περισσότερων γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO με μεγαλύτερα κλάσματα μάζας για την συστάδα του PEO, ώστε να εμφανιστούν τρεις μικροφάσεις.
- Τέλος, σχηματισμός ισοπορωδών ασύμμετρων μεμβρανών και από τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή ή/και τριπολυμερή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. T. J. Martin, K. Prochazka, P. Munk, S. E Webber, *Macromolecules*, **1996**, 29, 6071.
2. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **2000**, 38, 3211.
3. K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2921.
4. R. Francis, D. Taton, J. L. Logan, P. Masse, Y. Gnagnou, R. S. Duran, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8253.
5. G. Polymeropoulos, D. Moschovas, A. Kati, A. Karanastasis, S. Pelekanou, P. Christakopoulos, G. Sakellariou, A. Avgeropoulos, *J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem.*, **2015**, 53, 23.
6. Κ. Στεφανίδου, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης*, Ιωάννινα, **2012**.
7. B. Stuhn, *J. Pol. Sci., Part B: Pol. Phys.*, **1992**, 30, 1013.
8. K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1476.
9. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525.
10. M. O. Cruz, I. C. Sanchez, *Macromolecules*, **1994**, 19, 2501.
11. K.I. Winey, D. A. Gobran, Z. Xu, L. J. Fetters, E. L. Thomas, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2392.
12. A. Jung, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, P. Merten, J. Hahn, J. Clodt, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 610.
13. J. Yin, X. Yao, Y. Liou, W. Sun, Y. S. Sun, Y. Wang, *ACS Nano*, **2013**, 7, 9961.
14. M. Szwarc, *Nature*, **1956**, 178, 1168.
15. Ν. Χατζηρησιτίδης, *Σημειώσεις Μαθήματος :«Χημεία Πολυμερών»*, Αθήνα, **1990**.
16. Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου: *Χημεία Πολυμερών*, **2006**, Εκδόσεις Ζήτη.
17. Α. Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις του μαθήματος “Πολυμερικά Υλικά”*, Ιωάννινα, **2002**.
18. Α. Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις μαθήματος :«Εργαστήριο Πολυμερών»*, Ιωάννινα, **2005**.
19. G. J.François, W. Nicolas, V. Sunil, Z. J.-Xin. J. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2001**.
20. F.M. Merrett, *Trans Faraday Soc*, **1954**, 50, 759.
21. G.E. Molau, S.L Aggarwal, *Block copolymers*, New York: Plenum Press, **1970**, 79–106.
22. C.Price, *Colloidal properties of block copolymers*. Goodman I. *Developments in block copolymers*, London: *Applied Science*, **1982**, 39–79.
23. I.Piirma, *Polymeric surfactants. Surfactant science series 42*, New York, **1992**, 1–285.
24. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of block and graft copolymers in solution. Surface and colloid science*, 15, New York, **1993**, 1–83.
25. G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *Block copolymers, 2nd Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 2. New York Wiley, **1985**, 324–434.
26. S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, *Solvents and self-organization of polymer*, NATO ASI series, 327, **1996**, 1–509.
27. P. Alexandridis, T.A. Hatton, *Block copolymers. Polymer materials encyclopedia 1*, Boca Raton, CRC Press, **1996**, 743–754.
28. V.M. Nace, *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers. Surfactant science series*, New York, **1996**, 1–266.
29. I.W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Science Publication, **1998**, 131–265.

30. I. W. Wyman, G. Liu, *Polymer*, **2013**, 54,3, 1950.
31. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107.
32. S. Jeon, K.Y. Jang, S. H. Lee, H.W. Park, B. H. Sohn, *Langmuir*, **2008**, 24, 11137.
33. M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitskyy, E. M. Williams, O. Hoy, I. Luzinov, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2307.
34. P. Munk, *Equilibrium and non-equilibrium polymer micelles. Solvents and self-organization of polymer*. NATO ASI series, series E, *Applied sciences*, vol. 327.
35. K. Mortensen, *Small angle scattering studies of block copolymer micelles, micellar mesophases and networks*. Amsterdam, *Elsevier*, 2000, 191–220.
36. C. Zhou, M.A Hillmyer, T.P. Lodge, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1635.
37. A. Walther, C. B. Kowollik, A.H.E. Müller, *Langmuir*, **2010**, 26, 12237.
38. A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, 100, 31.
39. L. Zhang, A. Eisenberg, *Science*, **1995**, 268, 1728.
40. L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3168.
41. C.A. Fustin, V. Abetz, J. F. Gohy, *Eur. Phys. J.*, **2005**, 16, 291.
42. Β. Κοσμά.: *Διδακτορική Διατριβή*, **2009**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
43. M. Ulbricht, *Polymer*, **2006**, 47, 2217.
44. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd Ed., The Netherlands, **1996**, 564.
45. R. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2nd Edition , John Wiley & Sons, Chichester, **2004**, 568.
46. M. Ulbricht, *Separation membranes in Porous Polymers*, John Wiley & Sons, **2011**, 277.
47. H. Strathmann, *Introduction to Membrane Science and Technology*, Wiley, Weinheim **2011**, 544.
48. V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36, 10.
49. V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 16.
50. F.S Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today*, **1999**, 52, 32.
51. A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Macromol. Mater. Eng.*, **2012**, 297, 790.
52. S. P. Nunes. M. Karunakaran, N. Pradeep, A.R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H. He, K. V. Peinemann, *Langmuir*, **2011**, 27, 10184.
53. A. Avgeropoulos, V.Z.H Chan, V.Y. Lee, R.D. Miller, N. Hadjichristidis, E.L. Thomas, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2109.
54. V. Chan, V.H. Hoffman, V.Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, E. L. Thomas, *Science*, **1999**, 286, 1716.
55. S. Loe, S. Sourirajan, *Adv. Chem.*, **1963**, 38,117.
56. H. Strathmann, K. Kock, *Desalination*, **1977**, 21, 241.
57. A. K. Holda, B. Aernouts, W. Saeys, I. F. J. Vankelecom, *J. Membr. Sci.*, **2013**, 442, 19.
58. P.Y. Zhang, H. Yang, Z.L. Xu, Y.M. Wei, J.L. Guo, D.G. Chen, *J. Polym. Res.*, **2013**, 20, 66.
59. Z. Cui, N. T. Hassankiadeh, S. Y. Lee, J. M. Lee, K. T. Woo, A. Sanguineti, V. Arcella, Y. M. Lee, E. Driol , *J. Membr. Sci.*, **2013**, 444, 223.

60. S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *J. of Membrane Science*, **2014**, 451, 266.
61. C. Stegelmeier, V. Filiz, V. Abetz, J. Perlich, A. Fery, P. Ruckdeschel, S. Rosenfeldt, S. Forster, *Macromolecules*, **2014**, 47, 5566.
62. W. A. Phillip, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *Macromolecules*, **2010**, 43, 7763 .
63. J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 3 , 688.
64. K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 6387.
65. K.V. Peinemann, V. Abetz, P.F.W. Simon, *Nature Materials*, **2007**, 6, 992.
66. A. N. Semenov, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6617.
67. A. Jung, V. Filiz, S.Rangou, K.Buhr, P.Merten, J.Hahn, J.Clodt, C.Abetz, V.Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34 , 610.
68. D. Uhrig, J. W. Mays, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **2005**, 43, 6179.
69. <http://www.cmu.edu/maty/crp/feature-development-crp/development.html>
70. J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614.
71. K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4710.
72. N.V. Tsarevsky, T.Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9768.
73. K. Matyjaszewski, *Macromolecular Symposia*, **1998**, 134, 105.
74. T.E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science*, **1996**, 272, 866.
75. H. Fischer, *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 3581.
76. J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thouin, C.Amatore, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 1625.
77. P. Vana, T. P Davis, C. B. Kowollik, *Macromolecular Rapid Communications*, **2002**, 23, 952.
78. D.A. Singleton, D.T. Nowlan, N. Jahed, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2003**, 36, 8609.
79. W. Tang, Y. Kwak, W.Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10702.
80. F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6050.
81. F. Seeliger, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5478.
82. J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212, 2423.
83. L. Mueller, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, J. Pietrasik, P. Kwiatkowski, W. Chaladaj, J. Jurczak, *Eur. Polym. J.*, **2011**, 47, 730.
84. W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6348.
85. W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V Tsarevsky, M.L Coote, K.Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10702.
86. T. E. Patten, K. Matyjaszewski, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 674.
87. W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2006**, 39, 4953.
88. K. Matyjaszewski, *Chem. Eur.J.*, **1999**, 5, 3095.
89. A.K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2003**, 36, 1487.
90. K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor, *Macromolecules*, **2000**, 33, 1476.
91. W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2006**, 39, 39.
92. J. Pietrasik, H. Dong, K.Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6384.

93. K. Matyjaszewski, H. Dong, W. Jakubowski, J. Pietrasik, A. Kusumo, *Langmuir*, **2007**, 23, 4528.
94. W. Tang, N.V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 1598.
95. K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.*, **1996**, 111, 47.
96. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3747.
97. N. Hadjichristidis, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **1999**, 37, 857.
98. C.J. Hawker, *Angew. Chem., Int.*, **1995**, 34, 1456.
99. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, **2003**.
100. S.G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1996**, 29, 1079.
101. X. Zhang, J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2340.
102. H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2006**, 39, 7216.
103. J. Ueda, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules*, **1998**, 31, 6762.
104. A. M. Kasko, A. M. Heintz, C. Pugh, *Macromolecules*, **1998**, 31, 256.
105. H. Zhang, N. Alkayal, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis, *Macromol. Rapid Com.*, **2014**, 35, 378.
106. Y. Matsushita, N. Shimizu, Y. Nakao, H. Choshi, Nagasawa, *Polymer J.*, **1986**, 18, 361.
107. J.I. Clodt, S. Rangou, A. Schröder, K. Buhr, J. Hahn, A. Jung, V. Filiz, V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 190.
108. M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York, **1983**, 9, 179.
109. S. Forster, E. Kramer, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2783.
110. Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, Y. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5408.
111. N. Ekizoglou, N. Hadjichristidis, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, **2002**, 40, 2166.
112. J.F Gohy, N. Willet, S. Varshney, J.X. Zhang, R. Jerome, *Angew Chem Int Ed*, **2001**, 40, 3214.
113. W. Zhida, W. Jiang, *Chemical Physics Letters*, **2010**, 487, 84.
114. N. Willet, J.F. Gohy, L. Lei, M. Heinrich, L. Auvray, S. Varshney, R. Jerome, B. Leyh, *Angew. Chem.*, **2007**, 119, 8134.
115. J. Zhu, W. Jiang, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9315.
116. V. Grayer, E. E. Dormidontova, G. Hadziioannou, C. Tsitsilianis, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6330.
117. H. Ji, G. Sakellariou, R. C. Advincula, G. D. Smith, S. M. Kilbey II, M. D. Dadmun, J. W. Mays, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2007, 45, 3949.
118. J. Alonso, J. P. Hinestrosa, J. W. Mays, S. M. Kilbey, *Macromolecules*, **2014**, 47, 4048.
119. L. Leibler, *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602.
120. G. H. Fredrickson, E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 697.
121. E. Helfand, *Macromolecules*, **1975**, 8, 522.
122. E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules*, **1976**, 9, 879.

123. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, S. Pispas, A. Avgeropoulos, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 725.
124. G. Zapsas, D. Moschovas, K. Ntetsikas, S. Rangou, L. J. Hwang, E. L. Thomas, N. Zafeiropoulos, A. Avgeropoulos, *Accepted in J. Pol. Sci., Part B: Pol. Phys.*, **2015**.
125. F.S. Bates, M.F. Schulz, A.K. Khandpur, S. Forster, J.H. Rosedale, *Faraday Discuss*, **1994**, 98, 7.
126. S. Strandman, A. Zarembo, A. A. Darinskii, P. Laurinmaki, S. J. Butcher, E. Vuorimaa, H. Lemmetyinen, H. Tenhu, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8855.
127. M. A. R. Meier, J.F. Gohy, C.A. Fustin, U. S. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11517.
128. A. Nunns, C. A. Ross, I. Manners, *Macromolecules*, **2013**, 46, 2628.
129. T. Hayashida, A. Dotera, Y. Takano, Matsushita, *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 195502.
130. S. T. Milner, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2333.
131. G. Floudas, N. Hadjichristidis, Y. Tselikas, I. Erukhimovich, *Macromolecules*, **1997**, 30, 3090.
132. S. Pispas, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, J. Roovers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1999**, 37, 1329.
133. F. L. Beyer, S. P. Gido, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2373.
134. Y. Zhu, S. P. Gido, M. Moshakou, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, S. Park, T. Chang, *Macromolecules*, **2003**, 36, 5719.
135. M. W. Matsen, *Macromolecules*, **2012**, 45, 2161.
136. M. W. Matsen, M. Schrick, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6761.
137. A. Goseki, M. Hirao, A. Kakimoto, T. Hayakawa, *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2, 625.
138. O.M. De la Cruz., I.C. Sanchez, *Macromolecules*, **1986**, 19, 2501.
139. P. Jicheol, J. Sangshin, K. J. Kon, *J. Pol. Sci., Part B: Pol. Phys.*, **2015**, 53, 1.
140. D. S. Herman, D. J. Kinning, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2940.
141. D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas, L.J. Fetters, *Macromolecules*, **1986**, 19, 215.
142. D. J. Kinning, E. L. Thomas, D. B. Alward, L. J. Fetters, D. L. Handlin, *Macromolecules*, **1986**, 19, 1288.
143. Y. Matsushita, T. Takasa, K. Yagi, K. Tomioka, I. Noda, *Polymer*, **1993**, 35, 2862
144. I.W. Hamley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1692.
145. G.P. Gladyshev, J. Theor., *Biol.*, **1980**, 83, 17.
146. C. Tandford, *Science*, **1978**, 200, 1012.
147. R. Stoenescu, *Ph. D. Thesis*, **2004**, Basel, Switzerland
148. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edition, **1992**, Academic Press.
149. I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter, Polymer Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*, **2000**, J. Wiley & Sons, N.Y.
150. Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem Soc Rev*, **2012**, 41, 5969.
151. T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M.V. F. Merino, L.R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today*, **2008**, 3, 38.

152. A. Laschewsky, J.N. Marsat, K. Skrabania, H. von Berlepsch, C. Böttcher, *Macromol Chem Phys*, **2010**, 211, 215.
153. K. Skrabania, H. von Berlepsch, C. Bottcher A. Laschewsky, *Macromolecules*, **2010**, 43, 271.
154. C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2171.
155. C.M. Fernyhough, D. Pantazis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Eur Polym J*, **2004**, 40, 237.
156. J. Raez, I. Manners, M.A. Winnik, *J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 10381.
157. J. Raez, I. Manners, M.A. Winnik, *Langmuir*, **2002**, 18, 7229.
158. J.H. Rodríguez, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Prog Polym Sci*, **2005**, 30, 691.
159. C. Zhou, M.A. Hillmyer, T.P. Lodge, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1635.
160. A. Walther, C. Barner-Kowollik, A.H.E Müller, *Langmuir*, **2010**, 26, 12237.
161. I.W. Wyman, G. Liu, *Polymer*, **2013**, 58, 1950.
162. R. Erhardt, A. Boker, H. Zettl, H. Kaya, W. P. Hintzen, G. Krausch, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1069.
163. E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4429.
164. G. Njikang, D. Han, J. Wang, G. Liu, *Macromolecules*, **2008**, 41, 9727.
165. G. Koutalas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Eur Phys J*, **2004**, 15, 457.
166. A.H. Gröschel, F.H. Schacher, H. Schmalz, O.V. Borisov, E.B. Zhulina, A. Walther, *Nat Commun*, **2012**, 3, 710.
167. R. Stoenescu, A. Graff, W. Meier, *Macromol Biosci*, 2004, 4, 930.
168. R. Erhardt, M. Zhang, A. Boker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, *J Am Chem Soc*, **2003**, 125, 3260.
169. V. Sfika, C. Tsitsilianis, A. Kiriya, G. Gorodyska, M. Stamm, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9551.
170. R. Nagarajan, K. Ganesh, *J Chem Phys*, **1989**, 90, 5843.
171. E.B. Zhulina, M. Adam, I. LaRue, S.S. Sheiko, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5330.
172. U. Krappe, R. Stadler, I.V. Martin, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4558.
173. M. Zhang, A. Boker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, *J Am Chem Soc*, **2006**, 127, 3260.
174. R. Saito, A. Fujita, A. Ichimura, K. Ishizu, *J Polym Sci A Polym Chem*, **2000**, 38, 2091.
175. Y. Liu, V. Abetz, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7894.
176. K. Zhang, L. Gao, Y. Chen, *Polymer*, **2010**, 51, 2809.
177. A. Walther, M. Drechsler, A.H.E. Müller, *Soft Matter*, **2009**, 5, 385.
178. A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter*, **2008**, 4, 663.
179. A.H. Gröschel, A. Walther, T.I. Lobling, J. Schmelz, A. Hanisch, H. Schmalz, *J Am Chem Soc*, **2012**, 134, 13850.
180. J. Rieger, *Journal of Thermal Analysis*, **1996**, 46, 965.
181. Y. Gan, D. Dong, T. E Hogen Esch, *Macromolecules*, **1995**, 28, 383.
182. Y. Gnanou, P. Lutz, P. Rempp, *Macromol. Chem.*, **1988**, 189, 2885.
183. L. Zhu, S.Z.D. Cheng, B.H. Calhoun, Q. Ge, R.P. Quirk, L. Thomas, B.S. Hsiao, F. Yeh, B. Lotz, *Polymer*, **2001**, 42, 5829.
184. S. Ludwiga, A. Bokera, V. Abetz, A. H.E. Müller, G. Krausch, *Polymer*, **2003**, 44, 6815.

185. I. T. Lobling, P. Hiekkataipale, A. Hanisch, F. Bennet, H. Schmalz, O. Ikkala, A. H. Grooschel, A. H.E. Müller, *polymer*, **2015**.
186. R. P. Quirk, Y. Tsai, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8016.
187. L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, J. W. Mays, *J Phys Chem Ref Data*, **1994**, 23, 619.
188. N. Khasat, R. W. Pennisi, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1100.
189. B. J. Bauer, L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **1978**, 51, 406.
190. R. P. Quirk, T. Yoo, *Polym. Bull.*, **1993**, 31, 29.
191. M. Tejraj Aminabhavi, B. Gopalakrishna, *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 856.
192. G. Floudas, G. Rater, O. Lambert, P. Dumas, *Macromolecules*, **1998**, 31, 7279.
193. P. M. Carrasco, A. R. Luzuriaga, M. Kirsten, M. Constantinou, P. Georgopoulos, S. Rangou, A. Avgeropoulos, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, H. J. Grande, G. Cabanero, I. Garcia, *J. Mater. Sci.*, **2012**, 47, 4348.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσης διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, ο μοριακός και μορφολογικός χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών αμφίφιλων πολυμερών. Ως μέθοδοι σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν ο ανιοντικός πολυμερισμός για την σύνθεση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου για την σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών (PS)_n όπου n=3,4 και δισυσταδικών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους του τύπου (PS-b-P2VP)_n όπου n=3,4 καθώς και συνδυασμός των δύο προαναφερόμενων μεθόδων για την σύνθεση αστεροειδών τρισυσταδικών τριπολυμερών (PS-b-P2VP-PEO)_n όπου n=3,4 και των δενδριτικών ομολόγων τους [PS-b-P2VP-(PEO)₂]_n.

Όλα τα συντιθέμενα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με ποικίλες μεθόδους όπως: χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ωσμωμετρία μεμβράνης, σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (¹H-NMR/¹³C-NMR), ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Βασικός στόχος ήταν η μελέτη σύνθεσης αμφίφιλων πολυμερών απλής ή/και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, που να φέρουν ως συστάδες το πολυστυρένιο, την πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) και το πολυ(αιθυλενοξειδίο). Επιπλέον στόχος ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερών σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση και να γίνει σύγκριση μεταξύ των αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών με τα αντίστοιχα αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή ή/και τα δενδριμερή ομόλογά τους. Επίσης, βασικός σκοπός αποτέλεσε η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων και η εξάρτησή της από την αρχιτεκτονική (από γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή σε αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή, αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή και στα δενδριτικά ομόλογά τους).

Τέλος, βασική επιδίωξη αποτέλεσε ο σχηματισμός ασύμμετρων ισοπορωδών μεμβρανών από τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, το οποίο αποτελεί το κύριο πεδίο έρευνας, χρηματοδοτούμενου προγράμματος από την Περιφέρεια Ηπείρου, με τίτλο: «*Ανάπτυξη Νέων Υλικών για την Άμεση Χρήση σε Βιολογικό Καθαρισμό και ΧΥΤΑ*».

ABSTRACT

The present research work involves synthesis, molecular and morphological characterization of linear and non linear amphiphilic block copolymers. Synthesis was accomplished via various techniques, and particularly anionic polymerization via high vacuum techniques, for the synthesis of linear triblock terpolymers of the PS-b-P2VP-b-PEO type, atom transfer radical polymerization for the synthesis of star homopolymers $(PS)_n$ $n=3,4$ and star diblock copolymers of the $(PS-b-P2VP)_n$ $n=3,4$ type and finally combination of the above mentioned techniques for the synthesis of star triblock terpolymers $[(PS-b-P2VP-PEO)_n]$ $n=3,4$ and dendrimer like $[PS-b-P2VP-(PEO)_2]_n$.

All synthesized samples were characterized by various techniques such as size exclusion chromatography (SEC), membrane osmometry (MO), low angle laser light scattering (LALLS), proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H -NMR/ ^{13}C -NMR), viscometry of dilute solutions, dynamic laser light scattering (DLS), differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscopy (TEM) and final scanning electron microscopy (SEM).

The main goal of this research, was to understand and explore the synthetic procedure concerning the synthesis of linear and multi-branched block copolymers/terpolymers consisting of polystyrene, poly(2-vinylpyridine) and poly(ethylene oxide). The unique properties of this system were examined in diluted solutions or in bulk in order to compare the star diblock copolymers and star triblock terpolymers. Additionally, the structure/properties relationship was examined by varying the topology of the final block.

Finally, asymmetric integral membranes were formed by the non-solvent induced phase separation method, utilizing the linear triblock terpolymers of the PS-b-P2VP-PEO type. The formation of the asymmetric integral membranes was the main work-package of a research program funded by the Periphery of Epirus through the General Secretariat of the Epirus Region under the National Strategic Reference Framework (NSRF) Call 2007-2013, Proposal for Research & Development.

