



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ) ΚΑΙ
ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΩΝ) ΕΣΤΕΡΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΟΥ
ΡΙΖΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΤΟΜΟΥ**

ΧΡΗΣΤΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Δ.Π.Μ.Σ.: «ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΥΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος κ. Αυγερόπουλο Απόστολο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγηση, την ενθάρρυνση καθώς και για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου έδειξε κατά την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο και τον Καθηγητή κ. Καρακασίδη Μιχαήλ για την τιμή που μου έκαναν να είναι μέλη της.

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

Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης οφείλω στους Μεταδιδακτορικούς Ερευνητές του Τμήματος Δρ. Μοσχόβα Δημήτριο, Δρ. Κατσούρα Αθανάσιο, Δρ. Μάνεση Γκρέτη-Μαρία και Δρ. Ανδρέα Καρύδη-Μεσσήνη για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων στα εργαστήρια. Ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου επίσης τους υποψήφιους διδάκτορες του Τμήματος, Παπαδόπουλο Γεώργιο και Αρτοποιιάδη Κωνσταντίνο, για τις συμβουλές τους και την συνεχή καθοδήγηση που μου πρόσφεραν καθημερινά. Οφείλω να ευχαριστήσω επίσης τους μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου Τσίρκα Σπυρίδων, Γιαννούτσο Αχιλλέα και Καρτάλη Ιωάννη καθώς και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Πολυμερών για τη βοήθεια και το ευχάριστο κλίμα καθ' όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου την οικογένειά μου για την ηθική αλλά και την οικονομική τους υποστήριξη κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του μεταπτυχιακού αυτού προγράμματος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
1.1 Εισαγωγή	1
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	4
2.1 Βασικές Έννοιες.....	4
2.2 Πολυμερισμός με Ελεύθερες Ρίζες.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	9
3.1 Ελεγχόμενοι/ «Ζωντανοί» Ριζικοί Πολυμερισμοί	9
3.2 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP).....	11
3.2.1 Βασικές αρχές.....	11
3.2.2 Μηχανισμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου	12
3.2.3 Στοιχειώδεις αντιδράσεις της τεχνικής ATRP.....	13
3.2.4 Η κινητική στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου (ATRP).....	15
3.2.5 Μοριακό Βάρος και Δείκτης Πολυδιασποράς.....	17
3.2.6 Μονομερή στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	18
3.2.7 Απαρχητές Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου	20
3.2.8 Καταλυτικά Συστήματα Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου	22
3.2.9 Απομάκρυνση του Καταλυτικού Συστήματος από το Πολυμερές	25
3.2.10 Διαλύτες που Χρησιμοποιούνται στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου.....	26
3.2.11 Θερμοκρασία και Χρόνοι Αντίδρασης στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	26
3.2.12 Σύνθεση Συμπολυμερών με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	27
3.3 Ανασκόπηση Συνθέσεων PS- <i>b</i> -PtBMA	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	32
4.1 Πολυστυρένιο (PS).....	32
4.2 Πολυ(μεθακρυλικός τριτοταγής-βουτυλεστέρας) (PtBMA)	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	36
Χημική Τροποποίηση.....	36
5.1 Σύνθεση Συμπολυμερών κατά Συστάδες με Χημική Τροποποίηση.....	36
5.2 Υδρόλυση	37
5.2.1 Φύση της Αντίδρασης της Υδρόλυσης.....	38
5.2.2 Χημικές Μέθοδοι της Υδρόλυσης.....	39

5.2.3 Μηχανισμός Όξινης Υδρόλυσης Εστέρων.....	39
5.2.4 Παραδείγματα Υδρόλυσης Συμπολυμερών Κατά Συστάδες.....	41
5.3 Ανασκόπηση Συνθέσεων PS- <i>b</i> -PMAA Μέσω Υδρόλυσης της Συστάδας PtBMA	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	45
Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Πολυμερών.....	45
6.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	45
6.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	49
6.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	53
6.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	58
6.5 Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact Angle).....	60
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	63
7.1 Τεχνική Υψηλού Κενού	63
7.2 Αντιδραστήρια.....	66
7.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων	66
7.3.1 Καθαρισμός Μονομερών.....	67
Καθαρισμός Στυρενίου.....	67
Καθαρισμός Μεθακρυλικού Τριτοταγή-Βουτυλεστέρα.....	67
7.3.2 Καθαρισμός διαλυτών	68
Καθαρισμός Τολουολίου.....	68
7.3.3 Καθαρισμός Βρωμιούχου Χαλκού	68
7.4 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Γραμμικών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου.....	69
7.5 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών PS- <i>b</i> -PtBMA με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου	75
7.6 Πειραματική Διαδικασία Χημικής Τροποποίησης Μέσω Υδρόλυσης της Συστάδας του PtBMA των Συμπολυμερών PS- <i>b</i> -PtBMA	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	83
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΗ.....	83
8.1 Μοριακός-Θερμικός-Επιφανειακός Χαρακτηρισμός.....	83
8.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	84
8.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	89
8.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)	97

8.6 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	102
8.7 Αποτελέσματα Μέτρησης Γωνίας Επαφής (Contact Angle).....	110
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	115
9.1 Συμπεράσματα.....	115
9.2 Μελλοντικοί Στόχοι.....	116
Βιβλιογραφία	117
Περίληψη.....	124
Abstract	125

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή

Σε μια εποχή που οι ρυθμοί με τους οποίους εξελίσσεται η τεχνολογία και η επιστήμη είναι ραγδαίοι και οι απαιτήσεις και οι ανάγκες για νέα και πιο εξελιγμένα υλικά αυξάνονται συνεχώς, η έρευνα είναι κάτι παραπάνω από επιτακτική. Τα υλικά, όντας ένα αναγκαίο και αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας του σύγχρονου ανθρώπου, συναντώνται παντού γύρω μας. Από ένα μεταλλικό σκεύος ή ένα πλαστικό μπουκάλι νερού ως ένα πολυστρωματικό σύνθετο υλικό για το σώμα ενός αεροσκάφους, ένα πολυμερικό υλικό για την παρασκευή οφθαλμικού φακού ή ένα κεραμικό εμφύτευμα για την αντικατάσταση της κεφαλής του ισχίου. Ανάμεσα λοιπόν σε μια πληθώρα υλικών που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος καθημερινά, ένα πολύ σημαντικό ποσοστό κατέχουν και τα πολυμερή.

Τα συμπολυμερή δύο ή περισσότερων συστάδων αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία πολυμερικών υλικών με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον σε επίπεδο έρευνας και εφαρμογών με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας μορφολογικού διαχωρισμού σε καλά οργανωμένες περιοδικές δομές με ιδιαίτερες τελικά ιδιότητες, στην αμιγή κατάσταση. Έχουν τη δυνατότητα να συνδυάζουν τις ιδιότητες των ομοπολυμερών από τα οποία αποτελούνται δίνοντας ένα τελικό υλικό με υβριδικές ιδιότητες¹. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες για την μελέτη πιθανών εφαρμογών των συμπολυμερών κατά συστάδες σε προηγμένες τεχνολογίες όπως η υψηλής πυκνότητας αποθήκευση πληροφοριών (διατάξεις ημιαγωγών), η μεταφορά φαρμάκων, οι φωτονικοί κρύσταλλοι και πολλά άλλα.

Στο επίκεντρο της προσοχής όμως βρίσκονται επίσης και τα αμφίφιλα συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από μία λυόφοβη (αδιάλυτη στο νερό ή υδρόφοβη) και μία λυόφιλη (διαλυτή στο νερό ή υδρόφιλη) συστάδα. Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή παρουσιάζουν αρκετές ιδιαιτερότητες αλλά και δυσκολίες στη σύνθεσή τους εξαιτίας της δύσκολης εύρεσης κοινών διαλυτών. Η ασυμβατότητα των διαφορετικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μορφολογιών σε στερεά κατάσταση ή διάλυμα που έχουν μεγάλο ενδιαφέρον². Μία χαρακτηριστική μορφολογία σε διάλυμα αποτελεί η δομή μικκυλίων η οποία εμφανίζει εξαιρετικές ιδιότητες και βρίσκει πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια σε ποικίλους τομείς στη βιομηχανία και στην ιατρική, όπως για

παράδειγμα σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων. Άλλες επίσης ενδιαφέρουσες δομές αποτελούν οι σφαίρες, οι κύλινδροι και οι κυβικές μορφολογίες.

Τέλος, υψίστης σημασίας είναι η επιλογή συγκεκριμένης μεθόδου σύνθεσης των συμπολυμερών, με σκοπό την επίτευξη επιθυμητών μοριακών χαρακτηριστικών και συγκεκριμένα του μοριακού βάρους και τη λήψη στενών δεικτών πολυδιασποράς κάνοντας χρήση διαφόρων συστημάτων.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι (6) γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου *PS-b-PtBMA*, όπου το PS αναφέρεται στη συστάδα του πολυστυρενίου και το PtBMA αναφέρεται στην συστάδα του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή(tert)-βουτυλεστέρα), με την τεχνική του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) σε συνθήκες υψηλού κενού μεταβάλλοντας τα ποσοστά των μονομερών έχοντας ως στόχο την επίτευξη διαφορετικών μοριακών βαρών και συστάσεων. Μετέπειτα, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση τεσσάρων (4) δειγμάτων *PS-b-PtBMA* με τη μέθοδο της υδρόλυσης. Μετά την υδρόλυση του συμπολυμερούς σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού ελήφθη αμφίφιλη δομή του τύπου *PS-b-PMAA* όπου PMAA: πολυ(μεθακρυλικό οξύ) το οποίο εμφανίζει υψηλή υδροφιλικότητα.

Στα πρόδρομα δισυσταδικά συμπολυμερή και στα τροποποιημένα συμπολυμερή μετά τη διαδικασία της υδρόλυσης της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε μοριακός και θερμικός χαρακτηρισμός με σκοπό την αξιολόγηση της επιτυχούς σύνθεσης και της αξιολόγησης των θερμικών ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά το μοριακό χαρακτηρισμό, χρησιμοποιήθηκαν η τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) για την εξακρίβωση των μέσων μοριακών βαρών και των δεικτών πολυδιασποράς και η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για την επιβεβαίωση της σύνθεσης των δειγμάτων μέσω του υπολογισμού των συστάσεων της εκάστοτε συστάδας. Επιπλέον, η τεχνική χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ποσοστού τροποποίησης για τη συστάδα του PtBMA. Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε για περαιτέρω επιβεβαίωση της σύνθεσης των συμπολυμερών αλλά και για την πιστοποίηση της επιτυχούς τροποποίησης της συστάδας του PtBMA σε PMAA. Για τον θερμικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για τον υπολογισμό των θερμοκρασιακών μεταπτώσεων και συγκεκριμένα της θερμοκρασίας

υαλώδους μετάπτωσης (T_g), των διαφορετικών συστάδων των συμπολυμερών και τη μελέτη της αναμιξιμότητας ή μη των συστάδων. Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων σε κατάσταση διαλύματος σε επιφάνεια πυριτίου μέσω της τεχνικής μέτρησης της γωνίας επαφής. Μέσω περιστροφικής εναπόθεσης προέκυψαν λεπτά υμένα από τα διαλύματα των αρχικών και τροποποιημένων συμπολυμερών στο πυριτικό υπόστρωμα και ακολούθησε η μέτρηση της γωνίας επαφής για την διαπίστωση της συμπεριφοράς τους και συγκεκριμένα την εκτίμηση της υδροφιλικότητας στα τροποποιημένα δείγματα σε σύγκριση με τα πρόδρομα υλικά.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Βασικές Έννοιες

Τα πολυμερή είναι ένα σύνολο μακρομορίων (μεγάλων μορίων) που προκύπτουν από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων οι οποίες είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (πρωτογενείς δεσμικές δυνάμεις). Ο όρος πολυμερές αφορά μακρομόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Μακρομόρια με δέκα ή λιγότερες δομικές μονάδες φέρουν το όνομα ολιγομερή³. Τα μακρομόρια αυτά είναι σχετικά ευέλικτα και έτσι ανάμεσα τους ή μεταξύ των τμημάτων τους αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals (δευτερογενείς δεσμικές δυνάμεις)³.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη χημική δομή ευθύνονται για την μορφολογία και τις ιδιότητες, άρα καθορίζουν τη συνολική συμπεριφορά του πολυμερούς. Άλλα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών είναι οι ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων λόγω της ύπαρξης δραστικών ομάδων που εμφανίζονται σε κάθε δομική μονάδα.

Τα πολυμερή εμφανίζονται ως μείγματα ομόλογων μακρομορίων διαφορετικού μήκους, με αποτέλεσμα για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών τους να χρησιμοποιούνται μέσα μοριακά βάρη (τα οποία προσδιορίζονται μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού) αλλά και ο συντελεστής διασποράς τους ($D = \langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$).

Βαθμός Πολυμερισμού: Είναι ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων που συμμετέχουν στο μακρομόριο και δίνεται από τη σχέση (Σχέση 2.1):

$$X = M/M_0 \quad (2.1)$$

Όπου το M είναι το μοριακό βάρος του πολυμερούς και M_0 το μοριακό βάρος του μονομερικού στοιχείου.

Μέσο Μοριακό Βάρος Πολυμερούς: Είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των μονομερικών στοιχείων. Το μέσο M_B των περισσότερων βιομηχανικών πολυμερών κυμαίνεται από 10.000 έως 1.000.000 g/mol.

Πολυμερή με ίδιας σύστασης δομικές μονάδες ονομάζονται ομοπολυμερή ενώ όταν αποτελούνται από περισσότερη είδη μονομερικών μονάδων καλούνται συμπολυμερή.

Τα συμπολυμερή χωρίζονται ως εξής σύμφωνα με τον τρόπο σύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων :

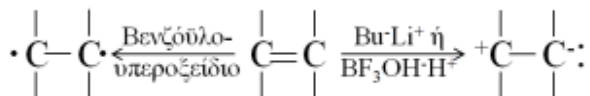
- **Τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή (random copolymers):** Η κατανομή των δομικών μονάδων είναι τυχαία
- **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers):** Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν απόλυτα εναλλασσόμενη διάταξη
- **Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers):** Η διάταξη των δομικών τους μονάδων δίνει μόρια που αποτελούνται από διακριτά και αδρά ομοπολυμερή τμήματα
- **Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft copolymers):** Η κύρια αλυσίδα αποτελείται από τη μία δομική μονάδα και κατά μήκος της ενσωματώνονται σαν διακλαδώσεις ομοπολυμερή τμήματα άλλης δομικής μονάδας.

Σύμφωνα με τον Carothers το 1929, οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίστηκαν σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και αντιδράσεις πολυπροσθήκης, σύμφωνα με τα προϊόντα τους. Στις πρώτες, μαζί με τα πολυμερή σχηματιζόταν και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους ενώ στις πολυπροσθήκης όχι. Ωστόσο αυτός ο διαχωρισμός δεν ικανοποιούσε τις περιπτώσεις σύνθεσης των πολυ(ουρεθανών). Μετέπειτα ο Flory διαμόρφωσε τον αρχικό διαχωρισμό του Carothers σε σταδιακές και αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού³.

Στις σταδιακές αντιδράσεις πολυμερισμού ο πολυμερισμός συντελείται με αντίδραση μεταξύ δύο δραστικών ομάδων (-COCl, -NH₂, -OH, -COOH κ.λπ.), προς σχηματισμό μιας δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στα μονομερή. Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις «χωρίζονται» σε δύο περαιτέρω κατηγορίες, η μία αφορά μονομερή τα οποία έχουν δύο όμοιες δραστικές ομάδες το καθένα (διόλη, διαμίνη, διοξύ κ.λπ) και η άλλη αφορά μονομερή που διαθέτουν δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες (αμινοξύ, υδροξύ κ.λπ).

Στις αλυσωτές αντιδράσεις εν αντιθέσει, ο πολυμερισμός προαπαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν και πραγματοποιείται πολύ γρήγορα με διαδοχική προσθήκη μεγάλου αριθμού μονομερών³. Γίνεται η χρήση κυρίως βινυλικών και διενικών μονομερών και για την ανόρθωση του

διπλού δεσμού των μονομερών (ομολυτική ή ετερολυτική) άρα και για την έναρξη του πολυμερισμού, απαραίτητη είναι η χρήση χημικών ενώσεων που ονομάζονται απαρχητές.



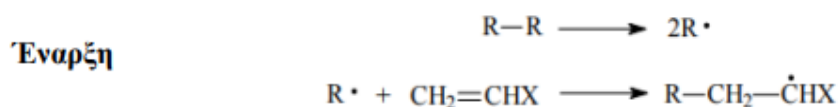
Σχήμα 2.1 Τρόποι ανόρθωσης διπλού δεσμού. Η ομολυτική ανόρθωση οδηγεί σε πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες (απαρχητής βενζοϋλοϋπεροξειδίο) και η ετερολυτική ανόρθωση σε ιοντικό πολυμερισμό (απαρχητές βουτυλολίθιο και τριφθοριούχο βόριο)³.

2.2 Πολυμερισμός με Ελεύθερες Ρίζες

Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες, ο οποίος εντάσσεται στις αλυσωτές αντιδράσεις, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους πολυμερισμού, κυρίως από βιομηχανική άποψη, καθώς η πλειονότητα των βιομηχανικών πολυμερών όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυαιθυλένιο (PE) συντίθεται με τη βοήθεια των ελευθέρων ριζών.

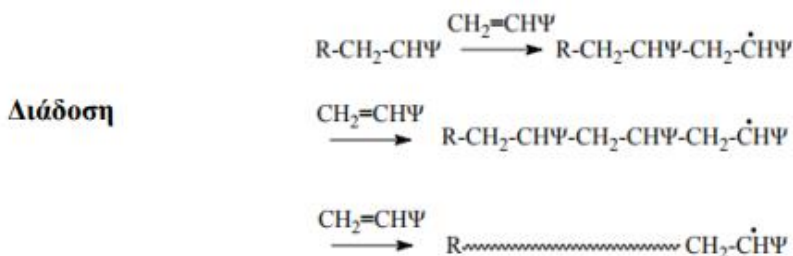
Πιο συγκεκριμένα, ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών χωρίζεται σε τρία στάδια τα οποία περιλαμβάνουν τα στάδια: i) της έναρξης, ii) της διάδοσης και iii) του τερματισμού.

Η έναρξη του πολυμερισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια συγκεκριμένων χημικών ενώσεων, που με την προσθήκη κάποιας μορφής ενέργειας (θερμότητα, ακτινοβολία, κ.ά.) παράγουν ελεύθερες ρίζες τις οποίες ουσιαστικά αποτελεί ένα ηλεκτρόνιο ικανής ενέργειας για την προσβολή και συνεπώς ανόρθωση του διπλού δεσμού. Οι συγκεκριμένες ουσίες ονομάζονται απαρχητές και συνήθως είναι οργανικά υπεροξειδία ή υδροϋπεροξειδία, αζωενώσεις, υπερθειικά άλατα, συστήματα οξειδοαναγωγής και φωτοαπαρχητές⁵. Στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται το στάδιο της έναρξης.



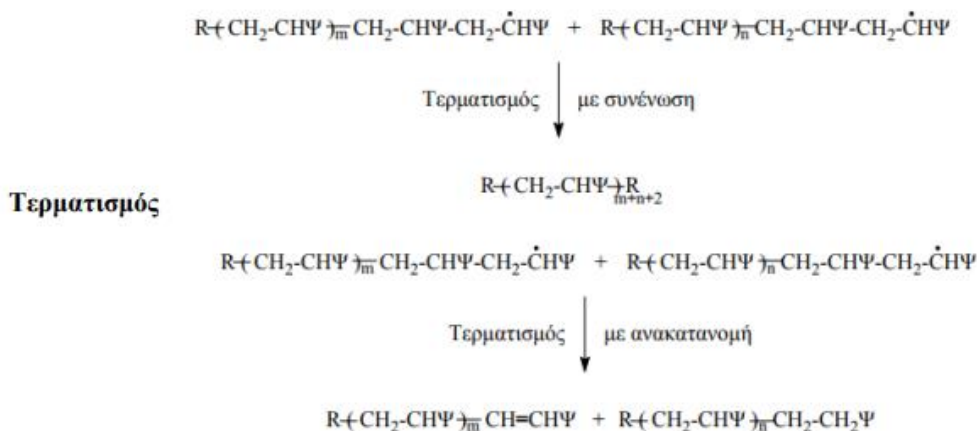
Σχήμα 2.2 Στάδιο έναρξης του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών⁵.

Κατά το στάδιο της διάδοσης, τα μόρια του μονομερούς προστίθενται με πολλή μεγάλη ταχύτητα στις πρωταρχικές ρίζες, οι οποίες σχηματίστηκαν κατά το στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέου ριζικού κέντρου (μακρόριζες) που συνεχίζει τη διάδοση της αντίδρασης. Η προσθήκη του μονομερούς στην πρωταρχική ρίζα γίνεται κυρίως με τον τρόπο κεφαλή-ουρά. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται το στάδιο της διάδοσης.



Σχήμα 2.3 Στάδιο διάδοσης πολυμερισμού ελευθέρων ριζών⁵.

Εν τέλει, οι μακρόριζες που δημιουργήθηκαν στο στάδιο της διάδοσης, μπορούν να τερματιστούν οποιαδήποτε στιγμή, είτε με συνένωση (combination) είτε με ανακατανομή (disproportionation), δηλαδή μεταφορά ατόμου υδρογόνου από τη μία μακρόριζα σε μια άλλη⁴. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται το στάδιο του τερματισμού.



Σχήμα 2.4 Στάδιο τερματισμού είτε με συνένωση είτε με ανακατανομή πολυμερισμού ελευθέρων ριζών⁵.

Ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών σε σύγκριση με άλλες τεχνικές πολυμερισμού είναι η σχετική απουσία ευαισθησίας σε ακαθαρσίες, οι μέτριες θερμοκρασίες πολυμερισμού και οι πολλαπλές διαθέσιμες μέθοδοι πολυμερισμού, π.χ. μάζας, διαλύματος, αιωρήματος και γαλακτώματος. Πέραν όμως των

πλεονεκτημάτων του, ο ριζικός πολυμερισμός έχει κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά όπως ο μειωμένος έλεγχος των μοριακών βαρών και των κατανομών τους αλλά και την αδυναμία προετοιμασίας καλά καθορισμένων πολυμερών ή συμπολυμερών με προκαθορισμένες λειτουργίες.

Λόγω των μειονεκτημάτων περί σχεδόν ολοκληρωτικής έλλειψης ελέγχου των μοριακών βαρών αλλά και μεγάλων πολυδιασπορών των πολυμερών, συχνά εφαρμόζονται μέθοδοι ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (CRP) για τη λήψη πολυμερών πολύ καλά καθορισμένα ως προς το μοριακό τους βάρος, τη μοριακή τους αρχιτεκτονική και τη χημική τους σύσταση.

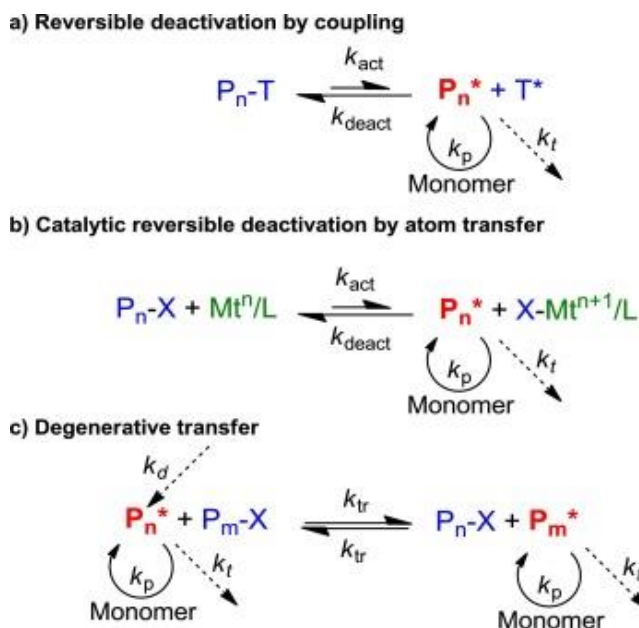
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Ελεγχόμενοι/ «Ζωντανοί» Ριζικοί Πολυμερισμοί

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 90' περίπου, οι έρευνες είχαν εστιαστεί στους ιοντικούς πολυμερισμούς και στον πολυμερισμό μετάθεσης με διάνοϊξη δακτυλίου (ROMP)⁸. Ο ανιοντικός πολυμερισμός ήταν το πρώτο και μόνο παράδειγμα ζωντανού πολυμερισμού για δεκαετίες μετά την ανακάλυψη του το 1956 από τον Michael Szwarc⁹. Ο «ζωντανός» χαρακτήρας έγκειται στο γεγονός ότι ο πολυμερισμός σταματάει μόνο όταν καταναλωθεί όλο το μονομέρες, έτσι ώστε με την προσθήκη επιπλέον μονομερών η αλυσίδα συνεχίζει να αναπτύσσεται, ενώ απουσιάζει το στάδιο του τερματισμού¹⁰. Για να θεωρηθεί ένας πολυμερισμός «ζωντανός», θα πρέπει να μην υπάρχουν αυθόρμητες αντιδράσεις τερματισμού και ο ρυθμός έναρξης του πολυμερισμού να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάδοσης, έτσι ώστε να υπάρχει έλεγχος στην ομοιομορφία των πολυμερικών αλυσίδων. Στους ιοντικούς πολυμερισμούς η έλλειψη του σταδίου τερματισμού έδωσε την δυνατότητα για τη σύνθεση πολυμερών με μικρούς δείκτες διασποράς και καλά καθορισμένη αρχιτεκτονική. Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτούνται συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα ίχνη υγρασίας και οξυγόνου και να αποφευχθεί ο τερματισμός. Οι συνθήκες που απαιτούνται στον ιοντικό πολυμερισμό μαζί με το γεγονός ότι η ποικιλία των μονομερών που πολυμερίζονται με αυτό το είδος πολυμερισμού είναι περιορισμένη, οδήγησαν την έρευνα στην ανάπτυξη νέων μεθόδων για τη δημιουργία καλά καθορισμένων πολυμερών.

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί ραγδαία ανάπτυξη στην εξέλιξη και στην κατανόηση των νέων μεθόδων ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (CRP). Όλες αυτές οι μέθοδοι είναι βασισμένες στη δημιουργία μιας ταχείας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ μιας πολύ μικρής ποσότητας ενεργών αναπτυσσόμενων ελευθέρων ριζών και μιας πλειονότητας αδρανών ενώσεων οι οποίες δεν έχουν την δυνατότητα να αναπτυχθούν αλλά ούτε και να τερματιστούν. Οι αδρανείς αλυσίδες μπορεί να είναι αλκόξυ αμίνες, όπως στον ριζικό πολυμερισμό με μεσολάβηση νιτροξειδίου (NMP) ή στον σταθερό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών (SFRP) (Σχήμα 3.1a), και ενδεχομένως ακόμη και οργανομεταλλικές ενώσεις⁷, αλκυλαλογονίδια, όπως στο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) (Σχήμα 3.1b) και τέλος θειοεστέρες, όπως στον πολυμερισμό αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT) (Σχήμα 3.1c),.

Οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να παραχθούν από μία αυθόρμητη θερμική διεργασία (SFRP, NMP), μέσω μίας καταλυόμενης αντίδρασης (ATRP) ή αναστρέψιμα μέσω διαδικασίας εκφυλιστικής ανταλλαγής με αδρανείς ενώσεις.



Σχήμα 3.1 Γενικοί μηχανισμοί των τριών βασικών μεθόδων ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών¹⁶.

Στην περίπτωση του SFRP ή του ATRP, η ισορροπία ωθείται προς την αριστερή πλευρά της αντίδρασης (απενεργοποίηση, k_{deact}), όπως αποτυπώνεται και στο σχήμα 3.1, δημιουργώντας μία περίσσεια αδρανών ριζών. Σε όλους τους πολυμερισμούς ελευθέρων ριζών, ο τερματισμός μεταξύ αλυσίδων λαμβάνει χώρα με μία σταθερά ρυθμού R_t , η οποία είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση των μακροριζών $[P^*]$, όπου $R_t = k_t [P^*]^2$ ¹¹. Επομένως, με τον ίδιο ρυθμό πολυμερισμού (το ίδιο $[P^*]$), ουσιαστικά τερματίζεται ο ίδιος αριθμός αλυσίδων ανεξάρτητα αν μιλάμε για συμβατικές μεθόδους ή μεθόδους CRP. Ωστόσο, στο συμβατικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών όλες οι αλυσίδες τερματίζονται ενώ στις μεθόδους CRP, ως αποτέλεσμα του μεγαλύτερου αριθμού αναπτυσσόμενων αλυσίδων, οι αλυσίδες που τερματίζονται αποτελούν μόνο ένα μικρό κλάσμα όγκου (λιγότερο από μερικές εκατοστιαίες μονάδες του συνολικού αριθμού των αλυσίδων). Οι υπόλοιπες αλυσίδες αποτελούν αδρανείς ενώσεις, ικανές επανενεργοποίησης, πλήρους λειτουργικότητας αλλά και επέκτασης της αλυσίδας προς σχηματισμό συσταδικών

συμπολυμερών, κλπ. Με αυτόν τον τρόπο οι CRP μέθοδοι, συμπεριφέρονται σχεδόν σαν ζωντανά ή ελεγχόμενα συστήματα. Επιπροσθέτως, η σχετικά γρήγορη έναρξη, τουλάχιστον όσο γρήγορη όσο και η διάδοση, δίνει ικανοποιητικό έλεγχο του μοριακού βάρους (ο βαθμός πολυμερισμού ορίζεται από την αναλογία των συγκεντρώσεων του καταναλωθέντος μονομερούς προς τον εισαγόμενο απαρχητή, $DP_n = \Delta[M]/[I]_0$) και χαμηλή πολυδιασπορά¹¹.

Από τις παραπάνω τεχνικές ελεγχόμενων πολυμερισμών ελευθέρων ριζών που αναφέρθηκαν, ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP) κατέχει αναμφισβήτητη κεντρική θέση στην σύνθεση και τη χημεία πολυμερών, καθώς ο αριθμός των δημοσιευόμενων άρθρων για αυτόν σχεδόν διπλασιάζεται κάθε χρόνο⁷, με βασικό περιοριστικό παράγοντα της χρήσης του να αποτελεί η μεταλλική μόλυνση, (ύπαρξη μετάλλου στο τελικό πολυμερές εξ' αιτίας της πιθανής μη ολικής απομάκρυνσης του καταλύτη).

3.2 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

3.2.1 Βασικές Αρχές

Ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization) αναφέρθηκε για πρώτη φορά μόλις το 1995 από τον Krzysztof Matyjaszewski και την ερευνητική του ομάδα του Πανεπιστημίου Carnegie Mellon, και ο μηχανισμός του σχετίζεται άμεσα με αντιδράσεις προσθήκης ρίζας με μεταφορά ατόμου (Atom Transfer Radical Addition, ATRA) οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως στην οργανική χημεία και αποτελούν με τη σειρά τους μια τροποποίηση της αντίδρασης Kharasch^{7,13}.

Η γενική ιδέα της συγκεκριμένης μεθόδου πολυμερισμού βασίζεται στην αντιστρεπτή ομολυτική μεταφορά ενός ριζικά μεταφερόμενου ατόμου, κατά κύριο λόγο 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 μετάπτωσης¹⁴, με τη συγκεκριμένη διαδικασία να επαναλαμβάνεται συνεχώς. Το σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης, έχει «ζωτική» σημασία για τον ATRP, το οποίο προσφέρει την προσωρινή απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων κατά το στάδιο της διάδοσης του πολυμερισμού, για το λόγο αυτό λαμβάνει χώρα τα τελευταία χρόνια συστηματική έρευνα για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων βασισμένα σε νέα μέταλλα μετάπτωσης και νέους υποκαταστάτες.

Ο ζωντανός χαρακτήρας του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου βασίζεται στην έλλειψη παράπλευρων αντιδράσεων τερματισμού αλλά και στη γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους, με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης σε τελικό πολυμερές και τον βαθμό πολυμερισμού X_n να υπολογίζεται από το κλάσμα του μονομερούς το οποίο αντέδρασε, προς την αρχική ποσότητα του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε σύμφωνα με την σχέση 3.1:

$$X_n = \frac{D[M]}{[DX]_0} \quad (3.1)$$

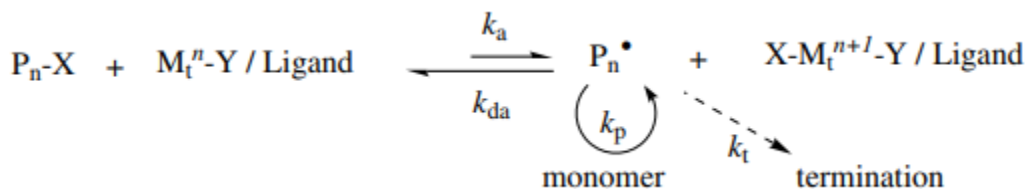
Στον ATRP, όπως και στις υπόλοιπες μεθόδους ελεγχόμενου/ζωντανού ριζικού πολυμερισμού, οι αντιδράσεις τερματισμού είναι ελαχιστοποιημένες λόγω του φαινομένου PRE (Persistent Radical Effect) και η σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} μετατοπίζεται προς τα αδρανολοιημένα στοιχεία ($k_{deact} \gg k_{act}$) (Σχήμα 3.1b).

Ένα βασικό στοιχείο ακόμη του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου είναι η ομοιόμορφη και ταυτόχρονη ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της γρήγορης έναρξης του πολυμερισμού και της ταχύτατης αντιστρεπτής απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων αλυσίδων σε αντίθεση με τον συμβατικό ριζικό πολυμερισμό όπου η έναρξη είναι αργή και συνήθως στο τέλος του πολυμερισμού υπάρχει ποσότητα απαρχητή που δεν έχει αντιδράσει.

3.2.2 Μηχανισμός Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) οι ελεύθερες ρίζες παράγονται δια μέσου ενός αντιστρεπτού οξειδοαναγωγικού μηχανισμού, ο οποίος καταλύεται από το σύμπλοκο ενός μετάλλου μετάπτωσης ($M_i^n - Y/Ligand$) το οποίο υφίσταται οξείδωση λόγω απόσπασης ενός ηλεκτρονίου, με συνακόλουθη απόσπαση ενός

μορίου αλογόνου X από την πρωταρχική ρίζα (π.χ. ενός αλκυλαλογονιδίου), P_n-X . Αύτη η διαδικασία εξελίσσεται με μία σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης k_a και απενεργοποίησης k_{da} . Οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται με την διαδοχική προσθήκη μονομερούς στις ενεργές πολυμερικές αλυσίδες με τρόπο παρόμοιο με τον συμβατικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών¹⁷.



Σχήμα 3.2 Γενικός μηχανισμός του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP)¹⁷.

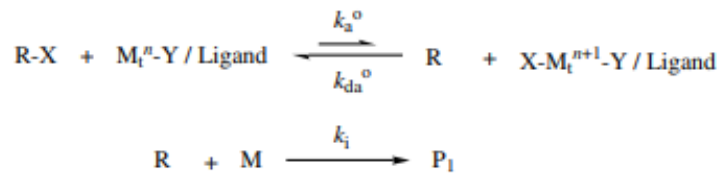
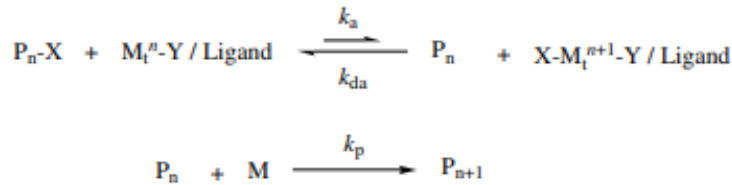
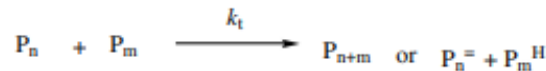
Ο γενικός μηχανισμός του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 3.2), όπου:

- P_n-X : Απαρχητής ή Πρωταρχική ρίζα (π.χ. αλκυλαλογονίδιο)
- M_t^n : Μέταλλο μετάπτωσης
- Ligand: Υποκαταστάτης (Διαλυτοποιεί και σταθεροποιεί επιλεκτικά το μέταλλο μεταπτώσεως)
- P_n^\bullet : Ελεύθερη ενεργή ρίζα
- -X: Άτομο αλογόνου (συνήθως -Br ή -Cl)
- -Y: Άλλος υποκαταστάτης ή αντισταθμιστικό ιόν

Αντιδράσεις τερματισμού (k_t) λαμβάνουν χώρα και στον ATRP, κυρίως μέσω συνένωσης ή ανακατανομής. Ωστόσο σε έναν καλά ελεγχόμενο ATRP, όχι πάνω από ένα ελάχιστο ποσοστό πολυμερικών αλυσίδων υφίσταται αυθόρμητο τερματισμό. Κάθε πολυμερική αλυσίδα αναπτύσσεται μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων ενεργοποίησης-απενεργοποίησης με το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να παραμένει στην αδρανή κατάσταση. Αυτή η συνεχόμενη κυκλική διαδικασία ελαχιστοποιεί τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως η συνένωση ή η ανακατανομή, και μόνο ένα μικρό ποσοστό (περίπου 5%) των αλυσίδων τερματίζονται κατά το αρχικό στάδιο του πολυμερισμού¹⁵.

3.2.3 Στοιχειώδεις Αντιδράσεις της Τεχνικής ATRP

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο εξελίσσεται ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου ATRP:

Initiation**Propagation****Termination**

Σχήμα 3.3 Στοιχειώδεις αντιδράσεις της μεθόδου ATRP¹⁷.

A) Στάδιο Έναρξης (Initiation)

Κατά το στάδιο της έναρξης λαμβάνει μέρος η διάσπαση του δεσμού που συγκρατεί το αλογόνο στον απαρχητή (R-X) και η δημιουργία της ελεύθερης ενεργής ρίζας (R[•]), έπειτα από δέσμευση του ατόμου αλογόνου από το πλέον δημιουργημένο σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης (μετάπτωση οξειδωτικής βαθμίδας του μετάλλου με την δέσμευση του αλογόνου, $\text{M}_t^n - \text{Y/Ligand} \rightarrow \text{X-M}_t^{n+1} - \text{Y/Ligand}$), η αντίδραση του πρώτου μορίου μονομερούς με το μόριο του απαρχητή και σε τελικό στάδιο η μετάβαση του μετάλλου στην αρχική οξειδωτική κατάσταση (μονοσθενές) μεταφέροντας το αλογόνο πίσω στην πρωτογενή ρίζα.

Σύμφωνα με την χημική αντίδραση κατά την έναρξη (initiation), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3 έχουμε δύο σταθερές του ρυθμού αντίδρασης k_a^0 και k_{da}^0 (σταθερά ενεργοποίησης του απαρχητή προς σχηματισμό της ελεύθερης ρίζας και σταθερά απενεργοποίησης στην έναρξη, δηλαδή η απενεργοποίηση της ελεύθερης ρίζας με την επανασύνδεση του αλογόνου, αντίστοιχα). Όπως προαναφέρθηκε και νωρίτερα, στον ATRP πρέπει $k_{da} \gg k_a$ και αυτό διότι μέσω της «ισχυρότερης» απενεργοποίησης

ελέγχεται καλύτερα η ομοιόμορφη ανάπτυξη των μακρομοριακών αλυσίδων οδηγώντας σε μικρότερες πολυδιασπορές¹⁷. Στο δεύτερο βήμα στην έναρξη, R^* είναι ο διασπασμένος απαρχητής, M το μονομερές, k_i η σταθερά έναρξης και P_1 η πρωτογενής ρίζα.

B) Στάδιο Διάδοσης (Propagation)

Κατά το στάδιο της διάδοσης, η πρωτογενής ρίζα που δημιουργήθηκε κατά το στάδιο της έναρξης, λαμβάνει άτομο αλογόνου από το σύμπλοκο και έτσι απενεργοποιείται προσωρινά. Εν συνεχεία το σύμπλοκο επαναδεσμεύει το αλογόνο και έτσι επέρχεται η ενεργοποίηση της ρίζας και η αντίδραση ενός μορίου μονομερούς. Το στάδιο αυτό λοιπόν περιγράφεται πλήρως με την επαναλαμβανόμενη διαδικασία ενεργοποίησης και απενεργοποίησης της ελεύθερης ρίζας με την δέσμευση και αποδέσμευση του αλογόνου από το σύμπλοκο αντίστοιχα, με k_a την σταθερά ενεργοποίησης και k_{da} την σταθερά απενεργοποίησης. Το $M_t^n - Y/Ligand$, $X-M_t^{n+1} - Y/Ligand$ αναπαριστούν το σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης σε δυο οξειδωτικές καταστάσεις n και $n+1$.

Γ) Στάδιο Τερματισμού (Termination)

Ο τερματισμός στον ATRP είναι πανομοιότυπος με τον τερματισμό στον συμβατικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Ωστόσο όπως αναφέρθηκε, δεν είναι επιθυμητός αφού υπάρχει ανάγκη για ύπαρξη ενεργού άκρου του μακρομορίου με άτομο αλογόνου. P_n και P_m αναπαριστούν τα μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, P_{n+m} είναι το μακρομόριο που προκύπτει από τη συνένωσή τους, k_t η σταθερά τερματισμού, $P_n^=$ το μακρομόριο που σχημάτισε διπλό δεσμό και P_m^H το μακρομόριο που έλαβε υδρογόνο H από την ανακατανομή.

3.2.4 Η Κινητική στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

Η μελέτη της κινητικής του ATRP που αναφέρεται στη συνέχεια, στηρίζεται σε σύστημα που έχει ως στοιχείο μετάπτωσης το χαλκό (Cu), αφού ο χαλκός αποτελεί ένα από τα καταλληλότερα μέταλλα μετάπτωσης για τον ATRP, όπως έχει αποδειχθεί από την ευρεία χρήση καταλυτικών συστημάτων βασισμένα στον χαλκό για τον επιτυχή πολυμερισμό μεγάλου εύρους μονομερών. Χρησιμοποιώντας λοιπόν την υπόθεση ότι η

συμβολή του σταδίου του τερματισμού είναι αμελητέα λόγω του φαινομένου σταθερής επίδρασης των ριζών (PRE)¹⁵ και κάνοντας χρήση προσέγγισης γρήγορης ισορροπίας, που είναι απαραίτητη για να προκύψουν χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών, η εξίσωση για τον ρυθμό πολυμερισμού R_p στον ATRP δίνεται από τη σχέση 3.2⁷:

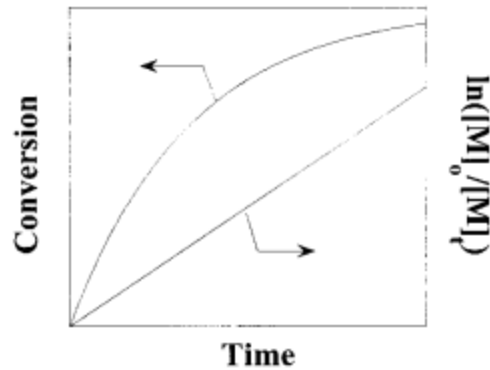
$$R_p = k_p [M][P^\bullet] = k_p K_{eq} [M][I]_0 \frac{[Cu^I]}{[X-Cu^{II}]} \quad (3.2)$$

,όπου $K_{eq} = \frac{K_a}{K_{da}}$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (3.2), ο ρυθμός πολυμερισμού R_p δεν εξαρτάται σε καμία περίπτωση από την συγκέντρωση του καταλυτικού συστήματος που χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση αλλά από τον λόγο της συγκέντρωσης του ενεργοποιητή $[Cu^I]$ προς τη συγκέντρωση του απενεργοποιητή $[X-Cu^{II}]$ ^{20,21}. Συνεπώς, η χρήση ακόμη και ελάχιστης ποσότητας του καταλυτικού συστήματος του χαλκού (ποσότητας της τάξης των ppm) δεν θα επηρεάσει τον ρυθμό του πολυμερισμού²¹. Σημαντικό προτέρημα της μικρής ποσότητας καταλυτικού συστήματος είναι η σύνθεση πολυμερών από τα οποία θα γίνει πιο εύκολη και πιο γρήγορη η απομάκρυνση του χαλκού.

Στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί αποτυπώνεται μία τυπική γραμμική μετατροπή με τον χρόνο σε ημιλογαριθμικό σύστημα συντεταγμένων (γραμμική αύξηση συγκέντρωσης με το χρόνο). Μία τέτοιου είδους συμπεριφορά υποδηλώνει πως κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων παραμένει σταθερή και ότι η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το μονομερές M^7 . Ωστόσο, δεδομένου ότι ο τερματισμός συμβαίνει συνεχώς, η συγκέντρωση των Cu^{II} αυξάνεται και έτσι μπορεί να παρατηρηθεί απόκλιση από τη γραμμικότητα⁷. Ωστόσο, η κινητική μπορεί να είναι λίγο πιο περίπλοκη λόγω του σχηματισμού των Cu^{II} μέσω του φαινομένου PRE¹⁸.

Η πραγματική κινητική εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της διαλυτότητας του ενεργοποιητή και του απενεργοποιητή, τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, τις παραλλαγές των δομών τους, τη δραστηριότητα ανάλογα με τις συγκεντρώσεις και τη σύνθεση του μέσου αντίδρασης.



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της εξάρτησης της μετατροπής με το χρόνο σε γραμμικό και ημιλογαριθμικό σύστημα συντεταγμένων⁷.

Στους πολυμερισμούς στυρενίου και ακρυλικού μεθυλεστέρα, η κινητικά βέλτιστη αναλογία του υποκατάστατη σε σχέση με το χαλκό καθορίζεται ότι είναι 2:1. Αντίθετα, σε τιμές μικρότερες από αυτήν την αναλογία, η ταχύτητα πολυμερισμού παραμένει σταθερή.

3.2.5 Μοριακό Βάρος και Δείκτης Πολυδιασποράς

Με τη μέθοδο του ATRP, έχουν συντεθεί καλά καθορισμένα πολυμερή με τα μοριακά τους βάρη να κυμαίνονται από 1000 g/mol έως και 150.000 g/mol, ωστόσο αντιδράσεις τερματισμού και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις λαμβάνουν μέρος στον ATRP και γίνονται πιο σημαντικές όταν λαμβάνονται υψηλότερα μοριακά βάρη πολυμερών.

Ο δείκτης πολυδιασποράς (\mathcal{D}) στον ATRP δίδεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 3.3):

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{k_p [RX]_0}{k_{da} [X-Cu^{II}]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (3.3)$$

Όπως φαίνεται λοιπόν και από την εξίσωση (3.3), η πολυδιασπορά μπορεί να μειωθεί με τη μετατροπή του μονομερούς (p), με αύξηση της σταθεράς απενεργοποίησης (k_{da}) αλλά και της συγκέντρωσης του απενεργοποιητή ($[X-Cu^{II}]$). Ωστόσο μπορεί να αυξηθεί με την σταθερά πολυμερισμού (k_p) και με την αύξηση της συγκέντρωσης του απαρχητή ($[RX]_0$)¹⁹. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως σε υψηλότερες μετατροπές (με την πάροδο του χρόνου αντίδρασης δηλαδή), οι πολυμερικές αλυσίδες γίνονται όλο και πιο ομοιόμορφες με τις συνεχείς αντιδράσεις ανταλλαγής. Επίσης πιο ομοιόμορφες αλυσίδες λαμβάνονται όταν ο

απενεργοποιητής είναι πολύ δραστικός (π.χ. χρήση συμπλόκου Cu^{II} με 2,2'-bipyridine (2,2' διπυριδίνη) ή N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine (πενταμεθυλοδιεθυλενοτριαμίνη).

Αυτή η εξίσωση ισχύει για συνθήκες όπου ο απαρχητής έχει καταναλωθεί πλήρως και οι βαθμοί πολυμερισμού είναι αρκετά υψηλοί· αλλιώς πρέπει να προστεθεί όρος $(1/\text{DP}_n)$ (κατανομή Poisson).

3.2.6 Μονομερή στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Με την συγκεκριμένη μέθοδο πολυμερισμού (ATRP), έχουν πολυμεριστεί επιτυχώς πληθώρα μονομερών όπως:

- ❖ Στυρενικά^{22,23,25}
- ❖ (Μεθ)ακρυλικά^{23,24,25}
- ❖ (Μεθ)ακρυλαμίδια²⁶
- ❖ Διένια²⁷
- ❖ Βινυλοπιρυδίνες²⁸

Τα προαναφερθέντα είδη μονομερών περιέχουν υποκαταστάτες οι οποίοι μπορούν να σταθεροποιήσουν τις αναπτυσσόμενες μακρόριζες⁷. Ακόμη και υπό τις ίδιες συνθήκες χρησιμοποιώντας τον ίδιο καταλύτη, κάθε μονομερές έχει τη δική του μοναδική σταθερά ισορροπίας μεταφοράς ατόμου για τα ενεργά και αδρανή κέντρα. Το γινόμενο της k_p και της σταθεράς ισορροπίας ($k_{eq} = k_a/k_{da}$) καθορίζει ουσιαστικά τον ρυθμό πολυμερισμού. Αυτός είναι εύλογα ο κύριος λόγος γιατί σε λιγότερο δραστικά μονομερή όπως ολεφινικά, αλογονικά αλκένια και βινυλικά οξέα, ο πολυμερισμός τους είναι εξαιρετικά αργός ή και αδύνατος⁷. Έτσι για κάθε συγκεκριμένο μονομερές, η συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών αλλά και ο ρυθμός απενεργοποίησης των ριζών πρέπει να ρυθμίζεται ώστε να διατηρείται ο επαρκής έλεγχος του πολυμερισμού.

Στυρενικά Μονομερή

Το στυρένιο, όπως και διάφορα παράγωγά του, έχουν χρησιμοποιηθεί σε ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου με καταλυτικά συστήματα που περιείχαν χαλκό, ρουθίνιο, σίδηρο ή ακόμα και ρήνιο. Παρ' όλα αυτά, ο χαλκός φαίνεται να υπερτερεί για τη λήψη καλά καθορισμένων πολυστυρενίων αλλά και πολυ(μεθακρυλικών), που

εμφανίζουν χαμηλή πολυδιασπορά και ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα.

Ένα από τα πιο εκτενώς μελετημένα συστήματα είναι ο πολυμερισμός του στυρενίου με $\text{CuBr}/(\text{dNbpy})_2$ ως καταλυτικό σύστημα και τα βρωμιωμένα αλκύλια ως απαρχητές στους 110 °C. Η θερμοκρασία της αντίδρασης μπορεί να μειωθεί στους 80-90 °C ώστε να συντεθούν καλά καθορισμένα πολυστυρενικά ομοπολυμερή σε ικανοποιητικό χρονικό διάστημα με την χρήση ενός πιο δραστικού καταλυτικού συστήματος όπως είναι το $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$ ^{7,29}. Για να αυξηθεί η διαλυτότητα του καταλυτικού συστήματος, προτιμώνται υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου μέσω ATRP. Η αντίδραση σύνθεσης ομοπολυμερούς πολυστυρενίου μπορεί να διεξαχθεί με πολυμερισμό μάζας ή με πολυμερισμό διαλύματος, αλλά θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν το γεγονός πως η σταθερότητα της ομάδας του αλογονιδίου εμφανίζει άμεση εξάρτηση από τον διαλύτη.

Έχουν συντεθεί πλήθος πολυστυρενίων με εύρος μοριακών βαρών από 1000 g/mol έως 100.000 g/mol και χαμηλούς δείκτες πολυδιασποράς. Καλύτερος έλεγχος του μοριακού βάρους επιτεύχθηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, εξαιτίας της μικρότερης συμβολής της θερμικής αυτό-έναρξης στην πορεία της αντίδρασης⁷.

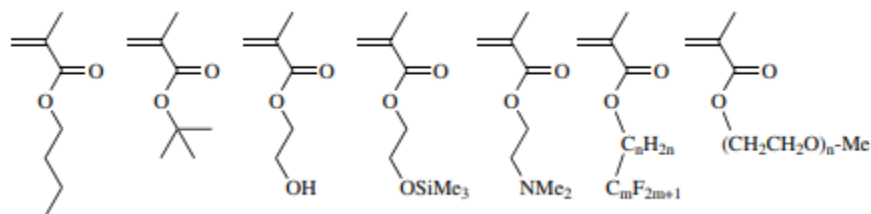
(Μεθ)ακρυλικά Μονομερή

Η ικανότητα του MMA (μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) να πολυμερίζεται εύκολα σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος διαθέσιμων καταλυτών για την αντίδραση πολυμερισμού ATRP οφείλεται στη σχετική ευκολία ενεργοποίησης των αδρανών κέντρων και οι υψηλές τιμές των σταθερών ισορροπίας του ATRP. Οι σταθερές ισορροπίας μπορούν μερικές φορές να είναι πολύ υψηλές για να ληφθεί ένας καλά ελεγχόμενος πολυμερισμός ATRP, όπως συμβαίνει με τη χρήση υποκαταστατών Me_6TREN ⁷.

Οι περισσότεροι πολυμερισμοί του MMA πραγματοποιούνται σε διάλυμα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 70 έως 90 °C. Οι διαλύτες είναι απαραίτητοι για τη διαλυτοποίηση του σχηματιζόμενου πολυμερούς πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA), το οποίο έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_g > 100^\circ\text{C}$. Επιπλέον, ο πολυμερισμός διαλύματος βοηθά στη διατήρηση της συγκέντρωσης των αναπτυσσόμενων ριζών χαμηλή. Κάτω από συγκρίσιμες συνθήκες, ο πολυμερισμός του MMA με τη χρήση

καταλυτικού συστήματος Cu εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη σταθερά ισορροπίας σε σύγκριση με το στυρένιο και τον ακρυλικό μεθυλεστέρα (MA). Ως αποτέλεσμα, υψηλότερη αραίωση και χαμηλότερη συγκέντρωση καταλύτη θα πρέπει να χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό του MMA⁷.

Εκτός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, μία πληθώρα μεθακρυλικών εστέρων έχουν πολυμεριστεί σε πολυμερισμούς μάζας ή διαλύματος, όπως ο μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (tBMA)^{30,31}, ο μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας (HEMA)³², κ.α. Οι θερμοκρασίες της πλειονότητας των πολυμερισμών του tBMA που έχουν πραγματοποιηθεί κυμαίνονται από 60-85°C^{30,31}. Στο Σχήμα 3.5 απεικονίζονται διάφορα μεθακρυλικά μονομερή που έχουν πολυμεριστεί με ATRP.



Σχήμα 3.5 Μεθακρυλικά μονομερή που έχουν πολυμεριστεί με ATRP¹⁷.

3.2.7 Απαρχητές Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Ο κύριος ρόλος του απαρχητή στον ATRP είναι να προσδιορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ελευθέρων ριζών. Εάν η ταχύτητα του σταδίου της έναρξης είναι μεγάλη και η αντίστοιχη της διάδοσης και του τερματισμού αμελητέα, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή βαθμός πολυμερισμού (DP) αυξάνεται αντιστρόφως ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του σύμφωνα με τη σχέση (3.4)¹⁷:

$$DP = \frac{[M_0]}{[\text{απαρχητή}]}} \times \text{μετατροπή \%} \quad (3.4)$$

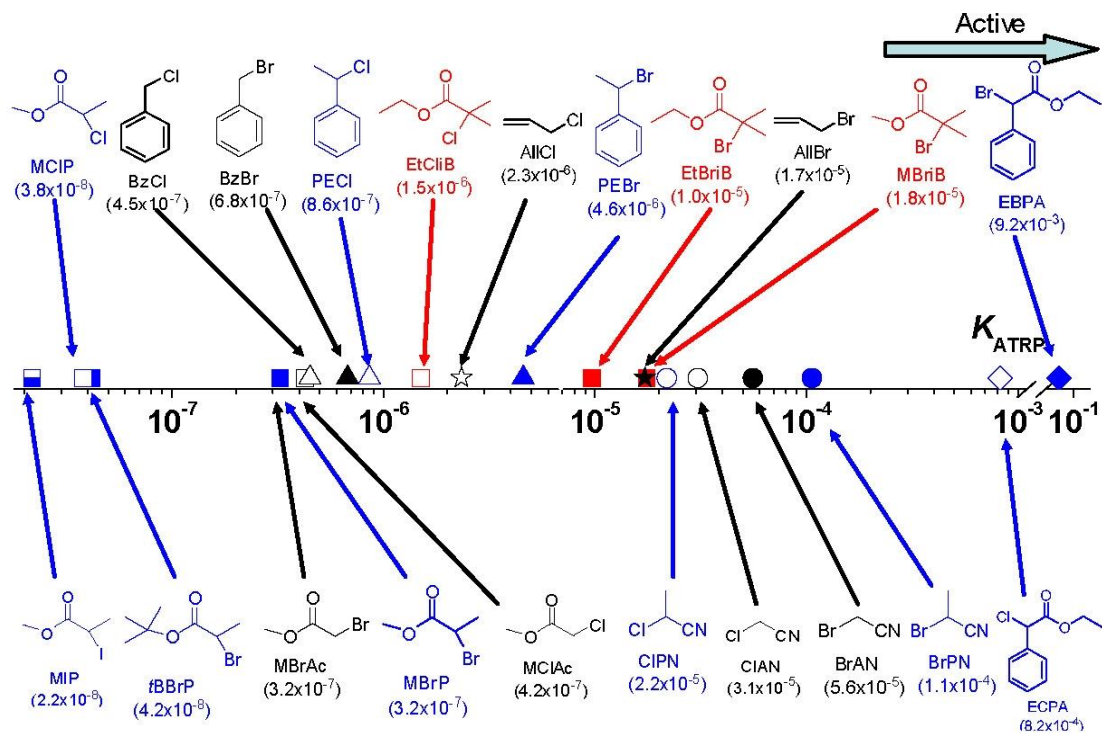
Κύριο είδος απαρχητών στον ATRP αποτελούν τα αλκυλαλογονίδια R-X. Για να συντεθούν καλώς καθορισμένα πολυμερή με μικρούς δείκτες πολυδιασποράς, η ομάδα αλογονιδίων, X, θα πρέπει να μετατοπισθεί γρήγορα και επιλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του μετάλλου μετάπτωσης¹⁷. Συνήθως, αυτή η γρήγορη

μετατόπιση λαμβάνει μέρος όταν το αλογόνο X είναι βρώμιο ή χλώριο και ο έλεγχος του μοριακού βάρους είναι βέλτιστος⁷.

Η ενεργότητα του απαρχητή εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

1. Από την ομάδα η οποία σταθεροποιεί την ρίζα $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$. Πολλαπλές λειτουργικές ομάδες ενδέχεται να αυξάνουν τη δραστηριότητα του αλκυλαλογονιδίου όπως παραδείγματος χάριν ο τετραχλωράνθρακας. Επίσης βασικό ρόλο κατέχει και ο βαθμός υποκατάστασης. Τα τριτοταγή αλκυλαλογονίδια είναι καλύτεροι απαρχητές από τα δευτεροταγή τα οποία είναι καλύτερα από τα πρωτοταγή αλκυλαλογονίδια⁷.
2. Από το πόσο ισχυρός είναι ο δεσμός της κάθε ομάδας αλκυλαλογονιδίων με τον άνθρακα: $R-Cl > R-Br > R-I$. Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια για την διάσπαση του δεσμού R-Br σε σχέση με τον δεσμό R-Cl, και ακόμη χαμηλότερη ενέργεια για να διασπαστεί ο δεσμός R-I. Ωστόσο η χρήση των αλκυλοϊωδιδίων απαιτούν ειδικές προφυλάξεις, αφού είναι ευαίσθητα στο φως, μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα ιωδιούχων μετάλλων τα οποία έχουν ασυνήθιστη δραστηριότητα (π.χ. CuI_2) και τέλος ο δεσμός R-I μπορεί να διασπαστεί ετερολυτικά⁷. Έτσι, τα πιο συνήθη αλογόνα που χρησιμοποιούνται είναι το βρώμιο και το χλώριο.

Εν γένει, ο ίδιος τύπος αλογόνου που εμπεριέχεται στον απαρχητή εμπεριέχεται και στο σύμπλοκο μετάπτωσης (π.χ. R-Br/CuBr). Ωστόσο, η ανταλλαγή αλογόνων πολλές φορές, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να λάβουμε καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού. Σε ένα μικτό σύστημα έναρξης αλογονιδίων R-X/Mt-Y (X, Y = Br ή Cl), ο κύριος όγκος των πολυμερικών αλυσίδων τερματίζονται με χλώριο λόγω του ισχυρότερου δεσμού αλκυλοχλωριδίου. Έτσι, η ταχύτητα της έναρξης αυξάνεται σε σχέση με τη διάδοση και ο 2-βρωμοϊσοβουτυρικός αιθυλεστέρας (EBrib)/CuCl οδηγεί σε έναν καλύτερα ελεγχόμενο πολυμερισμό του MMA σε σύγκριση με το σύστημα 2-βρωμοϊσοβουτυρικό αιθυλεστέρα/CuBr³³. Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται η επίδραση της δομής του απαρχητή στην σταθερά ισορροπίας του ATRP (K_{ATRP}). Αναφέρεται σε καταλυτικό σύστημα $Cu^I X/TPMA$ όπου X = Br ή Cl σε ακετονιτρίλιο στους 22 °C³⁴.



Σχήμα 3.6 Επίδραση της δομής διάφορων απαρχητών στην K_{ATRP} ³³.

Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός πως επιλέγοντας τον απαρχητή έτσι ώστε η δομή του να ομοιάζει την δομή του μονομερούς είναι αρκετά πιθανότερο τα προκύπτοντα πολυμερή να είναι καλώς καθορισμένα, με χαμηλούς δείκτες πολυδιασποράς και μεγάλο ποσοστό λειτουργικότητας άκρου αλυσίδας³⁴. Οι απαρχητές μπορεί να είναι μονοδραστικοί, διδραστικοί ή πολυδραστικοί και ανάλογα με την δραστικότητά τους επιτρέπουν το πολυμερισμό σε πολύπλοκες αρχιτεκτονικές όπως αστεροειδή πολυμερή, πολυμερικές βούρτσες, κ.α.²⁹.

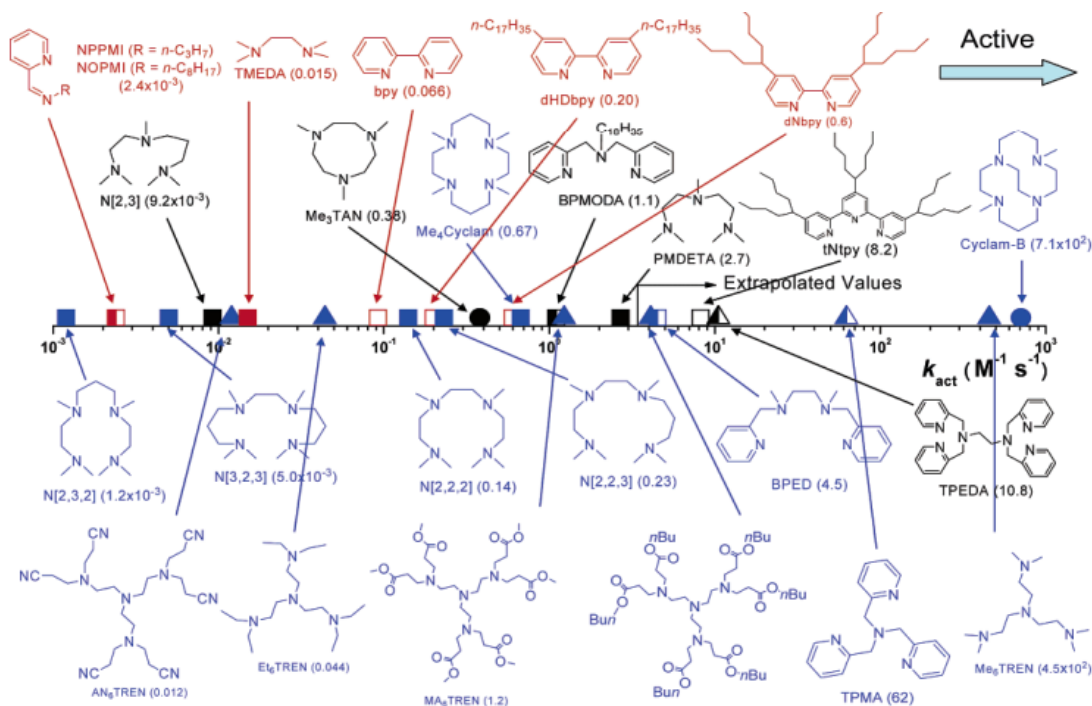
3.2.8 Καταλυτικά Συστήματα Ριζικού Πολυμερισμού Μεταφοράς Ατόμου

Το καταλυτικό σύστημα αποτελεί ίσως την πιο σημαντική παράμετρο της τεχνικής ATRP. Κι αυτό γιατί καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της ανταλλαγής μεταξύ των αδρανών και των ενεργών κέντρων. Όπως προαναφέρθηκε αποτελείται από το μέταλλο μετάπτωσης και τον υποκαταστάτη. Υπάρχουν αρκετές προϋποθέσεις για έναν αποτελεσματικό καταλύτη μετάλλου μετάπτωσης⁷:

- ❖ Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις διαφοράς ενός ηλεκτρονίου.
- ❖ Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει χημική συγγένεια προς το αλογόνο για την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των ριζών.
- ❖ Το σθένος του μετάλλου θα πρέπει να μπορεί να αυξηθεί ώστε να φιλοξενήσει το άτομο αλογόνου κατά την οξείδωση.
- ❖ Ο υποκαταστάτης θα πρέπει να συγκρατεί το μέταλλο σχετικά ισχυρά.
- ❖ Δεν θα πρέπει να συμμετέχει σε άλλες αντιδράσεις εκτός της μεταφοράς ατόμου.

Μέταλλα μετάπτωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς στο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου είναι ο σίδηρος (Fe)³⁶, το ρουθίνιο (Ru)³⁷, το κοβάλτιο (Co)³⁸, το τιτάνιο (Ti)³⁹, το νικέλιο (Ni)⁴⁰, ο μόλυβδος (Mo)⁴¹, το ρήνιο (Re)⁴², το παλλάδιο (Pd)⁴³, το όσμιο (Os)⁷ και ο χαλκός (Cu)³⁵. Το πιο σύνηθες μέταλλο μετάπτωσης όμως που χρησιμοποιείται είναι ο χαλκός Cu, κι αυτή η προτίμηση έναντι των άλλων μετάλλων μετάπτωσης γίνεται διότι η οξειδωμένη κατάστασή του Cu^{II} είναι αρκετά σταθερή. Επιπροσθέτως, υπάρχει μεγάλη ευελιξία στην επιλογή κατάλληλου αμιδικού υποκαταστάτη (Ligand)²⁰.

Ως προς τον υποκαταστάτη τώρα, ο βασικός λόγος ύπαρξής του στο καταλυτικό σύστημα είναι ότι συμβάλλει στη διαλυτοποίηση του μετάλλου μετάπτωσης στα οργανικά μέσα και ρυθμίζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του μεταλλικού κέντρου για την εξασφάλιση της απαραίτητης ενέργειας για να πραγματοποιηθεί επιτυχώς η μεταφορά ατόμου⁷. Η ενεργότητα του συμπλόκου χαλκού με αλλαγή του υποκαταστάτη στην εκάστοτε αντίδραση πολυμερισμού δύναται να ποικίλει έως και 10 τάξεις μεγέθους σε ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, διαλύτης, απαρχητής). Στο Σχήμα 3.7⁴⁴ παρουσιάζονται οι τιμές της σταθεράς ενεργοποίησης του απαρχητή EtBrIB από διάφορους υποκαταστάτες με παρουσία Cu^IY (Y= Br ή Cl) σε ακετονιτρίλιο στους 35 °C.



Σχήμα 3.6 Τιμές σταθερών ενεργοποίησης διάφορων υποκαταστατών που έχουν χρησιμοποιηθεί στον ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου σε καταλυτικά συστήματα με βάση τον χαλκό⁴⁴.

Ενώσεις υποκαταστατών με βάση το άζωτο (N) έχουν χρησιμοποιηθεί και χρησιμοποιούνται σε ριζικούς πολυμερισμούς μεταφοράς ατόμου καταλυόμενους κυρίως από Cu και Fe. Συγκεκριμένα, σε αντιδράσεις ATRP που ως μέταλλο μετάπτωσης χρησιμοποιείται ο Cu οι προαναφερθέντες υποκαταστάτες λειτουργούν ιδιαίτερα καλά, εν αντιθέσει με υποκαταστάτες θείου, οξυγόνου και φωσφόρου οι οποίοι είναι λιγότερο αποτελεσματικοί λόγω της μη κατάλληλης ηλεκτρονιακής τους δομής¹⁷. Η δραστηριότητα των αζωτούχων υποκαταστατών εξαρτάται από⁷:

1. Τον αριθμό των ατόμων συντονισμού (4 άτομα N > N3 > N2 > N1)
2. Τον αριθμό ατόμων άνθρακα (C2 > C3 >> C4)
3. Την αρχιτεκτονική του (κυκλική γέφυρα > διακλάδωση > κυκλική δομή ≈ γραμμική δομή)
4. Τη φύση του αζώτου (πυριδίνη ≈ αλκυλαμίνη > αλκυλιμίνη > αρυλιμίνη > αρυλαμίνη)

Έχουν χρησιμοποιηθεί και υποκαταστάτες με βάση το φώσφορο σε αρκετά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης που μελετήθηκαν σε ATRP, συμπεριλαμβανομένου του ρηνίου, ρουθηνίου, σιδήρου, ροδίου, νικελίου και παλλαδίου, όχι όμως του χαλκού⁷.

Η κατάλληλη επιλογή του υποκαταστάτη, επηρεάζει την κινητική της συνθετικής πορείας μέσω του ATRP, επιδρώντας σε πολύ μεγάλο ποσοστό στον έλεγχο του πολυμερισμού.

Οι υποκαταστάτες πρέπει επίσης να διευκολύνουν την απομάκρυνση και την ανακύκλωση του καταλύτη. Μπορούν επίσης να επιτρέπουν την ακινητοποίηση του καταλύτη και την κατανομή του μεταξύ δύο φάσεων⁷.

3.2.9 Απομάκρυνση του Καταλυτικού Συστήματος από το Πολυμερές

Η συνήθης διαδικασία απομάκρυνσης του καταλυτικού συστήματος από το συντιθέμενο πολυμερές γινόταν με τη χρήση στηλών αλούμινας και καταβύθιση του διαλύματος πολυμερούς σε κακό διαλύτη. Παρόλο που αυτή η μέθοδος είναι αποτελεσματική, το πέρασμα ενός ιξώδους διαλύματος πολυμερούς μέσω μιας στήλης αλουμίνας είναι δύσκολο σε σχετικά μεγάλης κλίμακας αντιδράσεις (>10 g)⁷. Επιπλέον, οι επαναλαμβανόμενες καταβυθίσεις απαιτούν τη χρήση σημαντικών ποσοτήτων διαλύτη. Γι' αυτό το λόγο γίνεται χρήση σκόνης οξικής ή ουδέτερης αλούμινας (Al₂O₃), ενώ στην περίπτωση ύπαρξης ακραίων ενεργών ομάδων στις πολυμερικές αλυσίδες, η ουδέτερη αλούμινα αποφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα.

Επιπλέον, ένας ακόμη τρόπος είναι η χρήση μακροπορώδους ιοντο-ανταλλακτικής ρητίνης (π.χ. Dowex MSC-1) που περιέχει όξινες ομάδες, η οποία συνεισφέρει σημαντικά στη συλλογή και ανακύκλωση του χρησιμοποιούμενου μετάλλου μετάπτωσης⁴⁴. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του καταλυτικού συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη, από τη θερμοκρασία κατά την διαδικασία καθαρισμού αλλά και από τον υποκαταστάτη που έχει χρησιμοποιηθεί στο σύμπλοκο μετάπτωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα στη βιβλιογραφία αποτελεί το σύστημα CuBr/PMDETA το οποίο απομακρύνθηκε στο μισό χρονικό διάστημα από ότι το σύστημα CuBr/2bpy⁴⁴. Έχει βρεθεί πειραματικά, πως όσο πιο πολικός είναι ο διαλύτης ή υψηλότερη θερμοκρασία, τόσο πιο εύκολα απομακρύνεται το καταλυτικό σύστημα.

3.2.10 Διαλύτες που Χρησιμοποιούνται στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συστήματα παρουσία διαλύτη, χωρίς διαλύτη αλλά και σε ετερογενή συστήματα (γαλακτώματα, αιωρήματα). Πληθώρα διαλυτών όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αλκοόλη και νερό έχουν χρησιμοποιηθεί με διάφορα μονομερή. Η χρήση διαλύτη σε πολλές περιπτώσεις είναι απαραίτητη, ειδικά όταν το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του⁷.

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την επιλογή του διαλύτη. Οι αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας από το διαλύτη στις ρίζες πρέπει να είναι ελάχιστες. Επιπλέον, αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και του καταλυτικού συστήματος θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Τέλος, πιθανή είναι και η «δηλητηρίαση» του καταλύτη από τον διαλύτη (π.χ. καρβοξυλικά οξέα ή φωσφίνη σε ATRP με καταλυτικό σύστημα με βάση το χαλκό)¹⁷.

3.2.11 Θερμοκρασία και Χρόνοι Αντίδρασης στο Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Ο ρυθμός πολυμερισμού στον ATRP αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, λόγω της αύξησης τόσο της σταθεράς του ρυθμού διάδοσης των ριζών όσο και της σταθεράς ισορροπίας μεταφοράς ατόμου. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της υψηλότερης ενέργειας ενεργοποίησης για τη διάδοση των ριζών από ό,τι για τον τερματισμό των ριζών, παρατηρούνται υψηλότεροι λόγοι k_p/k_t και καλύτερος έλεγχος του πολυμερισμού. Ωστόσο, αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις γίνονται πιο έντονες και συχνές σε υψηλές θερμοκρασίες⁷.

Γενικά, η διαλυτότητα του καταλυτικού συστήματος αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως επίσης και η πιθανότητα διάσπασής του. Η βέλτιστη θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από το μονομερές που χρησιμοποιείται, το καταλυτικό σύστημα, και το επιθυμητό μοριακό βάρος.

Σε υψηλές μετατροπές μονομερούς, ο ρυθμός διάδοσης επιβραδύνεται σημαντικά ωστόσο, ο ρυθμός οποιασδήποτε άλλης παράπλευρης αντίδρασης δεν επηρεάζεται, καθώς οι περισσότερες από αυτές είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση μονομερούς⁷.

Οι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς μπορεί να μην αυξήσουν τον δείκτη πολυδιασποράς του τελικού πολυμερούς, αλλά θα προκαλέσουν απώλεια-απενεργοποίηση των δραστικών-τελικών ομάδων (-Br, -Cl, κλπ.)⁴⁵. Έτσι, για να ληφθούν πολυμερή με υψηλή λειτουργικότητα των τελικών ομάδων ή για τη μετέπειτα σύνθεση συσταδικών συμπολυμερών, η μετατροπή δεν θα πρέπει να υπερβαίνει το 95%.

3.2.12 Σύνθεση Συμπολυμερών με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

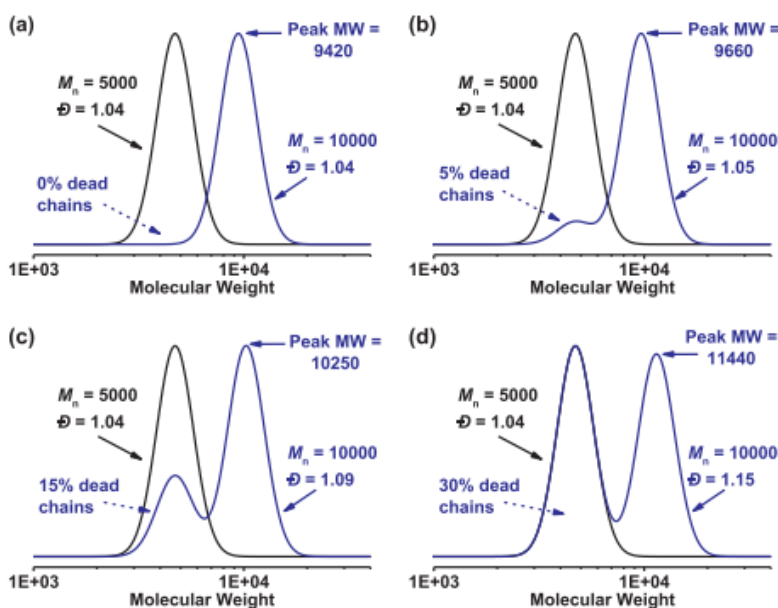
Τα συμπολυμερή κατά συστάδες μπορούν να παραχθούν είτε από έναν μακροαπαρχητή που συντέθηκε με ATRP είτε με τη χρήση κάποιου άλλου μηχανισμού. Επιπροσθέτως, η ανάπτυξη των επόμενων συστάδων μπορεί να επιτευχθεί είτε με τη χρήση ενός απομονωμένου μακροαπαρχητή είτε με την επιτόπου προσθήκη δεύτερου μονομερούς σε μια αντίδραση λίγο πριν ολοκληρωθεί⁷.

Έχοντας σαν απαραίτητη προϋπόθεση την πλήρη λειτουργικότητα του άκρου της μακρομοριακής αλυσίδας με την παρουσία ατόμου αλογόνου, με τον ATRP είναι εφικτή η σύνθεση δισυσταδικών, τρισυσταδικών ή πολυσυσταδικών συμπολυμερών. Ορισμένοι τρόποι ελέγχου της λειτουργικότητας των άκρων των αλυσίδων είναι οι εξής:

1. Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) χρησιμοποιείται ευρέως για την επαλήθευση της παρουσίας του δεσμού άνθρακα-αλογόνου (CH-Br π.χ.)⁴⁶.
2. Η φασματομετρία μάζας επίσης χρησιμοποιείται για την επιβεβαίωση του βαθμού της εναπομείνας λειτουργικότητας αν και τα δεδομένα μπορεί να είναι λιγότερο αξιόπιστα λόγω των ευαισθησιών που εξαρτώνται από τη δομή των τελικών ομάδων και της χαμηλής σταθερότητας των αλκυλαλογονιδίων⁴⁷.
3. Συνεχίζοντας τον πολυμερισμό του ομοπολυμερούς, δρώντας το ίδιο το ομοπολυμερές σαν μακροαπαρχητής για τον περαιτέρω πολυμερισμό του, μπορεί να διαπιστωθεί μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) το ποσοστό το λειτουργικών άκρων που υπήρχαν στο αρχικό πολυμερές. Αυτό θα παρατηρηθεί από το γεγονός ότι στις αλυσίδες που δεν υπέστησαν τερματισμό (διατήρησαν το ενεργό άκρο τους), θα αυξηθεί το μοριακό τους

βάρος και αυτό θα παρατηρηθεί στο χρωματογράφημα, από τον μικρότερο χρόνο έκλουσης των μορίων⁴⁸.

Η σαφής μετατόπιση ολόκληρης της κορυφής προς τα υψηλά μοριακά βάρη επιβεβαιώνει την υψηλή λειτουργικότητα του άκρου της αλυσίδας στον μακροαπαρχητή (Σχήμα 3.7a). Ωστόσο, όταν η λειτουργικότητα είναι χαμηλότερη, μέρος του μακροαπαρχητή δεν αντιδρά (Σχήμα 3.7b-d). Η κορυφή του συμπολυμερούς μετατοπίζεται προς τα υψηλότερα μοριακά βάρη όταν ένα υψηλότερο κλάσμα ανενεργού μακροαπαρχητή είναι παρόν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποσότητα του μονομερούς στο στάδιο της ανάπτυξης της αλυσίδας είναι σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις, ωστόσο ο αριθμός των ζωντανών αλυσίδων που μπορούν να επεκταθούν μειώνεται προοδευτικά. Αυτό μεταβάλλει την αναλογία μονομερούς/απαρχητή, δηλαδή τον επιδιωκόμενο βαθμό πολυμερισμού (DP_T) της δεύτερης συστάδας⁴⁸.



Σχήμα 3.7 Αναπαράσταση χρωματογραφημάτων SEC. Μακροαπαρχητές με (a) 100%, (b) 95%, (c) 85% και (d) 70% λειτουργικότητα άκρου αλυσίδας, πριν (μαυρο) και μετά την επέκταση αλυσίδας⁴⁸.

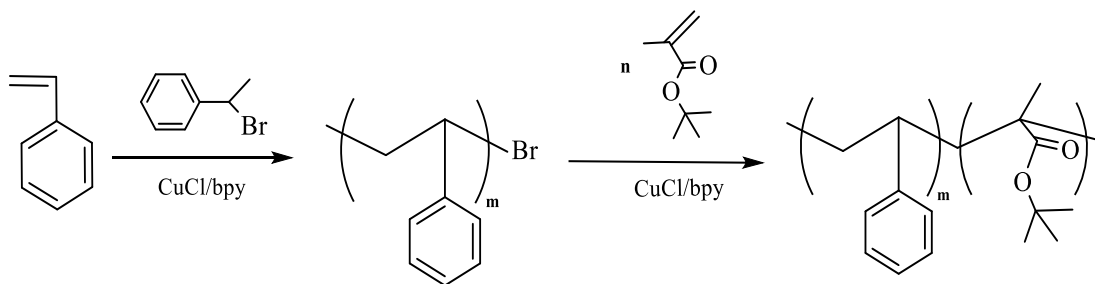
Εκτός της επαλήθευσης της λειτουργικότητας των άκρων, πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη η επαρκής ενέργεια για επανέναρξη του πολυμερισμού. Αυτό εξαρτάται τόσο από την ενεργότητα των μονομερών όσο και την ενεργότητα του απαρχητή. Στον ATRP η ενεργότητα των μονομερών είναι βασισμένη σε ένα συνδυασμό στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων και αλληλεπιδράσεων πολικότητας και ακολουθεί την εξής σειρά:

ακρυλονιτρίλιο > μεθακρυλικό εστέρες > στυρένια \approx ακρυλικοί εστέρες > ακρυλαμίδια⁴⁸. Αν για κάποιο λόγο, η παραπάνω σειρά δεν δύναται να τηρηθεί, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ανταλλαγή αλογόνου. Κατά την ανταλλαγή αλογόνου γίνεται χρήση ενός καταλυτικού συστήματος που έχει διαφορετικό αλογόνο από τον (μακρο)απαρχητή, π.χ. PS-Br ως μακροαπαρχητής και CuCl/PMDETA ως καταλυτικό σύμπλοκο. Η διαφορά ενεργότητας των δύο αλογόνων οδηγεί σε καλύτερο έλεγχο της πολυδιασποράς.

3.3 Ανασκόπηση Συνθέσεων Συμπολυμερούς του Τύπου PS-*b*-PtBMA

Από τα τέλη της δεκαετίας του 90' έχει αναφερθεί ένας μεγάλος αριθμός συνθέσεων συμπολυμερών κατά συστάδες τα οποία αποτελούνται από πολυστυρένιο και πολυ(μεθακρυλικό tert-βουτυλεστέρα).

Οι Guojian Wang και Deyue Yan⁴⁹ ήταν από τους πρώτους που συνέθεσαν τα συγκεκριμένα συσταδικά συμπολυμερή με απώτερο σκοπό τη μετέπειτα χημική τροποποίηση των δειγμάτων μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης για τη λήψη αμφίφιλων συμπολυμερών (PS-*b*-PMAA). Η διαδικασία περιλάμβανε αρχικά τον πολυμερισμό του στυρενίου για την σύνθεση του μακροαπαρχητή PS-Br ($[1-PEBr]/[CuCl]/[bpy] = 1:1:3$) (απαρχητής : καταλυτικό σύστημα : υποκαταστάτης) το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την ακόλουθη προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (tBMA). Ο πολυμερισμός έγινε σε κατάλληλη διάταξη και πραγματοποιήθηκαν κύκλοι αζώτου(N₂)-κενού με σκοπό την απομάκρυνση ατμοσφαιρικών στοιχείων και την επίτευξη αδρανούς ατμοσφαιράς. Οι δείκτες πολυδιασποράς των δειγμάτων που επιτεύχθηκαν ήταν αρκετά ικανοποιητικοί και κυμαίνονταν από 1.13 έως 1.24. Ακολούθησε ο πολυμερισμός του δεύτερου μονομερούς, με μακροαπαρχητή το PS-Br και αναλογία πολυμερισμού ($[PS-Br]/[CuCl]/[bpy] = 1:1:3$) όπου οι τιμές των δεικτών πολυδιασποράς παρέμειναν εξίσου ικανοποιητικοί για τα δεδομένα ενός ζωντανού ριζικού πολυμερισμού και συγκεκριμένα σε εύρος από 1.15 έως 1.32. Η πορεία που ακολουθήθηκε περιγράφεται με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Σχήμα 3.8 Σύνθεση μακροαπαρχητή PS-Br και προσθήκη του δεύτερου μονομερούς.

Οι R. Krishnan, K.S.V. Srinivasan⁵⁰ μελέτησαν τον πολυμερισμό του tBMA με διαφορετικά συστήματα (μακρο)απαρχητή, καταλυτικού συστήματος και διαλύτη. Ο πολυμερισμός σε σύστημα διαλύτη διφαινυλαιθέρα, αλλά και με απουσία διαλύτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση CuBr συμπλοκοποιημένου με PMDETA σε συνδυασμό με 2-βρωμοπροπιονιτρίλιο (BPN) ως απαρχητή σε θερμοκρασία δωματίου και η μελέτη έδειξε μια καμπυλότητα στην πρώτη τάξης γραφική παράσταση της κινητικής. Ο ελεγχόμενος πολυμερισμός σε διάλυμα μεθανόλης είχε ως αποτέλεσμα βραδύτερο ρυθμό πολυμερισμού και χαμηλότερα μοριακά βάρη. Ο μακροαπαρχητής PS-Br που συντέθηκε, βρέθηκε να είναι ένας ιδιαίτερα αποτελεσματικός απαρχητής για τον πολυμερισμό του tBMA σε σύστημα καταλύτη CuCl/PMDETA όπου παρήγαγε καλά καθορισμένα συσταδικά συμπολυμερή με χαμηλές πολυδιασπορές. Διαφορετικά το καταλυτικό σύστημα CuBr/PMDETA παρουσίασε αναποτελεσματικό πολυμερισμό του tBMA με χαμηλά μοριακά βάρη και υψηλότερες πολυδιασπορές.

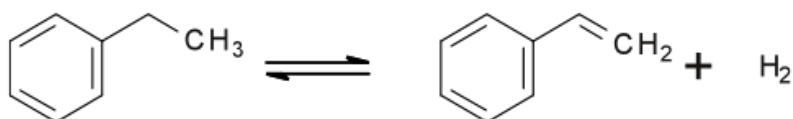
Οι Yan chang hao κ.α.⁵¹ συνέθεσαν επίσης δείγματα PS-b-PtBMA σκοπό την ακόλουθη υδρόλυσή τους για την παρασκευή αμφίφιλων πορώδων μεμβρανών. Αρχικά, για τη σύνθεση του μακροαπαρχητή χρησιμοποιήθηκε σύστημα ([Styrene]/[MBrP]/[CuBr]/[PMDETA] = 200:1:1:2) σε τολουόλιο, όπου MBrP ο 2-βρωμοπροπιονικός μεθυλεστέρας. Προέκυψε πολυμερές με εξαιρετικά ικανοποιητικό δείκτη πολυδιασποράς $\bar{D}=1.07$ και στη συνέχεια συντέθηκε το δυσυσταδικό συμπολυμερές PS-PtBMA. Οι Yan chang hao κ.α.⁵¹ μελέτησαν το πώς επηρεάζει η θερμοκρασία τα μοριακά βάρη και τον δείκτη πολυδιασποράς του PS-Br. Όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν 80 °C, ο ρυθμός μετατροπής και το μοριακό βάρος του προϊόντος ήταν μικρό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτή την περίπτωση, το σύστημα δεν έλαβε την απαραίτητη ενέργεια για τη δημιουργία ενεργών ριζών, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση

των ενεργών ριζών να είναι αρκετά μικρή. Η αύξηση της θερμοκρασίας στους 100°C, οδήγησε σε μικρότερο ρυθμό μετατροπής και χαμηλότερο μέσο μοριακό βάρος, γεγονός που αποδίδεται στην εύκολη ανόρθωση του δεσμού C-Br του MBrP κατά την έναρξη της αντίδρασης, οδηγώντας σε υψηλή συγκέντρωση των πρωτογενών ριζών και αύξηση των παράπλευρων αντιδράσεων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την μείωση της αποτελεσματικότητας του απαρχητή, αλλά και την εμφάνιση περισσειας Cu^{2+} που συνείσφερε στην επιβράδυνση της αντίδρασης πολυμερισμού. Η ιδανική θερμοκρασία η οποία συνεπάγεται με υψηλότερη συγκέντρωση ενεργών ριζών και κατ' επέκταση αυξημένες μετατροπές προσδιορίστηκε στους 90 °C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Πολυστυρένιο (PS)

Το μονομερές στυρένιο παράγεται στην πράξη από την αντίδραση βενζολίου και αιθυλενίου (αντίδραση Friedel-Crafts) η οποία επιτεύχθηκε πρώτη φορά κατά τη δεκαετία του 1930. Το βενζόλιο αντιδρά με το αιθυλένιο είτε στην υγρή φάση παρουσία καταλύτη (AlCl_3) (στη σύγχρονη παραγωγή το AlCl_3 αντικαταστάθηκε από ζεόλιθους) σε θερμοκρασία 85-95 °C και χαμηλή πίεση είτε στην αέρια φάση παρουσία καταλύτη ($\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$) σε θερμοκρασία 300 °C και πίεση περίπου 30 atm. Η αντίδραση σύνθεσης του στυρενίου παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα. (Σχήμα 4.1)⁵²



Σχήμα 4.1 Αντίδραση παραγωγής στυρενίου⁵².

Το πολυστυρένιο είναι ένας πολύ καλός ηλεκτρικός μονωτής, έχει εξαιρετική οπτική διαύγεια λόγω της έλλειψης κρυσταλλικότητας και εμφανίζει καλή χημική αντοχή στα αραιωμένα οξέα, βάσεις και αλκοόλες. Είναι επίσης εύκολο να επεξεργαστεί προκύπτοντας μεγάλος αριθμός τελικών προϊόντων, δεδομένου ότι είναι ένα ιξώδες υγρό πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = 90\text{-}102$ °C), που μπορεί εύκολα να χυτευθεί. Ωστόσο, το πολυστυρένιο έχει αρκετούς περιορισμούς. Δεν είναι ανθεκτικό σε οργανικούς διαλύτες, έχει μικρή αντίσταση στο οξυγόνο και στην υπεριώδη ακτινοβολία και είναι αρκετά εύθραυστο, επομένως έχει μικρή αντοχή στην κρούση λόγω της ακαμψίας του πολυμερούς. Κάτω από την T_g , έχει μέτρια έως υψηλή αντοχή εφελκυσμού (35 - 55 MPa), αλλά χαμηλή αντοχή σε κρούση (15 - 20 J/m). Βέβαια, παρά τις αδυναμίες αυτές, τα πολυμερή στυρενίου είναι πολύ ελκυστικά εμπορικά πλαστικά μεγάλου όγκου⁵². Τέλος, το πολυστυρένιο είναι εξαιρετικά υδρόφοβο, έχει δηλαδή υψηλή αντίσταση στην απορρόφηση υγρασίας, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για παρασκευή προϊόντων μόνωσης.

Συγκεντρωτικά, οι διάφορες ιδιότητες του πολυστυρενίου κατατάσσονται στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.1, Πίνακας 4.2, Πίνακας 4.3)^{53,54}, όπου παρουσιάζονται αντίστοιχα οι φυσικές ιδιότητες του, οι μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητές του και η χημική του ανθεκτικότητα.

Πίνακας 4.1 Φυσικές ιδιότητες του PS

PD	1.02-3.5
Θερμοκρασία πολυμερισμού	90-180 °C
Κρυσταλλική δομή	Ατακτικό, άμορφο
ρ (25 °C)	1.04-1.06
Χρώμα	Διαφανές/Λευκό
T_g	85-115 °C
Σημείο βρασμού	430 °C
Θερμοχωρητικότητα C_p	126 J/mol*K
Παράμετρος διαλυτότητας δ	18-20,8 MPa ^{1/2}

Πίνακας 4.2 Μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες του PS

Αντοχή στον εφελκυσμό	40-66 MPa
Μέτρο εφελκυσμού	2,250-3,300 MPa
Επιμήκυνση κατά τη θραύση	2-3%, 25-50% (τροποποιημένη μορφή)
Αντοχή στην κάμψη	66-95 MPa
Αντοχή στη θλίψη	70 MPa
Μέτρο κάμψης	3,530-3,630 MPa
Μέτρο Young	3,000-3,500 MPa
Λόγος Poisson	0.38

Παρατηρείται πως η αντοχή στον εφελκυσμό, στην κάμψη και στη θλίψη για το PS δεν είναι αρκετά υψηλή, αλλά εμφανίζει ικανοποιητική ικανότητα επιμήκυνσης κατά τη θραύση στην τροποποιημένη του μορφή [συμπολυμερή PS-PB, όπου PB το πολυ(βουταδιένιο)]. Βέβαια, παρουσιάζει υψηλό μέτρο εφελκυσμού, μέτρο κάμψης και μέτρο Young⁵³.

Πίνακας 4.3 Χημική ανθεκτικότητα του PS

Αλκοόλες	Καλή
Αλκάλια	Καλή
Υδρογονάνθρακες	Χαμηλή
Εστέρες	Χαμηλή
Κετόνες	Χαμηλή
Τολουόλιο, ΜΕΚ, Διοξάνη	Κοινοί Διαλύτες
Βενζόλιο, Χλωροφόρμιο, ΜΕΚ	Καλοί Διαλύτες
Ακετόνη, Αλκοόλη, Αιθυλεθέρας	Κακοί Διαλύτες

4.2 Πολυ(μεθακρυλικός τριτοταγής-βουτυλεστέρας) (PtBMA)

Το μονομερές του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγής-βουτυλεστέρα), το tBMA είναι ένα διαυγές άχρωμο υγρό με οσμή που ομοιάζει όλους τους εστέρες. Αποτελεί ένα αρκετά ευέλικτο μονομερές από το οποίο προκύπτουν πολυμερή τα οποία έχουν ευρεία χρήση σε ποικίλες εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις το PtBMA δεν επιλέγεται σαν ομοπολυμερές αλλά συμπολυμερίζεται με μία πληθώρα πολυμερών⁵⁵. Η ονομασία του, (τριτοταγής ή tert) προέρχεται από την διάταξη των τεσσάρων ανθράκων του που είναι συνδεδεμένοι στο ψ άκρο του.

Στους παρακάτω πίνακες⁵⁵ διακρίνονται μερικές από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του PtBMA:

Πίνακας 4.4 Φυσικές ιδιότητες του PtBMA

Θερμοκρασίες πολυμερισμού	60-85 °C
Κρυσταλλική δομή	Άμορφο
ρ (25 °C)	1.02 g/ml
Χρώμα	Διαφανές/Λευκό
T_g	107-128 °C
Θερμοχωρητικότητα C_p	204-220 J/mol*K
Παράμετρος διαλυτότητας δ	16-18 MPa ^{1/2}

Πίνακας 4.5 Χημική ανθεκτικότητα του PtBMA

Βενζόλιο, Διοξάνη, THF, Τολουόλιο, Ξυλένιο	Καλοί Διαλύτες
Εξάνιο, Αιθανόλη	Κακοί Διαλύτες

Οι κυριότερες και περισσότερες εφαρμογές του έχουν να κάνουν με επικαλύψεις, κόλλες, πλαστικά χρώματα, υλικά στεγανοποίησης και μόνωσης και γαλακτοματοποιητές. Μία επίσης ευρέως διαδεδομένη χρήση των PtBMA πολυμερών είναι τα λεπτά πολυμερικά φιλμ τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις δίνουν μεγάλη σταθερότητα σε ποικιλία περιβαλλόντων και συνθηκών επεξεργασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Χημική Τροποποίηση

5.1 Σύνθεση Συμπολυμερών κατά Συστάδες με Χημική Τροποποίηση

Τις τελευταίες δεκαετίες, παρά την πληθώρα μονομερών τα οποία δύναται να πολυμεριστούν με τη χρήση ενός ή συνδυασμού μεθόδων πολυμερισμού, οι προϋποθέσεις μιας διαδικασίας ζωντανού πολυμερισμού προκειμένου να παραχθούν συμπολυμερή με συγκεκριμένες ιδιότητες (αμφιφιλικότητα) ή καλά καθορισμένα συμπολυμερή κατά συστάδες, βάζει μερικούς φραγμούς στη φύση των μονομερών που μπορούν πραγματικά να χρησιμοποιηθούν. Αυτό το «φαινόμενο» ισχύει ιδιαίτερα στην περίπτωση των μονομερών που περιέχουν δραστικές ομάδες. Ως λύση αυτού του προβλήματος προτείνεται η χρήση μονομερών με προστατευμένη δραστικότητα. Η ομάδα προστασίας επιλέγεται κατάλληλα σε συνδυασμό με την δραστική ομάδα και την μέθοδο πολυμερισμού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί⁵⁶.

Πιθανό τρόπο επίλυσης αυτού του προβλήματος (τη σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες από μονομερή που είναι δύσκολο να πολυμεριστούν με ζωντανό μηχανισμό) αποτελεί επίσης η υιοθέτηση αντιδράσεων ανάλογων των πολυμερών (polymer-analogous reactions) κατά τις οποίες ένα κατάλληλα επιλεγμένο και καθορισμένο πρόδρομο πολυμερές μετασχηματίζεται σε ένα άλλο με τη χρήση των απαιτούμενων οργανικών αντιδράσεων. Έτσι, μεταβάλλοντας τη χημική φύση του πολυμερούς, αλλάζουν αισθητά και οι ιδιότητες του πρόδρομου πολυμερούς.

Βασικός σκοπός της συνθετικής αυτής μεθοδολογίας είναι η ανάπτυξη σχετικά ήπιων και συνάμα αποτελεσματικών συνθηκών αντίδρασης. Ο μετασχηματισμός της πρόδρομης συστάδας σε μια νέα, με την επιθυμητή χημική σύσταση και ιδιότητες, πρέπει να ολοκληρωθεί χωρίς να προκληθούν ανεπιθύμητες αντιδράσεις (αποικοδόμηση, δικτύωση) που μπορούν να επιδεινώσουν το υπόλοιπα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών. Ο αριθμός των δομικών μονάδων, η μοριακή αρχιτεκτονική και η κατανομή των μοριακών βαρών θα πρέπει κανονικά να παραμείνουν αμετάβλητα στο νέο συμπολυμερές που προκύπτει μετά την ολοκλήρωση της χημικής τροποποίησης.

Η σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες με χημική τροποποίηση των πρόδρομων συντιθέμενων πολυμερών πρέπει να θεωρείται πλέον ως ένας εναλλακτικός τρόπος για την επέκταση και βελτίωση των διαθέσιμων πολυμερικών υλικών μεταβάλλοντας τις

φυσικοχημικές τους ιδιότητες κατάλληλα. Μερικές χαρακτηριστικές αντιδράσεις τροποποίησης για τα πολυμερή είναι⁵⁶:

- ✚ Υδρόλυση
- ✚ Υδρογόνωση
- ✚ Υδροβορίωση/Οξειδωση
- ✚ Εποξείδωση
- ✚ Χλωρο/Βρωμομεθυλίωση
- ✚ Υδροπυριτίωση
- ✚ Μετατροπή σε τεταρτοταγές άτομο (Quaternization)
- ✚ Επίδραση θειϊκού οξέως (Sulfonation)

Το είδος της χημικής τροποποίησης που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι αυτό της υδρόλυσης, το οποίο και θα αναλυθεί στη συνέχεια.

5.2 Υδρόλυση

Η υδρόλυση αποτελεί μια χημική αντίδραση κατά την οποία μια χημική ένωση διασπάται μέσω αντίδρασης με το νερό. Με απλά λόγια, η υδρόλυση μίας ουσίας μπορεί να οριστεί ως η αντίδρασή του με το νερό. Πρόκειται για μια χημική διεργασία κατά την οποία ένα μόριο διασπάται σε δύο «μέρη» με την προσθήκη ενός μορίου νερού. Το ένα κομμάτι του μητρικού μορίου αποκτά ένα ιόν υδρογόνου (H^+), ενώ η άλλη ομάδα λαμβάνει την εναπομένουσα υδροξυλομάδα (OH^-)⁵⁸.

Στον τομέα της οργανικής χημείας, η υδρόλυση μπορεί να θεωρηθεί ως το αντίστροφο ή αντίθετο της αντίδρασης συμπύκνωσης, ενώ στην ανόργανη χημεία, η λέξη συναντάται συχνά σε διαλύματα αλάτων και στις αντιδράσεις με τις οποίες αυτά μετατρέπονται σε νέες ιοντικές ενώσεις ή σε ιζήματα (οξείδια, υδροξείδια ή άλατα)⁵⁸. Στη βιοχημεία, η υδρόλυση θεωρείται η αντίστροφη ή αντίθετη της αφυδάτωσης. Στην ηλεκτροχημεία, η υδρόλυση μπορεί επίσης να αναφέρεται στην ηλεκτρόλυση του νερού, μια διαδικασία κατά την οποία η τάση εφαρμόζεται σε ένα υδατικό μέσο, το οποίο παράγει ρεύμα και διασπά το νερό στα συστατικά του, υδρογόνο και οξυγόνο.

5.2.1 Φύση της Αντίδρασης της Υδρόλυσης

Όταν μια οργανική ένωση υφίσταται αντίδραση κατά την οποία ένα πυρηνόφιλο επιτίθεται σε ένα ηλεκτρονιόφιλο και εκτοπίζει μια αποχωρούσα ομάδα, τέτοιου είδους αντιδράσεις ονομάζονται αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Έτσι, οι αντιδράσεις υδρόλυσης είναι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης όπου το νερό δρα ως πυρηνόφιλο και επιτίθεται σε έναν οργανικό δεσμό⁵⁷. Τα πυρηνόφιλα είναι ιόντα πλούσια σε ηλεκτρόνια (εκτός από το νερό) και μπορεί να είναι ομάδες OH^- , NO_3^- , SO_4^- , HS^- , HCO_3^- και HPO_4^- .

Οι αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης, συμπεριλαμβανομένης της υδρόλυσης, μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο διαφορετικά κινητικά συστήματα: στις SN1 (υποκατάσταση, πυρηνόφιλη και μονομοριακή) και SN2 (υποκατάσταση, πυρηνόφιλη και διμοριακή) αντιδράσεις. Μία ουσία μπορεί να υποστεί υδρόλυση είτε με κινητική πορεία SN1 ή SN2, ανάλογα με τη χημική φύση της ουσίας και τις συνθήκες της αντίδρασης. Γενικά παρατηρείται ότι ένα ισχυρά πυρηνόφιλο μόριο ευνοεί την αντίδραση SN2, ενώ ένα λιγότερο πυρηνόφιλο ευνοεί τον μηχανισμό SN1. Ομοίως, η υψηλή συγκέντρωση πυρηνόφιλου ευνοεί την SN2 αντίδραση και η χαμηλή συγκέντρωση ευνοεί την αντίδραση SN1⁵⁷.

Στην καταλυόμενη από βάσεις υδρόλυση, το ιόν υδροξυλίου δρα ως πυρηνόφιλο, ενώ στην καταλυόμενη από οξέα αντίδραση υδρόλυσης, το ίδιο το νερό δρα ως πυρηνόφιλο. Καθώς το ιόν υδροξυλίου είναι πολύ ισχυρότερο πυρηνόφιλο από το νερό, η καταλυόμενη από βάση υδρόλυση λαμβάνει χώρα μόνο με αντίδραση SN2 ανεξαρτήτως της χημικής φύσης της υδρολυόμενης ουσίας, ενώ η υδρολυτική αντίδραση που καταλύεται από οξύ μπορεί να λάβει μέρος και με SN1 και SN2 ανάλογα με τη χημική φύση της ουσίας⁵⁷. Οι μόνες οργανικές ενώσεις που υφίστανται SN1 αντιδράσεις είναι εκείνες που είναι ικανές να σχηματίζουν σχετικά σταθερά καρβοκατιόντα. Η πορεία αυτή περιορίζεται, επομένως, σε εκείνες τις ενώσεις στις οποίες η αποχωρούσα ομάδα είναι συνδεδεμένη, για παράδειγμα, με έναν τριτοταγή, αλλυλικό ή βενζυλικό άνθρακα.

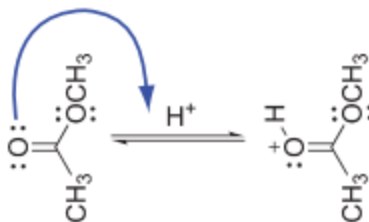
5.2.2 Χημικές Μέθοδοι της Υδρόλυσης

Υπό κανονικές συνθήκες, εξαιρετικά λίγες αντιδράσεις συμβαίνουν μεταξύ νερού και οργανικών ενώσεων. Γενικά, ισχυρά οξέα ή βάσεις πρέπει να προστίθενται ως καταλύτες, για να επιτυγχάνεται η επιτάχυνση της αντίδρασης. Τόσο τα οξέα όσο και οι βάσεις επιταχύνουν τις αντιδράσεις υδρόλυσης επειδή τόσο τα ιόντα H^+ όσο και τα ιόντα OH^- μπορούν να παρέχουν εναλλακτικούς μηχανισμούς που είναι ενεργειακά πιο ευνοϊκοί. Ο όξινος καταλύτης παρέχει ιόντα H^+ που επιταχύνουν τον ρυθμό της υδρόλυσης αποσύροντας την πυκνότητα των ηλεκτρονίων του ατόμου που φέρει την αποχωρούσα ομάδα, καθιστώντας το έτσι πιο ευάλωτο σε πυρηνόφιλη προσβολή από το H_2O , ενώ ο καταλύτης βάσης παρέχει OH^- ιόντα που είναι πολύ περισσότερο πυρηνόφιλα από το νερό, και ως εκ τούτου επιταχύνει τον ρυθμό της υδρόλυσης.

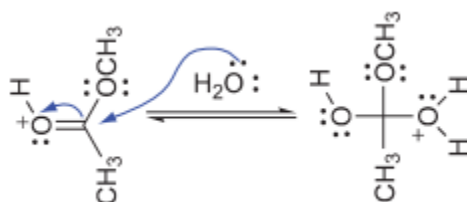
5.2.3 Μηχανισμός Όξινης Υδρόλυσης Εστέρων

Η καταλυόμενη από οξύ υδρόλυση των εστέρων είναι αντιστρεπτή και πραγματοποιείται με αντίδραση SN_1 . Οι όξινοι καταλύτες επιταχύνουν την αντίδραση με πρωτονίωση του καρβονυλικού οξυγόνου και καθιστώντας έτσι τον καρβονυλικό άνθρακα πιο ευαίσθητο σε πυρηνόφιλη προσβολή. Ο μηχανισμός της καταλυόμενης από οξέα υδρόλυσης των εστέρων μπορεί να αναπαρασταθεί με τις ακόλουθες αντιδράσεις ισορροπίας. Έπεται ένα παράδειγμα υδρόλυσης του αιθανικού μεθυλεστέρα καθώς και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε στάδιο⁵⁷.

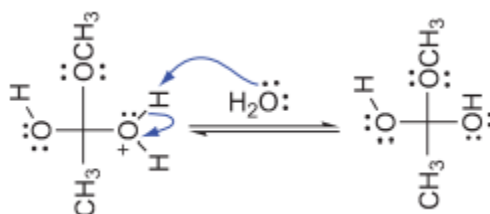
Στάδιο 1^ο: Παρουσία όξινου καταλύτη, ο πραγματικός καταλύτης είναι το ιόν υδροξωνίου, H_3O^+ , το οποίο υπάρχει σε όλα τα διαλύματα οξέων σε νερό. Στο πρώτο στάδιο, ο εστέρας λαμβάνει ένα πρωτόνιο (ιόν υδρογόνου) από το ιόν υδροξωνίου. Έτσι, λαμβάνει χώρα η πρωτονίωση του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας του εστέρα, το οποίο καθιστά τον καρβονυλικό άνθρακα πιο ηλεκτρονιόφιλο και συνεπώς επιρρεπή σε προσβολή από ένα πυρηνόφιλο⁵⁷.



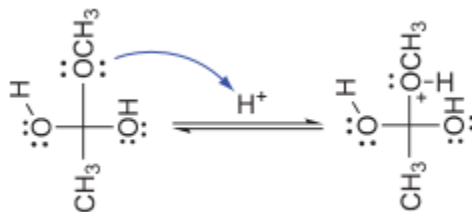
Στάδιο 2^ο: Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο άτομο οξυγόνου του μορίου του νερού λειτουργεί ως πυρηνόφιλο, «επιτιθέμενο» στο ηλεκτρονιόφιλο C του C=O, με τα ηλεκτρόνια να κινούνται προς το ιόν οξωνίου, δημιουργώντας το τετραεδρικό ενδιάμεσο προϊόν⁵⁷.



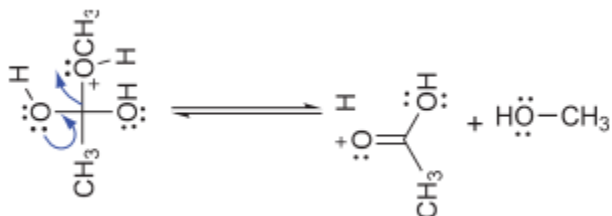
Στάδιο 3^ο: Το ιόν οξωνίου σταθεροποιείται με την αποπρωτονίωση του οξυγόνου που προέρχεται από το μόριο του νερού⁵⁷.



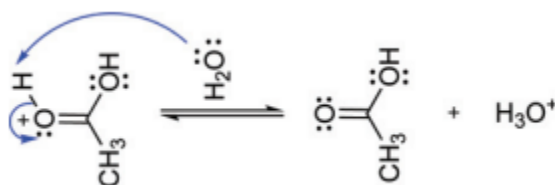
Στάδιο 4^ο: Λαμβάνει χώρα η πρωτονίωση του οξυγόνου της μεθοξομάδας (OCH₃), γεγονός που την καθιστά καλή αποχωρούσα ομάδα⁵⁷.



Στάδιο 5^ο: Το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων στο οξυγόνο της καρβονυλομάδας βοηθά στην απώθηση της πρωτονιωμένης μεθοξυομάδας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός μορίου ιόντος οξωνίου και ενός μορίου μεθανόλης, το οποίο είναι ένα από τα δύο προϊόντα της υδρόλυσης του αιθανικού μεθυλεστέρα⁵⁷.



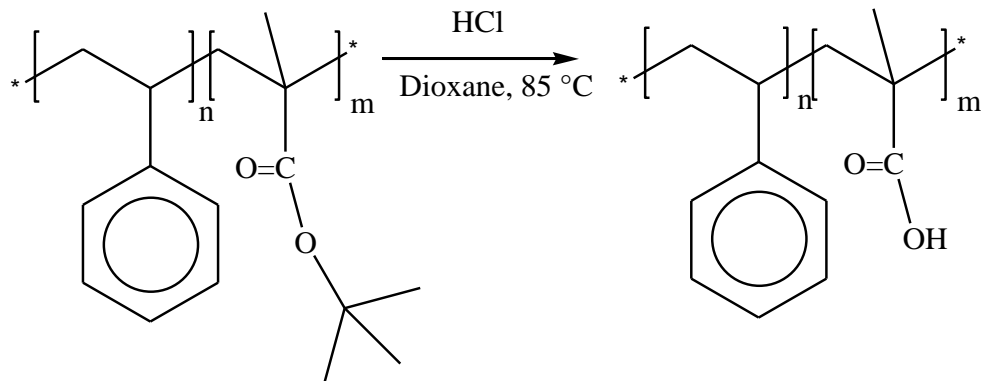
Στάδιο 6^ο: Η αποπρωτονίωση του ιόντος οξωνίου αναγεννά τον όξινο καταλύτη και, αυτό, οδηγεί στο σχηματισμό αιθανικού ή οξικού οξέος, το οποίο είναι το άλλο προϊόν της υδρόλυσης του αιθανικού μεθυλεστέρα⁵⁷.



5.2.4 Παραδείγματα Υδρόλυσης Συμπολυμερών Κατά Συστάδες

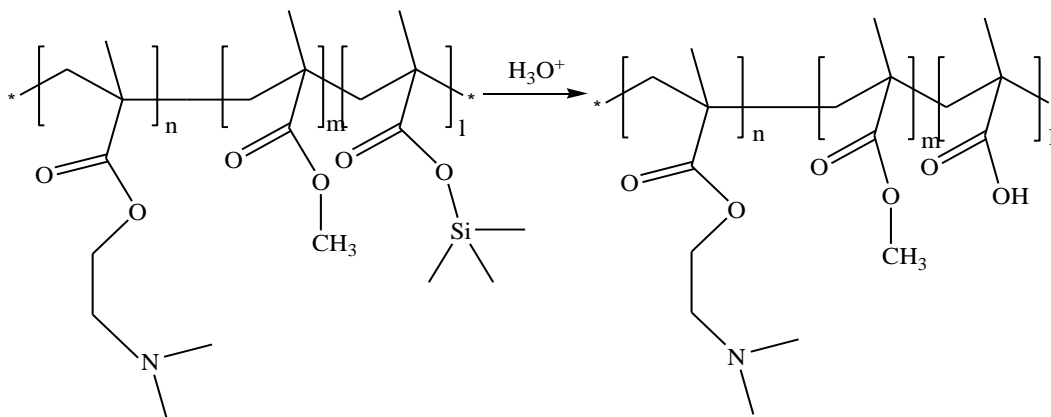
Γίνεται κατανοητό λοιπόν ότι όταν καρβόξυ, υδρόξυ και άμινο ομάδες, είναι παρούσες στις πρόδρομες συστάδες σε κατάλληλη πραστατευμένη μορφή, μπορούν να αποπροστατευτούν υπό ήπιες όξινες ή βασικές συνθήκες ανάλογα με την επιθυμητή δραστηκότητα. Κατά συνέπεια, συστάδες πολυ(μεθακρυλικού ή ακρυλικού) οξέος μπορούν να σχηματιστούν με όξινη υδρόλυση των πολυ(μεθακρυλικών τριτοταγών-βουτυλεστέρων ή ακρυλικών τριτοταγών-βουτυλεστέρων) συστάδων. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η συστάδα του (μεθ)ακρυλικού εστέρα, έχοντας υδρόφοβο χαρακτήρα πριν την μετατροπή, αποκτά υδρόφιλο μ' αυτή την εισαγωγή της ομάδας του υδροξυλίου OH στο εστερικό άκρο⁵⁶.

Για παράδειγμα, συμπολυμερή κατά συστάδες του τύπου PS-*b*-PMAA, όπου PS αναφέρεται στην συστάδα του πολυστυρενίου, μπορούν να προέλθουν από την υδρόλυση των πρόδρομων συμπολυμερών της μορφής PS-*b*-PtBMA.

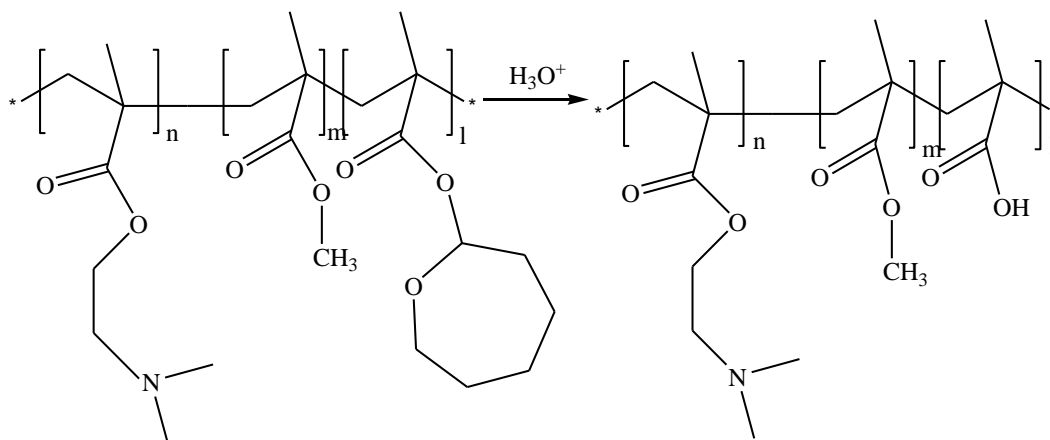


Σχήμα 5.1 Τροποποίηση του συμπολυμερούς PS-*b*-PtBMA με όξινη υδρόλυση.

Άλλες ομάδες προστασίας όπως σίλυλο ή πυράνυλο ομάδες μπορούν να αποτελέσουν τις πρόδρομες ομάδες για την -COOH.



Σχήμα 5.2 Όξινη υδρόλυση σίλυλο ομάδας.



Σχήμα 5.3 Οξινική υδρόλυση πυράνυλο ομάδας.

Μικρής κατανομής μοριακών βαρών συστάδες βινυλαιθέρα που είναι προστατευμένες με εστέρα δίδουν καλά καθορισμένες μακρομοριακές αλυσίδες πολυ(βινυλικής αλκοόλης) μετά την διαδικασία της υδρόλυσης⁵⁶.

5.3 Ανασκόπηση Συνθέσεων PS-*b*-PMAA Μέσω Υδρόλυσης της Συστάδας PtBMA

Οι Guojian Wang και Deyue Yan⁴⁹ αφού συνέθεσαν επιτυχώς δείγματα συσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PtBMA προχώρησαν στην χημική τροποποίηση τους μέσω υδρόλυσης καταλυόμενης από οξύ. Η υδρόλυση της συστάδας του PtBMA πραγματοποιήθηκε σε 90 mL μεθανόλης με την προσθήκη 10 mL HCl (συγκέντρωσης 35%). Υπό δεδομένες συνθήκες αντίδρασης, η μετατροπή των ομάδων τριτοταγούς βουτυλεστέρα ήταν πάνω από 95% μετά από αντίδραση για 24 ώρες.

Οι R. Krishnan, K.S.V. Srinivasan⁵⁰ μετά τη σύνθεση των συμπολυμερών PS-*b*-PtBMA με την τεχνική του ATRP προχώρησαν στην υδρόλυση τους με χρήση περίσσειας HCl σε επαναροή με διοξάνη για 8 ώρες. Η επιτυχημένη υδρόλυση των συμπολυμερών επιβεβαιώθηκε με δύο τεχνικές (¹H-NMR και FTIR). Όσον αφορά την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) παρατηρήθηκε ότι η χημική μετατόπιση των πρωτονίων του τριτοταγούς βουτυλεστέρα απουσίαζε στο υδρολυμένο δείγμα.

Οι Yan chang hao κ.α.⁵¹ συνέθεσαν συσταδικά συμπολυμερή PS-*b*-PtBMA με σκοπό τη μετέπειτα υδρόλυση τους για την δημιουργία αμφίφιλων συμπολυμερών PS-*b*-

PMAA, πολυμερή που είναι ιδανικά για την παρασκευή μεμβρανών με καλά καθορισμένο πορώδες. Η υδρόλυση πραγματοποιήθηκε σε 20 mL διχλωρομεθάνιο με 0.25 mL τριφθοροαιθανικό οξύ σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Για την παρασκευή πορώδων μεμβρανών που εμφανίζουν δομή κυψελίδας τα συμπολυμερή PS-*b*-PMAA διαλύθηκαν σε διαφορετικό όγκο χλωροφορμίου. Διάλυμα 10 μ L διαφορετικής συγκέντρωσης τοποθετήθηκαν σε γυάλινα υποστρώματα σε θερμοκρασία δωματίου. Η τεχνική breath figure είναι μία από τις πιο απλές και αποτελεσματικές μεθόδους αυτό-οργάνωσης για την παρασκευή διατεταγμένων πορώδων με μεγάλη επιφάνεια. Το αμφίφιλο συσταδικό συμπολυμερές στον επιλεκτικό διαλύτη έχει υψηλή πυκνότητα τμημάτων, τα οποία μπορούν να συγκεντρωθούν στη διεπιφάνεια του οργανικού διαλύτη και του νερού, έτσι ώστε να σταθεροποιεί αποτελεσματικά τα σταγονίδια, αποτρέποντας την ανάμιξη τους με τα σταγονίδια νερού.

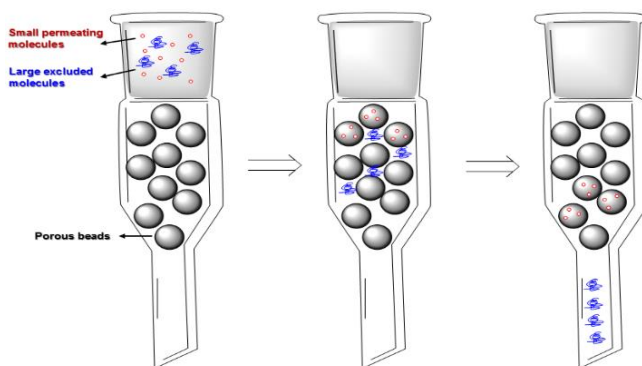
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Τεχνικές Χαρακτηρισμού των Πολυμερών

6.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή αλλιώς χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μία από τις χρησιμότερες και δυναμικότερες αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των πολυμερών. Αποτελεί μια αρκετά γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών και του δείκτη πολυδιασποράς³.

Η τεχνική αυτή, όπως καταλαβαίνουμε και από την ονομασία της βασίζεται στο διαχωρισμό των μακρομοριακών αλυσίδων σύμφωνα με το μέγεθός τους ή πιο σωστά του υδροδυναμικού τους όγκου. Σύμφωνα λοιπόν μ' αυτή τη μέθοδο, αραιό διάλυμα πολυμερούς, αποτελούμενο πάντα από μακρομόρια διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου (ο όγκος του μακρομοριακού κουβαριού με τον εγκλωβισμένο διαλύτη) εγχέεται σε στήλες από τις οποίες διέρχεται σταθερή ροή διαλύτη (συνήθως τετραϋδροφουράνιο, THF), η οποία εξασφαλίζεται από μία ισοκρατική αντλία. Οι στήλες εμπεριέχουν ένα πορώδες αδιάλυτο πληρωτικό υλικό στις οποίες πραγματοποιείται και η διαδικασία του διαχωρισμού (Σχήμα 6.1). Το πληρωτικό υλικό συνήθως είναι δικτυωμένο πολυστυρένιο και η διάμετρος των πόρων του κυμαίνεται από 100 Å έως 10⁶ Å⁵. Τα μικρότερα μόρια του πολυμερούς έχουν τη δυνατότητα να διέρχονται τόσο μεταξύ των πόρων, όσο και να εισχωρούν μέσα σε αυτούς με αποτέλεσμα την καθυστερημένη έκλουσή τους από τη στήλη, ενώ τα μεγαλύτερα τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων δεν διέρχονται μέσα από αυτούς και έτσι εκλούνται γρηγορότερα.



Σχήμα 6.1 Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου⁵⁹.

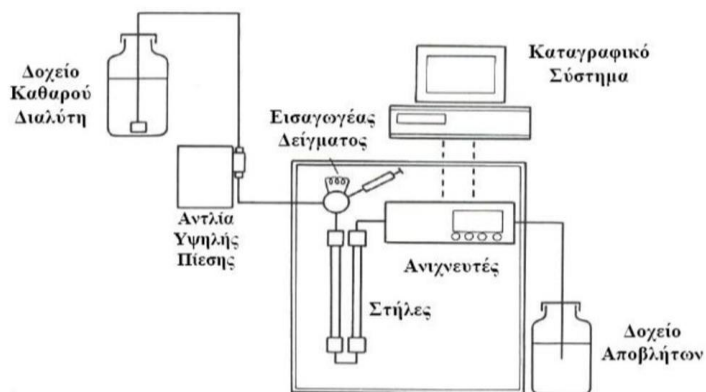
Ο όγκος έκλυσης του κάθε μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση:

$$V_e = V_o + K_{sec} V_E \quad (6.1)$$

όπου V_o είναι ο όγκος της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από πορώδες υλικό (συναντάται ως «νεκρός όγκος»), K_{sec} είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του στους πόρους ως προς αυτή στον νεκρό όγκο και V_E ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων. Για μακρομόρια τα οποία δεν έχουν τη δυνατότητα να περάσουν κανένα πόρο της στήλης ($K_{sec}=0$) ισχύει $V_e=V_o$, ενώ για μακρομόρια που μπορούν να διέλθουν μέσα από όλους τους πόρους ($K_{sec}=1$) ισχύει $V_e=V_o + V_E$. Στις δύο αυτές περιπτώσεις, ο διαχωρισμός δεν είναι επιτυχής και κατά συνέπεια οι στήλες πρέπει να αλλαχθούν. Ο επιθυμητός διαχωρισμός επιτυγχάνεται όταν η τιμή της σταθεράς για όλα τα μακρομόρια βρίσκεται μεταξύ 0 και 1.

Αρκετά σημαντική παράμετρος για το διαχωρισμό των δειγμάτων των πολυμερών είναι το μέγεθος των πόρων, το οποίο θα πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα και το πορώδες υλικό να έχει συνολικό όγκο πόρων ο οποίος ισούται με τον λόγο V_E/V_o και η τιμή του θα πρέπει να κυμαίνεται από 0.5 έως 1.65. Γίνεται έτσι κατανοητό πως για να γίνει ο σωστός διαχωρισμός των πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος υδροδυναμικού όγκου είναι απαραίτητη η χρήση παραπάνω από μιας στήλης, ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στήλες με πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων.

Με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, κλπ) που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα το οποίο αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών χαρακτηριστικών του πολυμερούς⁵. Στο Σχήμα 6.2 που έπεται, δίνονται τα βασικά τμήματα ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών, τα οποία είναι: (i) το αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη, (ii) η αντλία υψηλής πίεσης, (iii) ο εισαγωγέας του δείγματος, (iv) οι στήλες, (v) οι ανιχνευτές (RI, UV) συνδεδεμένοι σε σειρά, (vi) το καταγραφικό σύστημα και (vii) ένα αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων.



Σχήμα 6.2 Σχηματική αναπαράσταση χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών⁵.

Ο πιο συνήθης διαλύτης στη SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο σε θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, το ο-διχλωροβενζόλιο και το τριχλωροβενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή (πολυαιθυλένιο) και η ο-χλωροφαινόλη στους 90 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες. Απαραίτητα προϋπόθεση είναι ότι ο διαλύτης θα πρέπει να είναι καλός, δηλαδή να διογκώνει το πολυμερές όταν διαλύεται σε αυτόν. Θα πρέπει επίσης να διογκώνει το πληρωτικό υλικό των στηλών και να επιτρέπει υψηλή απόκριση του ανιχνευτή. Ο δείκτης διάθλασης δηλαδή του διαλύτη θα πρέπει να έχει διαφορά με αυτόν του πολυμερούς μεγαλύτερη του 0.1⁵.

Η αντλία παρέχει μία σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1 ml/min. Ο εισαγωγέας του δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον ένα βρόγχο υπάρχει σταθερή ροή του διαλύτη, ενώ από τον δεύτερο γίνεται εισαγωγή του δείγματος. Έπειτα ο διαλύτης καθοδηγείται στο δεύτερο βρόγχο παρασύροντας το δείγμα στις στήλες, όπου και γίνεται ο διαχωρισμός των διάφορων πολυμερικών ειδών. Εν συνεχεία το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές και το σήμα καταγράφεται από το ηλεκτρονικό σύστημα καταγραφής. Η συγκέντρωση του δείγματος που εξέρχεται από τη στήλη, καταμετράται συνεχώς με την βοήθεια ευαίσθητων ανιχνευτών. Οι πιο κοινοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής μέτρησης δείκτη διάθλασης (RI), και ο ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας⁵.

Καμπύλη Βαθμονόμησης

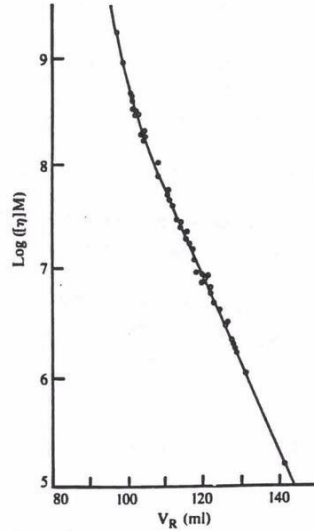
Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, εξαιτίας της σύνδεσης μεταξύ μεγέθους και μοριακού βάρους, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό μόνο των μέσων μοριακών βαρών των πολυμερών. Η σχέση μεταξύ του $\log M$ (όπου M το μοριακό βάρος) και του V_e (όπου V_e ο όγκος έκλουσης), είναι γραμμική⁵. Έτσι χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστού μοριακού βάρους και μετρώντας τον όγκο έκλουσής τους μπορεί να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς.

Ο όγκος έκλουσης όμως δεν έχει άμεση σχέση με το μοριακό βάρος, αλλά με το μέγεθος των μακρομορίων, άρα τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα πρέπει να έχουν την ίδια χημική σύσταση και την ίδια αρχιτεκτονική και οι μετρήσεις των όγκων έκλουσης σε όλα τα δείγματα να γίνονται υπό τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες (ροή διαλύτη, θερμοκρασία κλπ).

Η παράμετρος που παίζει πολύ σημαντικό ρόλο για το διαχωρισμό των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς είναι, ο υδροδυναμικός τους όγκος V_h . Ο υδροδυναμικός όγκος όμως εξαρτάται όχι μόνο από το μοριακό βάρος των μακρομορίων αλλά και από την χημική τους σύσταση και δομή και δίνεται από την εξίσωση του Flory:

$$V_h = [\eta]M = \Phi \langle S^2 \rangle^{3/2} \quad (6.2)$$

όπου, Φ είναι η σταθερά του Flory και ισούται με 2.5×10^{21} όταν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ εκφράζεται σε dl/g, και $\langle S^2 \rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Επομένως η γραφική παράσταση του $\log [\eta]M_w$ σε συνάρτηση με το V_e και θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξαρτήτως χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια βαθμονόμηση ην εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 και δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 6.3 Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης⁴.

Ικανή είναι επίσης η εύρεση μοριακού βάρους άγνωστου δείγματος με διαφορετική δομή και σύσταση από το πρωτότυπο μέσω της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης. Ο υδροδυναμικός όγκος του ως προς εξέταση πολυμερούς ($V_{h,A}$) ισούται με αυτόν του προτύπου δείγματος ($V_{h,\Pi}$), συνεπώς μέσω της σχέσης (6.2), προκύπτει ότι:

$$[\eta]_A M_{w,A} = [\eta]_{\Pi} M_{w,\Pi} \quad (6.3)$$

Το εσωτερικό ιξώδες όμως δίνεται και από την εξίσωση Mark-Hownink-Sakurada:

$$[\eta]_A = K M_{w,A}^{\alpha} \quad (6.4)$$

Επομένως η σχέση (6.4) παίρνει τη μορφή:

$$K_A M_{w,A}^{\alpha+1} = K_{\Pi} M_{w,\Pi}^{\alpha+1} \quad (6.5)$$

Οπότε το μοριακό βάρος ισούται με:

$$M_{w,A} = (K_{\Pi}/K_A)^{1/\alpha+1} (M_{w,\Pi})^{\alpha+1/\alpha+1} \quad (6.6)$$

6.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Κατά την διάρκεια των τελευταίων πενήντα ετών η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, κοινώς αναφερόμενη ως NMR (Nuclear Magnetic Resonance), έχει γίνει η κυρίαρχη τεχνική για τον προσδιορισμό της δομής των οργανικών ενώσεων. Απ' όλες τις φασματικές μεθόδους είναι η μόνη απ' την οποία αναμένεται μια πλήρης ανάλυση και ερμηνεία ολόκληρου του φάσματος. Στο πεδίο των πολυμερών, η τεχνική του

NMR βρίσκει εφαρμογή στην εύρεση της στερεοχημικής απεικόνισης των πολυμερών, καθώς και της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των συμπολυμερών.

Για την μελέτη των πολυμερών χρησιμοποιείται κυρίως το φάσμα NMR πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), το οποίο αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών που οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος.

Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα που εμφανίζουν την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου να αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά. Επομένως το αριστερό τμήμα του γραφήματος αποτελεί το τμήμα χαμηλού πεδίου, ενώ το δεξί τμήμα αποτελεί το τμήμα υψηλού πεδίου. Προκειμένου να προσδιοριστεί η θέση μιας απορρόφησης, το γράφημα του NMR βαθμονομείται και για την βαθμονόμηση χρησιμοποιείται μία ουσία αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα του πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), που συναντάται και ως TMS έχοντας δώδεκα ισοδύναμα προασπισμένα πρωτόνια⁶⁰. Η θέση στο γράφημα, όπου ένας πυρήνας απορροφά, καλείται χημική μετατόπιση (μεταβολή της γραμμής συντονισμού ανάλογα με τη χημική δομή του δείγματος). Πιο αναλυτικά, η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα, ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και της συχνότητας μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς (TMS). Η χημική μετατόπιση του TMS ορίζεται κατά σύμβαση ίση με το μηδέν, ενώ οι άλλες απορροφήσεις εμφανίζονται κατά κανόνα σε χαμηλότερο επίπεδο⁶⁰.

Τα φάσματα NMR βαθμονομούνται με τη χρήση μιας αυθαίρετης κλίμακας η οποία ονομάζεται κλίμακα δέλτα (δ)⁶⁰. Μία μονάδα δ ισούται με ένα «μέρος στο εκατομμύριο» (part per million – ppm) της συχνότητας λειτουργίας του φασματόμετρου. Χρησιμοποιώντας ένα τέτοιο σύστημα μέτρησης, στο οποίο οι απορροφήσεις εκφράζονται σε σχετικούς όρους (ppm) και όχι σε (Hz) καθίστανται δυνατές οι συγκρίσεις φασμάτων από διαφορετικά όργανα. Επομένως, η χημική μετατόπιση μιας απορρόφησης, η οποία δίνεται σε μονάδες δ , είναι σταθερή ανεξάρτητα από τη συχνότητα λειτουργίας του φασματόμετρου, και διατυπώνεται από τις παρακάτω μαθηματικές σχέσεις⁶⁰:

$$\delta = \frac{B\alpha - B\delta}{B\alpha} \times 10^6 \quad (6.7)$$

$$\delta = \frac{\nu\alpha - \nu\delta}{\nu\alpha} \times 10^6 \quad (6.8)$$

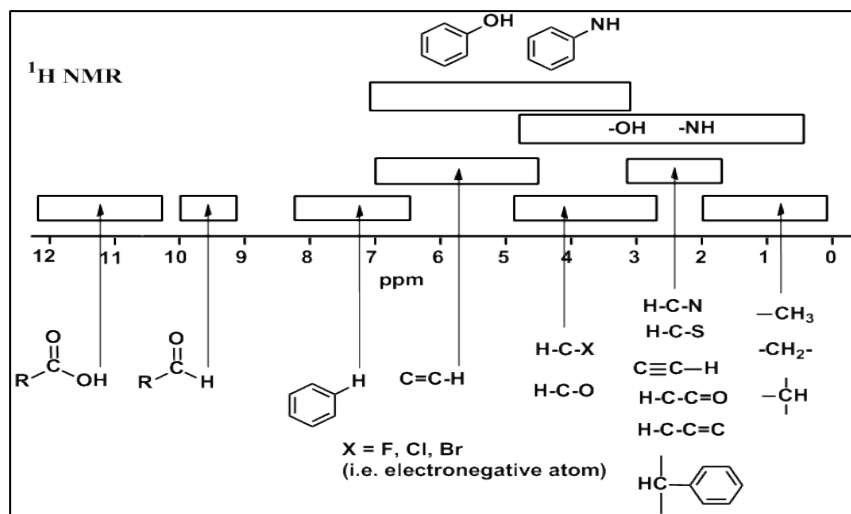
όπου, **B_a**: το πεδίο συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς

B_δ: το πεδίο συντονισμού των πυρήνων του δείγματος

ν_a: η συχνότητα της ουσίας αναφοράς

ν_δ: η συχνότητα του δείγματος

Γενικά, όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας, τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Στο Σχήμα 6.4 που ακολουθεί αποτυπώνονται οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων για ορισμένες χαρακτηριστικές ενεργές ομάδες.

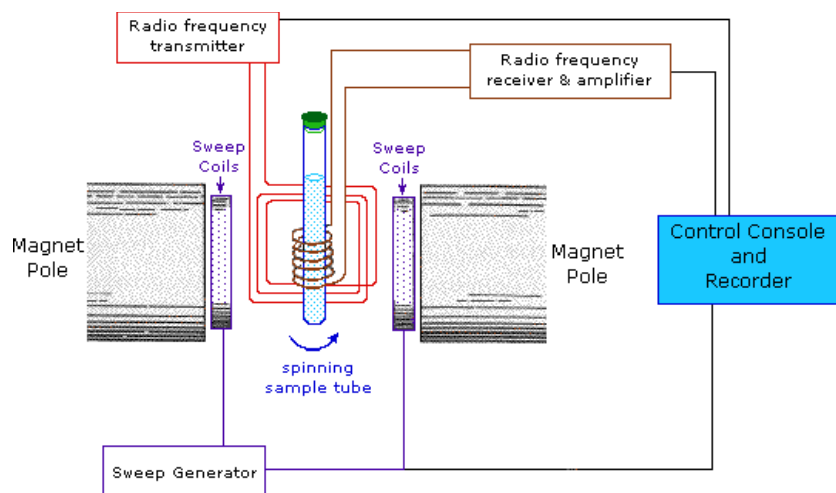


Σχήμα 6.4 Χημικές μετατοπίσεις χαρακτηριστικών ενεργών ομάδων⁶¹.

Το εμβαδό το οποίο περικλείεται από την φασματική γραμμή είναι ανάλογο με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα, γεγονός που αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Χρησιμοποιώντας τον λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, που οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιοριστεί η σύσταση συμπολυμερών με ικανοποιητική ακρίβεια και σε συγκεκριμένο ποσοστό. Είναι δυνατόν επίσης, από αυτό το ποσοστό να υπολογιστεί και το μοριακό βάρος της κάθε συστάδας εάν πρόκειται για συμπολυμερές κατά συστάδες.

Η πειραματική διάταξη ενός φασματομέτρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι κάπως περίπλοκη (Σχήμα 6.5). Στη συνέχεια αναφέρονται τα βασικά τμήματα ενός τέτοιου οργάνου. Το φασματομέτρο NMR αποτελείται από τα εξής μέρη⁶²:

- Έναν μαγνήτη με σταθερό και ομογενές πεδίο
- Μία γεννήτρια σάρωσης που τροφοδοτεί ένα δευτερεύοντα μαγνήτη με συνεχές ρεύμα
- Έναν πομπό ραδιοσυχνοτήτων
- Έναν δέκτη ραδιοσυχνοτήτων
- Ένα σύστημα μέτρησης αποτελούμενο από έναν ενισχυτή και έναν καταγραφέα
- Έναν περιστρεφόμενο υποδοχέα για το δείγμα



Σχήμα 6.5 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού⁶².

Τα προς εξέταση δείγματα είναι σε μορφή αραιών διαλυμάτων πολυμερών, με δευτεριωμένους διαλύτες, έτσι ώστε να μην περιέχονται στο διάλυμα πρόσθετα πρωτόνια πέραν αυτών του δείγματος.

Το φάσμα πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$, χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη των πολυμερών, και οι βασικές πληροφορίες που εξάγονται απ' αυτό είναι η εξής:

- Η θέση της φασματικής γραμμής (χημική μετατόπιση), η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πολυμερών.
- Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή που είναι ανάλογο με τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων που υπάρχουν στο δείγμα.

- Το εύρος της φασματικής γραμμής που σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

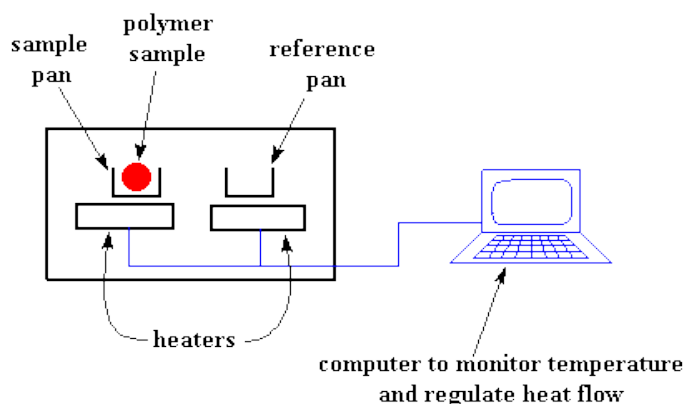
Όταν το δείγμα είναι ένα συμπολυμερές κατά συστάδες, τότε οι βασικές πληροφορίες που μπορούν να εξαχθούν από το φάσμα είναι κυρίως σχετικές με τον προσδιορισμό της σύστασης του συμπολυμερούς και το κλάσμα όγκου.

6.3 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, γνωστή και ως τεχνική DSC (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μία πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών και άλλων υλικών. Ο όρος «θερμική» ανάλυση είναι γενικός και περιλαμβάνει μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρώνται μία ή και περισσότερες φυσικές ιδιότητες ενός σώματος ή των προϊόντων διάσπασής του όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης⁶³.

Στα πολυμερικά υλικά, μία από τις φυσικοχημικές διεργασίες που μελετά η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι η μετάπτωση από την υαλώδη κατάσταση στην ιξωδοελαστική. Η θερμοκρασία που παρατηρείται η μετάπτωση αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), από την οποία εξαρτώνται πολλές ιδιότητες των πολυμερών⁶⁴.

Η αρχή λειτουργίας της DSC παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 6.6 Αναπαράσταση απλοποιημένης διάταξης DSC⁶⁵.

Στην διάταξη υπάρχουν δύο θερμαινόμενοι υποδοχείς στου οποίους τοποθετούνται δύο σφραγισμένα με πρέσα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς (sample pan) και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς (reference pan) που είναι κενό.

Στον περιβάλλοντα χώρο των θερμαινόμενων υποδοχέων (heaters), δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με χρήση ροής αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης που προσπαθεί να εξασφαλίζει ότι:

$$dT_o/dt = q \quad (6.9)$$

και

$$T_\delta(t) = T_o(t) \quad (6.10)$$

Η θερμοκρασία των δύο υποδοχέων μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Το διαφορετικό περιεχόμενο των δύο καψιδίων τους προσδίδει διαφορές με αποτέλεσμα το καψίδιο το οποίο περιέχει το δείγμα να χρειάζεται περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς⁶⁴. Σε πειράματα DSC μετράμε το πόσο ακριβώς περισσότερη ροή θερμότητας q/t απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς, και το διάγραμμα της ροής θερμότητας (q/t) ως προς τη θερμοκρασία που λαμβάνουμε παρουσιάζεται στη συνέχεια:

- Κατά την αρχή της θέρμανσης των δύο υποδοχέων

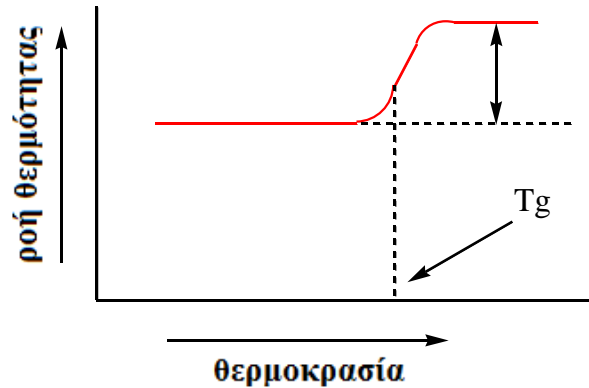


Σχήμα 6.7 Διάγραμμα (q/t) ως προς τη θερμοκρασία.

Ο ρυθμός θέρμανσης, αποτελεί τη μεταβολή της θερμοκρασίας στη μονάδα του χρόνου, $\Delta T/t$. Όπως προαναφέρθηκε και πριν, ο χειριστής της διάταξης, ορίζει τον ρυθμό

θέρμανσης με τον οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή.

- Αν η θέρμανση στους δύο υποδοχείς συνεχιστεί, το διάγραμμα θα μεταβληθεί ως εξής:

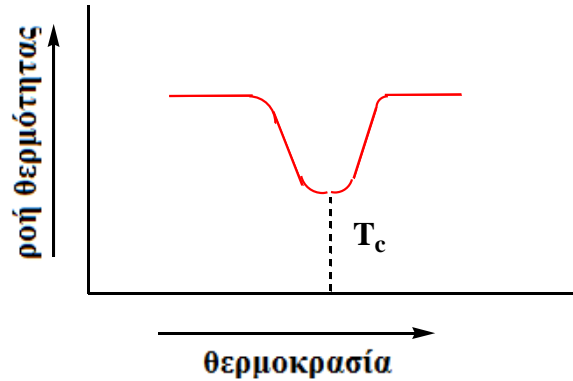


Σχήμα 6.8 Διάγραμμα (q/t) ως προς τη θερμοκρασία προσδιορίζοντας την T_g του πολυμερούς.

Η εμφανής απότομη αύξηση της ροής θερμότητας είναι απόρροια της εξίσου απότομης (σχεδόν απότομη διότι συντελείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος) αύξησης της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς, όπως ακριβώς συμβαίνει και στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g)⁶⁴. Κατανοούμε λοιπόν πως η τεχνική DSC έχει την ικανότητα να υποδεικνύει την T_g του εκάστοτε πολυμερούς που μελετάμε.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης όμως δεν περιορίζεται μόνο στον προσδιορισμό της T_g, αλλά έχει την δυνατότητα εάν το πολυμερές είναι κρυσταλλικό και αν η θέρμανση των υποδοχέων συνεχιστεί να φθάσουμε σε μία θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από την άμορφη φάση να περάσει στην (ημι)κρυσταλλική⁶⁴.

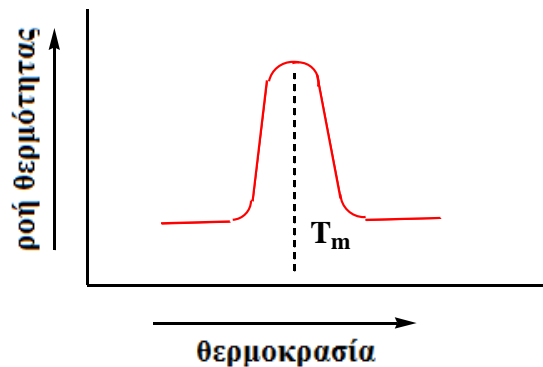
Καθώς το δείγμα του πολυμερούς κρυσταλλώνεται, παράγει θερμότητα και ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να μπορέσει να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Όντας έτσι η κρυστάλλωση μία εξώθερμη διεργασία, το διάγραμμα DSC θα εμφανίζει την ακόλουθη εικόνα:



Σχήμα 6.9 Διάγραμμα (q/t) ως προς τη θερμοκρασία, προσδιορίζοντας τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) του πολυμερικού υλικού.

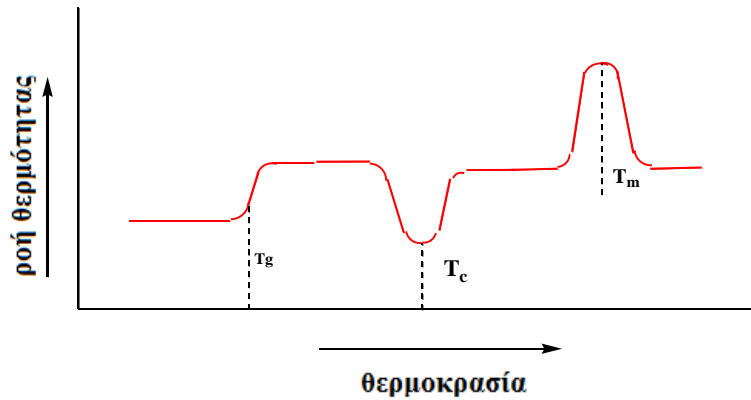
Η εμφανιζόμενη ανεστραμμένη κορυφή (κοίλο) παρέχει σημαντικές πληροφορίες όπως για παράδειγμα της θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς η οποία εντοπίζεται στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας όπως επίσης η λανθάνουσα θερμότητα κρυστάλλωσης ισοδυναμεί με το εμβαδό της κοιλότητας αυτής. Τέλος, από την κανονικοποίηση (calibration), με την βοήθεια προτύπων δειγμάτων, μπορεί να προκύψει η σταθερά αναλογίας.

Εάν και μετά το πέρας της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του πολυμερούς συνεχιστεί η θέρμανση, προκύπτει μία άλλη μετάπτωση πρώτης τάξης, η τήξη του (ημι)κρυσταλλικού πολυμερούς. Σε αντίθεση με την κρυστάλλωση, η διεργασία της τήξης είναι ενδόθερμη, επομένως ο υποδοχέας του δείγματος σε αυτή την περίπτωση θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα απ' ότι ο υποδοχέας αναφοράς προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς⁶⁴.



Σχήμα 6.10 Διάγραμμα (q/t) ως προς τη θερμοκρασία προσδιορίζοντας τη θερμοκρασία τήξης (T_m) του πολυμερικού υλικού.

Το εμβαδόν της κορυφής ισοδυναμεί με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερικού υλικού και η θερμοκρασία τήξης T_m αντιστοιχεί στο ανώτερο σημείο της κορυφής. Συνενώνοντας όλες τις παραπάνω διεργασίες, η συνολική καμπύλη της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές θα είναι η εξής:



Σχήμα 6.11 Διάγραμμα (q/t) ως προς τη θερμοκρασία προσδιορίζοντας τις T_g , T_c και T_m ενός κρυσταλλικού πολυμερικού υλικού.

Στην περίπτωση όμως που το πολυμερικό υλικό είναι άμορφο, η μορφή του διαγράμματος του DSC θα έχει μορφή ευθείας όπως το πρώτο τμήμα του Σχήματος . Επιπροσθέτως, η συγκεκριμένη τεχνική έχει τη δυνατότητα να προσδιορίσει και το ποσοστό του κρυσταλλικού και του άμορφου πολυμερούς σε ένα δείγμα, με την προϋπόθεση να είναι γνωστή η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς, ΔH_m . Η διαδικασία περιγράφεται στα παρακάτω βήματα:

- Υπολογισμός του εμβαδού της κορυφής τήξης του πολυμερούς με μονάδες $(J/g) \times (K/s)$.
- Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων το εμβαδόν διαιρείται με το ρυθμό θέρμανσης έτσι προκύπτει το πηλίκο σε μονάδες J/g .
- Πολλαπλασιάζοντας το προκύπτον πηλίκο με τη μάζα, παίρνουμε την ενθαλπία τήξης H_m σε μονάδες J .

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για την κορυφή κρυστάλλωσης για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας κρυστάλλωσης H_c επίσης σε μονάδες J με την ακόλουθη σχέση:

$$H_m - H_c = H' \quad (6.11)$$

όπου το H' αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξης του τμήματος του δείγματος που ήταν ήδη κρυσταλλικό κάτω από την T_c .

Διαιρώντας λοιπόν την $H'(J)$ με τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης ανά μονάδα μάζας του δείγματος (J/g), λαμβάνεται η συνολική μάζα m_c του πολυμερούς το οποίο ήταν κρυσταλλικό κάτω από την T_c . Το κλάσμα του πολυμερούς δίνεται από την ακόλουθη σχέση^[18]:

$$\% \text{ Βαθμός Κρυσταλλικότητας} = 100 \times m_c/m_{ολ} \quad (6.12)$$

όπου, m_c : η μάζα του κρυσταλλικού τμήματος του δείγματος

$m_{ολ}$: η συνολική μάζα του δείγματος

6.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

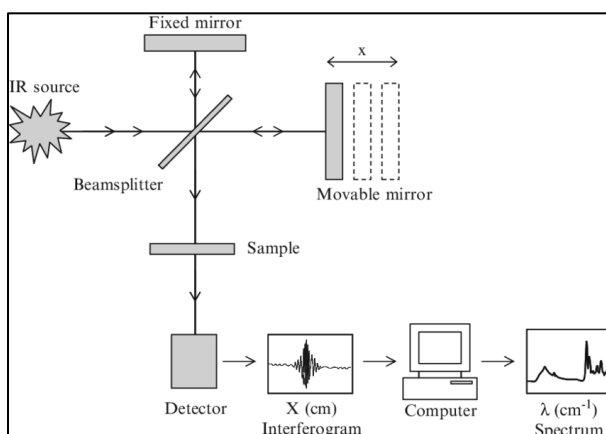
Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) αποτελεί μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των υλικών και παρέχει πληροφορίες για τη μοριακή δομή και το περιβάλλον μιας ένωσης. Γενικά, τρία πράγματα μπορεί να συμβούν όταν υπέρυθη ακτινοβολία προσπέσει σε ένα υλικό. Μπορεί να το διαπεράσει, να σκεδαστεί ή και να απορροφηθεί από αυτό. Η απορροφούμενη υπέρυθη ακτινοβολία συνήθως διεγείρει μόρια σε υψηλότερες ενεργειακές δονητικές καταστάσεις. Αυτό συμβαίνει όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ακριβώς όσο η διαφορά δύο ενεργειακών δονητικών σταθμών ή ίση με την συχνότητα με την οποία δονείται το αντίστοιχο μόριο⁶³.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον προσδιορισμό των διάφορων χαρακτηριστικών ομάδων που είναι μέρη διάφορων μορίων. Πολλά απ' αυτά δονούνται σε συχνότητες σχεδόν ίδιες ανεξάρτητα από το υπόλοιπο μοριακό περιβάλλον. Αυτό αποδεικνύει ότι η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι εξαιρετικά αποτελεσματική στο χαρακτηρισμό των υλικών⁶⁶. Επιπροσθέτως, μικρές δομικές διαφορές από μόριο σε μόριο μπορούν να ανιχνευθούν και να κατανοηθούν με βάση τις διαφορές στις συχνότητες ή σχετικές εντάσεις των απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου. Οι διαφορές αυτές παράγονται από την σύζευξη των ταλαντώσεων μεταξύ διαφόρων χημικών δεσμών και χαρακτηριστικών ομάδων.

Η μέθοδος ή η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διεξάγεται με ένα όργανο που ονομάζεται φασματόμετρο υπερύθρου (ή φασματοφωτόμετρο) για την παραγωγή του υπέρυθρου φάσματος.

Ένα φάσμα IR μπορεί να απεικονιστεί σε ένα διάγραμμα απορρόφησης υπέρυθρου φωτός στον κατακόρυφο άξονα, έναντι της συχνότητας ή του μήκους κύματος στον οριζόντιο άξονα. Οι τυπικές μονάδες μέτρησης της συχνότητας που χρησιμοποιούνται σε φάσματα IR είναι τα εκατοστά, με το σύμβολο cm^{-1} .

Έως το τέλος της δεκαετίας του 1960 τα φασματοόμετρα που χρησιμοποιούνταν για να πάρουν το υπέρυθρο φάσμα ήταν φασματοόμετρα διασποράς (dispersive). Τα μέρη που το αποτελούσαν ήταν η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ο μονοχρωμάτορας που περιείχε ένα πρίσμα και σκοπό είχε τον διαχωρισμό της ακτινοβολίας και τέλος ο ανιχνευτής. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας όλα τα φασματοόμετρα υπέρυθρου λειτουργούν με βάση τους μετασχηματισμούς Fourier. Σήμερα η διάταξη φασματοσκοπίας υπέρυθρου στηρίζεται στο συμβολόμετρο τύπου Michelson και ονομάζεται εν συντομία FT-IR (Fourier Transform Infrared). Μια διάταξη ενός φασματομέτρου FT-IR παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.12.

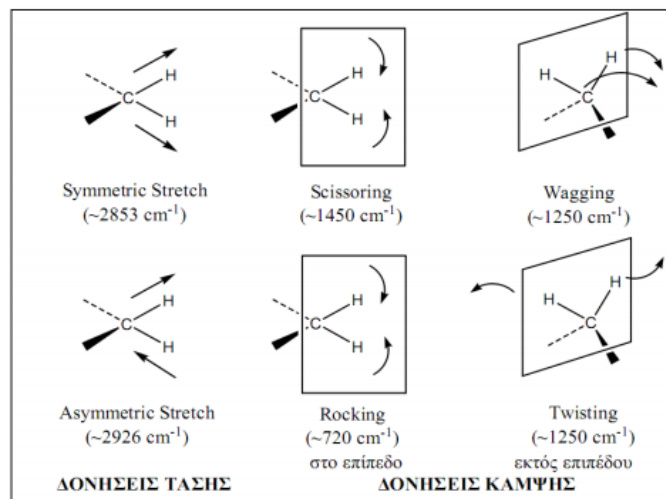


Σχήμα 6.12 Διάταξη φασματομέτρου υπέρυθρου FT-IR ⁶⁷.

Η αρχή λειτουργίας του φασματομέτρου FT-IR είναι η εξής: Η πηγή παράγει ακτινοβολία η οποία περνάει το δείγμα μέσω του συμβολόμετρου και φτάνει στον ανιχνευτή. Ένας κινητός καθρέπτης μέσα στη συσκευή αλλάζει την κατανομή του υπέρυθρου φωτός που διέρχεται από το συμβολόμετρο. Στη συνέχεια το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα από τον ενισχυτή και τον μετατροπέα αναλογικού σε ψηφιακό, αντίστοιχα. Τελικά, το σήμα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή στον οποίο διεξάγεται μετασχηματισμός Fourier⁶⁷.

Στην γενική περίπτωση κάθε μόριο έχει $3n$ βαθμούς ελευθερίας όπου n ο αριθμός των ατόμων από τα οποία αποτελείται. Εάν το μόριο είναι γραμμικό τότε ο αριθμός των πιθανών δονήσεων είναι $3n-5$, ενώ αν είναι μη γραμμικό είναι $3n-6$ και οι τύποι δόνησης

τους οποίους εμφανίζουν τα πολυατομικά μόρια είναι δύο, οι δονήσεις τάσης (stretching vibrations) και οι δονήσεις παραμόρφωσης (deformation vibrations). Στις δονήσεις τάσης, δυο άτομα ενός δεσμού μεταβάλουν μόνο την απόσταση μεταξύ τους είτε συμμετρικά είτε ασύμμετρα, χωρίς την αλλαγή της γωνίας του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές γενικώς απαιτούν μεγαλύτερες ενέργειες σε σχέση με τις δονήσεις παραμόρφωσης. Όσον αφορά τις δονήσεις παραμόρφωσης αυτές διακρίνονται σε δονήσεις κάμψης (bending, scissoring), δονήσεις σείσης (wagging), δονήσεις αιώρησης (rocking) και δονήσεις συστροφής (twisting), Σχήμα 6.13



Σχήμα 6.13 Τρόποι δόνησης ενός μορίου.

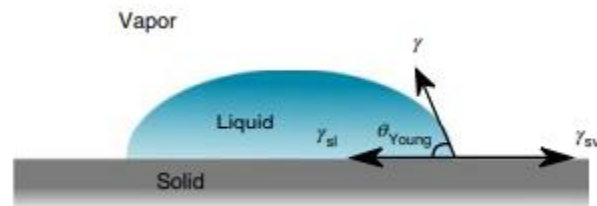
6.5 Μέτρηση Γωνίας Επαφής (Contact Angle)

Η διαβροχή, η διαδικασία αλληλεπίδρασης του νερού με μια επιφάνεια, είναι κρίσιμη στην καθημερινή μας ζωή και σε πολλά βιολογικά και τεχνολογικά συστήματα. Η διαβροχή χαρακτηρίζεται συνήθως από τη γωνία επαφής, η οποία ορίζεται ως η γωνία μεταξύ της της εφαπτομένης στη διεπιφάνεια υγρού-ατμού και της στερεάς επιφάνειας στη γραμμή επαφής τριών φάσεων (Σχήμα 6.14). Κατά συνθήκη, η γωνία επαφής μετράται από την πλευρά του υγρού. Η γωνία επαφής μεταξύ υγρού και μιας ιδανικής στερεάς επιφάνειας (δηλαδή μια επιφάνεια που είναι ατομικά λεία, χημικά ομοιογενής, αδρανής και μη παραμορφώσιμη από το υγρό) ορίζεται με την εξίσωση Young⁶⁸:

$$\cos\theta_{Young} = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (6.12)$$

όπου θ_{Young} είναι η γωνία επαφής Young, γ_{sv} και γ_{sl} οι διεπιφανειακές τάσεις στερεού-ατμού και στερεού-υγρού, αντίστοιχα, και γ η επιφανειακή τάση του υγρού. Από την εξίσωση Young, είναι γνωστό ότι μια στερεή επιφάνεια με υψηλή επιφανειακή ενέργεια (δηλαδή υψηλή διεπιφανειακή τάση στερεού-ατμού γ_{sv}) τείνει να παρουσιάζει μικρή γωνία επαφής, ενώ μια επιφάνεια με χαμηλή ενέργεια θα παρουσίαζε μεγάλη γωνία επαφής.

Εάν η ενδιάμεση τάση της στερεάς επιφάνειας είναι μεγαλύτερη από αυτή της διεπαφής στερεού-υγρού ($\gamma_{sv} > \gamma_{sl}$), η δεξιά πλευρά της εξίσωσης του Young είναι θετική. Τότε το $\cos\theta$ πρέπει να είναι θετικό και η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90° (το υγρό βρέχει μερικώς το στερεό). Εάν η διεπαφή στερεού-υγρού είναι ενεργειακά λιγότερο ευνοϊκή από τη στερεή επιφάνεια ($\gamma_{sv} < \gamma_{sl}$), η γωνία επαφής θα ξεπεράσει τις 90° επειδή το $\cos\theta$ πρέπει να είναι αρνητικό.



Σχήμα 6.14 Μια σταγόνα νερού σε ένα ιδανικό στερεό υπόστρωμα⁶⁸.

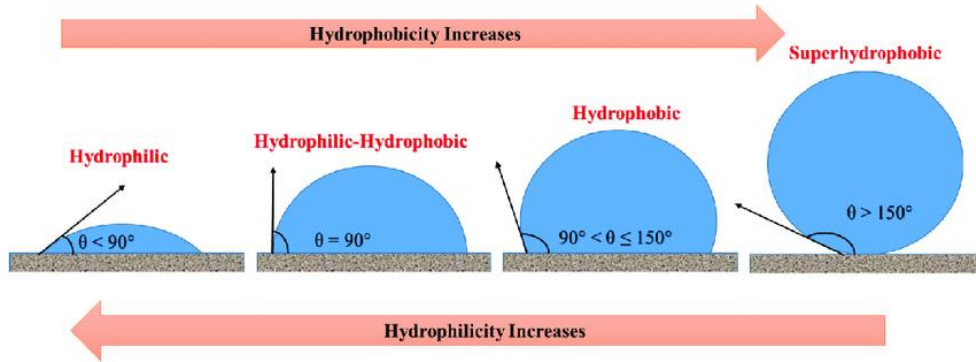
Μια επιφάνεια η οποία θεωρείται ότι είναι κοντά στην ιδανική είναι ένα υψηλής ποιότητας υπόστρωμα πυριτίου: είναι λείο σε ατομικό επίπεδο και δύναται να είναι χημικά ομοιογενές όταν χρησιμοποιείται σε περιβάλλον καθαρού δωματίου. Ακόμη, τα υποστρώματα πυριτίου, χημικά μη τροποποιημένα καθώς και εκείνα που είναι επικαλυμμένα με υψηλής ποιότητας λεπτά λεία υμένα με διάφορες επιφανειακές ενέργειες, έχουν ένα εύρος σταθερών στατικών γωνιών επαφής⁶⁸.

Κατά τη διεπαφή μίας στερεής επιφάνειας με νερό, στην περίπτωση μερικής διαβροχής, διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις⁶⁹:

- εάν η γωνία επαφής είναι μεταξύ 0° και 10° η επιφάνεια καλείται υπερυδροφιλή,
- εάν είναι μικρότερη των 90° , η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υδροφιλή,
- εάν παίρνει τιμές μεταξύ των 90° και των 150° χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη,

- εάν παίρνει τιμές από 150° έως 180° η επιφάνεια χαρακτηρίζεται ως υπερυδρόφοβη.

Στο Σχήμα 6.15 που ακολουθεί φαίνεται η μορφή της σταγόνας για τις τέσσερις προαναφερθείσες περιπτώσεις διαβροχής που αναλύσαμε



Σχήμα 6.15 Χαρακτηρισμός επιφανειών ως προς τις ιδιότητες διαβροχής⁶⁹.

Γενικά, υγρά με υψηλή επιφανειακή τάση τείνουν να δώσουν πεπερασμένη, μη μηδενική γωνία επαφής. Πρέπει να αναφερθεί ότι η δύναμη αλληλεπίδρασης στην περίπτωση αυτή είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια μεταξύ υγρών και στερεών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

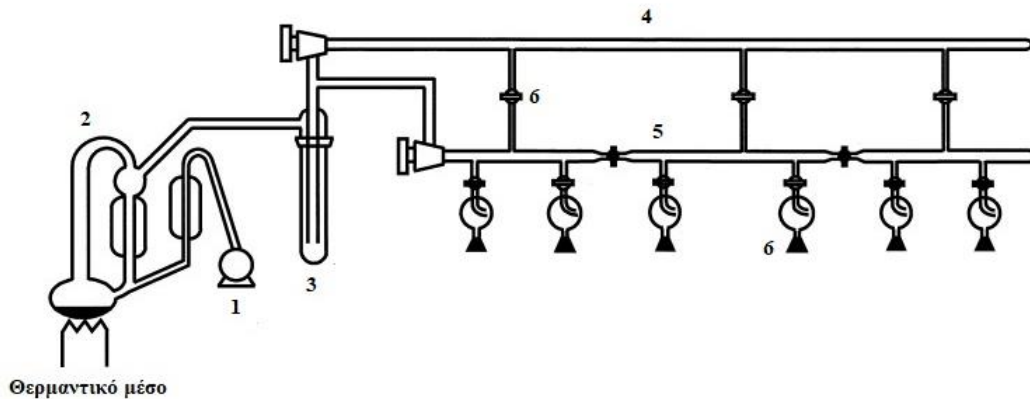
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP) παρέχει τη δυνατότητα σύνθεσης καλά καθορισμένων γραμμικών πολυμερών αλλά και πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Προκειμένου να συντεθούν τέτοια πολυμερή με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, αναγκαία είναι η ύπαρξη ιδιαίτερων συνθηκών, αφού τα αντιδραστήρια που συμμετέχουν στη διαδικασία είναι ευαίσθητα σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι απαιτούμενες συνθήκες για τη μέθοδο ATRP δύνανται να προκύψουν είτε με τη χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας ή με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Στην πρώτη περίπτωση οι διαδικασίες και οι συσκευές που χρησιμοποιούνται (π.χ. σφαιρική φιάλη που φέρει ελαστικό πώμα) είναι απλές και μπορούν να οδηγήσουν στη σύνθεση των πολυμερών πιο σύντομα και με πιο εύκολο τρόπο. Βασικά μειονεκτήματα είναι η μειωμένη δυνατότητα στη σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών αλλά και η αδυναμία δημιουργίας τόσο ιδανικών συνθηκών ως προς την ποιότητα αδρανούς ατμόσφαιρας σε σύγκριση με τις συνθήκες που προσφέρει η τεχνική υψηλού κενού. Αντιθέτως, με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού είναι εφικτή η σύνθεση πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, με βασικότερο πλεονέκτημα τον απόλυτο έλεγχο ως προς τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Μειονεκτήματα βέβαια αποτελούν η γνώση υαλοργίας που απαιτείται για την κατασκευή των επιθυμητών υάλινων συσκευών που χρειάζονται για το εκάστοτε πείραμα και οι πιο χρονοβόρες διαδικασίες που πρέπει να εφαρμοστούν (κύκλοι απαερώσεων).

7.1 Τεχνική Υψηλού Κενού

Η σύνθεση των συσταδικών συμπολυμερών της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Η χρήση της προαναφερθείσας τεχνικής, σε συνδυασμό με τις διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων (μονομερών, διαλυτών και άλλων αντιδραστηρίων της συγκεκριμένης μεθόδου) για την επίτευξη του ATRP σχετίζεται άμεσα με την αναγκαιότητα απομάκρυνσης όλων των ανεπιθύμητων ουσιών, όπως δραστικές προσμίξεις και κυρίως δραστικά συστατικά του αέρα (οξυγόνο,

μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, υγρασία) τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Η ανάγκη λοιπόν για υψηλή καθαρότητα οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνικής υψηλού κενού η οποία επιχειρείται στη γραμμή υψηλού κενού η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1.



Σχήμα 7.1 Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού⁷⁰.

Μία γραμμή υψηλού κενού κατασκευάζεται αποκλειστικά από γυαλί Pyrex (βοριοπυριτική ύαλος), γυαλί το οποίο είναι γνωστό για τον χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής του γεγονός που τα καθιστά ανθεκτικό σε κάθε είδους θερμικό σοκ. Γι' αυτό το λόγο και μπορεί να μορφοποιηθεί κατάλληλα με φλόγα προπανίου/οξυγόνου σε θερμοκρασίες τις τάξης (750-900 °C)⁷⁰. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από τα ακόλουθα:

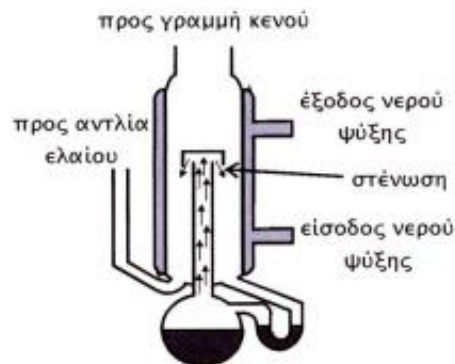
- 1) Αντλία ελαίου (oil pump),
- 2) Αντλία διαχύσεως υδραργύρου Hg,
- 3) Παγίδα υγρού αζώτου (LN Trap),
- 4) Άνω διαδρομή από υάλινους σωλήνες,
- 5) Κάτω διαδρομή από υάλινους σωλήνες,
- 6) Στρόφιγγες υψηλού κενού (stopcocks) από Teflon.

Η γραμμή κενού αποτελείται από την αντλία ελαίου (1) που είναι ικανή να δημιουργήσει κενό αέρος της τάξεως των 10^{-1} - 10^{-2} mm Hg, την αντλία διαχύσεως

υδραργύρου (2) όπου λαμβάνει μέρος η απόσταξη του υδραργύρου μετά την θέρμανσή του σε υψηλή θερμοκρασία με την βοήθεια ενός θερμομανδύα σε συνδυασμό με την ελεγχόμενη ψύξη από τον ψυκτήρα νερού της αντλίας, και τέλος από τις άνω (4) και κάτω (5) διαδρομές από γυάλινους σωλήνες με τις κατάλληλες στρόφιγγες (6).

Το άνω γυάλινο τμήμα σωλήνων διαχωρίζεται από το κάτω επίσης με στρόφιγγες υψηλού κενού. Λόγω του διαχωρισμού επίσης του κάτω μέρους σε επιμέρους τμήματα, είναι δυνατοί οι ταυτόχρονοι καθαρισμοί, αποστάξεις και απαερώσεις μονομερών, διαλυτών και αντιδραστηρίων. Οι υάλινες συσκευές συνδέονται με την γραμμή υψηλού κενού στο κάτω μέρος των σωλήνων μέσω εσφυρισμάτων ανοίγοντας την κατάλληλη, για κάθε φορά, στρόφιγγα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας με υγρό άζωτο τον υποδοχέα⁷⁰.

Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου βασίζεται στο νόμο Bernoulli ή αλλιώς στο θεμελιώδες θεώρημα της υδροδυναμικής, σύμφωνα με το οποίο κατά μήκος ενός αγωγού που διέρχεται υγρό, το άθροισμα της εξωτερικής πίεσης, της δυναμικής και της υδροστατικής πίεσης είναι σταθερό. Στην πράξη, αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η κατασκευή της αντλίας διαχύσεως έχει μία στένωση στο επάνω μέρος της (Σχήμα 7.2) οπότε, καθώς οι ατμοί του υδραργύρου προσπαθούν να διέλθουν ταχύτατα μέσω αυτής της στένωσης δημιουργείται υποπίεση με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται το τελικό υψηλό κενό τη τάξης των 10^{-6} mm Hg, ίσο με της τάση ατμών του υδραργύρου. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα νερού, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται, υγροποιείται και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας όπου και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία.



Σχήμα 7.2 Σχηματική αναπαράσταση μιας αντλίας διαχύσεως Hg.

Το κενό κατευθύνεται σε όλα τα μέρη της γραμμής μέσα από τις στρόφιγγες. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη υψηλού κενού, αλλά και η πιθανή 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 (O₂, CO₂, 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.

7.2 Αντιδραστήρια

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν έξι (6) γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PtBMA, όπου PS αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυστυρενίου και PtBMA στη συστάδα του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή-βουτυλεστέρα) σε διαφορετικές αναλογίες μοριακών βαρών, με τη μέθοδο του ATRP. Εν συνεχεία, τέσσερα (4) από αυτά τα δείγματα τροποποιήθηκαν χημικά με τη μέθοδο της υδρόλυσης σε συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PMAA, όπου PMAA αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυ(μεθακρυλικού οξέος). Για τις δύο διαδικασίες σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν τα εξής αντιδραστήρια:

- ✓ Στυρένιο (St), ως πρώτο μονομερές (μακροαπαρχητής)
- ✓ Μεθακρυλικός τριτοταγής-βουτυλεστέρας (tBMA), ως δεύτερο μονομερές
- ✓ Τολουόλιο (Toluene), ως διαλύτης
- ✓ 2-βρωμοπροπιονικός μεθυλεστέρας (MBrP), ως απαρχητής του ATRP
- ✓ Βρωμιούχος χαλκός (CuBr), ως καταλύτης
- ✓ Πενταμέθυλο-διέθυλενοτριαμίνη (PMDETA), ως υποκαταστάτης του καταλυτικού συστήματος
- ✓ 1,4 Διοξάνη, ως διαλύτης στη αντίδραση της υδρόλυσης
- ✓ Υδροχλωρικό οξύ (HCl), ως καταλύτης της υδρόλυσης

7.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων

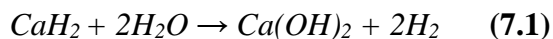
Στη συγκεκριμένη ενότητα περιγράφονται αναλυτικά οι καθαρισμοί όλων των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στη συνθετική πορεία. Ο καθαρισμός τους είναι

απαραίτητος ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας και αέρα που υπάρχει στα υγρά αντιδραστήρια αλλά και αναστολείς ή σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται, πριν απομονωθούν και αποθηκευτούν υπό κατάλληλες συνθήκες.

7.3.1 Καθαρισμός Μονομερών

Καθαρισμός Στυρενίου

Το μονομερές του στυρενίου εισάγεται σε σφαιρική φιάλη στην οποία αρχικά έχει εισαχθεί λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) (η λειοτρίβηση γίνεται για να αυξηθεί η επιφάνεια του υδριδίου για αποτελεσματικότερη αντίδραση με το οξυγόνο), προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού όπου και λαμβάνει χώρα η πρώτη απαέρωση της συσκευής και αφήνεται υπό ανάδευση για 18 ώρες στη γραμμή υψηλού κενού. Μετά το πέρας το 18 ωρών απαερώνεται για άλλες δυο φορές και στη συνέχεια αποστάζεται σε νέα σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει κανονικό διβουτυλομαγνήσιο $[(n\text{-Bu})_2\text{Mg}]$ σε επτάνιο όπου και αφήνεται για ανάδευση για 3-4 ώρες. Με την εξέλιξη της αντίδρασης του διαλύματος στυρενίου- $[(n\text{-Bu})_2\text{Mg}]$ παρατηρείται ασθενής κιτρινοπράσινος χρωματισμός του διαλύματος ο οποίος είναι ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου. Εν τέλει, το στυρένιο αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα και φυλάσσεται στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$. 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. Παρακάτω παρουσιάζεται η αντίδραση του CaH_2 με το νερό:



Καθαρισμός Μεθακρυλικού Τριτοταγή-Βουτυλεστέρα

Για τον καθαρισμό του μεθακρυλικού τριτοταγή-βουτυλεστέρα προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα του μονομερούς μαζί με ποσότητα λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) σε σφαιρική φιάλη κατάλληλου όγκου. Εν συνεχεία η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού για την πραγματοποίηση της πρώτης απαέρωσης και αφήνεται υπό ανάδευση για 18 ώρες. Ακολούθως, λαμβάνουν χώρα οι άλλες δύο απαερώσεις και η απόσταξη του μονομερούς στη φιάλη που θα

πραγματοποιηθεί ο πολυμερισμός, η οποία περιέχει ήδη τον μακροαπαρχητή (PS) καθώς και τα υπόλοιπα αντιδραστήρια.

7.3.2 Καθαρισμός διαλυτών

Καθαρισμός Τολουολίου

Ο καθαρισμός του τολουολίου γίνεται προσθέτοντας την επιθυμητή ποσότητα τολουολίου με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) σε σφαιρική φιάλη η οποία τοποθετείται σε επαναρροή με σταθερή θέρμανση. Το τολουόλιο αφήνεται σε επαναρροή αφού φτάσει στο σημείο βρασμού του ($110.6\text{ }^\circ\text{C}$) για 4 ώρες. Στη συνέχεια το καθαρό τολουόλιο απομακρύνεται σε δεύτερη σφαιρική φιάλη.

7.3.3 Καθαρισμός Βρωμιούχου Χαλκού

Η επιθυμητή ποσότητα βρωμιούχου χαλκού (CuBr) ζυγίζεται για καθαρισμό σε ζυγό ακριβείας (KERN, ALT 220-5DAM). Τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως, προστίθενται 40 ml περίπου οξικού οξέος (CH_3COOH) και αφήνονται υπό ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα για 18 ώρες (overnight). Ακολούθως, το υπερκείμενο του διαλύματος απορρίπτεται με προσοχή στη φιάλη αλογονομένων αποβλήτων με όσο το δυνατόν μικρότερη απώλεια βρωμιούχου χαλκού ο οποίος παραμένει στον πυθμένα του ποτηριού. Για την απομάκρυνση του οξικού οξέως από τον βρωμιούχο χαλκό, προστέθηκε αρχικά ποσότητα (40-50 ml) αιθανικού αιθυλεστέρα ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), το διάλυμα τοποθετήθηκε εκ νέου υπό ανάδευση για 1 ώρα και στη συνέχεια αφού απομακρύνθηκε το υπερκείμενο προστέθηκαν περίπου 50 ml αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) (Σχήμα 7.3). Το διάλυμα τοποθετήθηκε για ανάδευση αλλά και θέρμανση μέχρι πλήρους εξατμίσεως της αιθανόλης και την παραμονή του στερεού βρωμιούχου χαλκού στον πυθμένα. Το ανοιχτό πράσινο ίζημα του CuBr που λαμβάνεται τοποθετείτε σε φούρνο απλού κενού για 2 ημέρες τουλάχιστον.

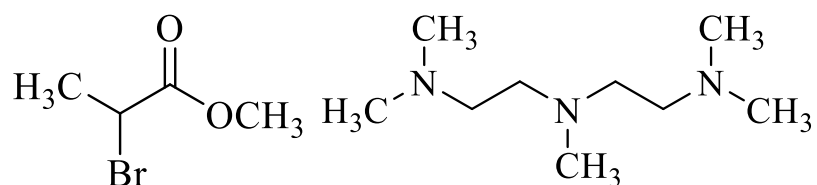


Σχήμα 7.3 Διαδικασία καθαρισμού του CuBr. Αριστερά, μετά την προσθήκη του οξικού οξέος και δεξιά μετά την προσθήκη της αιθανόλης.

7.4 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Γραμμικών Ομοπολυμερών Πολυστυρενίου με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Για τη σύνθεση των τριών (3) γραμμικών ομοπολυμερών πολυστυρενίου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- ✓ Μονομερές: Στυρένιο
- ✓ Μονοδραστικός απαρχητής και ειδικότερα 2-βρωμοπροπιονικός μεθυλεστέρας, Methyl 2-Bromopropionate (MBrP)
- ✓ Καταλυτικό σύστημα και συγκεκριμένα N,N,N',N'',N''' πενταμεθυλοδιεθυλένοτριαμίνη (PMDETA)



Σχήμα 7.4 Συντακτικοί τύποι μονοδραστικού απαρχητή MBrP και υποκαταστάτη PMDETA.

Η συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε αφορά τον πολυμερισμό διαλύματος του στυρενίου (St). Χρησιμοποιήθηκε γυάλινη φιάλη των 100 ml, στην οποία ήταν προσαρμοσμένη στρόφιγγα υψηλού κενού, εσμύρισμα για την προσάρτηση της σφαιρικής στη γραμμή υψηλού κενού καθώς και μαγνητικός αναδευτήρας. Στην συνέχεια, αφού

ζυγίστηκε ο βρωμιούχος χαλκός σε ζυγό ακριβείας, προστέθηκε πρώτος στη γυάλινη φιάλη και έπειτα το μονομερές στυρενίου. Προστέθηκαν όλα τα στερεά αντιδραστήρια (CuBr) στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας στην συσκευή του πολυμερισμού με σκοπό κατά την εισαγωγή των υγρών αντιδραστηρίων (στυρενίου, MBrP, PMDETA, τολουόλιο, με τη σειρά που αναφέρονται) να συμπαρασυρθούν όλα τα στερεά σωματίδια τα οποία τυχόν έχουν προσκολληθεί στα τοιχώματα της συσκευής.

Αφού προστέθηκαν όλα τα αντιδραστήρια με τη σειρά που προαναφέρθηκε η συσκευή πολυμερισμού τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για 30 λεπτά με σκοπό την ομογενοποίηση του μίγματος.



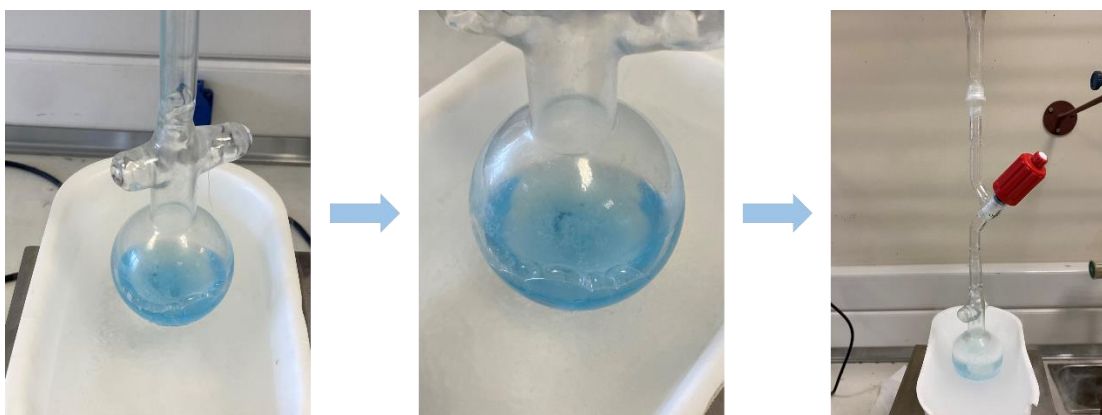
Σχήμα 7.5 Ομογενοποίηση του μίγματος.

Εν συνεχεία, για την απομάκρυνση του οξυγόνου και της υγρασίας από το διάλυμα η συσκευή προσαρτήθηκε στην γραμμή υψηλού κενού (κενό της τάξης του 10^{-6} mm Hg) όπου και πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι απαέρωσης, με τη χρήση υγρού αζώτου μέσω της μεθόδου ψύξης-απόψυξης (freeze drying cycle). Ο κάθε κύκλος αποτελούνταν από τις εξής διαδικασίες:

1. Ψύξη της φιάλης με υγρό άζωτο με αργό ρυθμό από το κάτω μέρος της σφαιρικής μέχρι το πάνω. Με αυτόν τον τρόπο, ψύχοντας δηλαδή το διάλυμα σταδιακά από τον πυθμένα, ωθείται ο αέρας και συσσωρεύεται στο επάνω μέρος της σφαιρικής

- φιάλης. Κατά την ψύξη, χαρακτηριστική είναι η δημιουργία φυσαλίδων, ένδειξη απομάκρυνσης του παγιδευμένου αέρα από το διάλυμα.
2. Άνοιγμα της στρόφιγγας υψηλού κενού (για τουλάχιστον δέκα λεπτά) ώστε να πραγματοποιηθεί η απαέρωση, η απομάκρυνση δηλαδή του αέρα από τη σφαιρική φιάλη.
 3. Απόψυξη του μίγματος με νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C).

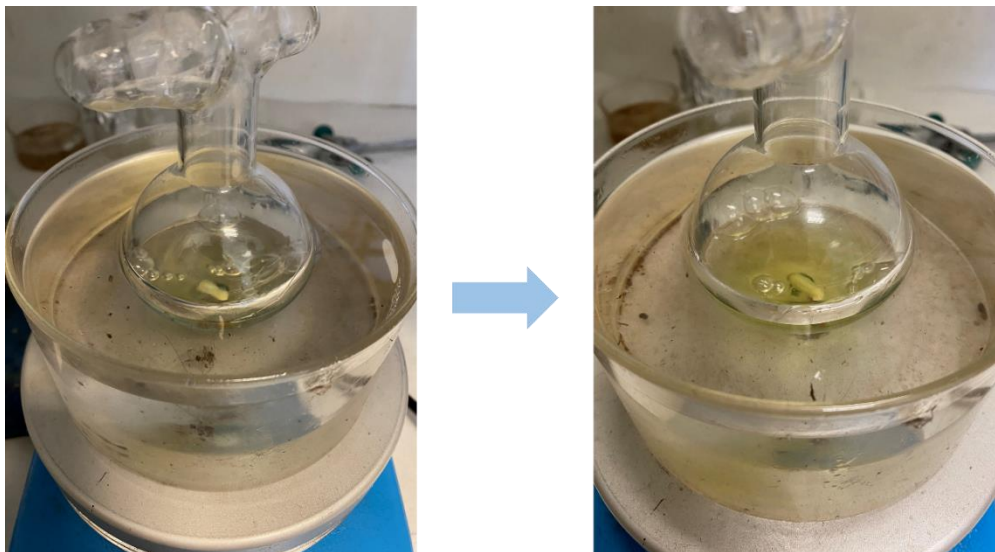
Στο παρακάτω Σχήμα 7.6 διακρίνεται το μίγμα κατά τη διαδικασία του 1^{ου} κύκλου απαέρωσης.



Σχήμα 7.6 Διαδικασία πρώτου κύκλου απαέρωσης.

Μετά την ολοκλήρωση των τριών κύκλων απαέρωσης και την επίτευξη ικανοποιητικού κενού, η συσκευή απομακρύνθηκε από τη γραμμή και με τη βοήθεια λουτρού το οποίο περιείχε νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποψύχθηκε και αφέθηκε υπό ανάδευση για περαιτέρω ομογενοποίηση για ακόμη μισή ώρα.

Το τελευταίο στάδιο περιλάμβανε την τοποθέτηση της φιάλης σε λουτρό ελαίου σιλικόνης το οποίο είχε προθερμανθεί στους 95 °C με μαγνητικό θερμαντικό αναδευτήρα. Η φιάλη παρέμεινε υπό ανάδευση στο λουτρό ελαίου για 44 ώρες.



Σχήμα 7.7 Διαδικασία πολυμερισμού του στυρενίου.

Το χρώμα του διαλύματος άλλαξε από ανοιχτό πράσινο σε κίτρινο μετά από μία ώρα, λόγω της έναρξης του πολυμερισμού άρα και της αλλαγής της οξειδωτικής κατάστασης του βρωμιούχου χαλκού.

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. Η καταβύθιση του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε σε μεθανόλη (CH_3OH) η οποία είχε τοποθετηθεί στην κατάψυξη για 15 λεπτά. Αυτό γίνεται διότι με την ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας, παρουσία κακού διαλύτη το πολυμερές συσσωματώνεται πιο εύκολα και έτσι λαμβάνουμε τη βέλτιστη καταβύθιση.



Σχήμα 7.7 Καταβύθιση του δείγματος - Διάταξη Buchner - Προϊόν καταβύθισης.

Με βάση το Σχήμα 7.7 παρουσιάζεται η λήψη του πολυμερούς το οποίο προκειμένου να ληφθεί σε στερεά μορφή υπόκειται σε διαχωρισμό από την υγρή φασή η οποία περιέχει το διαλύτη πολυμερισμού και το αναντέδραστο μονομερές κάνοντας χρήση της διάταξης Buchner πριν από την τοποθέτησή του σε φούρνο κενού. Ακολούθως, προστέθηκε ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF) για τη διάλυση του πολυμερούς και αφού διαλύθηκε και απέκτησε ανοιχτό πράσινο χρώμα τοποθετήθηκε ορισμένη ποσότητα ιοντοανταλλακτικής ρητίνης Dowex® MSC hydrogen form υπό τη μορφή κόκκων και αφέθηκε για ανάδευση με το διάλυμα για 2-3 ώρες για τον καθαρισμό του πολυμερούς και την απομάκρυνση των προϊόντων χαλκού. Παρατηρήθηκε ελαφρύς αποχρωματισμός σε ελαφρύ κίτρινο. Εν συνεχεία, το διάλυμα πολυμερούς απομακρύνθηκε προσεκτικά από τη ρητίνη και με τη χρήση ανάδευσης τοποθετήθηκε σκόνη Al_2O_3 για περίπου 20 ώρες. Με την ολοκλήρωση της ανάδευσης το διάλυμα πολυμερούς έγινε λευκό.



Σχήμα 7.8 Διαδικασία απομάκρυνσης καταλυτικού συστήματος.

Το τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης του χαλκού από τον μακροαπαρχητή PS-Br ήταν η απομόνωση του διαλύματος πολυμερούς από την αλούμινα, έτσι ώστε να ακολουθήσει η καταβύθισή του σε μεθανόλη υπό ανάδευση. Το πολυμερές αρχικά αφέθηκε προς ξήρανση σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος ώστε να εξατμιστεί η μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη και στη συνέχεια εισήχθει σε φούρνο κενού, για

τουλάχιστον 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί οτιδήποτε πτητικό είχε απομείνει εγκλωβισμένο στο πολυμερές.

Το τελικό πλέον επιθυμητό πολυμερές απαλλαγμένο από τα ίχνη CuBr ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, ώστε να υπολογιστεί η απόδοση του, με βάση τη γνωστή ποσότητα μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε κατά την συνθετική πορεία.

Να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν 2 διαφορετικές αναλογίες μεταξύ των αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των τριών (3) ομοπολυμερών στυρενίου διαφορετικών μοριακών βαρών, που χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές. Η 1^η αναλογία ήταν [St]:[MBrP]:[CuBr]:[PMDETA] = [200]:[1]:[1]:[2] από την οποία προέκυψε ο μακροαπαρχητής PS-Br(1). Στον παρακάτω πίνακα 7.1 ταξινομούνται αναλυτικά όλα τα αντιδραστήρια και οι ποσότητές τους για το σχηματισμό του PS-Br(1):

Πίνακας 7.1 Υλικά και ποσότητες για το PS-Br (1)

Αντιδραστήρια	Ποσότητες	n(mmol)
Styrene	10 ml	87.2779
MBrP	0,05938 ml	0.4363
CuBr	0,0626 g	0.4363
PMDETA	0,18223 ml	0.8727

Η 2^η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η [St]:[MBrP]:[CuBr]:[PMDETA] = [300]:[1]:[1]:[2] για την σύνθεση των PS-Br(2) και PS-Br(3). Στον παρακάτω πίνακα 7.2 ταξινομούνται αναλυτικά όλα τα αντιδραστήρια και οι ποσότητές τους για το σχηματισμό τους. Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι ο πολυμερισμός του στυρενίου για το PS-Br(3) πραγματοποιήθηκε απουσία διαλύτη (πολυμερισμός μάζας) και ότι ο χρόνος αντίδρασης ήταν αρκετά μικρότερος (περίπου 30 ώρες).

Πίνακας 7.2 Υλικά και ποσότητες για τα PS-Br(2), PS-Br(3)

Αντιδραστήρια	Ποσότητες	n(mmol)
Styrene	10 ml	87.2779
MBrP	0,03958 ml	0.2909
CuBr	0,04173 g	0.2909

PMDETA	0,12148 ml	0.5818
--------	------------	--------

7.5 Πειραματική Διαδικασία Σύνθεσης Γραμμικών Διυσταδικών Συμπολυμερών PS-*b*-PtBMA με Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι (6) δειγμάτων PS-*b*-PtBMA. Τα έξι δείγματα που συντέθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

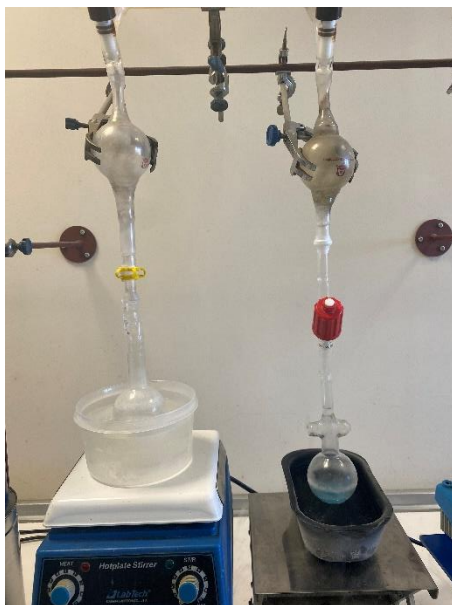
- PS-*b*-PtBMA (1)
- PS-*b*-PtBMA (2)
- PS-*b*-PtBMA (3)
- PS-*b*-PtBMA (4)
- PS-*b*-PtBMA (5)
- PS-*b*-PtBMA (6)

Για τα δύο πρώτα δείγματα, PS-*b*-PtBMA (1) και PS-*b*-PtBMA (2), ως μακροαπαρχητής χρησιμοποιήθηκε το PS-Br (1), για το δείγμα PS-*b*-PtBMA (3) χρησιμοποιήθηκε το PS-Br (3) και για τα δείγματα PS-*b*-PtBMA (4), PS-*b*-PtBMA (5) και PS-*b*-PtBMA (6) το PS-Br (2). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση όλων των δειγμάτων ήταν η ίδια και αποτελούνταν από τα εξής στάδια.

Αρχικά, το ομοπολυμερές πολυστυρενίου PS-Br διαλύθηκε σε 10 ml τολουολίου σε ποτήρι ζέσεως. Έπειτα, στη συσκευή πολυμερισμού (σφαιρική γυάλινη φιάλη των 100 ml, στην οποία ήταν προσαρμοσμένη στρόφιγγα υψηλού κενού και εσμύρισμα) προστέθηκε ο βρωμιούχος χαλκός, το διελυμένο πολυμερές (μακροαπαρχητής) και ο υποκαταστάτης (PMDETA). Ακολούθησε ανάδευση του μίγματος με σκοπό να ομογενοποιηθεί για περίπου 30 λεπτά.

Από την προηγούμενη ημέρα, στην γραμμή υψηλού κενού είχε ξεκινήσει ο καθαρισμός του δεύτερου μονομερούς (tBMA) με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) ο οποίος ολοκληρώθηκε πριν προσαρτηθεί στην γραμμή η συσκευή πολυμερισμού (η διαδικασία

περιγράφεται στην ενότητα 7.3.1). Αφού η συσκευή προσαρτήθηκε και πραγματοποιήθηκε ένας κύκλος απαέρωσης, έγινε η απόσταξη του δεύτερου μονομερούς σε αυτή.



Σχήμα 7.9 Διαδικασία απόσταξης του δεύτερου μονομερούς στη συσκευή πολυμερισμού.

Ακολούθησαν επιπλέον δύο κύκλοι απαέρωσης του τελικού διαλύματος και μόλις επιτεύχθηκε το επιθυμητό κενό, η συσκευή απομακρύνθηκε από την γραμμή υψηλού κενού, αποψύχθηκε σε νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος και τοποθετήθηκε σε λουτρό ελαίου σιλικόνης θερμοστατημένο στους 90 °C για 4 ημέρες υπό ανάδευση. Παρακάτω (Σχήμα 7.10) εμφανίζεται η διαδικασία του πολυμερισμού (από τα αριστερά προς τα δεξιά), δηλαδή η απόψυξη, η αρχή του πολυμερισμού, έπειτα από 48 ώρες, και το τέλος της ανάδευσης και ο τερματισμός του έπειτα από 4 ημέρες.



Σχήμα 7.10 Διαδικασία πολυμερισμού του μεθακρυλικού τριτοταγούς-βουτυλεστέρα για τη δημιουργία του PS-*b*-PtBMA.

Ακολούθησε η καταβύθιση του διαλύματος πολυμερούς σε μεθανόλη και η μετέπειτα απομάκρυνση του Cu, ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως στην περίπτωση του πολυμερούς PS-Br, με προσθήκη της ρητίνης Dowex® MSC hydrogen στο κάθε διάλυμα υπό ανάδευση για 2-3 ώρες όπου και παρατηρήθηκε σημαντικός αποχρωματισμός. Στη συνέχεια απομακρύνθηκε η ρητίνη, έτσι ώστε να τοποθετηθεί η σκόνη Al₂O₃ για περαιτέρω απομάκρυνση και αφέθηκε υπό ανάδευση για 18 ώρες. Αφού διαχωρίστηκε το διάλυμα από την Al₂O₃, καταβυθίστηκε στη μεθανόλη.

Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά στον απαγωγό αρχικά για ξήρανση, και όταν απομακρύνθηκε η περισσότερη ποσότητα διαλύτη τοποθετήθηκαν στον φούρνο κενού για τουλάχιστον 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της ξήρανσής των δειγμάτων συλλέχθηκε μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα και διαλύθηκε σε THF για την ανάλυσή του με την τεχνική SEC.

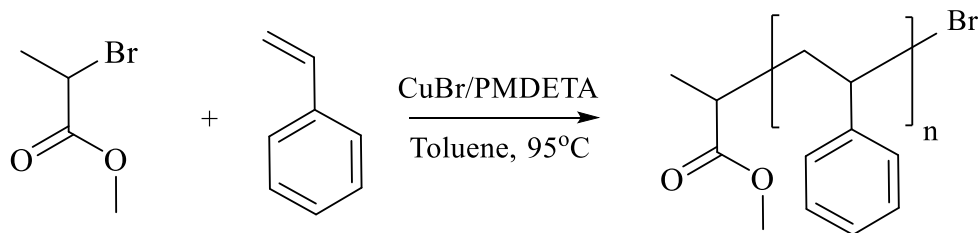
Οι αναλογίες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των 6 δειγμάτων παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 7.3 Δείγματα και αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν

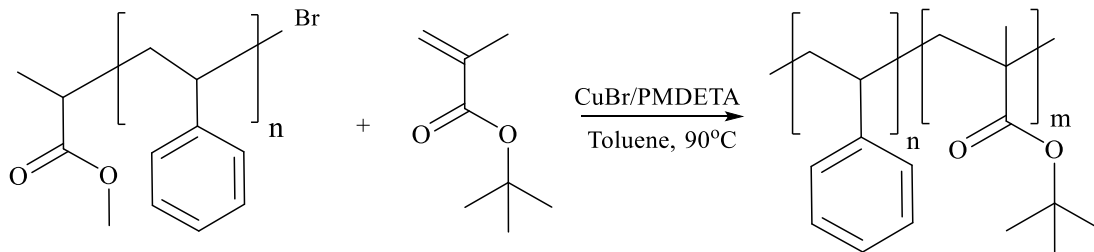
Δείγμα	[tBMA]	[PS-Br]	[CuBr]	[PMDETA]	Toluene
PS- <i>b</i> -PtBMA(1)	250	2	1	2	10 ml
PS- <i>b</i> -PtBMA(2)	300	1	1	2	10 ml
PS- <i>b</i> -PtBMA(3)	500	1	1	2	3 ml
PS- <i>b</i> -PtBMA(4)	300	1	1	2	10 ml
PS- <i>b</i> -PtBMA(5)	500	1	1	2	10 ml
PS- <i>b</i> -PtBMA(6)	45	1	1	2	10 ml

Οι τυπικές αντιδράσεις που έλαβαν χώρα στο συγκεκριμένο πείραμα, περιλαμβάνουν τη σύνθεση του μακροαπαρχητή και έπειτα του δισυσταδικού συμπολυμερούς και παρουσιάζονται ακολούθως:

A) Για το PS-Br:



B) Για το PS-*b*-PtBMA:



Σχήμα 7.11 Τυπικές αντιδράσεις σύνθεσης. A) Σύνθεση του μακροαπαρχητή PS-Br, B) Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PtBMA.

7.6 Πειραματική Διαδικασία Χημικής Τροποποίησης Μέσω Υδρόλυσης της Συστάδας του PtBMA των Συμπολυμερών PS-*b*-PtBMA

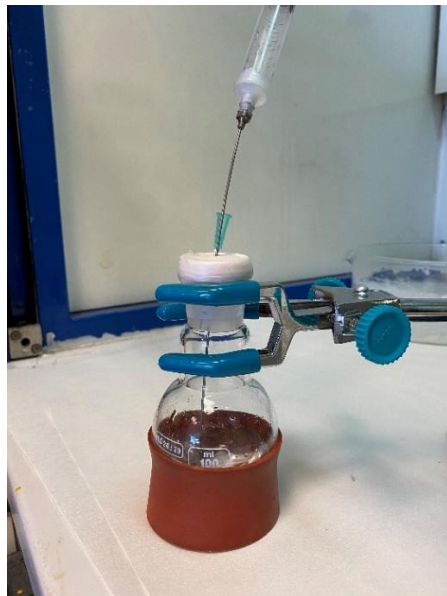
Σκοπός της τροποποίησης μέσω της υδρόλυσης αποτέλεσε η σύνθεση των συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PMAA, τα οποία προέρχονται από τα συντεθειμένα συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PtBMA μέσω του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου. Με τον τρόπο αυτό τα αμιγώς υδρόφοβα δείγματα (PS-PtBMA) μετατράπηκαν σε αμφίφιλα συμπολυμερή (PS-*b*-PMAA) λόγω της εισαγωγής της -OH ομάδας. Συνολικά τροποποιήθηκαν 4 δείγματα με τη μέθοδο της υδρόλυσης, όπου ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε το υδροχλωρικό οξύ (HCl) και ως διαλύτης η 1,4 διοξάνη.

Αρχικά, ζυγίστηκε 1g του συντεθειμένου συμπολυμερούς PS-*b*-PtBMA τοποθετήθηκε σε φιάλη σφαιρικού πυθμένα των 100 ml μαζί με 10 ml 1,4 διοξάνης. Έπειτα τοποθετήθηκε μαγνήτης Teflon μέσα στη φιάλη, σφραγίστηκε προσεκτικά με ελαστικό πώμα (rubber septum) και Parafilm και το σύστημα τοποθετήθηκε για ανάδευση για

περίπου 10 λεπτά. Μετά το πέρας των 10 λεπτών γίνεται προσθήκη ακόμη 10 ml 1,4 διοξάνης, και αφήνεται υπό ανάδευση έως ότου το στερεό δείγμα διαλυθεί πλήρως. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς τη χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας με σκοπό να εξεταστεί η δυνατότητα τροποποίησης σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια, λόγω της μη επιτυχημένης τροποποίησης του δείγματος ακολούθησε η χημική τροποποίηση σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία και για τα τέσσερα δείγματα.

Για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας στο σύστημα χρησιμοποιήθηκε συμπιεσμένο αργό (Ar) από χαλύβδινη φιάλη το οποίο εγχύθηκε στη σφαιρική φιάλη μέσω σύριγγας η οποία ήταν συνδεδεμένη μ' αυτή (δημιουργία περιβάλλοντος αργού). Η μία άκρη του ελαστικού πώματος (rubber septum) τρυπήθηκε με τη σύριγγα του αργού η οποία λειτούργησε ως είσοδος, και στην άλλη άκρη το septum τρυπήθηκε μόνο από τη βελόνα μιας σύριγγας η οποία λειτούργησε ως έξοδος του αέρα που βρισκόταν μέσα στη σφαιρική. Η προσθήκη αργού γίνεται ώστε κατά τη διάρκεια της χημικής τροποποίησης να λάβει μέρος καλύτερη και γρηγορότερη ανταλλαγή υδρογόνων, άρα και η απόδοση της υδρόλυσης να είναι μεγαλύτερη. Η συγκεκριμένη διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 7.11. Το σύστημα αφήθηκε κατ' αυτό τον τρόπο για (πέντε) λεπτά^[71]. Χαρακτηριστική ένδειξη ότι το αργό εισέρχεται με επιτυχία, είναι η δημιουργία μικρών φυσαλίδων (bubbling).



Σχήμα 7.11 Δημιουργία περιβάλλοντος αργού στη φιάλη.

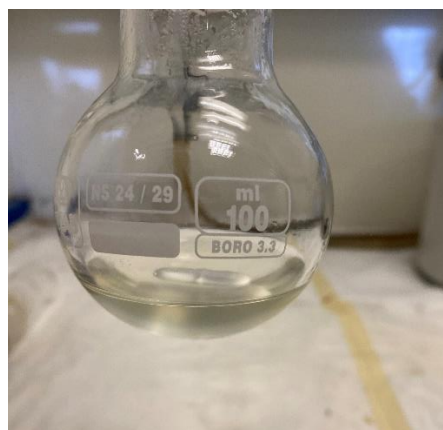
Από την έξοδο απομακρύνθηκε μόνο ο ατμοσφαιρικός αέρας και πολύ μικρή ποσότητα αργού λόγω της μεγαλύτερης βαρύτητάς του. Έτσι ήταν πολύ εύκολη η συσσώρευσή του στον πυθμένα της φιάλης.

Έπειτα αφού αφαιρέθηκαν οι σύριγγες, το ελαστικό πώμα επικαλύφθηκε με λίπος ώστε οι οπές που δημιουργήθηκαν να σφραγιστούν, και έγινε η προσθήκη του καταλύτη της υδρόλυσης δηλαδή του υδροχλωρικού οξέος (HCl), συγκέντρωσης 11.6 M. Ακολούθως η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό ελαίου σιλικόνης, θερμοστατημένο στους 85 °C για χρονικό διάστημα 5 ωρών, υπό ανάδευση^[71] (Σχήμα 7.12).



Σχήμα 7.12 Διαδικασία υδρόλυσης με θερμοστατημένο λουτρό

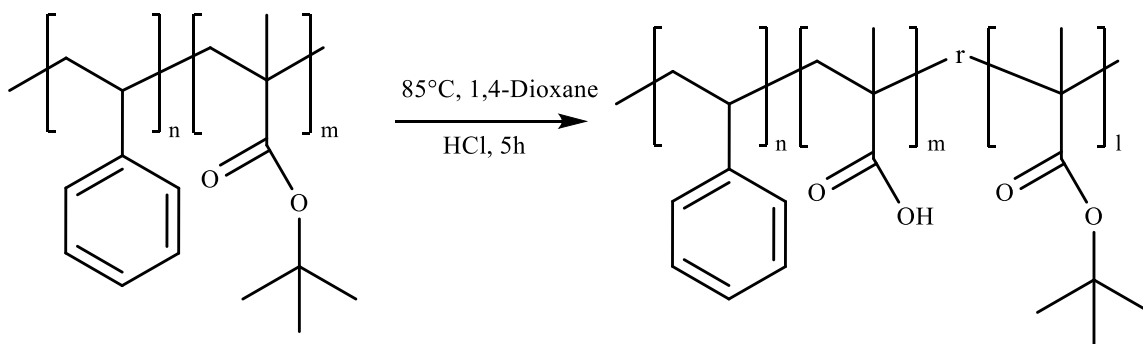
Μετά το πέρας των 5 ωρών η σφαιρική φιάλη απομακρύνθηκε από το λουτρό, και τοποθετήθηκε σε λουτρό νερού στους 25 °C. Παρατηρήθηκε ελαφρύς χρωματισμός του διαλύματος (κίτρινη απόχρωση) ο οποίος οφειλόταν στην προσθήκη του υδροχλωρικού οξέος (Σχήμα 7.13).



Σχήμα 7.13 Σύστημα υδρόλυσης μετά το πέρας 5 ωρών

Για την καταβύθιση του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε εξάνιο ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) το οποίο προηγουμένως τοποθετήθηκε στην κατάψυξη για 15 λεπτά. Η ποσότητα του εξανίου

ήταν διπλάσια της ποσότητας του διαλύτη (1,4 διοξανα-20 ml) δηλαδή 40 ml. Το πολυμερές τοποθετήθηκε για ανάδευση με τετραϋδροφουράνιο (THF) ώστε να απομακρυνθεί το HCl το οποίο απέμεινε. Ο καθαρισμός του τροποποιημένου δείγματος περιλάμβανε τρεις κύκλους διάλυσης-καταβύθισης. Το τελικό προϊόν συλλέχθηκε και αφέθηκε για ξήρανση, αρχικά σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος για 1 ημέρα ώστε να εξατμιστεί η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη, και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον φούρνο κενού για τουλάχιστον 24 ώρες. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός του με τις τεχνικές που προαναφέρθηκαν εκτός της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Η αντίδραση της υδρόλυσης που έλαβε χώρα παρουσιάζεται στη συνέχεια (Σχήμα 7.14).



Σχήμα 7.14 Αντίδραση υδρόλυσης παρουσία HCl.

Παρατηρείται πως μετά την αντίδραση της υδρόλυσης η δομική μονάδα του τριτοταγούς βουτυλεστέρα απομακρύνεται και αντικαθίσταται από ένα υδρογόνο οδηγώντας στη δομική μονάδα του μεθακρυλικού οξέος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η υδρόλυση γίνεται επιλεκτικά στην «ουρά» του βουτυλεστέρα του εστερικού δεσμού λόγω μεγαλύτερου μεγέθους σε σχέση με τον βενζολικό δακτύλιο. Μεγαλύτερο μέγεθος της μακρομοριακής αλυσίδας συνεπάγεται ασθενέστερες διαμοριακές δυνάμεις, άρα και πιο εύκολη αποκόλληση του άκρου. Επίσης σημαντικό να αναφερθεί είναι ότι επειδή δεν έχουμε 100% μετατροπή του πολυ(μεθακρυλικού tert-βουτυλεστέρα) σε πολυ(μεθακρυλικό) οξύ δεν θα πρέπει να παραλήψουμε στην αντίδραση τη δομική μονάδα του εναπομείναντος εστέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΑΝΑΛΥΣΗ

8.1 Μοριακός-Θερμικός-Επιφανειακός Χαρακτηρισμός

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση και τη χημική τροποποίηση των δειγμάτων. Τα γραμμικά συμπολυμερή που συντέθηκαν, χαρακτηρίστηκαν με ποικίλες μεθόδους μοριακού χαρακτηρισμού αλλά και με μέθοδο μέτρησης γωνίας επαφής για διαπίστωση της υδρόφοβης ή υδρόφιλης συμπεριφοράς. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ώστε να προκύψει μία πρώτη απεικόνιση των μοριακών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που είναι ο δείκτης πολυδιασποράς (D), $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$, καθώς και τα επιμέρους μέσα μοριακά βάρη: \bar{M}_n , \bar{M}_w (μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος αντίστοιχα). Το σφάλμα της συγκεκριμένης μεθόδου, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, είναι $\pm 10\%$. Η μεγάλη απόκλιση στα αποτελέσματα της χρωματογραφίας αντιμετωπίζεται με καθημερινή επιβεβαίωση της καμπύλης βαθμονόμησης με τη χρήση πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου (PS).

Μία ακόμη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιήθηκαν ώστε να ταυτοποιηθεί η επιτυχής σύνθεση των αρχικών συμπολυμερών PS-*b*-PtBMA, να υπολογιστούν τα χαρακτηριστικά κλάσματα μάζας και όγκου κάθε συστάδας αλλά και να επιβεβαιωθεί η επιτυχής χημική τροποποίηση αυτών.

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε ώστε να πιστοποιηθεί η επιτυχής τροποποίηση της συστάδας του PtBMA σε PMAA μέσω ανίχνευσης των χαρακτηριστικών απορροφήσεων της κάθε ομάδας.

Επιπροσθέτως, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), η οποία εφαρμόζεται για την εύρεση των θερμοκρασιακών μεταπτώσεων των πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα δύναται να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες χαρακτηριστικών μεταπτώσεων (υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση, τήξη) όπου η ύπαρξη, η μεταβολή ή η απουσία κάποιας θερμοκρασίας οδηγεί σε ουσιώδη συμπεράσματα για τις ιδιότητες των υπό εξέταση δειγμάτων. Μέσω της τεχνικής υπολογίζονται θερμοκρασίες όπως T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης), T_c (θερμοκρασία κρυστάλλωσης) και T_m (θερμοκρασία τήξης, ενώ ακόμη είναι δυνατός και

ο προσδιορισμός του ποσοστού κρυστάλλωσης για ημικρυσταλλικά και κρυσταλλικά πολυμερή. Να αναφερθεί ότι στα συγκεκριμένα δείγματα λήφθηκε μόνο η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όπως αναμενόταν εφόσον οι συστάδες είναι άμορφες.

Τέλος, σκοπός της μελέτης της γωνίας επαφής ήταν η κατανόηση της υδροφιλικότητας των δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο αξιολογήθηκε η υδροφιλικότητα (η διαφοροποίηση της υδροφιλικότητας βρίσκεται σε αναλογία με το ποσοστό της εκάστοτε τροποποιημένης συστάδας στο αντίστοιχο συμπολυμερές) των χημικά τροποποιημένων δειγμάτων και πραγματοποιήθηκε η σύγκριση μεταξύ των (πρόδρομων υδρόφοβων συμπολυμερών και τροποποιημένων αμφίφιλων συμπολυμερών).

Συντέθηκαν συνολικά έξι (6) γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή, αποτελούμενα από συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγούς-βουτυλεστέρα) με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη και κλάσματα μάζας. Τα μοριακά χαρακτηριστικά όπως προέκυψαν από SEC και ¹H-NMR απεικονίζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1 Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών (PS) και δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PtBMA.

A/A	Δείγμα	\bar{M}_n^{PS} (g/mol) SEC	\bar{M}_w^{PS} (g/mol) SEC	\bar{M}_n^{total} (g/mol) SEC	\bar{M}_w^{total} (g/mol) SEC	Đ	$f_{(PS)}$ (¹ H-NMR) %w/w	$f_{(PtBMA)}$ (¹ H-NMR) %w/w
1	PS-Br-1	7500	7900	-	-	1.05	-	-
2	PS-PtBMA-1	7500	7900	17100	24900	1.42	0.39	0.61
3	PS-PtBMA-2	7500	7900	19600	28300	1.50	0.35	0.65
4	PS-Br-2	17600	18400	-	-	1.03	-	-
5	PS-PtBMA-4	17600	18400	38900	49500	1.37	0.40	0.60
6	PS-PtBMA-5	17600	18400	33900	40700	1.28	0.47	0.53
7	PS-PtBMA-6	17600	18400	44000	62700	1.50	0.35	0.65
8	PS-Br-3	27700	29000	-	-	1.04	-	-
9	PS-PtBMA-3	27700	29000	36400	52600	1.43	0.65	0.35

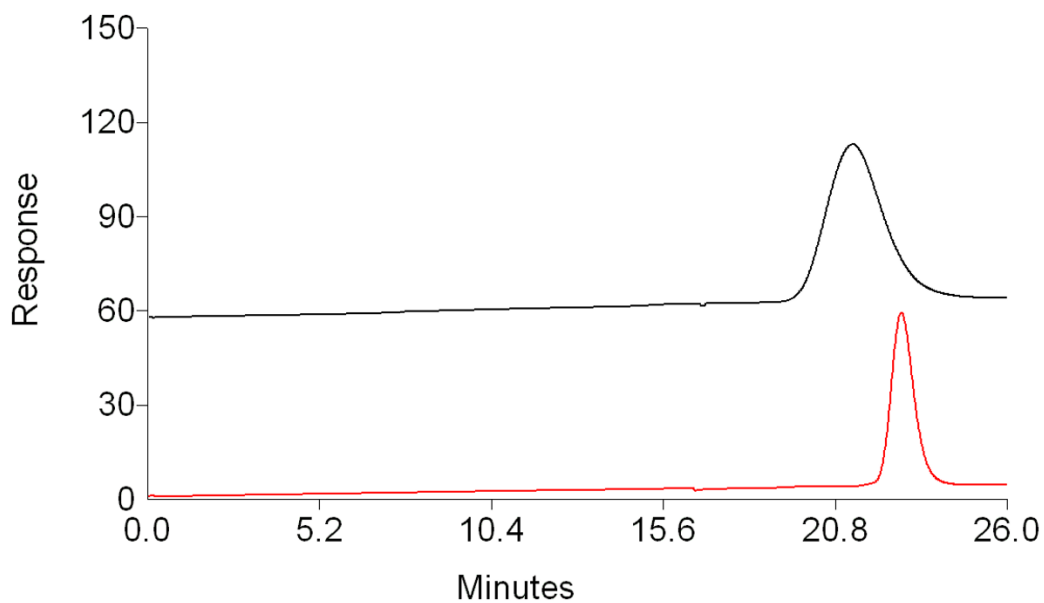
8.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε με χρωματογράφο αποκλεισμού μεγεθών PL-50 της εταιρίας Polymer Labs, εξοπλισμένο με ισοκρατική

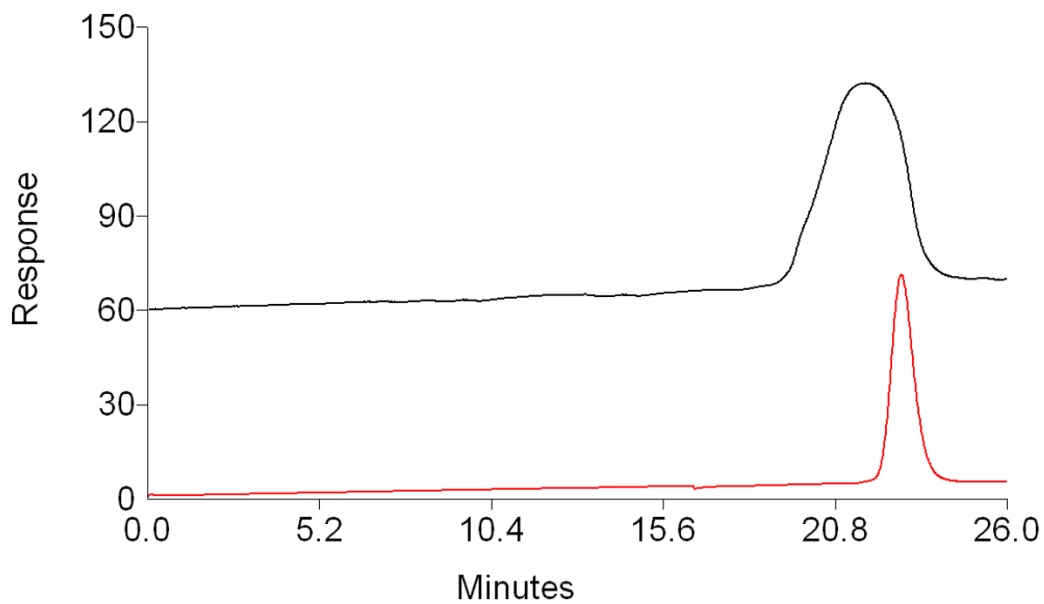
αντλία τύπου Spectra System P1000, φούρνο στηλών (Lab Alliance) θερμαινόμενο στους 35 °C, τρεις στήλες σε σειρά του τύπου PLgel 5 um Mixed-C, 300 x 7.5 mm με πορώδες πληρωτικό υλικό δικτυομένο πολυστυρένιο και μέγεθος πόρων 10^2 - 10^6 Å, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI, ShodexRI-101) και διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα γραμμικού ομοπολυμερούς πολυστυρενίου. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για το μοριακό χαρακτηρισμό των συστάδων πολυστυρενίου καθώς και του τελικού δισυσταδικού συμπολυμερούς. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) χρησιμοποιήθηκε ώστε να υπάρξει μία πρώτη εκτίμηση των μοριακών χαρακτηριστικών των πολυμερών, που είναι ο δείκτης πολυδιασποράς (D), $D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$, καθώς και τα μέσα μοριακά βάρη, δηλαδή: \bar{M}_n , \bar{M}_w (μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος αντίστοιχα).

Τα παραπάνω μοριακά χαρακτηριστικά που απεικονίζονται στον Πίνακα 8.1 όπως και ο δείκτης πολυδιασποράς και τα μοριακά βάρη υπολογίστηκαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.

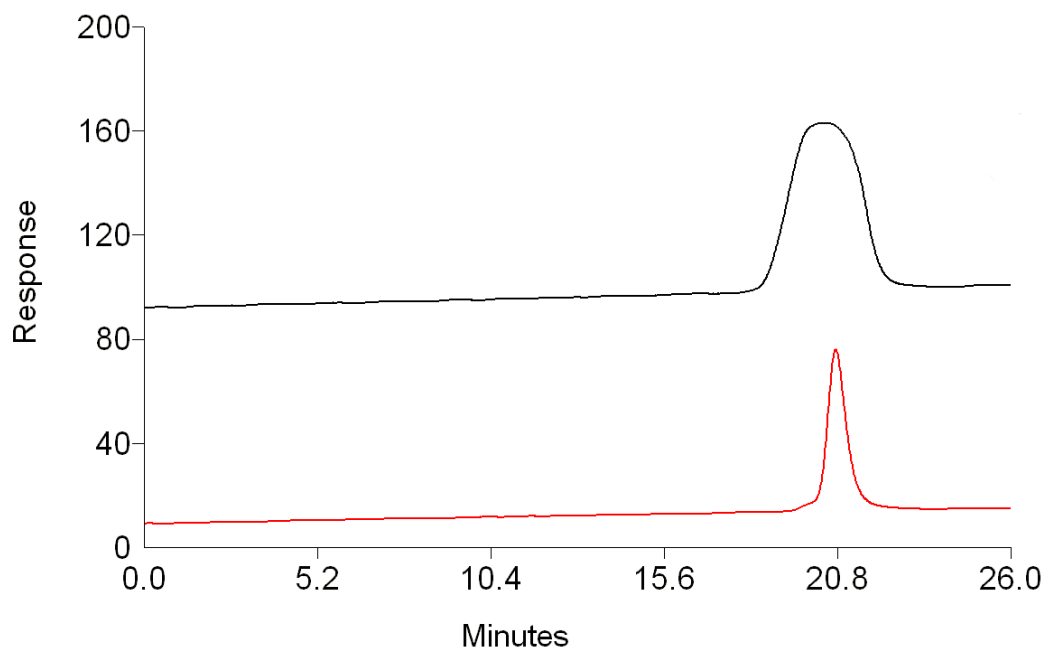
Στα Σχήματα 8.1-8.6 που έπονται, δίνονται τα χρωματογραφήματα SEC για τις αρχικές συστάδες του πολυστυρενίου αλλά και του τελικού συμπολυμερούς. Και για τα έξι (6) δείγματα, με το κόκκινο χρώμα απεικονίζεται η συστάδα του πολυστυρενίου, ενώ με το μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές. Σε όλα τα χρωματογραφήματα πιστοποιείται η επιτυχής προσθήκη της δεύτερης συστάδας γεγονός που επαληθεύεται από τους μικρότερους χρόνους έκλουσης του τελικού δισυσταδικού συμπολυμερούς σε σχέση με τα αρχικό ομοπολυμερές. Και στα τρία (3) δείγματα ομοπολυμερούς πολυστυρενίου παρατηρούνται μικροί δείκτες πολυδιασποράς $D < 1.05$ με αποτέλεσμα τα ομοπολυμερή να θεωρούνται πρότυπα. Με την προσθήκη της δεύτερης συστάδας του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή-βουτυλεστέρα) παρατηρείται αύξηση των δεικτών πολυδιασποράς ($D = 1.28$ - 1.5) τιμές που κρίνονται ικανοποιητικές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η οποία περιλαμβάνει εκτεταμένο εύρος αναφορών⁷.



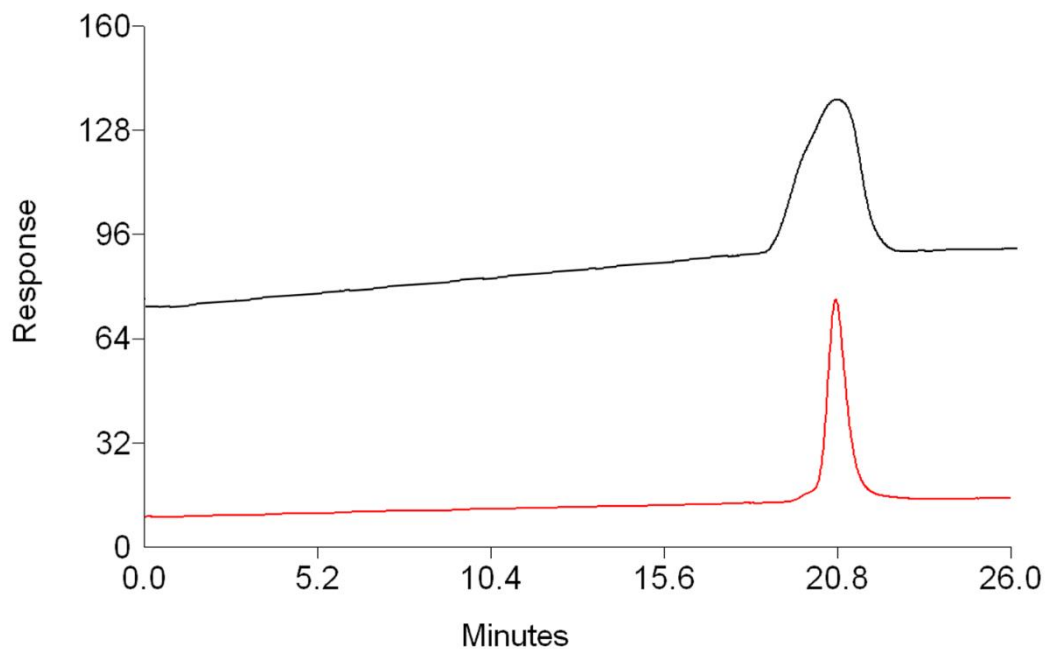
Σχήμα 8.1 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-1. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.



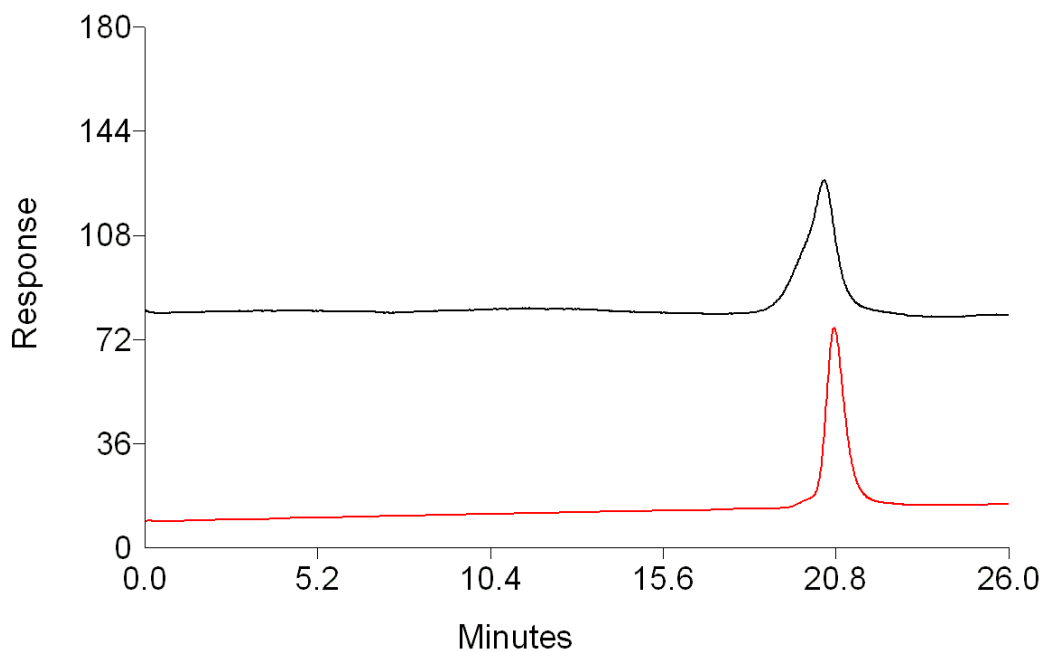
Σχήμα 8.2 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-2. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.



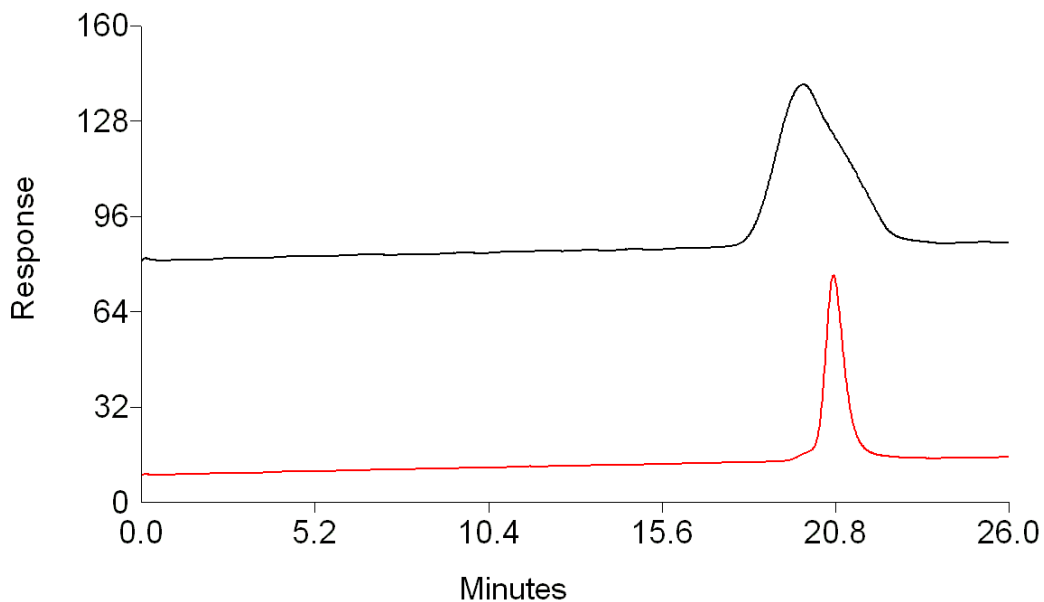
Σχήμα 8.3 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-3. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.



Σχήμα 8.4 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-4. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.



Σχήμα 8.5 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-5. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.

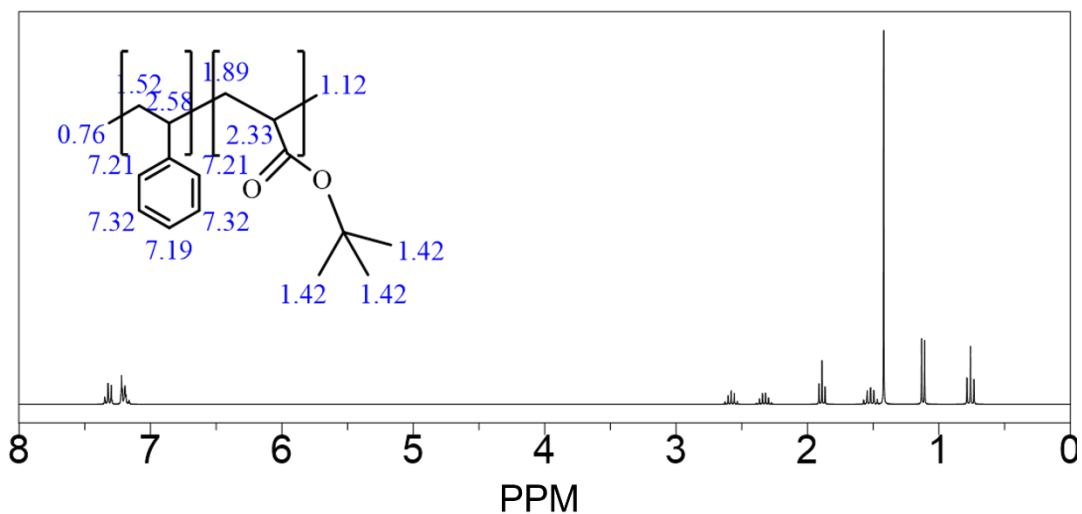


Σχήμα 8.6 Χρωματογράφημα από SEC του δείγματος PS-*b*-PtBMA-6. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζεται η συστάδα του PS και με μαύρο χρώμα το τελικό συμπολυμερές.

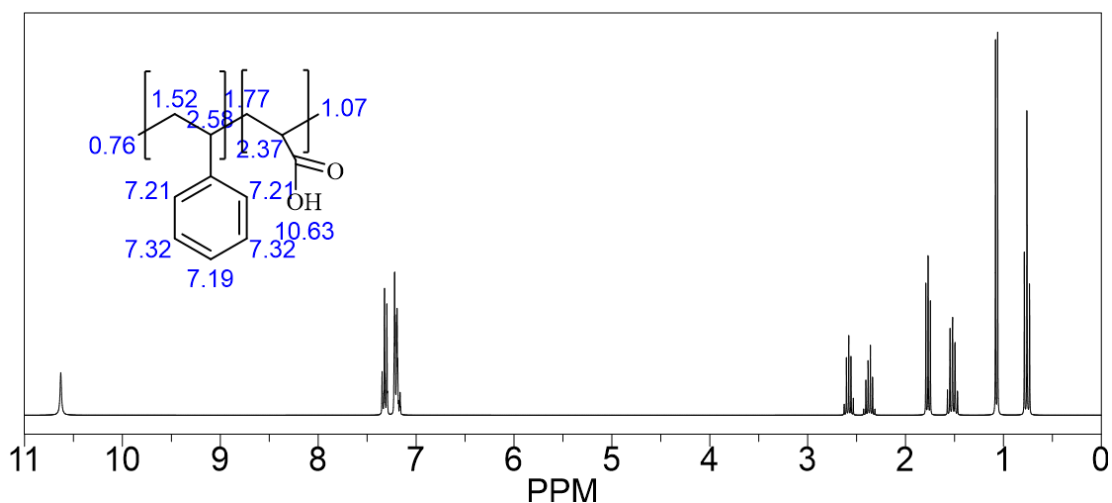
8.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)

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 και του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγούς-βουτυλεστέρα). Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$, μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα, όπως τα επί μέρους κλάσματα μάζας των δύο συστάδων και η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων (π.χ. ομάδες $-\text{OH}$) οι οποίες θα επιβεβαιώσουν την επιτυχή χημική τροποποίηση των δειγμάτων. Τα αρχικά διαλύματα παρασκευάστηκαν σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3), ενώ τα υδρολυμένα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε δευτεριωμένο διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματόμετρο της εταιρίας Bruker AC-250 με συχνότητα συντονισμού ^1H 250 MHz στους 25 °C.

Από τα φάσματα πρωτονίου και συγκεκριμένα τις χημικές μετατοπίσεις, η προσομοίωση του φάσματος μέσω του προγράμματος Chem Draw για τα δυσσταδικά συμπολυμερή του τύπου $\text{PS-}b\text{-PtBMA}$ και $\text{PS-}b\text{-PMAA}$ προβλέπει χημικές μετατοπίσεις στην περιοχή 7.5-6.5 ppm των πέντε (5) πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου, στην περιοχή των 1.5-1.4 ppm των εννέα (9) πρωτονίων των μεθυλομάδων του τριτοταγούς άνθρακα της δομικής μονάδας του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγής-βουτυλεστέρα) και στα 11.0-12.3 ppm του ενός (1) πρωτονίου της χαρακτηριστικής ομάδας της δομικής μονάδας του πολυ(μεθακρυλικού οξέος). Να σημειωθεί ότι, εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας του μαγνήτη της οργανολογίας, της διαφορετικής έντασης μαγνήτη (300 MHz) και διαφορετικού διαλύτη (DMSO) είναι δυνατόν να προκύπτουν κατά τις μετρήσεις, μεταβολές όσον αφορά στα ppm όπου εμφανίζονται οι χημικές μετατοπίσεις. Παρακάτω, στα Σχήματα 8.7 και 8.8, παρατίθενται οι θεωρητικές αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για τα δυσσταδικά συμπολυμερή των τύπων $\text{PS-}b\text{-PtBMA}$ και $\text{PS-}b\text{-PMAA}$ αντίστοιχα.

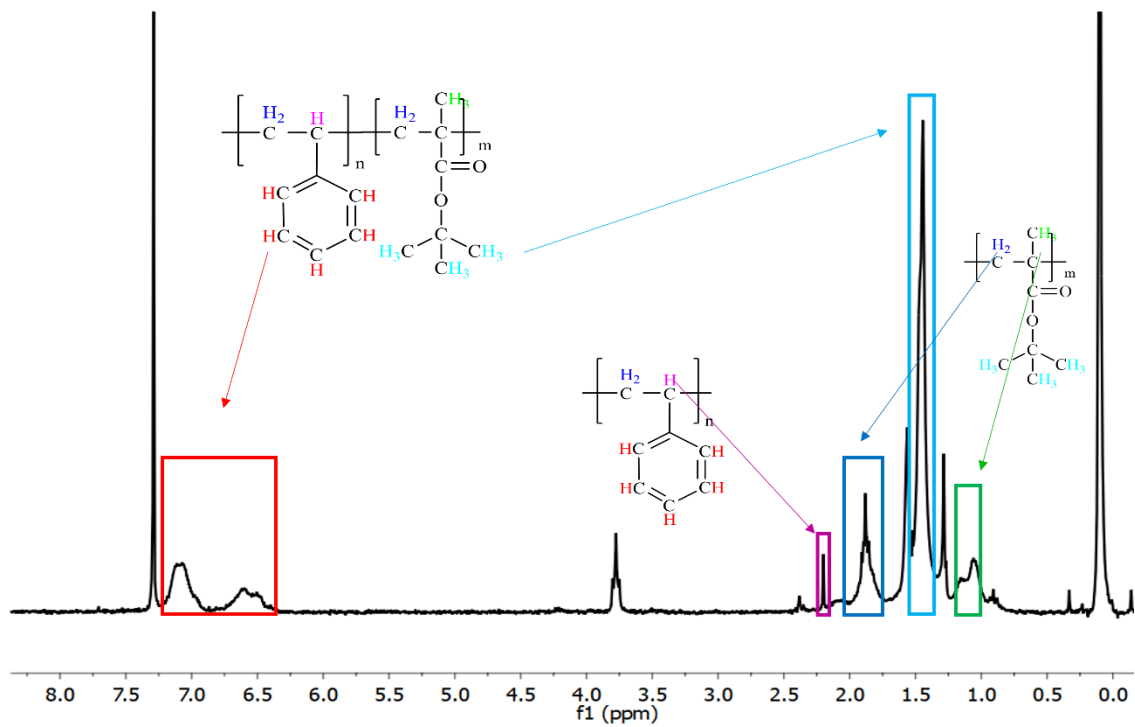


Σχήμα 8.7 Θεωρητικό φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA.

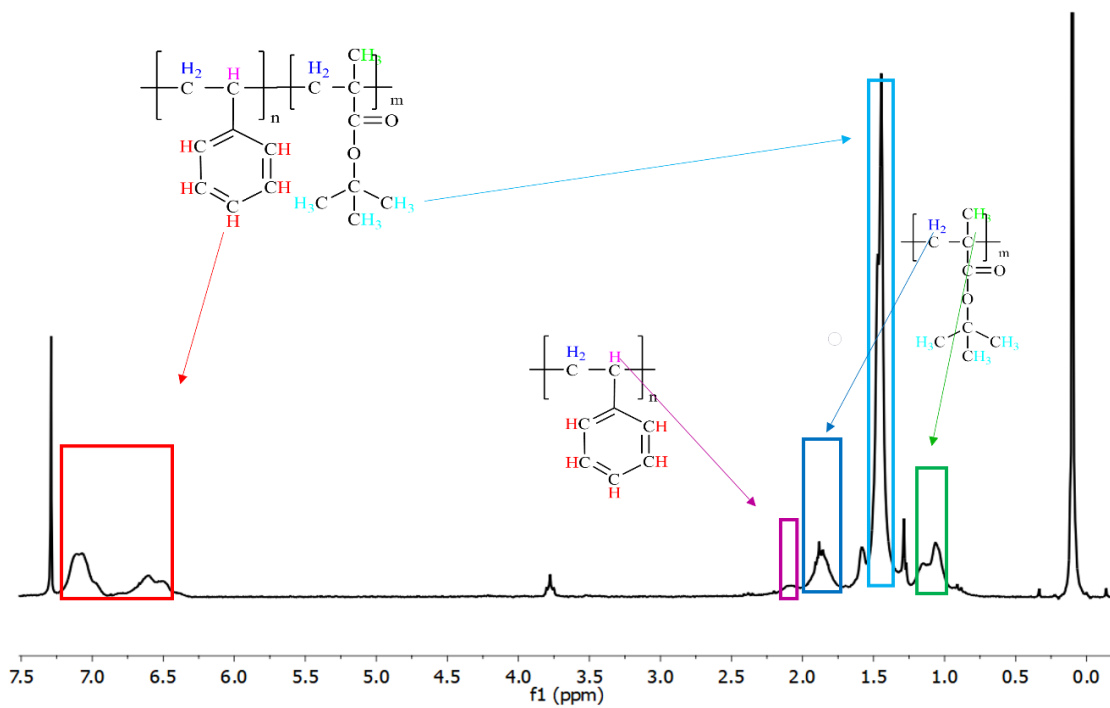


Σχήμα 8.8 Θεωρητικό φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PMAA.

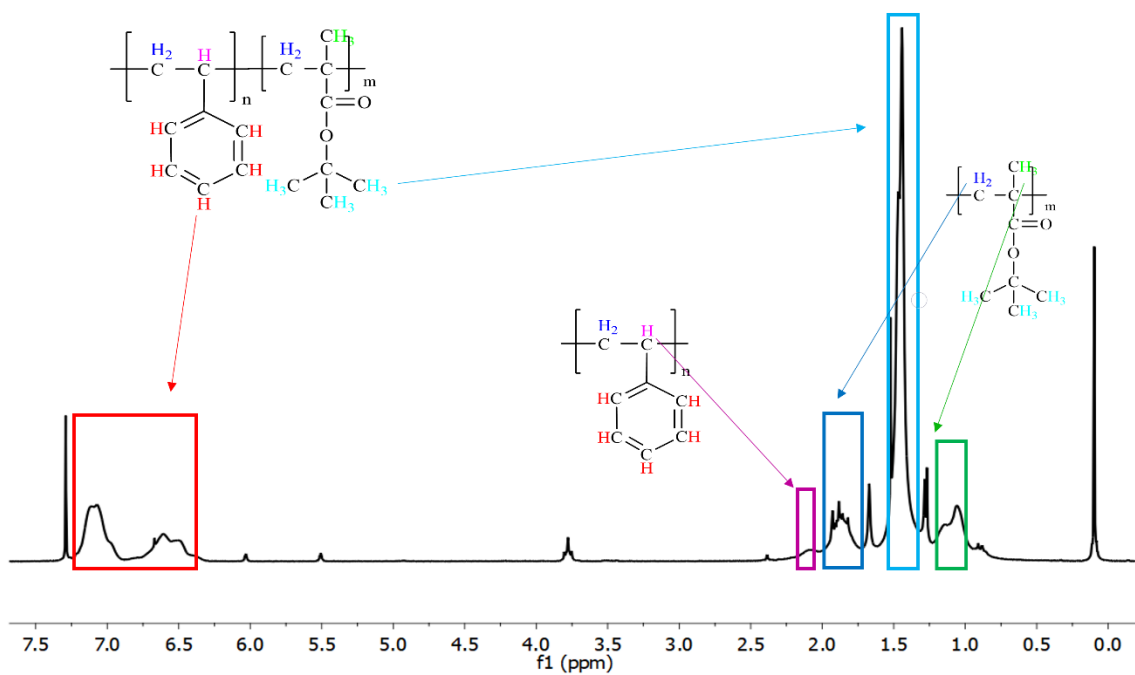
Με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές έλαβε χώρα η αντιστοίχιση και στα πειραματικά φάσματα που ελήφθησαν για τα συντιθέμενα πολυμερή. Στα Σχήματα 8.9-8.14 δίνονται τα φάσματα πρωτονίου για τα έξι πρόγραμμα δείγματα PS-*b*-PtBMA. Η ομοιότητα των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά προβλεπόμενα είναι φανερή, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή σύνθεση των τελικών δειγμάτων. Επιπροσθέτως, έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τη βιβλιογραφία^{25,49,50,51,72}. Όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα, οι χημικές μετατοπίσεις των πέντε πρωτονίων των ανθράκων του βενζολικού δακτυλίου των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου εμφανίζονται στην περιοχή των



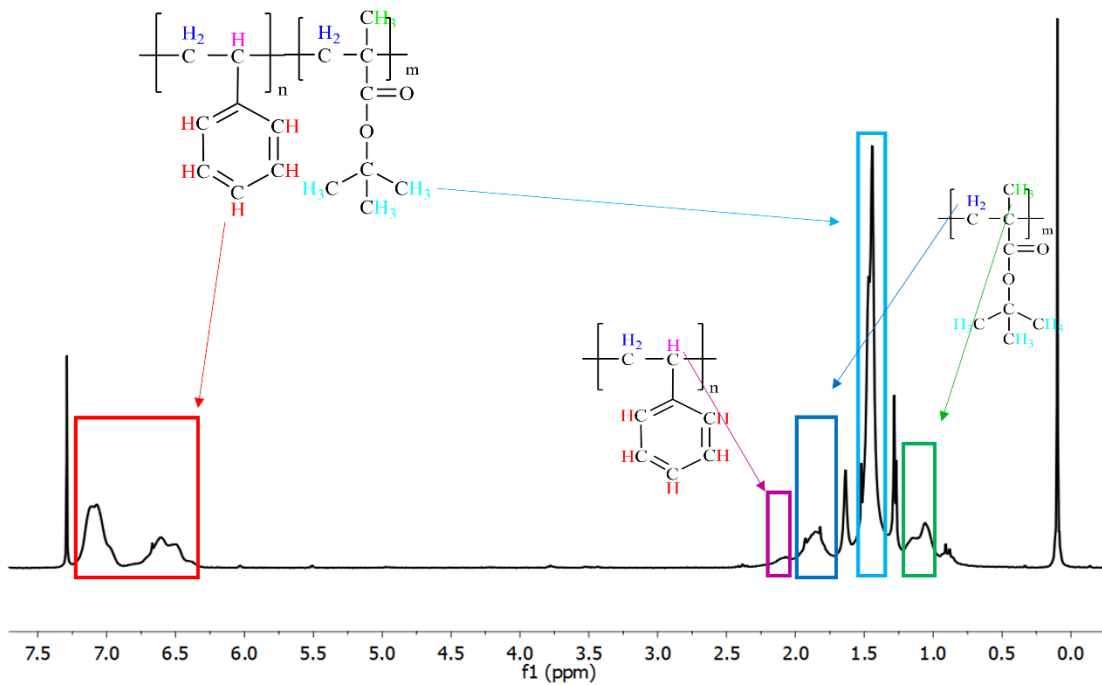
Σχήμα 8.9 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-1.



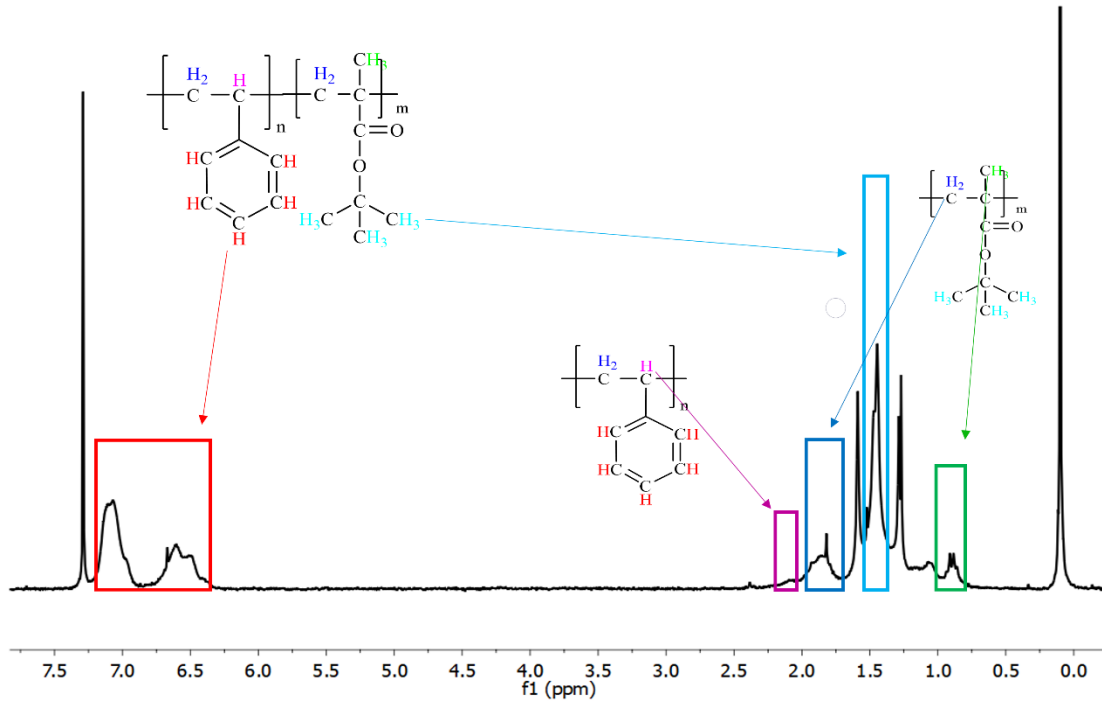
Σχήμα 8.10 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-2



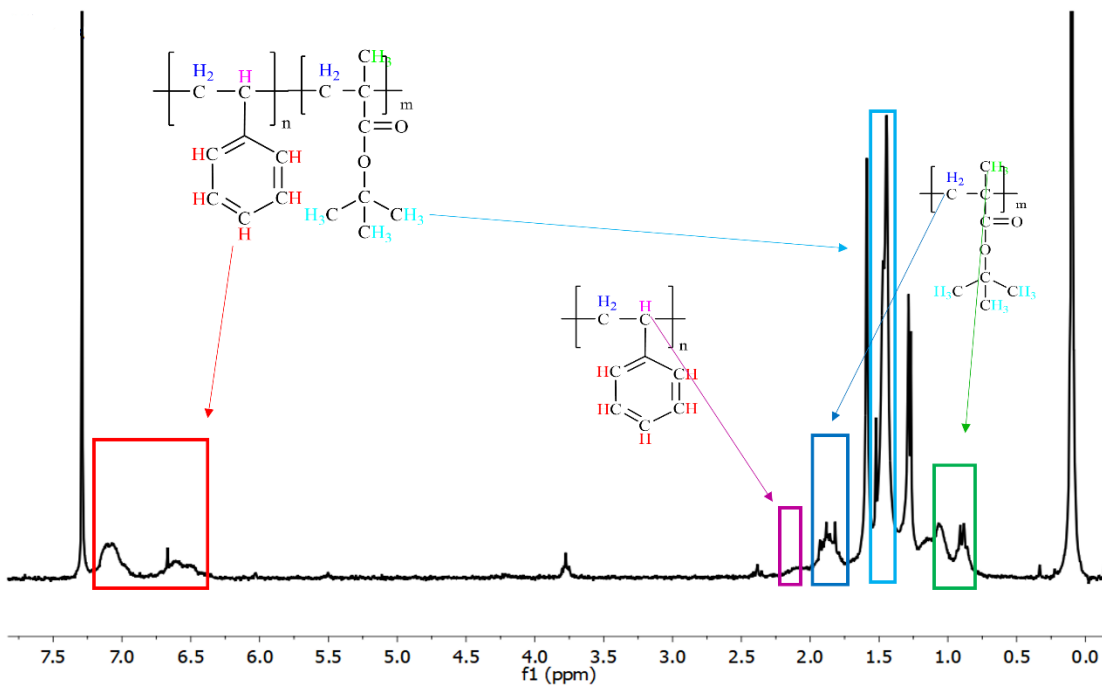
Σχήμα 8.11 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-3



Σχήμα 8.12 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-4



Σχήμα 8.13 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-5

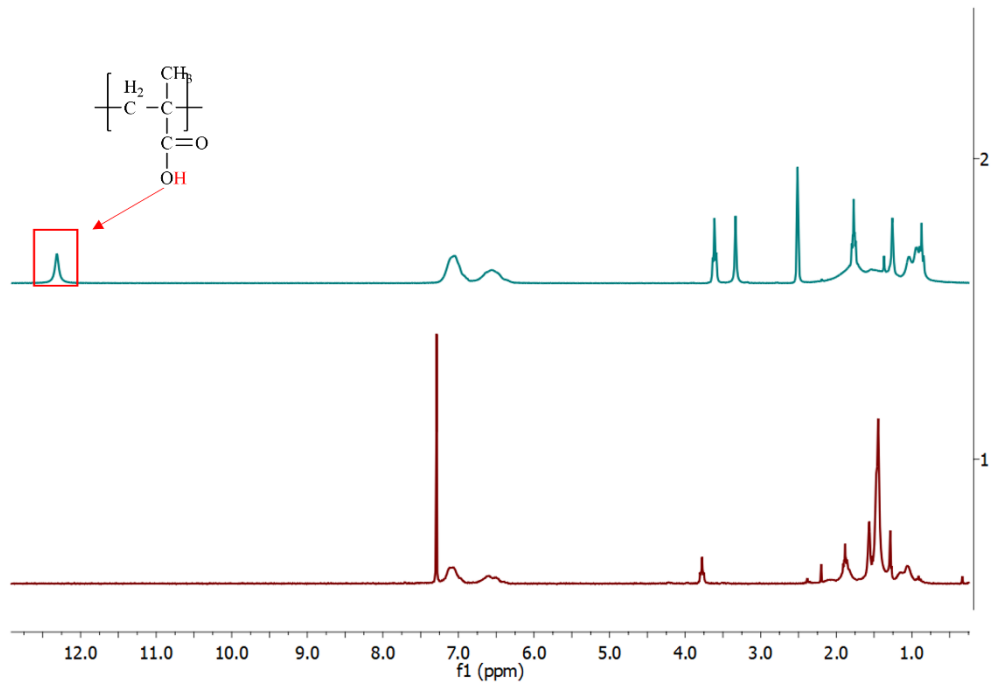


Σχήμα 8.14 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείγματος PS-*b*-PtBMA-6

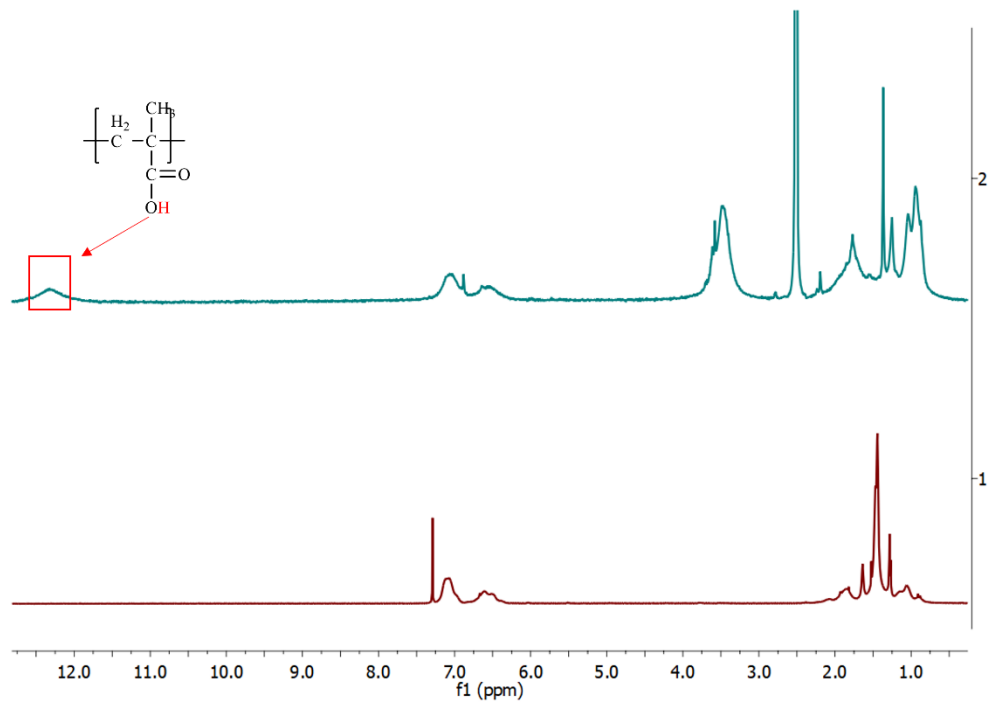
7.20-6.35 ppm και οι χημικές μετατοπίσεις των 9 πρωτονίων των ανθράκων του τριτοταγούς άνθρακα των δομικών μονάδων του μεθακρυλικού βουτυλεστέρα στα 1.40-1.45 ppm. Τα σήματα τα οποία λαμβάνονται από τις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των ανθράκων της κύριας αλυσίδας του συμπολυμερούς αποτυπώνονται στο εύρος 2.35-0.85 ppm (3 πρωτόνια του πολυστυρενίου, 2 από τις ομάδες $-CH_2$ και 1 πρωτόνιο από τις ομάδες $-CH$, 5 πρωτόνια από τον βουτυλεστέρα, 2 από τις ομάδες $-CH_2$ της κύριας αλυσίδας και 3 από τις ομάδες $-CH_3$). Πιο συγκεκριμένα, στα Σχήματα 8.9-8.14 παρουσιάζονται με το αντίστοιχο χρώμα ποια πρωτόνια αντιστοιχούν στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ομάδες. Σημαντικό είναι να διευκρινισθεί πως οι χημικές μετατοπίσεις που εμφανίζονται στα 3.65-3.48 ppm στα Σχήματα 8.9, 8.10, 8.11 και 8.14 οφείλονται στα 4 πρωτόνια του μορίου της μεθανόλης (CH_3OH) η οποία προφανώς δεν απομακρύνθηκε ολοκληρωτικά από το πολυμερές κατά την ξήρανση του. Τέλος, οι ασθενείς χημικές μετατοπίσεις που εμφανίζονται στα 6.06 και 5.58 ppm στα Σχήματα 8.11, 8.12 και 8.14 αντιστοιχούν στα 2 πρωτόνια της ομάδας $=CH_2$ του υπολειπόμενου μονομερούς tBMA το οποίο δεν αντέδρασε του οποίου η ποσότητα ήταν ελάχιστη σε όλες τις περιπτώσεις.

Ακολούθως, 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 8.1.

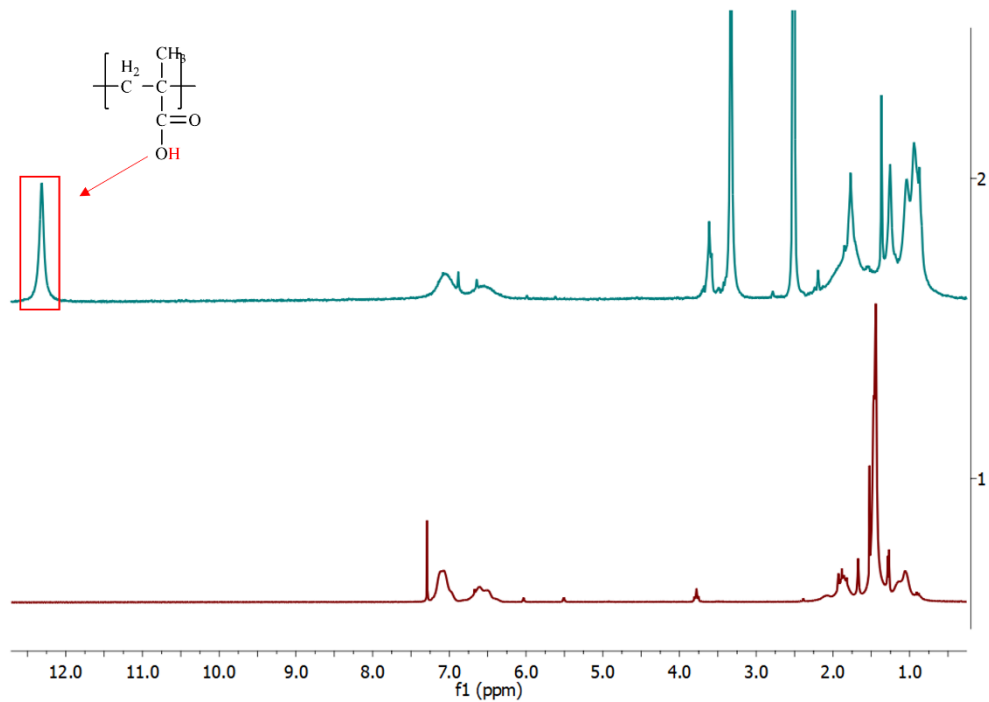
Στα σχήματα 8.15-8.18 που ακολουθούν, παρουσιάζονται συγκριτικά τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου για τα αρχικά δείγματα PS-*b*-PtBMA (κόκκινο χρώμα) και τα δείγματα μετά την υδρόλυση PS-*b*-PMAA (πράσινο χρώμα). Παρατηρείται ότι η χημική μετατόπιση του πρωτονίου της χαρακτηριστικής ομάδας (OH) της δομικής μονάδας του πολυ(μεθακρυλικού οξέος) που εμφανίζεται περίπου στα 12.38 ppm εμφανίζεται μόνο στα πράσινα διαγράμματα (χημικά τροποποιημένα), ένδειξη της επιτυχημένης χημικής τροποποίησης και των τεσσάρων (4) δειγμάτων. Επίσης, οι χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων των ανθράκων του τριτοταγούς άνθρακα των δομικών μονάδων του μεθακρυλικού βουτυλεστέρα στα 1.40-1.45 ppm απουσιάζουν. Επιπροσθέτως, ένα ακόμη χαρακτηριστικό που παρατηρήθηκε είναι η μετατόπιση του συντονισμού των μεθυλενομάδων ($-CH_2$) της κύριας αλυσίδας λόγω της παρουσίας της



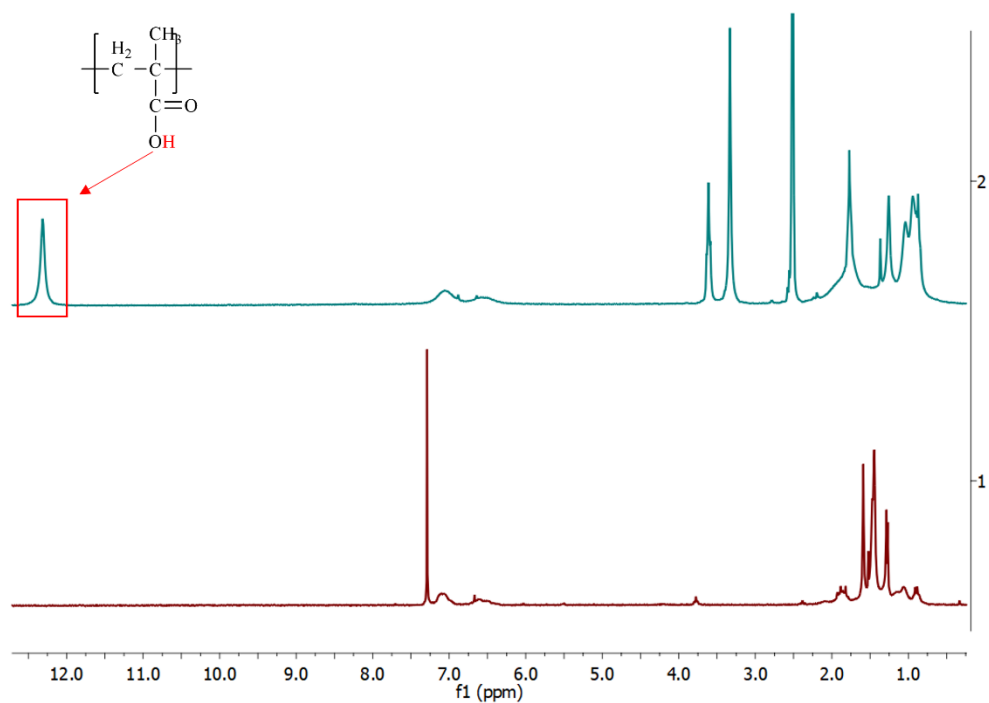
Σχήμα 8.15 Σύγκριση φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-1 (κόκκινο χρώμα) και τροποποιημένου δείγματος PS-PMAA-1 (πράσινο χρώμα).



Σχήμα 8.16 Σύγκριση φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-5 (κόκκινο χρώμα) και τροποποιημένου δείγματος PS-PMAA-2 (πράσινο χρώμα).



Σχήμα 8.17 Σύγκριση φασμάτων ¹H-NMR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-4 (κόκκινο χρώμα) και τροποποιημένου δείγματος PS-PMAA-3 (πράσινο χρώμα).



Σχήμα 8.18 Σύγκριση φασμάτων ¹H-NMR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-6 (κόκκινο χρώμα) και τροποποιημένου δείγματος PS-PMAA-4 (πράσινο χρώμα).

όξινης λειτουργικότητας. Όλα τα πειραματικά δεδομένα βρίσκονται σε συμφωνία με την βιβλιογραφία που προαναφέρθηκε.

Πίνακας 8.2 Ποσοστά μάζας δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PMAA.

Δείγμα	$f_{(PS)}$ (1H -NMR) %w/w	$f_{(PMAA)}$ (1H -NMR) %w/w	$f_{(PtBMA)}$ (1H -NMR) %w/w
PS-PMAA-1	0.57	0.39	0.04
PS-PMAA-2	0.62	0.35	0.03
PS-PMAA-3	0.56	0.40	0.04
PS-PMAA-4	0.51	0.44	0.05

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι πριν τη χημική τροποποίηση το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας του πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή-βουτυλεστέρα) είναι 142 g/mol. Όταν όμως λάβει χώρα η υδρόλυση του και η συστάδα του μετατραπεί σε πολυ(μεθακρυλικό οξύ) το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας μειώνεται σε 86 g/mol διότι απομακρύνεται η tert-βουτυλομάδα η οποία έχει μοριακό βάρος 57 g/mol και προστίθεται ένα άτομο υδρογόνου με ατομικό βάρος 1 g/mol. Επομένως το μοριακό βάρος μειώνεται και από 142 g/mol που ήταν αρχικά στο PtBMA γίνεται 86 g/mol στο PMAA. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε δραστικές διαφορές όσον αφορά τα κλάσματα μάζας μεταξύ των δύο συστάδων, και αυτό επιβεβαιώνεται από τα φάσματα 1H -NMR όπου όντως παρατηρείται η συγκεκριμένη τροποποίηση κατόπιν των υπολογισμών των ολοκληρώσεων των σχετικών φασμάτων και παρατηρείται ότι στα δείγματα τα κλάσματα μάζας του PS υπάρχει αύξηση και φυσικά σε όλα συμπεριλαμβάνεται και το ποσοστό του μη τροποποιημένου PtBMA.

Από τα ποσοστά μάζας των συμπολυμερών μετά την υδρόλυση συμπεραίνεται ότι τα ποσοστά της υδρόλυσης των τεσσάρων δειγμάτων κυμαίνονται από 90% έως 94% γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία⁷¹.

8.5 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου αποτελεί μια εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδο για τον προσδιορισμό και την επαλήθευση της οργανικής δομής των συντιθέμενων υλικών και στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία αποτέλεσε μία ακόμη μέθοδο ταυτοποίησης της επιτυχούς σύνθεσης των αρχικών συμπολυμερών αλλά και των χημικά τροποποιημένων πολυμερών.

Τα δείγματα μελετήθηκαν με την οργανολογία φασματοσκοπίας υπερύθρου FT-IR 8400 της εταιρίας Shimadzu σε στερεά μορφή έπειτα από λειοτρίβηση και ανάμιξή τους

με μήτρα βρωμιούχου καλίου (KBr) (αφυδατωμένου μέσω θέρμανσης). Η καλή λειοτρίβηση των δειγμάτων είναι ιδιαίτερης σημασίας έτσι ώστε τα σωματίδιά τους να είναι μεγέθους μικρότερο (κάτω από 2 μm) του μήκους κύματος του προσπίπτοντος φωτός από την πηγή του οργάνου ώστε να είναι εφικτή η καταγραφή μιας αντικειμενικής εικόνας. Στη συνέχεια το μικροκρυσταλλικό αιώρημα της ουσίας στο KBr συμπιέστηκε σε ειδική πρέσα με πίεση για 60 δευτερόλεπτα και δημιουργήθηκε ένα ημιδιαφανές δισκίο (KBr pellet) που τοποθετήθηκε στο φασματόμετρο.

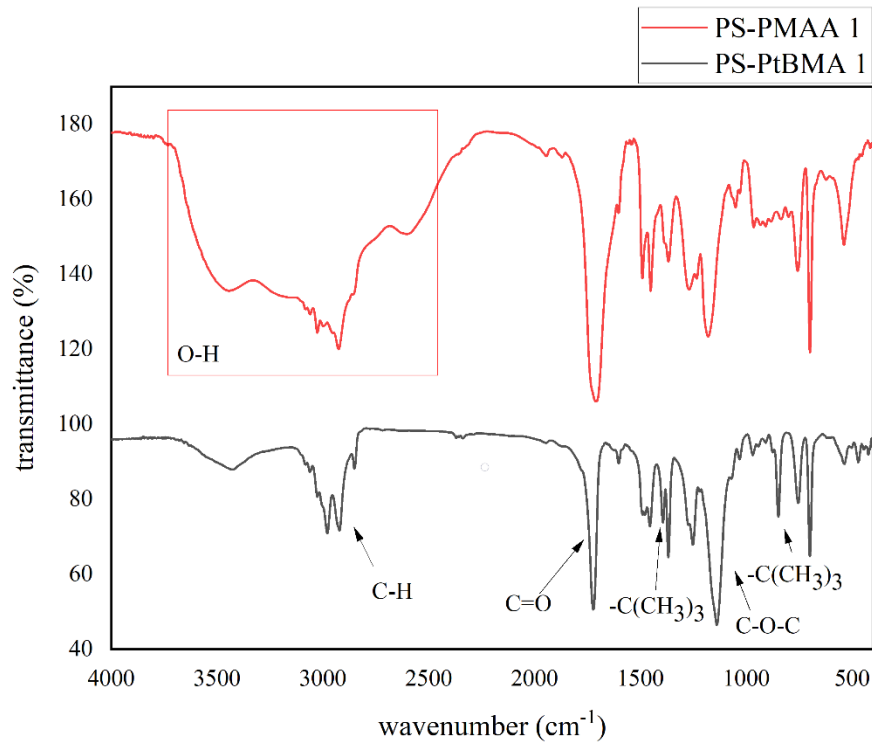
Οι θεωρητικές τιμές απορρόφησης όπως προκύπτουν θεωρητικά για τις ομάδες που εμπεριέχονται στα συγκεκριμένα συμπολυμερή παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.15. Χρησιμοποιώντας την παρακάτω θεωρητική βάση και συγκρίνοντας την με τα φάσματα υπέρυθρου που ελήφθησαν για τα δείγματα δύναται να γίνει ταυτοποίηση κάθε δόνησης που παρουσιάζεται θεωρητικά με τις πειραματικές μετρήσεις.

Characteristic chemical group	Wavelength from literature [cm ⁻¹]
-OH vibration stretch	3600–3200
C-H vibration stretch, styrene's aromatic ring	3024
>CH₂, -CH₃ vibration stretch, aliphatic parts	2980–2950
>CH₂ vibration stretch, circular and linear parts	2890–2850
>C=O vibration stretch	1736–1726
C=C vibration stretch within the aromatic ring	1600 1580 1500
C-C vibration stretch within the aromatic ring	1480–1400
CH₃ symmetric bending vibration	1390–1370
C_{sp³}-O (ester bond)	1330–1200
C_{sp³}-O (alcohol bond)	1200–1100
C-H «in plane» vibrations	1080–1036
C=C unsaturated polyester's double bond	982
C=C styrene's double bond	912
C-H deformation vibration «out of plane» 1 or 2 neighbour H of benzene ring	876–815
C-H deformation vibration «out of plane» 3 or 4 neighbour H of benzene ring	750
C-H deformation vibration «out of plane» 5 neighbour H of benzene ring	700 666

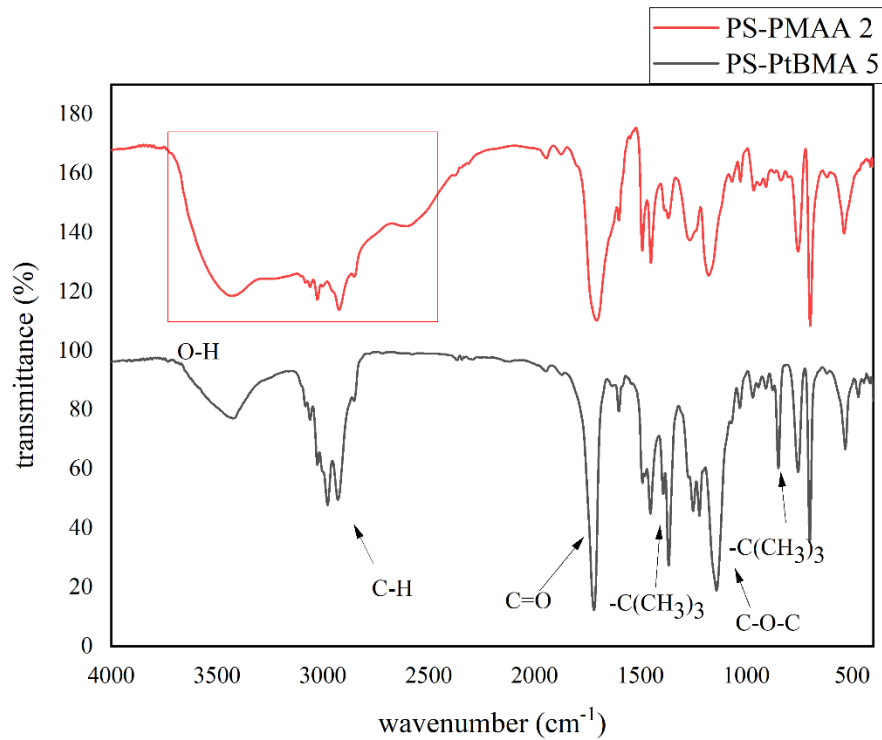
Σχήμα 8.19 Θεωρητική προσέγγιση περιοχών απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων⁷⁴.

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήματα 8.16-8.19) φαίνονται τα φάσματα υπέρυθρου για τα δείγματα PS-*b*-PtBMA και PS-*b*-PMAA. Με μαύρο χρώμα εμφανίζονται τα φάσματα των δειγμάτων πριν την χημική τροποποίηση, και με κόκκινο χρώμα τα φάσματα των τελικών δειγμάτων.

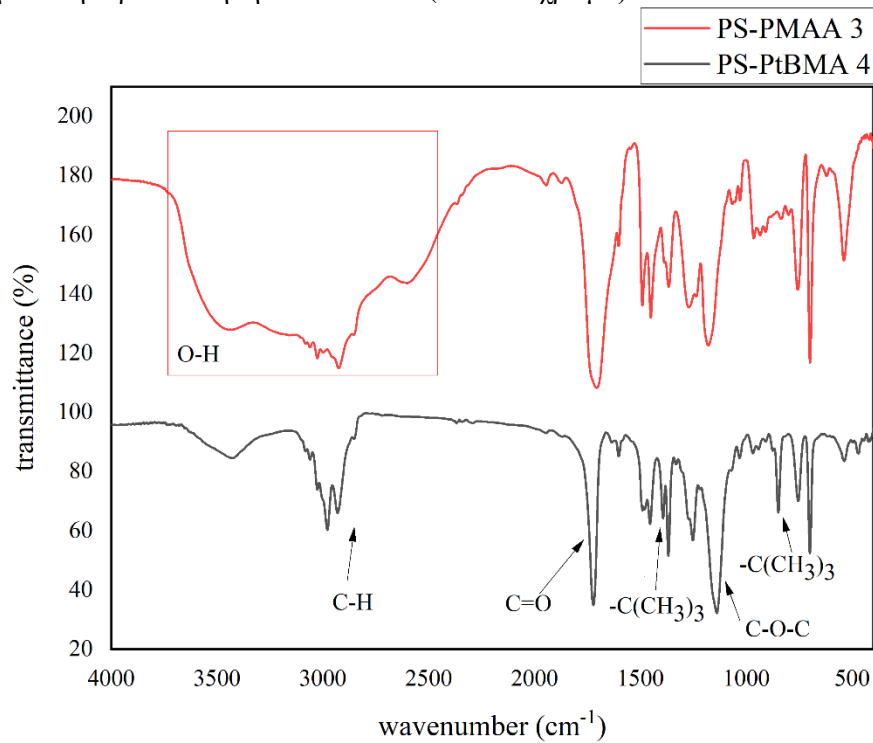
Στο Σχήμα 8.16 παρατηρούνται όλες οι αναμενόμενες θεωρητικά κορυφές. Πιο συγκεκριμένα, στα δείγματα πριν την τροποποίηση οι κορυφές στα 3020.3 έως 3083.8 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών -C-H του αρωματικού δακτυλίου του πολυστυρενίου, στα 1480.0 έως 1602.0 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών -C-C και C=C στο πλαίσιο του αρωματικού δακτυλίου του πολυστυρενίου και στα 695.2 έως 757.0 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης των δεσμών -C-H του αρωματικού δακτυλίου επίσης. Στους δεσμούς που αφορούν τον εστέρα, η κορυφή που εμφανίζεται στα 1724.2 cm^{-1} περίπου αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης των δεσμών -C=O, η διπλή κορυφή που εμφανίζεται στα 1392.2 και 1367.4 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών -C(CH₃)₃ και η διπλή κορυφή στα 1248.9 και 1139.7 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-O-C.



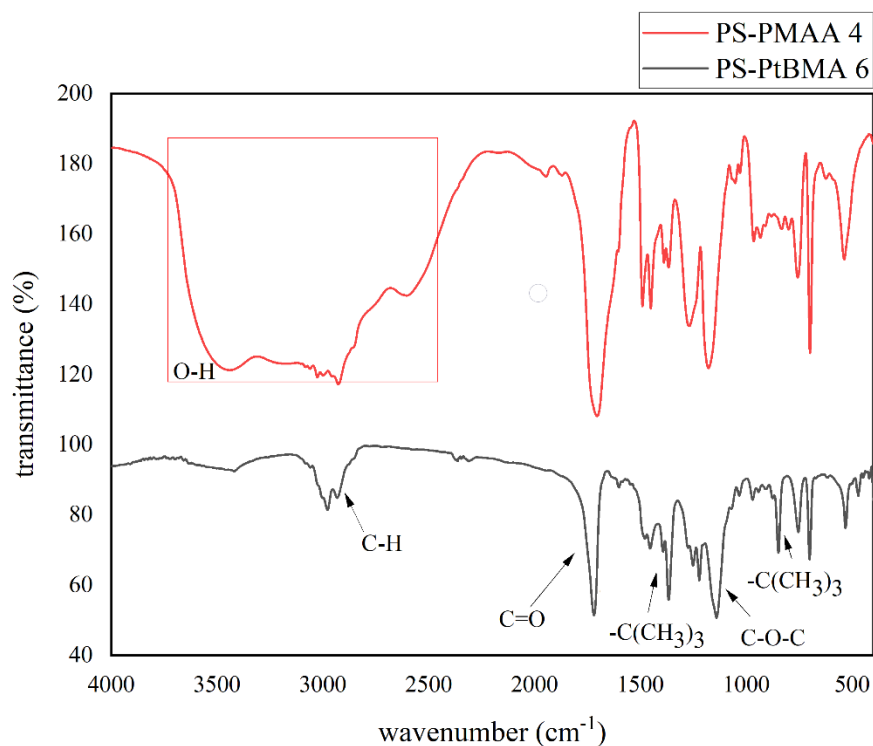
Σχήμα 8.20 Σύγκριση φασμάτων IR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-1 (μαύρο χρώμα) με το δείγμα μετά την τροποποίηση PS-PMAA-1 (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 8.21 Σύγκριση φασμάτων IR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-5 (μαύρο χρώμα) με το δείγμα μετά την τροποποίηση PS-PMAA-2 (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 8.22 Σύγκριση φασμάτων IR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-4 (μαύρο χρώμα) με το δείγμα μετά την τροποποίηση PS-PMAA-3 (κόκκινο χρώμα).



Σχήμα 8.23 Σύγκριση φασμάτων IR του αρχικού δείγματος PS-PtBMA-6 (μαύρο χρώμα) με το δείγμα μετά την τροποποίηση PS-PMAA-4 (κόκκινο χρώμα).

Στα φάσματα των τροποποιημένων δειγμάτων, η κορυφή που αντιστοιχεί στις δονήσεις κάμψης των δεσμών $-C(CH_3)_3$ στα 1392.2 και η διπλή κορυφή που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης του C-O-C στα 1248.9 και 1139.7 cm^{-1} γίνονται σαφώς ασθενέστερες. Αντιθέτως, η κορυφή που αντιστοιχεί στις δονήσεις έκτασης του C=O στα $1704,7\text{ cm}^{-1}$ ενισχύεται. Στα 3600 έως 2500 cm^{-1} , εμφανίζεται μια πολύ ισχυρή και ευρεία κορυφή, η οποία οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των -O-H και την επίδραση των δεσμών υδρογόνου τους.

Τα δεδομένα αυτά υποδεικνύουν ότι το μεγαλύτερο μέρος των ομάδων του τριτοταγούς βουτυλεστέρα στα συμπολυμερή μετατράπηκαν επιτυχώς σε καρβοξυλικές ομάδες. Επομένως, η επιτυχημένη τροποποίηση των PS-*b*-PtBMA σε PS-*b*-PMAA επιβεβαιώθηκε και με τη συγκεκριμένη τεχνική.

8.6 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Από τη θερμική ανάλυση πολυμερικών δειγμάτων μπορούν να εξαχθούν αρκετά σημαντικά αποτελέσματα. Η πιο βασική ιδιότητα που μπορεί να εξαχθεί πιο συγκεκριμένα

από την τεχνική DSC είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία δηλαδή στην οποία ένα πολυμερές μεταβαίνει από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση (υπάρχει τμηματική κίνηση κάποιων τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας χωρίς αυτή να μεταβάλλει τη θέση της). Αποτελεί επίσης μέτρο ευκαμψίας του πολυμερούς. Πολυμερή με άκαμπτες αλυσίδες έχουν υψηλό T_g σε αντίθεση με εύκαμπτα πολυμερή, στα οποία η περιστροφή των δεσμών C-C είναι αρκετά εύκολη, με εξάρτηση από τους υποκαταστάτες που φέρουν. Οι ογκώδεις υποκαταστάτες παρεμποδίζουν στερεοχημικά την περιστροφή των δεσμών αυξάνοντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

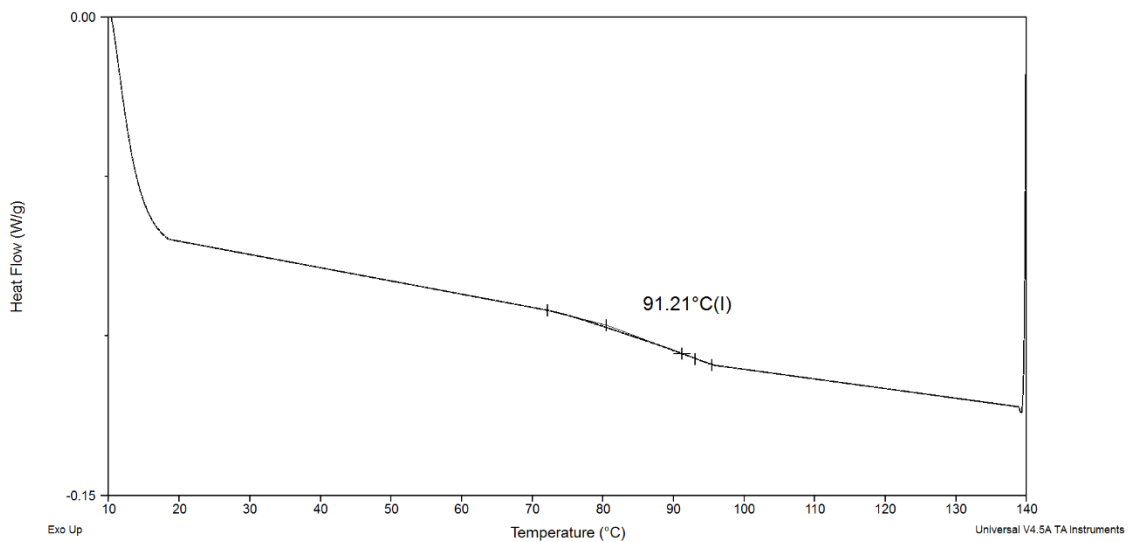
Στα πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους. Για μικρά μοριακά βάρη όμως παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η σχέση που δείχνει την εξάρτηση της υαλώδους μετάπτωσης από το μοριακό βάρος δίνεται από τον τύπο: $T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n}$. Όπου $T_{g\infty}$ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πολυμερούς άπειρου μοριακού βάρους, K είναι σταθερά χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές και \bar{M}_n το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό.

Με την τεχνική αυτή μπορεί να αναγνωριστεί σε έναν βαθμό και η αναμιξιμότητα των συστάδων, και αυτό γίνεται μέσω του προσδιορισμού των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης. Για μη αναμίξιμα πολυμερικά δείγματα με δύο συστάδες, αναμένονται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, που προσεγγίζουν τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών τους. Για μερικώς αναμίξιμες συστάδες, αναμένονται τρεις θερμοκρασίες, δύο που προσεγγίζουν εκείνες των καθαρών ομοπολυμερών και μία ενδιάμεση, λόγω της μερικής ανάμιξης των συστατικών. Τέλος, για τελείως αναμίξιμα δυσσταδικά συμπολυμερή, εμφανίζεται μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η οποία λαμβάνεται ανάμεσα στις δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο συστάδων και εμφανίζει εξάρτηση από το κλάσμα όγκου των δύο συστάδων. Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της τελικής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το ποσοστό της κάθε συστάδας και δίνεται από τον τύπο: $\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$.

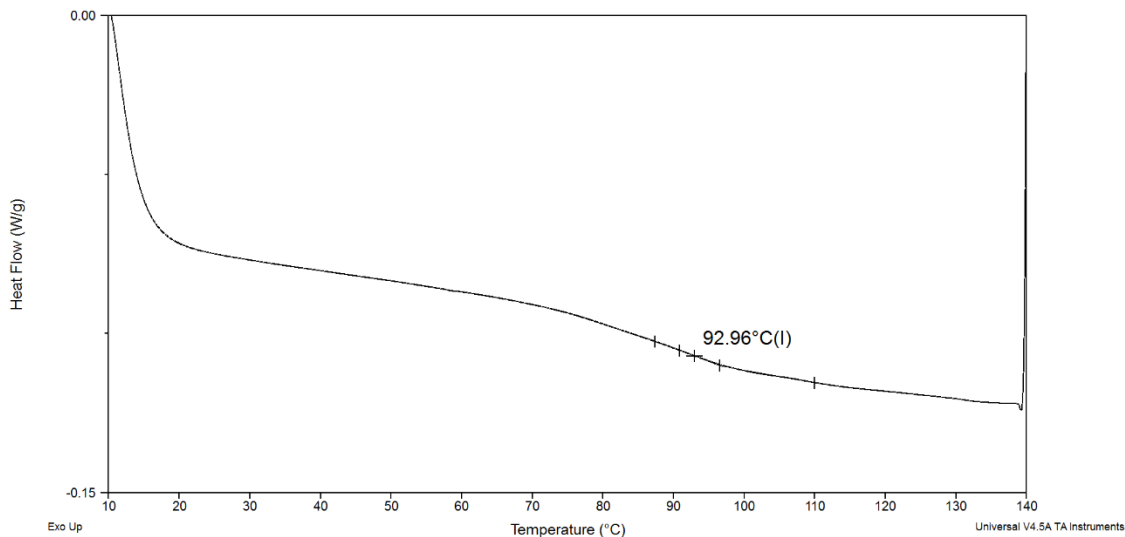
Για τη διαδικασία της μέτρησης της συγκεκριμένης τεχνικής παρασκευάστηκαν δείγματα σε ειδικά καψίδια αλουμινίου, τα οποία περιείχαν ποσότητα από τρία (3) έως πέντε (5) mg. Πρέπει να τονιστεί ότι η μέτρηση έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και

για τα δείγματα πριν την υδρόλυση σε θερμοκρασιακό εύρος από τους 10°C έως τους 140°C με ρυθμό 10°C/min και για τα δείγματα μετά την υδρόλυση σε θερμοκρασιακό εύρος από 10°C έως 260°C με τον ίδιο ρυθμό. Η μέτρηση αποτελούνταν από τρεις κύκλους. Ο πρώτος κύκλος περιλάμβανε αρχικά θέρμανση ώστε να σβηστεί η προϊστορία του δείγματος και παραμονή στους 140°C για 5 λεπτά. Ο δεύτερος κύκλος περιλάμβανε ψύξη, μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία και παραμονή για 2 λεπτά. Στον τελευταίο κύκλο (θέρμανση), πραγματοποιήθηκε και η καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 8.24-8.29) δίνονται τα θερμογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-*b*-PtBMA-1 έως PS-*b*-PtBMA-6.

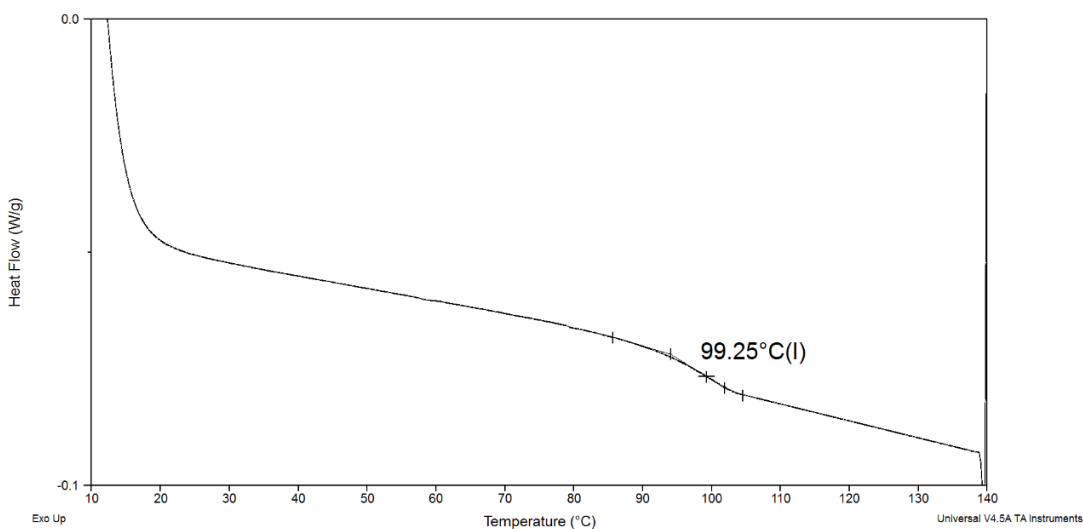


Σχήμα 8.24 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{7.5}-*b*-PtBMA-1.



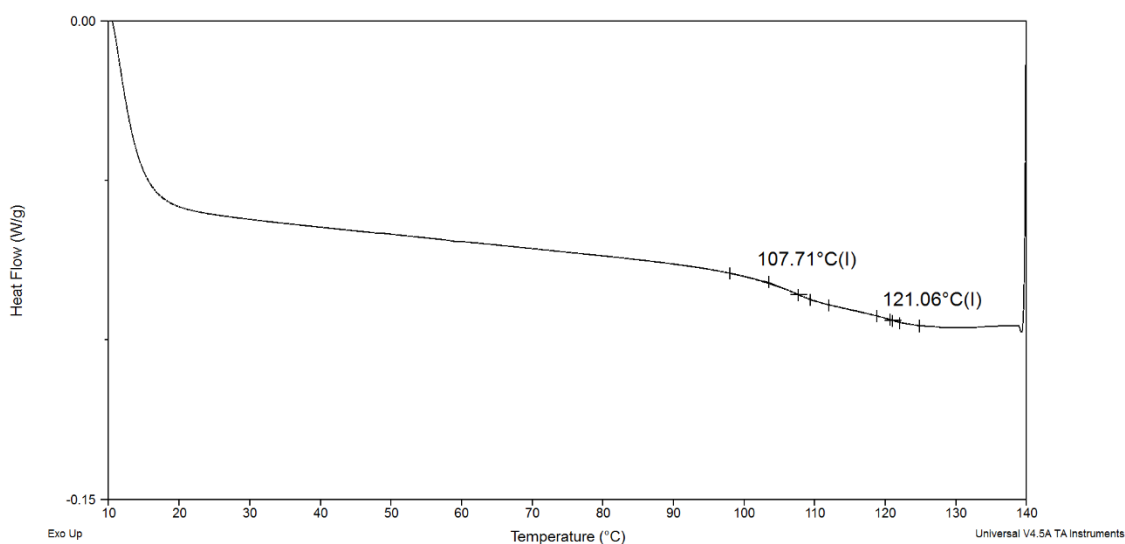
Σχήμα 8.25 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{7.5}-*b*-PtBMA-2.

Στα παραπάνω θερμογραφήματα DSC που αφορούν τα δείγματα PS-*b*-PtBMA-1 και PS-*b*-PtBMA-2 τα οποία συντέθηκαν κάνοντας χρήση του ίδιου μακροαπαρχητή (PS), παρατηρείται μόνο μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι δύο συστάδες στα προαναφερόμενα δυσσταδικά συμπολυμερή είναι αναμίξιμες. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στους σχετικά αυξημένους δείκτες πολυδιασποράς όπως προσδιορίστηκαν από τα πειράματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Συγκεκριμένα, η διασπορά υπολογίστηκε περίπου 1.5 όπως ήδη αναγράφεται και στο σχετικό πίνακα (Πίνακας 8.1).

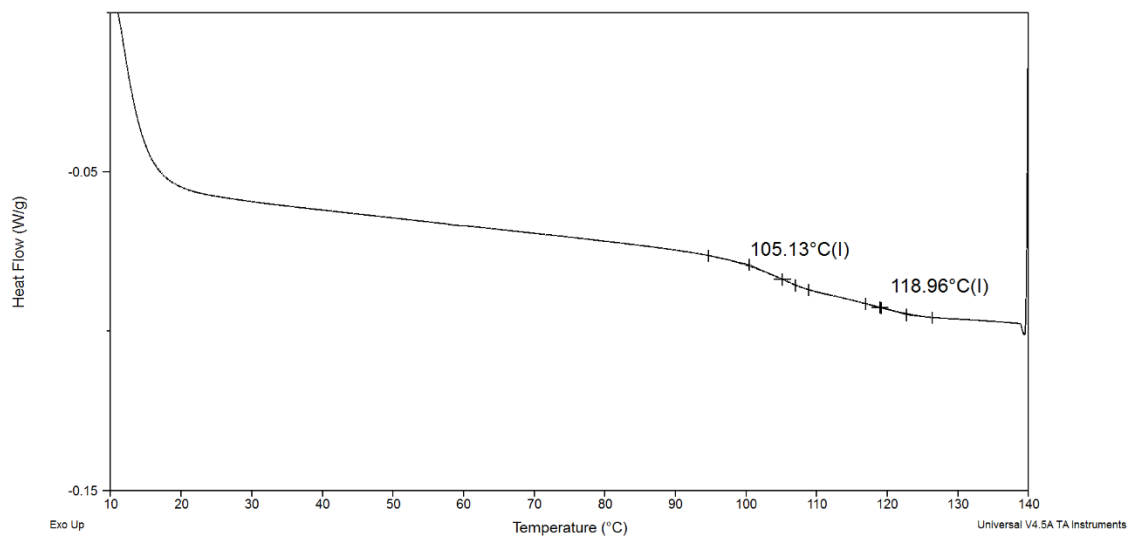


Σχήμα 8.26 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{27.7}-*b*-PtBMA-3.

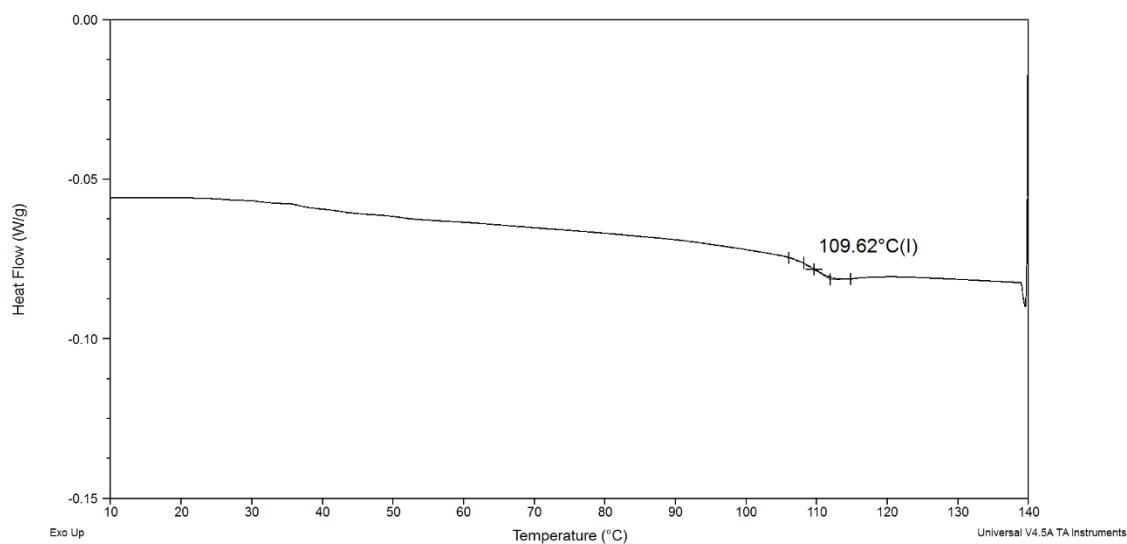
Στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 8.26) δίνεται το θερμογράφημα του δείγματος PS_{27.7}-*b*-PtBMA-3. Όπως και στα προηγούμενα δείγματα, στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρείται μία μοναδική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_g = 99.42^\circ\text{C}$ γεγονός που υποδηλώνει την αναμιξιμότητα των δύο συστάδων του συγκεκριμένου συμπολυμερούς. Παρατηρείται ελαφρώς αυξημένο T_g σε σύγκριση με τα δύο προηγούμενα δείγματα λόγω του μεγαλύτερου μοριακού βάρους της συστάδας του πολυστυρενίου. Να αναφερθεί ότι στην περίπτωση αυτή ο μακροαπαρχητής που χρησιμοποιήθηκε έφερε διαφορετικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό.



Σχήμα 8.27 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{17.6}-*b*-PtBMA-4.



Σχήμα 8.28 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{17.6}-*b*-PtBMA-5.



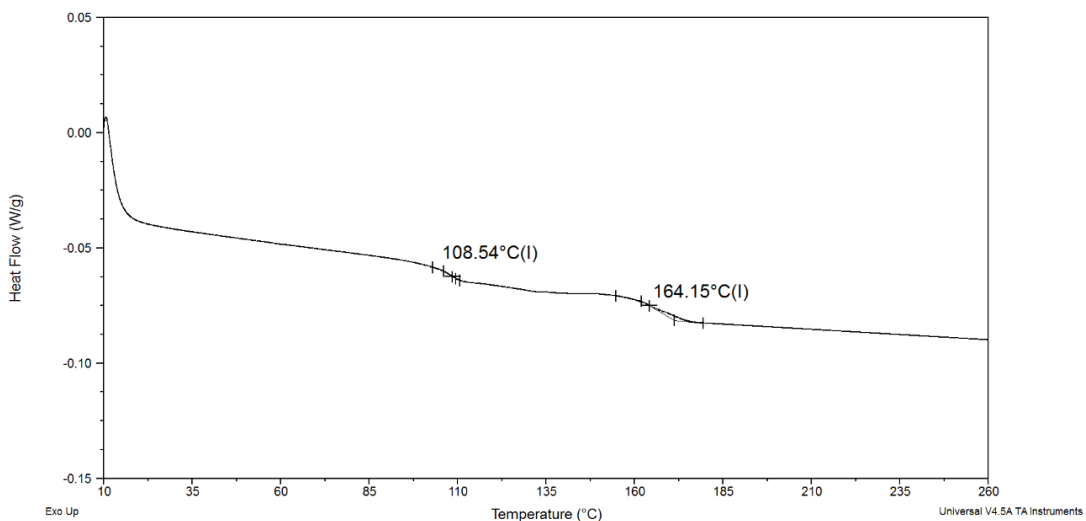
Σχήμα 8.29 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS_{17.6}-*b*-PtBMA-6.

Στα παραπάνω διαγράμματα (Σχήμα 8.27 έως Σχήμα 8.29) παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των δειγμάτων PS_{17.6}-*b*-PtBMA-4, PS_{17.6}-*b*-PtBMA-5 και PS_{17.6}-*b*-PtBMA-6 στα οποία ο μακροαπαρχητής παρέμεινε ίδιος αλλά διαφοροποιήθηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά της δεύτερης συστάδας. Στα δύο θερμογραφήματα που αφορούν τα PS_{17.6}-*b*-PtBMA-4 και PS_{17.6}-*b*-PtBMA-5 παρατηρούνται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης που αντιστοιχούν περίπου σε εκείνες των αντίστοιχων ομοπολυμερών, γεγονός που υποδηλώνει τη μη αναμιξιμότητα των συστάδων. Από τον Πίνακα 8.1

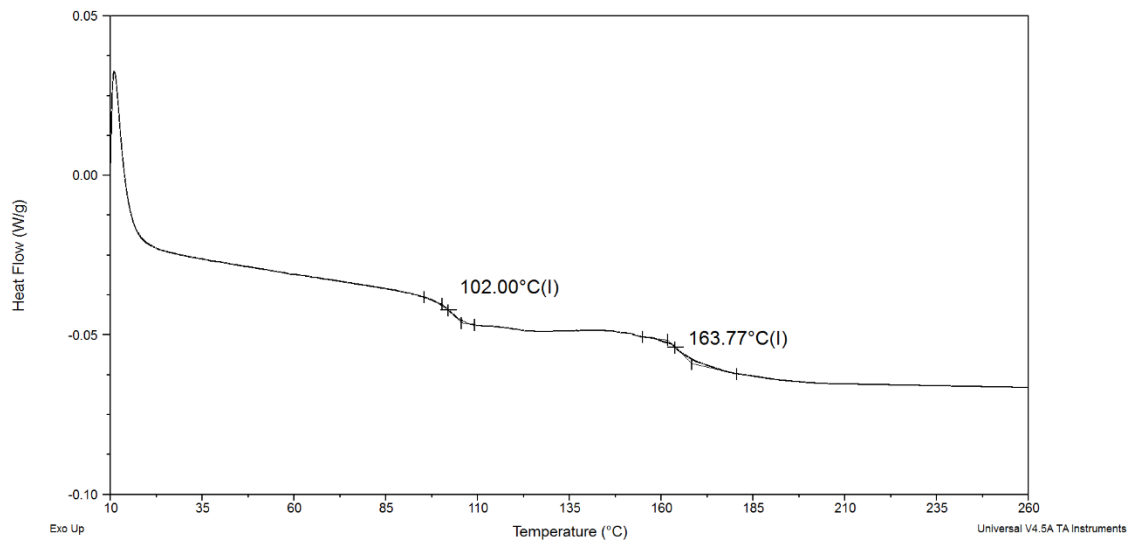
παρατηρείται μικρότερος δείκτης πολυδιασποράς στα συγκεκριμένα δείγματα (1.37 και 1.28 αντίστοιχα) το οποίο έγκειται μέσα στα όρια δεικτών πολυδιασποράς που δύναται να εμφανίσουν μικροφασικό διαχωρισμό κατά τη μελέτη τους σε κατάσταση τήγματος. Όσον αφορά τις θερμικές μεταπτώσεις, για το δείγμα PS_{17.6}-*b*-PtBMA-4, η T_g για τη συστάδα του PS εμφανίζεται στους 107°C ενώ για τη συστάδα PtBMA στους 121°C. Για το δείγμα PS_{17.6}-*b*-PtBMA-5 του η T_g του PS εμφανίζεται στους 105°C και του PtBMA στους 118°C. Η μικρή διαφοροποίηση της τάξεως των 2 °C για τη συστάδα του πολυστυρενίου παρότι θεωρείται σχεδόν αμελητέα μπορεί να οφείλεται και σε σφάλμα της μέτρησης.

Το τελευταίο θερμογράφημα από τα αρχικά μη τροποποιημένα δείγματα (Σχήμα 8.29) ανήκει στο συμπολυμερές PS_{17.6}-*b*-PtBMA-6. Παρατηρείται μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στους 110°C υποδηλώνοντας την πλήρη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων. Η ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οφείλεται στο μεγαλύτερο συνολικό μέσο μοριακό βάρος του συμπολυμερούς, αφού όπως προαναφέρθηκε η T_g έχει άμεση εξάρτηση από το μέσο μοριακό βάρος.

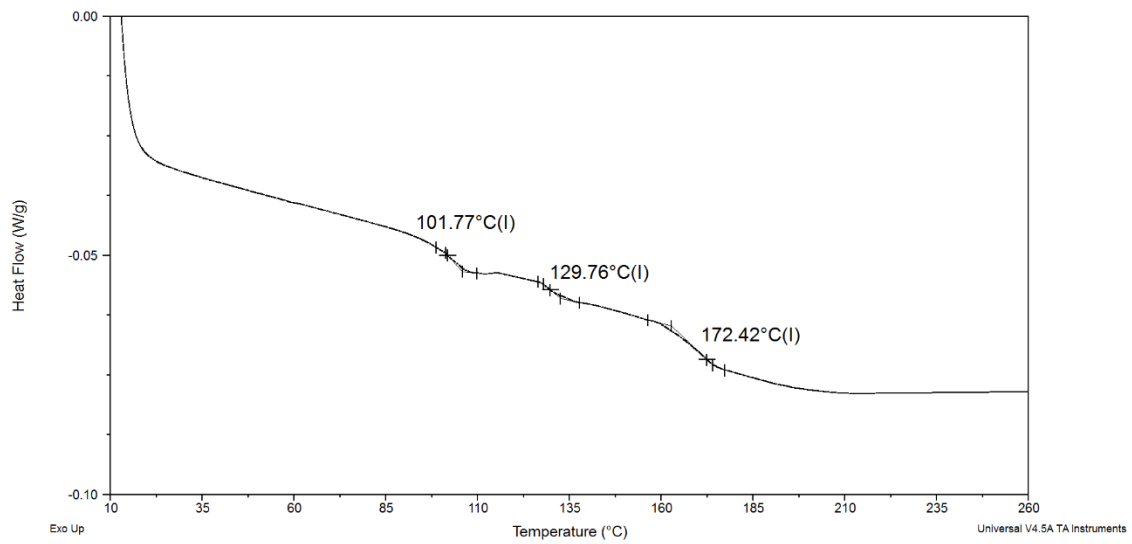
Τα τέσσερα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 8.30-8.33) αναπαριστούν τα θερμογραφήματα των τεσσάρων δειγμάτων τα οποία υπέστησαν χημική τροποποίηση και πιο συγκεκριμένα υδρόλυση. Στα σχήματα που αναπαριστούν τα θερμογραφήματα των δειγμάτων PS-*b*-PMAA-1, PS-*b*-PMAA-2 και PS-*b*-PMAA-4 εντοπίζονται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης ενώ στο θερμογράφημα του δείγματος PS-*b*-PMAA-3 εντοπίζονται τρεις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης.



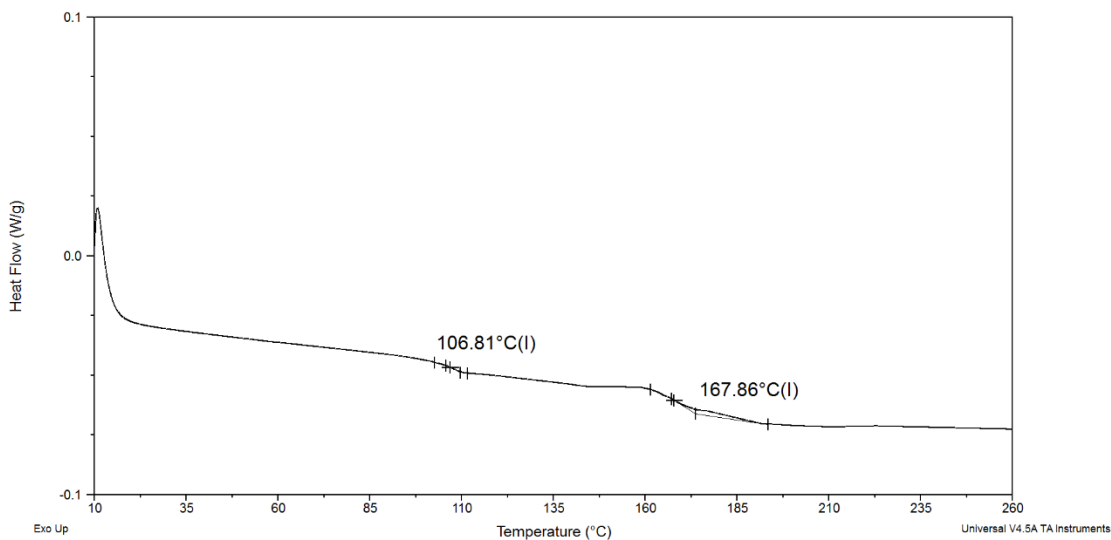
Σχήμα 8.30 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-*b*-PMAA-1.



Σχήμα 8.31 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-*b*-PMAA-2.



Σχήμα 8.32 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-*b*-PMAA-3.



Σχήμα 8.33 Θερμογράφημα DSC του δείγματος PS-*b*-PMAA-4.

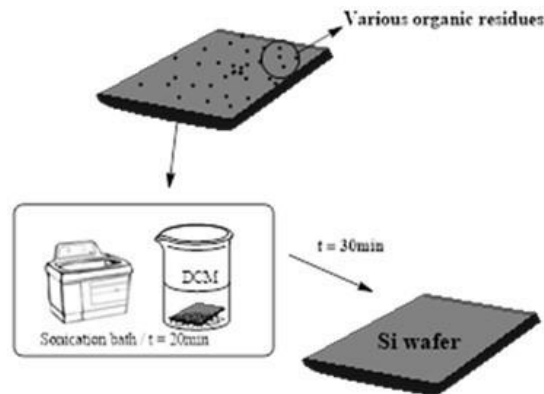
Στα θερμογραφήματα των δειγμάτων PS-*b*-PMAA-1 ($T_{gPS}=108^{\circ}\text{C}$ $T_{gPMAA}=164^{\circ}\text{C}$), PS-*b*-PMAA-2 ($T_{gPS}=102^{\circ}\text{C}$ $T_{gPMAA}=163^{\circ}\text{C}$) και PS-*b*-PMAA-4 ($T_{gPS}=106^{\circ}\text{C}$ $T_{gPMAA}=167^{\circ}\text{C}$) η εμφάνιση δύο ενδόθερων κορυφών που αντιπροσωπεύουν τις δύο T_g υποδεικνύουν την μη αναμιξιμότητα των συστάδων PS και PMAA. Στο θερμογράφημα του δείγματος PS-*b*-PMAA-3 η ύπαρξη τριών θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης δείχνει την μερική αναμιξιμότητα των δυο συστάδων του τροποποιημένου συμπολυμερούς. Η ενδόθερη κορυφή στους 101°C αντιστοιχεί σ' αυτή της συστάδας του πολυστυρενίου, στους 172°C σ' αυτή της συστάδας του πολυ(μεθακρυλικού οξέος) και μία ενδιάμεση για την υπόδειξη της μερικής ανάμιξης των συστατικών της.

8.7 Αποτελέσματα Μέτρησης Γωνίας Επαφής (Contact Angle)

Η γωνία επαφής μίας σταγόνας νερού σε λεπτά υμένα των συμπολυμερών πριν και μετά τη χημική τροποποίηση όταν τα παραπάνω διαλύματα εναποτεθούν σε επιφάνειες πυριτίου μελετήθηκαν με σκοπό την αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους. Ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση της διαβροχής του εκάστοτε υποστρώματος/επιφάνειας εναπόθεσης διενεργήθηκε μέσω μετρήσεων της γωνίας επαφής με χρήση κατάλληλης πειραματικής διάταξης. Τα διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο, συγκεντρώσεων (3% w/v), εναποτέθηκαν σε επιφάνειες πυριτίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της

περιστροφικής εναπόθεσης (spin coating), ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να προκύψει το λεπτό πολυμερικό υμένιο. Η διάρκεια της εναπόθεσης ήταν 30s και η ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε στις 3000 στροφές/λεπτό καθώς έχει βρεθεί πειραματικά μέσω πειραμάτων ελλειψομετρίας ότι το πάχος που εμφανίζουν τα προσαρτημένα στην επιφάνεια πολυμερικά υμένια κυμαίνεται αυστηρά μεταξύ 40-50 nm.

Τα δείγματα επιστρώθηκαν σε επιφάνειες πυριτίου στις οποίες είχε λάβει χώρα καθαρισμός με διχλωρομεθάνιο (DCM) σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια τους εφαρμόστηκε συμπιεσμένο αδρανές αέριο (αργό) για την πλήρη απομάκρυνση διαλύτη και ακαθαρσιών (Σχήμα 8.34, τα δύο πρώτα βήματα).

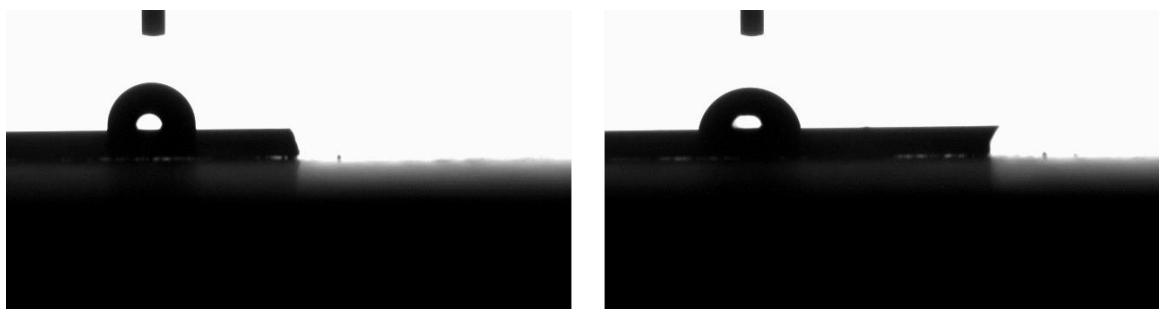


Σχήμα 8.34 Σχεδιαγραμματική αναπαράσταση ολοκληρωμένης διαδικασίας καθαρισμού των υποστρωμάτων πυριτίου.

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

Υπολογισμός Γωνίας Επαφής Νερού σε Λεπτά Υμένια Πολυμερών

Στα υμένια εναποτέθηκε σταγόνα νερού (DI), με μέγεθος σταγόνας 4μl και ρυθμό 0.5μl/sec. Οποιοσδήποτε αποκλίσεις στις γωνίες επαφής έγκεινται πιθανώς στον ανθρώπινο παράγοντα, καθώς όλες οι μετρήσεις λήφθηκαν χειροκίνητα. Επιπροσθέτως, σε όλες τις ακολουθίες των δειγμάτων (Σχήμα 8.35-8.38) διενεργήθηκαν 5-7 μετρήσεις ανάλογα με το μέγεθος των υποστρωμάτων στα οποία είχαν εναποτεθεί τα λεπτά υμένια, και λήφθηκε ο μέσος όρος για τις γωνίες επαφής. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8.2).



Σχήμα 8.35 Σταγόνες νερού σε λεπτά υμένια που έχουν εναποτεθεί στα υποστρώματα πριτίου. Αριστερά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PtBMA-1 (πριν την υδρόλυση) και δεξιά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PMAA-1 (μετά την υδρόλυση).



Σχήμα 8.36 Σταγόνες νερού σε λεπτά υμένια που έχουν εναποτεθεί στα υποστρώματα πριτίου. Αριστερά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PtBMA-5 (πριν την υδρόλυση) και δεξιά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PMAA-2 (μετά την υδρόλυση).



Σχήμα 8.37 Σταγόνες νερού σε λεπτά υμένια που έχουν εναποτεθεί στα υποστρώματα πριτίου. Αριστερά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PtBMA-4 (πριν την υδρόλυση) και δεξιά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PMAA-3 (μετά την υδρόλυση).



Σχήμα 8.38 Σταγόνες νερού σε λεπτά υμένια που έχουν εναποτεθεί στα υποστρώματα πριτίου. Αριστερά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PtBMA-6 (πριν την υδρόλυση) και δεξιά το λεπτό υμένιο του δείγματος PS-*b*-PMAA-4 (μετά την υδρόλυση).

Πίνακας 8.2 Αποτελέσματα γωνίας επαφής για τα συμπολυμερή πριν και μετά την υδρόλυση

Δείγμα	Γωνία Επαφής (°)	Δείγμα	Γωνία Επαφής (°)
PS- <i>b</i> -PtBMA-1	93.4	PS- <i>b</i> -PMAA-1	81.7
PS- <i>b</i> -PtBMA-5	92.8	PS- <i>b</i> -PMAA-2	87.9
PS- <i>b</i> -PtBMA-4	90.5	PS- <i>b</i> -PMAA-3	77.2
PS- <i>b</i> -PtBMA-6	100.5	PS- <i>b</i> -PMAA-4	81

Από τον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 8.2) παρατηρείται αρχικά πως όλα τα δείγματα πριν την χημική τροποποίησή τους παρουσιάζουν γωνία επαφής μεγαλύτερη των 90° υποδηλώνοντας τον υδρόφοβο χαρακτήρα του συμπολυμερούς εφόσον και οι δύο συστάδες (PS, PtBMA) είναι υδρόφοβες. Στα χημικά τροποποιημένα δείγματα, η γωνία επαφής δεν ξεπερνά τις 87° γεγονός που υποδηλώνει πως η συμπεριφορά των συμπολυμερών άλλαξε σε αμφίφιλη. Στο δείγμα PS-*b*-PMAA-2 η γωνία επαφής παρουσίασε μικρή μείωση 5 μοιρών (από 92.8° σε 87.9°) γεγονός που οφείλεται στα

ποσοστά των συστάδων από τα οποία αποτελείται το συγκεκριμένο συμπολυμερές ($f_{PS}=0.62$ και $f_{PMMA}=0.35$) μετά τη χημική τροποποίηση. Στα υπόλοιπα τρία συμπολυμερή η διαφορά της γωνίας επαφής είναι μεγαλύτερη των 10° αφού τα ποσοστά του PtBMA, άρα και του PMAA μετά την υδρόλυση, κυμαίνονται από 0.40 έως 0.44 γεγονός που υποδηλώνει πιο υδρόφιλο χαρακτήρα των συμπολυμερών μετά την υδρόλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έλαβε χώρα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός έξι (6) γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PtBMA με την τεχνική του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) κάνοντας χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Μεταβάλλοντας τις ποσότητες των αντιδραστηρίων λήφθηκαν δείγματα με διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά. Μετέπειτα, πραγματοποιήθηκε η χημική τροποποίηση τεσσάρων (4) δειγμάτων PS-*b*-PtBMA με τη μέθοδο της υδρόλυσης. Μετά την υδρόλυση του συμπολυμερούς επετεύχθη η λήψη δειγμάτων PS-*b*-PMAA τα οποία εμφανίζουν αμφίφιλο χαρακτήρα. Η διαδικασία της υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον αργού και η απόδοση της σε όλα τα δείγματα ήταν μεγαλύτερη του 90% όπως αναμενόταν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Η επιτυχής σύνθεση επιβεβαιώθηκε μέσω μοριακού χαρακτηρισμού, συγκεκριμένα με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) όπου επιβεβαιώθηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά και οι ικανοποιητικοί δείκτες πολυδιασποράς, οι οποίοι κυμαίνονταν σε εύρος $D= 1.28-1.5$. Επιπροσθέτως, μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση και προσδιορίστηκαν τα κλάσματα μάζας καθώς και όγκου των συστάδων. Επιπλέον, πιστοποιήθηκε η επιτυχής χημική τροποποίηση όπου παρατηρήθηκε η απουσία της κορυφής που αντιστοιχεί στις χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων της δομικής μονάδας του τριτοταγή βουτυλεστέρα, αλλά η ύπαρξη χημικών μετατοπίσεων που αφορούν το πρωτόνιο της δομικής μονάδας του πολυ(μεθακρυλικού οξέος). Επιπλέον, η μη αλλαγή των κορυφών του φάσματος που αφορούν τη συστάδα του PS επιβεβαίωσε την επιλεκτική τροποποίηση μόνο της συστάδας του PtBMA. Με την φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), πιστοποιήθηκε επίσης η επιτυχής σύνθεση των δειγμάτων PS-*b*-PtBMA αφού παρατηρήθηκαν όλες οι θεωρητικά αναμενόμενες κορυφές. Επίσης, στα τροποποιημένα συμπολυμερή στους κυματάριθμους που κυμαίνονται από 3600 έως 2500 cm^{-1} , η πολύ ισχυρή και ευρεία κορυφή, οφείλεται στις δονήσεις έκτασης των -O-H και την επίδραση των δεσμών υδρογόνου η οποία επιβεβαιώνει την επιτυχή υδρόλυση των δειγμάτων. Περαιτέρω χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής DSC για να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των συντιθέμενων δειγμάτων. Δυο από τα έξι μη τροποποιημένα δείγματα εμφάνισαν δύο T_g

κοντά στα T_g των ομοπολυμερών τους και τα υπόλοιπα τέσσερα εμφάνισαν ένα T_g . Στα τροποποιημένα δείγματα, τρία από αυτά εμφάνισαν δύο T_g και ένα εμφάνισε τρία T_g . Τέλος, μελετήθηκε η συμπεριφορά των δειγμάτων σε επιφάνεια πυριτίου μέσω της τεχνικής μέτρησης της γωνίας επαφής. Από τα διαλύματα των συμπολυμερών σε τετραυδροφουράνιο, με συγκέντρωση 3% w/v προέκυψαν, μέσω περιστροφικής εναπόθεσης, λεπτά υμένα πάχους 50 nm (προσεγγιστικά) και μετρήθηκε η γωνία επαφής που σχηματίζει μία σταγόνα νερού πάνω τους για την διαπίστωση της υδροφιλικότητας στα τροποποιημένα δείγματα. Όλα τα δείγματα μετά την υδρόλυση παρουσίασαν γωνία διαβροχής μικρότερη των 90° πιστοποιώντας των υδρόφιλο χαρακτήρα τους. Σε τρία από τα τέσσερα δείγματα η γωνία διαβροχής πριν και μετά την υδρόλυση παρουσίαζε διαφορά μεγαλύτερη των 10° .

9.2 Μελλοντικοί Στόχοι

Οι μελλοντικοί στόχοι για τα συγκεκριμένα δείγματα περιλαμβάνουν:

- Αλλαγή των πειραματικών συνθηκών με σκοπό την λήψη μικρότερων κατανομών μοριακών βαρών των τελικών δειγμάτων.
- Την προετοιμασία πολυμερικών μεμβρανών κάνοντας χρήση των τροποποιημένων δειγμάτων.
- Τη μελέτη του πορώδους των μεμβρανών του τροποποιημένου συμπολυμερούς με τη χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Βιβλιογραφία

1. Ian W. Hamley, “*Developments in block copolymer science and technology*”, 2004, J. Wiley
2. David Joseph Arnold, “*Synthesis and ¹H-NMR Characterization of Amphiphilic Acrylate Block Copolymers to Investigate the Effect of Chain Rigidity on Micelle Formation in Solution*”, Master Thesis 2012, Eastern Michigan University
3. Αυγερόπουλος Απόστολος, «*Πολυμερικά υλικά*», Ιωάννινα 2016
4. Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου: *Χημεία Πολυμερών*, 2006, Εκδόσεις Ζήτη
5. Αυγερόπουλος Απόστολος, Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Καράμπελα Μαρία: «*Εργαστήριο Υλικών V*», Ιωάννινα 2017
6. Vivek Mishra and Rajesh Kumar, “*Living Radical Polymerization: A Review*”, 2012, Vol 56, 141-176
7. Krzysztof Matyjaszewski and Jianhui Xia, “*Atom Transfer Radical Polymerization*”, Chem. Rev. 2001, 101, 2921–2990
8. S. Penczek and J.B. Pretula, “*Fundamental Aspects of Chain Polymerization*”, Polymer Science: A Comprehensive Reference Volume 3, 2012, Pages 3-38
9. M. Szwarc, “*Living*” Polymers, Nature, vol.178, 1956, p. 1168
10. D. Pantazis, I. Chalari, and N. Hadjichristidis, “*Anionic Polymerization of Styrenic Macromonomers*”, Macromolecules, vol.36, 2003, p.3783
11. Krzysztof Matyjaszewski and James Spanswick, “*Controlled/living radical polymerization*”, Materialstoday, Volume 8, Issue 3, March 2005, Pages 26-33
12. J. Wang and K. Matyjaszewski, “*Controlled/“living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transitionmetal complexes*”, J. Am. Chem. Soc. vol.117, 1995, pp. 5614-22
13. Matyjaszewski Polymer Group, “*Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*”, Carnegie Mellon University, Διαθέσιμο στο: <https://www.cmu.edu/maty/chem/fundamentals-atrp/atrp.html>
14. Krzysztof Matyjaszewski, “*Inner Sphere and Outer Sphere Electron Transfer Reactions in Atom Transfer Radical Polymerization*”, Macromolecules Symposium 134, 105-118 (1998)
15. H. Fischer, “*The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations*”, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. vol.37, 1999, p.1885

16. Xiangcheng Pan, Mehmet Atilla Tasdelen, Joachim Laun, Thomas Junkers, Yusuf Yagci, Krzysztof Matyjaszewski, "*Photomediated controlled radical polymerization*", *Progress in Polymer Science*, Volume 62, November 2016, Pages 73-125
17. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, HANDBOOK OF RADICAL POLYMERIZATION, John Wiley and Sons, Inc. Publication, 2002, Chapter 11, 3-4, 118-138, 162-163, 188-215, 264- 266, 524-607, 799-802
18. Timothy E. Patten, Matyjaszewski K., "*Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials*", *Advanced Materials* 1998, 10, 901
19. Matyjaszewski K., "*Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization*" *Chem. Eur. J.* 1999, 5, 3095
20. Timothy E. Patten, Matyjaszewski K., "*Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization*" *Acc. Chem. Res.* 1999, 32, 895
21. W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, "*Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene*", *Macromolecules*, 2006, 39, 39
22. Krzysztof Matyjaszewski, Timothy E. Patten and Jianhui Xia, "*Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene*", *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 674-680
23. Arehart SV, Matyjaszewski K., "*Atom transfer radical copolymerization of styrene and n-butyl acrylate*", *Macromolecules*, 1999, vol.32, p.2221
24. Ziegler MJ, Matyjaszewski K., "*Atom transfer radical copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate*", *Macromolecules*, 2001, vol.34, pp.415-423
25. M. W. Ullah, N. Haraguchi, M. A. Ali, M. R. Alam, M. Mahiuddin, S. K. Ahamed, "*Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Acrylates: Effects of Catalyst, Ligand, Solvent, and Initiator*", *J. Sci. Res.* 13, 2021 (3), 999-1010
26. Teodorescu M., Matyjaszewski K., "*Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylamides*", *Macromolecules*, 1999, vol.32, p.4826
27. M.M. Abdellatif and K. Nomura, "*Precise Synthesis of Amphiphilic Multiblock Copolymers by Combination of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Click Chemistry*", *Macro Lett.*, 2012, vol.1, p.423

28. J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, “*Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules*”, 1999, vol.32, pp.3531
29. Wei Tang, Yungwan Kwak, Wade Braunecker, Nicolay V. Tsarevsky, Michelle L. Coote, and Krzysztof Matyjaszewski, “*Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 10702
30. Kelly A. Davis and Krzysztof Matyjaszewski, “*Atom Transfer Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers*”, *Macromolecules* 2000, 33, 4039-4047
31. Wei Yang, Tatsuo Kaneko, Xiao-Ya Liu, Ming-Qing Chen and Mitsuru Akashi, “*Bulk Synthesis of Poly(tert-butyl methacrylate) Long Macromonomer with Narrow Distribution by Atom Transfer Radical Polymerization and Nucleophilic Substitution*”, *Chemistry Letters* 2006 Vol.35, No.2
32. Kathryn L. Beers, Sohyun Boo, Scott G. Gaynor, and Krzysztof Matyjaszewski, “*Atom Transfer Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate*”, *Macromolecules* 1999, 32, 18, 5772–5776
33. Tzong-Liu Wang, Yu-Zhi Liu, Bo-Chang Jeng and Yi-Chin Cai, “*The Effect of Initiators and Reaction Conditions on the Polymer Syntheses by Atom Transfer Radical Polymerization*”, *Journal of Polymer Research* 2005, 12: 67–75
34. Matyjaszewski Polymer Group, “*Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*”, Carnegie Mellon University, Διαθέσιμο στο: https://www.cmu.edu/maty/development-atrp/understanding_mechanistic_parameters.html
35. Tomislav Pintauer and Krzysztof Matyjaszewski, “*Structural and Mechanistic Aspects of Copper Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization*”, *Metal Catalysts in Olefin Polymerization*, 2009, vol 26, 221–251
36. Sajjad Dadashi-Silab and Krzysztof Matyjaszewski, “*Iron Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization*”, *Molecules* 2020, 25(7), 1648
37. Robert M. Johnson, Perry S. Corbin, Christina Ng, and Cassandra L. Fraser, “*Poly(methyl methacrylates) with Ruthenium Tris(bipyridine) Cores via NiBr₂(PR₃)₂-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*”, *Macromolecules* 2000, 33, 20, 7404–7412
38. Marc-Stephan Weiser and Rolf Mülhaupt, “*Cobalt(II) Octanoate and Cobalt(II) Perfluorooctanoate Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Toluene and*

Fluorous Media—A Versatile Route to Catalyst Recycling and Oligomer Formation”, Journal of Polymer Science 2005 Part A: Polymer Chemistry, Vol. 43, 3804–3813

39. Yuri A. Kabachii, Sergei Y. Kochev, Lyudmila M. Bronstein, Inna B. Blagodatskikh and Peter M. Valetsky, “*Atom Transfer Radical Polymerization with Ti(III) Halides and Alkoxides*”, Polymer Bulletin, 2003 vol 50, 271–278

40. Emmanuel Duquesne, Jean Habimana, Philippe Degée and Philippe Dubois, “*Nickel-Catalyzed Supported ATRP of Methyl Methacrylate Using Cross-Linked Polystyrene Triphenylphosphine as Ligand*”, Macromolecules 2005, 38, 24, 9999–10006

41. Sebastien Maria, Tadeusz Biedroń, Rinaldo Poli and Przemyslaw Kubisa, “*Atom transfer radical polymerization of methyl acrylate with molybdenum halides as catalysts in an ionic liquid*”, J Appl Polymer Science 2007 105, 278–281

42. Chui Wan Tse, Lillian Sze Man Lam, Ka Yan Kitty Man, Wing Tak Wong and Wai Kin Chan, “*Synthesis and characterization of random and block copolymers with pendant rhenium diimine complexes by controlled radical polymerization*”, J. Polymers Science 2005 Part A: Polym Chem 43: 1292–1308

43. Pingwei Liu, Eric Landry, Zhibin Ye, Helen Joly, Wen-Jun Wang and Bo-Geng Li, “*Arm-First*” Synthesis of Core-Cross-Linked Multiarm Star Polyethylenes by Coupling Palladium-Catalyzed Ethylene “Living” Polymerization with Atom-Transfer Radical Polymerization”, Macromolecules 2011, 44, 11, 4125–4139

44. W. Tang and K. Matyjaszewski, “*Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP*”, Macromolecules 2006, 39, 15, 4953–4959

45. Krzysztof Matyjaszewski, “*Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations*”, ACS Symposium Series 2000, 768, 2

46. Virgil Percec and Bogdan Barboiu, “*“Living” Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and $Cu^I(bpy)_nCl$* ”, Macromolecules 1995, 28, 7970-7972

47. Veerle Coessens, Tomislav Pintauer and Krzysztof Matyjaszewski, “*Functional polymers by atom transfer radical polymerization*”, Prog. Polym. Sci. 26, 2001, 337-377

48. Pawel Krys and Krzysztof Matyjaszewski, “*Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization*”, European Polymer Journal 89, 2017, 482–523

49. Guojian Wang and Deyue Yan, “*Preparation of Amphiphilic PS-b-PMAA Diblock Copolymer by Means of Atom Transfer Radical Polymerization*”, Journal of Applied Polymer Science 2001, Vol. 82, 2381–2386
50. R. Krishnan and K.S.V. Srinivasan, “*Homo and block copolymers of tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization*”, European Polymer Journal Vol 40, 2004, 2269–2276
51. Yan chang hao, Zhang zhi jiao, Chen hai yan, Xie zhong, Zhu ting and Zhang ming, “*ATRP Synthesis of PS-b-PtBMA and Preparation of Porous film*”, Applied Mechanics and Materials Vol 364, 2013, 679-683
52. Wikipedia, “*Styrene*”, Διαθέσιμο στο: <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>
53. Wikipedia, “*Polystyrene*”, Διαθέσιμο στο: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene#Production>
54. G. Wypych, Handbook of Polymers, 2nd Edition, ChemTec Publishing, 2016, 427-428, 541-547
55. Polymer database, Poly(tert-butyl methacrylate) Properties, Διαθέσιμο στο: <https://polymerdatabase.com/polymers/polytert-butylmethacrylate.html>
56. Αυγερόπουλος Απόστολος, «*Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών*», Ιωάννινα 2017
57. V.J. Parekh, V.K. Rathod and A.B. Pandit, “*Substrate Hydrolysis: Methods, Mechanism, and Industrial Applications of Substrate Hydrolysis*”, Comprehensive Biotechnology (Second Edition), Vol 2, 2011, Pages 103-118
58. Wikipedia, “*Hydrolysis*”, Διαθέσιμο στο: <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrolysis>
59. Shiqi Wang, “*Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography*”, ITN SNAL, Διαθέσιμο στο: <https://itn-snal.net/2014/11/gel-permeation-chromatography-size-exclusion-chromatography/>
60. F.A. Bovey, “*Bell Telephone Laboratories: Nuclear Magnetic Resonance*”, 1st ed., Vol. 9, 356-396
61. Dr. Ian Hunt, “*Spectroscopy*”, Chapter 13, Διαθέσιμο στο: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-3b.html>
62. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Διαθέσιμο στο: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/nmr/nmr1.htm>

63. Δ. Αναγνωστόπουλος, Δ. Γουρνής, Μ.Α. Καρακασίδης και Δ. Παπαγιάννης, «*Εργαστήριο Υλικών Ι: Τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών*», Ιωάννινα 2015
64. Κ. Παναγιώτου, Σημειώσεις του μαθήματος «*Επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών*», 3η Έκδοση, Θεσσαλονίκη 2006
65. Differential Scanning Calorimetry, Διαθέσιμο στο: <https://pslc.ws/macrog/dsc.htm>
66. William Reusch, “*Infrared Spectroscopy*”, 2013, Διαθέσιμο στο: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
67. Nancy Birkner and Qian Wang, “*How an FTIR Spectrometer Operates*”, Διαθέσιμο στο: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates?fbclid=IwAR3C-a8HUG5Qi2-ppZm_9M5aEmqYXH-g7ZFylV3Ilx_9KNt73UmxxsGPylc](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates?fbclid=IwAR3C-a8HUG5Qi2-ppZm_9M5aEmqYXH-g7ZFylV3Ilx_9KNt73UmxxsGPylc)
68. Tommi Huhtamäki, Xuelin Tian, Juuso T. Korhonen and Robin H. A. Ras, “*Surface-wetting characterization using contact-angle measurements*”, Nature Protocols 2018, Vol. 13, 1521–1538
69. Bhairavi Doshi, Mika Sillanpaa and Simo Kalliola, “*A review of bio-based materials for oil spill treatment*”, Water Research 2018, Vol. 135, 262-277
70. Nikos Hadjichristidis, Hermis Iatrou, Stergios Pispas and Marinos Pitsikalis, “*Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques*”, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry Vol. 38, 2000, 3211-3234
71. C. Ramireddy, Zdenek Tuzar, Karel Procházka, S. E. Webber and Petr Munk, “*Styrene-tert-Butyl Methacrylate and Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymers: Synthesis and Characterization*”, Macromolecules 1992, 25, 2541-2545
72. Tina Šmigovec Ljubič, David Pahovnik, Majda Žigon and Ema Žagar, “*Separation of Poly(styrene-block-t-butyl methacrylate) Copolymers by Various Liquid Chromatography Techniques*”, The Scientific World Journal 2012 Volume
73. I. A. Asimakopoulos, G. C. Psarras and L. Zoumpoulakis, “*Barium titanate/polyester resin nanocomposites: Development, structure-properties relationship and energystorage capability*”, eXPRESS Polymer Letters 2014, Vol.8, No.9, 692–70
74. Shigeru Okamoto, Hirokazu Hasegawa, Takeji Hashimoto, Teruo Fujimoto, Hongmin Zhang, Takeo Kazama, Atsushi Takano and Yoshinobu Isono, “*Morphology of model three-component three-arm star-shaped copolymers*”, Polymer, Vol. 38, No. 21, pp. 5275-5281, 1997

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PtBMA, όπου PS: πολυστυρένιο και PtBMA: πολυ(μεθακρυλικός τριτοταγής-βουτυλεστέρας), τη χημική τροποποίηση τους μέσω της μεθόδου της υδρόλυσης καθώς και το χαρακτηρισμό τους.

Η σύνθεση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP) με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού κάνοντας χρήση διαφορετικών ποσοτήτων από τα αντιδραστήρια με σκοπό τη λήψη συμπολυμερών που φέρουν διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά. Η χημική τροποποίηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε για την μετατροπή του συμπολυμερούς από PS-*b*-PtBMA (υδρόφοβο) σε PS-*b*-PMAA (αμφίφιλο), όπου PMAA: πολυ(μεθακρυλικό οξύ).

Για όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μοριακός και θερμικός χαρακτηρισμός για την επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης και εν συνεχεία τροποποίησής τους. Πιο συγκεκριμένα για το μοριακό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) όπου οι κατανομές μοριακών βαρών, τα μέσα μοριακά βάρη και τα ποσοστά των εκάστοτε συστάδων προσδιορίστηκαν. Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των συντιθεμένων και τροποποιημένων δειγμάτων προσδιορίστηκαν ενώ τέλος χαρακτηρίστηκαν επιφανειακά με την τεχνική της μέτρησης γωνίας επαφής (CA) για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων τους πριν και μετά τη χημική τροποποίησή τους.

Abstract

The current master thesis negotiates the synthesis of linear diblock copolymers of the PS-*b*-PtBMA type, where PS: polystyrene and PtBMA: poly(tert-butyl methacrylate), their post-polymerization chemical modification reactions through hydrolysis as well as their characterization.

The samples were synthesized through atom transfer radical polymerization (ATRP) under high vacuum techniques utilizing different quantity of reagents to induce copolymers with diverse molecular characteristics. The chemical modification was conducted to convert the PS-*b*-PtBMA copolymer (hydrophobic) to PS-*b*-PMAA (amphiphilic), where PMAA: poly(methacrylic acid).

In all samples the molecular and thermal characterization took place to verify the successful synthesis and modification. In particular, for the molecular characterization the size exclusion chromatography (SEC), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and infrared spectroscopy (IR) were utilized to estimate the dispersity indices, the average molecular weights and the mass fraction of each segment.

Through differential scanning calorimetry (DSC) the glass transition temperatures of the synthesized and modified materials were determined and finally the surface characterization was realized with contact angle measurements (CA) to evaluate the properties prior and after their chemical modification.