



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΔΗΜΑΣ ΑΣΤΕΡΙΟΣ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ (ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΤΗΓΜΑ)
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΓΙΑ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2026

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τον Μάρτιο του 2026 από την εξεταστική επιτροπή:

1. Απόστολος Αυγερόπουλος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
2. Μιχαήλ Καρακασίδης Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
3. Νικόλαος Ζαφειρόπουλος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Αστέριος Δήμας



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ πρωτίστως θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αυγερόπουλο Απόστολο για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, την πίστη του προς το πρόσωπο μου καθώς και για το γεγονός πώς με ενέπνευσε να ακολουθήσω τον τομέα της επιστήμης των πολυμερών.

Ευχαριστώ επίσης τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Νικόλαο Ζαφειρόπουλο και τον Καθηγητή Μιχαήλ Καρακασίδη για την καθοδήγηση τους.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την φίλη και συνεργάτιδα Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Δρ. Μάνεση Γκρέτη-Μαρία και Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δρ. Μούτσιο Ιωάννη για τη πολύτιμη και αδιάλειπτη βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, την υποστήριξη, καθώς και για την ανιδιοτελή συμπαράσταση που έδειξε στο πρόσωπο μου όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δρ. Μοσχόβα Δημήτριο, τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δρ. Κατσούρα Αθανάσιο, τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δρ. Καρύδη-Μεσσίνη Ανδρέα και όλους τους Υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών, Γούτσιο Δημήτριο, Κηρύκου Βασιλική, Παπαδόπουλο Γεώργιο, Αρτοποιιάδη Κωνσταντίνο, για την συνεργασία, τη βοήθεια αλλά και το φιλικό και ζεστό κλίμα απέναντι μου καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την αγάπη, την στήριξη και την ενθάρρυνση που μου έχουν προσφέρει.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	1
ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	1
1.1 Σκοπός Εργασίας.....	1
1.2 Γενικές Έννοιες.....	4
1.3 Μίγματα Πολυμερών.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	7
ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	7
2.1 Βασικές Έννοιες.....	7
2.2 Στυρένιο (C ₈ H ₈)	11
2.3 Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D ₃)	12
2.4 Κατά Συστάδες Πολυμερή.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	17
Μικροφασικός Διαχωρισμός	17
3.1 Εισαγωγικές Έννοιες.....	17
3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Δυσσταδικών Συμπολυμερών σε Κατάσταση Τήγματος.....	18
3.3 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού.....	21
3.4 Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού.....	23
3.5 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού	24
3.6 Ασυμμετρία Λόγω Διαμορφώσεων των Αλυσίδων.....	26
3.7 Ατέλειες Πλέγματος.....	28
3.8 Μετασταθείς Μορφολογίες Δυσσταδικών Συμπολυμερών	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	32
ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	32
4.1 Εισαγωγή.....	32
4.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	34
4.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR).....	39
4.4 Οσμωμετρία Τάσης Ατμών (Vapour Pressure Osmometry-VPO).....	42
4.5 Οσμωμετρία Μεμβράνης (Membrane Osmometry-MO)	44
4.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC)	47
4.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy- TEM).....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	61
Πειραματικό Μέρος	61
5.1 Τεχνική Υψηλού Κενού.....	61

5.2 Καθαρισμοί Μονομερών	66
5.2.1 Στυρένιο (St)	66
5.2.2 Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D ₃)	69
5.3 Καθαρισμοί Διαλυτών.....	71
5.3.2 Τετραϋδροφουράνιο	72
5.4 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων	73
5.4.1 Καθαρισμός και Αραίωση Απαρχητή.....	73
5.4.2 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού Μεθανόλης	75
5.5 Συνθετική Πορεία.....	76
5.5.1 Καθαρισμός Συσκευής Πολυμερισμού	76
5.5.2 Σύνθεση Ομοπολυμερούς Πολυστυρενίου (PS)	80
5.5.3 Σύνθεση Ομοπολυμερούς Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS).....	82
5.5.4 Σύνθεση Γραμμικών Δυσσταδικών Συμπολυμερών PS- <i>b</i> -PDMS.....	83
5.5.6 Κλασματοποίηση Μάζας	86
Κεφάλαιο 6.....	88
6.1 Αποτελέσματα-Συζήτηση	88
6.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	90
6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR).....	95
6.4 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).....	97
6.5 Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού.....	100
6.5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων για Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	104
6.5.2 Ανάλυση Εικόνων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM).....	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	124
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	124
7.1 Συμπεράσματα	124
7.2 Μελλοντικοί Στόχοι.....	126
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	127
Abstract	128
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 Σκοπός Εργασίας

Ο E. Moore στις αρχές του 1965, ανέφερε ότι ο αριθμός των τρανζίστορ σε ένα μικροτσίπ θα διπλασιάζεται κάθε δύο χρόνια (νόμος του Moore), ενώ η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει όσο το δυνατόν περισσότερο τις διαστάσεις στην νανοκλίμακα με στόχο την βελτίωση της επεξεργαστικής ισχύος των υπολογιστικών συστημάτων.¹ Με την πάροδο του χρόνου η επίτευξη αυτού του στόχου γίνεται ολοένα και πιο δύσκολη τόσο από θέμα τεχνολογικών περιορισμών, όσο και από θέμα κόστους. Τα συσταδικά συμπολυμερή βρίσκονται στο επίκεντρο της προσοχής τόσο ερευνητικά για την αξιοποίηση τους σε εφαρμογές, όσο και σε επίπεδο νανοκλίμακας, καθώς αποτελούν υλικά με χαμηλό κόστος, τα όποια λόγω της διαφορετικής χημικής σύστασης ανάμεσα στις συστάδες τους, έχουν την ικανότητα να αυτό-οργανώνονται (self-assembly) σε δομές των νάνο διαστάσεων με περιοδικότητα και αυστηρά καθορισμένες διαστάσεις.² Λόγω της διαφορετικής χημικής δομής των συστάδων, προκύπτει ο μικροφασικός διαχωρισμός αυτών, με την κάθε συστάδα να έχει συγκεκριμένη θέση και δομή στο χώρο. Οι παράμετροι που έχουν άμεση σχέση με το μικροφασικό διαχωρισμό είναι η ενθαλπική παράμετρος χ (παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins) αλλά και οι εντροπικοί παράμετροι N_i και ϕ_i που είναι ο βαθμός πολυμερισμού και το κλάσμα όγκου της εκάστοτε συστάδας i αντίστοιχα. Το γινόμενο των παραμέτρων $\chi \cdot N$ είναι αυτό που επηρεάζει και τη θερμοδυναμική ασυμβατότητα μεταξύ των συστάδων. Η τιμή του χ (παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins) σχετίζεται άμεσα με την θερμοκρασία και συγκεκριμένα είναι αντιστρόφως ανάλογη ως προς αυτή. Για θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T = 25^\circ\text{C}$), οι τιμές του χ για τα συμπολυμερή είναι μεγαλύτερες από αυτές σε πιο υψηλές θερμοκρασίες.²

Θεμελιώδης για την ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού συμπολυμερών είναι και η θερμοκρασία μετάβασης από την τάξη στην αταξία (T_{ODT} ή Order-Disorder Transition Temperature). Για κάθε σύστημα συμπολυμερών υπάρχει μία συγκεκριμένη τιμή της θερμοκρασίας T_{ODT} από την οποία το σύστημα μεταβαίνει από την αταξία στην τάξη και κατά συνέπεια ο μικροφασικός διαχωρισμός. Αυτό οφείλεται στην υψηλή κινητικότητα των αλυσίδων αλλά και στην υψηλή θερμική ενέργεια του συστήματος για αυτό το θερμοκρασιακό σημείο, T_{ODT} . Λόγω της ασυμβατότητάς τους, τα συσταδικά συμπολυμερή σχηματίζουν διαφορετικές

μορφολογίες στον χώρο όπως είναι σφαίρες της συστάδας σε μικρότερη αναλογία σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (BCC) στην μήτρα της άλλης συστάδας, εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι της συστάδας σε μικρότερη αναλογία σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (BCC) στην μήτρα της άλλης συστάδας, κυβικές μορφολογίες με δίκτυα της συστάδας σε μικρότερη αναλογία σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (BCC) στη μήτρα των εναλλασσόμενων φύλλων όπως το διπλό γυροειδές και η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων, οι οποίες εμφανίζονται και εξαρτώνται από το κλάσμα όγκου (ϕ_i) της κάθε συστάδας i .³⁻⁸

Οι ιδιότητες των πολυμερών είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τα μοριακά και δομικά χαρακτηριστικά τους όπως η πολυδιασπορά (D), τα μοριακά βάρη κατά αριθμό και κατά βάρος (\bar{M}_n και \bar{M}_w αντίστοιχα) και η αρχιτεκτονική τους. Στον τομέα της νανοτεχνολογίας τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται οφείλουν να έχουν συγκεκριμένα μοριακά χαρακτηριστικά και χαμηλή πολυδιασπορά, που εξασφαλίζεται από τις συνθήκες του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού. Η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού πραγματοποιείται υπό συνθήκες υψηλού κενού και τα προς χρήση αντιδραστήρια απαιτούν υψηλή καθαρότητα επομένως υπόκεινται σε πολλαπλά στάδια καθαρισμού. Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν με αυτή την μέθοδο χαρακτηρίζονται ως πρότυπα πολυμερή διότι εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό τους βάρος. Ένα από τα συστήματα συμπολυμερών το οποίο έχει μελετηθεί εκτενώς για τέτοιες εφαρμογές είναι αυτό των συμπολυμερών πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) και πολυ(στυρενίου) (PS) είτε γραμμικών είτε μη γραμμικών. Το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS εμφανίζει υψηλή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, $\chi \sim 0.26$ (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο βρίσκεται στο όριο του ισχυρού μικροφασικού διαχωρισμού ακόμα και για μικρά μοριακά βάρη και εμφανίζει μεγάλη αντίσταση στην εγχάραξη για λιθογραφικές διεργασίες, λόγω του δεσμού Si-O-Si που εμφανίζεται στην συστάδα του σιλοξανικού τμήματος. Επιπλέον ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει και η μελέτη των θερμικών και των μηχανικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου συμπολυμερούς. Σχετικά με τις θερμικές ιδιότητες το PS εμφανίζει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) κατά προσέγγιση στους 100 °C (άμεση εξάρτηση από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συγκεκριμένης συστάδας, όσο μεγαλύτερο το \bar{M}_n τόσο πιο μεγάλη είναι η τιμή του συγκεκριμένου μεγέθους), ενώ το PDMS έχει T_g κατά προσέγγιση στους -127°C (αντίστοιχη εξάρτηση από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συγκεκριμένης συστάδας).⁹

Σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-*b*-B

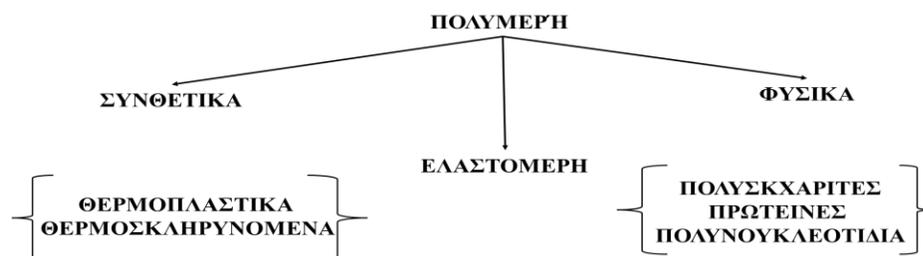
όπου A:PS και B:PDMS και μίγματα αυτών με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή τους. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου του ανιοντικού πολυμερισμού, υπό συνθήκες υψηλού κενού και οι πολυμερισμοί έγιναν εντός υάλινων συσκευών οι οποίες κατασκευάστηκαν με την χρήση επιστημονικής υαλουργίας. Η συνθετική πορεία που πραγματοποιήθηκε βασίστηκε στην διαδοχική προσθήκη μονομερών με οργανολιθιακούς απαρχητές μέσω πυρινόφιλης προσθήκης στο μονομερές της πρώτης συστάδας και στην συνέχεια ως μακρο-απαρχητής της δεύτερης συστάδας ήταν το PS^+Li^- για την εκκίνηση της συστάδας του PDMS στην περίπτωση του δυσσταδικού πολυμερούς. Για την σύνθεση των ομοπολυμερών η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε, ήταν υπό παρόμοιες συνθήκες για τον πολυμερισμό του αντίστοιχου μονομερούς

Συνολικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση (2) δειγμάτων γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS και ενός ομοπολυμερούς PS και ενός PDMS, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού και πραγματοποιήθηκε ο μοριακός, θερμικός και μορφολογικός χαρακτηρισμός τους. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ωσμωμετρίας μεμβράνης ή τάσης ατμών (MO και VPO αντίστοιχα) και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (1H -NMR). Μέσω MO/VPO προσδιορίστηκαν τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό (\bar{M}_n) και η πολυδιασπορά (D) μέσω SEC. Επιπλέον μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών δύναται να πραγματοποιηθεί ο ποιοτικός έλεγχος της πορείας των αντιδράσεων του πολυμερισμού. Με την φασματοσκοπία 1H -NMR υπολογίστηκε η σύσταση των συμπολυμερών ως προς τα κλάσματα μάζας για την κάθε συστάδα. Από τον θερμικό χαρακτηρισμό με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές μεταπτώσεις (T_g, T_m, T_c) των συστάδων των συμπολυμερών και γίνεται μελέτη σχετικά με την ύπαρξη της αναμιξιμότητας τους. Τέλος από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) επιβεβαιώνεται ο μικροφασικός διαχωρισμός των συστάδων και παρατηρούνται οι αντίστοιχες μορφολογίες που προκύπτουν.

1.2 Γενικές Έννοιες

Τα πολυμερή είναι υλικά τα οποία εμφανίζουν πληθώρα εφαρμογών τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο όσο και ερευνητικά. Στον ερευνητικό τομέα οι εφαρμογές τους είναι σημαντικές λόγω του κύριου ρόλου που λαμβάνουν στην νανοτεχνολογία, αφού έχουν την δυνατότητα να αυτό-οργανώνονται στην νάνο κλίμακα και να υιοθετούν διαφορετικές μορφολογίες οι οποίες αξιοποιούνται για εφαρμογές λιθογραφίας, και ως μεταφορείς φαρμάκων αφού μπορούν να τα συγκρατήσουν και να τα διοχετεύσουν σε συγκεκριμένα σημεία- στόχους εντός του ανθρώπινου σώματος. Ωστόσο, τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό και με άλλα υλικά προς τον σχηματισμό σύνθετων υλικών με σκοπό την ενίσχυση των μηχανικών, ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων, με βασικότερο παράδειγμα να είναι η κατασκευή μεμβρανών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαχωριστές αερίων αλλά ακόμα και για τον καθαρισμό νερού.

Το πολυμερές ορίζεται ως ένα σύνολο μακρομορίων που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και είναι περισσότερες από 10. Οι προαναφερόμενες δομικές μονάδες προκύπτουν από ενώσεις οι οποίες ονομάζονται μονομερή που διαφέρουν σε συντακτικό τύπο ανάλογο με το είδος πολυμερισμού όπου χρησιμοποιούνται (σταδιακός ή αλυσωτός). Γενικά, τα πολυμερή ταξινομούνται σε φυσικά και συνθετικά όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.1.



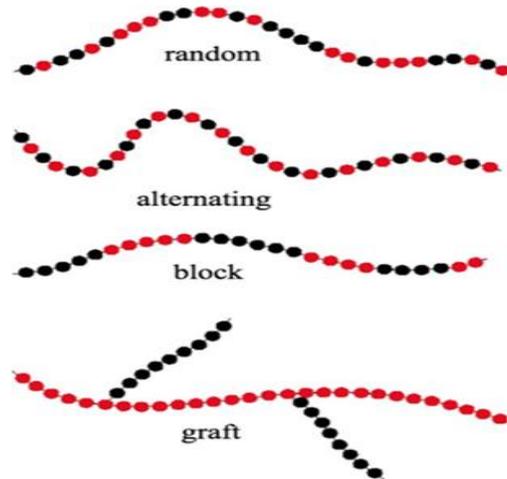
Εικόνα 1.1: Ταξινόμηση πολυμερών σε συνθετικά, φυσικά και τα παράγωγα τους.

Τα πολυμερή μπορούν να διαχωριστούν σε φυσικά και συνθετικά, ωστόσο στα τελευταία υπάρχουν διακρίσεις ανάλογα την χημική τους δομή, την συμπεριφορά τους κατά την θέρμανση και άλλες ιδιότητες.

Με βάση την χημική τους δομή χωρίζονται σε:

- Ομοπολυμερή: Πολυμερή που αποτελούνται από την επανάληψη μίας δομικής μονάδας, τα οποία εμφανίζονται σε διαφορετικές αρχιτεκτονικές όπως: γραμμικά, διακλαδισμένα, αστεροειδή και κυκλικά.

- Συμπολυμερή: Πολυμερή που αποτελούνται από την επανάληψη δύο δομικών μονάδων διαφορετικής χημικής σύστασης. Όμως τα συμπολυμερή ανάλογα με τον τρόπο εναλλαγής και τις θέσεις των δομικών μονάδων προκύπτουν οι αντίστοιχες διαμορφώσεις: τυχαία/στατιστικά (random), συσταδικά/αδρομερή (block), εμβολιασμένα (graft) και εναλλασσόμενα (alternating). Αυτές οι πιθανές διαμορφώσεις απεικονίζονται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση των τυχαίων, εναλλασσόμενων, συσταδικών και ενοφθαλμισμένων πολυμερών. Οι διαφορετικές δομικές μονάδες φαίνονται με τους κύκλους διαφορετικού χρώματος.¹⁰

Επιπλέον τα πολυμερή διακρίνονται και σε κατηγορίες ανάλογα με το πως συμπεριφέρονται κατά την θέρμανση:

- Θερμοπλαστικά, τα οποία ρέουν με την θέρμανση, πάνω από ορισμένη θερμοκρασία και σκληραίνουν με την ψύξη. Έχουν συνήθως γραμμικές και διακλαδισμένες δομές, και η τιμή της T_g καθορίζει σημαντικά τη συμπεριφορά του πολυμερούς, ανάλογα με την θερμοκρασία κατεργασίας. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό και μπορούν να ρεύσουν και να επαναμορφοποιηθούν.
- Θερμοσκληρυνόμενα, τα οποία μόλις σκληρύνουν δεν μπορούν να μορφοποιηθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας, πέρα της πρώτης θέρμανσης ή πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία μεταβάλλουν τις ιδιότητες τους μη αντιστρεπτά.. Οι δομές τους εμφανίζουν τη μορφή δικτύου και πλέγματος, μεταβάλλοντας τη χημική δομή των μακρομορίων. Η πυκνότητα των σταυροδεσμών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του πολυμερούς. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι άμορφα, σκληρά στερεά, δεν διαλύονται και δεν τήκονται.

- Ελαστομερή: Τα πολυμερή που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τους μέχρι 100% με την επίδραση εξωτερικής δύναμης και να ανακτήσουν την αρχική τους μορφή όταν αυτή η δύναμη απομακρυνθεί. Τα ελαστομερή εμφανίζουν ιξωδοελαστικότητα, έχουν χαρακτηριστικά ελαστικών στερεών και ιξώδων ρευστών, έχουν ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις, δεν έχουν σημείο τήξης, δεν διαλύονται αλλά διαβρέχονται από καλούς διαλύτες και είναι κατά κύριο λόγο άμορφα.¹⁰⁻¹²

1.3 Μίγματα Πολυμερών

Σε ερευνητικό επίπεδο, τα μίγματα πολυμερών μελετώνται εκτενώς με στόχο την κατανόηση της σχέσης μεταξύ χημικής σύστασης, μικροδομής, θερμικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων αντίστοιχα. Η έρευνα επικεντρώνεται στη διερεύνηση της θερμοδυναμικής και της κινητικής των μιγμάτων, με στόχο την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των φάσεων και της σταθερότητας των συστημάτων, καθώς και στον ρόλο παραμέτρων όπως το μοριακό βάρος, η πολυδιασπορά (D) καθώς και των μεθόδων σύνθεσης. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στον έλεγχο της μορφολογίας των φάσεων σε μικρο- και νανοκλίμακα, καθώς αυτή επηρεάζει καθοριστικά τη συμπεριφορά του τελικού υλικού. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται προηγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως για παράδειγμα ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Παράλληλα, τα μίγματα πολυμερών αποτελούν αντικείμενο έρευνας για την ανάπτυξη καινοτόμων και λειτουργικών υλικών με στοχευμένες ιδιότητες, όπως βιοδιασπώμενα και βιοσυμβατά συστήματα, αγωγή ή «έξυπνα» πολυμερή και σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων, συμβάλλοντας ουσιαστικά στην πρόοδο της επιστήμης και της τεχνολογίας των πολυμερών.

Όταν το μοριακό βάρος του προστιθέμενου ομοπολυμερούς είναι συγκρίσιμο ή μικρότερο από το μοριακό βάρος της συστάδας του συμπολυμερούς με την οποία αναμιγνύεται αλλά και το συνολικό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς κατά συστάδες είναι μεγάλο, παρατηρούνται καλά οργανωμένες μορφολογίες καταλήγοντας σε ικανοποιητική έως πλήρη ανάμειξη. Συγκεκριμένα εμφανίζονται εναλλασσόμενα φύλλα, εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι και οργανωμένες σφαίρες σε ένα κυβικό πλέγμα, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των δισυσταδικών συμπολυμερών. Η συστηματική εξέταση μίας σειράς μιγμάτων με ένα δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS, που υιοθετεί καλά καθορισμένη μορφολογία, με διάφορα ομοπολυμερή PS και PDMS σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (5% κ.β. και 10% κ.β.) έδειξε ότι προκύπτει στο σύστημα μετάβαση τάξης-αταξίας (order-disorder) αλλά και μετάβαση τάξης-τάξης (order-order).

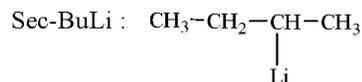
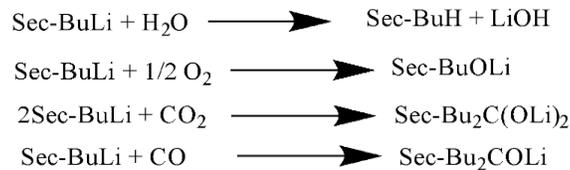
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

2.1 Βασικές Έννοιες

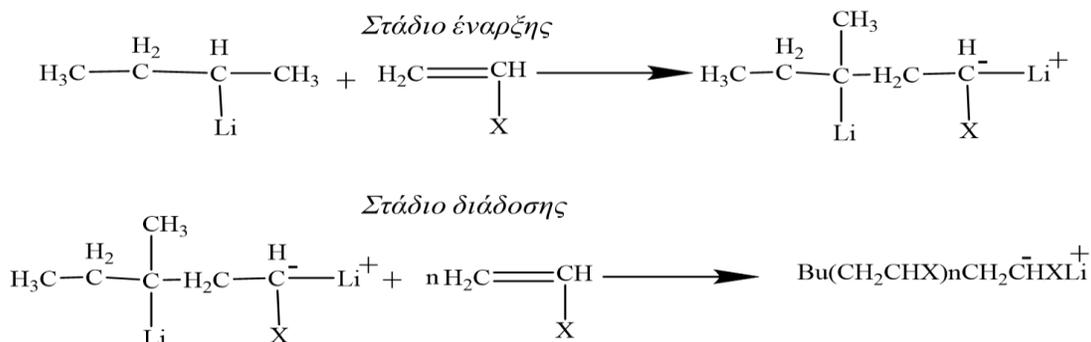
Η ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση πολυμερών με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος είναι ο ανιοντικός πολυμερισμός υπό συνθήκες υψηλού κενού. Μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου πολυμερίζονται βινυλικά, διενικά και κυκλικά μονομερή που σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο στο μόριό τους. Ο ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός, ειδικά αυτός που εκκινείται με αλκυλολίθια, παρέχει την πιο ευπροσάρμοστη μεθοδολογία για τη σύνθεση πολυμερών με ελεγχόμενη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Από την ανακάλυψη του ανιοντικού πολυμερισμού, τη δεκαετία του 1950 μέχρι σήμερα, η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε ιδιαίτερα χρήσιμη για την σύνθεση πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με υψηλή ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τα μοριακά χαρακτηριστικά. Εξαιτίας της ελεγχόμενης απουσίας αντιδράσεων τερματισμού, μπορούν να συντεθούν πολυμερή με ελεγχόμενο μοριακό βάρος, πολυδιασπορά, συγκεκριμένη σύσταση, καθορισμένη γεωμετρική ισομέρεια, αρχιτεκτονική και μορφολογία. Με αυτή την μέθοδο έχουν συντεθεί πλήθος αρχιτεκτονικών, καθώς και πολλά είδη πολυμερών που βασίζονται στο στυρένιο και τα παράγωγά του, στα διένια, στους (μεθ)ακρυλικούς εστέρες και σε κυκλικές σιλοξάνες.^{10,13-14}

Για να συντεθεί ένα πολυμερές μέσω της μεθόδου του ανιοντικού πολυμερισμού, είναι απαραίτητες οι συνθήκες υψηλού κενού (10^{-5} - 10^{-6} mmHg) ώστε να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού του εκκινητή ή απαρχητή, των ενεργών κέντρων (ενεργά μακροανιόντα ή/και ενεργοί μακροαπαρχητές στα ενδιάμεσα στάδια. Η χρήση υψηλού κενού οδηγεί σε καλά καθορισμένα πολυμερή, και τη απαίτηση της χρήσης υπερκάθαρων αντιδραστηρίων (>99.9%), προς αποφυγή πιθανών ακαθαρσιών που μπορούν να απενεργοποιήσουν τον εκκινητή ή απαρχητή, όπως φαίνεται παρακάτω στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις απενεργοποίησης του απαρχητή με συστατικά της ατμόσφαιρας (H_2O , O_2 , CO_2 και CO).

Εξαιτίας της απουσίας οξυγόνου από τους αντιδραστήρες ανιοντικού πολυμερισμού αλλά και της απαιτούμενης υψηλής καθαρότητας όλων των αντιδρώντων, το στάδιο τερματισμού είναι απόλυτα ελεγχόμενο με αποτέλεσμα την ύπαρξη δύο βασικών σταδίων ανιοντικού πολυμερισμού και συγκεκριμένα της έναρξης και της διάδοσης (Εικόνα 2.2). Για να ισχύει αυτό θα πρέπει η ταχύτητα της αντίδρασης έναρξης να είναι πολύ μεγαλύτερη της αντίδρασης διάδοσης. Τα στάδια της έναρξης και της διάδοσης καθορίζουν και τα μοριακά χαρακτηριστικά του τελικού πολυμερούς εφόσον δεν υπάρχουν ανεξέλεγκτες αντιδράσεις τερματισμού λόγω ακαθαρσιών και ανεπιθύμητων προσμίξεων.



Εικόνα 2.2: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού βινυλικού μονομερούς στην γενική του μορφή.

Ο απόλυτος έλεγχος που εξασφαλίζουν οι συγκεκριμένες συνθήκες, προσδίδει το ζωντανό χαρακτήρα του ανιοντικού πολυμερισμού. Λαμβάνει χώρα η πλήρης κατανάλωση του μονομερούς και παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό σε σχέση με την απόδοση πολυμερισμού ενώ τα τελικά προϊόντα έχουν καθορισμένη αρχιτεκτονική (ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος στην περίπτωση των μη γραμμικών πολυμερών). Επίσης, η συγκεκριμένη μέθοδος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, λόγω της πολύ μεγαλύτερης ταχύτητας έναρξης σε σχέση με την ταχύτητα της αντίδρασης διάδοσης οδηγεί σε τελικά προϊόντα με χαμηλή πολυδιασπορά

($D < 1.1$) παράμετρος που είναι καθοριστική για την επίτευξη ομοιογενούς μικροφασικού διαχωρισμού μεταξύ των εμπλεκόμενων συστάδων κατά την μελέτη της δομής τους σε τήγμα. Ο καθορισμός του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό των τελικών πολυμερών πραγματοποιείται με στοιχειομετρική ακρίβεια λαμβάνοντας υπόψη τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την παρακάτω σχέση (Εικόνα 2.3):

$$\bar{M}_n = \frac{g \text{ μονομερούς (γραμμάρια)}}{n \text{ (moles) απαρχητή}} \quad (2.1)$$

Εικόνα 2.3: Σχέση υπολογισμού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό για τον ανιοντικό πολυμερισμό λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα μονομερούς και την συγκέντρωση απαρχητή.

Στις αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται συνήθως οργανολιθιακοί εκκινητές ή απαρχητές με πιο χαρακτηριστικό το παράδειγμα αυτό του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*sec*-BuLi) εκτός αν είναι απαραίτητη η χρήση κάποιου άλλου ανάλογα με τα μονομερή που χρησιμοποιούνται. Οι απαρχητές αυτοί συντίθενται εύκολα με χρήση της αντίδρασης αντικατάστασης του ατόμου του χλωρίου του αντίστοιχου αλκυλοχλωριδίου με άτομο λιθίου. Ο δεσμός άνθρακα-λιθίου (C-Li) εμφανίζει χαρακτήρα ιοντικού αλλά και ομοιοπολικού δεσμού. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη, σε σχέση με τα υπόλοιπα αλκαλικά στοιχεία, ιοντική ακτίνα του λιθίου, στην υψηλή του ηλεκτραρνητικότητα και το μεγάλο δυναμικό ιονισμού.^{15,16} Το λίθιο (Li) λειτουργεί σε αυτές τις ενώσεις ως αντισταθμιστικό ιόν, ενώ το καρβανιόν που φέρει το ζεύγος των π-ηλεκτρονίων του άνθρακα (C) προκαλεί την ανόρθωση του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα ($>C=C<$) του εκάστοτε μονομερούς.

Στα βινυλικά μονομερή τα δύο άτομα του άνθρακα που φέρουν τον διπλό δεσμό εμφανίζουν διαφορετικούς υποκαταστάτες και ο περισσότερο υποκατεστημένος είναι και αυτός που θα φέρει το αρνητικό φορτίο. Οι συγκεκριμένοι απαρχητές σχηματίζουν συσσωματώματα ηλεκτρονιόφιλων κέντρων λιθίου και πυρηνόφιλων κελυφών καρβανιόντων είτε σε στερεά μορφή είτε σε διάλυμα και η δραστηριότητα του εκάστοτε απαρχητή κατά την έναρξη πολυμερισμού είναι αντιστρόφως ανάλογη του βαθμού συσσωμάτωσής του, ο οποίος ποικίλλει ανάλογα με το είδος του διαλύτη που χρησιμοποιείται, τη συγκέντρωση του διαλύματος και τη θερμοκρασία.^{13,17} Καθοριστικός παράγοντας στην ταχύτητα έναρξης είναι η χημική σύσταση του μονομερούς δηλαδή η επιδεκτικότητα του σε πυρηνόφιλη προσβολή. Οι ολεφίνες, λόγω των σχετικά ασθενών ηλεκτρονιοδεκτών υποκαταστατών τους, δεν σταθεροποιούν έντονα τα ζεύγη ηλεκτρονίων στο

μόριό τους και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η χρήση ισχυρών πυρηνόφιλων όπως ισχύει για τα αλκυλολίθια.

Πίνακας 2.1: Βαθμοί συσσωμάτωσης οργανολιθιακών ενώσεων με διαλύτη βενζόλιο.

Απαρχητής	Διαλύτης	Βαθμός συσσωμάτωσης	Αναφορά
C ₂ H ₅ Li	C ₆ H ₆	6	18
n-C ₄ H ₉ Li	C ₆ H ₆	6	19
sec-C ₄ H ₉ Li	C ₆ H ₆	4	20
i-C ₃ H ₇ Li	C ₆ H ₆	4-6	21
t-C ₄ H ₉ Li	C ₆ H ₆	4	22

Ωστόσο, στο στάδιο της διάδοσης παρατηρείται ο σχηματισμός συσσωματωμάτων των μακρομοριακών αλυσίδων και των αντισταθμιστικών ιόντων λιθίου. Συγκεκριμένα το πολυστυρολιθίο (PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾) σε αρωματικούς διαλύτες παρουσιάζει βαθμό συσσωμάτωσης 2.²³

Κατά το στάδιο της διάδοσης του πολυστυρολιθίου (PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾) παρατηρείται ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμένων και μη συσσωματωμένων πολυμερικών αλυσίδων. Οι ιδιότητες αυτές αλλάζουν δραστικά όταν ο απαρχητής βρεθεί σε πολικό περιβάλλον (διαλύτη THF). Σε αυτή την περίπτωση αυξάνεται η δραστικότητα, λόγω της μείωσης του βαθμού συσσωμάτωσης, είτε αναφέρεται η περίπτωση του απαρχητή είτε του μακροανιόντος.

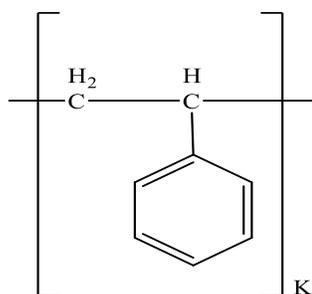
Στην περίπτωση ενός μη πολικού διαλύτη όπως το βενζόλιο (C₆H₆), το αντισταθμιστικό ιόν λιθίου συνήθως είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το καρβανιόν, γεγονός που καθιστά την κινητική του πολυμερισμού πιο σταθερή αλλά και πιο αργή σε σχέση με την δεύτερη περίπτωση όπου γίνεται αναφορά σε πολικό περιβάλλον. Σε πολικές συνθήκες, όπως ισχύει για το τετραϋδροφουράνιο (THF), το αντισταθμιστικό ιόν έχει λιγότερο ισχυρό δεσμό με το καρβανιόν με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η κινητική και να μειώνεται ο έλεγχος του πολυμερισμού.¹³

Φυσικά, όλα τα παραπάνω καθιστούν τους οργανολιθιακούς απαρχητές εξαιρετικά δραστικούς αλλά ταυτόχρονα και ευαίσθητους σε οποιαδήποτε ακαθαρσία που μπορεί να υπάρχει στον αντιδραστήρα και ιδιαίτερα σε ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο (όπως φαίνεται παραπάνω στην Εικόνα 2.1). Για το λόγο αυτό πρέπει να έχει απομακρυνθεί πριν την έναρξη του πολυμερισμού οποιοδήποτε ίχνος ατμοσφαιρικού αέρα και υγρασίας από το σύνολο των αντιδραστηρίων και να έχει γίνει χρήση της τεχνικής υψηλού κενού στο εσωτερικό του γυάλινου αντιδραστήρα μέσω της γραμμής υψηλού κενού.

Η υψηλή δραστηριότητα αυτών των απαρχητών οδηγεί σε ακαριαίο στάδιο έναρξης, της τάξης των λίγων δευτερολέπτων στις περισσότερες των περιπτώσεων, και σε αρκετά μεγαλύτερους χρόνους διάδοσης, από μερικά λεπτά έως και μερικές ώρες. Αυτό το χαρακτηριστικό της προσεγγιστικά ταυτόχρονης ετερολυτικής ανόρθωσης που συμβαίνει σε όλα τα ενεργά κέντρα στα μονομερή, οδηγεί σε σχηματισμό μακρομοριακών αλυσίδων με σχεδόν ταυτόσημα μοριακά χαρακτηριστικά όπως αποδεικνύεται από τις ιδιαίτερα χαμηλές κατανομές μοριακών βαρών ($D < 1.1$).¹³⁻⁻²³

2.2 Στυρένιο (C₈H₈)

Το στυρένιο είναι ένα βινυλικό μονομερές, το οποίο φέρει ως υποκατάστατη ένα φαινολικό δακτύλιο, όπου λόγω αυτού, αποτελεί μονομερές που μπορεί εύκολα να πολυμεριστεί με διάφορες μεθόδους πολυμερισμού (ριζικό, ανιοντικό και κατιοντικό) λόγω του φαινομένου του συντονισμού. Κατά τον πολυμερισμό στυρενίου μέσω της μεθόδου του ανιοντικού πολυμερισμού η δομή κεφαλή-ουρά γίνεται προτιμητέα λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των ογκωδών φαινυλο-υποκαταστατών. Ο συντακτικός τύπος της δομικής μονάδας του PS απεικονίζεται στο Εικόνα 2.4.



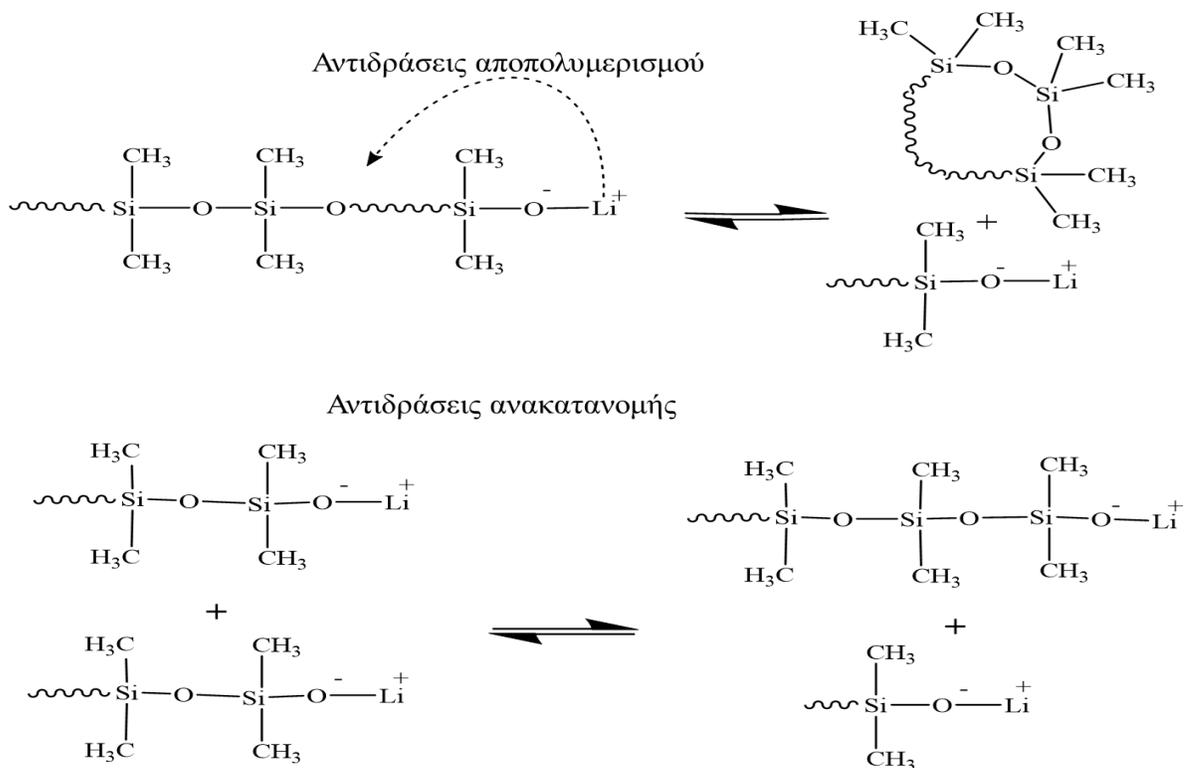
Εικόνα 2.4: Συντακτικός τύπος δομικής μονάδας του πολυστυρενίου.

Το στυρένιο μπορεί να πολυμεριστεί είτε σε μη πολικό (βενζόλιο), είτε σε πολικό (THF) περιβάλλον υπό διαφορετικές συνθήκες σε κάθε περίπτωση. Σημαντικό είναι σε αυτό το σημείο να αναφερθεί ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου $[PS^{(-)}Li^{(+)}]$ μειώνεται από 2 όταν είναι διαλυμένο σε βενζόλιο, σε 1 όταν είναι επιδιαλυτωμένο σε τετραϋδροφουράνιο. Στην περίπτωση του $[PS^{(-)}Li^{(+)}]$ σε THF διαλύτη τα ιόντα αυτού βρίσκονται σε δύο μορφές. Είτε ως ιοντικά ζεύγη εξ' αποστάσεως, δηλαδή στο ανιοντικό ζεύγος παρεμβάλλονται ενδιάμεσα μόρια διαλύτη, είτε ως ιοντικά ζεύγη εξ' επαφής δηλαδή στο ανιοντικό ζεύγος δεν παρεμβάλλονται ενδιάμεσα μόρια διαλύτη.²⁴

Το πολυστυρένιο, που συντίθενται εργαστηριακά με ανιοντικό πολυμερισμό, είναι συνήθως ατακτικό και παρουσιάζει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ανάλογα με το μοριακό του βάρος από 65-104°C. Είναι σκληρό, άκαμπτο και υαλώδες υλικό με καλή οπτική διαφάνεια και διαλύεται στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Χρησιμοποιείται είτε στην υαλώδη του μορφή ως υλικό συσκευασίας ή στην αφρώδη του μορφή (διογκωμένη πολυστερίνη) ως μονωτικό υλικό.

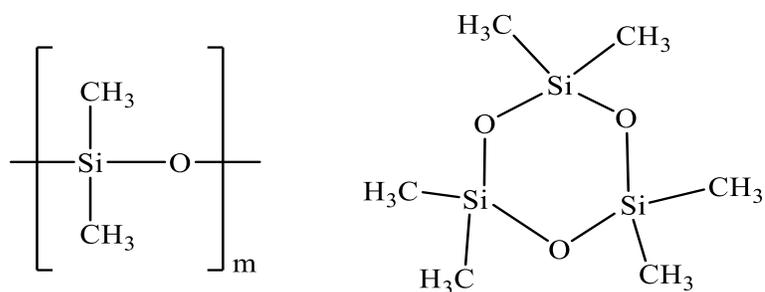
2.3 Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D₃)

Οι σιλοξάνες είναι ημιανόργανες ενώσεις που περιέχουν σιλοξανικούς δεσμούς (-Si-O-). Οι δεσμοί αυτοί έχουν ιοντικό χαρακτήρα και τα πολυμερή που προκύπτουν από τον πολυμερισμό των συγκεκριμένων μονομερών ονομάζονται πολυσιλοξάνες. Οι κυκλικές σιλοξάνες αποτέλεσαν ιδιαίτερα απαιτητικά μονομερή όσον αφορά τον ανιοντικό πολυμερισμό τους με οργανολιθιακούς απαρχητές. Εξαιτίας της σταθερότητάς τους αυτά τα κυκλικά μονομερή απαιτούν παρουσία πολικού διαλύτη αλλά και μείωση της θερμοκρασίας πολυμερισμού για την εξάλειψη των συχνών αντιδράσεων αποικοδόμησης ή αποπολυμερισμού (decomposition reactions) και ανακατανομής (redistribution reactions) που συμβαίνουν όταν ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι αντιδράσεις (γνωστές και ως back-biting) παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.5.



Εικόνα 2.5: Αντιδράσεις αποπολυμερισμού και ανακατανομής για πολυσιλοξανικά μακροανιόντα.

Το πιο γνωστό σιλοξανικό μονομερές που χρησιμοποιείται στον ανιοντικό πολυμερισμό είναι η εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη η οποία συμβολίζεται διεθνώς και ως D₃. Το συγκεκριμένο μονομερές είναι κυκλικό και όταν πολυμεριστεί σχηματίζει ένα γραμμικό πολυμερές που ονομάζεται πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και συμβολίζεται ως, PDMS. Λόγω του συνδυασμού της ανόργανης κύριας αλυσίδας και των μεθυλομάδων που φέρει ως υποκαταστάτες το PDMS παρουσιάζει μοναδικές ιδιότητες όπως υπερ-υδροφοβικότητα (super-hydrophobicity), σταθερό ιξώδες σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, βιοσυμβατότητα, κ.ά. Ο συντακτικός τύπος της δομικής μονάδας του PDMS και ο συντακτικός τύπος του μονομερούς της D₃ παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.6.



Εικόνα 2.6: Οι συντακτικοί τύποι της δομικής μονάδας του PDMS και της D₃ αντίστοιχα.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός δισυσταδικών συμπολυμερών που περιέχουν την πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) PDMS, ως δεύτερη συστάδα έχει αναφερθεί ήδη στην βιβλιογραφία με τη χρήση πολυστυρενίου ως πρώτη συστάδα αλλά και άλλων συστάδων όπως πολυ(ισοπρενίου), πολυ(βουταδιενίου), πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) κ.λπ.^{24,25,26}

2.4 Κατά Συστάδες Πολυμερή

Τα κατά συστάδες πολυμερή μπορούν να απαρτίζονται από δύο ή και περισσότερα είδη δομικών μονάδων (A, B, C, κτλ) διαφορετικής χημικής σύστασης, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Για την συγκεκριμένη κατηγορία πολυμερών η πρώτη συστάδα αποτελείται αποκλειστικά από το είδος των δομικών μονάδων A, η δεύτερη από το είδος των δομικών μονάδων B, η τρίτη από το είδος των δομικών μονάδων C κ.λπ.²⁷ Λόγω της διαφορετικής χημικής σύστασης των δομικών μονάδων είναι σύνηθες φαινόμενο να παρουσιάζεται μεταξύ των συστάδων θερμοδυναμική ασυμβατότητα, η οποία οδηγεί σε μικροφασικό διαχωρισμό. Ανάλογα με τα ποσοστά της μίας ως προς την άλλη συστάδα λαμβάνονται διαφορετικές μορφολογίες όταν

τα κατά συστάδες πολυμερή, μελετώνται είτε σε κατάσταση τήγματος είτε σε κατάσταση λεπτού υμενίου.^{28,29}

Αυτές οι μορφολογίες λόγω των διαστάσεων τους, οι οποίες κυμαίνονται μέχρι και στις διαστάσεις των μερικών νανομέτρων, είναι η κινητήρια δύναμη για την κατασκευή υλικών για τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας.³⁰ Για την λήψη τέτοιου είδους μορφολογιών, χωρίς την εμφάνιση ατελειών στον παρατηρούμενο όγκο του τελικού υλικού, απαιτείται η προϋπόθεση τα πολυμερή να παρουσιάζουν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό τους βάρους, κάτι που εξασφαλίζεται μέσω της μεθόδου του ανιοντικού πολυμερισμού. Ήδη έχουν χρησιμοποιηθεί κατά συστάδες πολυμερή ως μη συμμετρικές πολυμερικές μεμβράνες και μάσκες νανολιθογραφίας.^{28,31,32}

Η γενικότερη μέθοδος σύνθεσης συμπολυμερών κατά συστάδες είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών. Με αυτό τον τρόπο, χρησιμοποιώντας έναν μονοδραστικό απαρχητή, ένα μονομερές πολυμερίζεται πρώτο και μετά την πλήρη κατανάλωσή του, η συντεθειμένη ενεργή μακροαλυσίδα, δρα ως μακροαπαρχητής για την έναρξη πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς, για τα δισυσταδικά συμπολυμερή. Εφόσον ο πολυμερισμός είναι ελεγχόμενος, τερματίζεται σε κάθε περίπτωση με κάποια αλκοόλη ή κατάλληλο αντιδραστήριο τερματισμού ανάλογα με το ενεργό άκρο. Για να ισχύσουν τα παραπάνω και να είναι επιτυχής η σύνθεση ώστε να ληφθούν πρότυπα πολυμερή, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι παρακάτω συνθήκες:

1. Το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι σε θέση να εκκινήσει τον πολυμερισμό του δεύτερου άρα το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι περισσότερο πυρηνόφιλο. Στη συνέχεια το σχηματιζόμενο από το δεύτερο μονομερές καρβοανιόν, πρέπει να είναι το ίδιο σταθερό ή και περισσότερο, από το αντίστοιχο του πρώτου μονομερούς, ώστε το πρώτο μονομερές να είναι σε θέση να εκκινήσει τον πολυμερισμό του δεύτερου, με υψηλή ταχύτητα έναρξης σε σχέση με εκείνη της διάδοσης για να προκύψουν κατανομές μοριακών βαρών μικρότερες από 1.1.
2. Για να εξασφαλιστεί η μικρή πολυδιασπορά του τελικού πολυμερούς, η ταχύτητα έναρξης του δεύτερου μονομερούς πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πρώτου.
3. Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η καθαρότητα του δεύτερου μονομερούς (αλλά και όλων των αντιδραστηρίων στα πλαίσια του επιτυχούς ανιοντικού πολυμερισμού) είναι σημαντική, ώστε να μην τερματιστούν μερικώς ή ολικώς τα ενεργά κέντρα, κάτι που θα οδηγήσει σε μη καλό έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών του τελικού πολυμερούς και των ενδιάμεσων προϊόντων, αλλά θα αποφευχθεί και η ύπαρξη ομοπολυμερούς (στο τελικό προϊόν, που είναι και το επιθυμητό.

Ακολουθώντας όλα τα παραπάνω με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού είναι δυνατόν να συντεθούν πολυμερή με περισσότερες από μία διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες, εάν δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην καθαρότητα και στη στοιχειομετρία των αντιδραστηρίων, καθώς και στην σειρά προσθήκης των μονομερών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η σύνθεση των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών.

Εκτός της διαδοχικής προσθήκης μονομερών η σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες με τρεις ή περισσότερες συστάδες (ABA, ABC) είναι εφικτή και με άλλους τρόπους σύνθεσης όπως η χρήση κατάλληλου αντιδραστηρίων σύζευξης μέσω της χημείας χλωροσιλανίων ή μέσω χρήσης διδραστικών απαρχητών.^{33,34}

2.5 Γραμμικά Δισυσταδικά Συμπολυμερή

Τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή αποτελούν την πιο απλή κατηγορία συμπολυμερών κατά συστάδες εξαιτίας της ύπαρξης μόνο δύο διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδων οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Ο ομοιοπολικός δεσμός ο οποίος συνδέει τις δύο συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης αποτελεί και το κομβικό σημείο μέσω του οποίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε στερεά κατάσταση λαμβάνει χώρα μικροφασικός διαχωρισμός λόγω τοποθέτησης αυτών των κομβικών σημείων σε μία μεσεπιφάνεια. Στον ανιοντικό πολυμερισμό για την σύνθεση των κατά συστάδων πολυμερών, λόγω της απουσίας του αυθόρμητου τερματισμού των αλυσίδων, αφού έχει μετατραπεί ολόκληρη η ποσότητα του μονομερούς A σε πολυμερές, μπορεί να εισαχθεί στον αντιδραστήρα η ποσότητα του μονομερούς B ώστε να επιτευχθεί ο πολυμερισμός και της δεύτερης συστάδας με αποτέλεσμα τη σύνθεση ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου A-*b*-B. Ένα δεύτερο μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των συστημάτων εκτός του μικροφασικού τους διαχωρισμού είναι ότι τα κατά συστάδες συμπολυμερή συνδυάζουν ιδιότητες από την κάθε συστάδα στο τελικό υλικό.

Μία κατηγορία δισυσταδικών συμπολυμερών η οποία έχει εξεταστεί λεπτομερώς στην βιβλιογραφία ως προς την σύνθεση και τον μορφολογικό της χαρακτηρισμό είναι τα συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS. Τα συμπολυμερή αυτού του τύπου έχουν αποδειχθεί πολύ σημαντικά στην νανοτεχνολογία εξαιτίας κυρίως της ημιανόργανης συστάδας του PDMS. Έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη διάφορων μορφολογιών και εφαρμογών μέσω της αυτό-οργάνωσης είτε σε κατάσταση τήγματος είτε σε κατάσταση λεπτών υμενίων.

Οφείλεται να γίνει αναφορά ότι στα πλαίσια των πειραμάτων αυτής της διπλωματικής εργασίας για την απόκτησης Μεταπτυχιακού Τίτλου Σπουδών η σύνθεση των δειγμάτων έγινε μέσω ανιοντικού πολυμερισμού με την χρήση διαδοχικής προσθήκης μονομερών.^{33,34}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μικροφασικός Διαχωρισμός

3.1 Εισαγωγικές Έννοιες

Η σύγχρονη τάση του επιστημονικού ενδιαφέροντος με σκοπό την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων στη νανοκλίμακα, έχει ως αποτέλεσμα την εφαρμογή διαφορετικών στρατηγικών προσέγγισης των κατώτατων ορίων αυτής της τάξης μεγέθους. Η χρήση των συσταδικών συμπολυμερών αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους προσέγγισης αυτών των διαστάσεων.^{5,8} Ωστόσο, η αντικατάσταση των ανόργανων άκαμπτων υλικών με εύκαμπτα πολυμερικά υλικά, προσδίδει σημαντικά πλεονεκτήματα και νέες δυνατότητες χρήσης και κατασκευής που αποκτούν οι υπό ανάπτυξη διατάξεις.^{30,35} Αυτό οφείλεται στη δυσκολία νανοαποτύπωσης των μορφολογιών σε κλίμακα λίγων νανομέτρων αλλά και του υψηλού κόστους που απαιτούν αυτές οι διαδικασίες. Ως αποτέλεσμα, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει μετατοπιστεί στην προετοιμασία εύκαμπτων υλικών με χαμηλό κόστος και θα παρουσιάζουν μεγάλης κλίμακας οργάνωση χωρίς ατέλειες ως προς την περιοδικότητά τους.³⁰

Μία από τις κρίσιμες παραμέτρους που καθορίζουν τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των πολυμερικών υλικών στη νανοτεχνολογία είναι η χρήση πρότυπων πολυμερών, ώστε να είναι εφικτός ο έλεγχος των νανοδομών και κατά τη μελέτη τους σε μικρή κλίμακα να προκύπτει περιοδικότητα με απόλυτα καθορισμένες διαστάσεις ή/και φάσεις.^{8,26} Συγκεκριμένα, τα πρότυπα δισυσταδικά συμπολυμερή, με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος εμφανίζουν σημαντικές ιδιότητες στη νανοκλίμακα με αυτοοργάνωση σε διάφορες αυστηρά καθορισμένες περιοδικές δομές, που αποτελούν πυλώνες ως υλικά για εφαρμογές στη νανοτεχνολογία.

Ωστόσο στα δισυσταδικά συμπολυμερή μία σημαντική ιδιότητα είναι ο διαχωρισμός μικροφάσεων ο οποίος αποτελεί μέχρι και σήμερα αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής μελέτης.³⁴ Το ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες έχει μετατοπιστεί στα κατά συστάδες συμπολυμερή τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Η έρευνα αφορά τον μικροφασικό διαχωρισμό σε κατάσταση τήγματος με σκοπό την εξακρίβωση των διαφορετικών μορφολογιών που λαμβάνουν τα υπό μελέτη συμπολυμερή και σε κατάσταση λεπτών υμενίων με σκοπό την διαπίστωση της πιθανής χρήσης τους σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας.

Πρώτη παρατήρηση αποτέλεσε ο διαχωρισμός μικροφάσεων σε μίγματα διαφορετικών ομοπολυμερών όπου βασίστηκαν οι μετέπειτα μελέτες μικροφασικού διαχωρισμού

συμπολυμερών. Καθοριστικό ρόλο στη υιοθέτηση των διαφορετικών μορφολογιών αυτών των μιγμάτων διαδραματίζουν εξίσου ενθαλπικοί και εντροπικοί παράγοντες. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG_M) για την απλούστερη περίπτωση μίγματος δύο ομοπολυμερών εκφράζεται από τη σχέση 3.1:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3.1)$$

Όπου τα ΔH_M και ΔS_M αντιστοιχούν στις μεταβολές της ενθαλπίας και της εντροπίας ανάμιξης αντίστοιχα.²⁹

3.2 Μικροφασικός Διαχωρισμός Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών σε Κατάσταση Τήγματος

Στην περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, ο μικροφασικός διαχωρισμός βασίζεται στην τοποθέτηση των κομβικών σημείων, ομοιοπολικών δεσμών σύνδεσης των διαφορετικών χημικής σύστασης συστάδων, σε μεσεπιφάνεια συγκεκριμένων διαστάσεων όπου εκατέρωθεν αυτής εκτείνονται τα χημικά μη συμβατά μακρομόρια. Οι διαστάσεις όπως το ύψος, το πλάτος αλλά και το πάχος, της μεσεπιφάνειας εξαρτώνται από το πλήθος και τα μοριακά χαρακτηριστικά των συστάδων. Μικρά μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό, \bar{M}_n , οδηγούν σε ασθενή διαχωρισμό των μικροφάσεων που έχει ως αποτέλεσμα την μερική ανάμιξη των συστάδων εντός της μεσεπιφάνειας οπότε αυτή εμφανίζει διευρυμένο πάχος.

Αντίθετα μεγάλα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό, \bar{M}_n , των συστάδων οδηγούν σε πλήρη ασυμβατότητα και η μεσεπιφάνεια έχει μηδενικό πάχος λόγω της μη αναμιξιμότητας. Ο διαχωρισμός φάσεων επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες όπως και στα μίγματα ομοπολυμερών, όμως στην συνολική ελεύθερη ενέργεια ο εντροπικός παράγοντας καθορίζεται όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης αλλά και από το ότι οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με κομβικά σημεία που εντοπίζονται στην μεσεπιφάνεια που χωρίζουν τις δύο φάσεις. Η σχέση που εκφράζει την ενέργεια F κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό για αυτή την περίπτωση δίνεται από την σχέση 3.2 όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\frac{F}{kT} = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln(\varphi_A) + \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln(\varphi_B) \quad (3.2)$$

Στην σχέση 3.2, φ_i (i: A ή B) είναι το κλάσμα όγκου της κάθε συστάδας ενώ N_i είναι ο βαθμός πολυμερισμού της κάθε συστάδας A ή B, ο οποίος εξαρτάται από το μοριακό βάρος της κάθε συστάδας και τέλος το χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ των δύο συστάδων. Οι παράμετροι φ και N (όπου N ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού, $N = N_A + N_B$)

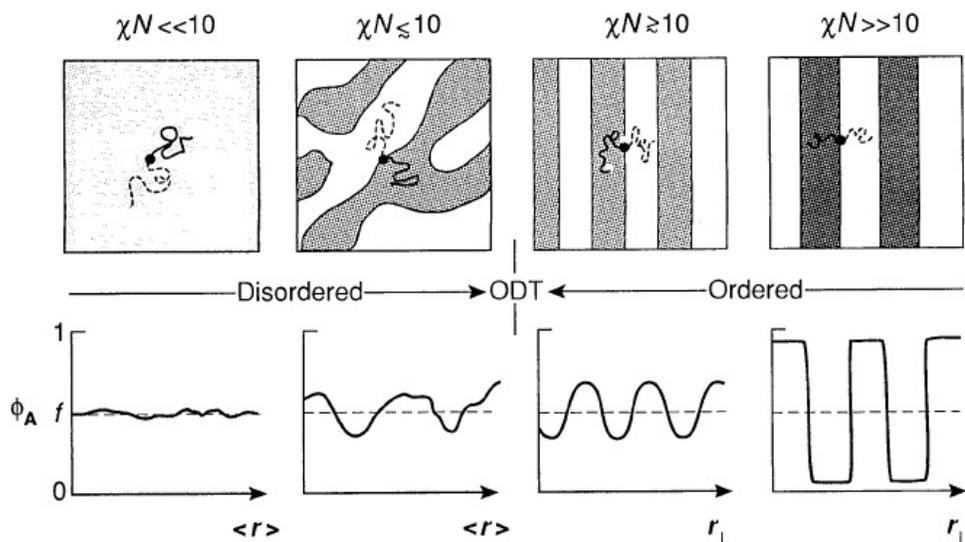
εξαρτώνται από τα μοριακά χαρακτηριστικά των εκάστοτε εμπλεκόμενων συστάδων και είναι παράμετροι εντροπικού χαρακτήρα, ενώ η χ_{AB} εξαρτάται από την χημική ετερογένεια των εκάστοτε συστάδων και είναι παράμετρος ενθαλπικού χαρακτήρα. Συγκεκριμένα η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ_{AB} , είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας T , του προς εξέταση συμπολυμερούς, σύμφωνα με την σχέση 3.3:

$$\chi_{AB} = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (3.3)$$

Στην παραπάνω σχέση α και β είναι αδιάστατες σταθερές εξαρτώμενες από τις τιμές των ϕ_i και N_i , κλάσματα όγκου και βαθμού πολυμερισμού για την εκάστοτε συστάδα i , ($\alpha > 0$ για όλες τις περιπτώσεις) αλλά και το είδος των συστάδων.³⁷

Ο συνδυασμός των εξισώσεων 3.2 και 3.3 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μη ύπαρξη ή ύπαρξη του μικροφασικού διαχωρισμού εξαρτάται εξ' ολοκλήρου από την τιμή του γινομένου $\chi \cdot N$. Όταν ένα σύστημα δισυσταδικού συμπολυμερούς βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, οι μακρομοριακές αλυσίδες του, διευθετούνται με τρόπο ώστε να ευνοείται η ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Με την αύξηση της παραμέτρου Flory-Huggins, χ_{AB} , λόγω χημικής ετερογένειας των μακρομοριακών αλυσίδων, αυτές εξαναγκάζονται σε διευθέτηση των μεταξύ τους κομβικών σημείων σε μεσεπιφάνειες εκατέρωθεν των οποίων εκτείνονται οι διαφορετικές φάσεις, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας. Με την αύξηση της τιμής του βαθμού πολυμερισμού N , υπάρχει αύξηση στις ενδοεμπλοκές μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Οι παραπάνω περιπτώσεις παρουσιάζονται ως σχηματική αναπαράσταση στην Εικόνα 3.1.

Αντίθετα, στην περίπτωση μείωσης του χ ή του N , υπερισχύουν οι εντροπικοί παράγοντες και το σύστημα οδηγείται στην αταξία. Η μετάβαση από την τάξη στην αταξία μπορεί να συμβεί με δύο τρόπους ή και με συνδυασμό τους. Ο πρώτος τρόπος σχετίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από συγκεκριμένη τιμή (θερμοκρασία μετάβασης από την τάξη στην αταξία T_{ODT}), η οποία όπως φαίνεται στην σχέση 3.3, είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενθαλπικής παραμέτρου χ . Ο δεύτερος τρόπος σχετίζεται αντίστοιχα με τη χαμηλή τιμή N η οποία λαμβάνεται από συμπολυμερή με συστάδων ιδιαίτερα χαμηλών μέσων μοριακών βαρών. Αμφότερες οι περιπτώσεις οδηγούν στην εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομορίων και κατά συνέπεια στον ασθενέστερο διαχωρισμό των συστάδων του δισυσταδικού συμπολυμερούς



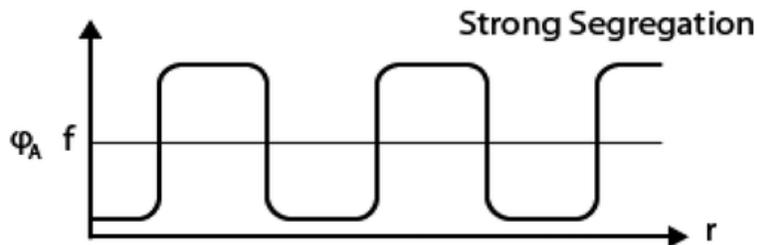
Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση διαχωρισμού φάσεων κατά τη μετάβαση από την αταξία στην τάξη, με βάση την τιμή του γινομένου χN , και θεωρητικά προφίλ σύστασης σε απόσταση r εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες που εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία. $\phi(r)$ είναι η σύσταση σε απόσταση r και f η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.³⁹

Σύμφωνα με την Θεωρία Μέσου-Πεδίου (Mean-Field Theory)⁴⁰ υπολογίστηκε ότι για ένα συμμετρικό δισυσταδικό συμπολυμερές, η μετάβαση από την τάξη στην αταξία και αντίστροφα συμβαίνει όταν το γινόμενο την παραμέτρου Flory-Huggins με τον βαθμό πολυμερισμού προσεγγίζει την τιμή: $\chi^*N \approx 10,5$. Με μικρή αύξηση του γινομένου πάνω από αυτή την κρίσιμη τιμή, οι αλυσίδες των διαφορετικών συστάδων αλληλεπιδρούν ασθενώς μεταξύ τους και κατά συνέπεια παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις τους διατηρώντας την μεταξύ τους ανάμιξη, έστω και μερικά. Η μεσεπιφάνεια αποτελεί μία σχετικά ευρεία περιοχή στην οποία συνυπάρχουν και οι δύο φάσεις και εκατέρωθεν αυτής της περιοχής παρατηρούνται περιοχές οι οποίες αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από τις δύο διαφορετικές φάσεις που αποτελούν το δισυσταδικό συμπολυμερές. Η περίπτωση του διαχωρισμού φάσεων ενός τέτοιου είδους συμπολυμερούς βρίσκεται εξ' ορισμού στο όριο ασθενούς διαχωρισμού (Weak Segregation Limit, WSL) και ισχύει ότι το γινόμενο την παραμέτρου Flory-Huggins με τον βαθμό πολυμερισμού είναι $\chi^*N > 10,5$. Αντιθέτως σε περιπτώσεις στις οποίες το γινόμενο την παραμέτρου Flory-Huggins με τον βαθμό πολυμερισμού είναι: $\chi^*N \gg 10,5$ ισχύει το όριο ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit, SSL). Στο SSL παρατηρείται μείωση του πάχους της μεσεπιφάνειας σε αμελητέες διαστάσεις με παράλληλο διαχωρισμό των δύο συστατικών και σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα και επομένως η μεσεπιφάνεια πια αποτελείται από τα κομβικά σημεία μεταξύ των διαφορετικών αλυσίδων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι διαστάσεις βρίσκονται μακριά από τις αδιατάρακτες, λόγω της

ισχυρής τάσης των διαφορετικών αλυσίδων να βρίσκονται σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη μεταξύ τους απόσταση. Σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ_{AB} εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τις αλληλεπιδράσεις των διαφορετικών συστάδων στο κοντινότερο των κομβικών σημείων.⁴⁰

3.3 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit) η τιμή του γινομένου είναι πολύ μεγαλύτερη του 10.5 ($\chi^*N \gg 10.5$) και συγκεκριμένα ισχύει $\chi^*N > 100$. Σε αυτή την περιοχή η μεσεπιφάνεια ανάμεσα στις δύο μικροφάσεις, έχει αμελητέο πάχος. Η κάθε μικροφάση, περιλαμβάνει μόνο την μία από τις δύο συστάδες (στην απλούστερη περίπτωση ενός συμπολυμερούς) και καθώς γίνεται η μετάβαση από την μια περιοχή στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται απότομα. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού δύναται να αποτυπωθεί σε μία γραφική παράσταση ως συνάρτηση του ϕ_A συναρτήσει του r , όπου r η απόσταση από την μεσεπιφάνεια και ϕ_A η σύσταση για την απόσταση r (Εικόνα 3.2).⁴¹



Εικόνα 3.2: Όριο ισχυρού διαχωρισμού για την περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας όπου f είναι η μακροσκοπική σύσταση του συμπολυμερούς.⁴¹

Αρκετές θεωρητικές μελέτες έχουν δημοσιευτεί για την περιγραφή του ορίου ισχυρού διαχωρισμού και την πρόβλεψη των μορφολογιών που υιοθετούνται λαμβάνοντας υπ' όψιν συγκεκριμένους παράγοντες. Η θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory ή SCFT) είναι η πιο διαδεδομένη στην επιστήμη των πολυμερών.⁴²⁻⁴⁴ Κατά τη θεωρία αυτή οι τρεις σημαντικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος συμπολυμερούς είναι οι εξής:

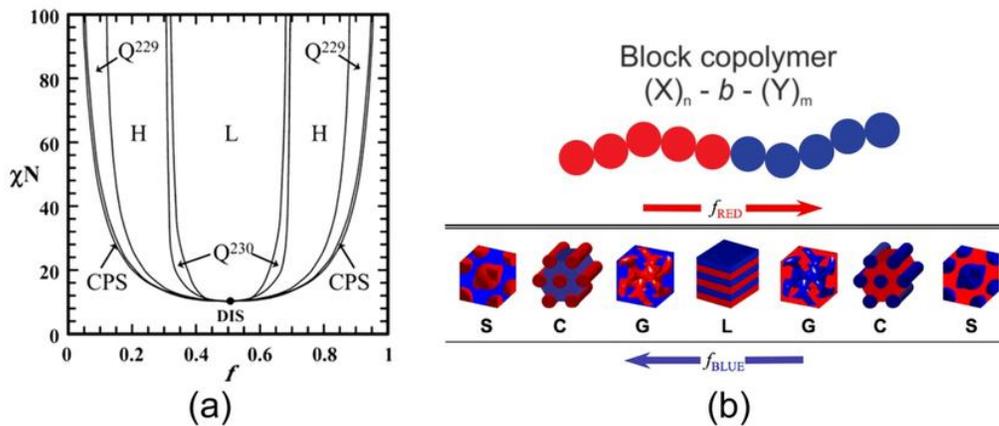
1. η ενθαλπία επαφής μεταξύ των συστάδων A και B στην διεπιφάνειά τους,
2. η εντροπία περιορισμού λόγω της συγκέντρωσης των κομβικών σημείων στη διεπιφάνεια μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων A και B.
3. η ελαχιστοποίηση της εντροπίας λόγω της έκτασης των μακρομοριακών αλυσίδων.

Με αυτή τη μέθοδο είναι δυνατή η αρκετά ακριβής πρόβλεψη του πάχους της εκάστοτε συστάδας η οποία εκφράζεται ως εξής:

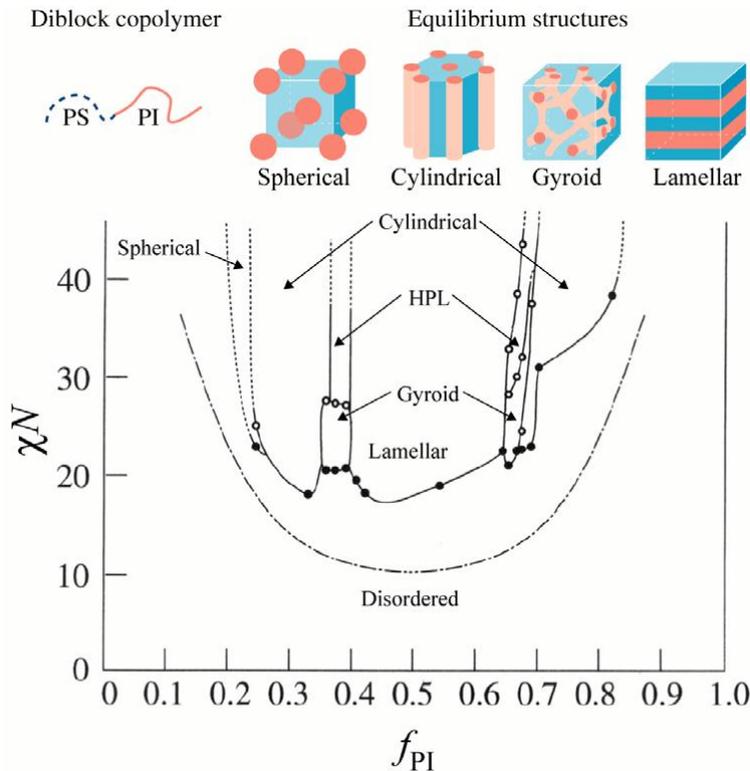
$$d \approx a N^\delta \chi^\nu \quad (3.4)$$

Όπου, d, a, N, χ, δ και ν είναι το πάχος της εκάστοτε συστάδας, a το στατιστικό μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας, N ο βαθμός πολυμερισμού, χ η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins και δ, ν δύο σταθερές με τιμές $9/14$ και $1/7$ αντίστοιχα.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, το κλάσμα όγκου ϕ της μίας ως προς την άλλη συστάδα είναι η κύρια παράμετρος για την υιοθετούμενη μορφολογία ανεξάρτητα του γινομένου $\chi \cdot N$ και η μοναδική περίπτωση εξάρτησης είναι στα όρια της αταξίας. Στο ευρέως μελετημένο μορφολογικά σύστημα του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PI [όπου PS το πολυστυρένιο και PI το πολυ(ισοπρένιο)] διακρίνονται διαφορετικές μορφολογίες που υιοθετούνται ανάλογα με το κλάσμα όγκου των συστάδων. Το θεωρητικό και πειραματικό διάγραμμα φάσεων $\chi \cdot N$ ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου καθώς και σχηματική απεικόνιση των υιοθετούμενων δομών ανάλογα με το εκάστοτε κλάσμα όγκου παρουσιάζονται στις Εικόνες 3.3 και 3.4 αντίστοιχα.^{42,43}



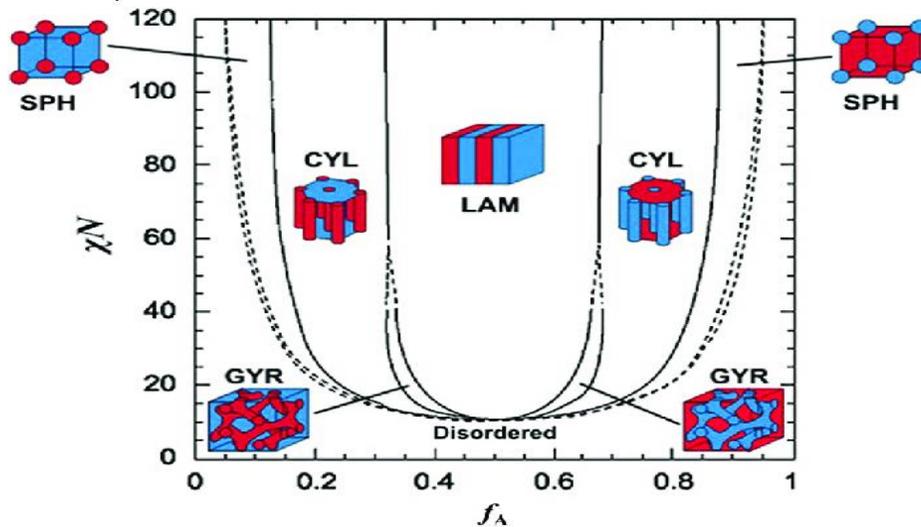
Εικόνα 3.3: Συμπεριφορά δισυσταδικού συμπολυμερούς σε κατάσταση τήγματος. α) Θεωρητικό διάγραμμα φάσεων μέσω της SCFT όπου N ο βαθμός πολυμερισμού, χ η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, f το κλάσμα όγκου των συστάδων. CPS (Close Packed Spheres): Στενά διατεταγμένες σφαίρες, H: εξάγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι, Q229: χωροκεντρωμένες σφαίρες (BCC), Q230: διπλό γυροειδές, L: φυλλοειδής μορφολογία και DIS: αταξία (έλλειψη μικροφασικού διαχωρισμού) και β) σχηματική απεικόνιση των μικροδομών ενός συμπολυμερούς του τύπου A-*b*-B καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της συστάδας B.^{37,42,44,47}



Εικόνα 3.4: Συμπεριφορά δισυσταδικού συμπολυμερούς σε κατάσταση τήγματος. Πειραματικό διάγραμμα φάσεων μέσω της SCFT και όπου N ο βαθμός πολυμερισμού, χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, f το κλάσμα όγκου των συστατών. CPS (Close Packed Spheres): Στενά διατεταγμένες σφαίρες, H: εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι, Q229: χωροκεντρωμένες σφαίρες (BCC), Q230: διπλό γυροειδές, L: φυλλοειδής μορφολογία και DIS: έλλειψη μικροφασικού διαχωρισμού και σχηματική απεικόνιση των μικροδομών ενός συμπολυμερούς του τύπου A-b-B καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της συστάδας B.^{42,43,44,45}

3.4 Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

Το όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού αφορά μία ενδιάμεση περιοχή όπου το γινόμενο χ^*N είναι ανάμεσα στις οριακές τιμές: $30 < \chi^*N < 100$ όπου παρατηρούνται πιο σύνθετες μορφολογίες.⁴⁰ Εκτός των πιο συνηθισμένων μορφολογιών που λαμβάνουν τα δισυσταδικά συμπολυμερή και περιγράφονται επιτυχώς από τις θεωρητικές μελέτες, προέκυψε και η ανάγκη της περιγραφής σύνθετων μορφολογιών. Κατά συνέπεια αναπτύχθηκαν νεότερες θεωρητικές μελέτες εκμεταλλευόμενες τις ήδη υπάρχουσες (self-consistent field theory, SCFT) οι οποίες αναφέρονται σε αυτές τις περιπτώσεις.^{40,41} Αυτές οι περιπτώσεις αφορούν τις τιμές: $30 < \chi^*N < 100$ και περιγράφονται επιτυχώς από τις νεότερες θεωρητικές μελέτες. Στην Εικόνα 3.5 αναπαρίστανται οι θεωρητικές μορφολογίες συναρτήσει χ^*N και κλάσμα όγκου για την ιδιαίτερη περιοχή όπου ισχύει $30 < \chi^*N < 100$.⁴²



Εικόνα 3.5: Θεωρητικές προβλέψεις μορφολογιών στο όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού, μέσω της SCFT. Κατ' αναλογία του κλάσματος όγκου οι μορφολογίες ποικίλλουν από S_{cp} ανοργάνωτες σφαίρες, χωροκεντρωμένες σφαίρες (BCC), εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους (HEX), διπλού γυροειδούς (GYR) και φυλλοειδής (LAM).⁴²

Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού ισχύει πως το μήκος D της περιοδικότητας της κάθε δομής εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού με σχέση $D \approx N^{2/3}$.⁴²

3.5 Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

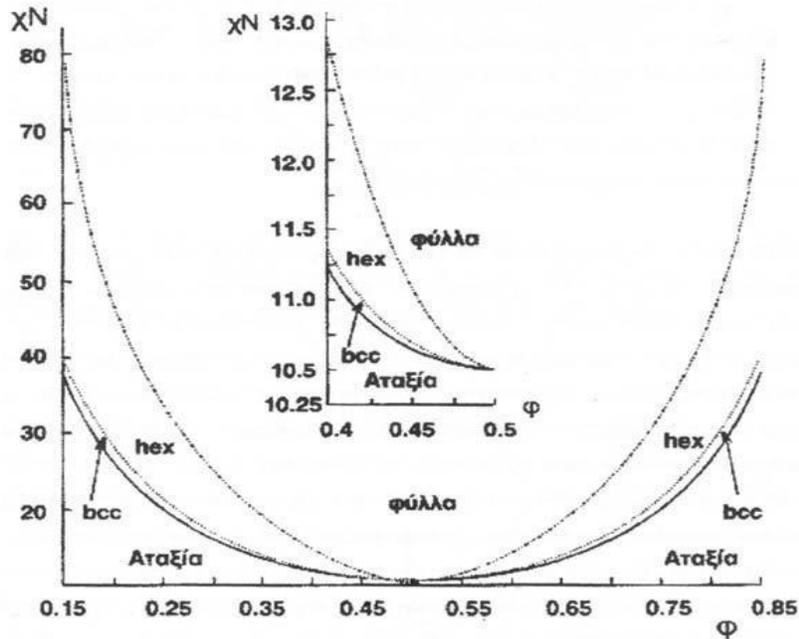
Στην περίπτωση ενός γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με βαθμό πολυμερισμού N , κλάσμα μάζας f , ίσα στατιστικά μήκη ($\alpha_A = \alpha_B$) αναμένεται ότι η μορφολογία του δισυσταδικού συμπολυμερούς εξαρτάται από το γινόμενο $\chi \cdot N$ και το κλάσμα όγκου ϕ ως συνάρτηση της σύστασης του συμπολυμερούς.⁴³ Η σχέση που εκφράζει αυτή την εξάρτηση κλάσματος μάζας και όγκου είναι η ακόλουθη:

$$\phi_A = \frac{f_A d_A}{f_B d_A + f_A d_B} \quad (3.5)$$

Όπου, ϕ_A το κλάσμα όγκου της συστάδας A και τα f_A, f_B, d_A, d_B είναι τα αντίστοιχα κλάσματα μάζας και πυκνότητες των συστάδων A, B αντίστοιχα. Το κλάσμα μάζας της συστάδας A περιγράφεται από την εξίσωση που συνδυάζει τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό, \bar{M}_n των δύο συστάδων:

$$f_A = \frac{\bar{M}_{n,A}}{\bar{M}_{n,A} + \bar{M}_{n,B}} \quad (3.6)$$

Το διάγραμμα φάσεων δισυσταδικού συμπολυμερούς κοντά στο ODT (Order-Disorder Temperature) ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου ϕ και του γινόμενου χN , απεικονίζεται στην Εικόνα 3.6.⁴³

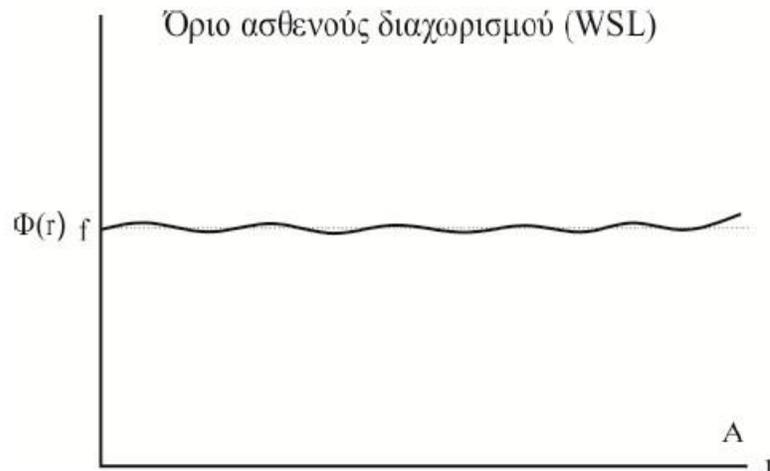


Εικόνα 3.6: Διάγραμμα φάσεων για δισυσταδικό συμπολυμερές στο όριο ασθενούς διαχωρισμού.⁴¹

Όπως γίνεται αντιληπτό από το παραπάνω διάγραμμα η μορφολογία που θα προκύψει εξαρτάται από την παράμετρο Flory-Huggins χ , το βαθμό πολυμερισμού N και την σύσταση ϕ . Σε ένα συμμετρικό συμπολυμερές ($\phi_A = \phi_B = 0.5$) προβλέπεται μετάπτωση 2ης τάξης από την αταξία στην τάξη για $\chi \cdot N > 10,5$ υιοθετώντας την μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων. Αντίθετα, για ασύμμετρα δισυσταδικά συμπολυμερή προβλέπεται από την Θεωρία Μέσου Πεδίου (Mean Field Theory ή MFT) αρχικά μετάπτωση τάξης από την αταξία στις σφαίρες και στη συνέχεια μετάβαση στους κυλίνδρους και στη φυλλοειδή μορφολογία με ταυτόχρονη αύξηση της παραμέτρου χ .

Στην περίπτωση που το γινόμενο $\chi \cdot N > 10.5$ αλλά δεν το ξεπερνά πολύ, η ισορροπία ενθαλπικών και εντροπικών παραγόντων, έχει ως αποτέλεσμα την μετάβαση από την αταξία στην οργάνωση, στην οποία όμως οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις δύο συστάδες (A-B) είναι ασθενείς και οι μακρομοριακές αλυσίδες παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις. Επιπλέον, στις περιοχές κοντά στο κομβικό σημείο παρατηρείται μερική ανάμιξη των δύο συστάδων, με αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους της μεσεπιφάνειας, όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία. Για συμμετρικό δισυσταδικό συμπολυμερές ο μικροφασικός διαχωρισμός απεικονίζεται ως

διακύμανση της συγκέντρωσης της κάθε συστάδας, η οποία περιγράφεται ως ημιτονοειδής συνάρτηση όπως απεικονίζεται παρακάτω στην Εικόνα 3.7. Αυτή η οριακή περιοχή είναι το όριο ασθενούς διαχωρισμού (Weak Segregation Limit η WSL).⁴⁴



Εικόνα 3.7: Ημιτονοειδής συνάρτηση της διακύμανσης του κάθε συστατικού στον χώρο r για $f=0.5$ στο όριο ασθενούς διαχωρισμού.⁴⁴

Στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού ισχύει πως το μήκος D της περιοδικότητας της κάθε δομής εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού με σχέση $D \approx N^{0.5}$.⁴⁴

3.6 Ασυμμετρία Λόγω Διαμορφώσεων των Αλυσίδων

Μέσω της βελτιστοποίησης των ήδη διατυπωμένων θεωρητικών μελετών (SCFT), έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι σημαντικό παράγοντα στις μορφολογίες των δυσσταδικών συμπολυμερών αποτελεί η ασυμμετρία λόγω διαμορφώσεων των αλυσίδων (conformational asymmetry).⁴⁵ Η ασυμμετρία θεωρείται όμως καταλυτικός παράγοντας στις μεταβάσεις τάξης-τάξης, δηλαδή στις μεταβάσεις από μία μορφολογία σε κάποια άλλη, ενώ στις μεταβάσεις τάξης-αταξίας διαδραματίζει λιγότερο σημαντικό ρόλο.

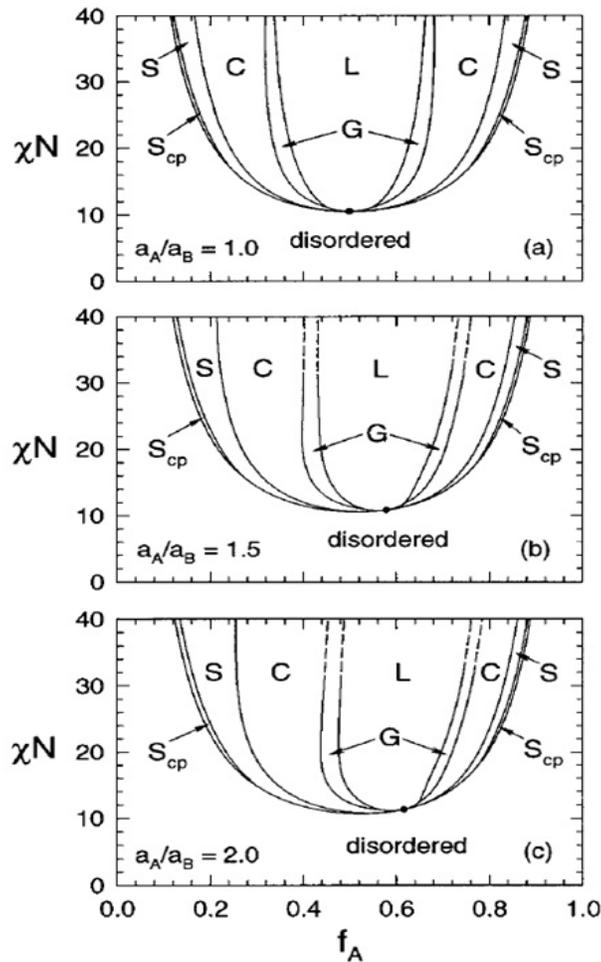
Σε περιπτώσεις δυσσταδικών συμπολυμερών όταν ισχύει είτε $\alpha_A/\alpha_B=2$, είτε $\alpha_A/\alpha_B=1.5$, όπου α_i το στατιστικό μήκος της εκάστοτε συστάδας i , παρατηρούνται μετατοπίσεις στα όρια διαχωρισμού μεταξύ διαφορετικών μορφολογιών στα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μετατόπιση των ορίων των φάσεων προς τις συστάδες που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ασυμμετρία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αυτή η ασυμμετρία

οφείλεται είτε στον όγκο του μονομερούς είτε στην ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων.⁴⁶ Οι παραπάνω παράγοντες λαμβάνονται υπ' όψιν και εκφράζονται από τη εξίσωση:

$$\zeta = \frac{\alpha_A^2/6u_A}{\alpha_B^2/6u_B} \quad (3.7)$$

Αυτά τα συστήματα υφίστανται μετατοπίσεις των ορίων των φάσεων προς τις συστάδες με την μεγαλύτερη ασυμμετρία. Αυτή η ασυμμετρία σχετίζεται σε διαφορές στον όγκο του κάθε μονομερούς είτε στην ευκαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων και εκφράζονται από την παραπάνω εξίσωση (3.7).

Στην παραπάνω εξίσωση, ζ είναι η ασυμμετρία λόγω των διαμορφώσεων των αλυσίδων, u_i ο στατιστικός όγκος της εκάστοτε συστάδας και a_i το στατιστικό μήκος της εκάστοτε συστάδας. Στην Εικόνα 3.8 απεικονίζονται οι μεταπτώσεις ενός ασύμμετρου δισυσταδικού συμπολυμερούς.



Εικόνα 3.5: Παραπάνω απεικονίζονται τα διαγράμματα φάσεων τριών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B με διαφορετικά στατιστικά μήκη των συστάδων A, B και συγκεκριμένα $\alpha_A/\alpha_B=1$ (a), $\alpha_A/\alpha_B=1.5$ (b) και $\alpha_A/\alpha_B=2$ (c) αντιστοίχως.⁴⁶

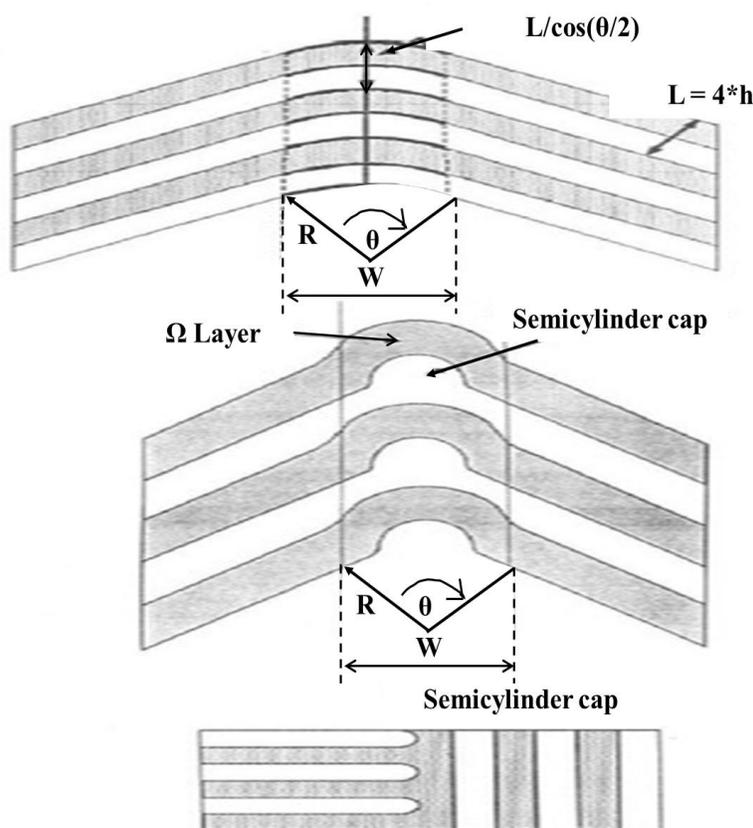
Καθώς ο λόγος a_A/a_B αυξάνεται γίνεται ευκολότερο θερμοδυναμικά για τις συστάδες A να επιμηκυνθούν καθώς αποτελούν την συστάδα σε μεγαλύτερη αναλογία, ενώ για τις συστάδες B είναι δυσκολότερο εφόσον αποτελούν πλέον την συστάδα σε μικρότερη αναλογία.⁴⁸ Ως συνέπεια, η ευκολότερη προς επιμήκυνση συστάδα A, προκαλεί τάση στην διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να κάμπτεται προς το μέρος της. Το γεγονός αυτό επιτρέπει στη συστάδα B να ελαχιστοποιήσει τις διαμοριακές της αλληλεπιδράσεις ώστε να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία. Όσο οι δύο συστάδες είναι μεταξύ τους συμμετρικές δεν υπάρχει καμία αυθόρμητη διεπιφανειακή κάμψη προς οποιαδήποτε από τις δύο. Αντίθετα, όταν σταματήσει η συμμετρία προς τη μία από τις δύο προκύπτουν διακυμάνσεις και μετασταθείς μορφολογίες κυρίως μεταξύ των συνηθισμένων μορφολογιών στο διάγραμμα φάσεων. Ωστόσο, σχετικά με τις μεταβάσεις από την τάξη στην αταξία, εξακολουθούν να επηρεάζονται άμεσα από το γινόμενο χN και το κλάσμα όγκου κάθε συστάδας οπότε δεν έχουν καμία εξάρτηση από το μεταβαλλόμενο στατιστικό μήκος των συστάδων, για αυτό και η ασυμμετρία ζ δεν έχει επίδραση σε αυτές.^{47,48}

3.7 Ατέλειες Πλέγματος

Στα όρια διαφορετικών προσανατολισμών της υιοθετούμενης δομής (grain boundaries) στα δισυσταδικά συμπολυμερή έχουν εντοπιστεί φαινόμενα κάμψης ή ασυνέχειας της μορφολογίας, τα οποία επιβεβαιώνονται από πειραματικά δεδομένα. Αυτά τα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα εξαιτίας των γεωμετρικών περιορισμών στα προαναφερόμενα όρια και κατά συνέπεια εμφανίζονται ανομοιομορφίες σε μία συνεχή δομή ή μορφολογία. Στην ομοιομορφία της περιοδικότητας της δομής ενός συμπολυμερούς, η μορφολογία απεικονίζεται ευθυγραμμισμένη και ως προς τους τρεις άξονες συμμετρίας. Αντίθετα, στις περιπτώσεις των ορίων διαφορετικών προσανατολισμών η διευθέτηση των μορφολογιών εκατέρωθεν του ορίου έχει στατιστικό χαρακτήρα που έχει ως αποτέλεσμα και η γωνία μεταξύ τους να λαμβάνει εύρος τιμών. Όσο μεγαλώνει η γωνία μεταξύ των ορίων, μεγαλώνει και το μέγεθος των φυλλοειδών μορφολογιών στο κέντρο του ορίου.^{49,50}

Το φαινόμενο αυτό έχει αναφερθεί κυρίως για φυλλοειδείς μορφολογίες αλλά και στην περίπτωση του διπλού γυροειδούς.⁵¹⁻⁵⁵ Όσον αφορά τις φυλλοειδείς μορφολογίες, ανάλογα με τον άξονα κάμψης (κάθετα ή παράλληλα στα φύλλα) έχουν ληφθεί ασυνέχειες όπως η ελικοειδής στρέψη σε χαμηλότερες γωνίες,⁵¹ το όριο στρέψης Scherck για πολύ μεγάλες γωνίες έως και 180° ⁵²

και οι κάμψεις των τύπων: (Chevron), Ω και T (από την ομοιότητα των μορφολογιών με τα γράμματα της ελληνικής αλφαβήτου ανάλογα με τη γωνία κάμψης τους).⁵⁴ Στην περίπτωση της κάμψης τύπου “Chevron” έχουν βρεθεί γωνίες έως και 30° , στην περίπτωση του τύπου Ω έως και 125° ενώ οι περιπτώσεις τύπου T αναφέρονται αποκλειστικά σε γωνίες 90° με διακεκομμένη μορφολογία κατά μήκος του ορίου του κόκκου. Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζονται οι προαναφερόμενοι τύποι ατελειών σε δείγματα τα οποία έχουν υιοθετήσει την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.



Εικόνα 3.6 : Σχηματική αναπαράσταση καμπυλωμένων μορφολογιών στα όρια διαφορετικών προσανατολισμών της δομής για δισυσταδικό συμπολυμερές. Α) Τύπος ορίου Chevron: Σημειώνονται η γωνία στρέψης θ , η ακτίνα καμπυλότητας R , και το πλάτος W του ορίου το κόκκου. Κατά την καμπύλωση του ορίου σημειώνεται επίσης αύξηση του πλάτους του φύλλου από L σε $L/\cos(\theta/2)$ στο κέντρο του ορίου. Το πάχος του επίπεδου φύλλου σε κατάσταση ισορροπίας είναι h^* , αποτελεί το ένα τέταρτο του L . Β) Τύπος ορίου Ω : Κάθε φύλλο σχηματίζει μία ημικυλινδρική περιοχή στο κέντρο του ορίου ενώ τα εφαπτόμενα φύλλα καλύπτουν αυτή την δομή με υιοθέτηση της ίδιας μορφολογίας. Γ) Τύπος ορίου T: Παρουσιάζεται ασυνέχεια των φύλλων κατά μήκος αυτού του τύπου ορίου.⁵¹⁻⁵⁵

Για την εύρεση της ακτίνας του νοητού κέντρου του τόξου μεταξύ των καμπυλωμένων φύλλων ισχύει ο τύπος της εξίσωση (3.8)⁵⁵:

$$R = W / 2\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.8)$$

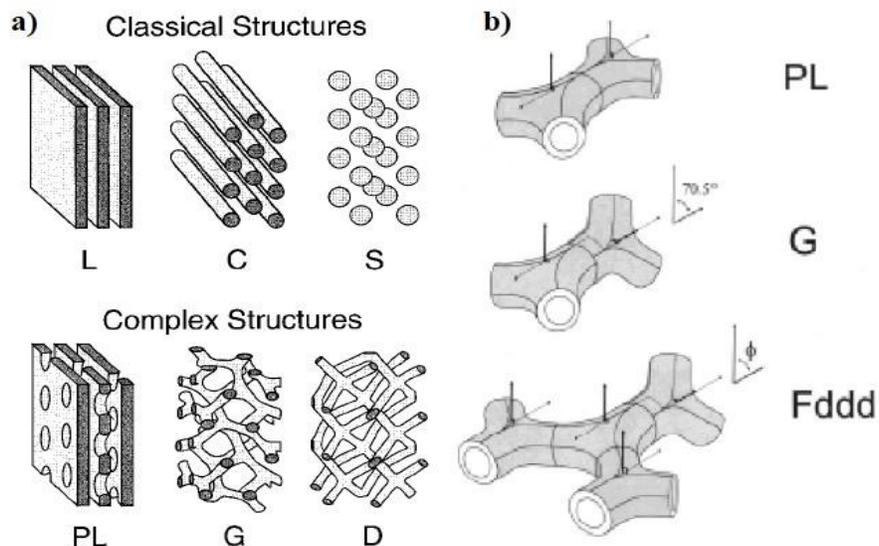
3.8 Μετασταθείς Μορφολογίες Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Οι μετασταθείς μορφολογίες είναι δομές που διαφοροποιούνται αρκετά από τις προαναφερθέντες μορφολογίες και έχουν επιβεβαιωθεί σε συστήματα δισυσταδικών συμπολυμερών. Μερικές από αναλύονται παρακάτω:

1) **Διάτρητη φυλλοειδής (ή διατρυπημένα εναλλασσόμενα φύλλα, perforated lamellae):** Στις περιπτώσεις όπου υπάρχει μικρή διαφορά μεταξύ του ποσοστού των συστάδων ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς παρουσιάζεται μία μετασταθείς μορφολογία στην οποία εμφανίζονται συνεχή εναλλασσόμενα φύλλα όμοια με της φυλλοειδούς μορφολογίας, με τη διαφορά ότι εξαγωγικά διευθετημένοι κύλινδροι περνούν μέσα από την φάση σε μικρότερη αναλογία και συνδέουν μεταξύ τους τα φύλλα της άλλης φάσης που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.⁴⁸

2) **Μορφολογίες Δικτύου:** Η μορφολογία διπλού διαμαντιού (Ordered Bicontinuous Double Diamond ή OBDD) αποτελεί μία μορφολογία που έως και το 1994 θεωρούνταν μορφολογία ισορροπίας, όμως στη συνέχεια διαπιστώθηκε ότι η συγκεκριμένη μορφολογία είναι μετασταθείς.^{56,57} Η επιστημονική κοινότητα αποδέχθηκε την μορφολογία του διπλού γυροειδούς (Q230) ως την κυβική μορφολογία ισορροπίας. Οι δύο μορφολογίες μοιάζουν σημαντικά αλλά στον τριτοταγή άξονα συμμετρίας παρουσιάζουν διαφορά στο μέγεθος της μοναδιαίας τους κυψελίδας και οι δευτεροταγείς άξονες συμμετρίας δεν εμφανίζουν κέντρο συμμετρίας (p2mm) σε σχέση με τους αντίστοιχους του διπλού γυροειδούς (c2mm). Συνήθως η δομή OBDD λαμβάνεται σε θερμοκρασίες κοντά ή και πάνω από τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και των δύο συστάδων του συμπολυμερούς. Ακόμη, η ορθορομβική μορφολογία (Fddd) ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των μορφολογιών δικτύου και η διαφορά της σε σχέση με τις άλλες δύο είναι ότι δεν αποτελεί κυβική δομή αλλά ορθογώνια παραλληλεπίπεδη.^{56,57,58,59}

Στην Εικόνα 3.7 παρατίθενται για λόγους σύγκρισης οι κλασικές δομές και οι προαναφερθείσες μετασταθείς όπως η διάτρητη φυλλοειδής και οι μορφολογίες δικτύου (διπλό γυροειδές, διπλό διαμάντι). Επίσης απεικονίζονται σχηματικά τα διαφορετικά είδη των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών των μορφολογιών δικτύου για λόγους οπτικής αποσαφήνισης.



Εικόνα 3.7: a) Παρουσιάζονται οι συνήθεις δομές: φυλλοειδής (L), κυλινδρική (C) και σφαιρική (S) καθώς και οι πολύπλοκες δομές: διάτρητη φυλλοειδής (PL), διπλό γυροειδές (G) και διπλό διαμάντι (D). b) Διευθετήσεις, άξονες συμμετρίας και γωνίες στρέψης των κρυσταλλογραφικών χαρακτηριστικών της φάσης σε μικρότερη αναλογία των δικτύων PL, G και Fddd.⁶⁰

3) Μορφολογίες Frank-Kasper:⁶⁰⁻⁶³ Πρόκειται για σφαιρικές μορφολογίες και στο διάγραμμα φάσεων εμφανίζονται για συγκεκριμένα δισυσταδικά συμπολυμερή αλλά και συγκεκριμένες τιμές βαθμού πολυμερισμού (N) μεταξύ της περιοχής του BCC πλέγματος και των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων.

Η υποκατηγορία σ ($0.18 < \phi < 0.25$) έχει μεγάλες ομοιότητες με τα μεταλλικά πλέγματα και μεγιστοποιεί τον βαθμό πλήρωσης της μοναδιαίας κυψελίδας από 68% στο BCC σε 74%.⁶¹ Η υποκατηγορία A15,⁶² πρόκειται για σφαιρικές μορφολογίες που έχουν εντοπιστεί αποκλειστικά με συνδυασμό συγκεκριμένων συστάδων και γινόμενο χN . Αυτές οι μορφολογίες έχουν ληφθεί για κλάσματα όγκου ($0.25 < \phi < 0.33$) φαίνεται δε ότι η ασυμμετρία λόγω διαμορφώσεων των αλυσίδων διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην λήψη αυτών των μορφολογιών.

Τέλος, οι υποκατηγορίες C14 (εξαγωνική) και C15 (κυβική) λαμβάνονται μετά από θερμική ανόπτηση των συμπολυμερών και επακόλουθη απότομη ψύξη τους. Αυτές οι μορφολογίες σχηματίζουν πολύεδρες διατάξεις των σφαιρών εντός του κυβικού πλέγματος.⁶¹ Η δωδεκάγωνη ημικρυσταλλική δομή (DQC) εντοπίζεται σε μορφολογίες που λαμβάνουν διάφορα είδη συμπολυμερών όπως γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή, τετρασυσταδικά συμπολυμερή κ.ά.³⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Ο μοριακός και θερμικός χαρακτηρισμός αποτελούν σημαντικά βήματα στη μελέτη των πολυμερών και συγκεκριμένα στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου A-b-B και τα ομοπολυμερή αυτών. Τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή εμφανίζουν ετερογένεια τόσο ως προς το μοριακό βάρος (μεταξύ πρόδρομου ομοπολυμερούς και τελικού συμπολυμερούς) όσο και ως προς την σύσταση (αφού θα ισχύει στο τελικό συμπολυμερές ότι: $\phi_A + \phi_B = 1$, όπου A και B οι δύο διαφορετικές συστάδες). Μετά την σύνθεση το επόμενο βήμα είναι ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των δειγμάτων, προκειμένου να καθοριστεί το μέσο μοριακό βάρος (κατ' αριθμό και κατά βάρος), το κλάσμα όγκου των συστάδων, η πολυδιασπορά, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κ.α.⁶⁴ Κατά τον μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών γίνονται κατανοητές οι έννοιες της μοριακής πολυδιασποράς, του μοριακού βάρους και της σύστασης των πολυμερών. Ακόμα ο μοριακός χαρακτηρισμός αποτελεί και μέθοδο της επιτυχούς επιβεβαίωσης της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση ότι είναι ορθή και παρείχε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Τα πολυμερή έχουν την δυνατότητα να χαρακτηριστούν είτε ως στερεά, είτε σε μορφή διαλύματος. Για τον μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών σε μορφή διαλύματος αυτής της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) και η οσμωμετρία τάσης ατμών (Vapour Pressure Osmometry-VPO) καθώς και η οσμωμετρία μεμβράνης (Membrane Osmometry-MO).

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι μία έμμεση μέθοδος χαρακτηρισμού, στην οποία παρακολουθείται η πορεία της αντίδρασης και γίνεται ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών και της πολυδιασποράς των ομοπολυμερών αλλά και των δισυσταδικών συμπολυμερών. Ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών είναι και ποσοτικός εφόσον το υπό εξέταση δείγμα έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα της βαθμονόμησης της οργανολογίας και οι μετρήσεις έγιναν υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης ισοκρατικής αντλίας και ταχύτητα ροής διαλύτη (π.χ. 1ml/min).

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$ είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, καθώς χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του κλάσματος μάζας της κάθε συστάδας αλλά και μέσω περαιτέρω ανάλυσης μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα και για τα κλάσματα όγκου.

Όσον αφορά τα δύο είδη οσμωμετριών το κοινό στοιχείο που έχουν είναι ότι μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα για τον 2^ο συντελεστή Virial, A_2 . Όσον αφορά τα δύο είδη οσμωμετριών η χρήση της εκάστοτε μεθόδου σχετίζεται με το πόσο πυκνά είναι τα προς μέτρηση διαλύματα των πολυμερών και μέσω αυτών των οργανολογιών είναι εφικτός ο προσδιορισμός του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, \bar{M}_n .

Στην περίπτωση του θερμικού χαρακτηρισμού των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η οποία επιβεβαιώνει τη μη αναμιξιμότητα των συστάδων μέσω των χαρακτηριστικών τιμών θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g και μέσω αυτών ταυτοποιούνται και τα είδη των διαφορετικών συστάδων (π.χ. PS με θετικές τιμές T_g μεγαλύτερες από 70^oC και PDMS με πολύ χαμηλές τιμές T_g μικρότερες από -115^oC στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας).

Η τελική μέθοδος χαρακτηρισμού πολυμερών που θα αναλυθεί και αφορά τον δομικό χαρακτηρισμό τους, είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), η οποία προσφέρει απεικόνιση της δομής στις διαστάσεις των nm και χρησιμοποιείται για την μορφολογική ανάλυση των δειγμάτων με σκοπό να επιβεβαιωθούν οι μορφολογίες που θα λάβουν τα δείγματα των συμπολυμερών και τα μίγματα με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή τους.

Να σημειωθεί ότι κάθε μέθοδος χαρακτηρισμού πολυμερών είτε σε μορφή διαλύματος είτε σε μορφή τήγματος θα αναλυθεί στις επόμενες παραγράφους.

Ωστόσο, ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των συνθετικών πολυμερών είναι η δυσκολία προσδιορισμού μίας ακριβούς τιμής μοριακού βάρους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων καθορίζεται με τυχαίο τρόπο. Επομένως, λόγω του τυχαίου χαρακτήρα της διαδικασίας αύξησης των μακρομοριακών αλυσίδων, το αποτέλεσμα που λαμβάνεται μετά τον πολυμερισμό είναι ένα μείγμα ομόλογων αλυσίδων διαφορετικού μήκους με αποτέλεσμα στα πολυμερή να υπάρχουν οι έννοιες των μέσων μοριακών βαρών. Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα, η αντίδραση πολυμερισμού οδηγεί σε πολυμερή με διαφορετικά μοριακά βάρη, δηλαδή διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων. Η κατανομή μοριακών βαρών για ένα πολυμερές μπορεί να είναι αρκετά

μικρότερη της τιμής 1.1 όσον αφορά σε πρότυπα πολυμερή. Αν το δείγμα εμφανίζει παραπάνω από μία κορυφές, υποδεικνύει ότι το πολυμερές αποτελείται από μακρομόρια με μεγάλο εύρος μοριακών βαρών. Για μία μακρομοριακή αλυσίδα, ο βαθμός πολυμερισμού (N) ορίζεται ως ο λόγος του μοριακού βάρους του πολυμερούς, M , προς το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας, M_0 .

$$N = \frac{M}{M_0} \quad (4.1)$$

Το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, \bar{M}_w , ενός πολυμερούς είναι το γινόμενο του αριθμού των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων i φορές, επί το μοριακό βάρος της ομάδας που επαναλαμβάνεται. Το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, \bar{M}_w , ορίζεται ως:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i * M_i} \quad (4.2)$$

Το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, \bar{M}_n δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i * M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (4.3)$$

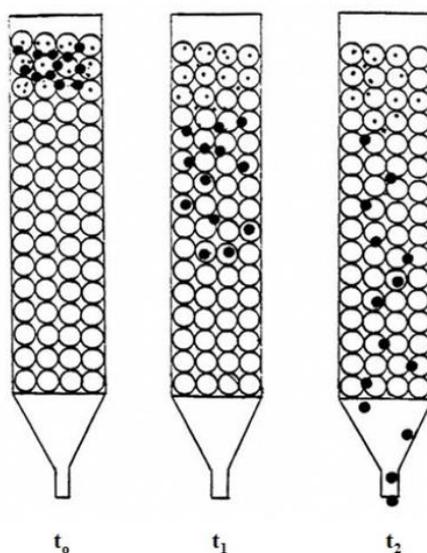
Τα παραπάνω μοριακά βάρη δίνουν την κατανομή μοριακών βαρών. Ειδικότερα ο λόγος $D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ καλείται συντελεστής πολυδιασποράς.⁶⁵

4.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography), SEC αποτελεί μία από τις βασικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερών εξαιτίας της ευκολίας στην χρήση και του μικρού χρόνου που απαιτείται για την ανάλυση. Ακόμα μέσω αυτής της μεθόδου υπάρχει η δυνατότητα προσδιορισμού της πολυδιασποράς (D), ενός δείγματος πολυμερούς, καθώς και των μέσων μοριακών βαρών (\bar{M}_w, \bar{M}_n). Ακόμα, χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό αραιών διαλυμάτων πολυμερών με υψηλή απόδοση παρέχοντας ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες και προσδιορίζοντας την ύπαρξη παραπροϊόντων.

Κατά την μέθοδο αυτή εισέρχεται ένα αραιό διάλυμα πολυμερούς, το οποίο αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, σε στήλη ή σε στήλες συνδεδεμένες σε σειρά με πορώδες αδιάλυτο υλικό από την οποία διέρχεται με τη σταθερή ροή ποσότητα διαλύτη (συνήθως τετραϋδροφουράνιο, THF). Το υλικό των στηλών μπορεί να είναι οργανικής φύσεως, όπως κάποιο δικτυωμένο πολυμερές, π.χ. δικτυωμένο πολυστυρένιο, δικτυωμένος πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), δικτυωμένο πολυ(αιθυλενοξείδιο). Τα δύο πρώτα δικτυωμένα πολυμερή

χρησιμοποιούνται σε στήλες με φέροντα διαλύτη κάποιον οργανικό διαλύτη ενώ το τελευταίο στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα. Ειδικότερα, είναι προτιμότερη η χρήση του δικτυωμένου πολυστυρενίου, καθώς δεν δημιουργούνται δευτερογενείς αντιδράσεις αλληλεπίδρασης (π.χ. προσρόφηση) που μπορεί να οδηγήσουν σε δευτερογενείς διαδικασίες κατανομής. Η διάμετρος των πόρων της στήλης ποικίλλει από 100 έως 10⁶ Å. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς, δηλαδή αυτά με τον μικρότερο υδροδυναμικό όγκο, εισέρχονται από τους μικρούς και μεγάλους πόρους, με αποτέλεσμα να εκλούνται αργότερα σε σχέση με τα μεγαλύτερα μακρομόρια τα οποία εισέρχονται μόνο από ένα συγκεκριμένο αριθμό πόρων και εκλούνται νωρίτερα (Εικόνα 4.1).⁶⁷



Εικόνα 4.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου μέσω στήλης με κατάλληλο πληρωτικό πορώδες υλικό.⁶⁷

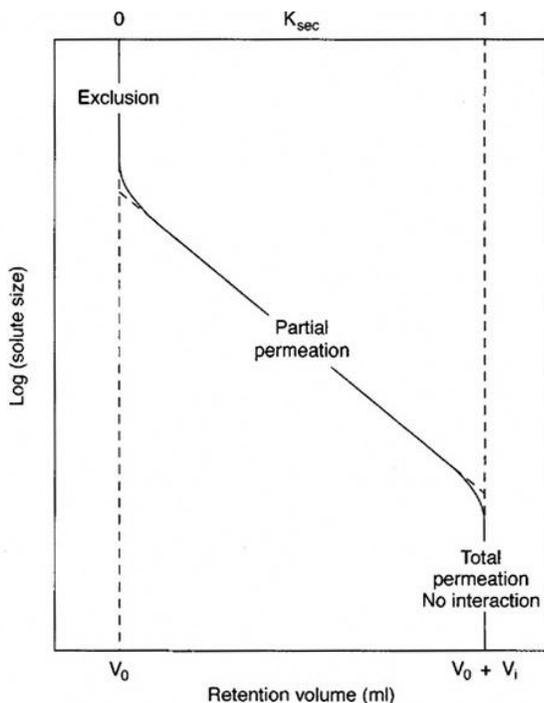
Ο όγκος έκλουσης V_e κάθε μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση:

$$V_e = V_o + K_{sec} V_E \quad (4.4)$$

Όπου V_o είναι ο νεκρός όγκος, ο όγκος δηλαδή της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό, K_{sec} είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου i δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσής του στους πόρους ως προς αυτή στο νεκρό όγκο και V_E είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων. Για μακρομόρια που μπορούν να περάσουν όλους τους πόρους της στήλης ισχύει ότι $K_{sec} = 1$ και η σχέση (4.4) γίνεται $V_e = V_o + V_E$.

Για μακρομόρια που δεν μπορούν να διέλθουν από κανένα πόρο της στήλης ισχύει ότι $K_{sec}=0$ και η σχέση (4.4) γίνεται $V_e=V_0$. Σε περιπτώσεις όπως οι παραπάνω δεν πραγματοποιείται διαχωρισμός και πρέπει να γίνει αλλαγή στις στήλες. Τα όρια του K_{sec} θα πρέπει να είναι μεταξύ 0 και 1 για να γίνεται σωστός διαχωρισμός. Επιπλέον για τον διαχωρισμό των μακρομορίων έχει μεγάλη σημασία το μέγεθος των πόρων εντός της στήλης να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα και το πορώδες υλικό να έχει μεγάλο συνολικό όγκο πόρων. Άρα πρέπει να ισχύει $0.5 < V_e/V_0 < 1.65$.

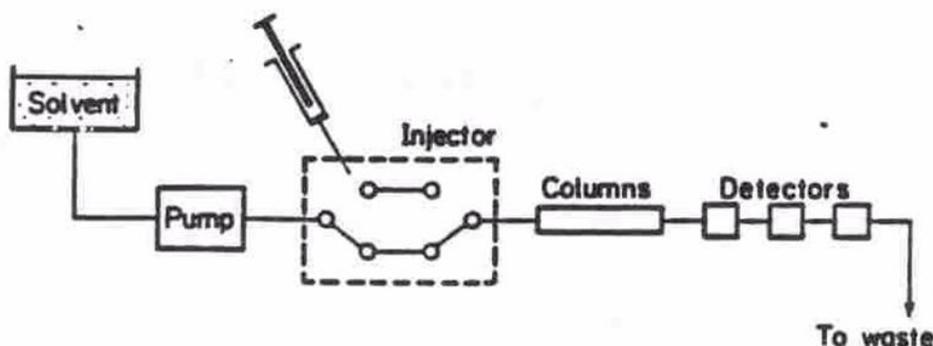
Κρίνεται επομένως αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί σειρά στηλών η κάθε μια από τις οποίες να ανταποκρίνεται σε διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να γίνεται χρήση στηλών σε σειρά που να περιέχουν πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων, ώστε να υπάρχει μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο για τον κατάλληλο διαχωρισμό των μακρομορίων. Περαιτέρω η επιλογή των στηλών θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να προκύπτει σχέση γραμμικότητας ανάμεσα στα $\log M$ και V_e και να υπάρχουν συγκεκριμένα όρια χρήσης της οργανολογίας όπως παρουσιάζεται και στην παρακάτω Εικόνα 4.2, ώστε να θεωρείται αξιόπιστος ο διαχωρισμός.¹⁰



Εικόνα 4.2: Όρια χρήσης της μεθόδου SEC.¹⁰

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.3, είναι προτιμότερη η χρήση τουλάχιστον τριών στηλών, οι οποίες είναι συνδεδεμένες σε σειρά, για την εξασφάλιση της ικανοποιητικής διακριτικής ικανότητας του οργάνου, καθώς περιλαμβάνεται σ' αυτές το πληρωτικό υλικό με διαφορετικό

μέγεθος πόρων. Μεταξύ των στηλών παρεμβάλλεται ένας ανιχνευτής, από τον οποίο λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα, που αντιστοιχεί στα μοριακά χαρακτηριστικά του υπό εξέταση πολυμερούς. Το χρωματογράφημα έχει την μορφή αναλογικού σήματος, το οποίο καθώς μεταφέρεται στον υπολογιστή με κατάλληλο μετασχηματισμό (Fourier) παίρνει τη μορφή ψηφιακού σήματος και με την βοήθεια ενός λογισμικού μετατρέπεται σε εικόνα για περαιτέρω επεξεργασία. Στην Εικόνα 4.3 παραθέτονται τα βασικά τμήματα μίας οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.



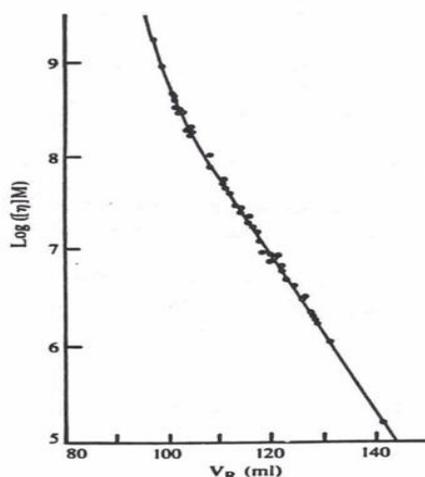
Εικόνα 4.3: Διάταξη χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.⁶⁷

Ένας χρωματογράφος αποτελείται από το αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη, την ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης, η οποία τροφοδοτεί το σύστημα με διαλύτη υπό σταθερή ροή και πίεση, τον εισαγωγέα δείγματος, τις στήλες διαχωρισμού, τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης RI (Refractive Index), υπεριώδους ακτινοβολίας (UV, Ultra Violet) και σκέδασης φωτός λέιζερ (Laser Light Scattering, LLS), το καταγραφικό σύστημα (Ηλεκτρονικός Υπολογιστής) και το δοχείο αποβλήτων. Ο διαλύτης κατά την μέθοδο αυτή πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές. Το πορώδες υλικό των στηλών πρέπει να διογκώνεται, ώστε να επικρατεί μεγάλη απόκριση από τον ανιχνευτή, δηλαδή να διαφέρει στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές με τιμή μεγαλύτερη του 0.1. Ο πιο κοινός διαλύτης για στυρενικά και διενικά πολυμερή και μελέτη τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) σε θερμοκρασία 35°C. Ακόμα, όσον αφορά τα κρυσταλλικά πολυμερή, όπως το πολυαιθυλένιο, ως διαλύτες χρησιμοποιούνται το διχλωρο- και τριχλωρο-βενζόλιο σε θερμοκρασίες από 130-150°C ενώ τα κρυσταλλικά πολυμερή όπως τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες, χρησιμοποιείται η χλωροφαινολη στους 90 °C και το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) στους 70°C.⁶⁷

Η αντλία του οργάνου είναι σταθερής πίεσης ισοκρατική αντλία, καθώς διατηρεί σταθερή την ροή και την πίεση του διαλύτη, συνήθως ροή είναι 1 ml/min. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόχους. Στον έναν βρόγχο υπάρχει συνεχής ροή διαλύτη, ενώ στον άλλον υπάρχει πιθανότητα να εισαχθεί το δείγμα. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο, όπου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος, το δείγμα (πολυμερές ήδη διαλυμένο στον διαλύτη) παρασύρεται από τον διαλύτη και εισάγεται στις στήλες όπου γίνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Έπειτα το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές, όπου η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται με τη βοήθεια ευαίσθητων ανιχνευτών και γίνεται η καταγραφή του σήματος από ένα ηλεκτρονικό σύστημα. Στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, οι πιο κοινοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) και ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) όπου μετράται η απορρόφηση από το πολυμερές στο εύρος της UV ακτινοβολίας ($\lambda < 400\text{nm}$).⁶⁷

Η βαθμονόμηση του χρωματογράφου γίνεται με την χρήση πρότυπων πολυμερών, δηλαδή δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Μέσω της βαθμονόμησης, είναι εφικτός ο υπολογισμός του σφάλματος του οργάνου πριν από κάθε μέτρηση, ώστε να υπολογιστούν έπειτα οι αποκλίσεις των υπό εξέταση πολυμερών. Με βάση τα αποτελέσματα από τα χρωματογραφήματα των πρότυπων πολυμερών προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, τα πολυμερή εκλύονται σε διαφορετικό όγκο έκλουσης και σε διαφορετικό χρόνο έκλουσης (αφού η ροή είναι συνήθως, όπως προαναφέρθηκε, ίση με 1ml/min). Τα δείγματα που εκλύονται σε μικρούς χρόνους έκλουσης, δηλαδή μεγάλους όγκους έκλουσης, είναι αυτά με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Ο διαχωρισμός των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς, επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου που εμφανίζει το καθένα. Ο υδροδυναμικός όγκος, πέρα από το μοριακό βάρος, εξαρτάται από την χημική σύσταση, την δομή του μακρομορίου αλλά και από την αρχιτεκτονική του εκάστοτε πολυμερούς. Αν το υπό εξέταση δείγμα έχει την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα δείγματα που έχει γίνει η βαθμονόμηση της οργανολογίας το αποτέλεσμα είναι αξιόπιστο τόσο ποιοτικά (εμπιστοσύνη μόνο στη διασπορά μοριακών βαρών D) όσο και ποσοτικά (εμπιστοσύνη και στα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό και κατά βάρος αντίστοιχα). Μέσω της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία απεικονίζεται στην Εικόνα 4.4, είναι δυνατό να βρεθεί το μοριακό βάρος κάποιου άγνωστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από τα

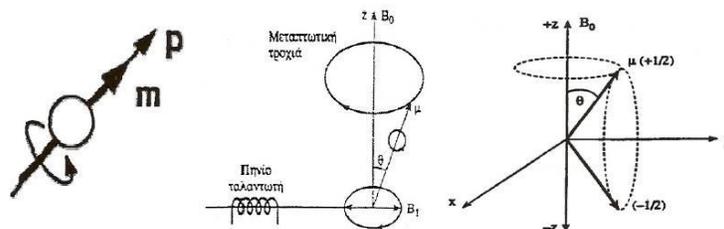
πρότυπα της βαθμονόμησης του οργάνου πρότυπο με βάση κάποιους συντελεστές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.⁶⁷



Εικόνα 4.4: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).¹⁰

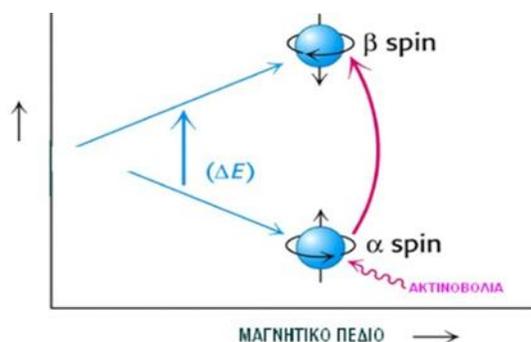
4.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ¹H-NMR είναι μια μέθοδος μοριακού χαρακτηρισμού για την επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης, της πιστοποίησης τόσο των κλασμάτων μάζας όσο και μέσω περαιτέρω ανάλυσης μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα και για τα κλάσματα όγκου. Ο τρόπος με το οποίο λειτουργεί αυτή η μέθοδος (Εικόνα 4.5) είναι με την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των βραχέων ραδιοκυμάτων (10² MHz) μεταβάλλοντας το πυρηνικό spin. Το spin είναι μία από τις θεμελιώδεις ιδιότητες της ύλης, όπως η μάζα ή το ηλεκτρικό φορτίο. Αναφέρεται στην ιδιοπεριστροφή υποατομικών σωματιδίων (ηλεκτρονίων, πρωτονίων) γύρω από ένα φανταστικό άξονα. Στην Εικόνα 4.5 παρουσιάζεται ο σχηματισμός του φαινομένου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.



Εικόνα 4.5: (α) Φαινόμενο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. (β) Δημιουργία του φαινομένου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.⁶⁸

Ο πυρήνας του ατόμου του υδρογόνου έχει ένα πρωτόνιο, το οποίο εκδηλώνει την ιδιότητα του spin, δηλαδή το πρωτόνιο συμπεριφέρεται ως ένα μαγνητικό δίπολο ή ως ένας μικροσκοπικός μαγνήτης. Από την κβαντομηχανική είναι γνωστό ότι ένας πυρήνας με spin 1 θα έχει 2I+1 δυνατούς προσανατολισμούς του spin. Χωρίς εφαρμοζόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, αυτοί οι προσανατολισμοί είναι ίδιας ενέργειας με τυχαία διεύθυνση στο χώρο. Εάν όμως εφαρμοστεί ένα μαγνητικό πεδίο, τότε τα επίπεδα της ενέργειας διαχωρίζονται και αποκτούν συγκεκριμένο προσανατολισμό, μερικά είναι διατεταγμένα παράλληλα προς το εξωτερικό πεδίο, ενώ κάποια είναι προσανατολισμένα αντιπαράλληλα. Ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός πρωτονίων ανιχνεύει τους πυρήνες με βάση το spin που φέρουν.



Εικόνα 4.6: Απορρόφηση ακτινοβολίας ΔE και μεταβάσεις των spin.⁶⁸

Οι πυρήνες διεγείρονται με απορρόφηση ακτινοβολίας ΔE και μεταβαίνουν από κατάσταση χαμηλής ενέργειας σε κατάσταση υψηλότερης ενέργειας spin όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 4.6. Κατά την μετάβαση στην κατάσταση χαμηλής ενέργειας (αποδιέγερση) λαμβάνεται σήμα. Το πρωτόνιο έχει spin 1/2 και όταν βρεθεί σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μπορεί να πάρει δύο προσανατολισμούς (-1/2 και +1/2). Ο παράλληλος προσανατολισμός (ίδια κατεύθυνση με εξωτερικό πεδίο) αντιστοιχεί στην χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (+1/2), ενώ ο αντιπαράλληλος στην υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση (-1/2).

Η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ στη διερεύνηση της δομής των οργανικών ενώσεων βασίζεται στο γεγονός ότι όλα τα πρωτόνια σε ένα μόριο δεν είναι συντονισμένα στην ίδια συχνότητα, αλλά υπάρχει μεταξύ του διαφορά που οφείλεται στο διαφορετικό χημικό περιβάλλον του καθενός. Η συχνότητα στην οποία συντονίζεται ο πυρήνας και μετράται αναφορικά με τη συχνότητα συντονισμού μία ένωσης προτύπου εκφράζεται σε μονάδες δ ppm σε σχέση με την κορυφή απορρόφησης των πρωτονίων του τετραμεθυλοσιλανίου. Οι πυρήνες που προστατεύονται

επιπλέον από τα γειτονικά άτομα, χρειάζονται ισχυρότερο εφαρμοζόμενο πεδίο για να συντονιστούν και συνεπώς απορροφούν σε μικρές τιμές δ , αντίθετα οι μη προστατευμένοι πυρήνες χρειάζονται ασθενέστερο εφαρμοζόμενο πεδίο και απορροφούν σε μεγάλες τιμές δ .

Ένα ακόμα σημαντικό δεδομένο που προκύπτει από την φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ είναι η σύζευξη spin-spin, που δίνει πληροφορίες για την πολλαπλότητα των κορυφών στο παραγόμενο φάσμα. Αυτό χαρακτηρίζεται από τη σταθερά J , η οποία ορίζεται ως η απόσταση μεταξύ των υποκορυφών που συντονίζουν μια πολλαπλή κορυφή και μετράτε σε μονάδες συχνότητας Hz, η πολλαπλή κορυφή είναι οι διαφορετικοί συντονισμοί του ίδιου πρωτονίου λόγω ύπαρξης των γειτονικών. Σε ένα δεδομένο μόριο, πρωτόνια με το ίδιο περιβάλλον απορροφούν στην ίδια εφαρμοζόμενη ένταση πεδίου και αποκαλούνται ως ισοδύναμα. Η ισοδυναμία ή μη ισοδυναμία μεταξύ δύο πρωτονίων μπορεί να προσδιοριστεί διερευνώντας αν θα πρόκυπτε η ίδια δομή κατά την αντικατάσταση ενός πρωτονίου από μία ομάδα X . Αν τα δύο πρωτόνια δεν είναι χημικά ισοδύναμα, θα σχηματιστούν κατά την υποκατάσταση διαφορετικά προϊόντα. Τα χημικά ισοδύναμα πρωτόνια δεν παρουσιάζουν καμία μαγνητική αλληλεπίδραση και δίνουν στο φάσμα μία απλή κορυφή, τα χημικά μη ισοδύναμα πρωτόνια όταν βρεθούν σε γειτονικές θέσεις, τότε συμβαίνει αλληλεπίδραση των πυρήνων spin, που οδηγεί σε διάσπαση του σήματος συντονισμού σε πολλαπλές κορυφές. Η αλληλεπίδραση αυτή είναι η spin-spin σύζευξη και η πολλαπλότητα του σήματος αυτού υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση (4.5):

$$(n+1) \quad (4.5)$$

Όπου n τα γειτονικά ισοδύναμα πρωτόνια ως προς το εξεταζόμενο πρωτόνιο.

Ακολουθεί μία ερμηνεία των φασμάτων, γενικά τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ δίνουν τριών ειδών πληροφορίες:

1. Ο αριθμός των σημάτων και η πολλαπλότητα των κορυφών, δίνει πληροφορίες για το πλήθος των ειδών ισοδύναμων πρωτονίων που υπάρχουν στο μόριο και στην αναγνώριση του αριθμού των γειτονικών πρωτονίων.
2. Το εμβαδόν των σημάτων βοηθάει στον προσδιορισμού του αριθμού των πρωτονίων κάθε είδους.
3. Η χημική μετατόπιση κάθε σήματος χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση του πρωτονίου με βάση το χημικό περιβάλλον του.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση τόσο της επιτυχούς

σύνθεσης των δειγμάτων όσο και για την ολοκλήρωση και επιβεβαίωση των υπολογισμών της σύστασης κατά βάρος. Τα δείγματα που μελετήθηκαν με αυτή την μέθοδο διαλύθηκαν σε δευτεριομένο χλωροφόρμιο (περίπου 10 mg/ml) και μετρήθηκαν μέσω του οργάνου Bruker AV-250 (Εικόνα 4.7) που ανήκει στο Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και στεγάζεται στο Τμήμα Χημείας.



Εικόνα 4.7: Φασματογράφος Bruker AV-250, όπου έγιναν οι μετρήσεις των δειγμάτων με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$.

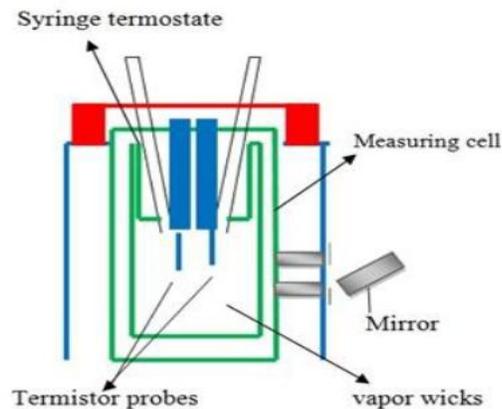
4.4 Οσμωμετρία Τάσης Ατμών (Vapour Pressure Osmometry-VPO)

Η οσμωμετρία τάσης ατμών βασίζεται σε μία βασική ιδιότητα που εμφανίζουν τα αραιά διαλύματα η οποία χαρακτηρίζεται ως προσθετική ιδιότητα ενός αραιού διαλύματος. Με τον όρο προσθετική ιδιότητα, καλείται ένα σύνολο ιδιοτήτων σε ένα αραιό διάλυμα το οποίο είναι ανεξάρτητο από τη φύση της διαλυμένης ουσίας δηλαδή των μορίων ή ιόντων και εξαρτάται μόνο από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη. Οι προσθετικές ιδιότητες είναι:

- Η μείωση της τάσης ατμών του διαλύτη
- Η οσμωτική πίεση του διαλύματος
- Η αύξηση του σημείου βρασμού του διαλύτη (ζεσεοσκοπία)
- Η μείωση του σημείου πήξεως του διαλύτη (κρυοσκοπία)

Αυτές οι ιδιότητες ονομάζονται προσθετικές και χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό \bar{M}_n των πολυμερών με μικρό μέσο μοριακό βάρος (κάτω των 25.000 g/mole), όπου σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται η οσμωμετρία τάσης ατμών

(VPO).¹⁰ Η VPO βασίζεται στην μείωση της τάσης των ατμών διαλύτη, η οποία προκαλείται όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε αυτόν. Η ακριβής μέτρηση της διαφοράς τάσης ατμών ανάμεσα στον καθαρό διαλύτη και στο διάλυμα είναι σχεδόν αδύνατη, διότι η τιμή της είναι πολύ μικρή (10^{-5} K). Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις ωσμωμετρίας τάσης ατμών αποτυπώνεται στην παρακάτω Εικόνα 4.8.^{10,67}



Εικόνα 4.8: Αρχή λειτουργίας οσμόμετρο τάσης ατμών.⁶⁷

Για την συγκεκριμένη οργανολογία χρησιμοποιούνται δύο thermistors τα οποία τοποθετούνται σε ένα αυτόκλειστό θερμοστατημένο θάλαμο, ο οποίος είναι κορεσμένος με ατμούς διαλύτη από την ποσότητα αυτού που βρίσκεται στον πυθμένα του θαλάμου. Χρησιμοποιώντας δύο σύριγγες που έχουν προθερμανθεί σε θερμοκρασία ίση με αυτή του θαλάμου, εισάγεται μία σταγόνα διαλύτη στο ένα thermistor και μία σταγόνα διαλύματος στο άλλο. Το μικρότερο χημικό δυναμικό του διαλύτη προκαλεί στην σταγόνα του διαλύματος συμπύκνωση και οι ατμοί του διαλύτη που βρίσκονται εντός του κορεσμένου σε ατμούς διαλύτη θάλαμο, τείνουν να επιτύχουν την εξίσωση των χημικών δυναμικών στις δύο σταγόνες. Κατά την συμπύκνωση του διαλύτη στο thermistor του διαλύματος προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας σε αυτό έως ότου η τάση ατμών να πλησιάσει αυτήν του καθαρού διαλύτη. Η διαφορά θερμοκρασίας που προκύπτει μεταξύ των δύο thermistors αν και είναι πολύ μικρή έχει άμεση σχέση με την συγκέντρωση και κατ' επέκταση με το μοριακό βάρος.

Η ωσμωμετρία τάσης ατμών δεν είναι απόλυτη μέθοδος χαρακτηρισμού, καθώς ο διαλύτης και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Η θερμοκρασία του θαλάμου θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε η τάση ατμών του διαλύτη να είναι μεγαλύτερη των 50

Torr, αλλά όχι τόσο μεγάλη, ώστε να υπάρχουν προβλήματα διαρροής ατμών από τον θάλαμο. Άλλη σημαντική παράμετρος είναι και η καθαρότητα του διαλύτη, καθώς ενδεχόμενη ύπαρξη πτητικών προσμίξεων μπορεί να επηρεάσει τις συνθήκες εξισορρόπησης.^{10.65}

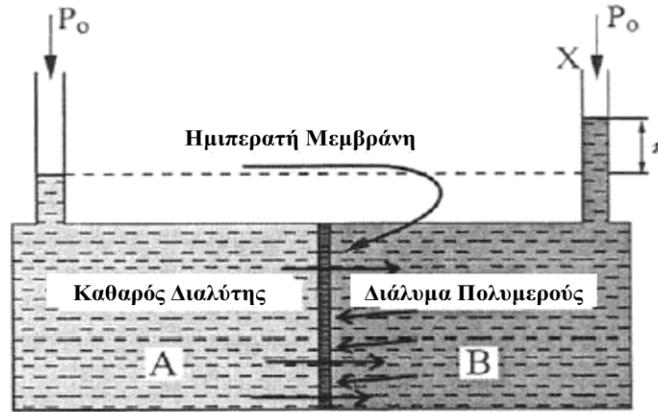
Διαλύτες που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή πειραμάτων στην VPO είναι απεσταγμένοι και άνυδροι κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με διαδικασίες συνεχούς επαναρροής. Για την βαθμονόμηση των ωσμωμέτρων τάσης ατμών απαιτείται η χρήση ενώσεων γνωστού μοριακού βάρους. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί μια ένωση για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο βαθμονόμησης του οργάνου είναι οι εξής:

1. Απόλυτα γνωστό μοριακό βάρος
2. Υψηλή καθαρότητα (>99.9 %)
3. Η τάση ατμών της ουσία βαθμονόμησης να είναι μικρότερη του 0.1% από αυτή του διαλύτη.

4.5 Οσμωμετρία Μεμβράνης (Membrane Osmometry-MO)

Όπως και η οσμωμετρία τάσης ατμών έτσι και η ωσμωμετρία μεμβράνης βασίζεται σε μία προσθετική ιδιότητα αραιού διαλύματος η οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι η ωσμωτική πίεση. Με την ωσμωμετρία μεμβράνης μπορεί να προσδιοριστούν ο δεύτερος συντελεστής Virial A_2 , ο οποίος αποτελεί μέτρο αλληλεπίδρασης πολυμερούς-διαλύτη και το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό \bar{M}_n . Η MO αποτελεί άμεση μέθοδο χαρακτηρισμού και πρέπει να αναφερθεί ότι τα πολυμερή που χαρακτηρίζονται με τη μέθοδο αυτή πρέπει να έχουν μοριακό βάρος από 10.000-500.000 g/mole.

Η οργανολογία της ωσμωμετρίας μεμβράνης περιλαμβάνει μία ημιπερατή μεμβράνη μεταξύ δύο θαλάμων. Στον έναν θάλαμο υπάρχει διαλύτης και στον άλλο θάλαμο υπάρχει διάλυμα του πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη, ενώ μεταξύ τους διαχωρίζονται από την ημιπερατή μεμβράνη. Ο θάλαμος του διαλύτη εκτός από την δίοδο μέσω της μεμβράνης δεν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα. Αντίθετα, ο θάλαμος του διαλύματος είναι ανοικτός στην ατμόσφαιρα. Από την ημιπερατή μεμβράνη μπορεί να εισχωρήσει μόνο ο διαλύτης στον θάλαμο του διαλύματος αλλά όχι το αντίθετο. Στην ακόλουθη Εικόνα 4.9 παρουσιάζεται το φαινόμενο της ώσμωσης για μία οργανολογία MO.



Εικόνα 4.9: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της όσμωσης.^{10,67}

Ισχύει πως το χημικό δυναμικό του διαλύτη είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του διαλύματος οπότε ποσότητα του διαλύτη διέρχεται μέσω της μεμβράνης στο διάλυμα με σκοπό την εξισορρόπηση των χημικών δυναμικών, που εκφράζεται ως μεταβολή της συγκέντρωσης.^{10,63} Το φαινόμενο της εξισορρόπησης λέγεται όσμωση και η επιπλέον ασκούμενη πίεση που εφαρμόζεται ώστε να παρεμποδιστεί το φαινόμενο αυτό λέγεται οσμωτική πίεση (π), η οποία εκφράζεται από τη σχέση (4.6):

$$\pi = mRT \quad (4.6)$$

Όπου m η γραμμομοριακή συγκέντρωση του πολυμερούς, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Συσχετίζοντας θερμοδυναμικά την ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την αποκατάσταση ισορροπίας κατά μήκος της μεμβράνης και το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλυμένου συστατικού, δηλαδή τη συγκέντρωση του πολυμερούς, προκύπτει για την οσμωτική πίεση η παρακάτω σχέση (4.7):

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right) \quad (4.7)$$

Όπου π είναι η οσμωτική πίεση, c η συγκέντρωση πολυμερούς σε μονάδες g/ml, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, \bar{M}_n το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς, T η απόλυτη θερμοκρασία και A_2, A_3, \dots ο 2ος και 3ος συντελεστής Virial αντίστοιχα.

Πρακτικά, ο τρόπος με τον οποίο γίνονται οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους είναι ο προσδιορισμός της οσμωτικής πίεσης σε σειρά διαλυμάτων ενός πολυμερούς με γνωστές συγκεντρώσεις. Εάν οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς είναι μικρές η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται στην εξής μορφή:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}_n} + A_2 C \right) \quad (4.8)$$

Από τη γραφική αναπαράσταση π/c συναρτήσει του c μπορούν να προσδιοριστούν τα \bar{M}_n και ο A_2 από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \approx 0}} \quad (4.9)$$

$$A_2 = \frac{\text{κλίση Γ.Π.}}{RT} \quad (4.10)$$

Σε αρκετές περιπτώσεις η απόκλιση ενός διαλύματος από την ιδανική κατάσταση είναι τέτοια ώστε να πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο τρίτος συντελεστής Virial, A_3 . Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται κυρίως σε μεγάλα μοριακά βάρη όπου και οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μακρομορίων δεν μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες (συνεισφορά τρίτου συντελεστή Virial). Ο δεύτερος και ο τρίτος συντελεστής Virial συνδέονται μεταξύ τους σύμφωνα με τη σχέση: $A_3 = \frac{1}{4} (A_2)^2 \bar{M}_n$. Οι Stockmayer και Casassa διατύπωσαν ότι για τον τρίτο συντελεστή Virial ότι ισχύει: $A_3 = 0.25(A_2)^2$. Άρα για τον προσδιορισμό του \bar{M}_n γραφικά προκύπτει η ακόλουθη σχέση (4.11) :

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + \frac{1}{2} A_2 C (RT \bar{M}_n)^{1/2} \quad (4.11)$$

Η γραφική παράσταση του $(\pi/c)^{1/2}$ συναρτήσει του c οδηγεί σε μία ευθεία από όπου τα \bar{M}_n και A_2 στη συνέχεια μπορούν να υπολογιστούν σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις 4.12 και 4.13:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left[\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \approx 0}^{1/2}\right]^2} \quad (4.12)$$

$$A_2 = \frac{2 * \text{κλίση Γ.Π.}}{\bar{M}_n \left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \approx 0}^{1/2}} \quad (4.13)$$

Βασικό πλεονέκτημα της οσμομετρίας μεμβράνης εκτός από το ότι είναι άμεση μέθοδος προσδιορισμού του \bar{M}_n , αποτελεί και το γεγονός ότι είναι ανεξάρτητη της χημικής σύστασης, αφού υπολογίζεται ο αριθμός και όχι η φύση των μακρομορίων, γι' αυτό και μπορούν να υπολογιστούν μοριακά βάρη ακόμα και σε συμπολυμερή ή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερή.^{10.67}

4.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC)

Ο όρος θερμική ανάλυση συνδέει ένα σύνολο τεχνικών με τις οποίες προσδιορίζονται οι φυσικές ιδιότητες και τα προϊόντα αντιδράσεων μίας ουσίας, ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας, όταν η ουσία αυτή υποβάλλεται σε ένα καθορισμένο εκ των προτέρων πρόγραμμα ελέγχου της θερμοκρασίας. Ανάλογα την εφαρμογή αυτών παραμέτρων στα ανάλογα προγράμματα η θερμική ανάλυση μετατρέπεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- i Για την μεταβολή της μάζας του προς μέτρηση δείγματος η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA).
- ii Για την μεταβολή στις μηχανικές ιδιότητες του προς μέτρηση δείγματος οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι θερμομηχανική ανάλυση (TMA) ή (DMA).
- iii Για την μεταβολή της θερμοχωρητικότητας μίας ουσίας λόγω ενδόθερμων ή εξώθερμων διαδικασιών ή απλής απορρόφησης θερμότητας (ή αποβολή αυτής) προς μεταβολή της θερμοκρασίας της ουσίας χρησιμοποιείται η μέθοδος DSC δηλαδή η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, όπου η βασική παράμετρος που υπολογίζεται με αυτή την μέθοδο είναι η ενθαλπία που απαιτείται για μία μετάβαση (π.χ. στερεά σε υγρή).

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης, η οποία διακρίνεται για την απλότητα και την ταχύτητά της. Στον τομέα των πολυμερών αποτελεί μία σημαντική μέθοδο χαρακτηρισμού των πολυμερικών υλικών, καθώς χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Στις μεταπτώσεις αυτές περιλαμβάνονται: οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις, οι δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις και η τήξη κρυστάλλων. Ως μεταπτώσεις πρώτης τάξης ορίζονται οι μεταπτώσεις, στις οποίες η πρώτη παράγωγος του χημικού δυναμικού (που αντιστοιχεί στα V, S, H) παρουσιάζει ασυνέχεια στο σημείο μετάπτωσης. Ως μεταπτώσεις δεύτερης τάξης θεωρούνται οι μεταπτώσεις, στις οποίες στο σημείο μετάπτωσης η 1η παράγωγος του χημικού δυναμικού είναι συνεχής, ενώ η 2η παράγωγος του χημικού δυναμικού (που αντιστοιχεί στα α , β , C_p) είναι ασυνεχής. Στα πολυμερή η υαλώδης μετάπτωση παρουσιάζει χαρακτηριστικά και 1^{ης} και 2^{ης} τάξης, καθώς οι υαλώδεις μεταπτώσεις στα πολυμερή είναι και κινητικό και θερμοδυναμικό φαινόμενο. Με βάση αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν, καθορίζονται οι θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.⁶⁹

Βασικό χαρακτηριστικό της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης είναι πως οι διάφορες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, όπως οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασία κρυστάλλωσης και θερμοκρασία τήξης, αλλά και η θερμοχωρητικότητα, μπορούν να προσδιοριστούν εύκολα και γρήγορα με σταθερούς ρυθμούς θέρμανσης-ψύξης. Ως θερμοκρασία τήξης (T_m) ορίζεται γενικότερα το εύρος θερμοκρασιών, κατά τις οποίες ένα δείγμα που βρίσκεται στη στερεά κατάσταση και θερμαίνεται, η θερμική του ενέργεια είναι τέτοια, που αρκεί για να υπερνικήσει τις διαμοριακές δυνάμεις, με συνέπεια το δείγμα να μεταβεί στην υγρή κατάσταση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) ορίζεται ως η κατάσταση, κατά την οποία ένα πολυμερές, λαμβάνοντας ενέργεια υπό μορφή θερμότητας, μεταβαίνει από την υαλώδη κατάσταση (οι πολυμερικές αλυσίδες είναι πρακτικά ακίνητες) στην ιξωδοελαστική (οι πολυμερικές αλυσίδες παρουσιάζουν μέγιστη κινητικότητα τόσο μεταξύ τους, όσο και στο σύνολο του πολυμερούς).⁶⁹

Αν και η 100% κρυστάλλωση των πολυμερών επιτυγχάνεται πολύ δύσκολα, έχουν παραχθεί μονοκρύσταλλοι για πολλά πολυμερή. Οι μονοκρύσταλλοι παρουσιάζουν μία ιδιαιτερότητα, καθώς εμφανίζουν ένα άξονα των ομοιοπολικών δεσμών των μακρομοριακών αλυσίδων, που είναι κάθετος προς την πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων του κρυστάλλου, αφού η μακρομοριακή αλυσίδα αναδιπλώνεται με τυπικό μήκος διπλώματος μέσα στο κρυσταλλικό δίκτυο περίπου εκατό άτομα. Το πάχος του κρυστάλλου, αυξάνει με τη θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση, ή κατά τη γήρανση με την επιβολή υψηλότερης θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά είναι σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος μίας αλυσίδας, τόσο πιο δύσκολη η κρυστάλλωση, καθώς είναι πιο δύσκολη η κινητικότητα των αλυσίδων. Τέλος, η αναδίπλωση των μακρομοριακών αλυσίδων προκύπτει ακόμη από την ανάγκη ικανοποίησης της καλύτερης δυνατής κινητικότητας των αλυσίδων κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και όσο καλύτερη είναι η κινητική των αλυσίδων, τόσο πιο αυξημένος είναι ο ρυθμός της κρυστάλλωσης.⁶⁹

Σε στενή θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από την θερμοκρασία T_g , ιδιότητες όπως ο ειδικός όγκος, ο δείκτης διάθλασης, το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, το μέτρο ελαστικότητας κ.α., υφίστανται πολύ απότομες αλλαγές, ενώ άλλες ιδιότητες όπως: όγκος, ενθαλπία, εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και τήξης (T_m) επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία τήξης επηρεάζεται από:

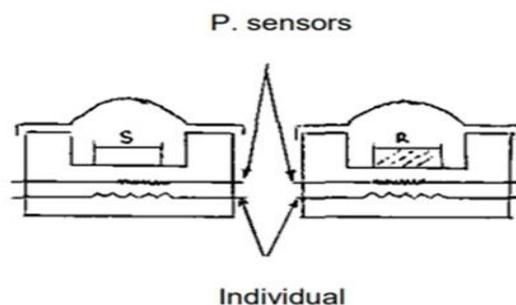
- Την ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας: Όσο πιο δύσκαμπτη είναι η πολυμερική αλυσίδα, τόσο μειώνεται ο αριθμός των διαμορφώσεων και αυξάνεται η T_m .
- Την ισχύ των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αλυσίδων: Όσο πιο ισχυρές είναι, τόσο αυξάνεται η λανθάνουσα θερμότητα τήξης ΔH_u , οπότε αυξάνεται και η τιμή της θερμοκρασίας της τήξης.
- Την εισαγωγή δακτυλίων: Αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης T_m λόγω μείωσης των διαμορφώσεων.

Ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται από τα ακόλουθα:

- Την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας: Ειδικότερα, όσο πιο εύκαμπτη είναι η πολυμερική αλυσίδα, τόσο πιο εύκολες γίνονται οι τμηματικές της κινήσεις και συνεπώς τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή της T_g . Παρόλα αυτά, με την εισαγωγή άκαμπτων ομάδων και με την εισαγωγή ενεργειακών φραγμάτων περιστροφής στην κύρια πολυμερική αλυσίδα, μειώνεται η ευκαμψία και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται.¹⁰
- Την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων: Όσο ισχυρότερες είναι (π.χ. δεσμοί υδρογόνου), τόσο μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται για έναρξη τμηματικών κινήσεων και άρα τόσο μεγαλύτερη η T_g .
- Την πίεση: Όσο αυξάνεται η πίεση, τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.
- Το μοριακό βάρος : Η αύξηση του MB οδηγεί σε αύξηση του T_g .
- Την τακτικότητα και την κρυσταλλικότητα.

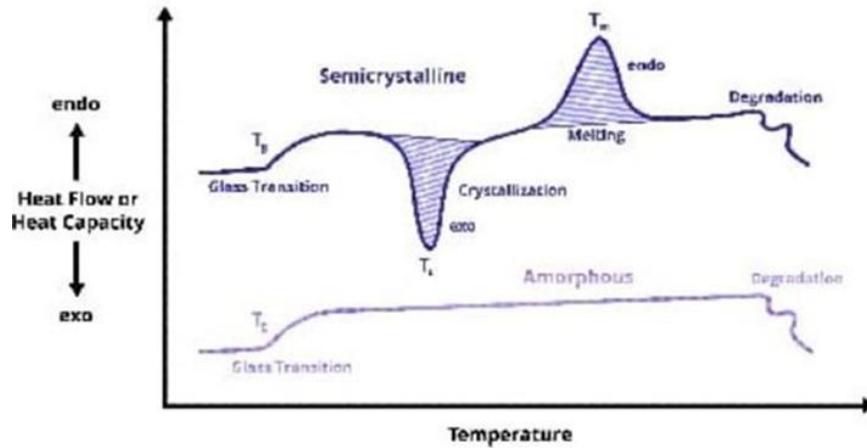
Όπως είναι γνωστό, η μέθοδος DSC «σαρώνει» μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την απόκριση του πολυμερούς κατά την θέρμανση. Η διάταξη αποτελείται από ένα θάλαμο απομονωμένο από το εξωτερικό περιβάλλον, ώστε να μην προσμετρώνται οι αλλαγές και η βασική μέτρηση γίνεται σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, στους οποίους τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα του πολυμερούς (χώρος S) και το άλλο το καψίδιο αναφοράς (χώρος R), που είναι κενό όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.10. Στο περιβάλλον των υποδοχέων επιτυγχάνεται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο υπολογιστής (θερμικός ελεγκτής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοστοιχείων. Το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί μεγαλύτερη θερμότητα για να κρατήσει τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα από τη διαφορά που δημιουργείται, να υπολογίζεται

με ακρίβεια το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας q/t απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμερές, σε σχέση με το καψίδιο αναφοράς.⁷⁰



Εικόνα 4.10: Κυρίο μέρος συσκευής DSC.⁷⁰

Συνεχίζοντας την θέρμανση των υποδοχέων πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης εμφανίζεται μία άλλη θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, η τήξη του (ημι)κρυσταλλικού πολυμερούς. Η τήξη σε σχέση με την κρυστάλλωση είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Η θερμοκρασία στο ανώτατο σημείο της κορυφής της καμπύλης είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς T_m όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.11. Από το εμβαδόν αυτής της κορυφής μπορεί να υπολογιστεί η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς. Σε αντίθετη περίπτωση, αν το πολυμερές είναι άμορφο, το θερμογράφημα θα εμφανίζει μόνο την πρώτη περιοχή, θα εμφανίζει δηλαδή μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Τέλος, η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις και μας δίνει τη δυνατότητα να υπολογίσουμε το ποσοστό του άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους του πολυμερικού δείγματος.⁷⁰



Εικόνα 4.11: Τυπική μορφή διαγράμματος DSC, όπου φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές θερμικές μεταπτώσεις.⁷⁰

Η εύρεση της τιμής του T_g μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση ενός μίγματος ομοπολυμερούς ή συμπολυμερούς. Όσον αφορά τα μη αναμίξιμα συσταδικά συμπολυμερή και στην παρούσα διπλωματική εργασία για γραμμικά δυσυσταδικά συμπολυμερή, ο ισχυρός διαχωρισμός φάσεων οδηγεί σε δύο τιμές T_g , τις αντίστοιχες τιμές των δύο επιμέρους συσταδών ως ομοπολυμερή.¹⁰

Σχετικά με την εξάρτηση της T_g από το μοριακό βάρος είναι γνωστό ότι η αύξηση του μοριακού βάρους έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του ποσοστού των ακραίων ομάδων της αλυσίδας του πολυμερούς και συνεπώς και την μείωση της κινητικότητάς της (καθώς τα ελεύθερα άκρα της αλυσίδας είναι αυτά με την μεγαλύτερη δυνατότητα κίνησης), γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του T_g . Από κάποια τιμή του μοριακού βάρους και πάνω, η συνεισφορά των άκρων στην κινητικότητα μιας αλυσίδας γίνεται αμελητέα και κατά συνέπεια από το κρίσιμο σημείο αυτό και μετά δεν αλλάζει η T_g του πολυμερούς. Η σχέση (4.14) που ισχύει είναι η εξής:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{Mn} \quad (4.14)$$

Όπου T_g^∞ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στο άπειρο και K μία σταθερά που εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο στα άκρα της αλυσίδας. Τέλος μέσω της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης υπάρχει η δυνατότητα να ληφθούν πληροφορίες για την κατάσταση ενός μίγματος συμπολυμερούς ή ομοπολυμερών. Ο ισχυρός διαχωρισμός των φάσεων για περίπτωση των μη αναμίξιμων συσταδικών συμπολυμερών συνεπάγεται την εμφάνιση δυο τιμών T_g , στις αντίστοιχες τιμές των δύο συσταδών ομοπολυμερών. Σε κάποια διφασικά συστήματα ενδεχόμενη κρυστάλλωση οδηγεί στην εμφάνιση μόνο μιας T_g , παρόλο που σε μικροσκοπικό επίπεδο ο

μικροφασικός διαχωρισμός είναι εμφανής. Για συμπολυμερή με συμβατές συστάδες και μονοφασικό σύστημα, προκύπτει μόνο μια τιμή T_g , η οποία καθορίζεται από την εξίσωση Gordon-Taylor που φαίνεται παρακάτω σχέση (4.15):

$$Tg = Tg_1W_1 + Tg_2W_2 \quad (4.15)$$

Ενώ για τυχαία συμπολυμερή η T_g προκύπτει από την εξίσωση (4.16) του Fox:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} \quad (4.16)$$

Όπου T_{g1} και T_{g2} οι θερμοκρασίες ναλώδους μετάπτωσης των δύο ομοπολυμερών και W_1 και W_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών του συμπολυμερούς.¹⁰



Εικόνα 4.12: Οργανολογία Διαφορική Θερμιδομετρίας Σάρωσης, DSC ,Q-20 της TA Instruments.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την οργανολογία της Εικόνας 4.12 σε θερμοκρασιακό εύρος από -80°C έως 120°C , με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με καψίδια αλουμινίου όπου το ένα περιείχε το δείγμα και το άλλο ήταν κενό S και R, αντίστοιχα υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N_2). Κάθε καψίδιο περιείχε μικρή ποσότητα δείγματος πάνω από 5 mg από κάθε δείγμα, το οποίο σφραγίστηκε ώστε να τοποθετηθεί στο θάλαμο του οργάνου μαζί με το καψίδιο αναφοράς. Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι θέρμανσης και ένας κύκλος ψύξης και τα αποτελέσματα του δεύτερου κύκλου θέρμανσης αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό Advantage v5.4.0 (TA Instruments).

4.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy- TEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελεί σημαντική οργανολογία για τη μελέτη της δομής πολυμερικών υλικών. Οι δυνατότητες που προσφέρει δεν περιορίζονται μόνο στη λήψη εικόνων υψηλής ανάλυσης, αλλά και στην ικανότητα παρατήρησης περιοχών πολύ μικρής διαμέτρου περιοχών εξέτασης, οπότε τοπικές αλλαγές στη χημική σύσταση ή την κρυσταλλική δομή μπορούν να μελετηθούν αναλυτικά. Πολύ σημαντική προϋπόθεση για να είναι εφικτό για την δέσμη των ηλεκτρονίων να περάσει μέσα από το δείγμα, αλλά και για να μειωθεί το φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων, είναι πως θα πρέπει το δείγμα που εξετάζεται να είναι πολύ λεπτό. Στην εμφάνιση του φαινομένου της ανελαστικής σκέδασης δεν παίζει σημαντικό ρόλο τόσο το είδος του δείγματος, όσο το πάχος του εξεταζόμενου υμενίου (thin film section). Η μελέτη των πολυμερών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπία διέλευσης παρουσιάζει ορισμένες βασικές δυσκολίες. Ακόμη και όταν το δείγμα είναι αρκετά λεπτό για να μπορεί να εξεταστεί απευθείας με TEM, υπάρχουν ζητήματα τα οποία σχετίζονται με τον τρόπο που αλληλεπιδρά η δέσμη με το δείγμα. Σε σύγκριση με τα ανόργανα υλικά τα πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές, καταστροφή της κρυσταλλικότητας και απώλεια μάζας στο δείγμα. Ακόμη η δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευαισθησίας του δείγματος στη δέσμη ηλεκτρονίων. Συνεπώς είναι θεμιτό να προκύψουν όσο το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες, περιορίζοντας παράλληλα την καταστροφή του δείγματος όσο γίνεται. Επιπλέον μεγάλης σημασίας είναι και η χαμηλή αντίθεση (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή που μελετώνται με TEM. Στην περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης φωτεινού πεδίου το contrast προέρχεται κυρίως από δύο παράγοντες, την αλλαγή στο πάχος του δείγματος από περιοχή σε περιοχή (thickness contrast) και την αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή στην ηλεκτρονική πυκνότητα. Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά, κατά βάση άνθρακα και υδρογόνο, οπότε οι πυκνότητες τους είναι περίπου ίδιες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πολυμερή να εμφανίζουν μειωμένη αντίθεση (contrast), οπότε είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλων τεχνικών για την αύξηση της αντίθεσής τους. Περαιτέρω για την περίπτωση που το δείγμα δεν είναι αρκετά λεπτό απαιτείται προτού γίνει η μελέτη του, να πραγματοποιηθεί μια διαδικασία παρασκευής λεπτού υμενίου από το υπό εξέταση δείγμα.

Δεν είναι απόλυτα κατανοητό τι συμβαίνει όταν μία δέσμη ηλεκτρονίων περνά από ένα λεπτό δείγμα αποδίδοντας συγκεκριμένη εικόνα. Κάθε ηλεκτρόνιο που διέρχεται μέσα από το στερεό δείγμα λόγω των πιθανών αλληλεπιδράσεων με αυτό μπορεί, είτε το ηλεκτρόνιο να μην εκτραπεί, δηλαδή διαπερνά το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό, είτε εκτρέπεται δίχως απώλεια ενέργειας οπότε προκύπτει ελαστική σκέδαση, είτε να χάνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας και πιθανόν να εκτραπεί άρα να έχει προκύψει ανελαστική σκέδαση, με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτινών-X.

Αν επιτραπεί σε όλους παραπάνω τύπους ηλεκτρονίων να μεταφερθούν στο κάτω μέρος της στήλης του μικροσκοπίου, θα συνεισφέρουν στην σχηματιζόμενη εικόνα και κατά συνέπεια, όλες οι περιοχές του δείγματος φαίνονται ίδιες. Το αποτέλεσμα της ενισχυτικής συμβολής όλων των παραπάνω σημάτων είναι να μην υπάρχει αντίθεση ενδιάμεσα στις περιοχές λόγω διαφορετικού πάχους ή/και διαφορετικής σύστασης. Για να δημιουργηθεί αντίθεση θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται από αυτά που δεν σκεδάζονται με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου του TEM βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της οπτικής.

Η ικανότητα ανάλυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της πηγής ενέργειας που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό της εικόνας. Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων ορίζεται σύμφωνα με τον De Broglie ως το πηλίκο $\lambda = h/mu$, με h τη σταθερά του Planck, m τη μάζα του ηλεκτρονίου και u τη ταχύτητά του. Από την εξίσωση αυτή γίνεται φανερό ότι το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων, λ , μπορεί να μειωθεί με αύξηση της ταχύτητάς τους. Η αναλυτική ικανότητα (AI) της δέσμης εξαρτάται από το μήκος κύματος της πηγής ενέργειας, το δείκτη διάθλασης του μέσου n και την προσπίπτουσα γωνία α των ηλεκτρονίων πάνω στους αντικειμενικούς φακούς, όπως φαίνεται από την ακόλουθη σχέση (4.17):

$$AI = 0.61n\lambda \sin(\alpha) \quad (4.17)$$

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό ότι εάν δεν ληφθούν υπόψη οι περιορισμοί από τις εκτροπές των φακών, η αναλυτική ικανότητα περιορίζεται από το μήκος κύματος της πηγής ενέργειας που χρησιμοποιείται και το μήκος κύματος εξαρτάται από τη μάζα και την ταχύτητα της πηγής ενέργειας.

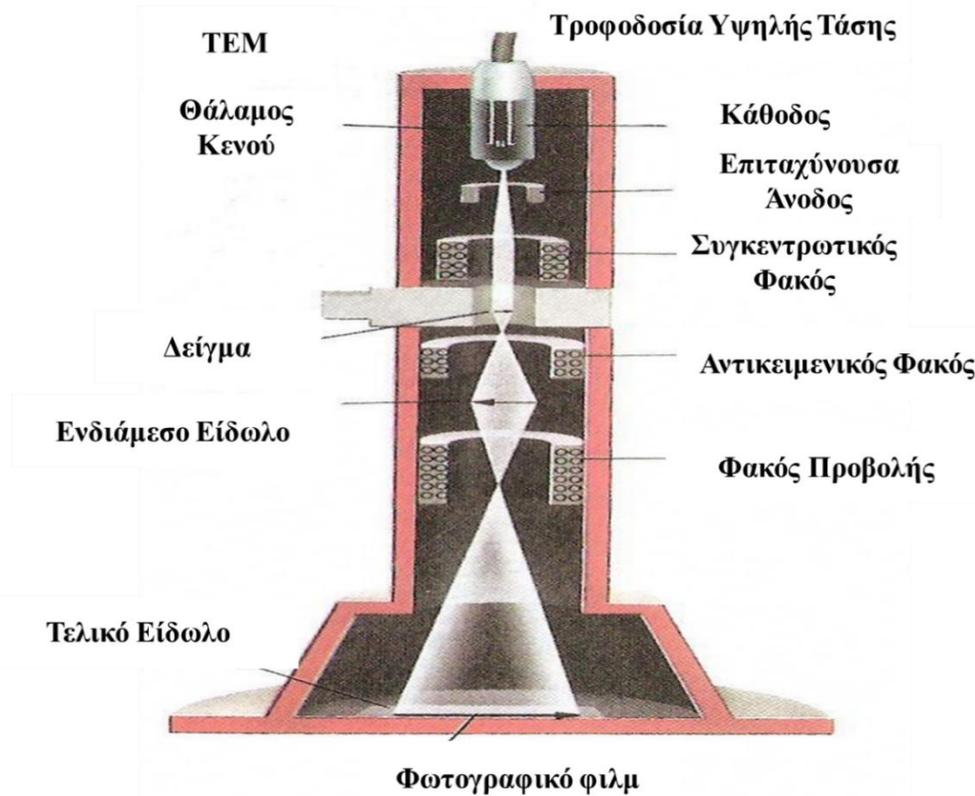
Το μήκος κύματος του φωτός είναι $\sim 0.5 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ ενώ του ηλεκτρονίου με τάση επιτάχυνσης 50 kV είναι περίπου 0.005 nm, οδηγείται σε διαφορά τάξης 10⁵. Αυξάνοντας την ταχύτητα των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται μικρότερο μήκος κύματος λ και συνεπώς αυξημένη αναλυτική ικανότητα. Στην πραγματικότητα, εξαιτίας των εκτροπών και κυρίως της σφαιρικής

εκτροπής των φακών, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρέχει 1000 φορές καλύτερη ανάλυση από το οπτικό και όχι τη θεωρητικά προβλεπόμενη διαφορά της τάξης του 10^5 .

Η σκέδαση άμορφων δειγμάτων περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση (4.18):

$$I(E_0, \alpha) = I_0 e^{-Sp(E_0, \alpha)\rho t} \quad (4.18)$$

Όπου I_0 είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία, I η ένταση της ακτινοβολίας που συλλέγεται από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού, E_0 η ενέργεια της δέσμης, ρ η πυκνότητα του δείγματος, t το πάχος του και α το μέγεθος του διαφράγματος. Η συνάρτηση Sp ονομάζεται αποτελεσματική τομή σκέδασης μάζας, (effective mass scattering cross section) και γι' αυτήν χρησιμοποιούνται θεωρητικές τιμές. Είναι φανερό ότι η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας μέσα από το δείγμα εξαρτάται από τις διακυμάνσεις πάχους του δείγματος. Χρησιμοποιώντας θεωρητικές τιμές της συνάρτησης Sp και μετρώντας το πάχος του δείγματος (από την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας), υπολογίζονται οι διακυμάνσεις της πυκνότητας του δείγματος, άρα και η σύστασή του. Μία τομή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 4.13.



Εικόνα 4.13: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.⁷¹

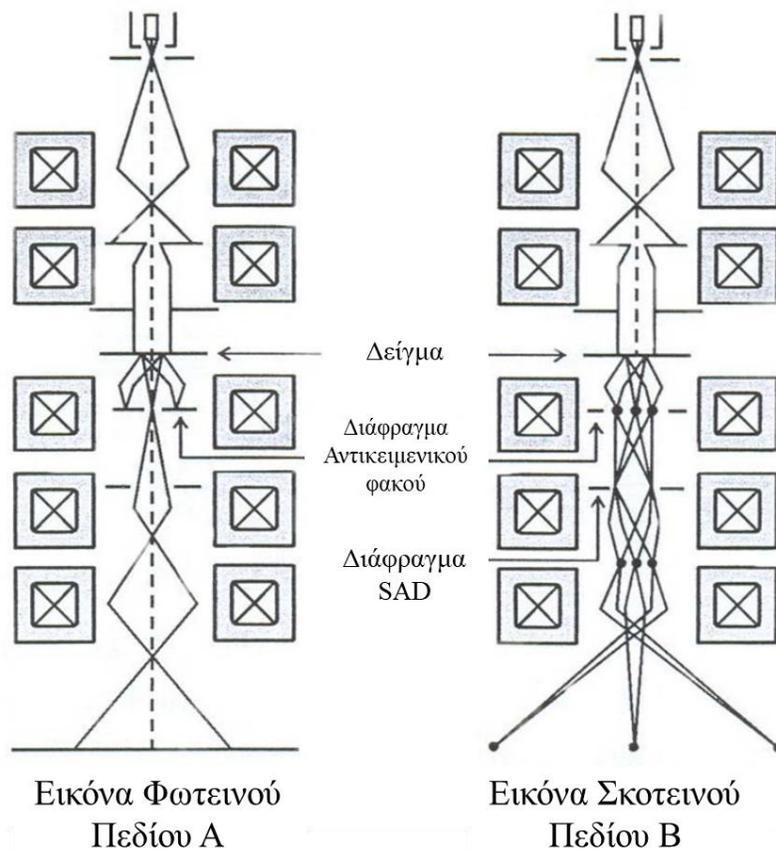
Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελείται από δύο βασικά τμήματα, αυτό του φωτισμού και αυτό της παραγωγής εικόνας. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου (W) ή εξαβοριούχου λανθάνιου (LaB_6), που παρέχει ισχυρότερη φωτεινότητα απ' ό,τι το νήμα βολφραμίου. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται τάση για να λάβει χώρα επιτάχυνση των ηλεκτρονίων της τάξης 100 - 200keV. Στα μικροσκόπια νέας τεχνολογίας η τάση κυμαίνεται από 200 - 1000kV, επιτρέποντας έτσι την δυνατότητα εξέτασης υμενίων με μεγαλύτερο πάχος, αφού τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται περισσότερο με αποτέλεσμα η δύναμη εισόδου στο δείγμα να είναι πολύ μεγαλύτερη. Οι συγκεντρωτικοί φακοί κατευθύνουν τη δέσμη πάνω στο δείγμα περιορίζουν την διάχυση της δέσμης και ρυθμίζουν την έντασή της με μία σειρά διαφραγμάτων.

Το σύστημα παραγωγής της εικόνας αποτελείται από τον αντικειμενικό φακό, τον ενδιάμεσο φακό, το φακό προβολής, την φωσφορίζουσα οθόνη όπου παρατηρείται το δείγμα και τη φωτογραφική μηχανή για τη λήψη των φωτογραφιών. Παρατηρείται λοιπόν τελικά μεγέθυνση της εικόνας του δείγματος εφόσον αυτό εμφανίζει την κατάλληλη αντίθεση και είναι σωστά εστιασμένος (focus). Το πιο σημαντικό κομμάτι του μικροσκοπίου είναι ο αντικειμενικός φακός αφού προκαλεί την πρώτη μεγέθυνση και αυξάνεται περαιτέρω από το υπόλοιπο σύστημα. Το εύρος της μεγέθυνσης χαρακτηριστικό για ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι της τάξης του $50\text{-}10^6$ φορές. Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την παραγωγή του ειδώλου του υπό εξέταση αντικειμένου, η μέθοδος του φωτεινού πεδίου (bright field imaging) και η μέθοδος του σκοτεινού πεδίου (dark field imaging).

Στη μέθοδο φωτεινού πεδίου (bright field imaging), το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού τοποθετείται στον οπτικό άξονα ώστε να συλλέγονται τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα, ενώ αποκλείονται εκείνα που σκεδάζουν. Με το τρόπο αυτό οι περιοχές του δείγματος που δεν προκαλούν σκέδαση ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές και αυτές που σκεδάζουν είναι σκοτεινές. Η μικροσκοπία φωτεινού πεδίου παρέχει πληροφορίες για τα εσωτερικά χαρακτηριστικά του δείγματος.

Στην μέθοδο σκοτεινού πεδίου (dark field imaging), ο αντικειμενικός φακός τοποθετείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να συλλέγεται μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού συλλέγει ένα μέρος από τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια με την χρήση του διαφράγματος SAD (Selected Area Diffraction). Επειδή τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και αυτά που σκεδάζονται παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες οι απεικονίσεις φωτεινού και σκοτεινού πεδίου είναι συμπληρωματικές. Στην Εικόνα 4.14 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι

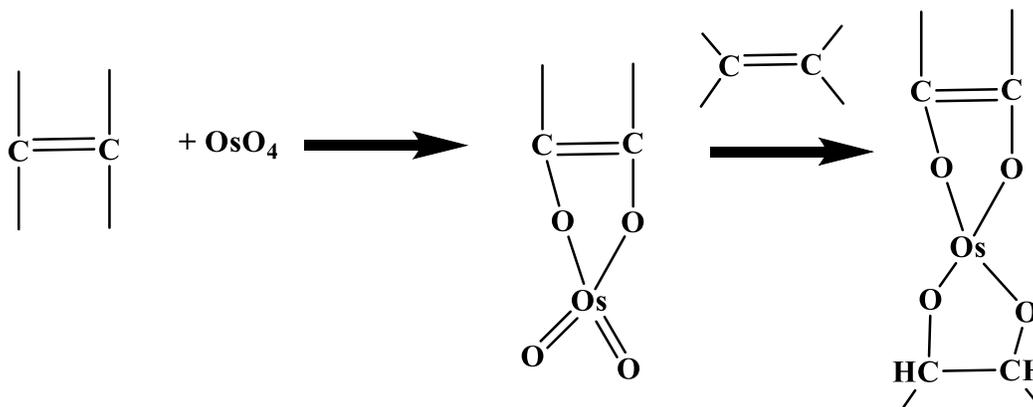
δύο διαφορετικές μέθοδοι για την παραγωγή του ειδώλου στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.



Εικόνα 4.14: Σχηματική αναπαράσταση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με: α) λειτουργία φωτεινού πεδίου και β) λειτουργία σκοτεινού πεδίου.⁷¹

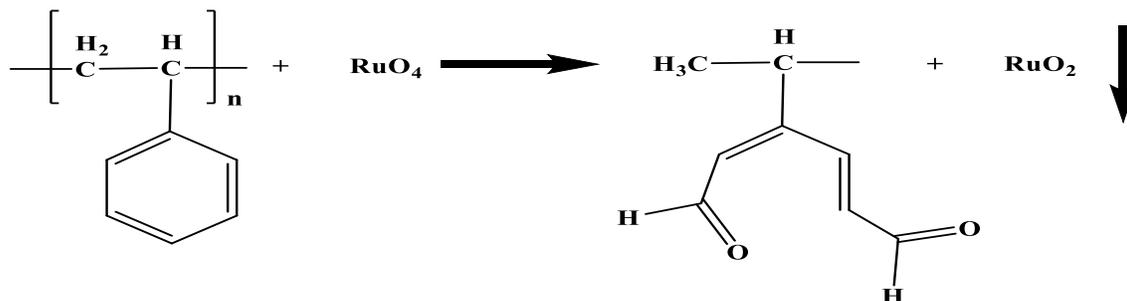
Ο σχηματισμός και η ερμηνεία του ειδώλου όπως εμφανίζεται στην οθόνη του μικροσκοπίου εξαρτάται από την αντίθεση. Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο δείγμα, αλληλεπιδρούν με αυτό και εξέρχονται μεταφέροντας πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει. Οι πληροφορίες αυτές ερμηνεύονται συνήθως με χρήση του τετραγώνου του πλάτους της κυματοσυνάρτησης και η μέθοδος ονομάζεται αντίθεση πλάτους (amplitude contrast). Η αντίθεση πάχους χαρακτηρίζεται από την αντίθεση πάχους μάζας και την αντίθεση σκέδασης και προέρχεται από το γεγονός της απώλειας ηλεκτρονίων από το είδωλο όταν αυτά σκεδάζονται έξω από την περιοχή του αντικειμενικού φακού. Με τον τρόπο αυτό περιοχές με αυξημένο πάχος και κρυσταλλικότητα εμφανίζονται σκοτεινές. Αύξηση του contrast πάχους μάζας επιτυγχάνεται με χημικό χρωματισμό των δειγμάτων με ενώσεις βαρέων μετάλλων, όπως τετροξείδιο του οσμίου ή ρουθηνίου και με μεταβολή της τάσης επιτάχυνσης της δέσμης. Η αντίθεση σκέδασης επηρεάζεται

από κρυσταλλικές περιοχές του δείγματος και μεταβάλλεται ανάλογα με το πάχος και τον προσανατολισμό τους. Ο λόγος της χρήσης τέτοιων μετάλλων οφείλεται στον αυξημένο μαζικό αριθμό των ατόμων, οπότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζουν πολύ περισσότερο. Στα συμπολυμερή κατά συστάδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς (πολυδιένια) το συνηθέστερο μέσο χρωματισμού είναι το τετροξειδίο του οσμίου (OsO_4), που προστίθεται και οξειδώνει τους διπλούς δεσμούς προκαλώντας αύξηση της αντίθεσης αλλά και σταθεροποίηση της εύκαμπτης φάσης του συμπολυμερούς στη δέσμη των ηλεκτρονίων με την ανάπτυξη σταυροδεσμών. Το αποτέλεσμα του χρωματισμού είναι η φάση του πολυδιενίου να εμφανίζεται σκοτεινόχρωμη και του άλλου συστατικού ανοιχτόχρωμη. Επίσης το OsO_4 αντιδρά μόνο με τους διπλούς δεσμούς των πολυδιενίων και καθόλου με τον αρωματικό βενζολικό δακτύλιο του πολυστυρενίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα δίνεται στην παρακάτω Εικόνα 4.15.



Εικόνα 4.15: Αντίδραση επίδρασης OsO_4 στον βινυλικό δεσμό, και σχηματισμός σταυροδεσμών.

Ένας ακόμα τρόπος χρωματισμού είναι η χρήση του RuO_4 , που όμως αντιδρά με τον βενζολικό δακτύλιο του πολυστυρενίου και χρησιμοποιείται κυρίως για χρωματισμό του PS σε συμπολυμερή του χωρίς πολυολεφίνες όπως π.χ. το PS-*b*-PEO, όπου PEO: πολυ(αιθυλενοξειδίο) και ο τρόπος δράσης του παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.16.



Εικόνα 4.16: Αντίδραση επίδρασης RuO_4 στο φαινολικό δακτύλιο του στυρενίου.

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι χημικού χρωματισμού, όπως η χρήση ατμών ιωδίου, μίγμα χλωροσουλφονικού οξέος και οξικού ουρανολεστέρα. Ακόμα είναι δυνατό να επιτευχθεί μορφολογικός χαρακτηρισμός έπειτα από την καταστροφή της μίας συστάδας από τη δέσμη των ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα. Στα συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PMMA, όπου PMMA: πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), η φάση του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) καταστρέφεται από τη δέσμη των ηλεκτρονίων, οπότε οι περιοχές του PMMA εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες αφού πλέον δεν υπάρχει υλικό για να απορροφήσει ηλεκτρόνια ενώ αυτές του PS εμφανίζονται σκοτεινές. Το μειονέκτημα όμως είναι ότι το δείγμα εμφανίζει παραμορφώσεις λόγω της απώλειας μίας εκ των δύο φάσεων και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι αρκετά δύσκολη και η διαδικασία πρέπει να γίνεται ιδιαίτερα γρήγορα. Όταν μελετούνται άμορφα δείγματα, οπότε και δεν εμφανίζονται κρυσταλλικές περιοχές για να εμφανίζεται σκέδαση, το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I_0 , που συλλέγεται από τον αντικειμενικό φακό είναι ίσο με:

$$I(E_0, \alpha) = I_0 e^{-Sp(E_0, \alpha)\rho t} \quad (4.18)$$

Όπου E_0 η ενέργεια της δέσμης, α το μέγεθος του διαφράγματος, ρ η πυκνότητα του δείγματος, t το πάχος, Sp συνάρτηση τομή σκέδασης μάζας και ρt το πάχος μάζας του δείγματος. Από τη σχέση φαίνεται ότι η ένταση εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τη τάση επιτάχυνσης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Όταν αυτή είναι μικρή, προκύπτει μειωμένη ενέργεια δέσμης, οπότε τα ηλεκτρόνια παραμένουν περισσότερο στο δείγμα οδηγώντας σε αυξημένη σκέδαση και αντίθεση. Μειονέκτημα στη περίπτωση αυτή είναι η πιθανή καταστροφή του δείγματος λόγω παρατεταμένης παραμονής των ηλεκτρονίων στο δείγμα που οδηγεί σε αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος. Η αντίθεση αυξάνεται με μείωση των διαστάσεων του διαφράγματος του αντικειμενικού φακού.

Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης Υψηλής Ευκρίνειας (HR-TEM) που ανήκει στην Μονάδα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης και Σάρωσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και στεγάζεται σε χώρους του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (Εικόνα 4.17).



Εικόνα 4.17: Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης της μονάδας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με διακριτική ικανότητα σε ατομικό επίπεδο (HR-TEM).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

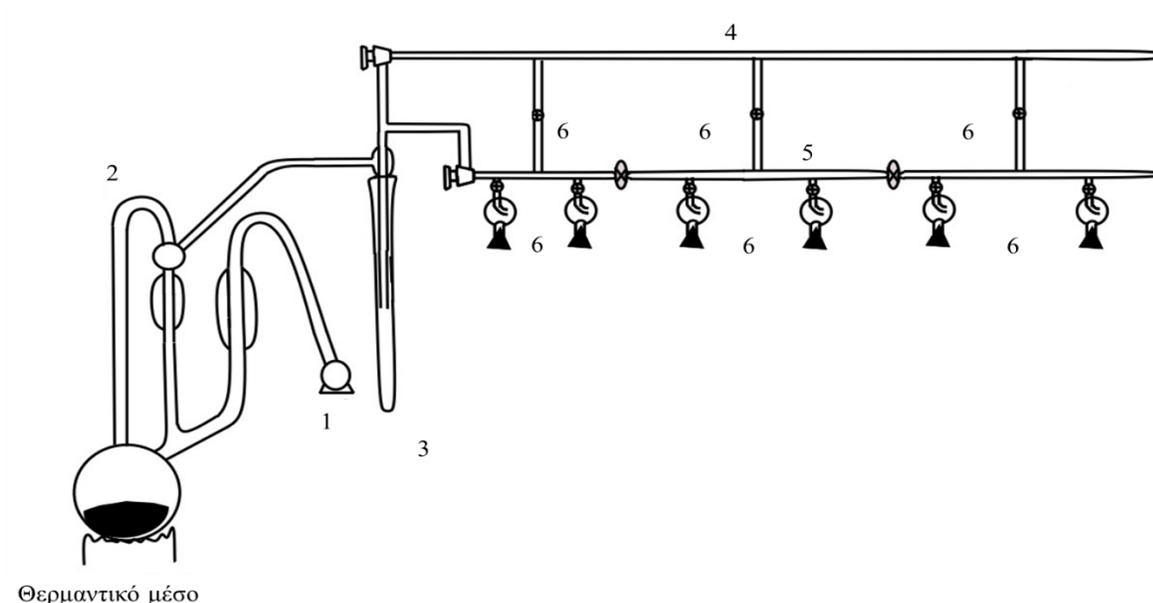
Πειραματικό Μέρος

Για τη σύνθεση των ομοπολυμερών και γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τα οποία μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία έγινε χρήση αποκλειστικά της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού και της διαδοχικής προσθήκης μονομερών υπό συνθήκες υψηλού κενού.¹³ Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμήθηκε, προκειμένου να συντεθούν καλά καθορισμένα ομοπολυμερή και συμπολυμερή με στενές κατανομές μοριακού βάρους, που να θεωρούνται πρότυπα πολυμερή με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος.¹⁴ Οι ήδη γνωστές διαδικασίες καθαρισμού για όλα τα αντιδραστήρια και τους διαλύτες θα συζητηθούν αναλυτικά παρακάτω.

5.1 Τεχνική Υψηλού Κενού

Η τεχνική υψηλού κενού είναι αναπόσπαστο κομμάτι για την μέθοδο σύνθεσης πολυμερών μέσω του ανιοντικού πολυμερισμού, διότι χωρίς την χρήση του υψηλού κενού, κατά την συνθετική πορεία των ομοπολυμερών και των δισυσταδικών συμπολυμερών θα λάμβαναν χώρα αντιδράσεις απενεργοποίησης στους απαρχητές και μακρο-απαρχητές που χρησιμοποιούνται στην διαδικασία αυτή. Μερικές από αυτές τις αντιδράσεις εμφανίζονται στην Εικόνα 2.1 στο Κεφάλαιο 2.

Οι συνθήκες υψηλού κενού επιτυγχάνονται λόγω της γραμμής υψηλού κενού, η οποία είναι κατασκευασμένη από πυρίμαχο γυαλί (Kimax ή Pyrex), το οποίο μορφοποιήθηκε μέσω επιστημονικής υαλουργίας. Η γραμμή υψηλού κενού έχει προσαρμοσμένες στρόφιγγες υψηλού κενού, στην μία άκρη έχει τοποθετηθεί μια παγίδα υγρού αζώτου και όλη η γραμμή στερεώνεται πάνω σε ειδικούς σφικτήρες που προσφέρουν την απαραίτητη σταθερότητα που πρέπει. Η εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 5.1), αποτελεί ικανοποιητική σχηματική αναπαράσταση μίας τέτοιας γυάλινης γραμμής. Οι αριθμήσεις που υπάρχουν στην εικόνα αποτελούν ένα ξεχωριστό τμήμα της γραμμής υψηλού κενού τα οποία θα αναλυθούν στην επόμενη παράγραφο.



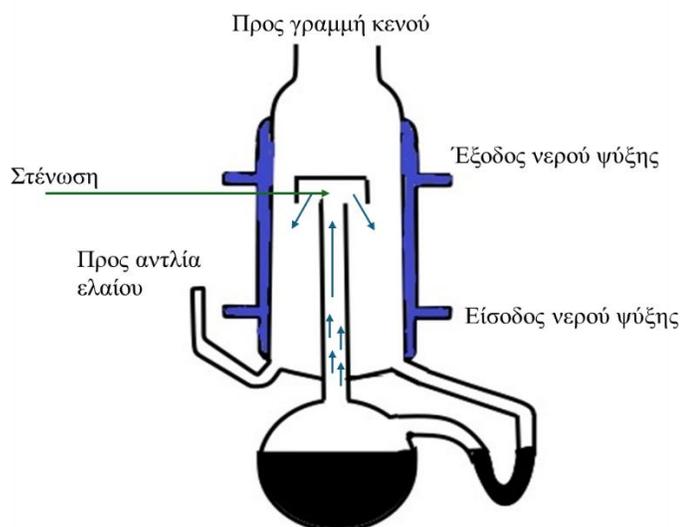
Εικόνα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής υψηλού κενού, όπου απεικονίζονται αριθμημένα τα κύρια μέρη της.¹³

Επομένως, σύμφωνα με την Εικόνα 5.1 η ανάλυση με βάση την ακόλουθη αρίθμηση έχει ως εξής:

1. Αντλία ελαίου
2. Αντλία διαχύσεως υδραργύρου μαζί με τον θερμομανδύα που την συνοδεύει
3. Παγίδα υγρού αζώτου
4. Άνω γυάλινη διαδρομή
5. Κάτω γυάλινη διαδρομή
6. Στρόφιγγες υψηλού κενού

Αρχικά, μέσω της αντλίας ελαίου θα σχηματιστεί το πρωταρχικό κενό της τάξης των $10^{-1} - 10^{-2}$ mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο βήμα ώστε ο υδράργυρος να αρχίσει να αποστάζει μέσα στη αντλία διαχύσεως όπου βρίσκεται σε χαμηλή θερμοκρασία, η οποία θερμαίνεται μέσω ενός θερμομανδύα σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου ζέσεως του ($T = 350$ °C). Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως (Εικόνα 5.2) στηρίζεται στο νόμο του Bernoulli ή αλλιώς στο θεμελιώδες θεώρημα της υδροδυναμικής, με βάση το οποίο κατά μήκος ενός αγωγού σταθερού μήκους που διέρχεται υγρό, το άθροισμα της εξωτερικής πίεσης, της δυναμικής πίεσης και της υδροστατικής πίεσης είναι σταθερό. Ειδικότερα, ο αγωγός που είναι συνδεδεμένος με την αντλία διαχύσεως υδραργύρου παρουσιάζει μία στένωση σε ένα σημείο της διαδρομής, όπου εξαιτίας της ύπαρξης

του πρωταρχικού κενού από την αντλία ελαίου, οι ατμοί του υδραργύρου, που δημιουργούνται με θέρμανση του ρευστού υδραργύρου μέσω του θερμομανδύα, επιχειρούν να περάσουν μέσα από αυτή τη στένωση. Λόγω της πολύ μικρής διατομής της, η ταχύτητα των μορίων του ατμού του υδραργύρου, που προσπαθούν να περάσουν τη στένωση, είναι μεγάλη και η υδροστατική πίεση μειώνεται σχηματίζοντας μια υποπίεση (κενό). Παράλληλα, στον αγωγό που ρέουν τα μόρια του ατμού του υδραργύρου, σε ένα σημείο μετά την στένωση υπάρχει ένας ψυκτήρας νερού που, ο οποίος δημιουργεί μία θερμοκρασιακή διαφορά ικανή να ψύξει τα τοιχώματα του αγωγού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι ατμοί του υδραργύρου να συμπυκνώνεται γρήγορα όταν έρχονται σε επαφή με τα τοιχώματα που ψύχει ο ψυκτήρας και ο πλέον υγροποιημένος υδράργυρος να επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Τελικά, με την επαναλαμβανόμενη αυτή διαδικασία σχηματίζεται το κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg (ή Torr), όπου αυτή η τιμή ισούται με την τάση ατμών του υδραργύρου, Hg. Ανάμεσα στις αντλίες ελαίου και διαχύσεως υδραργύρου βρίσκεται η παγίδα υγρού αζώτου, η οποία χρησιμοποιείται αφενός για τη συμπύκνωση των πτητικών συστατικών του συστήματος, αφετέρου για την προστασία των αντλιών ελαίου και διαχύσεως υδραργύρου από την ανάμιξη του Hg και του ελαίου με ανεπιθύμητα συστατικά, γεγονός το οποίο θα οδηγούσε στη μη σωστή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού. Με τις κατάλληλες γυάλινες στρόφιγγες, που είναι κατασκευασμένες από Teflon, το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής υψηλού κενού και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσάρτηση των κατάλληλα διαμορφωμένων συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού και γίνονται οι απαιτούμενες διεργασίες για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων και για τη σύνθεση των πολυμερών, όπως η απαέρωση των συσκευών και η απόσταξη διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, κλπ.).



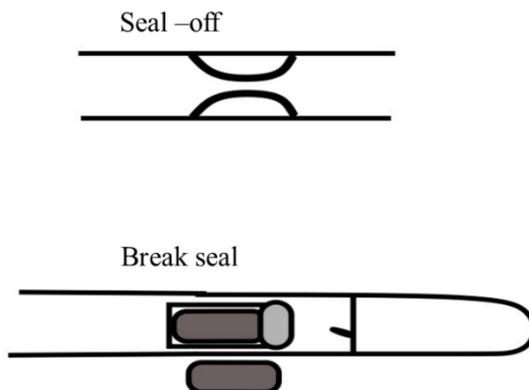
Εικόνα 5.2: Σχηματική απεικόνιση μίας αντλίας διαχύσεως.

Οι παραπάνω διεργασίες διεξάγονται στη γραμμή υψηλού κενού, αφού πρώτα χρησιμοποιηθεί ο ειδικός σπινθηριστής Tesla. Ο ειδικός σπινθηριστής Tesla χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της παρουσίας υψηλού κενού, καθώς και της παρουσίας οπών ή ρωγμών στη γραμμή υψηλού κενού, ή στις συσκευές πολυμερισμού, οι οποίες αποτελούνται από γυαλί και κατασκευάζονται στο εργαστήριο με τη χρήση επιστημονικής υαλουργίας. Το Tesla ιονίζει τους αγωγίμους φορείς που υπάρχουν στα ενεργά συστατικά της ατμόσφαιρας (O_2 , CO_2 , CO , υγρασία).

Όταν δεν υπάρχει ικανοποιητικό κενό στη γραμμή υψηλού κενού, ο ειδικός σπινθηριστής παράγει έντονο θόρυβο (υψηλής συχνότητας-χαμηλής έντασης εναλλασσόμενου ρεύματος), ενώ όταν επιτυγχάνονται καλύτερες συνθήκες κενού, ο ήχος μειώνεται. Τέλος, για να απομακρυνθεί η υγρασία από τη γραμμή υψηλού κενού και από τις συσκευές, που θα προσαρτηθούν σε αυτή, θερμαίνεται εξωτερικά το γυαλί με τη βοήθεια αναγωγικής φλόγας (flame drying).

Κύριας σημασίας και προσοχής είναι οι αντιδραστήρες (γυάλινες συσκευές) που φέρουν τα γυάλινα λεπτά υμένια (break-seals) και οι μαγνήτες που τα συνοδεύουν, ώστε να αποτραπεί κάποια μη επιθυμητή θραύση αυτού σε λάθος χρόνο. Επιπροσθέτως, για την απομάκρυνση τμημάτων από την κύρια συσκευή πολυμερισμού ή την απομάκρυνση μίας συσκευής από την γραμμή υψηλού κενού, κατασκευάζονται από πριν στην συσκευή ή στον αντιδραστήρα πολυμερισμού ειδικές στενώσεις (seal-off), οι οποίες κατά την θέρμανσή τους με τον πυρσό προπανίου-οξυγόνου σφραγίζονται μέσω της σύντηξης του γυαλιού κατά την εφαρμογή οξειδωτικής φλόγας του

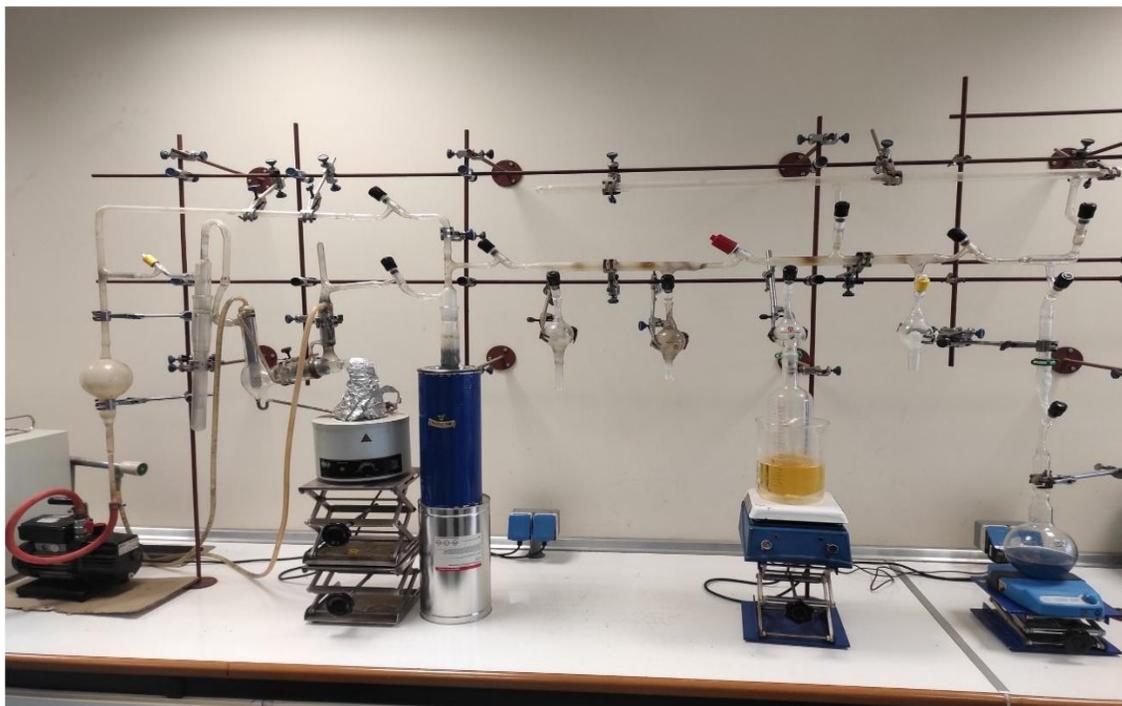
πυρσού. Στη Εικόνα 5.3 υπάρχει σχηματική αναπαράσταση για τα γυάλινα λεπτά υμένια (break-seals) και τις ειδικές στενώσεις (seal-off).



Εικόνα 5.3: Απεικόνιση λεπτού υμενίου μέσω του οποίου εισάγονται τα αντιδραστήρια στην κύρια φιάλη πολυμερισμού (αντιδραστήρα), χρησιμοποιώντας τον εσωτερικό και εξωτερικό μαγνήτη για την ελεγχόμενη θραύση του (σχήμα κάτω), καθώς και της στένωσης για την απομάκρυνση των τμημάτων της γυάλινης συσκευής (σχήμα επάνω).

Η απαέρωση και η απόσταξη του διαλύτη ή των αντιδραστηρίων στις κατάλληλα διαμορφωμένες συσκευές, που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων ή τον πολυμερισμό τους, είναι οι δύο σημαντικές φυσικές διεργασίες που πραγματοποιούνται στη γραμμή υψηλού κενού, που απεικονίζεται στην Εικόνα 5.4. Συνιστούν φυσικές διεργασίες, καθώς το χημικό δυναμικό παραμένει αμετάβλητο. Ειδικότερα, η απαέρωση γίνεται προκειμένου να απομακρυνθούν το οξυγόνο ή άλλες πτητικές ουσίες, που βρίσκονται στο διάλυμα. Ακολουθεί η περιγραφή της διαδικασίας της απαέρωσης, η οποία είναι η εξής: Το αντιδραστήριο τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη, η οποία προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και ψύχεται σταδιακά με τη χρήση κάποιου κρυογονικού μέσου, συνήθως υγρού αζώτου (-196°C). Μετά την ολοκλήρωση της ψύξης του διαλύματος, ανοίγεται η στρόφιγγα που συνδέει τη φιάλη με τη γραμμή υψηλού κενού για μερικά λεπτά και απομακρύνεται το οξυγόνο μέσω της γραμμής. Στη συνέχεια, αφού γίνει έλεγχος για την αποκατάσταση του υψηλού κενού με τη χρήση του σπινθηριστή Tesla, η στρόφιγγα κλείνεται και ξεπαγώνεται η σφαιρική φιάλη με νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η διαδικασία της απαέρωσης επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί υψηλό κενό στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία της απόσταξης πραγματοποιείται είτε πάνω στη γραμμή υψηλού κενού κατά τον καθαρισμό ενός διαλύτη ή αντιδραστηρίου, είτε σε μία συσκευή που έχει υψηλό κενό. Όταν η απόσταξη πραγματοποιείται πάνω στη γραμμή υψηλού κενού, το τμήμα, στο οποίο είναι προσαρμοσμένες οι δύο φιάλες, πρέπει να απομονώνεται από το υπόλοιπο, αλλιώς το διάλυμα θα

διέλθει στην παγίδα υγρού αζώτου. Λόγω του υψηλού κενού στη γραμμή κενού, η απόσταξη (διαλυτών, μονομερών, κ.λπ.) γίνεται εύκολα με θέρμανση της φιάλης, που περιέχει το προς απόσταξη υγρό και με ταυτόχρονη ψύξη της φιάλης υποδοχής (με υγρό άζωτο).⁶⁹

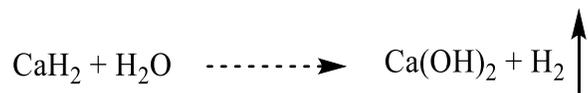


Εικόνα 5.4: Γραμμή υψηλού κενού που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο για την διεξαγωγή καθαρισμών μονομερών, διαλυτών, μέσων τερματισμού και αντιδράσεων πολυμερισμού.

5.2 Καθαρισμοί Μονομερών

5.2.1 Στυρένιο (St)

Σε μία σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) τοποθετείται η επιθυμητή ποσότητα στυρενίου και ένας αναδευτήρας από τεφλόν. Ο σκοπός είναι να απομακρυνθούν ίχνη υγρασίας σύμφωνα με την αντίδραση που απεικονίζεται στην Εικόνα 5.5. Η σφαιρική φιάλη φέρει ειδικό εσμύρισμα τέτοιο ώστε να μπορεί να τοποθετηθεί στην γραμμή υψηλού κενού, και αποτελεί συσκευή απόσταξης μικρής διαδρομής (short path distillation apparatus), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.6. Η συσκευή αφού απαερωθεί, αφήνεται υπό ανάδευση όλο το βράδυ (overnight), ώστε το υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) να αντιδράσει με πιθανά ίχνη υγρασίας και άλλες ακαθαρσίες όπου είναι ικανές να δράσουν αποτρεπτικά ως προς τον ζωντανό χαρακτήρα του ανιοντικού πολυμερισμού.



Εικόνα 5.5: Αντίδραση του CaH₂ με την υγρασία.

Έπειτα, απαερώνεται ακόμα 2 φορές, πριν αποσταχθεί το διάλυμα, σε μία νέα φιάλη η οποία περιέχει κατάλληλη ποσότητα κανονικού διβουτυλομαγνήσιο (n-Bu₂Mg) διαλυμένο σε επτάνιο (C₇H₁₆) το οποίο εισέρχεται απευθείας στην γυάλινη φιάλη. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι για τον καλό και ικανοποιητικό καθαρισμό του στυρενίου από το διβουτυλομαγνήσιο (n-Bu₂Mg) πρέπει είναι αναλογία να είναι κατά προσέγγιση:

$$\frac{[\text{μονομερές}]}{\text{n-Bu}_2\text{Mg}} = \frac{20}{1} \quad (5.1)$$

Μετά την προσθήκη του n-Bu₂Mg το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 3 ώρες σε χαμηλή θερμοκρασία (0°C), ώστε να αντιδράσει και να δεσμεύσει τυχόν ακαθαρσίες. Στη συνέχεια απαερώνεται και αποστάζεται σε κατάλληλα βαθμονομημένες αμπούλες, όπου με το πέρας της απόσταξης, με την χρήση του πυρσού με οξειδωτική φλόγα οι αμπούλες απομακρύνονται από την γραμμή υψηλού κενού οι οποίες μπορούν να αποθηκευτούν στους -20°C έως και 6 μήνες.



Εικόνα 5.6: Πορεία καθαρισμού στυρενίου.

Μετά το πέρας την απόσταξης και της απομάκρυνσης των αμπουλών από την γραμμή υψηλού κενού, μία από τις αμπούλες που περιέχουν μεγάλη ποσότητα στυρενίου (St) προσαρτάται μέσω επιστημονικής υαλοουργίας σε κατάλληλα βαθμονομημένη αμπουλοσυσκευή η οποία απεικονίζεται στη Εικόνα 5.7.

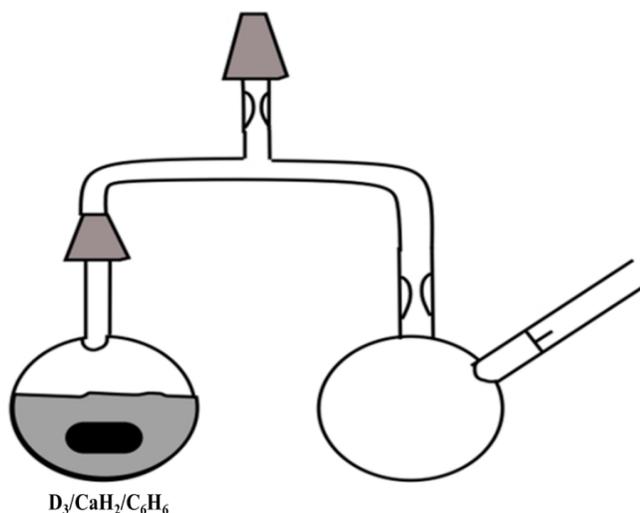


Εικόνα 5.7: Αμπουλοσυσκευή St με κατάλληλα βαθμονομημένες αμπούλες.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.7, μετά την κατασκευή της τελικής αμπουλοσυσκευής του στυρενίου (St), η συσκευή προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού προκειμένου να επιτευχθεί το υψηλό κενό και στο υπόλοιπο τμήμα της συσκευής. Εφόσον, λάβει τέλος αυτή η διεργασία η συσκευή απομακρύνεται με οξειδωτική φλόγα στην στένωση (seal-off) που διαθέτει η συσκευή λίγο πιο κάτω από το εσμύρισμα με το οποίο έχει προσαρμοστεί στην γραμμή υψηλού κενού. Εφόσον, η συσκευή απομακρυνθεί μέσω του πυρσού από την γραμμή υψηλού κενού, η συσκευή έρχεται σε επαφή με ένα ύφασμα εμποτισμένο στο υγρό άζωτο, στην κεντρική αμπούλα που διαθέτει την ποσότητα του στυρενίου (St) με σκοπό την πτώση τάσης ατμών του στυρενίου (St) και αμέσως μετά θραύεται μέσω του μαγνήτη το γυάλινο λεπτό υμένιο (break-seal). Σε αυτή την κατάσταση στην αμπουλοσυσκευή με μια χαμηλή διαφορά θερμοκρασίας είναι εφικτή η απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας του στυρενίου (St) στην επιθυμητή βαθμονομημένη αμπούλα η οποία μετά απομακρύνεται μέσω του πυρσού με χρήση οξειδωτικής φλόγας στην στένωση (seal-off) που διαθέτει η αμπούλα. Τέλος η αμπουλοσυσκευή του στυρενίου (St) μπορεί να επαναπαποθηκευτεί στους -20°C έως και 6 μήνες.

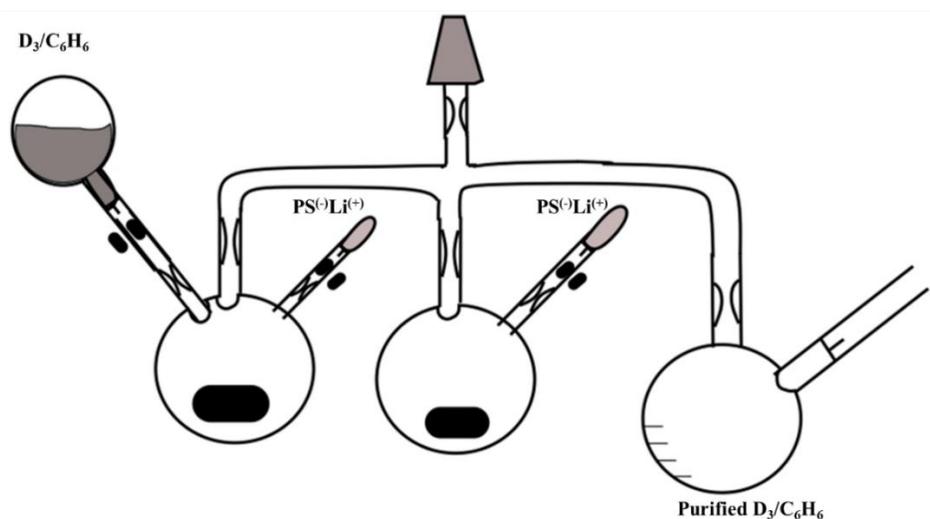
5.2.2 Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D_3)

Ορισμένη ποσότητα στερεής D_3 η οποία έχει ζυγιστεί προσεκτικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με λεπτότατα διαμερισμένο CaH_2 , για δέσμευση της υγρασίας. Μετέπειτα η σφαιρική φιάλη προσαρτάται σε ειδική συσκευή απόσταξης ‘short path distillation’ στην οποία προϋπάρχει προσαρτημένη μια 2η φιάλη η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την περισυλλογή του διαλύματος της D_3 μετά από τον καθαρισμό με το υδρίδιο του ασβεστίου. Η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού όπου πραγματοποιείται απαέρωση και ακολούθως απόσταξη διαλύτη βενζολίου σε αναλογία 1:1 στην 1η φιάλη όπου εμπεριέχεται η D_3 και το CaH_2 . Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για ένα ολόκληρο βράδυ, μια τέτοια γυάλινη συσκευή παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.8. Την επόμενη μέρα γίνεται πάλι απαέρωση στο διάλυμα και απόσταξη του βενζολίου στην 2η φιάλη, η οποία είναι κενή, με τη βοήθεια βραστόυ νερού και μετά ακολουθεί από εξάχνωση της D_3 , αφού είναι σε στερεή μορφή, μέσω αναγωγικής φλόγας του πυρσού. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία η φιάλη με το βενζόλιο και την D_3 απομακρύνεται με σύντηξη μέσω φλόγας από τη συσκευή και τοποθετείται σε μια διαφορετική συσκευή τύπου ‘short path distillation’. Αυτή η συσκευή έχει προσαρτημένη μια κενή βαθμονομημένη φιάλη, όπου θα ληφθεί το διάλυμα της D_3 με το βενζόλιο αφού πραγματοποιηθούν διεργασίες καθαρισμού. Επιπλέον σε αυτή την συσκευή προϋπάρχουν δύο αμπούλες με ενεργό πολυστυρολίθιο $PS^{(-)}Li^{(+)}$ με διαλύτη βενζόλιο, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό του μονομερούς της D_3 . Το πολυστυρολίθιο $PS^{(-)}Li^{(+)}$ έχει παραχθεί από στυρένιο και n-BuLi σε αναλογία 1:5 ml.



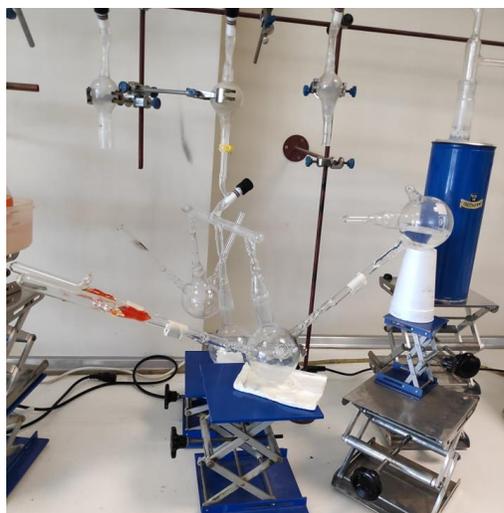
Εικόνα 5.8: Σχεδιάγραμμα αμπουλοσυσσκευής τύπου short path distillation για την πρώτη ημέρα καθαρισμού της D_3 .

Η νέα συσκευή τύπου ‘short path distillation’ προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, για να επιτευχθεί υψηλό κενό και στη συνέχεια θραύονται οι γυάλινοι υμένες (break-seal), του ενεργού $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ και της D_3 /βενζολίου, μια τέτοια συσκευή παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.9. Το διάλυμα της D_3 με το $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ αφήνεται υπό ανάδευση για δύο ώρες. Ένδειξη της καθαρότητας του διαλύματος γίνεται εμφανής από το πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα που εμφανίζει. Αφού, ολοκληρωθεί η ανάδευση, επαναλαμβάνονται οι διεργασίες της απόσταξης και της εξάχνωσης για το βενζόλιο και την D_3 αντίστοιχα. Ακολούθως επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία άλλη μία φορά και εν τέλει το διάλυμα μεταφέρεται σε βαθμονομημένη φιάλη μέσω εξάχνωσης και απόσταξης, η οποία απομακρύνεται μέσω σύντηξης με οξειδωτική φλόγα του πυρσού.



Εικόνα 5.9: Σχεδιάγραμμα αμπουλοσυσσκευής τύπου short path distillation για την δεύτερη ημέρα καθαρισμού της D_3 .

Η D_3 διαχωρίζεται σε κατάλληλη αμπουλοσυσσκευή και τοποθετείται στην κατάψυξη υπό θερμοκρασία -20°C . Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του διαλύματος, λαμβάνεται μικρή ποσότητα και πραγματοποιείται πολυμερισμός της D_3 με γνωστής ποσότητας και συγκέντρωσης απαρχητή sec-BuLi . Τέλος, στην Εικόνα 5.10 παρουσιάζεται το τελικό στάδιο καθαρισμού της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D_3).

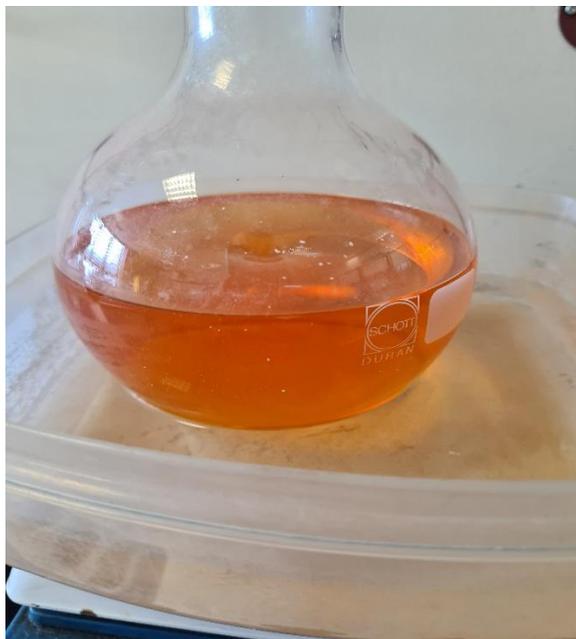


Εικόνα 5.10: Τελικό στάδιο καθαρισμού της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης (D₃).

5.3 Καθαρισμοί Διαλυτών

5.3.1 Καθαρισμός Βενζολίου

Σε φιάλη με κατάλληλο εσμύρισμα, εντός της οποίας υπάρχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) εισάγεται ποσότητα βενζολίου υψηλής καθαρότητας. Στη συνέχεια προσαρτάται στη γραμμή υψηλού κενού όπου πραγματοποιείται απαέρωση και αφήνεται για ανάδευση για ένα ολόκληρο βράδυ, ώστε να δεσμευθούν ίχνη υγρασίας τα οποία αντιδρούν με το CaH_2 . Την επόμενη ημέρα ακολουθούν άλλες δυο απαερώσεις και μετέπειτα το βενζόλιο αποστάζεται σε βαθμονομημένη σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει ορισμένη ποσότητα με ενεργό πολυστυρολιθίου ($\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$). Το πολυστυρολιθίου προέκυψε από την αντίδραση ποσότητας στυρενίου με περίσσεια απαρχητή κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) σε αναλογία 1:9. Το διάλυμα εμφανίζει χαρακτηριστικό πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα, το οποίο παραμένει μετά από την ολοκλήρωση της διαδικασίας της απόσταξης. Το χρώμα αυτό αποτελεί ένδειξη υψηλής καθαρότητας του διαλύτη, καθώς υποδεικνύει πως δεν υπάρχουν προσμίξεις οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα των μακροανιόντων του πολυστυρολιθίου ($\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$) και να τα απενεργοποιήσουν. Στην παρακάτω Εικόνα 5.11 απεικονίζεται κατάλληλη ποσότητα βενζολίου που εμπεριέχει ($\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$) με την σφαιρική φιάλη να είναι προσαρτημένη στην γραμμή υψηλού κενού.

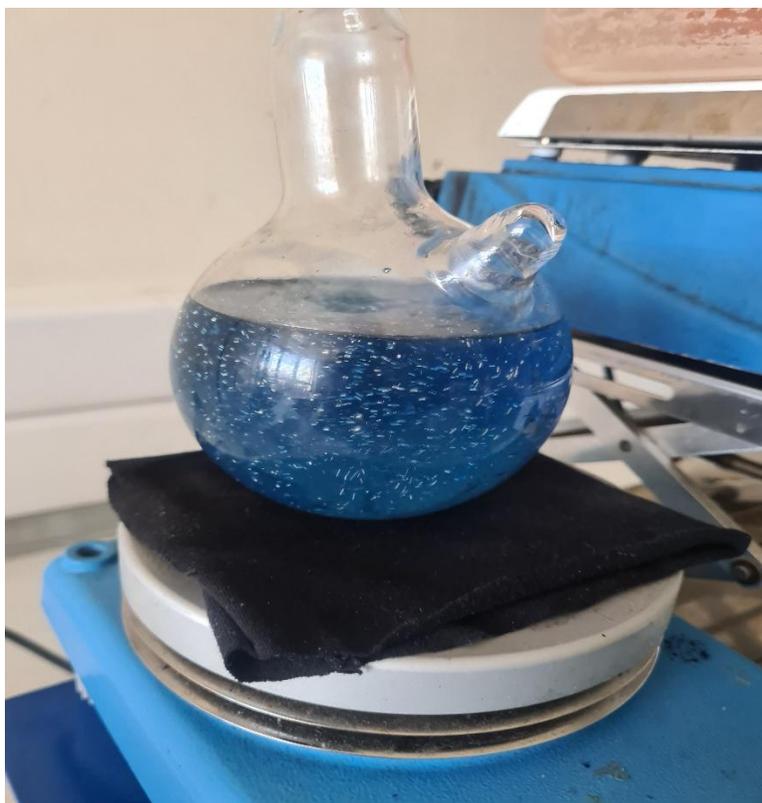


Εικόνα 5.11: Απεικονίζεται κατάλληλη ποσότητα βενζολίου που εμπεριέχει $PS^{(-)}Li^{(+)}$ με την σφαιρική φιάλη να είναι προσαρτημένη στην γραμμή υψηλού κενού.

5.3.2 Τετραϋδροφουράνιο

Ο καθαρισμός του τετραϋδροφουρανίου (THF) διαφέρει αρκετά από του βενζολίου που αναφέραμε στην προηγούμενη παράγραφο. Αρχικά, ο καθαρισμός του τετραϋδροφουρανίου έχουμε δύο ξεχωριστά στάδια τα οποία διαρκούν από μια ημέρα το κάθε ένα. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται μία διαδικασία επαναρροής. Σε σφαιρική φιάλη όπου εμπεριέχει κομμάτια διαμελισμένου μεταλλικού νατρίου εισάγεται επιθυμητή ποσότητα διαλύτη THF. Στην συνέχεια, η σφαιρική φιάλη προσαρτάται μέσα σε ένα θερμομανδύα με σκοπό την θέρμανση του διαλύτη παρουσία του μεταλλικού νατρίου και για την αποδέσμευση της υγρασίας αυτού, αφού το THF είναι ένας υγροσκοπικός διαλύτης. Εκτός από την ύπαρξη του θερμομανδύα στην όλη διάταξη εισάγεται και ένα ψυκτήρας με σκοπό την υγροποίηση και συλλογή των ατμών του «καθαρού» πλέον διαλύτη σε συγκεκριμένη φιάλη για να ακολουθήσει το δεύτερο στάδιο καθαρισμού επάνω στην γραμμή υψηλού κενού. Η φιάλη αυτή, μεταφέρεται στην γραμμή υψηλού κενού όπου και απαερώνεται, αφήνεται υπό ανάδευση με αναδευτήρα τεφλόν για 18 ώρες και έπειτα ακολουθούν ακόμα δύο απαερώσεις. Με το τέλος των τελευταίων απαερώσεων στην γραμμή κενού προσαρμόζεται μια νέα σφαιρική φιάλη που φέρει κατάλληλη στρόφιγγα και περιέχει εντός της ένα ενεργό κράμα νατρίου-καλίου (Na/K) σε αναλογία (1:3) και αποστάζεται το καθαρό διάλυμα του THF στην σφαιρική φιάλη. Η ενεργοποίηση του κράματος νατρίου-καλίου (Na/K) γίνεται

πολύ προσεκτικά μέσω της αναγωγικής φλόγας του πυρσού εξωτερικά από την φιάλη και δεν γίνεται χρήση αναδευτήρα τεφλόν αλλά μέσω μαγνητικού αναδευτήρα Alnico ο οποίος έχει εγκλωβιστεί σε ειδικό γυαλί Kimax ή Pyrex. Αφού έχει επιτευχθεί η ενεργοποίηση του κράματος και έχει αποσταχθεί ο διαλύτης απαιτείται έντονη ανάδευση με σκοπό τον ικανοποιητικό διαμερισμό του κράματος με μορφή μικρών σφαιριδίων για την αύξηση της δραστηριότητας. Τέλος, η εμφάνιση του έντονου μπλε χρώματος λόγω της ελεύθερης κίνησης των ηλεκτρονίων του καλίου στο THF υποδεικνύει την υψηλή καθαρότητα του διαλύτη όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.12.



Εικόνα 5.12: Προσαρτημένη σφαιρική φιάλη στη γραμμή υψηλού κενού που περιέχει THF σε κράμα K/Na σε αναλογία 3/1

5.4 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων

5.4.1 Καθαρισμός και Αραίωση Απαρχητή

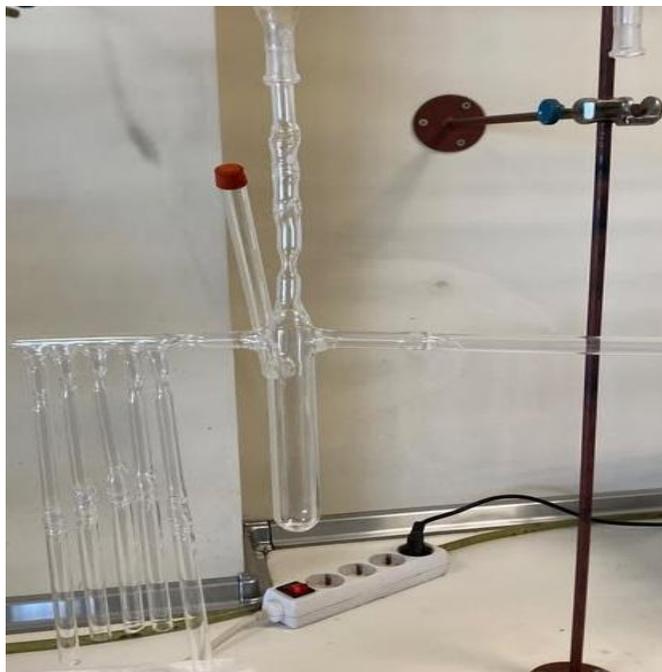
Ο απαρχητής που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi), αλλά όχι ακριβώς όπως λαμβάνεται από το εμπόριο, διότι βρίσκεται σε αυτή την μορφή διαλυμένος σε εξάνιο στα 100ml με συγκέντρωση υψηλή (1.4 M), επομένως η αραίωση του είναι απαραίτητη έως ότου φτάσουμε την επιθυμητή συγκέντρωση για την διεξαγωγή του πείραμα. Ο τύπος για τον υπολογισμό της νέας αραιωμένης συγκέντρωσης βασίζεται στον νόμο αραιώσης του Ostwald

σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση (5.2) ώστε να μπορέσει να δράσει ως βασικό αντιδραστήριο για την εκκίνηση του πολυμερισμού για την επιτυχή σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS και των εκάστοτε ομοπολυμερών PS και PDMS αντίστοιχα.

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (5.2)$$

Η αραιώση του απαρχητή πρέπει να γίνει υπό παρουσία κενού για να μην απενεργοποιηθεί σύμφωνα με τις αντιδράσεις απενεργοποίησης που περιγράφονται στην Εικόνα 2.1, επομένως η αραιώση λαμβάνει χώρα σε ειδική γυάλινη συσκευή με κατάλληλα βαθμονομημένες αμπούλες, οποία προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού. Πριν λάβει χώρα η αραιώση του δευτεροταγούς βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi), στην συσκευή μέσω σύριγγας έχει τοποθετηθεί εντός αυτής μία μικρή ποσότητα από κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) το οποίο θα δράσει ως καθαριστικό μέσω στο εσωτερικό της συσκευής και έπειτα θα απομακρυνθεί. Μετά τον καθαρισμό της συσκευής, μέσω σύριγγας επιλέγεται η επιθυμητή ποσότητα του αρχικού διαλύματος από το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) συγκέντρωση (1.4 M) και την τοποθετείται στην συσκευή, διαπερνώντας το ελαστικό πώμα (*septum*) με την σύριγγα και μέσω απόσταξης απομακρύνεται το εξάνιο του διαλύματος, αφού είναι πτητικό, προς την παγίδα υγρού αζώτου όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.13.

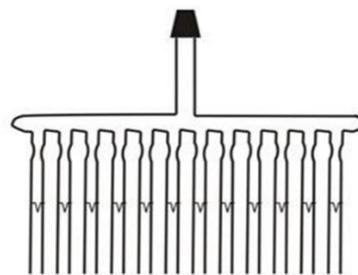
Εφόσον περάσει αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να απομακρυνθεί η ποσότητα του εξανίου προς την παγίδα υγρού αζώτου, στην συσκευή αποστάζεται την επιθυμητή ποσότητα διαλύτη, στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι το βενζόλιο, με την χρήση υγρού αζώτου για την μεταφορά του διαλύτη κατά την απόσταξη και η συσκευή απομακρύνεται από την γραμμή υψηλού κενού. Εν κατακλείδι, η συσκευή μπορεί να αποθηκευτεί στους -20°C, ώστε να χρησιμοποιηθεί αργότερα για την σύνθεση των πολυμερών.



Εικόνα 5.13: Κατάλληλα βαθμονομημένη αμπολοσυσκευή μέσω επιστημονικής υαλοργιάς για την λήψη κατάλληλης συγκέντρωσης απαρχητή (sec-BuLi).

5.4.2 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού Μεθανόλης

Η μεθανόλη εισάγεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου και αναδευτήρα από τεφλόν. Η φιάλη προσαρτάται στη γραμμή υψηλού κενού και αφού απαερωθεί προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη οξυγόνου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, αφήνεται υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα, απαερώνεται εκ νέου δύο φορές και τελικά η καθαρισμένη μεθανόλη αποστάζεται σε αμπούλες σε μικρές ποσότητες (~1ml) ικανές να τερματίσουν τα ενεργά μακροανιόντα των δυσσταδικών συμπολυμερών, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.14.



Εικόνα 5.14: Αμπουλοσυσσκευή μεθανόλης με βαθμονομημένες αμπούλες του 1ml.

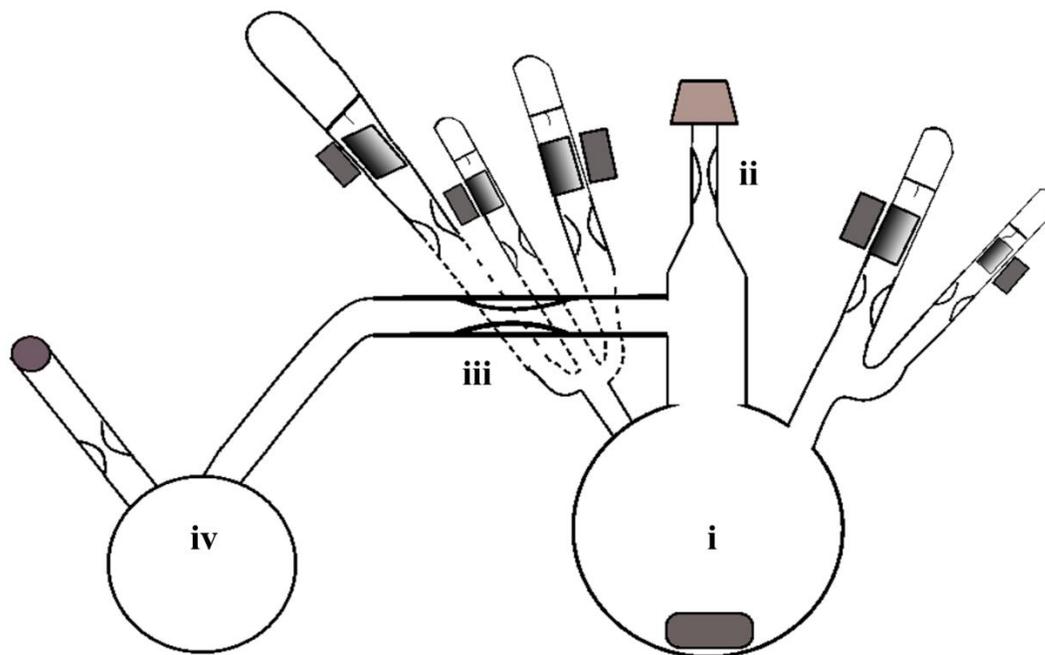
5.5 Συνθετική Πορεία

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, συντέθηκαν γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, όπου A και B είναι συστάδες με διαφορετική χημική σύσταση με σκοπό την επίτευξη μικροφασικού διαχωρισμού και ομοπολυμερή αυτών. Προέκυψαν μείγματα των συμπολυμερών με τα ομοπολυμερή τα οποία βρίσκονταν στην μορφή διαλύματος αναμεμιγμένα μεταξύ τους σε συγκέντρωση ~4% κ.β. σε τολουόλιο με προσθήκη του αντίστοιχου ομοπολυμερούς στο συμπολυμερές σε αναλογίες 5/95 και 10/90 (ομοπολυμερές/συμπολυμερές) με σκοπό την σύγκρισή τους με τα πρόδρομα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή ώστε να γίνει η τελική τους ανάλυση ως προς τον μικροφασικού διαχωρισμού και σε μεταβατικό στάδιο σε νανοτεχνολογικές εφαρμογές. Όλες οι πορείες σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν μέσω ανιοντικού πολυμερισμού με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών υπό συνθήκες υψηλού κενού.

5.5.1 Καθαρισμός Συσκευής Πολυμερισμού

Αρχικά, πριν την διεξαγωγή οποιασδήποτε συνθετική πορείας για οποιοδήποτε τύπου πολυμερές μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, δηλαδή για την περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών και για την σύνθεση των εκάστοτε ομοπολυμερών, πρέπει να γίνει πρώτα ο καθαρισμός της κύριας συσκευής πολυμερισμού. Επομένως πρέπει να αναφερθεί η πορεία καθαρισμού της συσκευής προτού αναφερθεί η σύνθεση των συμπολυμερών και των ομοπολυμερών. Για την κατανόηση της πορείας καθαρισμού θα γίνει αναφορά όλης της διαδικασίας με βάση την Εικόνα 5.15. Στις συσκευές πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της σύνθεσης των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών και των εκάστοτε ομοπολυμερών προηγήθηκε ο καθαρισμός της εκάστοτε συσκευής ξεχωριστά με την πορεία που

θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο. Τέτοιου τύπου συσκευές έχουν κατασκευαστεί μέσω επιστημονικής υαλοργιάς και αυτές απεικονίζονται στις παρακάτω Εικόνες 5.16-5.24.



Εικόνα 5.15: Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής πολυμερισμού στην οποία είναι εμφανής η κύρια φιάλη πολυμερισμού, το τμήμα καθαρισμού, οι αμπούλες που περιέχουν τα κατάλληλα αντιδραστήρια και το εσμύρισμα για της προσαρμογή της στην γραμμή υψηλού κενού.

Αφού στην συσκευή πολυμερισμού έχουν προσαρμοστεί μέσω επιστημονικής υαλοργιάς οι κατάλληλα βαθμονομημένες αμπούλες που περιέχουν τα καθαρά αντιδραστήρια, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η συσκευή πολυμερισμού προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού μέσω του εσμυρίσματος που φέρει η συσκευή πάνω από την κύρια φιάλη πολυμερισμού που απεικονίζεται στην Εικόνα 5.15, σημείο ii. Η συσκευή ελέγχεται μέσω του σπινθηριστή Tesla (Tesla coil) για την ύπαρξη οπών. Εφόσον, έχει επιβεβαιωθεί ότι η συσκευή δεν έχει οπές, μέσω της αναγωγικής φλόγας του πυρσού, θερμαίνονται εξωτερικά τα τοιχώματα της συσκευής με σκοπό την απομάκρυνση πιθανών ιχνών υγρασίας από το εσωτερικό της συσκευής και να απορριφθούν στην παγίδα υγρού αζώτου, (flame drying). Αυτή η διαδικασία πρέπει να επαναληφθεί όσες φορές είναι απαραίτητο έως ότου ο ήχος του σπινθηριστή Tesla (Tesla coil) να γίνει ασθενέστερος ή να μην παράγει καθόλου θόρυβο, διότι τότε είναι εξασφαλισμένο το υψηλό κενό εντός της συσκευής πολυμερισμού. Μετά την επιβεβαίωση του κενού εντός της

συσκευής, στο τμήμα καθαρισμού της συσκευής πολυμερισμού εισάγεται μέσω σύριγγας, μικρή ποσότητα εμπορικά διαθέσιμου κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi), διαλυμένο σε εξάνιο με συγκέντρωση 1.4M. Η σύριγγα με την οποία λαμβάνεται η επιθυμητή ποσότητα του κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) έχει στο εσωτερικό της αδρανή ατμόσφαιρα με σκοπό την μη απενεργοποίηση του μέσου καθαρισμού της συσκευής. Το κανονικό βουτυλολιθίο εισέρχεται στην συσκευή πολυμερισμού μέσω του ελαστικού πώματος (injection), το οποίο είναι προσαρτημένο μέσω επιστημονικής υαλουργίας στην συσκευή στο μέρος του τμήματος καθαρισμού (purge section) της συσκευής, (Εικόνα 5.15 σημείο iv). Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι πριν γίνει η εισαγωγή του κανονικού βουτυλολιθίου (injection), η στρόφιγγα που είναι συνδεδεμένη με την συσκευή πολυμερισμού είναι κλειστή με σκοπό το κανονικό βουτυλολιθίο διαλυμένο σε εξάνιο να παραμείνει εντός του τμήματος καθαρισμού. Σε επόμενο στάδιο έρχεται σε επαφή ένα εμβαπτισμένο πανί με υγρό άζωτο, πάνω και κάτω από το seal-off, με σκοπό τον καθαρισμό του τμήματος της διαδρομής.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία καθαρισμού του τμήματος του injection, το τμήμα καθαρισμού εμβαπτίζεται στο υγρό άζωτο και μέσω του πυρσού, με χρήση οξειδωτικής φλόγας, στο seal-off, απομακρύνεται το injection από το τμήμα καθαρισμού. Με το που επανέλθει το τμήμα καθαρισμού σε θερμοκρασία δωματίου, η στρόφιγγα που είναι συνδεδεμένη η συσκευή πολυμερισμού ανοίγει με σκοπό να απομακρυνθεί το εξάνιο και να μείνει το κανονικό βουτυλολιθίο στο τμήμα της συσκευής καθαρισμού, αφού το κανονικό βουτυλολιθίο είναι στερεό και δεν μπορεί να αποσταχθεί. Ακολουθεί διαδικασία απαέρωσης της συσκευής με σκοπό την απομάκρυνση οποιοδήποτε πτητικών ουσιών προς την παγίδα υγρού αζώτου.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, τουλάχιστον για την σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS αλλά και για τα ομοπολυμερή PDMS για την σύνθεσή τους απαιτείται μίγμα διαλυτών δηλαδή χρησιμοποιείται βενζόλιο και τετραϋδροφουράνιο σε αναλογία κατά προσέγγιση 1:1. Ωστόσο, ο αρχικός διαλύτης πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε στις συνθετικές πορείες ήταν σε κάθε περίπτωση το βενζόλιο (C₆H₆) και επομένως στην διαδικασία καθαρισμού των συσκευών δεν χρειάστηκε η προσθήκη κάποιου άλλου αντιδραστηρίου καθαρισμού της συσκευής εκτός του κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) για την διαδικασία καθαρισμού.

Επομένως, αφού έχει απομακρυνθεί από την συσκευή πολυμερισμού το εξάνιο του κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi), είναι δυνατόν να εκκινήσει η απόσταξη της επιθυμητής

ποσότητας του βενζολίου εντός της κύριας συσκευής πολυμερισμού η οποία κατευθύνεται απευθείας στο τμήμα καθαρισμού που είναι εμβαπτισμένο με υγρό άζωτο, στο οποίο παραμένει το στερεό κανονικό βουτυλολίθιο. Με το πέρας της απόσταξης της επιθυμητής ποσότητας του διαλύτη εντός της συσκευής πολυμερισμού ακολουθεί διαδικασία απαέρωσης με σκοπό την απομάκρυνση όλων των πτητικών ουσιών προς την παγίδα υγρού αζώτου.

Με το πέρας της διαδικασίας είναι δυνατόν η συσκευή να απομακρυνθεί από την γραμμή υψηλού κενού με χρήση της οξειδωτικής φλόγας του πυρσού, στο seal-off που φέρει η συσκευή κάτω από το εσμύρισμα με το οποίο είχε προσαρτηθεί σε αυτή. Εφόσον η συσκευή απομακρυνθεί από την γραμμή υψηλού κενού αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σκοπό το μίγμα βενζολίου-κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) να υγροποιηθεί. Μόλις το μίγμα υγροποιηθεί μεταφέρεται σε όλη την συσκευή αρκετές φορές με σκοπό να μην υπάρξουν αντιδράσεις τερματισμού στον πολυμερισμό αφού το κανονικό βουτυλολίθιο θα αντιδράσει με όλες τις πιθανές ακαθαρσίες, ώστε ο απαρχητής δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi), να δράσει αποκλειστικά ως απαρχητής του πολυμερισμού. Με το τέλος της διαδικασίας καθαρισμού, τα δύο κύρια μέρη της συσκευής, (Εικόνα 5.15 σημείο i και Εικόνα 5.15 σημείο iv) εισάγονται σε δύο διαφορετικά δοχεία.

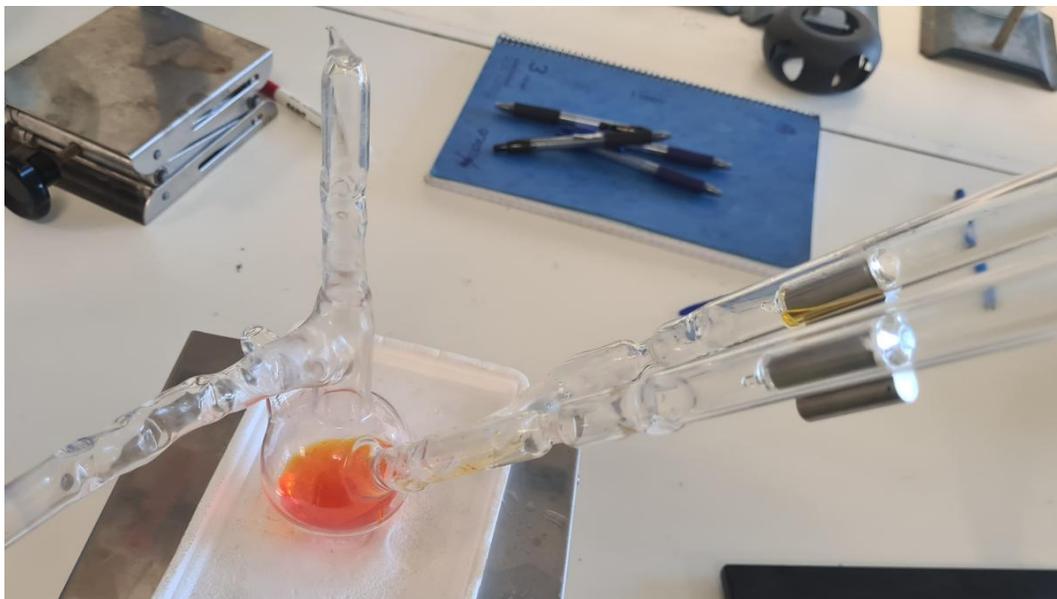
Αρχικά, τοποθετείται το τμήμα καθαρισμού (purge section) σε δοχείο με νερό θερμοκρασίας 35 °C, ενώ το κύριο μέρος της συσκευής πολυμερισμού, (Εικόνα 5.15 σημείο i), εισάγεται σε δοχείο με παγόλουτρο, θερμοκρασίας 0°C. Με αυτή την διαδικασία επιτυγχάνεται θερμοκρασιακή διαφορά, μικρή αλλά ικανή, ώστε να επιτευχθεί η απόσταξη μόνο του διαλύτη με ήπιο ρυθμό από το τμήμα καθαρισμού (purge section) προς την κύρια φιάλη πολυμερισμού, αφήνοντας τα στερεά υπολείμματα και το κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) στο τμήμα καθαρισμού. Με το τέλος αυτής της διαδικασίας απόσταξης, το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται μέσω επιστημονικής υαλουργίας με σύντηξη μέσω οξειδωτικής φλόγας στο σημείο στένωσης (seal-off), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.15, σημείο iii. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 5.16) απεικονίζεται φωτογραφία της πραγματικής συσκευής πολυμερισμού (η κύρια φιάλη πολυμερισμού, το τμήμα καθαρισμού, οι αμπούλες που περιέχουν τα κατάλληλα αντιδραστήρια και το σημείο που θα εισαχθεί το κανονικό βουτυλολίθιο).



Εικόνα 5.16: Απεικονίζεται η συσκευή πολυμερισμού στην οποία είναι εμφανής η κύρια φιάλη πολυμερισμού, το τμήμα καθαρισμού, οι αμπούλες που περιέχουν τα κατάλληλα αντιδραστήρια και το εσφύρισμα για της προσαρμογή της στην γραμμή υψηλού κενού.

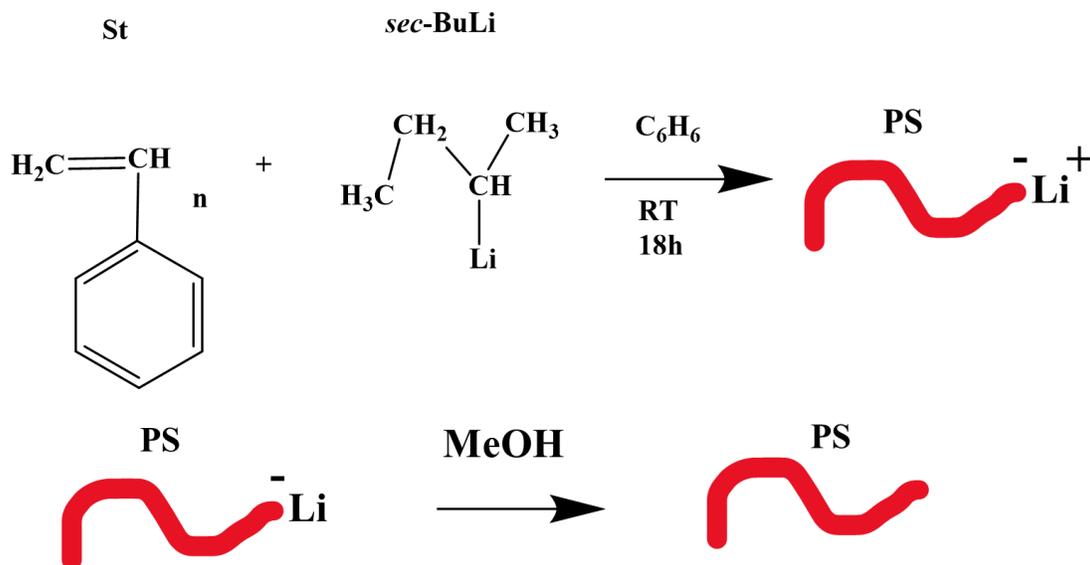
5.5.2 Σύνθεση Ομοπολυμερούς Πολυστυρενίου (PS)

Μετά τον πλήρη καθαρισμό της συσκευής, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, θραύεται η αμπούλα που περιέχει το στυρένιο και αμέσως μετά η αμπούλα που περιέχει τον απαραίτητο του στυρενίου, σε αυτή την περίπτωση το δευτεροταγές βουτυλολιθίο (*sec*-BuLi), οπότε και λαμβάνει έναρξη ο πολυμερισμός του. Μετά την θραύση της αμπούλας του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*sec*-BuLi), η κύρια φιάλη στην συσκευή πολυμερισμού λαμβάνει ένα πολύ έντονο πορτοκαλί χρώμα, το οποίο αποτελεί ένδειξη της επιτυχή επιτυχούς εκκίνησης του πολυμερισμού του στυρενίου, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.17.



Εικόνα 5.17: Το έντονο πορτοκαλί χρώμα αποτελεί ένδειξη της επιτυχούς εκκίνησης του πολυμερισμού του στυρενίου.

Μετά από αυτό το στάδιο, ο πολυμερισμός αφήνεται να συνεχιστεί κατά την διάρκεια της νύκτας (over night) και την επόμενη ημέρα ακολουθεί η δειγματοληψία της πρώτης συστάδας για τον έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών. Ακολουθούν οι αντιδράσεις που συνοδεύουν την συνθετική πορεία για την σύνθεση του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου PS, σύμφωνα με την Εικόνα 5.18.



Εικόνα 5.18: Αντιδράσεις συνθετικής πορείας για την σύνθεση του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου PS.

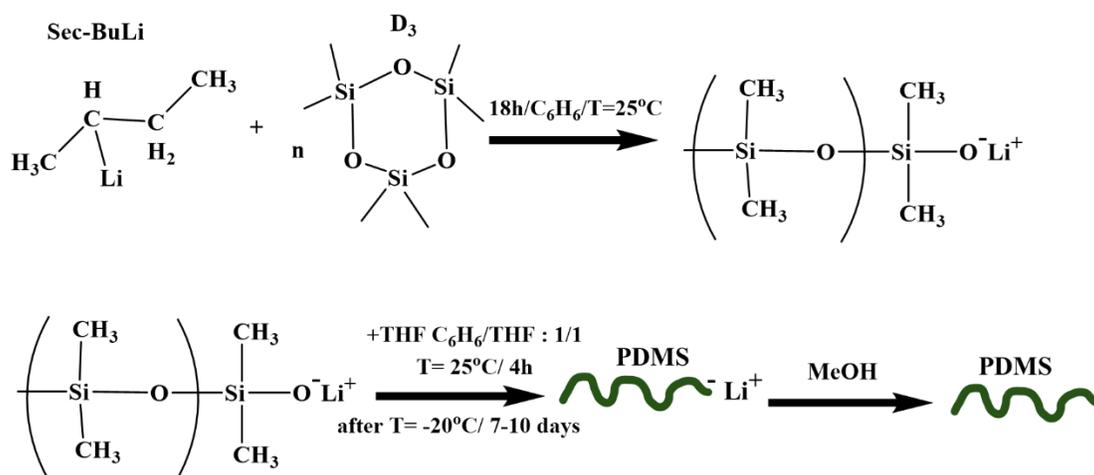
5.5.3 Σύνθεση Ομοπολυμερούς Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS)

Μετά τον πλήρη καθαρισμό της συσκευής, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, θραύεται η αμπούλα που περιέχει την εξαμεθυλενοτρισιλοξάνη, D_3 και αμέσως μετά η αμπούλα που περιέχει τον απαρχητή, σε αυτή την περίπτωση το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi), οπότε ξεκινάει η διάνοιξη του κυκλικού μονομερούς και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 18-22 ώρες. Σε αυτό το χρονικό διάστημα προκύπτει μικρός αριθμός δομικών μονάδων (1-3) που σχετίζονται με την διάνοιξη του κυκλικού δακτυλίου της D_3 ώστε να ολοκληρωθεί σε ποσοστό 100% στην Εικόνα 5.19 απεικονίζεται φωτογραφία του διαλύματος όπου πραγματοποιείται η διάνοιξη του δακτυλίου και αναπτύσσονται 1-3 δομικές μονάδες.



Εικόνα 5.19: Παρατηρείται η διάνοιξη του κυκλικού δακτυλίου του κυκλικού δακτυλίου της D_3 προς τον σχηματισμό των πρώτων δομικών μονάδων (1-3).

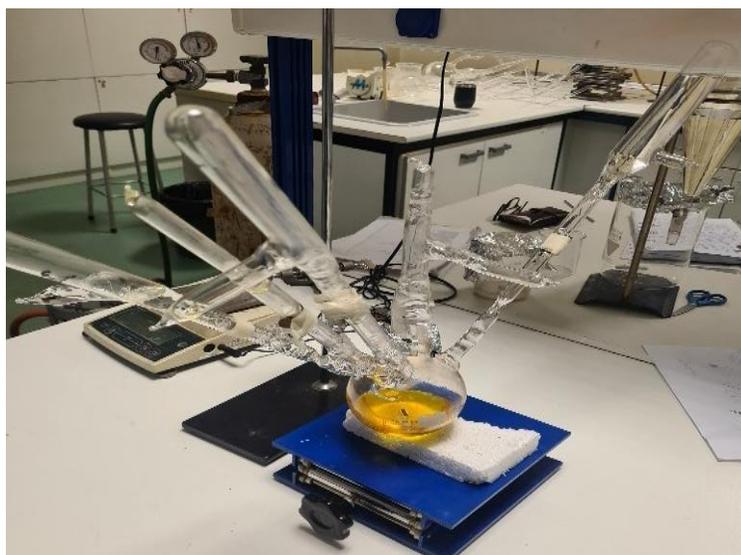
Στη συνέχεια θραύεται ο υάλινος υμένας με τον διαλύτη τετραϋδροφουράνιο με σκοπό τον σχηματισμό μείγματος διαλυτών κατά προσέγγιση $C_6H_6/THF:1/1$. Με την προσθήκη του διαλύτη (THF), ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3-4 ώρες (όπου σύμφωνα με την βιβλιογραφία προχωρά η διάδοση σε ποσοστό 50-60%) και στη συνέχεια τοποθετείται σε σταθερό θερμοκρασιακό χώρο, στους $-20^{\circ}C$, προκειμένου να αποφευχθούν ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις τύπου back-biting και ανακατανομής που έχουν συζητηθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Το χρονικό διάστημα που παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία είναι για 7 με 10 ημέρες ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος. Τέλος στην ακόλουθη Εικόνα 5.20 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις που συνοδεύουν την σύνθεση του ομοπολυμερούς του PDMS.



Εικόνα 5.20: Αντιδράσεις πολυμερισμού D₃ για την σύνθεση PDMS.

5.5.4 Σύνθεση Γραμμικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών PS-*b*-PDMS

Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δισυσταδικών συμπολυμερών απεικονίζεται αναλυτικά στην Εικόνα 5.21. Συγκεκριμένα, μετά τον καθαρισμό της φιάλης πολυμερισμού, έγινε η προσθήκη του στυρενίου και του απαρχητή και αφέθηκε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός κατά τη διάρκεια της νύχτας ομοίως με την περίπτωση του ομοπολυμερούς του PS αφού ο διαλύτης στον οποίο έγινε ο πολυμερισμός ήταν το βενζόλιο, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.22.



Εικόνα 5.21: Παρουσιάζεται η συσκευή πολυμερισμού όπου έχει προηγηθεί η προσθήκη του στυρενίου και του απαρχητή και αφέθηκε να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός κατά τη διάρκεια της νύχτας ώστε να ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του επιθυμητού PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών της συστάδας του PS ώστε να ακολουθήσει ο πολυμερισμός της D_3 . Στη συνέχεια γίνεται η προσθήκη της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης (D_3) και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για δεκαοκτώ ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στο στάδιο αυτό 1-3 δομικές μονάδες της D_3 αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα $PS^{(-)}Li^{(+)}$, όπου πρώτη ένδειξη της αντίδρασης είναι ο μερικός αποχρωματισμός του αρχικού διαλύματος $PS^{(-)}Li^{(+)}$ όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.23.



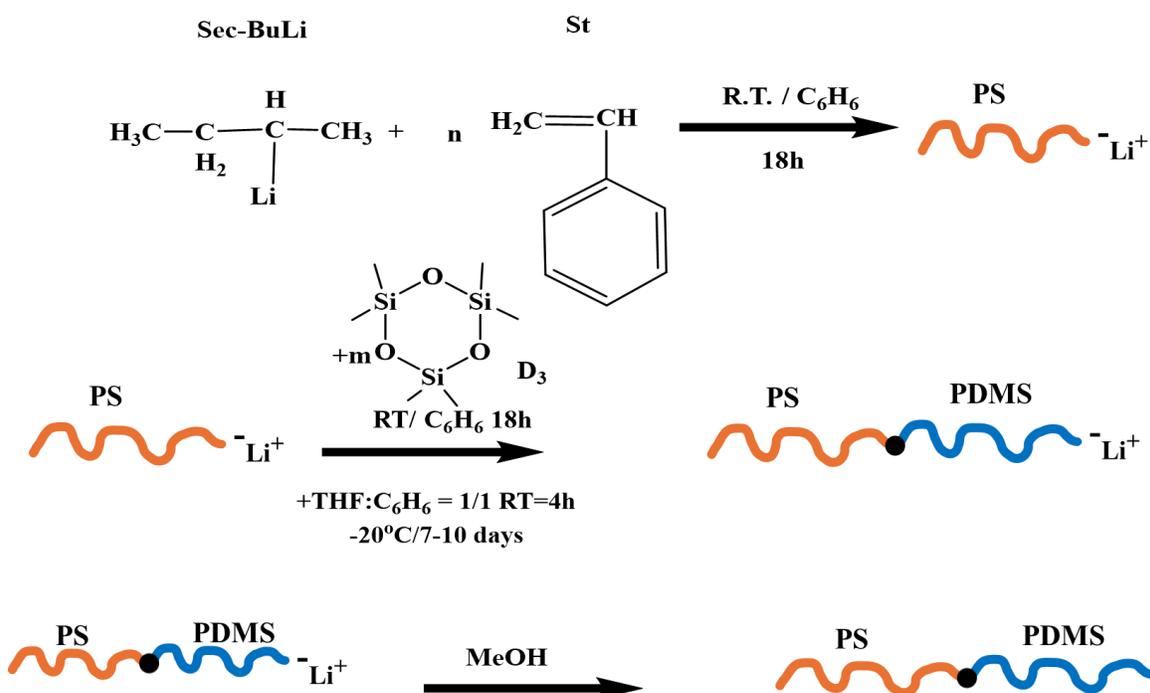
Εικόνα 5.22: Παρουσιάζεται η συσκευή πολυμερισμού όπου έχει προηγηθεί η θραύση της αμπούλας της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοζάνης (D_3) και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για δεκαοκτώ ώρες σε θερμοκρασία δωματίου όπου κατά τη διάρκεια της νύχτας ώστε να λάβει χώρα η πλήρης διάνοιξη του δακτυλίου της D_3 (όλη η ποσότητα του αντίστοιχου μονομερούς).

Την επόμενη ημέρα, θραύεται η αμπούλα που περιέχει την απαραίτητη ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF), η οποία είναι ίση με την ποσότητα του βενζολίου και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση, για τέσσερις (4) ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να πολυμεριστεί τουλάχιστον το 50% της ποσότητας της D_3 . Μετά η συσκευή αφήνεται στους $-20^{\circ}C$ για διάστημα 7-10 ημερών, οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός, κάτι που απεικονίζεται στην ακόλουθη Εικόνα 5.24.



Εικόνα 5.23: Παρατηρείται η συσκευή πολυμερισμού που περιέχει ποσότητα τετραϋδροφουρανίου (THF), η οποία είναι ίση με την ποσότητα του βενζολίου και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για τέσσερις (4) ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και με το πέρας των 4^{ων} ωρών αποθηκεύεται στους -20°C για 7 έως 10 ημέρες.

Τέλος, το ενεργό συμπολυμερές, μετά το πέρας των 7-10 ημερών στους -20°C, τερματίζεται με μεθανόλη και καταβυθίζεται σε περίσσεια αυτής, απ' όπου λαμβάνεται και στεγνώνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού.



Εικόνα 5.24: Συνθετική πορεία του δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS.

5.5.6 Κλασματοποίηση Μάζας

Η κλασματοποίηση μάζας αποτελεί μία φυσική διεργασία κατά την οποία μία συγκεκριμένη ποσότητα και συγκέντρωση διαλύματος, δηλαδή πολυμερούς-διαλύτη, διαχωρίζεται σε υποποσότητες ετερογενών πολυμερών ως προς το μέσο μοριακό βάρος ή ως προς τη σύσταση.⁷² Χρησιμοποιείται τόσο για γραμμικά όσο και μη γραμμικά πολυμερή και αποσκοπεί στον διαχωρισμό επιθυμητών από μη επιθυμητά προϊόντα των αντιδράσεων πολυμερισμού. Συγκεκριμένα, σε αλληλουχίες γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών υπάρχει μικρή πιθανότητα αδυναμίας πλήρους μετατροπής των ομοπολυμερών σε συμπολυμερή. Αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται σε μεταβολή των συνθηκών κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού ή ύπαρξη ακαθαρσίας στον αντιδραστήρα μέσω των οποίων είναι δυνατό να τερματιστεί μικρός αριθμός μακροανιόντων και να μεταβληθεί η συγκέντρωση των ενεργών άκρων των ενδιάμεσων προϊόντων. Ως αποτέλεσμα παρατηρείται η ύπαρξη μικρής ποσότητας ομοπολυμερούς για την περίπτωση των δισυσταδικών συμπολυμερών, τα οποία δεν έχουν αντιδράσει με μονομερές και η λήψη των οποίων ως τελικά προϊόντα κρίνεται ανεπιθύμητη.

Με τη μέθοδο κλασματοποίησης μάζας μερικής καταβύθισης το μίγμα διαλύεται σε ένα καλό διαλύτη (όπως, το τετραϋδροφουράνιο) ώστε να προκύψει διάλυμα αραιής συγκέντρωσης (~1% w/v). Μετά την πλήρη διάλυση του συστήματος υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται ποσότητα μεθανόλης, μέχρι το διάλυμα να αρχίσει να θολώνει. Στη συνέχεια η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται περίπου στους 40-50 °C, μέχρι να επανέλθει η διαύγειά του, όπου και τοποθετείται σε κωνική χοάνη διαχωρισμού η οποία έχει προθερμανθεί περίπου στην ίδια θερμοκρασία. Έπειτα, η χοάνη που περιέχει το διάλυμα αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σχηματίζεται διφασικό σύστημα ύστερα από μερικές ώρες, ανάλογα με το μοριακό βάρος και τη σύσταση των μακρομορίων.

Εντός της χοάνης βρίσκονται πλέον δύο φάσεις, η μία ορίζεται ως υποκείμενη φάση και παρουσιάζει αυξημένο ιξώδες λόγω του πολυμερούς με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, ενώ στην υπερκείμενη θα βρίσκονται τα μακρομόρια μικρότερων μοριακών βαρών σε αραιή συγκέντρωση. Με αυτή την τεχνική τα μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, διαχωρίζονται με τη χρήση συστήματος διαλύτη-μη διαλύτη σε θερμοκρασία υψηλότερη του περιβάλλοντος. Η διαδικασία της κλασματοποίησης μάζας απεικονίζεται στην Εικόνα 5.25.



Εικόνα 5.25: Απεικόνιση της διαδικασίας της κλασματοποίησης.

Κεφάλαιο 6

6.1 Αποτελέσματα-Συζήτηση

Η σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών και ομοπολυμερών μέσω του ανιοντικού πολυμερισμού αποτελεί μία από τις πιο ενδεδειγμένες μεθόδους προετοιμασίας πρότυπων υλικών για εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Παρά την απαιτητική και χρονοβόρα διαδικασία, τα τελικά δείγματα που προκύπτουν καθιστούν την τεχνική ιδιαιτέρως σημαντική λόγω της ικανότητας λήψης καλά καθορισμένων περιοδικοτήτων και του χαμηλού κόστους κατεργασίας μετά την ανάπτυξη των νανοδομών και νανοδιατάξεων σε σύγκριση με τις μεθόδους κατεργασίας ανόργανων υλικών.⁴² Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία συντέθηκαν συνολικά 4 δείγματα από τα οποία ήταν 2 δισυσταδικά συμπολυμερή και 2 ομοπολυμερή με υψηλή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ , με σκοπό τη μετέπειτα χρήση τους ως υλικά σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Όλα τα συντεθειμένα υλικά παρουσίασαν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και τα μοριακά βάρη, και σε συνδυασμό με την αυξημένη παράμετρο χ , για τα δισυσταδικά συμπολυμερή η δυνατότητα μικροφασικού διαχωρισμού και αυστηρά καθορισμένων φάσεων σε μεγάλη έκταση (long-range order) που απαιτείται σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας όπως η κατασκευή μασκών για εφαρμογές λιθογραφίας. Όλα τα δείγματα συντέθηκαν με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, υπό συνθήκες υψηλού κενού με τη χρήση του απαρχητή *sec-BuLi* σε πολικό και μη πολικό περιβάλλον ανάλογα με τις απαιτούμενες συνθήκες ώστε να είναι η σύνθεση του τελικού συμπολυμερούς και των αντίστοιχων ομοπολυμερών επιτυχής.

Ο μοριακός τους χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ωσμομετρίας μεμβράνης (MO), ωσμομετρίας τάσης ατμών (VPO) όσον αφορά τα μέσα μοριακά βάρη και την πολυδιασπορά και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) για τον προσδιορισμό των κλασμάτων μάζας και τελικά των κλασμάτων όγκου της κάθε συστάδας.

Ο θερμικός τους χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) με ενδιαφέροντα αποτελέσματα να προκύπτουν ειδικά για τα συμπολυμερή.

Ο μορφολογικός τους χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Η λήψη διφασικών τοπολογιών, ανάλογα με το κλάσμα όγκου, όπως εναλλασσόμενα φύλλα, οργανωμένη δομή διπλού διαμαντιού, οργανωμένη δομή διπλού γυροειδούς, εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι και σφαίρες διατεταγμένες σε χωροκεντρωμένο ή

εδροκεντρωμένο πλέγμα, ενισχύει το συμπέρασμα της ομοιογένειας ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος των δειγμάτων, άρα πρότυπα δείγματα, με ολική έλλειψη ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Επομένως, ο ανιοντικός πολυμερισμός πλεονεκτεί έναντι των υπόλοιπων μεθόδων σύνθεσης πολυμερών, αφού οδηγεί σε πολυμερή με απόλυτα καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.^{72,73}

Τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό των ομοπολυμερών, τελικών γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B, προσδιορίζονται προσεγγιστικά μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και επιβεβαιώνονται από την ωσμωμετρία. Μία αρχική εκτίμηση του κλάσματος μάζας προσδιορίζεται από τα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό \bar{M}_n , με βάση τη σχέση 6.1:

$$f_{PS} = \frac{Mn_{PS}}{Mn_{total}} \quad (6.1)$$

Μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR) δύναται να επιβεβαιωθούν οι τιμές για το κλάσμα μάζας της κάθε συστάδας οι οποίες δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις (6.2 και 6.3) :

$$f_{PS} = \frac{\text{τιμή ολοκλήρωσης από 6.3-7.2 ppm}}{5 \text{ αρωματικά πρωτόνια}} * M_{oPS} \quad (6.2)$$

$$f_{PDMS} = \frac{\text{τιμή ολοκλήρωσης από 0.1-0.5 ppm}}{6 \text{ αλειφατικά πρωτόνια}} * M_{oPDMS} \quad (6.3)$$

Όπου, M_o είναι το μοριακό βάρος της εκάστοτε δομικής μονάδας που αντιστοιχεί σε 104 g/mol και 74 g/mol αντίστοιχα για το πολυστυρένιο PS και την πολύ(διμεθυλοσιλοξάνη) PDMS.

Το κλάσμα όγκου, ϕ , είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με τον κλάσμα μάζας, f , και χρησιμοποιείται εκτενώς στον μορφολογικό χαρακτηρισμό καθώς τα διαγράμματα φάσεων $\chi^*N = f(\phi)$ εξαρτώνται άμεσα από τις αναλογίες μεταξύ των συστάδων. Το κλάσμα όγκου ϕ για την περίπτωση του πολυστυρενίου PS δίνεται από την παρακάτω σχέση (6.4)⁷⁵ :

$$\phi_{PS} = \frac{f_{ps} * \rho_{PDMS}}{f_{ps} * \rho_{PDMS} + (1 - f_{ps}) * \rho_{PS}} \quad (6.4)$$

Στην παραπάνω σχέση το f_{ps} , είναι αυτό που προσδιορίζεται μέσω φασματοσκοπίας ¹H-NMR και $\rho_{PDMS} = 0.930$ g/ml και $\rho_{PS} = 1.040$ g/ml όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία.⁷⁴

6.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων για την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, για την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ήταν η PL-GPC 50, Polymer Laboratories, η οποία αποτελείται από τρεις στήλες PL gel 5μm mixed-C, με δικτυωμένο πολυστυρένιο (PS) ως πληρωτικό υλικό και μέγεθος πόρου $10^2 - 10^6 \text{ \AA}$. Η ταχύτητα ροής του διαλύτη από την ισοκρατική αντλία είναι 1 ml/min, ο διαλύτης της οργανολογίας είναι το τετραϋδροφουράνιο και θερμοκρασία στους 35°C. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε μέσω πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου, με εύρος μοριακών βαρών 1.390g/mol έως 1.214.000 g/mol (οι μετρήσεις πιθανόν να εμφανίσουν σφάλμα $\pm 10\%$ και για το λόγο αυτό αξιολογείται η βαθμονόμηση της οργανολογίας σε καθημερινή βάση με δύο διαλύματα προτύπων PS, από 3 δείγματα σε κάθε διάλυμα και πιστοποιείται το σφάλμα της μεθόδου). Αυτή η μέθοδος είναι ένας έμμεσος τρόπος χαρακτηρισμού πολυμερών σε κατάσταση διαλύματος ως προς τα μοριακά τους χαρακτηριστικά, αφού αυτή η μέθοδος απαιτεί βαθμονόμηση με χρήση πρότυπων πολυστυρενίων (PS) και συγκρίνεται ο χρόνος έκλουσης του εξεταζόμενου δείγματος με βάση τα πρότυπα.

Ωστόσο, για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS αλλά και για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή PS (πολυστυρένιο) και PDMS [πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)], χρησιμοποιήθηκε η παγκόσμια καμπύλης αναφοράς, η οποία ισχύει για όλα τα είδη πολυμερών, ανεξάρτητα χημικής δομής και αρχιτεκτονικής. Η παγκόσμια καμπύλη αναφοράς, έχει κατασκευαστεί στηριζόμενη στα μεγέθη των μακρομορίων ως προς τον όγκο έκλουσης, V_e , δηλαδή τον όγκο του διαλύτη που απαιτείται για τον χαρακτηρισμό του πολυμερούς, που περιγράφεται σύμφωνα με την εξίσωση (6.5):

$$V_e = V_o + K \cdot V_i \quad (6.5)$$

Όπου, V_o , ο όγκος που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους της στήλης, V_i , ο όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι και K , το κλάσμα εσωτερικού όγκου πόρων που καταλαμβάνονται από το πολυμερές, όποιο μηδενίζεται για μεγάλα μόρια και γίνεται ίσο με 1 για μικρά. Το μέγεθος των μακρομορίων σε διάλυμα μπορεί να ερμηνευτεί από τον υδροδυναμικό όγκο, V_h , που είναι ο όγκος σφαίρας στην οποία θεωρητικά μπορεί να εγκλειστεί το πολυμερές. Σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση ο υδροδυναμικός όγκος σχετίζεται με το εσωτερικό ιξώδες ($[\eta]$) και το μοριακό βάρος (M) ενός μακρομορίου με τη σχέση (6.6):

$$[\eta] \cdot M = 0.0025 \cdot N_A \cdot V_h \quad (6.6)$$

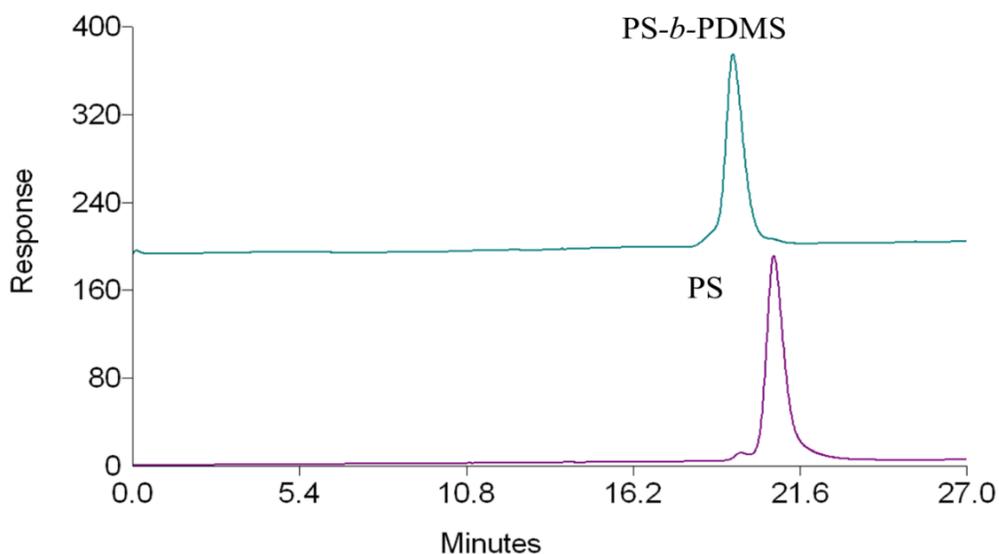
Καθιστώντας, με αυτόν τον τρόπο το γινόμενο $[\eta]*M$ ως μέτρο του υδροδυναμικού όγκου και την γραφική παράσταση γραμμική και ανεξάρτητη της χημικής δομής και αρχιτεκτονικής, σύμφωνα με την Εικόνα 4.4 που αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Οπότε, ο υδροδυναμικός όγκος του PDMS διαφέρει σε σχέση με τα πρότυπα PS, για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό των συστάδων στα δύο γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή αλλά και στην περίπτωση του ομοπολυμερούς και επομένως απαιτείται εύρεση του πραγματικού μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό από το φαινόμενο διαιρώντας ή πολλαπλασιάζοντας με έναν συντελεστή που υπάρχει βιβλιογραφικά, ώστε να μπορέσει να γίνει η σύγκριση των αποτελεσμάτων με βάση τα πρότυπα από τα οποία έγινε η βαθμονόμηση. Στον Πίνακα 6.1 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τα συμπολυμερή και τα αντίστοιχα ομοπολυμερή από τις μεθόδους μοριακού χαρακτηρισμού (SEC, 1H -NMR και MO/VPO).⁷⁵

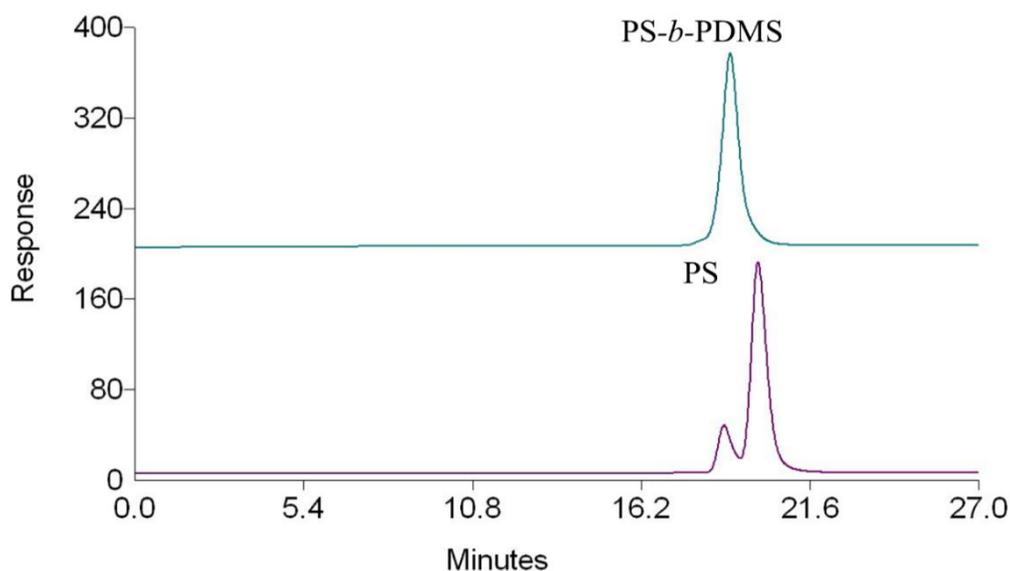
Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή αλλά και για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή με αντίστοιχη αναφορά στους συντελεστές για την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών ως προς τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών των συστάδων των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών και ομοπολυμερών.

A/A	Δείγμα	\bar{M}_n^{PS} (g/mol) SEC/MO	\bar{M}_n^{PDMS} (g/mol) SEC/MO	\bar{M}_n^{tot} (g/mol) SEC/MO	\mathcal{D}	f_{PDMS} 1H -NMR	ϕ_{PDMS}	Συντελεστής SEC
1	PS- <i>b</i> -PDMS	35,000	55,000	90,000	1.05	0.55 ₃	0.58 ₁	-
2	PS- <i>b</i> -PDMS	60,000	40,000	100,000	1.03	0.36 ₅	0.37 ₆	-
3	PS	5,000	-	5,000	1.04	-	-	1
4	PDMS	-	7,000	7,000	1.05	-	-	1.3

Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζουν τα χρωματογραφήματα των δύο δειγμάτων των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS. Η Εικόνα 6.1 παρουσιάζει το χρωματογράφημα του 1^{ου} δείγματος PS-*b*-PDMS, το οποίο έχει συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $\bar{M}_n^{tot} = 90,000$ g/mol το οποίο απεικονίζεται με πράσινο χρώμα και τέλος το πρόδρομο ομοπολυμερές (PS) απεικονίζεται με μωβ χρώμα και αντιστοιχεί στο μέσο μοριακό βάρος του πολυστυρενίου που κυμαίνεται στα $\bar{M}_n^{PS} = 35,000$ g/mol.



Εικόνα 6.1: Παρουσιάζεται χρωματογράφημα SEC από το 1^ο δείγμα του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS (πράσινο χρώμα) και του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS (μωβ χρώμα).

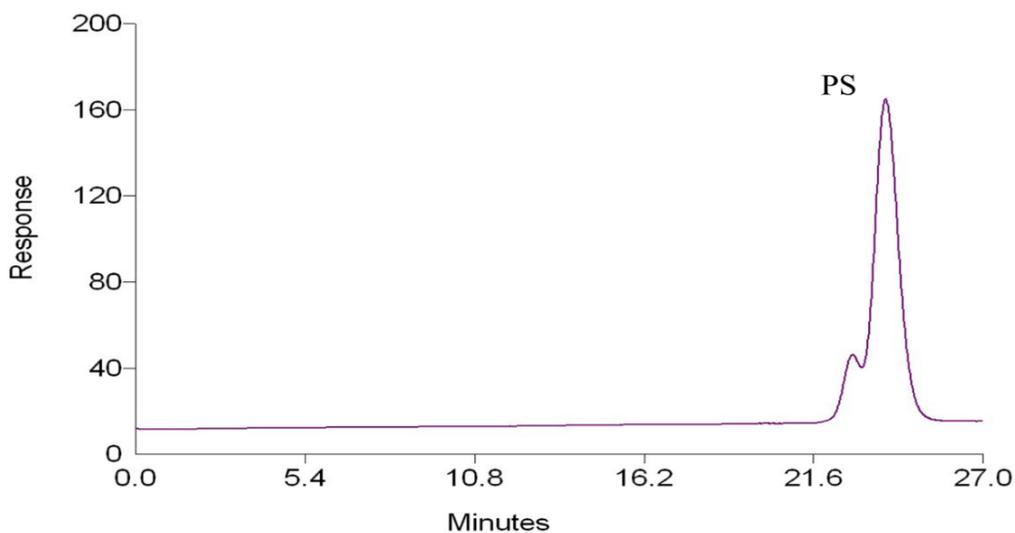


Εικόνα 6.2: Παρουσιάζεται χρωματογράφημα SEC από το 2^ο δείγμα του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS (πράσινο χρώμα) και του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS (μωβ χρώμα).

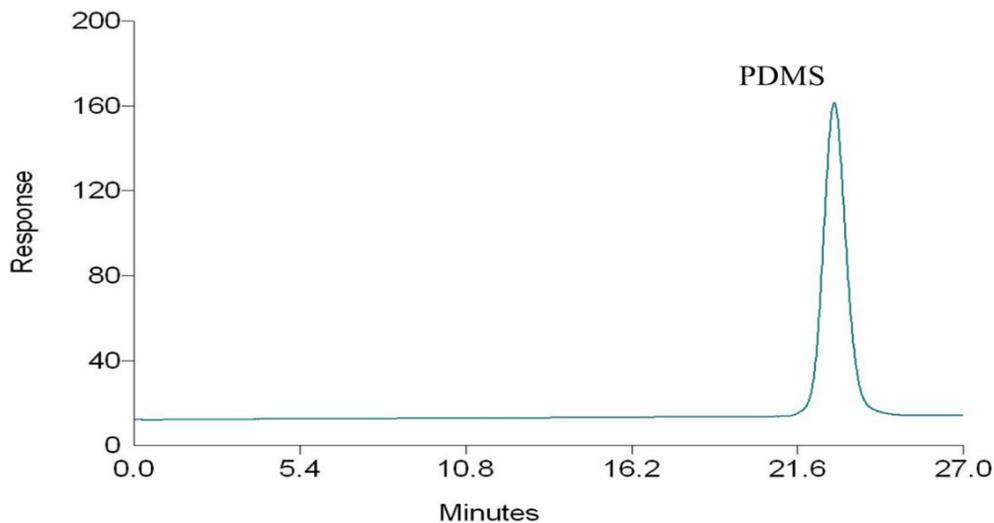
Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του 2^{ου} δείγματος PS-*b*-PDMS το οποίο έχει συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $\bar{M}_n^{\text{tot}} = 100,000 \text{ g/mol}$ το οποίο απεικονίζεται με πράσινο χρώμα και τέλος το πρόδρομο ομοπολυμερές απεικονίζεται με μωβ χρώμα και αντιστοιχεί στο μέσο μοριακό βάρος του πολυστυρενίου που κυμαίνεται στα $\bar{M}_n^{\text{PS}} = 60,000 \text{ g/mol}$. Η επιπλέον μικρή κορυφή σε μικρότερο χρόνο έκλουσης (μεγαλύτερο όγκο έκλουσης), στο χρωματογράφημα

SEC του 2^{ου} δείγματος του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS, η οποία παρατηρείται στο χρωματογράφημα SEC που αντιστοιχεί στο πρόδρομο ομοπολυμερές PS, (Εικόνα 6.2), προκύπτει από τον τερματισμό των ενεργών μακροανιόντων PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾ χωρίς αμπούλα καθαρισμένης μεθανόλης, αλλά με μεθανόλη στο εξωτερικό μέρος του δειγματολήπτη και παρουσία ιχνών ατμοσφαιρικού αέρα. Η κορυφή αυτή εμφανίζει διπλάσιο μοριακό βάρος σε σχέση με το ομοπολυμερές και οφείλεται στην αντίδραση των ενεργών κέντρων με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παρουσία των ιόντων λιθίου.

Στην συνέχεια ακολουθούν τα χρωματογραφήματα SEC που αντιστοιχούν στα ομοπολυμερή h-PS και h-PDMS, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μιγμάτων (blends), τα οποία θα αναλυθούν σε επόμενη ενότητα οι ακριβείς αναλογίες αλλά και η προετοιμασία που χρειάζεται ώστε να επιτευχθεί η ανάλυσή τους με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).



Εικόνα 6.3: Παρουσιάζεται χρωματογράφημα SEC του ομοπολυμερούς h-PS (μωβ χρώμα).



Εικόνα 6.4: Παρουσιάζεται χρωματογράφημα SEC του ομοπολυμερούς h-PDMS (πράσινο χρώμα).

Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου h-PS (χρώμα μωβ), με μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $M_n^{PS} = 5,000$ g/mol, ενώ στην (Εικόνα 6.4) παρουσιάζεται το χρωματογράφημα του ομοπολυμερούς της πολυδυσμεθυλοσιλοξάνης h-PDMS (χρώμα πράσινο), με μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $M_n^{PDMS} = 7,000$ g/mol.

Ωστόσο, στην περίπτωση του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου PS, (Εικόνα 6.3), παρατηρείται μία μικρή κορυφή σε μικρότερο χρόνο έκλουσης (μεγαλύτερο όγκο έκλουσης) στο χρωματογράφημα SEC του πρόδρομου ομοπολυμερούς PS (μωβ χρώμα), προκύπτει επίσης από τον τερματισμό των ενεργών μακροανιόντων $PS^{(-)}Li^{(+)}$ χωρίς αμπούλα καθαρής μεθανόλης, αλλά με μεθανόλη στο εξωτερικό μέρος του δειγματολήπτη και παρουσία ιχνών ατμοσφαιρικού αέρα. Η κορυφή αυτή εμφανίζει διπλάσιο μοριακό βάρος σε σχέση με το ομοπολυμερές και οφείλεται στην αντίδραση των ενεργών κέντρων με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παρουσία των ιόντων λιθίου.

Τέλος, παρατηρείται ότι τα χρωματογραφήματα όλων των ομοπολυμερών και των τελικών δισυσταδικών συμπολυμερών, σε κάθε περίπτωση, οι κορυφές τους εμφανίζονται συμμετρικές και στενές, γεγονός που υποδηλώνει την μικρή τιμή της πολυδιασποράς, μέσα στα όρια που καθορίζει ο ανιοντικός πολυμερισμός ($D < 1.1$). Συνεπώς αποδεικνύεται η σύνθεση πρότυπων πολυμερών με υψηλή ομοιογένεια ως προς τη χημική σύσταση, τα μοριακά χαρακτηριστικά και την καλά καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική.^{73,74}

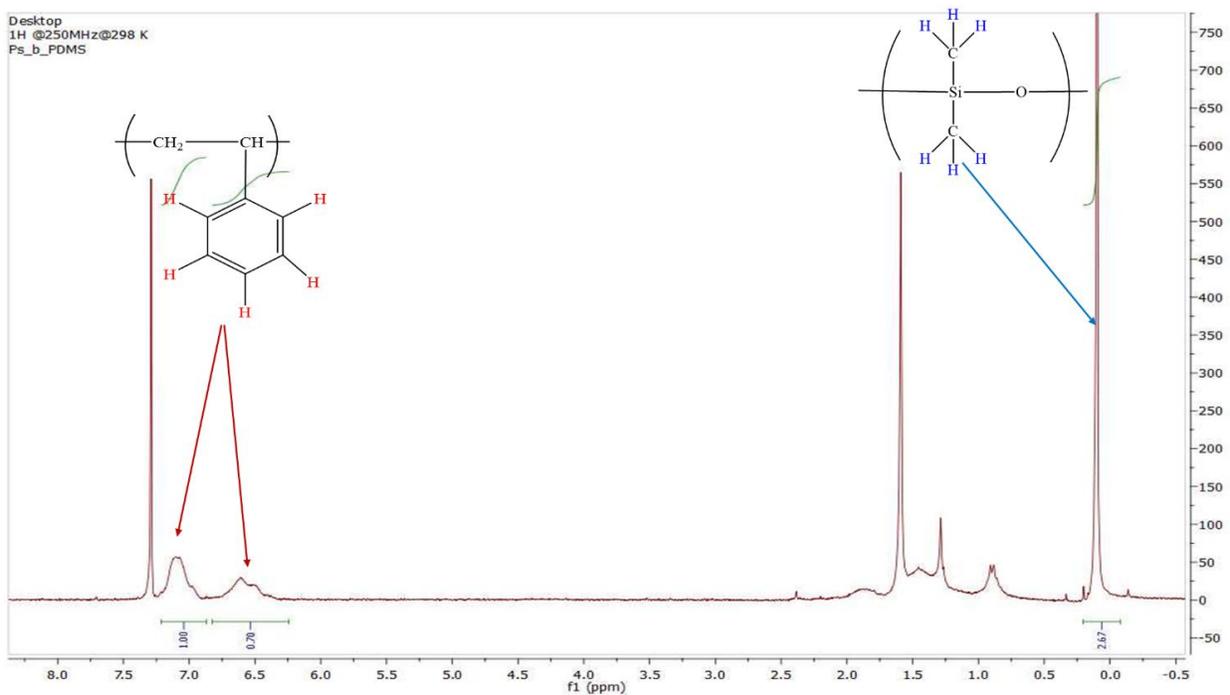
6.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών (PS-*b*-PDMS) που συντέθηκαν, αλλά και για την ταυτοποίηση των χημικών μετατοπίσεων, οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα πρωτόνια που υπάρχουν στις εκάστοτε συστάδες των δισυσταδικών συμπολυμερών, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR). Ο χαρακτηρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε για τα δύο δείγματα, ενώ η θερμοκρασία ήταν 25°C και ο διαλύτης, στον οποίο διαλύθηκαν τα δείγματα, ήταν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με φασματόμετρο Avance AV-250M της εταιρίας Bruker με συχνότητα συντονισμού ¹H 250 MHz. Λόγω του πολύ μικρού σφάλματος αυτής της μεθόδου (± 2%), τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι πολύ ακριβή και αξιόπιστα για τον μοριακό χαρακτηρισμό των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών. Στον Πίνακα 6.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποια από τα μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών όπως είναι ο τύπος και αριθμός πρωτονίων και οι χημικές μετατοπίσεις για κάθε συστάδα των δειγμάτων που συντέθηκαν.

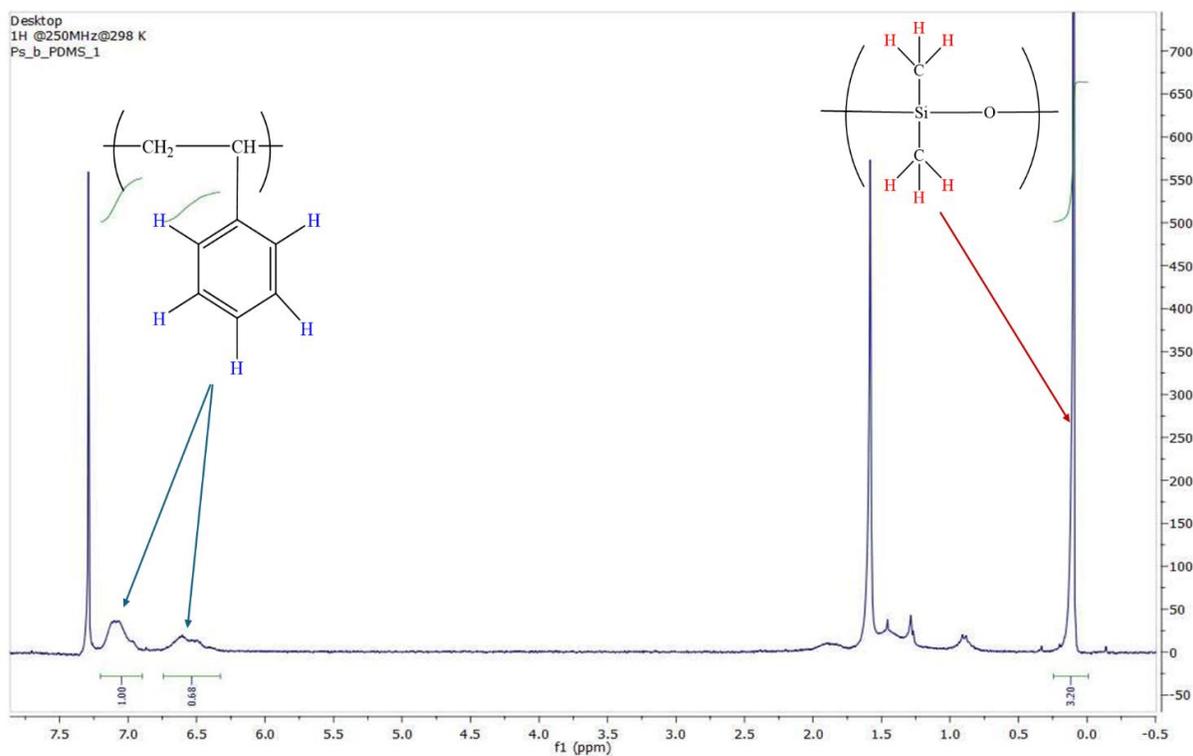
Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικές τιμές χημικών μετατοπίσεων πρωτονίων των συστάδων των τελικών δειγμάτων.

ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ	Τύπος και Αριθμός Πρωτονίων	Χημική Μετατόπιση (ppm)
PS πολυ(στυρένιο)	5 αρωματικά	6.30-7.20
PDMS πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)	6 αλειφατικά	0.20

Στις Εικόνες 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται τα φάσματα ¹H-NMR για τα δύο γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS που συντέθηκαν για την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία. Προσδιορίστηκε η σύσταση και των δύο συστάδων μέσω προσδιορισμού των αντίστοιχων κλασμάτων μάζας. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη κορυφών στα 6.3-7.20 ppm που αντιστοιχούν στα 5 αρωματικά πρωτόνια της συστάδας του PS και επίσης παρατηρήθηκαν κορυφές στα 0.20 ppm που αντιστοιχούν στα 6 αλειφατικά πρωτόνια της συστάδας του PDMS. Ωστόσο, παρατηρήθηκαν κορυφές και στα 0.0 ppm οι οποίες αντιστοιχούν οι χημικές μεταπτώσεις χαρακτηριστικών πρωτονίων για την ουσία αναφοράς τετραμέθυλο-σιλάνιο (TMS). Τέλος, όλες οι παραπάνω χημικές μετατοπίσεις συμφωνούν με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.^{75,76}



Εικόνα 6.5: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το 1^ο δείγμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS.



Εικόνα 6.6: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το 2^ο δείγμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS.

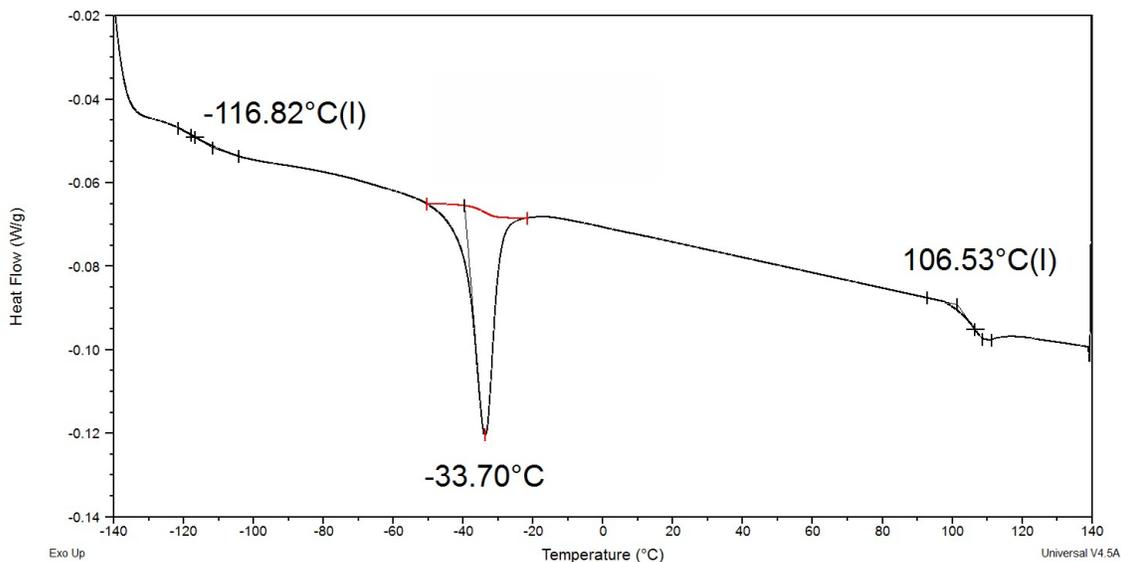
6.4 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Το κύριο χαρακτηριστικό των δειγμάτων, που προσδιορίστηκε μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), ήταν οι δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g), αφού βάση αυτών συμπεραίνεται αρχικά ότι και στα δύο δείγματα των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών οι συστάδες είναι ασύμβατες αφού παρατηρούνται δύο διακριτές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για την κάθε συστάδα του τελικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με τιμές πολύ κοντά σε εκείνες των αντίστοιχων ομοπολυμερών με τα ίδια μοριακά χαρακτηριστικά. Η μη αναμιξιμότητα αυτών αποτελεί μία σημαντική ένδειξη για τον ενδεχόμενο μικροφασικό διαχωρισμό που μπορεί να εμφανίσουν κατά την μελέτη τους σε στερεά κατάσταση. Στην περίπτωση που οι δύο συστάδες είναι πλήρως αναμίξιμες εμφανίζεται μόνο μία τιμή T_g , η οποία υποδηλώνει την εμφάνιση μίας μόνο φάσης.⁷⁷

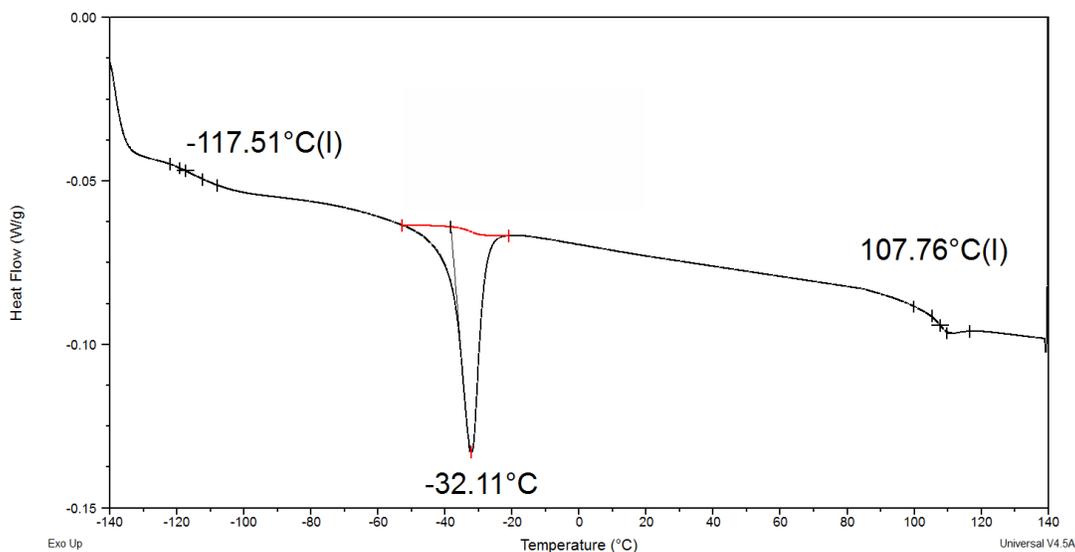
Επιπλέον, στο θερμογράφημα μπορούν να παρατηρηθούν και οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης, αν υπάρχει κρυσταλλικότητα στο πολυμέρες. Οι χαρακτηριστικές αυτές θερμοκρασίες (T_g , T_m , T_c) για το κάθε δείγμα προσδιορίζονται με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με τη χρήση ενός δείγματος αναφοράς (κενό καψίδιο). Επιπρόσθετα, προσδιορίζεται η αύξηση της ειδικής θερμότητας, C_p του πολυμερούς ($C_p = \Delta H/\Delta T$), η οποία προκύπτει από την παρατηρούμενη αύξηση της ροής θερμότητας ως προς τον χρόνο. Οι μετρήσεις των θερμικών μεταπτώσεων πραγματοποιήθηκαν μέσω της οργανολογίας “DSC Q20” της TA Instruments που υπάρχει στο Εργαστήριο Επιστήμης & Τεχνολογίας Πολυμερών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.⁷⁸

Τα δείγματα αφού ξηράνθηκαν σε φούρνου υπό την παρουσία κενού, τμήματα αυτών ζυγίστηκαν μέσω επιστημονικού ζυγού υψηλής ακρίβειας, ώστε να σφραγιστούν στα καψίδια αλουμινίου και να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις τους μέσω της οργανολογίας DSC. Σε κάθε πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 κύκλοι θερμοκρασιακής μεταβολής, με τον πρώτο κύκλο να είναι κύκλος θέρμανσης με σκοπό τη διαγραφή της θερμικής μνήμης του εκάστοτε δείγματος με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$ σε θερμοκρασία από 40°C έως 140°C . Στην συνέχεια ακολουθεί ο κύκλος ψύξης με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$ και θερμοκρασιακό εύρος από 140°C έως -140°C . Οι δύο πρώτοι κύκλοι αφορούν την θερμική μνήμη του υλικού, ο σκοπός τους είναι η σχεδόν πλήρης διαγραφή της θερμοκρασιακής μνήμης του υλικού, οπότε κατά την τελική θέρμανση του, οι μακρομοριακές αλυσίδες του πολυμερούς να παραταχθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να καταληφθεί ο ελάχιστος δυνατός ελεύθερος όγκος μεταξύ τους. Τέλος πραγματοποιείται και ο

τρίτος θερμοκρασιακός κύκλος, ο οποίος είναι κύκλος θέρμανσης με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ σε θερμοκρασίες από -140°C έως 140°C και είναι αυτός που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων για τις θερμικές μεταπτώσεις των θερμογραφήματων. Σύμφωνα αυτήν την διαδικασία θα επιτευχθεί η λήψη ακριβέστερου σήματος για την εκάστοτε θερμική μετάπτωση του δείγματος στο θερμοκρασιακό εύρος που έχει οριστεί. Τα θερμογραφήματα DSC των δύο δειγμάτων, των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $\text{PS-}b\text{-PDMS}$, παρουσιάζονται παρακάτω στις Εικόνες 6.7-6.8.



Εικόνα 6.7: Θερμογράφημα DSC για το 1^ο δείγμα του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PS-}b\text{-PDMS}$.



Εικόνα 6.8: Θερμογράφημα DSC για το 2^ο δείγμα του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς $\text{PS-}b\text{-PDMS}$.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και για τις δύο συστάδες καθώς επίσης και η θερμοκρασία τήξης για την PDMS.

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

Δείγμα	T _g PS (°C)	T _g PDMS (°C)	T _m PDMS (°C)
1° PS- <i>b</i> -PDMS	106.53	-116.82	-33.70
2° PS- <i>b</i> -PDMS	107.76	-117.51	-32.11

Από τα θερμογραφήματα για τα 2 δείγματα των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS, εμφανίζονται δυο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης T_g , οι οποίες αντιστοιχούν κατά προσέγγιση στις τιμές των T_g των αντίστοιχων ομοπολυμερών με παρόμοια μοριακά χαρακτηριστικά. Συνεπώς αυτό υποδεικνύει τη μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων επομένως και τον πιθανό μικροφασικό διαχωρισμό κατά τη μελέτη τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Για τη συστάδα της PDMS, το T_g κυμαίνεται στην περιοχή των -116 °C για το 1° δείγμα ενώ για το 2° δείγμα στους -117 °C. Όσο αφορά τη συστάδα του PS η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κυμαίνεται στους 106°C και στους 107°C για το κάθε δείγμα αντίστοιχα. Σχετικά με τη συστάδα του PS σε όλα τα δείγματα εμφανίζεται μόνο η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, καθώς το εργαστηριακώς συντεθειμένο πολυστυρένιο είναι 100% ατακτικό, άρα δεν εμφανίζει κρυσταλλικότητα (είναι άμορφο πολυμερές). Τα δείγματα εμφανίζουν μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό \bar{M}_n , για το PS αρκετά μεγαλύτερο από 20,000 g/mol με αποτέλεσμα η τιμή της T_g να μην έχει εξάρτηση από το μέσο μοριακό βάρος και να είναι στις μέγιστες τιμές. Αντίστοιχη και η συμπεριφορά της τιμής T_g για την συστάδα PDMS. Στα δείγματα που παρουσιάζονται στα προηγούμενα θερμογραφήματα DSC, παρατηρείται επίσης και η θερμοκρασία τήξης της συστάδας του PDMS και το σημείο τήξης γίνεται αντιληπτό με την εμφάνιση ενδόθερμης κορυφής προς τα κάτω. Οι τιμές για τις θερμοκρασίες τήξης κυμαίνονται στους -33°C και -32°C αντίστοιχα για το εκάστοτε δείγμα όπως και αναμένεται με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα.^{79,80,81}

6.5 Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση αλλά και των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με ανάμιξη ομοπολυμερών σε στερεά κατάσταση, πραγματοποιήθηκε σε οργανολογία ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης υψηλής ευκρίνειας (HR-TEM). Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν του τύπου: JEOL JEM-2100 HR με μέγιστη λειτουργία τάσης 200 kV σε φωτεινό πεδίο (οργανολογία της Μονάδας Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης και Σάρωσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων).. Το νήμα που χρησιμοποιείται είναι εξαβοριούχου λανθάνιο (LaB₆) το οποίο θερμαίνεται παράγοντας δέσμη ηλεκτρονίων. Για τη μελέτη των δειγμάτων σε κατάσταση τήγματος, παρασκευάστηκαν διαλύματα 5% w/v για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή αλλά και για τα αναμείγματα αυτών, σε διαλύτη τολουόλιο (σχεδόν μη εκλεκτικός και για τις δύο συστάδες). Η εκλεκτικότητα που επιδεικνύει ο διαλύτης στις συστάδες φαίνεται στον Πίνακα 6.4 μέσω των παραμέτρων διαλυτότητας δ .

Πίνακας 6.4: Παράμετροι διαλυτότητας των διαλυτών και των συστάδων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή διαλυμάτων 5% w/v

Πολυμερές/Διαλύτης	δ (MPA ^{1/2})
Πολυστυρένιο-PS	18.6
Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη-PDMS	15.3
Τολουόλιο	18.3

Για την εμφάνιση εκλεκτικότητας ενός διαλύτη προς ένα πολυμερές πρέπει να ισχύει η σχέση: $(\delta_{\text{διαλύτη}} - \delta_{\text{πολυμερούς}})^2 \approx 0$. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι το τολουόλιο είναι καλός διαλύτης τόσο για την PDMS, όσο και για το PS, εμφανίζοντας μια μικρή εκλεκτικότητα ως προς το PS. Συνεπώς το τολουόλιο μπορεί να θεωρηθεί ως σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης, γεγονός που υποδηλώνει ότι θα απομακρύνεται σχεδόν με την ίδια ταχύτητα, οπότε η θερμοδυναμική μεταβολή που προκύπτει είναι κυρίως εντροπική και η μετάβαση από την τάξη στην αταξία ακολουθεί σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά για τις συστάδες του PS και της PDMS. Για να επέλθει κατάσταση ισορροπίας, η απομάκρυνση του διαλύτη θα πρέπει να γίνει με πολύ αργό ρυθμό, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας του casting. Η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη πρέπει να διαρκεί αρκετά (τουλάχιστον 7 ημέρες) ώστε να προκύψει πιθανός μικροφασικός διαχωρισμός χωρίς την επίδραση εξωγενών παραμέτρων (π.χ. θερμοκρασία) και για να είναι

σίγουρη η πλήρης απομάκρυνσή του, και μετά την διάρκεια των 7 ημερών όλα τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο κενού εφοδιασμένο με παγίδα υγρού αζώτου και παραμένουν υπό κενό για τουλάχιστον 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου, για την πλήρη απομάκρυνση έστω και ιχνών διαλύτη για την αποφυγή μη ομοιομορφίας στα υμένια που πρόκειται να παραχθούν.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση εκτός από την προετοιμασία για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PDMS η οποία αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο οφείλεται να αναφερθεί και η διαδικασία με την οποία κατασκευάστηκαν και τα αναμείγματα (binary blends), τα οποία αποτελούνται από συγκεκριμένη ποσότητα από το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS και μία μικρότερη αντίστοιχα ποσότητα από τα αντίστοιχα ομοπολυμερή τα οποία για να ομογενοποιηθούν διαλύθηκαν σε 3 ml τολουόλιο. Στους Πίνακες 6.5 και 6.6 παρατίθενται οι ακριβείς αναλογίες και ποσότητες με τις οποίες κατασκευάστηκαν τα ανάλογα μείγματα με τελικό στόχο την ανάπτυξη υμενίων (films) κατά προσέγγιση 150 mg.

Στον Πίνακα 6.5 που ακολουθεί, παρατίθενται οι ακριβείς αναλογίες και ποσότητες για την παρασκευή των μειγμάτων (binary blends) με το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές να έχει τα χαρακτηριστικά που αναλογούν στο 1^ο δείγμα του Πίνακα 6.1 και τα αντίστοιχα ομοπολυμερή.

Στον Πίνακα 6.5: Ποσότητες και αναλογίες για την κατασκευή των blends για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS το οποίο αντιστοιχεί στα μοριακά χαρακτηριστικά του 1^{ου} δείγματος.

Δείγμα	Ποσότητα ομοπολυμερούς (g)	Ποσότητα συμπολυμερούς (g)	Ποσότητα διαλύτη (ml)
PS- <i>b</i> -PDMS ^A	-	0.1500	3
PS- <i>b</i> -PDMS ^A + 5% h-PS	0.0075	0.1425	3
PS- <i>b</i> -PDMS ^A + 10% h-PS	0.0150	0.1350	3
PS- <i>b</i> -PDMS ^A + 5% h-PDMS	0.0075	0.1425	3
PS- <i>b</i> -PDMS ^A + 10% h-PDMS	0.0150	0.1350	3

Στον Πίνακα 6.6 που ακολουθεί, παρατίθενται οι ακριβείς αναλογίες και ποσότητες για την παρασκευή των μειγμάτων (binary blends) με το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές να έχει τα χαρακτηριστικά που αναλογούν στο 2^ο δείγμα του Πίνακα 6.1 και τα αντίστοιχα ομοπολυμερή.

Στον Πίνακα 6.6: Ποσότητες και αναλογίες για την κατασκευή των αναμειγμάτων για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου *PS-b-PDMS* το οποίο αντιστοιχεί στα μοριακά χαρακτηριστικά του 2^{ου} δείγματος.

Δείγμα	Ποσότητα ομοπολυμερούς (g)	Ποσότητα συμπολυμερούς (g)	Ποσότητα διαλύτη (ml)
PS-<i>b</i>-PDMS^B	-	0.1500	3
PS-<i>b</i>-PDMS^B + 5% h-PS	0.0075	0.1425	3
PS-<i>b</i>-PDMS^B +10% h-PS	0.0150	0.1350	3
PS-<i>b</i>-PDMS^B + 5% h-PDMS	0.0075	0.1425	3
PS-<i>b</i>-PDMS^B + 10% h-PDMS	0.0150	0.1350	3

Η διαδικασία του casting έχει ως εξής: Αφού προετοιμάστηκαν τα διαλύματα των πολυμερών σε τολουόλιο τοποθετήθηκαν σε κεραμικά καψίδια συγκεκριμένων διαστάσεων με σκοπό την μετέπειτα εξάτμιση του διαλύτη με αργό ρυθμό, ώστε να προκύψουν υμένια (film) διαμέτρου 1.2cm και πάχους τουλάχιστον 1mm. Με ιδιαίτερη προσοχή τοποθετήθηκαν τα καψίδια με τα διαλύματα σε απαγωγό παρουσία μικρού δοχείου με καθαρό τολουόλιο και καλύφθηκαν με γυάλινη κάψα ώστε η εξάτμιση του διαλύτη να πραγματοποιηθεί με όσο πιο αργό ρυθμό γίνεται, (Εικόνα 6.9), ώστε να επέλθει κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και πιθανώς μικροφασικός διαχωρισμός καθώς και το τελικό υμένιο να εμφανίζεται συνεχές και οπτικά λείο.



Εικόνα 6.9: Φωτογραφία των δειγμάτων για την διαδικασία του casting εντός απαγωγού.

Τα υμένια που προκύπτουν χρησιμοποιούνται για την λήψη ακόμα πιο λεπτών υμενίων με την τεχνική της μικροτόμησης, που θα αναλυθεί παρακάτω, ώστε να πραγματοποιηθεί ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω TEM. Επιπλέον για την πρόβλεψη του μικροφασικού διαχωρισμού των δειγμάτων αλλά και της μορφολογίας που θα προκύψει θα πρέπει

να υπολογιστούν οι τιμές της παραμέτρου Flory-Huggins χ αλλά και ο βαθμός πολυμερισμού N για κάθε συστάδα. Ο βαθμός πολυμερισμού N για ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS δίνεται από την σχέση που ακολουθεί :

$$N_{PS-b-PDMS} = N_{PS} + N_{PDMS} = \frac{M_n^{PS}}{M_0^{st}} + \frac{M_n^{PDMS}}{M_0^{D_3}} \quad (6.7)$$

Όπου $M_0^{st} = 104$ g/mol και $M_0^{D_3} = 74$ g/mol και αντιστοιχούν στο μοριακό βάρος της δομικής μονάδας της κάθε συστάδας. Για τον προσδιορισμό της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ σε θερμοκρασία διαφορετική από την θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιείται η σχέση $\chi = \alpha T^{-1} + \beta$, που προαναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, όπου $\alpha=68$ και $\beta=-0.037$ με βάση τη βιβλιογραφία για τις συστάδες PS/PDMS, ενώ στην περίπτωση της τιμής του χ σε θερμοκρασία δωματίου το $\chi \approx 0.26$.⁸² Οι τιμές του γινομένου χN σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα δίνονται στον Πίνακα 6.7.

Στον Πίνακα 6.7: Συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS, συνολικός βαθμός πολυμερισμού, γινόμενο χN του εκάστοτε δείγματος και κλάσμα όγκου της συστάδας του PDMS σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (οπότε $\chi \approx 0.26$).

A/A	Δείγμα	\bar{M}_n^{tot} (g/mol) SEC/MO	N^{tot}	$\chi * N$	f_{PDMS}	ϕ_{PDMS}
1°	PS- <i>b</i> -PDMS	90,000	1080	280	0.52	0.55
2°	PS- <i>b</i> -PDMS	100,000	1118	290	0.48	0.51

Οι αντίστοιχες τιμές για τα κλάσματα μάζας f αλλά και τα κλάσματα όγκου ϕ για την συστάδα του PDMS για τα μίγματα που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας από τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή PS-*b*-PDMS δίνονται στους Πίνακες 6.8 και 6.9 που παρατίθενται παρακάτω.

Πίνακας 6.8: Κλάσματα μάζας και κλάσματα όγκου του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς (35K-55K) και των μιγμάτων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας για την συστάδα του PDMS.

A/A	Δείγμα	f_{PDMS}	ϕ_{PDMS}
1°	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K	0.55 ₃	0.58 ₁
2°	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K +5% PS	0.52 ₄	0.53 ₉
3°	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K +10% PS	0.49 ₈	0.51 ₃
4°	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K +5% PDMS	0.57 ₆	0.59 ₃
5°	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K +10% PDMS	0.59 ₇	0.61 ₄

Πίνακας 6.9: Κλάσματα μάζας και κλάσματα όγκου του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς (60K-40K) και των μειγμάτων που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας για την συστάδα του PDMS.

A/A	Δείγμα	f_{PDMS}	ϕ_{PDMS}
1°	PS-<i>b</i>-PDMS 60K-40K	0.36 ₅	0.37 ₆
2°	PS-<i>b</i>-PDMS 60K-40K +5% PS	0.34 ₄	0.35 ₄
3°	PS-<i>b</i>-PDMS 60K-40K +10% PS	0.32 ₉	0.33 ₉
4°	PS-<i>b</i>-PDMS 60K-40K +5% PDMS	0.39 ₇	0.40 ₉
5°	PS-<i>b</i>-PDMS 60K-40K +10% PDMS	0.42 ₈	0.44 ₀

6.5.1 Προετοιμασία Δειγμάτων για Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Τα υμένια που λήφθηκαν από την διαδικασία του casting χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη ακόμα λεπτότερων υμενίων με την τεχνική της μικροτόμησης. Η μικροτόμηση αποτελεί μια απαραίτητη τεχνική, ώστε να είναι δυνατή η εξέταση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών που συντέθηκαν αλλά και των μειγμάτων που αναπτύχθηκαν μεταξύ συμπολυμερών και ομοπολυμερών για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση μέσω TEM. Η μικροτόμηση των δειγμάτων γίνεται σε θερμοκρασία που βρίσκεται κάτω από το χαμηλότερη τιμή T_g των συστάδων PS και PDMS επομένως σε θερμοκρασία κάτω των -120°C , οπότε και επιλέχθηκε η θερμοκρασία των -140°C . Σε αυτή την χαμηλή θερμοκρασία το δείγμα σκληραίνει και μπορεί να κοπεί εύκολα, δίχως την εμφάνιση παραμορφώσεων που μπορούν να οδηγήσουν σε λάθος ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Ο μικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Leica EM, UC7 (ανήκει στην Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης και Σάρωσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων) και αποτυπώνεται στην παρακάτω Εικόνα 6.10.



Εικόνα 6.10: Μικροτόμος Leica EM, UC7 με τον οποίο προετοιμάστηκαν τα τελικά λεπτά υμένια των συμπολυμερών και των αντίστοιχων μειγμάτων για παρατήρησή τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης.

Για να γίνει ορθή η λήψη των λεπτών υμενίων για την παρατήρησή τους με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), απαραίτητη προϋπόθεση είναι να γίνει ο σωστός προσανατολισμός του υμενίου στον μικροτόμο. Λαμβάνεται πάντα λεπτό τριγωνικό υμένιο στο οποίο γίνεται ο καθαρισμός και η λείανση της επιφάνειας με γυάλινο μαχαίρι που φέρει ο μικροτόμος εντός του θαλάμου που πραγματοποιούνται οι τομές. Η τεχνική αυτή ονομάζεται *trimming* και με αυτή σχηματίζονται λείες επιφάνειες σχήματος τραπέζιου. Στη συνέχεια γίνεται μεταφορά από το γυάλινο μαχαίρι στο αδαμάντινο και ρυθμίζεται ο ρυθμός κοπής από 100-200 nm πού ήταν κατά την διάρκεια του *trimming*, στα 30-45 nm για την λήψη πολύ λεπτών υμενίων που χρησιμοποιούνται για την εξέταση των δειγμάτων μέσω TEM.

Απαραίτητη προϋπόθεση πριν την εξέταση των δειγμάτων, είναι η λήψη τους σε κατάλληλα χάλκινα πλέγματα που ονομάζονται *grids* και έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και δικτυώσεις που κυμαίνονται από 100-600 mesh. Όσοι περισσότερες οι δικτυώσεις τόσο καλύτερα υποβαστάζεται τα λεπτά υμένια στο *grid*. Τα υμένια που προκύπτουν από τον μικροτόμο δεν είναι ορατά χωρίς την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, οπότε μετά την τοποθέτησή τους πάνω στο *grid* ακολουθεί πρώτα η παρατήρησή τους από οπτικό μικροσκόπιο για την επιβεβαίωση της ύπαρξης ικανών τομών οι οποίες μπορούν να αναλυθούν με την χρήση του TEM. Αφού ολοκληρωθεί η μικροτόμηση τα δείγματα είναι έτοιμα για χαρακτηρισμό μέσω TEM, Το σύστημα που θα αναλυθεί μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) είναι το PS-*b*-PDMS το

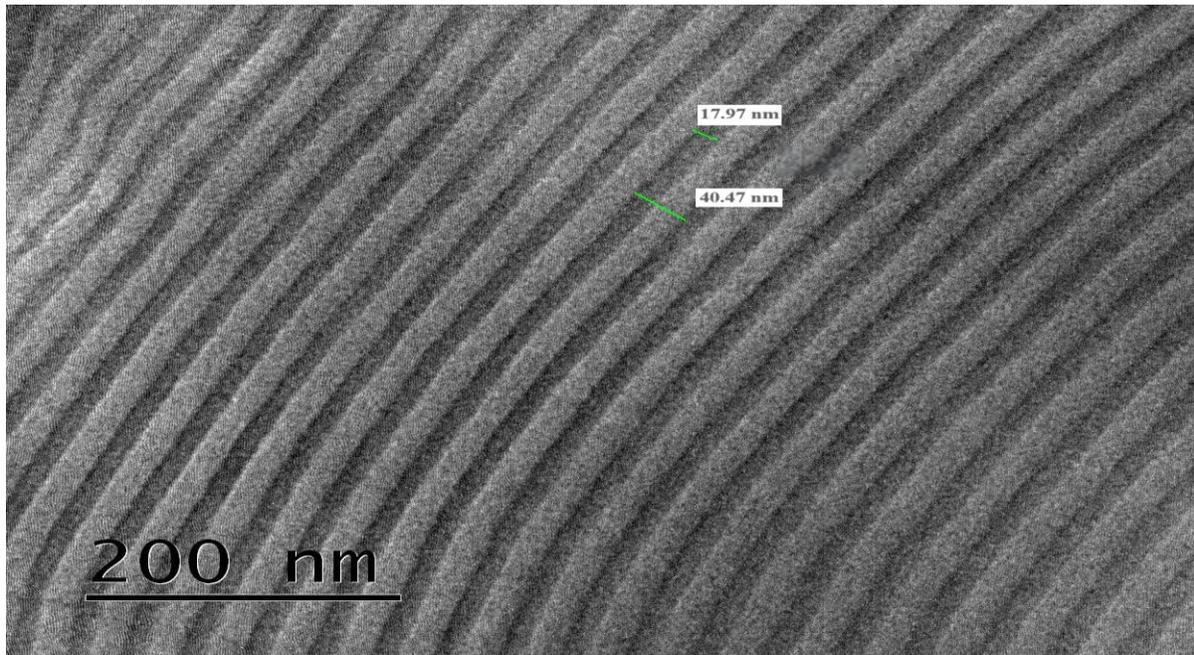
οποίο λόγω της μεγάλης διαφοράς των συστάδων στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα, δεν απαιτείται η βαφή των συστάδων με κάποια ειδική ουσία, όπως το τετροξείδιο του οσμίου ή το τετροξείδιο του ρουθηνίου τα οποία χρησιμοποιούνται σε περίπτωση που τα πολυμερή έχουν παρόμοια ηλεκτρονιακή πυκνότητα ώστε να υπάρχει καλή αντίθεση για την ανάλυση των δειγμάτων με το TEM.

6.5.2 Ανάλυση Εικόνων Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

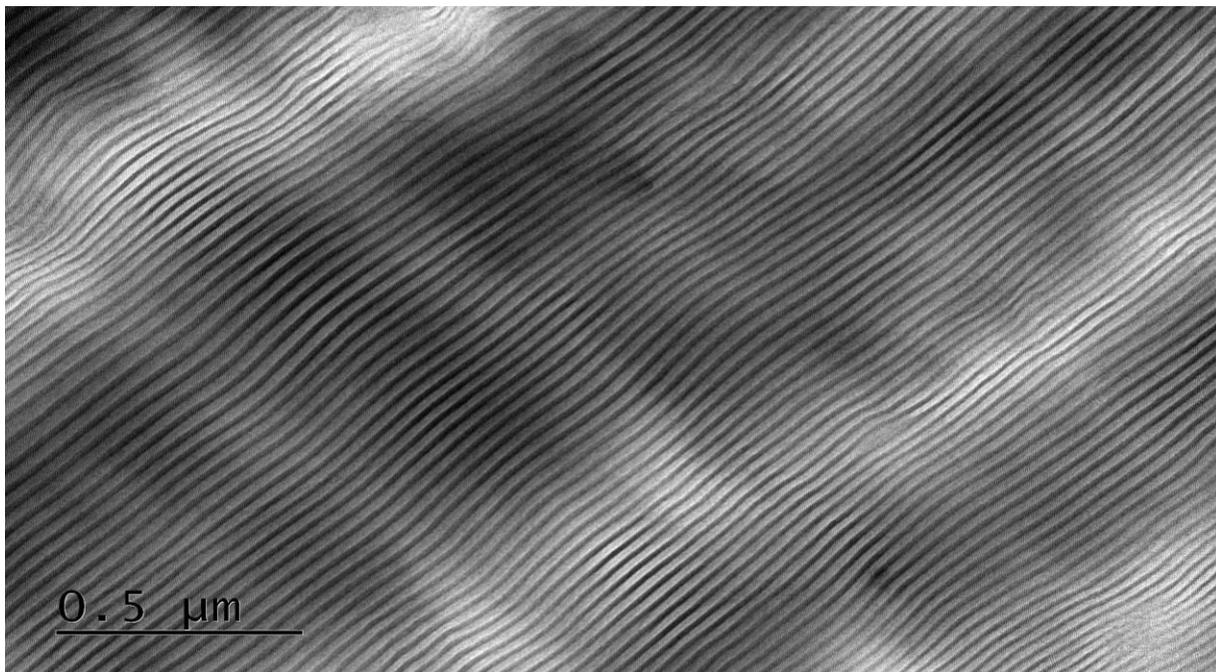
Για την ανάλυση των εικόνων που ελήφθησαν μέσω του ηλεκτρονιακού μικροσκοπίου διέλευσης αξιοποιήθηκε το διάγραμμα φάσεων για την περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PI που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3, ώστε να επιβεβαιωθούν οι μορφολογίες των δειγμάτων του τύπου PS-*b*-PDMS αλλά και ο μικροφασικός διαχωρισμός τους. Με βάση το διάγραμμα φάσεων για τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή, μέσω των μοριακών χαρακτηριστικών των δειγμάτων που συντέθηκαν αλλά και με βάση το γινόμενο χN δύναται να γίνει μία θεωρητική πρόβλεψη για τις πιθανές μορφολογίες που μπορούν να προκύψουν. Από τον παρακάτω πίνακα σε συνδυασμό με το διάγραμμα φάσεων και για τα δέκα (10) δείγματα, 2 συμπολυμερή και τα 8 μίγματα, προβλέπεται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων και των εξαγωνικών διευθετημένων κυλίνδρων αντίστοιχα ανάλογα με το τελικό κλάσμα όγκου της συστάδας του PDMS.

Τα δείγματα αυτού του τύπου PS-*b*-PDMS παρουσίασαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα λόγω του σχετικά ενδιάμεσου μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό με σκοπό την ελαχιστοποίηση της χαρακτηριστικής διάστασης της μοναδιαίας κυψελίδας, την λήψη όσο το δυνατόν χαμηλότερων περιοδοτήτων του σχετικά υψηλού γινομένου χN κάτι που θα ενισχύσει τον καλό μικροφασικό διαχωρισμό κατά την υιοθέτηση της εκάστοτε μορφολογίας και κατά συνέπεια να ανταποκρίνονται σε εφαρμογές στη νανοτεχνολογία. Οι δύο πιο χρήσιμες ληφθείσες μορφολογίες για τις συγκεκριμένες εφαρμογές είναι η κυλινδρική και αυτή των εναλλασσόμενων φύλλων. Με γνώμονα τα παραπάνω σχεδιάστηκαν και συντέθηκαν δείγματα που θα είχαν ως αποτέλεσμα την υιοθέτηση των συγκεκριμένων μορφολογιών.⁸³

Δείγμα PS-*b*-PDMS 35K-55K με $\bar{M}_n^{\text{tot}} = 90,000$ g/mol και κλάσμα όγκου $\phi_{\text{PDMS}} = 0.581$

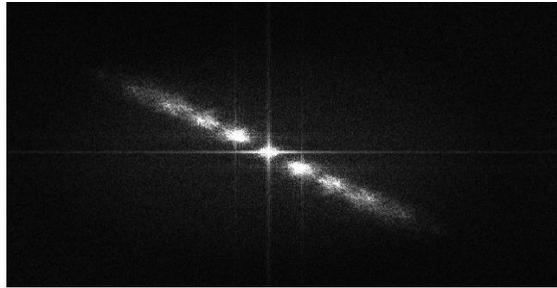


Εικόνα 6.11: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K με $\phi_{\text{PDMS}} = 0.581$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 200 nm. Οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στην φάση του PS ενώ οι σκουρόχρωμες στην φάση του PDMS.



Εικόνα 6.12: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K με $\phi_{\text{PDMS}} = 0.581$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 0.5 μm.

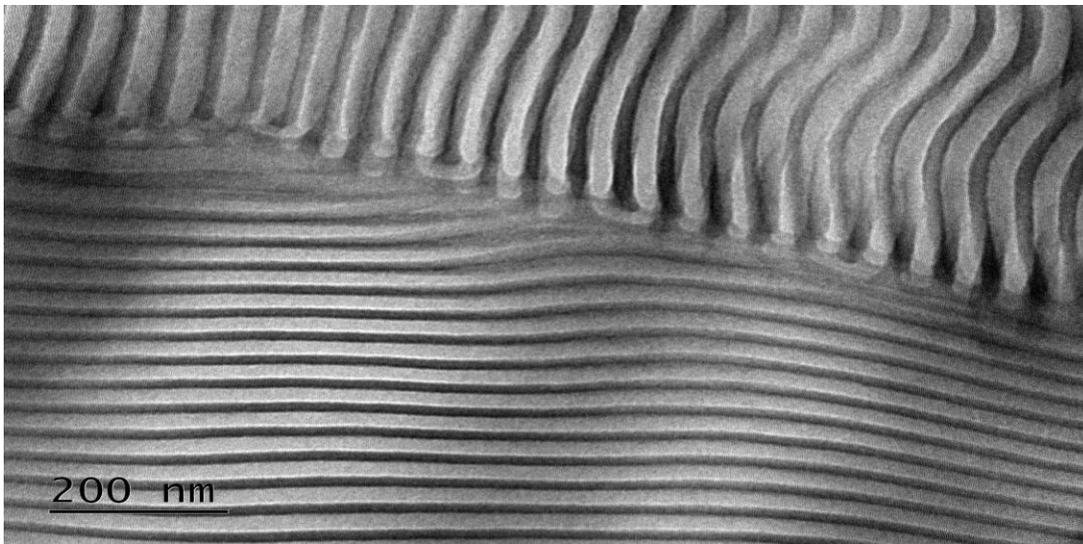
Όπως είναι εμφανές και στις δύο εικόνες του TEM, (Εικόνα 6.11 και 6.12), η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι προφανής και συγκεκριμένα οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στο PS, ενώ οι σκουρόχρωμες στο PDMS.



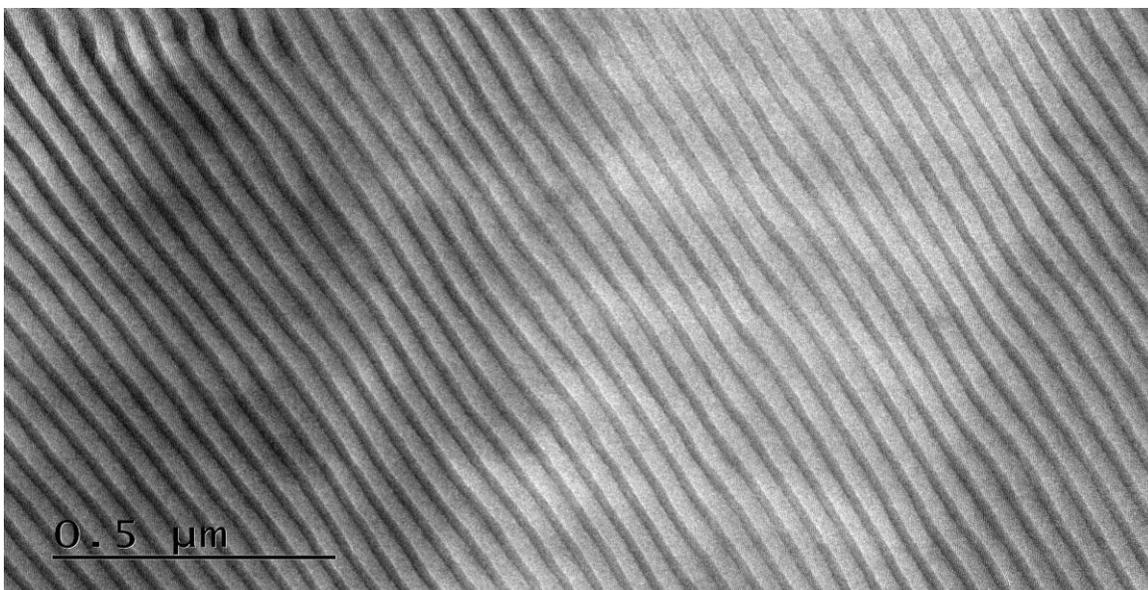
Εικόνα 6.13: Εικόνα FFT για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K με $\phi_{PDMS} = 0.581$, όπου παρατηρείται απεικόνιση του αντίστροφου χώρου για τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η εμφάνιση τουλάχιστον 4 ανακλάσεων υποδηλώνει την ικανοποιητική οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της υιοθετούμενης δομής για το συγκεκριμένο συμπολυμερές.

Η εικόνα FFT, Εικόνα 6.13, του δείγματος PS-*b*-PDMS παρουσιάζει δύο κυρίαρχες, αντικριστές ανακλάσεις πρώτης τάξης, που αποτελεί απεικόνιση του αντίστροφου χώρου για την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5% h-PS ($\phi_{PDMS} = 0.539$)

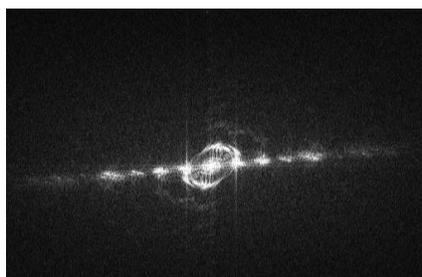


Εικόνα 6.14: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5 % h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.539$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 200 nm.



Εικόνα 6.15: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5 % *h*-PS με $\phi_{PDMS} = 0.53$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 0.5 μm .

Συμφώνα με την απεικόνιση και στις δύο εικόνες του TEM, (Εικόνα 6.14 - 6.15), η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι προφανής και συγκεκριμένα στην μεν περίπτωση του τα ανοιχτού γκρι χρώματος φύλλα αντιστοιχούν στο PS, ενώ τα σκούρα απόχρωσης γκρι φύλλα στο PDMS.

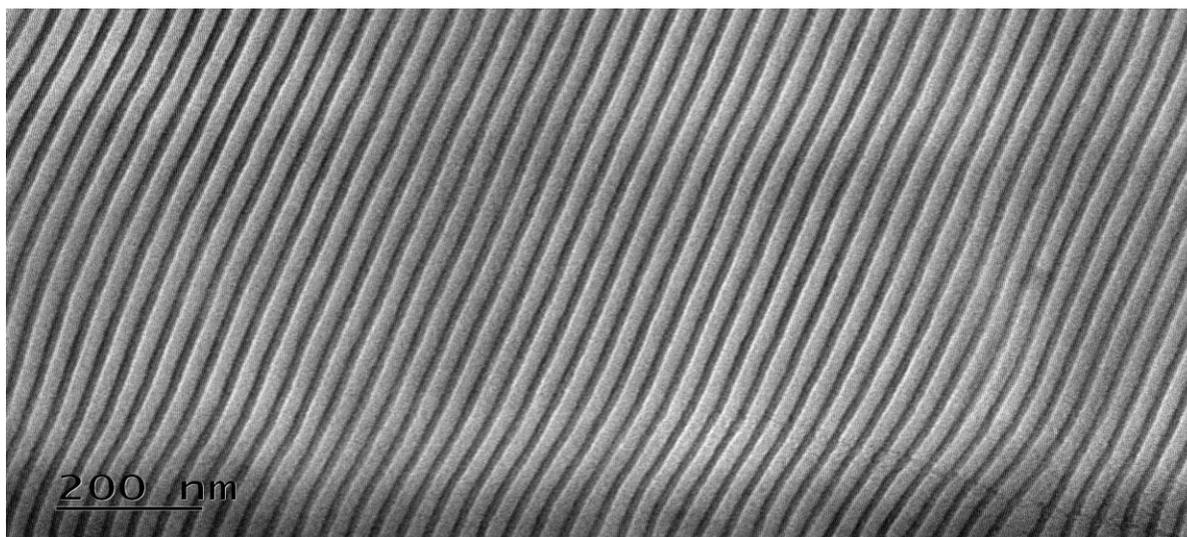


Εικόνα 6.16: Εικόνα FFT για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5% *h*-PS με $\phi_{PDMS} = 0.53$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων παρατηρείται απεικόνιση του αντίστροφου χώρου για τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η εμφάνιση τουλάχιστον 4 ανακλάσεων υποδηλώνει την ικανοποιητική οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της υιοθετούμενης δομής για το μείγμα του ομοπολυμερούς με το συγκεκριμένο συμπολυμερές.

Στην εικόνα FFT, Εικόνα 6.16, του δείγματος PS-*b*-PDMS + 5% *h*-PS στο οποίο έχει προστεθεί και 5% *h*-PS, παρουσιάζει ανισοτροπία, με διάχυτες ανακλάσεις και ημικυκλικά τόξα γύρω από το κεντρικό μέγιστο. Η κατανομή αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη περιοδικότητας εναλλασσόμενων φύλλων με ικανοποιητική τάξη σε ευρεία κλίμακα. Η παρατηρούμενη μορφολογία είναι συνεπής με τη σύσταση του συμπολυμερούς, η οποία βρίσκεται κοντά στο όριο

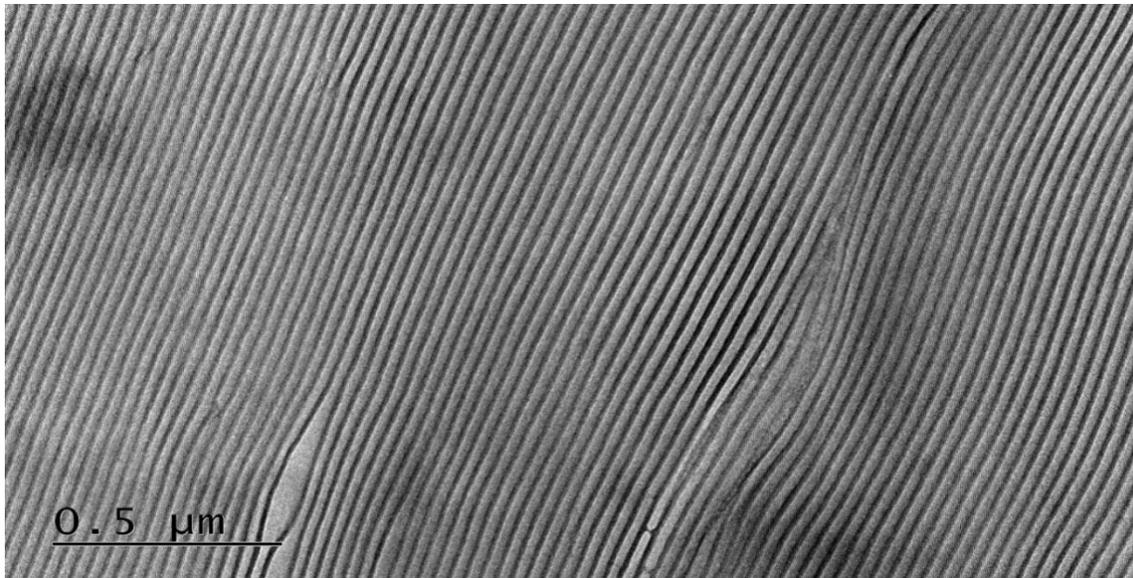
μετάβασης εναλλασσόμενων φύλλων προς εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους PS σε μήτρα PDMS, η παρατηρούμενη μορφολογία αποδίδεται σε εναλλασσόμενα φύλλα. Η προσθήκη του h-PS, το οποίο είναι συμβατό με το PS τμήμα του διυσταδικού, οδηγεί σε επιλεκτικό εμπλουτισμό των PS περιοχών, αυξάνοντας την χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ διαδοχικών PS περιοχών (domain spacing) και εισάγοντας διακυμάνσεις στη μορφολογία. Συνολικά, το σύστημα εμφανίζει καλή τοπική οργάνωση αλλά και ικανοποιητική οργάνωση μεγάλης εμβέλειας σε σύγκριση με το πρόδρομο PS-*b*-PDMS. Το ομοπολυμερές h-PS έχει αναμειχθεί ικανοποιητικά με την αντίστοιχη συστάδα του συμπολυμερούς αφού δεν εμφανίζονται περιοχές ομοπολυμερούς κατά την παρατήρηση με TEM.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10% h-PS ($\phi_{PDMS} = 0.513$)

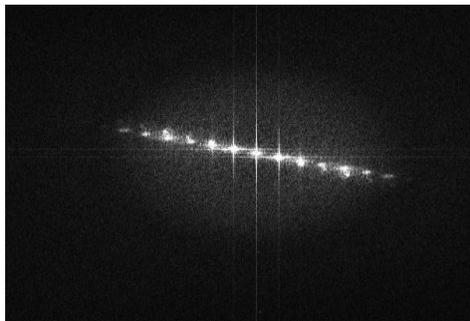


Εικόνα 6.17: Εικόνα TEM για το γραμμικό διυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10 % h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.513$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 200 nm.

Όπως είναι εμφανές και στις δύο εικόνες του TEM, (Εικόνα 6.18-6.20), η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι και πάλι προφανής και συγκεκριμένα οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στο PS, ενώ οι σκουρόχρωμες στο PDMS. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις δύο εικόνες Εικόνα 6.17 και Εικόνα 6.18, παρατηρείται ικανοποιητική οργάνωση σε ευρεία κλίμακα, όμως στην δεύτερη (Εικόνα 6.18) εμφανίζεται και μικρή περιοχή με ανοιχτόχρωμες περιοχές μόνο που υποδηλώνει πιθανή μη ικανοποιητική ανάμειξη του ομοπολυμερούς με το συμπολυμερές στην συγκεκριμένη περιοχή.



Εικόνα 6.19: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10 % *h*-PS με $\phi_{PDMS} = 0.51_3$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 0,5 μm. Παρατηρείται μικρή περιοχή κάτω δεξιά με ανοιχτόχρωμες περιοχές μόνο που υποδηλώνει πιθανή μη ικανοποιητική ανάμειξη του ομοπολυμερούς με το συμπολυμερές στην συγκεκριμένη περιοχή.

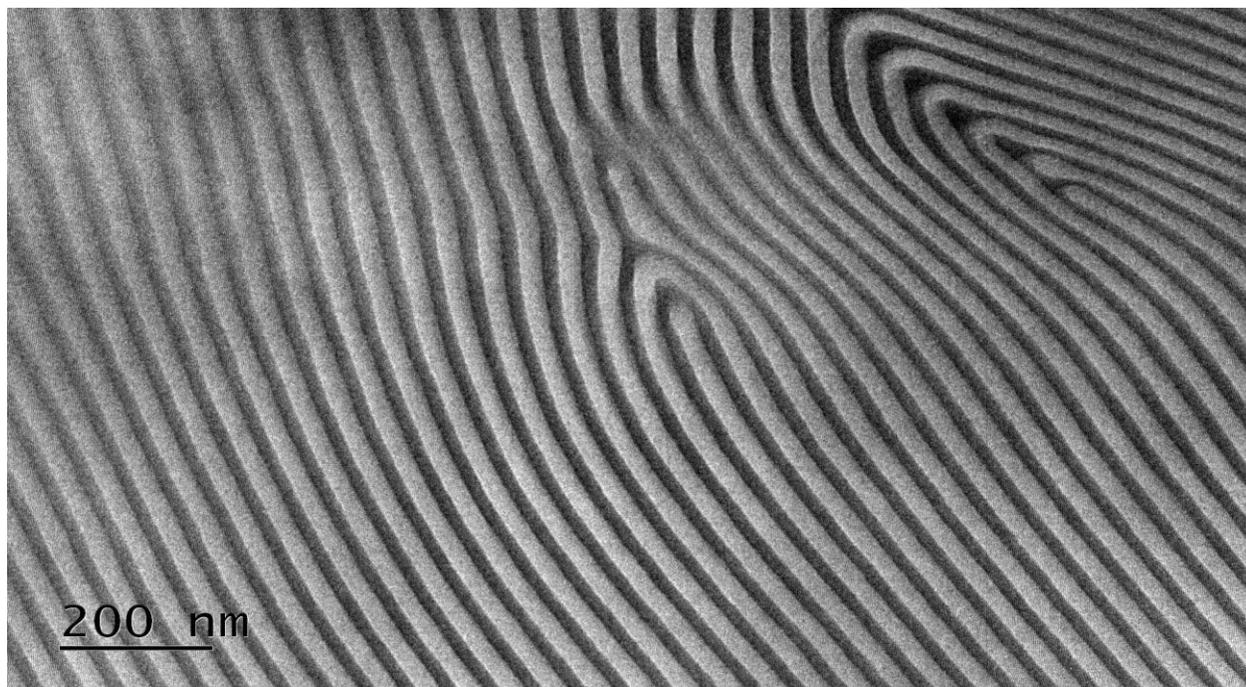


Εικόνα 6.19: Εικόνα FFT για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10 % *h*-PS με $\phi_{PDMS} = 0.51_3$, παρατηρείται απεικόνιση του αντίστροφου χώρου για τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η εμφάνιση τουλάχιστον 6 ανακλάσεων υποδηλώνει την πολύ καλή οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της υιοθετούμενης δομής για το συγκεκριμένο μείγμα ομοπολυμερούς με το συμπολυμερές.

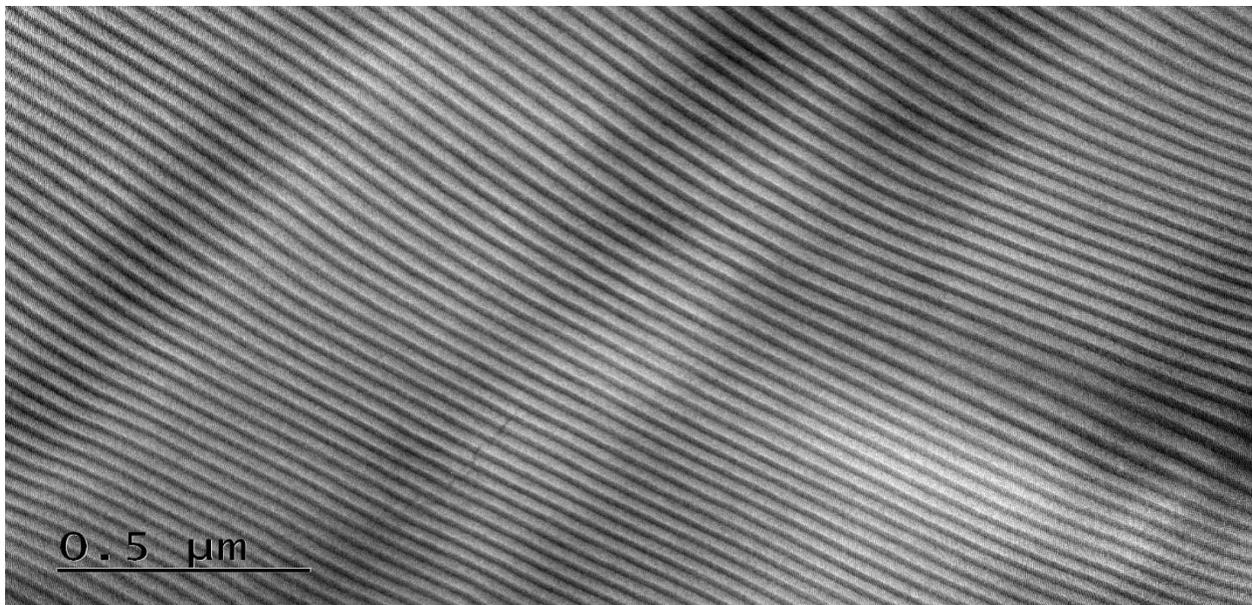
Ωστόσο, η Εικόνα 6.19 FFT του δείγματος PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10% *h*-PS εμφανίζει μια σειρά από διακριτές ανακλάσεις πρώτης και ανώτερων τάξεων, κατανεμημένες κατά μήκος συγκεκριμένης διεύθυνσης, χαρακτηριστικές καλά οργανωμένης μορφολογίας εναλλασσόμενων φύλλων. Η παρουσία πολλαπλών ανακλάσεων υποδηλώνει σαφή μονοδιάστατη περιοδικότητα και αυξημένο βαθμό μικροσκοπικής τάξης της συγκεκριμένης μορφολογίας στο δείγμα. Συγκεκριμένα, η εμφάνιση τουλάχιστον 6 ανακλάσεων υποδηλώνει την πολύ καλή οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της υιοθετούμενης δομής για το συγκεκριμένο μείγμα ομοπολυμερούς με το συμπολυμερές.

Η προσθήκη του h-PS, το οποίο είναι συμβατό με το PS τμήμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς, οδηγεί σε επιλεκτικό εμπλουτισμό των PS περιοχών, αυξάνοντας την χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ διαδοχικών PS περιοχών (domain spacing) και εισάγοντας διακυμάνσεις στη μορφολογία. Συνολικά, το σύστημα εμφανίζει καλή τοπική οργάνωση και εξαιρετική οργάνωση μεγάλης εμβέλειας σε σύγκριση με το καθαρό PS-*b*-PDMS.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5% h-PDMS ($\phi_{PDMS} = 0.59_3$)



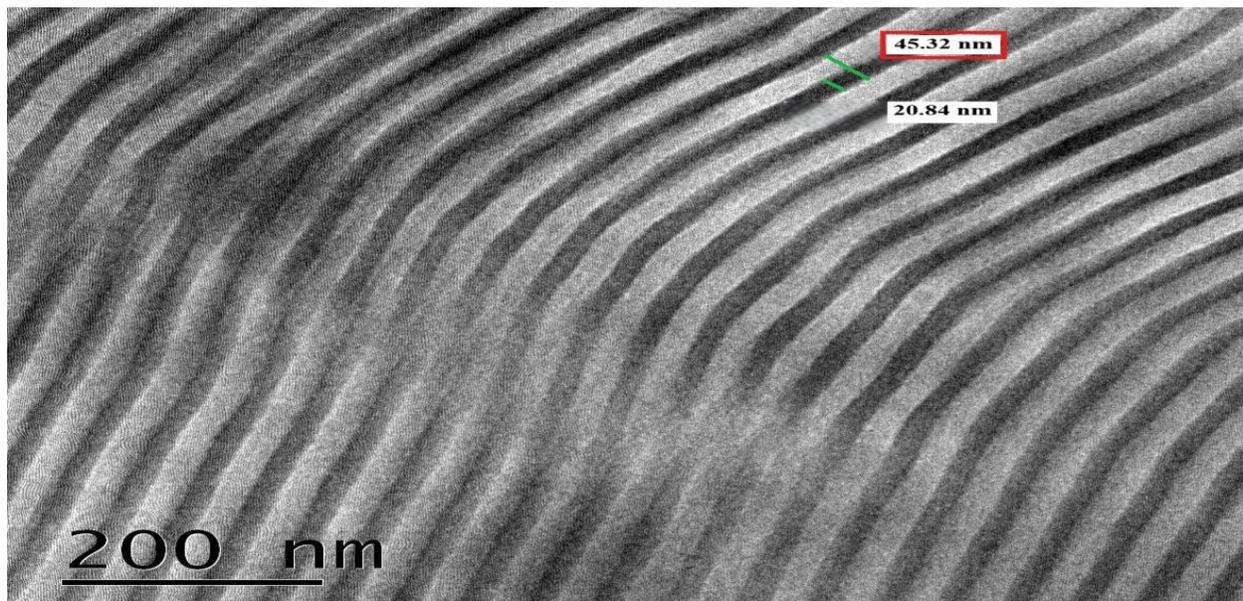
Εικόνα 6.20: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5 % h-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.59_3$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 200 nm.



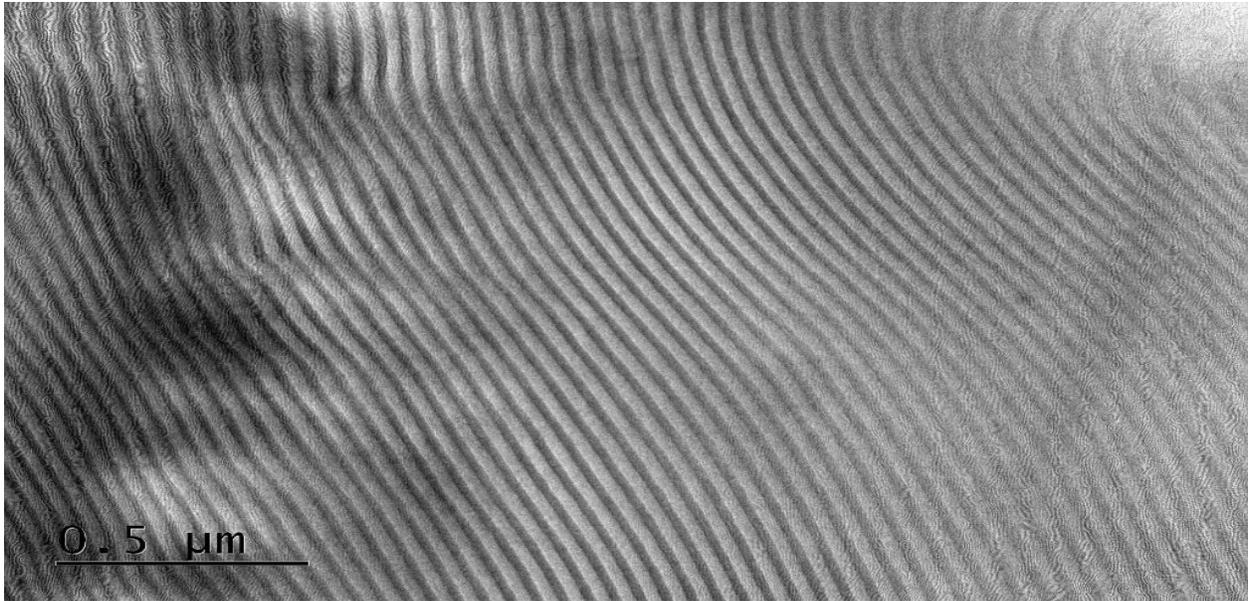
Εικόνα 6.21: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 5 % *h*-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.59_3$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 0,5 μm .

Όπως είναι εμφανές και στις δύο εικόνες του TEM, (Εικόνα 6.20-6.21), η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι προφανής και συγκεκριμένα οι ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στο PS, ενώ οι σκουρόχρωμες στο PDMS.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10% *h*-PDMS ($\phi_{PDMS} = 0.61_4$)

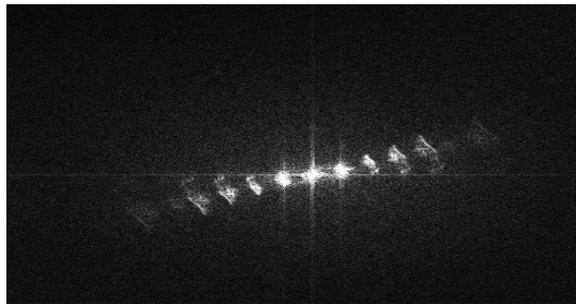


Εικόνα 6.22: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K + 10 % *h*-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.61_4$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 200 nm.



Εικόνα 6.23: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές *PS-b-PDMS 35K-55K + 10 % h-PDMS* με $\phi_{PDMS} = 0.61_4$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων με κλίμακα 0,5 μm .

Όπως είναι εμφανές και στις δύο εικόνες του TEM, (Εικόνα 6.22-6.23), η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι και πάλι παρά την αύξηση του κλάσματος όγκου της συστάδας του PDMS. Ωστόσο οφείλεται να αναφερθεί ότι στην Εικόνα 6.23 υπάρχει εμφανής αύξηση στην συστάδα του PDMS, κάτι που φαίνεται από το μεγαλύτερο πάχος των σκούρων γκρι φύλλων που αντιστοιχούν στο PDMS.

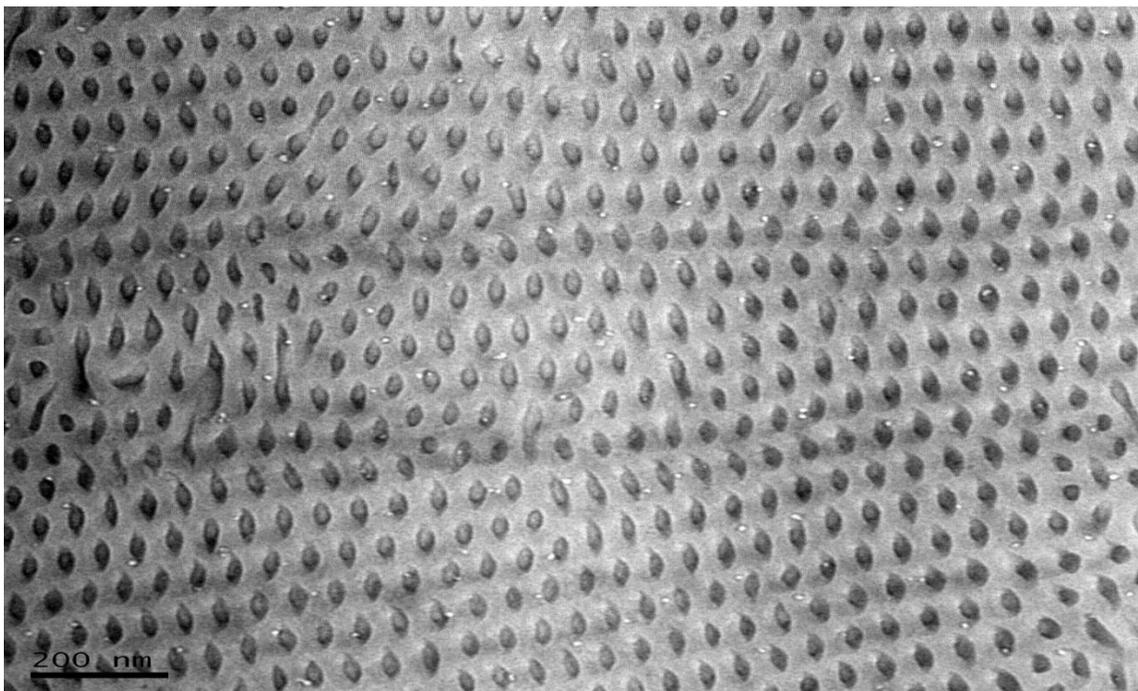


Εικόνα 6.24: Εικόνα FFT για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές *PS-b-PDMS 35K-55K + 10 % h-PDMS* με $\phi_{PDMS} = 0.61_4$, όπου παρατηρείται απεικόνιση του αντίστροφου χώρου για τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η εμφάνιση τουλάχιστον 6 ανακλάσεων υποδηλώνει την πολύ καλή οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της υιοθετούμενης δομής για το μείγμα του ομοπολυμερούς με το συγκεκριμένο συμπολυμερές.

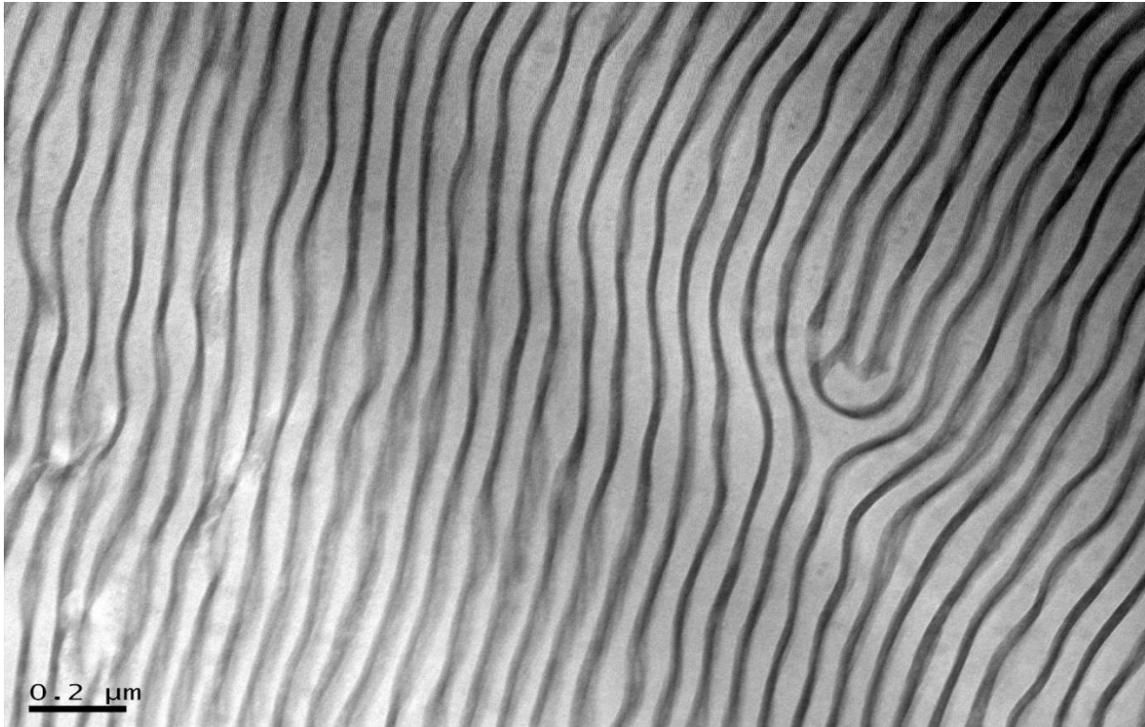
Η Εικόνα 6.24 FFT του συστήματος *PS-b-PDMS 35k-55k + 10% h-PDMS*, παρουσιάζει επιμηκυμένη κατανομή έντασης και διακριτά φωτεινά μέγιστα κατά μήκος προτιμώμενης διεύθυνσης, υποδηλώνοντας περιοδική μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η εμφάνιση τουλάχιστον 6 ανακλάσεων υποδηλώνει την πολύ καλή οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα της

υιοθετούμενης δομής για το μείγμα του ομοπολυμερούς με το συγκεκριμένο συμπολυμερές. Η προσθήκη του h-PDMS, το οποίο είναι συμβατό με το PDMS τμήμα του δισυσταδικού συμπολυμερούς, οδηγεί σε επιλεκτικό εμπλουτισμό των PDMS περιοχών, αυξάνοντας την χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ διαδοχικών PDMS περιοχών (domain spacing) και εισάγοντας διακυμάνσεις στη μορφολογία. Συνολικά, το σύστημα εμφανίζει καλή τοπική οργάνωση αλλά και πολύ καλή οργάνωση μεγάλης εμβέλειας σε σύγκριση με το πρόδρομο PS-*b*-PDMS.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 60K-40K με $\bar{M}_n^{tot} = 100,000$ και κλάσμα όγκου $\phi_{PDMS} = 0.376$



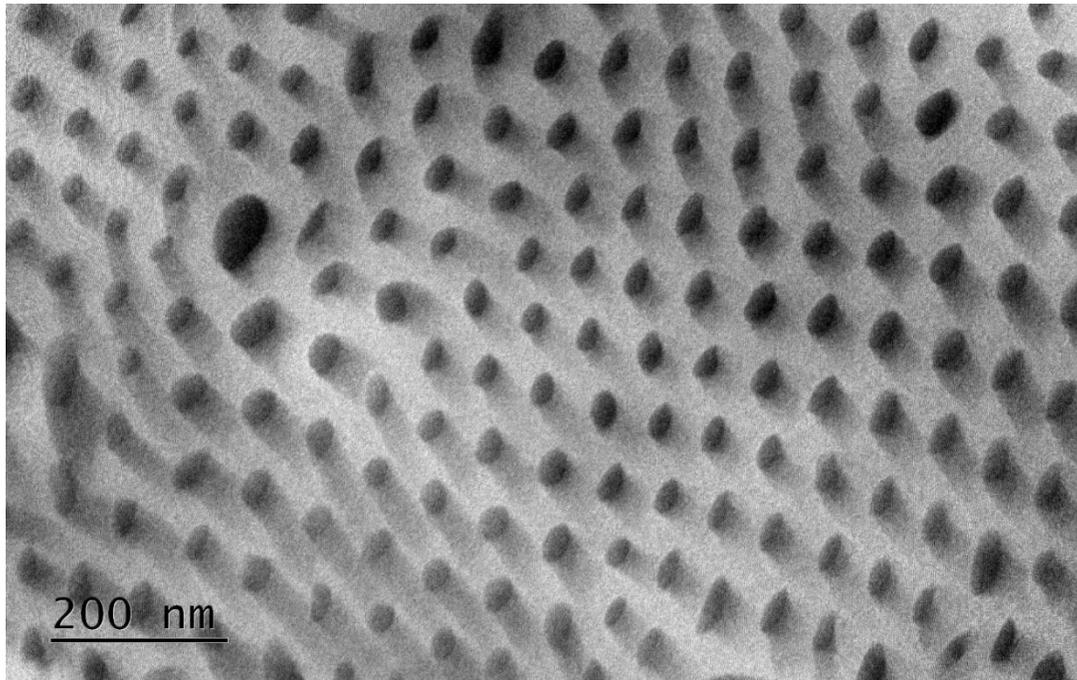
Εικόνα 6.25: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K με $\phi_{PDMS} = 0.376$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 200 nm.



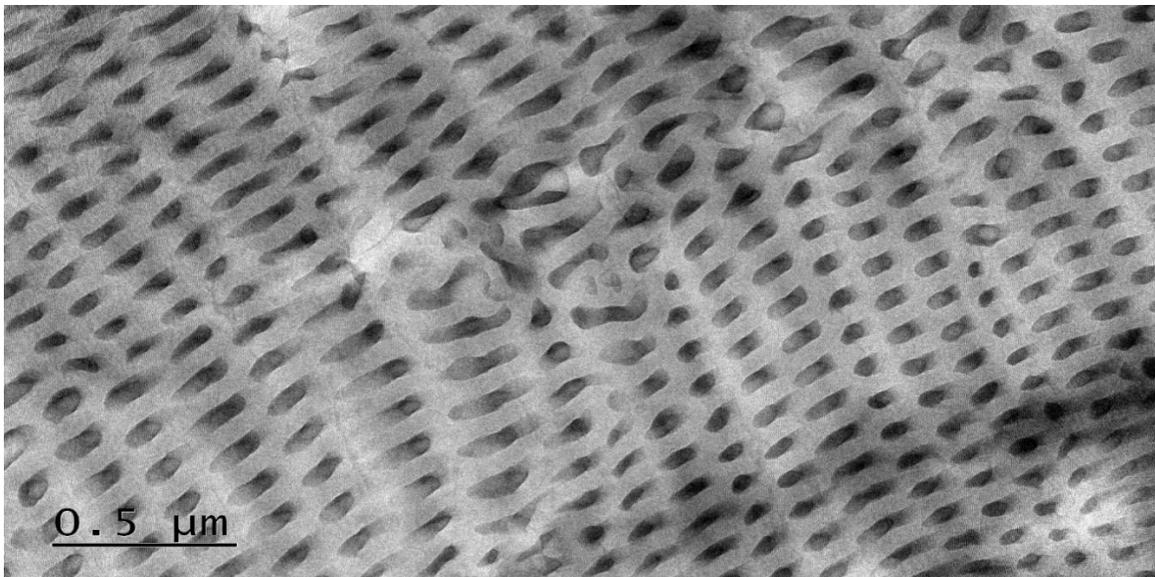
Εικόνα 6.26: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K με $\phi_{PDMS} = 0.37_6$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων (πιθανή οριζόντια απεικόνιση των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS) με κλίμακα 0,2 μm .

Σύμφωνα με τις Εικόνες 6.25 και 6.26 που προέκυψαν μέσω της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης TEM, για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*- μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό 60,000 g/mol και 40,000 g/mol των συστάδων και $\phi_{PDMS} = 0.37_6$ το σύστημα υιοθετεί 2 βασικές μορφολογίες οι οποίες είναι τα εναλλασσόμενα φύλλα τα οποία παρουσιάζονται από την Εικόνα 6.26 σε κλίμακα 0,2 μm αλλά και οι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι που απεικονίζονται στην Εικόνα 6.25 σε κλίμακα των 200 nm, επομένως είναι κατανοητό ότι υιοθετείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PDMS σε μήτρα του PS. Η εμφάνιση και περιοχών με απεικόνιση εναλλασσόμενων φύλλων δύναται να αντιστοιχεί στην προβολή των κυλίνδρων όχι κάθετα αλλά οριζόντια.. Είναι προφανές ότι όπως πραγματοποιήθηκε και για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS με μοριακά χαρακτηριστικά 35,000 και 55,000 τα μοριακά βάρη των εκάστοτε συστάδων και $\phi_{PDMS} = 0.58_1$ με την προσθήκη των εκάστοτε ομοπολυμερών θα υπάρξουν διαφοροποιήσεις στις υιοθετούμενες μορφολογίες του τελικού συστήματος με την πιθανότητα μια εκ των δύο μορφολογιών (εναλλασσόμενα φύλλα ή εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι) να εξαλειφθούν.

Δείγμα PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5% h-PS ($\phi_{PDMS} = 0.354$)



Εικόνα 6.27: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5% h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.354$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 200nm.

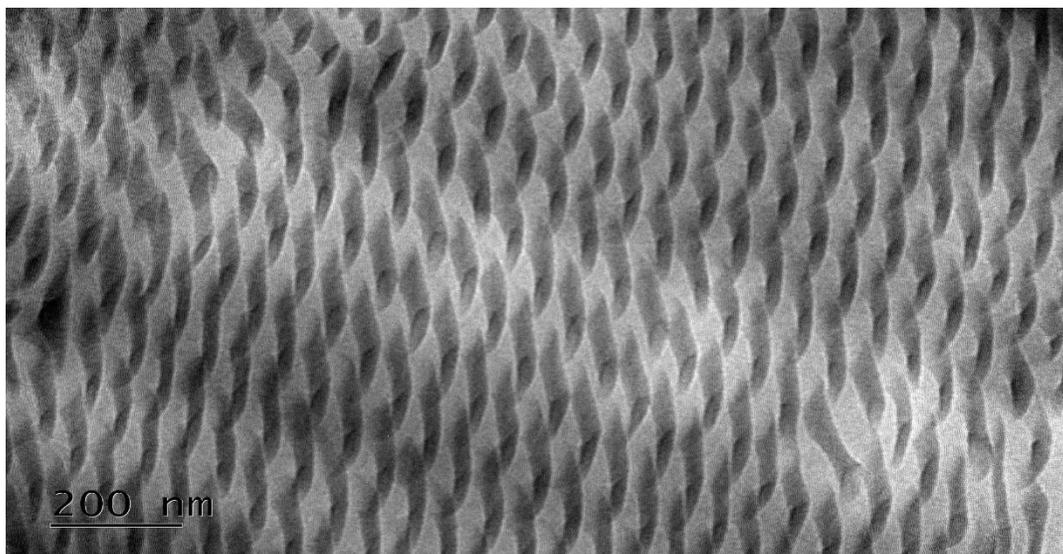


Εικόνα 6.28: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5% h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.354$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 0.5μm.

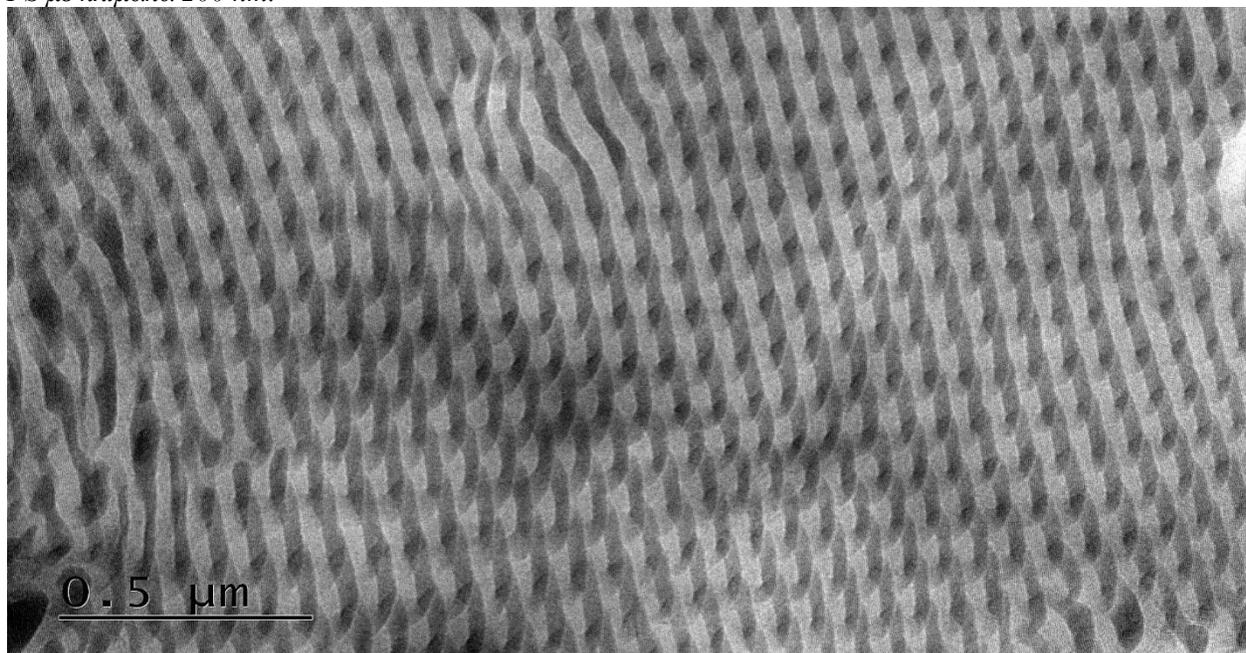
Σύμφωνα με τις Εικόνες 6.27 και 6.28 που αποκτήθηκαν μέσω της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης TEM, για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS + 5%

h-PS το σύστημα εμφανίζει ως κυρίαρχη μορφολογία τους εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους του PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) σε μήτρα PS (ανοιχτόχρωμες περιοχές).

Δείγμα PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10% h-PS ($\phi_{PDMS} = 0.33$)



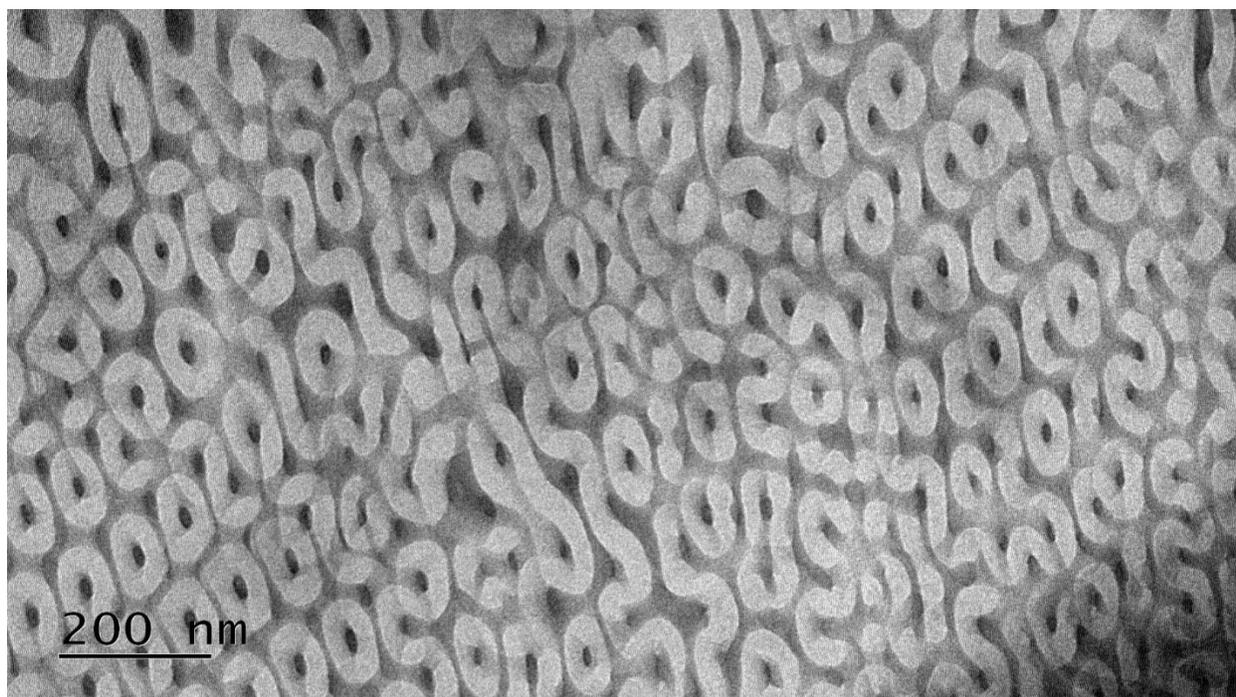
Εικόνα 6.29: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10% h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.33$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 200 nm.



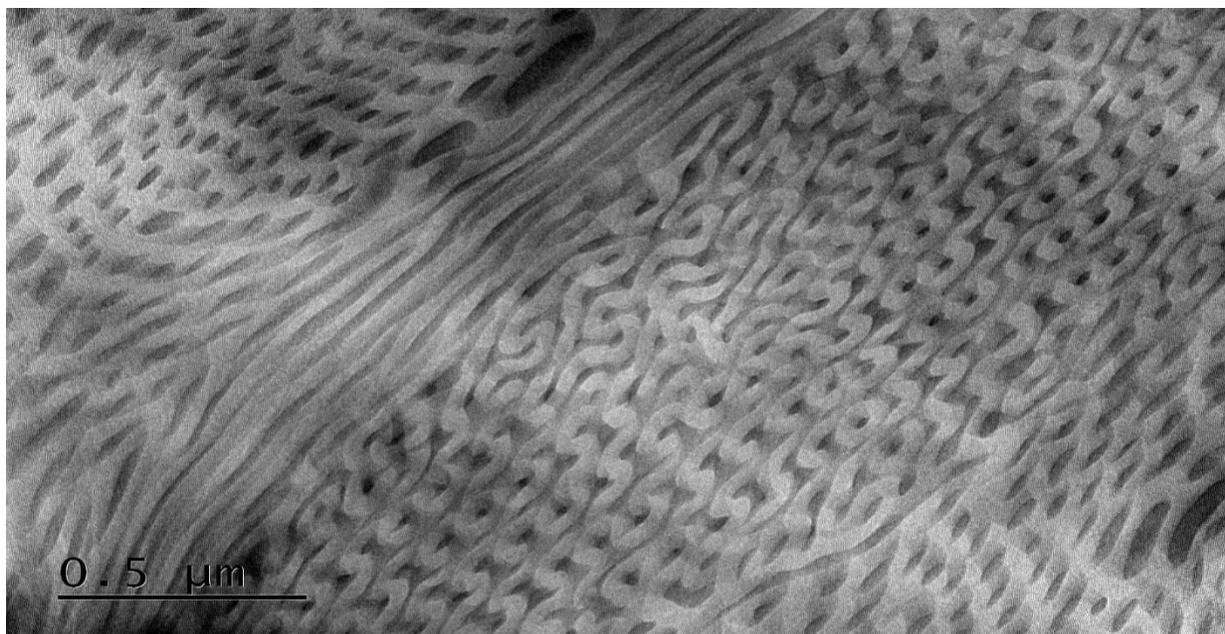
Εικόνα 6.30: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10 % h-PS με $\phi_{PDMS} = 0.33$, όπου παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 0.5μm.

Σύμφωνα με τις Εικόνες 6.29 και 6.30 που προέκυψαν μέσω της Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης TEM, για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS + 10% h-PS το σύστημα διατήρησε τη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) σε μήτρα PS (ανοικτόχρωμες περιοχές). Είναι προφανές ότι με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου (+ 10 % h-PS), δεν σχηματίστηκε κάποια νέα μορφολογία, και διατηρήθηκε αυτή των εξαγωνικά διευθετημένοι κυλίνδρων PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) σε μήτρα PS (ανοικτόχρωμες περιοχές).

Δείγμα PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5% h-PDMS ($\phi_{PDMS} = 0.40$)



Εικόνα 6.31: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5% h-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.40$, όπου παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς δίκτυα PDMS σε μήτρα του PS) με κλίμακα 200 nm.

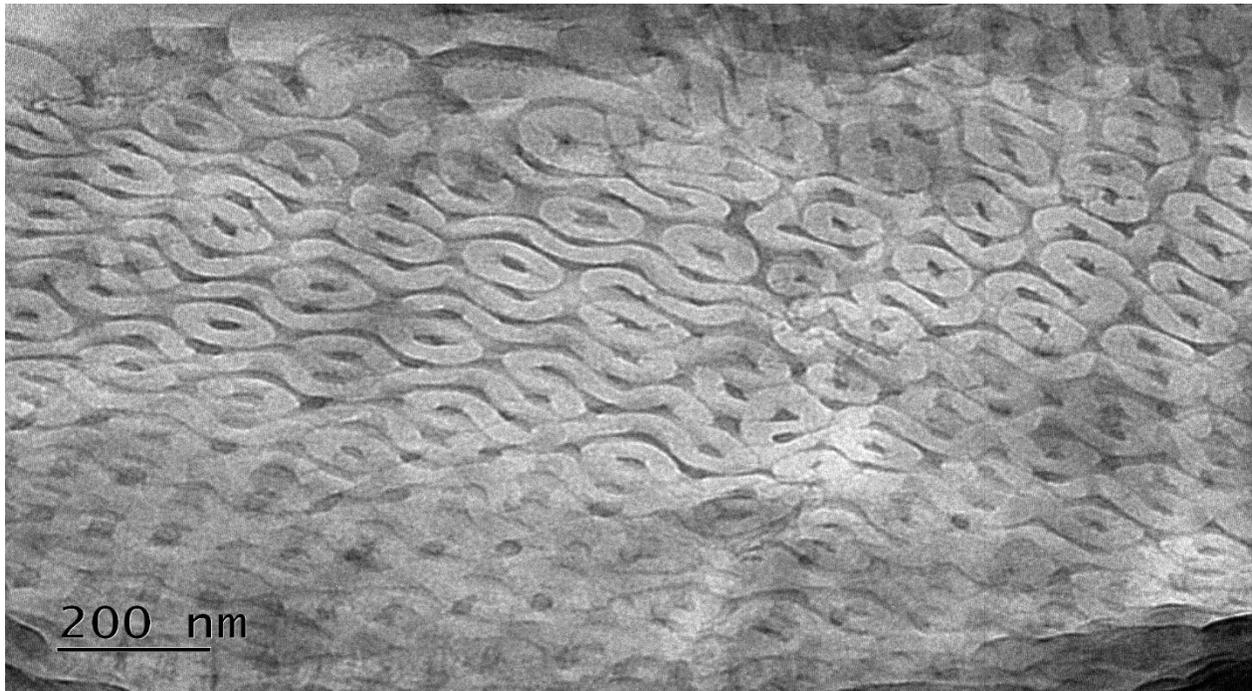


Εικόνα 6.32: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 5 % h-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.40$, όπου παρατηρείται η συνύπαρξη δύο μορφολογιών ταυτόχρονα οι οποίες είναι η μορφολογία του διπλού γυροειδούς και η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS σε μήτρα PS με κλίμακα 0.5 μ m.

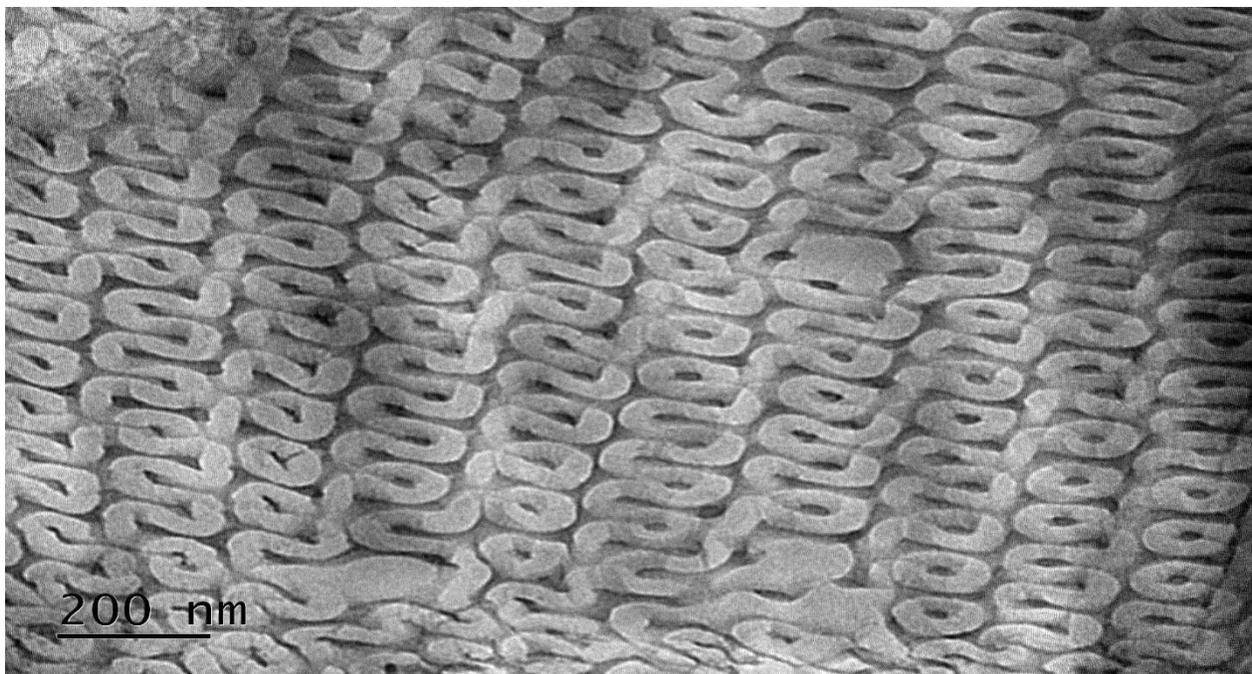
Στην περίπτωση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS με προσθήκη μόλις 5% h-PDMS, παρατηρείται δραματική αλλαγή στις υιοθετούμενες μορφολογίες του συστήματος, σε σύγκριση με τις μορφολογίες του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS με μοριακά χαρακτηριστικά 60K-40K.

Αρχικά, παρατηρώντας τις Εικόνες 6.31 και 6.32, οι μορφολογίες που παρατηρούνται είναι η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS αλλά και οι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PDMS στην μήτρα του PS. Μετά την προσθήκη μόλις 5% h-PDMS στο σύστημα προκύπτει συνύπαρξη δύο μορφολογιών που σημαίνει πως στις συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και ανάλυσης το σύστημα βρίσκεται αποκλειστικά στην ιδανική περίπτωση της μετάβασης μεταξύ των δύο μορφολογιών. Είναι κατανοητό πως θερμική ανόπτηση σε μεγαλύτερη θερμοκρασία θα ευνοήσει μία εκ των δύο μορφολογιών

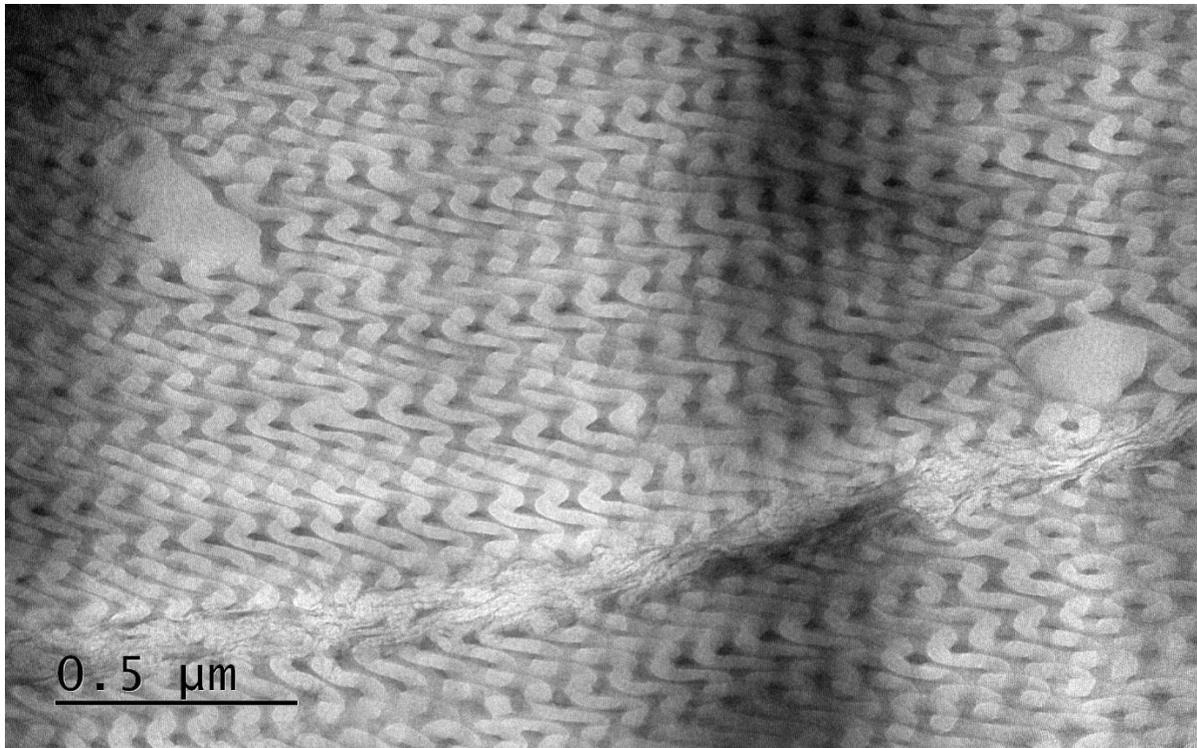
Δείγμα PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10% h-PDMS ($\phi_{PDMS} = 0.44$)



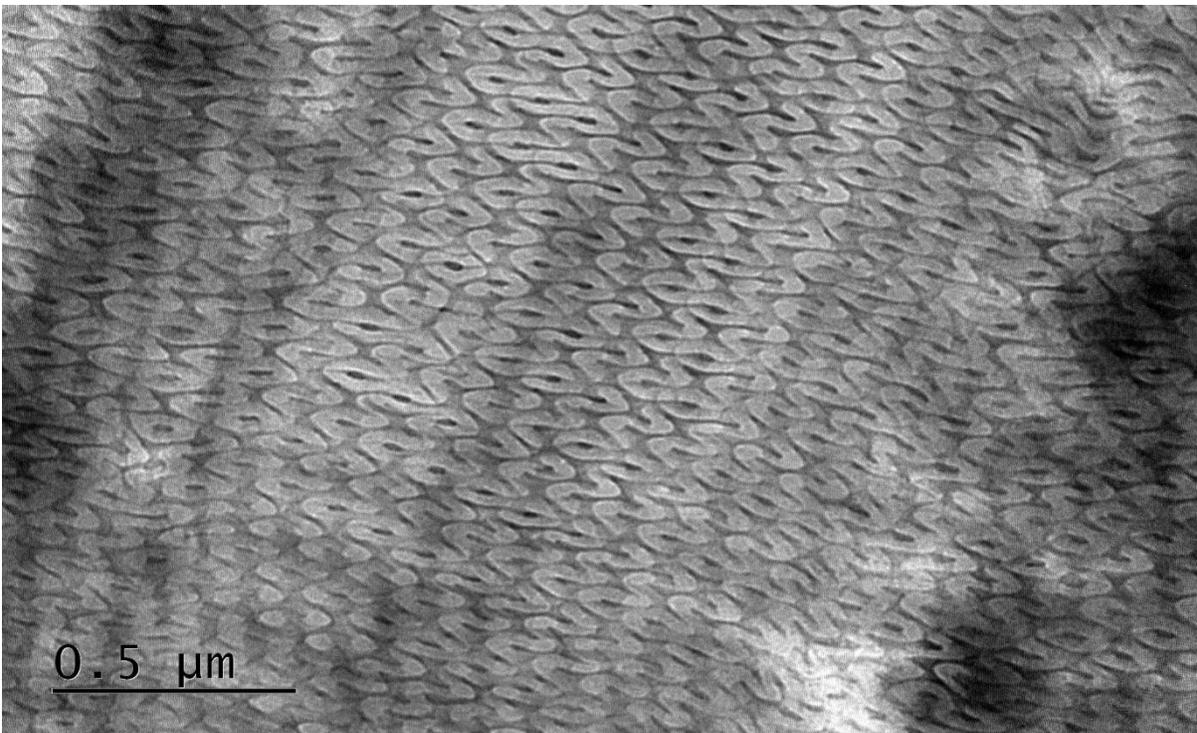
Εικόνα 6.33: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10 % h-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.44$, όπου παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS με κλίμακα 200 nm.



Εικόνα 6.34: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K + 10 % h-PDMS με $\phi_{PDMS} = 0.44$, όπου παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS με κλίμακα 200 nm.



Εικόνα 6.35: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές $PS-b-PDMS$ 60K-40K + 10 % $h-PDMS$ με $\phi_{PDMS} = 0.44_0$, όπου παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS με κλίμακα 0.5 μm



Εικόνα 6.36: Εικόνα TEM για το γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές $PS-b-PDMS$ 60K-40K + 10 % $h-PDMS$ με $\phi_{PDMS} = 0.44_0$, όπου παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS με κλίμακα 0.5 μm

Στην περίπτωση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS με προσθήκη 10% h-PDMS, παρατηρείται περαιτέρω αλλαγή στις υιοθετούμενες μορφολογίες του συστήματος, σε σύγκριση με τις μορφολογίες του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS με μοριακά χαρακτηριστικά 60K-40K αλλά και στην περίπτωση του PS-*b*-PDMS με προσθήκη 5% h-PDMS.

Στην περίπτωση του PS-*b*-PDMS χωρίς προσθήκη κάποιου ομοπολυμερούς η υιοθετούμενη μορφολογία ήταν οι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PDMS στην μήτρα του PS, ενώ στην περίπτωση του PS-*b*-PDMS με προσθήκη μόλις 5% h-PDMS, υπήρξε η συνύπαρξη δύο μορφολογιών ταυτόχρονα οι οποίες είναι η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS και η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS στην μήτρα του PS. Τώρα στην περίπτωση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS με προσθήκη 10% h-PDMS η μοναδική και κυρίαρχη μορφολογία θερμοδυναμικής ισορροπίας ήταν αυτή του διπλού γυροειδούς και αυτό επιβεβαιώνεται παρατηρώντας τις Εικόνες 6.33 και 6.34 οι οποίες, προσφέρουν πληροφορία για την μορφολογία του δείγματος σε κλίμακα των 200nm αλλά και οι Εικόνες 6.35 και 6.36 οι οποίες επιβεβαιώνουν την μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS στην μήτρα του PS σε κλίμακα 0.5 μm .

Στον Πίνακα 6.10 αναφέρονται οι παρατηρούμενες μορφολογίες για το συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 35K-55K, για τα τέσσερα (4) μείγματα με το πρόδρομο PS-*b*-PDMS 35K-55K και στον Πίνακα 6.11 τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το συμπολυμερές PS-*b*-PDMS 60K-40K, για τα τέσσερα (4) μείγματα με το πρόδρομο PS-*b*-PDMS 60K-40K.

Πίνακας 6.10: Παραθέτονται οι αντίστοιχες μορφολογίες θερμοδυναμικής ισορροπίας του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS 35K-55K αλλά και για τα αναμείγματα που παράχθηκαν από αυτό.

A/A	Δείγμα	Μορφολογία Θερμοδυναμικής Ισορροπίας
1	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K	Εναλλασσόμενα Φύλλα
2	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K + 5 % PS	Εναλλασσόμενα Φύλλα
3	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K + 10 % PS	Εναλλασσόμενα Φύλλα
4	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K + 5 % PDMS	Εναλλασσόμενα Φύλλα
5	PS- <i>b</i> -PDMS 35K-55K + 10 % PDMS	Εναλλασσόμενα Φύλλα

Πίνακας 6.11: Παραθέτονται οι αντίστοιχες μορφολογίες θερμοδυναμικής ισορροπίας του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS 60K-40K αλλά και για τα αναμείγματα που παράχθηκαν από αυτό.

A/A	Δείγμα	Μορφολογία Θερμοδυναμικής Ισορροπίας
1	PS- <i>b</i> -PDMS 60K-40K	Εξαγωνικά Διευθετημένοι Κύλινδροι
2	PS- <i>b</i> -PDMS 60K-40K + 5 % PS	Εξαγωνικά Διευθετημένοι Κύλινδροι
3	PS- <i>b</i> -PDMS 60K-40K + 10 % PS	Εξαγωνικά Διευθετημένοι Κύλινδροι
4	PS- <i>b</i> -PDMS 60K-40K + 5 % PDMS	Εξαγωνικά Διευθετημένοι Κύλινδροι + Διπλό Γυροειδές
5	PS- <i>b</i> -PDMS 60K-40K + 10 % PDMS	Διπλό Γυροειδές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία συντέθηκαν γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B όπου A:PDMS και B:PS αλλά και τα αντίστοιχα ομοπολυμερή για την κατασκευή των αναμειγμάτων. Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο μοριακός, θερμικός και μορφολογικός τους χαρακτηρισμός με στόχο την μελέτη τους ως προς την ασυμβατότητα των συστάδων, την μορφολογική συμπεριφορά τους, την πιθανή μετάβαση τάξης-αταξίας (order-disorder) ή τάξης-τάξης (order-order) αλλά και τις εφαρμογές τους στον τομέα της νανοτεχνολογίας.

Η σύνθεση των δειγμάτων έγινε με βάση τις αρχές της μεθόδου του ανιοντικού πολυμερισμού, υπό συνθήκες υψηλού κενού. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι τα εξής:

- Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτέλεσε τη βέλτιστη μέθοδο για τον επιτυχή πολυμερισμό όλων των προαναφερθέντων μονομερών, με χρήση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*sec*-BuLi) ως απαρχητή είτε σε πολικό ή/και σε μη πολικό περιβάλλον ανάλογα με τις απαιτήσεις του εκάστοτε συστήματος.
- Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), η ωσμομετρία μεμβράνης (MO) ή/και τάσης ατμών (VPO) πιστοποίησαν την επιτυχή σύνθεση των αρχικών ομοπολυμερών και τελικών δισυσταδικών συμπολυμερών στις ανάλογες περιπτώσεις, μέσω του υπολογισμού των μέσων μοριακών βαρών και της κατανομής τους. Σε κάθε περίπτωση μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι συντέθηκαν πρότυπα πολυμερή λόγω της ομοιογένειάς τους ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος ($D < 1.1$ σε κάθε περίπτωση). Στα χρωματογραφήματα δεν υπάρχει παρουσία επιπλέον κορυφών που να αποδίδονται σε πρόδρομα ομοπολυμερή ή/και συμπολυμερή.
- Μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) και την ανάλυση όλων των χημικών μετατοπίσεων των πρωτονίων των χαρακτηριστικών ομάδων όλων των συστάδων πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση. Με ολοκλήρωση των κορυφών των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων των συστάδων υπολογίστηκε με μεγάλη ακρίβεια το κλάσμα μάζας f της κάθε συστάδας και έπειτα με περεταίρω υπολογισμούς υπολογίστηκαν και τα κλάσματα όγκου ϕ .

Στην περίπτωση του θερμικού χαρακτηρισμού των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g) για όλες τις συστάδες, και θερμοκρασίες τήξης (T_m) οι οποίες αντιστοιχούσαν στις συστάδες του PDMS. Συγκεκριμένα:

- Πιστοποιήθηκε η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για τη συστάδα του PS ανάλογα με το μοριακό βάρος της συστάδας, όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία.
- Ωστόσο, στην περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS, επιβεβαιώθηκε η μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων μεταξύ τους κάτι που είναι εμφανές από την ύπαρξη δύο ξεχωριστών θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και για τα δύο δείγματα. Επιπλέον οι τιμές των χαρακτηριστικών θερμικών μεταπτώσεων για κάθε συστάδα είναι σε συμφωνία με τις τιμές της βιβλιογραφίας

Η πιστοποίηση του μικροφασικού διαχωρισμού πραγματοποιήθηκε μέσω της ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για όλα τα δείγματα που παράχθηκαν. Η χρήση ατμών υδατικού διαλύματος OsO₄ ή ιωδίου με σκοπό την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας της συστάδας στα δείγματα της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας δεν ήταν απαραίτητη λόγω της μεγάλης διαφοράς της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ανάμεσα στις δύο συστάδες PS-*b*-PDMS. Μέσω της προαναφερθείσας μεθόδου εξήχθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Μέσω ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) πιστοποιήθηκε ο μικροφασικός διαχωρισμός των συστάδων (PS-*b*-PDMS) και παρατηρήθηκαν καλά διατεταγμένες δομές.
- Στην περίπτωση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS 35K-55K, η αρχική υιοθετούμενη μορφολογία θερμοδυναμικής ισορροπίας ήταν τα εναλλασσόμενα φύλλα. Στην περίπτωση των αναμειγμάτων με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή (h-PS και h-PDMS) η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων δεν άλλαξε αλλά ανάλογα την προσθήκη του ομοπολυμερούς υπήρξε διόγκωση της εκάστοτε συστάδας.
- Ωστόσο, στην περίπτωση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS 60K-40K, η αρχική υιοθετούμενη μορφολογία θερμοδυναμικής ισορροπίας ήταν οι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PDMS σε μήτρα PS. Αλλά στην περίπτωση των μιγμάτων με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή (h-PS και h-PDMS), για αυτό το σύστημα παρατηρήθηκε να μεταβαίνει από την αρχική μορφολογία σε διαφορετικές δομές. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της προσθήκης ομοπολυμερούς πολυστυρενίου (+5% h-PS και +10% h-PS), η μορφολογία παρέμεινε εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PDMS σε μήτρα PS. Περαιτέρω, στην

περίπτωση των μιγμάτων με την προσθήκη ομοπολυμερούς πολυδυσμεθυλοσιλοξάνης (+5% h-PDMS και +10% h-PDMS), στην μορφολογία εμφανίστηκε και η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS σε μήτρα PS με προσθήκη μόλις +5% h-PDMS. Τέλος, με την προσθήκη + 10% h-PDMS η τελική μορφολογία θερμοδυναμικής ισορροπίας που παρατηρήθηκε ήταν αποκλειστικά αυτή του διπλού γυροειδούς με δίκτυα PDMS σε μήτρα PS.

7.2 Μελλοντικοί Στόχοι

Οι μελλοντικοί στόχοι αφορούν την περαιτέρω μελέτη των γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-*b*-PDMS και είναι οι εξής:

- ❖ Η σύνθεση και άλλων γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών με αντίστροφα κλάσματα όγκου με σκοπό την μελέτη τους με μορφολογικό χαρακτηρισμό αντίστοιχο με αυτόν της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.
- ❖ Η ανάπτυξη νέων μιγμάτων με διαφορετικές αναλογίες με σκοπό την επιβεβαίωση των νέων μορφολογιών θερμοδυναμικής ισορροπίας
- ❖ Η μελέτη των δειγμάτων PS-*b*-PDMS αλλά και των μιγμάτων τους, που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας με την μέθοδο της σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS), αλλά και με την μέθοδο WAXS, για την εξακρίβωση της παρατηρούμενης μορφολογίας σε σχέση με τα αποτελέσματα μέσω TEM.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία στα πλαίσια του μεταπτυχιακού επιπέδου, γίνεται αναφορά στον μορφολογικό χαρακτηρισμό γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών κατά συστάδες του τύπου (PS-*b*-PDMS) και μίγματα αυτού με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή τα οποία έχουν συγκεκριμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Τα παραπάνω πολυμερή συντέθηκαν με βάση τις αρχές του ανιοντικού πολυμερισμού και σε συνδυασμό με την τεχνική υψηλού κενού. Το αρχικό κλάσμα όγκου (ϕ_{PS}) του πολυστυρενίου (PS) για κάθε συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PDMS ήταν 0.41₉ και 0.62₄ ($\phi^1_{PDMS} = 0.58_1$ και $\phi^2_{PDMS} = 0.37_6$ αντίστοιχα) και οδηγώντας στην παρατήρηση μια συγκεκριμένης μικροδομής. Η προσθήκη ομοπολυμερούς πολυστυρενίου (h-PS) με ένα μοριακό βάρος χαμηλότερο από το αντίστοιχο των συστάδων PS στο σύστημα, $\bar{M}_n \approx 5,000$ g/mol και πολυδιασποράς $D = 1.04$ οδηγεί σε μία μετάπτωση από δομή του αρχικού συστήματος στην τελική μικροδομή του μίγματος. Από την άλλη, με την προσθήκη του ομοπολυμερούς της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (h-PDMS), με μοριακά χαρακτηριστικά αντίστοιχα με αυτά στην περίπτωση του ομοπολυμερούς του πολυστυρενίου (h-PS) δηλαδή $\bar{M}_n \approx 7,000$ g/mol και πολυδιασποράς $D = 1.05$, προέκυψαν αντίστοιχες μεταβάσεις.

Abstract

We report the morphological characterization of linear diblock copolymers of the polystyrene-*b*-poly(dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS) type before and after blending with PS or PDMS homopolymers. All materials were synthesized through anionic polymerization while sequential addition of the two monomers was utilized in the case of diblock copolymers. Our aim is to use single composition copolymers to perform phase transformations using different selective solvents and/or by mixing with low-molecular-weight PS or PDMS homopolymers. Through this facile methodology a library of simple and complex network phases is acquired. We are able to tune the volume fraction of the components through the homogeneous blending, enabling even kinetically trapped metastable phases. Prior to the morphological assessment the materials were molecularly characterized through proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and size exclusion chromatography (SEC). The results indicated high molecular and compositional homogeneity and therefore narrow dispersity indices which are in accordance with the high standards of anionic polymerization. The thermal characterization was conducted with differential scanning calorimetry (DSC) indicating the thermal transitions such as glass transition temperatures (T_g) and the potential microphase separation ability of the copolymers prior to the morphological study. To probe the structure/properties relationship for the as-cast pristine and blended materials, transmission electron microscopy (TEM) was employed, unveiling important information related to the transition mechanisms.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. E. Moore, Cramming More Components onto Integrated Circuits, *Electronics Vol. 38, No 8* (1965) 114–117
2. Park C., Yoon J., Thomas E. L., *Polymer*, **2003**, 44, 6725–6760.
3. Bai W., Ross C. A., *MRS Bull.* **2016**, 41, 100–107.
4. Hamley I. W., *Nanotechnology* **2003**, 14, R39–R54.
5. Li W., Müller M., *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2015**, 6, 187–216.
6. Morris M. A., *Microelectron. Eng.*, **2015**, 132, 207–217.
7. Pan D. Z., *Nat. Electron.* **2018**, 1, 530–531.
8. Sinturel C.; Bates F. S., Hillmyer M. A., *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 1044–1050.
9. Bellas V., Iatrou H., Hadjichristidis, N., *Macromolecules*, **2000**, 33, 6993
10. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά», 2019, Ιωάννινα
11. Παναγιώτου Κ., «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», 2000, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Πήγασος
12. Καραγιαννίδης Γ. Π., Σιδερίδου Ε., «Χημεία Πολυμερών», 2010, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη
13. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2000, 38
14. Uhrig D., Mays J. W., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2005, 43
15. Lambert C., von Ragué Schleyer P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1994, 33, 1129.
16. Schade C., von Ragué Scheyer P., *Adv. Organom. Chem.* 1987, 27, 169.
17. Hsieh H. L., *J. Polym. Sci. A: General Papers* 1965, 3, 163
18. Margerison D., Pont J. D., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 353.
19. Fraenkel G., Beckenbaugh W. E., Yang P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 6878
20. Brown T. L., *Pure Appl. Chem.*, 1970, 23, 447.
21. Weiner M., Vogel C., West R., *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 654.
22. Dietrich H., *J. Organomet. Chem.*, 1981, 205, 291.
23. Hsieh H. L., Glaze W. H., *Rub. Chem. Technol.* 1970, 43, 22.
24. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., Pispas S., Avgeropoulos A., *Prog. Pol. Sci.* 2005, 30, 725.
25. Manesi, G.-M., Moutsios, I., Moschovas, D., Papadopoulos, G., Ntaras, C., Rosenthal, M., Vidal, L., Ageev, G. G., Ivanov, D. A., & Avgeropoulos, A. *Synthesis and Structural Insight into poly(dimethylsiloxane)-b-poly(2-vinylpyridine) Copolymers*. *Polymers*, 15(21), 4227.
26. Λιόντος Γ., Διδακτορική διατριβή: «Μακρομοριακή αρχιτεκτονική συμπολυμερών με πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη): σύνθεση - χαρακτηρισμός - ιδιότητες», Ιωάννινα, 2015
27. Morton M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York, 1973.
28. Jeong, S. J.; Kim, J. Y.; Kim, B. H.; Moon, H. S.; Kim, S. O., *Mater. Today* 2013, 16, 468–476.
29. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1990, 41, 525–557.
30. Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L., *Polymer*. 2003, 44, 6725–6760
31. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* 1996, 29, 1091
32. Chao CC, Wang TC, Ho RM, Georgopoulos P, Avgeropoulos A, Thomas EL. *ACS Nano* 2010, 4, 2088–94
33. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G., “*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, 2003, John Wiley & Sons
34. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις του μαθήματος, «Συνθετική Χημεία Και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών», Ιωάννινα, 2020.
35. Craig, G. S. W.; Nealey, P. F., *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2007, 20 (4), 511–517.
36. Yue, K.; Huang, M.; Marson, R. L.; Hec, J.; Huang, J.; Zhou, Z.; Wang, J.; Liu, C.; Yan, X.; Wu, K.; Guo, Z.; Liu, H.; Zhang, W.; Ni, P.; Wesdemiotis, C.; Zhang, W. Bin; Glotzer, S. C.; Cheng, S. Z. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2016, 113, 14195–14200.
37. A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules*, 1995, 28, 8796
38. Bates F. S., *Science* 1991, 251, 898.

39. Leibler L., *Macromolecules* 1980, *13*, 1602
40. Matsen M. W., Schick M., *Phys. Rev. Lett.*, 1994, *72*, 2660
41. Mayes A. M., Olvera de la Cruz M., *Macromolecules* 1991, *24*, 3975.
42. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* 1996, *29*, 1091
43. Helfand E., *Macromolecules* 1975, *8*, 552.
44. Hu H., Gopinadhan M., Osuji C.O., *Soft Matter*, 2014, *10*, 3867.
45. Helfand E., Wasserman Z. R., *Macromolecules* 1976, *9*, 879.
46. Helfand E., Wasserman Z. R., *Macromolecules* 1978, *11*, 960.
47. Cummins C, Pino G, Mantione D, Fleury G. *Mol Syst Des Eng* 2020, *5*, 1642– 57.
48. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1997, *35*, 945.
49. Sakurai, S.; Hashimoto, T., Fetters L. J., *Macromolecules* 1995, 7947.
50. Bates, F. S.; Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Förster, S.; Rosedale, J. H.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Faraday Discuss.* 1994, *98*, 7–18.
51. Gido, S. P.; Thomas, E. L. *Macromolecules* 1997, *30*, 3739–3746.
52. Gido, S. P.; Thomas, E. L. *Macromolecules* 1997, *22*, 2548–2554.
53. Gido, S. P.; Thomas, E. L. *Macromolecules* 1997, *13*, 1738–1744.
54. Gido, S. P.; Thomas, E. L. *Macromolecules* 1994, *27*, 6137–6144.
55. Li, L.; Schulte, L.; Clausen, L. D.; Hansen, K. M.; Jonsson, G. E.; Ndoni, S. *ACS Nano* 2011, *5*, 7754–7766.
56. Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *Macromolecules* 2009, *42*, 7221– 7250.
57. Tyler, C. A.; Morse, D. C., *Phys. Rev. Lett.* 2005, *94* (20), 1–4.
58. Takenaka, M.; Wakada, T.; Akasaka, S.; Nishitsuji, S.; Saijo, K.; Shimizu, H.; Hasegawa, H. *Polym. Prepr. Japan* 2006, *55* (2), 3113–3114.
59. Bates, F. S. *MRS Bull.* 2005, *30*, 525
60. Peterca, M.; Percec, V., *Science* 80, 2010, 330, 333
61. Lewis, R. M.; Arora, A.; Beech, H. K.; Lee, B.; Lindsay, A. P.; Lodge, T. P.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S. *Phys. Rev. Lett.* 2018, *121*, 208002
62. Bates, M. W.; Lequeieu, J.; Barbon, S. M.; Lewis, R. M.; Delaney, K. T.; Anastasaki, A.; Hawker, C. J.; Fredrickson, G. H.; Bates, C. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2019, *116*, 13194.
63. Kim, K.; Schulze, M. W.; Arora, A.; Lewis, R. M.; Marc, A.; Dorfman, K. D.; Bates, F. S. *Science.* 2017, *520*, 1–28.
64. W.R.Sorenson "Characterization of Polymers 1st ed. Vol 3, 611-631, continental oil co. 2nd ed vol 3, 290-327
65. Imad A Haidar Ahmad. THE FLORIDA STATE UNIVERSITY COLLEGE OF ARTS AND SCIENCES, STUDYING CHEMICAL AND SEQUENCE LENGTH HETEROGENEITIES IN COPOLYMERS, 27
66. Lambert C., von Ragué Schleyer P., *Angew. Chem. Int. Ed. in English*, 1994, *33*, 1129
67. Αυγερόπουλος Α., Ζαφειρόπουλος Ν., Καραμπέλα Μ., *Σημειώσεις μαθήματος: "Εργαστήριο Υλικών V"*, 2019, Ιωάννινα
68. A. J. Brandolini, *NMR Spectra of polymers and polymer additives*, Marcel Dekker Inc., 2000
69. « DSC», from <https://slideplayer.com/slide/12148768/>
70. Γεωργοπάνος Γ. Π., Διδακτορική διατριβή: «*Σύνθεση, Χαρακτηρισμός, Ιδιότητες & Εφαρμογές Πολύπλοκης Αρχιτεκτονικής Πολυμερικών Υλικών Όπου η Μία Συστάδα Είναι η Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)*», Ιωάννινα, 2011.
71. A. Méndez-Vilas, J. Diaz Using Transmission Electron Microscopy (TEM) for Chemical Analysis of Semiconductors
72. Παναγιώτου, Κ., «*Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*», Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2006.
73. Mark E. J., *Polymer Data Handbook*, 1999, Oxford
74. Wu C., "*Handbook of Size Exclusion Chromatography*", 1995, Marcel Dekker Inc
75. A. J. Brandolini, *NMR Spectra of polymers and polymer additives*, Marcel Dekker Inc., 2000
76. V. Mlynárik, *Introduction to nuclear magnetic resonance. Analytical Biochemistry*, 2017
77. Μπογοσιάν Σ. «*Θερμοδυναμική Ι*», from <https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2180/>
78. Mark E. J., *Polymer Data Handbook*, 1999, Oxford

79. Wu C., *“Handbook of Size Exclusion Chromatography”*, 1995, Marcel Dekker Inc
80. Bates FS, Hillmyer MA, Lodge TP, Bates CM, Delaney KT, Fredrickson GH. *Science* 2012, 336, 434
81. «What a DSC Test of a Polymer Can Discover», *Innovatech Labs*. 2021
82. Francuskiewicz, F., *Polymer fractionation*, Springer, Berlin, 1994.
83. Politakos N., Ntoukas E., Avgeropoulos A., Krikorian V., Pate B. D., Thomas E. L., Hill R. M., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2009, 47 , 2419–2427.