

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ.: “ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός, Ιδιότητες & Εφαρμογές
Πολύπλοκης Αρχιτεκτονικής Πολυμερικών Υλικών
Όπου η Μία Συστάδα Είναι η
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)

ΓΕΩΡΓΟΠΑΝΟΣ Γ. ΠΡΟΚΟΠΙΟΣ

Μηχανικός Επιστήμης Υλικών, M.Sc.

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2011

*Στους γονείς και την
αδερφή μου...*

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων Καθηγητής)

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής..... 

Τσιτσιλιάνης Κωνσταντίνος, Καθηγητής..... 

Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής..... 

Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής..... 

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής..... 

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής..... 

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής..... 

Ευχαριστίες

Ο Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αυγερόπουλος Απόστολος ήταν εκείνος ο οποίος μου ανέθεσε το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, καθώς επίσης και εκείνος ο οποίος με παρότρυνε και με βοήθησε να αντιμετωπίσω όσες δυσκολίες και αν προέκυψαν καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Για το λόγο αυτό είναι εκείνος τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλους, για το ενδιαφέρον και την καθοδήγησή του όλα αυτά τα χρόνια, από το 2005 όταν με δέχθηκε στο εργαστήριο του οποίου είναι υπεύθυνος ως μεταπτυχιακό φοιτητή μέχρι και τώρα που ολοκλήρωσα τη διδακτορική μου διατριβή.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Ho Rong-Ming για την δυνατότητα που μου έδωσε να επισκεφτώ το Εργαστήριο Φυσικοχημείας Πολυμερών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Πανεπιστημίου Tsing Hua της Ταϊβάν, Δημοκρατία της Κίνας, όπου και ολοκληρώθηκε ο μορφολογικός χαρακτηρισμός και η θερμική ανάλυση των δειγμάτων που συντέθηκαν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του ΤΜΕΥ. Επίσης ευχαριστώ όλα τα μέλη του εν λόγω εργαστηρίου και ιδιαίτερα τον Διδάκτορα Chen Chao-Chun, τον Υποψήφιο Διδάκτορα Lin Shih-Chieh και τέλος ευχαριστώ πολύ για την βοήθεια καθ' όλη την παραμονή μου εκεί τον Μεταπτυχιακό Φοιτητή Lo Ting-Ya για την πολύτιμη βοήθεια του.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Αναπληρωτές Καθηγητές κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο και κ. Γουρνή Δημήτριο (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.), και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητές κ. Φλούδα Γεώργιο (Τμήμα Φυσικής, Π.Ι.), κ. Τσιτσιλιάνη Κωνσταντίνο (Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Π.Π.) και κ. Κοσμά Μάριο (Τμήμα Χημείας, Π.Ι.), καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.).

Ευχαριστώ επίσης όλους τους Υποψήφιους Διδάκτορες και Μεταπτυχιακούς φοιτητές που φοίτησαν και που φοιτούν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για τη συνεργασία, τη βοήθεια και συμπαράσταση τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Τέλος, ένα μεγάλο Ευχαριστώ από βάθος καρδιάς στους Γονείς μου και στην Αδερφή μου για την αμέριστη και πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν σε όλη τη μέχρι τώρα πορεία μου και επίσης την στήριξη σε όλες τις δύσκολες στιγμές. Όπως είχα γράψει πριν από μερικά χρόνια: *«Χωρίς τη βοήθεια τους δεν θα τα είχα καταφέρει...»*.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	i
Περιεχόμενα	ii
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	6
2.1. Βασικές Έννοιες	6
2.2. Μέθοδοι Σύνθεσης	7
2.3. Σύνθεση Πολυμερών με Ανιοντικό Πολυμερισμό	8
2.4. Γενικά για Συμπολυμερή Κατά Συστάδες	14
2.5. Μικροφασικός Διαχωρισμός Συμπολυμερών	21
2.5.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων σε Μίγμα Δύο Διαφορετικών Ομοπολυμερών	21
2.5.2. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Συμμετρικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών	22
2.5.3. Όριο Ισχυρού, Ασθενούς, Ενδιάμεσου Διαχωρισμού	24
2.5.3.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού	24
2.5.3.2. Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού	27
2.5.3.3. Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού	29
2.5.4. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών	29
2.5.5. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Αστεροειδών Πολυμερών	31
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΜΟΡΙΑΚΟΣ - ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ & ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	37
3.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός	37
3.1.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	37
3.1.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR Spectroscopy)	44
3.1.4. Ωσμομετρία μεμβράνης (MO)	46
3.2. Θερμική Ανάλυση	50
3.2.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	50
3.2.2. Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA)	54
3.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	56
3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκόπια Διαπερατότητας (TEM) - Ηλεκτρονική Τομογραφία (3D-TEM)	56
3.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκόπια Σάρωσης (SEM)	64
3.3.3. Μικροσκόπια Σάρωσης Ακίδας (SPM)	68
3.3.3.1. Σαρωτικό Μικροσκόπιο Σήραγγας (STM)	68
3.3.3.2. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης (AFM)	69
3.3.4. Σκέδαση Ακτίνων Χ – Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)	72
4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ - NANOTECHNOLOGIA	78
4.1. Βασικές Έννοιες	78
4.2. Νανολιθογραφία	79

Πίνακας Περιεχομένων

5. Κεφάλαιο 5 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	91
5.1. Σύνθεση	91
5.1.1. Περιγραφή Τεχνικής Υψηλού Κενού	91
5.1.2. Καθαρισμοί – Αντιδραστήρια	93
5.1.2.1. Καθαρισμός Διαλυτών	93
5.1.2.2. Καθαρισμός Μονομερών	95
5.1.2.3. Αραίωση Απαρχητών	97
5.1.2.4. Καθαρισμός Αντιδραστηρίων Σύζευξης και Τερματισμού (Χλωροσιλανίων)	99
5.1.3. Διαδικασία Πολυμερισμού	100
5.1.1.1. Σύνθεση Γραμμικών Συμπολυμερών του τύπου A-b-B	100
5.1.1.2. Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών PS-b-PDMS-b-PS	107
5.1.1.3. Σύνθεση Συμπολυμερών με τρεις κλάδους του τύπου (PS-b-PDMS) ₃	108
5.1.1.4. Σύνθεση Αστεροειδών Συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους του τύπου (PS-b-PDMS) ₄	109
5.1.4. Κλασματοποίηση	110
5.1.5. Παρατηρήσεις στη Σύνθεση των Πολυμερών	111
5.1.6. Πρωτόκολλα Συνθετικής Πορείας	113
5.2. Μοριακός Χαρακτηρισμός	114
5.2.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC ή GPC)	115
5.2.2. Ωσμομετρία Μεμβράνης (MO)	115
5.2.3. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	116
5.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	116
5.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM) - Ηλεκτρονική Τομογραφία (3D-TEM)	117
5.3.2. Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες (SAXS)	118
5.4. Θερμική Ανάλυση	119
5.4.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	119
5.4.2. Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA)	120
5.5. Δημιουργία Λεπτών Υμενίων – Επικαλύψεις	120
5.5.1. Φυσική Εναπόθεση Ατμών με Χρήση Πλάσματος - Sputtering	121
5.5.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών - CVD	122
5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - FESEM	123
5.7. Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων - AFM	124
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	125
6.1. Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού	125
6.2. Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης	142
6.3. Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού	147
6.4. Εφαρμογές των Συμπολυμερών	170
6.5. Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι	180
Περίληψη	182
Abstract	183
Βιβλιογραφία	184
Δημοσιεύσεις	187

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

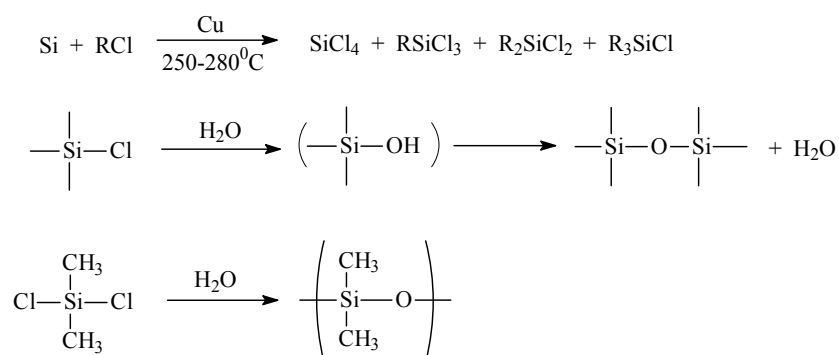
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ημιανόργανα πολυμερή αποτελούν μία κατηγορία υλικών η οποία τις τελευταίες δεκαετίες, και ιδιαίτερα μετά από την ανάπτυξη και εξέλιξη των τεχνικών της νανοτεχνολογίας και νανολιθογραφίας, έχουν εμφανίσει πολύ σημαντικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας στις περισσότερες περιπτώσεις χρονοβόρες διαδικασίες που απαιτούνταν εξαιτίας της έλλειψης τέτοιου είδους υλικών. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην επιστήμη πολυμερών στις πολυσιλοξάνες που αν και περιέχουν ανόργανο κορμό τύπου Si-O ανήκουν στην κατηγορία των ημιανόργανων πολυμερών και βρίσκουν εμπορικές εφαρμογές εδώ και αρκετές δεκαετίες.

Το πυρίτιο ανήκει στην ομάδα IV στον Περιοδικό Πίνακα έχοντας οκτώ ηλεκτρόνια περισσότερα από τον άνθρακα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα οι ιδιότητες των δύο στοιχείων να είναι εντελώς διαφορετικές. Η οξειδωτική κατάσταση του Si είναι 4 (όπως και του C καθώς εμφανίζουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους) και μπορεί να αυξήσει την κατάσταση σθένους του με χρήση διαθέσιμων τροχιακών του τύπου 3d. Πολύ σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο στοιχείων είναι ότι η ενέργεια του δεσμού Si-Si είναι αρκετά μικρότερη (30 kcal/mol) σε σχέση με εκείνη του δεσμού C-C (80 kcal/mol). Αυτό οφείλεται στο ότι τα σιλάνια αντίθετα από τα αλκάνια, που έχουν τον γενικό τύπο Si_nH_{2n+2} (κατ' αντιστοιχία με τον γενικό τύπο των αλκανίων C_nH_{2n+2}) εμφανίζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα. Αντίθετα οι δεσμοί Si-O είναι πολύ περισσότερο σταθεροί (22 kcal/mol) από τους δεσμούς C-O (78 kcal/mol) και τα πολυμερή που εμφανίζουν τέτοιους δεσμούς όπως είναι οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικά και εξαιρετικής χημικής σταθερότητας πολυμερή. Παρατηρείται λοιπόν από τις τιμές της διπολικής ροπής και του μήκους δεσμού ότι τέτοιες ενώσεις εμφανίζουν μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού που οφείλεται κυρίως στην επικάλυψη των p τροχιακών του οξυγόνου από τα κενά d τροχιακά του πυριτίου.

Η σύνθεση των πολυσιλοξάνων συνηθέστερα γίνεται με υδρόλυση αλκυλοπυριτίων ή αλογονιδίων των αρυλοπυριτίων (ομάδες με αρωματικότητα όπως για παράδειγμα ενώσεις με φαινυλομάδες). Τα πρόδρομα υλικά αποτελούνται από πυρίτιο και άλκυλο- ή άρυλο-αλογονίδια, τα οποία με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και ειδικότερα στους 250-280°C παρουσία κατάλληλων καταλυτών όπως είναι ο χαλκός και σύμπλοκα του αρχίζουν να σχηματίζουν με κατάλληλες αντιδράσεις τα αρχικά πρόδρομα. Χαρακτηριστικά δίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1.1 η αντίδραση πυριτίου με αλκυλογλωρίδιο όποτε και λαμβάνονται

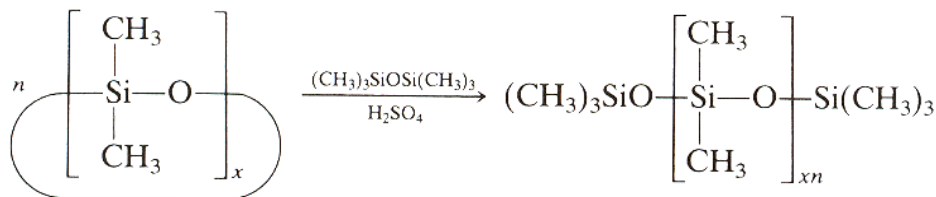
διάφορα σιλάνια όπως το τετραχλωροσιλάνιο, το τριμέθυλο άλκυλο σιλάνιο κ.λπ.. Με την υδρόλυση των αλογονιδίων δημιουργούνται οι αντίστοιχες ασταθείς σιλανόλες που υπόκεινται σε συμύκνωση και σχηματίζουν τελικά τον χαρακτηριστικό τύπο της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$. Υδρόλυση των διχλωριδίων οδηγεί σε γραμμικά πολυμερή, για παράδειγμα ο σχηματισμός της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) από το διμεθυλοδιχλωροπυρίτιο. Η υδρόλυση των τριχλωριδίων οδηγεί σε διασταυρωμένες πολυσιλοξάνες. Οι προαναφερόμενες αντιδράσεις παρατίθενται στο Σχήμα 1.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 1.1: α) Αντιδράσεις σύνθεσης σιλάνιων, β) παρασκευή πολυσιλοξάνης από τριάλκυλο-χλώρο-σιλάνιο, γ) παρασκευή πολυ(διμέθυλοσιλοξάνης) από διμέθυλο-δίχλωρο-σιλάνιο.

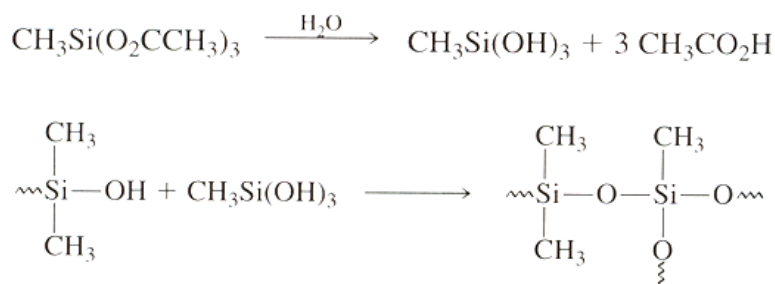
Η σύνθεση πολυσιλοξάνων με αντιδράσεις υδρόλυσης αλογονιδίων δεν χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική απόδοση εξαιτίας της ευκολίας της τάσης σχηματισμού κυκλικών σιλοξάνων (κυρίως τριμερή και τετραμερή). Για να ληφθεί μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερές, τα κυκλικά προϊόντα καθαρίζονται με απόσταξη και πολυμερίζονται με αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίου παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη.

Παρουσία θεικού οξέος (όξινου καταλύτη), η διάνοιξη δακτυλίου και η συμύκνωση πραγματοποιούνται για να οδηγήσουν σε γραμμικά πολυμερή σιλοξάνων. Σιλικονούχα έλαια συντίθενται με προσθήκη μικρής ποσότητας εξαμεθυλοδισιλοξάνης κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται πολυσιλοξάνες με τριμεθυλσιλοξυλο ακραίες ομάδες με ελεγχόμενο μοριακό βάρος και ιξώδες εξαιτίας του ελέγχου στην προσθήκη της ποσότητας της εξαμεθυλοδισιλοξάνης που προστίθεται κάθε φορά. Τα συγκεκριμένα πολυμερή εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή θερμική σταθερότητα και παρουσιάζουν μικρή μεταβολή στο ιξώδες με την θερμοκρασία, οπότε θεωρούνται ιδανικά υλικά ως λιπαντικά μέσα και υδραυλικά υγρά. Η αντίδραση σχηματισμού πολυ(σιλοξάνης) με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου παρουσία θεικού οξέος δίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Αντίδραση σύνθεσης πολυ(σιλοζάνης) παρουσία όξινου καταλύτη.

Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των κυκλικών σιλοζάνων με βασικό καταλύτη οδηγεί σε γραμμικά ελαστομερή πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Συγκεκριμένα δημιουργούνται σταυροδεσμοί με διάφορους τρόπους, είτε με τη χρήση αλκυλοτριχλωροσιλανίων είτε έπειτα από κατεργασία με υπεροξείδια είτε τέλος με την επίδραση του οξυγόνου, ταυτόχρονα με την διαδικασία της υδρόλυσης. Σημαντικό ρόλο εμφανίζει και η αντικατάσταση των μεθυλομάδων από βινυλομάδες. Η έκθεση στην υγρασία της ατμόσφαιρας οδηγεί στον σχηματισμό σιλανόλης και εν συνεχεία στον σχηματισμό διασταυρωμένου πολυμερούς μέσω της αντίδρασης των ακραίων ομάδων των αλυσίδων (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις σύνθεσης πολυσιλοζάνης με διασταυρώσεις.

Μεταξύ των βασικών ιδιοτήτων των πολυσιλοζάνων είναι η πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [π.χ. για την πολυ(διμεθυλοσιλοζάνη) είναι περίπου -127°C]. Η χαμηλή T_g είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η γωνία καθώς και το μήκος του σιλοξανικού δεσμού (τύπου γέφυρας) πυριτίου οξυγόνου (Si-O-Si) είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα βινυλικά πολυμερή (C-C-C) και τους πολυαιθέρες (C-O-C), αφού στην περίπτωση των σιλοζάνων το μήκος δεσμού είναι ίσο με 1.63 \AA και η γωνία του δεσμού 130° , ενώ στις άλλες δύο συγκρινόμενες περιπτώσεις προκύπτουν τιμές 1.54 \AA και 1.42 \AA για το μήκος δεσμού και 112° και 111° για την γωνία του δεσμού αντίστοιχα.

Η ελαστική σιλικόνη (elastic silicon rubber) χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό μέσο για ηλεκτρικά μέρη εξαιτίας της καλής θερμικής αντοχής, της αξιοσημείωτης οξειδωτικής σταθερότητας, της χημικής αντίστασης και των διηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι πολυσιλοζάνες χρησιμοποιούνται επίσης ως επικαλυπτικά μέσα καλωδίων, ως κόλλες αφού με την

σταθεροποίηση τους δημιουργούνται κατάλληλοι δεσμοί στις προσκολλημένες επιφάνειες με αποτέλεσμα την πολύ καλή και συνεκτική επαφή τους μέσω του στρώματος, ως φλάντζες και ως υλικά στεγανοποίησης εξαιτίας της μεγάλης υδροφοβικότητας που εμφανίζουν με αποτέλεσμα να απωθούν πλήρως το νερό από την επιφάνεια διαβροχής, κ.λπ.. Εξαιτίας της φυσιολογικής τους αδράνειας κατά την επαφή με βιολογικούς ιστούς οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται μοναδικό υλικό για την κατασκευή προσθετικών είτε και επικαλυπτικών μέσων είτε ακόμα και τεχνητών οργάνων σε διάφορα βιοσυμβατά υλικά και χειρουργικά μέσα.

Σημαντικές εφαρμογές βρίσκουν και οι ρητίνες σιλικόνης. Γενικά υπάρχουν δύο είδη ρητινών οι φυσικές και οι συνθετικές. Και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, προερχόμενες στην περίπτωση των φυσικών από φυτά με πολυμερισμό φυσικών χημικών ουσιών (διάφορα οξέα, εστέρες κ.α.) που υπάρχουν σε αυτά και στην περίπτωση των συνθετικών από τον βιομηχανικό πολυμερισμό χημικών ουσιών. Εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες και κολλώδη υφή. Οι ρητίνες σιλικόνης ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών ρητινών και χρησιμοποιούνται ως αντιαφρώδη υλικά, σταθεροποιητές αφρών για πολυουρεθάνες, αντικολλητικές επιφάνειες για σκευή μαγειρικής, αδιάβροχα επικαλυπτικά μέσα κ.λπ., αλλά ακόμα και ως μέσα μεγάλης θερμικής σταθερότητας εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας αποδόμησής τους^{1,2}.

Αναφορικά με τα συμπολυμερή σιλοξάνης με άλλα μονομερή από την βιβλιογραφία είναι γνωστή η σύνθεση συμπολυμερών με στυρένιο, ισοπρένιο, 1,3-βουταδιένιο, μεθακρυλικό μεθυλεστέρα κ.α., μέσω ριζικού, ανιοντικού ή/και κατιοντικού πολυμερισμού. Ιδιαίτερες εφαρμογές εμφανίζουν κυρίως στην ναυτεχνολογία τα συμπολυμερή του τύπου πολυ(στυρενιο) - πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PS-b-PDMS) τα οποία και αναφέρονται και στην παρούσα ερευνητική διατριβή. Η σύνθεση τέτοιων δειγμάτων γίνεται συνηθέστερα με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό και επιπρόσθετα η δυνατότητα σύνθεσης τέτοιων συμπολυμερών με εξαιρετικές ιδιότητες ομοιογένειας ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος, είχε άμεση εφαρμογή στην χρήση των ζωντανών κλάδων των συμπολυμερών αυτού του τύπου για την σύνθεση πιο πολύπλοκων δομών γραμμικού τύπου και αστεροειδών όπως είναι τα τρισυσταδικά γραμμικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS-b-PS και τα (PS-b-PDMS)₃ και τα (PS-b-PDMS)₄.

Η σύνθεση τέτοιων συμπολυμερών με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού, είναι μία αρκετά μελετημένη συνθετική πορεία και έχουν προκύψει ποικίλα μοριακά βάρη (από χαμηλά έως αρκετά μεγάλα). Εργαστηριακά συντέθηκαν πολυμερή από όλα τα παραπάνω είδη είτε γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών είτε πολύπλοκης αρχιτεκτονικής γραμμικά ή αστέρια με τρεις και τέσσερις κλάδους

¹ Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά: Ειδικά Θέματα»*, Ιωάννινα, **2003**.

² Krickeldorf, H.Z.; *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1996**.

αποτελούμενα από πανομοιότυπα συμπολυμερή, σε εξειδικευμένους υάλινους αντιδραστήρες ώστε να διατηρείται το υψηλό κενό καθ' όλη τη διάρκεια τόσο του πολυμερισμού όσο και της διαδικασίας της σύνθεσης. Ακολουθήθηκε η συνήθης διαδικασία σύνθεσης τέτοιων δειγμάτων όπως αυτή εμφανίζεται από τη βιβλιογραφία και στην περίπτωση δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής η λήψη των τελικών υλικών επιτεύχθηκε μετά από την διαδικασία της κλασματοποίησης από μείγμα διαλύτη - μη διαλύτη (τολουόλιο – μεθανόλη αντίστοιχα).

Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι η σύνθεση αστεροειδών του τύπου $(PS-b-PDMS)_{x=3 \text{ ή } 4}$ δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία με τη χρήση ανιοντικού πολυμερισμού και τη μέθοδο των χλωροσιλανίων.

Το επόμενο βήμα στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής ήταν μελέτη των συνθεθειμένων δειγμάτων η οποία αφορούσε μοριακό χαρακτηρισμό με τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερικών υλικών σε διάλυμα, την θερμική ανάλυση των δειγμάτων και τέλος τον μορφολογικό χαρακτηρισμό τους σε στερεά κατάσταση, ώστε να διερευνηθεί περαιτέρω η μορφολογία των δειγμάτων.

Το τελευταίο στάδιο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η πιθανή εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία που αφορά στην κατασκευή διαφόρων νανοεπιστρωμάτων τα οποία κατέστησαν ικανή την λιθογραφική εγχάραξη άλλων πολυμερικών υποστρωμάτων, με τελικό αποτέλεσμα την παρασκευή νανοϋποστρωμάτων με συγκεκριμένο πορώδες ή ακόμα και κατασκευή νανοανάγλυφων δομών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.1. Βασικές Έννοιες

Η ανάγκη για την ερμηνεία του φαινομένου της ελαστικότητας ορισμένων υλικών στα τέλη του 18^{ου} αιώνα ήταν το έναυσμα για την ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών. Αρχικά θεωρήθηκε ότι πρόκειται για συσσωματώματα μικρών μορίων (κολλοειδή) ώστε να διακριθούν από τα κρυσταλλικά σώματα (1861, Graham). Ο πρώτος που προσπάθησε να ερμηνεύσει την έννοια της πολυμερικής αλυσίδας ήταν ο Staudinger το 1920 εισάγωντας την έννοια των μακροκύκλων σύμφωνα με την οποία οι ακραίοι άνθρακες είναι ενωμένοι μεταξύ τους. Ο Flory το 1937 απέδειξε ότι το 4ο σθένος των ακραίων ατόμων άνθρακα συμπληρώνεται με ομάδες $-R$ (που προέρχονται από τον εκκινητή ή απαρχητή) αφού εξακρίβωσε τον μηχανισμό του πολυμερισμού προσθήκης. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τις αντιδράσεις πολυμερισμού ο Carothers ήταν αυτός που πρώτος τις ταξινόμησε σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης, αργότερα βέβαια ο Flory ταξινόμησε πιο τεκμηριωμένα τις αντιδράσεις πολυμερισμού σε σταδιακές και αλυσωτές. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού που μελετούνται στην παρούσα διατριβή ανήκουν στην κατηγορία των αλυσωτών χρησιμοποιώντας την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού..

Ορίζοντας την έννοια του πολυμερούς, πολυμερή ονομάζονται τα υλικά εκείνα τα οποία αποτελούνται από πλήθος μακρομορίων με επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, συνδεδεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, περισσότερες των δέκα σε αριθμό (στην αντίθετη περίπτωση ορίζεται το oligομερές). Τα πολυμερή προκύπτουν από τη χημική αντίδραση μέσω ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των μονομερών ή μονομερικών στοιχείων κατόπιν αντίδρασής τους με έναν απαρχητή (ή διαφορετικά εκκινητή). Το είδος του απαρχητή εξαρτάται από το είδος του πολυμερισμού που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες προκύπτουν από τα μονομερή, ενώσεις που διαφέρουν από τις προκύπτουσες δομικές μονάδες στον αριθμό των ατόμων ή/και στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων μεταξύ τους (διπλοί - απλοί δεσμοί κτλ.). Στην περίπτωση των αλυσωτών αντιδράσεων με τις οποίες πολυμερίζονται κυρίως τα βινυλικά μονομερή, υπάρχουν δύο βασικά είδη πολυμερισμού, ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών και ο ιοντικός πολυμερισμός, ο οποίος με τη σειρά του διαχωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τον ανιοντικό πολυμερισμό (η

διάδοση του πολυμερισμού γίνεται μέσω μακρο-ανιόντων) και τον κατιοντικό πολυμερισμό (η διάδοση γίνεται μέσω μακρο-κατιόντων)³.

2.2. Μέθοδοι Σύνθεσης

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι ευρύτερα γνωστός αφού αποτελεί την κύρια μέθοδο σύνθεσης βασικών πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη πλαστικών καθημερινής χρήσης. Λαμβάνει χώρα, όπως και οι περισσότερες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, σε τρία στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμός. Στο στάδιο της έναρξης γίνεται η εκκίνηση του πολυμερισμού με τη βοήθεια χημικών ενώσεων που λέγονται απαρχητές (initiators) και προκαλούν ετερολυτική ανόρθωση του διπλού δεσμού του μονομερούς σχηματίζοντας τις πρωτογενείς ρίζες μέσω θερμότητας ή φωτός. Αυτές σταθεροποιούνται από τους εκάστοτε υποκαταστάτες (Ψ ή X και Ψ) του άνθρακα με το ελεύθερο e^- του μονομερούς. Απαρχητές ριζικού πολυμερισμού μπορεί να είναι οργανικά υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία, αζωενώσεις, υπερθειικά άλατα, φωτοαπαρχητές και συστήματα οξειδοαναγωγής.

Στη διάδοση μόρια μονομερούς προστίθενται με πολύ μεγάλη ταχύτητα στις πρωτογενείς ρίζες που σχηματίζονται κατά την έναρξη. Στο στάδιο του τερματισμού οι μακρόριζες που σχηματίζονται κατά την διάδοση απενεργοποιούνται ανεξέλεγκτα συνήθως, εκτός και αν παρουσία ειδικών καταλυτών ή συνθηκών αντίδρασης λάβει χώρα ο ελεγχόμενος τερματισμός είτε με συνένωση (combination) δύο μακροριζών είτε με ανακατανομή (disproportionation) δηλαδή μεταφορά υδρογόνου από μία μακρόριζα σε μία άλλη και δημιουργία διπλού δεσμού στο άκρο της⁴.

Για τον ιοντικό πολυμερισμό είναι γνωστό ότι πρόκειται για πολυμερισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα μέσω ιόντων. Ο ιοντικός πολυμερισμός παρουσία αρνητικά φορτισμένων ιόντων (και κατά συνέπεια αρνητικά φορτισμένου μακρομορίου) αντιστοιχεί σε ανιοντικό πολυμερισμό, ενώ η περίπτωση πολυμερισμού παρουσία θετικά φορτισμένων ιόντων (θετικά φορτισμένη μακρομοριακή αλυσίδα) ορίζεται ως κατιοντικός πολυμερισμός.

Ο κατιοντικός πολυμερισμός είναι ένα είδος πολυμερισμού όπου η διάδοση αλυσίδων επιτυγχάνεται μέσω ενός καρβοκατιόντος, που σχηματίζεται από έναν απαρχητή και το αντίστοιχο βινυλικό μονομερές. Σχεδόν όλα τα βίνυλο- και άλκενο- πυρηνόφιλα μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν με ελεγχόμενο τρόπο, με αποτέλεσμα να προκύπτουν προβλέψιμα μοριακά βάρη και στενές κατανομές μοριακών βαρών ($1.1 < I < 1.3$). Ακόμα είναι δυνατή η παρατήρηση της έλλειψης ή του περιορισμού του σταδίου του τερματισμού, καθώς

³ Χατζηχρηστίδης, Ν.Χ.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Χημεία Πολυμερών»*, Αθήνα, **1992**.

⁴ Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Εργαστηρίου: «Πολυμερικά Υλικά»*, Ιωάννινα, **2004**.

επίσης και ο περιορισμός των αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδων στα συστήματα αυτά. Τα σχηματιζόμενα καρβοκατιόντα είναι πολύ δραστικά και ασταθή, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η συμμετοχή τους σε διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στον τερματισμό του πολυμερισμού είτε με μεταφορά αλυσίδων, είτε με ανακατανομή των σχηματισμένων καρβοκατιόντων. Η σημαντικότερη αντίδραση τέτοιου είδους είναι η μεταφορά αλυσίδων στο μονομερές. Λόγω της ύπαρξης του θετικού φορτίου στον α -άνθρακα του διπλού δεσμού, το άτομο υδρογόνου που υπάρχει στον β -άνθρακα είναι όξινο και άρα πιο εύκολα μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά φορτίου. Η πιο επιτυχημένη μέθοδος για την αποφυγή της μεταφοράς αλυσίδων στο μονομερές είναι η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου καρβοκατιοντικού προϊόντος, που επιτυγχάνεται με τη χρήση κατάλληλου αντισταθμιστικού ιόντος (HI / I_2) ή και μίας προσεκτικά επιλεγμένης βάσης κατά Lewis, με σκοπό την μείωση του θετικού φορτίου στον α -C και μείωση της οξύτητας του β -H, που οδηγούν σε αξιοσημείωτο περιορισμό της αντίδρασης μεταφοράς αλυσίδων⁵.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, η μέθοδος σύνθεσης η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή του ανιοντικού πολυμερισμού όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Ο ανιοντικός πολυμερισμός θα αναλυθεί διεξοδικά παρακάτω καθώς ήταν η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PS-b-PDMS, των πρόδρομων συμπολυμερών για την τελική σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών τύπου PS-b-PDMS-b-PDMS και των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου $(\text{PS-b-PDMS})_{x=3 \text{ ή } 4}$.

2.3. Σύνθεση Πολυμερών με Ανιοντικό Πολυμερισμό

Η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού καλύπτει τις ανάγκες για σύνθεση πολυμερικών υλικών ικανών να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, ιδιαίτερα απαιτητικές όσον αφορά στην ποιότητα και τις τελικά εφαρμόσιμες ιδιότητες. Επομένως για την ικανοποίηση της σύνθεσης πολυμερών με αυστηρά καθορισμένο μοριακό βάρος και στενή κατανομή μοριακών βαρών χρησιμοποιείται ο ανιοντικός πολυμερισμός υπό συνθήκες υψηλού κενού.

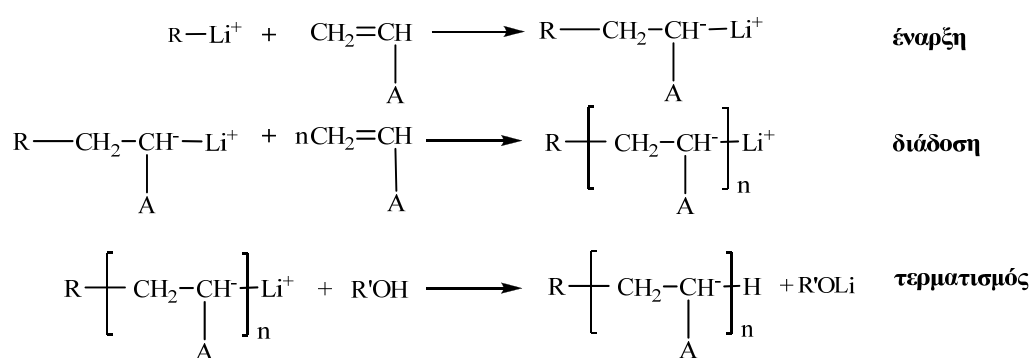
Στον ανιοντικό πολυμερισμό γίνεται χρήση οργανολιθιακών απαρχητών^{6,7} που με την αντίδραση τους με το εκάστοτε μονομερές δίνουν αρνητικά φορτισμένα μακρομοριακή

⁵ Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών»*, Ιωάννινα, **2004**.

⁶ Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3211.

⁷ Morton, M.; Fetters, L.J.; *Rubber Chem Tech*, **1975**, *48*, 3, 359.

αλυσίδα. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η απουσία του σταδίου τερματισμού⁸ που επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο της συνθετικής πορείας και την σύνθεση πολυμερών με ιδιότητες πολύ κοντά στις αναμενόμενες (αναμενόμενα μοριακά βάρη και στενή κατανομή μοριακών βαρών, $I < 1.1$). Ειδικότερα στον ανιοντικό πολυμερισμό διακρίνονται δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης ενώ απουσιάζει το στάδιο του αυθόρμητου τερματισμού, ο οποίος πραγματοποιείται μόνο ελεγχόμενα και όταν απαιτείται. Στην περίπτωση του ελεγχόμενου τερματισμού η προσθήκη ενός κατάλληλου μέσου επιφέρει τον τερματισμό των ενεργών κέντρων μέσω της εναλλαγής του αντισταθμιστικού κατιόντος μετάλλου από ένα υδρογόνο του μέσου τερματισμού, έχοντας ως αποτέλεσμα να μην είναι πλέον δυνατό να εισάγεται νέες δομικές μονάδες. Τα στάδια έναρξης, διάδοσης και τερματισμού απεικονίζονται στο Σχήμα 2.1 για τη περίπτωση πολυμερισμού βινυλικών μονομερών με οργανολιθιακό απαρχητή (απαρχητής ο οποίος έχει ως αντισταθμιστικό κατιόν μέταλλο το Li^+).



Σχήμα 2.1: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού βινυλικών μονομερών.

Η διενέργεια του πολυμερισμού υπό καθορισμένες συνθήκες, δηλαδή με επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, μονομερούς και απαρχητή υψηλής καθαρότητας, οδηγεί σε ταχύτατα διάδοσης αρκετά μεγάλη και ίσως αντίστοιχη η μεγαλύτερη της ταχύτητας έναρξης (που και αυτή είναι ιδιαίτερος μεγάλη). Επίσης, η επιλογή του κατάλληλου μέσου τερματισμού οδηγεί σε καλά καθορισμένα πολυμερή, ως αποτέλεσμα της πολύ γρήγορης απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων χωρίς την δημιουργία παράπλευρων αντιδράσεων τερματισμού όπως είναι αυτές που λαμβάνουν χώρα κατά τον ριζικό πολυμερισμό (κυρίως αντιδράσεις συνένωσης).

Ο ανιοντικός πολυμερισμός εμφανίζει ένα μεγάλο πλεονέκτημα σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη πολυμερισμού, καθώς η απόδοση πολυμερισμού προσεγγίζει το 100%. Αυτό πρακτικά συνεπάγεται ότι η αντίδραση πολυμερισμού θα ολοκληρωθεί εφόσον πολυμεριστεί όλη η ποσότητα του μονομερούς που έχει προστεθεί στην αντίδραση. Αποτέλεσμα αυτού είναι για τον ανιοντικό πολυμερισμό να μπορεί να προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια το

⁸ Szwarc, M.; *Nature*, **1956**, 178, 1168.

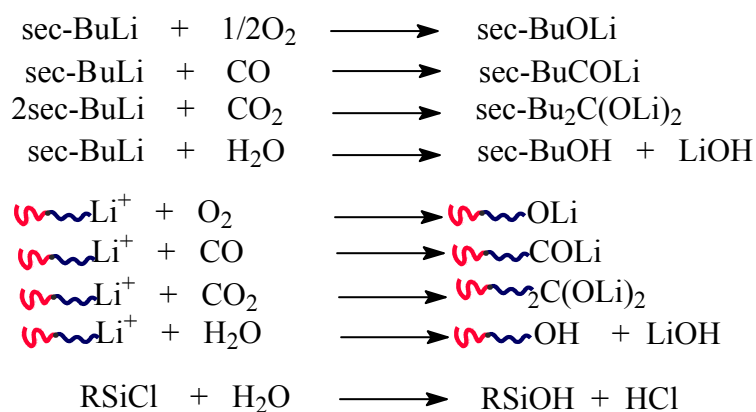
μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό του προκύπτοντος πολυμερούς από τις χρησιμοποιούμενες ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{g^r_{\text{μονομερο υς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητ ή}}}$$

Στον ανιοντικό πολυμερισμό, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως εξαιτίας του ελεγχόμενου τερματισμού και της γρήγορης έναρξης επιτυγχάνεται η σύνθεση πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και συγκεκριμένα ισχύει ότι $I = \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα οι αλυσίδες του πολυμερούς να είναι περίπου ταυτόσημου μοριακού βάρους (ομοιογένεια ως προς τη σύσταση καθώς οι αλυσίδες μεταξύ τους εμφανίζουν σχεδόν το ίδιο αριθμό δομικών μονάδων).

Η επίτευξη της απαιτούμενης γρήγορης έναρξης στην περίπτωση χρήσης μη πολικού διαλύτη και οργανολιθιακού απαρχητή επιτυγχάνεται καθώς οι συγκεκριμένοι απαρχητές δημιουργούν συσσωματώματα οπότε ερχόμενοι σε επαφή με το μονομερές αντιδρούν πολύ γρήγορα οδηγώντας σε γρήγορη έναρξη του πολυμερισμού. Αντίθετα η χρήση πολικού διαλύτη έχει ως συνέπεια τον διαφορετικό βαθμό συσσωμάτωσης των μορίων του απαρχητή (μικρότερος βαθμός συσσωμάτωσης) οπότε επηρεάζεται η ταχύτητα έναρξης. Επίσης προκύπτει αλλαγή στη μικροδομή των τελικών προϊόντων, κάτι που παρατηρείται στην περίπτωση των διενίων με χαρακτηριστικά παραδείγματα το πολυ(βουταδιενίο) και το πολυ(ισοπρενίο).

Η διαδικασία του ανιοντικού πολυμερισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη με αντιδράσεις ευμετάβλητες στην παραμικρή ύπαρξη υγρασίας, οξυγόνου ή διοξειδίου του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ειδικές συνθήκες υψηλού κενού ή τουλάχιστον αδρανούς ατμόσφαιρας, ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις που οδηγούν στην απενεργοποίηση του απαρχητή ή της σχηματιζόμενης αλυσίδας ή απενεργοποίηση των αντιδραστηρίων σύζευξης ή οποιουδήποτε συνδυασμού των αντιδρώντων. Στο Σχήμα 2.2 δίνονται δύο παραδείγματα επίδρασης των ενεργών συστατικών της ατμόσφαιρας (οξυγόνου, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και ατμοσφαιρικής υγρασίας) στο δευτεροταγές βουτυλολίθιο (απαρχητής) σε μία σχηματιζόμενη μακρομοριακή αλυσίδα και σε ένα αντιδραστήριο σύζευξης (αλκυλοχλωροσιλάνιο).



Σχήμα 2.2: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις για την εξέλιξη ενός ανιοντικού πολυμερισμού.

Η τεχνική υψηλού κενού που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολυμερών απαιτεί κενό της τάξης των 10^{-6} - 10^{-7} mmHg, μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένους υάλινους αντιδραστήρες Pyrex και σε συνθήκες υψηλής καθαρότητας. Στα μειονεκτήματα τις μεθόδου πρέπει να αναφερθεί ότι πρόκειται για διαδικασία αρκετά χρονοβόρα ως προς την προετοιμασία για την διεξαγωγή της. Είναι απαραίτητη η γνώση της τεχνικής της υαλουργίας (scientific glass blowing) για την δυνατότητα κατασκευής ή/και τροποποίησης συσκευών με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που απαιτούνται ανάλογα κάθε φορά την αντίδραση που είναι επιθυμητό να πραγματοποιηθεί. Πρέπει επίσης να είναι σχολαστικές οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων, διαλυτών αλλά ακόμα και συσκευών - αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται. Σημαντικό είναι και το γεγονός ότι η ποσότητα του παραγόμενου πολυμερούς είναι της τάξης των γραμμαρίων εξαιτίας της ανάγκης για διενέργεια τον πολυμερισμών σε διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης μικρότερης ή/και ίσης του 10%. Τα παραπάνω βέβαια αντισταθμίζονται από το τελικό αποτέλεσμα που είναι η σύνθεση προτύπων πολυμερών υλικών με αυστηρά καθορισμένες ιδιότητες και μοριακά χαρακτηριστικά.

Τα μονομερή που είναι επιδεκτικά ανιοντικού πολυμερισμού και χρησιμοποιούνται κυρίως είναι τα στυρενικά, διενικά, μεθακρυλικοί εστέρες και ορισμένα κυκλικά όπως για παράδειγμα το αιθυλενοξείδιο, η εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη και η ε-καπρολακτόνη, που αντιδρώντας με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια είναι δυνατόν να σχηματίσουν σταθερά ανιοντικά κέντρα (μακροανιόντα) που θα αποτελέσουν μετά τον τερματισμό και το τελικό πολυμερές. Η σταθερότητα βέβαια των ανιοντικών κέντρων που δημιουργούνται αφορά περισσότερο την ικανότητα τους να μπορεί το αντισταθμιστικό κατιόν του μετάλλου να απομακρύνεται από την σχηματιζόμενη μακρομοριακή αλυσίδα ώστε να εισαχθούν μονομερικά στοιχεία και να λαμβάνει χώρα η διάδοση του πολυμερισμού, χωρίς την εμφάνιση ή συνύπαρξη ανεπιθύμητων παράπλευρων αντιδράσεων. Στην περίπτωση των κυκλικών μονομερών ο

ανιοντικός πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω διάνοιξης του δακτυλίου⁵ υπό συγκεκριμένες συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία, συγκέντρωση, κατάλληλος απαρχητής).

Ο απαρχητής που χρησιμοποιείται για τη διενέργεια του πολυμερισμού ενός μονομερούς είναι άμεσα εξαρτώμενος από αυτό καθώς εξαιτίας του είδους του, των χαρακτηριστικών ομάδων του, μπορεί να μην είναι δυνατός ο πολυμερισμός του με αλυσωτές αντιδράσεις και πολύ περισσότερο μέσω ανιόντων στην προκειμένη περίπτωση. Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν είναι δυνατόν όλα τα μονομερή να πολυμεριστούν ανιοντικά με κάποιον από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους οργανολιθιακούς απαρχητές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το αιθυλενοξειδίο το οποίο πριν από ανάπτυξη της μεθόδου σύνθεσης με χρήση φωσφαζίνης δεν ήταν εφικτός ο ικανοποιητικός πολυμερισμός του με την χρήση οργανολιθιακών απαρχητών αλλά χρησιμοποιούνταν απαρχητές μη εμπορικά διαθέσιμοι με κυρίαρχο το βενζυλοκάλιο. Ανάλογα με τις απαιτήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοδραστικοί ή και διδραστικοί απαρχητές οι οποίοι έχουν ένα δραστικό άκρο ή δύο δραστικά άκρα αντίστοιχα.

Οι πιο συχνοί απαρχητές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή πολυμερών από βινυλικά μονομερή, όπως το στυρένιο, τα διένια [ισοπρένιο (2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο), 1,3-βουταδιένιο], είναι οργανομεταλλικές ενώσεις κυρίως του λιθίου (Li), δηλαδή καρβοανιόντα με μεταλλικά αντισταθμιστικά ιόντα Li^+ . Ήδη έχουν παρουσιαστεί παραπάνω κάποια στοιχεία όσον αφορά αυτού του είδους τους απαρχητές. Πρόκειται για απαρχητές που η αντίδρασή τους με το μονομερές κατά το βήμα έναρξης του πολυμερισμού είναι γρήγορη και συγκριτικά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του σταδίου της διάδοσης του πολυμερισμού, έχοντας ως αποτέλεσμα τη σύνθεση πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών. Διατίθενται στο εμπόριο ως διαλύματα σε απλούς υδρογονάνθρακες (εξάνιο), ενώ είναι δυνατή και η εργαστηριακή σύνθεση τους.

Εκείνο που είναι το κυριότερο χαρακτηριστικό για τους οργανολιθιακούς απαρχητές είναι ο δεσμός C-Li. Το Li συγκριτικά με τα υπόλοιπα αλκάλια έχει την μικρότερη ατομική ακτίνα, όπως επίσης την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα και το μεγαλύτερο δυναμικό ιονισμού⁹, γεγονός που καθιστά τον δεσμό C-Li να μην χαρακτηρίζεται ως μόνο ομοιοπολικός ή μόνο ετεροπολικός. Επίσης τα χαμηλής ενέργειας π-τροχιακά είναι διαθέσιμα για την δημιουργία του δεσμού. Η υψηλή διαλυτότητα των οργανολιθιακών απαρχητών σε σχέση με άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις είναι αποτέλεσμα της ομοιοπολικής φύσης τους.

Έχει βρεθεί ότι αυτές οι ενώσεις σχηματίζουν συσσωματώματα στην περίπτωση που διαλύονται σε κάποιον διαλύτη. Ο αριθμός συσσωμάτωσης εξαρτάται, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, από την φύση του διαλύτη, την θερμοκρασία του συστήματος, την

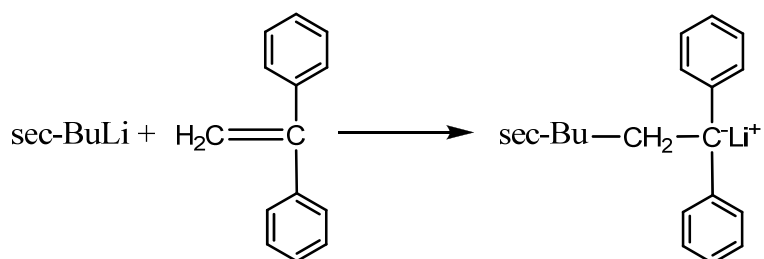
⁹ Rundle, R.E.; *J Phys Chem*, **1957**, 61, 45.

συγκέντρωση στο διάλυμα, ενώ σημαντικός παράγοντας είναι και η δραστικότητα του απαρχητή¹⁰.

Τα αλκυλολιθία που δεν εμφανίζουν υποκαταστάτες σχηματίζουν εξαμερικά συσσωματώματα [περίπτωση κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi)], ενώ εάν υπάρχει υποκαταστάτης για παράδειγμα μεθύλιο σε θέση α ή β τότε τα συσσωματώματα είναι κυρίως τετραμερικά, όμως εμφανίζεται σημαντική εξάρτηση και από το είδος του μονομερούς.

Οι συνηθέστεροι απαρχητές για ανιοντικό πολυμερισμό είναι οι ενώσεις του βουτυλολιθίου, και συγκεκριμένα το δευτεροταγές (sec-BuLi), το τεταρτοταγές (t-BuLi), το κανονικό βουτυλολιθίο (n-BuLi), και το ισοπροπυλολιθίο (i-PrLi). Κατά σειρά δραστικότητας οι συγκεκριμένοι απαρχητές κατατάσσονται ως sec-BuLi, i-PrLi, t-BuLi και n-BuLi, ενώ ο βαθμός συσσωμάτωσης που εμφανίζουν είναι 4, 4-6, 4 και 6 αντίστοιχα¹⁰.

Οι αλκυλολιθιακοί απαρχητές συνήθως χρησιμοποιούνται και για τον πολυμερισμό των μεθακρυλικών εστέρων, με την προϋπόθεση ότι έχει μειωθεί η δραστικότητά τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την επίδραση του 1,1 - διφαινυλοαιθυλενίου (1,1 - DPE) στο αντίστοιχο αλκυλολιθίο (Σχήμα 2.3). Ως αποτέλεσμα προκύπτει η προστασία του διπλού δεσμού του καρβονυλίου του εστέρα, αφού ο ογκώδης πλέον απαρχητής δεν δύναται λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης να αντιδράσει με τον δεσμό αυτό, και αντιδρά μόνο με τον βινυλικό δεσμό του μονομερούς^{11,12}.



Σχήμα 2.3: Αντίδραση επίδρασης του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου στο *sec*-BuLi, προς σχηματισμό διφαινυλοεξυλολιθίου.

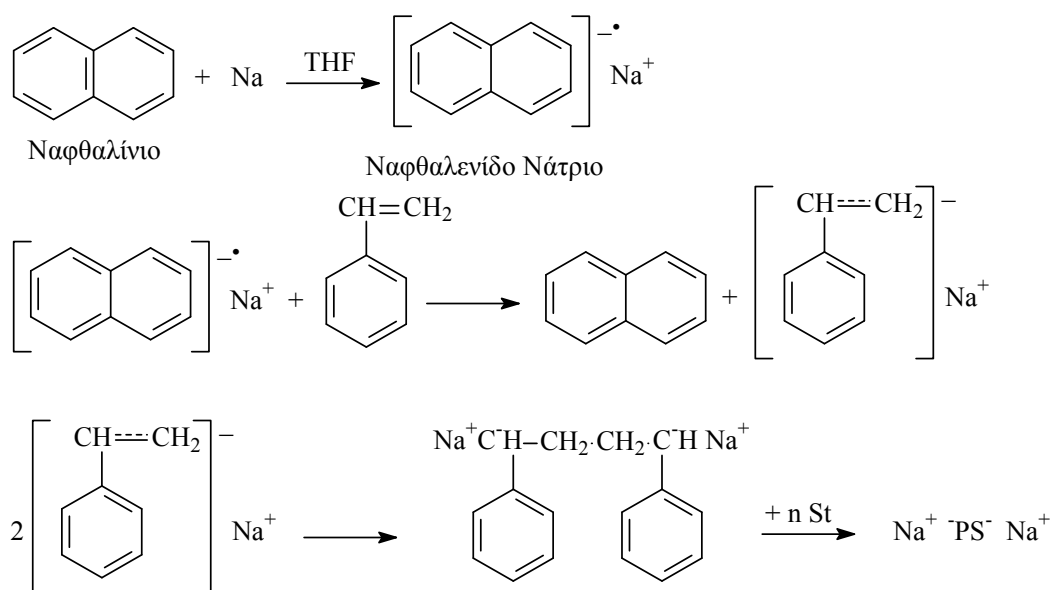
Στον ανιοντικό πολυμερισμό μπορούν να χρησιμοποιηθούν και διδραστικοί απαρχητές, που έχουν δύο δραστικά άκρα με κατιόντα μετάλλων εξίσου ικανά για αντίδραση με τα μονομερή. Η χρήση διδραστικών απαρχητών αποτελεί μία από τις μεθόδους για τη σύνθεση συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A. Η κεντρική συστάδα B συντίθεται πρώτη έχοντας δύο ενεργά ανιοντικά άκρα, και στη συνέχεια με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς λαμβάνει χώρα η σύνθεση των δύο κλάδων A και προς τις δύο πλευρές με τον

¹⁰ Hsieh, H.; *J Polym Sci*, **1965**, A3, 163.

¹¹ Ozaki, H.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1391.

¹² Varshney, S.K.; Jacobs, C.; Hantekeer, J.P.; Bayarid, P.; Jerone, R.; Fayt, R.; Teyssie, P.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 4997.

ίδιο τρόπο προς σχηματισμό του τελικού συμπολυμερούς A-b-B-b-A^{13,14}. Οι διδραστικοί απαρχητές δεν διατίθενται στο εμπόριο και συνήθως παρασκευάζονται εργαστηριακά. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα διδραστικού απαρχητή ο οποίος χρησιμοποιείται σε αρκετές περιπτώσεις όσον αφορά στην σύνθεση διδραστικού πολυστυρενίου, (πολυστυρένιο με δύο “ζωντανά” άκρα που επιτρέπουν την προσκόλληση δύο ανεξάρτητων ζωντανών κλάδων ώστε να προκύψει το τρισυσταδικό συμπολυμερές) είναι το ναφθαλενίδο νάτριο, για το οποίο η μέθοδος σύνθεσης αλλά και οι αρχικές αντιδράσεις με το μονομερές του στυρενίου δίδονται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Αντίδραση σύνθεσης διδραστικού πολυστυρενίου με χρήση ναφθαλενίδο-νατρίου.

2.4. Γενικά για Συμπολυμερή Κατά Συστάδες

Στα γραμμικά συμπολυμερή με δύο συστάδες (A-b-B), δύο μακρομοριακές αλυσίδες προερχόμενες από διαφορετικά μονομερή (μονομερή διαφορετικής χημικής σύστασης) συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού (κομβικό σημείο). Για να γίνει αντιληπτό το σχήμα ενός τέτοιου είδους πολυμερούς δίνεται το Σχήμα 2.5 στο οποίο οι δύο διαφορετικής χημικής σύστασης αλυσίδες δίδονται με μπλέ και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα ενώ το κομβικό σημείο απεικονίζεται ως μικρή σφαίρα στο κέντρο διαχωρίζοντας τις αλυσίδες. Ο ρόλος του κομβικού σημείου είναι πολύ σημαντικός όσον αφορά στις μοναδικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες και θα γίνει εκτενής αναφορά σε επόμενα κεφάλαια της παρούσας διατριβής.

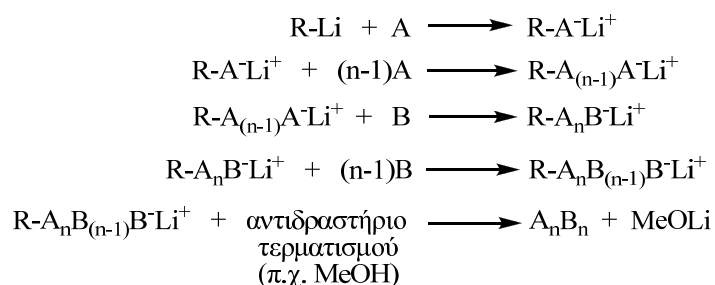
¹³ Lo, G.; Herbacher, L.W.; Gatzke, A.L.; Jung, L.H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 2233.

¹⁴ Cunninham, R.E.; Huerbach, M.; Floyd, W.J.; *J Applied Polym Sci*, **1972**, 16, 113.



Σχήμα 2.5: Σχηματική απεικόνιση δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου A-b-B.

Ο βασικός τρόπος με τον οποίο συντίθενται τα εν λόγω πολυμερή είναι ο πολυμερισμός μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Αυτός ο τρόπος δεν είναι φυσικά και μοναδικός όμως αποτελεί ίσως την πιο εύκολη μέθοδο. Οι αντιδράσεις της συνθετικής πορείας απεικονίζονται στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.6).



Σχήμα 2.6: Αντιδράσεις συνθετικής πορείας ανιοντικού πολυμερισμού.

Η διαδικασία της σύνθεσης ξεκινά με τον πολυμερισμό του πρώτου μονομερούς, μέσω οργανομεταλλικών απαρχητών και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός προστίθεται το δεύτερο μονομερές. Το δεύτερο μονομερές πολυμερίζεται υπό την παρουσία των οργανομεταλλικών κέντρων που έχουν σχηματιστεί από την αντίδραση του πρώτου μονομερούς με τον απαρχητή (ενεργός μακροαπαρχητής). Αφού πρόκειται για ανιοντικό πολυμερισμό, όπως έχει αναφερθεί το στάδιο τερματισμού απουσιάζει, όταν ολόκληρη η ποσότητα του δεύτερου μονομερούς αντιδράσει, επιτυγχάνεται ο τερματισμός του πολυμερισμού μέσω της προσθήκης κατάλληλων χημικών ουσιών [π.χ. μεθανόλης (MeOH), τριμεθυλοχλωροσιλανίου ((CH₃)₃SiCl) κ.α.], οπότε και εξουδετερώνονται όλα τα ενεργά κέντρα.

Για την σύνθεση των συμπολυμερών τύπου A-b-B είναι απαραίτητο τα ενεργά κέντρα της πρώτης συστάδας να είναι ικανά να συνεχίσουν την αντίδραση του πολυμερισμού, με την προσθήκη και τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς οπότε το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι περισσότερο πυρηνόφιλο (πιο αρνητικά φορτισμένο). Όπως και στην περίπτωση του πολυμερισμού του μονομερούς A έτσι και για το μονομερές B η ταχύτητα της αντίδρασης έναρξης από τα μακροανιόντα του πρώτου μονομερούς, πρέπει να είναι μεγάλη και μεγαλύτερη η ίση από την ταχύτητα της αντίδρασης διάδοσης του μονομερούς B. Το αποτέλεσμα είναι να προκύψει στενή κατανομή μοριακών βαρών για την συστάδα B και κατ' επέκταση για το τελικό συμπολυμερές. Επίσης είναι σημαντικό και το

γεγονός ότι με την διαδικασία αυτή αποφεύγεται η εμφάνιση ομοπολυμερούς A στο τελικό συμπολυμερές A-b-B. Επιπρόσθετα πρέπει το μονομερές B να είναι και αυτό όπως και το μονομερές A, υψηλής καθαρότητας, καθώς από την ύπαρξη οποιουδήποτε είδους ακαθαρσίας μπορεί να προκληθούν προβλήματα στο στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού του αλλά και στο τελικό συμπολυμερές. Συγκεκριμένα η ύπαρξη ακαθαρσιών θα οδηγήσει σε απενεργοποίηση ενεργών κέντρων του μακροαπαρχητή, και κατά συνέπεια δεν θα ληφθεί μοριακό βάρος παρόμοιο με το αναμενόμενο για την συστάδα B αλλά και για το τελικό συμπολυμερές, καθώς θα μεταβληθεί και η σύσταση μεταξύ των συστάδων A και B.

Εξίσου σημαντικός είναι και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η προσθήκη των μονομερών καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι δυνατόν ένα μονομερές αφού πολυμεριστεί να μην δίνει έναν αρκετά πυρηνόφιλο μακροαπαρχητή για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς.

Στα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή ή τριπολυμερή τρεις μακρομοριακές αλυσίδες πολυμερών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν δύο κομβικά σημεία έναντι ενός στα αντίστοιχα δισυσταδικά. Είναι δυνατή η σύνθεση συμμετρικών και μη συμμετρικών γραμμικών συμπολυμερών με τρεις συστάδες του τύπου A-b-B-b-A αλλά και γραμμικών τριπολυμερών του τύπου A-b-B-b-C (Σχήμα 2.7). Η διαφορά τους είναι ότι η πρώτη περίπτωση προκύπτει από δύο μόνο διαφορετικής χημικής σύστασης μονομερή ενώ η δεύτερη από τρία.



Σχήμα 2.7: Γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές και συμπολυμερές του τύπου A-b-B-b-C και A-b-B-b-A αντίστοιχα.

Η σύνθεση των γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών μπορεί να γίνει με τουλάχιστον τέσσερις διαφορετικούς τρόπους. Η μέθοδος της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών είναι η πρώτη και ίσως η ευκολότερη μέθοδος. Στην περίπτωση αυτή το πρώτο μονομερές πολυμερίζεται αντιδρώντας με τον απαρχητή και σχηματίζοντας τον αρχικό μακροαπαρχητή. Στη συνέχεια και αφού έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση πολυμερισμού του πρώτου μονομερούς, προστίθεται το δεύτερο μονομερές και ακολουθεί ο πολυμερισμός του, σχηματίζοντας τον δεύτερο μακροαπαρχητή. Μετά τον πλήρη πολυμερισμό και του δεύτερου μονομερούς προστίθεται το τρίτο μονομερές και τελικά συντίθεται το τελικό τρισυσταδικό συμπολυμερές.

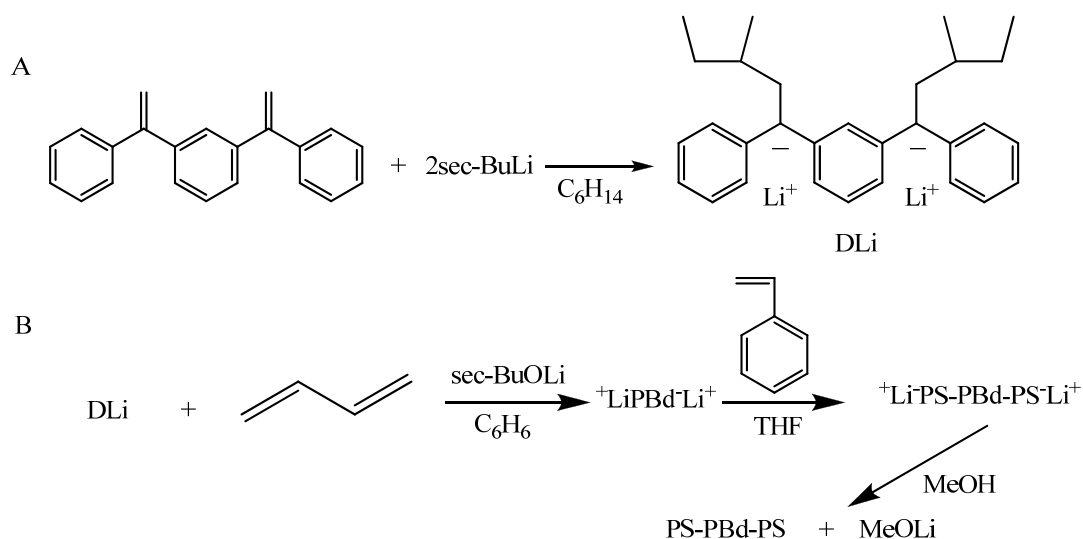
Στην περίπτωση που το τρίτο κατά σειρά προστιθέμενο μονομερές είναι το ίδιο με το πρώτο τότε το πολυμερές θα είναι του τύπου A-b-B-b-A. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ίδια ποσότητα από το πρώτο και το τρίτο μονομερές (A μονομερές και στις

δύο περιπτώσεις) είναι η ίδια τότε είναι δυνατόν να συντεθεί ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές. Κάτι τέτοιο όμως είναι αρκετά δύσκολο να γίνει αφού υπεισέρχονται παράγοντες όπως η καθαρότητα των τριών προστιθέμενων μονομερών και το κατά πόσο είναι δυνατόν τα προστιθέμενα μονομερή να πολυμεριστούν στον ίδιο βαθμό. Απαιτείται λοιπόν η χρήση συνθηκών υψηλού κενού και ταυτόχρονα τα μονομερή να είναι υψηλής καθαρότητας.

Για την σύνθεση γραμμικών συμμετρικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A υπάρχει μία δεύτερη συνθετική μέθοδος που ολοκληρώνεται με χρήση κατάλληλου αντιδραστήριου σύζευξης. Αρχικά γίνεται κατά τα γνωστά η σύνθεση ενός γραμμικού συμπολυμερούς του τύπου A-b-B με τα ενεργά κέντρα στην συστάδα B. Η σύνθεση πραγματοποιείται ώστε ο κλάδος B να εμφανίσει μισό μοριακό βάρος από το επιθυμητό στο τελικό συμπολυμερές και η ποσότητα του να βρίσκεται σε περίσσεια 50%. Εν συνέχεια προστίθεται ένα κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης, ένωση που έχει δύο ενεργές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τα ενεργά ανιοντικά κέντρα δημιουργώντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνηθέστερες τέτοιες ενώσεις είναι τα σιλάνια όπως το διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο (Me_2SiCl_2) που χρησιμοποιείται στην προκείμενη περίπτωση. Για την συγκεκριμένη συνθετική πορεία η αναλογία ενεργών κέντρων προς το αντιδραστήριο σύζευξης (Me_2SiCl_2) είναι 2:1 με μικρή περίσσεια των ενεργών κέντρων ώστε να είναι απόλυτη η αντικατάσταση όλων των ομάδων -Cl (~ 5 - 10% περίσσεια).

Η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα της σύνθεσης συμμετρικών μακρομορίων αποτελούμενα από τρεις συστάδες με τις δύο ακραίες να είναι της ίδιας σύστασης, εντούτοις στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η ανάγκη κλασματοποίησης του τελικού προϊόντος, αφού λόγω της περίσσειας του A-B/2 που χρησιμοποιείται ώστε να αντιδράσει πλήρως το αντιδραστήριο σύζευξης παραμένει έστω και μικρή ποσότητά του που δεν έχει αντιδράσει. Ακόμα ένα μειονέκτημα είναι πως η σύζευξη αποτελεί διαδικασία που απαιτεί αρκετό χρόνο ώστε να ολοκληρωθεί στο επιθυμητό ποσοστό η αντίδραση σύζευξης.

Η τρίτη μέθοδος σύνθεσης γραμμικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A είναι η χρήση διδραστικού απαρχητή. Οι διδραστικοί απαρχητές όπως αναφέρθηκε προηγουμένως εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας και της αστάθειας τους δεν λαμβάνονται από το εμπόριο αλλά συντίθενται εργαστηριακά. Είναι οργανομεταλλικές ενώσεις με δύο άκρα ικανά να προκαλέσουν τον πολυμερισμό μονομερών έπειτα από προσθήκη τους σε δύο στάδια. Ένας τέτοιος διδραστικός απαρχητής συντίθεται μετά την αντίδραση του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου με το 1,3 διφαινυλοαιθυλενοβενζόλιο, σε διαλύτη εξάνιο. Η αντίδραση σύνθεσής του δίνεται στο Σχήμα 2.8A ενώ στο Σχήμα 2.8B δίνεται και ένα παράδειγμα χρήσης του για πολυμερισμό με σκοπό τη σύνθεση συμμετρικού γραμμικού τριςυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου πολυστυρενίου - πολυβουταδιενίου (1,4) - πολυστυρενίου (PS-b-PBd-b-PS).



Σχήμα 2.8.: Αντιδράσεις σύνθεσης διδραστικού απαρχητή και χρήσης του.

Τέλος, στις μεθόδους σύνθεσης συμμετρικών γραμμικών τριπολυμερών A-b-B-b-A αξίζει να αναφερθεί αυτή που αφορά τη σύζευξη της ήδη συντεθειμένης διδραστικής συστάδας του μονομερούς B με το ξεχωριστά συντεθειμένο μονοδραστικό ομοπολυμερές του μονομερούς A. Ως μέσο σύζευξης συνήθως χρησιμοποιείται και σε αυτή την περίπτωση το διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο (Me_2SiCl_2). Αυτή η μέθοδος είναι ίσως η πιο χρονοβόρα καθώς είναι αυτή που απαιτεί περαιτέρω διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων, και χρήση πολύπλοκων συσκευών, ώστε να έρθουν σε επαφή οι ζωντανοί κλάδοι που πρόκειται και πρέπει να συζευχθούν⁴.

Πιο περίπλοκη είναι η σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών. Στη βιβλιογραφία εμφανίζονται ορισμένες μέθοδοι σύνθεσης αστεροειδών συμπολυμερών. Για την σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_nB_n αναφέρεται η μέθοδος του διβινυλοβενζολίου^{15,16,17}, σύμφωνα με την οποία η προσθήκη του διβινυλοβενζολίου σε διάλυμα «ζωντανού» πολυστυριλολιθίου είναι δυνατόν υπό συγκεκριμένες συνθήκες να επιτρέψει τον σχηματισμό αστεροειδών συμπολυμερών. Μία ακόμα μέθοδος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι εκείνη κατά την οποία χρησιμοποιούνται ως μέσα σύζευξης ενώσεις-παράγωγα του διφαινυλο-αιθυλενίου (διπλά διφαινυλο-αιθυλένια)¹⁸, ενώσεις οι οποίες επιτρέπουν τον πολυμερισμό ανιοντικά μονομερών από δύο διαφορετικά σημεία εξαιτίας της δυνατότητας ύπαρξης στο μόριο τους δύο ενεργών κέντρων. Η μέθοδος με τα διπλά

¹⁵ Eschwey, H.; Burchard, W.; *Polymer*, **1975**, 16, 180.

¹⁶ Tsitsillianis, C.; Chaumond, P., Rempp, P.; *Makrom. Chem.*, **1990**, 191, 2319.

¹⁷ Tsitsillianis, C.; Graff, S., Rempp P.; *Eur. Polym. J.*, **1991**, 27, 243.

¹⁸ Yanagishi, A.; Szwarc, M.; Tung, L.; *Macromolecules*, **1978**, 11, 607.

διφαινυλο-αιθυλένια ήταν εκείνη η οποία επέτρεψε την σύνθεση των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_2B_2 ¹⁹.

Και οι δύο παραπάνω τεχνικές εμφανίζουν σημαντικά προβλήματα όσον αφορά στην μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών και το σχηματισμό προϊόντων χωρίς σταθερό αριθμό κλάδων (μέθοδος του διβυνιλοβενζολίου) και επίσης περιορισμένη αρχιτεκτονική (μέθοδος των διφαινυλο-αιθυλενίων). Τα παραπάνω προβλήματα έδειξαν να λύνονται με τη χρήση των χλωροσιλανίων διαφόρων τύπων, μέθοδος η οποία και χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολυμερικών υλικών της παρούσας διατριβής.

Η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών συμμετρικών και ασύμμετρων ομο- και συμπολυμερών επιτυγχάνεται με το καλύτερο αποτέλεσμα κατά τη σύζευξη των μακροανιόντων με χλωροσιλάνια που έχουν τον κατάλληλο αριθμό χλωρίων²⁰. Είναι αξιόπιστη μέθοδος αφού επιτρέπει πολύ καλό έλεγχο της προσθήκης των κλάδων. Τα άτομα του χλωρίου αντικαθίστανται από τις ζωντανές αλυσίδες των πολυμερών και προκύπτουν έτσι πρότυπα ομο- και συμπολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι με στόχο την σύνθεση διαφόρων ειδών αστεροειδών συμπολυμερών. Η ερευνητική ομάδα του Fetters²¹ συνέθεσε ασύμμετρα αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου και πολυ(βουταδιενίου) του τύπου A_2B όπου οι δύο A κλάδοι (PB) είναι ίδιου μοριακού βάρους και ο B (PS) είναι μεγαλύτερου ή μικρότερου. Αντίστοιχα η ερευνητική ομάδα του Mays²² συνέθεσε μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του ίδιου τύπου με τη διαφορά ότι οι συστάδες A ήταν το πολυ(ισοπρένιο) (PI) και B το πολυστυρένιο (PS). Η ερευνητική ομάδα του Χατζηχηρηστίδη συνέθεσε σχεδόν όλους τους συνδυασμούς των μικτόκλωνων αστεροειδών του τύπου A_2B^23 με πολυστυρένιο, πολυ(ισοπρένιο) και πολυ(βουταδιένιο) καθώς επίσης παρασκευάστηκαν και μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου A_3B με τις παραπάνω συστάδες²⁴. Περαιτέρω έρευνα στη μέθοδο των χλωροσιλανίων έγινε ξανά από την ίδια ερευνητική ομάδα για τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών του τύπου A_2B_2 , ABC και ABCD^{25,26}. Χρησιμοποιήθηκε η διαφορά στη στερεοχημική παρεμπόδιση των ενεργών κέντρων, ώστε να πραγματοποιηθεί εκλεκτική αντικατάσταση των χλωρίων στα αντιδραστήρια σύζευξης από τους κατάλληλους κλάδους. Επίσης με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών του τύπου (AB) B_3 , όπου A PS και B είναι PB²⁷, σύνθεση κατά την οποία αρχικά

¹⁹ Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, B.; J. M., S.; *Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31, 911.

²⁰ Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F.; *J. Polym. Sci.*, **1962**, 57, 471.

²¹ Pennisi, R. W.; Fetters, L. J.; *Macromolecules*, **1988**, 21, 1094.

²² Mays, J. W.; *Polymer Bull.*, **1990**, 23, 247.

²³ Iatrou, H.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1995**, 33, 1925.

²⁴ Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 1518.

²⁵ Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 4649.

²⁶ Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2479.

²⁷ Tsiang, R. C. C.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 4399.

γίνεται η αντικατάσταση τριών ατόμων χλωρίου του τετραχλωροσιλανίου (SiCl_4) από ισομοριακές ποσότητες πολυμερούς B (διαδικασία τιτλοδότηση) και μετά γίνεται προσθήκη του συμπολυμερούς AB.

Τέλος με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων έχουν παρασκευαστεί ομοπολυμερή τύπου “H” από τους Roovers και Toporowski²⁸. Η διαδικασία της σύνθεσης περιλαμβάνει την αντίδραση μονοδραστικών κλάδων πολυστυρενίου με αντιδραστήριο σύζευξης το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο, ώστε να αντικατασταθούν μόνο δύο από τα τρία χλώρια με χρήση στοιχειομετρικής ποσότητα ζωντανού κλάδου. Στην συνέχεια παρασκευάστηκε το διδραστικό πολυμερές με χρήση διδραστικού απαρχητή (ναφθαλενίδο νάτριο) και προστέθηκε στο υποκατεστημένο χλωροσιλάνιο. Χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα διδραστικού απαρχητή αλλά ακολουθώντας διαφορετική πορεία έγινε δυνατή η σύνθεση πιο πολύπλοκων δομών όπως αυτή των super-H με τύπο A_3BA_3 , όπου A και B είναι πολυστυρένιο (PS) και πολυ(ισοπρένιο) (PI) από την ερευνητική ομάδα του Χατζηχρηστίδη²⁹. Τέλος σημαντικό επίτευγμα ήταν η σύνθεση του “Αστεριού της Βεργίνας”, ενός μικτόκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς του τύπου $(PS)_8(PI)_8$ από τους Αυγερόπουλο, Πούλο και Χατζηχρηστίδη, χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά ένα πιο ογκώδες χλωροσιλάνιο που έφερε δεκαέξι άτομα χλωρίου³⁰.

Μία ακόμα κατηγορία των αστεροειδών συμπολυμερών είναι αυτή στην οποία οι κλάδοι των αστεριών δεν είναι απλά ομοπολυμερή αλλά συμπολυμερή και μπορούν να διαχωριστούν στα συμμετρικά και στα μη συμμετρικά. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την σύνθεση τέτοιου είδους δομών δίνει συνθετικές προσπάθειες για παρασκευή δειγμάτων του τύπου $(AB)_n$ με χρήση διβυνιλοβενζολίου³¹ αλλά και με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων από τον Price όποτε και συντέθηκαν αστεροειδή των τύπων $(AB)_3$ και $(AB)_4$ όπου A η συστάδα του πολυστυρενίου και B η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου)³². Ιδίου τύπου αστεροειδή συντέθηκαν με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων από τον Πίσπα και την ομάδα του³³, ενώ από την ομάδα του Mays με χρήση επίσης χλωροσιλανίων ως αντιδραστήρια σύζευξης συντέθηκαν ιδίου τύπου αστεροειδή με τη διαφορά ότι η διενική συστάδα ήταν το πολυ(κυκλοεξαδιένιο)³⁴.

Στην παρούσα διατριβή τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερικά υλικά που συντέθηκαν ήταν αστεροειδή συμπολυμερή τριών και τεσσάρων κλάδων (δηλαδή αστεροειδή με γενικό τύπο $(AB)_3$ και $(AB)_4$ με την διαφοροποίηση ότι σε κάθε περίπτωση ο κλάδος ήταν ένα ταυτόσημο γραμμικό συμπολυμερές του τύπου AB (απολύτως συμμετρικά αστεροειδή

²⁸ Roovers, J.; Toporowski, P.; *Macromolecules*, **1981**, 14, 1174.

²⁹ Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6232.

³⁰ Avgeropoulos, A.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 6076.

³¹ Bi, L-K.; Fetters L. J.; *Macromolecules*, **1976**, 9, 732.

³² Price, C.; Watson, A. G.; Chow, M. T. *Polymer* **1972**, 13, 333.

³³ Mountrichas, G.; Mpiri, M.; Pispas S.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 940.

³⁴ Hong, K.; Wan, Y.; Mays, J. W.; *Macromolecules*, **2001**, 34, 2482.

καθώς οι κλάδοι είναι ίδιοι). Το σημαντικό στην περίπτωση αυτή είναι τα εν λόγω πολυμερή δεν απαρτίζονταν από συστάδες πολυστυρενίου και διενίων που ως επί το πλείστον έχουν μελετηθεί σε κάποιο βαθμό από σημαντικές ερευνητικές ομάδες. Οι συστάδες λοιπόν των υλικών αυτών ήταν πολυστυρενικές (PS) και πολυσιλοξανικές (PDMS) ως αποτέλεσμα του συμπολυμερισμού του στυρενίου και της εξαμέθυλοτρισιλοξάνης. Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για τη σύνθεση τέτοιου είδους πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών, και κατ' επέκταση δεν υπάρχουν και μελέτες με βάση τις ιδιότητες που εμφανίζουν τέτοιου είδους υλικά. Στο κεφάλαιο της σύνθεσης θα γίνει εκτενής αναφορά στη σύνθεση αυτών των δειγμάτων καθώς επίσης και στα αποτελέσματα θα γίνει αναφορά στις ιδιότητες που μπορούν να εμφανίσουν τέτοιου είδους δείγματα.

2.5. Μικροφασικός Διαχωρισμός

Η πιο χαρακτηριστική και σημαντική ιδιότητα που εμφανίζουν τα περισσότερα από τα συμπολυμερή είναι η ικανότητα τους για αυτοοργάνωση στην κλίμακα των νανομέτρων. Με άλλα λόγια είναι ικανά τα περισσότερα συμπολυμερή σε στερεά κατάσταση να παρουσιάζουν πλήρη διαχωρισμό των συστάδων από τις οποίες αποτελούνται εμφανίζοντας συγκεκριμένη περιοδική δομή όπου η κάθε συστάδα του συμπολυμερούς έχει συγκεκριμένη θέση και δομή στον χώρο. Η τάξη μεγέθους στην οποία λαμβάνει χώρα η αυτοοργάνωση αυτών των πολυμερικών υλικών είναι από 10 έως 200 nm περίπου.

2.5.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Μίγματος Δύο Διαφορετικών Ομοπολυμερών

Για την ανάπτυξη της θεωρίας του μικροφασικού διαχωρισμού στα συμπολυμερή αρχικά έγινε ανάπτυξη της θεωρίας σε μίγματα διαφορετικών ομοπολυμερών που αποτελούν τις συστάδες του συμπολυμερούς. Δύο ομοπολυμερή είναι συμβατά ή αναμειξιμα όταν σε ένα μίγμα δύο ομοπολυμερών δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων, ενώ στην αντίθετη περίπτωση που εμφανίζεται διαχωρισμός σε δύο φάσεις τότε τα ομοπολυμερή είναι μη συμβατά ή μη αναμειξιμα. Αντίστοιχα τα παραπάνω ισχύουν και όταν γίνεται λόγος για συμπολυμερή ή και πολυμερικά υλικά με περισσότερες των δύο συστάδες (τριπολυμερή, τετραπολυμερή κλπ.).

Η θεωρία της αναμειξιμότητας δύο ομοπολυμερών σε ένα μίγμα τους βασίζεται στην τιμή της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης, η οποία από την θερμοδυναμική ορίζεται ως ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης κατά Gibbs (ΔG_M) και είναι ίση με: $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$, όπου ΔH_M και ΔS_M είναι η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα. Η μη αναμειξιμότητα μίγματος ομοπολυμερών οφείλεται κυρίως στην ασυνήθιστα μικρή τιμή της

εντροπίας ανάμειξης ΔS_M , ενώ ο ενθαλπικός όρος της παραπάνω σχέσης είναι συνήθως θετικός.

Στην περίπτωση διαχωρισμού μικροφάσεων δύο ομοπολυμερών A και B η ελεύθερη

ενέργεια F, είναι ίση με :
$$F = kT \left[\left(\frac{f_A}{N_A} \right) \ln(f_A) + \left(\frac{f_B}{N_B} \right) \ln(f_B) + \chi_{AB} f_A f_B \right]$$
 όπου f_A και f_B

το κλάσμα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα, N_A και N_B ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα των A και B αντίστοιχα και χ_{AB} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, που αποτελεί το μέτρο της αναμειξιμότητας των δύο συστάδων. Για τα στατιστικά τμήματα των αλυσίδων A και B είναι γνωστό ότι αυτά είναι ανάλογα των μοριακών βαρών των αλυσίδων.

Στο πρώτο σκέλος της εξίσωσης, k είναι η σταθερά Boltzman και T η απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin (K). Οι δύο πρώτοι παράγοντες της εξίσωσης σχετίζονται με την στοιχειομετρία του συμπολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμειξης. Οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται αντιστρόφως ανάλογα από το συνολικό βαθμό πολυμερισμού (N) ενώ οι ενθαλπικές από το χ . Η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ είναι κατά πολύ μικρότερη του N με αποτέλεσμα, ο διαχωρισμός μικροφάσεων να καθορίζεται από το γινόμενο χN .

Η παράμετρος χ αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών ομοπολυμερών. Είναι ανάλογη του τετραγώνου της διαφοράς των παραμέτρων διαλυτότητας των A και B σύμφωνα με τη σχέση: $\chi \propto |\delta_A - \delta_B|^2$, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογος με την θερμοκρασία αφού ισχύει ότι: $\chi = \alpha \cdot T^{-1} + \beta$, με α και β σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των f και N (κλάσμα μάζας και βαθμός πολυμερισμού ή στατιστικό μήκος αντίστοιχα), και ενώ η σταθερά α δεν πρέπει να λαμβάνει την τιμή μηδέν.

2.5.2. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Συμμετρικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών

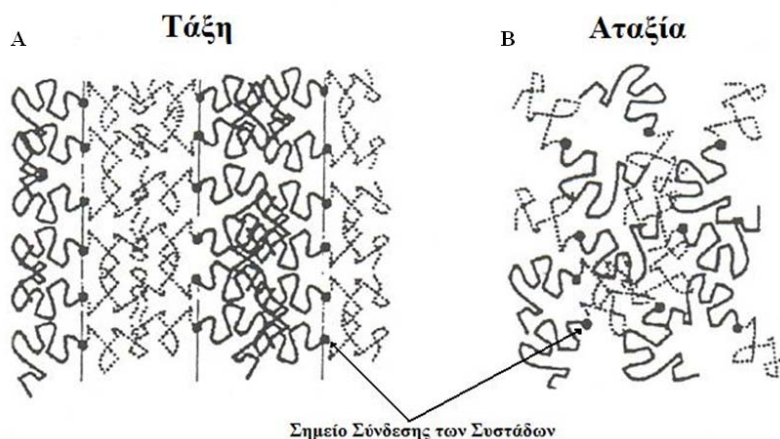
Τα συμπολυμερή κατά συστάδες διαφέρουν από τα μείγματα ομοπολυμερών διότι οι αλυσίδες των ανόμοιων συστατικών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (κομβικά σημεία). Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό φάσεων είναι οι ίδιοι, όπως και στα μείγματα ομοπολυμερών, όμως στην ελεύθερη ενέργεια ο εντροπικός παράγοντας επηρεάζεται και από το γεγονός ότι οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό (κομβικό σημείο). Επομένως στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός μικροφάσεων εξαρτάται από τον παράγοντα αλληλεπίδρασης χ , τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού $N = N_A + N_B$, όπου N_A ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας A και

N_B ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας B, την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς και το κλάσμα όγκου f του ενός συστατικού, ενώ ο όρος ΔS ισούται με το άθροισμα $\Delta S_m + \Delta S_j$ (όπου ΔS_m είναι η μεταβολή εντροπίας λόγω αναμειξιμότητας και ΔS_j η μεταβολή της εντροπίας λόγω εντοπισμού του κομβικού σημείου στη μεσεπιφάνεια που διαχωρίζει τις δύο φάσεις).

Στην κατάσταση ισορροπίας η διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων είναι τέτοια ώστε να ικανοποιεί την ανάγκη για ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Για υψηλότερες τιμές του παράγοντα αλληλεπίδρασης χ , οι επαφές μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων του συμπολυμερούς μειώνονται. Απομάκρυνση από την κατάσταση των αδιατάρακτων διαστάσεων προκύπτει όταν το N είναι αρκετά μεγάλο οπότε λαμβάνει χώρα μείωση της εντροπίας άρα και μείωση των ετεροεπαφών. Στην περίπτωση όμως που το χ ή το N μειωθούν αρκετά, οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν και τότε το σύστημα θα οδηγηθεί σε ανοργάνωτη κατάσταση. Σε ένα δισυσταδικό συμπολυμερές η μετάπτωση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση συμβαίνει όταν το γινόμενο χN λαμβάνει τιμή περίπου ίση με 10.5. Αυτή είναι η μετάπτωση τάξης-αταξίας (ODT) (Σχήμα 2.9B). Οι αλυσίδες που συμμετέχουν στην οργανωμένη δομή μπορεί να είναι κρυσταλλικές ή άμορφες αφού η οργάνωση των μικροφάσεων είναι ανεξάρτητη της τάξης σε μοριακή κλίμακα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο μικροφασικός διαχωρισμός λαμβάνει χώρα σε διαστάσεις νανοκλίμακας και ως εκ τούτου η ιδιότητα αυτή προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην μελέτη των πολυμερών.

Ο τοπικός διαχωρισμός των αλυσίδων που περιγράφηκε παραπάνω δεν είναι άλλος από τον μικροφασικό διαχωρισμό που αποτελεί την κατάσταση όπου η ανάμιξη μεταξύ των διαφορετικών συστάδων ενός συμπολυμερούς του τύπου A-b-B είναι η ελάχιστη δυνατή.

Η μορφολογία που θα παρουσιαστεί σε συμπολυμερές που έχει διαχωριστεί μικροφασικά εξαρτάται από τις εντροπικές και τις ενθαλπικές τάσεις που καθορίζουν την τιμή της ελεύθερης ενέργειας. Ο ενθαλπικός όρος ευνοεί την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας που χωρίζει τις δύο μικροφάσεις, ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί διαμορφώσεις των φάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας. Ένα συμμετρικό ($\phi_A = \phi_B$), γραμμικό, δισυσταδικό συμπολυμερές, οι συστάδες του οποίου έχουν την ίδια περίπου ευκαμψία, εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές στην περίπτωση A) της τάξης B) της αταξίας. Στην περίπτωση (A) παρατηρείται η τοποθέτηση των κομβικών σημείων στη μεσεπιφάνεια και λόγω συμμετρίας των συστάδων προκύπτει η φυλλοειδής μορφολογία.

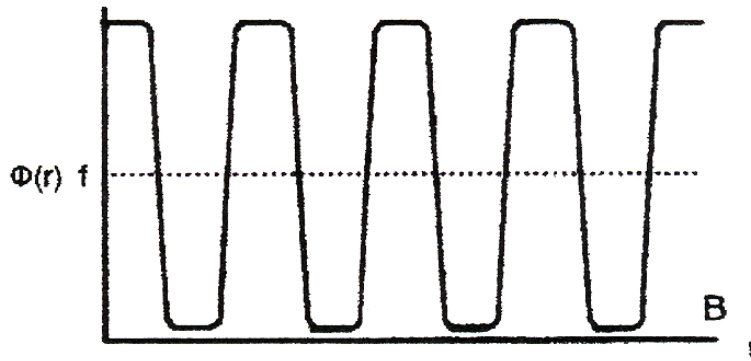
Με την αύξηση ή μείωση του μοριακού βάρους των συστάδων A ή B, το σύστημα οδηγείται σε σχηματισμό περισσότερο καμπυλωμένων μεσεπιφανειών προς τη μεριά του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα, οδηγώντας σε διαφοροποίηση της τελικής μορφολογίας. Η θέση του σημείου σύνδεσης των δύο συστάδων μεταβάλλεται, καθώς όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα (Σχήμα 2.9) η θέση του στην περίπτωση του διαχωρισμού είναι αυστηρά καθορισμένη ενώ στη συνέχεια (κατά την μετάβαση στην αταξία) η τοποθέτησή του είναι μέσα στο κουβάρι του συμπολυμερούς.

2.5.3. Όρια Ισχυρού, Ασθενούς και Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

Ο μικροφασικός διαχωρισμός των συμπολυμερών κατά συστάδες εμφανίζει τρεις περιπτώσεις - περιοχές το όριο ισχυρού (SSL), το όριο ασθενούς (WSL) και το όριο του ενδιάμεσου διαχωρισμού.

2.5.3.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Η περίπτωση ισχυρού διαχωρισμού (SSL) εμφανίζεται όταν για την τιμή του γινόμενου χN ισχύει ότι: $\chi N \gg 10.5$ και συγκεκριμένα $\chi N > 100$. Στην περιοχή αυτή η μεσεπιφάνεια που σχηματίζεται έχει πολύ μικρό πάχος και διαχωρίζει καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμειξιμότητα. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία περιοχή στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται απότομα. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού μπορεί να απεικονιστεί γραφικά ως συνάρτηση του $\Phi(r)$ συναρτήσεως του r , όπου r η απόσταση από την μεσεπιφάνεια και $\Phi(r)$ η σύσταση σε απόσταση r . Αυτό το θεωρητικό προφίλ της σύστασης σε απόσταση r εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για φυλλοειδή δομή αποδίδεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10: Οριο ισχυρού διαχωρισμού (SSL) στην περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας (50/50 τα ποσοστά των δύο φάσεων A και B), η μετακίνηση κατά απόσταση r από κάθε κατεύθυνση από την μεσεπιφάνεια επιφέρει απότομες αλλαγές στην σύσταση. $\Phi(r)$ είναι η σύσταση σε απόσταση r , f είναι η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.

Στην περίπτωση αυτή, ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας αφού μόνο εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται όταν οι αλυσίδες επεκτείνονται αρκετά μακριά από την μεσεπιφάνεια, οδηγώντας σε αύξηση του εντροπικού παράγοντα.

Εξαιτίας του ισχυρού διαχωρισμού των συστάδων των συμπολυμερών είναι αναμενόμενο ότι θα προκύπτουν και διαφορετικές μορφολογίες ανάλογα με την σύσταση. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από τις μελέτες μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS).

Οι βασικές προκύπτουσες μορφολογίες που παρατηρήθηκαν σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή είναι τέσσερις και είναι : σφαίρες σε κυβικό χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc) του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου, εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του συστατικού σε μικρότερη αναλογία στη μήτρα του άλλου, εναλλασσόμενα φύλλα των δύο συστατικών με παρόμοια σύσταση και τέλος παρατηρήθηκαν και οργανωμένες κυβικές δομές^{35,36}.

Στη περίπτωση των οργανωμένων κυβικών δομών το πιο γνωστό παράδειγμα από τη βιβλιογραφία ήταν μέχρι το 1995 η κυβική δομή του διπλού διαμαντιού. Είναι μία οργανωμένη δομή (Ordered Bicontinuous Double Diamond, OBDD) και αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, συνεχή και στις τρεις διαστάσεις αλληλοεμπλεκόμενα αλλά μη αλληλοσυνδεδεμένα δίκτυα με δομή απλού διαμαντιού, του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού.

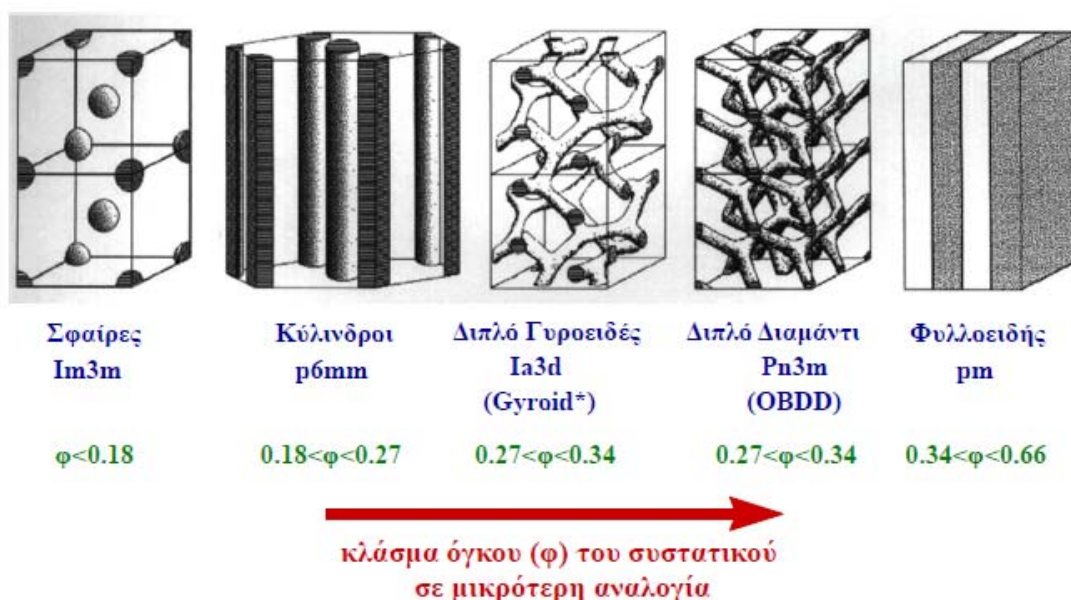
Μία νέα κυβική δομή που παρατηρήθηκε και αντικατέστησε το OBDD είναι το διπλό γυροειδές (Double Gyroid). Η ομοιότητα της με την κυβική δομή του διπλού διαμαντιού έγκειται στο ότι είναι μία οργανωμένη δομή αποτελούμενη από δύο ανεξάρτητα, συνεχή και

³⁵ Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 1288.

³⁶ Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Martin, D.C.; Handlin, D.J.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2197.

στις τρεις διαστάσεις αλληλοεμπλεκόμενα και μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία, μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού. Επιπλέον τα δίκτυα των δύο συστατικών εμφανίζουν την δομή μίας αριστερόστροφης και μίας δεξιόστροφης έλικας μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία. Η ουσιώδης διαφορά μεταξύ τους έγκειται στους δευτεροταγείς άξονες συμμετρίας [110]. Στο OBDD είναι χωρίς κέντρο συμμετρίας ενώ στο DG εμφανίζεται κέντρο συμμετρίας. Πρόκειται για μία διαφορά που ήταν επαρκής ώστε όλα σχεδόν τα δείγματα που είχαν χαρακτηριστεί ως OBDD να επαναχαρακτηριστούν ως DG πλέον³⁷.

Τα παραπάνω μπορούν να συνοψιστούν στο ακολουθούμενο Σχήμα 2.11 οπότε και εμφανίζεται η σειρά των μορφολογιών, συμπεριλαμβανομένου και του διπλού γυροειδούς. Η απεικόνιση προέρχεται από μορφολογική μελέτη σε συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI. Με την αύξηση του κλάσματος κατ' όγκο του ενός συστατικού (σε αυτήν την περίπτωση το PI είναι το συστατικό σε μικρότερη αναλογία) παρατηρείται η εναλλαγή στις μορφολογίες.



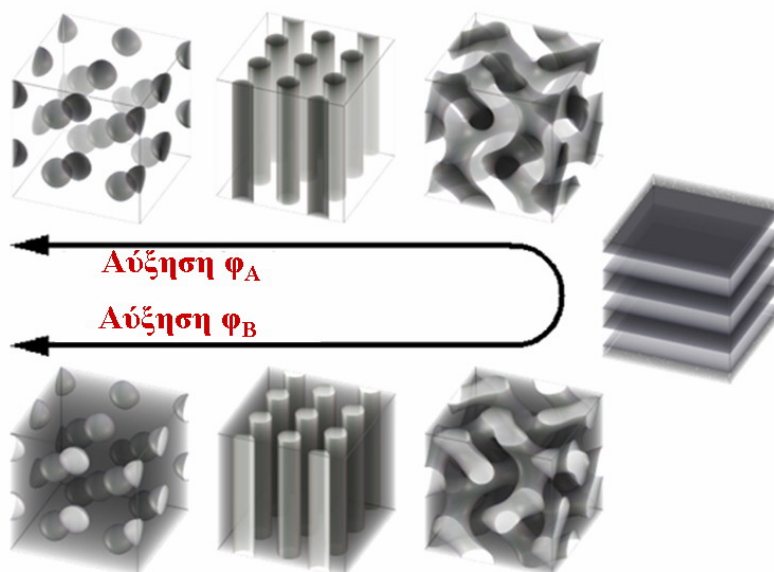
Σχήμα 2.11: Μορφολογίες ισορροπίας στο όριο ισχυρού διαχωρισμού για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, που παρατηρήθηκαν πειραματικά για συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI.

Επίσης στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 2.12) δίνεται άλλη μία απεικόνιση των προαναφερθέντων για όλες τις μορφολογίες στην γενική περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B στο όριο ισχυρού διαχωρισμού σε συνάρτηση με το κλάσμα όγκο (φ) του συστατικού A που είναι σε μικρότερη αναλογία^{38,39}, καθώς και η εναλλαγή των μορφολογιών όταν αυξάνεται η σύσταση του A.

³⁷ Hadjuk, D.A.; Harper, P.A.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetter, L.J.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 4063.

³⁸ Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, L.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 1651.

³⁹ Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetter, L.J.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 422.

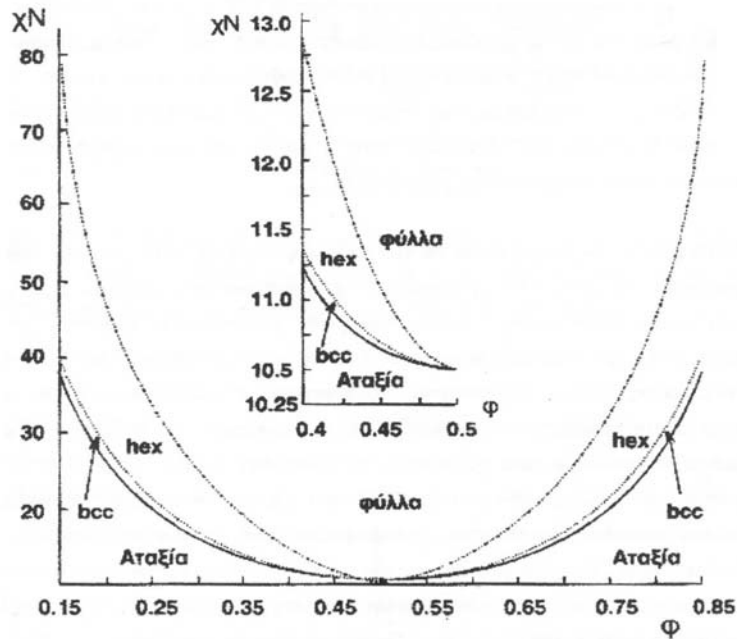


Σχήμα 2.12: Μορφολογίες συμπολυμερών τύπου *A-b-B* ανάλογα με το κλάσμα όγκου κάθε συστατικού.

2.5.3.2. Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

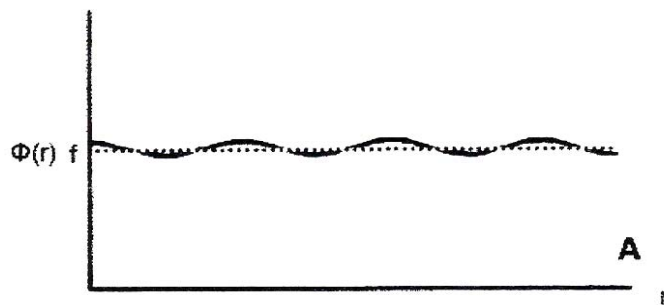
Στην περίπτωση ενός γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς, συνολικού βαθμού πολυμερισμού N , σύστασης ϕ , ίδια στατιστικά μήκη για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας και θεωρώντας ότι οι αλυσίδες στην ανοργάνωτη κατάσταση ακολουθούν κατανομή Gauss η μορφολογική κατάσταση του συμπολυμερούς μπορεί να περιγραφεί από το γινόμενο χN . Το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς κοντά στο ODT ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου ϕ και του γινομένου χN απεικονίζεται στο Σχήμα 2.13.

Η μορφολογία καθορίζεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ , το βαθμό πολυμερισμού N και την σύσταση ϕ . Από το διάγραμμα προκύπτει ότι ένα συμμετρικό συμπολυμερές ($\phi_A = \phi_B = 0.5$) αναμένεται να υποστεί μετάπτωση από την αταξία στην τάξη για $\chi N = 10.5$ οδηγώντας στην φυλλοειδή μορφολογία. Αντίθετα για ασύμμετρα πολυμερή κατά συστάδες ($\phi_A \neq \phi_B$) προβλέπεται αρχικά μετάπτωση από την αταξία στις σφαίρες και στη συνέχεια μετάβαση στους κυλίνδρους και στη φυλλοειδή μορφολογία καθώς αυξάνει το χ , για τιμές χN αρκετά μεγαλύτερες από το 10.5.



Σχήμα 2.13: Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες στο όριο ασθενούς διαχωρισμού.

Όταν το χN αυξάνεται λίγο πάνω από το 10.5 αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά, η ισορροπία ανάμεσα σε εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες οδηγεί σε μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση, στην οποία όμως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των A και B συστάδων είναι ασθενείς, οι αλυσίδες παραμένουν στις αδιατάρακτες διαστάσεις τους και παρατηρείται ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών στις περιοχές κυρίως κοντά στο κομβικό σημείο οδηγώντας αντίστοιχα και σε αύξηση του πάχους της μεσεπιφάνειας όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται σαν διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο. Στην περίπτωση συμμετρικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες η διακύμανση αυτή περιγράφεται ως μία ημιτονοειδής συνάρτηση όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.14. Αυτή η οριακή περιοχή καλείται όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL).



Σχήμα 2.14: Όριο ασθενούς διαχωρισμού (WSL) στην περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας (50/50 τα ποσοστά των δύο φάσεων A και B), η μετακίνηση κατά απόσταση r από κάθε κατεύθυνση από την μεσεπιφάνεια επιφέρει απότομες αλλαγές στην σύσταση. $\Phi(r)$ είναι η σύσταση σε απόσταση r , f είναι η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.

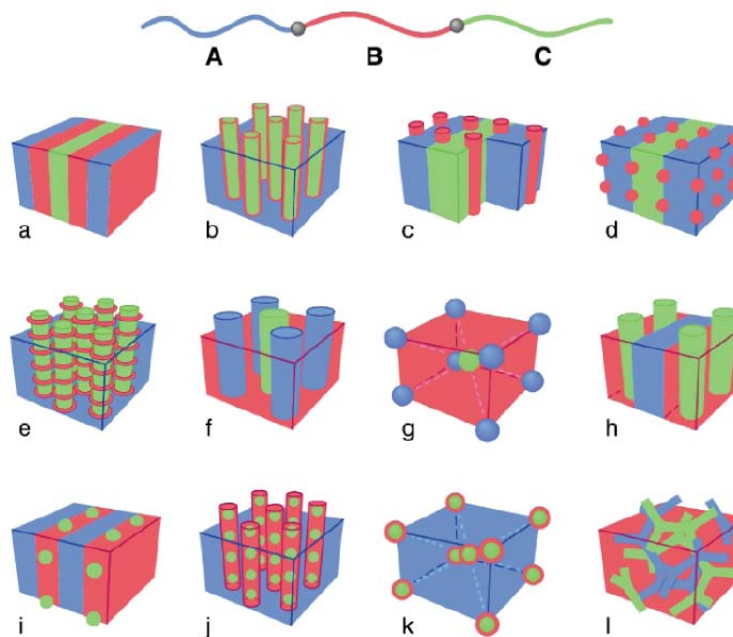
2.5.3.3. Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

Η τρίτη περιοχή στα διαγράμματα φάσεων των πολυμερών είναι το όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων δεν είναι ούτε ισχυρές αλλά ούτε ασθενείς. Χαρακτηρίζεται από μέτρια έως αμελητέα αναμειξιμότητα και από μέτριο έως αμελητέο εύρος μεσεπιφάνειας. Τα όρια της είναι $20 \leq \chi N \leq 80$. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται ξανά εικόνες μικροφασικού διαχωρισμού σε μικρότερη έκταση οι οποίες δύναται να μεταβληθούν αν για παράδειγμα αυξηθεί αισθητά η θερμοκρασία απόπτωσης κατά την παρασκευή λεπτών υμενίων των συμπολυμερών.

2.5.4. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών

Όπως στα γραμμικά συμπολυμερή (A-b-B ή εν συντομία AB) έτσι και στα γραμμικά τριπολυμερή (A-b-B-b-C ή εν συντομία ABC) παρατηρείται το φαινόμενο διαχωρισμού των συστάδων και της τάσης για μικροφασικό διαχωρισμό. Οι μορφολογίες που παρατηρούνται είναι πιο πολύπλοκες εξαιτίας του ότι αυτού του τύπου τα τριπολυμερή καθορίζονται από δύο μεταβλητές σύστασης, φ_A και φ_B , [(δεν λαμβάνεται η φ_C αφού εύκολα μπορεί να αντικατασταθεί από τις φ_A και φ_B ως η διαφορά τους ($\varphi_C = 1 - \varphi_A - \varphi_B$)]. Ακόμα παρουσιάζουν τρεις παραμέτρους αλληλεπίδρασης, χ_{AB} , χ_{BC} , και χ_{AC} και επίσης είναι δυνατόν να υπάρχουν τρεις διαφορετικές αλληλουχίες των συστάδων (ABC, ACB, BAC). Τα δισυσταδικά συμπολυμερή αντίθετα καθορίζονται από μία μεταβλητή σύστασης, φ_A παρουσιάζουν μία παράμετρο αλληλεπίδρασης, χ_{AB} και υπάρχει μόνο μία περίπτωση αλληλουχίας των συστάδων. Μία ακόμη διαφοροποίηση σε σχέση με τα AB συμπολυμερή είναι ότι στα τρισυσταδικά τριπολυμερή ABC η μεσαία συστάδα B είναι συνδεδεμένη και στα δύο της άκρα με διαφορετικού είδους συστάδες, που είναι τοποθετημένες σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες των μικροπεριοχών A-B και B-C αντίστοιχα. Έτσι για την συστάδα B επιτρέπεται μόνο η διαμόρφωση «γέφυρας» (bridge conformation) και όχι η διαμόρφωση «αναδίπλωσης» (loop conformation). Ορισμένες από τις μορφολογίες που έχουν παρατηρηθεί πειραματικά αλλά και θεωρητικά από την βιβλιογραφία⁴⁰ είναι αυτές που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.15 που ακολουθεί.

⁴⁰ Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E.L.; *Polymer*, **2003**, 44, 6725.



Σχήμα 2.15: Μορφολογίες γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών τύπου ABC.

Έχει πραγματοποιηθεί ο μορφολογικός χαρακτηρισμός σε γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή της μορφής PS-b-PA-b-PI⁴¹ και PS-b-PI-b-PA⁴², όπου PS: πολυστυρένιο, PI: πολυ(ισοπρένιο) και PA: πολυ(4-βινυλοβενζυλοδιμεθυλαμίνη). Για το τριπολυμερές PS-b-PA-b-PI με αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PS}:\phi_{PA}:\phi_{PI} \approx 1:1:0.8$ παρατηρήθηκε η φυλλοειδής μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων (Σχήμα 2.15a). Όταν το φιλμ παρασκευάστηκε με χρήση διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) που αποτελεί κακό διαλύτη για την συστάδα του PI, παρατηρήθηκε μορφολογία σφαιρών για την συστάδα του PI μέσα σε φύλλα του PA που εναλλάσσονταν με φύλλα του PS⁴³ (Σχήμα 2.15i). Σε ένα δείγμα PS-b-PA-b-PI με αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PS}:\phi_{PA}:\phi_{PI} \approx 1:0.7:1.5$ παρατηρήθηκαν ομόκεντροι κύλινδροι της συστάδας του PS μέσα σε κυλίνδρους PA σε μήτρα της συστάδας του PI, ενώ σε ένα αντίστοιχο δείγμα με αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PS}:\phi_{PA}:\phi_{PI} \approx 1:1.2:0.5$ παρατηρήθηκαν ομόκεντροι κύλινδροι της συστάδας του PI μέσα σε κυλίνδρους PA σε μήτρα της συστάδας του PS⁴⁴ (Σχήμα 2.15b). Επίσης φυλλοειδής μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων παρατηρήθηκε για ένα δείγμα PS-b-PI-b-PA με αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PS}:\phi_{PI}:\phi_{PA} \approx 1:1:1$ ⁴².

⁴¹ Matsuhita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M.; *Macromolecules*, **1980**, 13, 1053.

⁴² Funabashi, H.; Miyamoto, Y.; Isono, Y.; Fujimoto, T.; Matsushita, Y.; Nagasawa, M.; *Macromolecules*, **1983**, 16, 1.

⁴³ Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules*, **1982**, 15, 274.

⁴⁴ Matsuhita, Y.; Yamada, K.; Halton, T.; Fujimoto, T.; Sawada, Y.; Nagasawa, M.; Matsui, C.; *Macromolecules*, **1983**, 16, 10.

Αναφορικά με γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PI-b-PS-b-P2VP, με PI: πολυ(ισοπρένιο), PS: πολυστυρένιο και P2VP: πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)⁴⁵ για αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PI}:\phi_{PS}:\phi_{P2VP} \approx 1:1:1$ παρατηρήθηκε η φυλλοειδής μορφολογία τριών φάσεων τεσσάρων φύλλων ενώ με αύξηση του κλάσματος όγκου της ενδιάμεσης συστάδας (δηλαδή της συστάδας PS) σε αναλογία 1:2:1, παρατηρήθηκε αλλαγή της παρατηρούμενης μορφολογίας σε αυτή της οργανωμένης τρισυνεχούς δομής του, τα δίκτυα του οποίου σχηματίζονται από τις ακραίες συστάδες (PI και P2VP) στην μήτρα της εσωτερικής συστάδας (PS) (Σχήμα 2.15l)⁴⁶. Σε δείγμα PI-b-PS-b-P2VP με αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PI}:\phi_{PS}:\phi_{P2VP} \approx 1:3:1$ η μορφολογική παρατήρησή του οδήγησε επίσης στη δομή του τρισυνεχούς διπλού διαμαντιού (OTDD), τα δίκτυα του οποίου σχηματίζονται από τις ακραίες συστάδες του τριπολυμερούς (PI και P2VP) στην μήτρα της εσωτερικής συστάδας (PS)⁴⁷ (Σχήμα 2.15l). Περαιτέρω αύξηση του κλάσματος όγκου του PS σε αναλογία 1:4:1 οδήγησε σε σχηματισμό κυλίνδρων των ακραίων συστάδων (PI και P2VP) σε τετραγωνική διάταξη χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος μέσα στη μήτρα της συστάδας του PS (Σχήμα 2.15f) ενώ όταν η αναλογία μεταβλήθηκε σε 1:8:1 το σύστημα οδηγήθηκε σε σχηματισμό σφαιρών των ακραίων συστάδων (PI και P2VP) μέσα στη μήτρα της συστάδας του PS σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (Σχήμα 2.15g).

Τέλος, σε γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή PS-b-PB-b-P4VP, όπου PS: πολυστυρένιο PB: πολυ(βουταδιένιο), και P4VP: πολυ(4-βινυλοπυριδίνη) και για αναλογία κλασμάτων όγκου $\phi_{PS}:\phi_{PBd}:\phi_{P2VP} \approx \chi:1:1$ με χ να κυμαίνεται 1-8 προέκυψαν μορφολογίες αντίστοιχες με εκείνες που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.15. Για $\chi=1$ παρατηρήθηκε φυλλοειδής μορφολογία ενώ καθώς το χ αυξανόταν οι παρατηρούμενες μορφολογίες ήταν αρχικά ομόκεντροι κύλινδροι των συστάδων P4VP (εσωτερικά) και PB (εξωτερική περιφέρεια κυλίνδρων) (Σχήμα 2.15b) και τελικά για $\chi=8$ ομόκεντρες σφαίρες των συστάδων P4VP (εσωτερικά) και PB (εξωτερική περιφέρεια σφαιρών) μέσα σε μήτρα της συστάδας του PS αντίστοιχα⁴⁸ (Σχήμα 2.15j).

2.5.5. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Αστεροειδών Πολυμερών

Η σύνθεση αστεροειδών πολυμερικών υλικών είτε με συστάδες ίδιας χημικής σύστασης είτε διαφορετικής αποτελεί για κάθε χημικό που ασχολείται με αυτού του είδους τη σύνθεση μία από τις πιο χρονοβόρες και περίπλοκες διαδικασίες. Η δυσκολία σύνθεσης λοιπόν τέτοιων συστημάτων έχει ως αποτέλεσμα την μικρή βιβλιογραφική αναφορά

⁴⁵ Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohniski, K.; Matsuhita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules*, **1992**, 27, 6755.

⁴⁶ Mogi, Y.; Mori, K.; Matsuhita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules*, **1992**, 31, 59.

⁴⁷ Suzuki, J.; Seki, M.; Matsuhita, Y.; *J Chem Phys*, **2000**, 112, 4862.

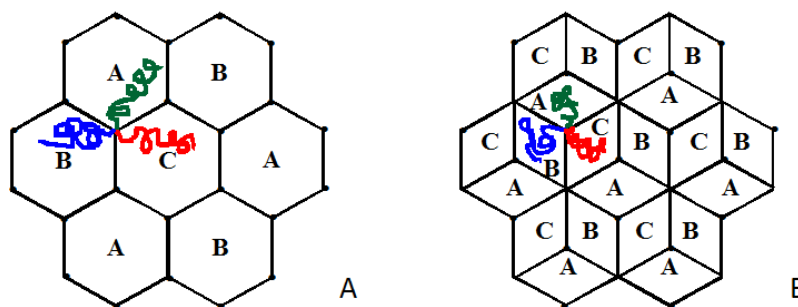
⁴⁸ Kudose, J.; Kotaka, T.; *Macromolecules*, **1984**, 17, 2325.

μορφολογικών μελετών. Από όλα τα συστήματα αστεροειδών συμπολυμερών εκείνα των μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών εμφανίζουν μερικές βιβλιογραφικές μελέτες, ενώ για συμπολυμερή αστεροειδή με περισσότερους των τριών κλάδους δεν εμφανίζονται ικανοποιητικά δεδομένα, εκτός από μελέτη σε μη συμμετρικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερή, που όμως δεν είναι δυνατόν να θεωρηθούν αστεροειδή.

Η μοναδική διαφορά των μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών από τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή είναι η ύπαρξη ενός μόνο κομβικού σημείου (ενώ τα γραμμικά τριπολυμερή έχουν δύο), με αποτέλεσμα η αλληλουχία των συστάδων να μην επηρεάζει την παρατηρούμενη μορφολογία τους. Δηλαδή η ύπαρξη ενός μόνο κομβικού σημείου των αστεροειδών παίζει σημαντικό ρόλο στην χαρακτηριστική δομή που θα υιοθετηθεί τελικά αυτά και επιπλέον δεν παρατηρούνται μόνο επιφάνειες όπως στα γραμμικά όπου τοποθετούνται τα κομβικά σημεία αλλά γραμμές πάνω στις οποίες είναι δυνατόν να διευθετηθούν τα σημεία επαφής.

Μορφολογικές μελέτες σε μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή πολυστυρενίου - πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) - πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα), (PS-PDMS-P-tertMBuA) από την ομάδα του Okamoto⁴⁹ κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν τα κλάσματα όγκου και των τριών συστατικών είναι ίσα ($\phi_A = \phi_B = \phi_C$) μπορούν να προκύψουν τα οι μορφολογίες του σχήματος 2.16 οπότε και πιο συγκεκριμένα:

- στην πρώτη (Σχήμα 2.16A) η κάθε φάση σχηματίζει εξαγωνικού τύπου κολώνα, και
- στην δεύτερη (Σχήμα 2.16B) η κάθε φάση σχηματίζει κολώνες σχήματος ρόμβου.



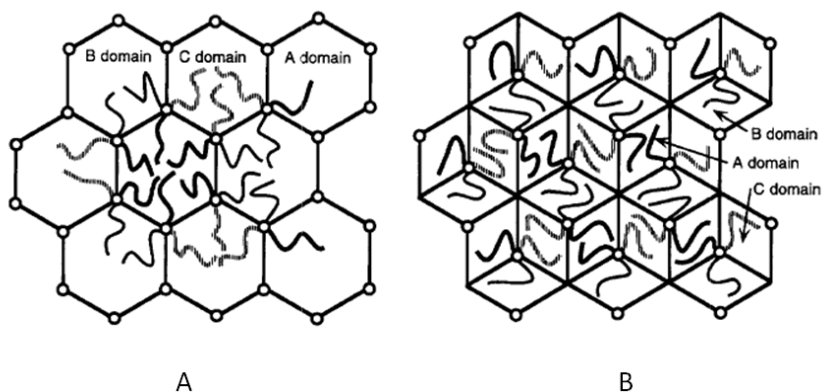
Σχήμα 2.16 : Πιθανά μοντέλα μορφολογιών για ABC μικτόκλιωνα αστεροειδή με ίσα κλάσματα όγκων ($\phi_A = \phi_B = \phi_C$) όπου A) κάθε μικροπεριοχή σχηματίζει εξαγωνική κολώνα, B) κάθε μικροπεριοχή σχηματίζει ρομβική κολώνα.

Από τα πειραματικά δεδομένα έγινε αντιληπτό ότι τα εξεταζόμενα τριπολυμερή εμφανίζουν ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά (μικρή πολυδιασπορά, ≈ 1.1) και παρατηρούνται τρεις μικροπεριοχές όπου τα κομβικά σημεία είναι τοποθετημένα πάνω σε ευθείες γραμμές που διαχωρίζουν τα συστατικά μεταξύ τους. Τα μοντέλα αυτά αναφέρονται σε πολυμερή με ίδιο κλάσμα όγκου και για τις τρεις συστάδες ($\phi_A = \phi_B = \phi_C$) και με παρόμοιες

⁴⁹ Okamoto, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Takano, A.; *Polymer*, **1997**, 38, 5275.

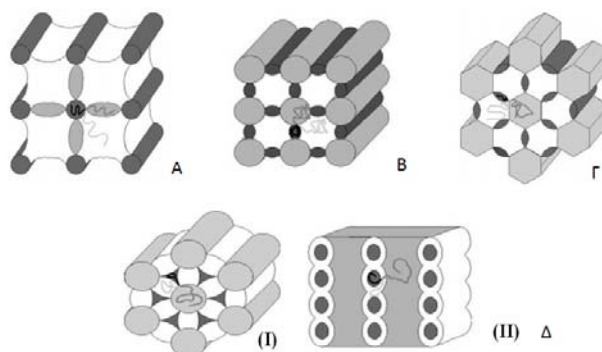
παραμέτρους αλληλεπίδρασης $\chi_{AB}=\chi_{AC}=\chi_{BC}$, ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός τριών ειδών μεσεπιφανειών ίδιου μεγέθους όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.17.

Στην περίπτωση που τα χ_{ij} διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους η προκύπτουσα μορφολογία θα είναι διαφορετική ακόμα και όταν τα κλάσματα όγκου των τριών συστατικών είναι παρόμοια.



Σχήμα 2.17: Πιθανά μοντέλα μικροδομών για ABC τριπολυμερή με ίσα κλάσματα όγκου και των τριών συστατικών: (A) κάθε μικροδομή σχηματίζει μία εξαγωνική στήλη, (B) κάθε μικροδομή σχηματίζει ρομβοειδή στήλη. Τα κομβικά σημεία είναι βρίσκονται πάνω στο επίπεδο του χαρτιού και παριστάνονται με κύκλους, οι οποίοι σχηματίζουν μία διδιάστατη εξαγωνική διάταξη και στις δύο περιπτώσεις.

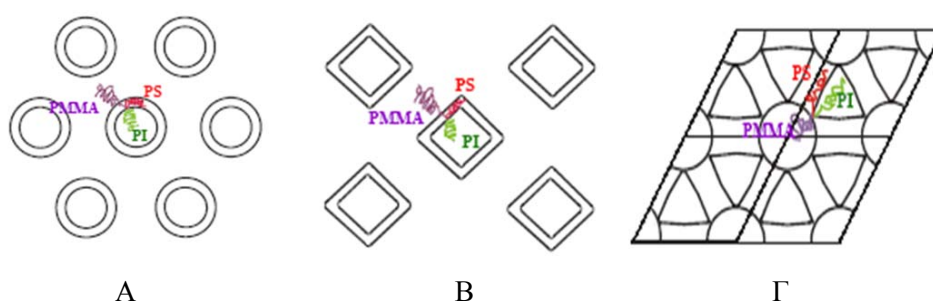
Διαφορετικού τύπου μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή του τύπου πολυστυρενίου – πολυ(βουταδιενίου) – πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Abetz⁵⁰ με στόχο την παρατήρηση της πιθανής μεταβολής της μορφολογίας κατά την διαφοροποίηση των αναλογιών των συστατικών. Οι δομές που προκύπτουν για τα τριπολυμερή αυτά απεικονίζονται σχηματικά στο Σχήμα 2.18 και όπως είχε προβλεφθεί, η μορφολογία επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της σύστασης. Αυτό συμβαίνει διότι οι συστάδες του βουταδιενίου και της 2-βινυλοπυριδίνης έχουν μεγάλη ασυμβατότητα ($\chi_{B/2VP} \gg 0.1$) με αποτέλεσμα το $S_xB_yV_{1-x-y}$ τριπολυμερές θα έχει διαφορετική μορφολογία από αυτή του $S_yB_xV_{1-x-y}$.



Σχήμα 2.18: Σχηματικές αναπαραστάσεις των μορφολογιών που βρέθηκαν για τα αστεροειδή τριπολυμερή SBV. Οι κάθε αναπαράσταση είναι αντίστοιχα από τα: A: $S_{63}B_{21}V_{14}$ ¹⁵⁰, B: $S_{43}B_{15}V_{40}$ ²¹⁷, Γ: $S_{34}B_{11}V_{55}$ ²⁸⁸, Δ: $S_{21}B_{17}V_{62}$ ¹⁸⁸ (I και II οι διαφορετικές δομές που συνυπάρχουν). Οι λευκές περιοχές αποδίδονται στο στυρένιο οι γκρι στην 2-βινυλοπυριδίνη και οι σκούρες γκρι στο βουταδιένιο.

⁵⁰ Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 296.

Τέλος, όσον αφορά στα μικτόκλιωνα αστεροειδή άλλο ένα σύστημα έχει μελετηθεί διεξοδικά στη βιβλιογραφία με βάση το μικροφασικό διαχωρισμό που εμφανίζει και αντίστοιχα τις μορφολογίες που λαμβάνει συναρτήσει του κλάσματος όγκου των συστατικών του. Έχει λοιπόν μελετηθεί η μορφολογία πρότυπων μικτόκλιων αστεροειδών τριπολυμερών πολυστυρενίου – πολυ(ισοπρενίου) – πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), του τύπου SIM^{51,52}. Στα πολυμερή αυτά οι κλάδοι PS και PMMA παρουσιάζουν μία έντονη ασυμβατότητα προς το PI, ενώ είναι ασθενώς ασύμβατοι μεταξύ τους. Η διαφορά αυτή στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης ($\chi_{IM} > \chi_{SI} \gg \chi_{SM}$) και η αστεροειδής αρχιτεκτονική του, δίνουν στο μόριο την ικανότητα επιλογής των κλάδων που αλληλεπιδρούν άμεσα στον μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων. Οι δομές αυτές χαρακτηρίζονται από την ελαχιστοποίηση των μη ευνοϊκών επαφών μεταξύ των φάσεων PI και PMMA. Οι μορφολογίες φαίνονται στο Σχήμα 2.19.



Σχήμα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση των δομών που παρατηρήθηκαν στα μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή πολυστυρενίου, πολυ(ισοπρενίου) και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).

Αναλυτικότερα οι δομές που φαίνονται στο Σχήμα 2.19 έχουν ως εξής:

- A. ομόκεντροι κύλινδροι PI που περιβάλλονται από ένα κυκλικό δίσκο PS σε μήτρα PMMA, εμφανίζοντας μερική ανάμειξη των PMMA και PS
- B. ομόκεντρα ρομβικά πρίσματα PI που περιβάλλονται από ένα περίβλημα PS σε μήτρα PMMA εμφανίζοντας μερική ανάμειξη των PMMA και PS
- Γ. ρομβικά πρίσματα PI που συνδέονται με ορθογωνικά πρίσματα PS σχηματίζοντας εξαγωνικές θηλιές στις οποίες βρίσκονται οι κύλινδροι του PMMA, χωρίς καθόλου ανάμειξη μεταξύ των PMMA και PS

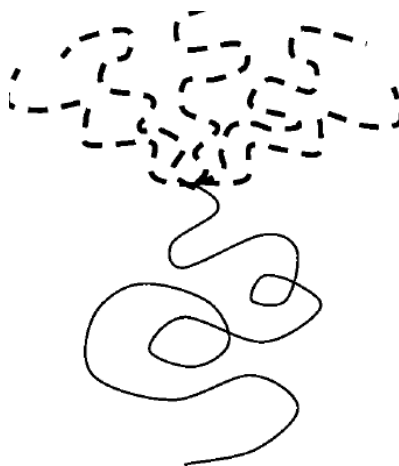
Παρατηρήθηκε για κάποια από τα δείγματα, δομή περιοδική σε δύο διαστάσεις, η οποία αποτελείται από μία εσωτερική κολώνα PI, που περιβάλλεται από ένα ‘προστατευτικό’ περίβλημα PS μέσα σε μήτρα PMMA (Σχήμα 2.19 A και B). Ανάλογα με τη σύσταση και το μοριακό βάρος των πολυμερών, οι μεσεπιφάνειες PI/PS και PS/PMMA είναι είτε κυλινδρικές (για $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1.2:2.7$ και $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1:1.2:2.3$) είτε μη σταθερής μέσης καμπυλότητας ρομβικά πρίσματα (για $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1.2:1.7$ και

⁵¹ Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **1998**, 31, 8429.

⁵² Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5272.

$\phi_{PS}:\phi_{PI}:\phi_{PMMA}=1.3:2.3:1$). Και στις δύο περιπτώσεις τα σημεία σύνδεσης των τριών κλάδων κατανέμονται πάνω στη μεσεπιφάνεια PI/PS, λόγω μερικής ανάμειξης των κλάδων PS και PMMA. Αντίθετα στα σχεδόν συμμετρικά ως προς τη σύσταση δείγματα (για $\phi_{PS}:\phi_{PI}:\phi_{PMMA}=1:1.2:1.3$ και $\phi_{PS}:\phi_{PI}:\phi_{PMMA}=1.3:1:1.2$), οι φάσεις PI και PS σχηματίζουν εξαγωνικές θηλιές που περιβάλλουν τα φάση του PMMA. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά πειραματικά η τοποθέτηση του σημείου σύνδεσης πάνω σε παράλληλες γραμμές περιοδικά τοποθετημένες στο χώρο που ορίζονται από την τομή των επιφανειών των τριών μικροπεριοχών.

Το φαινόμενο του μικροφασικού διαχωρισμού έχει επίσης μελετηθεί για δείγματα του τύπου AB_n και A_nB_n . Από τους Gido και Χατζηχρηστίδη έχουν μελετηθεί αστέρια του τύπου AB_n όπου A πολυστυρένιο και B πολυ(ισοπρένιο) και συγκεκριμένα δείγμα του τύπου SI_5 ⁵³. Στο Σχήμα 2.20 δίνεται η σχηματική απεικόνιση του εν λόγω αστεροειδούς συμπολυμερούς.

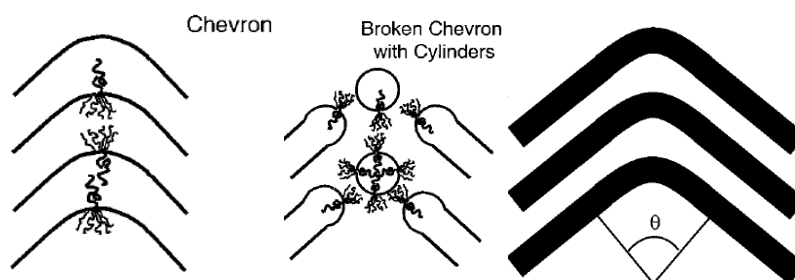


Σχήμα 2.20: Σχηματική αναπαράσταση αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου A_5B , όπου A πολυισοπρένιο και B πολυστυρένιο.

Από το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων οι δομές που παρατηρήθηκαν ήταν οι συνήθεις μορφολογίες και από τα δυσσταδικά συμπολυμερή με ορισμένες παρεκκλίσεις από το διάγραμμα φάσεων γραμμικών δυσσταδικών συμπολυμερών. Μελετήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα: το δείγμα SI_5-58 με δομή εναλλασσόμενων φύλλων και τα άλλα δύο αστεροειδή συμπολυμερή SI_5-46 και SI_5-37 εμφάνισαν μορφολογίες εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων. Το αξιοσημείωτο από όλες τις παραπάνω μορφολογίες είναι ότι στα εναλλασσόμενα φύλλα παρατηρείται η μορφολογία “chevron”. Η συγκεκριμένη δομή είναι πιθανότατα αποτέλεσμα της θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος εξαιτίας του μικροφασικού διαχωρισμού και της ύπαρξης ενός κομβικού σημείου ανάμεσα στις δύο συστάδες με ταυτόχρονη απαίτησης κατάστασης ελάχιστης ενέργειας. Στο Σχήμα 2.21 δίνεται σχηματική αναπαράσταση της δομής για το δείγμα SI_5-58 καθώς και η ιδανική

⁵³ Yang, L.; Hong, S.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 9069.

απεικόνιση προτεινόμενης δομής. Να σημειωθεί ότι στο σχήμα αποδίδονται και οι αλυσίδες των κλάδων του πολυστυρενίου και του πολυ(ισοπρενίου) καθώς και το κομβικό σημείο του αστεροειδούς που βρίσκεται στην διεπιφάνεια των διαχωρισμένων μικροφασικά συστάδων.



Σχήμα 2.21: Σχηματική αναπαράσταση μορφολογίας εναλλασσόμενων φύλλων με υφή chevron και broken-chevron καθώς και η ιδανική περίπτωση μορφολογίας chevron με τη χαρακτηριστική γωνία θ . Τα σχήματα αφορούν το δείγμα SI₅-58.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων που συντέθηκαν για την παρούσα διδακτορική διατριβή οδήγησε σε σημαντικά αποτελέσματα τα οποία και θα αναλυθούν εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο. Να σημειωθεί ότι το φαινόμενο του μικροφασικού διαχωρισμού εμφανίζεται και σε αυτού του είδους τα αστεροειδή συμπολυμερή εκτός των δυσσταδικών στα δυσσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή καθώς και στα αστεροειδή του τύπου (PS-*b*-PDMS)_{x=3 ή 4} της παρούσας διατριβής και είναι η πρώτη φορά που τέτοια δείγματα συντίθενται και μελετώνται μορφολογικά. Θεωρείται αξιοσημείωτη η εμφάνιση της δομής τύπου “chevron” σε ένα εκ των αστεροειδών με 3 κλάδους και παρακάτω γίνεται εκτενής αναφορά σε αυτό κατά την ανάλυσή του.

Επιπρόσθετα, από τη θεωρία μέσου πεδίου (mean field theory - MFT) έχει προβλεφθεί ότι στην περίπτωση των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (AB)_n αναμένεται μείωση της εντροπίας μετάπτωσης εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των κομβικών σημείων. Από τη βιβλιογραφία αναφέρεται και η κατασκευή διάγραμματος φάσεων για τα (AB)_n αστεροειδή συμπολυμερή με βάση τη θεωρία αυτό-συνεπούς πεδίου (self-consistent field theory – SCFT)⁵⁴. Στο μικροφασικό διαχωρισμό των γίνεται εκτενής αναφορά κατά την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων και της επεξήγησης της ιδιότητας του μικροφασικού διαχωρισμού για τα αστεροειδή συμπολυμερή της παρούσας διατριβής.

⁵⁴ Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G.; “Block Copolymers”, John Wiley & Sons, New York, 2003

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

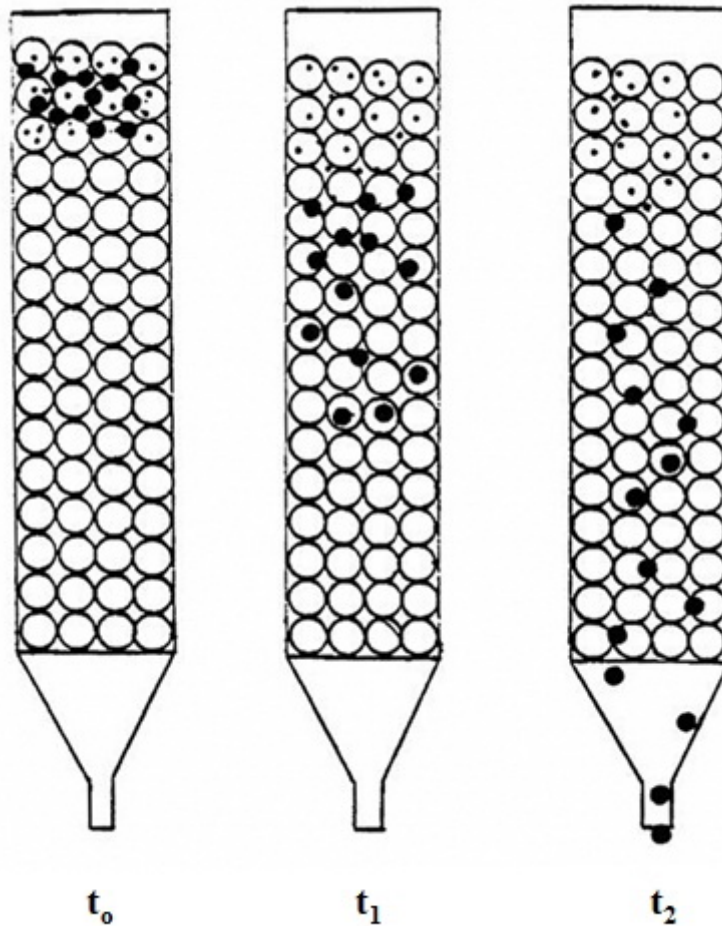
ΜΟΡΙΑΚΟΣ, ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ & ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός

3.1.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαχωρισμού μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μία πολύ σημαντική τεχνική για τον προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών ενός πολυμερικού δείγματος (I), καθώς και των μέσων μοριακών βαρών ($\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z$). Επίσης χρησιμοποιώντας κατάλληλους ανιχνευτές αλλά και την κατάλληλη διαδικασία ανάλυσης, είναι δυνατή η λήψη ποιοτικών πληροφοριών των μακρομοριακών αλυσίδων ή ο προσδιορισμός της σύστασης ενός συμπολυμερούς. Η σχετική απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, αλλά και η δυνατότητα σύνδεσης με ιζωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα ή με φωτόμετρα σκέδασης λείζερ για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών, είναι ενδεικτικά της σπουδαιότητας της μεθόδου και εξηγούν την ευρεία χρήση της⁴.

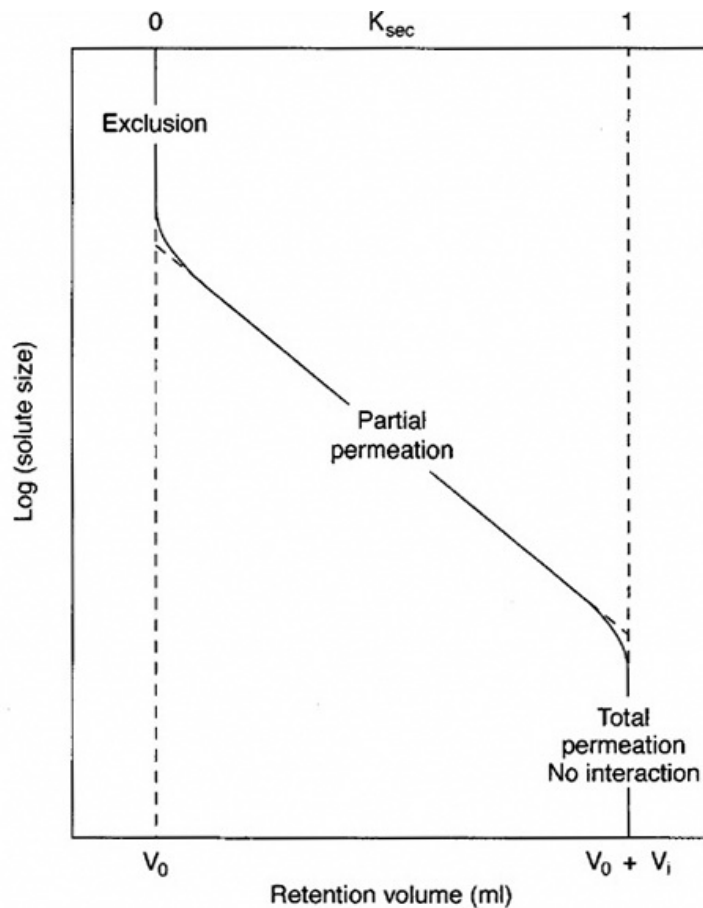
Κατά την μέθοδο αυτή ένα διάλυμα πολυμερούς, που πάντοτε αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF). Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από 100 Å μέχρι 10⁶ Å. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλούνται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων, εκλούνται νωρίτερα (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου μέσω στήλης με κατάλληλο πληρωτικό πορώδες υλικό.

Ο όγκος έκλουσης V_e κάθε μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση: $V_e = V_0 + K_{sec} V_E$, όπου V_0 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 δεν μπορούν να διέλθουν από κανένα πόρο της στήλης ισχύει ότι $V_e = V_0 + K_{sec}^0 V_E = V_0$, ενώ για μακρομόρια που μπορούν να εισέλθουν όλους τους πόρους $V_e = V_0 + K_{sec}^1 V_E = V_0 + V_E$. Στις περιπτώσεις αυτές δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και πρέπει να αλλαχθούν οι στήλες. Καλός διαχωρισμός προκύπτει όταν ο K_{SEC} για όλα τα μακρομόρια που υπάρχουν στο πολυμερές είναι μεταξύ 0 και 1. Στο σχήμα που ακολουθεί δίνονται γραφικά τα όρια μέσα στα οποία είναι δυνατόν να γίνει μοριακός χαρακτηρισμός μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, και τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα (Σχήμα 3.2).

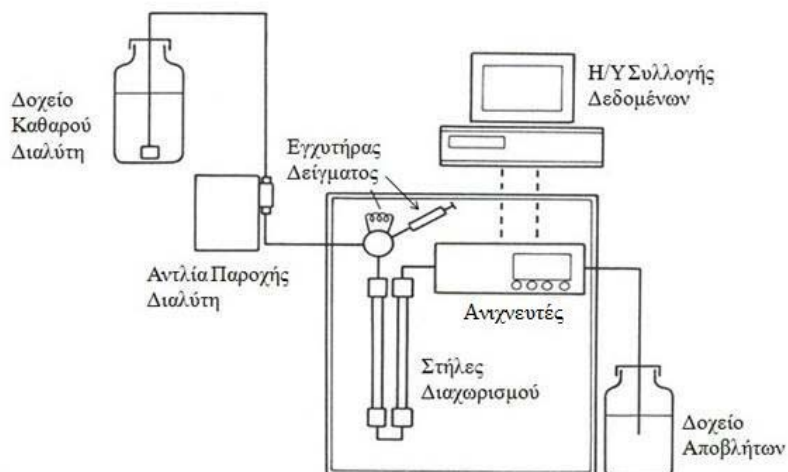


Σχήμα 3.2: Όρια χρήσης SEC.

Σημαντική παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων το οποίο πρέπει να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα, και το πορώδες υλικό να έχει αρκετά μεγάλο συνολικό όγκο πόρων. Συνήθως πρέπει να ισχύει $0.5 < V_E/V_0 < 1.65$. Κατά συνέπεια, για να γίνει ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιείται σειρά στηλών η κάθε μία από τις οποίες να καλύπτει διαφορετικό μοριακό μέγεθος, ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στήλες που να περιέχουν πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Επίσης θα πρέπει να γίνει τέτοια επιλογή στηλών που να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e για να γίνει σωστά η ανάλυση, επομένως πρέπει να υπάρχουν συγκεκριμένα όρια χρήσης της συγκεκριμένης οργανολογίας όπως αναφέρθηκε και παραπάνω (Σχήμα 3.2).

Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, ανιχνευτή ιξώδους κ.λπ.) που βρίσκεται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα που είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών ειδών του πολυμερούς. Με το όρο μοριακό είδος εννοούνται οι διαφορετικές μακρομοριακές αλυσίδες άλλες μικρότερες και άλλες μεγαλύτερες σε μέγεθος (μεγαλύτερου μοριακού βάρους). Αρχικά το χρωματογράφημα αυτό έχει τη μορφή αναλογικού σήματος.

Μεταφερόμενο στον ηλεκτρονικό υπολογιστή έπειτα από κατάλληλο μετασχηματισμό fourier μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα και με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού λαμβάνεται η απεικόνιση του σήματος για περαιτέρω επεξεργασία. Στο Σχήμα 3.3 παρατηρούνται τα βασικά τμήματα ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.

Ο χρωματογράφος που απεικονίζεται παραπάνω και χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από το αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη, την ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης που τροφοδοτεί το σύστημα με διαλύτη υπό σταθερή ροή και πίεση, τον εισαγωγέα δείγματος, τις στήλες διαχωρισμού, τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης RI (Refractive Index) ή/και ακτινοβολίας υπεριώδους (UV, Ultra Violet) ή σκέδασης φωτός λέιζερ (Laser Light Scattering, LLS), τον ηλεκτρονικό υπολογιστή - αποθηκευτικό χώρο των δεδομένων και τέλος το αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων.

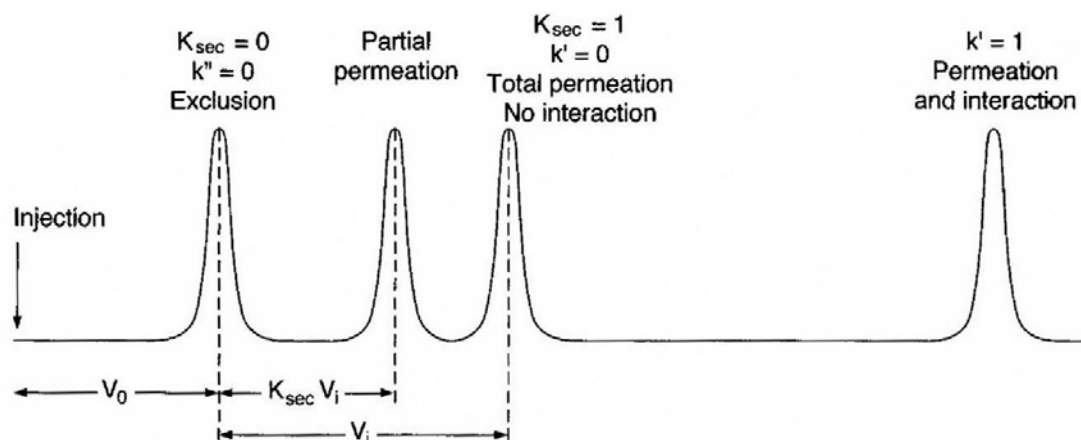
Ο διαλύτης πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (δηλαδή να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1), και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Ο πιο κοινός διαλύτης στην SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, το ο-διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο, και η ο-χλωροφαινόλη στους 90 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαμιδία και πολυεστέρες. Δευτερογενείς μηχανισμοί κατακράτησης μπορούν να εμφανιστούν όταν το πολυμερές προσροφάται στο πορώδες υλικό.

Η αντλία χρησιμοποιείται για να παρέχει σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1 ml/min. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον ένα υπάρχει συνεχής ροή διαλύτη ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες όπου γίνεται ο διαχωρισμός των

διαφόρων πολυμερικών ειδών. Στην συνέχεια το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές όπου η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς, και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (καταγραφέα ή ολοκληρωτή).

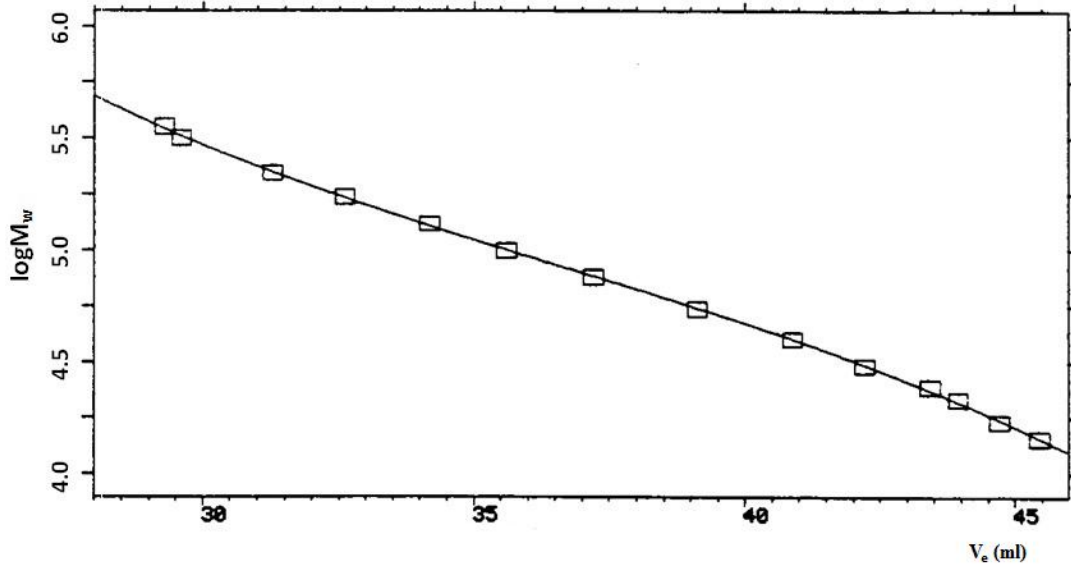
Οι πιο κοινοί ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής μέτρησης της μεταβολής του δείκτη διάθλασης και ο ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Να σημειωθεί ότι είναι δυνατόν να χρησιμοποιούνται περισσότεροι του ενός ανιχνευτές αρκεί η σύνδεσή τους να είναι σε σειρά ο ένας με τον επόμενο. Προϋπόθεση για τη χρήση του ανιχνευτή UV είναι το πολυμερές να εμφανίζει απορρόφηση στην UV ακτινοβολία ($\lambda < 400 \text{ nm}$). Εκτός από αυτούς τους ανιχνευτές υπάρχουν ανιχνευτές που μετρούν το \bar{M}_w (σκέδαση φωτός), το $[\eta]$ (ιξωδομετρία), το \bar{M}_n (οσμομετρία) κλπ.

Η βαθμονόμηση του χρωματογράφου γίνεται με την χρήση προτύπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, τα πολυμερή αυτά εκλούνται σε διαφορετικό όγκο ή χρόνο έκλουσης (σταθερή ροή συνήθως 1ml/mm), και συγκεκριμένα προς την δεξιά πλευρά του χρωματογραφήματος εμφανίζονται τα μικρότερα μοριακά βάρη τα οποία και εμφανίζουν μεγαλύτερο όγκο έκλουσης ή χρόνο έκλουσης ενώ προς τα αριστερά εμφανίζονται τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη (Σχήμα 3.4).



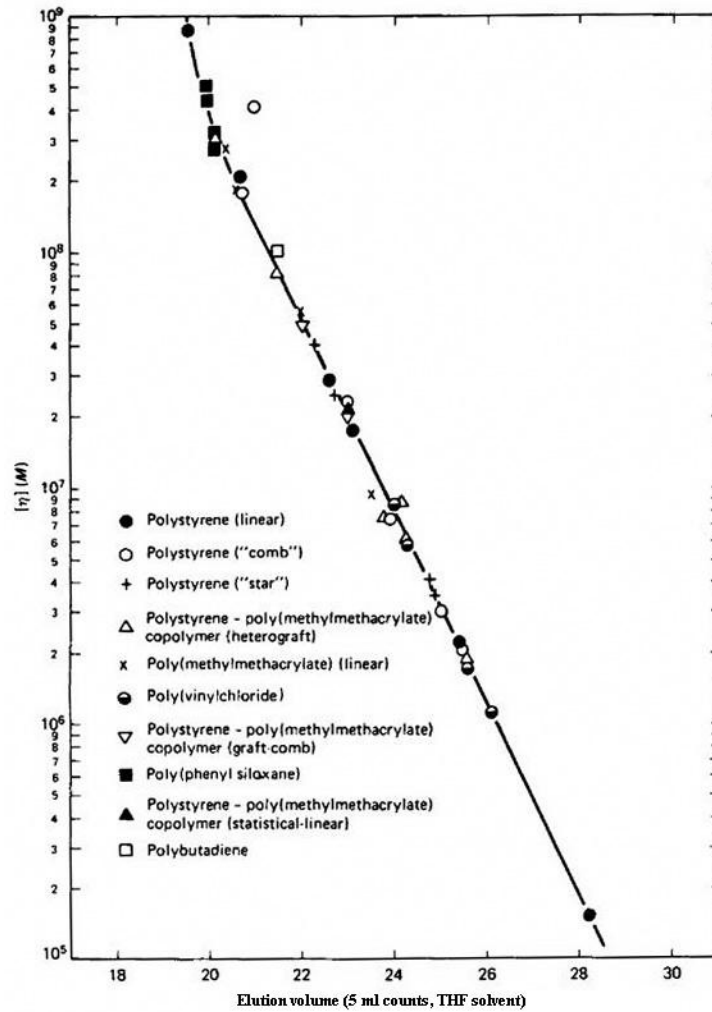
Σχήμα 3.4: Χρόνοι έκλουσης πρότυπων πολυστερενίων διαφορετικών μοριακών βαρών που εκλούνται όπως είναι αναμενόμενο σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης.

Με βάση τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τα χρωματογραφήματα των προτύπων προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης. Μία κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.5: Βαθμονόμηση χρωματογράφου τριών σηλών διαχωρισμού τύπου PL gel 5μm Mixed C της εταιρείας Polymer Laboratories, με πρότυπα δείγματα PS της ίδιας εταιρείας.

Ο διαχωρισμός των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς επιτυγχάνεται εξαιτίας του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου V_h που εμφανίζει το καθένα. Ο υδροδυναμικός όγκος (V_h) όμως εξαρτάται από την χημική σύσταση και την δομή των μακρομορίων πέρα από το μοριακό βάρος. Επομένως η βαθμονόμηση που παρουσιάστηκε προηγουμένως μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δείγματα που έχουν την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση. Ο υδροδυναμικός όγκος V_h δίνεται από την παρακάτω σχέση του Flory: $V_h = [\eta] \bar{M} = \Phi \langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2}$, όπου Φ είναι η σταθερά του Flory και ίση με $2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$ όταν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ εκφράζεται σε dl/gr και $\langle \bar{S}^2 \rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Συνεπώς η γραφική παράσταση του $\log[\eta] \bar{M}_w$ σε συνάρτηση του V_e θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια βαθμονόμηση την εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης.

Με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος αγνώστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο. Ισχύει ότι: $V_{h,A} = V_{h,\Pi}$, όπου $V_{h,A}$ και $V_{h,\Pi}$ υδροδυναμικός όγκος του αγνώστου πολυμερούς και του προτύπου αντίστοιχα. Είναι γνωστό επίσης ότι $V_h = [\eta] \bar{M}$, άρα $V_{h,A} = [\eta]_A \bar{M}_{w,A}$ και $V_{h,\Pi} = [\eta]_{\Pi} \bar{M}_{w,\Pi}$ ή διαφορετικά $[\eta]_A \bar{M}_{w,A} = [\eta]_{\Pi} \bar{M}_{w,\Pi}$. Από τη σχέση Mark-Hownink-Sakurada ισχύει ότι $[\eta] = K \bar{M}_w^\alpha$, με τις σταθερές α και K να είναι γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή. Επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του αγνώστου πολυμερούς αφού $K_A \bar{M}_{w,A}^{\alpha+1} = K_{\Pi} \bar{M}_{w,\Pi}^{\alpha+1}$ και τελικά

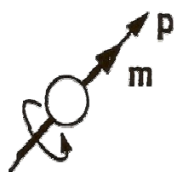
$$\bar{M}_{w,A} = \left(\frac{K_{\Pi}}{K_A} \right)^{\frac{1}{\alpha+1}} \left(\bar{M}_{w,\Pi} \right)^{\frac{\alpha'+1}{\alpha+1}} .$$

3.1.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού – *NMR Spectroscopy*

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ή NMR Spectroscopy) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους εύρεσης της δομής της ύλης και χρησιμοποιείται ευρέως σε όλους σχεδόν τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών, η τεχνική του NMR βρήκε εφαρμογή στην εύρεση της στερεοχημικής απεικόνισης των πολυμερών, καθώς και της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των συμπολυμερών^{5,55}.

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία NMR προτάθηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος ανέφερε ότι ο πυρήνας ενός ατόμου πρέπει να έχει συγκεκριμένες τιμές κβαντικού αριθμού spin και συγκεκριμένη μαγνητική ροπή ώστε με έκθεση του σε μαγνητικό πεδίο οι ενεργειακές του στάθμες να υποστούν διάσχιση. Κατά την διάρκεια της επόμενης δεκαετίας αποδείχθηκε πειραματικά η ορθότητα της παραπάνω θεωρίας. Το 1946 οι Block και Purcell εργαζόμενοι ξεχωριστά κατόρθωσαν να δείξουν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως αποτέλεσμα της διάσχισης των ενεργειακών τους επιπέδων εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου. Αργότερα αποδείχθηκε ότι το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 600 MHz) ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο και ότι αυτή η επιρροή μπορεί να συσχετιστεί με την χημική δομή.

Ειδικότερα το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητισμού προσδιορίζεται από το γεγονός ότι τα πρωτόνια και νετρόνια ενός πυρήνα εμφανίζουν στροφορμή από αυτοπεριστροφή (spin) και δημιουργούν ένα μικρό μαγνητικό δίπολο με μαγνητική ροπή m , ίδιας διεύθυνσης με το άνυσμα της στροφορμής p (Σχήμα 3.7).

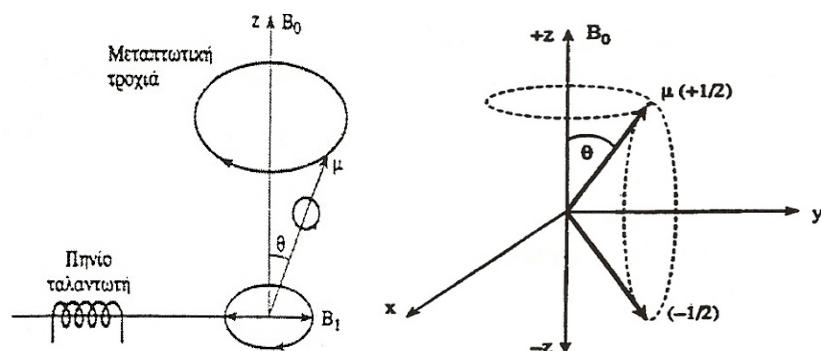


Σχήμα 3.7: Φαινόμενο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Όταν ο πυρήνας βρεθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο B_0 τότε εκτελεί περιστροφική μεταπτωτική κίνηση γύρω από τον άξονα του πεδίου. Εφόσον οι πυρήνες διεγερθούν από ένα άλλο μαγνητικό πεδίο με μικρότερη ένταση B_1 , κάθετο στο B_0 και στρεφόμενο με την ίδια κατεύθυνση της μεταπτωτικής κίνησης και η συχνότητα του στρεφόμενου αυτού πεδίου γίνει ίση με την συχνότητα της μεταπτωτικής κίνησης επιτυγχάνεται ο συντονισμός και η πυρηνική

⁵⁵ Morrison, R.; Boyd, R.; “*Organic Chemistry*”, Ch. 17, 4th Edition, Allen Bacon, New York, 1983.

μαγνητική ροπή μ εκτελεί νέα μεταπτωτική κίνηση σε σχέση με το πεδίο B_1 . Η νέα αυτή κίνηση γίνεται με απορρόφηση ενέργειας από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του πεδίου B_1 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή του προσανατολισμού του spin από θετικό σε αρνητικό (+1/2 σε -1/2) και αντίστροφα. Τα παραπάνω περιγράφονται σχηματικά στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8: Δημιουργία του φαινομένου του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Για την μελέτη των πολυμερών χρησιμοποιείται κυρίως η φασματοσκοπία NMR πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), το οποίο αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών που οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Επίσης χρησιμοποιείται και η φασματοσκοπία NMR άνθρακα ($^{13}\text{C-NMR}$).

Οι βασικές πληροφορίες που μπορούν να προσδιοριστούν από ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ είναι η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση που είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων με αποτέλεσμα την δυνατότητα προσδιορισμού της σύστασης. Επίσης το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε χημική μετατόπιση είναι ανάλογο με τον αριθμό των σωματιδίων που υπάρχουν στο δείγμα που έχει ως συνέπεια την εξαγωγή ποσοτικών πληροφοριών, και τέλος το εύρος της χημικής μετατόπισης που σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου, οπότε προκύπτει και ο ακριβής τρόπος σύνδεσης των μορίων στο πολυμερές.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετικές συχνότητες οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία τον προστατεύουν προσπαθώντας να τον διατηρήσουν σταθερό, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να υφίσταται το πεδίο B_{loc} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο B , το οποίο υπολογίζεται ως $B_{loc} = B(1 - \sigma)$, όπου σ είναι η σταθερά χημικής ισορροπίας, ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και συνεπώς και το βαθμό προάσπισής του.

Αναλυτικότερα, η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και της συχνότητας μίας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η

ουσία αναφοράς για το φάσμα του πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), που αναφέρεται και ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:
$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\delta} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$
 και

$$\delta = \frac{\nu_\alpha - \nu_\delta}{\nu_\delta} \cdot 10^6 \text{ ppm}$$

με B_α και B_δ τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας

αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_α και ν_δ τις συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά, όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας, τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από την φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Λαμβάνοντας τον λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, που οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιοριστεί η σύσταση των συμπολυμερών με αρκετά μεγάλη ακρίβεια και σε συγκεκριμένο ποσοστό. Από το ποσοστό αυτό επίσης είναι δυνατόν στη συνέχεια να υπολογιστεί και το μοριακό βάρος της κάθε συστάδας του πολυμερούς αν αυτό αποτελείται φυσικά από περισσότερες της μίας συστάδες.

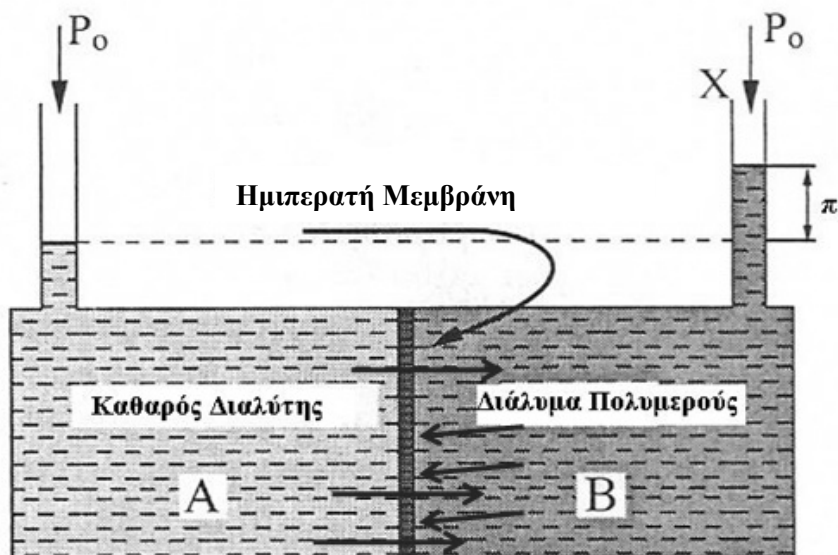
Τέλος, η παρατήρηση της υπέρλεπτης αλληλεπίδρασης από άλλους πυρήνες, δηλαδή του βαθμού διάσχισης της κορυφής οδηγεί στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που προσδιορίζεται δίνεται από τον τύπο $(2n_x I_x + 1)$, όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδυνάμων γειτονικών πυρήνων και I_x το σπίν του πυρήνα. Στην περίπτωση του ^1H και του ^{13}C , όπου το σπίν είναι $I = 1/2$, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$.

3.1.3. Ωσμομετρία Μεμβράνης

Η τεχνική με την οποία υπολογίζεται με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμόν, \overline{M}_n ενός πολυμερούς είναι η ωσμομετρία μεμβράνης^{3,56}. Η οργανολογία της ωσμομετρίας μεμβράνης περιλαμβάνει μία ημιπερατή μεμβράνη που υπάρχει μεταξύ δύο θαλάμων. Στον έναν θάλαμο υπάρχει διαλύτης και στον άλλο θάλαμο υπάρχει διάλυμα του πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη, ενώ μεταξύ τους διαχωρίζονται από μία ημιπερατή μεμβράνη. Ο θάλαμος που περιέχει τον διαλύτη δεν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα (εκτός από τη δίοδο μέσω της μεμβράνης). Αντίθετα ο θάλαμος του διαλύματος είναι ανοικτός στην

⁵⁶ Καραγιαννίδης, Γ.Π.; Σιδερίδου Ε.; «Χημεία Πολυμερών», Κεφάλαιο 4, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2006.

ατμόσφαιρα. Ο διαλύτης μέσω της ημιπερατής μεμβράνης μπορεί να εισχωρήσει στον θάλαμο του διαλύματος αλλά το αντίθετο δεν είναι δυνατόν να συμβεί. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας της οργανολογίας με την οποία διεξάγονται οι μετρήσεις ωσμωτικής πίεσης (Σχήμα 3.9)



Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της ώσμωσης.

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

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

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

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

Ο τρόπος με τον οποίο γίνονται οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους είναι ο προσδιορισμός της ωσμωτικής πίεσης σε σειρά διαλυμάτων ενός πολυμερούς

γνωστών συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς πρέπει να είναι μικρές ώστε η παραπάνω εξίσωση να τροποποιηθεί σε πιο απλή της ακόλουθης μορφής:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + RTA_2c$$

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

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

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

Πολλές φορές η απόκλιση ενός διαλύματος από την ιδανική κατάσταση είναι τέτοια, ώστε να πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο τρίτος συντελεστής Virial, A_3 . Με άλλα λόγια η εκτίμηση ότι το διάλυμα που μετρήθηκε ήταν πολύ αραιό μπορεί να είναι εσφαλμένη και άρα να είναι σημαντική η λήψη και του επόμενου συντελεστή Virial αφού το c^2 δεν είναι αριθμός πολύ μικρός. 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 ισχύει: $A_3 = 0.25 A_2^2$. Άρα για τον προσδιορισμό του \bar{M}_n γραφικά προκύπτει η ακόλουθη σχέση

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

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

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

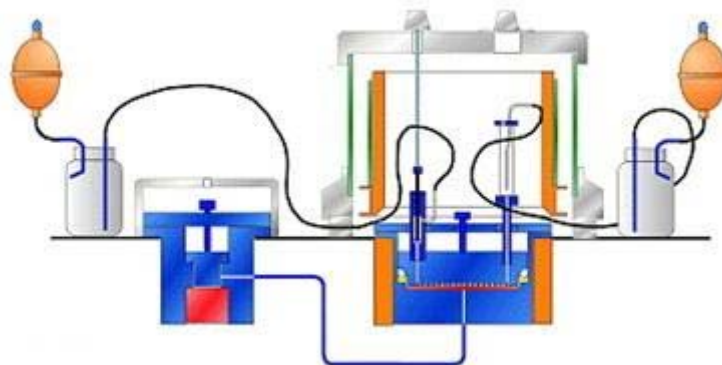
Σε περιπτώσεις υψηλών μοριακών βαρών προκύπτουν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα αν ληφθεί υπόψη και ο τρίτος συντελεστής Virial.

Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την τεχνική αυτή σχετίζονται κυρίως με προβλήματα που δημιουργούνται εξαιτίας της μεμβράνης. Η διαρροή και η ασυμμετρία της μεμβράνης είναι τα δύο πιο σημαντικά εκτός των άλλων. Η ασυμμετρία της μεμβράνης παρατηρείται όταν ενώ και οι δύο θάλαμοι περιέχουν τον ίδιο διαλύτη, υπάρχει διαφορά στην

πίεση μεταξύ των δύο θαλάμων εξαιτίας διαρροής, συμπίεσης, μόλυνσης του διαλύματος ή απόκλισης της θερμοκρασίας. Ένα άλλο πρόβλημα σχετίζεται με τη διόγκωση, η οποία προκαλείται εξαιτίας της ύπαρξης διαφοράς πίεσης και παρατηρείται μετρώντας την διαφορά αυτή καθώς ο διαλύτης προστίθεται ή απομακρύνεται από το θάλαμο του διαλύτη. Το φαινόμενο αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η μεμβράνη εμφανίζει ιξωδοελαστικά χαρακτηριστικά. Η γρήγορη αποδόμηση της μεμβράνης αποτελεί επίσης ένα μειονέκτημα της μεθόδου. Αυτό συμβαίνει εάν χρησιμοποιηθούν ισχυροί διαλύτες ή εάν η μεμβράνη δεν διατηρηθεί υγρή. Για το λόγο αυτό οι μεμβράνες διατηρούνται υγρές σε υδατικό διάλυμα αλκοόλης ή φορμαλδεΰδης, ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών ή βακτηρίων. Απαραίτητος κρίνεται ο προσεκτικός τους έλεγχος για πιθανές οπές πριν τη χρήση τους. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα εκπλένονται με απεσταγμένο νερό, όπου τοποθετούνται για τουλάχιστον δύο ώρες. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε οργανικούς διαλύτες πρέπει να γίνει σταδιακά η μετάβαση στον επιθυμητό διαλύτη. Όταν η μεμβράνη διαπερνάται από μόρια μικρού μοριακού βάρους, είναι δυνατόν να υπολογιστεί λάθος το μοριακό βάρος του πολυμερούς, με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να βρίσκει εφαρμογή στη μέτρηση μοριακών βαρών που βρίσκονται στην περιοχή 15000-500000 g/mol. Το κατώτατο όριο καθορίζεται από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης και συγκεκριμένα από το πορώδες της. Συνήθως μακρομόρια με $\overline{M}_n < 15 \text{ kg/mol}$ θεωρείται ότι έχουν μικρό μοριακό βάρος και διαπερνούν τη μεμβράνη επηρεάζοντας την ωσμωτική ισορροπία. Το ανώτατο όριο καθορίζεται από τη μέγιστη ακρίβεια, που επιτυγχάνεται στη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης, εφόσον όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς τόσο μικρότερη είναι η ωσμωτική πίεσή του, θεωρώντας τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος σταθερές. Τέλος, στα μειονεκτήματα της μεθόδου θα πρέπει να προστεθεί η απόκλιση της τάξης του $\pm 5\%$ στον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό, \overline{M}_n , καθώς και η απόκλιση της τάξης του $\pm 10\%$ στον υπολογισμό του δεύτερου συντελεστή Virial, A_2 .

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου θεωρείται το γεγονός ότι υπολογίζεται το μοριακό βάρος κατά αριθμό ενός πολυμερούς, χωρίς να είναι απαραίτητο να γίνει άμεσα κάποια βαθμονόμηση στο όργανο. Ένα ακόμη πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η ωσμωμετρία μεμβράνης είναι ανεξάρτητη της χημικής σύστασης, αφού υπολογίζεται ο αριθμός και όχι το είδος των διαλυμένων συστατικών, γι' αυτό και μπορούν να υπολογιστούν μοριακά βάρη ακόμα και σε συμπολυμερή ή εμβολιασμένα πολυμερή.

Στο εργαστήριο οι μετρήσεις ωσμωτικής πίεσης για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό, \overline{M}_n , γίνεται με το ωσμόμετρο Osmomat 090 της εταιρείας Gonotec του οποίου εγκάρσια τομή δίνεται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10: Εγκάρσια τομή ωσμόμετρον μεμβράνης της εταιρείας Gonotec τύπου 090.

Στον συγκεκριμένο τύπο ωσμόμετρον η ημιπερατή μεμβράνη τοποθετείται σε ειδική υποδοχή από ανοξείδωτο ατσάλι και σε χώρο θερμοστατημένο. Ο διαλύτης βρίσκεται στην κάτω κυψελίδα του οργάνου, το ένα τοίχωμα της οποίας είναι ένα ευκίνητο διάφραγμα. Καθώς ο διαλύτης περνά μέσα από τη μεμβράνη, το διάφραγμα διαστέλλεται αλλάζοντας τον όγκο της κυψελίδας. Το διάφραγμα συνδέεται με το μετρητή πίεσης για τη συνεχή καταγραφή του σήματος. Υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης της ωσμωτικής πίεσης ως 80cm νερού. Μεγάλη προσοχή απαιτείται στα όργανα αυτά για την αποφυγή καταστροφής του μεταλλάκτη πίεσης, που αποτελεί το πιο ευαίσθητο τμήμα τους.

3.2. Θερμική Ανάλυση

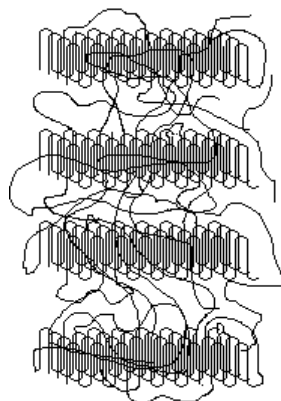
3.2.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Οι θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών είναι αποτέλεσμα των διαφόρων τύπων μεταπτώσεων (transitions) που προκύπτουν όταν βρίσκονται σε φυσική κατάσταση. Οι μεταπτώσεις είναι αποτέλεσμα των μεταβολών που λαμβάνουν χώρα στη θερμοκρασία, στην άσκηση μηχανικής τάσης ή ακόμα και στο χρόνο του πειράματος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κάθε μετάπτωσης. Οι κυριότερες μεταπτώσεις είναι η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις και οι δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις.

Αν και η κρυστάλλωση στο 100% των πολυμερών αποτελεί μία δύσκολη διαδικασία εντούτοις από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 οι Till & Keller παρήγαγαν απλούς μονοκρυστάλλους πολυαιθυλενίου (PE) μεγέθους 10μm. Από τότε έχουν παραχθεί μονοκρύσταλλοι για πολλά άλλα πολυμερή. Το σημαντικό είναι ότι οι μονοκρύσταλλοι εμφανίζουν μεγάλη ιδιομορφία εξαιτίας του ότι ο άξονας των ομοιοπολικών δεσμών των μακρομοριακών αλυσίδων 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 (ή εκατό δεσμούς). Το πάχος του

κρυστάλλου αυξάνει με την θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση ή κατά την γήρανση (annealing) σε μία υψηλότερη θερμοκρασία. Βέβαια 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. Η αναδίπλωση των μακρομοριακών αλυσίδων προκύπτει επίσης από την ανάγκη ικανοποίησης της καλύτερης δυνατής κινητικότητας των αλυσίδων κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης, και όσο καλύτερη κινητική των αλυσίδων παρατηρείται τόσο πιο αυξημένος είναι ο ρυθμός της κρυστάλλωσης.

Το παραπάνω μοντέλο της αναδιπλωμένης μακρομοριακής αλυσίδας γίνεται αποδεκτό και για την περίπτωση των μερικά κρυσταλλικών πολυμερών (Σχήμα 3.11). Στην περίπτωση πολυμερών χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι διάσπαρτοι κρυσταλλίτες συμπεριφέρονται ως ογκώδεις σταυροδεσμοί, οι οποίοι δίνουν στο δείγμα ένα χαρακτήρα ελαστοελαστικότητας αλλά και ένα βαθμό αυξημένης διαστατικής σταθερότητας. Σε αντίθεση όμως με τους συνήθεις σταυροδεσμούς, που είναι ομοιοπολικοί δεσμοί, οι παραπάνω σταυροδεσμοί τήκονται όταν το δείγμα υπόκειται σε τάση εφελκυσμού πέραν ενός σημείου διαρροής στην ασκούμενη τάση. Στην περίπτωση δείγματος με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως σχεδόν καθαρός κρύσταλλος αλλά με πολυάριθμες αταξίες.

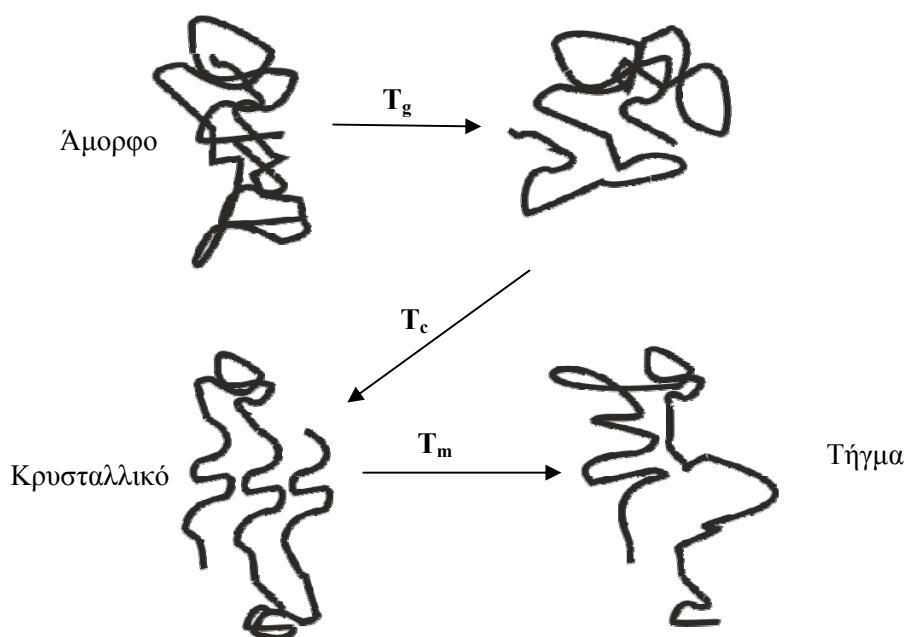


Σχήμα 3.11: Αναπαράσταση μικροκρυσταλλικού μοντέλου πολυμερούς.

Όσον αφορά την υαλώδη μετάπτωση που είναι μία από τις πιο σημαντικές μεταπτώσεις στα πολυμερικά υλικά, ο γενικός ορισμός περιγράφει το γεγονός ότι μερικά υγρά μπορεί να αποψυχθούν και να μετατραπούν σε ύαλο χωρίς να λάβει χώρα κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Σε στενή περιοχή θερμοκρασιών, γύρω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία (η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως εν συντομία T_g), μερικές ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως: ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής κλπ, υφίσταται απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως: όγκος, ενθαλπία, εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία. Αυτή η θερμοκρασία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Όλα τα πολυμερή μπορούν να εμφανίζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, όμως ανάλογα με την τακτικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων, τα πολυμερή μπορούν να εμφανίζουν

κρυσταλλικότητα ποικίλου βαθμού, εξαρτώμενου σε σημαντικό βαθμό από τις συνθήκες κρυστάλλωσης.

Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) είναι εκείνη η μέθοδος με την οποία μελετώνται οι μεταπτώσεις σε ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών ενός πολυμερικού δείγματος καθώς θερμαίνεται και αντίστοιχα ψύχεται. Η έννοια της υαλώδους μετάπτωσης συνδέεται με την μορφή των διαμορφώσεων των αλυσίδων και αποδίδεται γραφικά στο Σχήμα 3.12.



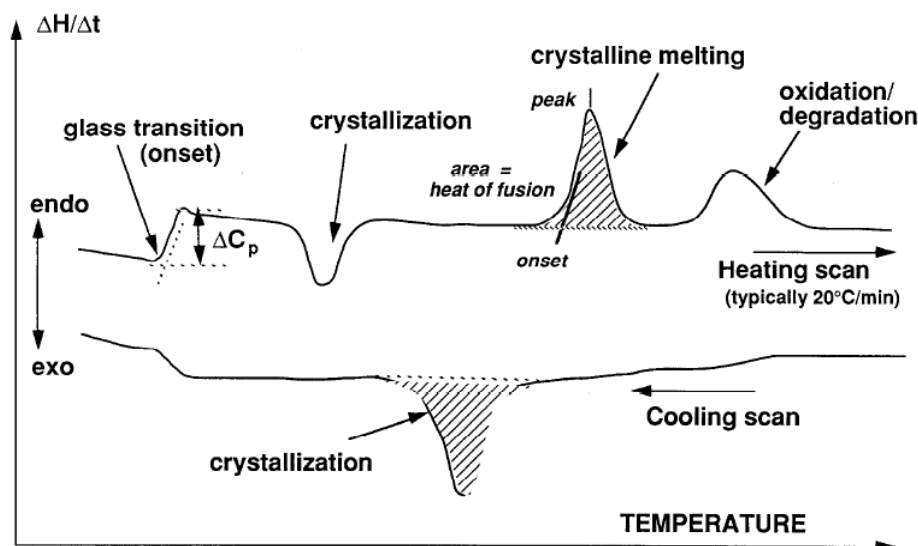
Σχήμα 3.12: Αναδιπλώσεις της μακρομοριακής αλυσίδας ενός πολυμερούς που εμφανίζει κρυσταλλικότητα, ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται.

Η διάταξη αποτελείται από ένα θάλαμο απομονωμένο από το εξωτερικό περιβάλλον ώστε να μην προσμετρούνται οι αλλαγές, και η βασική μέτρηση λαμβάνει χώρα σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς στους οποίους τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, που είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο υπολογιστής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια με την βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοστοιχείων. Το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί μεγαλύτερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με το καψίδιο αναφοράς με 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. Αυτό που λαμβάνεται σε ένα διάγραμμα είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία.

Μετά από κάποια θερμοκρασία το διάγραμμα μεταβάλλεται, λόγω απότομης αύξησης στη ροή θερμότητας, γεγονός που οφείλεται προφανώς στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην περίπτωση που το πολυμερές που μελετάται δύναται να κρυσταλλώσει, συνεχίζοντας την θέρμανση των υποδοχέων θα υπάρξει κάποια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει κρυσταλλικό (στις περισσότερες των περιπτώσεων δεν λαμβάνει χώρα κρυστάλλωση στο 100%). Η κρυστάλλωση, όμως, είναι μία εξώθερμη διεργασία οπότε αφού το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κορυφής θεωρείται ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς T_c . Το εμβαδό της καμπύλης κρυστάλλωσης (ως μία καμπύλωση στο θερμογράφημα εμφανίζεται η κρυστάλλωση του πολυμερούς) είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς.

Το επόμενο βήμα στη θερμική ανάλυση μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης του πολυμερούς είναι το ότι με περαιτέρω θέρμανση των υποδοχέων εμφανίζεται μία άλλη θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, η τήξη του ημικρυσταλλικού πολυμερούς, κατά την οποία η θερμοκρασία δεν θα ανέβει προτού τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό τον ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Η θερμοκρασία στην κορυφή της καμπύλης είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς T_m (Σχήμα 3.13). Αν το πολυμερές είναι άμορφο το διάγραμμα θα εμφανίζει μόνο την πρώτη περιοχή. Η τεχνική αυτή εκτός του ότι παρέχει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους σε ένα πολυμερικό δείγμα⁵⁷.

⁵⁷ Παναγιώτου, Κ.; “Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών”, *Εκδόσεις Πήγασος*, Θεσσαλονίκη, 2000.



Σχήμα 3.13: Τυπική μορφή διαγράμματος DSC όπου φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Στα διαγράμματα του DSC υπάρχουν διάφορες μορφές στις διάφορες καταστάσεις μεταπτώσεων (υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση και τήξη), ανάλογα με τις ουσίες που μπορεί να υπάρχουν ή με την καθαρότητα της ουσίας που θερμαίνεται. Όσο αφορά στην τήξη υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις εκτός από τον πολυμερικό κρύσταλλο, να υπάρχει κάποια ακαθαρσία η οποία να τήκεται ευτηκτικά, να γίνεται τήξη και παράλληλα αποσύνθεση του δείγματος, ενώ τέλος οι υγροί κρύσταλλοι να τήκονται με διαφορετικό τρόπο. Κατά την κρυστάλλωση πάλι, οι περιπτώσεις είναι οι εξής: εκτός από την πρώτη κρυστάλλωση να γίνεται και μία δεύτερη, ακόμα πιθανή κρυστάλλωση ακαθαρσιών που τήκονται ευτηκτικά, καθώς και κρυστάλλωση ενός υγρού κρυστάλλου.

3.2.2. Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA)

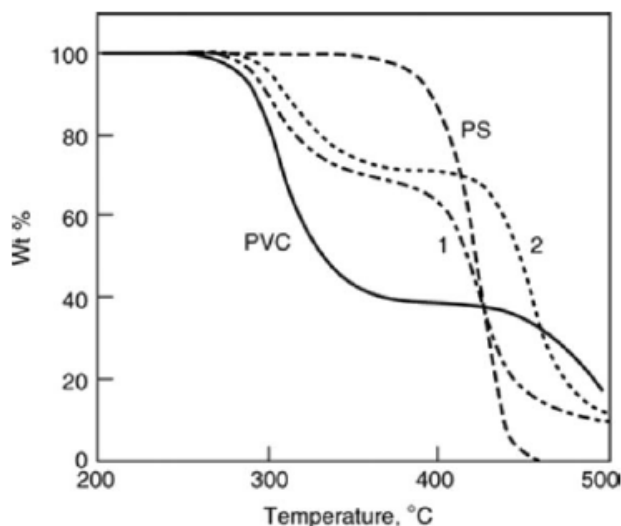
Οι θερμικές αναλύσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηριστούν οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες ενός συστήματος υπό συγκεκριμένες συνθήκες⁵⁸. Όπως ήδη αναφέρθηκε μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές είναι η διαφορική θερμική ανάλυση όπου μετράται η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT), ανάμεσα στο δείγμα και σε ένα υλικό αναφοράς, το οποίο και παραμένει θερμικά αδρανές ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην τεχνική DSC το υπό μελέτη δείγμα είναι σε ξεχωριστή αγωγίμη θερμικά βάση από το υλικό αναφοράς, και μετά από διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης και ψύξης το υλικό παραμένει μέσα στο αλουμινένιο καψίδιο μέτρησης χωρίς να έχει καταστραφεί.

Η θερμοβαρτομετρική ανάλυση (TGA) είναι μία ακόμα μέθοδος με την οποία γίνεται μελέτη θερμικά ενός πολυμερούς με την διαφορά ότι στο τέλος των πειραμάτων το

⁵⁸ Cheremisinoff, N.P.; "Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis", NOYES Publications, New Jersey, 1996.

πολυμερές έχει καταστραφεί⁵⁹. Εκείνο το οποίο υπολογίζεται με πολύ μεγάλη ακρίβεια από την οργανολογία είναι η μεταβολή του βάρους του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην θερμοβαρυτομετρική ανάλυση TGA, μελετάται η μάζα του υλικού που χάνεται και προσδιορίζεται η μεταβολή του βάρους (μείωση του βάρους) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι κάποιες θερμικές αλλαγές που συμβαίνουν σε ένα υλικό, συνοδεύονται από μεταβολές στη μάζα, όπως στις διεργασίες της εξάχνωσης, της προσρόφησης και της εξάτμισης. Μπορεί λοιπόν να υπολογιστεί η χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων σε κάποιο στερεό δείγμα. Επίσης όσον αφορά στην εξέταση ενός πολυμερικού δείγματος το οποίο αποτελείται από περισσότερες από μία συστάδες (για παράδειγμα ένα δυσσταδικό συμπολυμερές) από τη θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς και επίσης από τις διαφοροποιήσεις της καμπύλης μείωσης του καθώς και από τον χρόνο ζωής του δείγματος. Τα βασικά μέρη της οργανολογίας θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι ο φούρνος από τον οποίο διέρχεται αδρανές αέριο, ο εξαιρετικά μεγάλης ακρίβειας ηλεκτρονικός θερμο-ζυγός, τα συστήματα διαχείρισης της ροής αερίου και ρύθμισης της ατμόσφαιρας εντός του φούρνου και τέλος το καταγραφικό σύστημα όπου γίνεται η καταγραφή των αποτελεσμάτων. Η καταγραφή και επεξεργασία της απώλειας μάζας του υπό εξέταση δείγματος παρουσιάζονται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη μορφή καμπύλης ποσοστιαίας μείωσης του πολυμερούς ως προς τη θερμοκρασία. Στο Σχήμα 3.14 απεικονίζεται ένα τυπικό θερμογράφημα TGA διαφόρων πολυμερών και συμπολυμερών.



Σχήμα 3.14: Τυπική αναπαράσταση ενός διαγράμματος θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης για τις περιπτώσεις δύο συμπολυμερών (καμπύλες 1 και 2) και δύο ομοπολυμερών, ενός πολυστυρενίου (PS) και ενός πολυ(βινυλοχλωριδίου) (PVC)⁵⁹.

⁵⁹ Chartoff, R. P.; Sircar, A. K.; “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Thermal Analysis, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, 2005.

3.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων προκειμένου να παραχθεί μια εικόνα μεγάλης μεγέθυνσης από ένα δείγμα. Η χρήση ηλεκτρονίων αντί φωτός για το σχηματισμό εικόνων είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση (resolution) σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο. Η ανάλυση που παρέχει ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι το μέγιστο 200 nm, ενώ ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm. Για το λόγο αυτό η τεχνική αυτή διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δομής που εμφανίζουν τα πολυμερή σε κλίμακες μικρότερες του 1 μm. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι διαθέσιμα για μικροσκοπική ανάλυση πολυμερών από το 1930. Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), που παρέχουν μοναδικές και συχνά συμπληρωματικές πληροφορίες⁶⁰.

3.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) -

Ηλεκτρονική Τομογραφία (3D-TEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελεί ένα πολύ ισχυρό όργανο για τη μελέτη της δομής βιολογικών και πολυμερικών υλικών⁶¹. Οι δυνατότητες που προσφέρει δεν περιορίζονται μόνο στη λήψη φωτογραφιών υψηλής ανάλυσης, αλλά και στην ικανότητα δημιουργίας πολύ μικρής διαμέτρου περιοχών εξέτασης, οπότε τοπικές αλλαγές στη χημική σύσταση ή την κρυσταλλική δομή μπορούν να μελετηθούν με τεχνικές φασματοσκοπίας και σκέδασης αντίστοιχα. Παρόλα αυτά για να είναι εφικτό η δέσμη των ηλεκτρονίων να περάσει μέσα από το δείγμα καθώς και να μειωθεί το φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από το δείγμα, απαιτείται το δείγμα να είναι πολύ λεπτό. Στην εμφάνιση του φαινομένου της ανελαστικής σκέδασης δεν παίζει σημαντικό ρόλο το είδος του δείγματος, με το πάχος του εξεταζόμενου υμενίου (thin film section) όμως να κατέχει πρωταρχικό ρόλο.

Η μελέτη των πολυμερών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες. Ακόμα και όταν το δείγμα είναι αρκετά λεπτό για να μπορεί να εξεταστεί απευθείας με TEM παρουσιάζονται προβλήματα που προέρχονται από τον τρόπο αλληλεπίδρασης της δέσμης με το δείγμα. Σε σύγκριση με τα ανόργανα υλικά τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές (π.χ. δικτύωση ή αποικοδόμηση), καταστροφή της

⁶⁰ Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*, Chapter 21, 5th Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1998.

⁶¹ Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά»*, Ιωάννινα, 2002.

κρυσταλλικότητας και απώλεια μάζας. Επιπλέον η δέσμη των ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία με τη σειρά της προκαλεί αύξηση της ευαισθησίας του δείγματος στη δέσμη. Έτσι είναι βασικό να προκύψουν οι περισσότερες πληροφορίες περιορίζοντας την καταστροφή του δείγματος όσο γίνεται περισσότερο, κάτι που μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση καταλλήλων τεχνικών. Μεγάλης σημασίας είναι ακόμα η χαμηλή αντίθεση (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή που μελετώνται με TEM. Στη περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης φωτεινού πεδίου το contrast προέρχεται από δύο κυρίως παράγοντες την αλλαγή στο πάχος του δείγματος από περιοχή σε περιοχή (thickness contrast) και την αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά (κυρίως άνθρακα και υδρογόνο) οπότε οι πυκνότητες τους είναι περίπου ίδιες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πολυμερή να εμφανίζουν μειωμένη αντίθεση (contrast), οπότε και απαιτείται η χρησιμοποίηση κατάλληλων τεχνικών για την αύξησή του. Τέλος στην περίπτωση που το δείγμα δεν είναι αρκετά λεπτό απαιτείται αρχικά, πριν τη μελέτη του με TEM, 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 να διαπερνά το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό, είτε να εκτρέπεται χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση), είτε να χάνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας και πιθανόν να εκτρέπεται (ανελαστική σκέδαση), με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτίνων X.

Αν επιτραπεί σε όλους τους παραπάνω τύπους ηλεκτρονίων να μεταφερθούν στο κάτω μέρος της στήλης του μικροσκοπίου, θα συνεισφέρουν στην σχηματιζόμενη εικόνα με αποτέλεσμα όλες οι περιοχές του δείγματος να φαίνονται ίδιες. Το αποτέλεσμα της ενισχυτικής συμβολής όλων των παραπάνω σημάτων είναι να μην υπάρχει αντίθεση μεταξύ των περιοχών λόγω διαφορετικού πάχους ή 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.

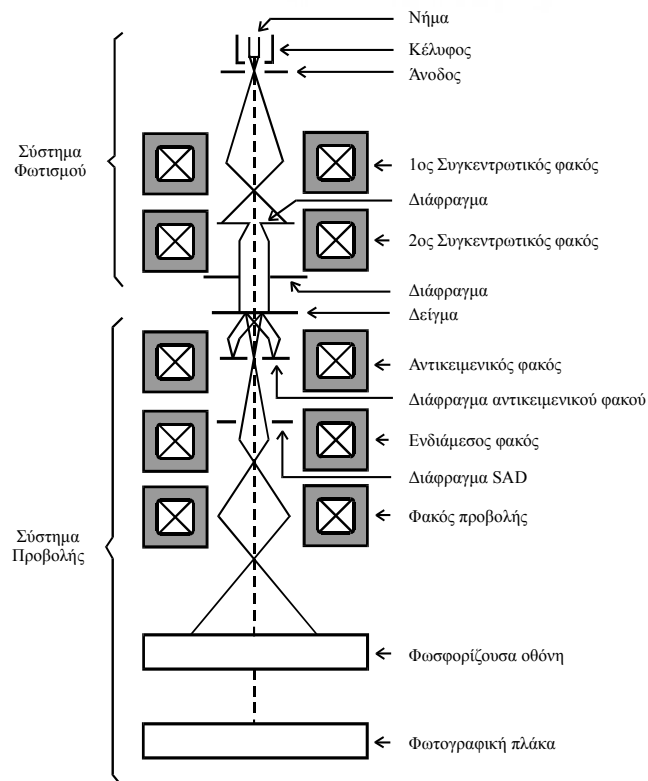
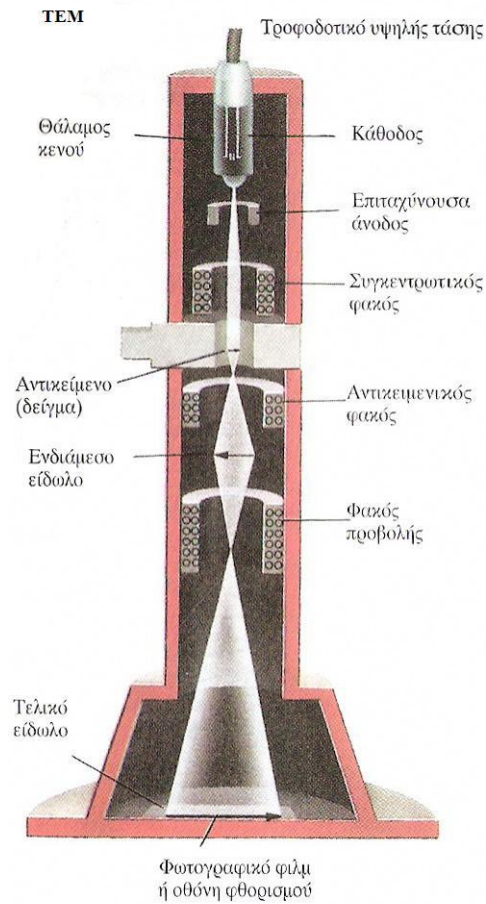
Η αρχή μεθόδου της λειτουργίας του TEM βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της οπτικής. Η ικανότητα ανάλυσης εξαρτάται από το μήκος κύματος λ της πηγής ενέργειας που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό της εικόνας. Το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων ορίζεται σύμφωνα με τον De Broglie ως το πηλίκο $\lambda = h / mv$, με h τη σταθερά του Planck, m τη μάζα του ηλεκτρονίου και v τη ταχύτητά του. Από την εξίσωση αυτή γίνεται φανερό ότι το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων 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:
$$AI=0.61 \cdot n \cdot \lambda \cdot \sin \alpha.$$

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 10^5 . 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 $I(E_0, \alpha) = I_0 \exp[-S_p(E_0, \alpha)\rho t]$, 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 S_p 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 S_p και μετρώντας το πάχος του δείγματος (από την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας), μπορούμε να υπολογίζονται οι διακυμάνσεις της πυκνότητας του δείγματος, άρα και η σύστασή του.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μοιάζει αρκετά με το οπτικό, με τη διαφορά ότι οι φακοί που εστιάζουν τα ηλεκτρόνια είναι επαγωγικά πηνία. Μία τομή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης απεικονίζεται στο Σχήμα 3.15.



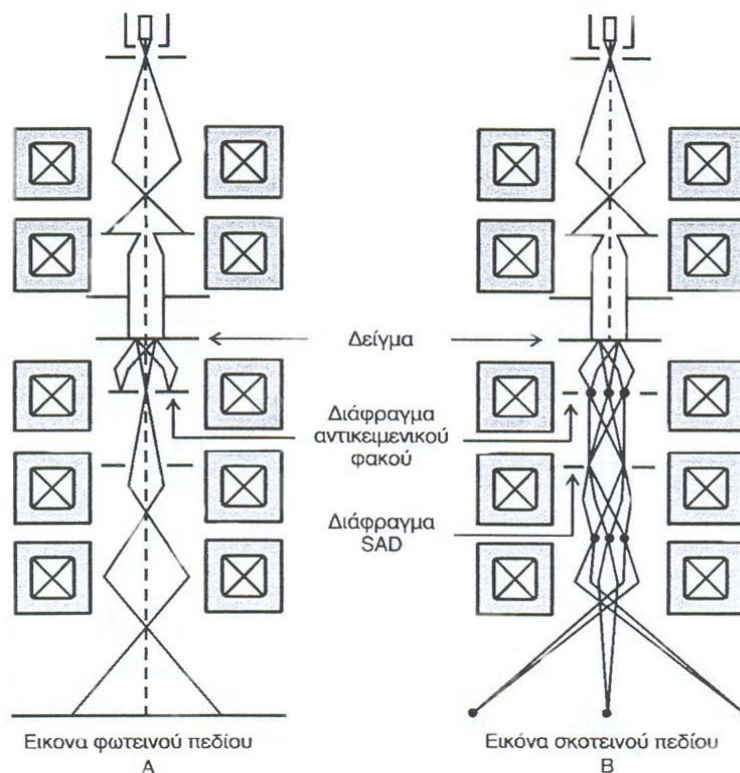
Σχήμα 3.15: Σχηματικές αναπαραστάσεις και διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης με τα διάφορα μέρη από τα οποία αποτελείται.

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 (LaB₆), 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 300 - 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 δημιουργεί την πρώτη μεγέθυνση και αυξάνεται περαιτέρω από το υπόλοιπο σύστημα. Το εύρος της μεγέθυνσης χαρακτηριστικό για ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι της τάξης του 20-10⁶ 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, 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 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. Στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.16) παρουσιάζονται οι δύο διαφορετικές μέθοδοι για την παραγωγή του ειδώλου στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.

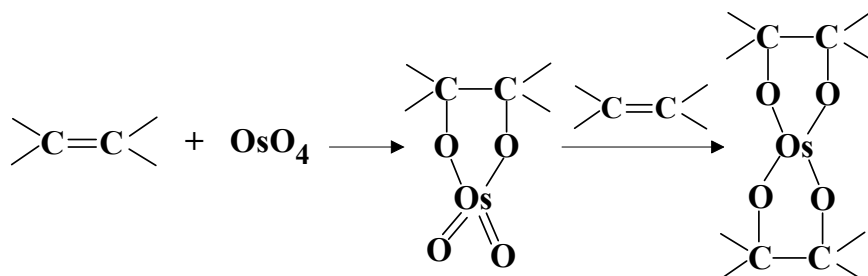


Σχήμα 3.16: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρονικού μικροσκοπίου με : α) λειτουργία φωτεινού πεδίου και β) λειτουργία σκοτεινού πεδίου.

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.

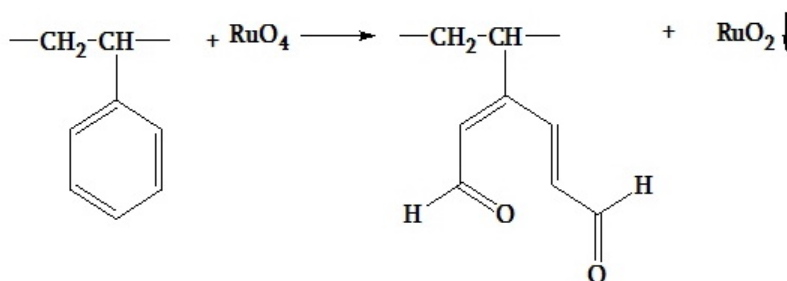
Ο λόγος της χρήσης τέτοιων μετάλλων οφείλεται στον αυξημένο μαζικό αριθμό των ατόμων, οπότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζουν πολύ περισσότερο. Στα συμπολυμερή κατά συστάδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς (διένια) το συνηθέστερο μέσο χρωματισμού είναι το τετροξείδιο του οσμίου (OsO_4), που προστίθεται και οξειδώνει τους διπλούς δεσμούς προκαλώντας αύξηση της αντίθεσης αλλά και σταθεροποίηση της εύκαμπτης φάσης του

συμπολυμερούς στη δέσμη των ηλεκτρονίων με την δημιουργία σταυροδεσμών. Το αποτέλεσμα του χρωματισμού είναι η φάση του πολυδιενίου να εμφανίζεται σκοτεινόχρωμη και του άλλου συστατικού ανοιχτόχρωμη. Επίσης το OsO₄ αντιδρά μόνο με τους διπλούς δεσμούς των διενίων και καθόλου με τον βενζολικό δακτύλιο του πολυστυρενίου. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα δίνεται στο Σχήμα 3.17.



Σχήμα 3.17: Αντίδραση επίδρασης OsO₄ στον βινυλικό δεσμό, και σχηματισμός σταυροδεσμών.

Ένας ακόμα τρόπος χρωματισμού είναι η χρήση του RuO₄ (Σχήμα 3.18), που όμως αντιδρά με τον βενζολικό δακτύλιο του πολυστυρενίου και χρησιμοποιείται κυρίως για χρωματισμό του PS σε συμπολυμερή του χωρίς πολυολεφίνες [όπως είναι τα παραδείγματα του PS-b-PEO, PS-b-PPO, όπου PEO: πολυ(αιθυλενοξείδιο) και PPO: πολυ(προπυλενοξείδιο)].



Σχήμα 3.18: Αντίδραση επίδρασης RuO₄ στο φαινολικό δακτύλιο του στυρενίου.

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι χημικού χρωματισμού, όπως η χρήση ατμών ιωδίου, μίγμα χλωροσουλφονικού οξέος και οξικού ουρανίου. 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 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 $I(E_0, \alpha) = I_0 \exp(-Sp(E_0, \alpha)pt)$, 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 pt 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.

Σημαντικό τμήμα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης αποτελεί η τομογραφία σε τρεις διαστάσεις (3D Electron Tomography). Με την μέθοδο αυτή είναι δυνατόν να κατασκευαστεί η τρισδιάστατη απεικόνιση της περιοχής ενός υπό μελέτη λεπτού υμενίου με τη λήψη διαδοχικών εικόνων TEM με διαφορά φάσης μίας μοίρας και για εύρος 180 μοιρών. Οι λήψεις των εικόνων είναι για γωνίες από 0° έως 180° όπως ήδη αναφέρθηκε και θα πρέπει να είναι συνεχείς χωρίς καμία παράληψη και από την ίδια ακριβώς περιοχή. Η λήψη εικόνων από το ίδιο σημείο προϋποθέτει εκτός από τη περιστροφή σε έναν άξονα, που είναι άλλωστε και το ζητούμενο, να γίνεται κάθε φορά και ευθυγράμμιση με βάση σηματοδοτημένα σημεία (συνηθέστερα εναπόθεση μικρών σφαιρών χρυσού) τα οποία έχουν γίνει πάνω στο πλέγμα που φέρει τα λεπτά υμένια (grid). Το επόμενο στάδιο εξαρτάται από το είδος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που χρησιμοποιείται. Έτσι αν πρόκειται για ένα αυτοματοποιημένο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εξοπλισμένο με τον κατάλληλο ανιχνευτή – καταγραφέα - επεξεργαστή εικόνων τριών διαστάσεων ηλεκτρονικής τομογραφίας, τότε το τελικό αποτέλεσμα της τρισδιάστατης εικόνας δίνεται αυτόματα από το μικροσκόπιο. Διαφορετικά χρειάζεται η μη-αυτόματη περιστροφή του φορέα του δείγματος κατά μία μοίρα κάθε φορά και ταυτόχρονα η λήψη εικόνας από το ίδιο ακριβώς σημείο. Στη συνέχεια ο χειριστής με κατάλληλο λογισμικό είναι δυνατό να ομαδοποιήσει τις εικόνες αυτές και να δημιουργηθεί η τρισδιάστατη απεικόνιση. Στα πλεονεκτήματα της πρώτης μεθόδου είναι κατανοητό ότι είναι η αυτοματοποίηση της μεθόδου που στην ουσία μειώνει σημαντικά τον χρόνο για την παραγωγή της τρισδιάστατης απεικόνισης εντούτοις δεν είναι δυνατός ο πλήρης έλεγχος της πορείας του πειράματος. Η δεύτερη μέθοδος χαρακτηρίζεται ως πιο αργή μέθοδος εντούτοις όμως εμφανίζει ένα πλεονέκτημα αφού εάν για οποιονδήποτε λόγο κάποια εικόνα δεν είναι ικανοποιητική και μπορεί να προκαλέσει κάποιο ελάττωμα στην τελική τρισδιάστατη απεικόνιση μπορεί να παραληφθεί και να ληφθεί εκείνη τη στιγμή χωρίς να

αλλαχθεί η γωνία περιστροφής του φορέα με τη λήψη απλά μίας νέα εικόνας TEM στη συγκεκριμένη γωνία.

3.3.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας⁵⁹. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων X και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα δίδονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM καθώς επίσης και η εκπομπή φωτονίων ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδευτερογενή.

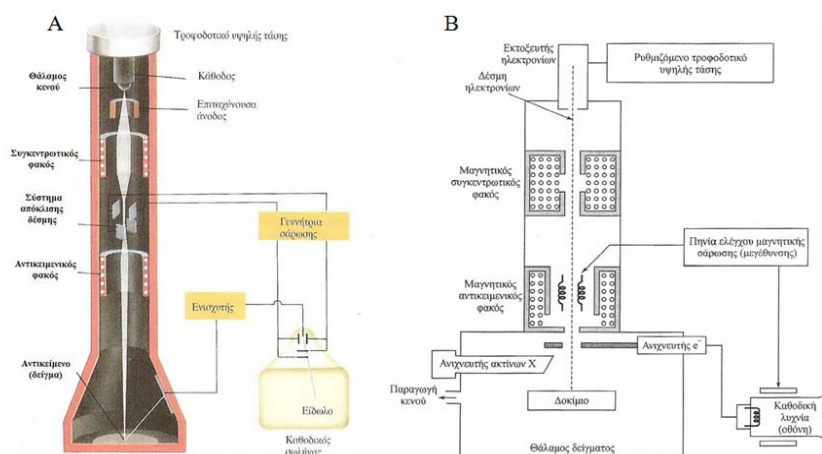
Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου με αποτέλεσμα η κινητική ενέργειά του να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλλει από 0° έως 180°. Ωστόσο μερικά από τα ηλεκτρόνια τελικά χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και εγκλωβίζονται στο στερεό. Η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται τελικά από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Αξίζει να αναφερθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή και ακόμη λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται μόνο από βάθος 50 - 500 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη.

Τέλος, όσον αφορά το τρίτο προϊόν του βομβαρδισμού ενός στερεού με ηλεκτρόνια αυτό δεν είναι άλλο από φωτόνια ακτίνων X. Και τα δύο χαρακτηριστικά φάσματα, ένα γραμμικό και ένα συνεχές ακτίνων X, παράγονται και εκπέμπονται από την επιφάνεια του

δείγματος. Η ακτινοβολία αυτή χρησιμεύει ως βάση για τον ηλεκτρονικό μικροδευματολήπτη στην περίπτωση που ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι εφοδιασμένο με αυτόν.

Στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.19) παρουσιάζεται ένα μικροσκόπιο SEM και ένα μικροσκόπιο SEM με ανιχνευτή για ακτίνες X.



Σχήμα 3.19: Σχηματική αναπαράσταση ενός απλού μικροσκοπίου SEM (A) και ενός μικροσκοπίου SEM εφοδιασμένου με ανιχνευτή ακτίνων X για λειτουργία και ως σαρωτικό μικροσκόπιο μικροδευματολήπτη, με λεπτομερή ανάλυση των επιμέρους χαρακτηριστικών τους (B).

Στο Σχήμα 3.19B παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός μικροσκοπίου, που συνδυάζει ένα σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και ένα σαρωτικό μικροσκόπιο μικροδευματολήπτη. Να σημειωθεί ότι χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδευματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων X.

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό χρησιμεύει για τη σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 - 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από έναν ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για τη διάδοση της δέσμης ηλεκτρονίων που προσπίπτει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της δέσμης αυτής που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 - 15cm.

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων, που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό. Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στη διεύθυνση x και το άλλο στη διεύθυνση y. Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης. Με τον τρόπο αυτό η ηλεκτρονική δέσμη προσπίπτει στο εξεταζόμενο δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία x), η ηλεκτρονική δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος

και στη συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά τη συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία y) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία x. Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με τη δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά με τη χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή, με την ψηφιακή σάρωση να υπερτερεί στο ότι προσφέρει αναπαραγωγίσιμη μετακίνηση και τοποθέτηση της ηλεκτρονιακής δέσμης. Το σήμα από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης, με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης ανιχνευτή και υπολογιστικού συστήματος καταγραφής των δεδομένων.

Τα σήματα που χρησιμοποιούνται για να οδηγήσουν την ηλεκτρονιακή δέσμη στις διευθύνσεις x και y χρησιμοποιούνται επίσης για να οδηγήσουν τις οριζόντιες και κάθετες σαρώσεις ενός σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z), για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα εικονικό “χάρτη” του δείγματος, όπου συσχετίζονται επακριβώς το σήμα που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και το αντίστοιχο σημείο της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση $M = W/w$ όπου W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και w το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος. Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w. Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο, μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή 10x έως 100000x.

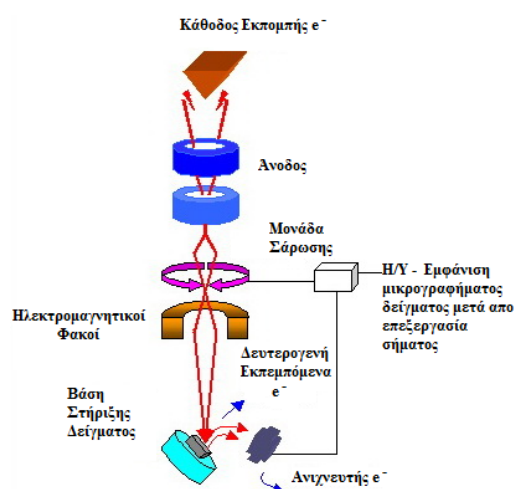
Είναι δυνατή η ταχεία αλλαγή των δειγμάτων καθώς ο θάλαμος – υποδοχέας του δείγματος είναι κατάλληλα σχεδιασμένος ώστε να μην χρειάζεται να διακοπεί η λειτουργία του οργάνου. Για την επίτευξη υψηλού κενού στο όργανο χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί κενό της τάξεως των 10^{-4} torr ή και μικρότερο. Η υποδοχή του δείγματος, ή το έδρανο (stage), στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Ο υποδοχέας μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις x, y και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες.

Τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που

προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Δυστυχώς, τα περισσότερα βιολογικά και ορυκτά δείγματα δεν είναι καλοί αγωγοί. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM μη αγώγιμων δειγμάτων. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνεται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγώγιμης επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης παρέχει πληροφορίες για τη μορφολογία και τοπογραφία των επιφανειών των στερεών, οι οποίες είναι συνήθως απαραίτητες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Επομένως, η εξέταση με ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι συχνά το πρώτο βήμα για τη μελέτη των ιδιοτήτων της επιφάνειας ενός στερεού.

Βελτιωμένη περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης αποτελεί η τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (FESEM – Field Emission Scanning Electron Microscopy)⁶², κατά την οποία τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται παράγονται από μία πηγή και επιταχύνονται από την παρουσία ενός πεδίου. Η ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων είναι κατά πολύ μεγάλο βαθμό μεγαλύτερη αυτής της δέσμης ηλεκτρονίων που παράγονται από την θερμαινόμενη κάθοδο στην περίπτωση του απλού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Αποτέλεσμα της υψηλής ενέργειας είναι η δέσμη των ηλεκτρονίων να εμφανίζεται έως και 1000 φορές μικρότερη, οπότε μπορούν να παρατηρηθούν επιφάνειες δειγμάτων με πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα ακόμα και στο 1 nm. Μία τυπική διάταξη ενός τέτοιου μικροσκοπίου σάρωσης ακολουθεί στο Σχήμα 3.20.



Σχήμα 3.20: Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου τύπου σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (FESEM).

⁶² <http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM history.htm>

3.3.3. Μικροσκοπία Σάρωσης Ακίδας (SPM)

Τα σαρωτικά μικροσκόπια ακίδας (scanning probe microscopes, SPM) δίνουν την δυνατότητα πληροφοριών σε ατομικό πλέον επίπεδο⁶⁰. Το πρώτο παράδειγμα αυτού του είδους μικροσκοπίου, το σαρωτικό μικροσκόπιο (φαινομένου) σήραγγας περιγράφηκε το 1982. Μόλις τέσσερα χρόνια αργότερα οι εφευρέτες του, G. Binnig και H. Rohrer, βραβεύθηκαν για την ανακάλυψή τους με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής (1986). Σήμερα, η κύρια χρήση των SPM είναι η μελέτη της τοπογραφίας της επιφάνειας δειγμάτων.

Σε αντίθεση με τα οπτικά και τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, τα SPM αποκαλύπτουν λεπτομέρειες όχι μόνο στους πλευρικούς άξονες x και y ενός δείγματος, αλλά και στον άξονα z , ο οποίος είναι κάθετος στην επιφάνεια. Η τυπική διακριτική ικανότητα των SPM είναι κατά προσέγγιση στα 20 \AA κατά τις διευθύνσεις x και y , αλλά με ιδανικά δείγματα και με πιο εξειδικευμένη οργανολογία μπορεί να φθάσει έως και 1 \AA . Η διακριτική ικανότητα στον άξονα z είναι καλύτερη από 1 \AA ενώ σε ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι περίπου 50 \AA .

Δύο τύποι μικροσκοπίων τύπου SPM που χρησιμοποιούνται ευρύτερα είναι το σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας (scanning tunneling microscope, STM) και το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (atomic force microscope, AFM). Και οι δύο τύποι βασίζονται στην παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος με μία οξεία ακίδα, η οποία μπορεί να κινείται επάνω-κάτω κατά μήκος του άξονα z , ακολουθώντας την τοπογραφία της επιφάνειας. Η κίνηση αυτή ανιχνεύεται από ειδικούς ανιχνευτές, δημιουργώντας ένα αναλογικό σήμα και στη συνέχεια με τη βοήθεια ενός υπολογιστή και κατάλληλου λογισμικού παράγεται το ψηφιακό σήμα το οποίο δεν είναι άλλο από την απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας. Η απεικόνιση αυτή οδηγεί συχνά σε λεπτομέρειες σε ατομικό επίπεδο.

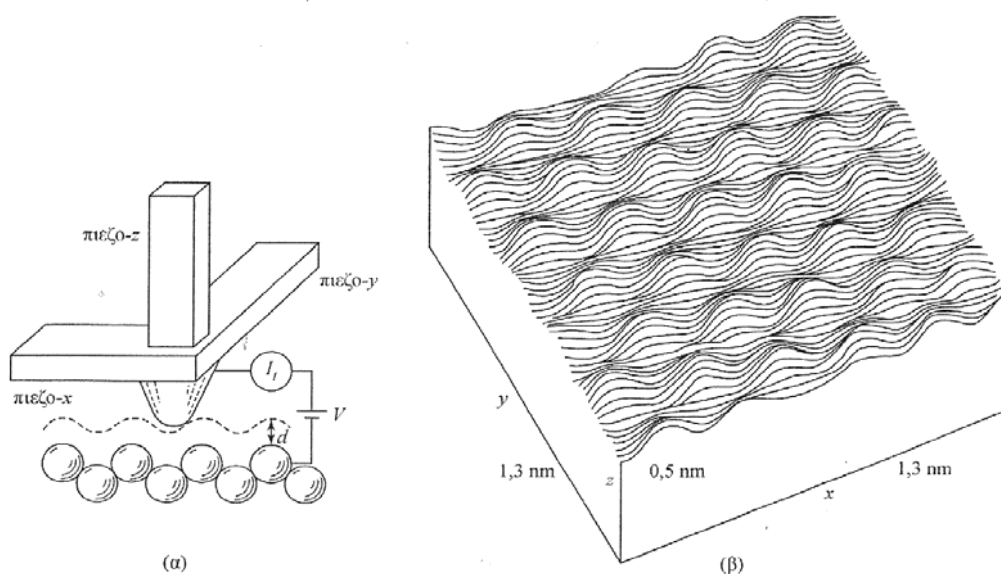
3.2.3.1. Σαρωτικό Μικροσκόπιο Σήραγγας (STM)

Το μικροσκόπιο των Binnig/Rohrer, για το οποίο τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ, ήταν ένα σαρωτικό μικροσκόπιο (φαινομένου) σήραγγας. Το όργανο διακρίνει χαρακτηριστικά μίας αγωγίμης επιφάνειας στερεού σε ατομική κλίμακα. Τα όργανα αυτά διατίθενται πλέον από πολλούς κατασκευαστικούς οίκους και χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση σε εκατοντάδες εργαστήρια σε όλο τον κόσμο. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι το ότι απαιτείται η εξεταζόμενη επιφάνεια να είναι ηλεκτρικά αγωγίμη. Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων που παρουσιάζεται παρακάτω δεν υπόκειται στον περιορισμό αυτό.

Σε ένα σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται με παλινδρομικές κινήσεις μίας πολύ λεπτής μεταλλικής ακίδας (tip). Η ακίδα κρατείται σε σταθερή απόσταση d από την επιφάνεια καθ' όλη την διάρκεια της σάρωσης. Η ανοδική και καθοδική κίνηση της ακίδας αποδίδει την τοπογραφία της επιφάνειας. Για να διατηρηθεί η

ακίδα σε σταθερή απόσταση από το δείγμα παρακολουθείται και κρατείται σε σταθερή τιμή το ρεύμα σήραγγας (tunneling current) και κατ' επέκταση η τάση V μεταξύ ακίδας και επιφάνειας δείγματος.

Η ακίδα που οδηγεί στο φαινόμενο σήραγγας είναι καθοριστικό εξάρτημα σε κάθε οργανολογία τύπου STM. Οι καλύτερες απεικονίσεις λαμβάνονται όταν η ροή του ρεύματος δεν γίνεται σε ομογενές υλικό, δηλαδή δεν περιορίζεται σε ένα μόνο άτομο μετάλλου στην άκρη της ακίδας. Έτσι είναι δυνατόν να κατασκευασθεί τέτοιο είδος ακίδας κόβοντας σύρματα λευκόχρυσου/ιριδίου ή με ηλεκτροχημική διαβρωτική χάραξη βολφραμίου. Ο λόγος για τον οποίο δεν είναι τόσο δύσκολο να κατασκευασθεί μία ακίδα ενός ατόμου, όπως θα περίμενε κανείς, είναι η εκθετική αύξηση του ρεύματος σήραγγας, όσο μειώνεται η απόσταση. Συνήθως, το ρεύμα σήραγγας αυξάνει κατά ένα παράγοντα δέκα όταν η απόσταση μειώνεται κατά 1 \AA . Δηλαδή, εάν υπάρχει ένα άτομο στο άκρο της ακίδας, το οποίο είναι πιο κοντά στην επιφάνεια του δείγματος σε σχέση με τα υπόλοιπα άτομα της ακίδας, τότε σχεδόν όλο το ρεύμα θα ρέει μέσω αυτού του ατόμου στο δείγμα και θα επιτευχθεί διακριτική ικανότητα ατομικής κλίμακας. Παρακάτω ακολουθεί ένα τυπικό διάγραμμα του τρόπου με τον οποίο εξάγονται τα αποτελέσματα από την μικροσκοπία STM (Σχήμα 3.21).



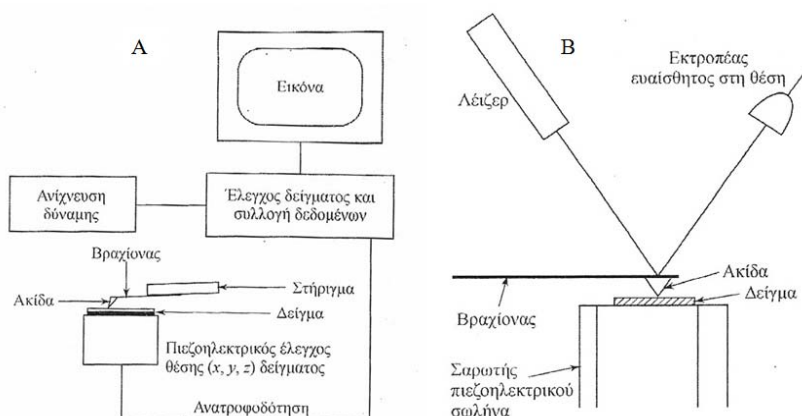
Σχήμα 3.21: α) Ακίδα μικροσκοπίου STM που σαρώνει δείγμα στη διεύθυνση x . Η διακεκομμένη γραμμή είναι η τροχιά της ακίδας. β) Αποτέλεσμα που αποτυπώνεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

3.2.3.2. Μικροσκόπια Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM) εφευρέθηκε το 1986 και επιτρέπει τη διάκριση μεμονωμένων ατόμων τόσο σε αγώγιμες, όσο και σε μονωτικές επιφάνειες. Ένας εύκαμπτος βραχίονας με μία ακίδα στη μία άκρη (stylus cantilever), πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Η δύναμη, που δρα μεταξύ βραχίονα

και επιφάνειας του δείγματος, προκαλεί πολύ μικρές εκτροπές του βραχίονα, οι οποίες ανιχνεύονται με οπτικά μέσα.

Όπως στο μικροσκόπιο STM, η κίνηση της ακίδας ή (μερικές φορές) του δείγματος, πραγματοποιείται με πιεζοηλεκτρικό σωλήνα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης η δύναμη στην ακίδα διατηρείται σταθερή ενώ με μία επάνω-κάτω κίνηση της ακίδας, που παρέχει τις τοπογραφικές πληροφορίες. Το πλεονέκτημα του μικροσκοπίου AFM είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε μη αγώγιμα δείγματα, πράγμα το οποίο είναι πολύ σημαντικό για τα πολυμερή τα οποία ως επί το πλείστον δεν είναι αγώγιμα εκτός των εξαιρέσεων της πολυ(ανιλίνης), του πολυ(θειοφαινίου) και άλλων. Μία τυπική διάταξη ενός μικροσκοπίου AFM και του τρόπου λειτουργίας του δίνεται στο Σχήμα 3.22.



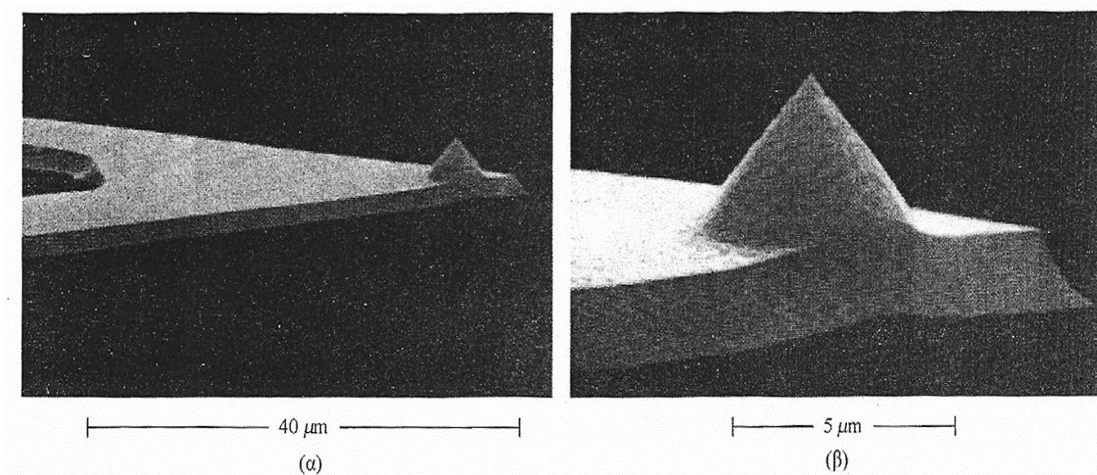
Σχήμα 3.22: A) Διάταξη AFM μικροσκοπίου, B) Διάταξη ανιχνευτή εκτροπής οπτικής δέσμης μικροσκοπίου AFM.

Στο Σχήμα 3.22A παρουσιάζεται μία κοινή διάταξη ενός AFM. Το σύστημα κίνησης είναι ένας πιεζοηλεκτρικός σωλήνας, ο οποίος κινεί το δείγμα στις διευθύνσεις x, y και z κάτω από την ακίδα. Στη συνέχεια το σήμα από τον ανιχνευτή ακτινών λέιζερ τροφοδοτεί τον πιεζοηλεκτρικό μεταλλάκτη, ο οποίος κινεί το δείγμα επάνω-κάτω, ώστε να διατηρείται σταθερή η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος.

Στο Σχήμα 3.22B παρουσιάζεται σχηματικά η συνηθέστερη μέθοδος ανίχνευσης κάμψης του βραχίονα με την ακίδα. Μία δέσμη λέιζερ ανακλάται σε ένα σημείο του βραχίονα σε μία κατατημένη φωτοδίοδο, η οποία ανιχνεύει την κίνηση του ανιχνευτή. Το σήμα εξόδου από τη φωτοδίοδο ελέγχει τη δύναμη που εφαρμόζεται στη ακίδα ώστε τελικά αυτή να διατηρείται σταθερή. Αυτό το σύστημα οπτικού ελέγχου είναι ανάλογο με το σύστημα ελέγχου του ρεύματος σήραγγας στο STM.

Το κατά πόσον η λειτουργία ενός AFM είναι καλή εξαρτάται από τα φυσικά χαρακτηριστικά του βραχίονα και της ακίδας. Στα πρώτα AFM οι βραχίονες ήταν τμήματα από μεταλλικά ελάσματα και οι ακίδες ήταν μικροσκοπικά θραύσματα από διαμάντια. Οι ακίδες προσκολλούνταν με αρκετά επίπονη διαδικασία χειροκίνητα επάνω στον βραχίονα. Η διαδικασία αυτή έχει πλέον αντικατασταθεί με μεθόδους, στις οποίες βασίζεται και η μαζική

παραγωγή ημιαγωγών, με τις οποίες ολόκληρη η συναρμολόγηση βραχίονα και ακίδα πραγματοποιείται με διαβρωτική χάραξη απλών επιφανειών πυριτίου, οξειδίου του πυριτίου, ή νιτριδίου του πυριτίου. Οι βραχίονες και οι ακίδες είναι εξαιρετικά μικρές και λεπτές, οι βραχίονες έχουν μήκος μερικών δεκάδων μm , πλάτος μικρότερο από $10 \mu\text{m}$ και πάχος περίπου $1 \mu\text{m}$. Οι πυραμιδοειδείς ή κωνικές ακίδες έχουν ύψος και πλάτος βάσης μερικά μm . Στο Σχήμα 3.23 που ακολουθεί απεικονίζονται δύο παραδείγματα ενός βραχίονα και μίας ακίδας.



Σχήμα 3.23: Μικρογραφία α) βραχίονα και ακίδας από SiO_2 και β) ακίδα από SiO_2 .

Στα μειονεκτήματα της σάρωσης με επαφή είναι ότι η ακίδα βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του δείγματος και η προς τα κάτω δύναμη της ακίδας μπορεί να αλλοιώσει την επιφάνεια του δείγματος και επομένως να παραμορφώσει την απεικόνιση. Το πρόβλημα αυτό είναι ιδιαίτερα σοβαρό σε μαλακά υλικά, όπως βιολογικά δείγματα, πολυμερή ή ακόμη και κάποια φαινομενικώς σκληρά υλικά, όπως οι λεπτοί δίσκοι πυριτίου.

Έχει βρεθεί ότι η καταστροφή της επιφάνειας περιορίζεται σημαντικά με μία διαδικασία κατά τις οποίες η ακίδα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια περιοδικά και για σύντομο χρονικό διάστημα. Στη μέθοδο αυτή των "ελαφρών κτυπημάτων" (tapping mode), ο βραχίονας ταλαντώνεται με συχνότητα μερικών εκατοντάδων kHz. Η ταλάντωση προκαλείται με την εφαρμογή σταθερής δύναμης και το πλάτος παρακολουθείται συνεχώς. Ο βραχίονας τοποθετείται με τέτοιο τρόπο, ώστε η ακίδα να αγγίζει την επιφάνεια μόνο στο κατώτατο μέρος του κύκλου ταλάντωσης. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απεικόνιση μεγάλης ποικιλίας υλικών τα οποία είναι δύσκολο έως ακατόρθωτο να απεικονισθούν με την τεχνική της συνεχούς επαφής.

Ένα πλεονέκτημα της μικροσκοπίας AFM είναι ότι επιτρέπει την απεικόνιση των βιολογικών δειγμάτων στο νερό, υπό συνθήκες που οδηγούν σε μικρότερη παραμόρφωση της απεικόνισης. Για μαλακότερα δείγματα, η παραμόρφωση συχνά οφείλεται σε μικροσταγόνες νερού που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια ακίδας-δείγματος. Οι τριχοειδείς δυνάμεις από τη

σταγόνα αυτή ξεπερνούν συχνά την κανονική δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος και αποκρύπτουν τις λεπτομέρειες της επιφάνειας. Εντυπωσιάζει το γεγονός ότι, εάν το δείγμα βρίσκεται στο σύνολό του στο νερό, δεν παρατηρείται παραμόρφωση, επειδή αντισταθμίζονται οι τριχοειδείς δυνάμεις επάνω και κάτω από την ακίδα.

3.3.4. Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)

Οι ακτίνες X αποτελούν τον πιο εύκολο ίσως τρόπο με τον οποίο είναι δυνατή η μελέτη της δομής πολυμερικών και μη υλικών. Όπως και σε όλες τις μεθόδους φασματοσκοπίας, όταν μία ακτινοβολία, στην συγκεκριμένη περίπτωση δέσμη Ακτίνων X, προσπέσει πάνω σε ένα υλικό τότε μπορεί είτε μέρος της ακτινοβολίας να σκεδαστεί (ελαστικά ή ανελαστικά), μέρος της ακτινοβολίας να απορροφηθεί και να προκαλέσει στη συνέχεια άλλα φαινόμενα, και τέλος μέρος της ακτινοβολίας να διαπεράσει το υλικό χωρίς να προκληθεί κανένα άλλο φαινόμενο. Το φαινόμενο που δίνει στην περίπτωση των πολυμερών τις περισσότερες πληροφορίες είναι η σκέδαση των ακτίνων X και μάλιστα υπό καθορισμένες γεωμετρικές συνθήκες, πιο συγκεκριμένα υπό συγκεκριμένες τιμές γωνίας πρόσπτωσης.

Οι τεχνικές σκέδασης ακτίνων-X που έχουν ενδιαφέρον για την επιστήμη των πολυμερών, σχετίζονται με τη σκέδαση ακτίνων-X υπό συγκεκριμένες γωνίες⁶³. Οι τεχνικές αυτές κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες: στην σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) και στην σκέδαση ακτίνων-X υπό ευρείες γωνίες (Wide Angle X-Ray Scattering, WAXS). Η τεχνική WAXS χρησιμοποιείται για την εξαγωγή δομικών πληροφοριών της κλίμακας του 1 nm και μικρότερες ενώ η τεχνική SAXS για την εξαγωγή δομικών πληροφοριών της κλίμακας 1-2000 nm και για το λόγο αυτό είναι ιδανική για την μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού των συμπολυμερών.

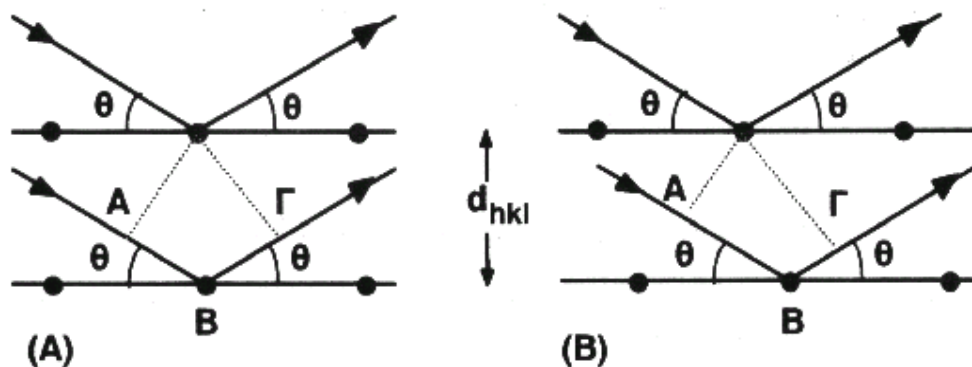
Στην περίπτωση της τεχνικής SAXS δεν υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ηλεκτρονιακά νέφη γειτονικών ατόμων, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη, αντίθετα, σημαντικές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές που προέρχονται από μεταβολές της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ των υπερμοριακών δομών. Η σκέδαση σε μικρές γωνίες από πολυμερή και συμπολυμερή προέρχεται από εναλλαγές μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών ή γενικά περιοχών που αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις, όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις των συμπολυμερών.

Η μορφή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, από ένα δείγμα που έχει οργανωμένη δομή (π.χ. συμπολυμερές που διαχωρίζει μικροφάσεις) παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με την μορφή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα κρυσταλλικό υλικό. Ωστόσο, οι ανακλάσεις εμφανίζονται σε μικρότερες γωνίες σκέδασης οι οποίες αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη επαναλαμβανόμενη απόσταση σε αυτά τα δείγματα σε σύγκριση

⁶³ Chu, B.; Hsia, B.S.; *Chem Rev*, **2001**, 101, 1727.

με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Επίσης, οι κορυφές που αντιστοιχούν στις επιτρεπόμενες ανακλάσεις σε ένα διάγραμμα SAXS είναι ευρύτερες λόγω της μικρότερης κανονικότητας του μακροπλέγματος από το οποίο προέρχεται η σκέδαση σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η οργάνωση του δείγματος γίνεται σε περιοχές που μπορεί να έχουν διαφορετικό προσανατολισμό, ενώ η εμφάνιση διάφορων τύπων παραμόρφωσης της δομής οφείλεται είτε σε ελλειπή εξισορρόπηση του δείγματος είτε σε μηχανική κατεργασία του. Ειδικά στην περίπτωση των συμπολυμερών υπεισέρχεται και ο παράγοντας διαχωρισμού μικροφάσεων. Στις περιπτώσεις ασθενούς και ενδιάμεσου διαχωρισμού μεταξύ των καθαρών φάσεων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η δημιουργία μεσοφάσεων των οποίων το πάχος ποικίλει ανάλογα με την έκταση του διαχωρισμού.

Όταν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπέσει υπό γωνία θ σε κρυσταλλικό σώμα, οι σκεδαζόμενες ακτινοβολίες μπορούν να συμβάλουν είτε ενισχυτικά είτε καταστρεπτικά. Οι ανακλάσεις με εποικοδομητικό αποτέλεσμα περιγράφονται από το νόμο του Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, όπου n είναι ακέραιος αριθμός, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d_{hkl} η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα (hkl) και θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτινοβολία με τα επίπεδα (Σχήμα 3.24).



Σχήμα 3.24. Ο νόμος του Bragg για πλέγμα με ορθογώνια μοναδιαία κυψελίδα. (A) Στην περίπτωση αυτή ισχύει $AB=AG=d_{hkl}\sin\theta$ και η οπτική διαδρομή είναι $(AB+AG)=2 d_{hkl}\sin\theta$. (B) Πρόκειται για πιο γενική περίπτωση. Ισχύει ότι $AB\neq BG$, αλλά η οπτική διαδρομή δίνεται από την ίδια σχέση όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.

Η σχέση αυτή προέρχεται αν θεωρηθεί κρυσταλλικό πλέγμα, με ένα άτομο σε κάθε σημείο, όπου d_{hkl} είναι η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα hkl . Η διαφορά στην οπτική διαδρομή μεταξύ κυμάτων που σκεδάζονται από άτομα (από γειτονικά επίπεδα hkl) δίνεται από την σχέση: $AB + BG = 2d_{hkl} \sin \theta$.

Για ικανοποιητική αλληλεπίδραση πρέπει η οπτική διαφορά να είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος λ . Από την εξίσωση αυτή είναι δυνατή η πρόβλεψη των επιτρεπόμενων ανακλάσεων από γνωστό κρυσταλλικό πλέγμα.

Με βάση την κβαντομηχανική η ακτινοβολία X αλληλεπιδρά με το νέφος ηλεκτρονίων του ατόμου. Από τις κυματοσυναρτήσεις εισερχόμενης (ϕ_i) και εξερχόμενης (ϕ_f) ακτινοβολίας εκφράζεται η παράμετρος $d\sigma/d\Omega$ (differential cross section) που είναι ανάλογη

της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας $I(q)$. $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \right|^2$, V είναι το

δυναμικό αλληλεπίδρασης και είναι ανάλογο της ηλεκτρονικής πυκνότητας του υλικού ($\rho_e(r)$). Θεωρώντας επίσης ότι μακριά από το δείγμα τα κύματα είναι επίπεδα η παραπάνω

εξίσωση τροποποιείται ως: $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \int V(r) e^{-iqr} d^3r \right|^2$, όπου $q = q_f - q_i$ = μεταφορά ορμής.

Αν σε κάθε άτομο αποδοθεί συγκεκριμένος αριθμός ηλεκτρονίων, ο ονομαζόμενος ατομικός παράγοντας σκέδασης f (διαθέσιμος από την βιβλιογραφία) προσδιορίζεται το $\rho_e(r)$. Ισχύει

$$\text{ότι: } F(q) \equiv \int \rho_e(r) e^{-iqr} d^3r \Rightarrow I(q) \propto |F(q)|^2.$$

Στην παραπάνω σχέση $F(q)$ είναι ο παράγοντας δομής του υλικού. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η παράμετρος $d\sigma/d\Omega$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier του δυναμικού αλληλεπίδρασης.

Για να προσδιοριστεί τι συμβαίνει στην περίπτωση ενός τέλει κρυστάλλου θα πρέπει να ορισθεί η ηλεκτρονική πυκνότητα του $\rho_e(x)$. Για να γίνει αυτό απαιτείται η γνώση του παράγοντα $\sigma(x)$, που προσδιορίζει το σχήμα του κρυστάλλου, και της κατανομής της ύλης μέσα στον κρύσταλλο υποθέτοντας ότι είναι ομοιογενής και άπειρη. Η ηλεκτρονική πυκνότητα ενός κρυστάλλου είναι τριπλά περιοδική συνάρτηση, όπου οι τρεις περιοδικότητες αντιστοιχούν στα τρία βασικά διανύσματα a, b, c πάνω στα οποία βασίζεται η έννοια της μοναδιαίας κυψελίδας. Ένα διάνυσμα στο κρυσταλλικό πλέγμα δίνεται από την σχέση: $x_{ijk} = ia + jb + kc$. Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας δίνεται από την σχέση

$$V = a \cdot (b \times c).$$

Η ηλεκτρονική πυκνότητα όλου του κρυστάλλου προκύπτει από μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας της μοναδιαίας κυψελίδας σε όλες τις μετακινήσεις x_{ijk} . Ο παράγοντας δομής θα προκύψει από μετασχηματισμό Fourier της ηλεκτρονικής πυκνότητας

σύμφωνα με την σχέση: $F_{crystal}(q) = F_{unit}(q) \sum_{ijk} \delta^3(q - R_{ijk})$, όπου $F_{unit}(q)$ ο

παράγοντας δομής της μοναδιαίας κυψελίδας και R_{ijk} όλα τα δυνατά διανύσματα στο αντίστροφο πλέγμα. Για να ικανοποιείται αυτός ο μετασχηματισμός Fourier πρέπει μεταξύ των διανυσμάτων του πραγματικού και αντίστροφου πλέγματος να ισχύει η σχέση: $R_{ijk} \cdot x_{nml} = 2\pi n$, όπου i, j, k, n, m, l , τυχαίοι αριθμοί και n ακέραιος. Η παραπάνω σχέση αποτελεί ισοδύναμη έκφραση του νόμου του Bragg. Η ύπαρξη διανυσμάτων R_{ijk} στο

αντίστροφο πλέγμα υπονοούν την ύπαρξη βασικών διανυσμάτων για το αντίστροφο πλέγμα, όπως συμβαίνει στον πραγματικό πλέγμα.

Για τα συμπολυμερή κατά συστάδες στο όριο ισχυρού διαχωρισμού εξαιτίας της οργάνωσης τους σε κόκκους σχηματίζονται δακτύλιοι, αντί για κηλίδες, κατά την διάρκεια πειραμάτων σκέδασης ακτίνων X. Οι κορυφές στο διάγραμμα $\ln I(q) = f(q)$ εμφανίζει αρκετές φορές πεπλατυσμένες ως συνέπεια μηχανικών παραμορφώσεων ή μη σωστής εξισορρόπησης του δείγματος. Πολύ σημαντικός σε πειράματα σκέδασης είναι ο διαχωρισμός σε μικροφάσεις. Αν ο διαχωρισμός είναι ασθενής τότε σχηματίζονται μεταξύ των δύο φάσεων μεσοφάσεις (αντί για μεσεπιφάνειες) με μεταβαλλόμενο πάχος. Αποτέλεσμα της κατάστασης αυτής είναι η μείωση του παράγοντα δομής και η έλλειψη κορυφών στο διάγραμμα $\ln I(q) = f(q)$ καθώς και περιορισμένη διακριτική ικανότητα.

Για φυλλοειδή μορφολογία αναμένονται ανακλάσεις από τα επίπεδα: [100], [200], [300], [400], [500], [600], [700], κλπ. που είναι οι επιτρεπόμενες με βάση κρυσταλλογραφικούς πίνακες, των οποίων οι λόγοι των αποστάσεων q σε σχέση με την πρώτη ανάκλαση έχουν τιμές 1:2:3:4:5:6:7... Η μορφολογία αυτή είναι περιοδική σε μία διάσταση και στον πραγματικό και στον αντίστροφο χώρο. Ο παράγοντας δομής στην περίπτωση αυτή διαμορφώνει τις εντάσεις των κορυφών έτσι ώστε οι άρτιες τάξης ανακλάσεις να είναι ασθενέστερες από εκείνες περιττής τάξης. Στην περίπτωση όπου το κλάσμα όγκου είναι 0.5 μηδενίζονται οι ανακλάσεις άρτιας τάξης. Ο παράγοντας δομής δίνεται από την σχέση:

$$I_n \approx \left[\frac{\sin(nf\pi)}{n} \right]^2, \text{ και είναι απόλυτα κατανοητό γιατί μηδενίζονται οι ανακλάσεις άρτιας}$$

τάξης αφού $\sin \pi = \sin 2\pi = \sin 4\pi = \dots = 0$.

Στην περίπτωση που προκύπτει ή αναμένεται κυλινδρική μορφολογία, το εξαγωνικό πλέγμα στο οποίο τοποθετούνται οι κύλινδροι είναι δισδιάστατο και στον πραγματικό και στον αντίστροφο χώρο. Τα μήκη των διανυσμάτων R_{ij} που δημιουργούν το αντίστροφο πλέγμα δίνονται από την σχέση:

$$R_{ij} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}d} (i^2 + j^2 + ij)^{1/2}. \text{ Η ομάδα συμμετρίας}$$

επιπέδου που ανήκει το μόριο επιτρέπει ορισμένους συνδυασμούς τιμών i, j , οπότε είναι περιορισμένος ο αριθμός των ανακλάσεων που επιτρέπονται. Συγκεκριμένα οι λόγοι των θέσεων των κορυφών για τις επιτρεπόμενες ανακλάσεις σε δομές με ομάδα επιπέδου $r\bar{6}mm$ ή C_{6v} που προέρχονται από τα επίπεδα [110], [211], [220], [321], [330], [422], [431], κ.τ.λ. (και προκύπτουν από κρυσταλλογραφικούς πίνακες για την συγκεκριμένη ομάδα επιπέδου που υιοθετείται από την θεωρία ομάδων) και είναι $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9} \dots$. Οι τιμές προκύπτουν

διαιρώντας όλες τις τιμές τύπου $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ των επιτρεπόμενων ανακλάσεων της συγκεκριμένης ομάδας με το κοινό διαιρέτη $\sqrt{2}$, για παράδειγμα

$1 = \sqrt{2} / \sqrt{2}, \sqrt{3} = \sqrt{6} / \sqrt{2}, \dots$. Η ένταση των ανακλάσεων καθορίζεται αποκλειστικά από

$$\text{τον παράγοντα δομής σύμφωνα με την παρακάτω σχέση: } I_{ij} \propto \left[\frac{J_1 \left\{ (2\pi\sqrt{3}f)^{1/2} m \right\}}{(2\pi\sqrt{3}f)^{1/2} m} \right]^2,$$

όπου f είναι το κλάσμα όγκου του συστατικού σε μικρότερη αναλογία, $m = i^2 + j^2 + ij$ και J_1 είναι η πρώτη συνάρτηση Bessel.

Στις κυβικές δομές, η μοναδιαία κυψελίδα έχει κυβική συμμετρία και ακμή d . Το πλέγμα και στον πραγματικό και στον αντίστροφο χώρο εμφανίζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις, ενώ τα μήκη των διανυσμάτων στον αντίστροφο χώρο δίνονται από τη

$$\text{σχέση: } R_{ijk} = \frac{2\pi}{d} (i^2 + j^2 + k^2) = \frac{2\pi}{d} s.$$

Τα στοιχεία συμμετρίας που βρίσκονται στην μοναδιαία κυψελίδα καθορίζουν για κάθε κυβική δομή τους επιτρεπόμενους συνδυασμούς i, j, k . Υπάρχουν συνολικά 36 κυβικές ομάδες χώρου και προκύπτουν 17 σύνολα επιτρεπόμενων ανακλάσεων, αφού πολλές από τις κυβικές ομάδες χώρου εμφανίζουν ταυτόσημες επιτρεπόμενες ανάκλασης. Για την οργανωμένη δομή του διπλού διαμαντιού (OBDD) που ανήκει στην $Rn3m$ ομάδα χώρου, οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις προέρχονται από τα επίπεδα $[110], [111], [200], [211], [220], [221], [310]$ κ.λπ. και δίνουν την αναλογία $\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{5}:\sqrt{6}:\sqrt{8}\dots$. Η δομή του Διπλού Γυροειδούς (Gyroid*) ανήκει στην ομάδα χώρου $Ia3d$ και οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις βρίσκονται σε θέσεις που ικανοποιούν την αναλογία $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}:\sqrt{22}\dots$. Διαιρώντας με τον κοινό διαιρέτη όλων που είναι το $\sqrt{2}$ προκύπτει η αναλογία $\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{8}:\sqrt{10}:\sqrt{11}\dots$.

Τέλος στην σφαιρική μορφολογία, όταν οι σφαίρες διατάσσονται σε bcc (body centered cubic) πλέγμα, οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις ($[110], [200], [211], [220], [310], [222], \dots$) εμφανίζουν αναλογία $\sqrt{2}:\sqrt{4}:\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{10}:\sqrt{12}\dots$ ή διαιρώντας και πάλι τον κοινό διαιρέτη $\sqrt{2}$ μετατρέπονται σε $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{5}:\sqrt{6}\dots$. Η ένταση των ανακλάσεων προσδιορίζεται από τον παράγοντα δομής με βάση την σχέση

$$I_m \propto \left[\frac{\sin \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\} - \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\} \cos \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\}}{3\pi^2 f^3} \right]^2. \quad \text{Η τάξη σε}$$

δείγματα με σφαιρική μορφολογία είναι αρκετά μικρή με αποτέλεσμα την έλλειψη αρκετών ανακλάσεων στο διάγραμμα $\ln I(q)=f(q)$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ – ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

4.1. Βασικές Έννοιες

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους από 1 έως 100 nm, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} m. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μίας ανθρώπινης τρίχας.

Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman ανέφερε σε ομιλία του ότι "There's Plenty of Room at the Bottom" μιλώντας για τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η βελτίωση και ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων ενώ σημαντικό γεγονός είναι οι ανακαλύψεις νέων δομών άνθρακα (τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα). Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωριστεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων.

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλούς τομείς κατά κύριο λόγο στον οικονομικό τομέα επηρεάζοντας παγκόσμιες βιομηχανίες και οικονομίες, αλλά και στον κοινωνικό βελτιώνοντας τον τρόπο και την ποιότητα ζωής. Δε θα πρέπει ωστόσο να θεωρηθεί ότι η νανοτεχνολογία και η ανάπτυξη των νανοεπιστημών αποτελεί επιστημονική επανάσταση. Για παράδειγμα η κατάλυση, είναι ένας επιστημονικός τομέας της χημείας που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε νάνο διαστάσεις, και αποτελεί επιστημονικό κλάδο ο οποίος αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες, απλά δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθούν όλα αυτά σε τέτοιο επίπεδο διαστάσεων από κάποιο μικροσκόπιο. Γενικότερα, ολόκληρα επιστημονικά πεδία στη χημεία, τη βιολογία, και ειδικότερα στην επιστήμη υλικών, ανέκαθεν εφαρμόζονταν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη προέκυψε πρόσφατα. Τα περισσότερα θέματα που περικλείονται στον όρο νανοτεχνολογία προκύπτουν ως λογική

συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα⁶⁴.

4.2. Νανολιθογραφία

Εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους των ηλεκτρονικών, οπτοηλεκτρονικών, και μαγνητικών συσκευών, η διαμόρφωση της κλίμακας των νανομέτρων για τα υλικά είναι ένας σημαντικός στόχος της επιστήμης και τεχνολογίας στην σύγχρονη εποχή. Συμπολυμερή κατά συστάδες, που έχουν τη δυνατότητα να αυτοργανώνονται σε περιοδικές οργανωμένες μικροδομές, αποτελούν υποψηφίους για τη διαμόρφωση νανοδομών. Η ανάπτυξη της χημείας πολυμερών, αποτελεί το εναρκτήριο λάκτισμα για την σύνθεση πολύ καλά οργανωμένων πολυμερών τα οποία είναι δυνατόν να έχουν πλήρη ελεγχόμενη σύνθεση, με την χρήση ολοένα καινούργιων και καινοτόμων συνθετικών μεθόδων, και ειδικά του ανιοντικού πολυμερισμού. Είναι δυνατόν λοιπόν να συντεθούν πολυμερή με απόλυτα ελεγχόμενο μοριακό βάρος και συγκεκριμένα μονομερή τα οποία κατ' επέκταση δίνουν απόλυτα ορισμένες και οργανωμένες δομές ως προς το μέγεθος και τον τύπο τους.

Η νανοδιαμόρφωση (nanopatterning) είναι πολύ σημαντική για τη λιθογραφία. Νανοδιαμορφώσεις μικρότερες από ~150 nm μπορούν σχετικά εύκολα να παραχθούν με τεχνικές φωτολιθογραφίας (photolithography). Το ελάχιστο μέγεθος που μπορεί να επιτευχθεί με την φωτολιθογραφία καθορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται κατά την έκθεση στο φως.

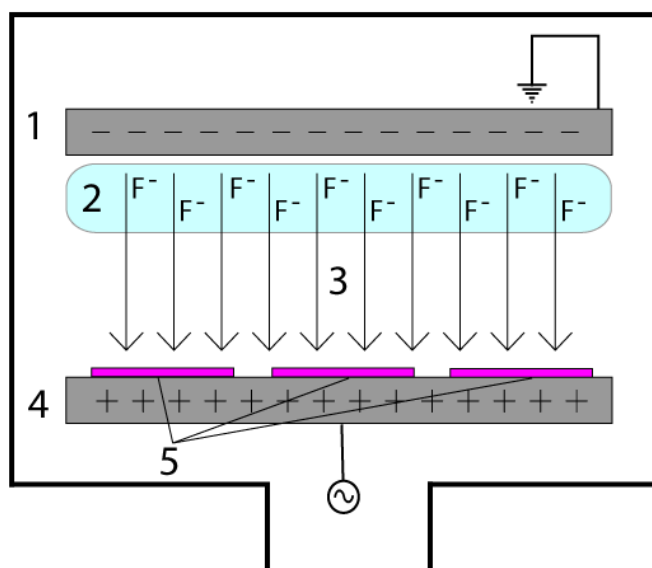
Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam lithography) χρησιμοποιείται συνήθως για να προσεγγιστούν μεγέθη μεταξύ 150 nm και 30 nm. Εντούτοις, μεγέθη μικρότερα από τα 30 nm δεν λαμβάνονται εύκολα μέσω της τυπικής μεθόδου της λιθογραφίας. Ένας τρόπος να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό είναι με την χρήση των συμπολυμερών κατά συστάδες, και συγκεκριμένα με την κατάλληλη κατεργασία των πολυμερών με τη ξηρή μέθοδο νανολιθογραφίας δραστικής ιοντοανταλλακτικής εγχάραξης παρουσία όζοντος, RIE / O₃ (reactive ion etching / ozonolysis).

Η διαδικασία της νανολιθογραφίας με τη μέθοδο RIE είναι ευρέως διαδεδομένη και αποτελεί μία στεγνή μέθοδο νανολιθογραφίας^{65,66} όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η διάταξη της απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (1 και 4) που δημιουργούν το ηλεκτρικό πεδίο (3) ικανό να ιονίζει το αέριο και να επιταχύνει τα ιόντα (2), που κινούμενα από τον θετικό (+) προς τον αρνητικό πόλο (-), προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του δείγματος (5) με αποτέλεσμα να το χαράζουν αφού τα ιόντα αντιδρούν με ομάδες της επιφάνειάς του με εκλεκτικό τρόπο.

⁶⁴ <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>

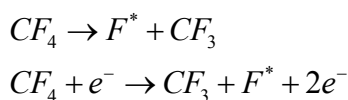
⁶⁵ http://en.wikipedia.org/wiki/Reactive_ion_etching

⁶⁶ http://utdallas.edu/research/cleanroom/documents/eRIE_Etch_Tool.pdf



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα διάταξης δραστικής ιοντοανταλλακτικής εγχάραξης (RIE)⁶⁵.

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον ιονισμό του τετραφθοράνθρακα (CF_4) με αποτέλεσμα την δημιουργία του πλάσματος που δίνει και την εγχάραξη του υλικού είναι αυτές που απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα (Σχήμα 4.2):



Σχήμα 4.2: Αντιδράσεις δημιουργίας πλάσματος από τον ιονισμό του CF_4 .

Πυκνές, περιοδικές σειρές οπών έχουν κατασκευαστεί σε δισκία πυριτίου που είναι επικαλυμμένα με νιτρίδιο πυριτίου χρησιμοποιώντας συμπολυμερή κατά συστάδες που αποτελούνται από πολυστυρένιο και πολυ(βουταδιένιο) (PS-b-PB)^{67,68}. Το μοριακό βάρος του PS ήταν 36,000 g/mol και του PB ήταν 11,000 g/mol. Σε στερεά κατάσταση το συμπολυμερές διαχωρίζεται μικροφασικά εμφανίζοντας κυλινδρική μορφολογία σχηματίζοντας εξαγωνικά διαταγμένους κυλίνδρους PB σε μήτρα του PS. Ένα λεπτό φιλμ του συμπολυμερούς εναποτίθεται χρήση της τεχνικής περιστροφικής επικάλυψης (spin coating) σε υπόστρωμα πυριτίου με τους κυλίνδρους να είναι παράλληλοι στο υπόστρωμα.

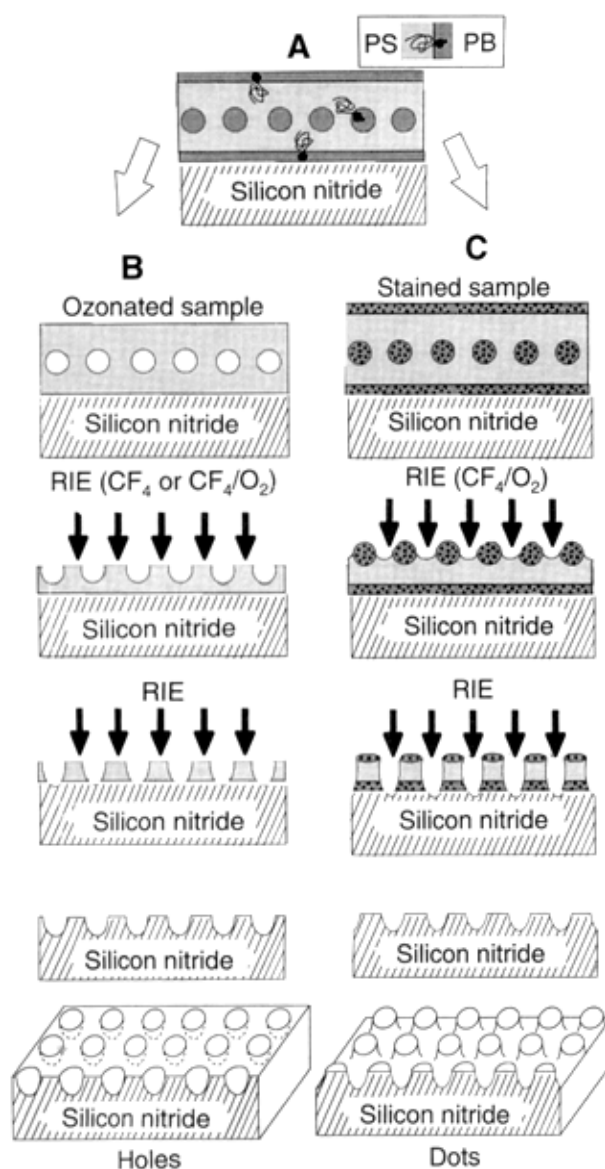
Οι κύλινδροι της συστάδας του PB αποικοδομούνται με την μέθοδο RIE, με ενεργά ιόντα πλάσματος αερίου (RIE, reactive ion etching) που βασίζεται στο πλάσμα που προκύπτει από τον αέριο τετραφθοράνθρακα (CF_4) παρουσία όζοντος, οπότε και σχηματίζεται υπόστρωμα PS. Από το υπόστρωμα PS με τα σφαιρικά κενά χρησιμοποιήθηκε για να κατασκευαστεί ένα πλέγμα οπών. Αυτή η τεχνική αντιστοιχεί σε μέγεθος (οπές 3×10^{12} περίπου για 20 nm εύρος, χωρισμένος κατά διαστήματα 40 nm, και ομοιόμορφα

⁶⁷ Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *Science*, **1997**, 276, 1401.

⁶⁸ Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1996**, 16, 544.

διαμορφωμένους σε δισκίο 3 in) που δύσκολα προσεγγίζεται από τη συμβατική λιθογραφία και ανοίγει νέες διόδους για δημιουργία νανοδομών.

Παραλλαγή των παραπάνω αποτελεί η χρήση τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) για τον εκλεκτικό χρωματισμό της συστάδας του PB (αντιδρά με τον διπλό δεσμό). Οι χρωματισμένες συστάδες του PB γίνονται περισσότερο ανθεκτικές στη χάραξη από το πλάσμα συγκριτικά με το PS. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστούν σημεία αντί για οπές, που έχουν τις ίδιες νανοδιαστάσεις με τις διαστάσεις μικροδομών του συμπολυμερούς κατά συστάδες. Αυτός ο σχηματισμός σημείων ή οπών σε εξαγωνική διάταξη αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 4.3.

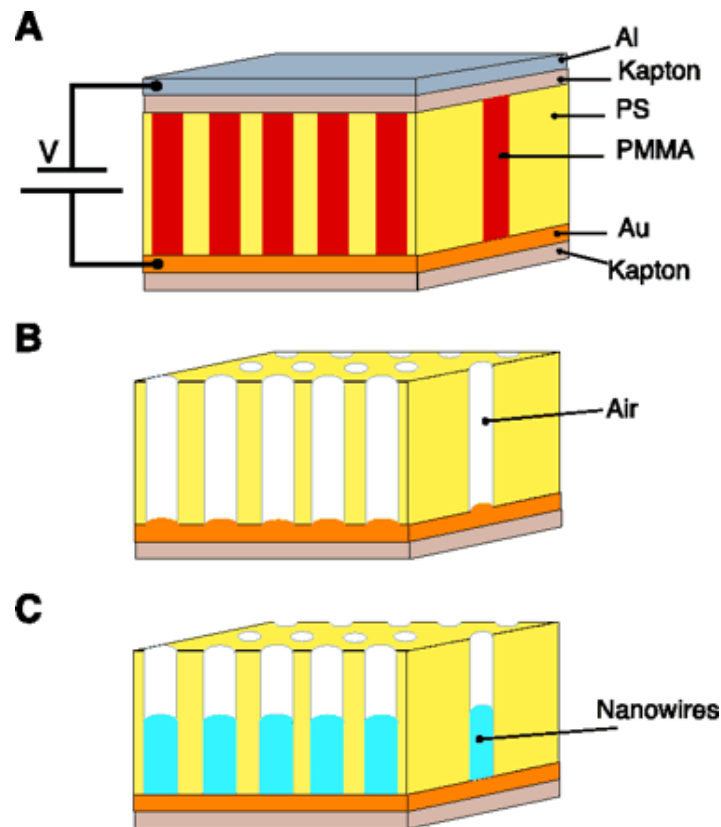


Σχήμα 4.3: Εφαρμογή νανολιθογραφικών τεχνικών σε συμπολυμερές του τύπου PS-b-PB, που έχει εναποτεθεί με spin coating σε υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου (Si_3N_4), A) Αρχικό δείγμα πάνω στο υπόστρωμα, B) Η περίπτωση που το δείγμα έχει υποστεί κατευθείαν εγχάραξη με πλάσμα, C) Η περίπτωση όπου το δείγμα έχει υποστεί αρχικά casting σε διάλυμα OsO_4 ⁶⁷.

Με χρήση της ίδιας τεχνικής, διάφορα πυκνά υποστρώματα μεγέθους nm μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας συμπολυμερή κατά συστάδες. Παραδείγματος χάριν, παράλληλες γραμμές μπορούν να παραχθούν είτε από ένα φιλμ φυλλοειδούς δομής, που είναι προσανατολισμένο κάθετα στο υπόστρωμα, ή από κυλίνδρους που τοποθετούνται παράλληλα στην επιφάνεια.

Συμπολυμερή με δύο συστάδες στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PS-*b*-PMMA) χρησιμοποιήθηκαν για να προκύψουν πρότυπα υποστρώματα για πυκνές σειρές νανοσυρμάτων (nanowires)⁶⁹. Το κλάσμα όγκου του στυρενίου (71%) και το συνολικό μοριακό βάρος (39,600 g/mol) του δυσσταδικού συμπολυμερούς επιλέχτηκαν προκειμένου να παραχθούν κύλινδροι πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) PMMA συγκεκριμένης διαμέτρου 14 nm που διατάσσονται εξαγωνικά σε μήτρα PS με πλέγμα σταθερό 24 nm. Φιλμ (~1 μm πάχος) σχηματίστηκαν από περιστροφική απομάκρυνση (spin cast) του τολουολίου επάνω σε αγώγιμο υπόστρωμα (πυρίτιο, πυρίτιο επικαλυμμένο με χρυσό, ή επαργυρωμένο Karton). Ανόπτηση του φιλμ για 14 ώρες στους 165 °C, πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και των δύο συστατικών, υπό εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, αναγκάζει τις κυλινδρικές μικροδομές να προσανατολιστούν κάθετα στην επιφάνεια. Το φιλμ ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου προτού αφαιρεθεί το ηλεκτρικό πεδίο. Μεγάλη UV έκθεση (25 J/cm² δόση) αποικοδομεί τις περιοχές PMMA και ταυτόχρονα προκαλεί σταυροδεσμούς στη μήτρα PS. Το αποικοδομώμενο PMMA αφαιρείται με ξέπλυμα με οξικό οξύ. Το προκύπτων νανοπορώδες φιλμ του PS είναι οπτικά διαφανές και περιέχει πόρους διαμέτρου 14 nm. Οι σειρές νανοσυρμάτων κοβαλτίου και χαλκού, με πυκνότητες μεγαλύτερες από 1.9x10¹¹ καλώδια ανά τετραγωνικό εκατοστό, παρασκευάστηκαν με άμεση τρέχουσα ηλεκτροεναπόθεση. Η αρχή δημιουργίας αυτών των υλικών αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.4.

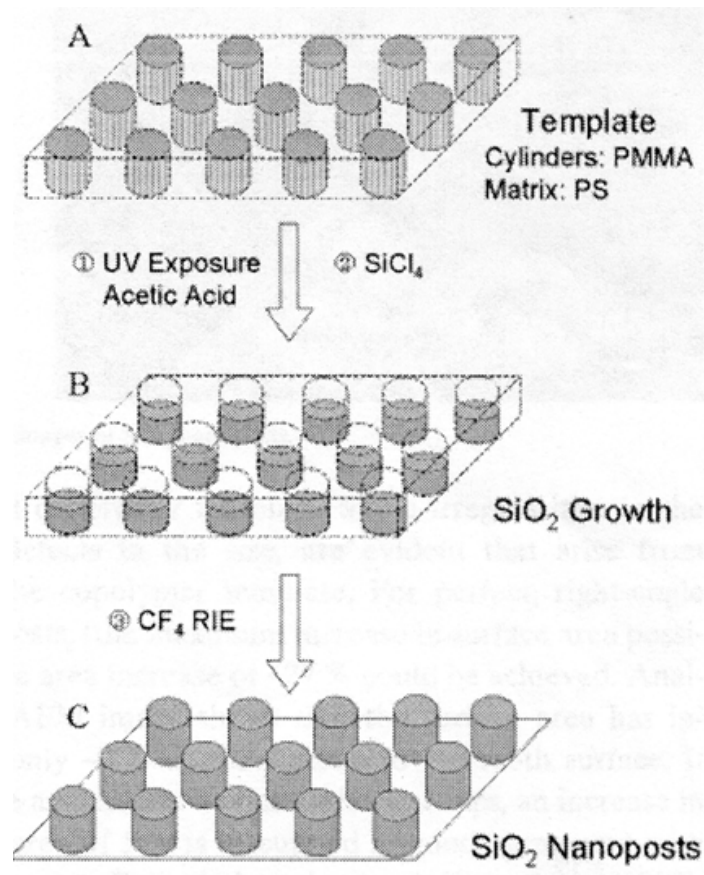
⁶⁹ Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G.A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C.T.; Tuominen, M.T.; Russell, T.P.; *Science*, **2000**, 290, 2126.



Σχήμα 4.4: Εφαρμογές νανοτεχνολογίας σε συμπολυμερές του τύπου *PS-b-PMMA*, για κατασκευή νανοκαλυνπών που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για εναπόθεση μετάλλων και δημιουργία νανοκαλωδίων⁶⁹.

Διαφορετική εκμετάλλευση της παραπάνω δομής έχει γίνει με πλήρωση των πόρων με τετραχλωρίδιο του πυριτίου, όπου με υδρόλυση με ίχνη νερού (nanoreactor = νανοαντιδραστήρας), προκύπτει μία σειρά δομών τύπου στήλης (posts) οξειδίων του πυριτίου σε μία οργανική μήτρα⁷⁰. Σε αυτήν την περίπτωση η οργανική μήτρα υποστήριξης αφαιρείται χρησιμοποιώντας RIE. Ένα σχηματικό διάγραμμα των διαφορετικών σταδίων που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν SiO_2 νανοστήλες (nanoposts) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Τέτοιες τραχείς επιφάνειες έχουν τεράστια πιθανή εφαρμογή ως διαχωριστικά μέσα αισθητήρων και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (chips).

⁷⁰ Kim, H.-C.; Jia, X.; Stafford, C.M.; Ha Kim, D.; McCarthy T.J., Tuominen, M.; Hawker, C.J.; Russell, T.P.; *Adv Mater*, **2001**, 13, 795.



Σχήμα 4.5: Σχηματισμός νανοστηλών από SiO₂ πάνω σε υπόστρωμα SiO₂ με τη χρήση συμπολυμερούς PS-*b*-PMMA. A) Αρχικά έχει επικαλυφθεί με spin coating η επιφάνεια ενός υποστρώματος SiO₂, B) στη συνέχεια αφαιρείται η συστάδα του PMMA που είναι οι διατεταγμένοι κύλινδροι και προστίθεται το SiCl₄ και τέλος C) με RIE αφαιρείται η οργανική συστάδα του PS⁶⁹.

Με χρήση συμπολυμερών κατά συστάδες νανοπορώδη και νανοανάγλυφα κεραμικά φιλμ μπορούν να προετοιμαστούν με σημαντικές εφαρμογές ως εκλεκτικές μεμβράνες διαχωρισμού, καταλύτες επόμενης γενεάς και φωτονικά υλικά.

Στη βιβλιογραφία^{71,72} αναφέρεται η σύνθεση δύο καλά καθορισμένων τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου ABA, όπου A είναι το PI και B είναι το πολυ(πενταμεθυλοδισιλοστυρένιο) [P(PMDSS)]. Ένα από αυτά είχε τον συνδυασμό 24/100/26 (kg/mol), όσον αφορά τα μοριακά βάρη των τριών συστάδων και εμφάνισε την δομή του διπλού γυροειδούς με δίκτυα του PI (κλάσμα όγκου του PI 33%) σε μήτρα του P(PMDSS) και αποτέλεσε τον πρόδρομο για την νανοπορώδη δομή. Το δεύτερο τριπολυμερές που αναφέρεται έχει αναλογίες 44/168/112 (kg/mol) και σχηματίζει την αντίστροφη δομή του διπλού γυροειδούς με δίκτυα του P(PMDSS) [κλάσμα όγκου P(PMDSS):51%] σε μήτρα του PI και μπορεί να μετατραπεί σε νανοανάγλυφη δομή. Τα φιλμ των υλικών αυτών που προέκυψαν από περιστροφική απομάκρυνση του διαλύτη (spin

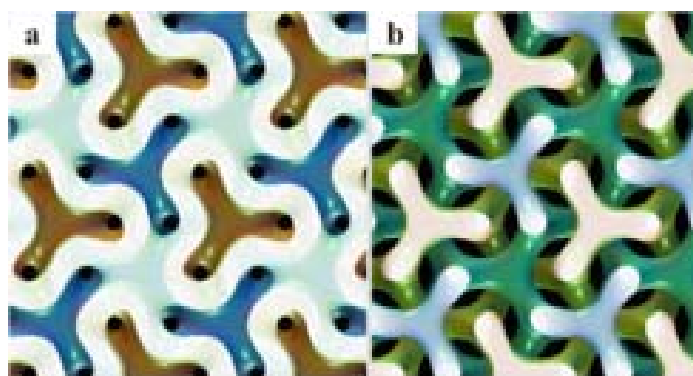
⁷¹ Chan, V.Z.-H.; Hoffman, J.; Lee, V.Y.; Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R.D.; Thomas, E.L.; *Science*, **1999**, 286, 1716.

⁷² Avgeropoulos, A.; Chan, V. Z.-H.; Lee, V. Y.; Ngo, D.; Miller, R. D.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Chem. Mater.*, **1998**, 10(8), 2109.

casting), υπέστησαν ανόπτηση για 2 ημέρες στους 120⁰C και εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα O₃ 2% καθώς επίσης και σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 254 nm φωτός ταυτόχρονα για 1 ώρα. Κατόπιν ενυδατώθηκαν με απιονισμένο νερό κατά την διάρκεια της νύκτας. Με την έκθεση αυτή απομακρύνθηκαν εκλεκτικά οι συστάδες του PI και το P(PMDSS) μετατράπηκε σε οξυκαρβίδιο του πυριτίου, όπως αποδείχθηκε με ελλεισομετρία, με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και με μελέτες οπισθοσκέδασης Rutherford (Rutherford backscattering). Το κεραμικό που σχηματίστηκε εμφανίζει χημική σταθερότητα και διατήρηση των διαστάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

Αυτές οι νανοδομές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές όπου απαιτείται η σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και περιπτώσεις όπου απαιτείται αντίσταση σε χημική διάβρωση από διαλύτες. Για παράδειγμα, το πρώτο δείγμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνη με προσαρμοσμένους ενδοεμπλεκόμενους μονοδιάσπαρτους πόρους. Το πρόσθετο πλεονέκτημα αυτών των υψηλής θερμοκρασίας μεμβρανών είναι ότι η περίσσεια των αλληλοεμπλεκόμενων δικτύων, χαρακτηριστικό της δομής του διπλού γυροειδούς, μειώνει ουσιαστικά την πιθανότητα απόφραξης της μεμβράνης από το διήθημα. Μεταβάλλοντας το μοριακό βάρος της συστάδας του πολυ(πενταμεθυλοδιισιλιοστυρένιου) είναι δυνατόν να κατασκευαστούν νανοπορώδη διαφόρων μεγεθών πόρων, παρουσιάζοντας δυνατότητα για εφαρμογές κατάλυσης.

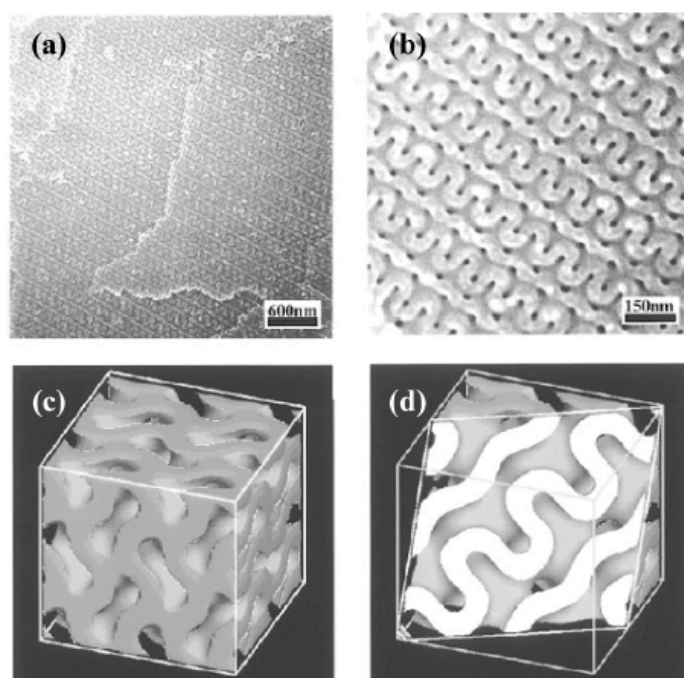
Η κεραμική δομή δικτύων που προέρχεται από το δεύτερο αναφερόμενο συμπολυμερές έχει σημαντικές εφαρμογές εξαιτίας της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, της σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, και της δυνατότητας επιλεκτικής χάραξης χωρίς κάποια ιδιαίτερη τεχνική. Οι περιοδικές και αλληλοεμπλεκόμενες δομές με την εναλλαγή από υψηλό διηλεκτρικό (κεραμικό τμήμα) σε χαμηλό διηλεκτρικό (κενό με αέρα) έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για παράδειγμα ως φωτονικά υλικά (Σχήμα 4.6).



Σχήμα 4.6: Οι δύο αναφερόμενες περιπτώσεις δομών από το τριπολυμερές του τύπου PI-b-P(PDMSS)-b-PI, A) τριπολυμερές με αναλογίες 24/100/26 και B) τριπολυμερές με αναλογίες 44/168/112⁷¹.

Η αμφισυνεχής δομή που σχηματίζεται μέσω του διαχωρισμού μικροφάσεων του συμπολυμερούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανοκαναλιών⁴⁰. Η διεργασία

αυτή που αποτελεί αντικείμενο της νανοτεχνολογίας, περιλαμβάνει την εκλεκτική “απομάκρυνση” μίας εκ των αμφισυνεχών μικροπεριοχών (οι οποίες και σχηματίζονται λόγω αυτό-οργάνωσης) με οζονόλυση, ώστε να προκύψουν κενά δίκτυα (συνεχή, τρισδιάστατα και με μορφή έλικας) με διάμετρο στην κλίμακα των nm και επιμετάλλωση της επιφάνειας των νανοκαναλιών με νικέλιο. Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται αναφορά σε δυαδικό μίγμα συμπολυμερούς κατά συστάδες PS-b-PI και ομοπολυμερούς PS με προκύπτουσα δομή αυτή του διπλού γυροειδούς. Νανοκανάλια έχουν παρασκευαστεί και σε περιπτώσεις μορφολογιών όπως φυλλοειδής και κυλινδρική σε εξαγωνική διάταξη, αλλά η περίπτωση των νανοκαναλιών από κυβική δομή διπλού γυροειδούς είναι αρκετά καινοτόμος εξαιτίας της τρισδιάστατης αμφισυνεχούς δομής και της πολύ ικανοποιητικής οργάνωσης που εμφανίζει (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7.: Εικόνες SEM μετά από οζονόλυση (a,b) και προσομοίωση του διπλού γυροειδούς σε H/Y (c,d). Στην περίπτωση (d) εμφανίζεται τομή του υλικού στη μοναδιαία κυψελίδα στο επίπεδο (212)⁴⁰.

Κατά την οζονόλυση το φιλμ του μίγματος εκτίθεται σε ατμόσφαιρα όζοντος σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες οπότε ανοικοδομούνται οι διπλοί δεσμοί του PI. Το PI απομακρύνεται από τους νανοπόρους με χρήση αιθανόλης (καταβύθιση). Συγκεκριμένα το ποσοστό απομάκρυνσης του PI είναι ~100%, για φιλμ πάχους 100 μm. Η απομάκρυνση του PI πιστοποιείται από πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) όσον αφορά την έλλειψη των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων για το πολυδιένιο και επίσης από την διαφορά βάρους πριν και μετά την οζονόλυση. Το φιλμ υφίσταται στην συνέχεια μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με νικέλιο, χρησιμοποιώντας κοινά αντιδραστήρια επιμετάλλωσης.

Συνήθως η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την επικάλυψη της επιφάνειας πολυμερικών υλικών και την αύξηση της αντοχής τους στην διάβρωση. Η εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς καλύπτεται από το στρώμα του μετάλλου με σκοπό την εμφάνιση καταλυτικών ιδιοτήτων οπότε να είναι δυνατή η χρήση του υλικού σαν μεμβράνη και σαν αντιδραστήρας. Για την παρασκευή των μεμβρανών ως μήτρες χρησιμοποιούνται άμορφα πολυμερή που επιμεταλλώνονται με νικέλιο αλλά και με παλλάδιο ή χρυσό. Το νανοϋβρίδιο που σχηματίζεται θα έχει χρήση ως υψηλής απόδοσης μεμβράνη-αντιδραστήρας, λόγω της μεγάλης επιφάνειας που καλύπτεται από τα μόρια του μετάλλου που έχουν εναποτεθεί στα τοιχώματα των νανοκαναλιών.

Πρόσθετο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες ή τα εμβολιασμένα συμπολυμερή με την πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) ως σπονδυλική στήλη ή κύρια αλυσίδα⁷³. Σε αντίθεση με τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και τα οργανικά πολυμερή γενικά, τα σιλοξανικά συμπολυμερή έχουν ιδιαίτερες δυνατότητες εξαιτίας της ιδιαίτερα ανοικτής, εύκαμπτης, και κινητής σπονδυλικής στήλης εξαιτίας των δεσμών Si-O-Si. Αυτές οι ιδιότητες είναι η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, το χαμηλό T_g , και η υψηλή θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι αυτά τα συμπολυμερή εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, γεγονός που οφείλεται στην αρνητική ενθαλπία ανάμιξης των συστάδων. Όταν τοποθετείται σε ένα υπόστρωμα υψηλής ενέργειας επιφάνειας όπως το υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου, ή υπόστρωμα αλουμινίου, το συμπολυμερές εμφανίζει ένα χαμηλής επιφανειακής ενέργειας τμήμα στα σημεία επαφής των δύο συστατικών (PDMS) εμπλουτισμένο σε αέρα, και ένα υψηλής επιφανειακής ενέργειας τμήμα (οργανική συστάδα) πάνω από το τμήμα αυτό. Ο αναφερόμενος διπλός χαρακτήρας της επιφάνειας κάνει αυτά τα συμπολυμερή άριστα υλικά για εφαρμογές νανολιθογραφίας αφού εμφανίζουν ταυτόχρονα και καλό διαχωρισμό των δύο συστάδων (χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια) και πολύ καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα (υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια). Αυτή η δυαδικότητα δεν είναι δυνατή στην περίπτωση μείγματος ομοπολυμερών.

Τα σιλοξανικά συμπολυμερή εμφανίζουν άλλο ένα πλεονέκτημα πέρα από τα ομοπολυμερή όσον αφορά τις εφαρμογές νανολιθογραφίας, αφού εμφανίζουν πολύ καλή αντίσταση εγχάραξης. Όταν εκτίθεται σε πλάσμα όζοντος, το πυρίτιο αντιστέκεται στην οξειδωση, επιβραδύνοντας δραστικά το ποσοστό εγχάραξης του πολυμερούς. Αυτό είναι σε πλήρη αντίθεση με τα οργανικά συμπολυμερή, ειδικότερα το PMMA, και η λιθογραφία διεπιπέδων είναι μία κοινή εφαρμογή τέτοιων πολυμερικών συστημάτων.

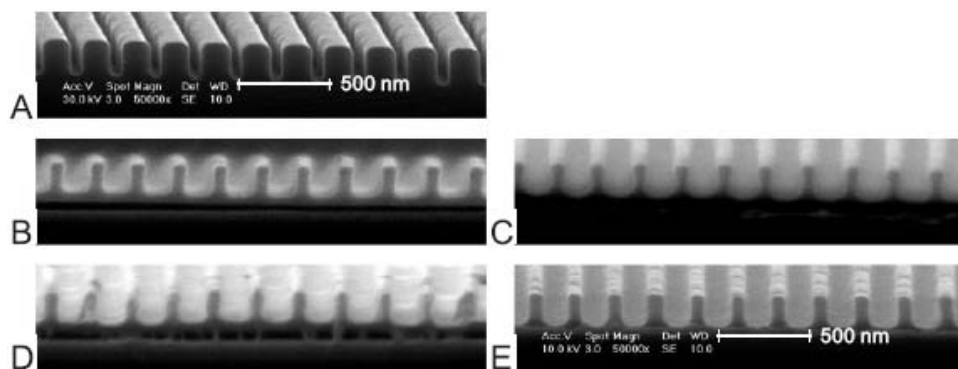
Ενδεικτικά αναφέρονται συστήματα που έχουν ερευνηθεί και περιλαμβάνουν δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS, PDMS-g-PMMA, και PDMS-g-PMA-co-PIA όπου PMA είναι ο πολυ(μεθακρυλικός ακρυλεστέρας) και PIA ο πολυ(ισοβορνικός

⁷³ Choi, P.; Fu, P.-F.; Guo, L.J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 65.

ακρυλεστέρας). Η σύγκριση με περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται το ομοπολυμερές τύπου PMMA είναι πολύ σημαντικές, αφού έχουν εμφανιστεί πολύ σημαντικές βελτιώσεις στην αποτύπωση δειγμάτων μεγάλης οργανωμένης περιοχής και την ξηρή.

Η οπτική διακριτική ικανότητα όσον αφορά την αντίσταση σε εγχάραξη στα συστήματα PDMS δίνονται στο Σχήμα 4.8. Το μικρότερο μέγεθος χαρακτηριστικών σημείων στο υπόστρωμα είναι 60 nm. Η φόρμα που χρησιμοποιείται για να αποτυπώσει την δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8A, στο οποίο φαίνονται οπές 60 nm σε έκταση 225 nm, πάνω σε ένα στρώμα νιτριδίου του πυριτίου σε υπόστρωμα πυριτίου. Στο Σχήμα 4.8B-D παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά σημεία της τάξης των 72 nm που λαμβάνονται με χρήση διάφορων σιλοξανικών συμπολυμερών που εμφανίζουν καλή αντίσταση στην εγχάραξη. Η απόκλιση όσον αφορά τις διαστάσεις οφείλεται σε κάποια φυσική επιμήκυνση που δημιουργήθηκε μετά την διαδικασία την νανοαποτύπωσης. Για να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια το υλικό επικαλύφθηκε με ένα μονό επίπεδο φθορίου με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατμών. Η μέθοδος εναπόθεσης ατμών ακολουθείται από ανόπτηση για να παραχθεί ένα σταθερό επίστρωμα το οποίο να μην απαιτεί οποιαδήποτε συντήρηση πέρα από καθαρισμό με διαλύτη μετά από κάθε νανολιθογραφική διαδικασία.

Οι τομές επιπέδων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8B-D είναι από συμπολυμερή PDMS-g-PMA-co-PIA, PDMS-g-PMMA, και PS-b-PDMS αντίστοιχα. Τα συμπολυμερή διαλύθηκαν σε προπυλογλυκυλομεθυλαιθυλικό ακρυλεστέρα (PGMEA) και με περιστροφική εναπόθεση (spin coating) τοποθέτηθηκαν επάνω σε καθαρά υποστρώματα πυριτίου. Διαπιστώθηκε ότι διάλυμα πολυμερούς 4% κατά βάρος παρήγαγε περίπου 100 nm για κάθε αντιστάτη εγχάραξης. Μετά από το επίστρωμα, τα δείγματα ανοπτήθηκαν για να αφαιρεθεί οποιοδήποτε ίχνος διαλύτη, ώστε να αποτραπεί οποιαδήποτε ατέλεια από εξάτμιση του διαλύτη κατά τη διάρκεια της αποτύπωσης. Τα δείγματα αποτυπώθηκαν έπειτα σε συνθήκες θερμοκρασίας 170 °C και πίεσης 600 psi για 5 λεπτά. Αυτές οι παράμετροι νανολιθογραφίας δεν είναι περιοριστικές, εντούτοις ένα δείγμα PDMS-g-PMA-co-PIA που αποτυπώθηκε στους 170 °C και 200 psi για 30 λεπτά παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8E. Οι παράμετροι της νανολιθογραφικής διαδικασίας είναι δυνατόν να προσαρμοστούν σε συγκεκριμένα μεγέθη επιφέροντας ανάλογα αποτελέσματα. Η μορφολογία γωνίας των εμβολιασμένων συμπολυμερών σιλοξάνης δίνει δομές με περισσότερο καμπυλομένες ακμές από ότι τα συμπολυμερή κατά συστάδες, δείχνοντας τη διαφορετική ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών συμπολυμερών κατά την διαδικασία της νανοαποτύπωσης.



Σχήμα 4.8: Εγχαραγμένα συστήματα πολυμερών που περιέχουν συστάδες PDMS⁷³.

Το PMMA δεν μπορεί να εμφανίσει πολύ ισχυρή δύναμη προσκόλλησης στο υπόστρωμα της μάσκας και έτσι η απόδοση του σε μεγάλης-περιοχής νανοαποτύπωση θεωρείται αρκετά δύσκολο να ληφθεί από το ομοπολυμερές. Στην πραγματικότητα, στα πειράματα της εν λόγω εργασίας, η ισχυρή δύναμη προσκόλλησης κατά την αποτύπωση μεγάλων περιοχών (π.χ. τέσσερις φορές το μέγεθος των υποστρωμάτων) πυκνότητας σε περιοδικές νανογραμμές περίπου 200 nm, με την χρήση PMMA θα προκαλούσε είτε ανάμειξη των επιπέδων είτε καταστροφή του υποστρώματος κατά την διάρκεια του διαχωρισμού. Για να μετρηθεί η ικανότητα διαχωρισμού στην περίπτωση του PDMS, συγκρίθηκαν οι δυνάμεις που απαιτήθηκαν για να λάβει χώρα ο διαχωρισμός από το επίπεδο του PMMA και του PDMS-g-PMA-co-PIA. Η μέση δύναμη απελευθέρωσης για το συμπολυμερές ήταν 6.09 N/cm², ενώ η δύναμη απελευθέρωσης για PMMA ήταν 8 N/cm², το οποίο είναι σχεδόν 1.5 φορά μεγαλύτερο.

Τα ποσοστά εγχάραξης με τις τεχνικές RIE παρουσία οξυγόνου ή φθορίου για συμπολυμερή με τη μία συστάδα να είναι PDMS δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.

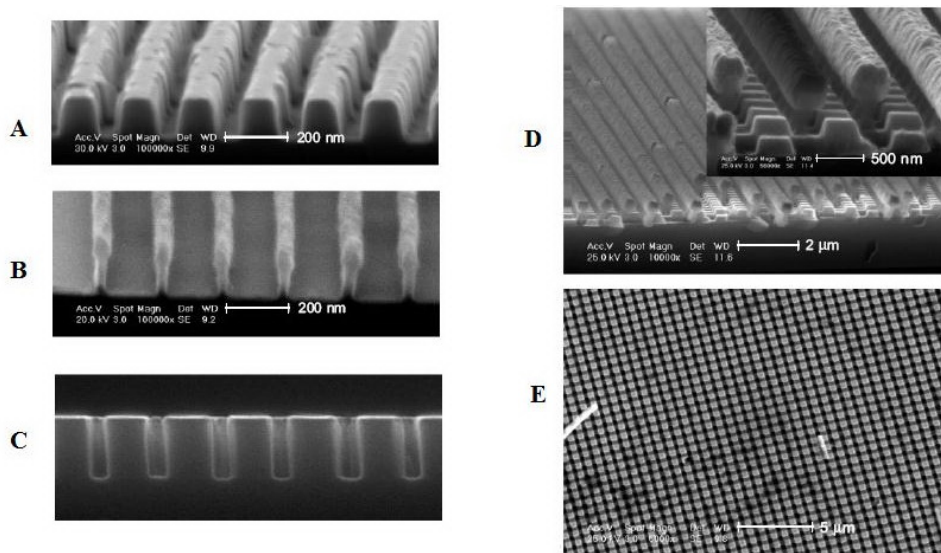
Πίνακας 4.1: Ποσοστά εγχάραξης για τα εξεταζόμενα συμπολυμερή⁷³.

Polymer	Si [wt %]	T _g [°C]	CHF ₃ [nm min ⁻¹]	O ₂ [nm min ⁻¹]
PS-b-PDMS	18.92	-127, 100	13	0.98
PDMS-g-PMA-co-PIA	7.57	54-64	19	18
PDMS-g-PMMA	7.57	105	26	29
PDMS	37.84	-127	26	1.2
PMMA	0	105	20	110

Χρησιμοποιώντας διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) παρατηρήθηκαν δύο τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) για την περίπτωση του συμπολυμερούς PS-b-PDMS, ένα T_g που αντιστοιχεί στη συστάδα του PS (T_g=100 °C) και ένα T_g που αντιστοιχεί στο PDMS (T_g= -127 °C). Η παρουσία των δύο T_g του συμπολυμερούς δείχνει την ικανότητα διαχωρισμού που υπάρχει στις δύο φάσεις, ο οποίος επιβεβαιώνεται με τη χρησιμοποίηση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) (φυλλοειδής μορφολογία με περιοδικότητα

35 nm με φιλμ που προέκυψαν από διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) και για το μικροτομημένο φιλμ η περιοδικότητα ήταν 17.4 nm). Τα ποσοστά εγχάραξης των συμπολυμερών στο πλάσμα φθορίου είναι όλα κατά προσέγγιση ισοδύναμα. Εντούτοις, υπάρχει μία μεγάλη αντίθεση εγχάραξης στη περίπτωση χρήσης πλάσματος οξυγόνου. Το PS-b-PDMS, με την υψηλότερη συγκέντρωση του πυριτίου, παρουσιάζει χαμηλότερο ποσοστό εγχάραξης, σε αναλογία 13:1 με την περίπτωση εγχάραξης με χρήση CHF_3 / RIE, και μεγαλύτερη για αναλογία 100:1 στη περίπτωση εγχάραξης PMMA με πλάσμα O_2 / RIE. Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται για τα συμπολυμερή που περιέχουν συστάδα PDMS. Στη περίπτωση του PDMS-g-PMMA και PDMS-g-PMA-co-PIA, και τα δύο με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του πυριτίου, έχουν αντίστοιχα τις χαμηλότερες αντιστάσεις στο O_2 / RIE. Σχετικά χαμηλότερη αντίσταση στην εγχάραξη εμφανίζει το PDMS-g-PMA-co-PIA έναντι του PDMS-g-PMMA εξαιτίας του ισοδύναμου περιεχόμενου πυριτίου μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή αναλογία C/H της ομάδας ισοβορνυλίου.

Τέλος η χρήση νανολιθογραφίας για την περίπτωση χρήσης συμπολυμερών τύπου PS-b-PDMS δίνεται στο Σχήμα 4.9. Στο Σχήμα 4.9A-C παρατηρείται η αρχική κατεργασία του συμπολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα, οπότε και στην περίπτωση C έχει γίνει η επικάλυψη με το μέταλλο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο Σχήμα 4.9D παρουσιάζει το υπόστρωμα αφότου εναποτέθηκε και δεύτερο στρώμα του μετάλλου, χωρίς όμως να έχει αφαιρεθεί το υπόστρωμα και τέλος το προκύπτον πλέγμα μετάλλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9E.



Σχήμα 4.9: Νανολιθογραφία σε συμπολυμερές τύπου PS-b-PDMS⁷².

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

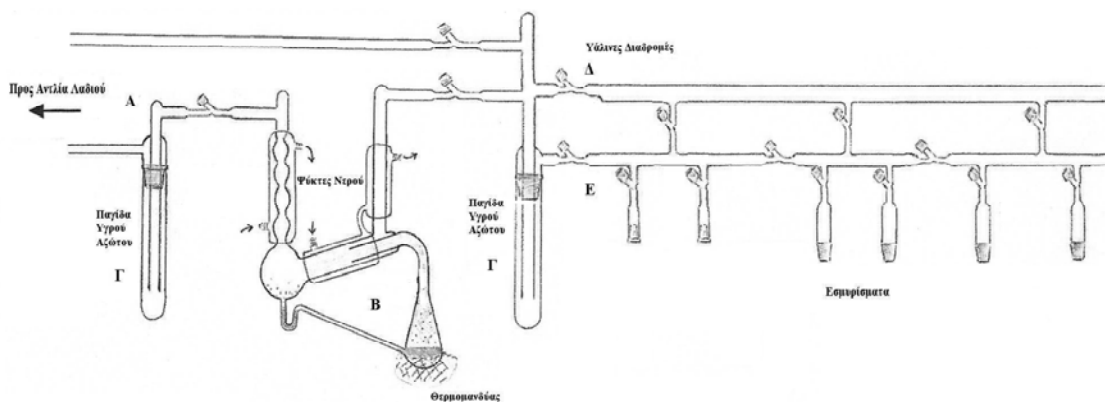
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. Σύνθεση

5.1.1. Περιγραφή Τεχνικής Υψηλού Κενού

Η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού και χρήση της τεχνικής υψηλού κενού. Η χρήση της τεχνικής αυτής σε συνδυασμό με τις διαδικασίες καθαρισμού όλων των αντιδραστηρίων (μονομερών, διαλυτών, μέσων τερματισμού και σύζευξης και άλλων αντιδραστηρίων πολυμερισμού) για την πραγματοποίηση ανιοντικού πολυμερισμού σχετίζεται με την ανάγκη απομάκρυνσης όλων των ανεπιθύμητων ουσιών, όπως δραστικές προσμίξεις και κυρίως δραστικά συστατικά του αέρα (υγρασία, οξυγόνο, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα). Αυτά μπορούν να αντιδράσουν με τον απαρχητή, τα ενεργά μακροανιόντα καθώς επίσης και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται έχοντας ως αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η διαδικασία του πολυμερισμού, είτε οδηγώντας την σε ανεπιθύμητα αποτελέσματα όπως η ανεξέλεγκτη αύξηση του μοριακού βάρους (εξαιτίας της δυνατότητας να τροποποιηθεί η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων που μπορούν να αντιδράσουν), η δημιουργία διμερών, η αλλαγή στην αρχιτεκτονική, αύξηση της κατανομής μοριακών βαρών) ή τέλος σε πρόωρο τερματισμό^{6,74}.

Η ανάγκη λοιπόν για εξαιρετική καθαρότητα οδήγησε στην ανάπτυξη της τεχνικής υψηλού κενού η οποία βασίζεται στην γραμμή υψηλού κενού, που είναι μία υάλινη κατασκευή με την οποία όπως θα αναλυθεί στην επόμενη παράγραφο επιτυγχάνονται αυτού οι συνθέσεις. Σχηματική αναπαράσταση μίας γραμμής υψηλού κενού δίνεται παρακάτω στο Σχήμα 5.1.

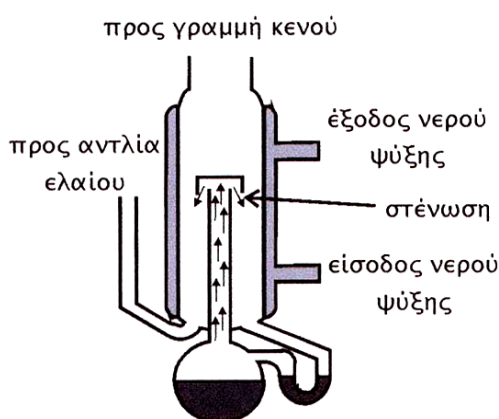


Σχήμα 5.1: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

⁷⁴ Uhrig, R.; Mays, J.W.; *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **2005**, 43, 24.

Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων καθώς και η σύνθεση των πολυμερών που αναφέρονται στην παρούσα εργασία έγιναν με την βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από την αντλία λαδιού που είναι ικανή να δημιουργήσει απλό κενό της τάξεως των 10^{-2} - 10^{-3} mm Hg (A), την αντλία διαχύσεως Hg όπου γίνεται δυνατή η απόσταξη του υδραργύρου μετά την θέρμανση του σε υψηλή θερμοκρασία με τη βοήθεια ενός θερμομανδύα, σε συνδυασμό με την ελεγχόμενη ψύξη από τον ψυκτήρα νερού (B), και από τις διαδρομές γυάλινων σωλήνων με τις ειδικές στρόφιγγες κενού, που εμπεριέχουν τις εισόδους (εσφυρίσματα) όπου επιτελούνται όλες οι πειραματικές διαδικασίες.

Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως βασίζεται στο νόμο του Bernoulli ή αλλιώς στο θεμελιώδες θεώρημα της υδροδυναμικής σύμφωνα με τον οποίο κατά μήκος ενός αγωγού που διέρχεται υγρό, το άθροισμα της εξωτερικής πίεσης, της δυναμικής πίεσης και της υδροστατικής πίεσης είναι σταθερό. Αυτό πρακτικά εξηγείται ως εξής: Η αντλία διαχύσεως υδραργύρου (υάλινη Pyrex κατασκευή από ειδικό υαλουργό) έχει μία στένωση στο επάνω μέρος της (Σχήμα 5.2), όπου εξαιτίας της ύπαρξης του πρωταρχικού απλού κενού από την αντλία ελαίου οι ατμοί του υδραργύρου προσπαθούν να διέλθουν μέσα από αυτήν την στένωση. Η ταχύτητα με την οποία αναγκάζονται να διέλθουν οι ατμοί Hg μέσα από την στένωση είναι μεγάλη και επιπρόσθετα σε εκείνο το σημείο συναντούν απότομη πτώση της θερμοκρασίας εξαιτίας του ψυκτήρα νερού που υπάρχει γύρω από τη στένωση (απομονωμένο φυσικά από το εσωτερικό, ψύχει αποκλειστικά και μόνο τα τοιχώματα). Κατά την επαφή του λοιπόν με τα τοιχώματα του ψυκτήρα νερού ο υδράργυρος συμπυκνώνεται γρήγορα και ταυτόχρονα διέρχεται από την στένωση, οπότε και μειώνεται ακόμα περισσότερο η πίεση του συστήματος (υποπίεση), με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται τελικό κενό της τάξης των 10^{-6} mm Hg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου. Όπως αναφέρθηκε λοιπόν κατά το πέρασμα του υδραργύρου από τη στένωση αυτός υγροποιείται ξανά και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας όπου και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία.



Σχήμα 5.2: Σχηματική αναπαράσταση μίας απλής αντλίας διαχύσεως.

Ανάμεσα στις δύο αντλίες (ελαίου και διαχύσεως Hg) υπάρχει υάλινη παγίδα, καθώς και άλλη μία ανάμεσα στην αντλία διαχύσεως Hg και την υπόλοιπη γραμμή, στις οποίες τοποθετείται υγρό άζωτο για την δέσμευση πτητικών συστατικών που μπορούν να οδηγήσουν σε καταστροφή των αντλιών (Γ). Η αντλία διαχύσεως συνδέεται με το κύριο μέρος της γραμμής κενού, που αποτελείται από υάλινους σωλήνες (Δ) και στρόφιγγες υψηλού κενού (Ε). Με τις στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα μένουν απομονωμένα. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να πραγματοποιούνται ταυτόχρονα δύο διαφορετικές διεργασίες πάνω στην γραμμή (π.χ. απόσταξη και απαέρωση).

Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι υάλινες και φτιάχνονται στο εργαστήριο με εξειδικευμένες γνώσεις υαλοργίας. Η σύνδεση με την γραμμή κενού γίνεται με εσφυρίσματα, με την βοήθεια των οποίων προσαρμόζονται οι συσκευές στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή) ή λαμβάνουν χώρα απαραίτητες απαερώσεις και διαδικασίες καθαρισμού. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο (-196°C) ή με λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου (-78°C).

Για τον έλεγχο ύπαρξης υψηλού κενού χρησιμοποιείται ο σπινθηριστής Tesla coil. Με το Tesla coil ελέγχεται η γραμμή προκειμένου να διαπιστωθεί η ύπαρξη μικροοπών ή/και ρωγμών (σημεία από όπου εισέρχεται αέρας και καταστρέφεται το κενό), καθώς και η ακριβής τους θέση. Ο σπινθηριστής είναι θορυβώδης στην υποπίεση που παράγει η αντλία ελαίου. Καθώς όμως η αντλία διαχύσεως υδραργύρου λειτουργεί και δημιουργεί καλύτερο κενό, ο σπινθηριστής παράγει σχεδόν ελάχιστο θόρυβο κοντά στην αντλία διαχύσεως, στα διάφορα τμήματα της γραμμής και στην υάλινη συσκευή που χρησιμοποιείται κάθε φορά.

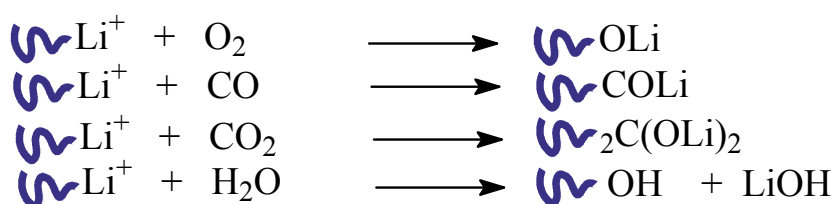
5.1.2. Καθαρισμοί – Αντιδραστήρια

5.1.2.1. Καθαρισμός Διαλυτών

I. Βενζόλιο

Το βενζόλιο, λαμβάνεται από το εμπόριο με την προϋπόθεση να μην εμπεριέχει θειοφαίνιο, μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτά διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχθών νερού και υγρασίας με τα οποία αντιδρά έντονα το CaH₂. Το θειοφαίνιο είναι μία πολική ένωση η οποία μπορεί να μεταβάλλει ανεξέλεγκτα τη μικροδομή των διενίων ενώ το παραμικρό ίχνος της μπορεί να προκαλέσει τον αυθόρμητο τερματισμό του πολυμερισμού. Στη συνέχεια, η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού και ακολουθεί μία τουλάχιστον διαδικασία απαέρωσης. Με την απαέρωση απομακρύνονται όλα τα αέρια που υπάρχουν στη

φιάλη όπως το O₂, CO₂ και CO ώστε να μην είναι δυνατό να αντιδράσουν κατά τη διάρκεια του καθαρισμού του με τα ενεργά ανιόντα όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Τέλος το βενζόλιο, αφού απαερωθεί, αποστάζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο που έχει παρασκευαστεί προηγουμένως πολυστυρυλολίθιο ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μικρής ποσότητας στυρενίου με μεγάλη περίσσεια απαρχητή κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi). Το πολυστυρυλολίθιο έχει ένα χαρακτηριστικό κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα, το οποίο αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη και στην περίπτωση που ο κύλινδρος στον οποίο βρίσκεται αποθηκευμένο το βενζόλιο απολέσει το υψηλό κενό και με κάποιον τρόπο εισέλθει αέρας στο εσωτερικό τότε το χαρακτηριστικό αυτό χρώμα θα χαθεί ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων με τα δραστικά συστατικά της ατμόσφαιρας που δίνονται στις αντιδράσεις του Σχήματος 5.3.



Σχήμα 5.3: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις των ζωντανών μακροανιόντων των ολιγομερών πολυστυρενίου κατά τον πολυμερισμό, με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και την υγρασία.

Από τον ογκομετρικό κύλινδρο μεταφέρονται, με απόσταξη, οι επιθυμητές ποσότητες βενζολίου στις συσκευές πολυμερισμού, καθώς και στις συσκευές διάλυσης και αραιώσης κατάλληλων αντιδραστηρίων.

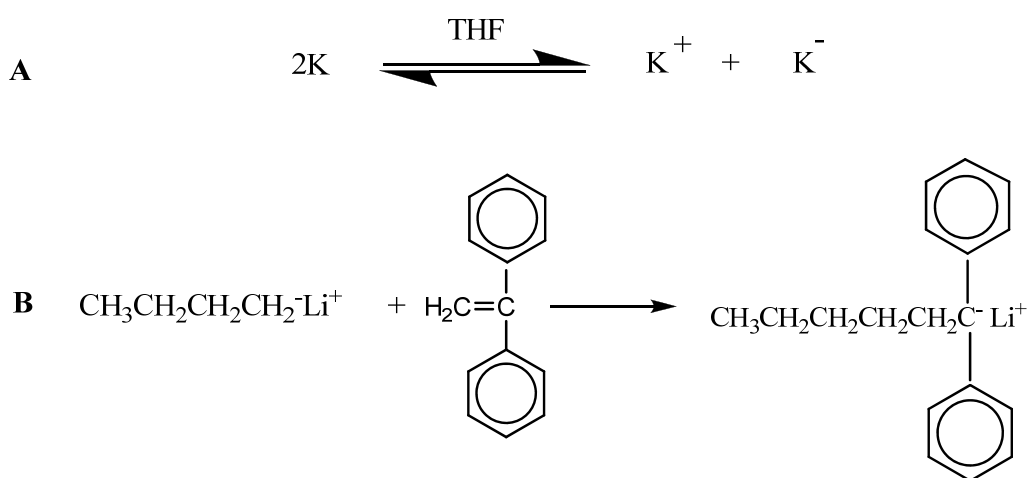
II. Τετραϋδροφουράνιο, THF

Το THF αφήνεται υπό επαναροή, παρουσία μεταλλικού νατρίου, για τέσσερις ώρες και κατόπιν συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο CaH₂, τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται μία φορά και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα. Την επόμενη ημέρα απαερώνεται τουλάχιστον δύο φορές, ενώ παράλληλα σε νέα φιάλη σχηματίζεται κάτοπτρο μεταλλικού νατρίου, οπότε και αποστάζεται στη φιάλη με το κάτοπτρο και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα. Εάν το κάτοπτρο δεν καταστραφεί σημαίνει ότι το THF είναι απαλλαγμένο από κάθε ίχνος υγρασίας ενώ στην αντίθετη περίπτωση η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου το κάτοπτρο δεν καταστραφεί. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την ενεργοποίηση σε νέα φιάλη κράματος νατρίου/καλίου σε αναλογία 1/3. Αφού ενεργοποιηθεί το κράμα αποστάζεται το THF και αφήνεται υπό ισχυρή ανάδευση. Μετά από μερικές ώρες (ο χρόνος καθορίζεται από την καθαρότητα του διαλύτη) το THF αποκτά χαρακτηριστικό γαλάζιο-μπλε χρώμα, με τα σφαιρίδια του κράματος μετάλλων να εμφανίζονται ενεργά και ομοιόμορφα διεσπαρμένα εξαιτίας της ανάδευσης. Η

εμφάνιση του χαρακτηριστικού χρώματος είναι και η ένδειξη υψηλής καθαρότητας του διαλύτη.

Έχει προταθεί ότι το χαρακτηριστικό αυτό χρώμα προέρχεται από σύμπλοκα του διαλύτη με τα ελεύθερα ανιόντα του κράματος των μετάλλων, και κυρίως του καλίου (Σχήμα 5.4A), αφού θεωρείται ότι γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του THF σύμφωνα με την αντίδραση που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.4A.

Περαιτέρω στάδιο καθαρισμού του THF είναι η απόσταξη του σε κύλινδρο που περιέχει διφαινυλοεξυλολιθίο (DPHLi). Το DPHLi προέρχεται από την αντίδραση ποσοτήτων n-BuLi και 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE) σε αναλογία 5:1, και εμφανίζει χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα ένδειξη υψηλής καθαρότητας σύμφωνα με την αντίδραση στο Σχήμα 5.4B.



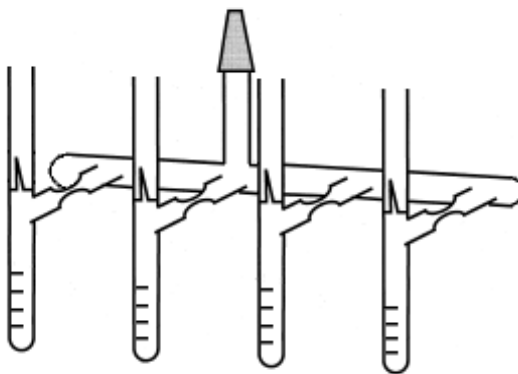
Σχήμα 5.4: α) Αντίδραση ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ ατόμων καλίου, β) Αντίδραση παρασκευής DPHLi.

5.1.2.2. Καθαρισμός Μονομερών

I. Στυρένιο, St

Το στυρένιο αφήνεται για μία μέρα υπό ανάδευση σε λεπτά διαμερισμένο CaH_2 , στη συνέχεια τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού με τη χρήση ειδικής συσκευής “short path distillation” όπου και απαερώνεται δύο φορές. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιείται για αντιδραστήρια που εμφανίζουν σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως (όπως ισχύει και για το στυρένιο με σημείο ζέσεως στους $60\text{ }^\circ\text{C}$). Παράλληλα τοποθετείται στην δεύτερη στρόφιγγα της συσκευής καθαρή φιάλη στην οποία τοποθετείται κανονικό διβουτυλομαγνήσιο, $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$, σε επτάνιο, ενώ απομακρύνεται άμεσα ο διαλύτης. Αφού απαερωθούν και οι δύο φιάλες, αποστάζεται το στυρένιο και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε και παρατηρείται κιτρινοπράσινο χρώμα το οποίο αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου.

Το στυρένιο αφήνεται στο διβουτυλομαγνήσιο για μερικές ώρες (3-4 ώρες) και παράλληλα αφαιρείται η κενή πλέον φιάλη με το CaH_2 ενώ στη θέση της εισάγεται συσκευή με βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 5.5) όπου αποστάζεται το μονομερές με τη χρήση υγρού αζώτου. Οι αμπούλες του καθαρού στυρενίου αποθηκεύονται στους -20°C . Το διβουτυλομαγνήσιο χρησιμοποιείται για την απενεργοποίηση των προσμίξεων του στυρενίου οι οποίες θα μπορούσαν να τερματίσουν τον πολυμερισμό. Στην περίπτωση του στυρενίου δεν χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στην περίπτωση καθαρισμού των διενίων (περίπτωση βουταδιενίου, ισοπρενίου κτλ.) γιατί τέτοιου είδους ενώσεις αποτελούν τους πλέον συνήθεις απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού του στυρενίου και είναι δυνατόν να το πολυμερίσουν ταχύτατα και χωρίς κανέναν απολύτως έλεγχο. Αξίζει να σημειωθεί ότι το διβουτυλομαγνήσιο είναι οργανομεταλλική ένωση και αποτελεί απαρχητή πολυμερισμού του στυρενίου όπως και οι κοινές οργανολιθιακές ενώσεις αλλά η κινητική της αντίδρασης είναι αρκετά πιο αργή.

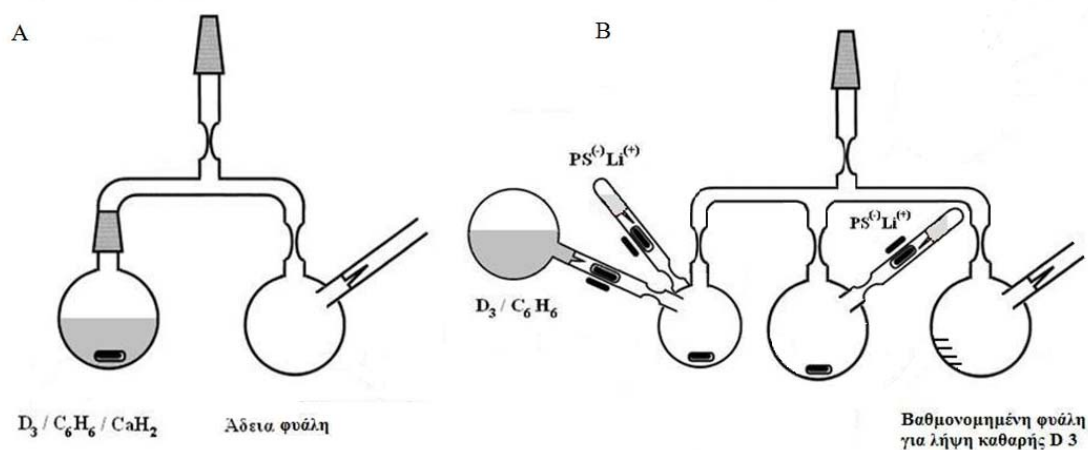


Σχήμα 5.5: Συσκευή με βαθμονομημένες αμπούλες για την λήψη συγκεκριμένης ποσότητας αντιδραστηρίων.

II. Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη, D_3

Ποσότητα D_3 τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη αφού έχει ζυγιστεί προσεκτικά (η D_3 σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεή) και προστίθεται λεπτότατα διαμερισμένο CaH_2 . Το επόμενο βήμα απαιτεί την προσαρμογή της φιάλης σε ειδική συσκευή απόσταξης σε μικρές διαδρομές (short path distillation) διαφορετική από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση του στυρενίου. Επιπρόσθετα στο short path distillation προσαρμόζεται και δεύτερη κενή φιάλη με κατάλληλη για σύντηξη στένωση ώστε να επιτραπεί η συλλογή του διαλύματος της D_3 . Η συσκευή τοποθετείται στην γραμμή κενού όπου απαερώνεται, αποστάζεται ποσότητα βενζολίου στη φιάλη με την D_3 και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα με κλειστή τη στρόφιγγα. Η ποσότητα βενζολίου που αποστάζεται είναι περίπου ίση με την ποσότητα της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης αφού το βενζόλιο αποτελεί πολύ καλό διαλύτη για το μονομερές αυτό και έτσι παρασκευάζεται ένα διάλυμα αναλογίας

1:1. Την επόμενη μέρα γίνεται νέα απαέρωση του διαλύματος στην συσκευή και στην συνέχεια αποσπάζεται και εξαχνώνεται το βενζόλιο και η D₃ αντίστοιχα στην άδεια φιάλη με τη χρήση βραστού νερού ή/και αναγωγικής φλόγας με ιδιαίτερη προσοχή. Στο τέλος η φιάλη με το διάλυμα της D₃ συντήκεται από τη συσκευή. Η ληφθείσα φιάλη προσαρμόζεται σε νέα συσκευή τύπου short path distillation. Από την προηγούμενη μέρα έχουν παρασκευαστεί αμπούλες με πολυστυρυλολιθίο (PSLi⁺) σε βενζόλιο με τη χρήση κατά προσέγγιση 1-0.5 ml στυρενίου (St) και 4-5 ml κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi). Προσαρμόζεται και αυτές οι αμπούλες στην νέα συσκευή τύπου short path distillation αφού τα ενεργά ιόντα PSLi⁺ αποτελούν το καθαριστικό μέσο αυτού του σταδίου. Επίσης στο short path είναι τοποθετημένη και μία ακόμα κενή φιάλη η οποία όμως είναι βαθμονομημένη και προορίζεται για την συλλογή του διαλύματος της καθαρής D₃ (Σχήμα 5.6). Η νέα συσκευή στην γραμμή κενού ενώ στη συνέχεια θραύονται οι γυάλινοι υμένες (break seal) της φιάλης του διαλύματος της D₃ και της αμπούλας PSLi⁺. Το μείγμα D₃ και βενζολίου αφήνεται να αντιδράσει για δύο με τρεις ώρες με την ποσότητα PSLi⁺. Η διατήρηση του πορτοκαλί-κίτρινου χρώματος στο διάλυμα αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του μονομερούς. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με απόσταξη και εξαχνωση του διαλύματος στην επόμενη φιάλη με την προσθήκη και της δεύτερης ποσότητας του πολυστυρυλολιθίου. Τέλος, το μείγμα μεταφέρεται μέσω απόσταξης και εξαχνωσης σε βαθμονομημένη φιάλη η οποία αποκόπτεται από τη συσκευή με σύντηξη στο κατάλληλα προσαρμοσμένο seal off.

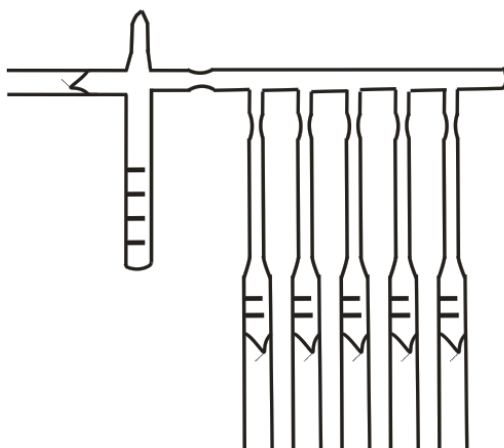


Σχήμα 5.6: Συσκευές τύπου απόσταξης μικρής διαδρομής (short path distillation) για τον καθαρισμό της D₃ μέσω A) CaH₂ και B) PSLi⁺.

5.1.2.3. Αραίωση Απαρχητή Δευτεροταγούς Βουτυλολιθίου, sec-BuLi.

Για την σύνθεση των συμπολυμερών A-b-B και A-b-B-b-A, αλλά και κατ' επέκταση των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (A-b-B)₃ και (A-b-B)₄ όπου A: PS (πολυστυρένιο) και B: PDMS [πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)] χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής το δευτεροταγές βουτυλολιθίο, sec-BuLi. Πρόκειται για οργανομεταλλική ένωση πολύ δραστηκή

με τα συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα όπως η υγρασία, το CO₂ και το O₂. Οι ανεπιθύμητες αυτές αντιδράσεις είναι δυνατόν να έχουν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων, όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως. Από το εμπόριο λαμβάνεται πυκνό διάλυμα sec-BuLi συγκέντρωσης 1.4M σε κυκλοεξάνιο. Το πυκνό διάλυμα sec-BuLi αραιώνεται με βενζόλιο μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένη υάλινη συσκευή (Σχήμα 5.7) και στη συνέχεια διαχωρίζεται σε αμπούλες, με ποσότητες ανάλογες των απαιτούμενων για τον πολυμερισμό.



Σχήμα 5.7: Συσκευή αραιώσης απαρχητή sec-BuLi.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι αρκετά ευαίσθητη διαδικασία, οπότε η παραμικρή διαφορά στα ζωντανά ενεργά κέντρα επιφέρει αλλαγές στο τελικά αναμενόμενο μοριακό βάρος. Για τον λόγο αυτό πρέπει να γίνεται τιτλοδότηση στο διάλυμα που παρασκευάζεται από το πυκνό sec-BuLi. Ο ακριβής τίτλος (συγκέντρωση) του διαλύματος προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας (μάζας) μονομερούς (συνήθως στυρενίου). Επειδή ο ανιοντικός πολυμερισμός έχει απόδοση 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με εκείνη του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, \overline{M}_n , του παραγόμενου πολυστυρενίου μέσω της μεθόδου της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και μέσω φασματομετρίας και γνωρίζοντας τη ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό, υπολογίζονται τα moles του απαρχητή με βάση την σχέση που φαίνεται στο Σχήμα 5.8:

$$\overline{M}_n = \frac{gr_{\text{μονομερούς}}}{moles_{\text{απαρχητή}}} \Rightarrow moles_{\text{απαρχητή}} = \frac{gr_{\text{μονομερούς}}}{\overline{M}_n}$$

Σχήμα 5.8: Σχέση μοριακού βάρους ως προς τη μάζα του μονομερούς και τη συγκέντρωση του απαρχητή για ανιοντικό πολυμερισμό.

Με αναγωγή υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος του αραιωμένου απαρχητή (sec-BuLi) με μεγαλύτερη ακρίβεια εφόσον η ποσότητά του, που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό είναι γνωστή.

5.1.2.4. Καθαρισμός Αντιδραστηρίων Σύζευξης και Τερματισμού (Χλωροσιλανίων)

Οι διαδικασίες καθαρισμού που αναφέρονται σε αυτήν την παράγραφο αφορούν τις διαδικασίες για τον καθαρισμό όλων των χλωροσιλανίων διαφορετικού τύπου που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τρισυσταδικών συμπολυμερών και αστεροειδών συμπολυμερών καθώς επίσης και των ζωντανών ενεργών κέντρων. Ο καθαρισμός του χλωροτριμεθυλοσιλανίου, ((CH₃)₃SiCl) που περιγράφεται παρακάτω είναι ο τρόπος με τον οποίο καθαρίζονται όλα τα χλωροσιλάνια που χρησιμοποιήθηκαν και τα οποία ήταν το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο ((CH₃)₂SiCl₂), το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (CH₃SiCl₃) και τέλος το τετραχλωροσιλάνιο (SiCl₄).

Έτσι λοιπόν για το (CH₃)₃SiCl ποσότητα του μεταφέρεται υπό ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Ar) σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτά διαμερισμένο CaH₂, τοποθετείται άμεσα στην γραμμή κενού, απαερώνεται μία φορά και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα. Την επόμενη ημέρα απαερώνεται ξανά η φιάλη και προσαρμόζεται αμπουλοσυσκευή (Σχήμα 5.5) που κατασκευάστηκε με σκοπό την λήψη αμπούλων καθαρού σιλανίου. Στη συνέχεια γίνονται πλυσίματα της αμπουλοσυσκευής με μικρή ποσότητα του σιλανίου που αποστάζεται στη συσκευή ώστε αυτή να καθαριστεί από τυχόν ακαθαρσίες. Οι πιθανές προσμίξεις αντιδρούν με το σιλάνιο και μετατρέπονται σε αδρανείς ενώσεις ενώ το σιλάνιο που παραμένει απομακρύνεται στη γραμμή κενού. Στην αμπουλοσυσκευή αποστάζεται κατόπιν η απαραίτητη ποσότητα σιλανίου για τη λήψη των αμπούλων. Μικρή ποσότητα (~ 1 ml) αρκεί για να λάβει χώρα ο τερματισμός της αντίδρασης πολυμερισμού.

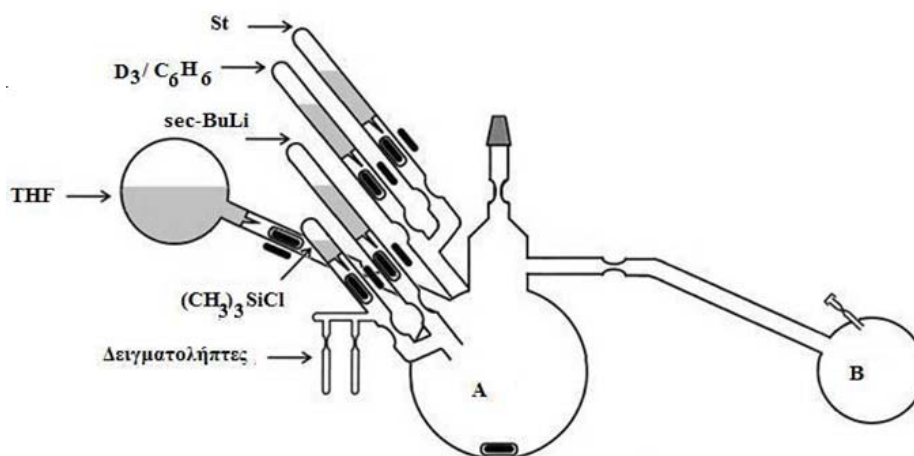
Για την περίπτωση των υπόλοιπων χλωροσιλανίων που συνιστούν τα αντιδραστήρια σύζευξης είναι απαραίτητο τις περισσότερες φορές εξαιτίας του ότι χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες ποσότητες με βάση τα moles του απαρχητή και κατ' επέκταση των ενεργών κέντρων, να αραιωθούν με ποσότητες καθαρού διαλύτη. Έτσι στην περίπτωση της σύνθεσης των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών που αναφέρονται στη παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν διαλύματα χλωροσιλανίων σε καθαρό βενζόλιο με χρήση κατάλληλων υάλινων συσκευών όπως είναι εκείνες της αραιώσεως του απαρχητή και η διαδικασία αφορά την απόσταξη αρχικά του καθαρού διαλύτη στην αμπουλοσυσκευή από την γραμμή υψηλού κενού και εν συνεχεία (αφού έχει προηγηθεί η απαέρωση και η σύντηξη της συσκευής από τη γραμμή υψηλού κενού) λαμβάνει χώρα η προσθήκη της ποσότητας του σιλανίου ώστε να παρασκευαστεί το διάλυμα που είναι απαραίτητο.

5.1.3. Διαδικασία Πολυμερισμού

Στα πλαίσια της παρούσα διδακτορικής διατριβής κρίθηκε απαραίτητη η σύνθεση δειγμάτων τόσο γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών, όσο και πιο περίπλοκων πολυμερών όπως γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B-b-A όσο και αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου (A-b-B)₃ και (A-b-B)₄. Εκείνο που είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί σε αυτό το σημείο είναι ότι σε κάθε περίπτωση όλα τα πολυμερικά υλικά που συντέθηκαν προέκυψαν από τα αρχικώς συντεθειμένα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B. Η διαφοροποίηση και η σύνθεση του καθενός από τα συμπολυμερή αυτά είναι αποτέλεσμα της χρήσης διαφορετικών αντιδραστηρίων σύζευξης.

5.1.3.1. Σύνθεση Γραμμικών Συμπολυμερών του τύπου A-b-B

Τα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, με A πολυστυρένιο (PS) και B πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) συντέθηκαν με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών. Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συμπολυμερών αυτών απεικονίζονται στο Σχήμα 5.9.

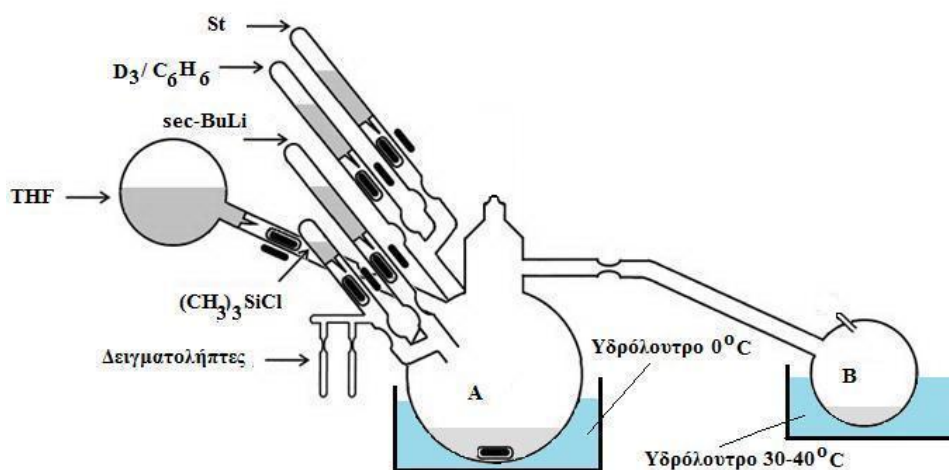


Σχήμα 5.9: Συσκευές πολυμερισμού για σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PDMS με διαδοχική προσθήκη μονομερών.

Η συσκευή αποτελείται από τον κύριο αντιδραστήρα (A), όπου γίνεται ο πολυμερισμός και το τμήμα καθαρισμού (B). Στο τμήμα A είναι προσαρμοσμένες οι αμπούλες των μονομερών στυρενίου και της εξαμέθυλοκυκλοτρισιλοξάνης, μία αμπούλα με την κατάλληλη ποσότητα απαρχητή sec-BuLi ώστε να προκύψει το μοριακό βάρος που είναι επιθυμητό κάθε φορά, μία αμπούλα με THF και μία αμπούλα που περιέχει χλωροτριμεθυλοσιλάνιο σαν μέσο τερματισμού. Επίσης, υπάρχουν δειγματολήπτες στους οποίους είναι δυνατόν να συλλεχτεί μικρή ποσότητα του ζωντανού πρώτου κλάδου ώστε στη συνέχεια να γίνει μοριακός χαρακτηρισμός του και να διαπιστωθεί ότι εμφανίζονται τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά την τοποθέτηση της συσκευής στην γραμμή υψηλού κενού και αφού ελεγχθεί με το tesla coil για την πιθανή ύπαρξη οπών απαερώνεται. Στη συνέχεια προστίθεται με σύριγγα μικρή ποσότητα διαλύματος n-BuLi σε εξάνιο μέσω του ελαστικού πώματος στο τμήμα καθαρισμού το οποίο και απομακρύνεται με σύντηξη του seal off αφού αυτό ξεπλυθεί με ικανή ποσότητα εξανίου. Έπειτα ακολουθεί απομάκρυνση του εξανίου προς την παγίδα υγρού αζώτου, οπότε και ακολουθεί απαέρωση της συσκευής.

Ακολούθως, αποστάζεται στην περιοχή του τμήματος καθαρισμού της συσκευής η απαιτούμενη ποσότητα βενζολίου που είναι και ο διαλύτης πολυμερισμού του πρώτου κλάδου. Η συσκευή απαερώνεται και απομακρύνεται από την γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη. Όταν το διάλυμα (βενζόλιο και n-BuLi) αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου και ξεπαγώσει εντελώς, η συσκευή ξεπλένεται με το διάλυμα ώστε όλες οι δραστικές προσμίξεις που βρίσκονται στα εσωτερικά της τοιχώματα και είναι πιθανό να αντιδράσουν με τον απαρχητή του πολυμερισμού (sec-BuLi) και να απενεργοποιήσουν ποσότητά του, να αντιδράσουν με το n-BuLi. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο - τρεις φορές και κατόπιν η συσκευή τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε το τμήμα καθαρισμού να βρίσκεται μέσα σε λουτρό θερμοκρασίας ~ 50 °C, σε όρθια στάση. Με αυτό τον τρόπο συντελείται απόσταξη του διαλύτη με επαναρροή στα εσωτερικά τοιχώματα ολόκληρης της συσκευής και ειδικότερα στον κεντρικό αντιδραστήρα πολυμερισμού, επιτυγχάνοντας την απομάκρυνση του εναπομείναντος n-BuLi και των προϊόντων αντίδρασής του με τις προσμίξεις. Αυτό είναι απαραίτητο να γίνει αρκετές φορές προκειμένου να απομακρυνθεί εντελώς και η ελάχιστη ποσότητα n-BuLi, διότι αποτελεί και αυτό απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού, με αποτέλεσμα την ανεπιθύμητη αλλαγή του μοριακού βάρους και διαφοροποίηση της κινητικής της αντίδρασης. Μετά το τέλος των ξεπλυμάτων της συσκευής ο διαλύτης συλλέγεται στο τμήμα καθαρισμού, αυτό βυθίζεται σε υδατόλουτρο ($\sim 30 - 40$ °C), ενώ η φιάλη του αντιδραστήρα πολυμερισμού βυθίζεται σε παγόνερο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.10 που ακολουθεί.

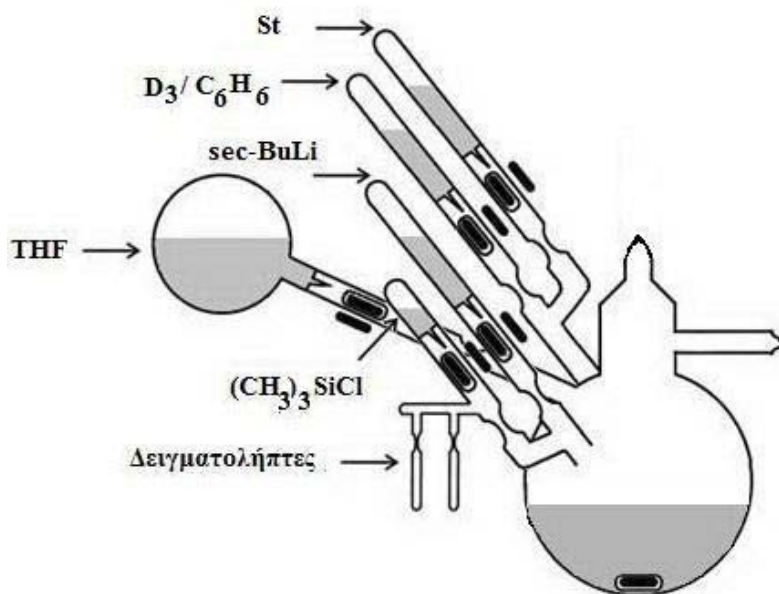


Σχήμα 5.10: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας απόσταξης του διαλύτη προς τον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού, μετά τον καθαρισμό της συσκευής με *n*-BuLi.

Εξαιτίας της διαφοράς στη θερμοκρασία αποστάζεται ο διαλύτης από το τμήμα καθαρισμού προς τον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού. Η διαδικασία απόσταξης του διαλύτη πρέπει να είναι ιδιαίτερα προσεκτική καθώς, αν υπάρχει μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στο τμήμα πολυμερισμού και στο τμήμα καθαρισμού, ο διαλύτης θα μεταφερθεί στο τμήμα πολυμερισμού με εκτόνωση, συμπαρασύροντας και ίχνη από το καθαριστικό μέσο (*n*-BuLi), επιφέροντας δυσάρεστες συνέπειες στον τελικό πολυμερισμό. Συγκεκριμένα όπως έχει ήδη αναφερθεί, θα τροποποιηθεί το μοριακό βάρος αλλά και η κατανομή μοριακών βαρών, αφού το *n*-BuLi παρουσιάζει πιο αργή κινητική έναρξης από το *sec*-BuLi που αποτελεί τον επιθυμητό απαρχητή πολυμερισμού.

Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του διαλύτη προς τον αντιδραστήρα πολυμερισμού, το τμήμα καθαρισμού, όπου έχει μείνει όλη η ποσότητα του *n*-BuLi, των προσμίξεων και ίχνη από τον διαλύτη (βενζόλιο) απομακρύνεται με σύντηξη.

Ο αντιδραστήρας για τον πολυμερισμό είναι αυτός που αναπαρίσταται στο Σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.11: Αντιδραστήρας πολυμερισμού για τα γραμμικά συμπολυμερή τύπου *PS-b-PDMS*.

Μετά την σύντηξη και αφού ο διαλύτης επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, γίνεται θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας του στυρενίου και το μονομερές αναμειγνύεται με τον διαλύτη. Στην συνέχεια θραύεται η αμπούλα του απαρχητή και αναδεύεται ώστε να ομογενοποιηθεί και να αντιδράσουν όλα τα μόρια του απαρχητή με το μονομερές όσο γίνεται πιο άμεσα. Παρατηρείται χαρακτηριστικό κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα που εμφανίζει το διάλυμα ανάλογα με το πόσο μεγάλο ή μικρό είναι το μοριακό βάρος του σχηματιζόμενου πολυστυρενίου και την ποσότητα του διαλύτη (αν το μονομερές είναι λίγο σε σχέση με τον διαλύτη τότε το χρώμα είναι πιο ανοικτό) αντίστοιχα.

Θεωρητικά ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται σε χρόνο εξαπλάσιο του χρόνου ημιζωής των μονομερών, δηλαδή σε χρόνο 1,5 ώρας για το στυρένιο αφού από τη βιβλιογραφία δίνεται ότι ο χρόνος ημιζωής για τον πολυμερισμό στυρενίου από οργανολιθιακούς απαρχητές σε μη-πολικό διαλύτη είναι περίπου $t_{1/2St}=15\text{min}$. Κατά σύμβαση ώστε να είναι απολύτως βέβαιο ότι έχει ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός το δείγμα αφήνεται για 18 ώρες περίπου και μετά από αυτό το χρονικό διάστημα λαμβάνεται ποσότητα από το διάλυμα του “ζωντανού” κλάδου A ($PS^{\cdot-}Li^+$) στον δειγματολήπτη που απομακρύνεται από την υπόλοιπη συσκευή με σύντηξη όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως. Αφού λοιπόν αφαιρεθεί ο δειγματολήπτης, ανοίγεται και τερματίζεται με μεθανόλη (μέσο τερματισμού για τον ανιοντικό πολυμερισμό) ώστε να ακολουθήσει μοριακός χαρακτηρισμός του δείγματος μέσω GPC και να προσδιοριστεί με ακρίβεια το μοριακό βάρος της πρώτης συστάδας, αφού η βαθμονόμηση της οργανολογίας GPC έχει πραγματοποιηθεί με πρότυπα γραμμικά PS ποικίλων μοριακών βαρών.

Το επόμενο στάδιο αφορά την προσθήκη της D_3 για την συνέχεια του συμπολυμερισμού. Σε αυτό το σημείο υπάρχουν δύο δυνατές συνθετικές πορείες. Η πρώτη

περίπτωση συμφωνεί με τον καθιερωμένο τρόπο συμπολυμερισμού της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης^{75,76,77} σύμφωνα με τον οποίο απαιτείται στοιχειομετρική ποσότητα. Εκτός όμως αυτού του τρόπου σύνθεσης δοκιμάστηκε και η σύνθεση με χρήση της διπλάσιας ποσότητας D₃, οπότε και ο πολυμερισμός της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης γίνεται με απόδοση 50% για την λήψη του επιθυμητού μοριακού βάρους.

Αναφορικά με τον πρώτο τρόπο σύνθεσης μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου ή του ισοπρενίου αντίστοιχα ακολουθεί θραύση της αμπούλας της D₃ και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για τουλάχιστον 24 ώρες. Στο στάδιο της προσθήκης της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης, 1-2 μονομερικές μονάδες της D₃ αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα του πολυστυρενίου. Αυτό γίνεται αντιληπτό με τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος που ολοκληρώνεται μετά από μερικές ώρες, ανάλογα ξανά με το πόσο μεγάλο ή μικρό είναι το επιθυμητό μοριακό βάρος. Όταν αποχρωματιστεί το διάλυμα ή δεν μεταβάλλεται πλέον το χρώμα του, θραύεται η αμπούλα του THF με σκοπό την δημιουργία διαλύματος κατά προσέγγιση C₆H₆/THF:1/1. Με την προσθήκη του THF ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού της D₃. Αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3-4 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται το διάλυμα σε σταθερό θερμοκρασιακό χώρο, στους -20°C για χρονικό διάστημα 7 - 10 ημερών (ανάλογα με το μοριακό βάρος) οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Με την μείωση της θερμοκρασίας αποφεύγονται οι παράπλευρες ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις αποικοδόμησης της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (back biting ή redistribution reactions)^{78,79} (Σχήμα 5.12).

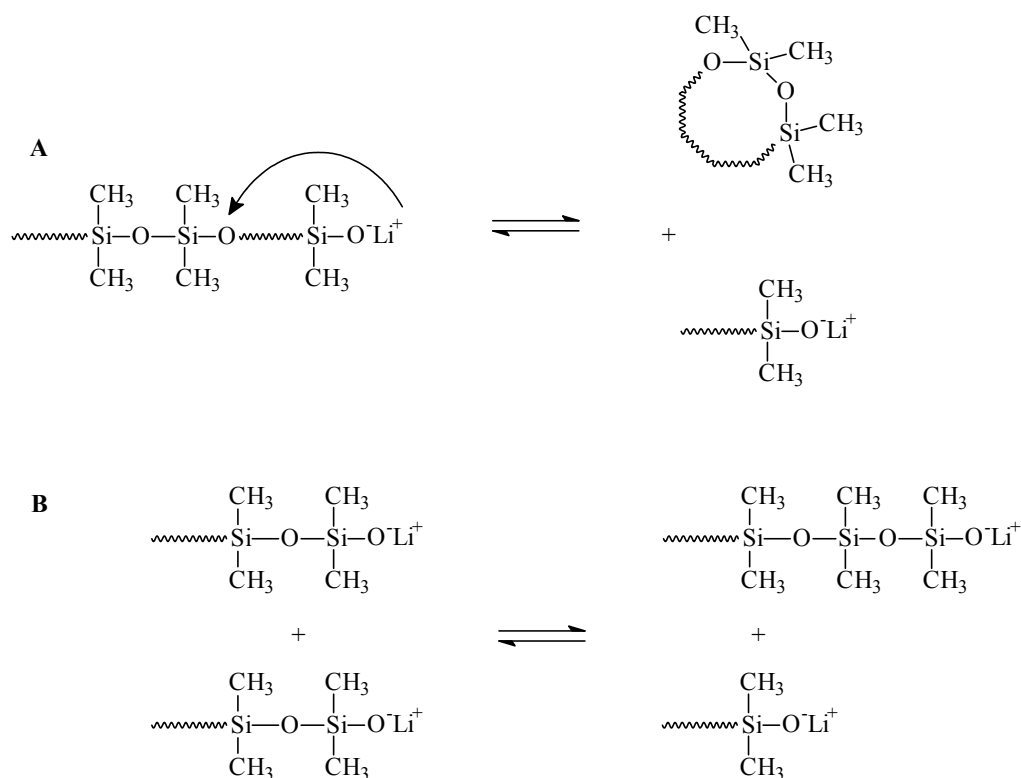
⁷⁵ Zilliox, J.E.; Roovers, J.E.L.; Bywater, S.; *Macromolecules*, **1975**, 8, 573.

⁷⁶ Almdal, K.; Mortensen, K.; Ryan, A.J.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 5940.

⁷⁷ Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 6993.

⁷⁸ Zavin, B.G.; Zhdanov, A.A.; Scibiorek, M.; Chojnowsky, J.; *Eur Polym J*, **1985**, 21, 135.

⁷⁹ Hadleton, D.M.; Bon, S.A.; Robinson, K.L.; Emery, N.J.; Moss, I.; *Macromol Chem Phys*, **2000**, 201, 694.



Σχήμα 5.12: Ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις πολυμερισμού εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης όπου: A) Ενδομοριακές Αντιδράσεις (back-biting reactions), B) Διαμοριακές αντιδράσεις (redistribution reactions).

Στην άλλη συνθετική μέθοδο, όπου χρησιμοποιείται διπλάσια ποσότητα σιλοξανικού μονομερούς, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου ακολουθεί θραύση της αμπούλας της D_3 και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για τουλάχιστον 24 ώρες. Στο στάδιο της προσθήκης της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης, 1-2 μονομερικές μονάδες της D_3 αντιδρούν και πάλι όπως περιγράφηκε προηγουμένως με τα ενεργά μακροανιόντα του πολυστυρενίου. Παρατηρείται ξανά αποχρωματισμός του διαλύματος του $PS^{(-)}Li^{(+)}$, ένδειξη ότι 1-2 μονομερικές μονάδες της D_3 αντιδρούν με τα ενεργά μακροανιόντα του πολυστυρενίου. Όταν αποχρωματιστεί το διάλυμα, θραύεται η αμπούλα του THF και ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού της D_3 . Το διάλυμα παραμένει υπό ισχυρή ανάδευση για 4 ώρες στους $25^{\circ}C$ μέχρι να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός της D_3 , αφού η ποσότητα του μονομερούς είναι διπλάσια της στοιχειομετρικής και η αντίδραση αυτή έχει απόδοση 50%. Η τοποθέτηση της συσκευής σε χαμηλή θερμοκρασία αντίθετα με την προηγούμενη μέθοδο δεν είναι απαραίτητη επειδή είναι πολύ γρήγορη η διαδικασία του συμπολυμερισμού και δεν είναι δυνατό να εμφανιστούν οι παράπλευρες αντιδράσεις με αποτέλεσμα την απώλεια ελέγχου του μοριακού βάρους και της τελικής κατανομής μοριακών βαρών.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PDMS απεικονίζονται αναλυτικά στα Σχήματα 5.13 και 5.14 αντίστοιχα για την μέθοδο στοιχειομετρικής προσθήκης και διπλάσιας ποσότητας. Στα τέλος με σχηματικό τρόπο

Εν τούτοις όμως η μέθοδος αυτή δεν συνιστάται για τις περιπτώσεις σύνθεσης πιο πολύπλοκων δειγμάτων, που θα αναφερθούν στη συνέχεια, καθώς για την πραγματοποίηση των συζεύξεων, απαιτείται αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα η ύπαρξη της επιπλέον ποσότητας μονομερούς D₃ στο διάλυμα είναι δυνατό να δράσει ανταγωνιστικά ως προς τη διαδικασία και να μην επιτρέψει την παρασκευή των επιθυμητών τελικών προϊόντων.

Υπάρχουν σημαντικές αιτιολογήσεις της παραπάνω υπόθεσης καθώς για παράδειγμα υπάρχει η δυνατότητα εξαιτίας της ύπαρξης ζωντανών ενεργών κέντρων τα οποία δεν έχουν αντικατασταθεί από το αντιδραστήριο σύζευξης, παρουσία μονομερούς να συνεχιστεί η διάδοση μόνο σε ορισμένες αλυσίδες με αποτέλεσμα να προκύψει μη ελεγχόμενη αύξηση στο μοριακό βάρος και εκτός αυτού διεύρυνση της καμπύλης μοριακών βαρών, κατ' επέκταση αύξηση της κατανομής μοριακών βαρών με κίνδυνο την σύνθεση εντέλει απλών συμπολυμερών και όχι τρισυσταδικών συμπολυμερών, τα οποία επιπρόσθετα δεν εμφανίζουν μονοδιασπορά.

Σημαντικός επίσης παράγοντας είναι ότι η ενδεχόμενη έναρξη του πολυμερισμού με την επιπλέον προσθήκη μονομερών στις ήδη σχηματισμένες μακρομοριακές αλυσίδες μπορεί έπειτα από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να είναι η αιτία εμφάνισης αντιδράσεων απο-πολυμερισμού της σιλοξανικής συστάδας. Ο τρόπος με το οποίο θα λάβει χώρα η αποικοδόμηση είναι κυρίως με αντιδράσεις ανακατανομής εξαιτίας της περίσσειας του μονομερούς καθώς επίσης και του ότι η θερμοκρασία του συστήματος πλέον δεν είναι -20 °C αλλά θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που αυξάνει τις παράπλευρες αντιδράσεις. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι παρουσία THF ο πολυμερισμός της D₃ προχωρά σε ποσοστό ~50 - 60% σε χρονικό διάστημα 2-4 ωρών ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος.

5.1.3.2. Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών PS-b-PDMS-b-PS

Η διαδικασία σύνθεσης των τρισυσταδικών τριπολυμερών PS-b-PDMS-b-PS είναι ακριβώς η ίδια με αυτή των συμπολυμερών PS-b-PDMS με μόνη διαφορά ότι αντί για αντιδραστήριο τερματισμού χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήριο σύζευξης ώστε να λάβει χώρα η σύνθεση του επιθυμητού τελικού πολυμερούς⁷⁶. Ως αντιδραστήριο σύζευξης χρησιμοποιήθηκε το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο [(CH₃)₂SiCl₂] σε περίσσεια 10% επί του μισού των ενεργών κέντρων. Είναι κατανοητό ότι υπάρχει περίσσεια των ενεργών κέντρων πριν την σύζευξη με σκοπό την πλήρη αντικατάσταση των -Cl από τις επιθυμητές μακρομοριακές αλυσίδες. Διαφορετικά, θα προέκυπτε η δημιουργία σταυροδεσμών και άρα η σύνθεση διασταυρωμένων πολυμερών. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS-b-PS δίνονται στο Σχήμα 5.15.

αρχικά σε ένα καλό διαλύτη για όλες τις συστάδες του προκειμένου να σχηματιστεί αραιό διάλυμα (περίπου 1% w/v). Ακολουθεί προσθήκη ενός μη διαλύτη μέχρι το σημείο της δημιουργίας θολώματος, το οποίο και προσομοιάζει με τις συνθήκες θ. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι δεν πρόκειται για συνθήκες θ καθώς το θόλωμα οφείλεται στη παρουσία διαλύτη και μη-διαλύτη και όχι σε ένα θ διαλύτη για το πολυμερές. Με αύξηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται η διαλυτοποίηση του πολυμερούς (εξαφανίζεται το θόλωμα και το διάλυμα είναι διαυγές) και στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε ίδιας θερμοκρασίας διαχωριστική χοάνη εφοδιασμένη με στρόφιγγα τεφλόν. Στη συνέχεια με τη μείωση της θερμοκρασίας ώστε να λάβει το σύστημα την θερμοκρασία του περιβάλλοντος το διάλυμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις, την φάση με το επιθυμητό πολυμερές και την φάση με τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Ο διαχωρισμός αυτός στις δύο διαφορετικές φάσεις εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την χημική σύσταση των μακρομορίων.

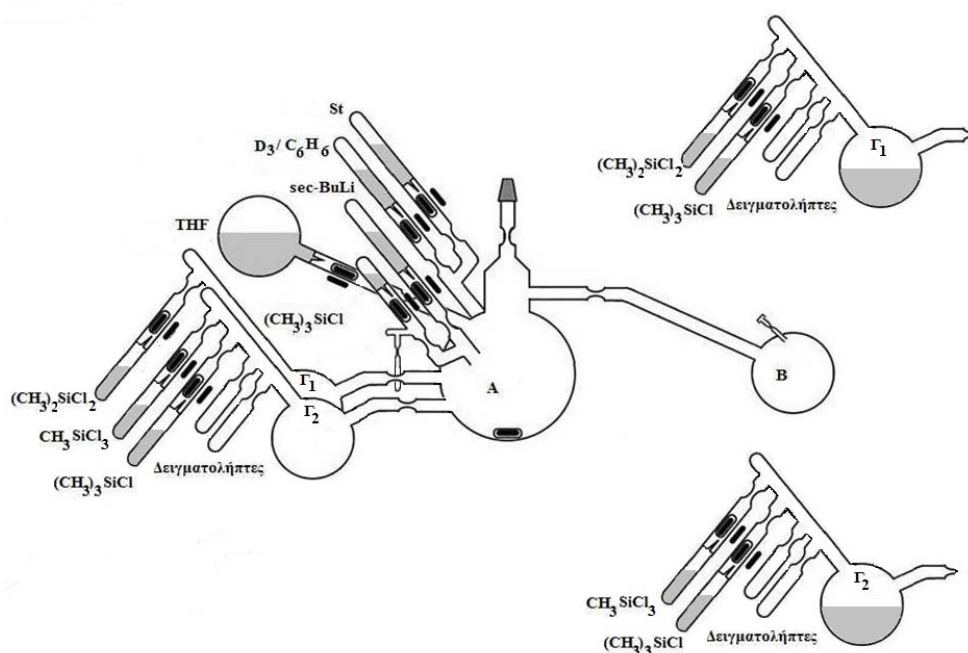
Για την κλασματοποίηση των τρισυσταδικών συμπολυμερών και των αστεροειδών συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως σύστημα διαλύτη / μη διαλύτη το τολουόλιο και η μεθανόλη αντίστοιχα, ενώ σημαντικός παράγοντας ήταν και οι θερμοκρασία του χώρου στον οποίο έγινε η κλασματοποίηση και η οποία ήταν σταθερή στους 20 °C (σταθερός εξαερισμός και κλιματισμός του χώρου κλασματοποίησης).

5.1.5. Παρατηρήσεις στη Σύνθεση των Πολυμερών

Στην παρούσα διδακτορική διατριβής εκτός της σύνθεσης δειγμάτων έγινε προσπάθεια της μελέτης της διαφοράς των μορφολογικών χαρακτηριστικών ως αποτέλεσμα της σύνθεσης πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών, όπως άλλωστε έχει ήδη αναφερθεί. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτού του είδους η μελέτη κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν πολυμερή που να προκύπτουν από όσο γίνεται παρόμοιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό η σύνθεση των δειγμάτων τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-PDMS-PS (για συντομία πλέον θα αναφέρεται ως ABA) και των αστεροειδών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους του τύπου [για συντομία (AB)₃ και (AB)₄] προέκυψε από τα ίδια δισυσταδικά συμπολυμερή (για συντομία AB), με κατασκευή τροποποιημένων γυάλινων αντιδραστήρων οι οποίοι παρείχαν τη δυνατότητα διαχωρισμού της ποσότητας του συμπολυμερούς σε τρία ή ακόμα και τέσσερα μέρη. Το ένα μέρος χρησιμοποιήθηκε για μοριακό και μορφολογικό χαρακτηρισμό καθώς επίσης και θερμική ανάλυση ενώ τα άλλα δύο ή τρία μέρη χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις των δειγμάτων των ABA, (AB)₃ και (AB)₄ με τη χρήση των καθορισμένων αντιδραστηρίων σύζευξης για τη κάθε περίπτωση.

Ο τροποποιημένος γυάλινος αντιδραστήρας αποτελείται στην ουσία από το κεντρικό αντιδραστήρα για την παρασκευή του αρχικού συμπολυμερούς τύπου πολυστυρένιο-πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και δύο ή ακόμα και τρεις μικρότερους αντιδραστήρες. Στους

μικρότερους αντιδραστήρες είναι προσαρτημένες οι αμπούλες των αντιδραστηρίων σύζευξης, το μέσο τερματισμού ούτως ώστε να λάβει χώρα πλήρης τερματισμός μετά την επιτυχή σύζευξη για τα ενεργά κέντρα τα οποία δεν έχουν συζευχθεί, καθώς επίσης και δειγματολήπτες για έλεγχο της πορείας της σύζευξης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι κατά τον διαχωρισμό του πρωταρχικού συμπολυμερούς στους μικρότερους αντιδραστήρες πρέπει να χρησιμοποιηθεί υγρό άζωτο ώστε να παγώσει πλήρως το μίγμα και να είναι δυνατή η αποκοπή με σύντηξη στις κατάλληλες στενώσεις, αφού εξαιτίας της ύπαρξης του πολικού διαλύτη THF σε μεγάλη ποσότητα είναι αρκετές οι πιθανότητες να υπάρξει απενεργοποίηση ενεργών κέντρων λόγω της πυρόλυσης του THF προς σχηματισμό νερού και να μην επιτευχθούν τελικά επιτυχημένες οι διαδικασίες των συζεύξεων. Στο Σχήμα 5.18 που ακολουθεί παρουσιάζεται ο γυάλινος αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή δύο των δειγμάτων τύπου ABA και (AB)₃. Αντίστοιχος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε και για τη σύνθεση δειγμάτων ABA, (AB)₃ και (AB)₄, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση εκείνη υπάρχουν τρεις μικρότεροι αντιδραστήρες και το διάλυμα διαχωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Στο σχήμα είναι δύσκολο να διακριθεί ο δευτερεύον γυάλινος αντιδραστήρας στον οποίο ολοκληρώθηκε η σύζευξη για την παρασκευή του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς. Για το λόγο αυτό στο ίδιο σχήμα δίνονται και οι μικρογραφίες με τους τελικούς αντιδραστήρες Γ₁ και Γ₂ για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και το αστεροειδές συμπολυμερές τριών κλάδων αντίστοιχα, που προέκυψαν μετά την διαδικασία του διαχωρισμού, στο στάδιο πριν από την προσθήκη στο διάλυμα του ζωντανού συμπολυμερούς AB, και των αντιδραστηρίων σύζευξης διμεθυλοδιχλωροσιλανίου και τριμεθυλοδιχλωροσιλανίου ανάλογα με την απαιτούμενη αρχιτεκτονική.



Σχήμα 5.18: Εξειδικευμένοι γυάλινοι αντιδραστήρες σύνθεσης πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερών από το ίδιο πρόδρομο δισυσταδικό συμπολυμερές.

5.1.6. Πρωτόκολλα Συνθετικής Πορείας

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν τα πρωτόκολλα σύνθεσης των πολυμερικών υλικών που συντέθηκαν. Πλήρης αναφορά στα δείγματα θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο όπου παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα. Καθ' υπέρβαση θα γίνει αναφορά σε τέσσερα από τα δείγματα τα οποία συντέθηκαν έτσι ώστε να δοθούν με ακρίβεια οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν.

Έτσι λοιπόν για τη σύνθεση του δείγματος AB-1 και κατ' επέκταση των ABA-1, (AB)₃-1 και (AB)₄-1 χρησιμοποιήθηκαν τετραϋδροφουράνιο (THF) (Fisher Scientific, 99.99%) και βενζόλιο (Panreac, 99.8%), ως διαλύτες για τον πολυμερισμό, καθαρισμένα με διαδικασίες απαερώσεων παρουσία υδριδίου του ασβεστίου (CaH₂) (Aldrich, 95%) και για τους δύο και επιπρόσθετα με απόσταξη σε κράμα νατρίου καλίου (Na/K: 1/3) για την περίπτωση του THF, και παρουσία πολυστερυλολιθίου για το βενζόλιο. Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε το δευτεροταγές βουτυλολιθίο (sec-BuLi) (Aldrich, 1.4M διάλυμα σε κυκλοεξάνιο) το οποίο αραιώθηκε σε καθαρισμένο βενζόλιο σε ειδική γυάλινη αμπουλοσυσκευή. Το πρώτο μονομερές το στυρένιο (St) (Acros Organics, 99%) καθαρίστηκε όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία από υδρίδιο του ασβεστίου, διβούτυλο-μαγνήσιο (Aldrich, 1M διάλυμα σε επτάνιο) και αποθηκεύτηκε σε βαθμονομημένες αμπούλες. Το δεύτερο μονομερές, η εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D₃) (Acros Organics, 98%), αφού διαλύθηκε σε καθαρισμένο βενζόλιο, αφυδατώθηκε από υδρίδιο του ασβεστίου και στη συνέχεια καθαρίστηκε διαδοχικά δύο φορές από πολυστερυλολιθίο. Το καθαρό διάλυμα της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης αποθηκεύτηκε σε ειδική γυάλινη αμπουλοσυσκευή για κάθε χρήση. Τα απαραίτητα χλωροσιλάνια - αντιδραστήρια σύζευξης και συγκεκριμένα το τετράχλωροσιλάνιο (SiCl₄) (Acros Organics, 99.8+%), μεθυλοτριχλωροσιλάνιο (CH₃SiCl₃) (Acros Organics, 98+%), διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο ((CH₃)₂SiCl₂) (Acros Organics, 98+%), και τερματισμού το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο ((CH₃)₃SiCl) (Aldrich, 99%) καθαρίστηκαν υπό κενό από υδρίδιο του ασβεστίου και αποθηκεύτηκαν σε αμπούλες. Η μεθανόλη (Fluka, 99.9%) που χρησιμοποιήθηκε για τον τερματισμό των ενεργών κέντρων από τους δειγματολήπτες δεν πέρασε κάποιο στάδιο καθαρισμού, παρά μόνο προσθήκη κρεζόλης που λειτουργεί ως σταθεροποιητής ώστε να εμποδίσει την οξειδωση του πολυμερούς.

Ο πρώτος κλάδος συντέθηκε με τη χρήση 14.2 g στυρενίου (0.136 mol) και του απαρχητή δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (sec-BuLi) (1.246 mmol), σε 250 ml βενζολίου. Ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται σε 12-18 ώρες. Την επόμενη μέρα μικρή ποσότητα του διαλύματος αφαιρέθηκε για να γίνει μοριακός χαρακτηρισμός μέσω GPC οπότε και προσδιορίστηκε το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό για τον πρώτο κλάδο (11400 g/mol). Στη συνέχεια προστέθηκαν 17.8 gr (0.080 mol) εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης ώστε να

αρχίσει η διαδικασία πολυμερισμού της με διάνοιξη του σιλοξανικού δακτυλίου, η οποία διαρκεί περίπου 18 ώρες. Το επόμενο στάδιο περιελάμβανε την προσθήκη στο διάλυμα 250 ml τετραϋδροφουρανίου (THF) ώστε να γίνει περισσότερο πολικό το περιβάλλον και να συνεχιστεί η διάδοση του πολυμερισμού, ενώ μετά από 4 ώρες το δείγμα τοποθετήθηκε σε καταψύκτη σταθερής θερμοκρασίας (-20 °C) για μία εβδομάδα. Μετά το τέλος του πολυμερισμού και της δεύτερης συστάδας, έγινε δειγματοληπτικός έλεγχος και αναλόγως το διάλυμα χωρίστηκε σε τρία μέρη ώστε να ξεκινήσουν οι διαδικασίες των συζεύξεων με το μοριακό βάρος να υπολογίζεται στα 14350 g/mol για τη συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης).

Για τις συζεύξεις χρησιμοποιήθηκαν το διχλωρομεθυλοσιλάνιο (0.5607 mmol) για την παρασκευή του δείγματος ABA-1, το τριχλωρομέθυλοσιλάνιο (CH_3SiCl_3) (0.3738 mmol) για την παρασκευή του δείγματος (AB)₃-1, το τετράχλωροσιλάνιο (SiCl_4) (CH_3)₂SiCl₂) (0.2804 mmol) για την παρασκευή του δείγματος (AB)₄-1. Ανά χρονικά διαστήματα 15, 30, 45 και 60 ημερών έγινε λήψη δειγματοληπτών για τον έλεγχο της πορείας σύζευξης από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών. Εφόσον τα πειράματα χρωματογραφίας έδειξαν ότι δεν υπήρχε αύξηση στο μοριακό βάρος ή διαφοροποίηση ποιοτική-ποσοτική στην αναλογία των κορυφών, προστέθηκε μικρή ποσότητα τριμεθυλοχλωροσιλάνιου (CH_3)₃SiCl στο διάλυμα, ώστε να τερματιστούν τα ενεργά κέντρα και να ολοκληρωθεί έτσι η διαδικασία της σύζευξης. Στη συνέχεια ο γυάλινος αντιδραστήρας ανοίχθηκε και το δείγμα καταβυθίστηκε σε ίση ποσότητα μη διαλύτη σταθεροποιημένης μεθανόλης. Το επόμενο στάδιο ήταν η ξήρανση σε φούρνο κενού και η κλασματοποίηση του. Τέλος το δείγμα απαλλαγμένο πλήρως από ενδιάμεσα προϊόντα επαναξηράνθηκε και αποθηκεύτηκε υπό κενό. Από τα τελικά αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό για τα τελικά γραμμικά τρισυσταδικό και μη γραμμικά δισυσταδικά αστεροειδή συμπολυμερή ήταν: για το ABA-1: 51500 g/mol, για το (AB)₃-1: 77250 g/mol, και για το (AB)₄-1: 103000 g/mol.

5.2. Μοριακός Χαρακτηρισμός

Ο μοριακός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών όσον αφορά στα πειράματα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και τα πειράματα ωσμωμετρίας μεμβράνης, ενώ για τα πειράματα φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που ανήκει στο Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του ίδιου Πανεπιστημίου (Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι.).

5.2.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC ή GPC)

Η μέθοδος της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών αποτέλεσε την βασική οργανολογία για τη σύνθεση των συμπολυμερών, αφού με βάση αυτή προσδιορίζονταν αρχικά τα μοριακά χαρακτηριστικά της πρώτης συντιθέμενης συστάδας (\overline{M}_n, I) και στη συνέχεια μετά το τέλος του πολυμερισμού προσδιορίζονταν το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του συμπολυμερούς. Κάθε φορά ελέγχονταν και το εάν εμφανίζονταν δευτερεύουσες κορυφές στα σχηματιζόμενα συμπολυμερή (περίπτωση απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων της πρώτης συστάδας). Επίσης για τα πολύπλοκας αρχιτεκτονικής δείγματα ελέγχονταν με δειγματολήπτες ανά τακτά χρονικά διαστήματα η πορεία της σύζευξης με την παρατήρηση της αύξησης της έντασης των επιθυμητών κορυφών. Χρησιμοποιήθηκαν δύο οργανολογίες που διαθέτει το Εργαστήριο για τις μετρήσεις. Το πρώτο αποτελούνταν από συστοιχία εξαρτημάτων που ήταν η ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης της εταιρείας Thermo Finnigan, συστοιχία συνδεδεμένων σε σειρά στηλών της εταιρείας Polymer Alliance, ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) μοντέλο Shodey RI-101 και ηλεκτρονικός υπολογιστής για την καταγραφή των δεδομένων. Το δεύτερο σύστημα ήταν το PL-GPC 50 της Polymers Laboratories, που ενσωμάτωνε στο εσωτερικό του όλα τα επιμέρους εξαρτήματα (αντλία, συστοιχία στηλών κτλ) εφοδιασμένο και αυτό με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης.

Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες του τύπου PLgel 5μm mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες της τάξης 10^2 - 10^6 Å, συνδεδεμένων σε σειρά όπως αναφέρθηκε ήδη παραπάνω. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν τετραϋδροφουράνιο (THF) με παροχή 1 ml/min και σε θερμοκρασία 30°C. Η βαθμονόμησης του οργάνου έγινε με την χρήση 10 πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου, της εταιρείας Polymers Laboratories, που κάλυπταν το εύρος μοριακών βαρών από 40×10^3 έως 3.5×10^6 g/mol. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των προς εξέταση δειγμάτων ήταν κατά προσέγγιση 0.1 w/v σε διαλύτη THF (συνολικός όγκος διαλύματος 5 ml).

5.2.2. Ωσμωμετρία Μembrάνης (MO)

Το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, \overline{M}_n , αρχικά προσδιορίζονταν όπως αναφέρθηκε προηγουμένως από την χρωματογραφία, αλλά η χρωματογραφία είναι μέθοδος που δίνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς με έμμεσο τρόπο και τα αποτελέσματα γίνονται αποδεκτά μόνο για πολυμερή ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τα πρότυπα βαθμονόμησης. Οπότε η χρήση ωσμωμετρίας μεμβράνης είναι απαραίτητη για το προσδιορισμό του μοριακού βάρους με μεγαλύτερη ακρίβεια. Χρησιμοποιήθηκε το ωσμόμετρο της Εταιρείας Gonotec, μοντέλο Osmomat 090 με θερμοκρασία κυψελίδας σταθερή στους 35 °C. Ο διαλύτης που υιοθετήθηκε για τα πειράματα ήταν απεσταγμένο

τολουόλιο από επαναρροή σε υδρίδιο του ασβεστίου, ώστε να μην υπάρχουν ίχνη υγρασίας, και μεμβράνη κυτταρίνης, ικανή να δώσει αποτελέσματα στο εύρος μοριακών βαρών για τα όλα τα πολυμερή που συντέθηκαν.

Από την ωσμωμετρία μεμβράνης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με μεγάλη ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό. Ο προσδιορισμός έγινε από το διάγραμμα $(\pi / c)^{1/2} = f(c)$, όπου π η ωσμωτική πίεση και c η συγκέντρωση σε g/ml. Η διαδικασία μετρήσεων περιελάμβανε τη δημιουργία πέντε διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων.

5.2.3. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των συντιθέμενων συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H -NMR). Παρασκευάστηκαν πολύ αραιά διαλύματα των συντιθέμενων συμπολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3). Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ένα φασματόμετρο της εταιρείας Brüker AMX-400 (συχνότητα συντονισμού ^1H 400 MHz) και ένα φασματόμετρο της εταιρείας Brüker AC-250 (συχνότητα συντονισμού ^1H 250 MHz) ενώ οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, 22 °C.

Οι περιοχές χημικής μετατόπισης που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της σύστασης των συμπολυμερών ήταν για την περίπτωση των συμπολυμερών τύπου PS-b-PDMS οι χημικές μετατοπίσεις στις περιοχές των 6.2 ppm - 7.2 ppm που αντιστοιχούν στα πέντε αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου του στυρενίου και οι αντίστοιχες στα 0.0 ppm - 0.14 ppm που αντιστοιχούν στα έξι μεθυλικά πρωτόνια της δομικής μονάδας του PDMS.

5.3. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των συντεθειμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας Πολυμερών του Καθηγητή Rong-Ming Ho με τη βοήθεια του Υποψήφιου Διδάκτορα Chao-Chun Chen και του Μεταπτυχιακού Φοιτητή Ting-Ya Lo, στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Πανεπιστημίου Tsing Hua, και στο Εθνικό Ερευνητικό Κέντρο Ακτινοβολίας Σύγχροτου (NSRRC) στην πόλη Hsinchu της Taiwan, στη Δημοκρατία της Κίνας.

5.3.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) και Ηλεκτρονική Τομογραφία (3D-TEM)

Για την παρατήρηση της μορφολογίας των δειγμάτων που συντέθηκαν μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης. Η διαδικασία μετρήσεων απαιτεί τη δημιουργία ενός λεπτού φιλμ από το κάθε πολυμερές. Η μορφολογία που πρέπει να μελετηθεί είναι η μορφολογία ισορροπίας του συμπολυμερούς οπότε οι φάσεις των δύο συστατικών να έχουν υποστεί μικροφασικό διαχωρισμό και το σύστημα να βρίσκεται σε μία κατάσταση όσο το δυνατό πιο κοντά στη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Εάν δεν επέλθει καλή εξισορρόπηση του συστήματος είναι δυνατόν να εμφανιστεί διαφορετική μορφολογία από εκείνη της μορφολογίας ισορροπίας ή το σύστημα να εμφανίσει έλλειψη τάξης με αποτέλεσμα να μην γίνει σωστός μορφολογικός χαρακτηρισμός. Για το λόγο αυτό τα μοριακά χαρακτηριστικά επιλέχθηκαν ώστε το γινόμενο χN σε όλες τις περιπτώσεις να έχει τιμές μεγαλύτερες του 50.

Από το κάθε συμπολυμερές προέκυψε αρχικά διάλυμα συγκέντρωσης 10 % w/v σε τολουόλιο που είναι σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης για τις συστάδες του πολυστυρενίου και της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Ποσότητα του διαλύματος τοποθετήθηκε σε μικρό γυάλινο φυαλίδιο, καλύφθηκε με αλουμινόχαρτο και ο διαλύτης αφέθηκε να εξατμιστεί αργά από το διάλυμα για χρονικό διάστημα περίπου μίας εβδομάδας σε θερμοκρασία δωματίου. Μέσα στο φυαλίδιο σχηματίστηκε το φιλμ του συμπολυμερούς το οποίο και τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για επιπλέον ξήρανση από τον διαλύτη για μία ημέρα σε θερμοκρασία 25 °C. Το σχηματιζόμενο φιλμ έχει σχήμα δίσκου όση η διάμετρος του φυαλιδίου, περίπου 2,5cm και πάχος περίπου 1 mm. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει τη λήψη ενός μικρού μέρους από το φιλμ και την ανόπτηση του στους 130 °C για χρονικό διάστημα τεσσάρων ημερών, κατά την οποία οι αλυσίδες του συμπολυμερούς διευθετούνται καλύτερα και σε απόλυτη θερμοδυναμική ισορροπία. Στην συνέχεια λήφθηκε μικρό τριγωνικό κομμάτι από το φιλμ και τοποθετήθηκε σε ειδική βάση ρητίνης όπου στερεώθηκε με ακρυλική κόλλα.

Το επόμενο και ίσως πιο σημαντικό στάδιο της προετοιμασίας για μικροσκοπική παρατήρηση του δείγματος είναι η μικροτόμησή του. Για την μικροτόμηση γίνεται χρήση ειδικής διάταξης που ονομάζεται υπερκρυομικροτόμος. Ο υπερκρυομικροτόμος αποτελείται από ένα γυάλινο μαχαίρι για την προκαταρκτική επεξεργασία του δείγματος και ένα ειδικό μαχαίρι από διαμάντι για τη λήψη των τελικών υμενίων. Ο θάλαμος του δείγματος, το δείγμα και τα μαχαίρια ψύχονται με υγρό άζωτο σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των δύο συστατικών των συμπολυμερών ώστε το δείγμα να είναι αρκετά σκληρό και η διαδικασία κοπής των υμενίων να μη προκαλεί σε αυτό μηχανικές παραμορφώσεις. Η θερμοκρασία κοπής επιλέχθηκε για το δείγμα και τα μαχαίρια στους -150 °C πολύ πιο κάτω από τις θερμοκρασίες υαλώδους μεταπτώσεως των δύο συστάδων

($T_g^{PS} \sim 100$ °C και $T_g^{PDMS} \sim 126$ °C). Τα υμένια που προκύπτουν έχουν πάχος 200-1000 Å με διαστάσεις 1-2 μm και συλλέχθηκαν πάνω από την επιφάνεια του αδαμάντινου μαχαιριού με τη χρήση ειδικής λαβίδας με τριχοειδές άκρο και τοποθετήθηκαν πάνω σε μικροσκοπικά χάλκινα δικτυωτά δισκία (grids). Τα δισκία είχαν εξαγωνική δικτύωση, με διαστάσεις 600 mesh και μέσα από τις οπές αυτές γίνεται η παρατήρηση του δείγματος. Η ποιότητα και το πάχος των υμενίων πιστοποιήθηκε και με τη χρήση στερεο-οπτικού μικροσκοπίου και γίνεται η επιλογή των καλύτερων και πιο λεπτών υμενίων.

Όλα τα δείγματα τα οποία εξετάστηκαν μορφολογικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ήταν συμπολυμερή και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερικά υλικά αποτελούμενα από συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στην ηλεκτρονική πυκνότητα μεταξύ των δύο συστάδων, προκύπτει αυξημένη αντίθεση και για τον λόγο αυτό δεν χρειάζεται να υποστούν διαδικασία βαφής (staining) με κάποια ειδική χρωμοφόρα ουσία αποτελούμενη από βαρέα μέταλλα.

Τα υμένια των δειγμάτων εξετάστηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης τύπου JEOLTEM-2100x.

5.3.2. Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)

Για τα πειράματα σκέδασης Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες χρησιμοποιήθηκε μέρος του φιλμ που έχουν ήδη παρασκευαστεί (με τον τρόπο που αναφέρθηκε προηγουμένως) και έχει ήδη υποστεί θερμική κατεργασία. Αποκόπτεται ένα κομμάτι με διαστάσεις περίπου 5 mm x 5 mm και τοποθετείται σε ειδική βάση.

Οι μετρήσεις 2D SAXS/WAXD πραγματοποιήθηκαν στη γραμμή BL23A στο σταθμό SWAXS στο Εθνικό Ερευνητικό Κέντρο Ακτινοβολίας Σύγχροτρου (NSRRC) στην Taiwan. Η δέσμη ακτίνων X ήταν κατευθυνόμενη από ένα καθρέπτη και ένα μονοχρωμάτορα διπλού κρυστάλλου από γερμάνιο (επίπεδο 111). Το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X είναι 0.1033nm και το διάφραγμα της δέσμης ήταν ένας δίσκος διαμέτρου 4mm κατασκευασμένος από ταντάλιο. Χρησιμοποιήθηκε ένας ανιχνευτής CCD ακτίνων X της εταιρείας MAR (MAR USA) δύο διαστάσεων με διάμετρο στοιχειώδους εικονοστοιχείου (detector pixel size) 0.158 mm και η απόσταση μεταξύ του δείγματος και του ανιχνευτή ορίστηκε στα 3093.15 mm. Το κέντρο της ακτινοβολίας ήταν για το ζεύγος (X,Y) (512.1, 581) και η ενέργεια των φωτονίων ακτίνων X ήταν ίση με 12 keV. Τέλος τα δύο διαστάσεων διαγράμματα SAXS καταγράφηκαν από τον ανιχνευτή με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού UNIX στους υπολογιστές του ινστιτούτου και με κατάλληλο πρόγραμμα μετατράπηκαν σε μορφή τέτοια ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν σε μονοδιάστατη απεικόνιση [$I(q)$ vs q ή $\log I(q)$ vs q].

5.4. Θερμική Ανάλυση

Η θερμική ανάλυση των συνθετιμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας Πολυμερών του Καθηγητή Rong-Ming Ho με τη βοήθεια του Υποψήφιου Διδάκτορα Shih-Chieh Lin και του Μεταπτυχιακού Φοιτητή Ting-Ya Lo, στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών, του Εθνικού Πανεπιστημίου Tsing Hua, στην πόλη Hsinchu της Taiwan, στη Δημοκρατία της Κίνας.

5.4.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές οργανολογίες, το διαφορικό θερμιδόμετρο Perkin Elmer DSC 7 με δυνατότητα εύρους θερμοκρασίας μετρήσεων από -150 °C και πάνω και το διαφορικό θερμιδόμετρο Perkin Elmer DIAMOND DSC με δυνατότητα μετρήσεων από -50 °C και άνω. Η αιτία της επιλογής δύο διαφορικών οργανολογιών ήταν το γεγονός ότι η φύση των συστάδων του συμπολυμερούς είναι τέτοια ώστε η παρατήρηση των θερμικών μεταπτώσεων της συστάδας του πολυστυρενίου είναι ιδιαίτερα δύσκολη εξαιτίας της τήξης της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Για το λόγο αυτό το δεύτερο διαφορικό θερμιδόμετρο που είναι εξοπλισμένο και με κλωβό απομόνωσης από την ατμόσφαιρα εμφάνισε μεγαλύτερη ευαισθησία στην παρατήρηση του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως του πολυστυρενίου.

Πιο συγκεκριμένα τα προς εξέταση δείγματα για τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης δεν χρειάζονταν κάποια ιδιαίτερα προετοιμασία καθώς κατά τη διάρκεια των μετρήσεων ελέγχονται όλες οι μεταπτώσεις με βάση τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Έτσι από όλα τα δείγματα λήφθηκε μικρό κομμάτι το οποίο ζυγίστηκε σε ηλεκτρονικό ζυγό ακρίβειας τέταρτου δεκαδικού ψηφίου περίπου στα 3 - 5 mg και στην συνέχεια σφραγίστηκε σε ειδικό θερμοαγωγίμο αλουμινένιο καψίδιο. Σημαντικό είναι ότι όλα τα αλουμινένια καψίδια επιλέχθηκαν προσεκτικά ώστε να εμφανίζουν όλα τα ίδιο βάρος καθώς οι μετρήσεις έγιναν με βάση ένα καψίδιο αναφοράς συγκεκριμένου βάρους. Τα καψίδια στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στους ειδικούς υποδοχείς των οργανολογιών διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) που χρησιμοποιήθηκαν. Για την πρώτη οργανολογία των χαμηλών θερμοκρασιών έγινε πλήρης μελέτη σε εύρος θερμοκρασιών από -150°C έως 150°C και για τη δεύτερη οργανολογία από 0°C έως 150°C. Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας ήταν 10°C/min τόσο στη θέρμανση όσο και στη ψύξη ενώ για τη εξαγωγή των συμπερασμάτων για θερμοδυναμικές μεταπτώσεις των υλικών λήφθηκαν τιμές της ροής της θερμότητας ως προς την μεταβολή θερμοκρασίας κατά την δεύτερη διαδικασία θέρμανσης. Πραγματοποιήθηκε

πρώτα θέρμανσης για αποβολή της “προϊστορίας” του δείγματος, κατόπιν ψύξη και τέλος δεύτερη θέρμανση από την οποία προέκυψαν και τα τελικά αποτελέσματα που αναφέρονται σε επόμενο Κεφάλαιο.

5.4.2. Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA)

Η μέθοδος της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης είναι η μέθοδος εκείνη, που όπως έχει ήδη αναφερθεί αν και καταστροφική για το πολυμερές, κατά την οποία τα αποτελέσματα που εξάγονται είναι πολύ σημαντικά με κυρίαρχο το ότι αποκαλύπτουν την θερμική σταθερότητα ενός πολυμερούς υλικού.

Τα πειραματικά δεδομένα από την μέθοδο αυτή λήφθηκαν με τη χρήση του θερμοβαρτομετρικού αναλυτή Perkin Elmer Pyris1 TGA με βάση τη θέρμανση μικρής ποσότητας από το πολυμερές περίπου 3-5 mg τα οποία ζυγίστηκαν ακριβώς από το ζυγό της οργανολογίας και καταγράφηκαν στο πρόγραμμα του καταγραφικού συστήματος (ηλεκτρονικού υπολογιστή). Το εύρος θερμοκρασιών των πειραμάτων ήταν από θερμοκρασία δωματίου (25 °C) έως τους 750 °C με βήμα μεταβολής της θερμοκρασίας 10 °C/min.

Τα δεδομένα καταγράφηκαν από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και αποτελούν ζεύγη μεταβολής της μάζας του πολυμερούς (στην ουσία απώλεια μάζας) έως την πλήρη καταστροφή του. Ως θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) του δείγματος θεωρείται η θερμοκρασία όπου παρατηρείται το 5% της απώλειας μάζας.

5.5. Δημιουργία Λεπτών Υμενίων - Επικαλύψεις

Για να είναι δυνατή η περαιτέρω μορφολογική μελέτη των συμπολυμερών που συντέθηκαν χρειάστηκε να γίνει ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας τους. Αρχικά λοιπόν ποσότητα από διάλυμα του συμπολυμερούς εναποτέθηκε σε κατάλληλη επιφάνεια – υπόστρωμα και για να απομακρυνθεί ο διαλύτης υποβλήθηκε στην κατεργασία περιστροφικής εξάτμισης (spin coating) με την οποία δημιουργείται τελικά ένα λεπτό υμένιο από το συμπολυμερές πάνω στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια στο υλικό εφαρμόζονται τεχνικές νανολιθογραφίας. Το τελικό υλικό που παραμένει πάνω στο υπόστρωμα για να παρατηρηθεί περαιτέρω πρέπει να επιμεταλλωθεί ώστε να λαμβάνονται ευδιάκριτες εικόνες για παράδειγμα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης ή από την μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων.

Οι τεχνικές επικαλύψεων (coatings) περιλαμβάνουν τις επιφανειακές εκείνες κατεργασίες κατά τις οποίες υλικό, διαφορετικής χημικής σύστασης από το υπόστρωμα,

εναποτίθεται με συγκεκριμένο τρόπο σχηματίζοντας επιπλέον στρώμα⁸¹. Οι διεργασίες επικάλυψης γίνονται σε αντιδραστήρες όπου τοποθετείται το προς επικάλυψη υπόστρωμα, και το υλικό της επικάλυψης εισέρχεται υπό μορφή ατμών, από υδατικό διάλυμά του ή από κατάλληλα διαμορφωμένο τήγμα. Γενικά, οι τεχνικές εναπόθεσης ατμών χαρακτηρίζονται ως τεχνικές παρασκευής επιστρωμάτων μικρού πάχους (5 μm), ενώ οι τεχνικές αναγόμεσης και θερμικού ψεκασμού χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία επιστρωμάτων μεγάλου πάχους (>200 μm). Όλες οι υπόλοιπες τεχνικές χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία επικαλύψεων ενδιάμεσου πάχους (20 – 80 μm). Στην περίπτωση των επικαλύψεων για τα συμπολυμερή που εξετάστηκαν περαιτέρω με μορφολογικό χαρακτηρισμό με μικροσκοπία FESEM και AFM τα υποστρώματα ήταν μικρού πάχους.

Μεγάλος αριθμός υλικών (μεταλλικών, κεραμικών ή πολυμερών) χρησιμοποιείται με τη μορφή λεπτών επιστρωμάτων, το πάχος των οποίων μπορεί να κυμαίνεται από μερικά nm έως μερικά μm. Ειδικά για τα επιστρώματα με πάχος μικρότερο του 1 μm, χρησιμοποιείται ο όρος υμένιο (thin solid). Ανάλογα με τη συγκεκριμένη εφαρμογή, τα επιστρώματα μικρού πάχους πρέπει να έχουν τέτοια δομή, ώστε να εξασφαλίζονται οι επιθυμητές φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες. Για τη δημιουργία τους χρησιμοποιούνται θάλαμοι εναπόθεσης υπό κενό.

Οι τεχνικές εναπόθεσης μικρού πάχους κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: την Τεχνική Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών (Physical Vapour Deposition, PVD), και την Τεχνική Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapour Deposition, CVD). Κοινό στοιχείο των δύο τεχνικών είναι το ότι στον αντιδραστήρα επικάλυψης, το προς εναπόθεση υλικό είναι ήδη αέριο ή μεταβαίνει στην αέρια κατάσταση. Καθεμία από τις κατηγορίες αυτές περιλαμβάνει πλήθος τεχνικών, οι οποίες διαφοροποιούνται μεταξύ τους, βάσει της μεθόδου εξάχνωσης του προς εναπόθεση στοιχείου, του τρόπου επιτάχυνσης των ατόμων προς το υπόστρωμα (υλικό προς επικάλυψη) και της χρήσης ή όχι ατμόσφαιρας πλάσματος, δέσμης ιόντων ή δέσμης λέιζερ που υποβοηθούν την εναπόθεση.

Οι δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η τεχνική του Sputtering που ανήκει στις Τεχνικές Φυσικής Εναπόθεσης Ατμών μέσω Πλάσματος και η τεχνική της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών.

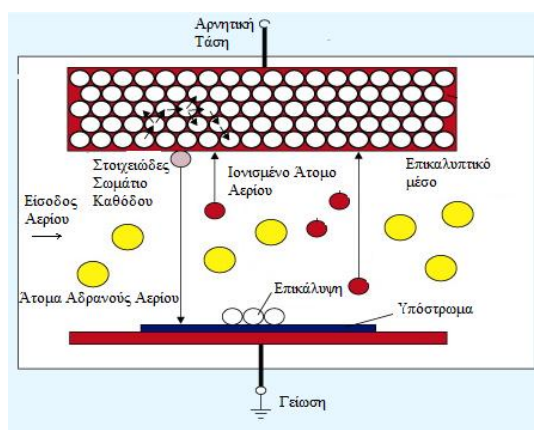
5.5.1. Φυσική Εναπόθεση Ατμών με χρήση Πλάσματος – Sputtering

Το προς εναπόθεση υλικό, που έχει εισαχθεί στο θάλαμο εναπόθεσης κενού (της τάξης των 10^3 Pa) σε στερεή κατάσταση με τη μορφή δίσκου, προσαρμόζεται σε ψυχόμενο ηλεκτρόδιο που αποτελεί την κάθοδο. Ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο (άνοδος) τοποθετείται

⁸¹ Ψυλλάκη, Π.; Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος: «Επιστήμη και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών», Ιωάννινα, 2006.

ακριβώς απέναντι από την κάθοδο και σε αυτό προσαρμόζεται το υλικό στο οποίο επιθυμείται να γίνει η επικάλυψη. Στο θάλαμο εναπόθεσης διοχετεύεται αδρανές αέριο (Ar ή N₂) με την κάθοδο να υπόκειται σε αρνητική τάση. Το πεδίο που αναπτύσσεται αποτελεί την αιτία για την δημιουργία πλάσματος του αερίου. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος έλκονται από την κάθοδο και προκαλείται εξαγωγή στοιχειωδών σωματιδίων. Αυτά τα στοιχειώδη σωματίδια, που είναι σωματίδια του υλικού που θα δώσει την επίστρωση, κατευθύνονται εξαιτίας του πεδίου προς την άνοδο (υλικό υπόστρωμα) και τελικά εναποτίθενται εκεί. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται το υπόστρωμα χωρίς να παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας.

Για δεδομένη πίεση στο θάλαμο εναπόθεσης και μεταβάλλοντας το λόγο T/T_m (όπου T : η θερμοκρασία του υποστρώματος και T_m : το σημείο τήξης του υλικού), είναι δυνατή η ανάπτυξη τεσσάρων τύπων μικροδομής. Για χαμηλές τιμές T/T_m και σχετικά υψηλή πίεση αερίου λαμβάνεται κρυσταλλική δομή που χαρακτηρίζεται από ανάπτυξη κόκκων τύπου “κολώνας”, χαμηλής συνάφειας, κάθετων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Για χαμηλές τιμές T/T_m και σχετικά χαμηλή πίεση αερίου λαμβάνεται πυκνή δομή κόκκων εξαιρετικά μικρών διαστάσεων, των οποίων τα όρια είναι δυσδιάκριτα και η επικάλυψη μπορεί να χαρακτηριστεί ως άμορφη. Με αύξηση των τιμών του λόγου T/T_m , η λαμβανόμενη δομή χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη κόκκων τύπου “κολώνας”, των οποίων το μέγεθος αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Τα παραπάνω περιγράφονται και στο Σχήμα 5.19 που ακολουθεί.

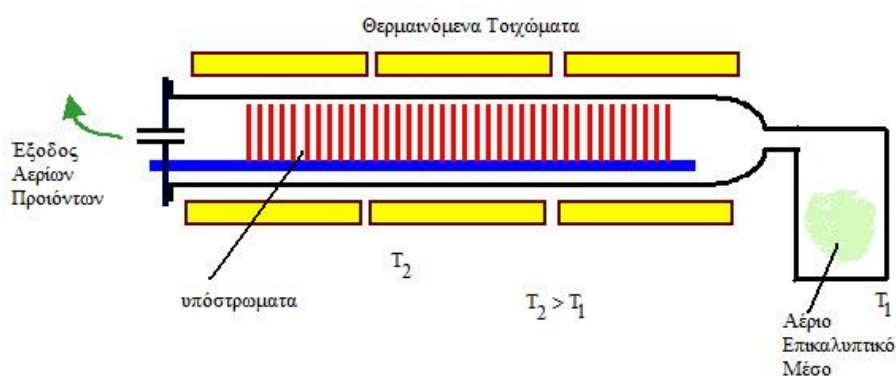


Σχήμα 5.19: Σχηματική αναπαράσταση φυσικής εναπόθεσης ατμών μέσω ακτινοβολούντος πλάσματος.

5.5.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών - CVD

Κατά τη χημική εναπόθεση ατμών, η επικάλυψη δημιουργείται με τη συμπύκνωση ενός ή περισσότερων αερίων συστατικών στην επιφάνεια στερεού υποστρώματος μέσω χημικής αντίδρασης, ενώ η πίεση κατεργασίας στο θάλαμο εναπόθεσης κυμαίνεται από 1 έως 7 Pa. Το προς εναπόθεση υλικό, εάν δεν είναι εξαρχής σε αέρια κατάσταση, μεταβαίνει σε

αυτήν με εξάτμιση από την υγρή κατάσταση ή εξάχνωση από τη στερεή κατάσταση και βρίσκεται σε επαφή ή εξαναγκάζεται σε ροή προς το υπόστρωμα, είτε με εφαρμογή διαφοράς πίεσης, είτε με την κίνηση φέροντος αερίου. Οι περισσότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι ενδόθερμες οπότε απαιτείται ενέργεια, η οποία παρέχεται στο σύστημα μέσω της θέρμανσης του υποστρώματος. Η τεχνική της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών αποδίδεται σχηματικά στο Σχήμα 5.20.



Σχήμα 5.20: Σχηματική αναπαράσταση χημικής εναπόθεσης ατμών.

5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM - FESEM)

Για την παρατήρηση των πολυμερών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δεν κρίνεται απαραίτητη η χρήση λεπτού φιλμ από υπερκρυομικροτόμηση, αφού η μέθοδος βασίζεται στα δευτερογενή ηλεκτρόνια που σκεδάζονται από την επιφάνεια του δείγματος. Εντούτοις παρασκευάστηκε ένα λεπτό φιλμ το οποίο επικαλύφθηκε με ένα αγωγικό υπόστρωμα μετάλλου (χρυσός με την τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών ή χημικής εναπόθεσης ατμών) ώστε να είναι δυνατή η παρατήρησή του χωρίς την συσσώρευση αρνητικού φορτίου.

Να σημειωθεί ότι προκειμένου να ληφθούν όσον το δυνατόν καλύτερα και πιο λεπτομερή μικρογραφήματα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης Εκπεμπόμενης Δέσμης Ηλεκτρονίων (FESEM), που αποτελεί μία τροποποιημένη μορφή της απλής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μικροσκόπιο FESEM, της εταιρείας Hitachi, μοντέλο S-900 με επιταχυντή ηλεκτρονίων 2-5keV.

5.7. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Για την παρατήρηση των δοκιμίων με τη μικροσκοπία τύπου SPM (AFM) όπως και στη περίπτωση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης απαιτούνταν η προπαρασκευή δείγματος με λεπτό πάχος, αφού εκείνο που παρατηρείται μέσω των δύο συγκεκριμένων τεχνικών είναι η δομή της επιφάνειας. Το λεπτό αυτό φιλμ συνήθεστερα παρασκευάζεται με τη μέθοδο της περιστροφικής εναπόθεσης επάνω σε ειδικό υπόστρωμα συνήθως μονοατομικού πυριτίου ή ακόμα και ύαλου άνθρακα (silicon wafer ή carbon glass) ή απλού υάλινου πλακιδίου.

Οι μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων πραγματοποιήθηκαν σε ένα μικροσκόπιο της εταιρείας SEIKO μοντέλο SPA-400, και ακίδα της ίδια εταιρείας, μοντέλο SPI-3800N.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού για τα δώδεκα (12) δείγματα, που συντέθηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής καθώς επίσης και τα αποτελέσματα από τη θερμική ανάλυση και το μορφολογικό χαρακτηρισμό για 7 από αυτά. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο μορφολογικός χαρακτηρισμός, η θερμική ανάλυση καθώς επίσης και οι εφαρμογές πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Tsing Hua της Taiwan, αλλά εξαιτίας του συντόμου χρονικού διαστήματος της επίσκεψης στο εν λόγω Πανεπιστήμιο δεν έχουν ολοκληρωθεί σε όλα τα δείγματα οι πειραματικές μελέτες. Εν τούτοις τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν από τα αποτελέσματα είναι αρκετά σημαντικά και δίνουν αρκετά σαφή εικόνα για τη χρήση αυτών των υλικών.

6.1. Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον μοριακό χαρακτηρισμό όσον αφορά στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, την ωσμωμετρία μεμβράνης και την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου για όλα τα δείγματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 6.1. Ο υπολογισμός των μοριακών βαρών ολοκληρώθηκε μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών σε διαλύτη THF στους 35 °C, οπότε και προσδιορίζεται με ακρίβεια το μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συστάδας του πολυστυρενίου (PS), \overline{M}_n^{PS} , αλλά και η κατανομή μοριακών βαρών, I_{PS} . Η τιμή του μοριακού βάρους \overline{M}_n^{PS} , προκύπτει από τη χρωματογραφία με έμμεσο τρόπο, ενώ υπολογίζεται με ακρίβεια μέσω ωσμωμετρίας μεμβράνης σε διαλύτη τολουόλιο στους 35 °C. Στη συνέχεια προσδιορίζεται το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό και η κατανομή μοριακών βαρών του προκύπτοντος συμπολυμερούς με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στην περίπτωση του ομοπολυμερούς. Το μοριακό βάρος κατ' αριθμό της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) προκύπτει από τη διαφορά του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό για το συμπολυμερές $\overline{M}_n^{PS-b-PDMS}$ και του \overline{M}_n^{PS} με βάση τα αποτελέσματα της ωσμωμετρίας μεμβράνης για μεγαλύτερη ακρίβεια. Το κλάσμα κατά βάρος του πολυστυρενίου υπολογίζεται από την χρήση της εξίσωσης

$$f_{PS} = \frac{\overline{M}_n^{PS}}{\overline{M}_n^{PS-b-PDMS}} \text{ με χρήση των αποτελεσμάτων για τα μοριακά βάρη όπως έχει ήδη}$$

αναφερθεί παραπάνω, ενώ επιπλέον επιβεβαίωση δίνεται από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου. Τέλος, για τον προσδιορισμό του κλάσματος όγκου του πολυστυρενίου χρησιμοποιείται το παραπάνω υπολογισμένο κλάσμα βάρους σε συνδυασμό

με τις πυκνότητες των δύο συστάδων $\varphi_{ps} = \frac{wt\%_{PS} \rho_{PDMS}}{wt\%_{PS} \rho_{PDMS} + (100 - wt\%_{PS}) \rho_{PS}}$, όπου ρ_{PS} η

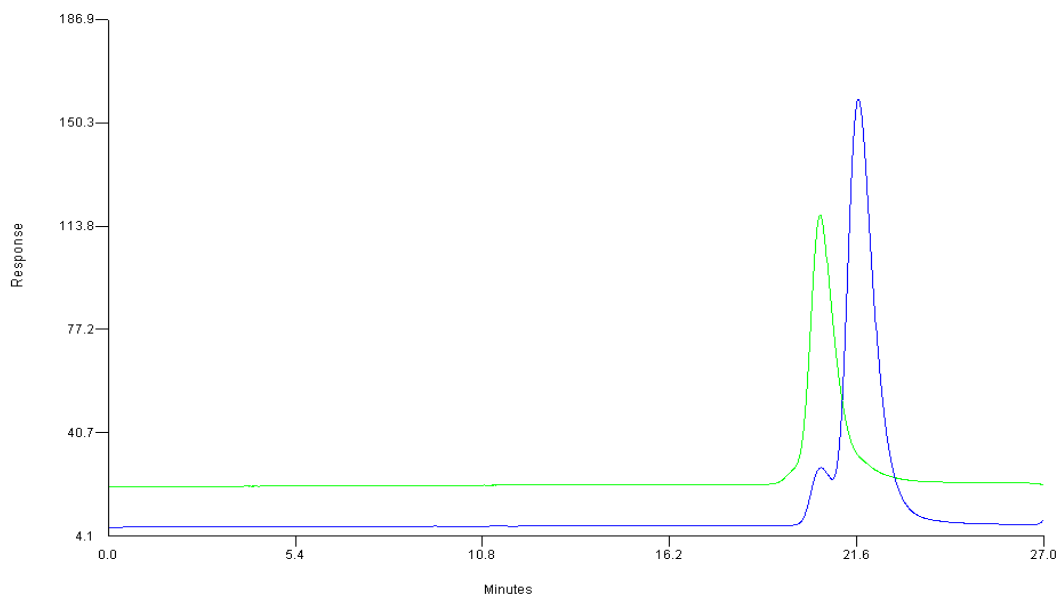
πυκνότητα του πολυστυρενίου ίση με 1.060 gr/ml και ρ_{PDMS} η πυκνότητα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) ίση με 0.930 gr/ml. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής έγινε με τον ίδιο τρόπο καθώς η χρήση ιδιαίτερα της χρωματογραφίας κατά τα στάδια της σύνθεσης των δειγμάτων ήταν αρκετά σημαντική, αφού αποτέλεσε τον οδηγό για την ολοκλήρωση της διαδικασίας σύζευξης αλλά και την ένδειξη της λήψη του τελικού πολυμερούς έπειτα από τις διαδικασίες της κλασματοποίησης.

Να σημειωθεί ότι στον Πίνακα 6.1 χάριν συντομίας χρησιμοποιούνται κωδικές ονομασίες για το κάθε δείγμα όπως έχει γίνει και στα προηγούμενα μέρη της παρούσας διατριβής. Αναλυτικότερα όπου AB-1, AB-2, AB-3 είναι τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS, όπου ABA-1, ABA-2, ABA-3 είναι τα τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS-b-PS, όπου (AB)₃-1, (AB)₃-2, (AB)₃-3 είναι τα αστεροειδή συμπολυμερή με τρεις κλάδους και όπου (AB)₄-1, (AB)₄-2, (AB)₄-3 είναι τα αστεροειδή συμπολυμερή με τέσσερις κλάδους.

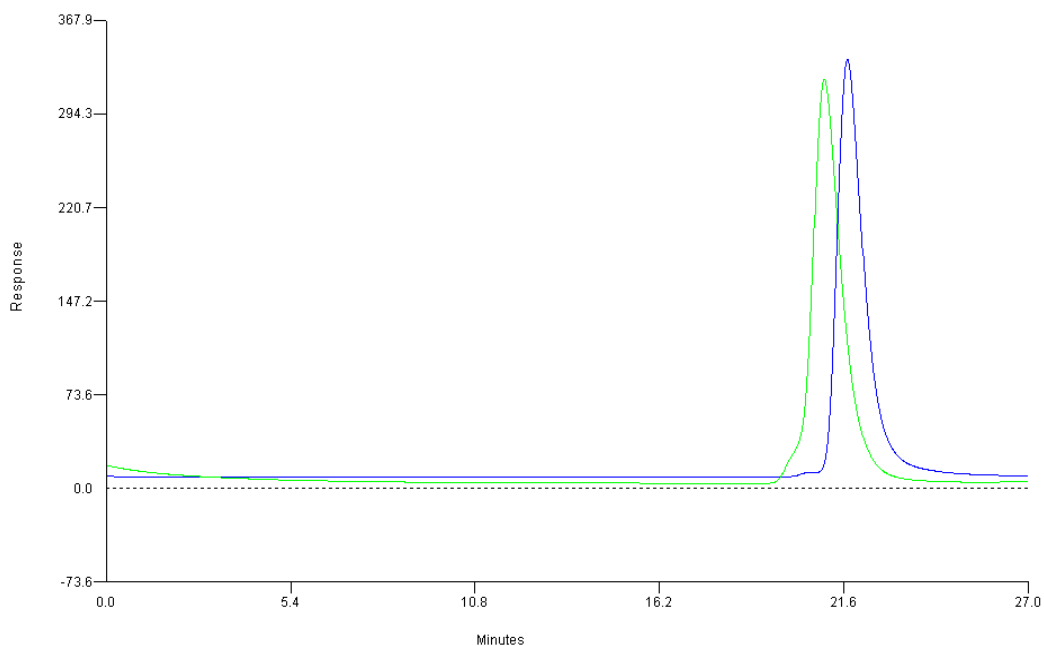
Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού μέσω των τεχνικών SEC, MO, ¹H-NMR.

<i>Δείγματα</i>	\overline{M}_n^{PS} (g/mol)	\overline{M}_n^{PDMS} (g/mol)	\overline{M}_n^{total} (g/mol) (GPC)	\overline{M}_n^{total} (g/mol) (MO)	\overline{M}_w^{total} (g/mol)	<i>PDI</i>	f_{PS}	Φ_{PS}
AB-1	11400	14350	25750	25750	26800	1.04	0.44	0.41
AB-2	19900	12550	32450	32450	34100	1.05	0.61	0.58
AB-3	18100	13500	31600	31600	32870	1.04	0.57	0.54
ABA-1	22800	28700	51500	51500	54590	1.06	0.44	0.41
ABA-2	39800	25100	64900	64900	69450	1.07	0.61	0.58
ABA-3	36200	27000	63200	63200	66990	1.06	0.57	0.54
(AB)₃-1	34200	43050	64400	77250	82660	1.07	0.44	0.41
(AB)₃-2	59700	37650	74700	97350	105150	1.08	0.61	0.58
(AB)₃-3	54300	40500	75840	94800	101500	1.07	0.57	0.54
(AB)₄-1	45600	57400	79850	103000	112270	1.09	0.44	0.41
(AB)₄-2	37600	40800	60760	78400	83900	1.07	0.48	0.45
(AB)₄-3	72400	54000	97960	126400	121600	1.08	0.57	0.54

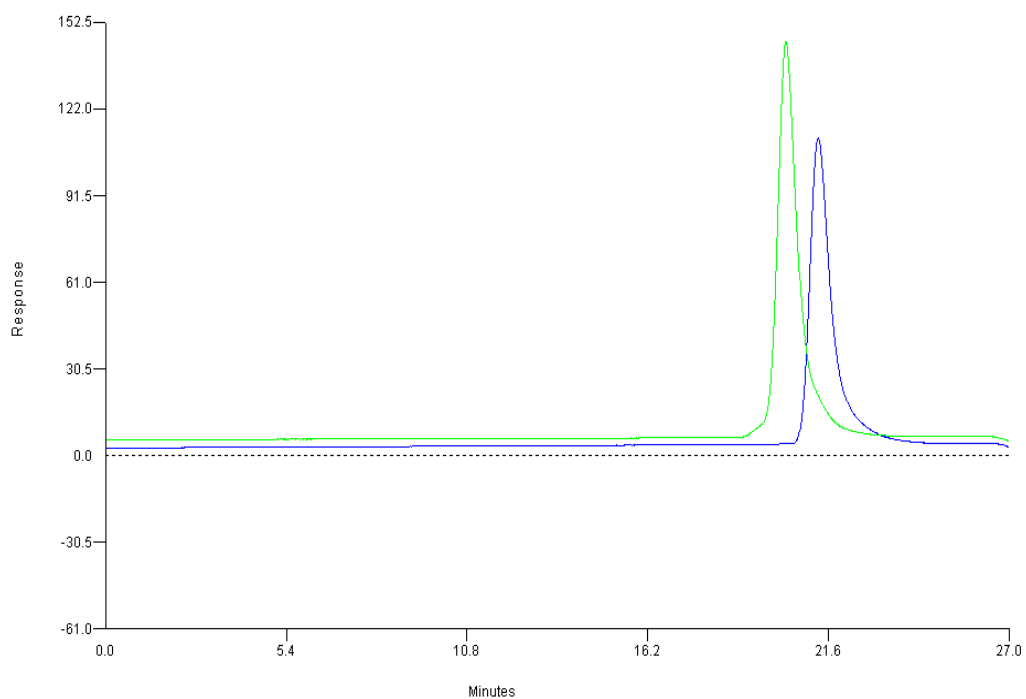
Τα χρωματογραφήματα από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μέσω πηκτής για τα δείγματα που συντέθηκαν δίνονται στα Σχήματα 6.1 - 6.12 που ακολουθούν. Οι διαφορετικοί κλάδοι δίνονται με καμπύλες διαφορετικών χρωμάτων, και συγκεκριμένα το πολυστυρένιο εμφανίζεται με μπλε χρώμα το δισυσταδικό συμπολυμερές με πράσινο χρώμα, το ακλασματοποιητό πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερές (γραμμικό και τρισυσταδικό συμπολυμερές, αστεροειδές συμπολυμερές τριών κλάδων και τεσσάρων κλάδων) με γαλάζιο χρώμα και τα αντίστοιχα κλασματοποιημένα δείγματα αποδίδονται με κόκκινο χρώμα.



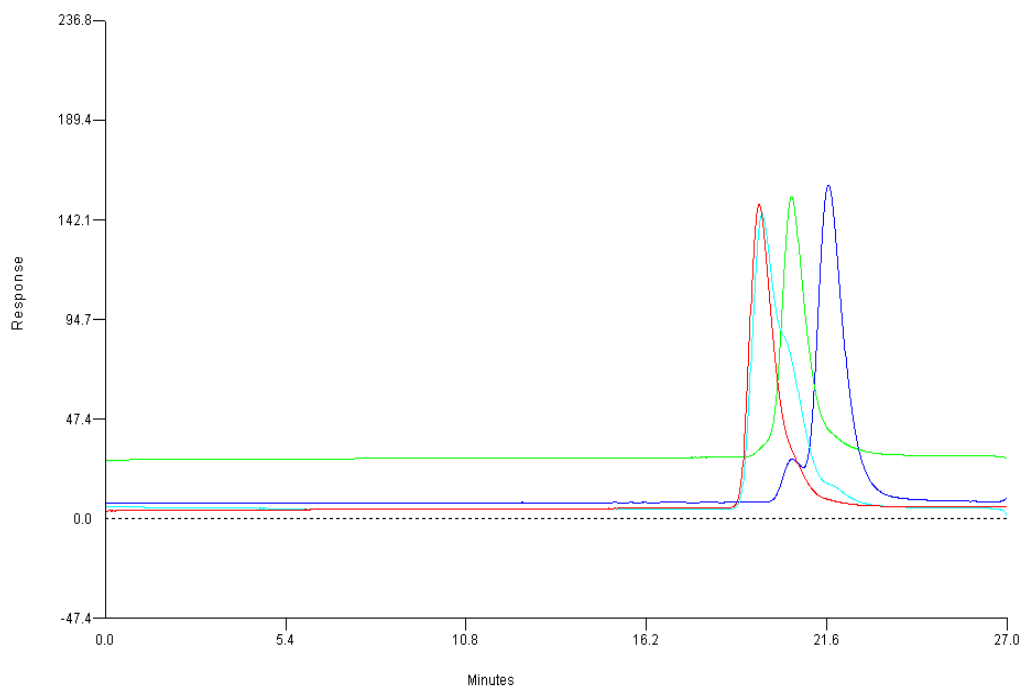
Σχήμα 6.1: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα AB-1.



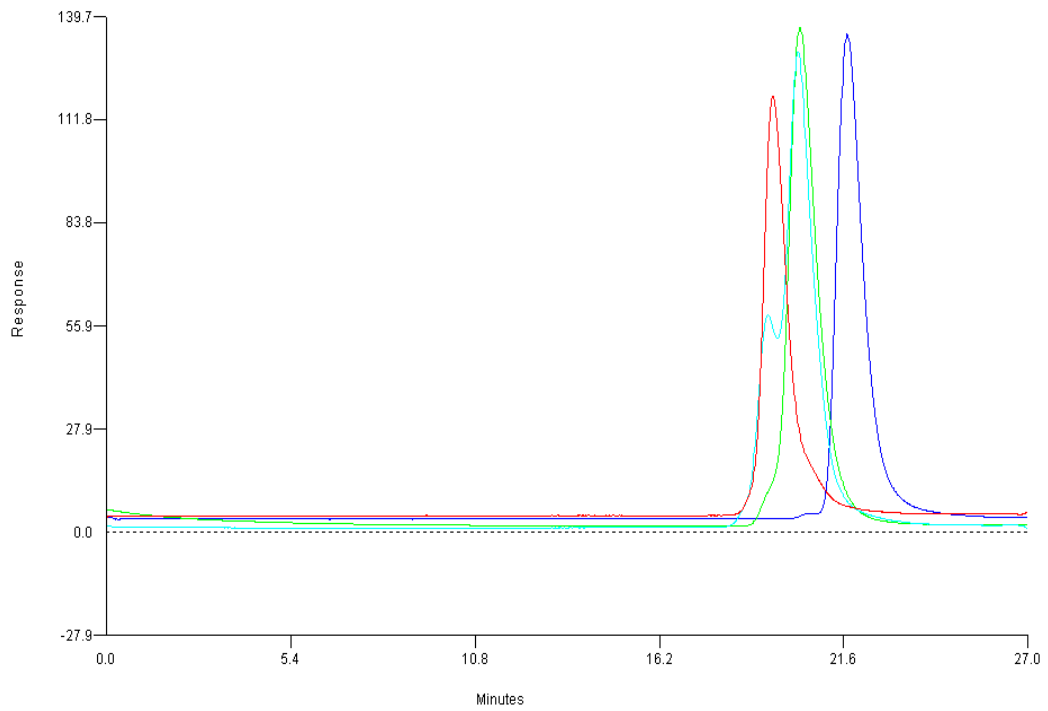
Σχήμα 6.2: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα AB-2.



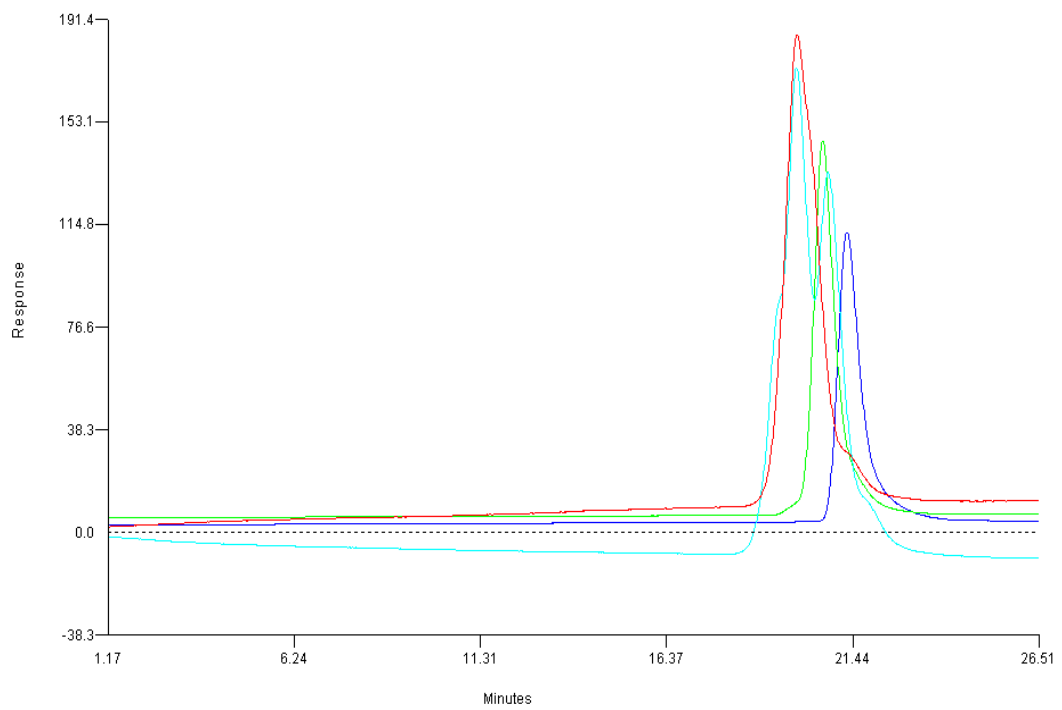
Σχήμα 6.3: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα AB-3.



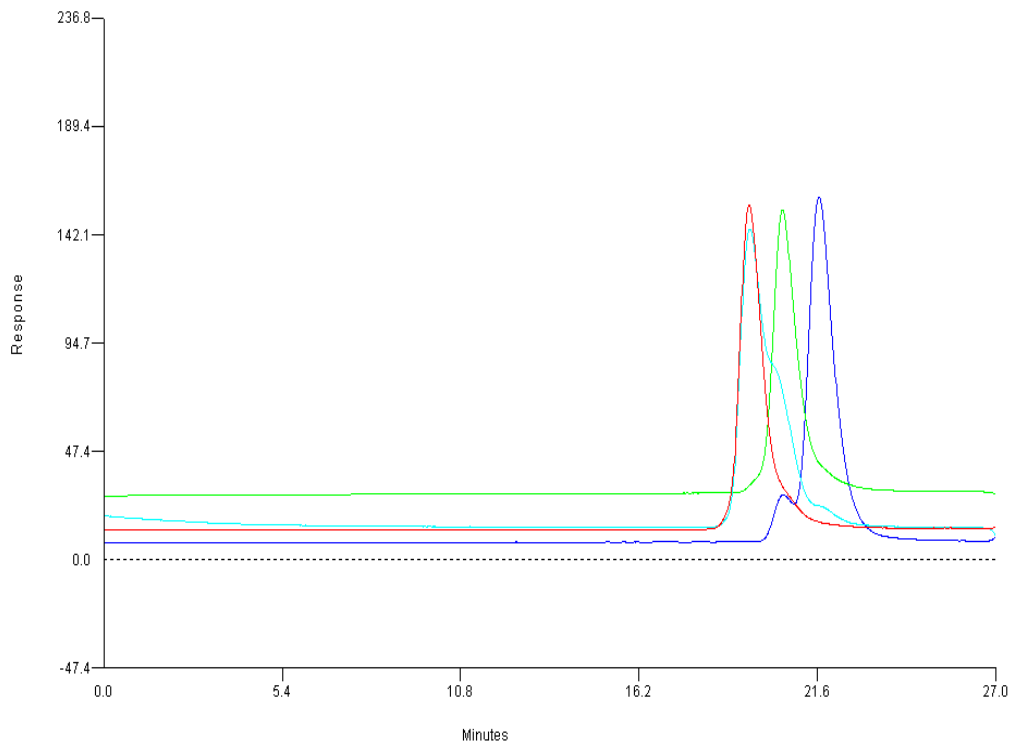
Σχήμα 6.4: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα ABA-1.



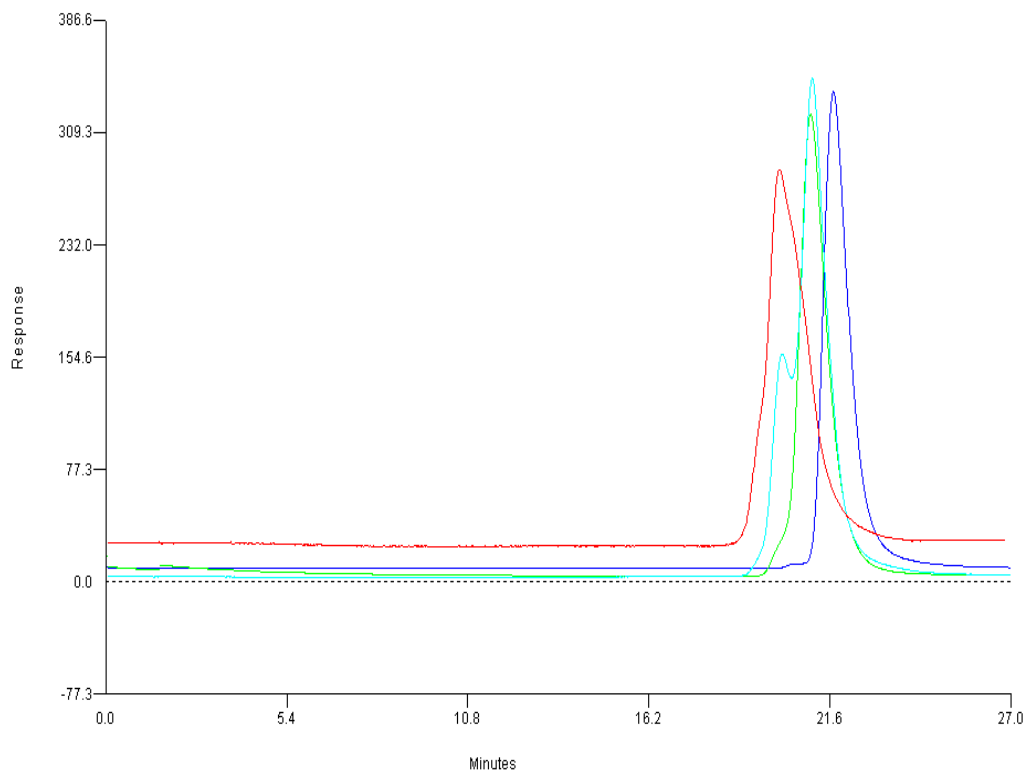
Σχήμα 6.5: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα ABA-2.



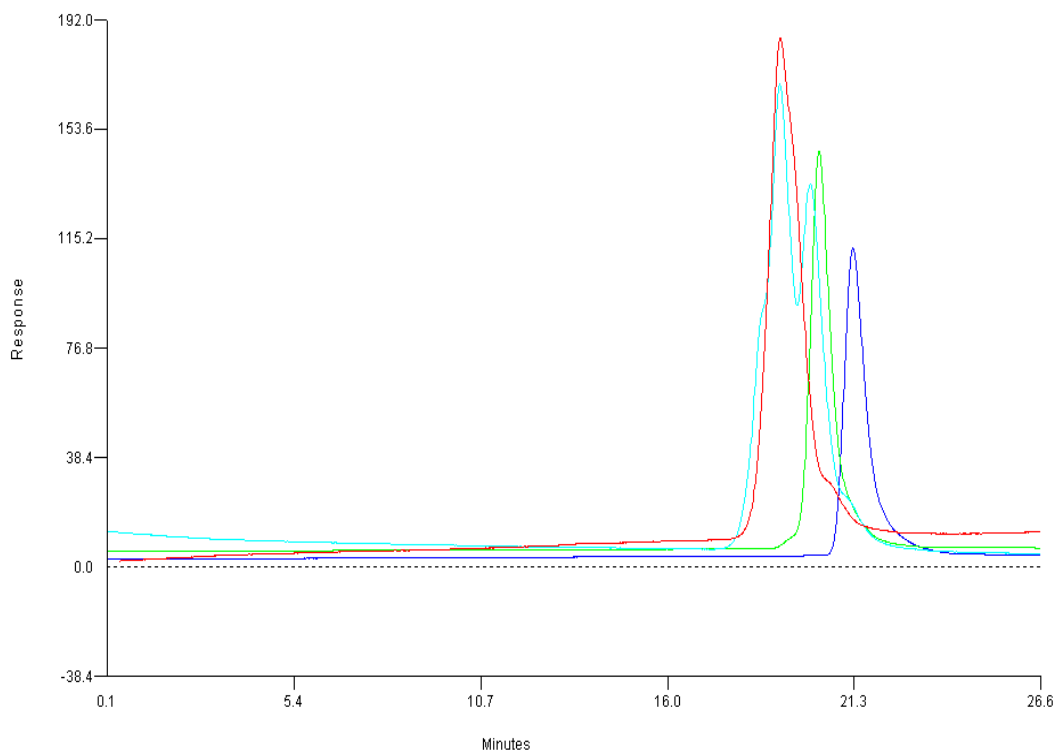
Σχήμα 6.6: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα ABA-3.



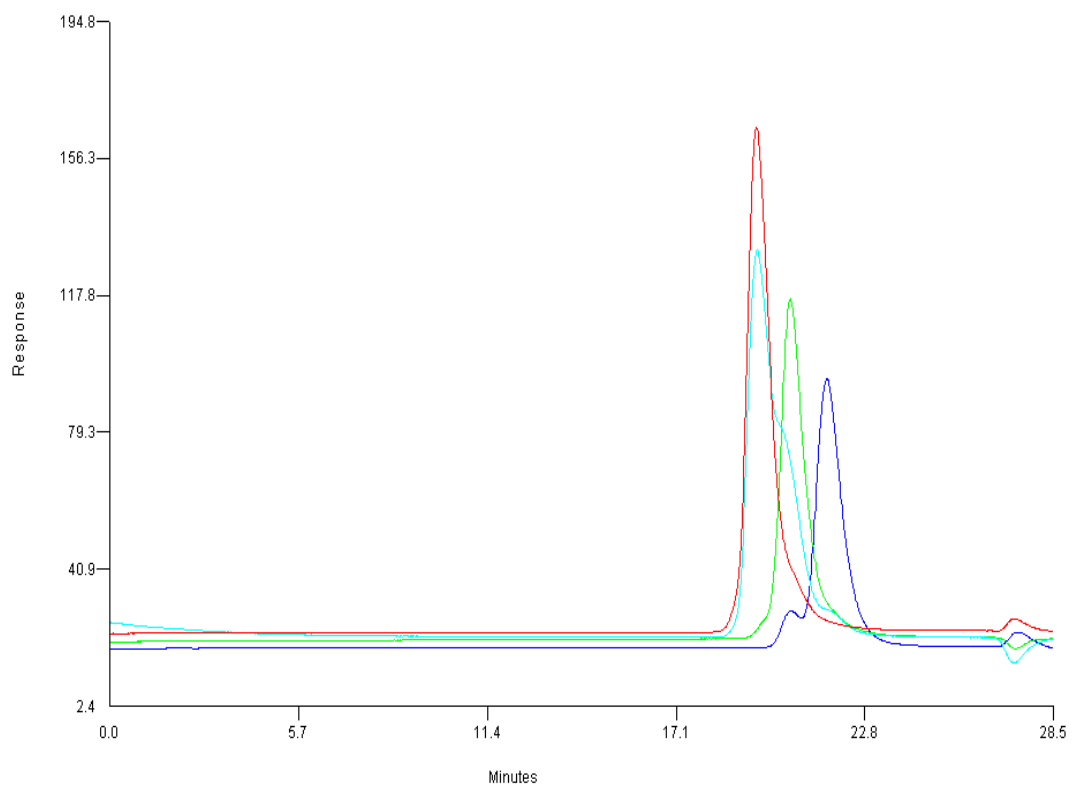
Σχήμα 6.7: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_3-1$.



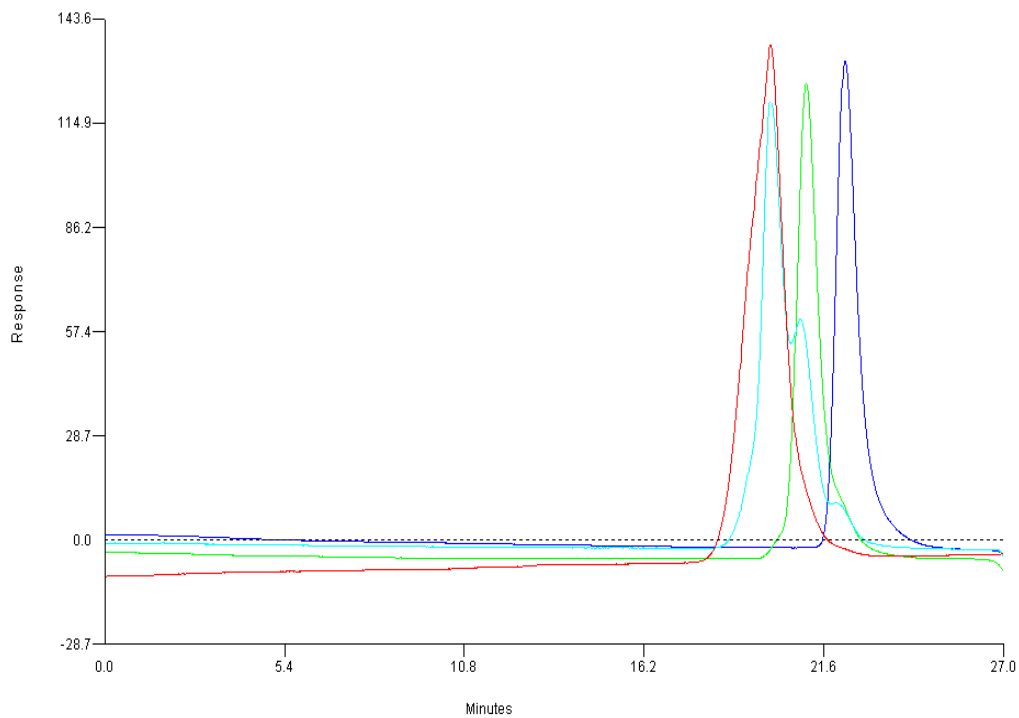
Σχήμα 6.8: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_3-2$.



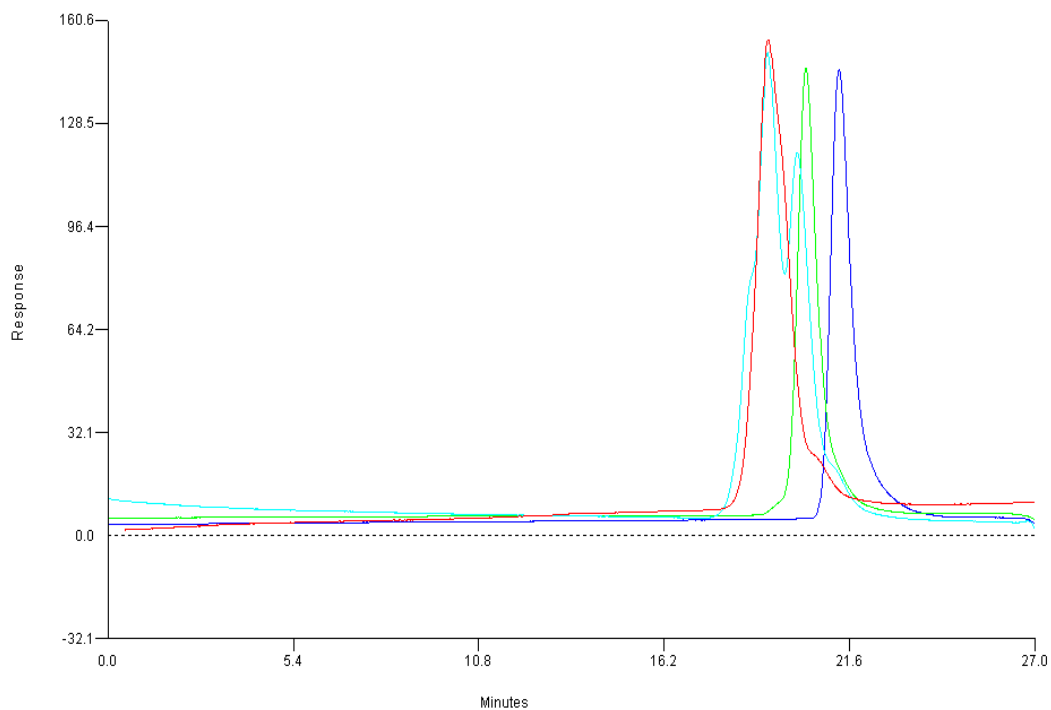
Σχήμα 6.9: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_3-3$.



Σχήμα 6.10: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_4-1$.



Σχήμα 6.11: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_4-2$.



Σχήμα 6.12: Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα $(AB)_4-3$.

Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα, προκύπτουν σημαντικές παρατηρήσεις. Κατ' αρχήν, για τα συμπολυμερή AB-1, AB-2, AB-3 τα χρωματογραφήματα του πρώτου κλάδου (PS, καμπύλη χρώματος μπλε) εμφανίζονται σε μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης σε σχέση με τον αντίστοιχο του συμπολυμερούς, ενώ στο χρωματογράφημα του πρώτου κλάδους εμφανίζεται και μικρή κορυφή στα αριστερά εξαιτίας της εμφάνισης διμερούς. Η συμπεριφορά αυτή

οφείλεται στο ότι ο δειγματολήπτης που λαμβάνεται για το μοριακό χαρακτηρισμό του πρώτου κλάδου, περιέχει μακρομοριακές αλυσίδες που δεν έχουν τερματιστεί σωστά, μεταξύ τους (λόγω τερματισμού στον αέρα). Συγκεκριμένα ανοίγεται ο δειγματολήπτης, αν και χρησιμοποιείται άμεσα ποσότητα μεθανόλης που προκαλεί τον τερματισμό των αλυσίδων, ο αέρας που εισέρχεται αντιδρά άμεσα με τα ενεργά κέντρα (μέσω οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υγρασίας) επομένως, ο τερματισμός λαμβάνει χώρα με μη ελεγχόμενο τρόπο. Επίσης στα χρωματογραφήματα των συμπολυμερών που αποτελούν τα πρόδρομα για τη σύνθεση των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών (καμπύλες πράσινου χρώματος), εμφανίζεται μία και μοναδική κορυφή και δεν εμφανίζεται κάποια δευτερεύουσα πριν ή μετά την κύρια κορυφή, εξαιτίας του ελεγχόμενου τρόπου τερματισμού του συμπολυμερούς.

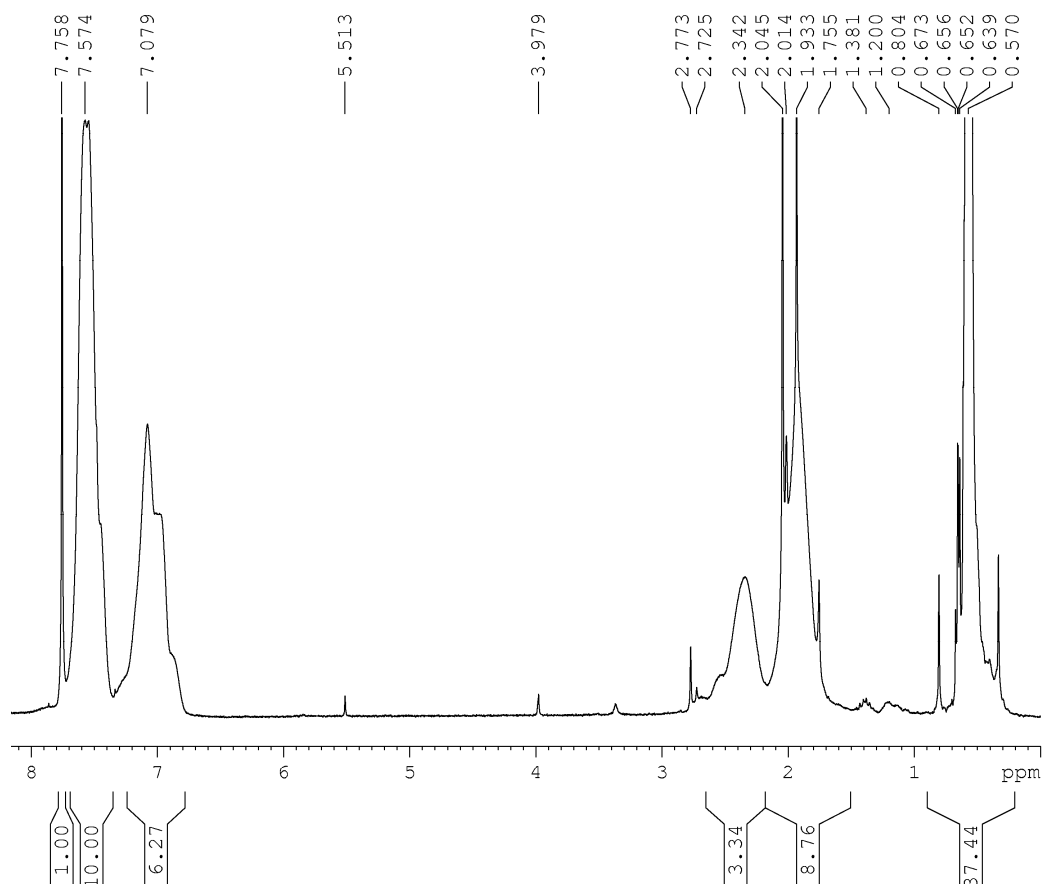
Όσον αφορά στις καμπύλες με το γαλάζιο χρώμα αντιστοιχούν στο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερές το οποίο όμως είναι ακλασματοποιήτο. Οι δύο κορυφές που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα οφείλονται στην ύπαρξη του συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS το οποίο δεν έχει συζευχθεί. Η καμπύλη του συμπολυμερούς είναι αυτή που εμφανίζεται σε μεγαλύτερους χρόνους - όγκους έκλουσης εξαιτίας του ότι το μοριακό βάρος άρα και ο υδροδυναμικός όγκος είναι μικρότερος. Για τα τελικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής γραμμικά ή αστεροειδή συμπολυμερή (καμπύλη κόκκινου χρώματος) τα χρωματογραφήματα είναι αποτέλεσμα της κλασματοποίησης με σκοπό την απομάκρυνση του πρόδρομου συμπολυμερούς.

Εκείνο που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι κατανομές μοριακών βαρών που προκύπτουν για όλα τα δείγματα είναι μικρότερες της τιμής του 1.1, με αποτέλεσμα τα συνθετιμένα συμπολυμερή να θεωρείται ότι εμφανίζουν ομοιογένεια. Η έννοια της μικρής κατανομής μοριακών βαρών μπορεί να εξηγηθεί και από το γεγονός ότι οι καμπύλες των χρωματογραφημάτων είναι αυτές που από μαθηματική σκοπιά εμφανίζονται ως κανονικές κατανομές (κατανομές τύπου Gauss). Η μόνη διαφορά ανάμεσα στα συμπολυμερή αφορά στο μοριακό βάρος, γεγονός που είναι άμεσα κατανοητό από την διαφορά στους χρόνους έκλουσης των διαφορετικών δειγμάτων.

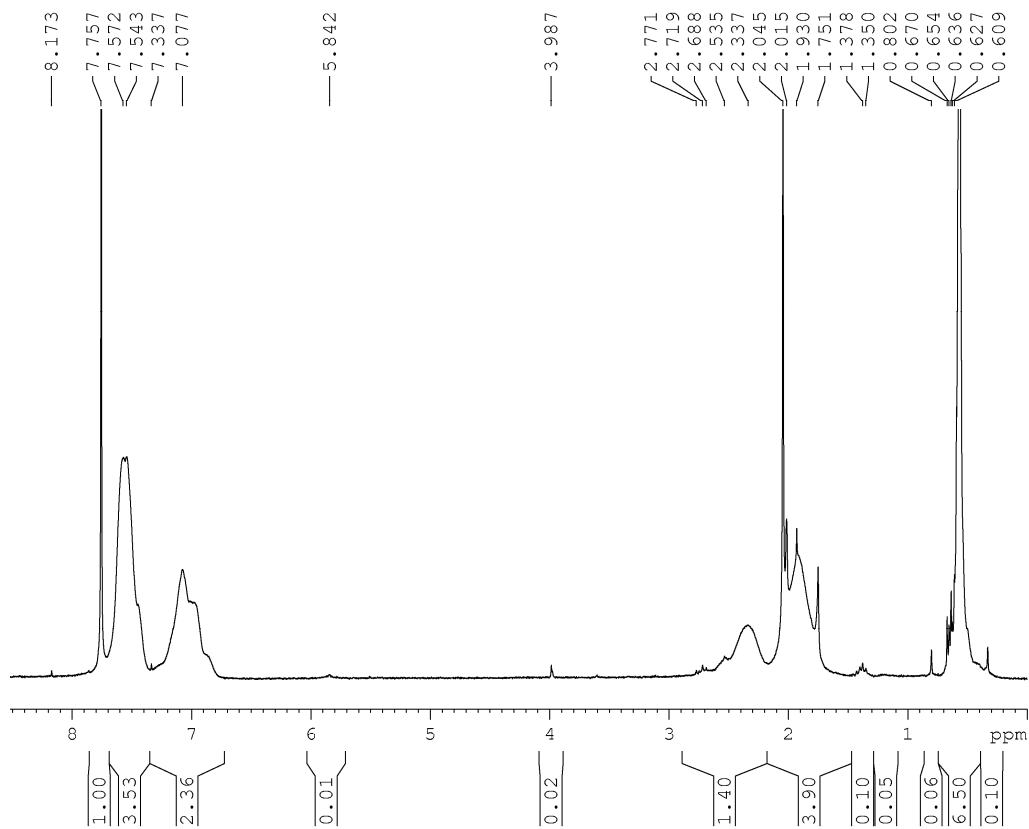
Από το μοριακό χαρακτηρισμό και ειδικότερα από τα στοιχεία που αναγράφονται στον Πίνακα 6.1, γίνεται κατανοητό ότι οι τρεις διαφορετικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν συμπίπτουν απόλυτα μεταξύ τους. Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται στα μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και την ωσμωμετρία μεμβράνης για τα αστεροειδή πολυμερή. Η διαφοροποίηση αυτή είναι απολύτως λογική καθώς ο υδροδυναμικός όγκος ενός γραμμικού πολυμερούς είναι εντελώς διαφορετικός σε σχέση με τον υδροδυναμικό όγκο που καταλαμβάνει ένα αστεροειδές πολυμερές. Ειδικότερα στην περίπτωση των αποτελεσμάτων για τα αστεροειδή πολυμερή που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας οι τιμές των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμό για τα αστεροειδή με 3 κλάδους είναι περίπου στο 2.3-2.5 επί το μοριακό

βάρος του πρόδρομου δισυσταδικού συμπολυμερούς, και για τα υπόλοιπα με 4 κλάδους είναι περίπου στο 3.0-3.2 επίσης επί το μοριακό βάρος του εκάστοτε κλάδου. Τέλος, από τον Πίνακα 6.1 όπου δίνεται το κλάσμα μάζας καθώς επίσης και το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου, αυτό υπολογίζεται με βάση τους λόγους των μοριακών βαρών από την χρωματογραφία αλλά και από τις αναλογίες που προκύπτουν από τις ολοκληρώσεις των χημικών μετατοπίσεων της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$.

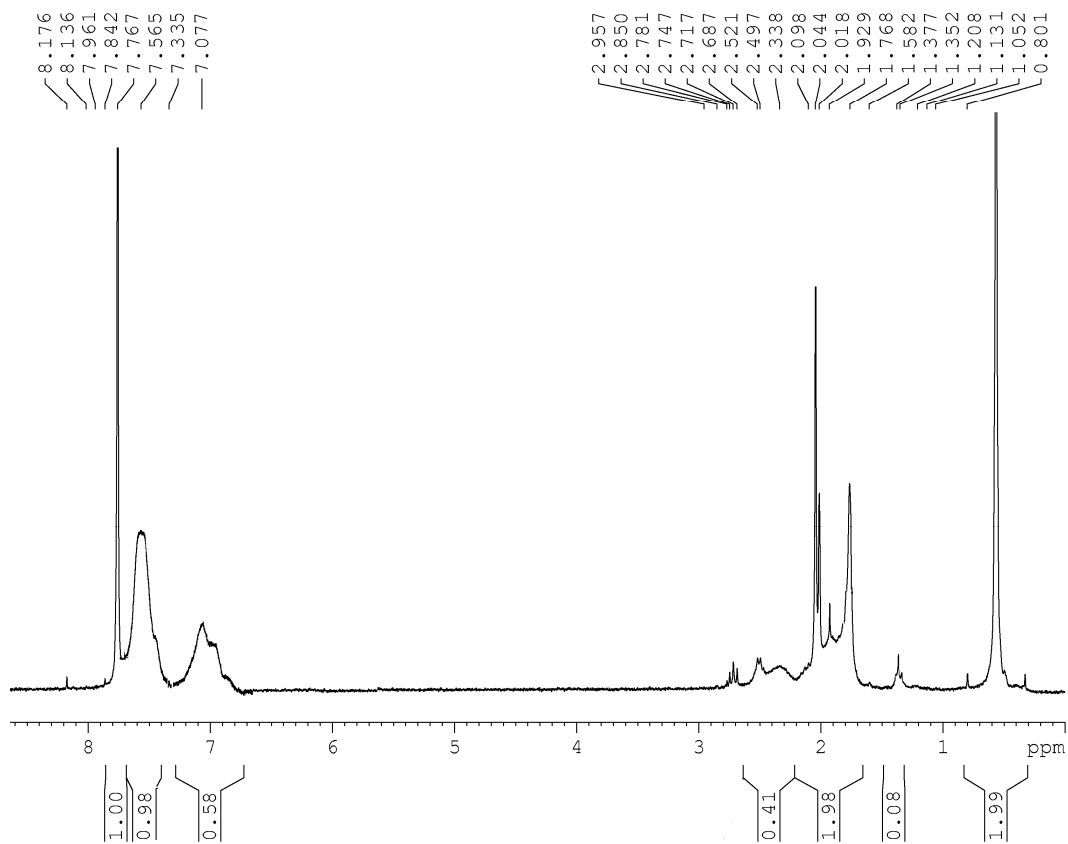
Στα παρακάτω Σχήματα (Σχήμα 6.13 έως και Σχήμα 6.24) παρατίθενται τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) που λήφθηκαν για όλα τα δείγματα.



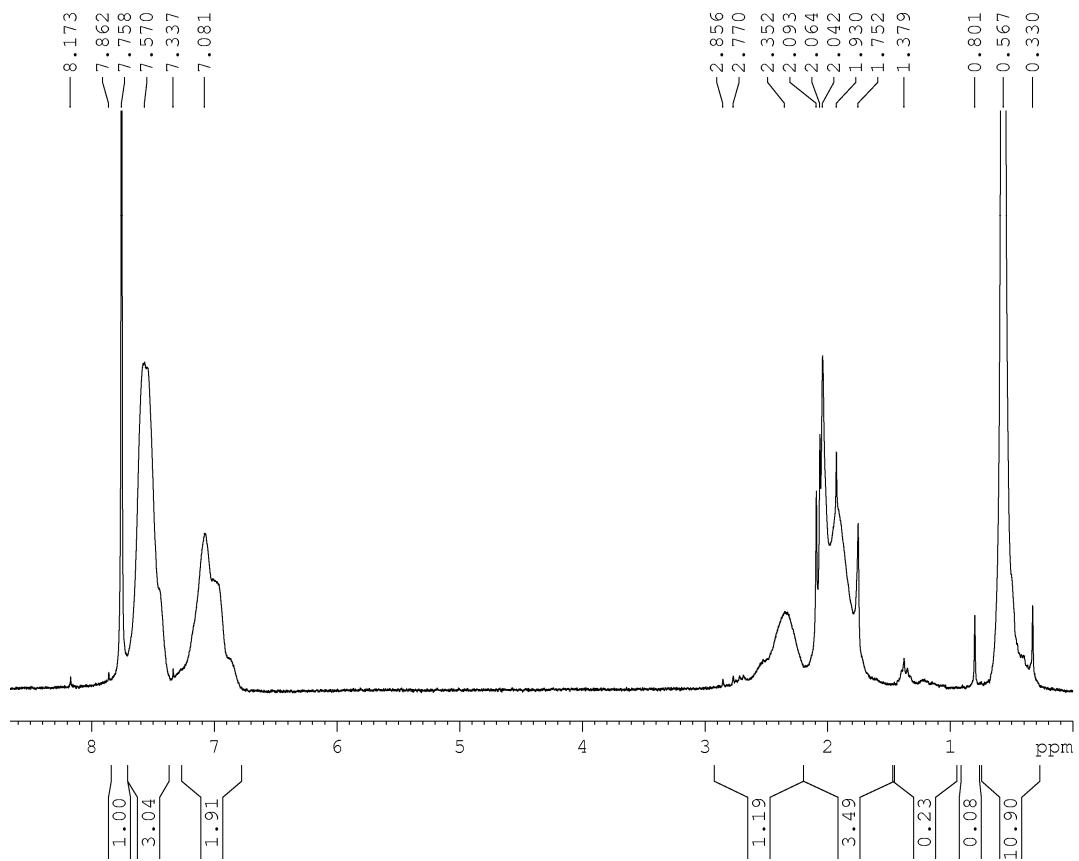
Σχήμα 6.13: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα AB-1.



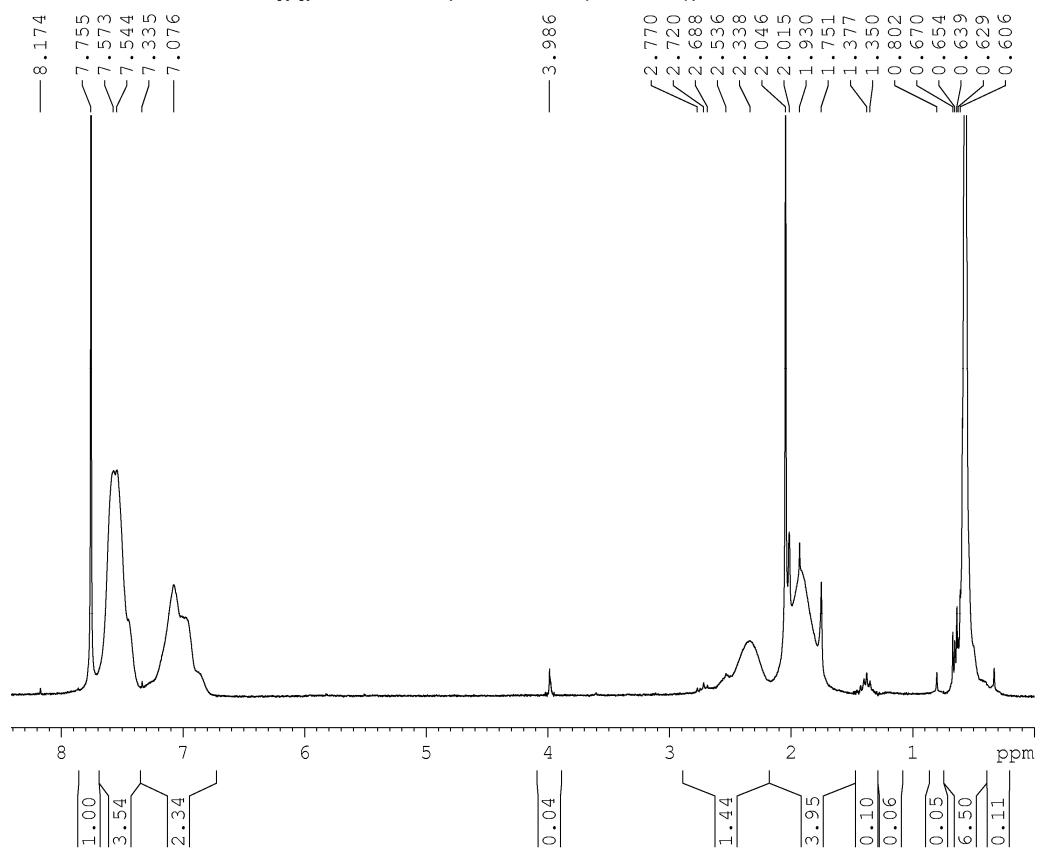
Σχήμα 6.14: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα AB-2.



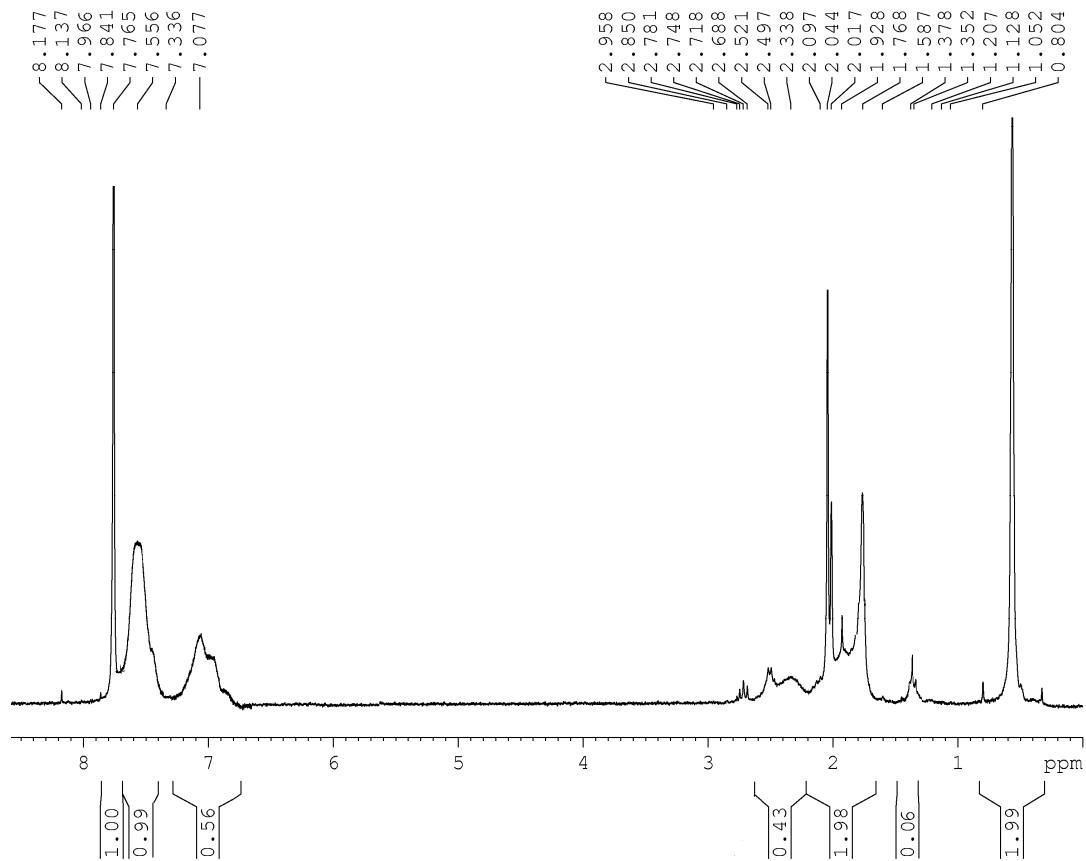
Σχήμα 6.15: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα AB-3.



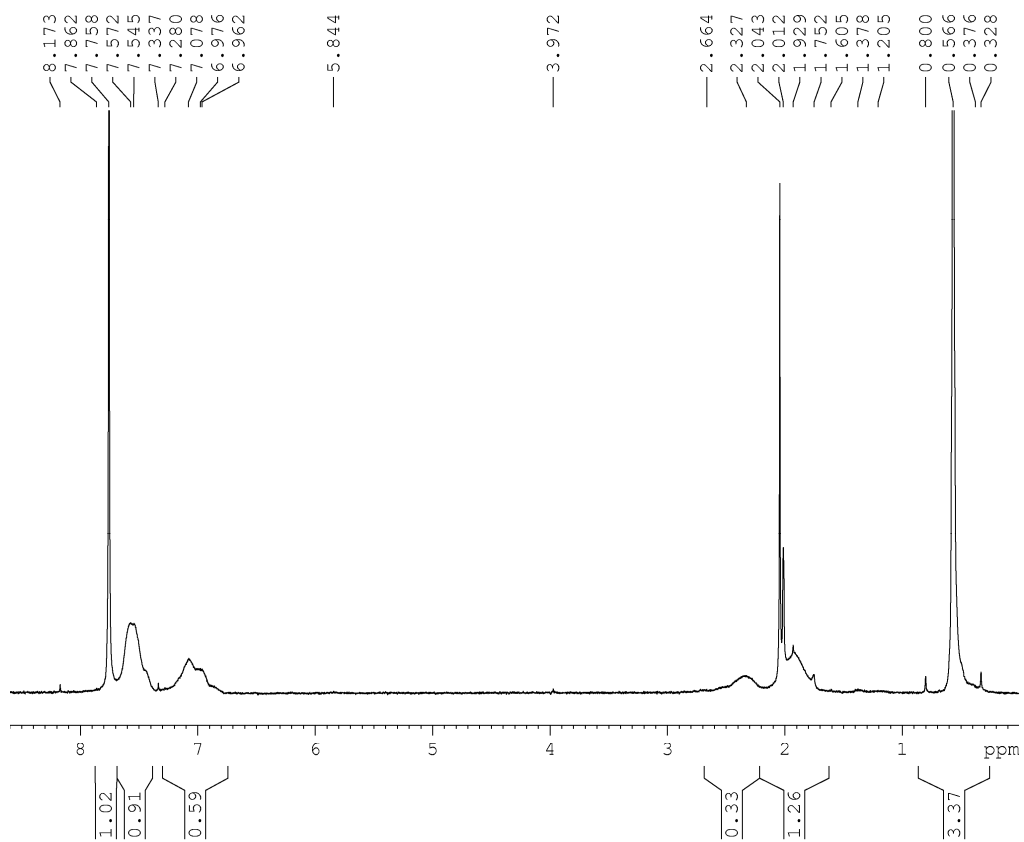
Σχήμα 6.16: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα ABA-1.



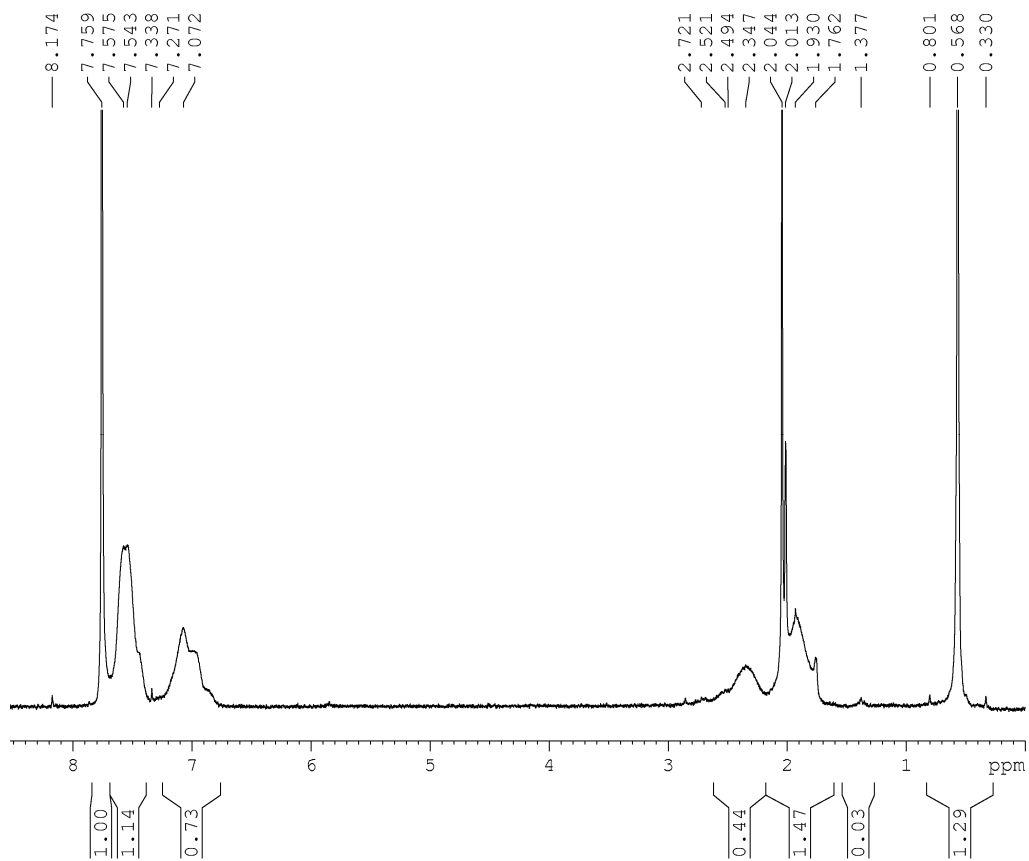
Σχήμα 6.17: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα ABA-2.



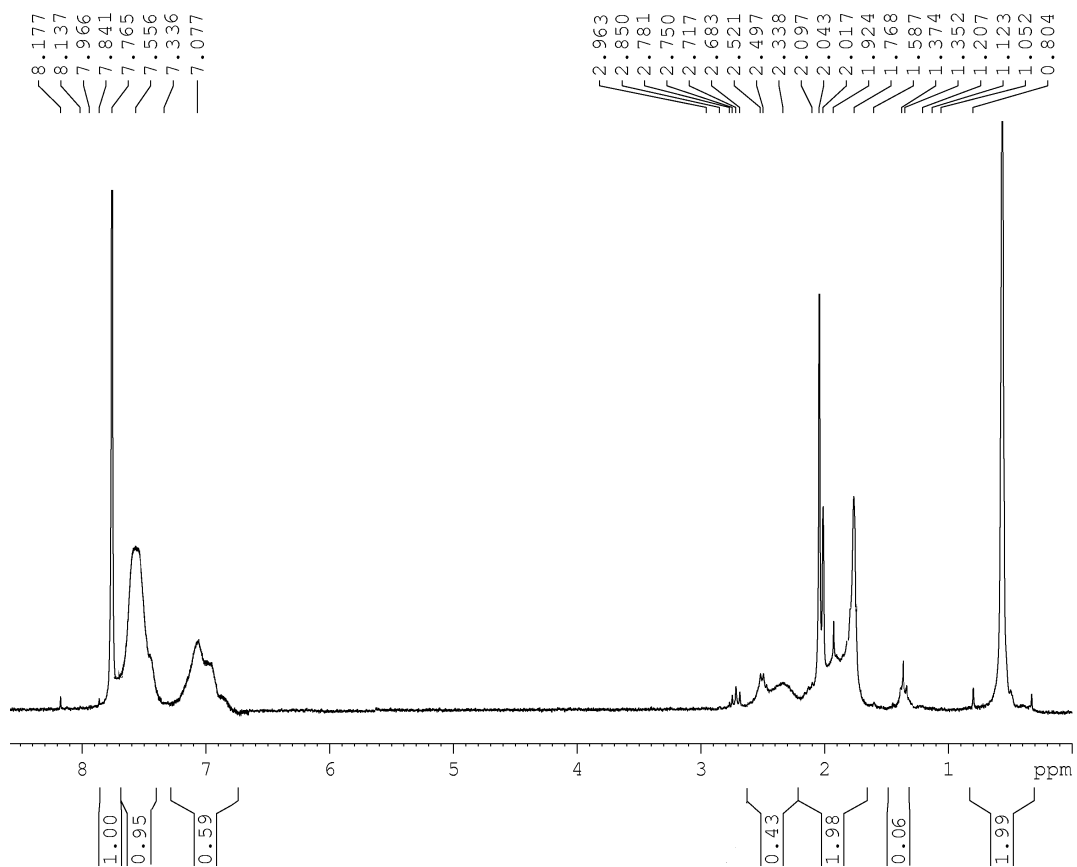
Σχήμα 6.18: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα ABA-3.



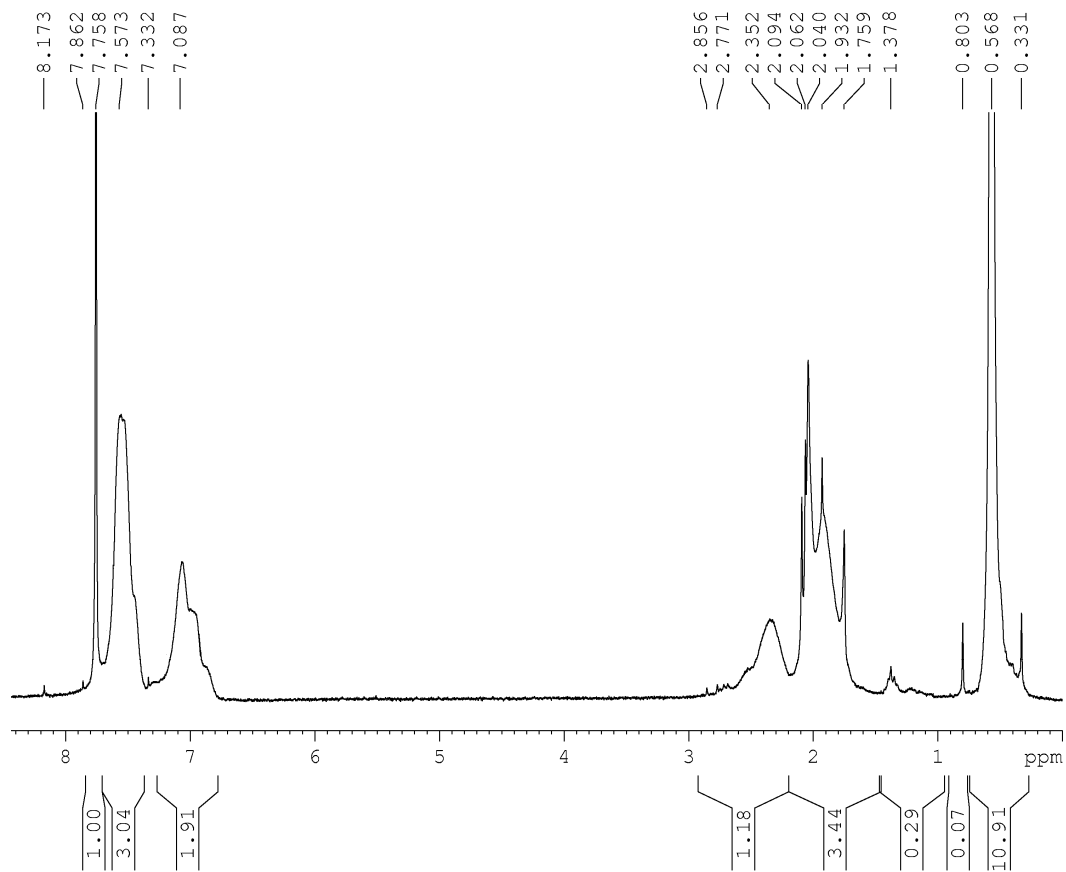
Σχήμα 6.19: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_3-1$.



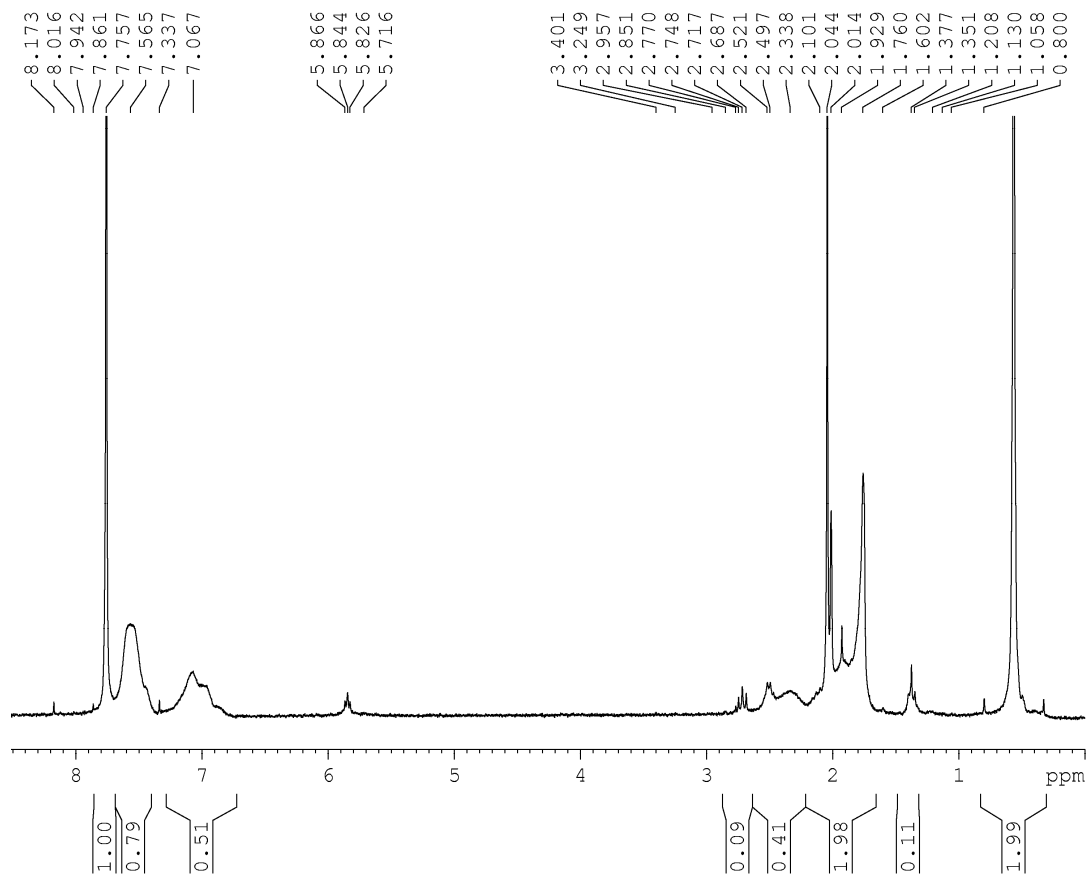
Σχήμα 6.20: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_3-2$.



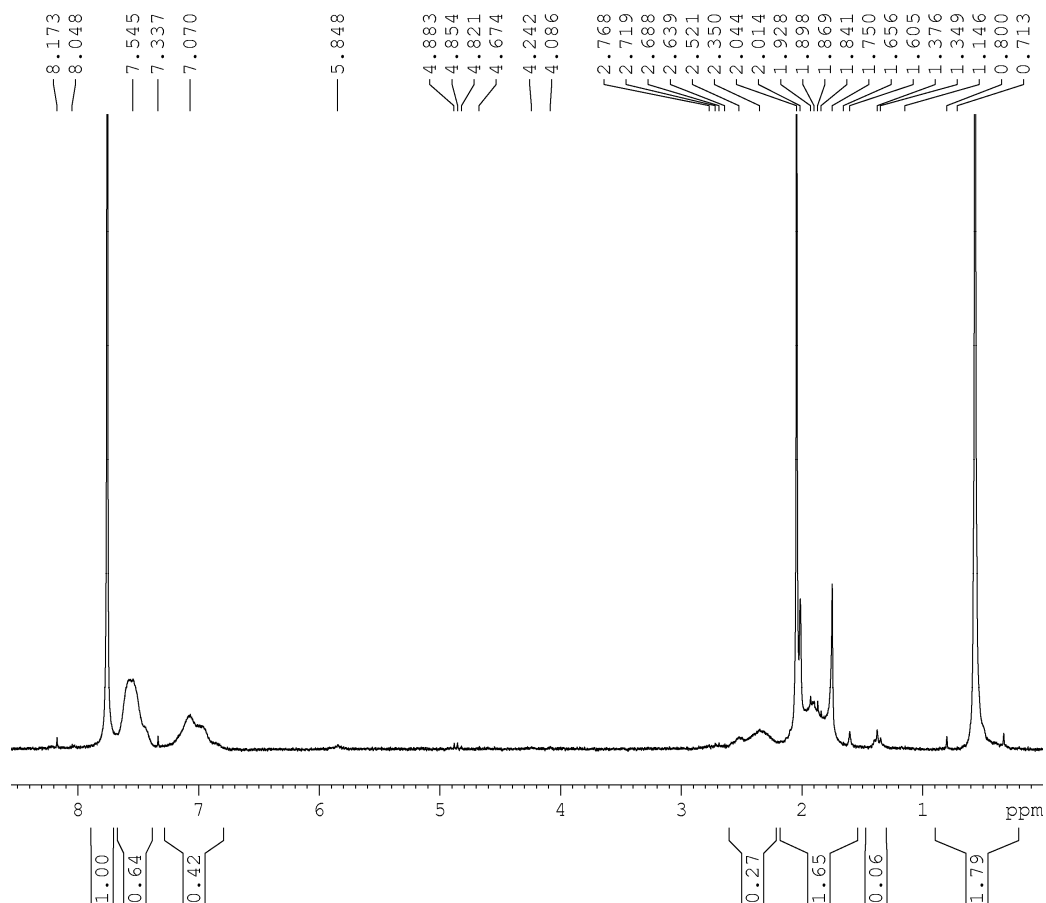
Σχήμα 6.21: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_3-3$.



Σχήμα 6.22: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_4-1$



Σχήμα 6.23: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_4-2$.



Σχήμα 6.24: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ για το δείγμα $(\text{AB})_4-3$.

Οι χημικές μετατοπίσεις που χρησιμοποιούνται για το μοριακό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με βάση τα παραπάνω φάσματα είναι αυτές μεταξύ των 6.7 ppm - 7.7 ppm (θεωρητικά αναμενόμενες 6.2 ppm - 7.7 ppm) που αντιστοιχούν στα πέντε αρωματικά πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου της δομικής μονάδας του στυρενίου και μεταξύ των 0.3 ppm - 0.6 ppm (θεωρητικά αναμενόμενες 0.0 ppm - 0.14 ppm) που αντιστοιχούν στα έξι μεθυλικά πρωτόνια της δομικής μονάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Η οριζόντια μετατόπιση που παρατηρείται στα φάσματα οφείλεται στην οργανολογία και ιδιαίτερα στην αλλαγή της θερμοκρασίας του μαγνήτη κατά 5 βαθμούς Kelvin (από 90 K η θερμοκρασία του μαγνήτη κατά τη λήψη των μετρήσεων ήταν 95 K). Να σημειωθεί ότι, όπως ήταν αναμενόμενο, επειδή με τη διαδικασία της σύζευξης των ζωντανών κλάδων που στην πραγματικότητα είναι συμπολυμερή, τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής δείγματα εμφανίζουν παρόμοιες αναλογίες χημικών μετατοπίσεων καθώς επίσης και ίδιες ολοκληρώσεις. Οι τυχόν διαφορές στα ύψη των κορυφών ακόμα και στις ακριβείς τιμές της παρατηρούμενης χημικής μετατόπισης οφείλεται κυρίως στην επεξεργασία του φάσματος από το ειδικό λογισμικό της εταιρείας Bruker η οποία γίνεται με μη αυτοματοποιημένο τρόπο.

Από τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού για όλους τους τύπους συμπολυμερών προκύπτουν τελικά προϊόντα με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το

μοριακό βάρος οπότε μπορούν να θεωρηθούν πρότυπα πολυμερή, και είναι ενδεικτικό ότι με το μοριακό χαρακτηρισμό πιστοποιήθηκε και το γεγονός ότι η σύνθεση των δειγμάτων αυτών ήταν επιτυχημένη.

6.2. Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης

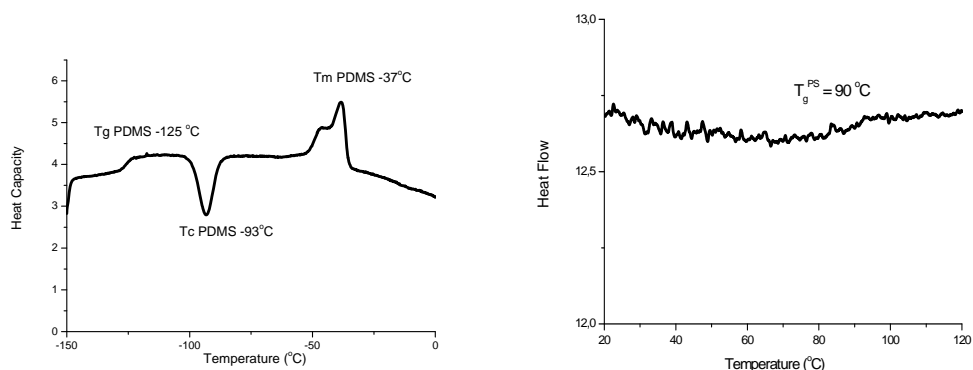
Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης ορισμένων από τα πολυμερικά υλικά της παρούσας διδακτορικής διατριβής δίνονται στον Πίνακα 6.2, συνοδευόμενα από τα βασικά μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών που προέκυψαν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων του μοριακού χαρακτηρισμού. Στον παρακάτω Πίνακα δίνονται στις τρεις τελευταίες στήλες οι τιμές για την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεων (T_g^A και T_g^B) από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης καθώς επίσης και η θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d). Οι υπολογισμοί των θερμοκρασιών αυτών πραγματοποιήθηκαν με βάση τα διαγράμματα που προέκυψαν και ειδικότερα για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης η τιμή της υπολογίζεται από την τετμημένη του κέντρου της σιγμοειδούς καμπύλης (σημείο όπου εμφανίζεται η υαλώδης μετάπτωση). Οι υπόλοιπες θερμοκρασίες θερμοδυναμικών μεταπτώσεων τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c) υπολογίζονται από το μέγιστο και ελάχιστο των ενδόθερμων και εξώθερμων καμπύλων των διαγραμμάτων που προέκυψαν αντίστοιχα.

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης πολυμερών (DSC, TGA).

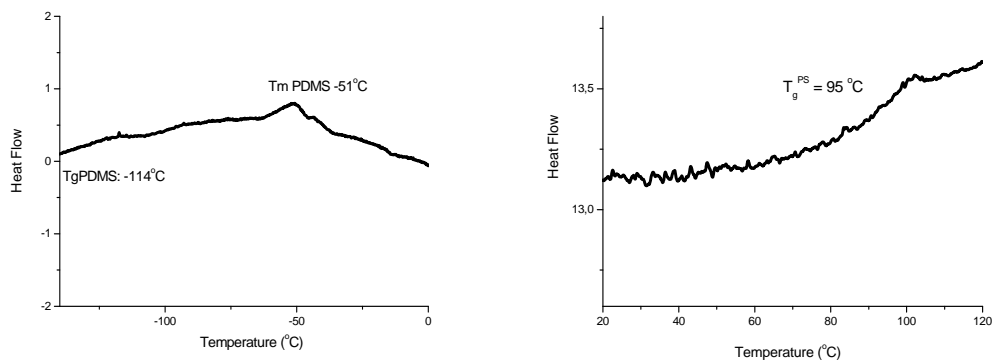
<i>Δείγματα</i>	\overline{M}_n^{PS} (g/mol)	\overline{M}_n^{PDMS} (g/mol)	\overline{M}_n^{total} (g/mol) (MO)	<i>PDI</i>	f_{PS}	Φ_{PS}	T_g^A (°C)	T_g^B (°C)	T_d (°C)
AB-1	11400	14350	25750	1.04	0.44	0.41	90	-125	310
AB-2	19900	12550	32450	1.05	0.61	0.58	95	-114	330
ABA-1	22800	28700	51500	1.06	0.44	0.41	89	-129	385
(AB)₃-1	34200	43050	77250	1.07	0.44	0.41	92	-127	395
(AB)₃-2	59700	37650	97350	1.08	0.61	0.58	89	-129	375
(AB)₄-2	37600	40800	78400	1.07	0.48	0.45	89	-125	388
(AB)₄-3	72400	54000	126400	1.08	0.57	0.54	92	-125	386

Τα θερμογραφήματα από τα πειράματα θερμικής ανάλυσης από τις δύο τεχνικές δίνονται παρακάτω στα Σχήματα 6.25 - 6.31 όσον αφορά στη θερμική ανάλυση μέσω της

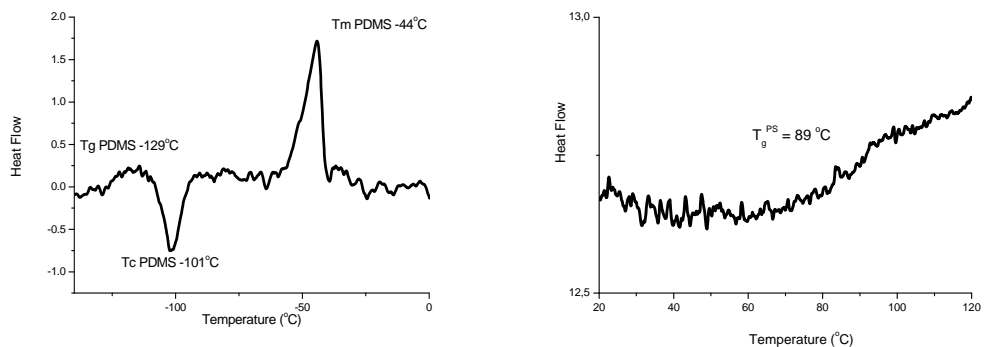
διαφορικής θερμιδομετρίας και στα Σχήματα 6.32 - 6.38 όσον αφορά την θερμοβαρτομετρική ανάλυση. Επιπρόσθετα στα θερμογραφήματα της μεθόδου DSC σημειώνονται και επιπλέον θερμοκρασίες θερμοδυναμικών μεταπτώσεων και συγκεκριμένα η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και η θερμοκρασία τήξης (T_c και T_m αντίστοιχα) οι οποίες δεν σημειώνονται στον παραπάνω Πίνακα. Για τη συστάδα του πολυστυρενίου εμφανίζεται μόνο θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως καθώς το πολυστυρένιο που συντίθεται εργαστηριακά είναι σχεδόν 100% ατακτικό και άρα δεν εμφανίζει κρυσταλλικότητα (είναι άμορφο).



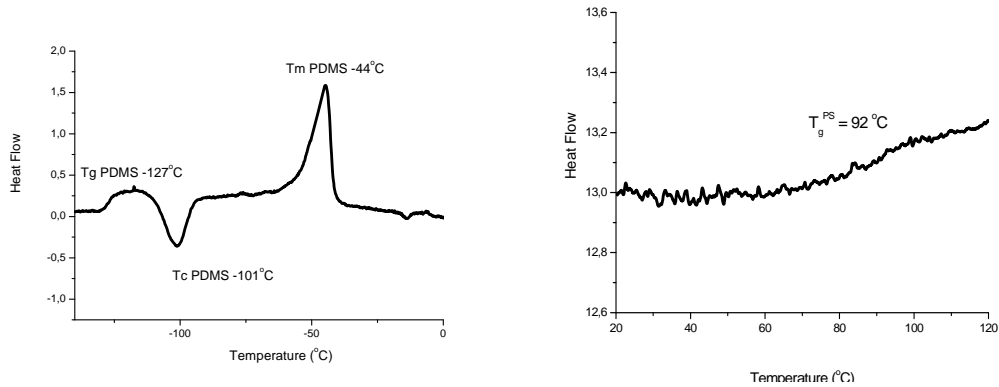
Σχήμα 6.25: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα AB-1.



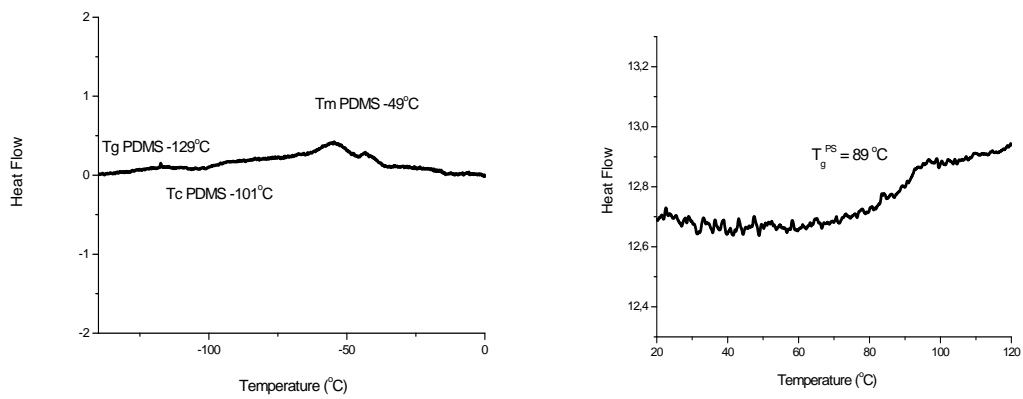
Σχήμα 6.26: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα AB-2.



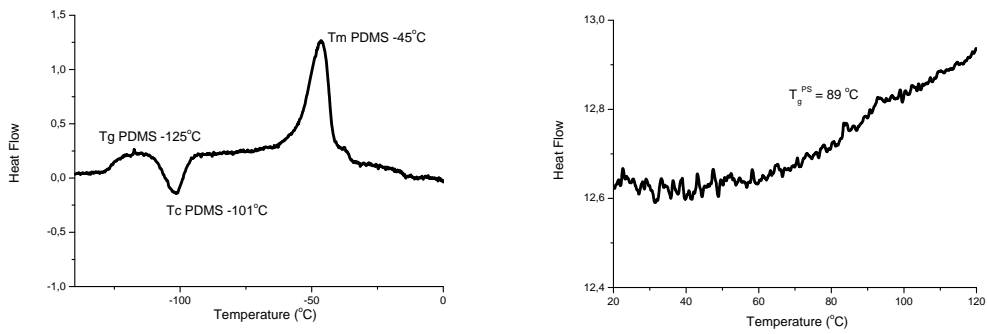
Σχήμα 6.27: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα ABA-1



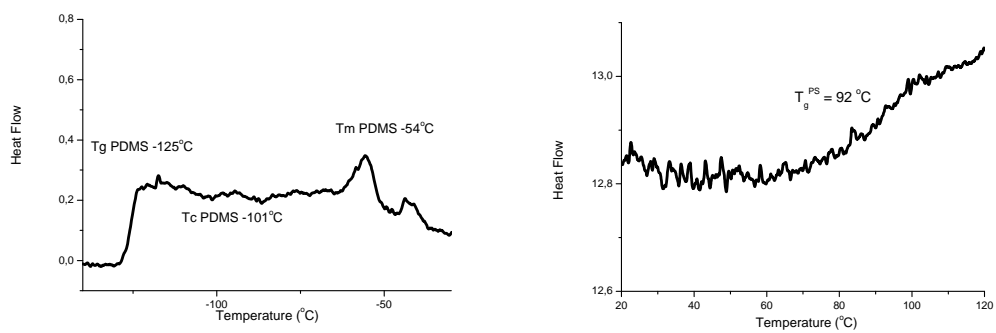
Σχήμα 6.28: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα (AB)₃-1.



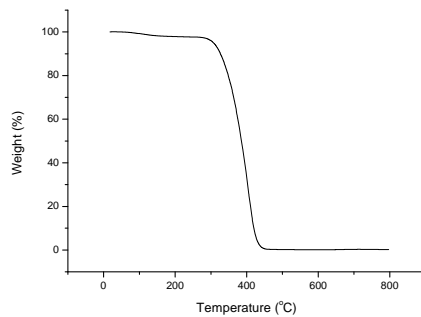
Σχήμα 6.29: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα (AB)₃-2.



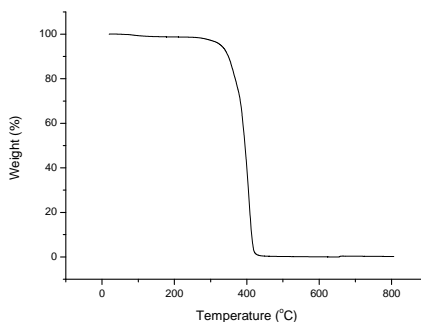
Σχήμα 6.30: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα (AB)₄-2.



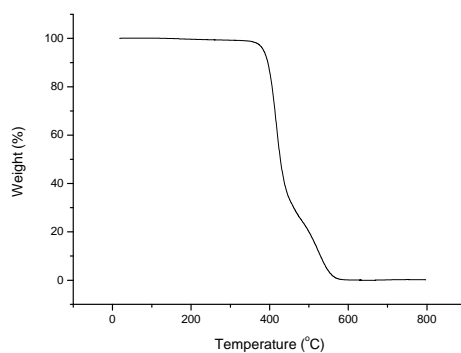
Σχήμα 6.31: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα (AB)₄-3.



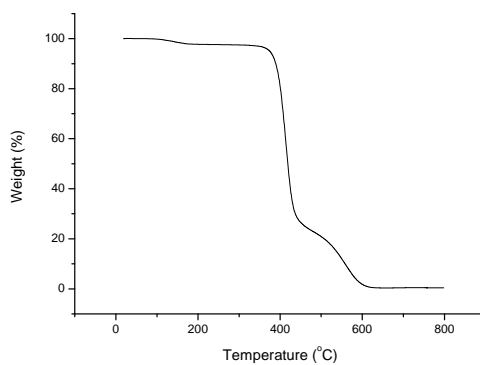
Σχήμα 6.32: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα AB-1.



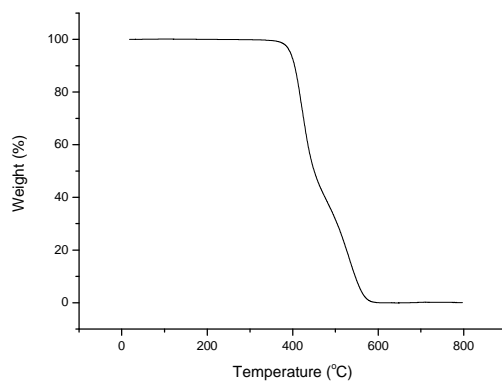
Σχήμα 6.33: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα AB-2.



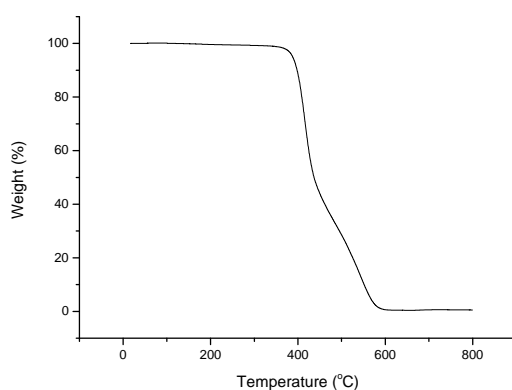
Σχήμα 6.34: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα ABA-1.



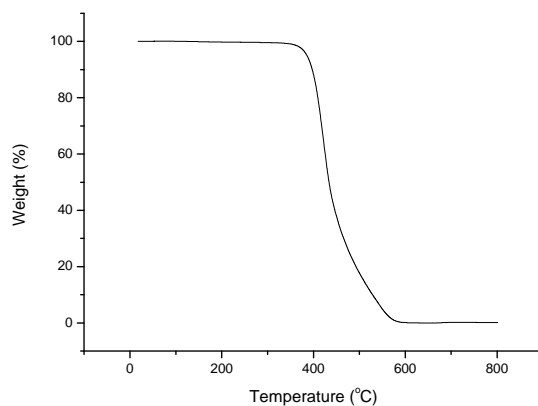
Σχήμα 6.35: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα (AB)₃-1.



Σχήμα 6.36: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα $(AB)_3-2$.



Σχήμα 6.37: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα $(AB)_4-1$.



Σχήμα 6.38: Θερμογράφημα TGA για το δείγμα $(AB)_4-2$.

Από τα παραπάνω θερμογραφήματα η θερμοκρασία ναλώδους μεταπτώσεως για την συστάδα του πολυστυρενίου υπολογίζεται περίπου στους 90°C ενώ για τη συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) περίπου στους -125°C . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε όλες τις περιπτώσεις ειδικότερα κατά την εξέταση αστεροειδών δειγμάτων με τρεις και τέσσερεις κλάδους), εξαιτίας του ότι ο πυρήνας του αστεροειδούς είναι πολυσιλοξανικός και είναι εξαιρετικά δύσκολη η κίνηση των αλυσίδων όταν οι

εξωτερικά τοποθετημένες αλυσίδες του πολυστυρενίου βρίσκονται στην υαλώδη - άμορφη κατάσταση.

Οι θερμοκρασία αποικοδόμησης (T_d) υπολογίζεται περίπου στους 390°C για τα δείγματα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής ενώ υπολογίζεται στους 320°C για τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή. Επιπρόσθετα από τις καμπύλες θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι δυνατό να προσδιοριστούν τα ποσοστά των δύο διαφορετικών συστάδων στα δείγματα στο σημείο που εμφανίζεται η εναλλαγή της καμπυλότητας μετά την έναρξη της αποικοδόμησης. Η εξήγηση της αλλαγής αυτής αποδίδεται στο γεγονός ότι στην περιοχή αυτή έχει αποικοδομηθεί πλήρως η συστάδα του πολυστυρενίου και έχει μείνει μόνο η συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) η οποία ως ημιανόργανο πολυμερές εμφανίζει εξαιρετικά μεγαλύτερη θερμοκρασία πλήρους αποικοδόμησης.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι για τη θερμοκρασία τήξης (T_m) της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) παρατηρούνται δύο κορυφές εξαιτίας της πιθανής ανακρυστάλωσης ορισμένων περιοχών καθώς επίσης και εξαιτίας της κατανομής που εμφανίζει το μέγεθος των κρυστάλλων. Όσον αφορά στο μέγεθος των κρυστάλλων όπως είναι γνωστό ορισμένοι κρύσταλλοι μεγαλύτερου μεγέθους τήκονται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία ενώ το αντίθετο ισχύει για τους μικρότερου μεγέθους κρυστάλλους. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την ύπαρξη αυτών των δύο διαφορετικών τιμών που καθορίζουν και το εύρος της θερμοκρασίας τήξης που κυμαίνεται από -54°C έως -37°C και λαμβάνονται και οι δύο τιμές υπ' όψιν αφού θεωρείται αρκετά σημαντική διαφορά. Γενικότερα για τη συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) η θερμοκρασία τήξης όπως και οι υπόλοιπες θερμοκρασίες των άλλων δύο θερμοδυναμικών μεταπτώσεων είναι σε θερμοκρασίες ιδιαίτερα χαμηλές σε σχέση με την αντίστοιχη του PS, εξαιτίας της υψηλότερης ευκαμψίας του PDMS (παρουσία ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα και μικρότερων υποκαταστατών και συγκεκριμένα μεθυλομάδων έναντι αρωματικών δακτυλίων).

6.3. Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός είναι συνδεδεμένος άμεσα με την ικανότητα των μονοδιάσπαρτων πολυμερικών υλικών να αυτό-οργανώνονται, με άλλα λόγια να διαχωρίζονται μικροφασικά. Από την άλλη η ικανότητα για αυτό-οργάνωση είναι μία καθαρά εξαρτώμενη ιδιότητα που εξαρτώνται από τη θερμοδυναμική του συστήματος και όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο η παράμετρος που διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο είναι το γινόμενο χN . Εξετάστηκαν μορφολογικά τα επτά δείγματα στα οποία προέκυψαν αποτελέσματα θερμοκικής ανάλυσης.

Το γινόμενο χN μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί για κάθε εξεταζόμενο δείγμα από τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Λαμβάνοντας υπόψη την σχέση $\chi = \frac{68.0}{T} - 0.037$ ⁸², με T την απόλυτη θερμοκρασία σε βαθμούς °K και για θερμοκρασία 130 °C ή 403 K προκύπτει $\chi=0.132$ ⁸³, και επίσης για τον βαθμό πολυμερισμού N του κάθε πολυμερούς ισχύει ότι

$$N_{PS-b-PDMS} = N_{PS} + N_{PDMS} = \frac{\overline{M}_n^{PS}}{M_{\text{δομικής μονάδας PS}}} + \frac{\overline{M}_n^{PDMS}}{M_{\text{δομικής μονάδας PDMS}}}. \text{ Γνωρίζοντας ότι το}$$

μοριακό βάρος της δομικής μονάδας του πολυστυρενίου είναι ίσο με 104 g/mol και το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) είναι ίσο με 74 g/mol, προκύπτουν τα γινόμενα χN (Πίνακα 6.3).

Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων που εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) παρατηρήθηκε ότι λαμβάνονταν μορφολογίες εναλλασσόμενων φύλλων καθώς επίσης και κυλινδρικές μορφολογίες εξαγωνικής διάταξης του συστατικού που βρίσκονταν σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου. Στην περίπτωση που το συστατικό σε μικρότερη αναλογία είναι το PDMS τότε εμφανίζονται κύλινδροι πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) σε εξαγωνική διάταξη οι οποίοι είναι χρωματισμένοι με σκούρο γκρι χρώμα, μέσα σε μήτρα πολυστυρενίου που εμφανίζεται ανοιχτόχρωμη. Αντίθετα όταν το συστατικό σε μικρότερη αναλογία είναι το πολυστυρένιο, τότε προκύπτει εναλλαγή της δομής με τους εξαγωνικούς κυλίνδρους να είναι του PS σε μήτρα του PDMS.

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως για την παρατήρηση λεπτών υμενίων από τα συμπολυμερή αλλά και τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερή που συντέθηκαν για την παρούσα διατριβή με την τεχνική TEM δεν είναι απαραίτητη η διαδικασία της βαφής (staining) οπότε και απαιτείται ο χρωματισμός συγκεκριμένης συστάδας με βαρέα μέταλλα ώστε να υπάρχει ικανοποιητική αντίθεση κατά την εξέταση. Ο λόγος αποδίδεται στο γεγονός ότι είναι ήδη αυξημένη η σκέδαση των ηλεκτρονίων από την συστάδα του PDMS (πολύ μεγαλύτερη από αυτή του PS) οδηγώντας σε σκούρες περιοχές για το PDMS και ανοιχτόχρωμες για το PS αφού υπάρχει αξιόλογη διαφορά στις ηλεκτρονιακές πυκνότητες των δύο συστάδων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί εικόνες φωτεινού πεδίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης λήφθηκαν με τη χρήση του μικροσκοπίου της εταιρείας JEOL, TEM-2100X με επιταχυνόμενη τάση ηλεκτρονίων 200 kV.

Στα διαγράμματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) [LogI(q) vs q] προέκυψαν χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχίζονται στις επιτρεπόμενες

⁸² Shefelbine, T.A.; Vigild, M.E.; Watsen, M.W.; Hajbuk, D.A.; Hillmger, M.A.; Cussler, E.L.; Bates, F.S.; *JACS*, **1999**, 21, 8457.

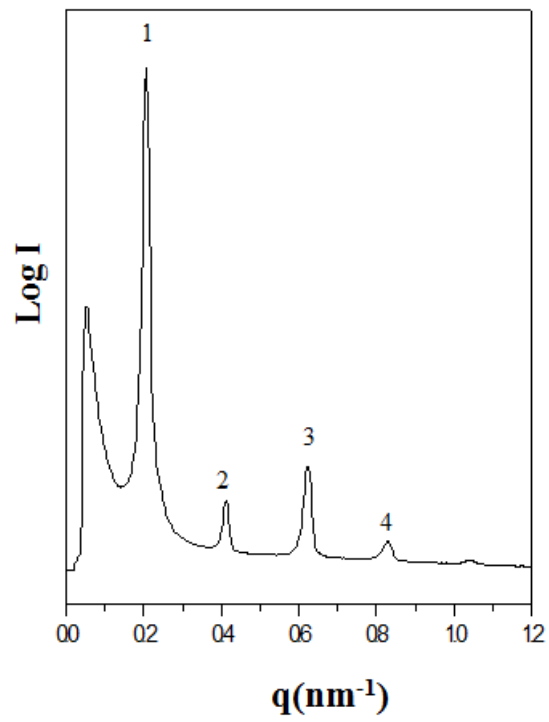
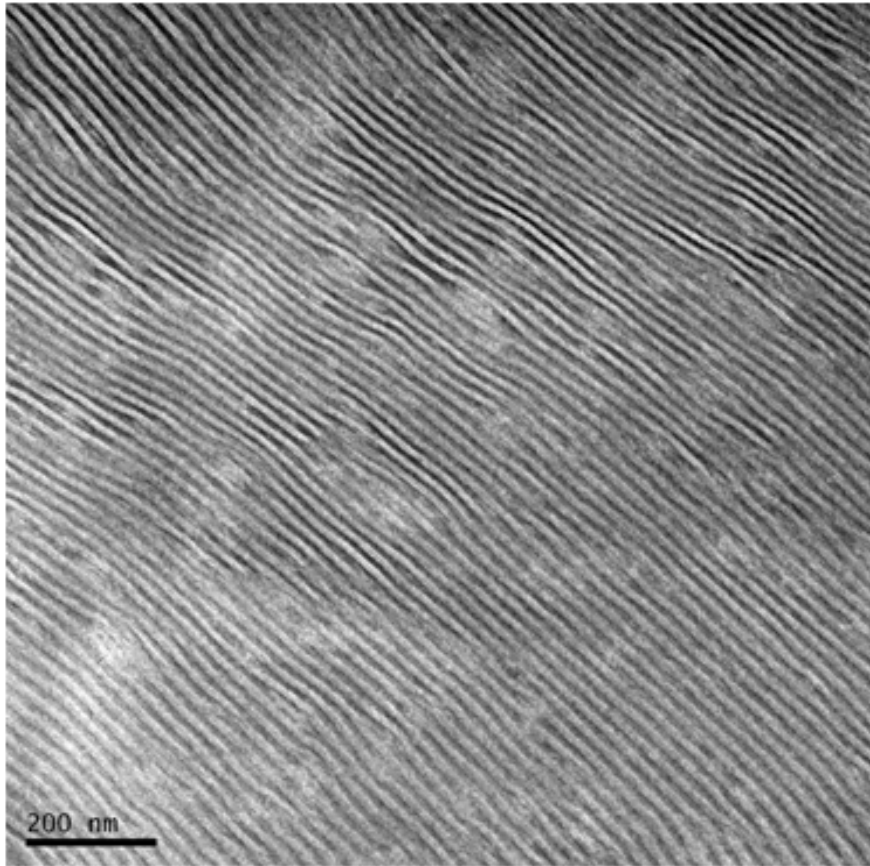
⁸³ Politakos, N.; Ntoukas, E.; Avgeropoulos, A.; Krikorian, V.; Bate, B. D.; Thomas, E. L.; Hill, R. M.; *Journ. of Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, **2009**, 47, 2419.

ανακλάσεις 1:2:3:4:5 που ανήκουν σε αυτές που ισχύουν για την περίπτωση των εναλλασσόμενων φύλλων και επίσης επιτρεπόμενες ανακλάσεις $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{13}:\sqrt{16}$ που αντιστοιχούν στη μικροδομή των εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου.

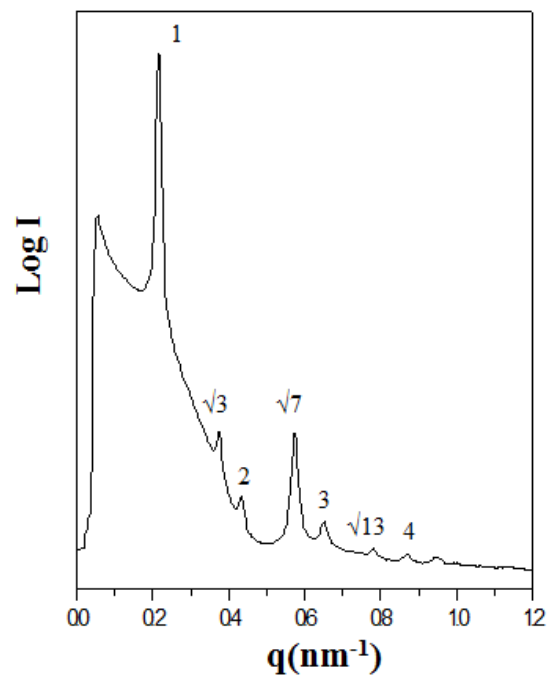
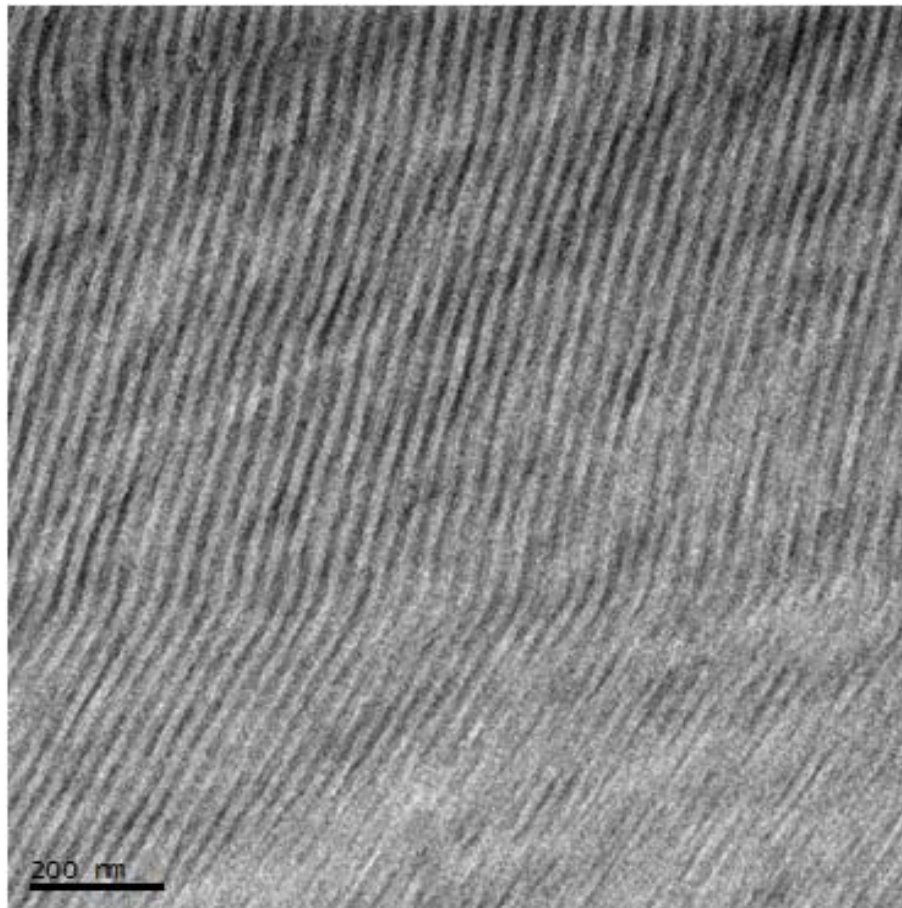
Η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι μία μορφολογία η οποία είναι πολύ εύκολα διακριτή και από την εικόνα της ηλεκτρονικής μικροσκοπία διέλευσης αλλά και από τις αρκετά ευδιάκριτες ανακλάσεις στα μικρογραφήματα SAXS. Από την αντίθετη μεριά η μορφολογία των εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων μπορεί λανθασμένα να θεωρηθεί ότι είναι μορφολογία σφαιρών ή εναλλασσόμενων φύλλων, ανάλογα με το κλάσμα όγκου και την εικόνα TEM που λαμβάνεται ($0.18 < \phi < 0.27$). Εκείνο που τελικά πιστοποιεί ότι πρόκειται για την δεδομένη μορφολογία είναι το γεγονός ότι στην εικόνα TEM του συμπολυμερούς εμφανίζονται περιοχές όπου οι κύλινδροι είναι διατεταγμένοι παράλληλα ή/και κάθετα (δηλαδή συνύπαρξη εναλλασσόμενων φύλλων και εξαγωνικής διεύθεσης) καθώς επίσης και από τις ανακλάσεις στο διάγραμμα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες.

Από την τιμή της γωνίας και αντίστοιχα του παράγοντα σκέδασης q στην οποία εμφανίζεται η πρώτη ανάκλαση είναι δυνατόν να υπολογιστεί επίσης η τιμή για την χαρακτηριστική απόσταση d της μοναδιαίας κυψελίδας από τον νόμο του Bragg και η τιμή αυτή αναγράφεται πάνω σε κάθε διάγραμμα SAXS, που είναι της μορφής $\log I(q)$ vs $q(\text{nm}^{-1})$.

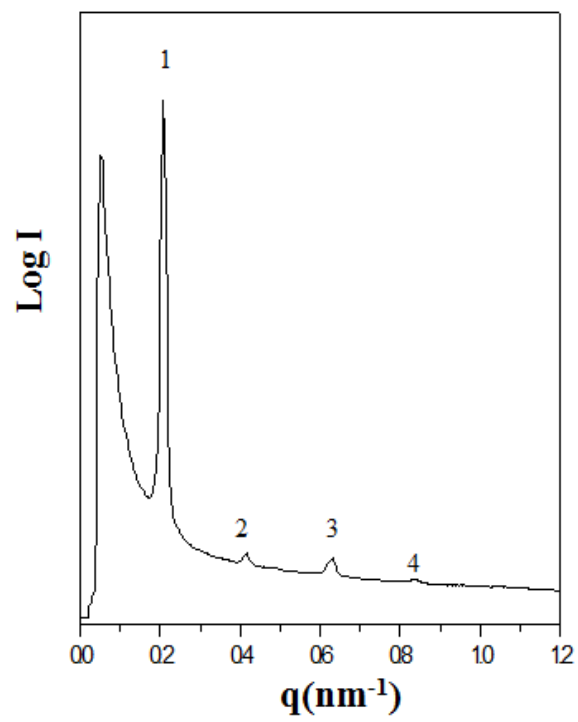
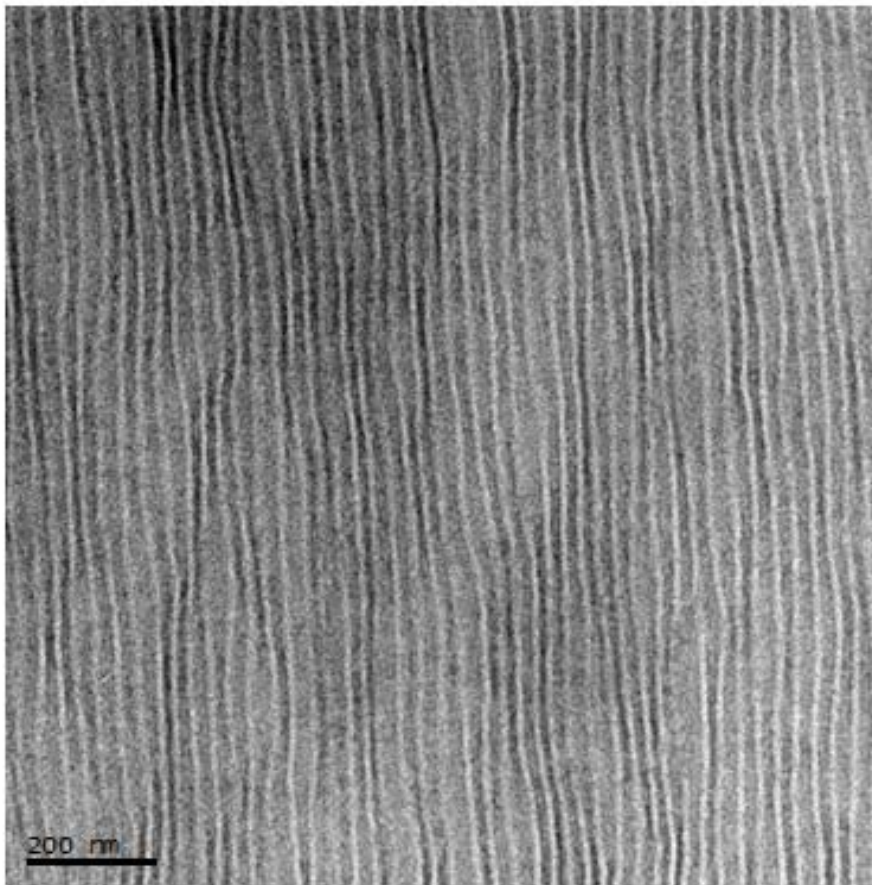
Αναλυτικότερα για τις περιπτώσεις των συμπολυμερών που εξετάστηκαν με τις μεθόδους TEM και SAXS, τα αποτελέσματα δίνονται στα Σχήματα 6.39 - 6.45 ενώ ακολουθεί και σύντομος σχολιασμός τους.



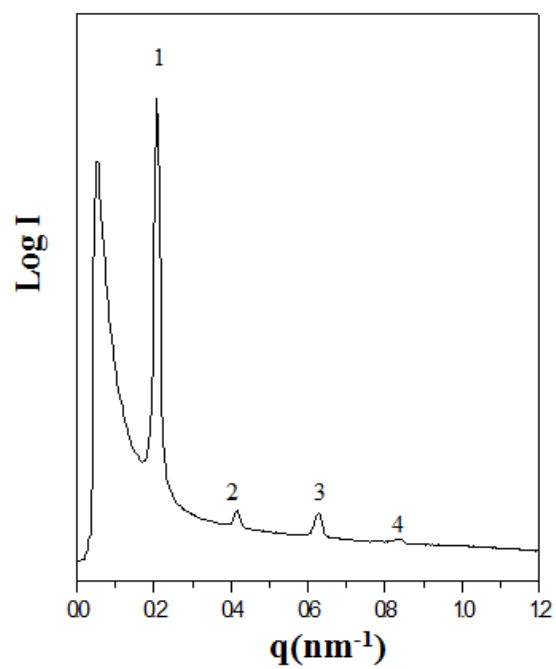
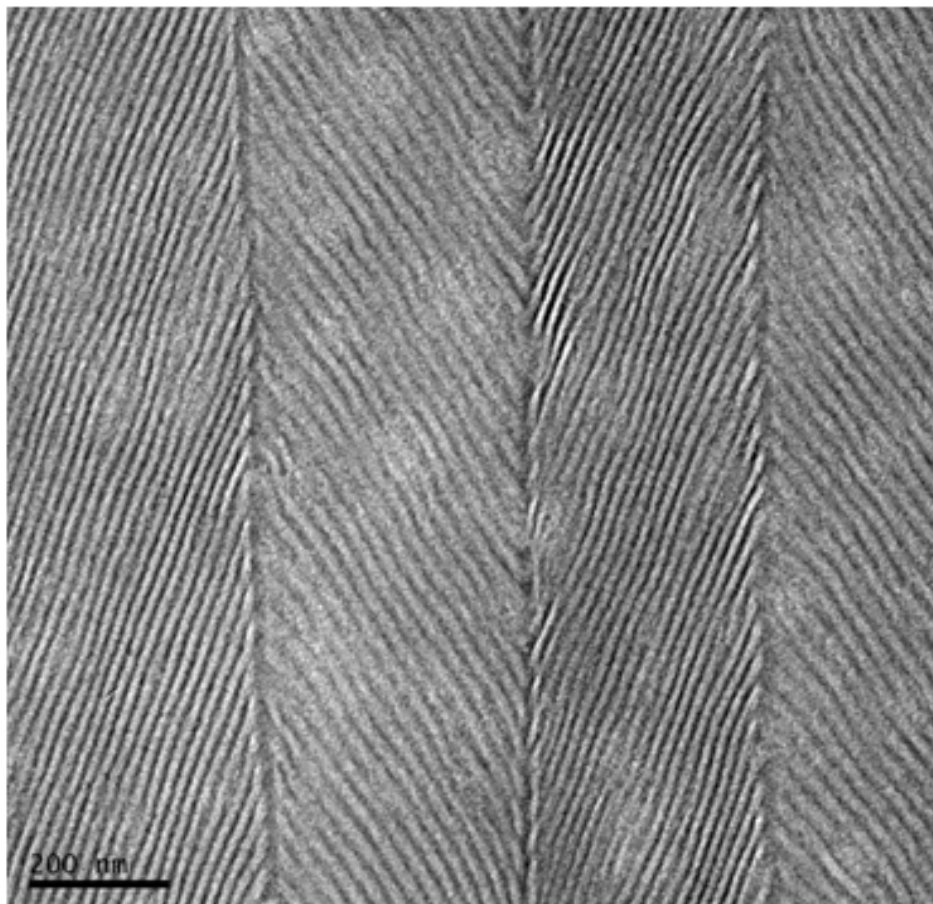
Σχήμα 6.39: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος AB-1.



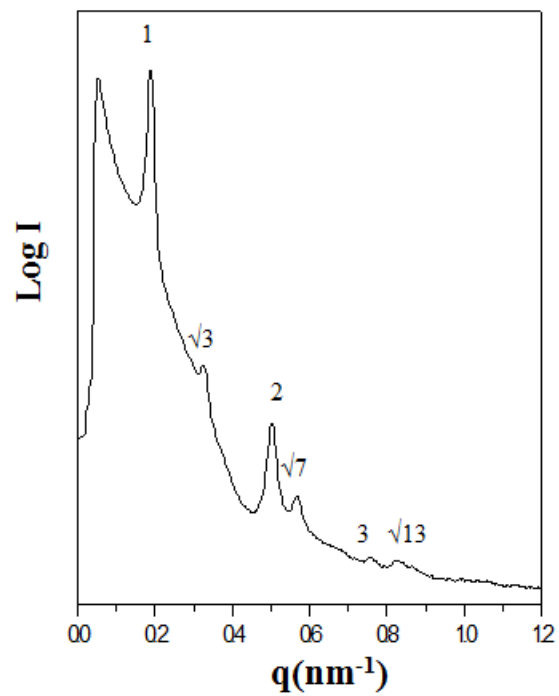
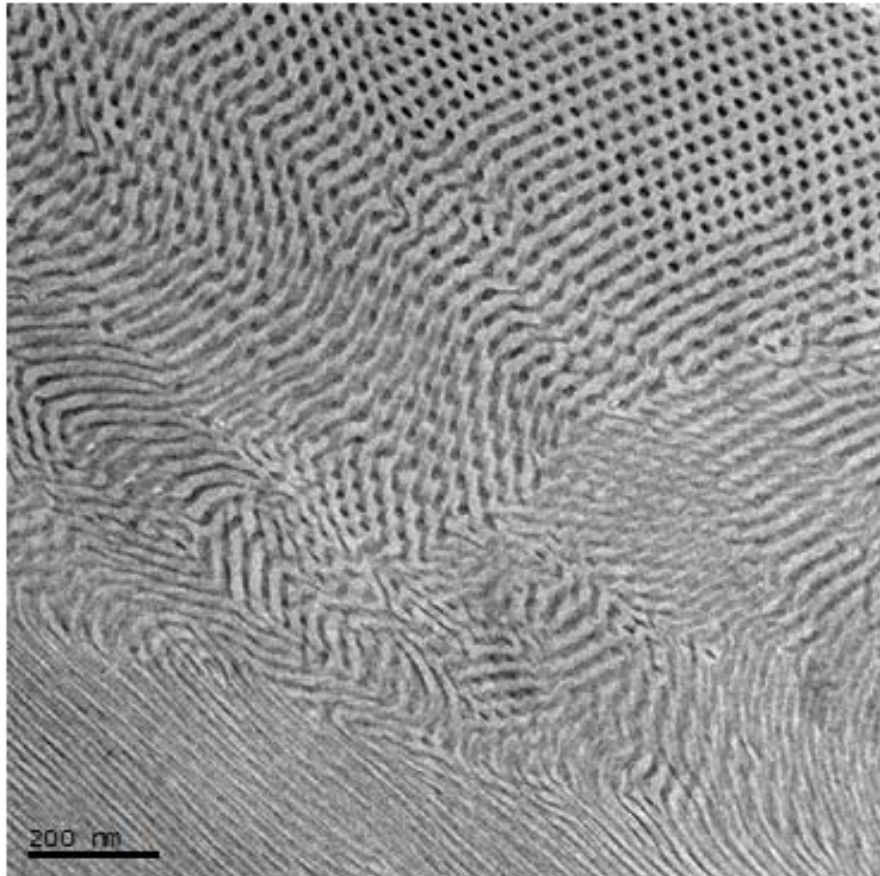
Σχήμα 6.40: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος AB-2.



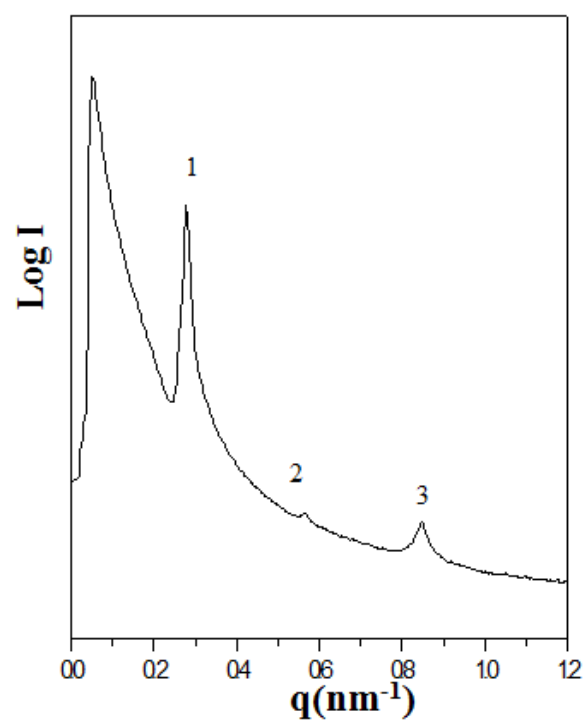
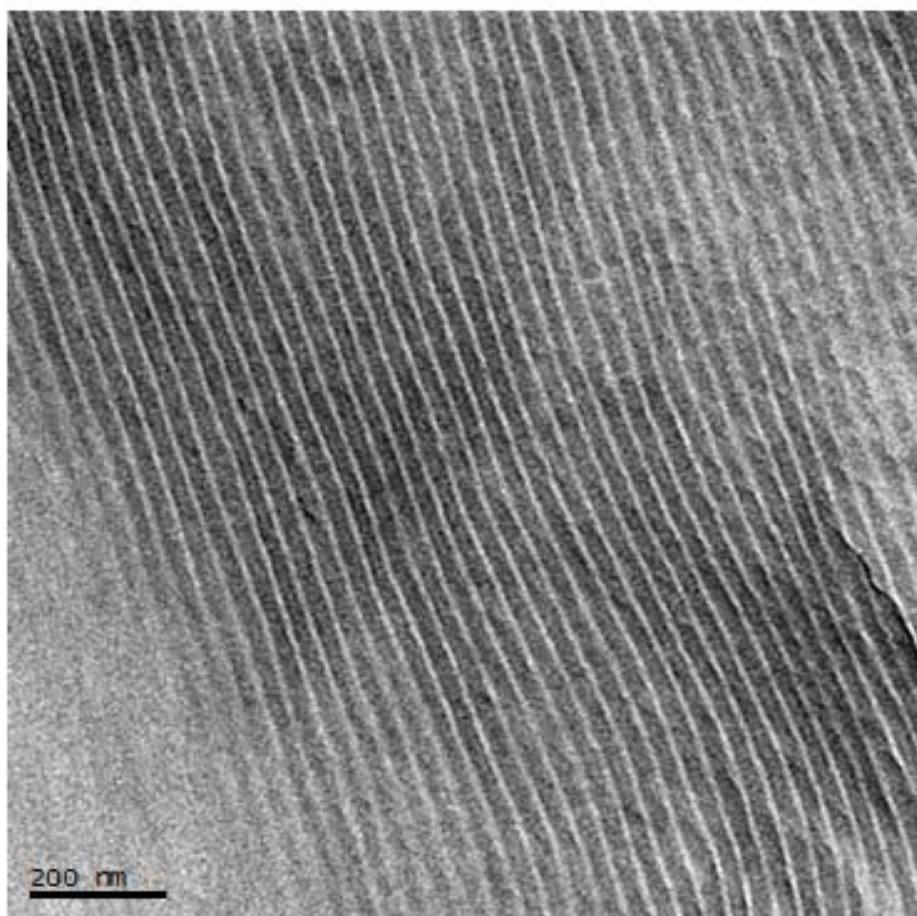
Σχήμα 6.41: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος ABA-1.



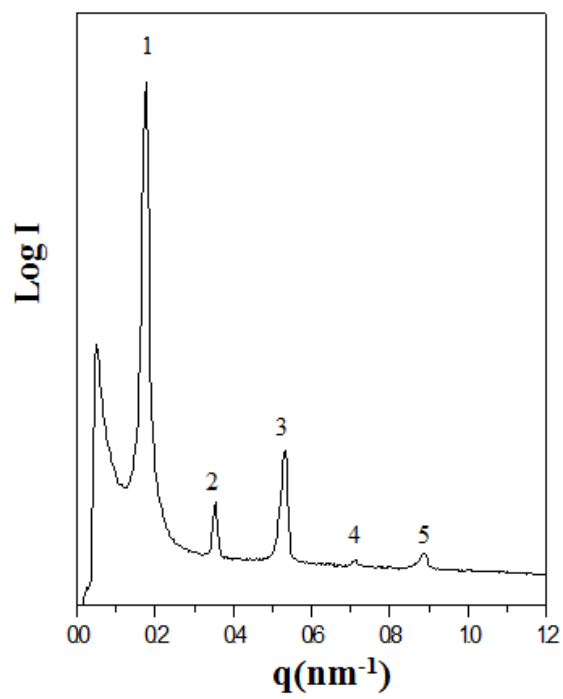
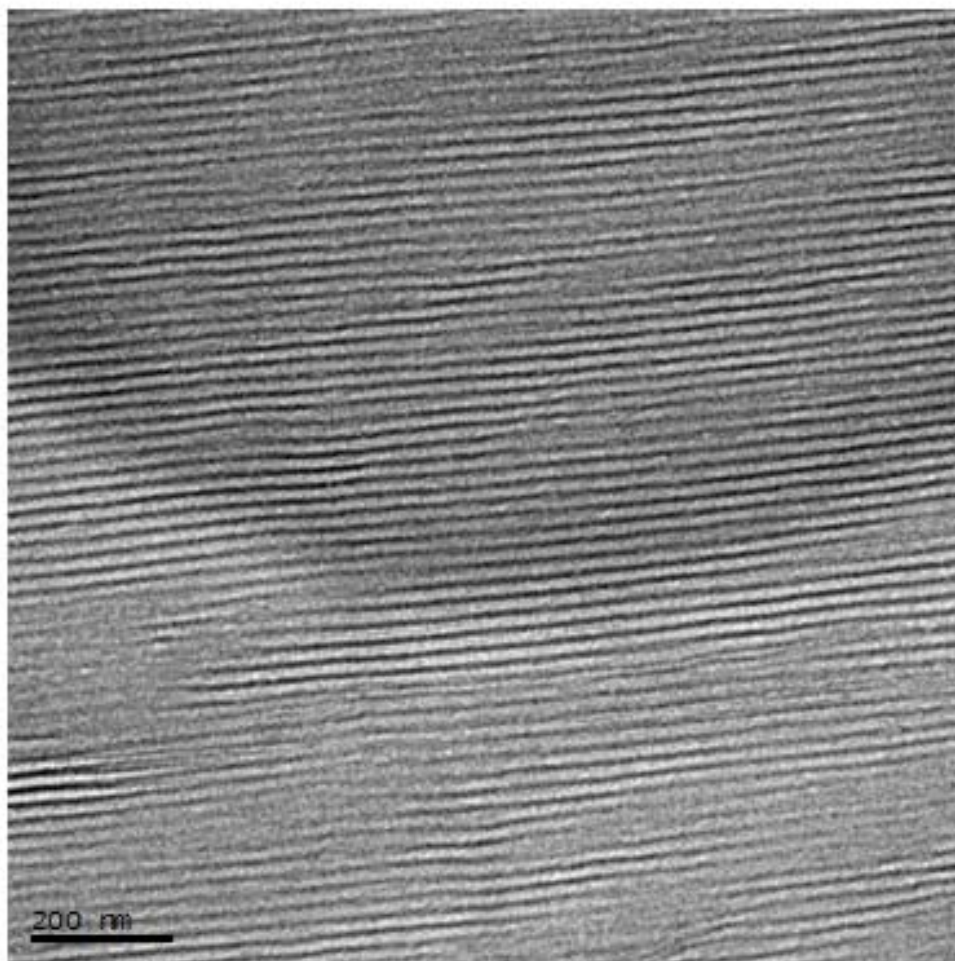
Σχήμα 6.42: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος $(AB)_3-I$.



Σχήμα 6.43: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος $(AB)_3-2$.



Σχήμα 6.44: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος $(AB)_4-2$.



Σχήμα 6.45: Εικόνα TEM και διάγραμμα SAXS ($\log I$ vs q) του δείγματος $(AB)_4-3$.

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από το μορφολογικό χαρακτηρισμό δίνονται στον Πίνακα 6.3. Στον Πίνακα αναγράφονται για κάθε δείγμα το κλάσμα όγκου, το γινόμενο χN όπως έχει υπολογιστεί, οι μορφολογίες που παρατηρούνται από τα μικρογραφήματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, οι ανακλάσεις που προέκυψαν από τα πειράματα σκέδασης και τέλος η τιμή d_{100} όπως αυτή υπολογίστηκε από το νόμο του Bragg.

Πίνακα 6.3: Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού.

Δείγματα	ϕ_{PS}	χN	Παρατηρούμενη Μορφολογία (TEM)	Αναλογία Κορυφών (SAXS)	Χαρακτηριστική Απόσταση Μοναδιαίας Κυψελίδας (d_{100}) (nm)
AB-1	0.41	60	Εναλλασσόμενα Φύλλα (Lamellae)	1:2:3:4	30,65
AB-2	0.58	71	Εξαγωνικά Διατεταγμένοι Κύλινδροι (HCPC)	1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$: $\sqrt{13}$: $\sqrt{16}$	29,36 (πάχος φάσης 19nm)
ABA-1	0.63	120	Εναλλασσόμενα Φύλλα (Lamellae)	1:2:3:4	30,21
(AB) ₃ -1	0.41	180	Εναλλασσόμενα Φύλλα (Lamellae)	1:2:3:4	30,21
(AB) ₃ -2	0.58	214	Εξαγωνικά Διατεταγμένοι Κύλινδροι (HCPC)	1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$: $\sqrt{13}$	32,56 (πάχος φάσης 22nm)
(AB) ₄ -2	0.45	180	Εναλλασσόμενα Φύλλα (Lamellae)	1:2:3:4:5	22,52
(AB) ₄ -3	0.54	282	Εναλλασσόμενα Φύλλα (Lamellae)	1:2:3:4:5	37,70

Στο Σχήμα 6.39 από το μικρογράφημα - εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης παρατηρείται για το συμπολυμερές AB-1 η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων, και συγκεκριμένα ως σκουρόχρωμες περιοχές απεικονίζονται οι συστάδες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) που είναι σε μικρότερη αναλογία, ενώ ανοιχτόχρωμες εμφανίζονται οι συστάδες του πολυστυρενίου. Από τα διαγράμματα SAXS η αναλογία των κορυφών είναι 1:2:3:4, που σύμφωνα με τους διεθνείς κρυσταλλογραφικούς πίνακες είναι επιτρεπτή για την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Κάνοντας χρήση της σχέσης

του Bragg $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ και γνωρίζοντας επίσης ότι ο παράγοντας σκέδασης είναι ίσος με $q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$, χρησιμοποιώντας την πρώτη ανάκλαση, για τον υπολογισμό της χαρακτηριστικής απόστασης της μοναδιαίας κυψελίδας (δηλαδή $n=1$) το τελικό αποτέλεσμα είναι $d = \frac{2\pi}{q}$, οπότε η σταθερά d της μοναδιαίας κυψελίδας υπολογίστηκε ίση με 30.65 nm στην εν λόγω περίπτωση.

Στο επόμενο Σχήμα (Σχήμα 6.40) η μορφολογία που παρατηρείται για το συμπολυμερές AB-2 είναι και πάλι των εναλλασσόμενων σκούρων και λευκών περιοχών. Η πρώτη λοιπόν ένδειξη είναι ότι πρόκειται εκ νέου για τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Από το διάγραμμα SAXS η αναλογία των επιτρεπόμενων ανακλάσεων είναι: 1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$: $\sqrt{13}$: $\sqrt{16}$ που σύμφωνα με τους κρυσταλλογραφικούς πίνακες αντιστοιχεί σε ομάδα επιπέδου C_{6v} ή $r6mm$ που αντιστοιχούν στους εξαγωνικά διατεταγμένους κυλίνδρους (hcp). Η διαφορά στις δύο αυτές τεχνικές μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι αρκετά σημαντική καθώς είναι η καλύτερη ένδειξη του λόγου για τον οποίο οι δύο αυτές τεχνικές συμπληρώνουν η μία την άλλη καθώς καμιά εκ των δύο δεν είναι λανθασμένη. Η πιθανή εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων θα δοθεί παρακάτω. Κάνοντας χρήση της σχέσης του Bragg υπολογίζεται ξανά η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας ίση με 29,36 nm.

Το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές ABA-1 (Σχήμα 6.41) εμφανίζει επίσης τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων καθώς προέρχεται από το συμπολυμερές AB-1 που επίσης εμφάνιζε την ίδια μικροδομή. Η μορφολογία αυτή επιβεβαιώθηκε και από τα διαγράμματα SAXS αφού η αναλογία των κορυφών είναι 1:2:3:4. Με βάση τον νόμο του Bragg προέκυψε $d_{100}=30.21$ nm.

Για το αστεροειδές πολυμερές τριών κλάδων $(AB)_3-1$ (Σχήμα 6.42) παρατηρείται από την εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Στην περίπτωση αυτή όμως παρατηρείται μία σημαντική διαφοροποίηση η οποία αφορά μία χαρακτηριστική γωνία τύπου “Λ” ανάμεσα σε περιοχές των εναλλασσόμενων φύλλων που επαναλαμβάνεται συνέχεια. Η μορφολογία αυτή αρχικά μπορεί να περιγραφεί ως ελάττωμα (defect) στη δομή, παραπλήσιο της μορφολογίας τύπου “chevron”, στην οποία θα γίνει αναφορά στη συνέχεια. Η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες επαληθεύει επίσης τη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων καθώς ο λόγος των εντάσεων των κορυφών ήταν 1:2:3:4 και προέκυψε ότι $d_{100} = 30,21$ nm.

Για το δείγμα $(AB)_3-2$ (επίσης αστεροειδές τριών κλάδων συμπολυμερές) (Σχήμα 6.43) παρατηρείται η μορφολογία των εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων του συστατικού σε μικρότερη αναλογία (PDMS) μέσα στη μήτρα του άλλου (PS) το οποίο επίσης

επιβεβαιώθηκε και από τον λόγο των κορυφών στο διάγραμμα $\log I$ vs q της σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες ο οποίος είναι $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{13}$, ενώ προέκυψε ότι $d_{100}=32.56$ nm.

Τέλος για τα άλλα δύο δείγματα, τα αστεροειδή με τέσσερις κλάδους συμπολυμερών $(AB)_{4-2}$ και $(AB)_{4-3}$ (Σχήματα 6.44-6.45), εμφανίζεται και στα δύο η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Η διαφορά της μορφολογίας στα εν λόγω δείγματα απ' ότι στις υπόλοιπες περιπτώσεις έγκειται στη διαφορά του πάχους των φύλλων η οποία δεν είναι ίδια όπως συμβαίνει συνήθως σε αυτού του είδους τις μορφολογίες. Στη πρώτη περίπτωση, το δείγμα $(AB)_{4-2}$ που εξετάστηκε αν και εμφανίζει περίπου ίδιο κλάσμα όγκου για τις δύο συστάδες εντούτοις εμφανίζεται η συστάδα της πολυσιλοξάνης να είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη συστάδα του πολυστυρενίου γεγονός το οποίο θα εξηγηθεί παρακάτω. Στο επόμενο δείγμα εμφανίζεται το αντίστροφο αλλά στη περίπτωση αυτή είναι αναμενόμενο η συστάδα του πολυστυρενίου να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) εξαιτίας του μεγαλύτερου κλάσματος όγκου του πολυστυρενίου. Όλα τα παραπάνω θα αναλυθούν διεξοδικά για τα αστεροειδή τριών κλάδων και ειδικότερα την περίπτωση του δείγματος $(AB)_{3-1}$ καθώς όλες αυτές οι μη αναμενόμενες μορφολογίες είναι αποτέλεσμα της ανάγκης για συγκεκριμένες διαμορφώσεις των αλυσίδων εξαιτίας της απαίτησης του συστήματος για ελάχιστη συνολικά ελεύθερη ενέργεια και κατ' επέκταση μεγαλύτερη θερμοδυναμική ισορροπία. Επίσης να προστεθεί για τα δύο αυτά δείγματα ότι από το διάγραμμα $\log I$ vs q επιβεβαιώνονται οι μορφολογίες των εναλλασσόμενων φύλλων με την αναλογία των κορυφών για το δείγμα $(AB)_{4-2}$ να είναι $1:2:3:4:5$ και η $d_{100}=22.52$ nm και για το δείγμα $(AB)_{4-3}$ λόγος κορυφών ισούται με $1:2:3:4:5$ και $d_{100}=37.70$ nm.

Πολύ πρόσφατα στη βιβλιογραφία⁸³ από την ομάδα του Αυγερόπουλου αναφέρεται ο μικροφασικός διαχωρισμός δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-PDMS. Τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν υψηλού συνολικού μοριακού βάρους (από 75400 έως 217400 g/mol) και το γινόμενο χN αρκετά μεγαλύτερο από 100 (κυμαινόταν από 106 έως 289) υπό την προϋπόθεση ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης υπολογίστηκε για τη θερμοκρασία ανόπτησης που ήταν 130 °C (όπως και για τα δείγματα της παρούσας διατριβής). Η πιστοποίηση του μικροφασικού διαχωρισμού πιστοποιήθηκε με πειράματα DSC, TEM και SAXS. Το κλάσμα όγκου κυμαινόταν από 0.38_8 έως 0.45_2 και τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν ιδιαίτερα σημαντικά εξαιτίας της μη επιβεβαίωσης των αναμενόμενων με βάση το ευρύτατα μελετημένο διάγραμμα $f(\phi)=\chi N$ για τα συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI.

Συγκεκριμένα για τα δείγματα με $\phi=0.38_8$ προέκυψαν εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του PDMS σε μήτρα PS, όταν $\phi=0.41_1$ και 0.41_5 προέκυψε η δομή του διπλού γυροειδούς ($\chi N=187$ και 106) όπου τα δίκτυα ήταν το PDMS και η μήτρα το PS, ενώ όταν $\phi=0.45_2$ προέκυψαν εναλλασσόμενα φύλλα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με βάση τα αναμενόμενα από το διάγραμμα φάσεων του PS-b-PDMS προκύπτουν σημαντικές διαφοροποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα για $\phi=0.38_8$ έως 0.45_2 για δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI θα έπρεπε η παρατηρούμενη δομή να είναι εναλλασσόμενα φύλλα σε όλες τις περιπτώσεις. Η ανόπτηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την υψηλότερη T_g (του PS) με σκοπό να περιοριστεί – ελαχιστοποιηθεί η συνολική ελεύθερη ενέργεια και να προκύψουν πολύ καλά οργανωμένες μικροδομές.

Στην συγκεκριμένη εργασία⁸³ της ομάδας του Αυγερόπουλου θεωρήθηκε ότι το κλάσμα όγκου το PDMS παρουσία του διαλύτη (τολουόλιο) μπορεί να είναι μικρότερο σε σχέση με το υπολογισμένο διότι ο εν λόγω διαλύτης είναι περισσότερο εκλεκτικός για την συστάδα του PS. Οι παράμετροι διαλυτότητας είναι $\delta_{PDMS}=15.4$ $(J/cm^3)^{1/2}$, $\delta_{PS}=18.6$ $(J/cm^3)^{1/2}$ και $\delta_{\text{τολουόλιο}}=18.3$ $(J/cm^3)^{1/2}$, με βάση την βιβλιογραφία⁸⁴, οπότε είναι ξεκάθαρο από τη βιβλιογραφία πως το τολουόλιο είναι πιο καλός διαλύτης για το πολυστυρένιο. Κάνοντας μια προσπάθεια υπολογισμού του κλάσματος όγκου του PDMS με βάση τις εικόνες TEM (κυρίως από τα δείγματα με την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων) προέκυψε πολύ μικρή διαφορά στο εύρος $\pm 2\%$ οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι ο διαλύτης τελικά απομακρύνεται σε πολύ αργό ρυθμό κατά τη διαδικασία casting, πιθανότατα ταυτόχρονα από τις δύο συστάδες παρά τη διαφορά στην παράμετρο διαλυτότητας.

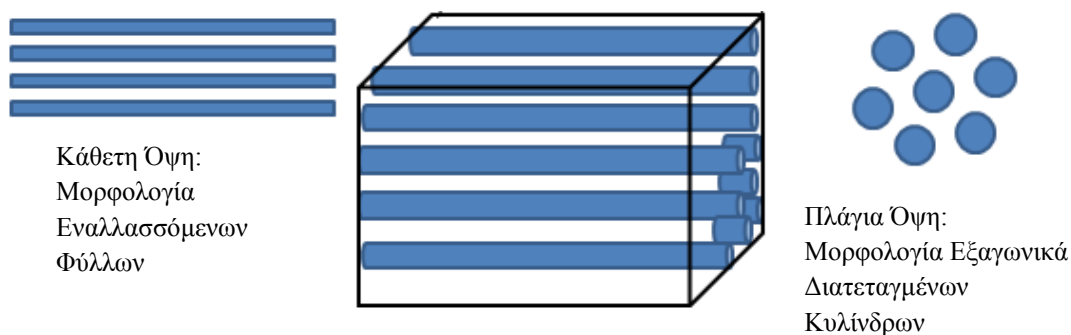
Το ουσιαστικό συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι αυτή η μικρή ασυμμετρία δεν μπορεί αν δικαιολογήσει το μεγάλο ποσοστό μεταβολής (~ 30%) της εμφάνισης της δομής DG και μάλιστα σε τόσο περιορισμένο εύρος σε σχέση με το αντίστοιχο σύστημα PS-b-PI. Επομένως είναι απαραίτητο να γίνει εκτενής μελέτη για την περίπτωση των PS-b-PDMS για να προκύψει εκτενές διάγραμμα φάσεων $f(\phi)=\chi N$ για κλάσματα όγκου από 0.1 έως και 0.90 για το PDMS. Εξαιτίας όλων των παραπάνω σημαντικών διαφοροποιήσεων δεν αναφέρονται συγκριτικά συμπεράσματα για τα αντίστοιχα πιο πολύπλοκα δείγματα της παρούσας διατριβής και συγκεκριμένα για τα τρισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PDMS-b-PS και τα αστεροειδή συμπολυμερή τριών και τεσσάρων κλάδων $(PS-b-PDMS)_{x=3 \text{ ή } 4}$, σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα που φέρουν κλάδους PS-b-PI.

Όσον αφορά στα αποτελέσματα του μορφολογικού χαρακτηρισμού συνολικά για όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής τα οποία εξετάστηκαν αξίζει να αναφερθεί τα γεγονότα ότι σε τρεις περιπτώσεις τα αποτελέσματα φανερώνουν κάποιες ιδιαιτερότητες. Για το λόγο αυτό κρίθηκε απαραίτητη η εκτενής μελέτη και προσπάθεια εξαγωγής ασφαλούς συμπεράσματος σε κάθε περίπτωση.

⁸⁴ J., Brandrup; E.H., Immergut; E.A., Grulke; A. Abe; D.R., Bloch; “*Polymer Handbook*”, 4th Edition, John Wiley & Sons - Interscience, 2005, New Jersey.

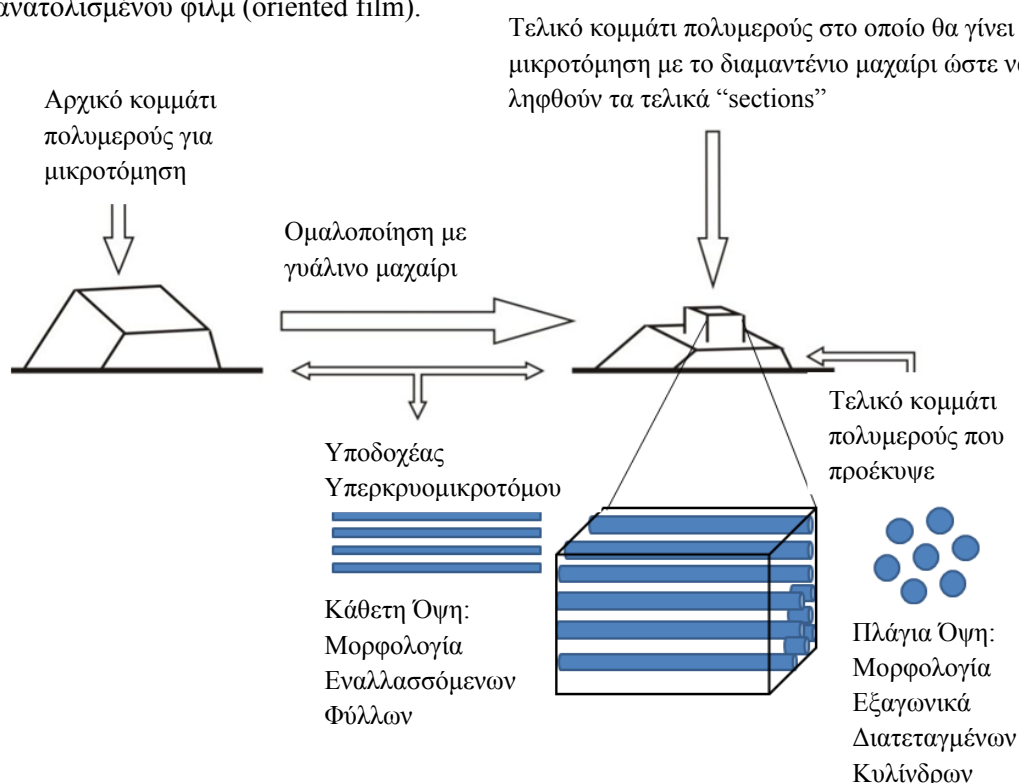
Η πρώτη περίπτωση είναι εκείνη του συμπολυμερούς AB-2 (Σχήμα 6.40) στο οποίο ενώ από την εικόνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης εμφανίζονται εναλλασσόμενα φύλλα εντούτοις από τα μικρογραφήματα σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες η δομή που πιστοποιείται είναι εκείνη των εξαγωνικά πακεταρισμένων κυλίνδρων. Η μορφολογία των κυλίνδρων είναι μία αρκετά σημαντική δομή οργάνωσης στην περίπτωση όχι μόνο των συμπολυμερών αλλά και άλλου τύπου δομών. Η αιτία είναι ότι αυτός ακριβώς ο τρόπος για μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων προσδίδει στο υλικό εξαιρετικές ιδιότητες που αφορούν κυρίως τις εφαρμογές του σε νανοδιαστάσεις. Από τη θεωρία του μικροφασικού διαχωρισμού και ειδικότερα από την εμφάνιση της μορφολογίας των κυλίνδρων υπάρχει η δυνατότητα να εμφανιστούν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που να εμφανίζουν είτε φυλλοειδή μορφολογία είτε εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων. Η συνύπαρξη και των δύο αυτών δομών στην ίδια εικόνα TEM αποτελεί την πιστοποίηση της μορφολογία των κυλίνδρων. Στη περίπτωση του δείγματος AB-2 η εξήγηση των διαφορετικών αποτελεσμάτων από την μικροσκοπία και από τις ακτίνες X υποδηλώνει ότι στην εικόνα TEM δεν εμφανίζονται στην ουσία εναλλασσόμενα φύλλα των δύο συστατικών αλλά κύλινδροι σε πλήρως οριζόντια διευθέτηση.

Ειδικότερα για την περίπτωση του συμπολυμερούς που εξετάζεται και το οποίο είναι όπως έχει αναφερθεί του τύπου PS-b-PDMS εξαιτίας της απουσίας στη βιβλιογραφία διαγράμματος φάσεων είναι ακόμα πιο δύσκολη η πρόγνωση της ακριβούς μορφολογίας, αφού η χρήση του ευρέως διαδομένου διαγράμματος φάσεων για τα συμπολυμερή τύπου πολυστυρένιο-πολυ(ισοπρένιο) δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα. Ήδη για παράδειγμα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία⁸² η εμφάνιση της δομής των εναλλασσόμενων φύλλων, των hcp κυλίνδρων και του διπλού γυροειδούς (DG) σε εντελώς διαφορετικά κλάσματα όγκου απ' ότι ισχύει για τα αντίστοιχα συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI. Εξαιτίας λοιπόν της οριζόντιας διευθέτησης των κυλίνδρων ήταν εύκολο να θεωρηθεί ότι πρόκειται για την μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων. Στην πιστοποίηση της σωστής μορφολογίας συνέβαλαν καθοριστικά τα αποτελέσματα του διαγράμματος $\log I$ vs q από την σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες η οποία και οδήγησε και στην τελική ερμηνεία. Στο Σχήμα 6.46 αναπαριστάται σχηματικά η προαναφερόμενη εξήγηση ώστε να γίνει πλήρως κατανοητή.



Σχήμα 6.46: Σχηματική αναπαράσταση κυλίνδρων σε κάθετη και παράλληλη διευθέτηση.

Πιθανή αιτία που οδήγησε στο πρόβλημα αυτό, οδηγεί πίσω στην προετοιμασία του δείγματος για το μορφολογικό χαρακτηρισμό. Τα δείγματα για μορφολογικό χαρακτηρισμό προκύπτουν από απλή εξάτμιση του διαλύτη από διάλυμα συμπολυμερούς δεδομένης συγκέντρωσης. Λόγω θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι δυνατόν κατά την απομάκρυνση του διαλύτη (καλός και για τις δύο συστάδες) να προσανατολιστεί η μικροδομή του δείγματος. Στο παρακάτω Σχήμα 6.47 παρουσιάζεται με ευκρίνεια η διαδικασία προετοιμασίας ενός δείγματος για μορφολογικό χαρακτηρισμό κατά το στάδιο της μικροτόμησης καθώς στο τελικό σημείο δεν είναι επαρκής η λήψη λεπτών υμενίων μόνο από τη μία πλευρά, οπότε είναι αναγκαίο να ληφθούν λεπτά υμένια και από το "cross section" του προσανατολισμένου φιλμ (oriented film).



Σχήμα 6.47: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας κοπής συμπολυμερούς το οποίο εμφανίζει τη μορφολογία του κυλίνδρου. Διακρίνονται οι δύο διαφορετικές διευθύνσεις. Η παρατήρηση λεπτού υμένιου από την καθεμία στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο θα εμφανίσει και διαφορετική μορφολογία.

Στην επόμενη περίπτωση του δείγματος (AB)₃-1 το πολυμερές που εξετάζεται είναι ένα αστεροειδές συμπολυμερές τριών κλάδων. Η παρατηρούμενη φυλλοειδής μικροδομή εμφανίζει όπως αναφέρθηκε μία ιδιαίτερη διαφοροποίηση από τη συνηθισμένη δομή, αυτή τύπου "chevron". Όπως έχει ήδη αναφερθεί αντίστοιχη μικροδομή δεν έχει παρατηρηθεί στην βιβλιογραφία σε τέτοιου είδους πολυμερικά δείγματα. Όπως παρουσιάζεται από την εικόνα TEM (Σχήμα 6.42), προκύπτουν δύο διαφορετικές περιοχές μορφολογίας εναλλασσόμενων φύλλων με σχηματισμό ευδιάκριτης γωνίας. Η μορφολογία αυτή ή σωστότερα η διαφοροποίηση φυλλοειδούς μορφολογίας και η εμφάνιση της μορφολογίας "chevron" έχει

παρατηρηθεί ξανά στο παρελθόν σε πολυμερή τύπου ράβδου-σπείρα (rod-coil)⁸⁵ σε ημικρυσταλλικά⁸⁶ ή ακόμα και σε πολυμερικά υμένια τα οποία μελετώνται μετά από μηχανική παραμόρφωση^{87,88,89} ποτέ όμως σε αστεροειδή συμπολυμερή των οποίων τα υμένια προέκυψαν με εξάτμιση μη εκλεκτικού διαλύτη ταυτόχρονα και από τις δύο συστάδες. Έγιναν αρκετές επαληθεύσεις με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και σκέδαση ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες καθώς επίσης και με διαφορετικό τρόπο προετοιμασίας των δειγμάτων.

Με σκοπό την επιπλέον μελέτη της ιδιόμορφης αυτής μικροδομής έγιναν ακόμα δύο διαφορετικά πειράματα με βάση τη ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Το πρώτο αφορούσε την λήψη πολλαπλών εικόνων με αυξανόμενη μεγέθυνση ώστε να επιβεβαιωθεί η συνέχεια στην εμφάνιση της εν λόγω γωνίας στα δύο επίπεδα των εναλλασσόμενων φύλλων και επίσης πειράματα τρισδιάστατης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης, δηλαδή πειράματα στα οποία ο φορέας του υμενίου στην οργανολογία περιστρέφεται κατά 180° και η επεξεργασία όλων των εικόνων δημιουργούν ένα αρχείο πολυμέσων που φανερώνει την τρισδιάστατη δομή του, και άρα το πώς είναι σε τρεις διαστάσεις η παρατηρούμενη δομή.

Τα συμπεράσματα που μπορούν να προκύψουν από τα αποτελέσματα μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι:

1. Ο συνδυασμός των διαγραμμάτων SAXS και των εικόνων - μικρογραφημάτων TEM (και ιδίως η κλίμακα των εικόνων) φανερώνουν ότι προκύπτει εξαιρετικά μικρή διαφορά μικρότερη του 10%, οπότε το τμήμα που έγινε μορφολογικός χαρακτηρισμός είναι ένα κομμάτι του λεπτού υμενίου που εμφανίζει ομοιογένεια τόσο ως προς τη σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος (όπως έχει ήδη προβλεφθεί από το μοριακό χαρακτηρισμό).
2. Οι τιμές της απόστασης μοναδιαίας κυψελίδας d_{100} δεν εμφανίζουν μεγάλη διαφορά με την αλλαγή της αρχιτεκτονικής (από δισυσταδικό συμπολυμερές σε τρισυσταδικό συμπολυμερές, και αντίστοιχα σε αστεροειδές συμπολυμερές με τρεις κλάδους ή/και τέλος αστεροειδές με τέσσερις κλάδους) όπως φαίνεται και από τους υπολογισμούς. Η τιμή παραμένει περίπου σταθερή ακόμα και με τη αύξηση στον αριθμό των αλυσίδων από 2 σε 3, 6 και 8, αλλά ακόμα και μετά από την αντίστοιχη αύξηση των μοριακών βαρών για την κάθε αρχιτεκτονική (αύξηση του αριθμού των κλάδων). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη η αρχιτεκτονική και ο τρόπος διεύθετησης των αλυσίδων στον χώρο. Στο Σχήμα 6.48 δίνονται οι διαφορές μεταξύ των τεσσάρων διαφορετικών αρχιτεκτονικών καθώς επίσης και των παραμέτρων που καθορίζουν τον μικροφασικό διαχωρισμό του κάθε συμπολυμερούς. Είναι προφανές ότι σε όλες τις περιπτώσεις, από το απλό δισυσταδικών συμπολυμερές έως και το αστεροειδές συμπολυμερές με τέσσερις κλάδους υπάρχει αύξηση

⁸⁵ Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G.-P.; *Science*, **1996**, 273, 343.

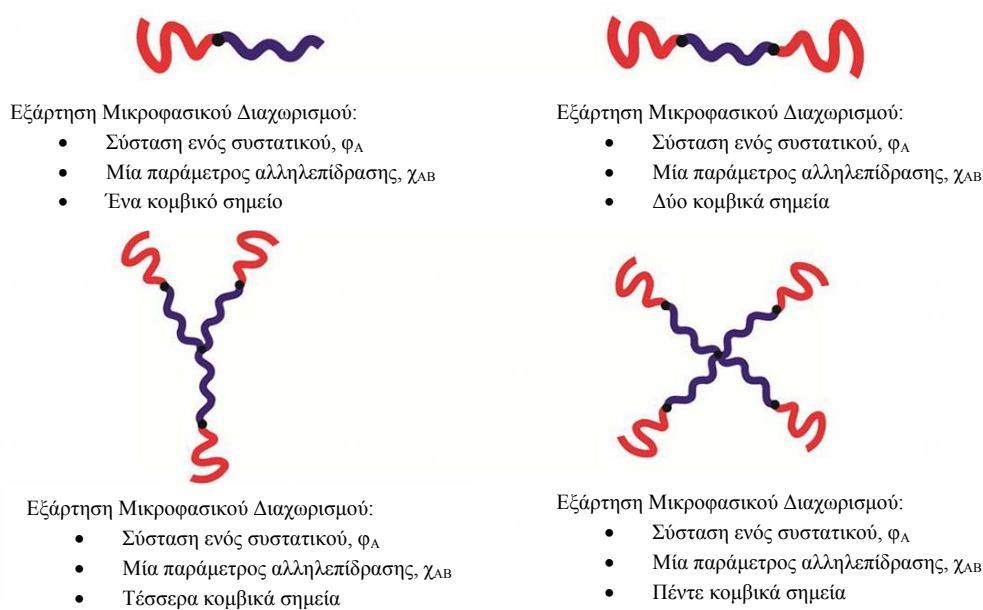
⁸⁶ Krumova, M.; Henning, S.; Michler, G. H.; *Philosophical Magazine*, **2006**, 86, 12, 1689.

⁸⁷ Mori, Y.; Lim, L. S.; Bates, F. S.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9879.

⁸⁸ Honeker, C. C.; Thomas, E. L.; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1702.

⁸⁹ Ha, Y.-H.; Thomas, E. L.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 4419.

στον αριθμό των κομβικών σημείων όπου ενώνονται οι αλυσίδες, και συγκεκριμένα από 1 κομβικό σημείο υπάρχει αύξηση στα 2, 4 και 5 αντίστοιχα για την κάθε μία από τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές. Η αύξηση των κομβικών σημείων είναι αποτέλεσμα της μεθόδου σύνθεσης των εν λόγω πολυμερών, καθώς τα άτομα Si στα αντιδραστήρια σύζευξης (χλωροσιλάνια) παρεμβάλλονται στο σημείο της ένωσης των συστάδων. Η σταθερά αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ_{AB}) δεν μεταβάλλεται αφού οι συστάδες των συμπολυμερών δεν αλλάζουν καθώς επίσης δεν υπήρξε και διαφοροποίηση στη μέθοδο ανόπτησης σε όλα τα δείγματα (οπότε δεν υπάρχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία για την παράμετρο χ).



Σχήμα 6.48: Παρουσίαση των τεσσάρων διαφορετικών αρχιτεκτονικών των δειγμάτων που συντέθηκαν και μελετήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή και των παραμέτρων που επιδρούν στο μικροφασικό διαχωρισμό. Είναι φανερό ότι η παράμετρος που έχει τον πρωταγωνιστικό ρόλο στο μικροφασικό διαχωρισμό είναι ο αριθμός των κομβικών σημείων.

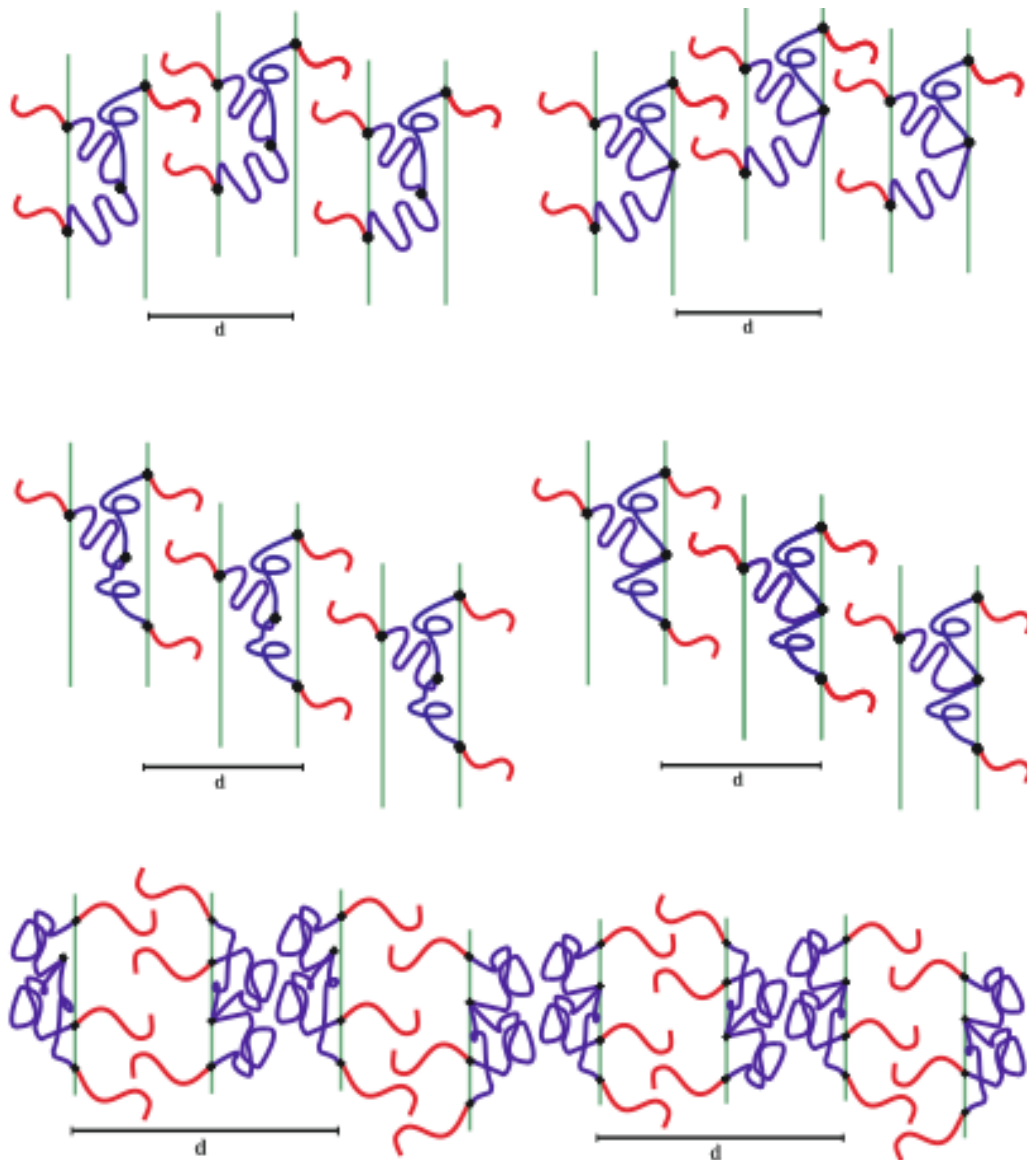
Ένα πιθανό μοντέλο το οποίο εξηγεί τις ομοιότητες όσον αφορά στις χαρακτηριστικές αποστάσεις d_{100} της μοναδιαίας κυψελίδας δίνεται στο Σχήμα 6.49. Στο μοντέλο αυτό παρουσιάζεται ο πιθανός τρόπος με τον οποίο οι αλυσίδες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) αναδιπλώνονται καθώς αυτές είναι οι εσωτερικές αλυσίδες όλων των συμπολυμερών μεταξύ του αντιδραστηρίου σύζευξης (σιλανίου) και της συστάδας του πολυστυρενίου. Ειδικότερα παρουσιάζονται τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις που βασίζονται στη δυνατότητα που έχει η συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) να δημιουργεί πολλαπλές αναδιπλώσεις (loops) και γέφυρες (bridges) σύμφωνα με τη θερμοδυναμική του συστήματος και την αρχιτεκτονική, αφού όπως είναι γνωστό η εμφάνιση των αναδιπλώσεων καλύπτει την ανάγκη για θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα μέσω της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Στην περίπτωση των τρισυσταδικών συμπολυμερών όπως έχει αναφερθεί ήδη στη βιβλιογραφία⁹⁰ οι αναδιπλώσεις προτιμώνται στο σύστημα σε ποσοστό 70% ενώ η εμφάνιση γεφυρών περιορίζεται σε ποσοστό 30%. Τα δισυσταδικά συμπολυμερή δεν μπορούν να σχηματίσουν γέφυρες αφού δε παρεμβάλλεται κάποια αλυσίδα μεταξύ δύο κομβικών σημείων.

Ο συνδυασμός ότι στις εικόνες TEM παρατηρούνται πολύ μεγάλες περιοχές με πανομοιότυπη δομή, στα διαγράμματα SAXS εμφανίζονται πολλές ανακλάσεις, και τέλος στα διαγράμματα DSC εμφανίζονται ευδιάκριτες διαφορές στις θερμοκρασίες υαλώδους μεταπτώσεως (δεν παρατηρούνται τιμές αναμειξιμότητας) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δείγματα είναι καλώς καθορισμένα (well defined), εμφανίζουν ικανοποιητικό μικροφασικό διαχωρισμό και η ενδιάμεση επιφάνεια διαχωρισμού [(intermediate dividing surface (IMDS)] που σχηματίζεται από το διαχωρισμό μεταξύ των χημικά διαφορετικών συστάδων είναι εξαιρετικά λεπτή και χωρίς υπολογίσιμες διαστάσεις. Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω είναι ο ενθαλπικός όρος της εξίσωσης ελεύθερης ενέργειας του συστήματος ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) εξαιτίας των υψηλών τιμών του γινομένου χN (ενδιάμεσος και ισχυρός διαχωρισμός) να μειώνεται .

Όταν ταυτόσημες συστάδες υποχρεώνονται εξαιτίας της θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος να διευθετηθούν σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες (IMDS), η εμφάνιση γεφυρών (bridging) είναι αναγκαία, οπότε αυξάνεται η διαφορά της ενθαλπίας (ΔH) με αποτέλεσμα η ελεύθερη ενέργεια να αυξάνεται και άρα να εμφανίζονται ατέλειες στις μικροδομές που σχηματίζονται (μορφολογίες). Επίσης η εμφάνιση γεφυρών πάντοτε οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας διαμορφώσεων, που λογίζεται ως ο ενθαλπικός παράγοντας στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας. Αν τέτοια συμπεριφορά εμφανίζεται οι συστάδες προσπαθούν να διαμορφωθούν ώστε το σύστημα να αποκτήσει εκ νέου την ελάχιστη συνολική ελεύθερη ενέργεια οπότε γίνεται κατανοητό ότι αν υιοθετηθεί η θεωρία των πολλαπλών αναδιπλώσεων (loops) για μία από τις συστάδες, αυτές τοποθετούνται στην ίδια μεσεπιφάνεια (IMDS), με αποτέλεσμα η ολική ενέργεια του συστήματος να μειώνεται και να παρατηρείται περισσότερο σταθερή δομή.

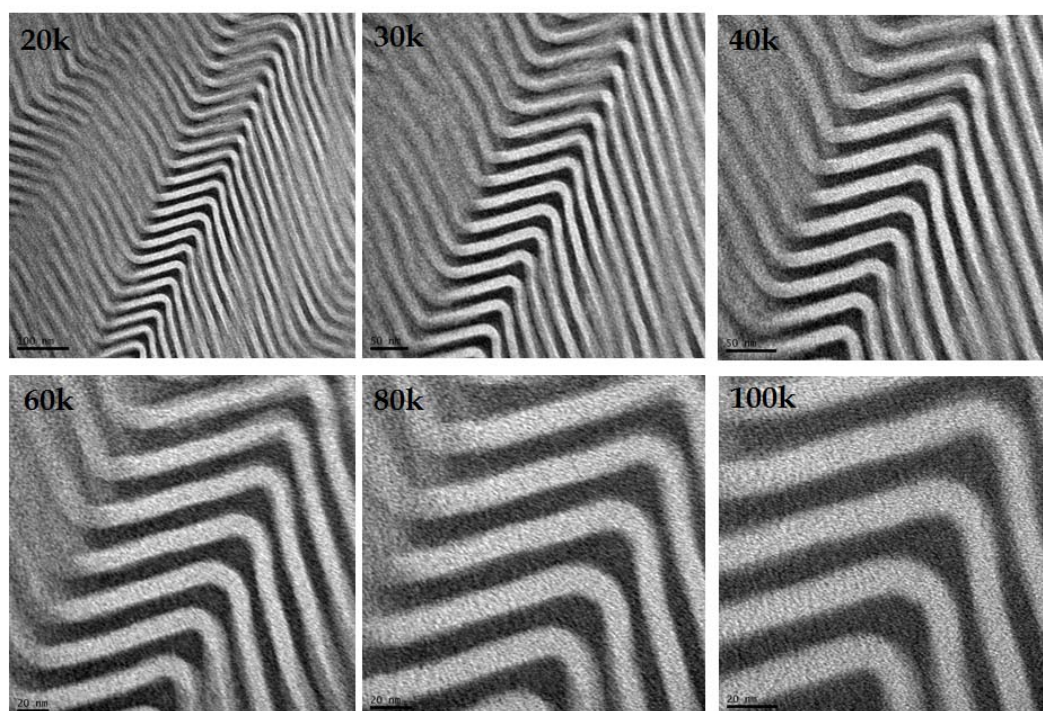
⁹⁰ Watanabe, H.; *Macromolecules* **1995**, 28, 5006.



Σχήμα 6.49: Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου για την επεξήγηση των ομοιοτήτων μεταξύ των χαρακτηριστικών αποστάσεων μοναδιαίας κυψελίδας (d_{100}) δειγμάτων τύπου $(AB)_3$ και επεξήγηση των πιθανών διαμορφώσεων των αλυσίδων της πολυ(διμεθυλοσιλοζάνης) σε σχέση με εκείνες του πολυστυρενίου.

Από τον περαιτέρω μορφολογικό χαρακτηρισμό που έγινε στο δείγμα $(AB)_3-1$ ενισχύονται τα όσα έχουν αναφερθεί παραπάνω για τη συγκεκριμένη δομή που εμφανίζεται. Συγκεκριμένα, από τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης σε συνδυασμό με τις μεγεθύνσεις για το αστεροειδές $(AB)_3-1$ που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.50 προκύπτει ότι στα όρια της μορφολογίας των εναλλασσόμενων φύλλων με την εμφάνιση της δομής τύπου “chevron” δεν εμφανίζονται εικόνες που να υποδηλώνουν ότι το δείγμα-υμένιο έχει υποστεί μηχανική παραμόρφωση. Επιπρόσθετα τα δύο εναλλασσόμενα φύλλα (μαύρο και άσπρο) που αντιστοιχούν στη συστάδα του PDMS και του PS εμφανίζονται ιδιαίτερα καθαρά χωρίς ίχνος αναμειξιμότητας ή παρουσία ομοπολυμερούς. Η εμφάνιση της εν λόγω μορφολογίας έχει αναφερθεί ξανά στο παρελθόν για άλλα είδη πολυμερών και ειδικότερα για γραμμικά

δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB, από την ερευνητική ομάδα του Gido^{91,92}, ωστόσο δεν έχει αναφερθεί ξανά η εμφάνιση της σε τέτοιου είδους πολύπλοκα συστήματα. Ο Gido επίσης έχει δημοσιεύσει την περιγραφή του αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS(PI)₃⁵³ στην περίπτωση όμως αυτή το σύστημα αποτελείται από τέσσερις κλάδους ομοπολυμερών οπότε η αρχιτεκτονική είναι εντελώς διαφορετική από το σύστημα που μελετήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή και το οποίο εμφανίζει τρία πανομοιότυπα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS ως κλάδους.



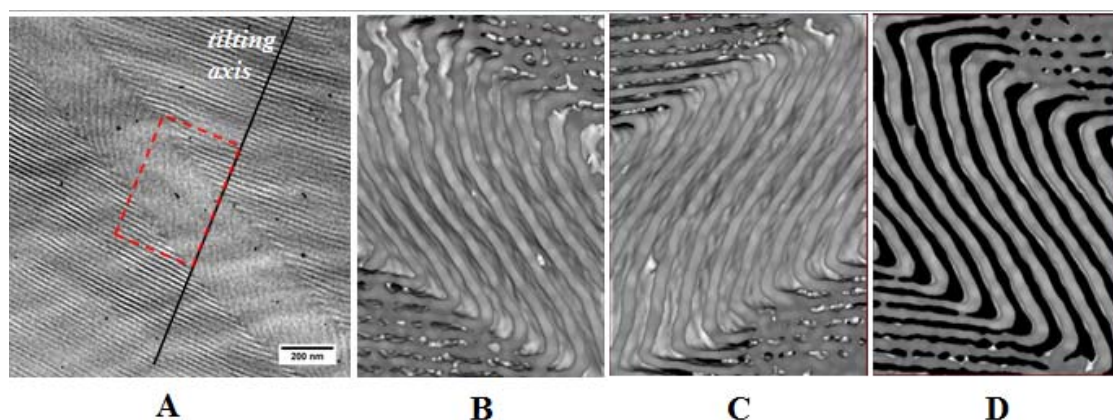
Σχήμα 6.50: Εικόνα TEM σε διάφορες μεγεθύνσεις (20000x έως 100000x) για την περίπτωση του αστεροειδούς συμπολυμερούς (AB)₃-I.

Επιπρόσθετα η χρήση της τρισδιάστατης τομογραφίας είναι ίσως η πιο κατάλληλη τεχνική για την εξέταση της εν λόγω μορφολογίας τύπου “chevron”, καθώς το αποτέλεσμα των πειραμάτων αυτού του είδους είναι ένα αρχείο πολυμέσων (video file) το οποίο κατασκευάζεται με το συνδυασμό 181 εικόνων TEM που λαμβάνονται υπό τις ίδιες συνθήκες, ίδια μεγέθυνση και από το ίδιο ακριβώς μέρος του υπό εξέταση υμενίου, μεταβάλλοντας ουσιαστικά μόνο την γωνία του άξονα X [περιστρέφοντας τον ειδικό δειγματοφορέα (3D holder) του μικροσκοπίου κατά αυτόν τον άξονα] κάθε φορά κατά μία μόνο μοίρα (από 0° έως 180°). Η πειραματική αυτή τεχνική οδήγησε σε πανομοιότυπα αποτελέσματα με τα προηγούμενα, και εν τέλει η μικροδομή αυτή που εμφανίζεται στο αστεροειδές μπορεί να χαρακτηριστεί πρωτότυπη χωρίς την εμφάνιση μεγάλου αριθμού ατελειών. Στο Σχήμα 6.51A παρουσιάζονται η εικόνα TEM για περιστροφή 0° (με την περιοχή η οποία είναι επισημασμένη να αντιστοιχεί στην περιοχή που επικεντρώθηκαν τα

⁹¹ Gido, S. P.; Thomas, E. L.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6137.

⁹² Burgaz, E.; Gido, S.P.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 8739.

πειράματα περιστροφής), ο άξονας X με βάση τον οποίο γίνεται η περιστροφή, και τρία στιγμιότυπα από το αρχείο πολυμέσων που κατασκευάστηκε στις -60° , $+60^\circ$ καθώς επίσης και στη μεγέθυνση για την περίπτωση των 90° .



Σχήμα 6.51: Εικόνες από 3D-τομογραφία στο αστεροειδές συμπολυμερές $(AB)_3-1$. (A) Εικόνα TEM για 0° περιστροφή και περιοχή περιστροφής, (B): -60° περιστροφή, (C): $+60^\circ$ περιστροφή, και (D): Μεγέθυνση στην εικόνα TEM 90° περιστροφής.

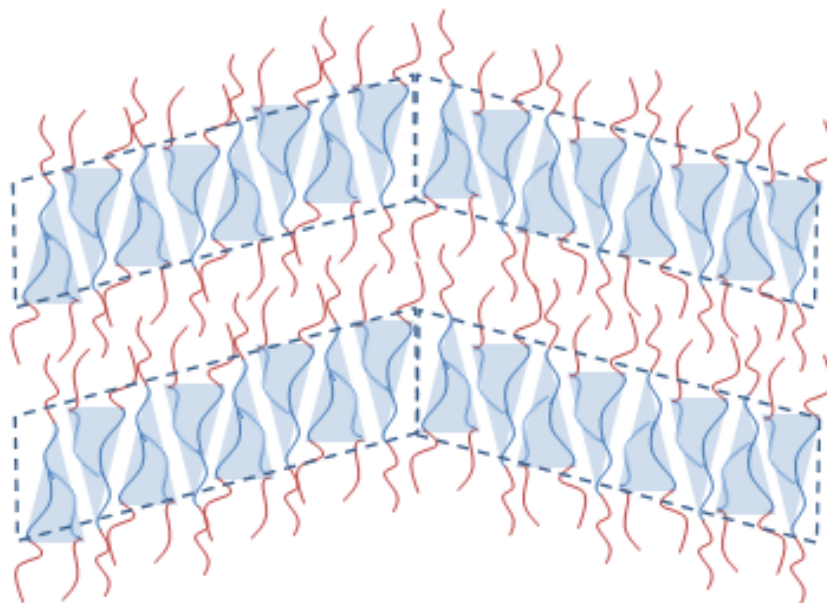
Από την παραπάνω ανάλυση του μορφολογικού χαρακτηρισμού τα πιο σημαντικά αποτελέσματα ήταν εκείνα για τη δομή – μορφολογία του αστεροειδούς $(AB)_3-1$ καθώς και για τα άλλα δύο αστεροειδή τεσσάρων κλάδων $(AB)_4-2$ και $(AB)_4-3$ που αποτελούν την τελευταία ιδιαίτερη περίπτωση των μορφολογικών αποτελεσμάτων.

Από τη βιβλιογραφία είναι η πρώτη φορά που εμφανίζεται μορφολογία τύπου “chevron” σε αστεροειδές συμπολυμερές τριών κλάδων πανομοιότυπων μεταξύ τους όπως ισχύει για το δείγμα $(AB)_3-1$. Το προτεινόμενο μοντέλο το οποίο μπορεί εν τέλει να περιγράψει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την παραπάνω προκύπτουσα μορφολογία τύπου “chevron” στο αστεροειδές αναπαριστάται στο Σχήμα 6.52 και είναι αποτέλεσμα όλης της βιβλιογραφικής αναφοράς που δίνεται παραπάνω για αυτό το δείγμα καθώς επίσης θεωρητικών μελετών^{93,94} και πειραμάτων με μίγματα⁹⁵ που έγιναν στο παρελθόν για άλλα πολυμερικά συστήματα. Σε αυτό το μοντέλο οι συστάδες του PS διαχωρίζονται πλήρως από εκείνες του PDMS (οι συστάδες του πολυστυρενίου εμφανίζονται λευκές στο μικρογράφημα TEM (ενώ στο μοντέλο δίνονται με κόκκινο χρώμα) και οι συστάδες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) εμφανίζονται με μαύρο χρώμα στο μικρογράφημα TEM (ενώ στο μοντέλο δίνονται με μπλε). Η μορφολογία που παρουσιάζεται θεωρείται ότι μπορεί να υφίσταται αφού με αυτή τη διαμόρφωση το πολυμερές θα εμφανίζει την μεγαλύτερη δυνατή θερμοδυναμική σταθερότητα.

⁹³ Matsen, M. W.; *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 19.

⁹⁴ Netz, R.R.; Andelman, D.; Schick, M.; *Physical Review Letters*, **1997**, 79, 1058.

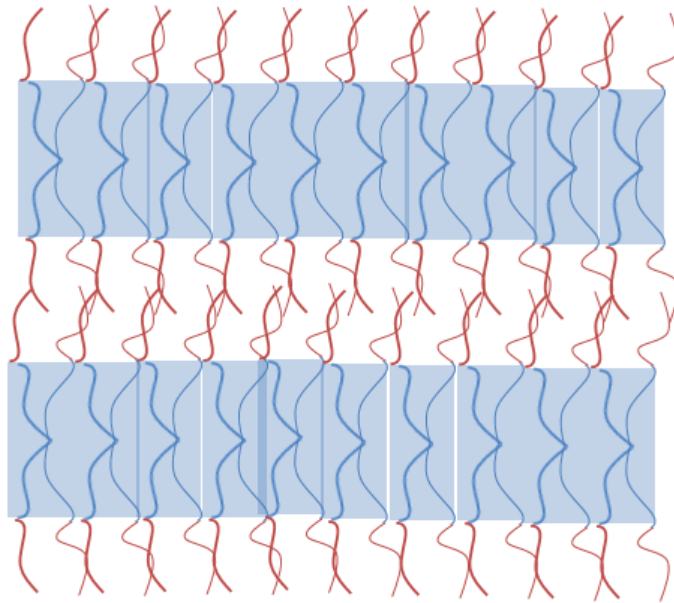
⁹⁵ Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 1562.



Σχήμα 6.52: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλου αστεροειδούς συμπολυμερούς τριών κλάδων $(AB)_3-1$.

Τέλος για τα αστεροειδή τεσσάρων κλάδων $(AB)_4-2$ και $(AB)_4-3$, εξαιτίας του μοντέλου του αστεροειδούς τριών κλάδων $(AB)_3-1$ αλλά και όλων των θερμοδυναμικών παραμέτρων και απαιτήσεων που αναλύθηκαν παραπάνω, το προτεινόμενο μοντέλο είναι αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.53. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων θα είναι η μοναδική θερμοδυναμικά σταθερή μορφολογία αφού οι επιτρεπόμενες διαμορφώσεις των αλυσίδων είναι αποκλειστικά και μόνον αυτές. Το γεγονός αυτό επαληθεύτηκε από τις διαφορές στα μοριακά βάρη των συντεθειμένων συστάδων και θα ήταν αναμενόμενο να εμφανιστούν άλλου είδους μορφολογίες αντίστοιχες με εκείνες των δισυσταδικών συμπολυμερών, όπως για παράδειγμα μορφολογίες διπλού γυροειδούς ή εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων. Οι δομές αυτές έχουν παρατηρηθεί κατά τη μελέτη μορφολογικού χαρακτηρισμού μεγάλου αριθμού δειγμάτων δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-PDMS με σκοπό τη κατασκευή του διαγράμματος φάσεων από τις ομάδες Αυγερόπουλου και Thomas⁹⁶, εξαιτίας των διαφορετικών κλασμάτων όγκου όπου εμφανίζονται οι μορφολογίες σε σύγκριση με το διάγραμμα φάσεων του συστήματος PS-b-PI. Εντούτοις δεν εμφανίζεται κάτι διαφορετικό από μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων. Τέλος είναι σημαντικό να παρατηρηθεί ότι στις εν λόγω εικόνες TEM το πάχος των φύλλων δεν είναι ίδιο, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της διαφοράς στο μοριακό βάρος της κάθε συστάδας και κατ' επέκταση στο κλάσμα όγκου των δύο συστάδων, θεωρείται πως για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων είναι η ιδανική.

⁹⁶ Ntetsikas, K.; Liontos, G.; Georgopoulos, P.; Politakos, N.; Avgeropoulos, A.; Stewart-Sloan, C.; Thomas, E.L.; *Under Preparation*.



Σχήμα 6.52: Μοντέλο για το αστεροειδές συμπολυμερές τεσσάρων κλάδων $(AB)_4-2$ και $(AB)_4-3$.

6.4. Εφαρμογές των Συμπολυμερών

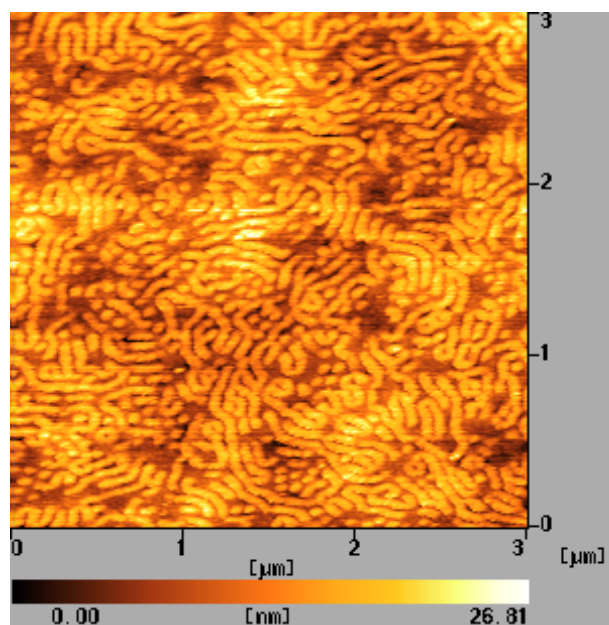
Ο σκοπός της σύνθεσης των πολυμερικών υλικών της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν αφενός η επίτευξη της σύνθεσης πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερών, ο χαρακτηρισμός τους αλλά και η χρήση-εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία με βάση τις ιδιότητές τους. Μέσω της επίσκεψης στο Εθνικό Πανεπιστήμιο Tsing Hua της Ταϊβαν και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας Πολυμερών του Καθηγητή Rong-Ming Ho όπου έχουν αναπτυχθεί εφαρμογές για την κατασκευή νανοδομών, πραγματοποιήθηκε το πρώτο βήμα χρήσης τους στη νανοτεχνολογία.

Από τα πολυμερή τα οποία συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής επιτυχημένες εφαρμογές είναι εκείνες για τα συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS ενώ σε εξέλιξη βρίσκονται οι προσπάθειες για χρήση των πιο πολύπλοκων πολυμερικών υλικών που συντέθηκαν εξαιτίας των σημαντικών ευρημάτων από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό. Οι προσπάθειες εφαρμογών επικεντρώθηκαν σε δύο βασικές χρήσεις των συμπολυμερών. Αυτές ήταν δύο:

(α) Η κατασκευή νανοεπιστρωμάτων (nanotemplates) και νανοδιατάξεων (nanoarrays) μετά από κατάλληλη κατεργασία με τεχνικές εγχάραξης. Οι παρατηρούμενες νανοτεχνολογικές εφαρμογές μελετήθηκαν με επιπλέον μεθόδους μορφολογικού χαρακτηρισμού (FESEM, AFM) ενώ για τις περαιτέρω μελέτες ήταν απαραίτητο να γίνουν επικαλύψεις βοηθητικών μέσων (μετάλλων) πάνω σε αυτά τα υλικά με συγκεκριμένους τρόπους.

(β) Η κατεργασία των συμπολυμερών ώστε να εμφανίσουν μεταβολή στη μορφολογία την οποία αποκτούν από την αυτοοργάνωση. Η δεύτερη αυτή εφαρμογή είναι ακόμα σε πρώιμο πειραματικό στάδιο εντούτοις είναι πολύ πιθανό να προκύψουν εφαρμογές που αφορούν κατασκευές όπου με την μεταβολή κάποιων εξωτερικών παραμέτρων όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία θα εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από τις αρχικές. Χαρακτηριστική εφαρμογή τέτοιου είδους είναι η μεταβολή από μικροδομή εξαγωνικά πακεταρισμένων κυλίνδρων σε μορφολογία διπλού γυροειδούς και το αντίστροφο. Στη παρούσα διατριβή θα αναφερθούν ορισμένες νανοτεχνολογικές εφαρμογές.

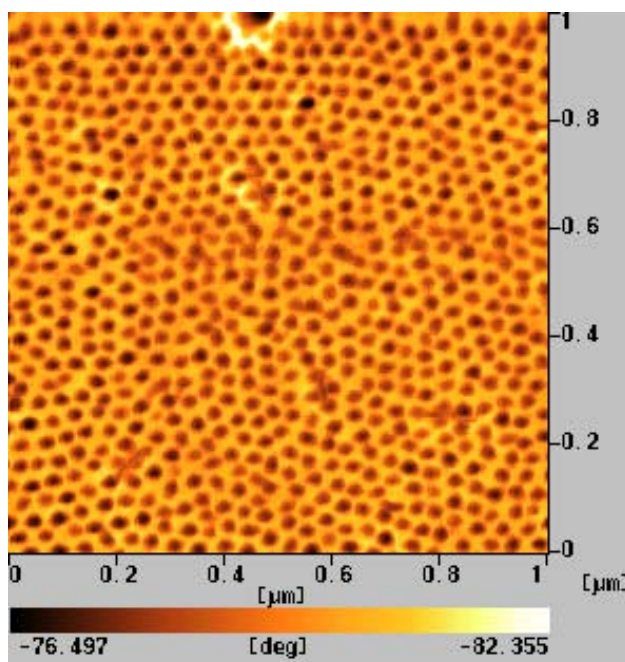
Όσον αφορά στις εφαρμογές νανοτεχνολογίας για να προκύψουν κατάλληλες νανο-κατασκευές, προκύπτει λεπτό υμένιο από το συμπολυμερές σε ειδικό υπόστρωμα που κυρίως είναι είτε πυρίτιο (silicon wafer) είτε ύαλος άνθρακα (carbon glass). Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι το σημαντικότερο όλων είναι η επιτυχής κατασκευή του λεπτού υμενίου (φιλμ) του πολυμερούς. Η επιτυχής κατασκευή του φιλμ ελέγχεται με μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM). Χρησιμοποιήθηκαν δύο επιπλέον δείγματα τα οποία συντέθηκαν στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής και εμφάνιζαν τις μορφολογίες των κυλίνδρων του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου, στην μία περίπτωση όπου το συστατικό σε μικρότερη αναλογία ήταν η πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και στη δεύτερη περίπτωση το πολυστυρένιο. Στο Σχήμα 6.53 δίνεται ένα χαρακτηριστικό μικρογράφημα AFM για τη αρχική εικόνα της επικάλυψης με τη μέθοδο spin coating πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου.



Σχήμα 6.53: Απεικόνιση AFM για λεπτό φιλμ συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS κυλινδρικής μορφολογίας (η συστάδα του πολυστυρενίου είναι σε μικρότερη αναλογία).

Το επόμενο βήμα είναι η ανόπτηση του λεπτού φιλμ σε περιβάλλον κορεσμένο σε ατμούς διαλύτη ώστε να διευθετηθούν όλες οι αλυσίδες και να εμφανιστεί η οργανωμένη μικροδομή. Επίσης είναι απαραίτητη και η ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία για τη

σταθεροποίηση της μορφολογίας που προκύπτει. Το υμένιο ελέγχεται ξανά για την οργάνωση που εμφανίζει με τη μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων και στο Σχήμα 6.54 δίνεται χαρακτηριστική απεικόνιση οργανωμένων κυλίνδρων με υψηλό προσανατολισμό.

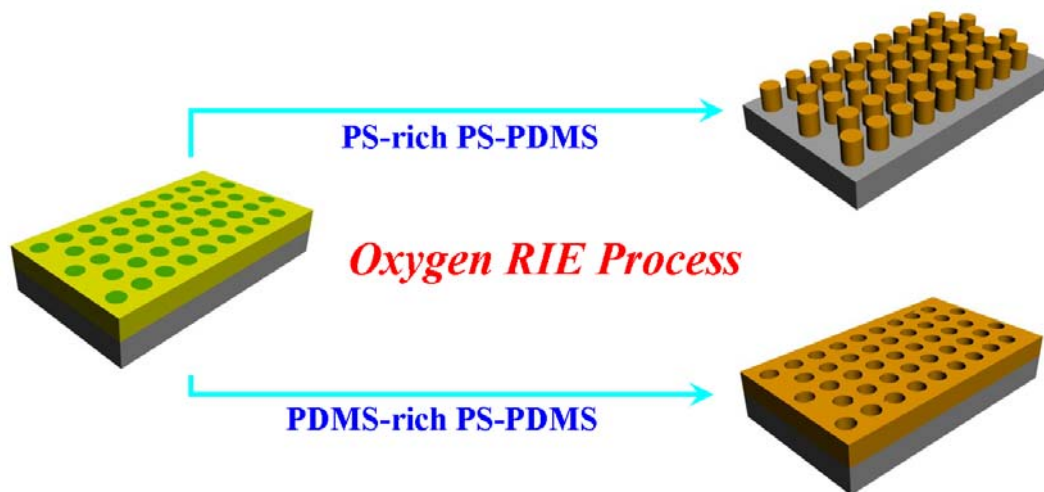


Σχήμα 6.54: Απεικόνιση AFM για λεπτό φιλμ συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PDMS κυλινδρικής μορφολογίας (με μαύρο χρώμα οι κύλινδροι της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης)).

Στη συνέχεια γίνεται εγχάραξη του υμενίου με:

- A) Δραστική Ιοντική Εγχάραξη παρουσία O₂ ή CF₄ (Reactive Ion Etching)
- B) Δραστική Εγχάραξη με UV ακτινοβολία (UV plasma etching)

Σκοπός ήταν μέσω της δραστικής ιοντικής εγχάραξης η αρχική κυλινδρική μορφολογία της συστάδας του PDMS να τροποποιηθεί σε νανοκολώνες (nanoposts) του SiO₂, άρα νανοδιατάξεις συγκεκριμένου μεγέθους και δομής και επίσης η εμφάνιση νανοπορώδων δομών, ως αποτέλεσμα φυσικά της επιτυχημένης εγχάραξης και απομάκρυνσης της συστάδας του πολυστυρενίου. Να σημειωθεί εδώ ότι κατά τη διαδικασία της εγχάραξης σημαντικός παράγοντας ήταν το χρονικό διάστημα της εγχάραξης ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η συστάδα του πολυστυρενίου καθώς επίσης και η απομάκρυνση των υπολειμμάτων της εγχάραξης μέσω διαδικασιών απόπτησης σε διαλύτη. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε από τις παραπάνω ήταν εκείνη της δραστικής ιοντικής εγχάραξης αφού απέφερε τα καλύτερα αποτελέσματα. Στο Σχήμα 6.55 παρουσιάζεται σχηματικά η πορεία της εγχάραξης για τη κατασκευή της κάθε μιάς από τις νανοδομές.

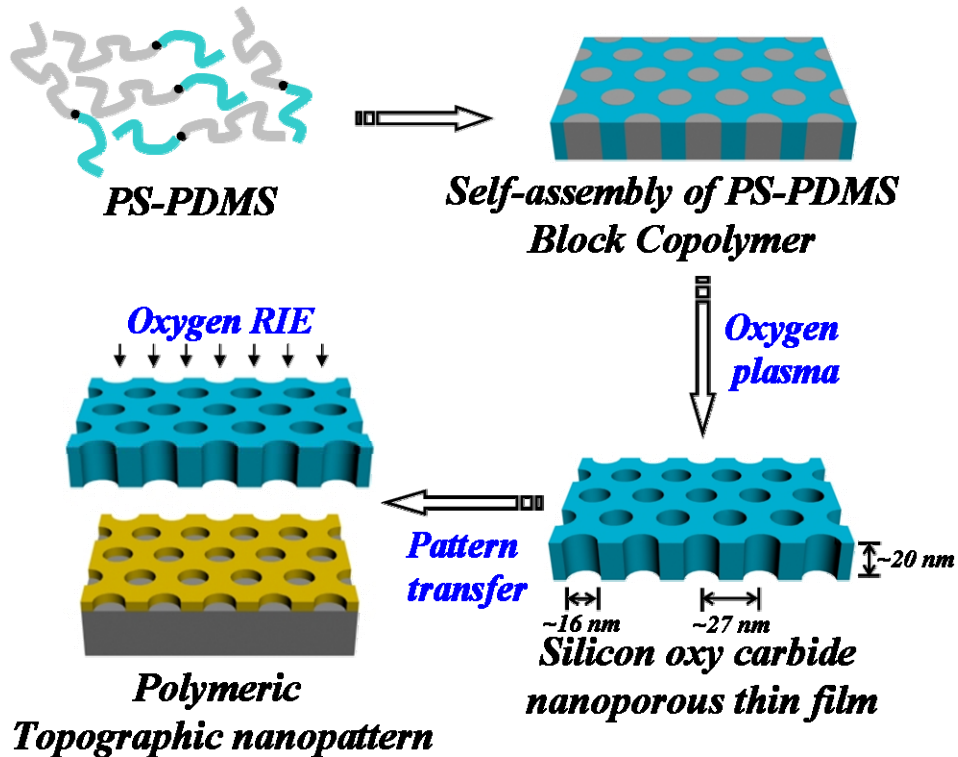


Σχήμα 6.55: Κατεργασία δειγμάτων *PS-b-PDMS* για κατασκευή νανοδιατάξεων SiO_2 .

Για να πιστοποιηθεί κατά πόσο είναι επιτυχής η δραστική ιοντοανταλλακτική εγχάραξη εφαρμόζεται η τεχνική FESEM. Η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται αντί της τεχνικής απλής ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) για τους ακόλουθους λόγους:

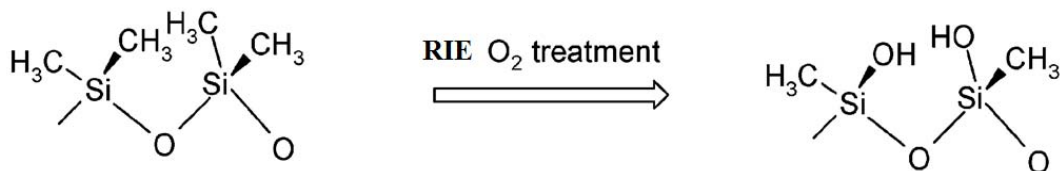
1. Τα μοριακά βάρη είναι ιδιαίτερα χαμηλά με αποτέλεσμα και η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας να είναι σχετικά μικρή (μικρότερη από 37 nm)
2. Η τεχνική FESEM προσδίδει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα από το συμβατικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)
3. Η εικόνα που λαμβάνεται είναι πολύ πιο ευκρινής και λιγότερο ηλεκτροστατικά παραμορφωμένη
4. Παρατηρείται μικρότερη μόλυνση του υπό εξέταση δείγματος από μη επιθυμητά είδη ηλεκτρονίων κατά την εξέταση (κάτι που αποφεύγεται δύσκολα και επιτυγχάνεται με ειδικές συνθήκες στο συμβατικό SEM)
5. Δεν είναι απαραίτητη και δεν απαιτείται η επιμετάλλωση των υπό εξέταση δειγμάτων με ημιάγωγιμες επικαλύψεις μετάλλων (όπως ισχύει και απαιτείται στο συμβατικό SEM)
6. Παρατηρείται μειωμένη διέλευση από χαμηλής κινητικής ενέργειας ηλεκτρονίων κοντά στην άμεση επιφάνεια του υλικού που εξετάζεται.

Η διαδικασία για την κατασκευή νανοπορώδων δομών από το συμπολυμερές *PS-b-PDMS* με τη συστάδα του πολυστυρενίου να είναι σε μικρότερη αναλογία δίνονται στο Σχήμα 6.56.



Σχήμα 6.56: Κατεργασία δείγματος PS-b-PDMS για την κατασκευή νανοπορώδους δομής.

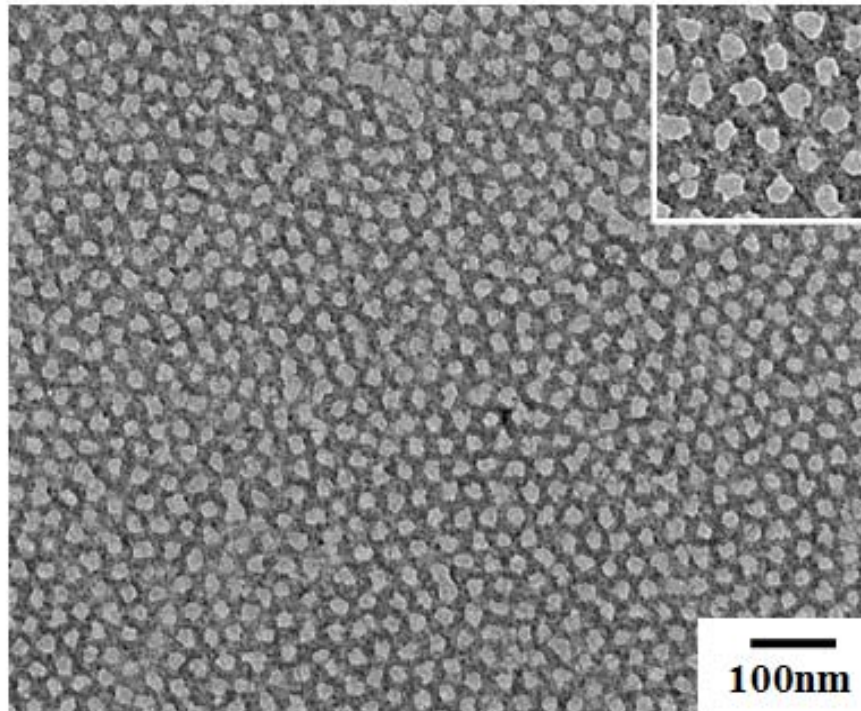
Η κατασκευή του νανοπορώδους είναι εφικτή πάλι μέσω της διαδικασίας της δραστηκής ιοντικής εγχάραξης παρουσία οξυγόνου οπότε λαμβάνει χώρα εκτός από την αποικοδόμηση του πολυστυρενίου και οξείδωση της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης). Η αντίδραση οξείδωσης της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) δίνεται στο Σχήμα 6.57.



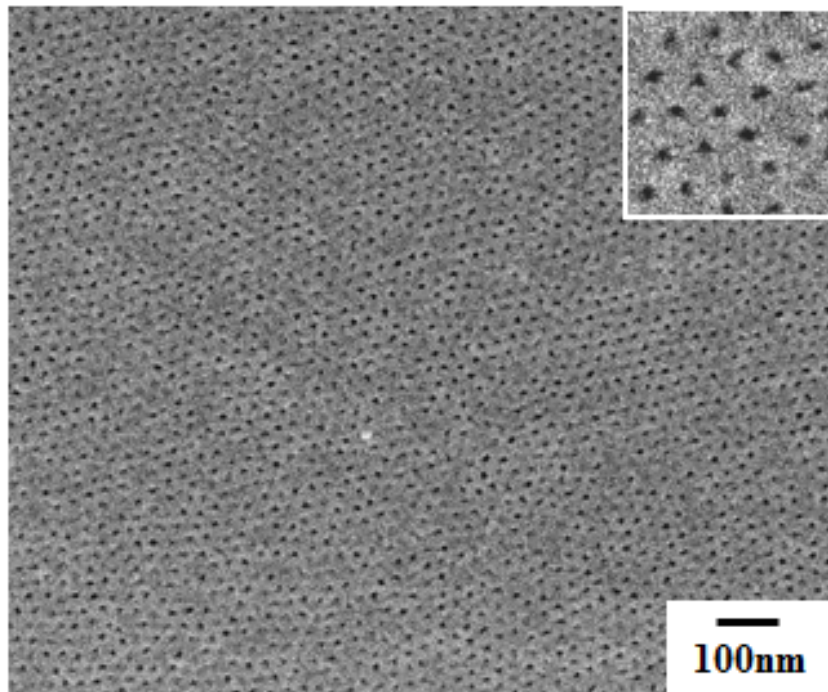
Σχήμα 6.57: Αντίδραση οξείδωσης συστάδας πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) κατά τη διάρκεια δραστηκής ιοντικής εγχάραξης παρουσίας οξυγόνου.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ικανότητα για αυτοοργάνωση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς αποτελεί τη βασική παράμετρο για την εγχάραξη οπότε και δημιουργείται η νανοπορώδης δομή. Με τη χρήση των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων μελετάται ακόμα πιο διεξοδικά η σχηματισμένη νανοπορώδης δομή και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται και οι δύο αυτές τεχνικές μορφολογικού χαρακτηρισμού ώστε να πιστοποιηθεί η ύπαρξη του νανοπορώδους. Στο Σχήμα 6.58 δίνεται το μικρογράφημα από το μορφολογικό χαρακτηρισμό μέσω TEM οπότε και φαίνονται με λευκό χρώμα το πορώδες και με μαύρο χρώμα το δίκτυο της οξειδίου του πυριτίου που έχει δημιουργηθεί. Επιπρόσθετα στα Σχήματα 6.60 και 6.61 δίνονται μικρογραφήματα FESEM της πορώδους δομής (top view

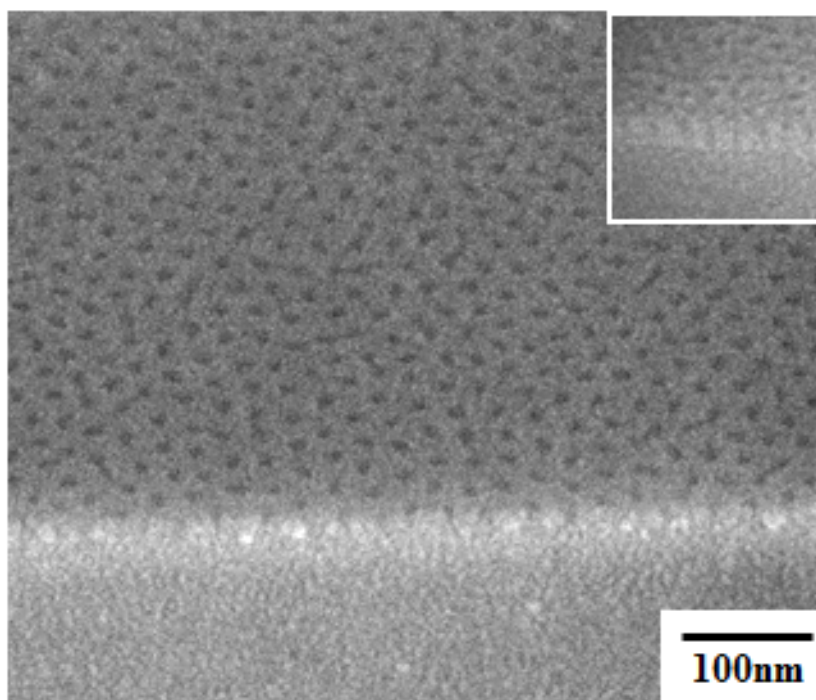
και cross section view) αντίστοιχα με το νανοπορώδες αυτή τη φορά να εμφανίζεται με μαύρο χρώμα.



Σχήμα 6.58: Μικρογράφημα TEM νανοπορώδους δομής από το συμπολυμερές (mass contrast). Στην δεξιά πάνω γωνία δίνεται μία μεγέθυνση της δομής.

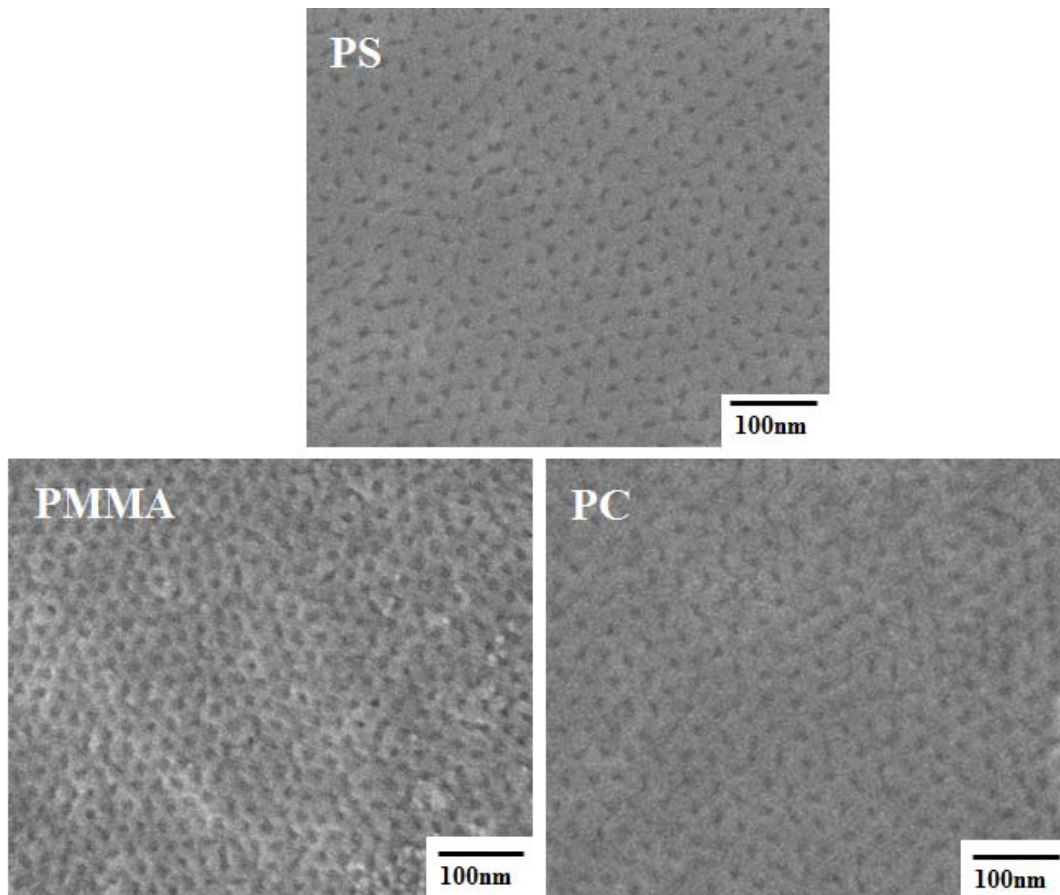


Σχήμα 6.59: Μικρογραφήμα FESEM (top view) νανοπορώδους δομής από το συμπολυμερές. Στην δεξιά πάνω γωνία δίνεται μεγέθυνση του πορώδους.



Σχήμα 6.60: Μικρογραφία FESEM (cross section view) νανοπορώδους δομής από το συμπολυμερές. Στην δεξιά πάνω γωνία δίνεται μεγέθυνση του πορώδους αν και δεν είναι αρκετά ευδιάκριτη από αυτή τη γωνία.

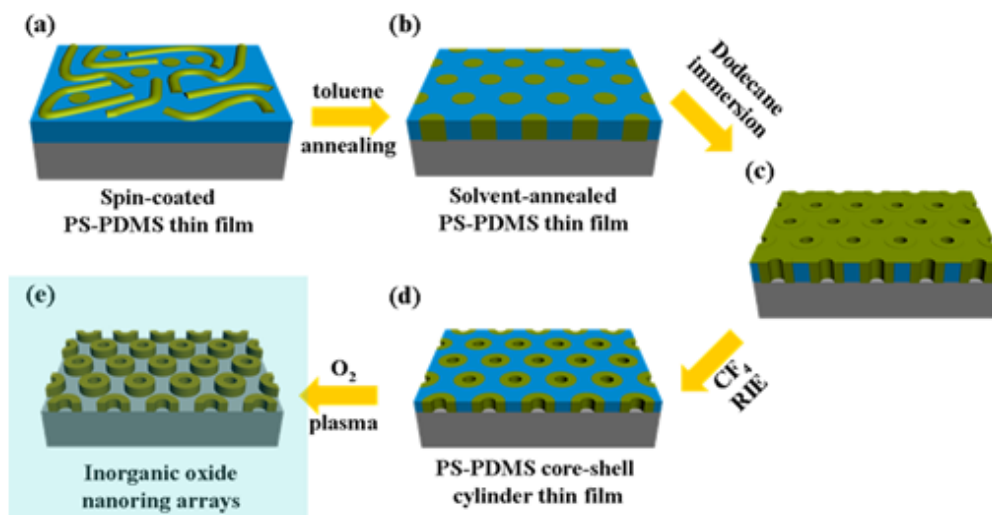
Τα παραπάνω μικρογραφήματα υποδηλώνουν την επιτυχή διαδικασία της ιοντικής εγχάραξης. Το επόμενο βήμα στην αξιολόγηση της νανοπορώδους κατασκευής που παρασκευάστηκε ήταν η χρησιμοποίηση της ως νανολιθογραφικής μάσκας. Είναι γνωστό ότι η αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία της συστάδας της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) είναι πολύ μεγάλη εξαιτίας του πυριτίου. Άρα η νανοπορώδης δομή που προκύπτει χρησιμοποιήθηκε ως μάσκα για να εγχαραθούν λεπτά υμένια πολυστυρενίου (PS), πολυ(ανθρακικού εστέρα) (PC) και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA). Τα αποτελέσματα από τις διαδικασίες έκθεσης των υμενίων αυτών στην εγχάραξη πλάσματος παρουσία υπεριώδους ακτινοβολίας (UV plasma etching) δίνονται στο Σχήμα 6.61 και εύκολα μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι η πορώδης νανολιθογραφική μάσκα, προερχόμενη από το συμπολυμερές PS-b-PDMS, εμφανίζει ήδη πολύ σημαντική εφαρμογή. Τέλος να σημειωθεί ότι η μάσκα ελέγχθηκε για τυχόν καταστροφή της μετά από την χρήση της και διαπιστώθηκε ότι παρέμεινε ανέπαφη, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο λόγω της αντίστασης του οξειδίου του πυριτίου στην δραστική ιοντική εγχάραξη παρουσία οξυγόνου.



Σχήμα 6.61: Μικρογράφημα FESEM (cross section view) εγχαραγμένων υμενίων πολυστυρενίου, πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και πολυ(ανθρακικού εστέρα) με τη χρήση της πορώδους νανολιθογραφικής μάσκας που προέκυψε.

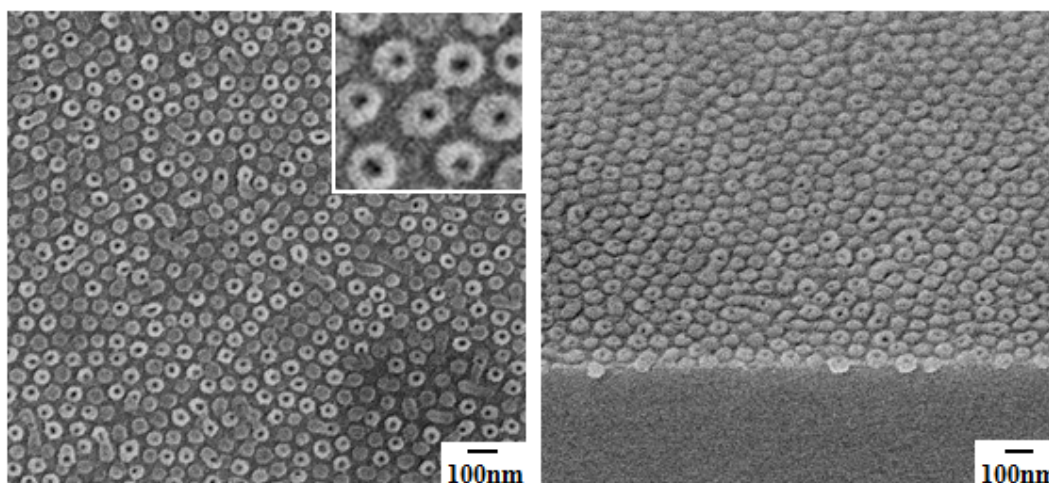
Η δεύτερη εφαρμογή αφορά το συμπολυμερές με τη συστάδα αυτή τη φορά της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) να εμφανίζεται σε μικρότερη αναλογία. Στην περίπτωση αυτή απομακρύνεται με τη διαδικασία της δραστικής ιοντικής εγχάραξης η συστάδα του πολυστυρενίου η οποία αποτελεί τη μήτρα του πολυμερούς και παραμένουν νανοκολώνες (nanoposts) οξειδίου του πυριτίου (εξαιτίας της οξείδωσης της σιλοξανικής συστάδας).

Η διαδικασία της κατασκευής της νανοανάλυφης δομής νανοδακτυλίων που προέκυψαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.62.



Σχήμα 6.62: Διαδικασία κατασκευής νανοδακτυλίων οξειδίου του πυριτίου από αρχικό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου *PS-b-PDMS*. Η συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) είναι σε μικρότερη αναλογία.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στόχος ήταν η κατασκευή νανοδακτυλίων οξειδίου του πυριτίου από τις αρχικά σχηματιζόμενες νανοκολώνες. Για το λόγο αυτό ακολουθήθηκε η διαδικασία της ανακατασκευής της επιφάνειας μετά τη διαδικασία της ανόπτησης σε ατμούς διαλύτη, με εμφάνιση του λεπτού υμενίου σε διαλύτη κ-δωδεκάνιο (n-dodecane). Στην επιφάνεια του υμενίου εμφανίζεται λεπτό στρώμα από πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) και για το λόγο αυτό πρέπει να απομακρυνθεί αυτή τη φορά χρησιμοποιώντας δραστική ιοντική εγχάραξη πλάσματος τετραφθοράνθρακα (CF_4). Με τη δραστική ιοντική εγχάραξη αφαιρείται η ποσότητα της σιλοξάνης που κάλυψε την επιφάνεια του υμενίου και δημιουργούνται αρχικά οι οπές στους κυλίνδρους (η σιλοξάνη που κάλυψε την επιφάνεια προέρχονταν στην ουσία από τους κυλίνδρους, αφού η εμφάνιση σε δωδεκάνιο επιφέρει την διάχυσή της). Η έκθεση σε αυτή την περίπτωση στο πλάσμα CF_4 είναι αυστηρά καθορισμένη καθώς είναι δυνατόν να καταστραφεί σημαντικό ποσοστό ή ακόμα και όλη συστάδα της πολυσιλοξάνης, με αποτέλεσμα την κατάρρευση της δομής. Το επόμενο στάδιο αφορά την δραστική ιοντική εγχάραξη με πλάσμα οξυγόνου στο οποίο η σιλοξανική συστάδα (πλέον νανοδακτύλιοι) παραμένει ανέπαφη και μόνο η πολυστυρενική συστάδα απομακρύνεται. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν οι τελικοί δακτύλιοι οξειδίου του πυριτίου από το αρχικό υμένιο. Η κατασκευή των νανοδακτυλίων πιστοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (FESEM) και τα μικρογραφήματα (top view και cross section) δίνονται στο Σχήμα 6.63.



Σχήμα 6.63: Μικρογραφήματα FESEM νανοδακτύλιων οξειδίου του πυριτίου από το αρχικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PDMS. Αριστερά δίνεται η όψη από επάνω των νανοδακτύλιων και μεγέθυνση τους και στα δεξιά παρουσιάζεται εγκάρσια όψη των νανοδακτύλιων.

Συμπερασματικά λοιπόν, είναι κατανοητό ότι τα συμπολυμερή αυτού του είδους (PS-b-PDMS) εμφανίζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικές εφαρμογές όσον αφορά στη νανοτεχνολογία. Με την σύνθεση δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής οι εφαρμογές πιθανόν να είναι πιο πρωτοποριακές. Για παράδειγμα οι πρώτες απόπειρες εφαρμογών νανολιθογραφίας στην δομή chevron που έχει εμφανίσει το αστεροειδές τριών κλάδων (AB)₃-1 έχουν σαν αποτέλεσμα την παρασκευή νανοκαναλιών οξειδίου του πυριτίου με ιδιαίτερο γνώρισμα τη γωνία και την περιοδικότητα της δομής αυτής. Επιπρόσθετα νανολιθογραφικές εφαρμογές στα αστεροειδή τεσσάρων κλάδων είναι πιθανόν να έχει ως αποτέλεσμα τη κατασκευή νανοκαναλιών επίσης από οξείδιο του πυριτίου με το χαρακτηριστικό ότι οι διαστάσεις πλέον είναι απόλυτα ελεγχόμενες καθώς μεταβάλλοντας το κλάσμα όγκου ενός εκ των δύο συστατικών επιτυγχάνεται η αύξηση ή η μείωση αντίστοιχα του πάχους παραμένοντας όμως στην μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω εφαρμογές όσον αφορά τα δισυσταδικά συμπολυμερή αποτελούν δημοσιευμένες ερευνητικές εργασίες^{97,98} μεταξύ των ομάδων των Εργαστηρίων Πολυμερών και Φυσικοχημείας Πολυμερών, των Πανεπιστημίων Ιωαννίνων και Tsing Hua αντίστοιχα, ενώ οι εφαρμογές των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών είναι ακόμα υπό μελέτη.

⁹⁷ Chao, C.-C.; Wang, T.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2088.

⁹⁸ Chao, C.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; *Soft Matter*, **2010**, *6*, 3582.

6.5. Συμπεράσματα - Μελλοντικοί Στόχοι

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη σύνθεση και τις νανολιθογραφικές κατεργασίες των συντεθειμένων συμπολυμερών είναι σημαντικά και αφορούν στην συνθετική πορεία, στον μορφολογικό χαρακτηρισμό και στις πιθανές εφαρμογές.

Όσον αφορά στην σύνθεση των πολυμερών τα αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού έδειξαν ότι η σύνθεση τόσο γραμμικών δυσυσταδικών συμπολυμερών όσο και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών ήταν επιτυχής και όλα τα δείγματα εμφάνισαν υψηλή ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος. Επιτυχημένος ήταν και ο τρόπος σύνθεσης των περισσότερων από τα πολυμερή που παρουσιάστηκαν στη παρούσα διατριβή και αυτό αφορά τη κατασκευή ειδικών γυάλινων πολύπλοκων αντιδραστήρων, στους οποίους μετά από την αρχική σύνθεση του προδρόμου δυσυσταδικού συμπολυμερούς και το διαχωρισμό της ποσότητας του διαλύματος, στη συνέχεια η σύνθεση των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών γίνεται με χρήση χλωροσιλανίων ως αντιδραστηρίων σύζευξης.

Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό προκύπτουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με εμφάνιση μορφολογιών για τα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής δείγματα με αξιοσημείωτες παρατηρήσεις. Ειδικότερα η μορφολογία που εμφανίστηκε σε ένα από τα αστεροειδή πολυμερή με τρεις κλάδους παρατηρείται για πρώτη φορά σε τέτοιου είδους συστήματα και η περαιτέρω μελέτη της δομής αυτής μέσω ακόμα και τρισδιάστατης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (αν και δεν είναι πλήρως ολοκληρωμένη) εντούτοις έδωσε πολύ σημαντικές πληροφορίες και έδειξε ότι η μορφολογία αυτή δεν είναι αποτέλεσμα κάποια εξωτερικής επίδρασης δύναμης - μηχανική παραμόρφωση.

Η τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την νανολιθογραφία ήταν αυτές της δραστικής ιοντικής εγχάραξης παρουσία οξυγόνου (RIE / O₂) και δραστικής ιοντικής εγχάραξης παρουσία τετραφθοράνθρακα (RIE / CF₄). Οι μορφολογίες που προέκυψαν μελετήθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης εκπεμπόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (FESEM) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) με ιδιαίτερα σημαντικά αποτελέσματα αφού προέκυψαν νανοδομές που υπό άλλες συνθήκες απαιτούσαν την κατασκευή, μέσω διαδοχικών διαδικασιών, νανοδομών από διαφορετικά υλικά. Ειδικότερα με την τεχνική RIE / O₂ λήφθησαν νανοκατασκευές - νανοδακτύλιοι από οξείδιο του πυριτίου στην περίπτωση συμπολυμερών με τη συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) σε μικρότερη αναλογία, και αντίστοιχα σε όταν σε νανοπορώδεις όταν το συστατικό σε μικρότερη αναλογία ήταν το πολυστυρένιο.

Ως βασικός μελλοντικός στόχος είναι ο χαρακτηρισμός μορφολογικά όλων των δειγμάτων που συντέθηκαν με τη χρήση θερμικής ανάλυσης και η περαιτέρω έρευνα με βάση τα ήδη υπάρχοντα αποτελέσματα για την αξιοποίηση των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής

δειγμάτων σε εφαρμογές που αφορούν στην παρασκευή ναοκατασκευών και στο μετασχηματισμό μικροδομών.

Περίληψη

Η σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου PS-b-PDMS [όπου PS: πολυστυρένιο και PDMS: πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)], έχει ήδη μελετηθεί στην βιβλιογραφία. Η σύνθεση αυτού του είδους των συμπολυμερών έχει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς το διάγραμμα φάσεων για αυτό το συμπολυμερές δεν έχει ακόμα ολοκληρωθεί και παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση σε σχέση με το αντίστοιχο διάγραμμα του διεξοδικά μελετημένου συστήματος PS-b-PI [PI: πολυ(ισοπρένιο)]. Επιπλέον με τις προσπάθειες για την κατασκευή του διαγράμματος φάσεων αυτών των συμπολυμερών είναι η επίτευξη της σύνθεσης πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερών με βάσει αυτές τις δύο συστάδες, και για τον λόγο αυτό στην παρούσα διατριβή παρουσιάζονται οι συνθέσεις πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερών του τύπου PS-b-PDMS-b-PS, (PS-b-PDMS)₃ και (PS-b-PDMS)₄ με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των συνθεθειμένων συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), Ωσμωμετρία Μεμβράνης (MO) και Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (¹H-NMR). Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών ολοκληρώθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης Εκπεμπόμενης Δέσμης (FESEM) καθώς επίσης και Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM).

Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων βρέθηκε ότι προκύπτουν πολυμερή με ικανότητα για μικροφασικό διαχωρισμό και υιοθετούν την μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων και των κυλίνδρων εξαγωνικής διάταξης του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι προέκυψε ουσιαστική διαφορά στην παρατηρούμενη μορφολογία για τα δεδομένα κλάσματα όγκου σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από το αρκετά μελετημένο σύστημα PS-b-PI, όσον αφορά στον μικροφασικό διαχωρισμό.

Ο μικροφασικός διαχωρισμός σε αυτές τις εξαιρετικά μικρές διαστάσεις έκανε δυνατή τη χρήση των συνθεθειμένων πολυμερών και ειδικότερα των δισυσταδικών συμπολυμερών ώστε να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές νανοτεχνολογίας και ειδικότερα νανολιθογραφίας με τη μέθοδο της ξηρής εγχάραξης παρουσία πλάσματος αερίου. Ανάλογα με τη σύσταση του συμπολυμερούς προέκυψαν δομές οι οποίες ήταν είτε νανοανάγλυφες (νανοδακτύλιοι οξειδίου του πυριτίου) είτε νανοπορώδεις (νανολιθογραφικές μάσκες με τη δυνατότητα αποτύπωσης σε άλλα πολυμερικά υποστρώματα).

Abstract

The synthesis of linear block copolymers of polystyrene (PS) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) of the PS-*b*-PDMS type, via anionic polymerization, under high vacuum techniques were already studied in the past. The synthesis of more complex architecture polymers is described in this work, especially the synthesis of PS-*b*-PDMS diblock copolymers, as the precursor for the synthesis of PS-*b*-PDMS-*b*-PS triblock copolymers,

(PS-*b*-PDMS)₃ and (PS-*b*-PDMS)₄ three and four arm star block copolymers respectively. The synthesis was accomplished via anionic polymerization under high vacuum techniques as previously reported for the simple diblock materials in combination with silane chemistry. Additionally, for the success of the synthesis it was necessary to purify all the final products from the diblock copolymer residual material by adopting the fractionation technique. From the synthesis and especially from the characterization (molecular and morphological) it was verified that the synthesized materials were well defined (exhibiting molecular and compositional homogeneity) in some cases oriented and homogenous, independent of the synthesis approach.

The molecular characterization was accomplished by Size Exclusion Chromatography (SEC), Membrane Osmometry (MO), and ¹H - Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H-NMR). The morphological characterization was accomplished via Transmission Electron Microscopy (TEM), Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) (in the Synchrotron Radiation Center) and also Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Atomic Force Microscopy (AFM).

The morphological characterization showed that the morphology of the synthesized polymers seems to be lamellae and hexagonally closed packed cylinders of the minority phase in the matrix of the majority segments. These morphologies, especially those for the complex architecture polymers lead to unique properties for such materials and also some of them are for the very first time observed in such copolymers. It should be mentioned that the morphology results do not agree with these observed for PS-*b*-PI materials for the specific volume fractions, reported in this thesis.

Finally, the application of simple diblock copolymers for nanotechnology was successful through the creation of nanoporous or nanorelief materials and nanorings of silicon oxide. For the complex architecture samples there are some preliminary results which predict very important uses in nanofabrication and formation of nanochannels with varied dimensions.

Βιβλιογραφία

- [1] Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά: Ειδικά Θέματα»*, Ιωάννινα, **2003**.
- [2] Krickeldorf, H.Z.; *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1996**.
- [3] Χατζηχρηστίδης, Ν.Χ.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Χημεία Πολυμερών»*, Αθήνα, **1992**.
- [4] Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Εργαστηρίου: «Πολυμερικά Υλικά»*, Ιωάννινα, **2004**.
- [5] Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών»*, Ιωάννινα, **2004**.
- [6] Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 3211.
- [7] Morton, M.; Fetters, L.J.; *Rubber Chem Tech*, **1975**, 48, 3, 359.
- [8] Szwarc, M.; *Nature*, **1956**, 178, 1168.
- [9] Rundle, R.E.; *J Phys Chem*, **1957**, 61, 45.
- [10] Hsieh, H.; *J Polym Sci*, **1965**, A3, 163.
- [11] Ozaki, H.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 1391.
- [12] Varshney, S.K.; Jacobs, C.; Hantekeer, J.P.; Bayarld, P.; Jerone, R.; Fayt, R.; Teysie, P.; *Macromolecules*, **1991**, 24, 4997.
- [13] Lo, G.; Herbacher, L.W.; Gatzke, A.L.; Jung, L.H.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 2233.
- [14] Cunninham, R.E.; Huerbach, M.; Floyd, W.J.; *J Applied Polym Sci*, **1972**, 16, 113.
- [15] Eschwey, H.; Burchard, W.; *Polymer*, **1975**, 16, 180.
- [16] Tsitsillianis, C.; Chaumont, P.; Rempp, P.; *Makrom. Chem.*, **1990**, 191, 2319.
- [17] Tsitsillianis, C.; Graff, S.; Remp P.; *Eur. Polym. J.*, **1991**, 27, 243.
- [18] Yanagishi, A.; Szwarc, M.; Tung, L.; *Macromolecules*, **1978**, 11, 607.
- [19] Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, B.; J. M., S.; *Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31, 911.
- [20] Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F.; *J. Polym. Sci.*, **1962**, 57, 471.
- [21] Pennisi, R. W.; Fetters, L. J.; *Macromolecules*, **1988**, 21, 1094.
- [22] Mays, J. W.; *Polymer Bull.*, **1990**, 23, 247.
- [23] Iatrou, H.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1995**, 33, 1925.
- [24] Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1997**, 30, 1518.
- [25] Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 4649.
- [26] Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2479.
- [27] Tsiang, R. C. C.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 4399.
- [28] Roovers, J.; Toporowski, P.; *Macromolecules*, **1981**, 14, 1174.
- [29] Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6232.
- [30] Avgeropoulos, A.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 6076.
- [31] Bi, L-K.; Fetters L. J.; *Macromolecules*, **1976**, 9, 732.
- [32] Price, C.; Watson, A. G.; Chow, M. T. *Polymer* **1972**, 13, 333
- [33] Mountrichas, G.; Mpiri, M.; Pispas S.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 940.
- [34] Hong, K; Wan, Y.; Mays, J. W; *Macromolecules*, **2001**, 34, 2482.
- [35] Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Thomas, E.L.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 1288.
- [36] Thomas, E.L.; Alward, D.B.; Kinning, D.J.; Martin, D.C.; Handlin, D.J.; Fetters, L.J.; *Macromolecules*, **1986**, 19, 2197.
- [37] Hadjuk, D.A.; Harper, P.A.; Gruner, S.M.; Honeker, C.C.; Kim, G.; Thomas, E.L.; Fetter, L.J.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 4063.
- [38] Hasegawa, H.; Tanaka, H.; Yamasaki, L.; Hashimoto, T.; *Macromolecules*, **1987**, 20, 1651.
- [39] Winey, K.I.; Thomas, E.L.; Fetter, L.J.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 422.
- [40] Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E.L.; *Polymer*, **2003**, 44, 6725.
- [41] Matsuhita, Y.; Choshi, H.; Fujimoto, T.; Nagasawa, M.; *Macromolecules*, **1980**, 13, 1053.
- [42] Funabashi, H.; Miyamoto, Y.; Isono, Y.; Fujimoto, T.; Matsushita, Y.; Nagasawa, M.; *Macromolecules*, **1983**, 16, 1.
- [43] Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules*, **1982**, 15, 274.
- [44] Matsuhita, Y.; Yamada, K.; Halton, T.; Fujimoto, T.; Sawada, Y.; Nagasawa, M.; Matsui, C.; *Macromolecules*, **1983**, 16, 10.
- [45] Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohniski, K.; Matsuhita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules*, **1992**, 27, 6755.
- [46] Mogi, Y.; Mori, K.; Matsuhita, Y.; Noda, I.; *Macromolecules*, **1992**, 31, 59.
- [47] Suzuki, J.; Seki, M.; Matsuhita, Y.; *J Chem Phys*, **2000**, 112, 4862.
- [48] Kudose, J.; Kotaka, T.; *Macromolecules*, **1984**, 17, 2325.

- [49] Okamoto, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Takano, A.; *Polymer*, **1997**, 38, 5275.
- [50] Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 296.
- [51] Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **1998**, 31, 8429.
- [52] Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Macromolecules* **1998**, 31, 5272.
- [53] Yang, L.; Hong, S.; Gido, S. P.; Velis, G.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules* **2001**, 34, 9069.
- [54] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G.; “*Block Copolymers*”, John Wiley & Sons, New York, **2003**
- [55] Morrison, R.; Boyd, R.; *Organic Chemistry*, Chapter 17, 4th Edition, Allen Bacon, New York, **1983**.
- [56] Καραγιαννίδης, Γ.Π.; Σιδερίδου, Ε.; «*Χημεία Πολυμερών*», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, **2006**.
- [57] Παναγιώτου, Κ.; «*Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*», Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, **2000**.
- [58] Cheremisinoff, N.P.; “*Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis*”, NOYES Publications, New Jersey, **1996**.
- [59] Chartoff, R. P.; Sircar, A. K.; “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Thermal Analysis, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York, **2005**.
- [60] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman T.A.; *Principles of Instrumental Analysis*, Chapter 21, 5th Edition, Saunders College Publishing, Philadelphia, **1998**.
- [61] Αυγερόπουλος, Α.; *Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά*», Ιωάννινα, **2002**.
- [62] [http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM history.htm](http://infohost.nmt.edu/~mtls/instruments/Fesem/FESEM%20history.htm)
- [63] Chu, B.; Hsia, B.S.; *Chem Rev*, **2001**, 101, 1727.
- [64] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
- [65] http://en.wikipedia.org/wiki/Reactive_ion_etching
- [66] http://utdallas.edu/research/cleanroom/documents/eRIE_Etch_Tool.pdf
- [67] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *Science*, **1997**, 276, 1401.
- [68] Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1996**, 16, 544.
- [69] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G.A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C.T.; Tuominen, M.T.; Russell, T.P.; *Science*, **2000**, 290, 2126.
- [70] Kim, H.-C.; Jia, X.; Stafford, C.M.; Ha Kim, D.; McCarthy T.J.; Tuominen, M.; Hawker, C.J.; Russell, T.P.; *Adv Mater*, **2001**, 13, 795.
- [71] Chan, V.Z.-H.; Hoffman, J.; Lee, V.Y.; Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R.D.; Thomas, E.L.; *Science*, **1999**, 286, 1716.
- [72] Avgeropoulos, A.; Chan, V. Z.-H.; Lee, V. Y.; Ngo, D.; Miller, R. D.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L.; *Chem. Mater.*, **1998**, 10(8), 2109.
- [73] Choi, P.; Fu, P.-F.; Guo, L.J.; *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 65.
- [74] Uhrig, R.; Mays, J.W.; *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **2005**, 43, 24.
- [75] Zilliox, J.E.; Roovers, J.E.L.; Bywater, S.; *Macromolecules*, **1975**, 8, 573.
- [76] Almdal, K.; Mortensen, K.; Ryan, A.J.; Bates, F.S.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 5940.
- [77] Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 6993.
- [78] Zavin, B.G.; Zhdanov, A.A.; Scibiorek, M.; Chojnowsky, J.; *Eur Polym J*, **1985**, 21, 135.
- [79] Hadleton, D.M.; Bon, S.A.; Robinson, K.L.; Emery, N.J.; Moss, I.; *Macromol Chem Phys*, **2000**, 201, 694.
- [80] Matsen, M.W.; *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108, 2, 785.
- [81] Ψυλλάκη Π.; *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος: «Επιστήμη και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών*», Ιωάννινα, **2006**.
- [82] Shefelbine, T.A.; Vigild, M.E.; Watsen, M.W.; Hajbuk, D.A.; Hillmger, M.A.; Cussler, E.L.; Bates, F.S.; *JACS*, **1999**, 21, 8457.
- [83] Politakos, N.; Ntoukas, E.; Avgeropoulos, A.; Krikorian, V.; Bate, B. D.; Thomas, E. L.; Hill, R. M.; *Journ. of Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, **2009**, 47, 2419.
- [84] J., Brandrup; E.H., Immergut; E.A., Grulke; A. Abe; D.R., Bloch; “*Polymer Handbook*”, 4th Edition, John Wiley & Sons - Interscience, **2005**, New Jersey.
- [85] Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G.-P.; *Science*, **1996**, 273, 343.
- [86] Krumova, M.; Henning, S.; Michler, G. H.; *Philosophical Magazine*, **2006**, 86, 12, 1689.
- [87] Mori, Y.; Lim, L. S.; Bates, F. S.; *Macromolecules*, **2003**, 36, 9879.
- [88] Honeker, C. C.; Thomas, E. L.; *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1702.
- [89] Ha, Y.-H.; Thomas, E. L.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 4419.
- [90] Watanabe, H.; *Macromolecules*, **1995**, 28, 5006.
- [91] Gido, S. P.; Thomas, E. L.; *Macromolecules*, **1994**, 27, 6137.

- [92] Burgaz, E.; Gido, S.P.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8739.
- [93] Matsen, M. W.; *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 19.
- [94] Netz, R.R.; Andelman, D.; Schick, M.; *Physical Review Letters*, **1997**, *79*, 1058.
- [95] Hashimoto, T.; Koizumi, S.; Hasegawa, H.; *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1562.
- [96] Ntetsikas, K.; Lontos, G.; Georgopoulos, P.; Politakos, N; Avgeropoulos, A.; Stewart-Sloan, C.; Thomas, E.L.; *Under Preparation*.
- [97] Chao, C.-C.; Wang, T.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2088.
- [98] Chao, C.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; *Soft Matter*, **2010**, *6*, 3582.

Δημοσιεύσεις Διδακτορικής Διατριβής

1. Chao, C.-C.; Wang, T.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; “Robust Block Copolymer Mask for Nanopatterning Polymer Films”; *ACS Nano*, **2010**, *4*, 2088.
2. Chao, C.-C.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; “Silicon Oxy Carbide Nanorings from Polystyrene-*b*-Polydimethylsiloxane Diblock Copolymer Thin Films”; *Soft Matter*, **2010**, *6*, 3582.
3. Chao, C.-C.; Lo, T. -Y.; Ho, R.-M.; Georgopoulos, P.; Avgeropoulos, A.; Thomas, E. L.; “Gyroid-forming Polystyrene-*b*-Polydimethylsiloxane Diblock Copolymers Driven by Solvent Evaporation”; *Macromolecules*, **2011**, *Under Preparation*.
4. Ntetsikas, K.; Lontos, G.; Georgopoulos, P.; Politakos, N.; Avgeropoulos, A.; Stewart-Sloan, C.; Thomas, E.L.; *Under Preparation*.
5. Carrasco, P. M.; Garcia, I.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Constantinou, M.; Georgopoulos, P.; Rangou, S.; Avgeropoulos A., Zafeiropoulos, N.E.; Cabañero, G.; Grande, H.J.; Mecerreyes, D.; “Influence of Anion Exchange in Self-Assembling of Polymeric Ionic Liquid Block Copolymers”; *Macromolecules*, **2011**, *Submitted*.