



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

**“ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΚ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ Η  
ΜΙΑ ΤΟΥΛΑΧΙΣΤΟΝ ΣΥΣΤΑΔΑ ΘΑ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΠΟΛΥ(ΙΣΟΠΡΕΝΙΟ) Ή  
ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ) - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ”**

**ΝΤΑΡΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014**





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

**“ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ  
ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΚ ΤΩΝ ΟΠΟΙΩΝ Η  
ΜΙΑ ΤΟΥΛΑΧΙΣΤΟΝ ΣΥΣΤΑΔΑ ΘΑ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΠΟΛΥ(ΙΣΟΠΡΕΝΙΟ) Ή  
ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ) - ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ”**

**ΝΤΑΡΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2014**

*«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».*

**Ημερομηνία αίτησης του κ. Χρήστου Ντάρα:** 18/03/2010

**Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:** 30/04/2010

**Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:**

Επιβλέπων:

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

Μέλη:

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

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

**Ημερομηνία ορισμού θέματος:** 30/04/2010

**“Σύνθεση, Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Γραμμικών και μη Γραμμικών Συμπολυμερών εκ των Οποίων η Μία Τουλάχιστον Συστάδα θα Είναι το Πολυ(ισοπρένιο) ή Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) - Εφαρμογές”**

### **ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

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

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

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

Γεργίδης Λεωνίδα, Επίκουρος Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

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

Μπάρκουλα Νεκταρία, Επίκουρος Καθηγήτρια, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σακελλαρίου Γεώργιος, Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 10/10/2014

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος**

**Η Γραμματέας του Τμήματος**

**Μιχάλης Καρακασίδης**

**Ξανθή Τουτουζόγλου**

## Ευχαριστίες

Το παρόν κείμενο αποτελεί την κύρια ερευνητική εργασία για την απόκτηση του διδακτορικού διπλώματος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου και φίλο, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ Απόστολο Αυγερόπουλο για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας αλλά και για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου έδειξε κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων όλα αυτά τα χρόνια. Από το 2006 που μπήκα για πρώτη φορά στο εργαστήριο πολυμερών ως προπτυχιακός φοιτητής για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, το 2007 για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης μέχρι και σήμερα στο τέλος του διδακτορικού μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους Καθηγητές κ.κ. Glenn H. Fredrickson Director in Mitsubishi Chemical Center for Advanced Materials University of California, Santa Barbara και Ed Kramer του Τμήματος Materials Chemical Engineering University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, USA καθώς και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Weichao Shi, PhD, για την λήψη μέρους των μικρογραφημάτων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), των διαγραμμάτων Σκέδασης Ακτίνων-X (SAXS) και την μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων Materials Research Laboratory University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, USA.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.) και Επίκουρο Καθηγητή κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.), και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητές κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.), τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεργίδη Λεωνίδα (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.) και την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Μπάρκουλα Νεκταρία (Τ.Μ.Ε.Υ., Π.Ι.). Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον Λέκτορα του Τμήματος Χημείας, Ε.Κ.Π.Α. κ. Σακελλαρίου Γεώργιο που δέχτηκε να συμμετάσχει ως μέλος στην επταμελή μου εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης τον Υποψήφιο Διδάκτορα και φίλο Λιόντο Γεώργιο για την πολύτιμη βοήθεια του τόσο στην διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και για την αμέριστη συμπαράσταση του σε όλο το διάστημα της συνεργασίας μας καθώς και τους Υποψήφιους Διδάκτορες Ντέτσικα Κωνσταντίνο και Πολυμερόπουλο Γεώργιο για την λήψη των φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου. Θέλω επίσης να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε 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, το μεγαλύτερο ευχαριστώ θα ήθελα να το δώσω στους γονείς μου και τον αδερφό μου για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη που μου έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου τόσο οικονομικά αλλά πολύ περισσότερο ψυχολογικά και ηθικά.

Κλείνοντας, έχω την ανάγκη να ευχαριστήσω την κοπέλα μου για την αμέριστη ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχε στο μεγαλύτερο μέρος εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

**Ιωάννινα**

**16/09/2014**

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή 1

ΜΕΡΟΣ Α 9

Θεωρητικό Μέρος: Κεφάλαια 2 – 6

## Κεφάλαιο 2

Εισαγωγικές Έννοιες για τα Πολυμερή 10

2.1 Γενικά για τα Πολυμερή 10

2.2 Ανόργανα Πολυμερή 16

2.2.1 Σιλοζάνες 17

## Κεφάλαιο 3

Μέθοδος Ανιοντικού Πολυμερισμού

3.1 Γενικά για Ανιοντικό Πολυμερισμό 20

3.2 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών 21

3.2.1 Διαδοχική Προσθήκη Μονομερών 21

3.2.2 Σύζευξη των Ενεργών Αλυσίδων AB 21

3.2.3 Χρήση Διδραστικού Απαρχητή 22

3.3 Ασύμμετρα Γραμμικά Συμπολυμερή με Τρεις Συστάδες που Περιέχουν Δύο Διαφορετικά Μονομερή (ABA') 22

3.4 Ασύμμετρα Μικτόκλωνα Αστεροειδή Συμπολυμερή με Τρεις Συστάδες που Περιέχουν Δύο Διαφορετικά Μονομερή [A(BA')<sub>2</sub> και A(BA')<sub>3</sub>] 24

## Κεφάλαιο 4

4.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός 26

4.1.1 Γενικά 26

4.1.2 Διαχωρισμός Μικροφάσεων Δισυσταδικών Γραμμικών Συμπολυμερών με Δύο Συστάδες Συμμετρικών Συμπολυμερών με Δύο Συστάδες 26



4.1.3 Διαχωρισμός Μικροφάσεων Ασύμμετρων Τρισυσταδικών Γραμμικών Συμπολυμερών (ABA') και Μικτόκλωνων Αστεροειδών [A(BA') <sub>n</sub> ]	29
4.2 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού	31
<b>Κεφάλαιο 5</b>	
<b>Χαρακτηρισμός Πολυμερών</b>	34
5.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	34
5.1.1 Εισαγωγή	34
5.1.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)	34
5.1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	36
5.1.4 Οσμομετρία Μembrάνης	39
5.1.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	41
5.2 Προετοιμασία Δειγμάτων Για Μορφολογικό Χαρακτηρισμό	43
5.2.1 Εισαγωγή	43
5.2.2 Μικροτόμηση	44
5.2.3 Χρωματισμός με Βαρέα Μέταλλα	44
5.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	45
5.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM)	45
5.3.2 Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)	48
<b>Κεφάλαιο 6</b>	
<b>Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών</b>	50
6.1 Εισαγωγή	50
6.2 Ελαστικές Ιδιότητες των Θερμοπλαστικών	51
6.3 Ενέργεια Ελαστικότητας	51
6.4 Πλαστική Συμπεριφορά	53

6.5 Αύξηση Αντοχής και Ακαμψίας	55
<b>ΜΕΡΟΣ Β</b>	
<b>Πειραματικό Μέρος – Αποτελέσματα: Κεφάλαια 7 - 8</b>	59
<b>Κεφάλαιο 7</b>	
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	60
7.1 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων	60
7.2 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών του Τύπου PS-b-PI-b-PS'	63
7.3 Σύνθεση Γραμμικού Δισυσταδικού Συμπολυμερούς τύπου PS-b-PDMS	67
7.4 Χρήση Χλωροσιλανίων για την Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Συμπολυμερούς του Τύπου PS-b-PDMS-PS' και των Μικτόκλωνων Αστεροειδών του Τύπου A(BA') <sub>2,3</sub> όπου A και A':PS και B:PI ή PDMS	70
7.5 Τεχνική Κλασματοποίησης για την Λήψη Καθαρών Τελικών Συμπολυμερών	74
<b>Κεφάλαιο 8</b>	
<b>Αποτελέσματα-Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι</b>	77
8.1 Εισαγωγή	77
8.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών	80
8.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου	91
8.4 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης	103
8.5 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	115
8.6 Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων	151
8.7 Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι	166
<b>Βιβλιογραφία</b>	173
<b>Περίληψη</b>	176
<b>Abstract</b>	178
<b>Βιογραφικό Σημείωμα</b>	180

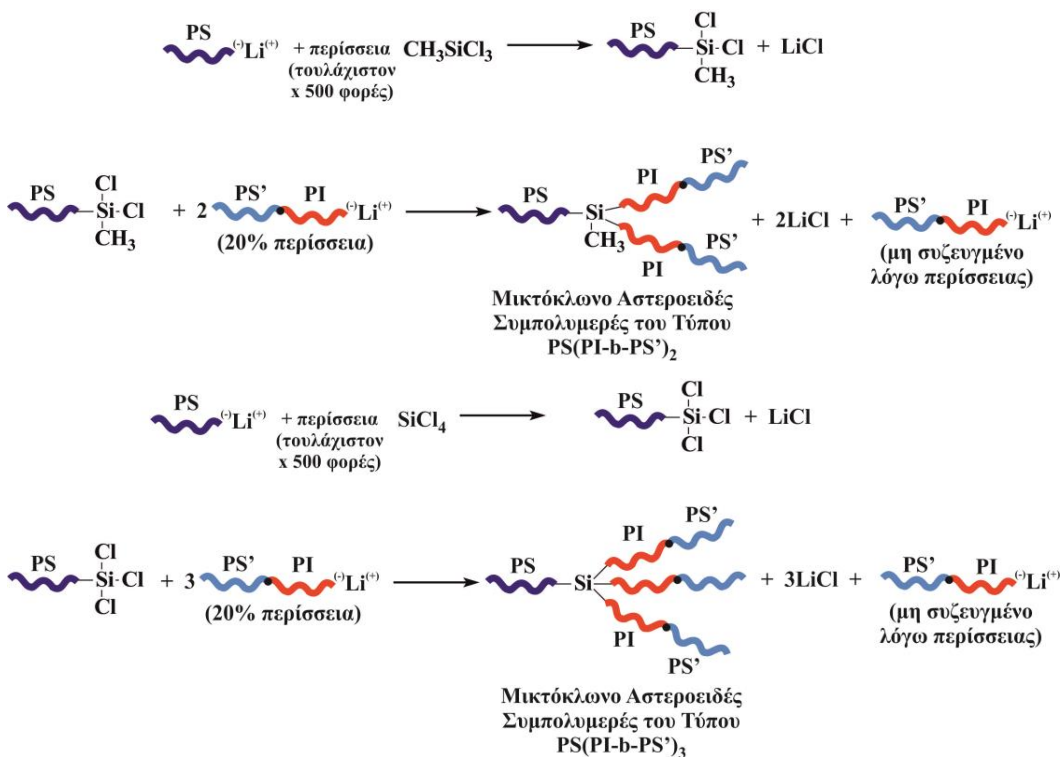
# Κεφάλαιο 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### Σύνθεση Πολυμερών

#### Α) Γραμμικά και Μικτόκλιωνα Αστεροειδή PS/PI

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός (μοριακός-θερμικός-μορφολογικός) γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')<sub>2</sub> και A(BA')<sub>3</sub>, όπου A, A': πολυστυρένιο (PS) και B: πολυ(ισοπρένιο) (PI). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών για τα γραμμικά τρισυσταδικά του τύπου ABA' και τα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A'B (που αποτελούν τους κλάδους των αστεροειδών) και συνδυασμό χημείας χλωροσιλανίων για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών A(BA')<sub>2</sub> και A(BA')<sub>3</sub> αντίστοιχα. Στην περίπτωση της χρήσης των χλωροσιλανίων (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> και SiCl<sub>4</sub>) η χρησιμότητά τους ήταν διττή αφού σε μεγάλη περίσσεια αυτών γίνεται ελεγχόμενα η πλήρης αντικατάσταση ενός ατόμου χλωρίου από τον κλάδο A (PS) και κατόπιν, μέσω περίσσειας των κλάδων A'B<sup>(-)Li<sup>(+)</sup></sup>, γίνεται η αντικατάσταση των υπολοίπων ατόμων χλωρίου (2 ή 3 που είχαν απομείνει στο αντίστοιχο χλωροσιλάνιο). Η πορεία αυτή φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 1.1).



**Σχήμα 1.1:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub>, όπου n = 2 ή 3 μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με κατάλληλα χλωροσιλάνια.

Είναι ξεκάθαρο από το Σχήμα 1.1 πως εκτός από το επιθυμητό μικτόκλωνο αστεροειδές  $PS(PI-b-PS')_2$  και  $PS(PI-b-PS')_3$  ως προϊόν παραμένει και ποσότητα από τον κλάδο του δισυσταδικού συμπολυμερούς που πρέπει να απομακρυνθεί. Αυτό είναι εφικτό με την μέθοδο της κλασματοποίησης μάζας με χρήση συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη όπου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός του μίγματος των προϊόντων με βάση το μοριακό τους βάρος και την χημική τους σύσταση.

Για λόγους ευκολίας τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή και τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή συμβολίζονται με τον γενικό τύπο  $PS(PI-b-PS')_n$ , όπου  $n = 1$  είναι το γραμμικό τρισυσταδικό  $PS-b-PI-b-PS'$ ,  $n = 2$  είναι το μικτόκλιωνα αστεροειδές  $PS(PI-b-PS')_2$  και  $n = 3$  το μικτόκλιωνα αστεροειδές  $PS(PI-b-PS')_3$ . Φυσικά ο συμβολισμός δεν είναι σωστός για τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή αφού δεν χρησιμοποιήθηκε χημεία χλωροσιλανίων για την σύνθεση τους αλλά διαδοχική προσθήκη μονομερών. Όμως και στην περίπτωση αυτή τα μοριακά χαρακτηριστικά των συστάδων PI και  $PS'$  είναι σχεδόν ταυτόσημα με κείνα των κλάδων  $PS'-b-PI^{(-)Li^{(+)}}$  που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των μικτόκλιωνων αστεροειδών.

Προέκυψαν συνολικά δεκαπέντε (15) δείγματα που χωρίζονται με βάση **το συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου ( $PS+PS'$ )**,  $f_{PS}$ , στις ακόλουθες πέντε ομάδες:

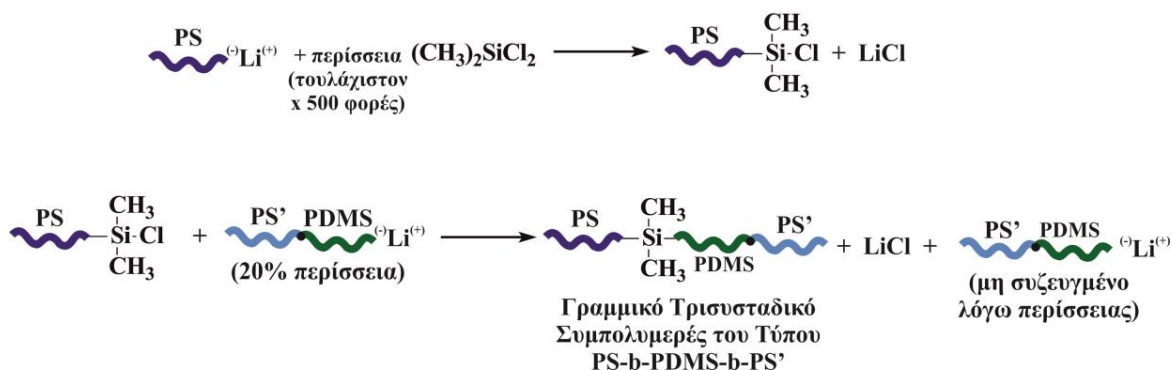
- Τρία (3) δείγματα  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,40$
- Τρία (3) δείγματα  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,50$
- Τρία (3) δείγματα  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,60$
- Τρία (3) δείγματα  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,70$
- Τρία (3) δείγματα  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,80$

## **B) Γραμμικά και Μικτόκλιωνα Αστεροειδή PS/PDMS**

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση πανομοιότυπων τύπου δειγμάτων με την διαφορά ότι αντί για πολυ(ισοπρένιο) ως δεύτερη συστάδα χρησιμοποιήθηκε η πολυ(διμεθυλοσιλαξάνη) (PDMS). Στην σύνθεση των δειγμάτων αυτών υπάρχει μία σημαντική διαφορά στην περίπτωση του γραμμικού συμπολυμερούς. Το συγκεκριμένο δείγμα προέκυψε όχι με διαδοχική προσθήκη μονομερών, όπως τα αντίστοιχα δείγματα με PI, αλλά με χρήση της χημείας χλωροσιλανίων και συγκεκριμένα του  $(CH_3)_2SiCl_2$ . Η πορεία σύνθεσης δίνεται σχηματικά στο Σχήμα 1.2.

Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση των υπολοίπων δύο δειγμάτων ακολουθήθηκε η πορεία που αναφέρθηκε παραπάνω και αναπαριστάται σχηματικά στο Σχήμα 1.1 με την διαφορά ότι αντί για PI χρησιμοποιήθηκε PDMS. Να αναφερθεί ότι και στα τρία δείγματα αυτά για να προκύψει καθαρό τελικό προϊόν χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κλασματοποίησης μάζας σε σύστημα

διαλύτη/μη διαλύτη και χρήση του μοριακού βάρους και της χημικής σύστασης για να λάβει χώρα ο επιθυμητός διαχωρισμός. Τα τρία δείγματα που προέκυψαν συμβολίζονται με τον γενικό τύπο  $PS(PDMS-b-PS')_n$ , όπου  $n = 1$  είναι το γραμμικό τρισυσταδικό  $PS-b-PDMS-b-PS'$ ,  $n = 2$  είναι το μικτόκλωνο αστεροειδές  $PS(PDMS-b-PS')_2$  και  $n = 3$  το μικτόκλωνο αστεροειδές  $PS(PDMS-b-PS')_3$  αντίστοιχα και συνολικό κλάσμα μάζας πολυστερενίου,  $f_{PS}$  ίσο με 0,75.



**Σχήμα 1.2:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου  $PS-b-PDMS-b-PS'$  μέσω σύζευξης με διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$ . Η συνθετική αυτή πορεία είναι τελείως διαφορετική από εκείνη για την σύνθεση των συμπολυμερών του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$  που πραγματοποιείται με διαδοχική προσθήκη μονομερών.

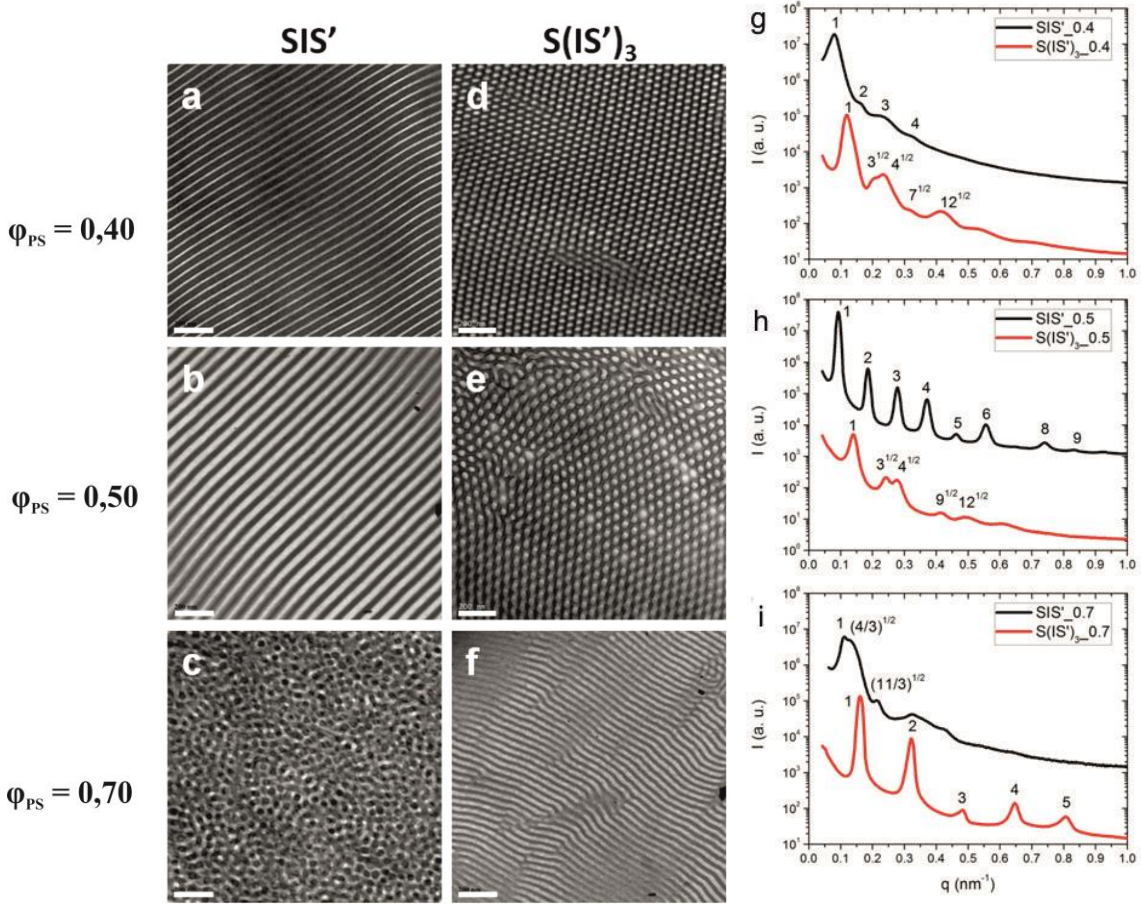
Στην περίπτωση αυτών των δειγμάτων ο συμβολισμός είναι σωστός αφού τόσο τα γραμμικά όσο και τα μικτόκλωνα αστεροειδή έχουν προκύψει με χρήση της χημείας χλωροσιλανίων. Το συνολικό κλάσμα μάζας πολυστερενίου και στα τρία δείγματα ήταν 0,75.

Επομένως στην παρούσα εργασία προέκυψαν συνολικά δεκαοκτώ (18) δείγματα: έξι (6) του τύπου  $A(B-b-A')$ , έξι (6) του τύπου  $A(B-b-A')_2$  και έξι (6) του τύπου  $A(B-b-A')_3$ . Σε κάθε ομάδα το συνολικό μοριακό βάρος για κάθε τύπο δείγματος είναι κατά προσέγγιση ταυτόσημο για λόγους σύγκρισης κυρίως στον μορφολογικό χαρακτηρισμό ώστε να πιστοποιηθεί η επίδραση της αρχιτεκτονικής και της χημικής σύστασης στην σχέση δομής/ιδιοτήτων.

### Χαρακτηρισμός (Μοριακός-Θερμικός-Μορφολογικός)

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), οσμομετρίας μεμβράνης (MO) και της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ). Ακολούθησε η θερμική ανάλυση των δειγμάτων με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τον μοριακό και θερμικό χαρακτηρισμό οδήγησαν στον συμπέρασμα ότι τα δείγματα της παρούσης εργασίας είναι πρότυπα πολυμερή με ομοιογένεια τόσο ως προς τη σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος.

Μελετήθηκε η μορφολογία ισορροπίας τόσο στα γραμμικά όσο και στα ασύμμετρα μικτόκλιωνα συμπολυμερή χρησιμοποιώντας τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) (Σχήμα 1.3).



**Σχήμα 1.3:** Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου (a-f) και γραφήματα SAXS (g-i) από γραμμικά και μικτόκλιωνα συμπολυμερή για διαφορετικά κλάσματα όγκου πολυστυρενίου  $\phi_{PS}$ , το οποίο προκύπτει από το κλάσμα μάζας,  $f_{PS}$  και τις πυκνότητες των συστάδων.

Τα αποτελέσματα ταυτίζονται με τα θεωρητικά<sup>1</sup> αναμενόμενα για συμπολυμερή του τύπου  $A(BA')_n$ . Η ασυμμετρία των συστάδων PS και PS' διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην μορφολογία των εν λόγω δειγμάτων. Εκτός από τον βαθμό πολυμερισμού N και την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$  υπεισέρχεται ένας επιπλέον εντροπικός όρος που καθορίζει το μέγεθος της ασυμμετρίας μεταξύ PS και PS', συμβολίζεται ως  $\tau$  και προσδιορίζεται από τον τύπο

$$\tau = \frac{N_{PS}}{N_{PS} + N_{PS'}} , \text{ όπου } N_{PS} \text{ είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας PS και } N_{PS'} \text{ ο}$$

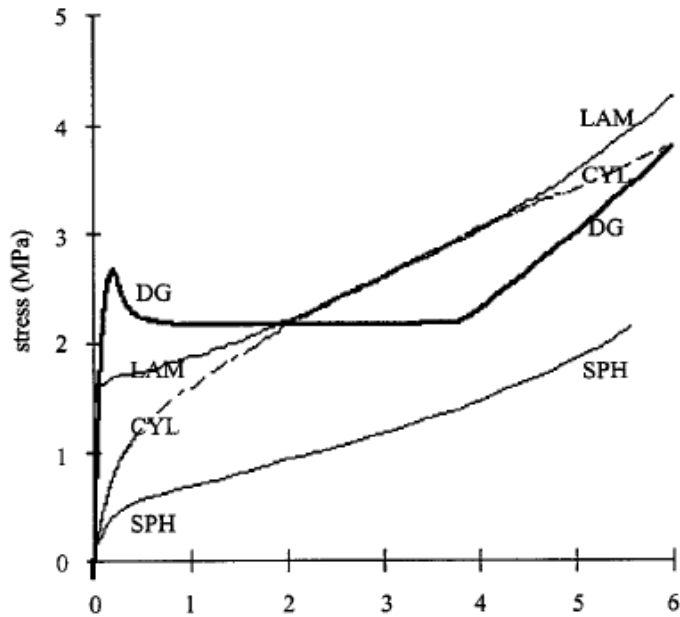
αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας PS'. Η ιδανική περίπτωση παρατηρείται όταν  $\tau = 0,5$  όπου πλέον γίνεται η αντιστοίχιση ως συμμετρικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_n$  όπου  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Όταν ο όρος  $\tau$  προσεγγίζει την τιμή 0 ( $N_A < N_{A'}$ ) ή την τιμή 1

( $N_A > N_{A'}$ ) τότε το διάγραμμα φάσεων των συμπολυμερών εμφανίζει διαφοροποιήσεις όπως αναφέρεται παρακάτω. Εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PS στην μήτρα του PI παρατηρείται για τα δείγματα τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  ή  $S(IS')_3$ , όταν  $f_{PS} = 0,40$  και  $0,50$ . Παρατηρείται μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων από ασύμμετρα φύλλα PS και PI (μεγαλύτερα σε εύρος για το PS και μικρότερα για το PI) για το δείγμα  $PS(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,70$ . Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το διάγραμμα φάσεων διαφοροποιείται αισθητά στα ασύμμετρα μικτόκλιωνα συμπολυμερή στα οποία προκύπτουν καλά οργανωμένες φάσεις όπως απεικονίζεται στο παραπάνω Σχήμα (Σχήμα 1.3) από την μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Τόσο από τις εικόνες TEM όσο και από τα γραφήματα SAXS είναι εμφανή: η πολύ καλή οργάνωση (χωρίς ατέλειες και έλλειψη συμμετρίας) και ο μεγάλος αριθμός ανακλάσεων που υποδηλώνουν ότι τα δείγματα είναι ομοιογενή.

### **Εφαρμογές-Μηχανικές Ιδιότητες**

Τέλος, ακολούθησε η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων συγκεκριμένων δειγμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων μέσω διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης ενός κύκλου και με συνεχή κύκλο βήματος. Προφανώς, το πιο εντυπωσιακό πλεονέκτημα των μικτόκλιων συμπολυμερών είναι η σημαντικά αυξημένη αντοχή και ελαστικότητα που αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε πολυστερένιο σε σύγκριση με τα γραμμικά συμπολυμερή τύπων  $PS-b-PI-b-PS$  και  $PS-b-PI-b-PS'$  ή  $SIS$  και  $SIS'$  αντίστοιχα (που έχουν ήδη αναφερθεί στην βιβλιογραφία)<sup>3,4</sup>. Στα συμβατικά γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου  $SIS$  με ταυτόσημες σε μοριακό βάρος ακραίες συστάδες, σε περιπτώσεις χαμηλών κλασμάτων όγκου πολυστερενίου, η τάση στο 300% της παραμόρφωσης είναι συνήθως σχετικά μικρή (περίπου 1 MPa για  $f_{PS} = 0,16$  και περίπου 2,5 MPa για  $f_{PS} = 0,28$ ). Οι αντίστοιχες τιμές είναι  $4,6 \pm 0,1$  και  $8,1 \pm 0,2$  MPa αντίστοιχα για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,40$  και  $0,50$  αντίστοιχα.

Τα στυρενικά θερμοπλαστικά ελαστομερή είναι ευρέως μελετημένα, επειδή είναι υλικά καθορισμένα με σαφήνεια και έχουν χαμηλή κατανομή μοριακών βαρών. Οι μηχανικές ιδιότητες τέτοιων θερμοπλαστικών ελαστομερών εξαρτώνται από τη μορφολογία<sup>5</sup>, όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 1.4, όπου εμφανίζεται η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης (stress-strain curve) μέχρι 100% ισοτροπικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου  $PS-b-PI-b-PS$  ( $SIS$ ), με διαφορετικές μορφολογίες.

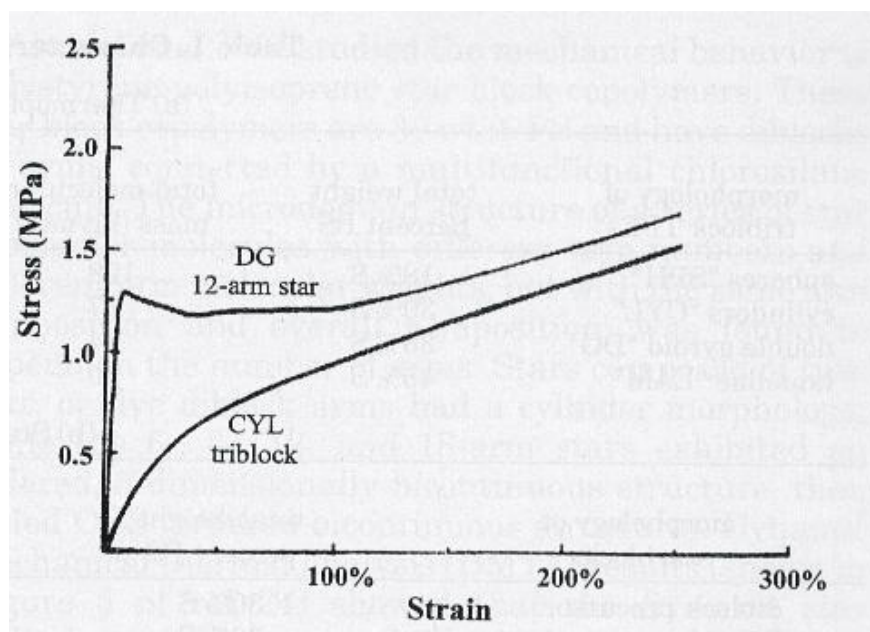


**Σχήμα 1.4:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τις τέσσερις μορφολογίες (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα και διπλό γυροειδές) για ένα θερμοπλαστικό ελαστομερές του τύπου SIS<sup>5</sup>.

Όπως προκύπτει στο Σχήμα 1.4 το δείγμα με τη μορφολογία του Διπλού Γυροειδούς εμφανίζει σταθερή “λαίμωση”, ενώ τα δείγματα με σφαιρική, κυλινδρική και φυλλοειδή δομή δεν εμφανίζουν “λαίμωση”. Επιπλέον η απόδοση τάσης για το Διπλό Γυροειδές είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του δείγματος με μεγαλύτερο κλάσμα όγκου πολυστυρενίου.

Αλλάζοντας την αρχιτεκτονική του θερμοπλαστικού ελαστομερούς από γραμμικό σε αστεροειδές μεταβάλλονται σημαντικά οι μηχανικές ιδιότητες. Στο Σχήμα 1.5 δίνεται η συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης για αστεροειδές συμπολυμερές με 12 κλάδους συμπολυμερούς με δομή Διπλού Γυροειδούς και για γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές (που μπορεί να θεωρηθεί ως αστέρι δύο κλάδων) με κυλινδρική μορφολογία. Σε αυτήν την περίπτωση πάλι το δείγμα με την δομή του Διπλού Γυροειδούς έχει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το δείγμα κυλινδρικής μορφολογίας. Το συμπέρασμα που προκύπτει από την παραπάνω σύγκριση είναι ότι η ανωτερότητα των μηχανικών ιδιοτήτων για τα δείγματα με τη δομή του Διπλού Γυροειδούς σε σχέση με εκείνες που εμφανίζονται στις υπόλοιπες μορφολογίες, δεν οφείλονται στο κλάσμα όγκου της υαλώδους συστάδας, στη αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς, ή στο μοριακό βάρος, αλλά οφείλονται ουσιαστικά στη μοναδική τρισδιάστατη δομή του Διπλού Γυροειδούς.





**Σχήμα 1.5:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για αστεροειδές συμπολυμερές με 12 κλάδους συμπολυμερούς με δομή Διπλού Γυροειδούς και για τρισυσταδικό συμπολυμερές (με κυλινδρική μορφολογία<sup>5</sup>).

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χωρίζεται σε δύο βασικά μέρη:

Στο **Μέρος Α'** (Κεφάλαια 2-6) δίνονται εισαγωγικές έννοιες για τα πολυμερή (**Κεφάλαιο 2**), τρόποι σύνθεσης με διαφορετικές τεχνικές και την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού (**Κεφάλαιο 3**), θεωρία για τον μικροφασικό διαχωρισμό, τον τρόπο συμπεριφοράς των συμπολυμερών αλλά και την σχέση δομής/ιδιοτήτων κατά την μελέτη τους σε τήγμα (**Κεφάλαιο 4**), τεχνικές χαρακτηρισμού των συμπολυμερών για μοριακό, θερμικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό (**Κεφάλαιο 5**) και τέλος θεωρία για μηχανικές ιδιότητες συμπολυμερών κυρίως θερμοπλαστικών ελαστομερών (**Κεφάλαιο 6**).

Στο **Μέρος Β'** (Κεφάλαια 7-9) αναφέρονται ο τρόπος σύνθεσης των συμπολυμερών που προαναφέρθηκαν, ιδιαιτερότητες που πρέπει να επισημανθούν κατά την πορεία σύνθεσης ανάλογα με την αρχιτεκτονική ή την διαφορετική δεύτερη συστάδα (PDMS αντί για PI), αναλυτικός τρόπος δράσης των χλωροσιλανίων καθώς και αναλυτική αναφορά σύνθεσης (ποσοτικά) για αντιπροσωπευτικά δείγματα από κάθε διαφορετικό τύπο συμπολυμερούς (**Κεφάλαιο 7**). Στο **Κεφάλαιο 8** γίνεται εκτενής ανάλυση των αποτελεσμάτων από τις τεχνικές χαρακτηρισμού και συζήτηση-αιτιολόγηση-συμπεράσματα επί των αποτελεσμάτων αυτών. Αναφέρονται επίσης άμεσοι μελλοντικοί στόχοι όπως πειράματα στα γραμμικά αλλά και μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες και μελέτη της δομής-μορφολογίας με την προσθήκη ομοπολυμερών πολυστυρενίου (hPS) ποικίλων μοριακών βαρών στα γραμμικά και μη γραμμικά προαναφερθέντα συμπολυμερή μέσω της παρασκευής

δυσδικών μιγμάτων (binary blends) μεταβάλλοντας με τον τρόπο αυτό την σύσταση του συνολικού πολυστυρενίου.

**ΜΕΡΟΣ Α**  
**Θεωρητικό Μέρος**  
**Κεφάλαια 2 - 6**

## Κεφάλαιο 2

### Εισαγωγικές Έννοιες για τα Πολυμερή

#### 2.1 Γενικά για τα Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια που προκύπτουν από την ένωση δομικών μονάδων που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Οι δομικές μονάδες προκύπτουν από τα μονομερή είτε με ανόρθωση διπλού δεσμού είτε με απομάκρυνση μικρού μορίου από το οργανικό μόριο. Όταν οι δομικές μονάδες είναι της ίδιας χημικής σύστασης τα τελικά προϊόντα ονομάζονται ομοπολυμερή, όταν αποτελούνται από περισσότερα είδη δομικών μονάδων καλούνται συμπολυμερή<sup>6</sup> ή τριπολυμερή κλπ. ανάλογα με τον αριθμό τους.

Το πολυμερές αποτελεί ένα μίγμα ομόλογων μακρομορίων (μακρομοριακών αλυσίδων) διαφορετικού ή παραπλήσιου μήκους, προκειμένου να προσδιοριστούν τα μοριακά χαρακτηριστικά του επιλέγεται πάντα ο υπολογισμός μέσω μοριακών βαρών μέσω των οποίων προκύπτει και η πολυδιασπορά αφού ισχύει η σχέση:  $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ .

Ανάλογα με τη συμπεριφορά των πολυμερών κατά τη θέρμανση, διακρίνονται σε *θερμοσκληρυνόμενα* και *θερμοπλαστικά*. Τα θερμοπλαστικά μαλακώνουν με τη θέρμανσή τους και μάλιστα με κατάλληλη πίεση μορφοποιούνται σε διάφορα σχήματα. Επανέρχονται δε, όταν ψυχθούν στην αρχική τους κατάσταση. Τα θερμοσκληρυνόμενα συνήθως σκληραίνουν με θέρμανση και δεν επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση, όταν ψυχθούν.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά και η χημική δομή ελέγχουν με έμμεσο τρόπο την μορφολογία και κατά συνέπεια τις ιδιότητες και τη συνολική συμπεριφορά του πολυμερούς. Επίσης πολλές απ' τις ιδιότητες εξαρτώνται και από ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις (Van der Waals) που αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων και προκύπτουν από τα είδη των δραστικών ή μη ομάδων που εμφανίζονται ανά δομική μονάδα.

Τα μακρομόρια σύμφωνα με τη γεωμετρική διεύθυνση των ατόμων στην πολυμερική αλυσίδα διακρίνονται σε αυτά που οι διευθετήσεις των αλυσίδων σταθεροποιούνται μέσω χημικών δεσμών (διαμορφώσεις) και σε αυτές που οι διευθετήσεις προκύπτουν από την περιστροφή απλών δεσμών.

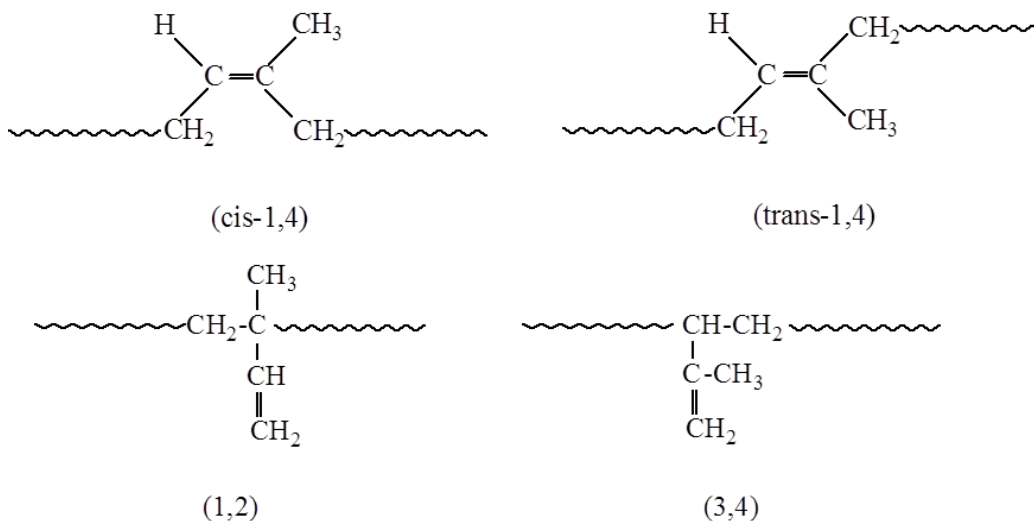
#### Τα γραμμικά πολυμερή διακρίνονται σε δύο βασικές ομάδες:

1. Στα πολυμερή όμοιων αλυσίδων, τα οποία απαρτίζονται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνο στο κύριο τμήμα τους. Τέτοια πολυμερή συνήθως συντίθενται μέσω αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού.

2. Στα πολυμερή ετεροαλυσίδων, τα οποία μπορεί να διαθέτουν διαφορετικά άτομα (άζωτο, οξυγόνο κλπ.) κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Τέτοιου είδους πολυμερή συνήθως προέρχονται από σταδιακές αντιδράσεις πολυμερισμού.

Σε αρκετές περιπτώσεις πολυμερών καθώς και στις απλές οργανικές ενώσεις λόγω διαφορετικής διευθέτησης των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο προκύπτει το φαινόμενο της γεωμετρικής ισομέρειας. Βασικό παράδειγμα είναι η διαφορετική διευθέτηση των υποκαταστατών ενός διπλού δεσμού και χαρακτηρίζεται ως *cis* ή *trans* γεωμετρική ισομέρεια.

Κατά τον πολυμερισμό ενός 1,3-διενίου (π.χ. βουταδιενίου ή ισοπρενίου) με 1,4-προσθήκη το πολυμερές που προκύπτει περιέχει στην κύρια αλυσίδα τον διπλό δεσμό και αφού τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού δεν μπορούν να περιστραφούν γύρω από αυτόν το πολυμερές μπορεί να εμφανιστεί σε δύο γεωμετρικώς ισομερείς δομές τύπου *cis*- ή *trans*-. Η γεωμετρική ισομέρεια μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί με τεχνικές φασματοσκοπίας υπέρυθρου (IR) και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Τα 1,3-διενικά μονομερή (εμφανίζουν δύο διπλούς δεσμούς) μετά τον πολυμερισμό μπορούν να διαθέτουν ακολουθίες με διαφορετικές γεωμετρικές ισομέρειες (Σχήμα 2.3), που φέρουν σε διαφορετικές θέσεις τον διπλό δεσμό (είτε στην κύρια ανθρακική δομική μονάδα είτε υπό μορφή υποκαταστατών).

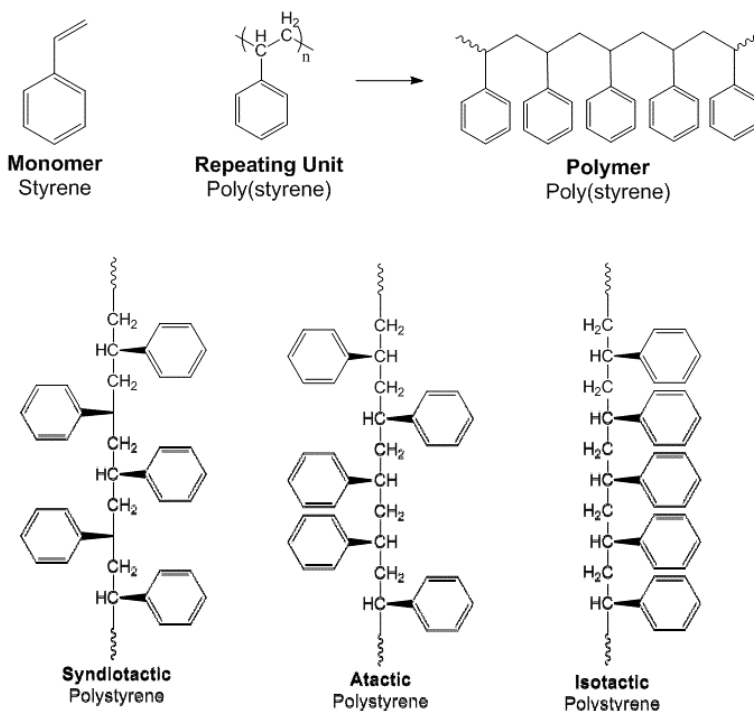


**Σχήμα 2.3:** Γεωμετρικά ισομερείς δομές πολυ(ισοπρενίου).

Σ' αυτό το σημείο είναι χρήσιμο να αναφερθούν οι στερεοκανονικές διαμορφώσεις που παρατηρούνται στις πολυμερικές αλυσίδες. Συγκεκριμένα τα στερεοκανονικά πολυμερή ταξινομούνται στις ακόλουθες τρεις υποκατηγορίες (Σχήμα 2.4):

1. **Ισοτακτικά πολυμερή:** στη δομή αυτή κάθε άτομο άνθρακα της αλυσίδας έχει τους υποκαταστάτες προς την ίδια πλευρά του επιπέδου της κύριας αλυσίδας.
2. **Συνδιοτακτικά πολυμερή:** οι υποκαταστάτες βρίσκονται εναλλάξ ως προς το επίπεδο της κύριας αλυσίδας.
3. **Ατακτικά πολυμερή:** η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία.

Ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται οι υποκαταστάτες ως προς το επίπεδο που αναφέρθηκε χαρακτηρίζει την τακτικότητα του πολυμερούς η οποία καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τον καταλύτη ή/και εκκινητή που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και επηρεάζεται σε ορισμένες περιπτώσεις σε μικρό βαθμό από τη θερμοκρασία. Τα ατακτικά πολυμερή σε στερεή κατάσταση είναι συνήθως άμορφα, ενώ αντίθετα τα ισοτακτικά και συνδιοτακτικά είναι κρυσταλλικά με πολύ καλύτερες μηχανικές ιδιότητες (μεγάλη ανθεκτικότητα, ικανότητα σχηματισμού ίνας κ.ά.).



**Σχήμα 2.4:** Οι τρεις πιθανές διαμορφώσεις μακρομοριακής αλυσίδας (πολυστυρενίου)<sup>7</sup>.

Γενικά κάθε μακρομόριο τείνει να αποκτήσει εκείνη τη διαμόρφωση στην οποία στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ή ομάδων του οδηγούν στις μικρότερες δυνατές ενεργειακές απαιτήσεις. Η μεταβολή της διαμόρφωσης ενός μακρομορίου οδηγεί σε αλλαγή στο σχήμα και το μέγεθος του μακρομορίου μεταβάλλοντας σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους, τα συμπολυμερή (μακρομοριακές αλυσίδες διαφορετικής χημικής σύστασης που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό) διακρίνονται σε εναλλασσόμενα, τυχαία, αστεροειδή, ενοφθαλμισμένα, και συσταδικά όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5.

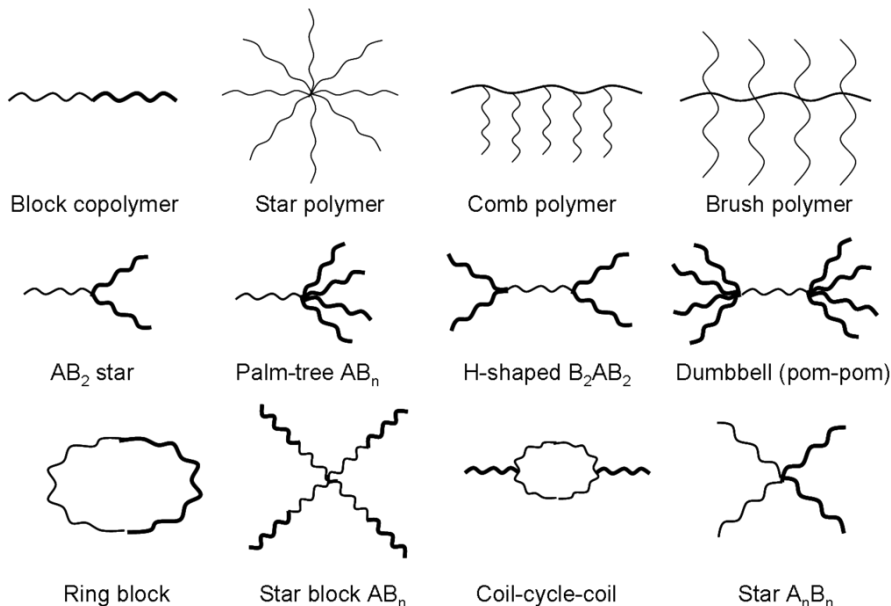
**Τα εναλλασσόμενα συμπολυμερή** θεωρούνται ως ομοπολυμερή αποτελούμενα από συγκεκριμένη και συνεχή εναλλαγή των δύο διαφορετικής χημικής σύστασης δομικών μονάδων.

**Τα τυχαία συμπολυμερή** απαρτίζονται από δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης που διασπείρονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας.

**Στα ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα συμπολυμερή** όπου πλευρικές αλυσίδες ενός είδους ομοπολυμερούς μπορούν να εμβολιαστούν σε μία κύρια αλυσίδα ομοπολυμερούς αποτελούμενης από άλλες δομικές μονάδες διαφορετικής χημικής σύστασης: το τελικό προϊόν αποτελείται από την κύρια αλυσίδα (που αποκαλείται «σπονδυλική στήλη») και τις πλευρικές αλυσίδες (διακλαδώσεις).

**Στα αστεροειδή συμπολυμερή** η μακρομοριακή αλυσίδα (αποτελούμενη και από τα δύο είδη δομικών μονάδων) συνδέεται με συγκεκριμένο αντιδραστήριο σύζευξης που εμφανίζει συγκεκριμένο αριθμό δραστικών ομάδων.

**Στα συσταδικά συμπολυμερή** όπου όταν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς, συνεχίζεται ο πολυμερισμός του δεύτερου μονομερούς μέσω των ενεργών κέντρων των ήδη διαμορφωμένων αλυσίδων της πρώτης συστάδας. Το τελικό συμπολυμερές με δύο συστάδες πλέον θα είναι μία ευθύγραμμη αλυσίδα με αλληλουχία διαφορετικών δομικών μονάδων αφού προηγείται ο πολυμερισμός του κάθε μονομερούς με απόλυτα καθορισμένη σειρά.



**Σχήμα 2.5:** Είδη συμπολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους<sup>8</sup>.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων τα συσταδικά συμπολυμερή έχουν την δυνατότητα να αξιοποιηθούν ή αξιοποιήθηκαν ήδη σε τεχνολογίες αιχμής όπως αποθήκευση πληροφοριών, μεταφορά φαρμάκων, φωτονικοί κρύσταλλοι κ.ά. Αυτό κυρίως βασίζεται στη δυνατότητα των συμπολυμερών αυτών να αυτοοργανώνονται σε συγκεκριμένες νανοδομές με διαστάσεις συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των αλυσίδων.

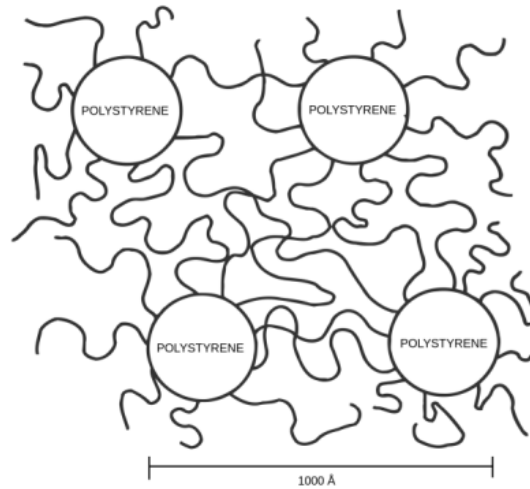
Μία από τις σημαντικότερες εμπορευματοποιημένες εφαρμογές των συσταδικών συμπολυμερών είναι η χρήση τους ως θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPEs=ThermoPlastic Elastomers). TPE είναι η γενική ονομασία θερμοπλαστικού ελαστομερούς, το οποίο ονομάζεται επίσης και θερμοπλαστικό καουτσούκ. Το TPE<sup>9</sup> αποτελεί ένα ελαστικό υλικό που μπορεί να υποστεί επεξεργασία με θερμοπλαστικές τεχνολογίες, όπως η χύτευση με έγχυση, χύτευση με έγχυση πολλών συστατικών ή χύτευση με εξώθηση. Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή είναι ενώσεις που παρασκευάζονται από σκληρά θερμοπλαστικά υλικά, όπως πολυ(προπυλένιο) (PP), πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) ή πολυαμίδια (PA) σε συνδυασμό με μαλακά ελαστικά υλικά, τα οποία συχνά περιέχουν πρόσθετα, όπως έλαια και πληρωτικά μέσα. Γύρω στο 1960, τα θερμοπλαστικά άρχισαν να γίνονται ευρέως γνωστά. Εκείνη την εποχή, οι ενώσεις από καουτσούκ (θερμοσκληρυνόμενο ελαστικό) ήταν ήδη δημοφιλείς στην αυτοκινητοβιομηχανία, αλλά ήταν ακριβές, δύσκολα παρασκευάσιμες και ανακυκλώσιμες.

Με τις απαιτήσεις για πιο φανταχτερά χρώματα, μαλακή αφή, κ.λπ. στα υφάσματα προέκυψε όλο και μεγαλύτερη ζήτηση για μαλακό, φθηνότερο και εύκολα παρασκευάσιμο υλικό. Η άνοδος αυτή κορυφώθηκε στη δεκαετία του 1970, όταν τα TPEs άρχισαν να παράγονται σε μεγάλη κλίμακα. Μερικά χαρακτηριστικά είδη θερμοπλαστικών ελαστομερών είναι:

- TPE-O - Θερμοπλαστικές ολεφίνες (σκληρό-μαλακό μίγμα)
- TPE-S - Μίγμα πολυστυρενίου με πολυδιένια (SBS) ή υδρογονομένα πολυδιένια (SEBS ή SEPS) όπου S: πολυστυρένιο, B: πολυ(βουταδιένιο), EB: πολυ(αιθυλένιο και βουτυλένιο) και EP: πολυ(αιθυλένιο και προπυλένιο)
- TPE-V- Δυναμικά βουλκανισμένο μίγμα PP/EPDM πολυ(αιθυλένιο)/ πολυ(προπυλένιο)/ πολυδιένιο τριπολυμερές.
- TPE-E - Μίγμα πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα)
- TPE-U – Θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες
- TPE-A - Θερμοπλαστικά πολυαμίδια



Στην καθημερινή εμπορική πρακτική, συχνά το «E» παραλείπεται και τα υλικά αυτά αναφέρονται ως TPO, TPS, TPV, TPE, TPU και TPA αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.6:** Σχηματική μικροδομή του TPE-S (στυρενικό θερμοπλαστικό ελαστομερές)<sup>9</sup>.

Τα σκληρά και μαλακά τμήματα ενός TPE έχουν τις ιδιότητες του καουτσούκ και διαφοροποιούνται μόνο ως προς την αντοχή στη θερμοκρασία, την αντοχή στις χημικές ουσίες, την ευκαμψία και την επαναφορά τους μετά από δυναμική καταπόνηση (συνθήκες συμπίεσης). Τα μειονεκτήματα του TPE σε σύγκριση με το συμβατικό θερμοσκληρυνόμενο καουτσούκ είναι οι χαμηλότερες ιδιότητες υλικού. Πιο συγκεκριμένα, τα TPE έχουν χαμηλότερη αντοχή σε θερμοκρασία, χαμηλότερη αντοχή στις χημικές ουσίες και χειρότερη ικανότητα επαναφοράς στην αρχική τους μορφή, ύστερα από συμπίεση και μετά από δυναμική καταπόνηση.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των θερμοπλαστικών ελαστομερών είναι η ευκολότερη μετατροπή τους (με χαμηλότερο ενεργειακό κόστος έναντι των θερμοσκληρυνόμενων υλικών) με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των θερμοπλαστικών, όπως χύτευση με έγχυση, χύτευση με εξώθηση, θερμοδιαμόρφωση, χύτευση με εμφύσηση και άλλες. Τα TPE μπορούν επίσης να χρωματιστούν και να χυτευτούν εύκολα σε διάφορα θερμοπλαστικά με καλή πρόσφυση.

Οι τυπικές εφαρμογές θερμοπλαστικών ελαστομερών είναι:

- Μαλακά μέρη εργαλείων, μολύβια, οδοντόβουρτσες, ξυραφάκια
- Σφραγιστικά υλικά για παράθυρα αυτοκινήτων, πατάκια αυτοκινήτων, καλύμματα αερόσακων, καλύμματα για πίνακες οργάνων
- Επενδύσεις καλωδίων
- Είδη αθλητικού εξοπλισμού

- Μεμβράνες ως στεγανωτικά μέσα για στέγες
- Παιχνίδια

## 2.2 Ανόργανα Πολυμερή

Πολύ μεγάλη έμφαση έχει δοθεί στην επιστήμη πολυμερών στα πολυμερή που περιέχουν κυρίως άνθρακα και υδρογόνο (οργανικά πολυμερή). Σημαντικά πολυμερικά υλικά με εμπορική χρήση που εμφανίζουν όμως ανόργανη κύρια αλυσίδα εδώ και πολλές δεκαετίες είναι οι πολυσιλοξάνες. Μεγάλος αριθμός δημοσιεύσεων έχει προκύψει για ανόργανα ή μερικώς ανόργανα πολυμερή, αν και τα περισσότερα από τα υλικά που παρασκευάστηκαν παρέμειναν μόνο σε ερευνητικό επίπεδο χωρίς περαιτέρω εξέλιξη. Πιο πρόσφατα έχει αναπτυχθεί η μελέτη των πολυσιλανίων, πολυφωσφαζινών και οργανομεταλλικών πολυμερών (ιδιαίτερα τα τύπου φεροκένιλο).

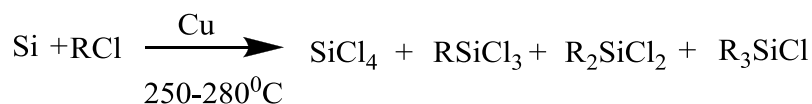
Υπάρχουν μερικά εντελώς ανόργανα εκ των οποίων το απλούστερο είναι το πολυμερισμένο θείο (polymeric sulfur) που αποτελείται από μη υποκαταστημένες αλυσίδες ατόμων θείου. Το πολυμερές αυτό προκύπτει με θέρμανση του γνωστού ρομβικής δομής θείου, που αποτελείται από 8-μελείς δακτυλίους σε θερμοκρασία  $160^{\circ}\text{C}$ <sup>10</sup>. Πρόκειται για ριζικό πολυμερισμό και θέρμανση σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $175^{\circ}\text{C}$  οδηγεί σε αποπολυμερισμό. Όταν το πολυμερές ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζει ελαστομερικές ιδιότητες με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ )  $\sim -30^{\circ}\text{C}$ . Πρόκειται για μη σταθερό πολυμερές που μετατρέπεται σε ρομβικό θείο σε θερμοκρασία δωματίου. Το σελήνιο και το τελλούριο που βρίσκονται στην ίδια ομάδα αλλά κάτω από το θείο στον περιοδικό πίνακα συμπεριφέρονται με ανάλογο τρόπο.

Το πολυ(νιτρίδιο του θείου) που αποτελεί πλήρως ανόργανο πολυμερές ανήκει στην κατηγορία των αγώγιμων πολυμερών. Το πολυ(νιτρίδιο του βορίου), γνωστό ως BN, είναι ανόργανο πολυμερές με δομές ανάλογες του γραφίτη και του διαμαντιού και έχει μετατραπεί σε ίνες με την αντίδραση βορικού οξέος με ουρία ή αμμωνία σε υψηλή θερμοκρασία ( $>1500^{\circ}\text{C}$ )<sup>11</sup> ή με πυρόλυση πολυμερών που βασίζονται στην βοραζίνη ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ )<sup>12</sup>. Οι ίνες BN αντιδρούν με μεταλλικά αλογόνα προς σχηματισμό νιτρίδο πολυμερών όπως το NbN και το TiN. Αντίστοιχες μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για να συντεθούν μεταλλικές ίνες καρβιδίων από ίνες άνθρακα. Υπάρχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για τέτοια υλικά αφού αποτελούν μέσα αύξησης της αντοχής των κεραμικών.

### 2.2.1 Σιλοξάνες

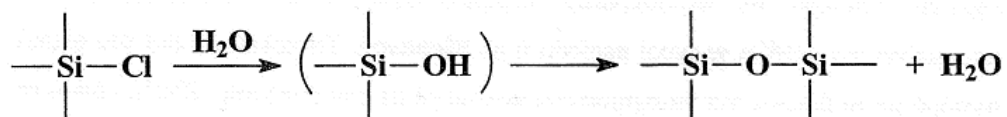
Παρά την τοποθέτηση του πυριτίου ακριβώς από κάτω από τον άνθρακα στην ομάδα IV του περιοδικού πίνακα, οι ιδιότητες των δύο στοιχείων είναι εντελώς διαφορετικές. Η οξειδωτική κατάσταση του Si είναι 4 (όπως και του C) και μπορεί να αυξήσει την κατάσταση σθένους του με χρήση των διαθέσιμων τροχιακών 3d. 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. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σιλάνια ανάλογα με τα αλκάνια, που έχουν την γενική δομή  $Si_nH_{2n+2}$  είναι πολύ λιγότερα σταθερά από τα ομόλογα τους αλκάνια. Αντίθετα, οι δεσμοί Si-O είναι πολύ περισσότερο σταθεροί (22 kcal/mol) από τους δεσμούς C-O και τα πολυμερή που εμφανίζουν τέτοιους Si-O δεσμούς (πολυσιλοξάνες) είναι πολύ σημαντικά. Παρατηρείται από τιμές της διπολικής ροπής και του μήκους δεσμού μερικός χαρακτήρας διπλού δεσμού του Si-O που οφείλεται κυρίως στην επικάλυψη των p τροχιακών του οξυγόνου από τα κενά d τροχιακά του πυριτίου.

Οι πολυσιλοξάνες (γνωστές και ως σιλικόνες, που θεωρείται όμως λανθασμένη ονομασία), συντίθενται με υδρόλυση αλκυλοπυριτίων ή αλογονιδίων των αρυλοπυριτίων. Τα υλικά έναρξης δημιουργούνται από πυρίτιο και άλκυλο ή άρυλο αλογονίδια με θέρμανση στους 250-280°C παρουσία χαλκού. Η αντίδραση αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 2.7.

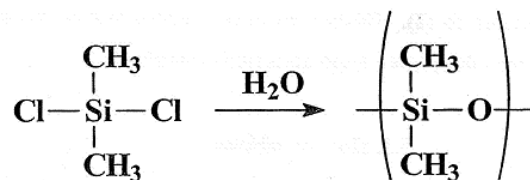


**Σχήμα 2.7:** Αντίδραση σύνθεσης αλκυλοπυριτικών και άλλων παραγώγων από πυρίτιο και αρυλοαλογονίδια.

Υδρόλυση των αλογονιδίων δημιουργεί τις αντίστοιχες ασταθείς σιλανόλες που υπόκεινται συμπύκνωση και σχηματίζουν τον δεσμό σιλοξάνης (Σχήμα 2.8). Υδρόλυση των διχλωριδίων οδηγεί σε γραμμικά πολυμερή, για παράδειγμα ο σχηματισμός της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) PDMS από το διμεθυλοδιχλωροπυρίτιο (Σχήμα 2.9). Η υδρόλυση των τριχλωριδίων οδηγεί σε διασταυρωμένες πολυσιλοξάνες.



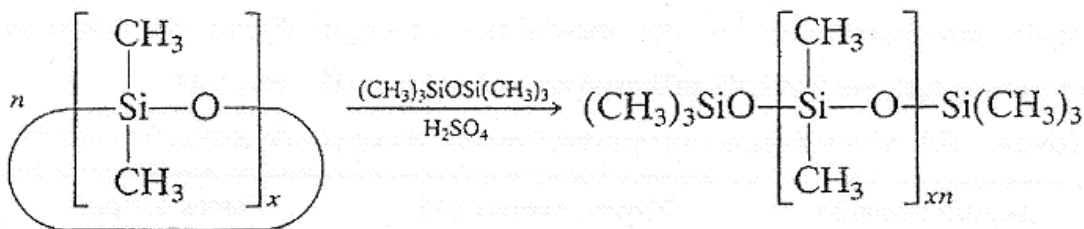
**Σχήμα 2.8:** Αντίδραση σχηματισμού του δεσμού σιλοξάνης.



**Σχήμα 2.9:** Σχηματισμός PDMS από διμεθυλοδιχλωροπυρίτιο με υδρόλυση.

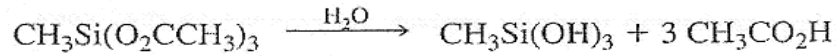
Ως γενική μέθοδος σύνθεσης πολυσιλοξάνων, η υδρόλυση των αλογονιδίων δεν είναι ικανοποιητική λόγω της τάσης σχηματισμού κυκλικών σιλοξάνων (κυρίως τριμερή και τετραμερή). Για να ληφθεί μεγάλο μοριακού βάρους πολυμερές, τα κυκλικά προϊόντα καθαρίζονται με απόσταξη και πολυμερίζονται με αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίου<sup>13</sup>.

Παρουσία θειικού οξέος, η διάνοιξη δακτυλίου και συμπίκνωση του τελικού προϊόντος οδηγούν σε γραμμικά πολυμερή σιλοξάνων. Σιλικονούχα έλαια συντίθενται με προσθήκη μικρής ποσότητας εξαμεθυλοδισιλοξάνης κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν πολυσιλοξάνες με ομάδες τριμεθυλοσιλοξυλο στα άκρα που δεν έχουν αντιδράσει (Σχήμα 2.10). Επομένως το μοριακό βάρος και το ιξώδες των ελαίων ελέγχεται από την ποσότητα της εξαμεθυλοδισιλοξάνης που προστίθεται κάθε φορά. Τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν πολύ καλή θερμική σταθερότητα, μικρή μεταβολή στο ιξώδες με την θερμοκρασία, οπότε είναι ιδανικά υλικά ως λιπαντικά μέσα και υδραυλικά υλικά.

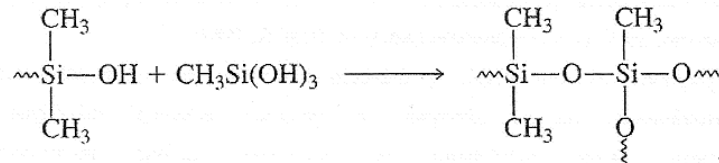


**Σχήμα 2.10:** Σχηματισμός πολυσιλοξάνης από τριμεθυλοσιλοξυλο ομάδες.

Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των κυκλικών σιλοξάνων με βασικό καταλύτη οδηγεί σε μεγάλο μοριακού βάρους γραμμικά πολυμερή με ελαστικές ιδιότητες. Ο σχηματισμός σταυροδεσμών επηρεάζεται από την ταυτόχρονη υδρόλυση με αλκυλοτριχλωροσιλάνια ή με κατεργασία με υπεροξειδία ή με οξυγόνο. Η αντικατάσταση των μεθυλομάδων από βινυλομάδες βοηθά ακόμα περισσότερο στην σύνθεση των επιθυμητών υλικών. Όταν εκτεθούν σε ατμοσφαιρική υγρασία σχηματίζεται σιλανόλη (Σχήμα 2.11α), που κατόπιν αντιδρά με τα άκρα της αλυσίδας της πολυσιλοξάνης για να σχηματιστεί το διασταυρωμένο πολυμερές (Σχήμα 2.11β).



**Σχήμα 2.11α:** Σχηματισμός σιλανόλης.



**Σχήμα 2.11β:** Αντίδραση σχηματισμού διασταυρωμένου πολυμερούς.

Μεταξύ των βασικών ιδιοτήτων των πολυσιλοξάνων είναι η πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $\sim 127^\circ\text{C}$ ) παρά την ύπαρξη άκλυλο υποκαταστατών ανά δομική μονάδα στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Η αρκετά μεγαλύτερη ευκαμψία οφείλεται στις μεγαλύτερες τιμές των γωνιών δεσμών και των μηκών των δεσμών που σχετίζονται με τις πιθανές διαμορφώσεις της κύριας αλυσίδας της πολυσιλοξάνης σε σχέση με τις αντίστοιχες μικρότερες τιμές που προκύπτουν για βινυλικά πολυμερή και πολυαιθέρες (Πίνακας 2.1).

**Πίνακας 2.1:** Μήκη δεσμών και γωνίες δεσμών πολυμερικών βασικών κορμών

ΔΟΜΙΚΗ ΜΟΝΑΔΑ	ΜΗΚΟΣ ΔΕΣΜΟΥ (Å)	ΓΩΝΙΑ ΔΕΣΜΟΥ
C-C-C	1.54	$112^\circ$
C-O-C	1.42	$111^\circ$
Si-O-Si	1.63	$130^\circ$

Η ελαστική σιλικόνη (elastic rubber) χρησιμοποιείται ως μέσο ενθυλάκωσης (encapsulation reagent) για ηλεκτρικά μέρη εξαιτίας του συνδυασμού της καλής θερμικής και οξειδωτικής σταθερότητας, της χημικής αντίστασης και των διηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι πολυσιλοξάνες χρησιμοποιούνται επίσης ως επικαλυπτικά μέσα καλωδίων, κόλλες, φλάντζες, υλικά στεγανοποίησης, κ.λ.π. Εξαιτίας της φυσιολογικής τους αδράνειας οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται μοναδικό υλικό για την κατασκευή τεχνητών οργάνων σε χειρουργικές εμφυτεύσεις. Τέλος οι ρητίνες σιλικόνης χρησιμοποιούνται ως αντιαφρώδη υλικά, σταθεροποιητές αφρών για πολυουρεθάνες, μη κολλητικές επιφάνειες για σκεύη μαγειρικής, αδιάβροχα επικαλυπτικά μέσα κ.λ.π.

## Κεφάλαιο 3

### Μέθοδος Ανιοντικού Πολυμερισμού

#### 3.1 Γενικά για Ανιοντικό Πολυμερισμό

Ο ανιοντικός πολυμερισμός μονομερών με σκοπό την σύνθεση γραμμικών και μη γραμμικών συσταδικών συμπολυμερών είναι γνωστός για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των εξήντα χρόνων. Από την ανακάλυψή του, την δεκαετία του '50, έχει αποτελέσει την σημαντικότερη μέθοδο σύνθεσης *πρότυπων* πολυμερικών υλικών δηλ. πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και με ελεγχόμενα μοριακά χαρακτηριστικά συμπεριλαμβανομένου του μοριακού βάρους, της σύστασης, της μικροδομής και της αρχιτεκτονικής. Η δυνατότητά του να οδηγήσει στην σύνθεση καλά καθορισμένων (well-defined) μακρομορίων οφείλεται κυρίως στην απουσία αντιδράσεων τερματισμού και μεταφοράς αλυσίδων, υπό κατάλληλες συνθήκες<sup>14,15</sup>.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός προχωρά μέσω οργανομεταλλικών ενώσεων, δηλαδή καρβανιόντα με μεταλλικά αντισταθμιστικά ιόντα. Τα καρβανιόντα είναι πυρηνόφιλα, άρα τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν με τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι τα βινυλικά και εκείνα που εμφανίζουν υποκαταστάτη που συμπεριφέρεται ως δέκτης ηλεκτρονίων. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται από οργανομεταλλικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους που ονομάζονται *απαρχητές ή εκκινητές*. Μεγάλη ποικιλία *απαρχητών* έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα προκειμένου να προκύψουν *ζωντανά ή δραστικά* πολυμερή. Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι είναι οι οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου<sup>16</sup> και συγκεκριμένα το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi) που αποτέλεσε το βασικό αντιδραστήριο στο στάδιο της έναρξης του σταδίου τερματισμού.

Η βασική απαίτηση για την χρήση μιας οργανομεταλλικής ένωσης ως *απαρχητή* ανιοντικού πολυμερισμού είναι η γρήγορη αντίδρασή της με το μονομερές στο βήμα έναρξης της αντίδρασης πολυμερισμού και συγκεκριμένα με ποσοστό αντίδρασης μεγαλύτερο από αυτό του βήματος διάδοσης. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών δεδομένου ότι όλα τα ενεργά κέντρα αρχίζουν να πολυμερίζουν το μονομερές σχεδόν ταυτόχρονα. Η διάδοση συνεχίζει μέσω της πυρηνόφιλης προσθήκης ενός καρβανιοντικού κέντρου σε ένα μόριο μονομερούς μετασχηματίζοντας το πρώτο ανιοντικό ενεργό κέντρο (που δύναται να ονομαστεί και μακροαπαρχητής). Η κατάσταση είναι παρόμοια με την περίπτωση του πολυμερισμού *διανοίξης δακτυλίων* των κυκλικών μονομερών που περιέχουν ετεροάτομα (οξιράνια, λακτόνες, σιλοξάνες κ.λπ.). Ο ρόλος του διαλύτη και των πρόσθετων ουσιών στο μηχανισμό πολυμερισμού είναι σημαντικός και έχει μελετηθεί εκτενώς σε διάφορες περιπτώσεις.

### 3.2 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών

Μεγάλη ποικιλία συμπολυμερών με τρεις συστάδες και διαφορετική αρχιτεκτονική έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούνται από τρεις ακολουθίες μονομερών, και είναι του τύπου ABA (συντίθενται με χρήση δύο μονομερών) και του τύπου ABC (συντίθενται από τρία διαφορετικά μονομερή). Κάθε τύπος συμπολυμερούς με τρεις συστάδες μπορεί να συντεθεί ακολουθώντας συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης που εξαρτάται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται αλλά και από την σειρά τους στην τελική πολυμερική αλυσίδα. Γραμμικά και συμμετρικά συμπολυμερή τριών συστάδων που αποτελούνται από δύο διαφορετικής χημικής σύστασης μονομερή, περιέχουν τρεις συστάδες των μονομερών A και B διαμορφωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε η πρώτη και τρίτη συστάδα να έχουν την ίδια χημική δομή και μοριακό βάρος ενώ η μεσαία διαφέρει ως προς την χημική δομή. Υπάρχουν τρεις πιθανοί τρόποι για να συντεθούν συμπολυμερή τέτοιου τύπου.

#### 3.2.1 Διαδοχική Προσθήκη Μονομερών

Σε αυτό το τρόπο το πρώτο μονομερές πολυμερίζεται και ακολουθεί ο πολυμερισμός του δεύτερου. Μετά την πλήρη κατανάλωση του δεύτερου μονομερούς ίση ποσότητα του πρώτου προστίθεται στο μίγμα αντίδρασης με συνέπεια την σύνθεση συμπολυμερούς του τύπου ABA<sup>17</sup>. Αυτή η προσέγγιση περιλαμβάνει τρεις προσθήκες μονομερών και επομένως η πιθανότητα του μερικού τερματισμού των αναπτυσσόμενων αλυσίδων κατά τη διάρκεια της δεύτερης ή της τρίτης προσθήκης είναι αυξημένη, λόγω ακαθαρσιών που πιθανόν υπάρχουν στα χρησιμοποιούμενα μονομερή. Κάτι τέτοιο οδηγεί στην εμφάνιση ποσοτήτων ομοπολυμερούς A ή/και συμπολυμερούς AB στο τελικό προϊόν. Επιπλέον, μικρές διαφορές στην ποσότητα μονομερούς A που χρησιμοποιείται στην πρώτη και τρίτη προσθήκη μπορούν να οδηγήσουν στη σύνθεση ενός συμπολυμερούς που δεν είναι απόλυτα συμμετρικό όπως απαιτείται. Ένα άλλο σημείο που πρέπει να εξεταστεί είναι η δυνατότητα του μονομερούς B να προκαλέσει έναρξη πολυμερισμού του μονομερούς A. Εάν αυτό το κριτήριο δεν εκπληρώνεται λαμβάνονται μη επιθυμητά προϊόντα.

#### 3.2.2 Σύζευξη των Ενεργών Αλυσίδων AB

Στην περίπτωση αυτή συμπολυμερές δύο συστάδων AB με ενεργά κέντρα στο B, που έχει την ίδια σύσταση αλλά το μισό μοριακό βάρος από το τελικό συμπολυμερές ABA, συντίθεται με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών. Κατόπιν ένα κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης, δηλ. μια ένωση που έχει δύο ενεργές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τα ενεργά ανιόντα δημιουργώντας ομοιοπολικούς δεσμούς, χρησιμοποιείται για να συνδέσει δύο αλυσίδες AB παράγοντας το επιθυμητό συμμετρικό συμπολυμερές τύπου ABA.

Αυτή η τεχνική έχει το πλεονέκτημα πως συντίθεται ένα απόλυτα συμμετρικό ABA συμπολυμερές. Επιπλέον δύο αντί τριών βημάτων απαιτούνται για την σύνθεση του τελικού προϊόντος. Εντούτοις, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη στοιχειομετρία της αντίδρασης σύζευξης. Συνήθως, περίσσεια των ενεργών κέντρων χρησιμοποιείται για να εξασφαλιστεί πλήρης αντίδραση και των δύο ομάδων του αντιδραστήριου σύζευξης<sup>18</sup>. Προφανώς αυτή η συνθετική μέθοδος είναι περισσότερο χρονοβόρα σε σχέση με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών.

### **3.2.3 Χρήση Διδραστικού Απαρχητή**

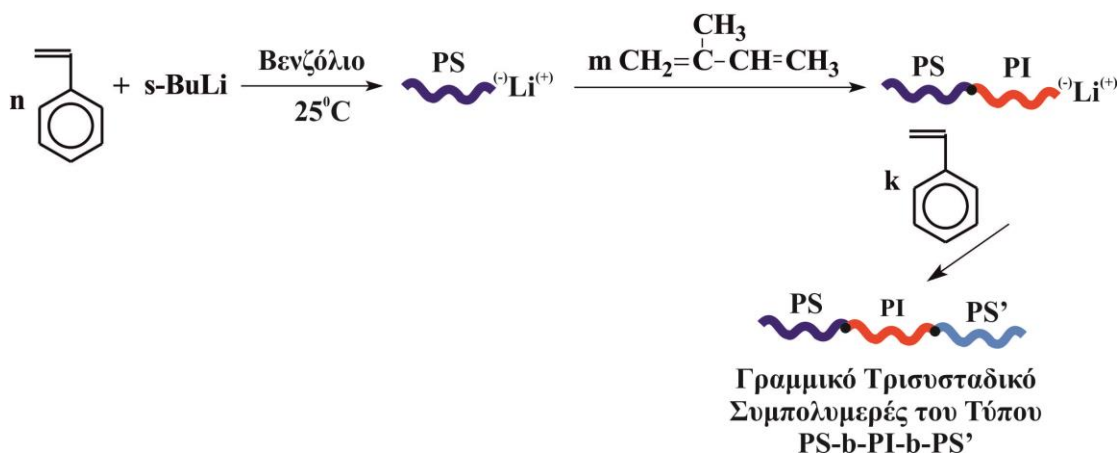
Σε αυτήν την διαδικασία το συμμετρικό συμπολυμερές συντίθεται με την χρήση ενός διδραστικού απαρχητή, δηλ. μιας οργανομεταλλικής ένωσης που έχει δύο άκρα ικανά να προκαλέσουν εξίσου έναρξη του πολυμερισμού, σε μια προσθήκη δύο βημάτων των μονομερών. Η κεντρική συστάδα B σχηματίζεται πρώτη ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό του μονομερούς A. Ένας μεγάλος αριθμός διδραστικών απαρχητών διαλυτών σε πολικούς ή/και μη πολικούς διαλύτες έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>15,19-22</sup>.

### **3.3 Ασύμμετρα Γραμμικά Συμπολυμερή με Τρεις Συστάδες που Περιέχουν Δύο Διαφορετικά Μονομερή (ABA')**

Η σύνθεση αυτού του τύπου συμπολυμερών μπορεί να ολοκληρωθεί μόνο με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Εντούτοις, εάν απαιτείται η σύνθεση PI-b-PS-b-PI' με υψηλή μικροδομή-1,4, πολύπλοκες συνθετικές τεχνικές μπορούν να εφαρμοστούν.

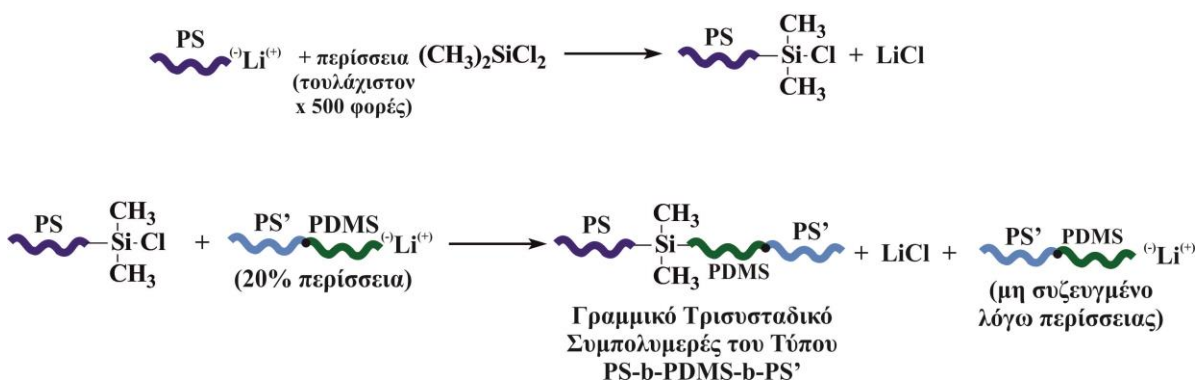
Στην παρούσα διδακτορική διατριβή σημαντικό μέρος των δειγμάτων που συντέθηκαν ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία και αποτελούν ασύμμετρα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI-b-PS', όπου οι δύο ακραίες συστάδες του πολυστυρενίου εμφανίζουν διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά και συντέθηκαν με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Ο γενικός τρόπος σύνθεσης απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.





**Σχήμα 3.1:** Αντιδράσεις σύνθεσης ασύμμετρου γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς, όπου οι ακραίες συστάδες του πολυστυρενίου εμφανίζουν διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά (διαφορετικό μέσο μοριακό βάρος).

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση πανομοιότυπων τύπου δειγμάτων με την διαφορά ότι αντί για πολυ(ισοπρένιο) ως δεύτερη συστάδα χρησιμοποιήθηκε η πολυ(διμεθυλοσιλαξάνη) (PDMS). Στην σύνθεση των δειγμάτων αυτών υπάρχει μία σημαντική διαφορά στην περίπτωση του γραμμικού συμπολυμερούς. Το συγκεκριμένο δείγμα προέκυψε όχι με διαδοχική προσθήκη μονομερών για την σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου BA', όπως τα αντίστοιχα δείγματα με PI, αλλά με χρήση της χημείας χλωροσιλανίων και συγκεκριμένα του  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . Η πορεία σύνθεσης δίνεται σχηματικά στο Σχήμα 3.2.



**Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS-b-PS' μέσω σύζευξης με διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$ . Η συνθετική αυτή πορεία είναι τελείως διαφορετική από εκείνη για την σύνθεση των συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI-b-PS' που πραγματοποιείται με διαδοχική προσθήκη μονομερών.

### 3.4 Ασύμμετρα Μικτόκλιωνα Αστεροειδή Συμπολυμερή με Τρεις Συστάδες που Περιέχουν Δύο Διαφορετικά Μονομερή [A(BA')<sub>2</sub> και A(BA'')<sub>3</sub>]

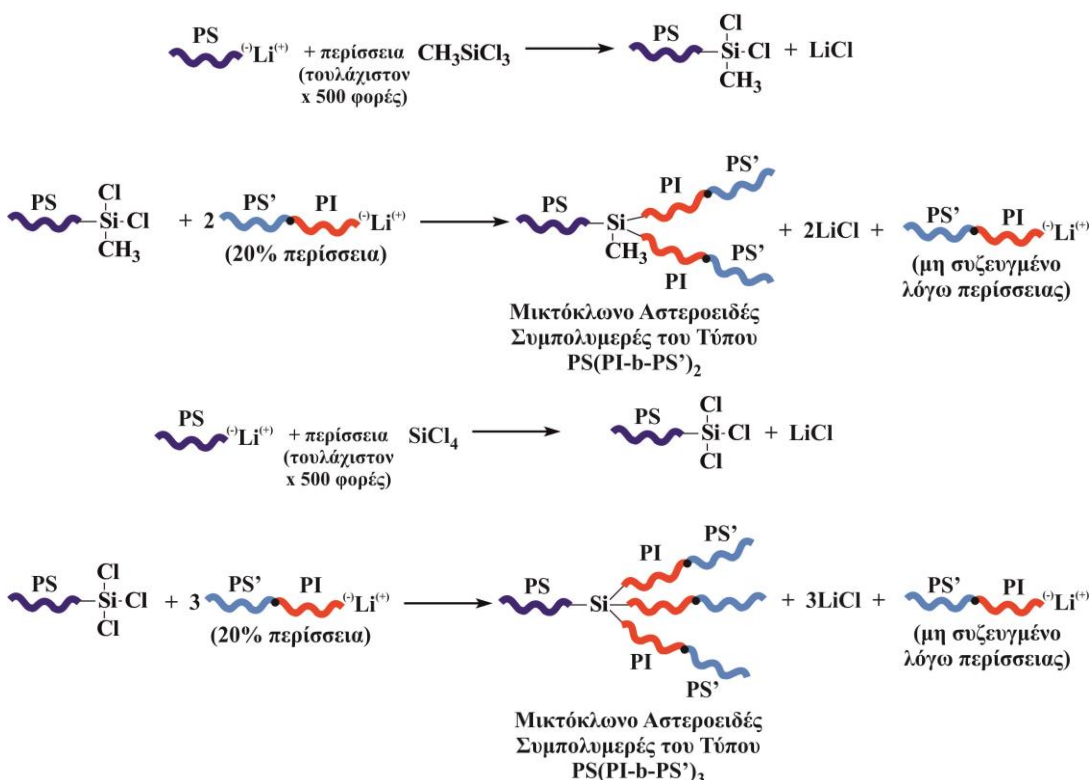
Τα μικτόκλιωνα (miktoarm) αστεροειδή συμπολυμερή είναι μια ειδική κατηγορία μη γραμμικών συμπολυμερών κατά συστάδες όπου κλάδοι διαφορετικής χημικής φύσης ή /και σύστασης συνδέονται στο ίδιο σημείο<sup>23</sup>. Αυτά τα πολυμερικά υλικά έχουν συντεθεί κυρίως με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού αν και μερικά παραδείγματα σύνθεσης με άλλες μεθόδους έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία. Ο αριθμός διαφορετικού είδους κλάδων μπορεί να ποικίλει όπως και ο συνολικός αριθμός κλάδων, οδηγώντας στην σύνθεση πολλών μικτόκλιωνων αστεροειδών, όπως A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B, A<sub>3</sub>B (ή γενικά A<sub>n</sub>B), A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>, ABC ή ακόμα και ABCD. Διάφορες προσεγγίσεις έχουν αναφερθεί για την προετοιμασία των πολυμερών αυτών, με καθέναν τους να παρουσιάζει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Στην μέθοδο των χλωροσιλανίων, ενώσεις χλωροσιλανίων διαφορετικής δραστηριότητας χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια σύζευξης όπου οι ζωντανές αλυσίδες συνδέονται με ελέγχόμενο τρόπο προκειμένου να παραχθούν οι διαφορετικοί τύποι μικτόκλιωνων αστεροειδών. Η χρησιμοποίηση αυτής της μεθόδου οδηγεί στην σύνθεση μικτόκλιωνων του τύπου A<sub>2</sub>B, με αντίδραση των ζωντανών αλυσίδων B με μεγάλη περίσσεια τριχλωροσιλανίου (αντιδραστήριο σύζευξης) παράγοντας ένα μακρομόριο που έχει δύο δραστικούς δεσμούς Si-Cl στην άκρη του<sup>24-26</sup>. Μετά την απομάκρυνση της μη αντιδρώμενης περισσειας του σιλανίου με χρήση της τεχνικής υψηλού κενού, το μακρομοριακό αντιδραστήριο σύζευξης αντιδρά με περίσσεια ζωντανών κλάδων A για να δώσει το A<sub>2</sub>B μικτόκλιωνα αστεροειδές (το A και το B μπορούν να είναι PS, PI ή PBd). Με παρόμοιο τρόπο συντέθηκαν και μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου B(AB)<sub>2</sub> (όπου B = PS και A = PI)<sup>27</sup>.

Χρησιμοποιώντας τον ίδιο τρόπο σύνθεσης, A<sub>3</sub>B<sup>28</sup> και B(AB)<sub>3</sub><sup>27</sup>, με A = PI και B = PS προετοιμάστηκαν χρησιμοποιώντας το SiCl<sub>4</sub> ως αντιδραστήριο σύζευξης. Για το σχηματισμό αστεροειδών του τύπου A<sub>n</sub>B με n>3 μια στοιχειομετρική ποσότητα σιλανίου κατάλληλης δραστηριότητας πρέπει να χρησιμοποιηθεί (SiCl<sub>n</sub>:Li = 1:1), εξαιτίας του γεγονότος ότι χλωροσιλάνια με δραστηριότητα μεγαλύτερη από πέντε είναι μη πτητικά με αποτέλεσμα η περίσσεια αυτών των ενώσεων να μην μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα από το μίγμα αντίδρασης με απόσταξη ή εξάχνωση υπό συνθήκες υψηλού κενού. Η αντίδραση μόνο ενός χλωρίου με τον ζωντανό PS κλάδο εξασφαλίζεται με προσθήκη πολύ αραιού διαλύματος PSLi σταγόνα-σταγόνα στο διάλυμα του σιλανίου που βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Μετά από την ολοκλήρωση της αντίδρασης αντικατάστασης του ατόμου Cl από τον κλάδο PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> προστίθεται

περίσσεια του κλάδου  $PILi^+$  και μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα (μερικές εβδομάδες) λαμβάνεται το επιθυμητό μικτόκλωνο αστεροειδές<sup>29</sup>.

Και στην περίπτωση αυτή, όπως προαναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο, η σύνθεση μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων  $A(BA')_2$  και  $A(BA')_3$ , όπου A, A': πολυστυρένιο (PS) και B: πολυ(ισοπρένιο) (PI). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών για τα γραμμικά τρισυσταδικά του τύπου  $ABA'$  και τα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου  $A'B$  (που αποτελούν τους κλάδους των αστεροειδών) και συνδυασμό χημείας χλωροσιλανίων για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών  $A(BA')_2$  και  $A(BA')_3$  αντίστοιχα. Στην περίπτωση της χρήσης των χλωροσιλανίων ( $CH_3SiCl_3$  και  $SiCl_4$ ) η χρησιμότητά τους ήταν διττή αφού σε μεγάλη περίσσεια αυτών γίνεται ελεγχόμενα η πλήρης αντικατάσταση ενός ατόμου χλωρίου από τον κλάδο A (PS) και κατόπιν μέσω περίσσειας των κλάδων  $A'B$  γίνεται η αντικατάσταση των υπολοίπων ατόμων χλωρίου (2 ή 3 που είχαν απομείνει στο αντίστοιχο χλωροσιλάνιο). Η πορεία αυτή φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 3.1).



**Σχήμα 3.3:** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου  $PS(PI-b-PS')_n$ , όπου  $n = 2$  ή  $3$  μέσω σύζευξης με κατάλληλα χλωροσιλάνια ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων.

## Κεφάλαιο 4

### 4.1 Μικροφασικός Διαχωρισμός

#### 4.1.1 Γενικά

Τα συμπολυμερή μπορούν να αυτοοργανώνονται σε καλά καθορισμένες και οργανωμένες δομές με περιοδικότητα μερικών μόλις νανομέτρων (10-100nm) ανάλογα με το μέγεθος των αλυσίδων (εξάρτηση από το μοριακό βάρος). Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στις αλυσίδες των συστάδων ενώ το είδος οργάνωσης των μικροφάσεων αυτών μπορεί να ελεγχθεί με την μεταβολή του μοριακού βάρους, της αρχιτεκτονικής και της σύστασης. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο μορφολογικός χαρακτηρισμός συμπολυμερών και τριπολυμερών χρίζει ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος και κατά καιρούς έχουν γίνει πολλές μελέτες τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές για την σχέση δομής-ιδιοτήτων τόσο σε τήγμα (bulk) όσο και σε λεπτά υμένια (thin film) για πιθανή εφαρμογή στην νανοτεχνολογία.

#### 4.1.2 Διαχωρισμός Μικροφάσεων Δυσσταδικών Γραμμικών Συμπολυμερών με Δύο Συστάδες

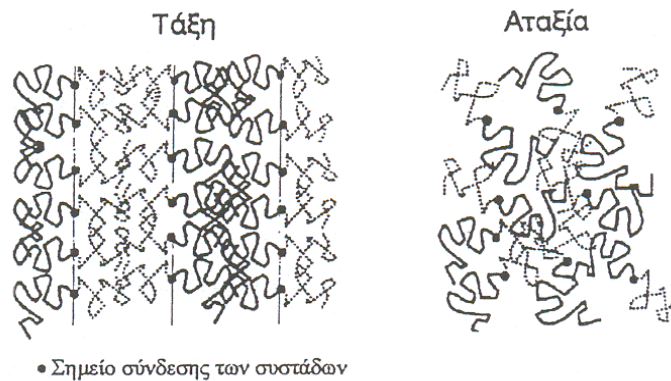
Τα συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν τις αλυσίδες των ανόμοιων πολυμερικών συστατικών τους χημικά ενωμένες με ομοιοπολικό δεσμό και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συμβατότητάς τους. Η ενθαλπική παράμετρος που καθορίζει τον μικροφασικό διαχωρισμό είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins,  $\chi$ . Εξαιτίας του εντοπισμού του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των δύο διαφορετικών αλυσίδων στην εντροπική παράμετρο εκτός από την μεταβολή της εντροπίας λόγω ανάμειξης ( $\Delta S_m$ ) πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η συνεισφορά από την απαίτηση το κομβικό σημείο να εντοπίζεται στην επιφάνεια που διαχωρίζει τις διαφορετικής χημικής σύστασης αλυσίδες ( $\Delta S_j$ ). Το ποσοστό επίδρασης στην συνολική τιμή του  $\Delta S$  από το  $\Delta S_j$  εξαρτάται απόλυτα από το μέγεθος των αλυσίδων επομένως από τα μοριακά χαρακτηριστικά τους, άρα τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού  $N$  ( $N=N_A+N_B$ , όπου  $N_A$  και  $N_B$  είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της πολυμερικής αλυσίδας A και B αντίστοιχα). Επομένως στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από:

- i. την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$
- ii. τον ολικό βαθμό πολυμερισμού  $N$
- iii. το κλάσμα όγκου του ενός συστατικού  $\phi_A$  (αφού ισχύει ότι  $\phi_A + \phi_B = 1 \rightarrow \phi_B = 1 - \phi_A$ ) και
- iv. την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς, δηλαδή εάν είναι γραμμικό ή μη.

Πρέπει να τονιστεί ότι μέχρι τώρα η επίδραση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής συμπολυμερούς στον μικροφασικό διαχωρισμό έχει μελετηθεί λιγότερο λόγω της μειωμένης δυνατότητας σύνθεσης συμπολυμερών με συγκεκριμένη αρχιτεκτονική. Στην κατάσταση

ισορροπίας οι μακρομοριακές αλυσίδες τοποθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να βρίσκεται στην ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Όταν η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  αυξάνεται (για παράδειγμα με μείωση της θερμοκρασίας), οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς μειώνονται. Αν ο παράγοντας  $N$  είναι αρκετά μεγάλος, οι ετεροεπαφές ελαττώνονται με μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να απομακρύνονται από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Ο τοπικός διαχωρισμός φάσεων που προκαλείται ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς, ονομάζεται διαχωρισμός μικροφάσεων (Σχήμα 4.1). Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι αν το  $\chi$  ή το  $N$  μειωθεί αρκετά οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν έναντι των ενθαλπικών και το σύστημα θα οδηγηθεί σε μία ανοργάνωτη κατάσταση <sup>6</sup>.

Για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές η μετάπτωση από την ανοργάνωτη στην οργανωμένη κατάσταση και αντίστροφα συμβαίνει όταν  $\chi N \sim 10$ . Η μετάπτωση που σχετίζεται με τη μετάβαση από την κατάσταση αταξίας σε κατάσταση οργανωμένων μικροφάσεων (μείωση ετεροεπαφών) ονομάζεται μετάπτωση τάξης-αταξίας (order-disorder transition, ODT) ή μετάπτωση διαχωρισμού μικροφάσεων (microphase separation transition, MST) και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα λέγεται θερμοκρασία διαχωρισμού μικροφάσεων ( $T_{ODT}$ ). Για ένα συμμετρικό ( $\phi_A = \phi_B = 0,5$ ) γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές η τιμή του γινομένου  $\chi N$  που παρατηρείται η μετάπτωση τάξης-αταξίας είναι  $\chi N_{ODT} \sim 10,5$ .



**Σχήμα 4.1:** Η κατάσταση τάξης (αριστερά) και της αταξίας (δεξιά) σε ένα τμήμα συμμετρικού συμπολυμερούς κατά συστάδες. Η κατάσταση τάξης χαρακτηρίζεται από διαχωρισμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών όπου τα σημεία σύνδεσης των συστάδων βρίσκονται πάνω στη μεσεπιφάνεια.

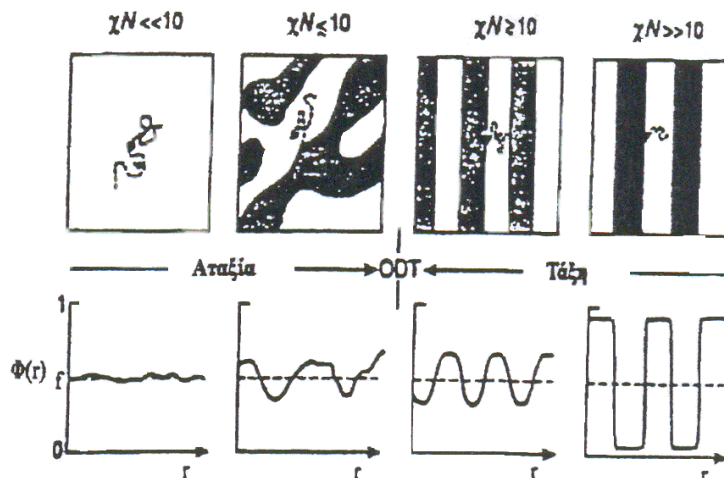
Οι διαχωρισμένες φάσεις μπορούν να οργανωθούν σχηματίζοντας ποικιλία δομών, με τις συστάδες να είναι είτε άμορφες είτε κρυσταλλικές. Το είδος της μορφολογίας που θα υιοθετηθεί

από το πολυμερικό τήγμα μόλις προκύψει ο διαχωρισμός μικροφάσεων εξαρτάται μόνο από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας.

Έχουν βρεθεί δύο περιοχές άμεσα συνδεδεμένες με το είδος του διαχωρισμού των μικροφάσεων. Η πρώτη οριακή αυτή περιοχή ονομάζεται όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit – WSL) με  $10,5 \leq \chi N \leq 12,5$ . Όταν  $\chi N \ll 10,5$  το σύστημα βρίσκεται σε ανοργάνωτη κατάσταση και συγκεκριμένα στην κατάσταση αταξίας όπου η μέση συγκέντρωση καθενός από τα συστατικά είναι σταθερή σε κάθε σημείο του πολυμερικού τήγματος και ίση με το κλάσμα όγκου του συστατικού αυτού μέσα στο μόριο. Στην κατάσταση αυτή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων A και B είναι πολύ ασθενείς με αποτέλεσμα κάθε πολυμερική αλυσίδα να έχει τις αδιατάρακτες διαστάσεις. Με μείωση της θερμοκρασίας ή αύξηση του γινομένου  $\chi N$  το σύστημα διέρχεται από την αταξία στην τάξη. Να τονιστεί ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας αφού ισχύει:  $\chi = aT^{-1} + b$ , όπου  $a, b$  σταθερές ανάλογα με το είδος των συστάδων. Κατά τη μετάπτωση αυτή οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των A και B είναι ακόμα αρκετά ασθενείς και εμφανίζεται ακόμα σημαντικό ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού να διαφοροποιούνται λίγο από τη μέση συγκέντρωση του δείγματος από σημείο σε σημείο. Επομένως ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται ως διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο και χαρακτηρίζεται από ευρείες σχετικά μεσεπιφάνειες μεταξύ των φάσεων, ενώ στην περίπτωση του συμμετρικού πολυμερούς με δύο συστάδες η διακύμανση αυτή περιγράφεται ως μία ημιτονοειδής συνάρτηση.

Η δεύτερη οριακή περιοχή αποκαλείται όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit – SSL) και παρατηρείται σε περιοχές όπου  $\chi N \gg 10$  και συγκεκριμένα όταν ισχύει  $\chi N > 100$ . Στην περιοχή αυτή οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αλυσίδες A και B είναι τόσο ισχυρές ώστε να διαχωρίζονται άμεσα σε σχεδόν ομογενείς μικροπεριοχές που χαρακτηρίζονται από μικρές σε πάχος μεσεπιφάνειες όπου τοποθετούνται τα σημεία επαφής (κομβικά σημεία ή ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των δύο διαφορετικών αλυσίδων) των δύο συστάδων. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από τη μία μικροφάση στην άλλη η σύσταση αλλάζει απότομα όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2.

Στην περίπτωση αυτή ο ενθαλπικός όρος της ολικής ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας διότι μόνο εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται με επέκταση των αλυσίδων αρκετά μακριά από τη μεσεπιφάνεια. Το αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι οι διαστάσεις των αλυσίδων διαφορετική από τις αδιατάρακτες και η αναμιξιμότητα μεταξύ των δύο αλυσίδων είναι σχεδόν μηδενική.

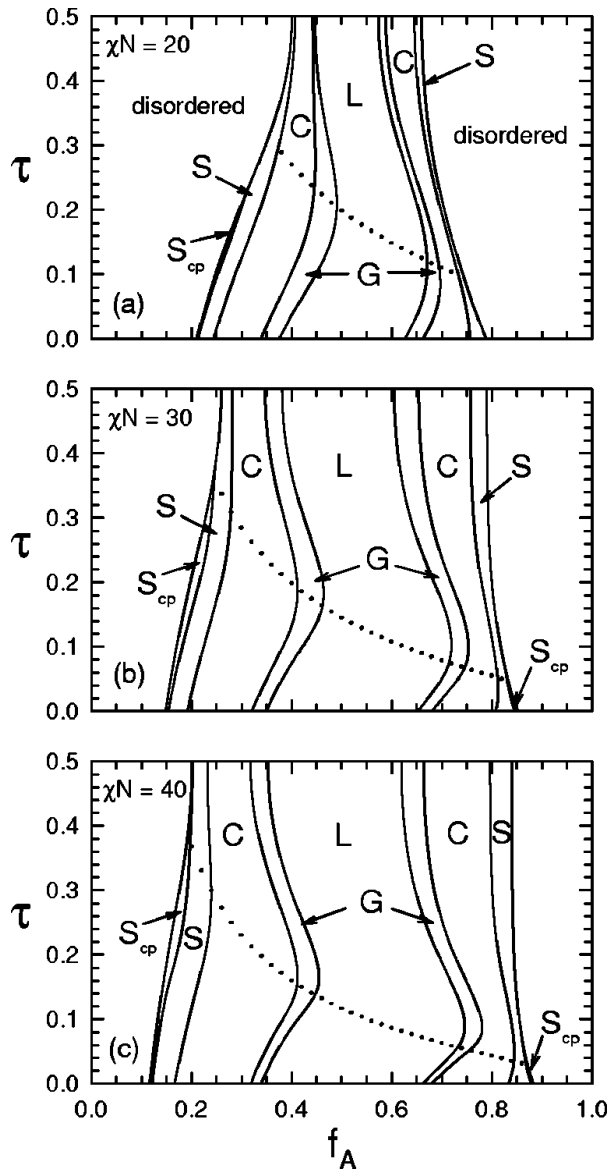


**Σχήμα 4.2:** Σχηματική παράσταση διαχωρισμού φάσεων κατά τη μετάπτωση τάξης-αταξίας και θεωρητικά προφίλ σύστασης σε απόσταση  $r$  εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες που εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία.  $\Phi(r)$  είναι η σύσταση σε απόσταση  $r$  και  $f$  η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.

#### 4.1.3 Διαχωρισμός Μικροφάσεων Ασύμμετρων Τρισυσταδικών Γραμμικών Συμπολυμερών (ABA') και Μικτόκλωνων Αστεροειδών [A(BA')<sub>n</sub>]<sup>1,30</sup>

Στην περίπτωση των ασύμμετρων τρισυσταδικών συμπολυμερών εκτός από την αλλαγή στην αρχιτεκτονική (τρεις αντί για δύο συστάδες) θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι παράμετροι. Επομένως εκτός από τον βαθμό πολυμερισμού  $N$  και την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$  υπεισέρχεται και νέος εντροπικός όρος που συμβολίζεται ως  $\tau$ . Το  $\tau$  συμβολίζει το μέγεθος της ασυμμετρίας μεταξύ των δύο ακραίων συστάδων με διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά ( $A$  και  $A'$ ) και προσδιορίζεται από τον τύπο  $\tau = \frac{N_A}{N_A + N_{A'}}$  όπου  $N_A$

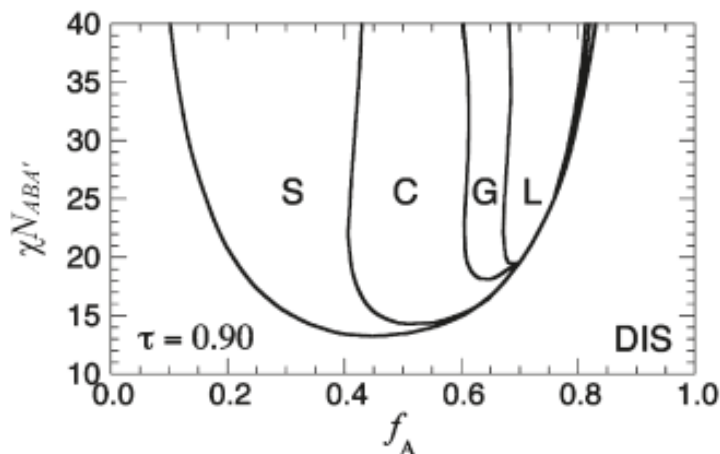
είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας  $A$  και  $N_{A'}$  ο αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας  $A'$ . Η ιδανική περίπτωση ισχύει όταν  $\tau = 0,5$  οπότε προκύπτει συμμετρικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου A-b-B-b-A. Όταν το  $\tau$  προσεγγίζει το 0 ( $N_A < N_{A'}$ ) ή το 1 ( $N_A > N_{A'}$ ) τότε το διάγραμμα φάσης των συμπολυμερών εμφανίζει αξιοσημείωτες διαφορές. Οι μορφολογίες που προκύπτουν όταν  $\tau \neq 0,5$  είναι οι αναμενόμενες όπως: φυλλοειδής (L), διπλό γυροειδές (G), κύλινδροι (C), σφαίρες (S) και επίσης μία ακόμα δομή που έχει χαρακτηριστεί ως στενά διατεταγμένες σφαίρες (S<sub>CP</sub>). Επιπλέον η μορφολογία των διατηρητώμενων φύλλων (Perforated Lamellae ή PL) γίνεται ιδιαίτερα μετασταθής μεταξύ των ορίων των φύλλων και του διπλού γυροειδούς όπως αναπαριστάται και στο Σχήμα 4.3.



**Σχήμα 4.3:** Διάγραμμα φάσης για ασύμμετρο τρισυσταδικό συμπολυμερές  $ABA$  μεταξύ του συμπολυμερούς ( $\tau=0$ ) και του συμμετρικού τρισυσταδικού ( $\tau=0,5$ ) σε (α)  $\chi N=20$ , (β)  $\chi N=30$  και (γ)  $\chi N=40$ <sup>1</sup>.

Ο Fredrickson και η ομάδα του<sup>1</sup> μελέτησαν δείγματα του τύπου  $A(BA')_n$  με  $n = 3$  και για υψηλή παράμετρο ασυμμετρίας  $\tau=0,90$  και παρατήρησαν ότι η δομή των σφαιρών είναι σταθερή για συνολικό κλάσμα όγκου των συστάδων  $A$  και  $A'$ ,  $\phi_{A+A'} = 0,48$  και η μορφολογία των κυλίνδρων στο  $\phi_{A+A'} = 0,70$  όπως φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 4.4. Να σημειωθεί ότι στο νέο διάγραμμα φάσεων για κλάσματα όγκου  $\phi_{A+A'} > 0,80$  προκύπτει η μετάπτωση από την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων ( $L$ ) στην αταξία ( $DIS$ ).

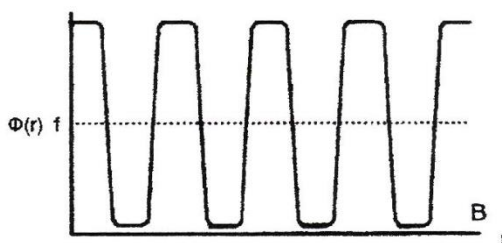




Σχήμα 4.4. Διάγραμμα φάσης για συμπολυμερή τύπου  $A(BA')_3$  με λόγο ασυμμετρίας  $\tau=0,9^1$ .

## 4.2 Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

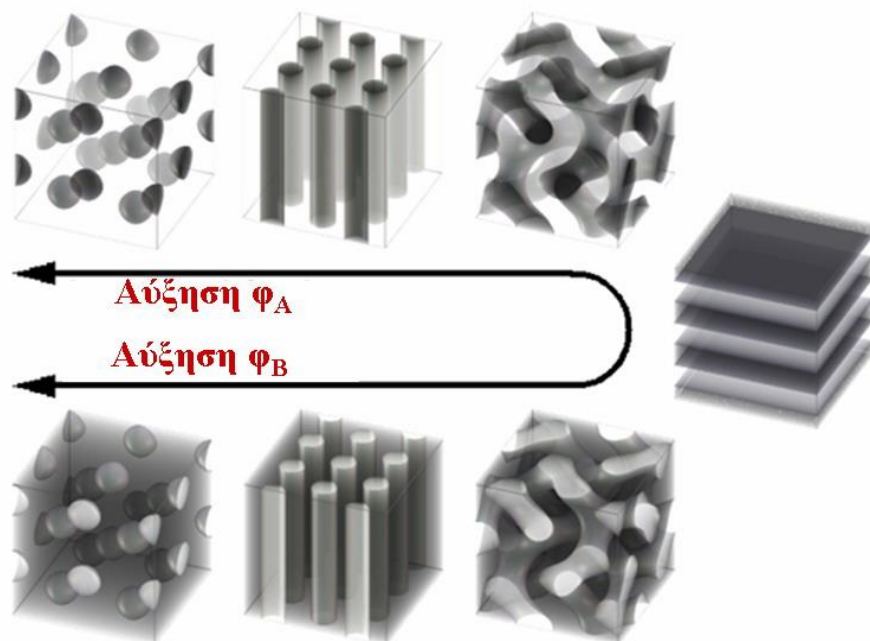
Οι πρώτες μελέτες που αφορούν στο μικροφασικό διαχωρισμό ήταν επικεντρωμένες στον τρόπο με τον οποίο αυτοοργανώνονται τα πολυμερή για τιμές  $\chi N > 100$ , δηλαδή στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5: Θεωρητικό προφίλ σύστασης σε απόσταση  $r$  εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες που εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία.  $\Phi(r)$  είναι η σύσταση σε απόσταση  $r$  και  $f$  η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.

Ο συνδυασμός ανιοντικού πολυμερισμού (για τη σύνθεση πρότυπων πολυμερών) και μεθόδων χαρακτηρισμού όπως είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) και η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS), οδήγησε στη λήψη εικόνων TEM φωτεινού πεδίου και διαγραμμάτων SAXS οργανωμένων δομών σε γραμμικά δυσταδικά συμπολυμερή (π.χ. PS-b-PI, που αποτελούν δύο από τις βασικές συστάδες που των γραμμικών τρισυσταδικών και μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών της παρούσας διατριβής). Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι όλα τα δείγματα υπόκεινται ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία ( $150^\circ\text{C}$ ) και χρωματισμό με οξείδια βαρέων μετάλλων (π.χ. τερτοξείδιο του οσμίου,  $\text{OsO}_4$ , για την βαφή πολυδιενίων σε δείγματα PS/PI ή PB).

Στο Σχήμα 4.6 παρατίθενται οι βασικές μορφολογίες για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή (του τύπου A-b-B) με βάση το κλάσμα όγκου του συστατικού A<sup>31</sup> και είναι οι εξής:

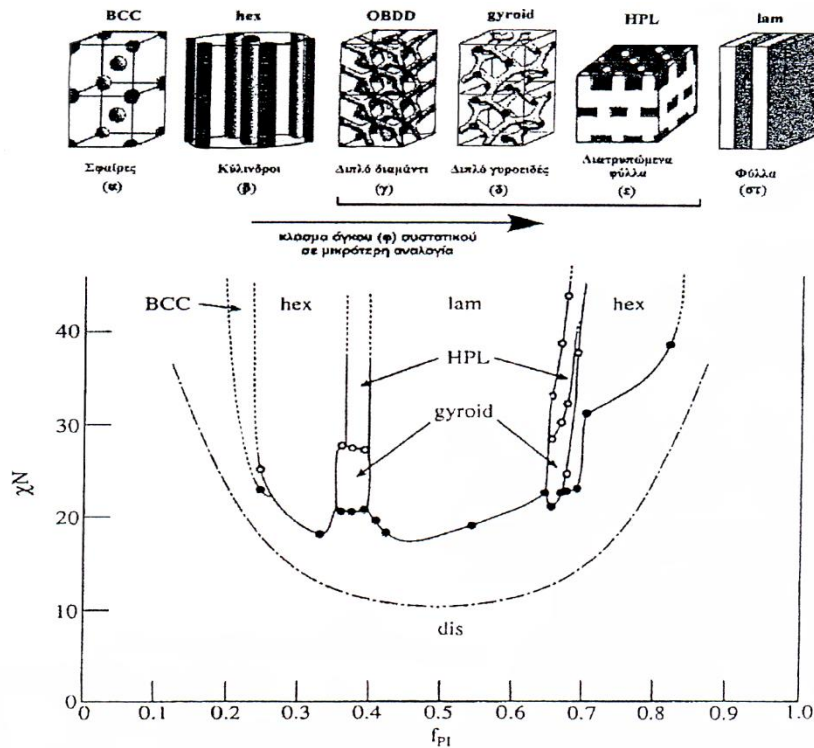


**Σχήμα 4.6:** Παρατηρούμενες μορφολογίες συμπολυμερών τύπου A-b-B ανάλογα με το κλάσμα όγκου κάθε συστατικού<sup>32</sup>.

- **σφαίρες** του συστατικού με τη μικρότερη αναλογία οργανωμένες σε χωροκεντρωμένο πλέγμα (bcc, body centered cubic) μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού (Σχήμα 4.7α). Η δομή παρατηρείται όταν  $\phi < 0,18$ .
- **κύλινδροι** του συστατικού με την μικρότερη αναλογία, οργανωμένοι σε δισδιάστατη εξαγωνική δομή (hcp, hexagonally closed packed) μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού (Σχήμα 4.7β). Η δομή παρατηρείται όταν  $0,18 < \phi < 0,27$ .
- οργανωμένη **δομή διπλού γυροειδούς** (Gyroid) που αποτελείται από δύο ανεξάρτητα και αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία με δομή αριστερόστροφης και δεξιόστροφης έλικας για κάθε ένα συστατικό μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού (Σχήμα 4.7δ), ενώ αποδείχτηκε ότι η δομή αυτή είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από εκείνη του διπλού διαμαντιού (OBDD, ordered bicontinuous double diamond). Πρέπει να τονιστεί ότι μόνο ένα δείγμα εμφανίζει τη δομή OBDD με πολύπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Η δομή του διπλού γυροειδούς παρατηρείται όταν  $0,27 < \phi < 0,34$ .
- **εξαγωνικά διατρυπώμενα φύλλα** (HPL) (Σχήμα 4.7ε), όταν  $0,27 < \phi < 0,34$  και  $\chi N = 28-55$ .

- **εναλλασσόμενα φύλλα** (φυλλοειδής μορφολογία) των δύο συστατικών (Σχήμα 4.7στ), όταν  $0,34 < \phi < 0,66$ .

Θεωρητικές μελέτες σχετικά με τη μορφολογία ισορροπίας στο όριο ισχυρού διαχωρισμού αναπτύχθηκαν κυρίως για να εξηγήσουν τις φυσικές αρχές που καθορίζουν την οργάνωση των μικροπεριοχών που σχηματίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες και τη σειρά των μορφολογιών που παρατηρούνται.



**Σχήμα 4.7:** Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρήθηκαν πειραματικά για δισυσταδικά συμπολυμερή και πειραματικό διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερή τύπου *PS-*b*-PI*. Στον άξονα των *x* δείχνεται το κλάσμα όγκου του πολυϊσοπρενίου και στον άξονα των *y* το γινόμενο  $\chi N$ <sup>31</sup>.

## **Κεφάλαιο 5**

### **Χαρακτηρισμός Πολυμερών**

#### **5.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών**

##### **5.1.1 Εισαγωγή**

Ο μοριακός χαρακτηρισμός αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την πλήρη ταυτοποίηση ενός πολυμερικού υλικού. Τα πρότυπα συμπολυμερή κατά συστάδες εμφανίζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος. Βασικό στόχο αποτελεί ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών και της σύστασης ώστε να καθοριστεί ο βαθμός ομοιογένειας των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων των αντιδράσεων πολυμερισμού.

##### **5.1.2 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography - SEC)<sup>33</sup> ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (GPC) αποτελεί την πιο γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγάλων μορίων όπως είναι τα πολυμερή. Η απλότητα της μεθόδου, η γρήγορη αναλυτική ικανότητα αλλά και η δυνατότητα εύρεσης προσεγγιστικού μέσου μοριακού βάρους τόσο κατά αριθμό όσο και κατά βάρος αποτελούν τους κυριότερους λόγους της ευρείας χρήσης της.

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

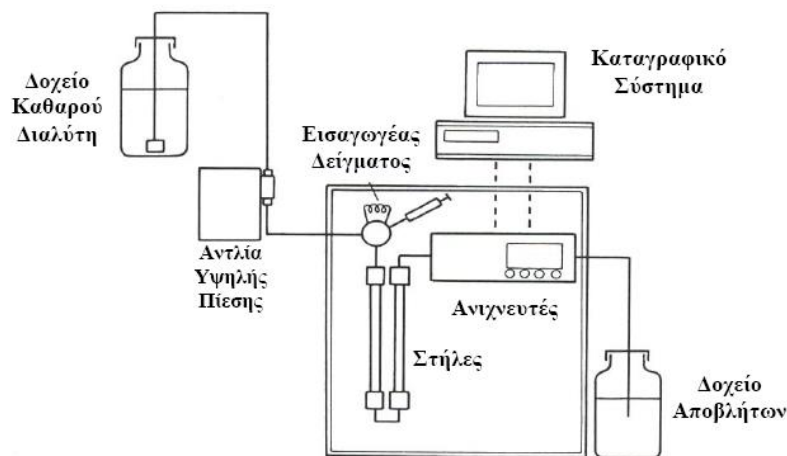
Η διαδικασία χαρακτηρισμού γίνεται μέσω διάλυσης του πολυμερούς σε διαλύτη, το διάλυμα εισέρχεται σε χρωματογραφικές στήλες με κατάλληλο πληρωτικό υλικό (silica gel, δικτυωμένο PS) και κατόπιν εκκλούνται ανάλογα με το μέγεθος και το είδος τους. Η διαχωριστική ικανότητα μίας τέτοιας μονάδας εξαρτάται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

Επειδή ο διαχωρισμός βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, κατά τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης. Όταν εξετάζονται πολύπλοκες αρχιτεκτονικές τα αποτελέσματα που εξάγονται και σχετίζονται με το μοριακό βάρος είναι μόνο ποιοτικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υδροδυναμικός όγκος των συμπολυμερών εξαρτάται και από την δομή και από την σύσταση. Η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, την θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.

Τα βασικά μέρη μίας οργανολογίας χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι:

1. Ένα αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη
2. Ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης
3. Εισαγωγή δείγματος
4. Στήλες με το πορώδες υλικό (τουλάχιστον 3) που είναι συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο (οργανικές στήλες)
5. Ανιχνευτές Δείκτη Διάθλασης (Refractive Index - RI) και Υπεριώδους (Ultra Violet - UV) σε σειρά με τις στήλες. Υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν και άλλοι ανιχνευτές όπως Ανιχνευτής Σκέδασης Φωτός Λείξερ υπό Δύο Γωνίες (Two Angle Laser Light Scattering – TALLS).
6. Καταγραφικό σύστημα
7. Αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων

Η διάταξη της συσκευής SEC απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1:



**Σχήμα 5.1:** Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).

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

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

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

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

Η βαθμονόμηση του οργάνου, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής, γίνεται με οκτώ πρότυπα PS που καλύπτουν εύρος μοριακών βαρών  $M_p$  (μοριακό βάρος στο μέγιστο της κάθε κορυφής) από 4.300 g/mol έως 3.000.000 g/mol. Πάντα πριν την μέτρηση αγνώστου δείγματος εξετάζεται εκ' νέου η σταθερότητα του μηχανήματος χρησιμοποιώντας πρότυπα PS που είχαν χρησιμοποιηθεί για την βαθμονόμηση του οργάνου. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις GPC στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι χρωματογράφος PL-50 κάνοντας διαλύματα των δειγμάτων σε τετραϋδροφουράνιο (THF) στους 30°C.

### **5.1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές χρησιμοποιούνται κυρίως για ενώσεις χαμηλών μοριακών βαρών. Αυτή που κυρίως χρησιμοποιείται στα πολυμερή είναι η φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy). Αποτελεί τεχνική που παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση των δομικών μονάδων και την στερεοχημική διαμόρφωση των πολυμερικών μορίων<sup>34</sup>.

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές NMR, είτε σε διάλυμα, είτε σε στερεά κατάσταση (ιδιαίτερα για μη διαλυτά υλικά) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό των συμπολυμερών κατά συστάδες επομένως και στην περίπτωση ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου ABA' (είτε γραμμικού είτε μη γραμμικού). Τα ποιοτικά και ποσοτικά συμπεράσματα που εξάγονται από μία τέτοια τεχνική βασίζονται στην ανάλογη σχέση που υπάρχει μεταξύ της παρατηρούμενης μέγιστης έντασης σε ένα φάσμα NMR και του αριθμού πυρήνων που παράγουν το αντίστοιχο σήμα.

Διάφοροι τύποι πυρήνων μπορούν να χρησιμοποιηθούν, με πιο διαδεδομένους στις πολυμερικές ενώσεις του πρωτονίου ( $^1\text{H}$ ) NMR και άνθρακα ( $^{13}\text{C}$ ) NMR. Για την μελέτη των τριπολυμερών της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το NMR πρωτονίου. Ένα μειονέκτημα είναι ότι τα φάσματα αυτά είναι μερικές φορές κακώς λαμβανόμενα με ευρείες γραμμές επικάλυψης, κατάσταση που έχει βελτιωθεί αρκετά με την χρήση εξοπλισμού υψηλών μαγνητικών πεδίων (έως και 600 MHz).

Η λήψη λοιπόν ενός ικανοποιητικού και αρκετά αναλυτικού φάσματος NMR απαιτεί την εφαρμογή ενός σταθερού εξωτερικού πεδίου. Επιπλέον το τοπικό μαγνητικό στην περιοχή του δείγματος θα πρέπει να είναι ομοιογενές, δηλαδή όλη η ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να υφίσταται την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. Δυστυχώς, η σημερινή τεχνολογία των μαγνητών δεν παρέχει υψηλό βαθμό ομοιογένειας με αποτέλεσμα την ασύμμετρη παραμόρφωση των κορυφών απορρόφησης.

Βελτίωση της ομοιογένειας του πεδίου επιτυγχάνεται με την χρήση βοηθητικών πηνίων, το καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από αυστηρώς καθορισμένη γεωμετρία. Πολλά από τα πηνία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συνεπώς αρκετές επαναλαμβανόμενες προσπάθειες απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός ομοιογένειας.

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

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

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να επηρεάζεται πεδίο  $B_{loc}$  διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο  $B$ , σύμφωνα με τη σχέση που ακολουθεί:

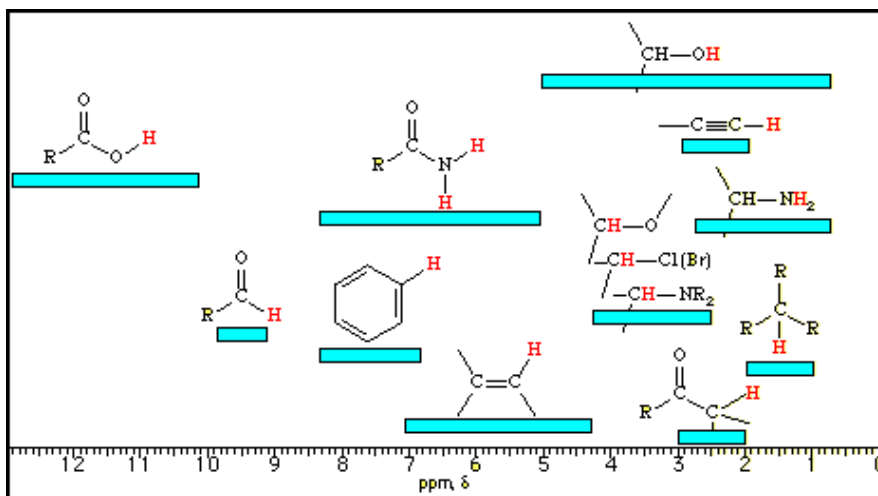
$$B_{loc} = B(1 - \sigma) \quad (5.1)$$

όπου  $\sigma$  είναι η σταθερά προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και άρα και τον βαθμό προάσπισής του. Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ( $Si(CH_3)_4$ ), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση  $\delta$  ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (5.2)$$

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

όπου  $B_\alpha$  και  $B_\delta$  τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ  $\nu_\alpha$  και  $\nu_\delta$  οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του  $\sigma$ ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Ακόλουθα δίνονται οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων για κάποια χαρακτηριστικά μόρια (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2: Σχηματική απεικόνιση των χημικών μετατοπίσεων κοινών ενεργών ομάδων.



Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ακριβής σύσταση συμπολυμερών (Πίνακας 5.1).

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κάθε κορυφής βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που λαμβάνεται δίνεται από τον τύπο  $(2n_x I_x + 1)$ , όπου  $n_x$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και  $I_x$  το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του  $^1\text{H}$  και του  $^{13}\text{C}$ , όπου το spin τους είναι  $I=1/2$ , η παραπάνω σχέση ανάγεται στην  $n_x + 1$ , ενώ οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος  $(1 + x)^n$ . Για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

**Πίνακας 5.1:** Είδος, αριθμός και χημική μετατόπιση πρωτονίων για το PB, το PI, το PS και το PDMS.

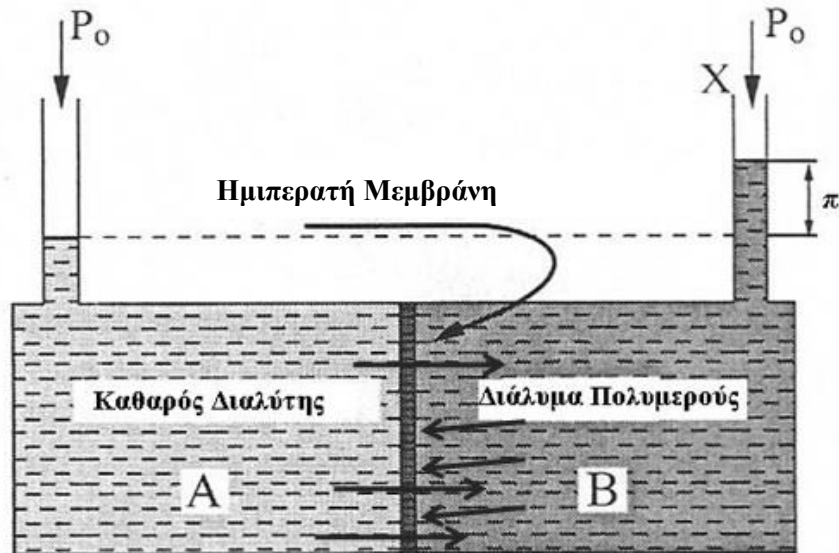
Πολυμερές	Είδος-Αριθμός πρωτονίων	Προσθήκη	Χημική μετατόπιση (ppm)
PI	Ολεφινικό (1)	1,4	5,12
	Ολεφινικά (2)	3,4	4,70
	Ολεφινικό (1)	1,2	5,82
	Ολεφινικά (2)	1,2	5,00
PS	Αρωματικά (5)	---	6,30-7,20
PDMS	Ολεφινικά (6)		0.5

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις  $^1\text{H-NMR}$  στα πλαίσια της εργασίας αυτής είναι φασματοφωτόμετρο Bruker AVANCE II κάνοντας διαλύματα των δειγμάτων σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) στους  $30^\circ\text{C}$ . Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό UYNMR (Bruker).

#### 5.1.4 ΟσμOMETΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Η τεχνική με την οποία υπολογίζεται με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμόν,  $\overline{M}_n$  ενός πολυμερούς είναι η οσμOMETΡΙΑ μεμβράνης. Η οργανολογία της οσμOMETΡΙΑΣ μεμβράνης<sup>33</sup> 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 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 5.3)



**Σχήμα 5.3:** 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:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (5.3)$$

Στην παραπάνω σχέση  $\pi$  είναι η ωσμωτική πίεση,  $c$  η συγκέντρωση πολυμερούς σε μονάδες g/ml,  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων,  $\overline{M}_n$  το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς,

Τ η απόλυτη θερμοκρασία και  $A_2$ ,  $A_3$ , κοκ., ο συντελεστής Virial (δεύτερος, τρίτος κοκ.). 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:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + RTA_2c \quad (5.4)$$

Παριστάνοντας γραφικά το πηλίκο της ωσμωτικής πίεσης προς την συγκέντρωση του

διαλύματος, δηλαδή  $\frac{\pi}{c} = f(c)$ , το  $\bar{M}_n$  και ο  $A_2$  προσδιορίζονται με τη βοήθεια της γραφικής παράστασης από τις σχέσεις:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0}} \quad A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT} \quad (5.5)$$

Οι μονάδες μέτρησης του  $\bar{M}_n$  δίνονται σε g/mol και του  $A_2$  σε ml mol/g<sup>2</sup>.

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:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left[\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}^{1/2}\right]^2} \quad A_2 = \frac{2 \text{κλίση}}{\bar{M}_n \left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}^{1/2}} \quad (5.6)$$

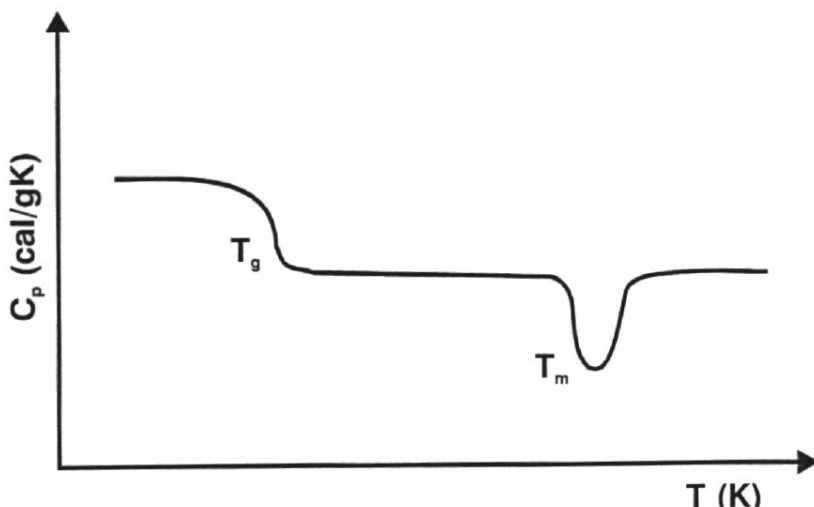
Σε περιπτώσεις υψηλών μοριακών βαρών προκύπτουν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα αν ληφθεί υπόψη και ο τρίτος συντελεστής Virial.

Στο εργαστήριο οι μετρήσεις ωσμωτικής πίεσης για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό,  $\bar{M}_n$ , γίνεται με το ωσμόμετρο Osmomat 090 της εταιρείας Ganotech.

### 5.1.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Τα πολυμερή σε στερεή κατάσταση συμπεριφέρονται ως άμορφα και κρυσταλλικά σώματα<sup>33</sup>. Η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετέπτωσης (glass transition temperature)  $T_g$  και το σημείο τήξεως (melting point)  $T_m$ , που αφορούν το άμορφο και το κρυσταλλικό μέρος του πολυμερούς αντίστοιχα. Η  $T_g$  και η  $T_m$

ορίζονται συνήθως με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC). Η DSC δίνει τις παραπάνω θερμοκρασίες με τη βοήθεια ενός δείγματος αναφοράς. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες αυξάνεται η θερμοχωρητικότητα του πολυμερούς, καθώς τα αντίστοιχα τμήματα των αλυσίδων κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας έτσι μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Η μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση γίνεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και για αυτό η τιμή της  $T_g$  για το ίδιο πολυμερές μπορεί να εμφανίσει διαφορετική τιμή. Ενδεικτικά παρουσιάζεται μία καμπύλη διαφορικής θερμικής ανάλυσης (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.4: Καμπύλη DSC πολυμερούς με άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις.

Υπάρχουν αρκετές παράμετροι που επηρεάζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες (πρόκειται για την ικανότητα της αλυσίδας να περιστρέφεται γύρω από τους δεσμούς που την συγκροτούν - chain stiffness) χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές  $T_g$ , ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες από υψηλότερες τιμές. Όταν οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από δεσμούς που μπορούν να περιστραφούν εύκολα, τότε οι αλυσίδες γίνονται εύκαμπτες. Στα ασύμμετρα πολυμερή, όπως στα πολυμερή βινυλικού τύπου  $CH_2=CHX$ , η πλευρική ομάδα  $-X$  εισάγει αυξημένα ενεργειακά φράγματα, που παρεμποδίζουν την περιστροφή των δεσμών της κύριας αλυσίδας. Με τον τρόπο αυτό η ευκαμψία μειώνεται και η τιμή της  $T_g$  αυξάνεται. Μάλιστα όσο πιο μεγάλος-ογκώδης και άκαμπτος είναι ο υποκαταστάτης τόσο πιο μεγάλη είναι η τιμή της  $T_g$ .

Η  $T_g$  εξαρτάται και από το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς. Είναι γνωστό ότι η υαλώδης μετάπτωση παρατηρείται όταν ενεργοποιούνται τμηματικές κινήσεις των αλυσίδων του πολυμερούς. Τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας που είναι πιο εύκολο να κινηθούν είναι τα ελεύθερα άκρα. Κατά συνέπεια η αύξηση του μοριακού βάρους μειώνει το ποσοστό των ακραίων ομάδων και παρατηρείται αύξηση της  $T_g$ . Από κάποιο μοριακό βάρος και

πάνω η συνεισφορά των άκρων στην κινητικότητα των τμημάτων μίας πολυμερικής αλυσίδας γίνεται αμελητέα, με αποτέλεσμα πάνω από αυτό το κρίσιμο σημείο να μην μεταβάλλεται η  $T_g$  του πολυμερούς. Η σχέση που ισχύει είναι η εξής:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (5.7)$$

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

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες παρουσιάζουν διαχωρισμό σε φάσεις σε αντίθεση με μίγματα ομοπολυμερών. Η εύρεση του αριθμού και της τιμής  $T_g$  δίνει πληροφορίες σχετικά με την κατάσταση του μίγματος. Ισχυρός διαχωρισμός των φάσεων συνεπάγεται δύο  $T_g$ , στις αντίστοιχες τιμές  $T_g$  των δυο συστάδων ομοπολυμερών. Σε ορισμένες περιπτώσεις διφασικών συστημάτων, η κρυστάλλωση των συστατικών έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός  $T_g$ , παρόλο που η μικροσκοπία διαχωρίζει τις μικροφάσεις των δύο συστατικών. Επίσης όταν η  $T_g$  των δύο συστατικών του συμπολυμερούς δεν διαφέρουν σημαντικά, η χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δεν τις ξεχωρίζει παρόλο που το σύστημα είναι διφασικό.

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

$$T_g = T_{g1}W_1 + T_{g2}W_2 \quad (5.8)$$

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

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (5.9)$$

Όπου  $T_{g1}$  και  $T_{g2}$  οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο ομοπολυμερών και  $W_1$  και  $W_2$  τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στο συμπολυμερές.

Η διάταξη DSC που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής είναι το DSC Q20 από την εταιρία TA instruments.

## 5.2 Προετοιμασία Δειγμάτων Για Μορφολογικό Χαρακτηρισμό

### 5.2.1 Εισαγωγή

Τα δείγματα που προορίζονται για την μορφολογική μελέτη τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης<sup>35</sup> (TEM) πρέπει να προσαρμόζονται σε κατάλληλα υποστρώματα ή μεταλλικές επιφάνειες. Τέτοιου είδους υποστρώματα διαθέτουν διάμετρο 2-3 mm στηρίζοντας τα στο σημείο υποδοχής του δείγματος. Ένα τυπικό υπόστρωμα του δείγματος συνηθίζεται να έχει τετραγωνικό σχήμα αλλά μερικά υλικά τοποθετούνται σε ορθογώνια, εξαγωνικά υποστρώματα ή σε απλές οπές. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των υποστρωμάτων

κατασκευάζονται από χαλκό αλλά και βηρύλλιο, χρυσό, δύστηκτα πολυμερή αλλά και αλουμίνιο βρίσκοντας διάφορες εφαρμογές, ανάλογα με την χημική τους αντοχή αλλά και από το είδος της ανάλυσης που πρόκειται να πραγματοποιηθεί.

### **5.2.2 Μικροτόμηση**

Οι μέθοδοι μικροτόμησης ή τεμαχισμού περιλαμβάνουν την προετοιμασία λεπτών υμενίων του υλικού που προορίζεται για μικροσκοπική παρατήρηση. Γενικά, η μικροτόμηση αποτελεί μέθοδο που εφαρμόζεται από την ανακάλυψη των πρώτων οπτικών μικροσκοπίων που λειτουργούν με την αρχή της διέλευσης φωτός. Τα μικροτομημένα τμήματα του υλικού προκύπτουν με την βοήθεια ατσάλινων ή γυάλινων μαχαιριών σε διαστάσεις πάχους 1-40 μm. Για την προετοιμασία πολύ μικρού πάχους δειγμάτων ακολουθείται η μέθοδος της υπερμικροτόμησης. Τα υπερμικροτομημένα υμένια κόβονται με υάλινο ή αδαμάντινο αυτή τη φορά μαχαίρι σε διαστάσεις πάχους 30-100 nm. Εάν απαιτείται για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων τόσο οπτική όσο και TEM μικροσκοπία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα ίδια υμένια. Συνοψίζοντας, η οπτική παρατήρηση παρέχει μία επιφανειακή άποψη για τα δείγματα ενώ η TEM παρατήρηση μπορεί να μελετήσει τα δείγματα με υψηλότερη μεγέθυνση και εις βάθος του λεπτού υμενίου.

### **5.2.3 Χρωματισμός με Οξειδία Βαρέων Μετάλλων**

Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης η οπτική αντίθεση της εικόνας προέρχεται από τις διαφοροποιήσεις στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα κατά μήκος της υπό εξέταση δομής. Δυστυχώς, όπως τα περισσότερα βιολογικά υλικά έτσι και τα πολυμερή συντίθεται από χαμηλού ατομικού βάρους στοιχεία, παρόμοια μεταξύ τους (συνήθως C και H) και έτσι παρουσιάζουν μικρή διαφοροποίηση ως προς την ηλεκτρονιακή τους πυκνότητα. Μέθοδοι που έχουν αποδειχθεί χρήσιμες για την οπτική αντίθεση των πολυμερικών συστάδων περιλαμβάνουν την επισκίαση τους με ένα βαρύ μέταλλο μέσω εναπόθεσης υπό κενό και γενικά τον χρωματισμό με την προσθήκη ατόμων ανάλογα με την εκάστοτε δομή και χημική σύσταση των συστάδων.

Σε γενικές γραμμές, ο χρωματισμός αναφέρεται στον εμπλουτισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επιφάνεια του πολυμερούς προκειμένου να αυξηθεί η πυκνότητα σε μία εκ των συστάδων οδηγώντας έτσι στην παρατήρηση του μικροφασικού διαχωρισμού.

Ο χρωματισμός των πολυμερών με οξειδία βαρέων μετάλλων διεξάγεται συνήθως μετά την μικροτόμηση. Πιο αναλυτικά, είτε εμβαπτίζεται στο διάλυμα μεταλλικού οξειδίου είτε εναποτίθεται υπό μορφή σταγονιδίων. Τα πολυσυσταδικά πολυμερή που απαρτίζονται από μια ελαστομερική φάση (πολυδιένια) συνηθίζεται να χρωματίζεται με τετροξείδιο του οσμίου, μία

τεχνική που πρωτοεμφανίστηκε από τους Andrews και Stubbs<sup>32</sup>. Στη συνέχεια, η περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνικής από τον Kato απέφερε την παρατήρηση της μορφολογίας τροποποιημένων ελαστομερικών πλαστικών (unsaturated latex particles).

Σε μία εικόνα TEM το πολυβουταδιένιο στα συμπολυμερή τύπου ABS [πολυ(ακετυλονιτρίλιο)-b-πολυ(βουταδιένιο)-b-πολυ(στυρένιο)] στην μη χρωματισμένη του μορφή δεν διαφοροποιείται από τις άλλες συστάδες ενώ όταν τα ελαστομερικά σωματίδια εμπλουτιστούν με βαρέα μέταλλα λόγω της αύξησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας άρα και της αντίθεσης μεταξύ των συστάδων ήταν δυνατή η απεικόνιση αυτών σε εικόνες TEM φωτεινού πεδίου.

### **5.3 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών**

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός ακολουθεί τη σύνθεση και το μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών, και δίνει πληροφορίες για την οργάνωση των αλυσίδων του πολυμερικού υλικού.

#### **5.3.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)**

Μέχρι σήμερα η καταλληλότερη μέθοδος χαρακτηρισμού για την πιστοποίηση μικροφασικού διαχωρισμού στα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Πρόκειται για τεχνική χαρακτηρισμού σε στερεά κατάσταση όπου μία δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο υπό εξέταση υλικό ώστε να προκύψουν εικόνες δειγμάτων σε μικροσκοπική κλίμακα. Η διεξαγωγή του χαρακτηρισμού γίνεται υπό κενό αφού ο ατμοσφαιρικός αέρας σκεδάζει τα ηλεκτρόνια της δέσμης ενώ η υψηλή ανάλυση των εικόνων από ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι εφικτή λόγω του μικρού κύματος της ηλεκτρονιακής δέσμης. Ένα τυπικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί επιταχυνόμενες τάσεις από 40-120 kV με πιο διαδεδομένα τα μικροσκόπια που η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται σε διαφορές δυναμικού μεταξύ 200-400 kV. Το κύριο πλεονέκτημα ενός τέτοιου μικροσκοπίου έναντι ενός αντιστοίχου οπτικού είναι η αυξημένη αναλυτική ικανότητα τουλάχιστον που φθάνει έως και τρεις τάξεις μεγέθους έναντι της δέσμης φωτός αφού η απεικόνιση των μικροδομών στηρίζεται σε σκέδαση τους από ακτινοβολίες μικρότερων μηκών κύματος. Συγκεκριμένα η ανάλυση που παρέχει η μικροσκοπία φωτός είναι κατά προσέγγιση 200 nm, ενώ η ανάλυση του TEM μπορεί να οδηγήσει σε λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm.

Γενικότερα στην ηλεκτρονική μικροσκοπία το δείγμα υφίσταται την διέλευση μίας δέσμης ηλεκτρονίων και από την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-δειγμάτων λαμβάνονται χρωματικές αντιθέσεις που αντιπροσωπεύουν τα διαφορετικά τμήματα του υλικού από δομικής

πλευράς. Στην περίπτωση των συμπολυμερών κατά συστάδες με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η διαφοροποίηση μεταξύ των μικροπεριοχών (αλυσίδων) προσδιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την αναμιξιμότητα ή μη αυτών.

Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το στερεό δείγμα μπορούν να συμβούν τα εξής:

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

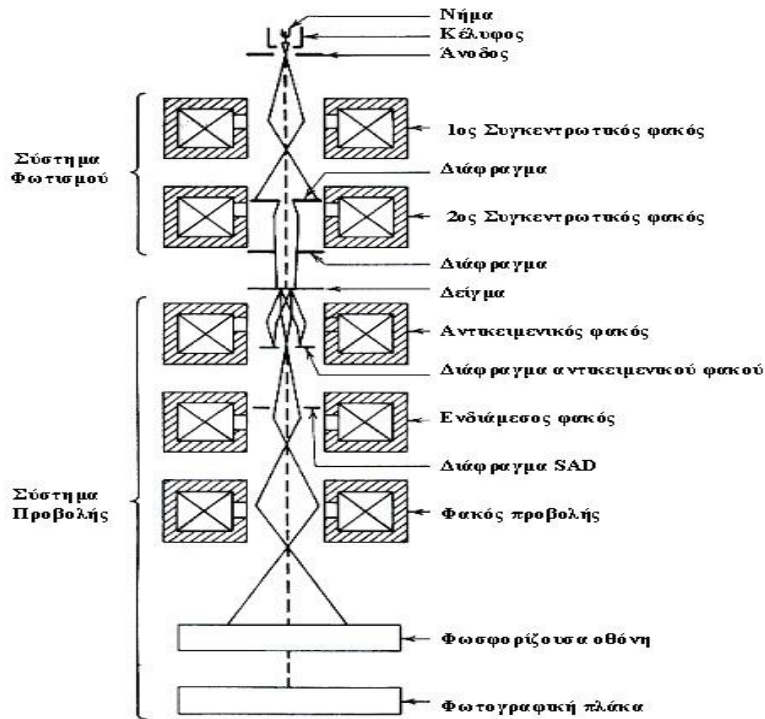
Σε μία επιτυχημένη εικονοληψία και προκειμένου να ληφθεί μια ευκρινής αντίθεση (contrast) μεταξύ των συστάδων δεν θα πρέπει να συνεισφέρουν και οι τρεις παραπάνω τύποι ηλεκτρονίων στην σχηματιζόμενη εικόνα. Για να δημιουργηθεί αντίθεση θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται (τύπου β και γ) από αυτά που δεν σκεδάζονται (τύπου α).

Το σύστημα φωτισμού και το σύστημα παραγωγής εικόνας είναι τα κυριότερα τμήματα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Στο σύστημα φωτισμού, παράγεται από νήμα βολφραμίου ή εξαβορίουχου λανθανίου (το  $\text{LaB}_6$  παρέχει ισχυρότερη φωτεινότητα από το νήμα βολφραμίου) μία παράλληλη δέσμη με παραπλήσιες ενέργειες, ενώ για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων επιβάλλονται τάσεις που κυμαίνονται (στα σύγχρονης τεχνολογίας TEM από 200-1000kV επιτρέποντας έτσι τη δυνατότητα εξέτασης υμενίων με μεγαλύτερο πάχος). Αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τάση επιτάχυνσης, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια αποκτούν τα ηλεκτρόνια και συνεπώς τόσο υψηλότερη είναι η διεισδυτική τους ικανότητα. Κατά την παραγωγή της εικόνας συντελείται η απομάκρυνση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, με χρήση του διαφράγματος του αντικειμενικού φακού που επιτρέπει να περάσουν μόνο εκείνα τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται σε γωνία μικρότερη των  $0,5^\circ$ . Τέλος οι συγκεντρωτικοί φακοί κατευθύνουν την δέσμη πάνω στο δείγμα, ενώ τα διαφράγματα ρυθμίζουν την ένταση της. Μία τομή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης όπου παρατηρούνται τα συστήματα φωτισμού και παραγωγής εικόνων απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5.

Η απεικόνιση του ειδώλου επιτυγχάνεται με δύο μεθόδους :η μέθοδος του φωτεινού πεδίου (bright field imaging BF) και η μέθοδος του σκοτεινού πεδίου (dark field imaging DF). Κατά τη μέθοδο του φωτεινού πεδίου τα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται υπό μεγάλες γωνίες δεν συνεισφέρουν στην παραγωγή εικόνας αντίθετα συνεισφέρουν αυτά που διέρχονται από το δείγμα. Έτσι οι περιοχές που δεν προκαλούν σκέδαση των ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές ενώ εκείνες που σκεδάζουν εμφανίζονται σκοτεινόχρωμες. Σε οργανωμένα ή κρυσταλλικά πολυμερή είναι εφικτή η οπτική αντίθεση των συστάδων που όμως εξαρτάται άμεσα από τον



κρυσταλλικό προσανατολισμό. Σε άμορφα πολυμερή η φωτεινότητα της εικόνας εξαρτάται από την τιμή του πάχους μάζας για κάθε περιοχή (πάχος  $\times$  πυκνότητα). Στη μέθοδο φωτεινού πεδίου οι σκούρες περιοχές αποτελούν περιοχές υψηλότερης σκέδασης ηλεκτρονίων έναντι των υπολοίπων. Η οπτική αντίθεση είναι εντονότερη σε υψηλά επιταχυνόμενες τάσεις και σε μικρής διαμέτρου αντικειμενικούς φακούς.



**Σχήμα 5.5:** Σχηματική αναπαράσταση (τομή) ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας όπου φαίνεται το σύστημα φωτισμού και παραγωγής εικόνας.

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

τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται σε διάφορες κατευθύνσεις ενώ ο αντικειμενικός φακός μπορεί να συλλέξει μόνο ένα μέρος από αυτά.

Γενικά, τα πολυμερή καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλό ατομικό αριθμό σκεδάζουν τα ηλεκτρόνια σθεναρά, αποδίδοντας χαμηλής αντίθεσης εικόνες όσον αφορά τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης. Επιπλέον, η χημική τους δομή τα καθιστά ευαίσθητα στην ακτινοβολία της δέσμης προκαλώντας τοπικές φθορές ή και αποικοδομήσεις στην διευθέτηση των αλυσίδων, στα κομβικά τους σημεία αλλά μπορεί να προκύψει ακόμα και απώλεια μάζας ή μικροσκοπικές και διασταλτικές αλλαγές. Τέλος η προετοιμασία των δειγμάτων πριν τον χαρακτηρισμό τους εκτός του ότι επιδρά θετικά στην αύξηση της αντίθεσης των φάσεων προστατεύει ως έναν βαθμό από την αλλοίωση των χαρακτηριστικών τους.

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

Αποτελεί αρκετά σημαντική τεχνική για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των πολυμερών και συγκεκριμένα στη μικροδομή αυτών σε κλίμακα μεγέθους 1-200 nm. Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων του δείγματος με τις ακτίνες X. Η απαραίτητη αντίθεση σκέδασης (scattering contrast) για τις ακτίνες X οφείλεται στην ύπαρξη διαφορών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος.

Πιο αναλυτικά, παρέχει χρήσιμα στοιχεία που αναφέρονται στην κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος της μικροδομής του υλικού αλλά και για την ανάλυση της κατανομής των εντάσεων των κορυφών όπου αν υπάρχουν προσδιορίζουν την περιοδικότητα και το μέγεθος της ηλεκτρονιακής κατανομής. Τα πειραματικά δεδομένα συλλέγονται με τη μορφή διαγραμμάτων σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσει της γωνίας σκέδασης.

Στην τεχνική αυτή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών δεν λαμβάνονται υπόψη ενώ αυτές που συμβάλουν στα αποτελέσματα είναι εκείνες που προέρχονται από τις μεταβολές ανάμεσα στις υπερμοριακές δομές. Με αυτόν τον τρόπο ανάλογα με την φύση των κενών που συναντά η δέσμη των ηλεκτρονίων ή των κρυσταλλικών περιοχών λαμβάνονται χρήσιμες πληροφορίες μορφολογικού χαρακτήρα. Γενικά, οι τέλει κρύσταλλοι και τα ομογενή υλικά δεν σκεδάζουν υπό μικρές γωνίες. Ενώ περιοδικές δομές συμπολυμερών όπως τα εναλλασσόμενα φύλλα (lamellae structure) αποδίδουν κορυφές προερχόμενες από μικρές γωνίες περίθλασης.

Ένδειξη για την οργάνωση του πολυμερούς αποτελεί ο αριθμός και το εύρος των κορυφών. Εάν το συμπολυμερές έχει μικρή οργάνωση και βρίσκεται στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού στο αντίστοιχο διάγραμμα SAXS παρατηρούνται ευρείες κορυφές και λιγότερες,

ενώ αντίθετα όταν το συμπολυμερές βρίσκεται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (αντιστοιχεί συνήθως μεγάλη οργάνωση) οι κορυφές σε αυτό το διάγραμμα είναι στενές και περισσότερες.

## Κεφάλαιο 6

### Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

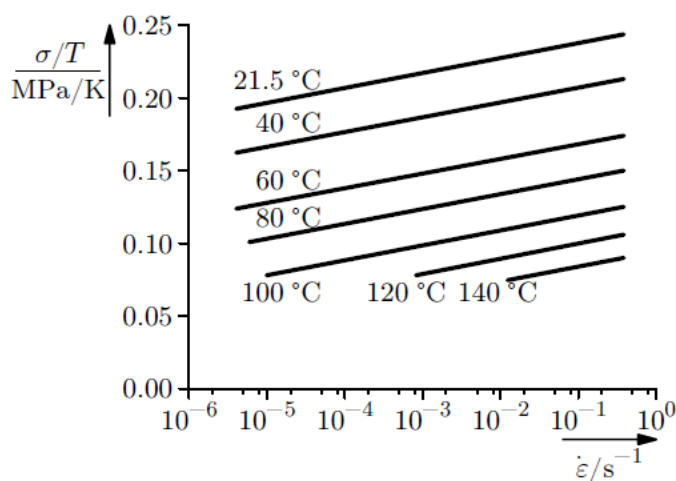
#### 6.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή διακρίνονται σε άμορφα, ημικρυσταλλικά, θερμοπλαστικά και ελαστομερή. Οι μηχανικές ιδιότητες των άμορφων θερμοπλαστικών καθορίζονται κυρίως από τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι δευτερογενείς δεσμικές δυνάμεις ή δυνάμεις Van der Waals. Αναπτύσσονται μεταξύ μακρομορίων ή μεταξύ τμημάτων του ίδιου μακρομορίου με αποτέλεσμα από την ισχύ των δυνάμεων αυτών να καθορίζονται οι ιδιάζουσες ιδιότητες των πολυμερών. Οι δυνάμεις Van der Waals μπορεί να είναι δεσμοί μεταξύ διπόλων, δεσμοί υδρογόνου, δεσμοί μη διπόλων λόγω διακύμανσης του ηλεκτρονιακού νέφους.

#### 6.2 Ελαστικές Ιδιότητες των Θερμοπλαστικών

Η ελαστική συμπεριφορά<sup>36</sup> των πολυμερών γενικότερα καθορίζεται κυρίως από τις δευτερογενείς δεσμικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων της αλυσίδας και όχι από τις πρωτογενείς δεσμικές δυνάμεις (ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ δομικών μονάδων ή/και μεταξύ δύο διαφορετικών συστάδων όπως στην περίπτωση των συμπολυμερών). Στην περίπτωση όμως των ελαστομερών οι πρωτογενείς δεσμικές δυνάμεις διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο.

Στο Σχήμα 6.1 απεικονίζεται η εξάρτηση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας σε ένα άμορφο θερμοπλαστικό, μετρούμενη σε τυπικό, σταθερό χρόνο φόρτωσης (π.χ. ένα δευτερόλεπτο).



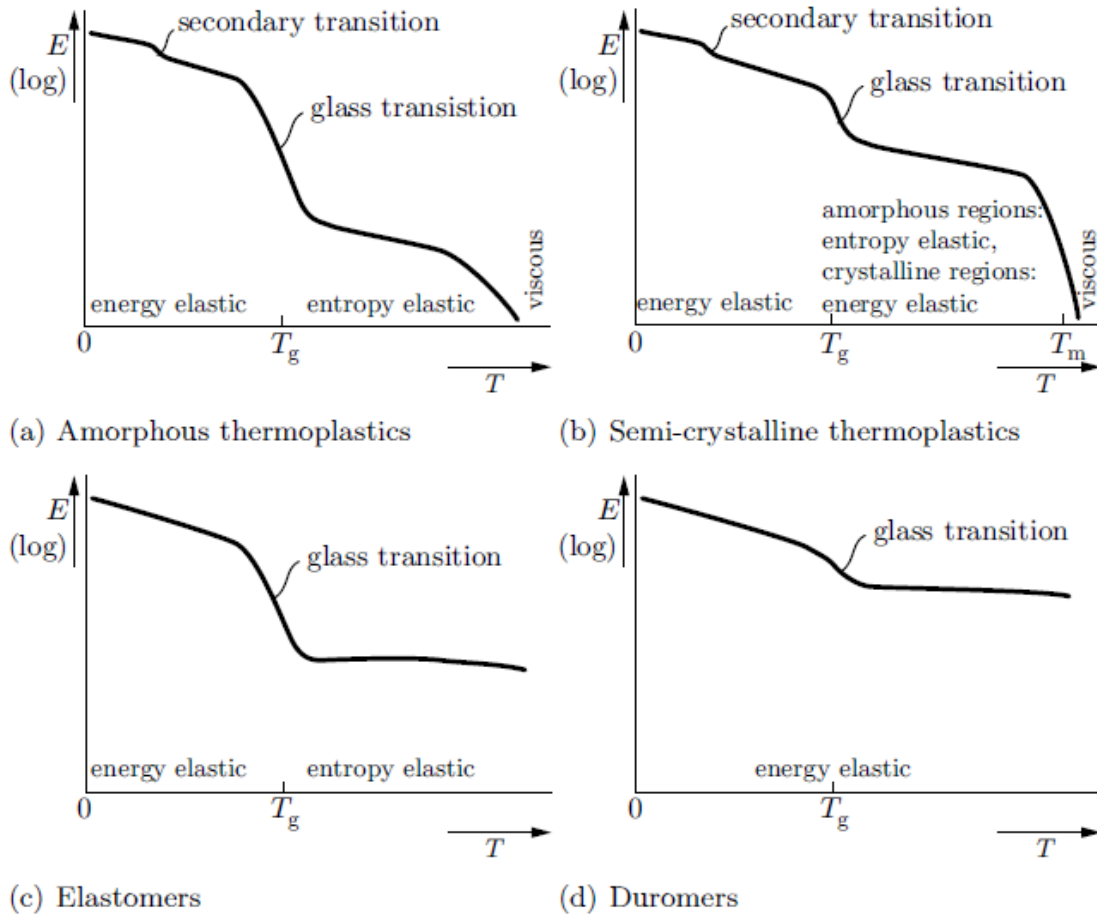
Σχήμα 6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας ενός θερμοπλαστικού<sup>37</sup>.

Η αύξηση του χρόνου φόρτισης θα μπορούσε να προκαλέσει μείωση του μέτρου ελαστικότητας του Young. Όπως μπορεί να φανεί από το Σχήμα, η ακαμψία μειώνεται δραστικά σε θερμοκρασίες αρκετά κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

### 6.3 Ενέργεια Ελαστικότητας

Η ελαστικότητα των θερμοπλαστικών κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οφείλεται κυρίως στην ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθούν τα άτομα από τη κατάσταση ισορροπίας τους ενώ μετά το πέρας της φόρτισης τα άτομα επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση που εμφανίζει τις μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις. Τέτοιου είδους συμπεριφορά ονομάζεται ενέργεια ελαστικότητας. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί δεν συμβάλλουν σημαντικά στις ελαστικές ιδιότητες. Η ακαμψία των δεσμών αυτών είναι τόσο μεγάλη, που δεν μπορούν να επιμηκυνθούν ελαστικά όσο οι υπόλοιποι δεσμοί. Μόνο εάν τα τμήματα της αλυσίδας ευθυγραμμίζονται παράλληλα, όπως συμβαίνει στις πολυμερικές ίνες του αραμιδίου (Kevlar), για παράδειγμα, οι ομοιοπολικοί δεσμοί καθορίζουν το μέτρο ελαστικότητας του Young, το οποίο μπορεί να λάβει πολύ μεγάλες τιμές, ακόμα και μέχρι 440GPa.

Το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι κατά προσέγγιση ανάλογο με τη θερμοκρασία τήξης και κατ' επέκταση με την ενέργεια δεσμεύσεως. Για άμορφα πολυμερή, η αντίστοιχη θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επειδή αυτή είναι η θερμοκρασία όπου τα τμήματα της αλυσίδας και ολόκληρη η αλυσίδα ουσιαστικά τήκονται. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε τιμές χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, το μέτρο ελαστικότητας του Young μειώνεται σημαντικά έως και 2 τάξεις μεγέθους. Αυτές οι λεγόμενες δευτερεύουσες μεταβάσεις προκαλούνται με μεθόδους χαλάρωσης που οδηγούν σε περιορισμένη κινητικότητα των τμημάτων της αλυσίδας δημιουργώντας χαλάρωση τάσης μέσω της κίνησης τμημάτων της αλυσίδας. Επειδή αυτές οι μεταβάσεις για να πραγματοποιηθούν απαιτούνται τιμές μεγαλύτερες της ενέργειας ενεργοποίησης αυξάνεται ο χρόνος φόρτισης. Αυτές οι μεταβάσεις είναι υπεύθυνες για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών (Σχήμα 6.2).



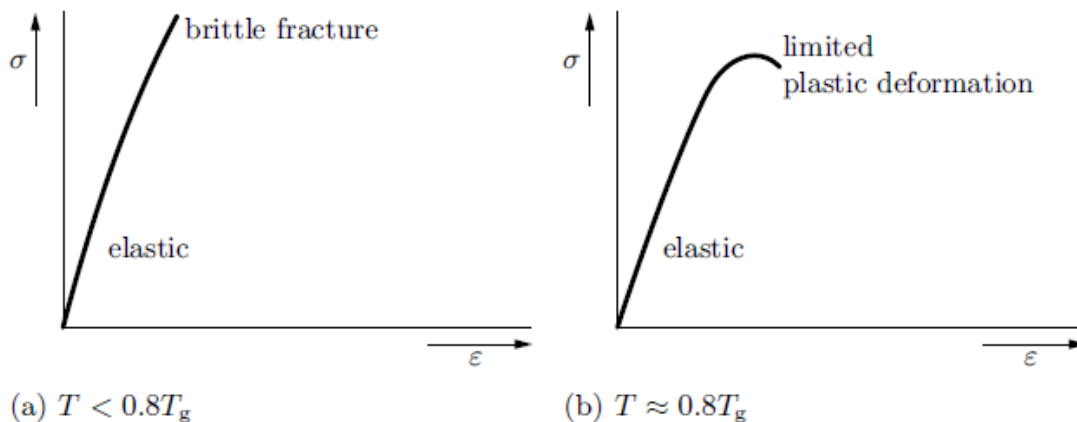
**Σχήμα 6.2:** Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας του Young από την θερμοκρασία για διάφορα είδη πολυμερών<sup>38</sup>.

Η ενέργεια ενεργοποίησης ορισμένων διαδικασιών χαλάρωσης είναι τόσο χαμηλή ώστε δύναται να ξεπεραστεί η τιμή της μέσης θερμικής ενεργοποίησης ακόμα και σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία δωματίου, οι χρόνοι χαλάρωσης εμφανίζουν ιδιαίτερα χαμηλές τιμές (της τάξεως των  $10^{-8}$  s). Η χαλάρωση είναι σχεδόν ακαριαία με αποτέλεσμα οι διαδικασίες αυτές να συμβάλλουν στην αρχική παραμόρφωση του πολυμερούς όταν ασκείται φορτίο. Εάν το πολυμερές έχει παραμορφωθεί ιξωδοελαστικά από τη χαλάρωση, τότε η διαμόρφωση παραμόρφωσης έχει μεγαλύτερη ενέργεια από την αρχική διαμόρφωση πριν την εφαρμογή φορτίου. Μετά την φόρτωση, τα τμήματα των αλυσίδων επιστρέφουν στις αρχικές τους θέσεις και η διαδικασία απαιτεί εκ νέου θερμική ενεργοποίηση επομένως παρουσιάζεται άμεση εξάρτηση από το χρόνο φόρτισης και παραμόρφωσης.

## 6.4 Πλαστική Συμπεριφορά

Η ελαστικότητα των πολυμερών χαρακτηρίζεται από την αντιστρεπτή παραμόρφωση των τμημάτων της αλυσίδας όμως τα πολυμερή μπορούν επίσης να υποστούν πλαστική παραμόρφωση. Η πλαστική συμπεριφορά των πολυμερών εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό αφού απαιτείται θερμική ενεργοποίηση και το μέγεθος διαμόρφωσης των αλυσίδων καθορίζεται από τον όγκο που καταλαμβάνουν όλες οι αλυσίδες. Η πλαστική συμπεριφορά άμορφων θερμοπλαστικών είναι διαφορετική όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία σε σχέση με την  $T_g$ . Η πλαστική παραμόρφωση εξαρτάται από το χρόνο αλλά και την ταχύτητα επέκτασης σε πειράματα εφέλκυσμού.

Σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), οι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων είναι τόσο ισχυροί και ο ειδικός όγκος είναι τόσο μικρός με αποτέλεσμα τα τμήματα της αλυσίδας να μην μπορούν να κινηθούν μέσω ολίσθησης. Κατά τη φόρτιση, τα τμήματα συμπεριφέρονται ιξωδοελαστικά. Εάν το φορτίο αυξηθεί περαιτέρω (Σχήμα 6.3.α) προκύπτει αστοχία του υλικού δηλαδή δηλαδή προκαλείται διάσπαση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες αλλά κοντά στην τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) τα θερμοπλαστικά έχουν περιορισμένη ολκιμότητα (Σχήμα 6.3.β). Σε αυτές τις θερμοκρασίες, η μέση απόσταση μεταξύ των τμημάτων της αλυσίδας είναι μεγαλύτερη οπότε παρατηρείται περιορισμένη κινητικότητα.

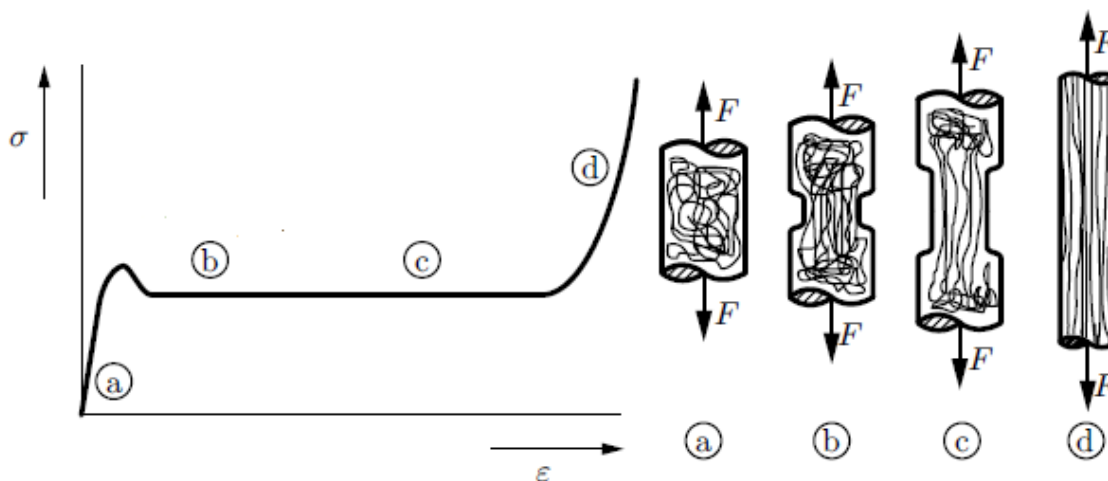


**Σχήμα 6.3:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για ένα άμορφο θερμοπλαστικό σε διαφορετικές θερμοκρασίες<sup>39</sup>.

Σε αντίθεση με τα μέταλλα, τα πολυμερή δεν γίνεται να υποστούν κατεργασία σκλήρυνσης. Η θερμότητα που παράγεται κατά την διαδικασία παραμόρφωσης προκαλεί τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και στην συνέχεια την πλαστική παραμόρφωση. Μόνο εάν η πλαστική

παραμόρφωση γίνεται μεγαλύτερη προκύπτει κάποιο ποσοστό σκλήρυνσης αφού οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης.

Αν η θερμοκρασία πλησιάζει αρκετά την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, τα μόρια της αλυσίδας κινούνται όλο και περισσότερο και μπορούν να αναδιαταχθούν κατά την εφαρμογή της τάσης όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.4. Κοντά στο όριο διαρροής, το δείγμα αρχίζει να παρουσιάζει «λαιμό» (φαινόμενο λαιμώσης) σε κάποια περιοχή όταν αρχίζει να μαλακώνει. Αν η παραμόρφωση συνεχιστεί όλο και περισσότερες αλυσίδες ευθυγραμμίζονται παράλληλα. Όσο πιο πολύ τεντώνονται τα τμήματα των αλυσίδων τόσο περισσότερο οι ομοιοπολικοί δεσμοί υπόκεινται φόρτιση, προκαλώντας μία τοπική σκλήρυνση. Αυτό αντισταθμίζει τελικά την μείωση πιθανότητας για εγκάρσια τομή και αποκλείει την περαιτέρω εμφάνιση λαιμού σε αυτή την περιοχή. Στη περίπτωση αυτή η παραμόρφωση μπορεί να φτάσει σε ποσοστό έως και 300%.

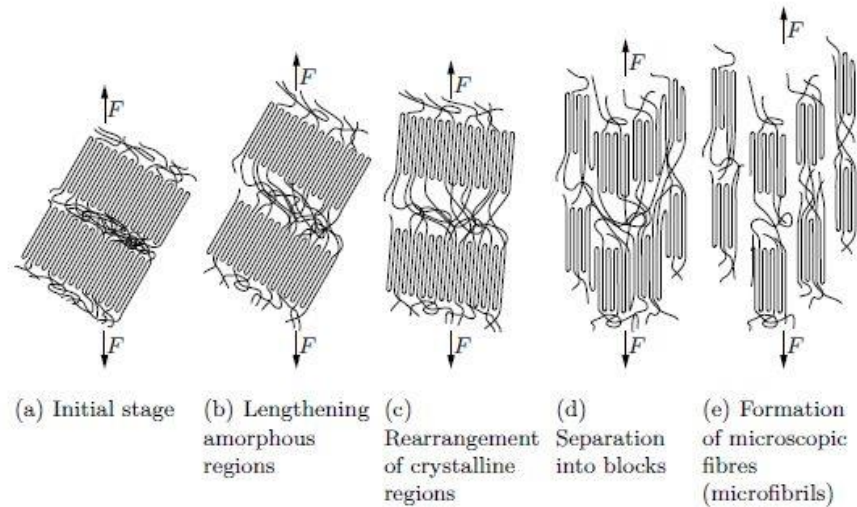


**Σχήμα 6.4:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για ένα θερμοπλαστικό σε θερμοκρασίες κοντά στο  $T_g$ <sup>39</sup>.

Τα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά (Σχήμα 6.5) αποτελούν σημαντική κατηγορία πολυμερών με ενδιαφέρουσες μηχανικές ιδιότητες. Οι δεσμοί μεταξύ των τμημάτων των αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές είναι ισχυρότερες από ότι στις άμορφες εξαιτίας του μικρότερου μήκους του δεσμού. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κατά Young καθώς και της δύναμης που ασκείται ακόμα και σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (Σχήμα 6.5a). Η πλαστική παραμόρφωση στα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά ξεκινά με αύξηση του μήκους των άμορφων περιοχών (Σχήμα 6.5b). Σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις οι κρυσταλλικές περιοχές περιστρέφουν τα τμήματα των αλυσίδων προς την κατεύθυνση άσκησης της δύναμης (Σχήμα 6.5c). Επιπλέον παραμόρφωση οδηγεί τις κρυσταλλικές περιοχές να διαχωρίζονται σε διαφορετικά τμήματα (Σχήμα 6.5d και



6.5e). Σε αυτές τις κρυσταλλικές περιοχές όμως οι αλυσίδες κατευθύνονται εγκάρσια ως προς την κατεύθυνση εφελκυσμού. Οι αλυσίδες ανακατανέμονται σε κάποιο προσανατολισμό μέσω του σχηματισμού νέων επιπέδων προς την κάθετη κατεύθυνση.



**Σχήμα 6.5:** Στάδια πλαστικής παραμόρφωσης ενός ημικρυσταλλικού θερμοπλαστικού<sup>40</sup>.

## 6.5 Αύξηση Αντοχής και Ακαμψίας

Οι πιο σημαντικές μέθοδοι για την αύξηση της αντοχής ή της ακαμψίας ενός πολυμερούς είναι:

- Αύξηση της αντοχής δεσμού, για παράδειγμα με προσθήκη πολικών πλευρικών ομάδων.
- Παρεμπόδιση της ολίσθησης των αλυσίδων, για παράδειγμα με την προσθήκη μεγάλων πλευρικών ομάδων ή με την αύξηση της σκληρότητας των αλυσίδων.
- Αύξηση της κρυσταλλικότητας κατά τη διάρκεια της κατεργασίας ή με τη χρήση ισοτακτικών δομών.
- Προσανατολισμός των αλυσίδων ή τμημάτων τους προς στην κατεύθυνση που ασκείται η δύναμη.

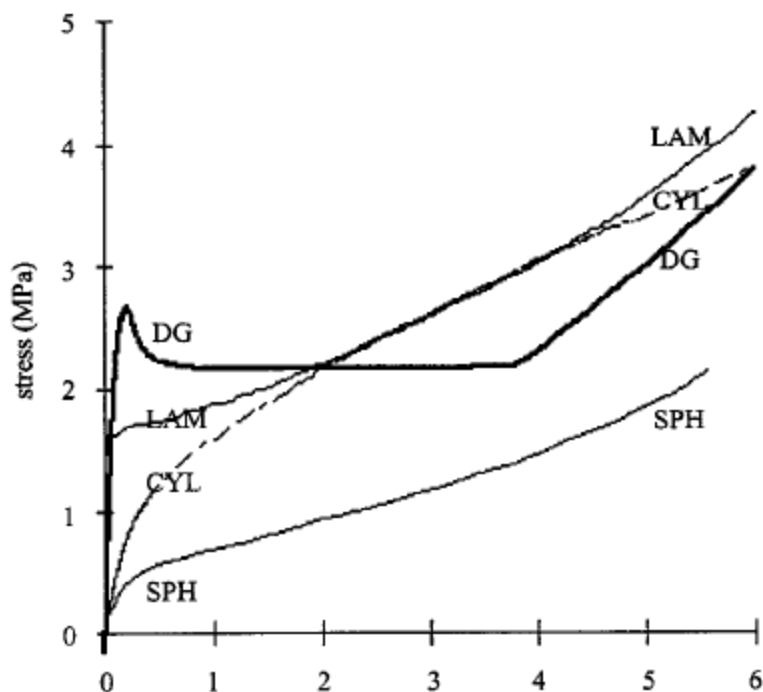
Η επίδραση των διαφόρων μηχανισμών για την αύξηση της αντοχής ή της ακαμψίας απεικονίζεται στον Πίνακα 6.1 όπου παρουσιάζονται σημαντικά αποτελέσματα για τις μηχανικές ιδιότητες ευρέως χρησιμοποιούμενων πολυμερών<sup>36</sup>.

**Πίνακας 6.1:** Τυπικές ιδιότητες κάποιων χαρακτηριστικών πολυμερών<sup>36</sup>.

material	$R_m$ /MPa	$E$ /GPa	$\rho$ /(g/cm <sup>3</sup> )
low-density polyethylene	15	0.3	0.92
high-density polyethylene	35	1.0	0.96
polypropylene	35	1.5	0.91
polyvinyl chloride	55	3.0	1.4
polyethyleneterephthalate	65	3.0	1.3
polymethylmethacrylate	70	3.3	1.2
polycarbonate	75	2.3	1.2
polyamide	80	3.5	1.2

Το πολυ(αιθυλένιο) χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το οποίο περιέχει μακρομοριακές αλυσίδες με μεγάλο εύρος διακλαδώσεων, παρουσιάζει χαμηλή κρυσταλλικότητα περίπου 45%, έχει το χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας κατά Young και τη χαμηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, διότι αποτελείται μόνο από απλές και ευκίνητες αλυσίδες με ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Αυξάνοντας την κρυσταλλικότητα έως 75% και κατ' επέκταση την πυκνότητα (υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, HDPE), βελτιώνονται σημαντικά οι μηχανικές ιδιότητες, επειδή η αύξηση της κρυσταλλικότητας αυξάνει σημαντικά τον αριθμό και την αντοχή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Εάν προστεθούν πλευρικές ομάδες, όπως γίνεται στην περίπτωση του πολυ(προπυλενίου) και του πολυ(βινυλοχλωριδίου), οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται ακόμα περισσότερο.

Το 1999 ο Thomas και η ομάδα του<sup>5</sup> μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες τρισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου/πολυ(ισοπρενίου) (SIS) μορφολογίας διπλού γυροειδούς. Η μορφολογία αυτή είναι η μόνη από τις γνωστές, η οποία εμφανίζει αντοχή στην παραμόρφωση έως και 200%. Στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 6.6) απεικονίζεται η καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης για τα συγκεκριμένα πολυμερή και για τις τέσσερις μορφολογίες με παραμόρφωση ίση με 600% ενώ στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η μηχανική συμπεριφορά για κάθε μορφολογία.



**Σχημα 6.6:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τις τέσσερις μορφολογίες (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα και διπλό γυροειδές).

**Πίνακας 6.2:** Μηχανικές ιδιότητες πολυμερούς SIS ανάλογα την μορφολογία<sup>5</sup>.

morphology	modulus (MPa)	neck?	yield stress (MPa)	yield strain
Triblocks				
spheres	2.5	no	n/a	n/a
cylinders	5	no	n/a	n/a
double gyroid	30–35	yes	2.6	0.20
lamellae	140–150	no	1.6	0.04

Αν και οι καμπύλες παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου στα δείγματα αυξάνεται και ο συντελεστής παραμόρφωσης. Τα καλύτερα χαρακτηριστικά εμφανίζει το δείγμα με την μορφολογία του διπλού γυροειδούς καθώς παρουσιάζει σταθερό λαιμό, όπως προκύπτει από τη μείωση του φορτίου στην καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης ενώ στις μορφολογίες σφαιρών, κυλίνδρων και εναλλασσόμενων φύλλων δεν προκύπτει καθόλου λαιμώση. Δύο σημαντικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης είναι ότι η τάση διαρροής του διπλού γυροειδούς είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη των άλλων μορφολογιών και το υλικό παρουσιάζει τα υψηλότερα επίπεδα τάσης έως ποσοστό 200%. Η φυλλοειδής μορφολογία έχει

όριο διαρροής αλλά δεν εμφανίζει επέκταση και περιοχή λαιμού όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.5.

Η ίδια ερευνητική ομάδα<sup>41</sup> μελέτησε της μηχανικές ιδιότητες του διπλού γυροειδούς προσανατολισμένο στην διεύθυνση [111] και βρέθηκε το μέτρο εφελκυσμού κατά μήκος του άξονα συμμετρίας [111] να είναι περίπου 50 MPa, ενώ το μέτρο ελαστικότητας κατά μήκος της εγκάρσιας κατεύθυνσης βρέθηκε να είναι περίπου 10MPa, καθιστώντας τον παράγοντα ανισοτροπίας. Βρέθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young είναι 5 φορές υψηλότερο στην κατεύθυνση [111] από ό,τι στην εγκάρσια κατεύθυνση και εμφανίζει περιοχή λαιμού η οποία και διαδίδεται με σταθερή άσκηση δύναμης κατά την επέκταση. Η κατεύθυνση [111] εμφανίζει υψηλά επίπεδα υστέρησης και μόνιμης παραμόρφωσης ενώ η εγκάρσια κατεύθυνση προς την [111] παρουσιάζει χαμηλές τιμές αυτών των ιδιοτήτων.

Οι ερευνητικές ομάδες των Fredrickson, Kramer, Avgeropoulos<sup>2</sup> μελέτησαν δείγματα που περιείχαν πολυστυρένιο και πολυ(ισοπρένιο) σε διαφορετικές αναλογίες συστάδων και αρχιτεκτονικής. Απέδειξαν ότι τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους PS στην μήτρα του PI για  $f_{PS} = f_{PI} = 0,50$  παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ως προς την σκληρότητα, αντοχή και ελαστικές μηχανικές ιδιότητες. Υπάρχει και η περίπτωση παρασκευής μιγμάτων των τρισυσταδικών συμπολυμερών ή/και των μικτόκλιων αστεροειδών συμπολυμερών με ομοπολυμερή πολυστυρενίου το οποίο θα εισαχθεί ουσιαστικά στην μήτρα πολυστυρενίου του συμπολυμερούς σε διαφορετικά ποσοστά και διαφορετικά μοριακά βάρη και θα οδηγήσει σε κατάλληλα κλάσματα όγκου σε απώλεια της αυτοοργάνωσης ακόμα και σε μακροφασικό διαχωρισμό. Τέτοια μίγματα θα μπορούσαν να ενισχύσουν περαιτέρω το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή, διατηρώντας παράλληλα την ανθεκτικότητα και την ελαστικότητα του πολυμερούς. Επομένως τα ασύμμετρα συμπολυμερή κατά συστάδες πολύπλοκης αρχιτεκτονικής έχουν πιθανότητα εφαρμογής τους ως σκληρά και ταυτόχρονα ελαστικά υλικά οδηγώντας σε νέες πλέον κατηγορίες υλικών.

**ΜΕΡΟΣ Β**  
**Πειραματικό Μέρος - Αποτελέσματα**  
**Κεφάλαια 7 - 8**

## Κεφάλαιο 7

### Πειραματικό Μέρος

Για την συγκεκριμένη διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συνολικά δεκαοχτώ (18) διαφορετικών δειγμάτων συμπολυμερών τόσο ως προς την σύσταση όσο και ως προς την αρχιτεκτονική τους του γενικού τύπου  $A(BA')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$ . Σε όλα τα δείγματα η μία εκ των δύο συστάδων είναι αυτή του πολυστυρενίου (PS) με την επισήμανση ότι σε όλα τα δείγματα υπάρχουν συστάδες PS και PS' συμβολισμοί που υποδηλώνουν ίδιο είδος δομικών μονάδων αλλά με διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά. Στα δεκαπέντε (15) η δεύτερη συστάδα είναι αυτή του πολυ(ισοπρενίου) (PI) ενώ στα υπόλοιπα τρία (3) χρησιμοποιήθηκε η συστάδα της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS). Για την επιτυχή σύνθεση εφαρμόστηκε η τεχνική του υψηλού κενού σε συνδυασμό με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, την διαδοχική προσθήκη μονομερών, την τεχνική διάνοιξης δακτυλίου (για τα δείγματα που περιέχουν PDMS) και την χημεία χλωροσιλανίων [για όλα τα δείγματα του τύπου  $A(BA')_{n=2,3}$  και για το δείγμα  $A(BA')$  όταν B ήταν το PDMS]. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

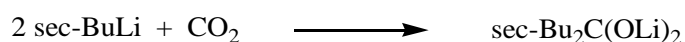
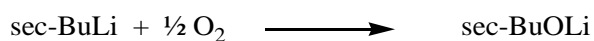
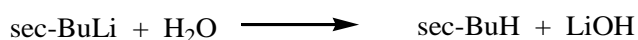
- i. Τετραϋδροφουράνιο ( $C_4H_8$ , Carlo Erba, 99.8%)
- ii. Βενζόλιο ( $C_6H_6$ , Panreac, 99.8%)
- iii. Δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi) (Aldrich, 1.4M διάλυμα σε κυκλοεξάνιο)
- iv. Στυρένιο (St) ( $C_8H_8$ , Acros Organics, 99%)
- v. Ισοπρένιο (Is) ( $C_5H_8$ , Acros Organics, 99%)
- vi. Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη ( $D_3$ ) ( $C_6H_{18}Si_3O_3$ , Acros Organics, 98%)
- vii. Διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο ( $(CH_3)_2SiCl_2$ , Acros Organics, 98+%)
- viii. Μεθυλοτριχλωροσιλάνιο ( $CH_3SiCl_3$ , Acros Organics, 98+%)
- ix. Τετράχλωροσιλάνιο ( $SiCl_4$ , Acros Organics, 99.8+%)
- x. Μεθανόλη ( $CH_3OH$ , Fluka, 99.9%)

#### 7.1 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων

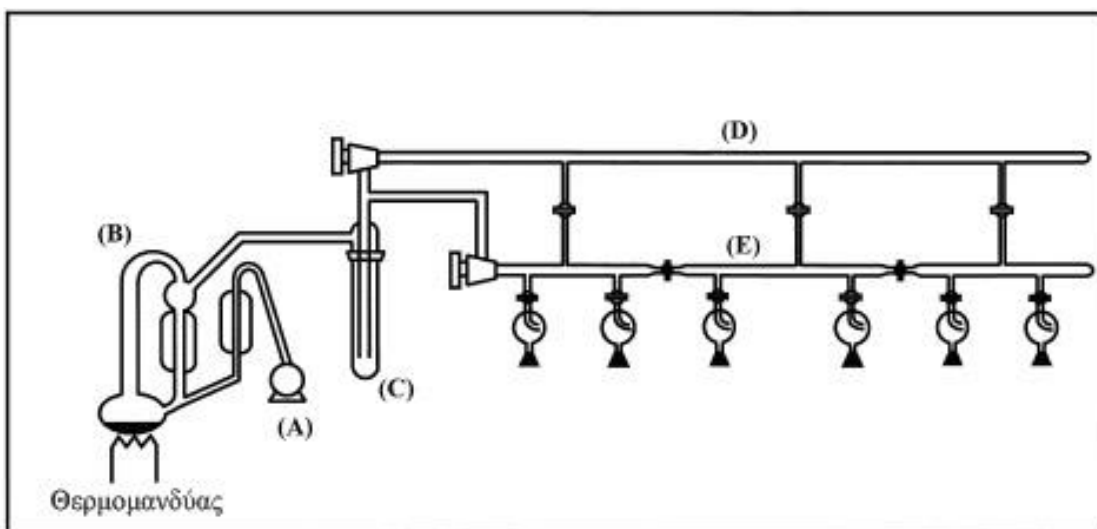
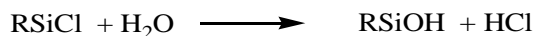
Για όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό κρίνεται απαραίτητο να είναι απαλλαγμένα από ξένες προσμίξεις όπως ίχνη υγρασίας και ακαθαρσίες (κάτι που αντιμετωπίζεται είτε με χρήση υψηλού κενού (Σχήμα 7.1) ή διαδικασιών που οδηγούν σε υψηλή καθαρότητα συνήθως υπό κενό). Η επίτευξη τέτοιων συνθηκών υψηλής καθαρότητας προϋποθέτει την εφαρμογή ειδικών καθαρισμών ανάλογα με την φύση του μονομερούς ή/και διαλύτη (πολικός ή μη πολικός) έχοντας όμως προηγηθεί η απομάκρυνση της υγρασίας. Στον παρακάτω Πίνακα 7.1 παρατίθεται το σύνολο των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για

την σύνθεση των ενδιάμεσων αλλά και τελικών πολυμερών καθώς και η αντίστοιχη πορεία καθαρισμού. Σημειώνεται ότι όλα τα αντιδραστήρια αρχικά μεταφέρονται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>) για τουλάχιστον δώδεκα ώρες και πραγματοποιείται μία ή δύο διαδοχικές απαερώσεις προκειμένου να απομακρυνθεί οποιοδήποτε ίχνος υγρασίας.

Ο καθαρισμός των αντιδραστηρίων στην τεχνική αυτή είναι απαραίτητος διότι κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό η παρουσία ακαθαρσιών μπορεί να προκαλέσει την απενεργοποίηση όλης της ποσότητας του απαρχητή ή μέρους αυτής. Για παράδειγμα η υγρασία και το οξυγόνο του αέρα μπορούν να απενεργοποιήσουν μερικώς ή και ολοκληρωτικά τον απαρχητή όπως φαίνεται και στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα αντιδραστήρια σύζευξης (όπως είναι ενώσεις χλωροσιλανίων που πραγματοποιούνται στην παρούσα διατριβή) είναι δυνατόν να απενεργοποιηθούν και αυτά από την επίδραση της υγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα σύμφωνα με την αντίδραση:



**Σχήμα 7.1:** Γραμμή υψηλού κενού. Τα κύρια μέρη της είναι: (A) αντλία ελαίου, (B) η αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου (D) τα πάνω και (E) τα κάτω γυάλινα τμήματα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού. Όλα τα γυάλινα τμήματα είναι Pyrex προκειμένου να είναι δυνατή η συνδεσμολογία τους με φλόγα προπανίου/οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (650 °C-900°C).

**Πίνακας 7.1:** Συλλογικές μέθοδοι καθαρισμού για όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Αντιδραστήριο	Χρήση	Μέσο καθαρισμού	Διάρκεια αντίδρασης καθαρισμού (σε ώρες)	Χαρακτηριστική απόχρωση ως ένδειξη καθαρότητας
Στυρένιο	μονομερές	(n-Bu) <sub>2</sub> Mg διβουτυλομαγνήσιο	3-4 ώρες	Διαυγές
Εξαμεθυλοτρικυκλοσιλοξάνη	μονομερές	PS <sup>-</sup> Li <sup>+</sup> ×2 (πολυστυρολίθιο)	3 ώρες ×2	Διαυγές
Ισοπρένιο	μονομερές	n-BuLi×2	30 λεπτά×2 Σε θερμοκρασία 0°C	Διαυγές
sec-BuLi	απαρχητής	όπως λαμβάνεται απ' το εμπόριο	–	–
Βενζόλιο	διαλύτης	PS <sup>-</sup> Li <sup>+</sup> (πολυστυρολίθιο)	2 μέρες	Πορτοκαλί
Τετραϋδροφουράνιο	διαλύτης	Κράμα Na / K (3:1)	2 μέρες	Μπλέ με διασπορά μεταλλικών σωματιδίων λόγω του κράματος
Διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο Τριχλωρομεθυλοσιλάνιο Τετραχλωροσιλάνιο	Μέσο σύζευξης	Υδρίδιο του ασβεστίου	2 ώρες	Διαυγές
Μεθανόλη	Μέσο τερματισμού	2-4 απαερώσεις του διαλύματος σε CaH <sub>2</sub>	2 ώρες	Διαυγής

Απαραίτητη προϋπόθεση για την σωστή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού (Σχήμα 7.1) είναι ο υδράργυρος μέσα στην αντλία διαχύσεως να θερμαίνεται με θερμομανδύα και να ατμοποιείται. Τα τοιχώματα της αντλίας διαχύσεως ψύχονται με νερό και ο υδράργυρος αποστάζει και υγροποιείται για να θερμανθεί εκ' νέου. Μετά την απόσταξη του υδραργύρου το κενό είναι της τάξης των 10<sup>-5</sup>- 10<sup>-6</sup> mm Hg. Η αντλία ελαίου χρησιμοποιείται ώστε η πίεση του συστήματος να αναγκάζει τον υδράργυρο να αποστάζει. Η παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για να συμπυκνώνει τις πτητικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται μέσα στους γυάλινους σωλήνες, και να αποτραπεί με τον τρόπο αυτό τη μόλυνση της αντλίας διαχύσεως και της αντλίας ελαίου. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και δεύτερη παγίδα υγρού αζώτου για να υποβοηθηθεί ακόμα περισσότερο η αποφυγή μόλυνσης και στις δύο αντλίες. Το πάνω γυάλινο τμήμα των σωλήνων διαχωρίζεται από το κάτω με στρόφιγγες teflon υψηλού κενού και αντίστοιχες στρόφιγγες διατηρούν χωρισμένο το κάτω τμήμα της γραμμής. Με τον χωρισμό του κάτω μέρους σε περισσότερα μπορούν να γίνουν ταυτόχρονα καθαρισμοί, αποστάξεις και απαερώσεις.



Αντιδραστήρες και άλλες γυάλινες συσκευές ενώνονται με τη γραμμή υψηλού στο κάτω μέρος των σωλήνων μέσω εσφυρισμάτων και ανοίγοντας την κατάλληλη κάθε φορά στρόφιγγα. Για να ελέγχεται αν η γραμμή έχει επανέλθει σε υψηλό κενό, π.χ. μετά από το άνοιγμα μίας στρόφιγγας για να γίνει απόσταξη κάποιου αντιδραστηρίου, χρησιμοποιείται ένα πηνίο Tesla. Όταν το κενό είναι ικανοποιητικό για την ολοκλήρωση της οποιαδήποτε διαδικασίας, τότε ακουμπώντας το πηνίο Tesla στο γυαλί της γραμμής ο θόρυβος που ακούγεται είναι ελάχιστος. Αντίθετα, όταν στην γραμμή δεν υπάρχει ικανοποιητικό κενό ο θόρυβος που παράγεται από τον σπινθηριστή Tesla είναι ο μέγιστος δυνατός.

### 7.2 Σύνθεση Γραμμικών Τρισυσταδικών Συμπολυμερών του Τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS'

Στην ενότητα αυτή περιγράφεται η σύνθεση των τρισυσταδικών συμπολυμερών αποτελούμενων από συστάδες πολυστυρενίου, πολυ(ισοπρενίου) υψηλής περιεκτικότητας σε μικροδομή-1,4 και πολυστυρενίου μικρότερου μοριακού βάρους. Καταρχήν κατασκευάζεται μέσω υαλοργιάς η συσκευή που απεικονίζεται στο Σχήμα 7.2 ήδη προσαρμοσμένη στην γραμμή υψηλού κενού με στρόφιγγα teflon μέσω κατάλληλου εσφυρίσματος.



**Σχήμα 7.2:** Συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PI-*b*-PS'.

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

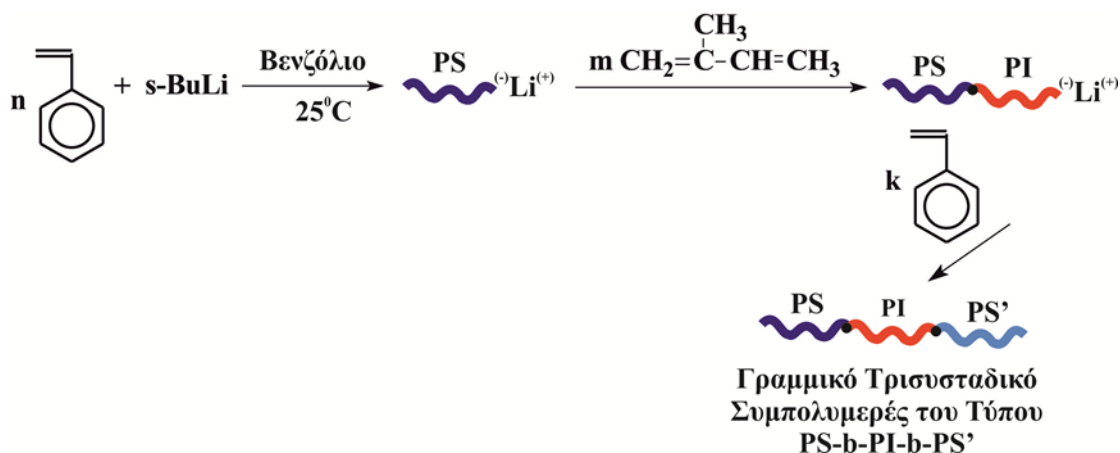
1. Στυρένιο (St) ως πρώτο μονομερές
2. Ισοπρένιο (Is) ως δεύτερο μονομερές
3. Στυρένιο (St) ως τρίτο μονομερές (διαφορετική ποσότητα από εκείνη του πρώτου μονομερούς)
4. Απαρχητής δευτεροταγές βουτυλολιθίο (sec-BuLi) σε συγκεκριμένη ποσότητα ανάλογα με τα επιθυμητα αντιδραστήρια
5. Τετραϋδροφουράνιο (THF) ποσότητα < 1ml
6. Μεθανόλη (MeOH), ποσότητα < 2 ml

Η συσκευή όπως παρατηρείται στο παραπάνω Σχήμα 7.2 αποτελείται από δύο βασικά τμήματα: το κύριο αντιδραστήρα (τμήμα I) και το τμήμα καθαρισμού (purge section, τμήμα II). Αφού η συσκευή αυτή προσαρμοστεί στην γραμμή υψηλού κενού και ελέγχεται με την βοήθεια του σπινθηριστή Tesla για την ύπαρξη σπών οι οποίες σε περίπτωση που υπάρχουν δεν επιτρέπουν την επίτευξη υψηλού κενού εντός της συσκευής. Εφόσον διαπιστωθεί η απουσία σπών, η συσκευή θερμαίνεται εξωτερικά με την βοήθεια φλόγας (flame drying) προκειμένου να απομακρυνθούν η υγρασία και πτητικές ουσίες που πιθανόν να υπάρχουν εσωτερικά στα τοιχώματα της συσκευής. Η συσκευή αφήνεται να απαερωθεί και εφόσον επιτευχθεί ικανοποιητικό κενό (γεγονός που διαπιστώνεται από τον μικρό θόρυβο που παράγει ο σπινθηριστής Tesla), εισάγεται από το ελαστικό πώμα που υπάρχει σε γυάλινο κομμάτι του τμήματος καθαρισμού (purge section) της συσκευής ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) διαλυμένο σε εξάνιο συγκέντρωσης 1.6M (όπως λαμβάνεται από το εμπόριο). Για την εισαγωγή του αντιδραστηρίου κλείνεται η στρόφιγγα που συνδέει την συσκευή με την γραμμή υψηλού κενού, για να μην πραγματοποιηθεί η απόσταξη του εξανίου στην παγίδα αζώτου της γραμμής το οποίο είναι απαραίτητο για να ξεπλυθεί το γυάλινο κομμάτι της συσκευής. Το γυάλινο κομμάτι που φέρει το ελαστικό πώμα μέσω του οποίου εισήχθηκε το n-BuLi απομακρύνεται μέσω φλόγας με σύντηξη στην στένωση (seal-off) που διαθέτει. Αμέσως μετά ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής και εμφανίζονται μερικές φυσαλίδες στην επιφάνεια του διαλύματος γεγονός που υποδεικνύει πως απομακρύνεται μερικώς με απόσταξη το εξάνιο που αποτελεί διαλύτη του κανονικού βουτυλολιθίου. Αφού ολοκληρωθεί η απομάκρυνση του εξανίου και επιβεβαιωθεί η επίτευξη υψηλού κενού στη συσκευή, απομονώνεται από τη γραμμή και ξεκινά η απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας αποθηκευμένου διαλύτη υψηλής καθαρότητας από

διπλανή στρόφιγγα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε είναι το βενζόλιο και είναι αποθηκευμένο σε βαθμονομημένο κύλινδρο που είναι προσαρμοσμένος στην γραμμή. Η απόσταξη γίνεται με την βοήθεια λουτρού υγρού αζώτου εντός ειδικού δοχείου που έχει προσαρμοστεί ήδη κατά την τοποθέτηση της συσκευής στην γραμμή στο τμήμα καθαρισμού. Αφού πραγματοποιηθεί απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας βενζολίου στην συσκευή, αφήνεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα να παγώσει πλήρως, ακολουθεί απαέρωση και κατόπιν απομάκρυνση από την γραμμή με σύντηξη στο επιθυμητό σημείο. Στην συνέχεια, υγροποιείται το παγωμένο διάλυμα στο τμήμα καθαρισμού με την βοήθεια υδατόλουτρου και ξεπλένεται ολόκληρη η συσκευή με το αραιό διάλυμα του n-BuLi σε βενζόλιο τουλάχιστον τρεις φορές. Επειδή το n-BuLi είναι ιδιαίτερα δραστικό αντιδρά με οποιαδήποτε ακαθαρσία υπάρχει στα τοιχώματα της συσκευής και είναι ικανή να επηρεάσει την συνθετική διαδικασία, απενεργοποιώντας σημαντικό μέρος της ποσότητας του απαρχητή της αντίδρασης πολυμερισμού (*sec*-BuLi) εάν υπάρχουν τέτοιου είδους ακαθαρσίες. Η περίσσεια του αντιδραστήριου καθαρισμού καθώς και τα προϊόντα αντίδρασης του με τις προσμίξεις πρέπει να απομακρυνθούν ποσοτικά από τα τοιχώματα της συσκευής. Για το λόγο αυτό μετά από κάθε «ξέπλυμα» μεταφέρεται όλο το διάλυμα του κανονικού βουτυλολιθίου στο τμήμα καθαρισμού και η συσκευή τοποθετείται σε όρθια θέση, ενώ η φιάλη του τμήματος καθαρισμού μέσα σε λουτρό νερού θερμοκρασίας 35-40°C. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται επαναροή του διαλύτη στα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής, οπότε τα τοιχώματα της συσκευής ξεπλένονται από τα ίχνη του κανονικού βουτυλολιθίου και τα προϊόντα της αντίδρασης του με τις προσμίξεις, που μπορεί να έχουν παραμείνει στα τοιχώματα. Τέλος, γίνεται απόσταξη του διαλύτη από την φιάλη του τμήματος καθαρισμού στην φιάλη του αντιδραστήρα πολυμερισμού. Για το λόγο αυτό καλύπτεται η φιάλη του αντιδραστήρα με θρυμματισμένο πάγο ενώ η φιάλη του τμήματος καθαρισμού βρίσκεται εντός υδατόλουτρου θερμοκρασίας 35-40°C. Όταν αποσταχθεί όλη η ποσότητα του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού, απομακρύνεται το τμήμα καθαρισμού από το κύριο τμήμα της συσκευής με σύντηξη στο κατάλληλο σημείο. Στην συνέχεια και ενώ έχει υγροποιηθεί το διάλυμα βενζολίου εντός της κεντρικής φιάλης, θραύεται ο γυάλινος υμένας (break-seal) της αμπλούλας του περιέχει την πρώτη ποσότητα στυρενίου (St) ενώ ακολουθεί αυθόρμητη αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που πιστοποιεί την διενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης ανάμιξης μεταξύ του μονομερούς και του καθαρού διαλύτη. Άμεσα μετά την ομογενοποίηση του στυρενίου με το διαλύτη, ακολουθεί θραύση της αμπλούλας του απαρχητή και ανάμιξής του με το υπόλοιπο διάλυμα, ενώ παρατηρείται άμεσος χρωματισμός του διαλύματος σε πορτοκαλί απόχρωση, γεγονός που υποδεικνύει την έναρξη του πολυμερισμού του στυρενίου. Ο πολυμερισμός του

στυρενίου αφήνεται να ολοκληρωθεί κατά την διάρκεια της νύχτας ανάλογα με την συγκέντρωση του διαλύματος.

Στη συνέχεια, και ενώ έχει προηγηθεί δειγματοληψία προκειμένου να πραγματοποιηθεί ποιοτικός έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών με χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και να υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και κατά βάρος καθώς και η κατανομή  $I$  της πρώτης συστάδας γίνεται η εισαγωγή του δεύτερου μονομερούς (ισοπρένιο). Να σημειωθεί ότι τα μέσα μοριακά βάρη της πρώτης συστάδας δεν είναι ενδεικτικά αλλά απόλυτα σωστά λόγω του ότι η βαθμονόμηση της οργανολογίας SEC έχει πραγματοποιηθεί με πρότυπα PS ίδιας δηλαδή χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής. Το εύρος των μοριακών βαρών είναι γενικά  $M_p=1.000 - 3.000.000$  g/mol. Σε αυτό το βήμα της συνθετικής πορείας πραγματοποιείται η θραύση της αμπούλας που περιέχει την κατάλληλη ποσότητα ισοπρενίου παγώνοντας με λουτρό υγρού αζώτου εξαιτίας της πτητικότητας του ισοπρενίου και παγώνοντας αυτήν τη φορά την φιάλη πολυμερισμού ώστε να αποστάξει αποκλειστικά το καθαρό μονομερές. Το διάλυμα χρωματίζεται άμεσα υποκίτρινο, γεγονός που υποδηλώνει την έναρξη πολυμερισμού του ισοπρενίου από τον μακροαπαρχητή  $PS^{(-)}Li^{(+)}$  και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για εικοσιτέσσερις (24) ώρες για να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Εν συνεχεία γίνεται πάλι χαρακτηρισμός του συμπολυμερούς με την λήψη δειγματολήπτη μέσω SEC. Κατόπιν ακολουθεί η θραύση της αμπούλας του THF με σκοπό να μεταβληθεί η δραστηκότητα των ενεργών δραστηκών κέντρων του πολυδιενίου μέσω συμπλοκοποίησης επιτρέποντας την γρήγορη αντίδραση ανταλλαγής επομένως να αυξηθεί αισθητά η ταχύτητα έναρξης οπότε να προκύπτουν συμπολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Η μικροδομή του PI δεν μεταβάλλεται αφού η προσθήκη THF γίνεται κατόπιν της ολοκλήρωσης πολυμερισμού του ισοπρενίου. Το διάλυμα με την προσθήκη της μικρής ποσότητας THF χρωματίζεται έντονα κίτρινο γεγονός που υποδηλώνει την μεταβολή του βαθμού συσσωμάτωσης για το  $PI^{(-)}Li^{(+)}$  από περίπου 4 σε 2. Ακολουθεί η εισαγωγή στο διάλυμα και της δεύτερης ποσότητας στυρενίου ώστε να πολυμεριστεί από τα ενεργά άκρα του μακροαπαρχητή  $PS-b-PI^{(-)}Li^{(+)}$ . Έλεγχος της επιτυχούς έναρξης πολυμερισμού του στυρενίου είναι η αλλαγή της απόχρωσης τους διαλύματος από κίτρινο σε πορτοκαλί. Αφήνεται να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός και κατόπιν ελέγχου των μοριακών χαρακτηριστικών με SEC το ενεργό συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PI-PS^{(-)}Li^{(+)}$  τερματίστηκε με μεθανόλη. Συνοπτικά οι αντιδράσεις σύνθεσης των γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών της παρούσας διατριβής συνοψίζονται στο Σχήμα 7.3:



**Σχήμα 7.3:** Συνθετική πορεία για την σύνθεση του τελικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-PI-b-PS').

### 7.3 Σύνθεση Γραμμικού Δισυσταδικού Συμπολυμερούς τύπου PS-b-PDMS

Η διαδικασία μέχρι και την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου είναι ίδια όπως ακριβώς περιγράφηκε παραπάνω. Τα αντιδραστήρια που προσαρτήθηκαν στην γυάλινη συσκευή υπό μορφή αμπουλών σε κατάλληλες ποσότητες είναι:

1. Στυρένιο (St)
2. Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνη (D<sub>3</sub>) διαλυμένη σε βενζόλιο και επιθυμητής συγκέντρωσης
3. Απαρχητής δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi) επιθυμητής συγκέντρωσης
4. Τετραϋδροφουράνιο (THF) σε ποσότητα ώστε τελικά κατά τον πολυμερισμό της D<sub>3</sub> η αναλογία C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/THF να είναι κατά προσέγγιση 1:1

Ουσιαστικά έλαβε χώρα η σύνθεση του συμπολυμερούς PS'-b-PDMS για να χρησιμοποιηθεί σε επόμενο στάδιο σύνθεσης. Η γυάλινη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε η οποία περιλαμβάνει τον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού και το τμήμα καθαρισμού απεικονίζεται στο Σχήμα 7.4.

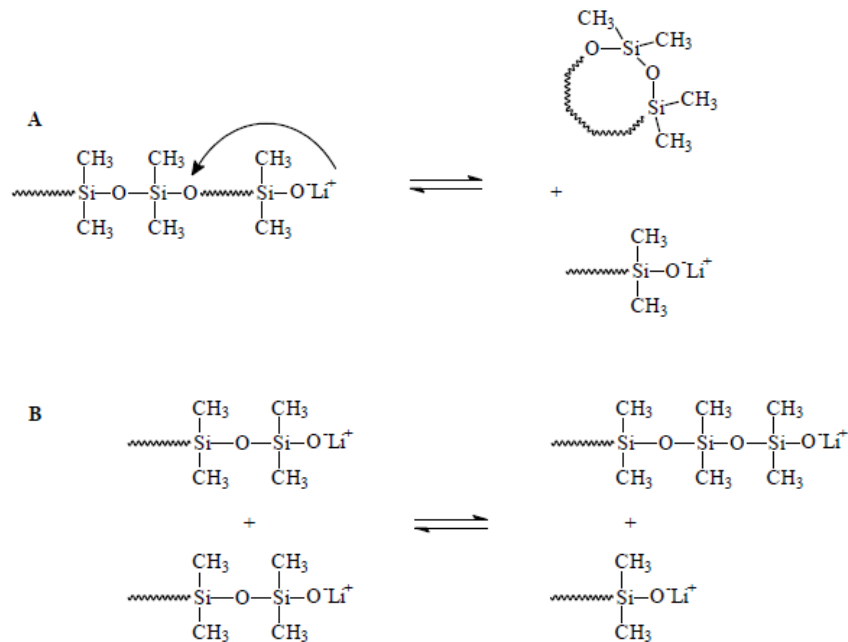
Το επόμενο στάδιο αφορά την προσθήκη του διαλύματος D<sub>3</sub> σε βενζόλιο για την συνέχεια του συμπολυμερισμού. Σε αυτό το σημείο υπάρχουν δύο δυνατές συνθετικές πορείες. Η πρώτη περίπτωση συμφωνεί με τον καθιερωμένο τρόπο συμπολυμερισμού της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης<sup>28,49,50</sup>, σύμφωνα με τον οποίο απαιτείται στοιχειομετρική ποσότητα. Εκτός όμως από αυτό τον τρόπο σύνθεσης στην βιβλιογραφία αναφέρεται και η σύνθεση με χρήση της διπλάσιας ποσότητας D<sub>3</sub>, οπότε και ο πολυμερισμός της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης γίνεται με απόδοση 50% για την λήψη του επιθυμητού μοριακού βάρους. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ο πρώτος τρόπος σύνθεσης.



**Σχήμα 7.4:** Συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς  $PS^{-}b-PDMS^{(+)}Li^{(+)}$ .

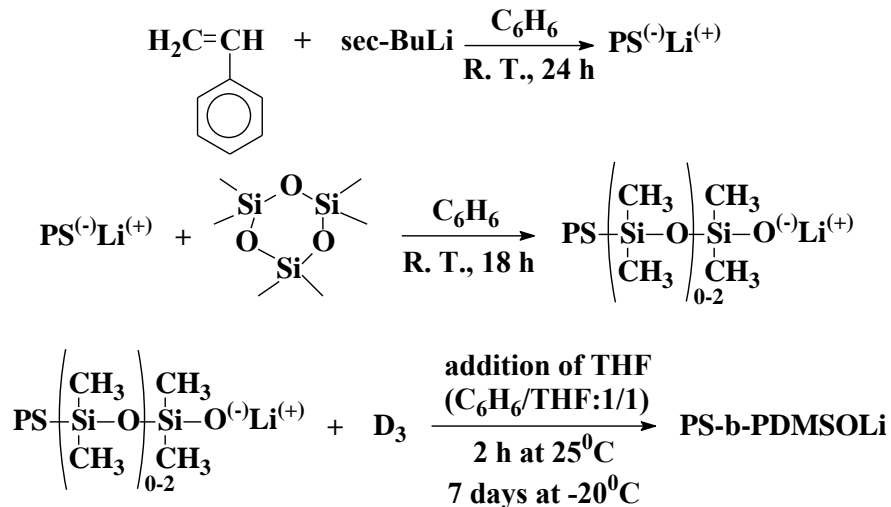
Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου και επιβεβαίωση των επιθυμητών μοριακών χαρακτηριστικών με SEC ακολουθεί θραύση της αμπούλας που περιέχει την κατάλληλη ποσότητα της  $D_3$  και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για τουλάχιστον 18 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο στάδιο της προσθήκης της εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης, πραγματοποιείται διάνοιξη δακτυλίου και 1-3 δομικές μονάδες διμεθυλοσιλοξάνης αντιδρούν με τα ενεργά κέντρα του μακροαπαρχητή  $PS^{-}Li^{(+)}$ . Αυτό γίνεται αντιληπτό με τον σταδιακό αποχρωματισμό του διαλύματος (από πορτοκαλί που υποδηλώνει την ύπαρξη  $PS^{-}Li^{(+)}$  σε διαυγές που υποδηλώνει αλλαγή ενεργών κέντρων) που ολοκληρώνεται μετά από μερικές ώρες, ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος. Όταν αποχρωματιστεί το διάλυμα ή δεν μεταβάλλεται πλέον το χρώμα του, θραύεται η αμπούλα που περιέχει την απαραίτητη ποσότητα THF με σκοπό την παρασκευή διαλύματος κατά προσέγγιση  $C_6H_6/THF:1/1$ . Με την προσθήκη του THF ξεκινά η διάδοση του πολυμερισμού της διμεθυλοσιλοξάνης που προκύπτει από την διάνοιξη δακτυλίου της  $D_3$ . Αφήνεται το διάλυμα υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 3-4 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται σε σταθερό θερμοκρασιακό χώρο, στους  $-20^{\circ}C$  για χρονικό διάστημα 7 - 10 ημερών (ανάλογα με το μοριακό βάρος) οπότε και ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Με την μείωση της θερμοκρασίας αποφεύγονται παράπλευρες ενδομοριακές και διαμοριακές αντιδράσεις αποικοδόμησης της

πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (back biting ή redistribution reactions)<sup>42,43</sup> που απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 7.5.



**Σχήμα 7.5:** Ανεπιθύμητες παράπλευρες αντιδράσεις πολυμερισμού εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης: A) ενδομοριακές αντιδράσεις (back-biting reactions), B) διαμοριακές αντιδράσεις (redistribution reactions).

Μετά το πέρας των 7-10 ημερών η συσκευή επανέρχεται σε θερμοκρασία δωματίου, λαμβάνεται μία μικρή ποσότητα από το διάλυμα (δειγματολήπτης) όπως περιγράφεται παραπάνω και ακολουθεί μοριακός χαρακτηρισμός του δείγματος μέσω SEC. Οι αντιδράσεις σύνθεσης του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς απεικονίζονται στο Σχήμα 7.6.



**Σχήμα 7.6:** Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την σύνθεση του διδυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PDMS, με χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας D<sub>3</sub>.

#### 7.4 Χρήση Χλωροσιλανίων για την Σύνθεση Γραμμικού Τρισυσταδικού Συμπολυμερούς του Τύπου PS-b-PDMS-PS' και των Μικτόκλωνων Αστεροειδών του Τύπου A(BA')<sub>2,3</sub> όπου A και A':PS και B:PI ή PDMS

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών αλλά και του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PDMS-b-PS' είναι:

1. Ενεργός κλάδος πολυστυρενίου (PS)
2. Κατάλληλο χλωροσιλάνιο [διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, τριχλωρομεθυλοσιλάνιο CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> ή τετραχλωροσιλάνιο SiCl<sub>4</sub>]
3. Ενεργός κλάδος συμπολυμερούς (PS'-b-PI<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup> ή PS'-b-PDMS<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>)

Αρχικά γίνεται η σύνθεση του πρώτου κλάδου (PS<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>) όπως αναφέρεται παραπάνω και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία -20 °C. Σε κατάλληλη συσκευή (Σχήμα 7.7α) που φέρει δύο break-seals (γυάλινοι υμένες), την ποσότητα του επιθυμητού χλωροσιλανίου σε γυάλινη αμπούλα (περίσσεια τουλάχιστον 500 φορές ως προς τα ενεργά κέντρα του PS<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>) και κατάλληλη εσοχή εντός της φιάλης του κυρίου αντιδραστήρα αποσπάζεται μικρή ποσότητα βενζολίου και με το n-BuLi που εισάγεται (με διαδικασία αντίστοιχη όπως αναφέρθηκε προηγούμενος) ξεπλενεται η συσκευή από τυχόν ακαθαρσίες που δεν είναι επιθυμητές. Το βενζόλιο δεν αποσπάζεται στον κύριο αντιδραστήρα (κάτι τέτοιο δεν είναι εφικτό λόγω της κατασκευαστικής δομής της γυάλινης συσκευής) όμως μικρή ποσότητα του (5-10 ml) αφήνεται στον κύριο αντιδραστήρα και



απομακρύνεται το τμήμα καθαρισμού με σύντηξη της κατάλληλης στένωσης. Θραύεται η αμπούλα που περιέχει το χλωροσιλάνιο και αναμιγνύεται με την μικρή ποσότητα του βενζολίου.

Κατόπιν στο break-seal που συνδέεται με την εσοχή εντός της φιάλης προσκολλάται μέσω υαλοργιάς η επιθυμητή ποσότητα  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ . Λαμβάνει χώρα η απαέρωση της όλης κατασκευής μέσω κατάλληλου εσφυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού (Σχήμα 7.7β). Κατόπιν απαέρωσης απομακρύνεται με σύντηξη στην κατάλληλη στένωση η όλη κατασκευή και το διάλυμα βενζολίου-χλωροσιλανίου αναδεύεται σε παγόλουτρο ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ιδιαίτερα πτητικού χλωροσιλανίου και να μην είναι ο εσωτερικός χώρος του αντιδραστήρα κορεσμένος σε ατμούς χλωροσιλανίου που μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό διασταυρωμένων πολυμερών (gel). Αντίστοιχα η φιάλη-αμπούλα που περιείχε το  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  θερμαίνεται όλη μέσω υφάσματος ώστε να δημιουργηθεί διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των δύο φιαλών.



**Σχήμα 7.7:** Συσκευή εναλλαγής άκρων με α) το κατάλληλο σιλάνιο προσαρτημένο και β) τον ζωντανό κλάδο στυρενίου.

Σκοπός αυτής της θερμοκρασιακής διαφοράς είναι να λάβει χώρα η γρήγορη αντίδραση του  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  με το κατάλληλο χλωροσιλάνιο ώστε να αντικατασταθεί μόνο το ένα άτομο Cl (από τα 2 ή 3 ή 4 άτομα Cl που φέρει το επιθυμητό χλωροσιλάνιο ανάλογα με τον τύπο του δείγματος που πρόκειται να συντεθεί). Το γεγονός αυτό της αντικατάστασης ενός μόνο ατόμου Cl υποβοηθάτε αρκετά από την χρήση υψηλής περιόσεως του χλωροσιλανίου ως προς την συγκέντρωση των ενεργών άκρων  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ . Στα πλαίσια της παρούσης διατριβής σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε περίσσεια 500χ ή μεγαλύτερη. Με την ολοκλήρωση της αλλαγής των ενεργών κέντρων απομακρύνεται με σύντηξη στην κατάλληλη στένωση η φιάλη που περιέχει το  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ . Το  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  έχει μετατραπεί πλέον σε  $\text{PS-Si}(\text{CH}_3)_x(\text{Cl})_y$ , όπου  $x+y=3$  με το να λαμβάνει τιμές 0 ή 1 ή 2 και το y τιμές 3 ή 2 ή 1 αντίστοιχα (ανάλογα με το χλωροσιλάνιο που χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά). Ο κύριος αντιδραστήρας προσαρμόζεται μέσω του δεύτερου break-

seal και εσφυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού (Σχήμα 7.8) ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια του χλωροσιλανίου.



**Σχήμα 7.8:** Η συσκευή μετά την αντικατάσταση στην γραμμή υψηλού κενού.

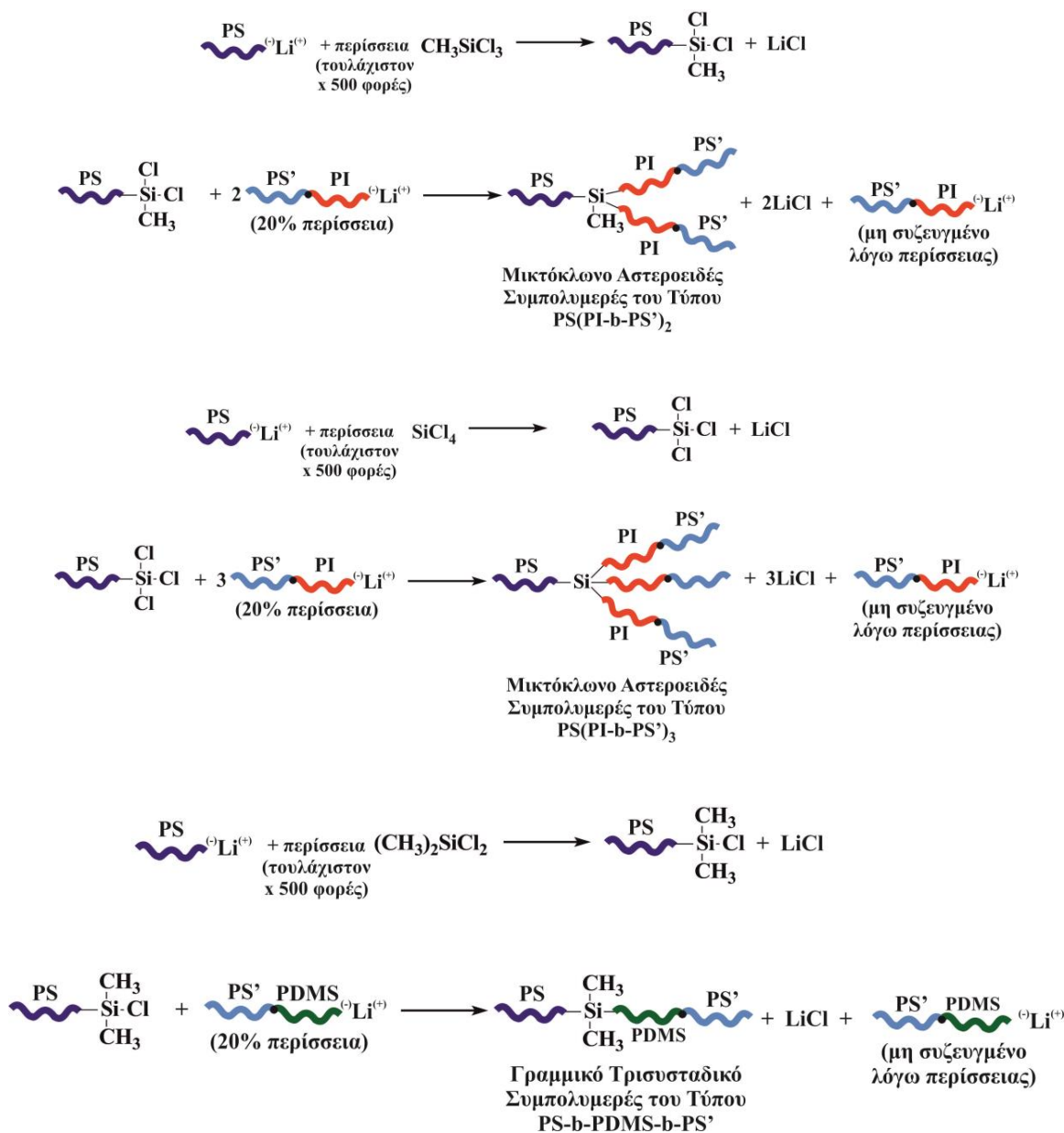
Λαμβάνει χώρα η απομάκρυνση του διαλύτη αλλά και του πτητικού χλωροσιλανίου μέσω ξεπλυμάτων και απόσταξης τους σε άλλη φιάλη προσαρμοσμένη ήδη στην γραμμή υψηλού κενού. Το πολυμερές θερμαίνεται σε θερμοκρασία  $50^{\circ}\text{C}$  ώστε να απομακρυνθεί η παραμικρή ποσότητα πτητικών συστατικών. Αυτό γίνεται αντιληπτό με την βοήθεια του σπινθηριστή tesla όπου από έντονο θόρυβο στην αρχή (ύπαρξη πτητικών εντός της μάζας του πολυμερούς) δεν ακούγεται καθόλου μετά από διάστημα 4-15 μέρων (έχουν απομακρυνθεί πλήρως τα πτητικά συστατικά και κυρίως το εκάστοτε σιλάνιο). Η διάρκεια παραμονής στην διαδικασία απαέρωσης εξαρτάται από την ποσότητα του πολυμερούς (όσο μεγαλύτερη τόσο περισσότερο χρονικό διάστημα κρατάει η όλη διαδικασία).

Κατά την διάρκεια απαέρωσης τους δείγματος πραγματοποιείται η σύνθεση των ζωντανών κλάδων τύπου  $\text{A}^{\cdot}\text{B}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  ( $\text{PS}^{\cdot}\text{-b-PI}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  και  $\text{PS}^{\cdot}\text{-b-PDMS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  αντίστοιχα) με την πορεία που έχει ήδη προαναφερθεί. Με την ολοκλήρωση και των δύο διαδικασιών ακολουθεί η σύζευξη του  $\text{PS-Si}(\text{CH}_3)_x(\text{Cl})_y$  με τον κατάλληλο κλάδο που εισάγεται σε περίσσεια κατά προσέγγιση 10-20% σε σχέση με την συγκέντρωση των συνολικών  $-\text{Cl}$  που θα αντικατασταθούν ώστε να λάβει χώρα η πλήρης αντικατάσταση όλων των ατόμων  $\text{Cl}$ . Στο Σχήμα 7.9 που ακολουθεί απεικονίζεται ο τρόπος σύζευξης μέσω κατάλληλης γυάλινης συσκευής.



**Σχήμα 7.9:** Συσκευή σύζευξης για την σύνθεση των δειγμάτων τύπου  $A(BA')_n$  με  $n = 2, 3$   $A:PS$  και  $B:PI$  ή  $PDMS$  αλλά και του δείγματος  $PS-b-PDMS-b-PS'$ .

Η σύζευξη που θα οδηγήσει στο τελικό και επιθυμητό πολυμερές διαρκεί περίπου ένα μήνα και στην συνέχεια απαιτείται η κλασματοποίηση του τελικού προϊόντος για την απομάκρυνση κυρίως της περίσσειας κλάδων που δεν αντέδρασε. Η Συνολική πορεία της αντίδρασης απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα 7.9. Στο Σχήμα 7.10 δίνεται συγκεντρωτικά η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα που προέκυψαν με την χρήση χλωροσιλανίων.



**Σχήμα 7.10:** Μέθοδος σύνθεσης δείγματος τύπου  $\text{PS}(\text{PI}-b\text{-PS}')_{2,3}$  και  $\text{PS}-b\text{-PDMS}-b\text{-PS}'$ . Να τονιστεί ότι για τα δείγματα  $\text{PS}(\text{PDMS}-b\text{-PS}')_{2,3}$  είναι η ίδια πορεία με την διαφορά ότι όπου  $\text{PI}$  χρησιμοποιείται  $\text{PDMS}$ .

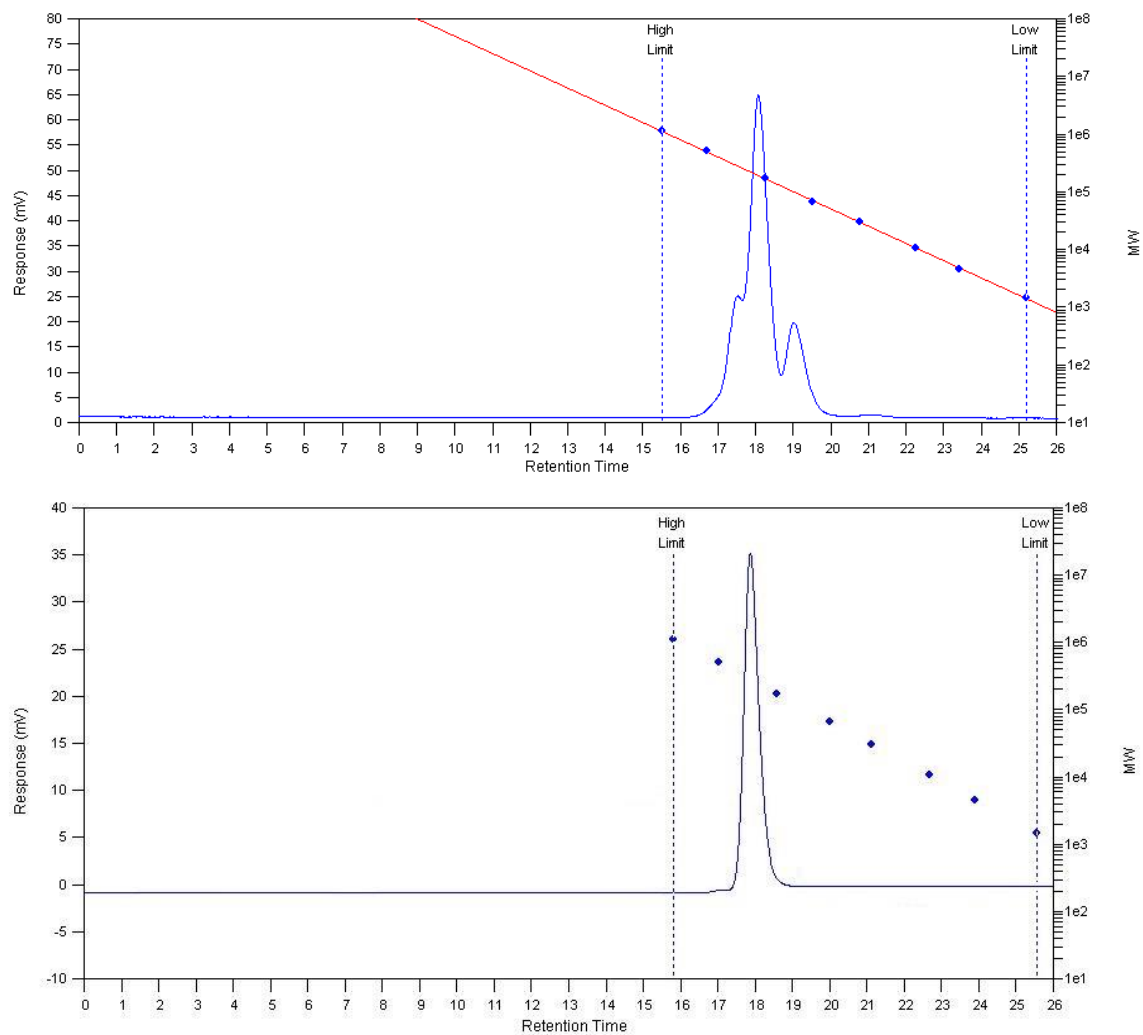
#### 7.4 Τεχνική Κλασματοποίησης για την Λήψη Καθαρών Τελικών Συμπολυμερών

Πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερή και γενικά συμπολυμερή που συντίθεται με την χρήση χλωροσιλανίων, μπορούν να περιέχουν ποσότητες ακαθαρσιών, όπως ομοπολυμερή ή συμπολυμερή διαφορετικής αρχιτεκτονικής, ως αποτέλεσμα της συνθετικής πορείας που ακολουθείται για την προετοιμασία τους (π.χ. διαφορά στην συγκέντρωση ενεργών κέντρων λόγω μικρών ποσοτήτων ακαθαρσιών περίσσειας ενεργών κλάδων). Η τεχνική της κλασματοποίησης αποτελεί σημαντική μέθοδο που χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τα

ετερογενή μίγματα πολυμερών πριν από τον τελικό χαρακτηρισμό τους. Τα συμπολυμερή μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την διαφορά των μοριακών βαρών τους και την χημική τους σύσταση. Η μέθοδος της κλασματοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια της διατριβής αυτής ήταν η μαζική κλασματοποίηση.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στον διαχωρισμό των μακρομορίων μεταξύ δύο υγρών φάσεων χρησιμοποιώντας ένα σύστημα διαλύτη / μη διαλύτη. Το συμπολυμερές διαλύεται αρχικά σε ένα καλό διαλύτη για όλες τις συστάδες του προκειμένου να σχηματιστεί αραιό διάλυμα (περίπου 1% w/v). Ακολουθεί προσθήκη ενός μη διαλύτη μέχρι το σημείο της δημιουργίας θολώματος, το οποίο και προσομοιάζει με τις συνθήκες θ. 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 γίνεται 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 του τρισταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS-b-PS' και των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε ως σύστημα διαλύτη / μη διαλύτη το τολουόλιο και η μεθανόλη αντίστοιχα, ενώ σημαντικός παράγοντας ήταν και οι θερμοκρασία του χώρου στον οποίο έγινε η κλασματοποίηση και η οποία ήταν σταθερή στους 20 °C (σταθερός εξαερισμός και κλιματισμός του χώρου κλασματοποίησης). Η κλασματοποίηση αποδείχτηκε μια χρονοβόρα διαδικασία καθώς η ποσότητα του τελικού προϊόντος ήταν μεγάλη (περίπου 20-30g) και απαιτήθηκαν πολλές διαδοχικές προσπάθειες. Ενδεικτικά στο Σχήμα 7.11 απεικονίζεται ένα δείγμα της διατριβής πριν και μετά την κλασματοποίηση.



**Σχήμα 7.11:** Χρωματογράφημα δείγματος του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  και  $f_{PS} = 0,40$  πριν και μετά την κλασματοποίηση. Ολοκλήρωση κλασματοποίησης μετά από 3 – 4 εβδομάδες.

## Κεφάλαιο 8

### Αποτελέσματα-Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι

#### 8.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο η σύνθεση των δειγμάτων ήταν ιδιαίτερα χρονοβόρα διαδικασία. Περίπου δέκα μέρες απαιτήθηκαν στην γραμμή υψηλού κενού για να απομακρυνθεί πλήρως η περίσσεια του εκάστοτε χλωροσιλανίου από το χλωροδραστικό PS (PS-Si-Cl ή PS-Si-Cl<sub>2</sub> ή PS-Si-Cl<sub>3</sub>). Κατόπιν για να επιτευχτεί η σύζευξη των ενεργών κλάδων στο αντίστοιχο χλωροδραστικό PS κάθε φορά ήταν αναγκαία η παραμονή του διαλύματος για 3-4 εβδομάδες ώστε να προκύψει το επιθυμητό προϊόν σε μεγάλες αποδόσεις. Από το τελικό διάλυμα έπρεπε να διαχωριστεί το επιθυμητό προϊόν από την περίσσεια κλάδου καθώς και ανεπιθύμητα πρόδρομα πολυμερή. Ο διαχωρισμός αυτός πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της κλασματοποίησης.

Συντέθηκαν συνολικά δεκαοκτώ (18) δείγματα, έξι (6) τρισυσταδικά γραμμικά συμπολυμερή του τύπου ABA', έξι (6) μικτόκλιωνα αστεροειδή με δύο κλάδους κλάδους του τύπου A(BA')<sub>2</sub> και έξι (6) μικτόκλιωνα αστεροειδή με τρεις κλάδους κλάδους του τύπου A(BA')<sub>3</sub> τα οποία χωρίζονται στις ακόλουθες ομάδες:

1. Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,40
2. Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,50
3. Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,60
4. Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,70
5. Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,80
6. Τρία (3) δείγματα PS-(PDMS-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,75

*Να τονιστεί ότι ο όρος f<sub>PS</sub> αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS').*

Με την ολοκλήρωση της λήψης των επιθυμητών γραμμικών και μη συμπολυμερών ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), οσμομετρία μεμβράνης (MO), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Έγινε επίσης μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων με πειράματα εφελκυσμού (μέσω μηχανήματος Ίνστρον), καθώς και μορφολογικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδαση ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για κάποια από τα δείγματα. Να τονιστεί ότι η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και ένα μέρος του μορφολογικού χαρακτηρισμού με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

πραγματοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια (UCSB) στην Santa Barbara των Η.Π.Α. και συγκεκριμένα από την ομάδα των Καθηγητών Glenn Fredrickson και Ed Kramer.

Τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό του αρχικό του αρχικού PS, των δισυσταδικών συμπολυμερών PS'-b-PI και PS'-b-PDMS καθώς και των τελικών γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών του γενικού τύπου PS(B-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1, 2, 3 και B είναι PI ή PDMS, προσδιορίζονται από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και επιβεβαιώνονται από την οσμομετρία μεμβράνης (MO). Το κλάσμα μάζας όλου του πολυστυρενίου (PS+PS') προσδιορίζεται από τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό  $\overline{M}_n$ , με βάση την σχέση 8.1:

$$f_{PS} = \frac{(\overline{M}_n)_{PS} + (\overline{M}_n)_{PS'}}{(\overline{M}_n)_{\text{τελικού συμπολυμερούς}}} \quad (8.1)$$

Οι τιμές που προκύπτουν επιβεβαιώνονται και από την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR). Στον Πίνακα 8.1, όπου αναφέρονται τα αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO και <sup>1</sup>H-NMR είναι ξεκάθαρο ότι η τιμή f<sub>PS</sub> από SEC, MO και την σχέση 8.1 ταυτίζεται σχεδόν με εκείνη που προκύπτει απευθείας από τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος για όλα τα δείγματα.

Το κλάσμα όγκου όλου του πολυστυρενίου (PS+PS') που θα χρησιμοποιηθεί εκτενώς στον μορφολογικό χαρακτηρισμό (αφού τα διαγράμματα φάσεων χ<sub>N</sub> είναι πάντα συναρτησί τους κλάσματος όγκου ενός συστατικού) προσδιορίζεται με βάση το κλάσμα μάζας και τις χαρακτηριστικές πυκνότητες των πολυμερών με βάση την σχέση 8.2:

$$\varphi_{ps} = \frac{f_{PS}\rho_B}{f_{PS}\rho_B + (100 - f_{PS})\rho_{PS}} \quad (8.2)$$

Στην παραπάνω σχέση το f<sub>PS</sub> που χρησιμοποιείται είναι αυτό που προσδιορίζεται από φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR και ρ<sub>PS</sub> = 1,060 g/mol, ρ<sub>PI</sub> = 0,903 g/mol και ρ<sub>PDMS</sub> = 0,930 g/mol. Να τονιστεί ότι στην σχέση 8.2 ο συμβολισμός ρ<sub>B</sub> αντιστοιχεί στο PI ή το PDMS ανάλογα με τον τύπο του δείγματος.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1 οι τιμές φ<sub>PS</sub> είναι αρκετά παραπλήσιες με μικρή διαφορά (όπως και αναμένεται αφού ρ<sub>PS</sub> ≠ ρ<sub>B</sub>).



**Πίνακας 8.1:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO και 1H-NMR για τα πρόδρομα, ενδιάμεσα και τελικά συμπολυμερή.

Δείγμα	$\overline{M}_n$ 1 <sup>ης</sup> συστάδας (g/mol) (PS)	$\overline{M}_n$ 2 <sup>ης</sup> συστάδας (g/mol) (PI) ή (PDMS)	$\overline{M}_n$ 3 <sup>ης</sup> συστάδας (g/mol) (PS')	$\overline{M}_n$ ολικό (g/mol)	$I_{ολικό}$	$\overline{M}_w$ τελικό (g/mol)	$f_{PS}^{SEC}$	$f_{PS}^{1H-NMR}$	$\Phi_{PS}$ σχέση 8.2
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	80.500	137.400	10.100	228.000	1.04	237.100	0.40	0.42	0.42
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	82.000	70.000	10.500	243.000	1.05	255.150	0.42	0.41	0.42
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	80.500	56.000	11.010	281.500	1.04	292.800	0.40	0.41	0.41
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	82.000	95.600	19.000	196.600	1.03	202.500	0.51	0.51	0.52
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	80.200	50.500	11.000	203.200	1.04	211.300	0.50	0.51	0.51
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	81.000	31.500	10.500	207.000	1.03	213.000	0,53	0.52	0.52
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	82.000	61.000	9.500	152.500	1.03	157.000	0,60	0.57	0.58
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	82.000	30.000	11.000	164.000	1.05	172.200	0.62	0.62	0.62
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	82.000	25.400	10.200	188.800	1.06	200.100	0.60	0.62	0.61
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	81.500	42.300	10.500	134.400	1.04	139.700	0.68	0.69	0.69
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	81.500	20.800	10.000	143.000	1.04	148.800	0.70	0.70	0.71
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	81.500	17.100	11.000	165.800	1.03	170.800	0.69	0.71	0.70
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	79.200	20.600	12.000	111.800	1.03	115.150	0.82	0.83	0.84
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	79.200	11.750	10.860	124.400	1.06	131.900	0.81	0.80	0.82
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	79.200	8.200	10.100	134.100	1.04	139.400	0.81	0.81	0.82
<i>PS-b-PDMS-b-PS'</i>	60.130	26.800	10.100	97.000	1.03	99.900	0.73	0.75	0.75
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>2</sub></i>	69.800	11.300	6.000	104.400	1.05	109.620	0,76	0.74	0.76
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>3</sub></i>	65.460	9.000	5.650	109.300	1.04	113.700	0.76	0.77	0.78

## 8.2 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών

Όλα τα τελικά δείγματα καθώς και τα αρχικά και ενδιάμεσα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών εφοδιασμένη με ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (RI) και σκέδασης φωτός λέιζερ δύο γωνιών (DALLS) από όπου προκύπτουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα μέσα μοριακά βάρη  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ , I (κατανομή μοριακών βαρών) και δίνεται μία πρώτη ένδειξη της γυροσκοπικής ακτίνας μέσω του ανιχνευτή DALLS. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον συγκεκριμένο μοριακό χαρακτηρισμό είναι το “PL-GPC 50” από την εταιρία Polymer Laboratories. Ο διαλύτης που αποτελεί την κινητή φάση ήταν το THF και η ταχύτητα ροής 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες της τάξης  $10^2$ - $10^6$  Å.

Ο χαρακτηρισμός έλαβε χώρα με διαλύτη THF στους 35 °C και βαθμονόμηση οργάνου με πρότυπα πολυστυρενίου (PS). Επομένως προσδιορίστηκε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό της συστάδας του πρώτου πολυστυρενίου  $\bar{M}_n^{PS}$ . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην βαθμονόμηση της χρωματογραφίας SEC ήταν γραμμικά δηλαδή ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τις συστάδες PS που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτοι κλάδοι. Η επαλήθευση του συγκεκριμένου μοριακού βάρους πραγματοποιείται με οσμωμετρία μεμβράνης. Με βάση την βιβλιογραφία είναι γνωστοί οι συντελεστές σύμφωνα με τους οποίους διαιρείται η τιμή του  $\bar{M}_n$  ή  $\bar{M}_w$  ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας, εξαιτίας των διαφορετικών υδροδυναμικών όγκων των συστάδων PI και PDMS αντίστοιχα. Συγκεκριμένα ισχύουν τα εξής (Πίνακας 8.2):

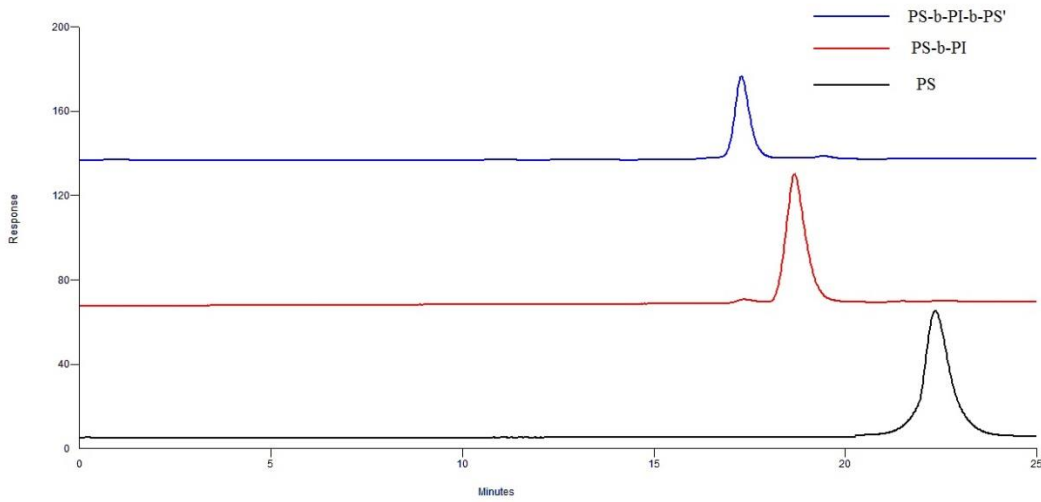
**Πίνακας 8.2:** Συντελεστές με τους οποίους πρέπει να διαιρεθεί το πειραματικό  $\bar{M}_n$  ή  $\bar{M}_w$  όταν η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών γίνεται με πρότυπα PS (προκύπτουν από παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης).

Πολυμερές που εξετάζεται	Συντελεστής που διαιρείται το $\bar{M}_n$ του δείγματος σε σχέση με το αντίστοιχο ενός πρότυπου PS
PS	1.00
PI-1,4	1.60
PDMS	1.30

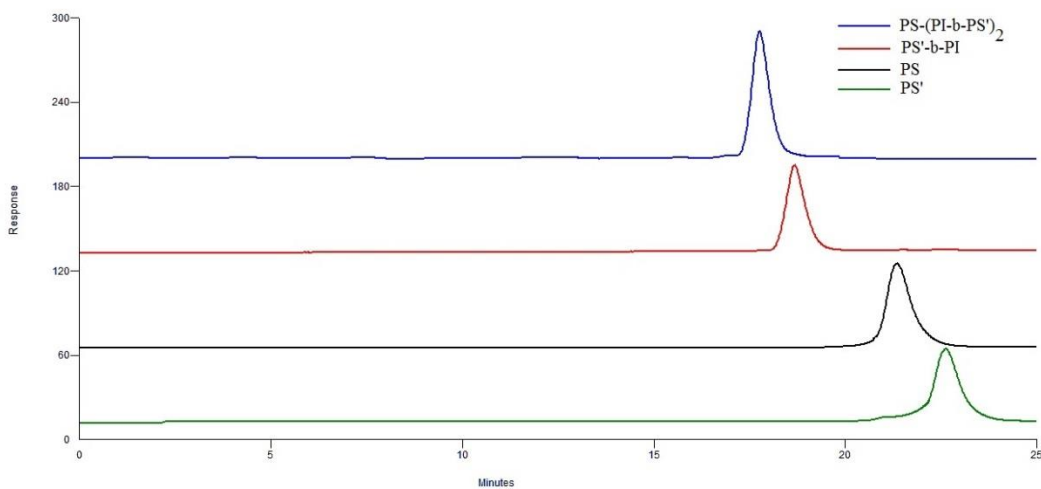
Ακολουθούν τα χρωματογραφήματα από την οργανολογία SEC για το σύνολο των δεκαοκτώ δειγμάτων. Σε κάθε σχήμα απεικονίζονται τρία ή τέσσερα χρωματογραφήματα (τρία

για τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS' και τέσσερα για τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χλωροσιλανίων) που απεικονίζονται με διαφορετικό χρώμα για καλύτερη κατανόηση σε ποιο πολυμερές αντιστοιχεί κάθε χρωματογράφημα [αρχικό PS (μαύρο), κλάδος δισυσταδικού συμπολυμερούς είτε PS'-*b*-PI είτε PS'-*b*-PDMS (κόκκινο), PS' (πράσινο) και τελικό γραμμικό ή μη συμπολυμερές (μπλε)].

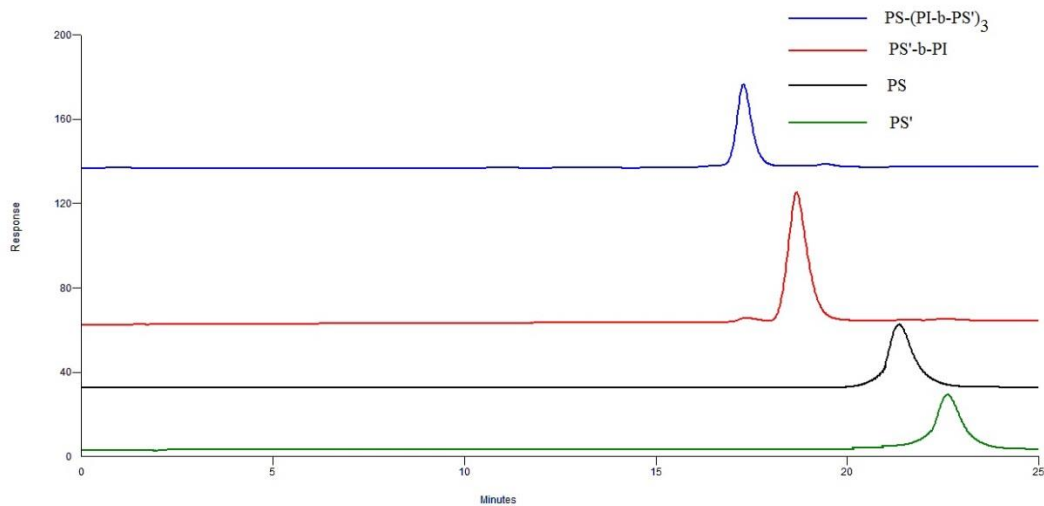
**1. Δείγματα PS-(PI-*b*-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,40**



**Σχήμα 8.1:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-*b*-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-*b*-PI-*b*-PS' (μπλε) με f<sub>PS</sub> = 0,40.

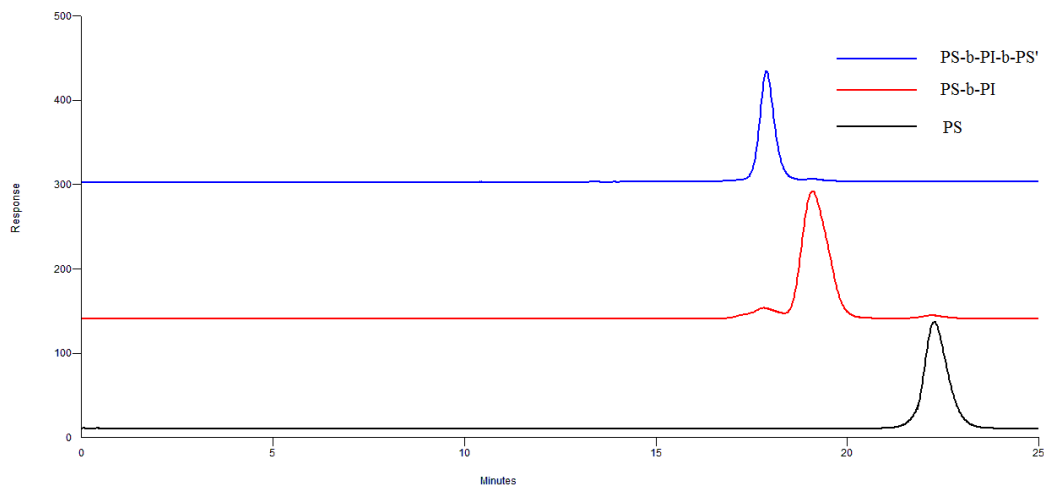


**Σχήμα 8.2:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-*b*-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-*b*-PS')<sub>2</sub> (μπλε) με f<sub>PS</sub> = 0,40.

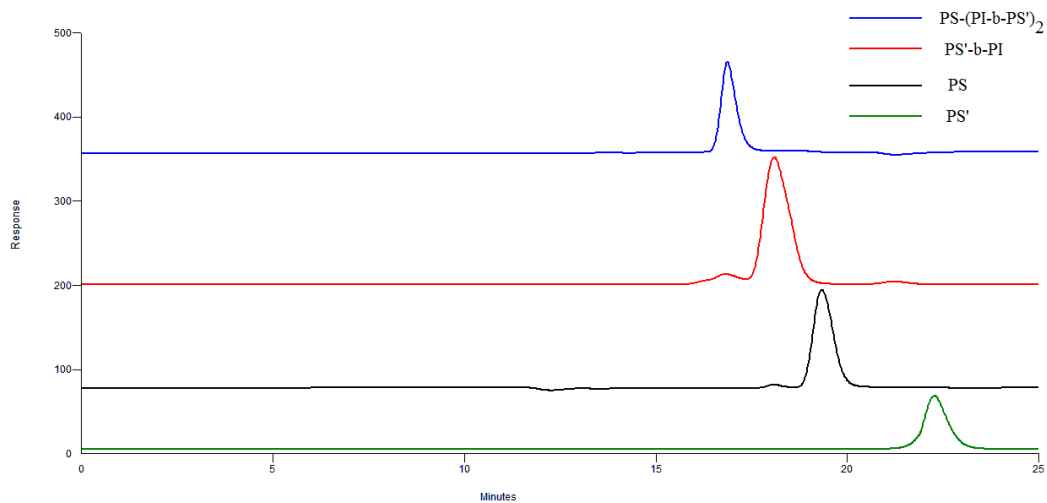


**Σχήμα 8.3:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το SiCl<sub>4</sub> και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> (μπλε) με  $f_{PS} = 0,40$ .

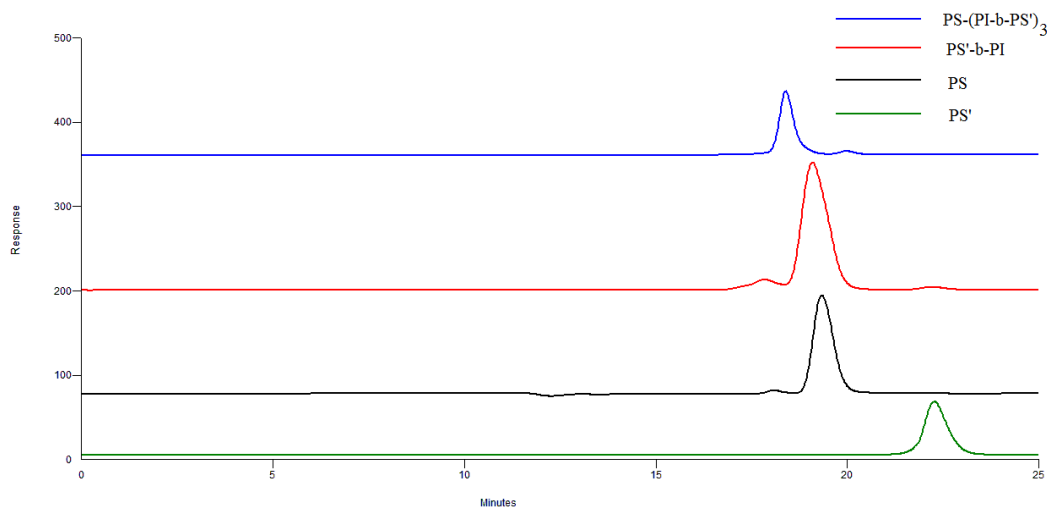
**2. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και  $f_{PS} = 0,50$**



**Σχήμα 8.4:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) με  $f_{PS} = 0,50$ .

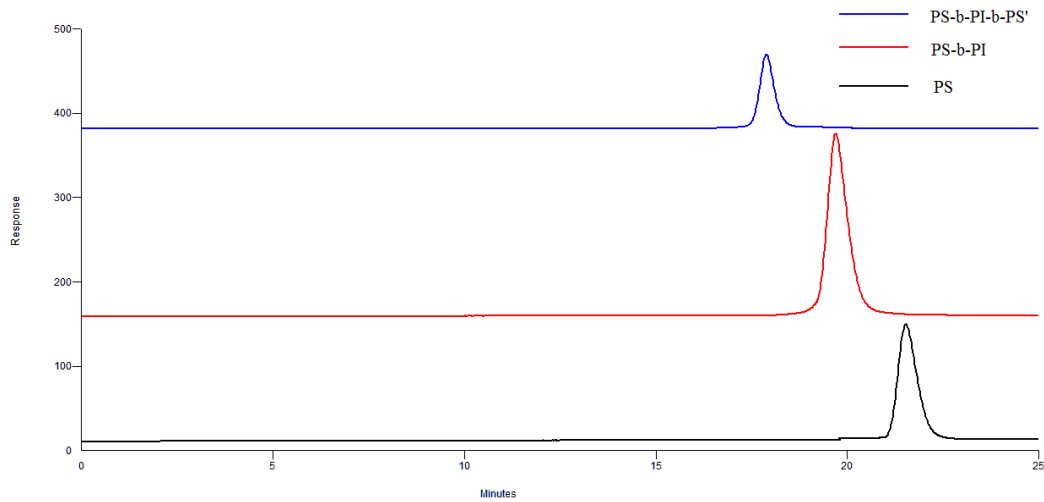


**Σχήμα 8.5:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI}-b-\text{PS}')_2$  (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,50$ .

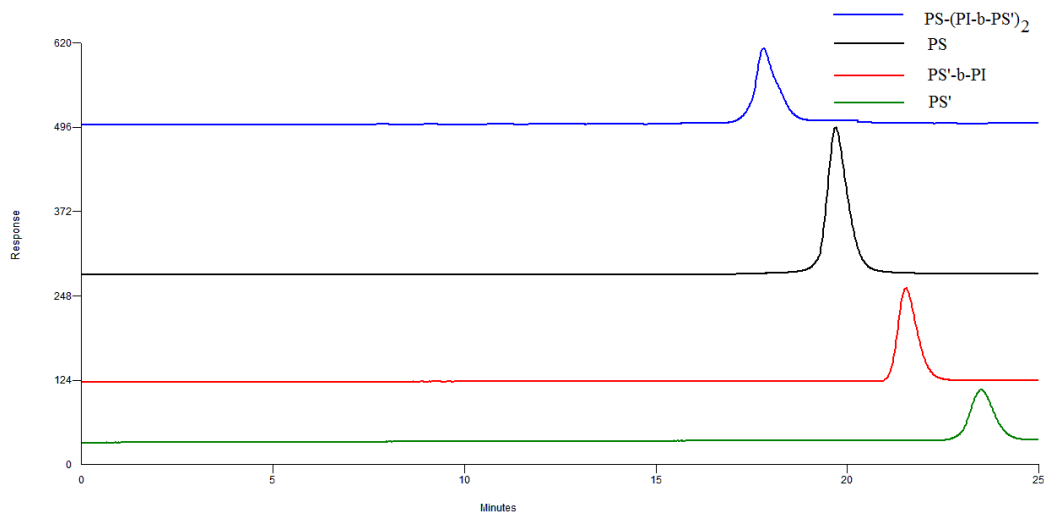


**Σχήμα 8.6:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{SiCl}_4$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI}-b-\text{PS}')_3$  (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,50$ .

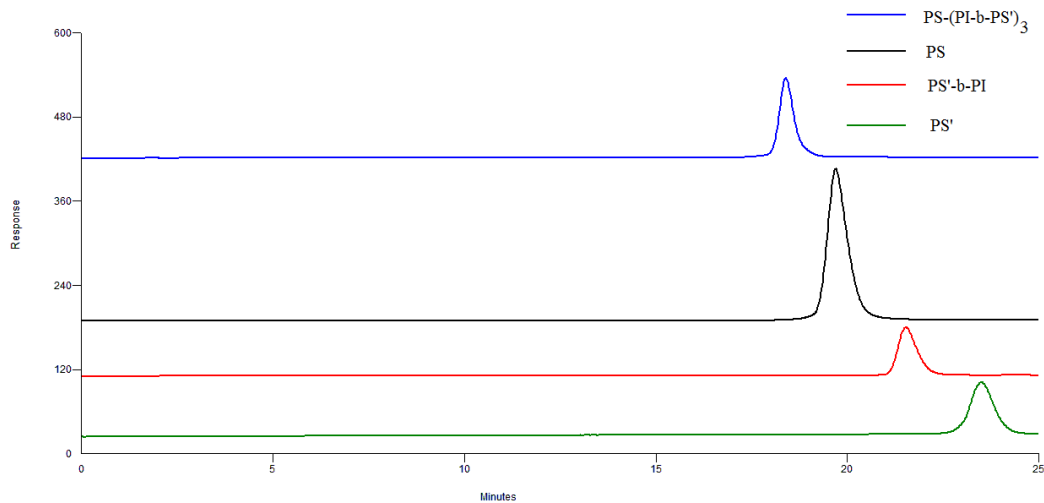
### 3. Δείγματα $PS-(PI-b-PS')_n$ όπου $n = 1, 2, 3$ και $f_{PS} = 0,60$



**Σχήμα 8.7:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) με  $f_{PS} = 0,60$ .

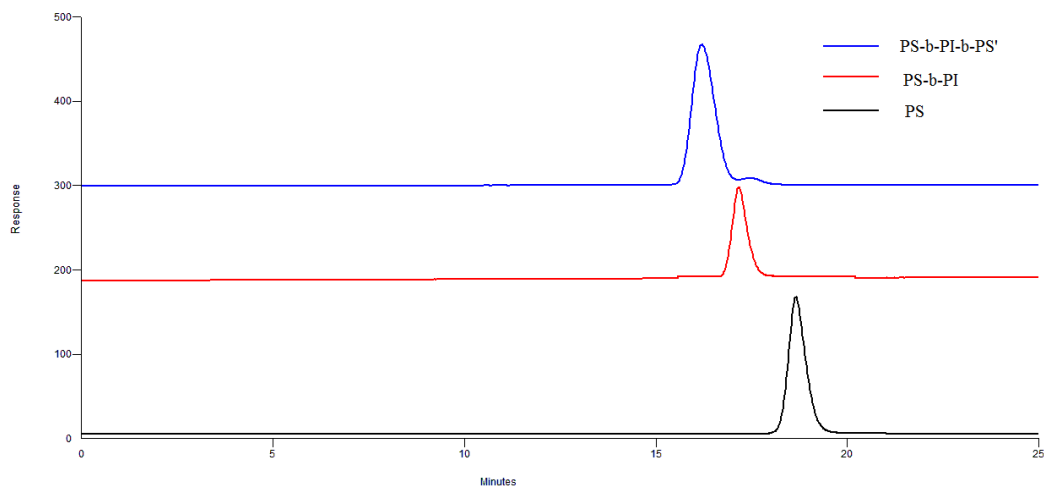


**Σχήμα 8.8:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $CH_3SiCl_3$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub> (μπλε) με  $f_{PS} = 0,60$ .

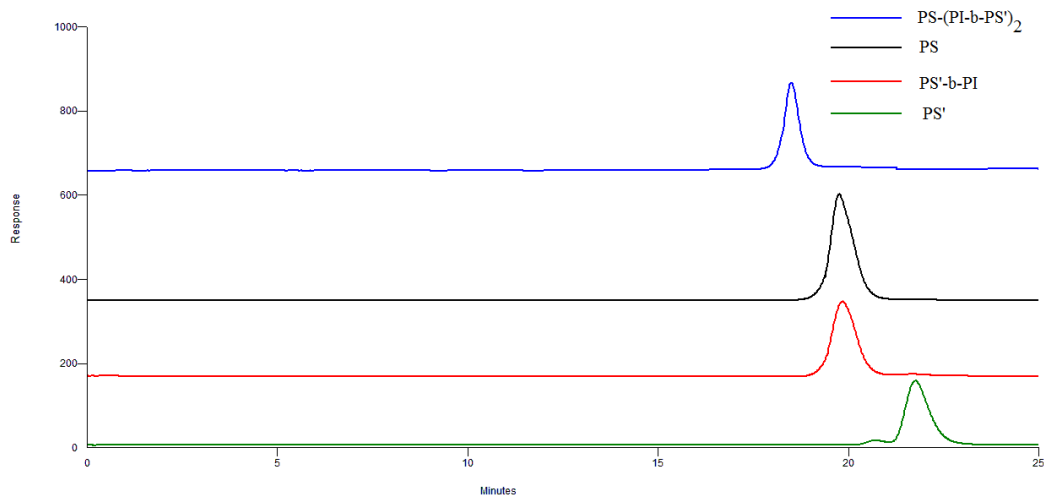


**Σχήμα 8.9:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του διυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το SiCl<sub>4</sub> και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> (μπλε) με  $f_{PS} = 0,60$ .

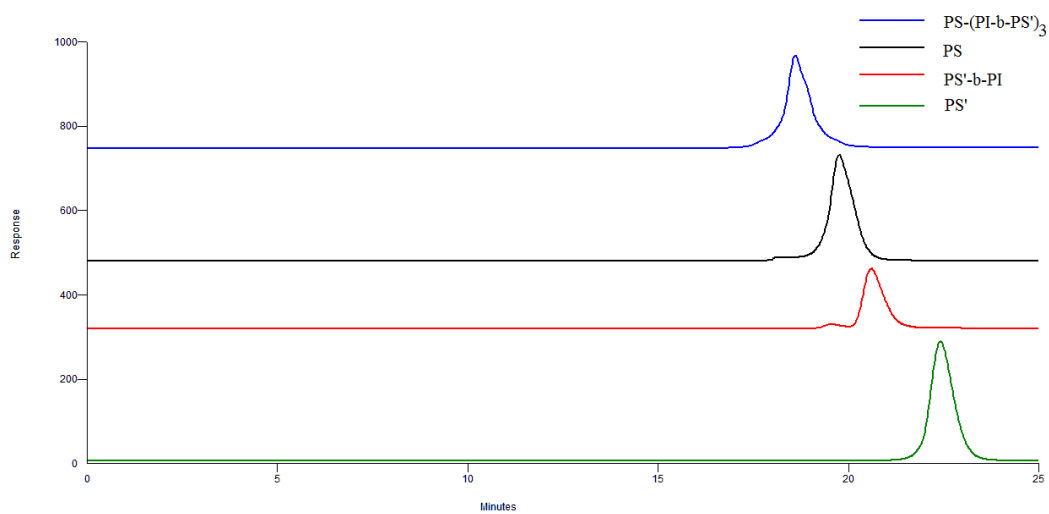
#### 4. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και $f_{PS} = 0,70$



**Σχήμα 8.10:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) με  $f_{PS} = 0,70$ .



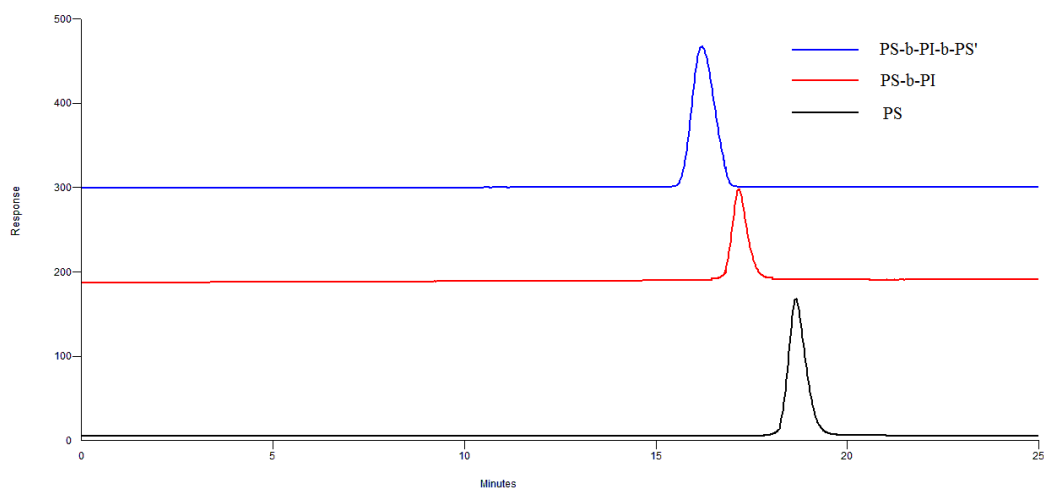
**Σχήμα 8.11:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub> (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,70$ .



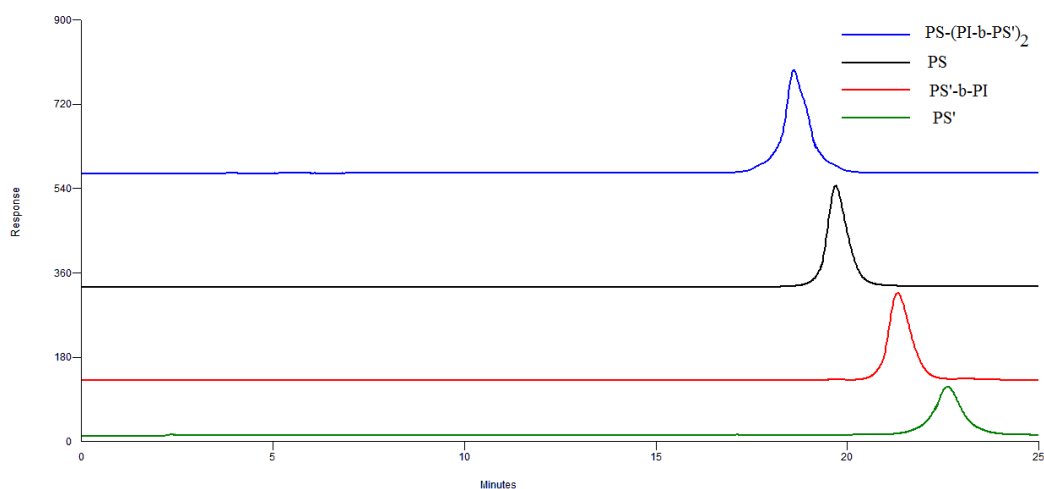
**Σχήμα 8.12:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{SiCl}_4$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,70$ .



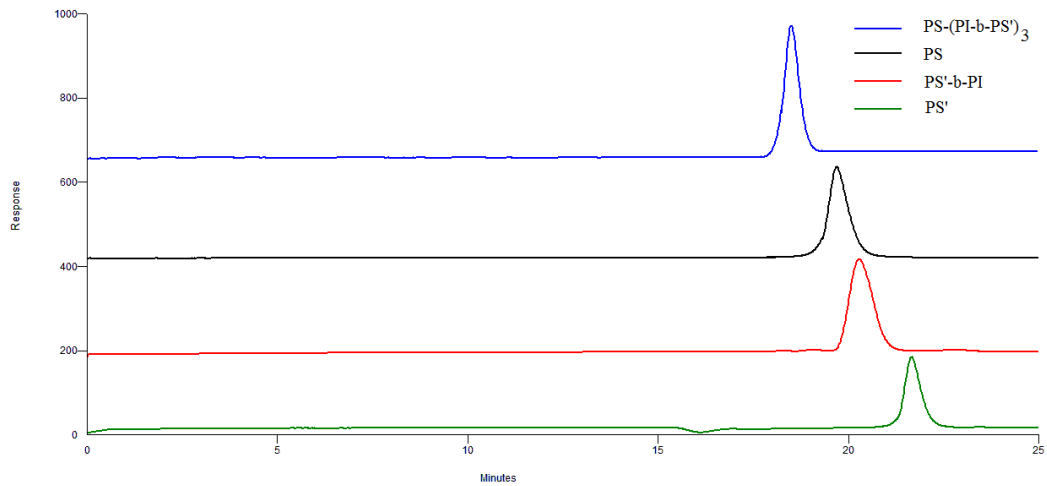
5. Δείγματα  $PS-(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,80$



**Σχήμα 8.13:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) με  $f_{PS} = 0,80$ .

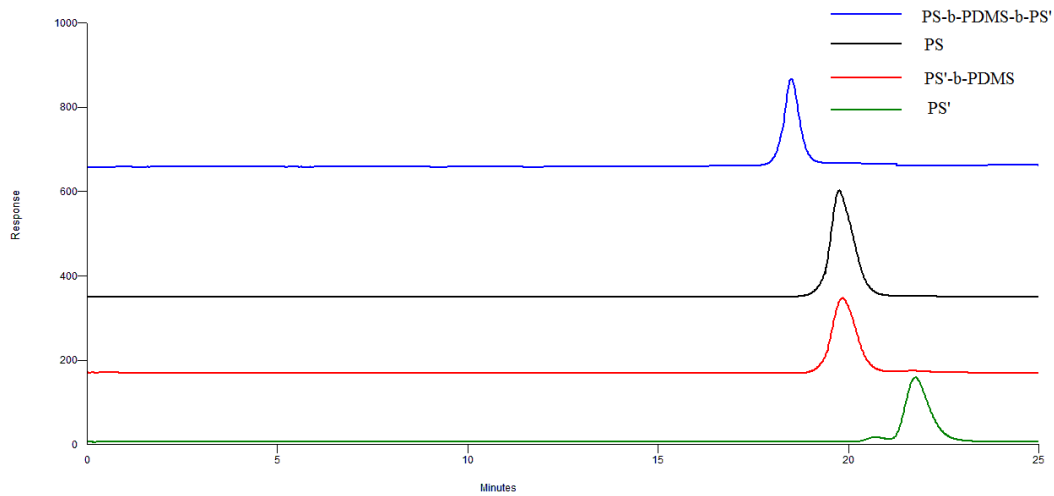


**Σχήμα 8.14:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισταδιακού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $CH_3SiCl_3$  και του τελικού μικόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS-(PI-b-PS')_2$  (μπλε) με  $f_{PS} = 0,80$ .

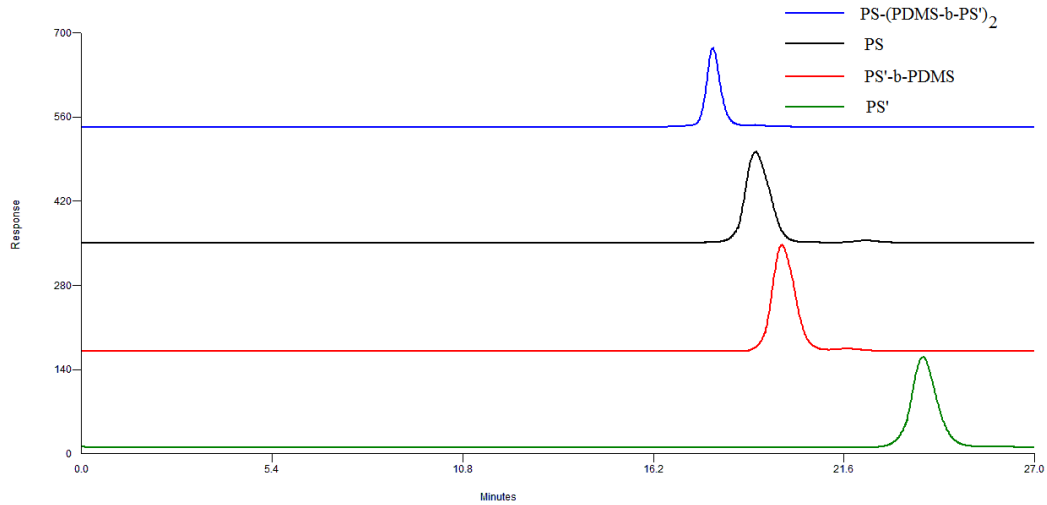


**Σχήμα 8.15:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το SiCl<sub>4</sub> και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> (μπλε) με  $f_{PS} = 0,80$ .

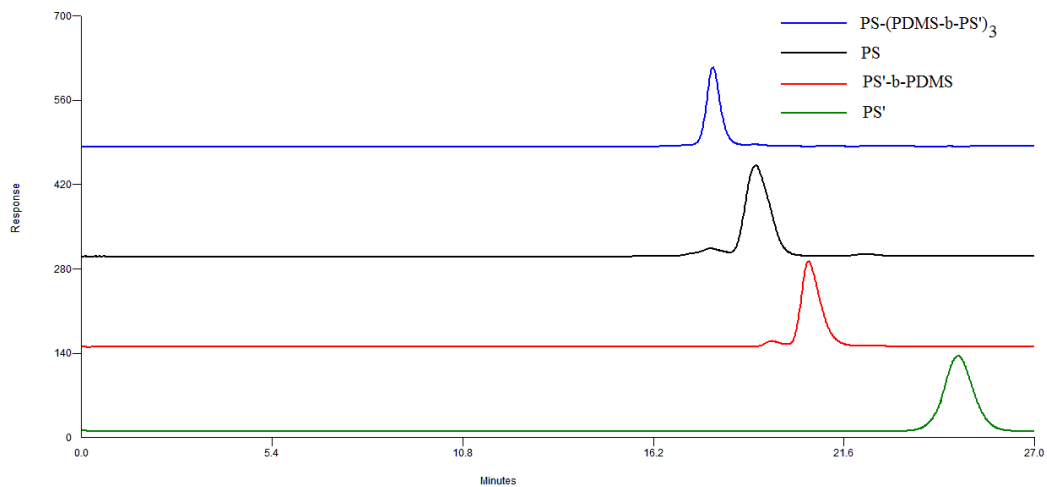
**6. Δείγματα PS-(PDMS-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και  $f_{PS} = 0,75$**



**Σχήμα 8.16:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PDMS (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PDMS-b-PS' (μπλε) με  $f_{PS} = 0,75$ .



**Σχήμα 8.17:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PDMS (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PDMS}-b\text{-PS})_2$  (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,75$ .



**Σχήμα 8.18:** Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PDMS (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το  $\text{SiCl}_4$  και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PDMS}-b\text{-PS})_3$  (μπλε) με  $f_{\text{PS}} = 0,75$ .

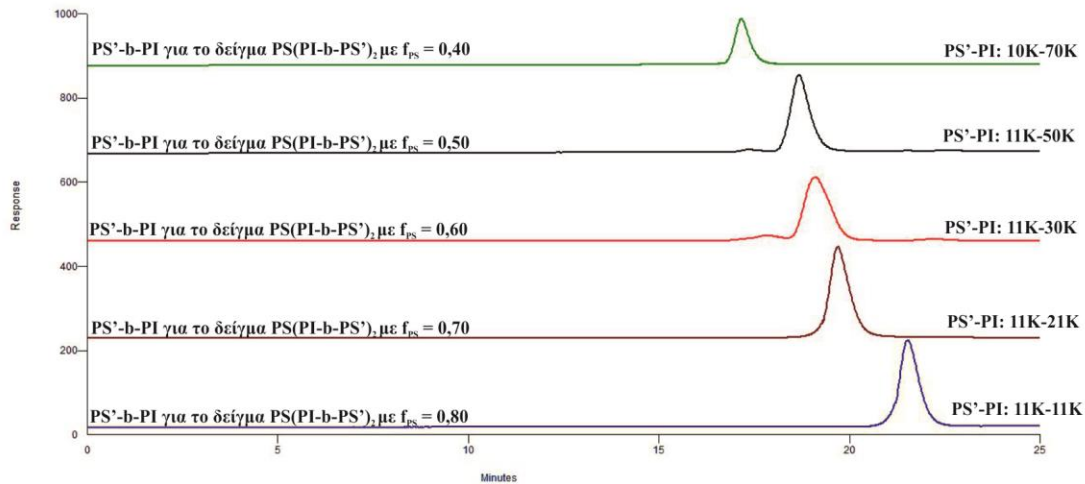
Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα προκύπτει ότι σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε επιτυχώς η σύνθεση των αρχικών συστάδων PS ή PS', των κλάδων PS'-b-PI ή PS'-b-PDMS και των τελικών γραμμικών και μικτόκλωνων αστεροειδών. Οι κατανομές

μοριακών βαρών ήταν ιδιαίτερα μικρές και τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό και κατά βάρος ήταν τα επιθυμητά για κάθε περίπτωση. Τέτοιου είδους μικτόκλιωνα αστεροειδή αλλά με συμμετρικούς κλάδους PS (δηλαδή  $(\overline{M}_n)_{PS} = (\overline{M}_n)_{PS'}$ ) έχουν παρασκευαστεί με απόλυτη επιτυχία στο παρελθόν ελέγχοντας απόλυτα την σύσταση και τα μοριακά χαρακτηριστικά<sup>27</sup>. Η δυσκολία στην συνθετική πορεία όλων των δειγμάτων και κυρίως εκείνων που συντέθηκαν μέσω χλωροσιλανίων ήταν να γίνει με επιτυχία η σύζευξη των κλάδων με το τροποποιημένο στα άκρα πολυστυρένιο [PS-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Cl)<sub>y</sub>, όπου  $x + y = 3$  με το  $x$  να λαμβάνει τιμές 0 ή 1 ή 2 και το  $y$  τιμές 3 ή 2 ή 1 αντίστοιχα] και να καθαριστεί από τα παραπροϊόντα το τελικό πολυμερές. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μετατόπιση του χρωματογραφήματος του τελικού συμπολυμερούς προς μικρότερους χρόνους έκλουσης άρα προς μεγαλύτερα μοριακά βάρη γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή σύζευξη.

Πρέπει να αναφερθεί ότι όλα τα τελικά συμπολυμερή γραμμικά και μη όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 8.1 παρουσιάζουν κατανομή μοριακών βαρών χαμηλότερη του 1.1, όπως απαιτείται από τον ανιοντικό πολυμερισμό. Σε όλα τα χρωματογραφήματα οι καμπύλες εμφανίζονται συμμετρικές με μικρό εύρος που επιδεικνύει την στενή κατανομή μοριακών βαρών.

Σε όλα τα δείγματα που συντέθηκαν το PS εμφανίζει παραπλήσιο μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό περίπου 80.000 g/mol ή κατά προσέγγιση 60.000 g/mol για τα δείγματα με PDMS ως δεύτερη συστάδα όπως και το PS' περίπου 10.000 g/mol. Επομένως η ουσιαστική διαφορά ήταν στο μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό της συστάδας του PI ή του PDMS ώστε να μεταβάλλεται στο επιθυμητό ποσοστό το κλάσμα μάζας ( $f_{PS} = 0,40$  έως  $0,80$ ).

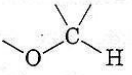

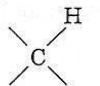
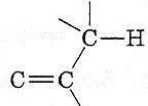
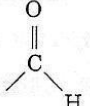
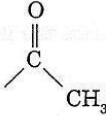
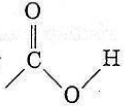
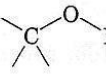

Με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά (Πίνακας 8.1) είναι εμφανές ότι αυξάνεται το κλάσμα μάζας του συνολικού PS από  $0,40$  έως  $0,80$ . Είναι επομένως κατανοητό ότι ο στόχος της παρούσας διατριβής ήταν διπλός: να μελετηθούν οι ιδιότητες πολύπλοκης αρχιτεκτονικής ασύμμετρων συμπολυμερών αφού οι συστάδες PS και PS' έχουν διαφορετικά μοριακά χαρακτηριστικά και να επιβεβαιωθεί η αλλαγή των ιδιοτήτων μεταβάλλοντας ουσιαστικά τα μοριακά χαρακτηριστικά της δεύτερης συστάδας (PI ή PDMS). Στο Σχήμα 8.19 απεικονίζονται τα χρωματογραφήματα SEC όλων των κλάδων PS'-b-PI που χρησιμοποιήθηκαν στις πέντε διαφορετικές ομάδες δειγμάτων PS + PS' / PI. Στο πράσινο χρωματογράφημα (μικρότερος χρόνος έκλουσης άρα μεγαλύτερο μοριακό βάρος) αντιστοιχεί το δισυσταδικό συμπολυμερές που περιέχει 60% κ.β. PI ενώ με το μπλε χρώμα είναι το συμπολυμερές με την σύσταση 20% κ.β. PI. Έγινε προσπάθεια να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων διαφορετικής σύστασης συστάδων και όπως θα αναφερθεί παρακάτω οι αλλαγές που προκύπτουν στην σχέση δομής/ιδιοτήτων είναι ιδιαίτερα σημαντικές.



**Σχήμα 8.19:** Χρωματογραφήματα SEC των κλάδων συμπολυμερούς  $PS'-b-PI$  για όλα τα δείγματα με  $f_{PS}$  από 0,40 έως 0,80.

### 8.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια σημαντική τεχνική που προκύπτει από το φαινόμενο όπου πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων (H, S, P, N κ.λπ.) τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Όπως σε άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Η φασματοσκοπία NMR μίας διάστασης χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στη μελέτη της δομής πλήθους χημικών ενώσεων. Ανάλογα με τον τύπο των πρωτονίων (εάν γίνεται αναφορά σε πυρήνα πρωτονίων άρα και χρήση  $^1H-NMR$ ) προκύπτει συγκεκριμένη περιοχή χημικών μετατοπίσεων για το φάσμα  $^1H-NMR$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.20.

Τύπος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση (δ)	Τύπος υδρογόνου	Χημική μετατόπιση (δ)
Αναφορά	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 0	Αλκοόλες, αιθέρες	 3,3 - 4,0
Κορεσμένο πρωτοταγές	$-\text{CH}_3$ 0,7 - 1,3	Αλκύνυλο	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 2,5 - 2,7
Κορεσμένο δευτεροταγές	$-\text{CH}_2-$ 1,2 - 1,4	Βινυλικό	 5,0 - 6,5
Κορεσμένο τριτοταγές	 1,4 - 1,7	Αρωματικό	$\text{Ar}-\text{H}$ 6,5 - 8,0
Αλλυλικό	 1,6 - 2,2	Αλδεϋδικό	 9,7 - 10,0
Μεθυλοκετονικό	 2,1 - 2,4	Καρβοξυλικών οξέων	 11,0 - 12,0
Αρωματικά μεθύλια	$\text{Ar}-\text{CH}_3$ 2,5 - 2,7	Αλκοολικό	 2,5 - 5,0 (μεταβαλλόμενη)
Αλκυλαλογονίδια	 2,5 - 4,0 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$		

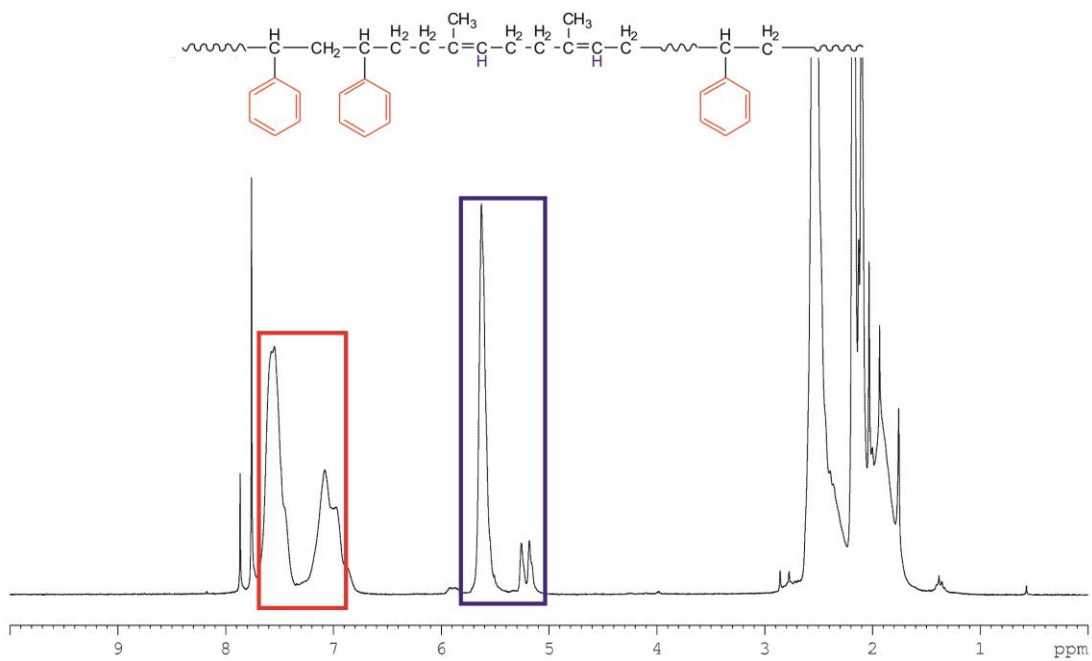
**Σχήμα 8.20:** Συσχετισμός των χημικών μετατοπίσεων χαρακτηριστικών πρωτονίων που προκύπτουν ανάλογα με την ομάδα που εμφανίζονται.

Με βάση τα αποτελέσματα από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και την φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ) επιβεβαιώνεται η χημική σύσταση. Στον Πίνακα 8.1 ήδη προκύπτει σχεδόν πλήρης αντιστοίχιση του συνολικού κλάσματος μάζας  $f_{PS}$  μεταξύ των δύο τεχνικών. Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το σφάλμα στον υπολογισμό της χημικής σύστασης με βάση την χημική μετατόπιση χαρακτηριστικών πρωτονίων (αρωματικών, μεθυλικών, κ.λπ.) είναι μικρότερο από  $\pm 2\%$  ενώ στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών το αντίστοιχο σφάλμα είναι της τάξης έως και  $\pm 10\%$ . Για το λόγο αυτό γίνεται επιβεβαίωση του  $\overline{M}_n$  και με οσμομετρία μεμβράνης όπου το σφάλμα είναι σημαντικά μικρότερο από την τεχνική SEC ( $\pm 5\%$ ).

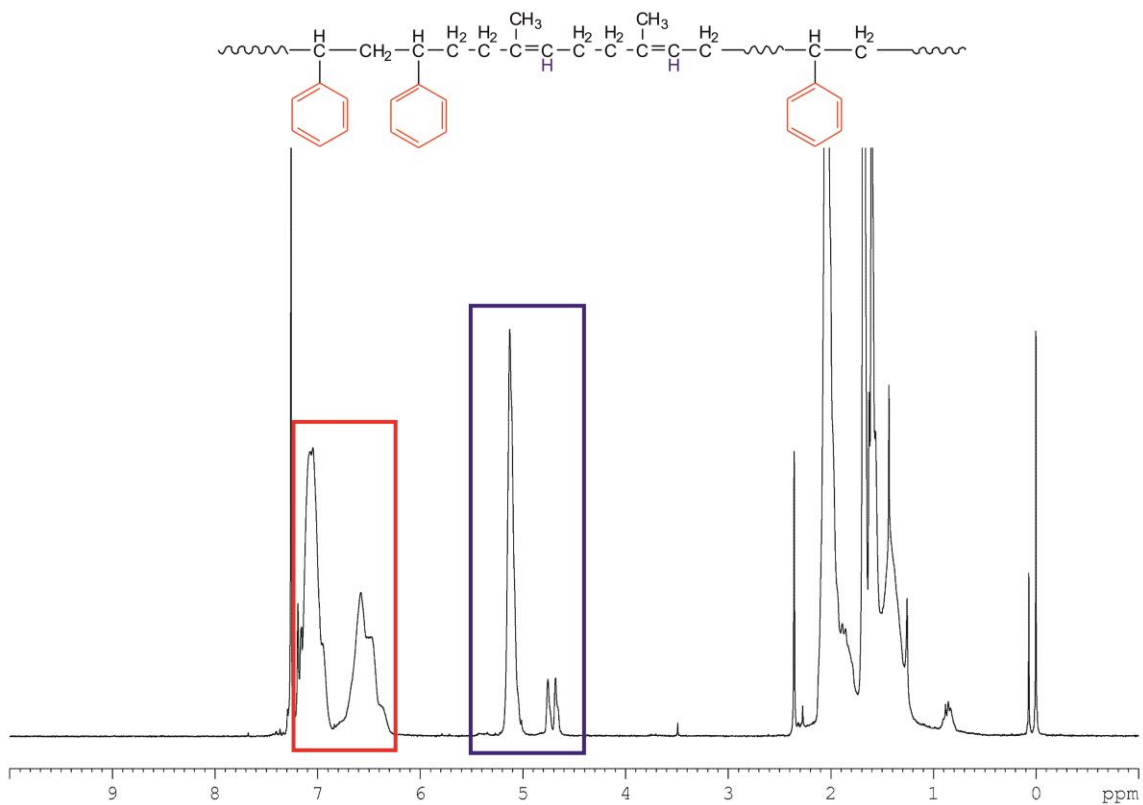
Υιοθετείται η χρήση της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (Σχήμα 8.21 – 8.38) για τα δείγματα της παρούσας διατριβής οπότε υπολογίζονται-επιβεβαιώνονται τα κλάσματα μάζας, άρα και όγκου προκειμένου να διαπιστωθεί η επιτυχής

σύνθεση γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών με συγκεκριμένη σύσταση. Στα Σχήματα που ακολουθούν οι χημικές μετατοπίσεις που χρησιμοποιούνται στον υπολογισμό του κλάσματος μάζας αντιστοιχούν στην περιοχή 6,5-7,5 ppm (αρωματικά πρωτόνια λόγω PS και PS') και στην περιοχή 4,8-5,8 ppm (ολεφινικά πρωτόνια λόγω του PI) ή στην περιοχή 0,2 – 0,5 ppm λόγω των έξι (6) πρωτονίων των δύο ομάδων  $-CH_3$  στην δομική μονάδα του PDMS. Για ευκολία απεικονίζονται οι περιοχές με πλαίσιο κόκκινο, μπλε και πράσινο αντίστοιχα.

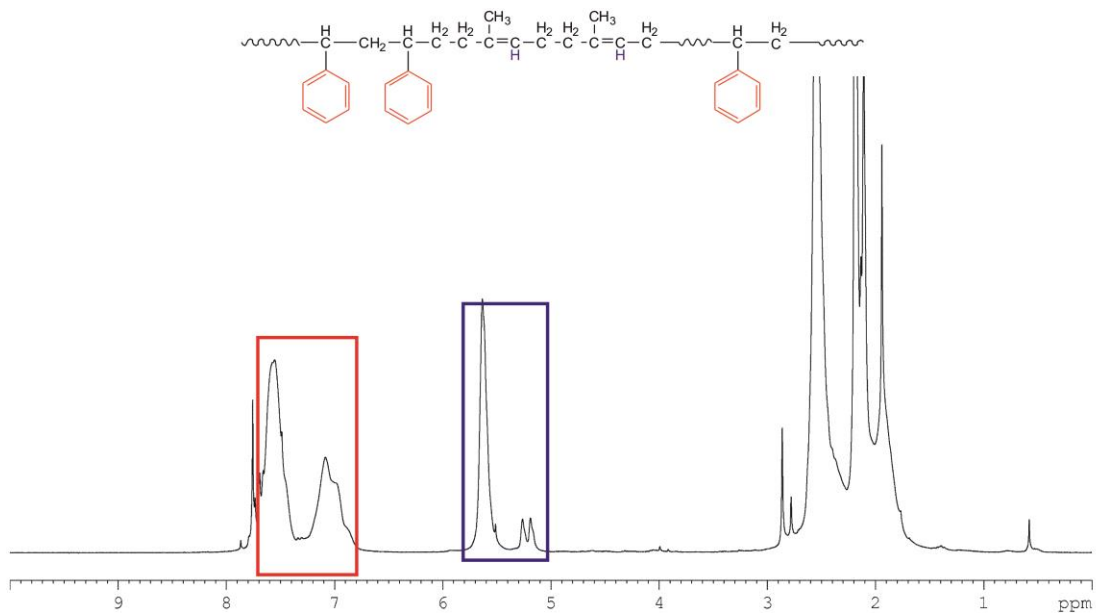
**1. Δείγματα  $PS-(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,40$**



**Σχήμα 8.21:** Φάσμα  $^1H-NMR$  του γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$ .



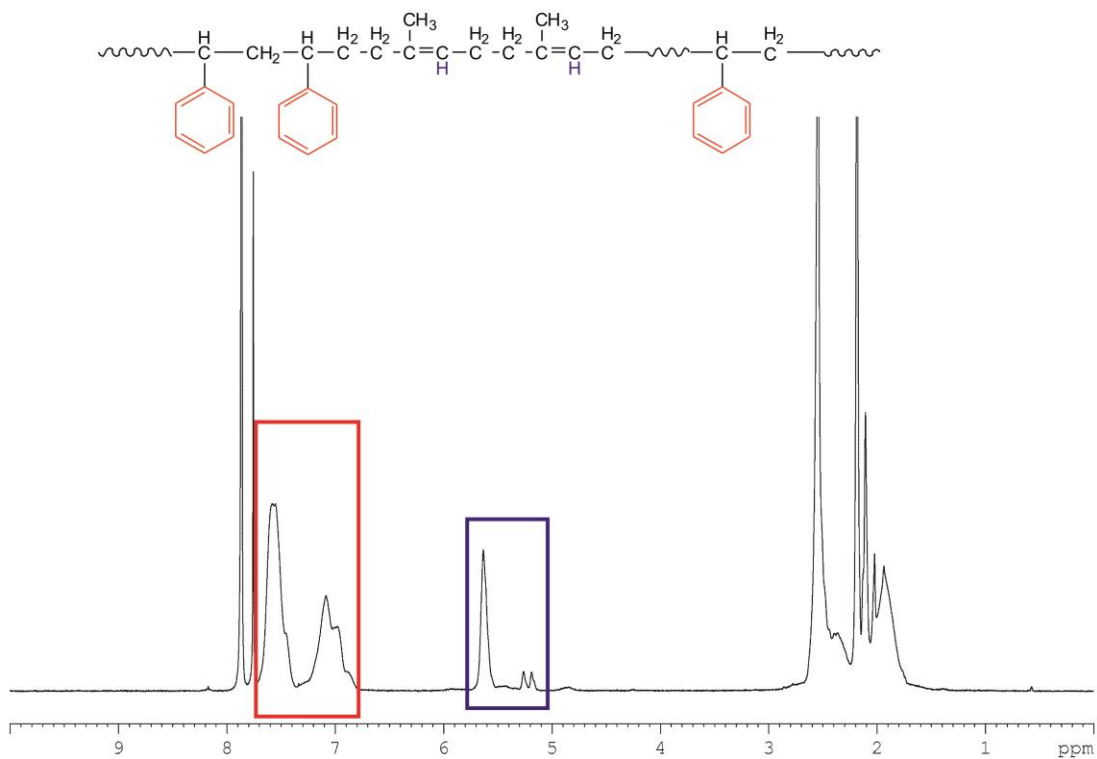
Σχήμα 8.22: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS)<sub>2</sub>.



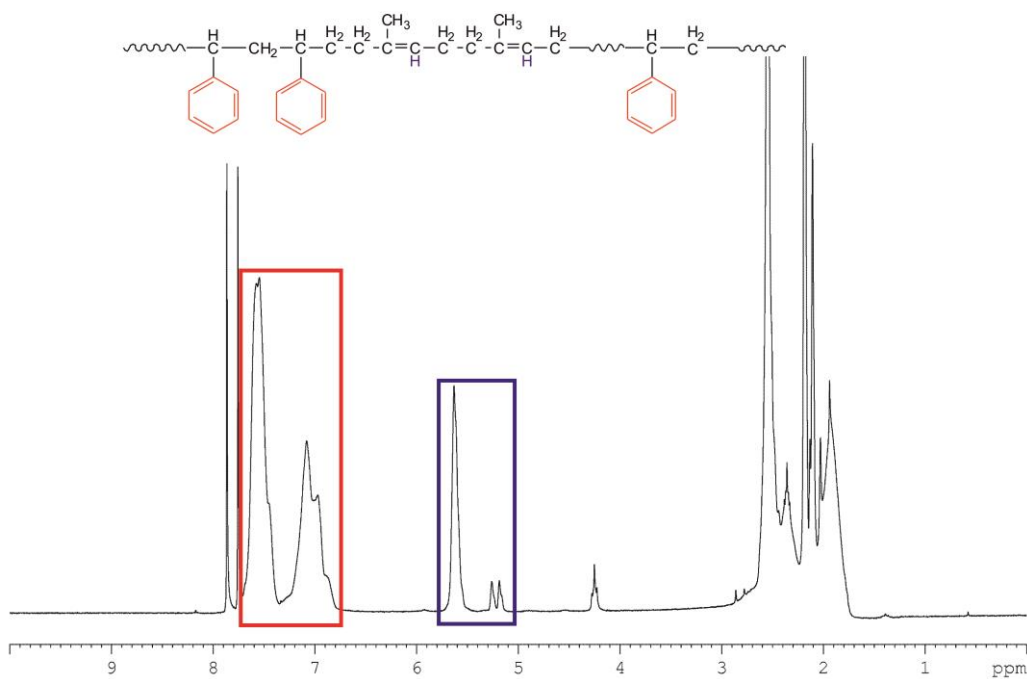
Σχήμα 8.23: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS)<sub>3</sub>.



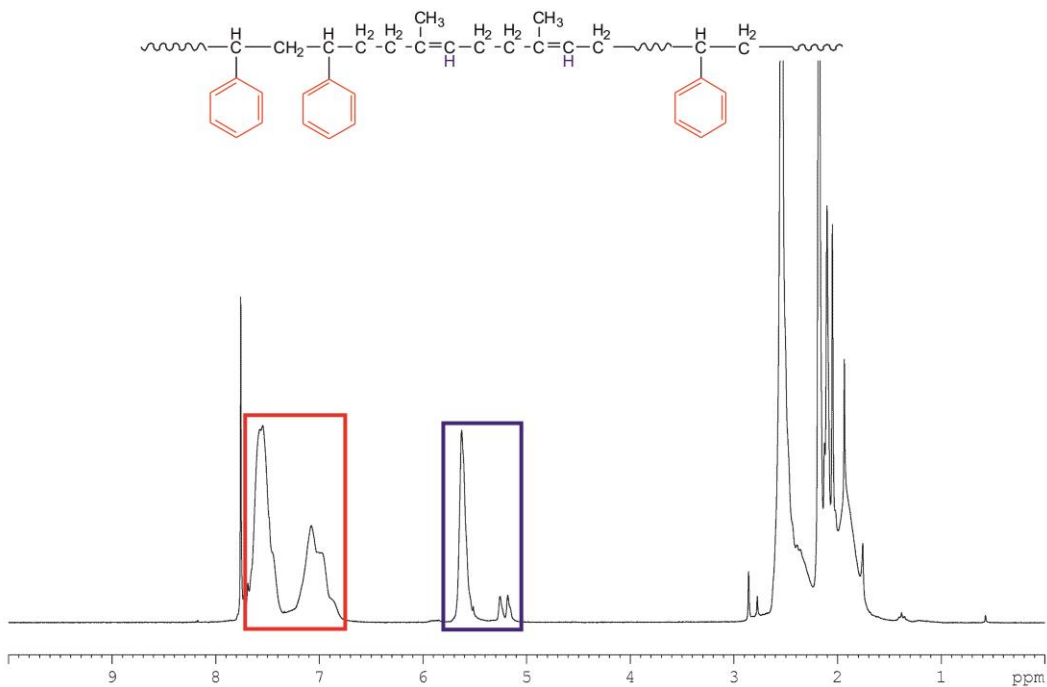
2. Δείγματα PS-(PI-b-PS)<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,50



Σχήμα 8.24: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PI-b-PS'.

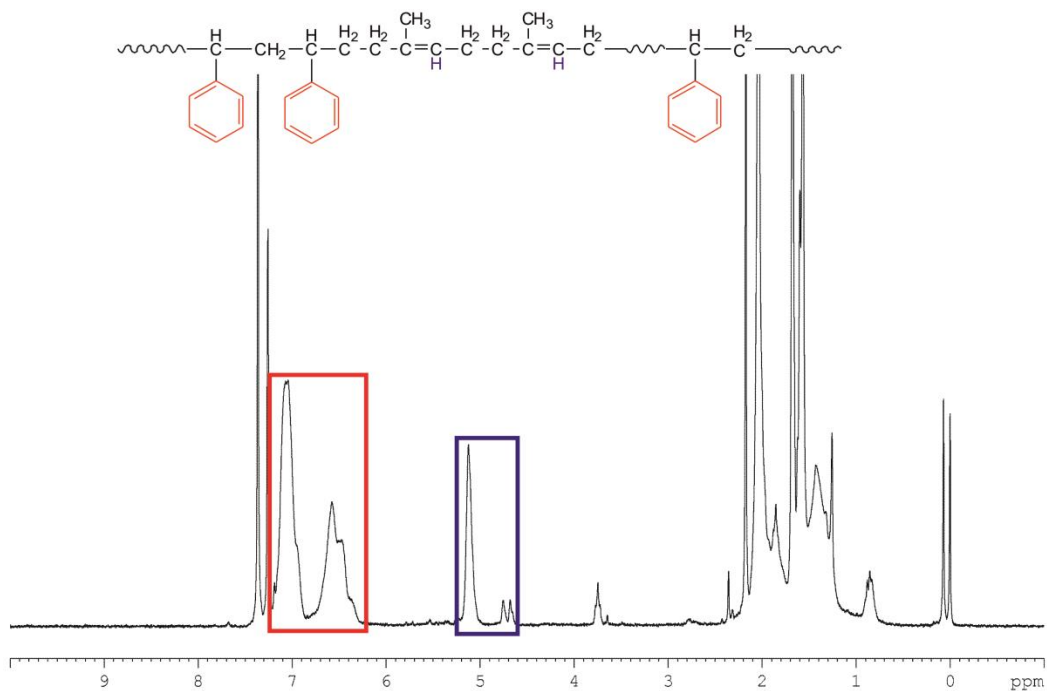


Σχήμα 8.25: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS)<sub>2</sub>.

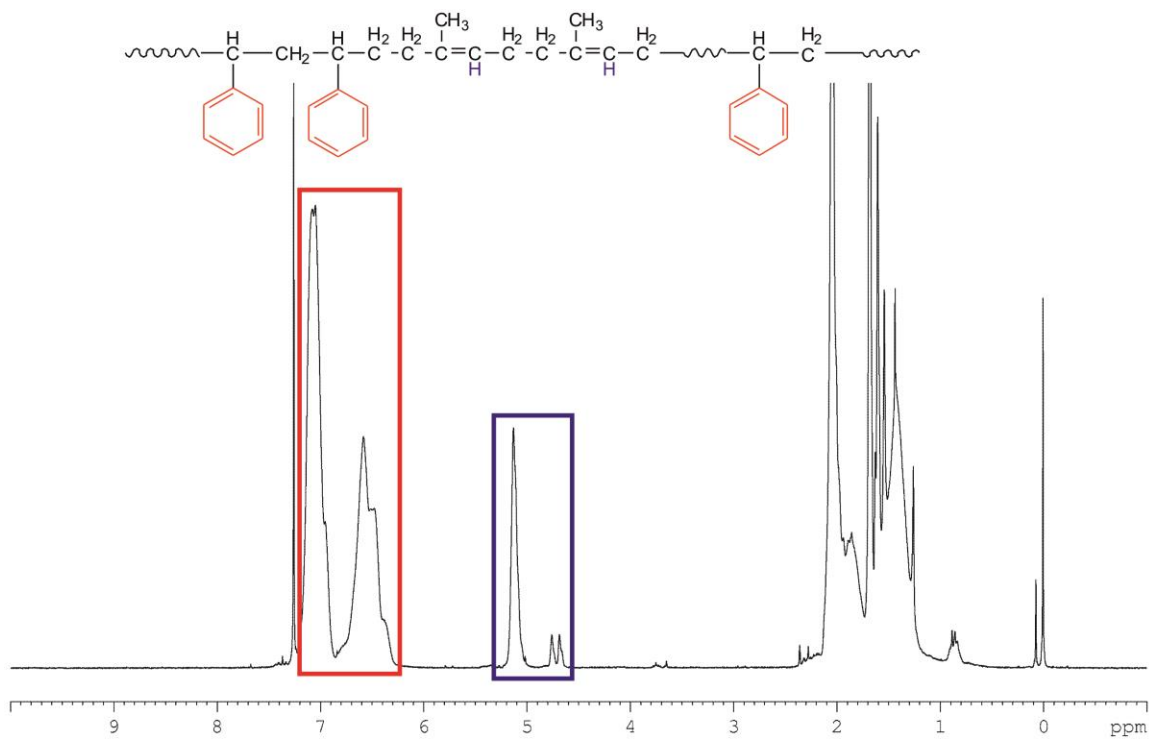


Σχήμα 8.26: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI-}b\text{-PS}')_3$ .

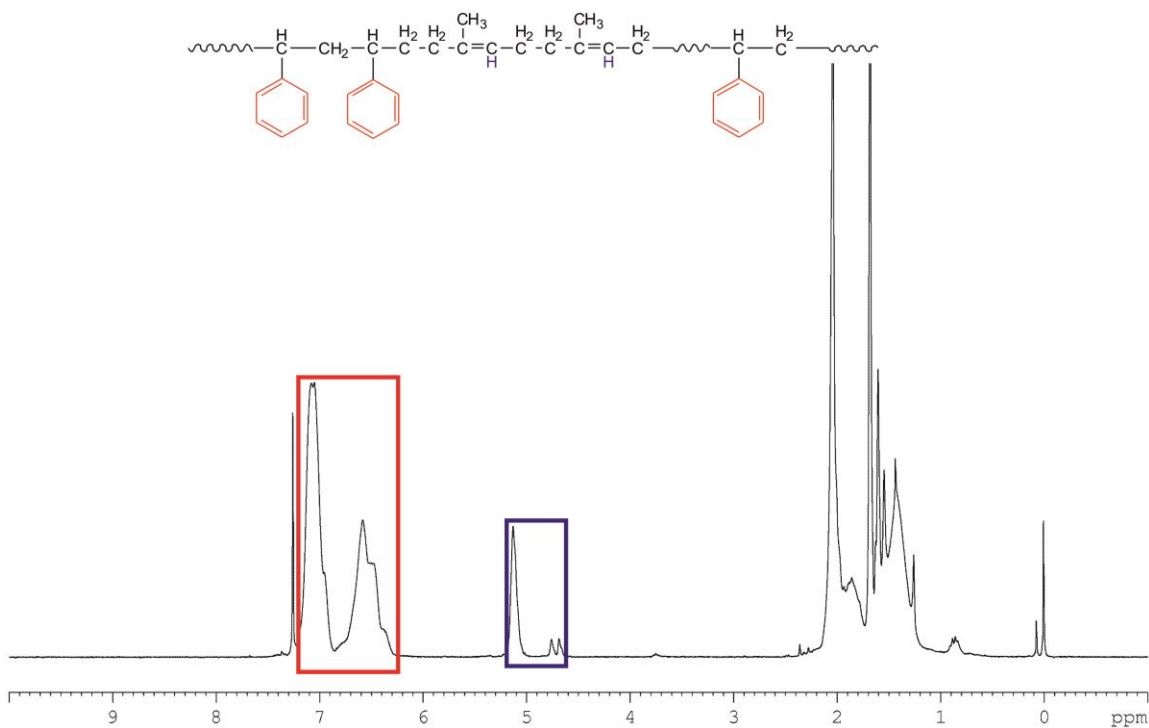
### 3. Δείγματα $\text{PS}-(\text{PI-}b\text{-PS}')_n$ όπου $n = 1, 2, 3$ και $f_{\text{PS}} = 0,60$



Σχήμα 8.27: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS-}b\text{-PI-}b\text{-PS}'$ .

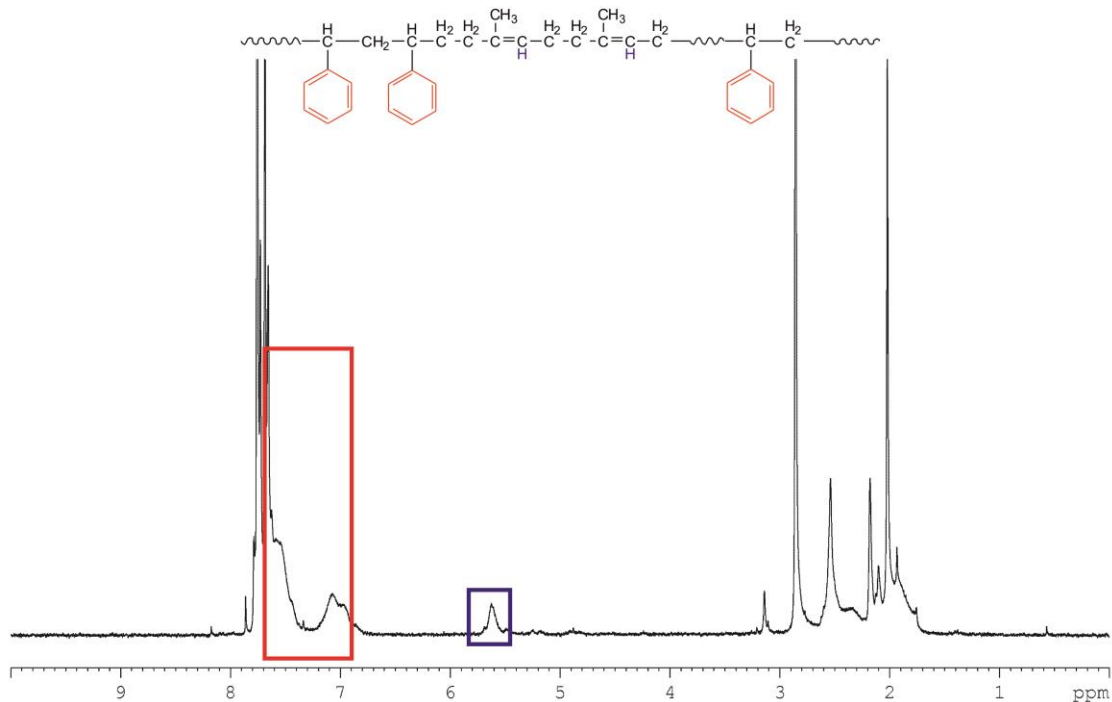


**Σχήμα 8.28:** Φάσμα  $^1H-NMR$  του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS-(PI-b-PS')$ <sub>2</sub>.

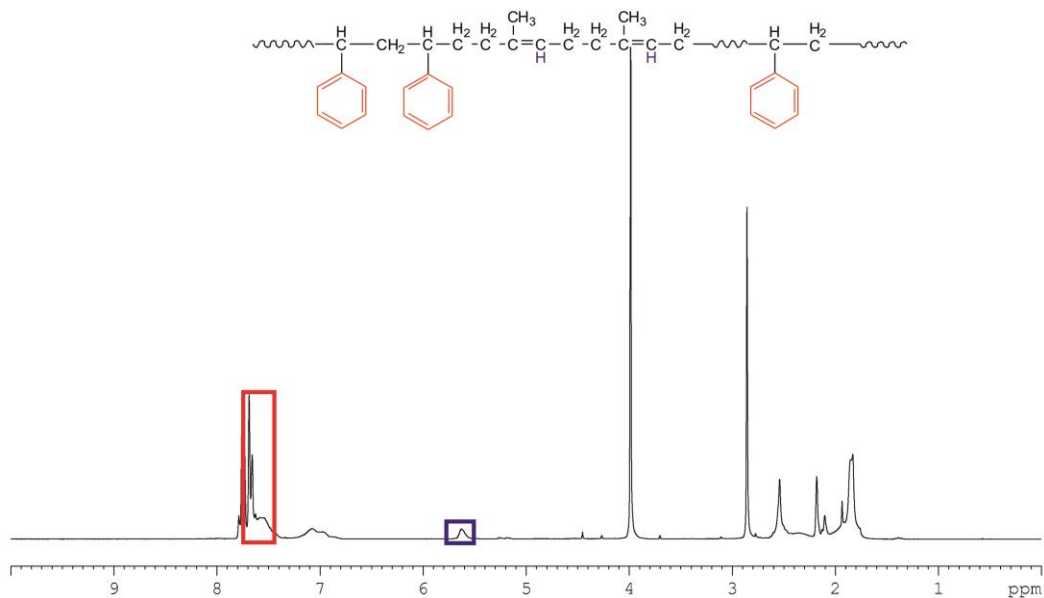


**Σχήμα 8.29:** Φάσμα  $^1H-NMR$  του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS-(PI-b-PS')$ <sub>3</sub>.

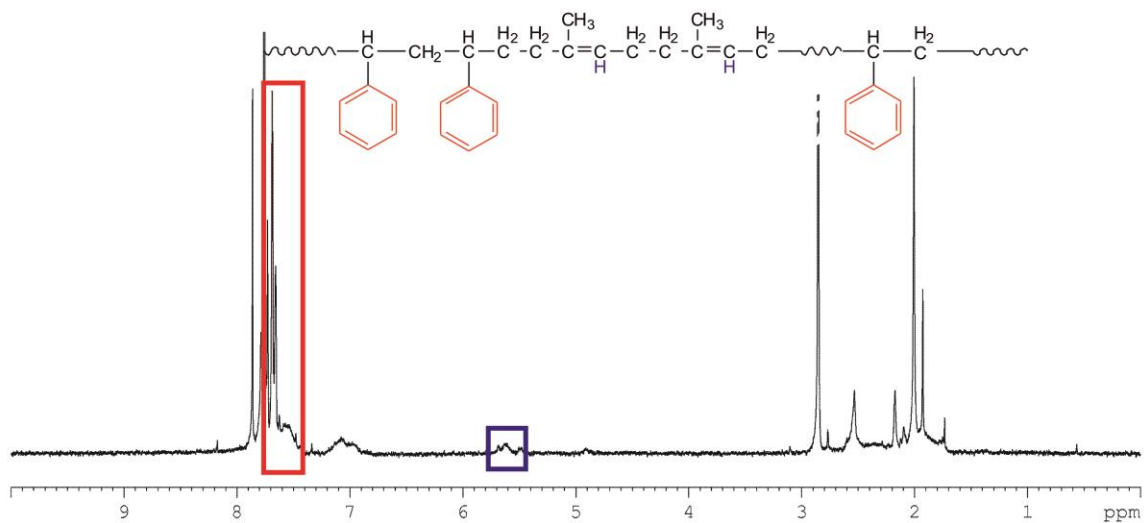
4. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,70



Σχήμα 8.30: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του γραμμικού τρισυσταδιακού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PI-b-PS'.

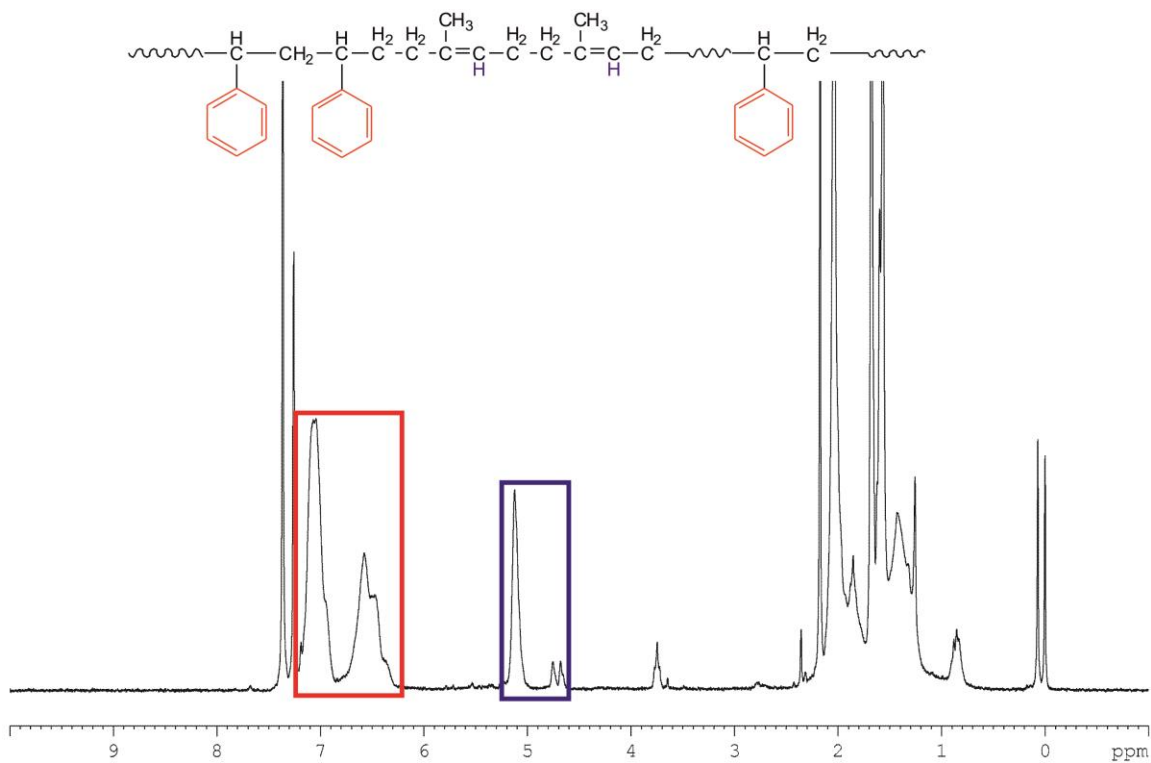


Σχήμα 8.31: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub>.

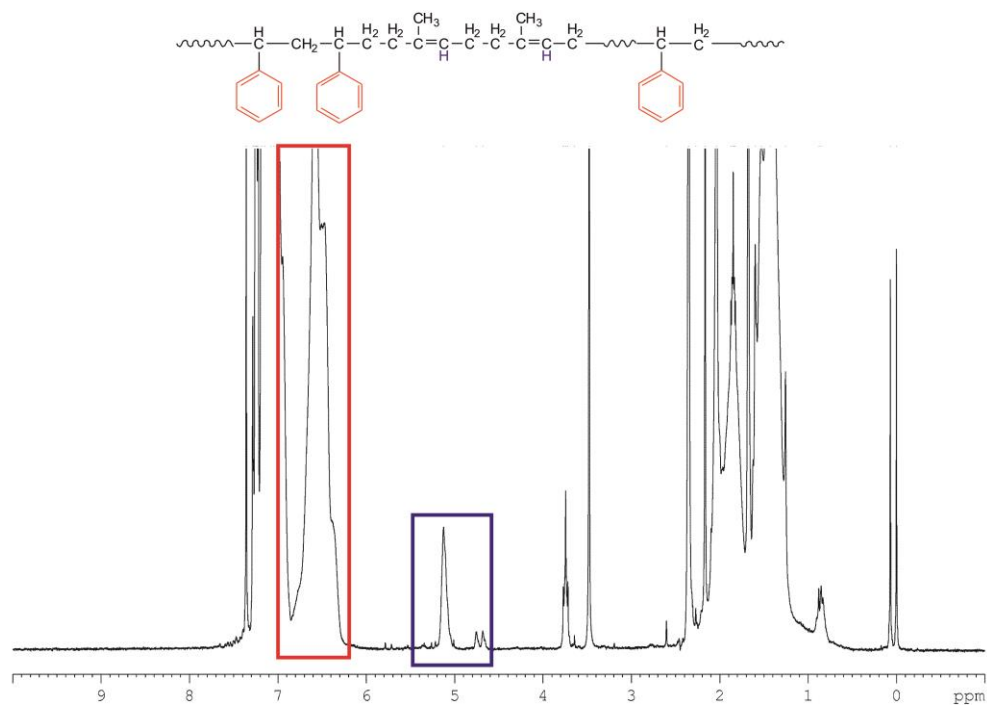


Σχήμα 8.32: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI}-b\text{-PS})_3$ .

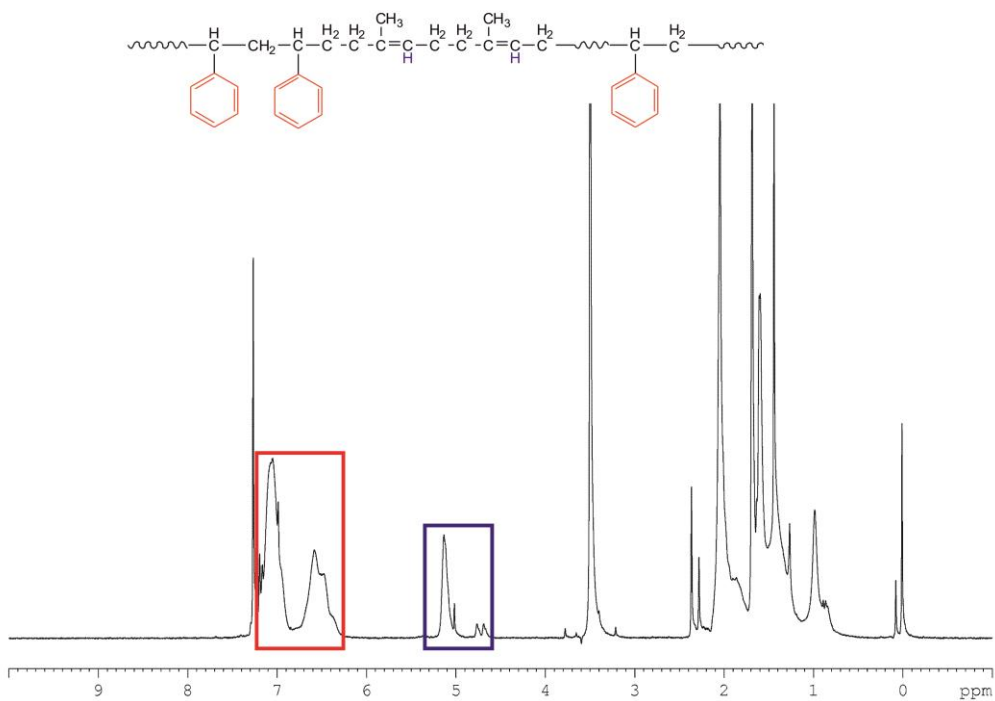
**5. Δείγματα  $\text{PS}-(\text{PI}-b\text{-PS})_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{\text{PS}} = 0,80$**



Σχήμα 8.33: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου  $\text{PS}-b\text{-PI}-b\text{-PS}'$ .

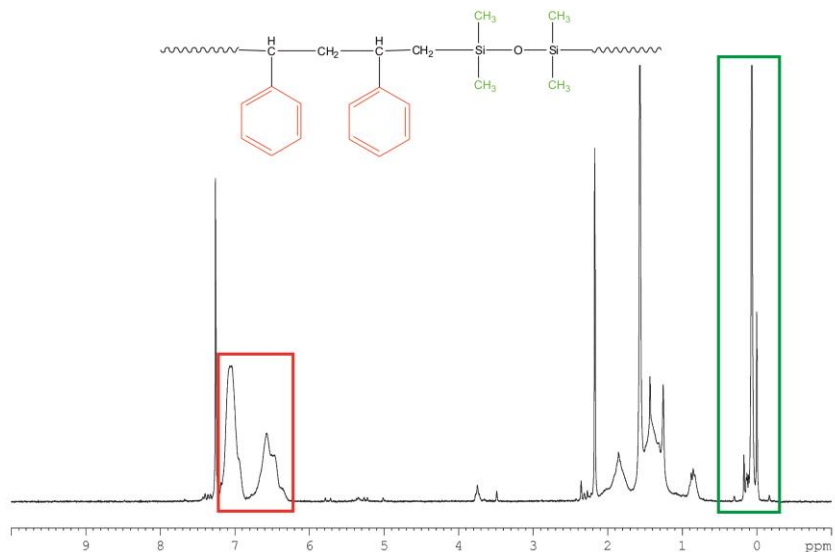


Σχήμα 8.34: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS)<sub>2</sub>.

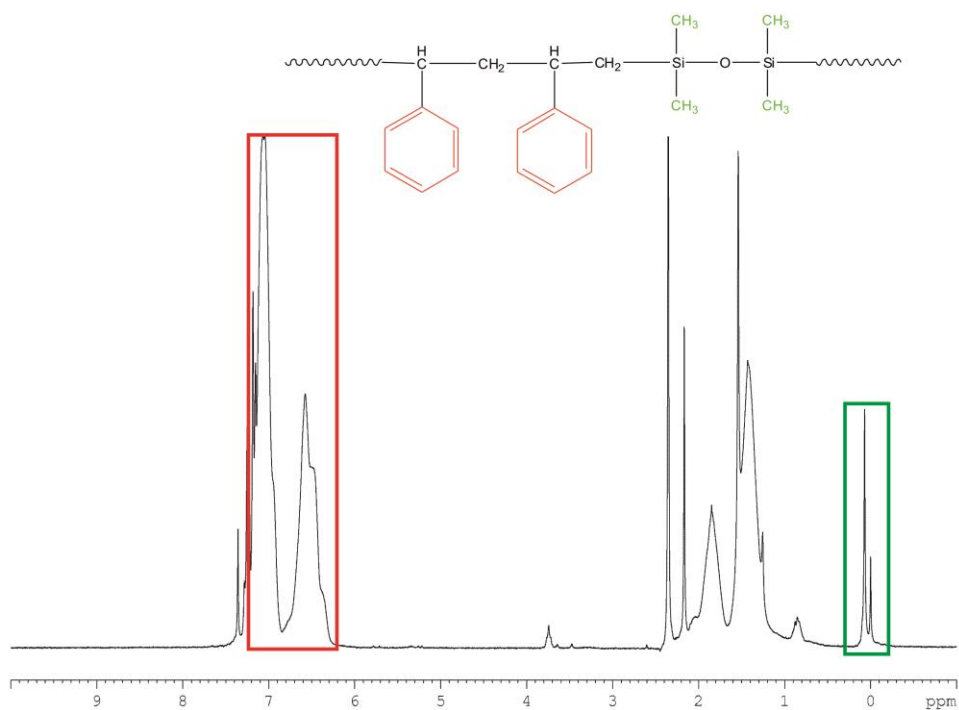


Σχήμα 8.35: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS)<sub>3</sub>.

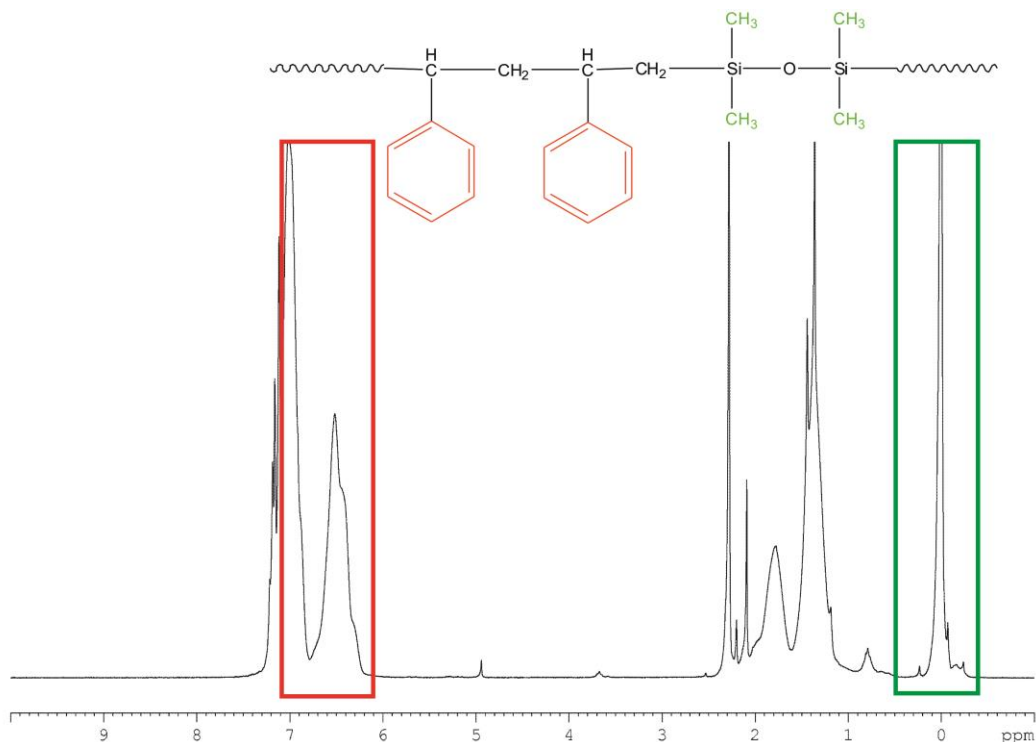
6. Δείγματα PS-(PDMS-*b*-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,75



Σχήμα 8.36: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του γραμμικού τρισυσταδιακού συμπολυμερούς τύπου PS-*b*-PDMS-*b*-PS'.



Σχήμα 8.37: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς τύπου PS-(PDMS-*b*-PS')<sub>2</sub>.



**Σχήμα 8.38:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μικότκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς τύπου  $\text{PS-(PDMS-}b\text{-PS)}_3$ .

Σε όλα τα φάσματα είναι εμφανείς οι χημικές μετατοπίσεις εξαιτίας των πέντε αρωματικών πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου ανά δομική μονάδα των συστάδων PS και PS' στην περιοχή 6,5-7,5 ppm. Τα πρωτόνια των αρωματικών δακτυλίων αποπροστατεύονται έντονα από τα τροχιακά π του δακτυλίου και απορροφούν σε αυτή την χαρακτηριστική περιοχή χαμηλού πεδίου. Στην περιοχή 4.8-5.8 ppm απεικονίζονται τα πρωτόνια τα οποία αντιστοιχούν σε ολεφινικές ομάδες. Τα εν λόγω πρωτόνια (ολεφινικά πρωτόνια) αποπροστατεύονται έντονα από τον γειτονικό δεσμό π και απορροφούν στο συγκεκριμένο εύρος χημικών μετατοπίσεων. Τα πρωτόνια του άνθρακα τα οποία βρίσκονται δίπλα σε ακόρεστα κέντρα (π.χ. αρωματικός δακτύλιος) εμφανίζουν χαρακτηριστικές μετατοπίσεις στην περιοχή 1,5-2,5 ppm της δομικής μονάδας του PS. Τα έξι πρωτόνια των δύο μέθυλο υποκαταστατών ( $-\text{CH}_3$ ) της δομικής μονάδας του PDMS παρουσιάζουν χαρακτηριστική χημική μετατόπιση στα 0,5 ppm. Οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για κάθε συστάδα των δειγμάτων της παρούσης διατριβής που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα είδη πρωτονίων δίνονται στο Πίνακα 8.3.



**Πίνακας 8.3:** Χημικές μετατοπίσεις των πρωτονίων χαρακτηριστικών ομάδων των συστάδων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πολυμερές	Είδος-Αριθμός πρωτονίων	Προσθήκη	Χημική μετατόπιση (ppm)
PI	Ολεφινικό (1)	1,4	5,12
	Ολεφινικά (2)	3,4	4,70
	Ολεφινικό (1)	1,2	5,82
	Ολεφινικά (2)	1,2	5,00
PS	Αρωματικά (5)	----	6,3-7,2
PDMS	Ολεφινικά (6)		0,2-0,5

#### 8.4 Αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), πραγματοποιήθηκε προκειμένου να πιστοποιηθεί εκ νέου η σύσταση των συμπολυμερών γραμμικών και μη σε στερεά κατάσταση και εάν παρατηρείται μερική ανάμιξη των συστάδων μέσω των χαρακτηριστικών τιμών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Στα πολυμερή της παρούσας διατριβής που είναι του τύπου A-b-B-b-A', A(BA')<sub>2</sub> και A(BA')<sub>3</sub> σημαντικό και ίσως πρωταρχικό ρόλο διαδραματίζει η συμβατότητα των δύο συστάδων, δηλαδή ο βαθμός ανάμιξης του (μη αναμίξιμα, μερικώς αναμίξιμα, πλήρως αναμίξιμα). Στην περίπτωση που οι δύο συστάδες είναι μη συμβατές τότε το σύστημα θα οδηγήσει σε μικροφασικό διαχωρισμό, δηλαδή προκύπτουν ξεκάθαρα φάσεις του A και φάσεις του B. Στην περίπτωση αυτή οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο συστάδων θα προσεγγίζουν τις τιμές T<sub>g</sub> των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Μερική αναμιξιμότητα οδηγεί στην εμφάνιση τριών συνολικά T<sub>g</sub> τα οποία αντιστοιχίζονται τα μεν δύο κοντά σε εκείνα των αντίστοιχων ομοπολυμερών ενώ το τρίτο θα εξαρτάται από την σύσταση – αναλογία των δύο συστάδων στο τελικό συμπολυμερές. Στην περίπτωση αυτή, το εν λόγω T<sub>g</sub> καθορίζεται από την σχέση:

$$T_g = T_{g1}W_1 + T_{g2}W_2 \text{ ή } T_g = T_{g1}\phi_1 + T_{g2}\phi_2$$

όπου T<sub>g1</sub> και T<sub>g2</sub> οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών και W<sub>1</sub> και W<sub>2</sub> (φ<sub>1</sub> και φ<sub>2</sub> αντίστοιχα) τα κλάσματα μάζας των δύο διαφορετικών συστάδων του συμπολυμερούς. Τέλος, στην περίπτωση της πλήρους αναμιξιμότητας προκύπτει ένα T<sub>g</sub> γεγονός που θα υποδηλώνει και την εμφάνιση μίας μόνο φάσης. Για όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής εμφανίζονται δύο T<sub>g</sub>, γεγονός που υποδηλώνει την μη αναμιξιμότητα των δύο συστάδων, άρα και τον διαχωρισμό φάσεων, ο οποίος θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

Σε όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα κατά προσέγγιση 5mg και ξηραμένη από φούρνο κενού πριν τοποθετηθούν στα απαραίτητα καγίδια αλουμινίου. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το “DSC Q20” της εταιρίας TA Instruments. Στον Πίνακα 8.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται το θεωρητικό εύρος τιμών για της θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τις συστάδες PS, PI και PDMS ενώ στον Πίνακα 8.5 τα πειραματικά αποτελέσματα για τα  $T_g$  των εξεταζόμενων δειγμάτων. Να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το μοριακό βάρος της συστάδας και από την αλληλουχία των συστάδων.

**Πίνακας 8.4:** Εύρος θερμοκρασιών για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης.

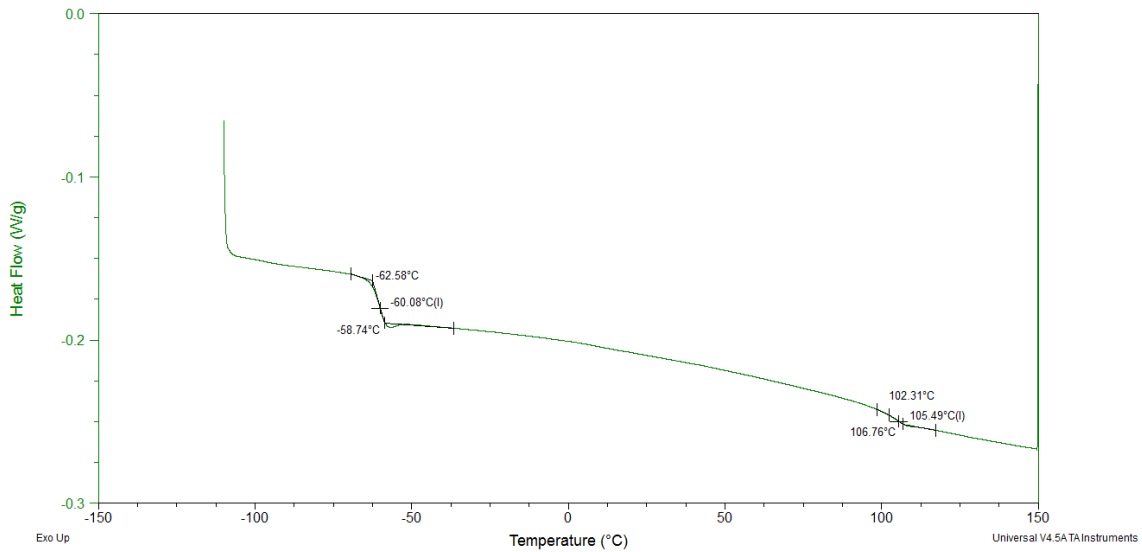
Πολυμερές	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_g$
Πολυστυρένιο	100 °C ± 5 °C
Πολυ(ισοπρένιο)	-60 °C ± 5 °C
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)	-120 °C ± 5 °C

**Πίνακας 8.5:** Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για τα δείγματα της εργασίας.

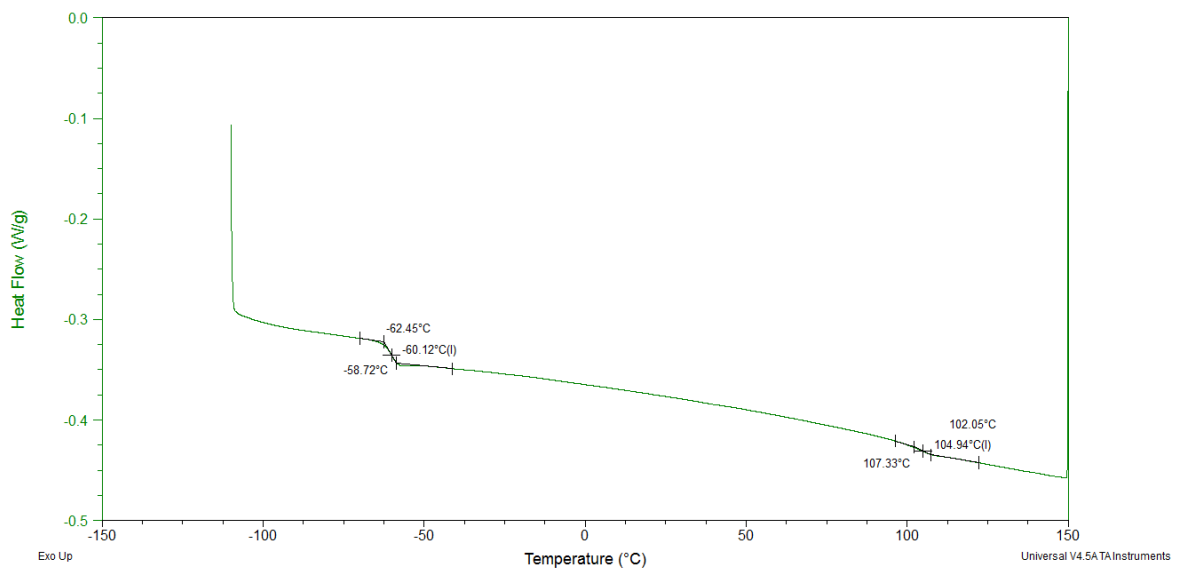
Δείγμα	$\overline{M}_n^{PSολικό}$ (g/ mol)	$\overline{M}_n^{PIήPDMS}$ (g/ mol)	$T_g^{PSολικό}$ (° C)	$T_g^{PIήPDMS}$ (° C)
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	90.600	137.400	105	-60
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	103.000	140.000	105	-60
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	113.500	168.000	102	-62
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	101.000	95.600	106	-58
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	102.200	101.000	105	-65
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	112.500	94.500	102	-67
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	91.500	61.000	105	-60
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	104.000	60.000	105	-65
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	112.600	76.200	102	-60
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	92.000	42.300	107	-62
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	101.500	41.600	105	-60
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	114.500	51.300	100	-60
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	91.200	20.600	106	-62
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	100.900	23.500	104	-61
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	109.500	24.600	100	-60
<i>PS-b-PDMS-b-PS'</i>	70.200	26.800	95	-121
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>2</sub></i>	81.800	21.600	96	-121
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>3</sub></i>	82.400	26.900	102	-124

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων DSC πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις κύκλοι θερμοκρασιακής μεταβολής, δύο κύκλοι θέρμανσης και ένας κύκλος ψύξης. Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 10°C/min σε θερμοκρασία από 20°C έως 150°C προκειμένου να σβηστεί η θερμική τους προϊστορία. Στα θερμογραφήματα που ακολουθούν (Σχήμα 8.39-8.56) απεικονίζονται τα αποτελέσματα από το δεύτερο κύκλο θέρμανσης που πραγματοποιείται με ρυθμό 5°C/min και στο εύρος θερμοκρασιών από -150°C έως 150°C.

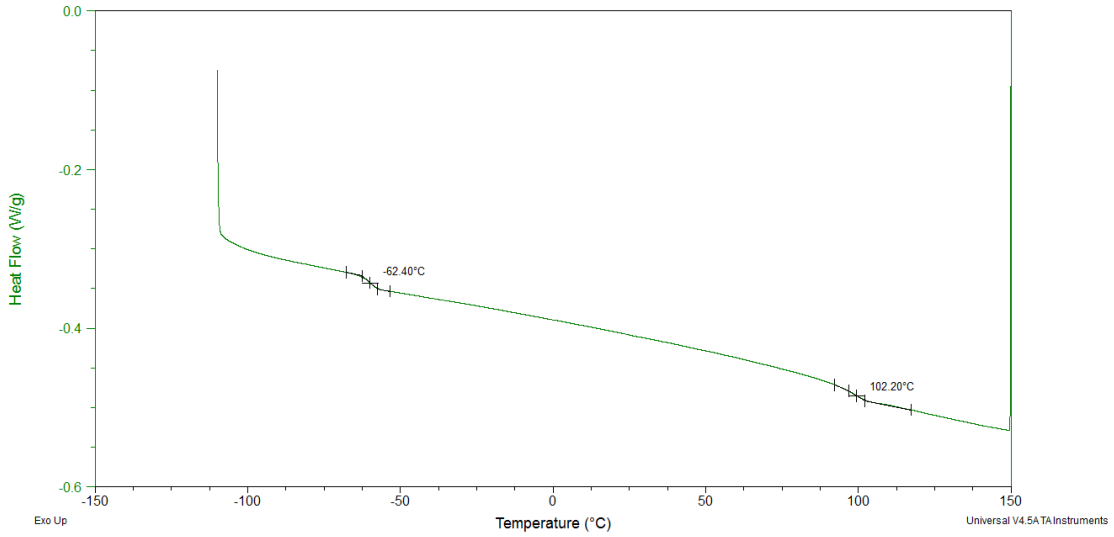
### 1. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,40



Σχήμα 8.39: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-b-PI-b-PS' με f<sub>PS</sub> = 0,40.

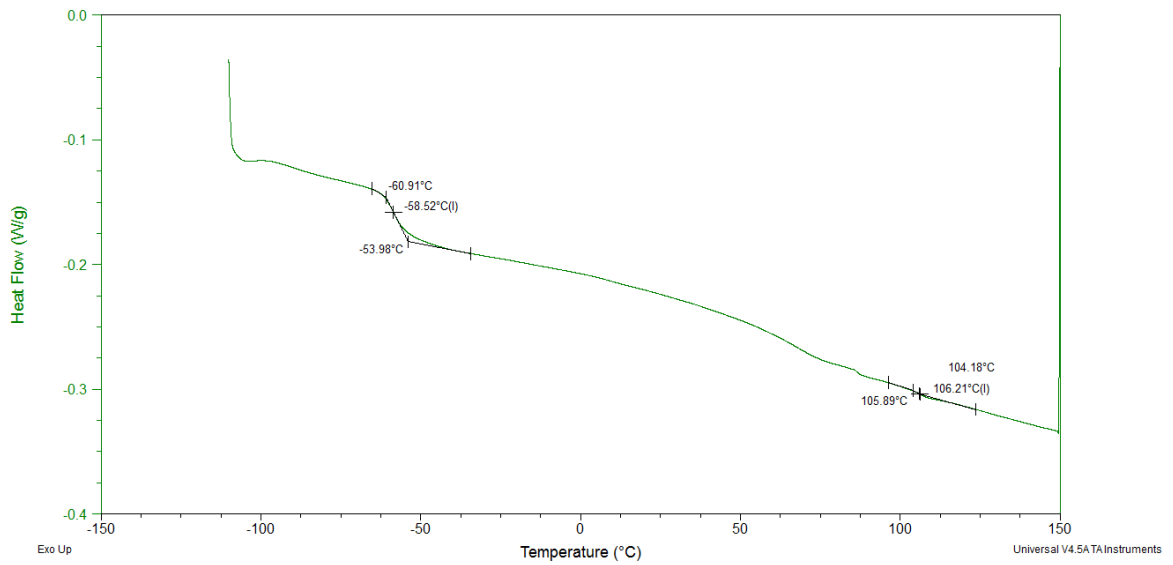


Σχήμα 8.40: Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub> με f<sub>PS</sub> = 0,40.

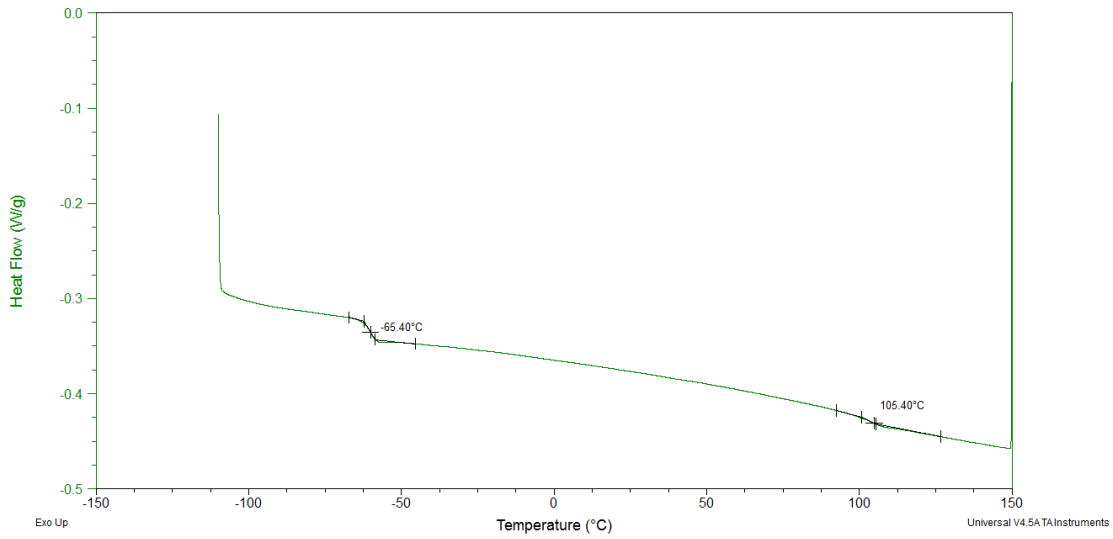


**Σχήμα 8.41:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,40$ .

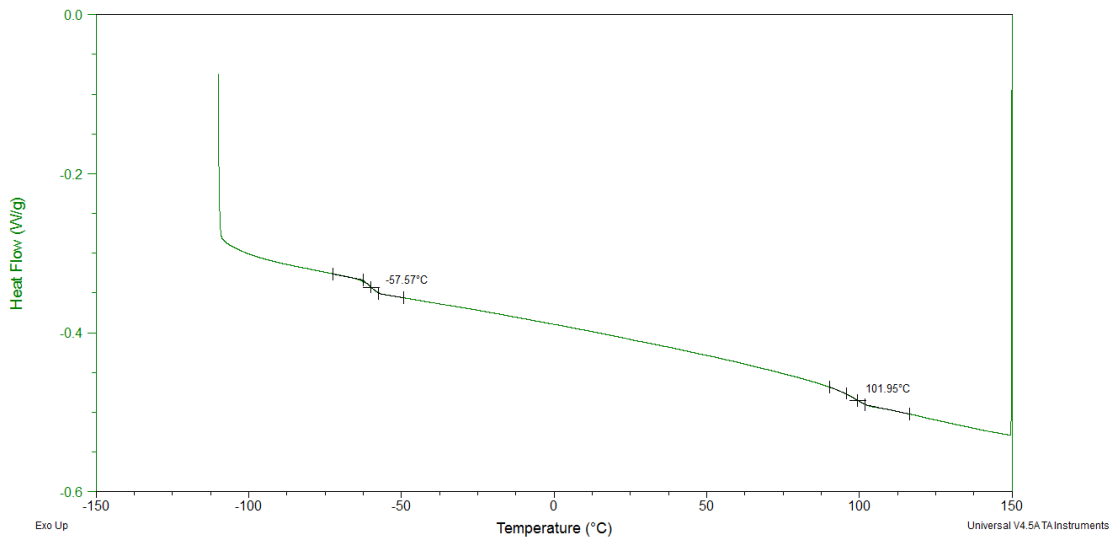
**2. Δείγματα  $PS-(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,50$**



**Σχήμα 8.42:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-b-PI-b-PS'$  με  $f_{PS} = 0,50$ .

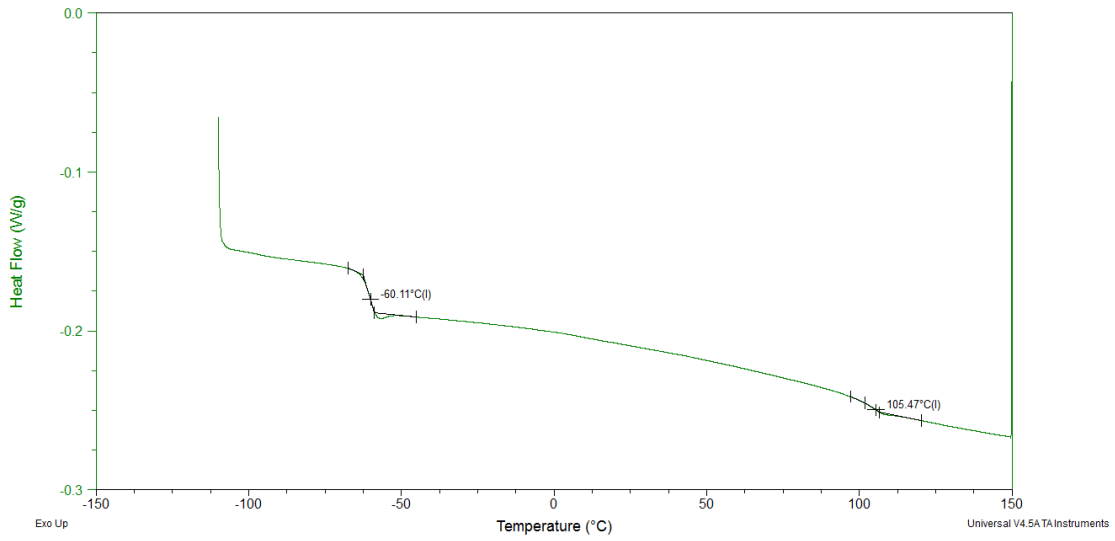


**Σχήμα 8.43:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,50$ .

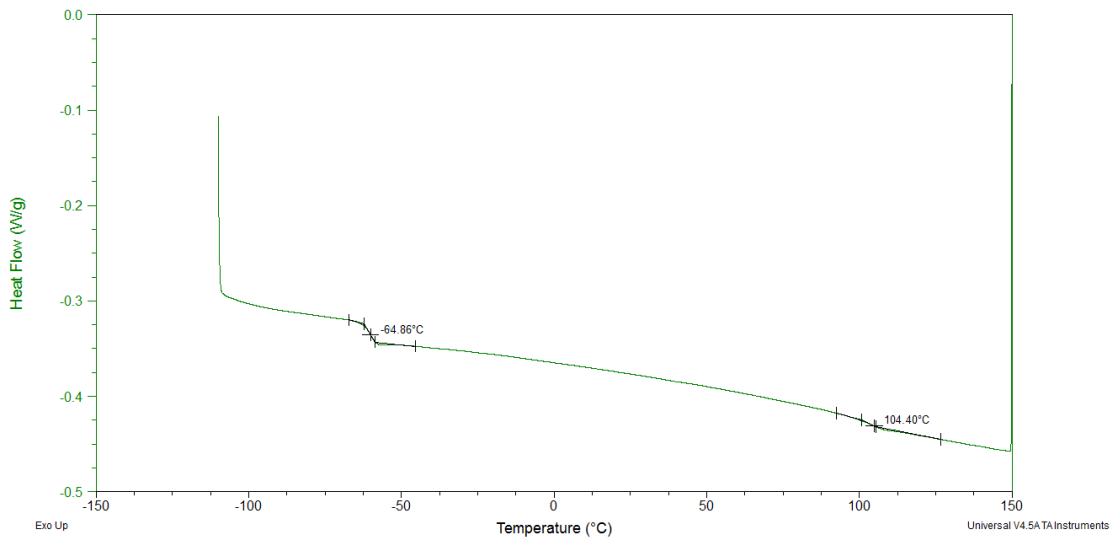


**Σχήμα 8.44:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,50$ .

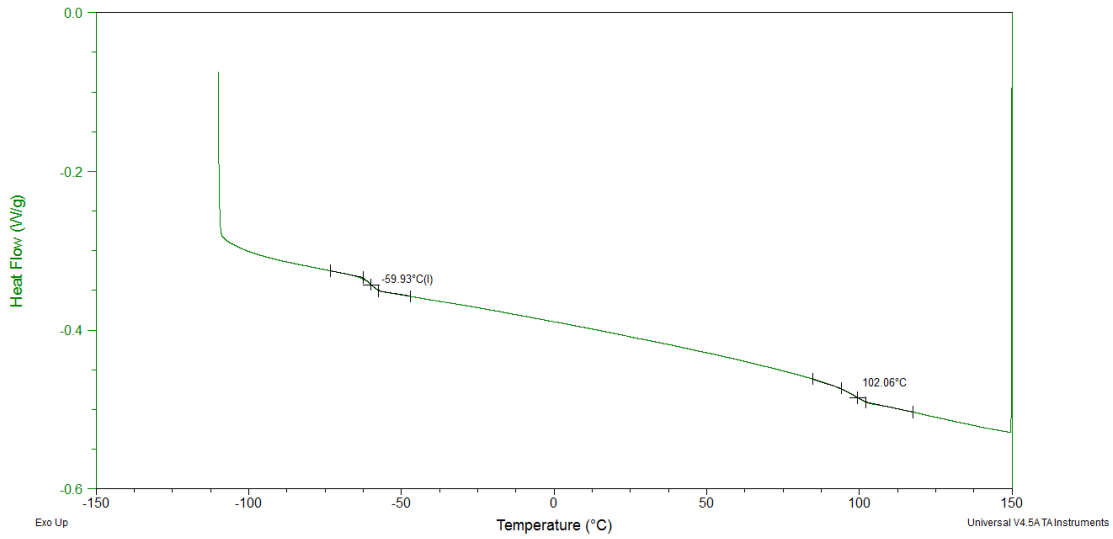
**3. Δείγματα PS-(PI-*b*-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,60**



**Σχήμα 8.45:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-*b*-PI-*b*-PS' με f<sub>PS</sub> = 0,60.

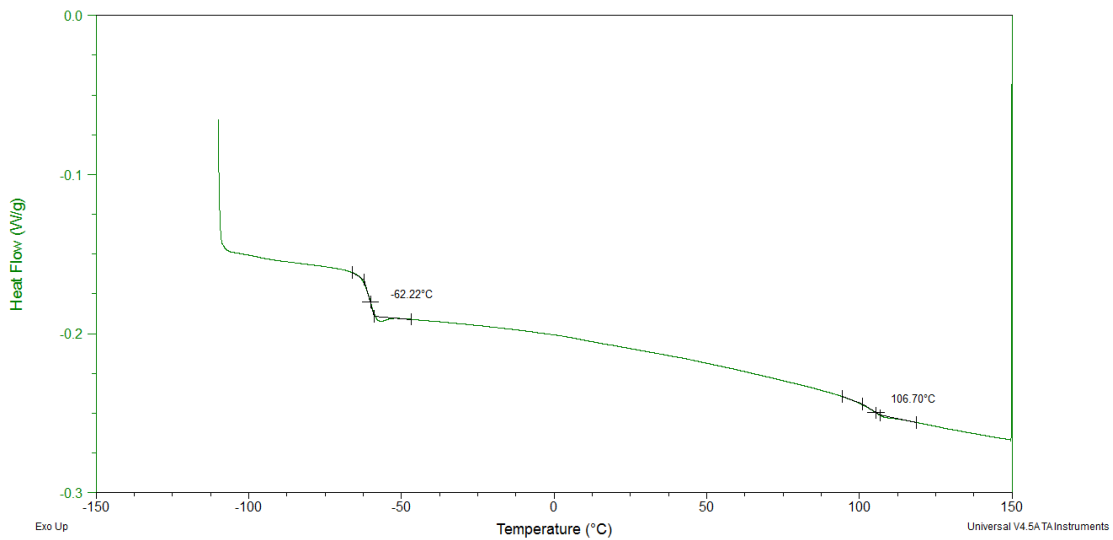


**Σχήμα 8.46:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PI-*b*-PS')<sub>2</sub> με f<sub>PS</sub> = 0,60.

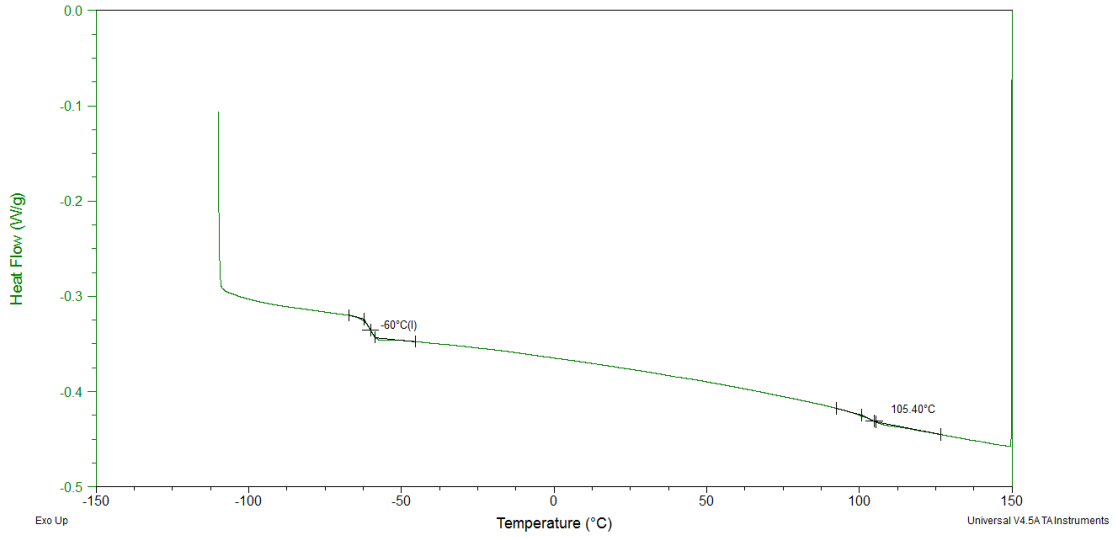


**Σχήμα 8.47:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> με  $f_{PS} = 0,60$ .

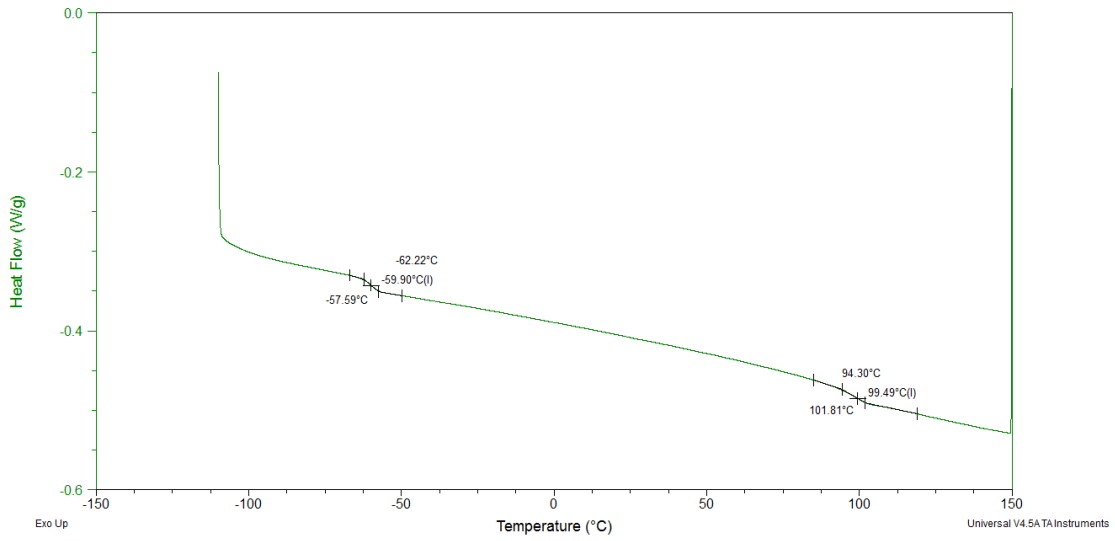
#### 4. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,70



**Σχήμα 8.48:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,70$ .



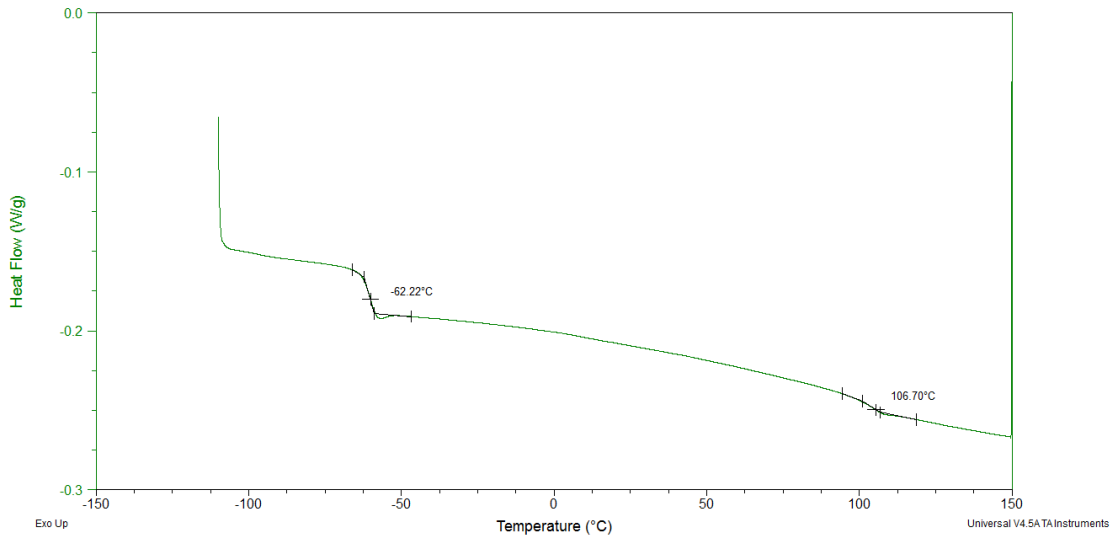
**Σχήμα 8.49:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,70$ .



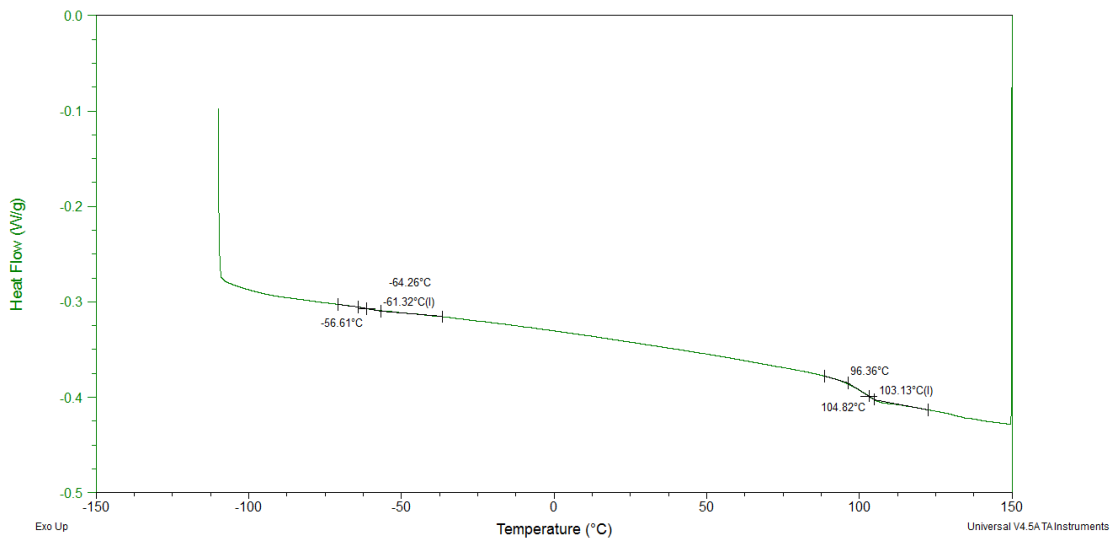
**Σχήμα 8.50:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,70$ .



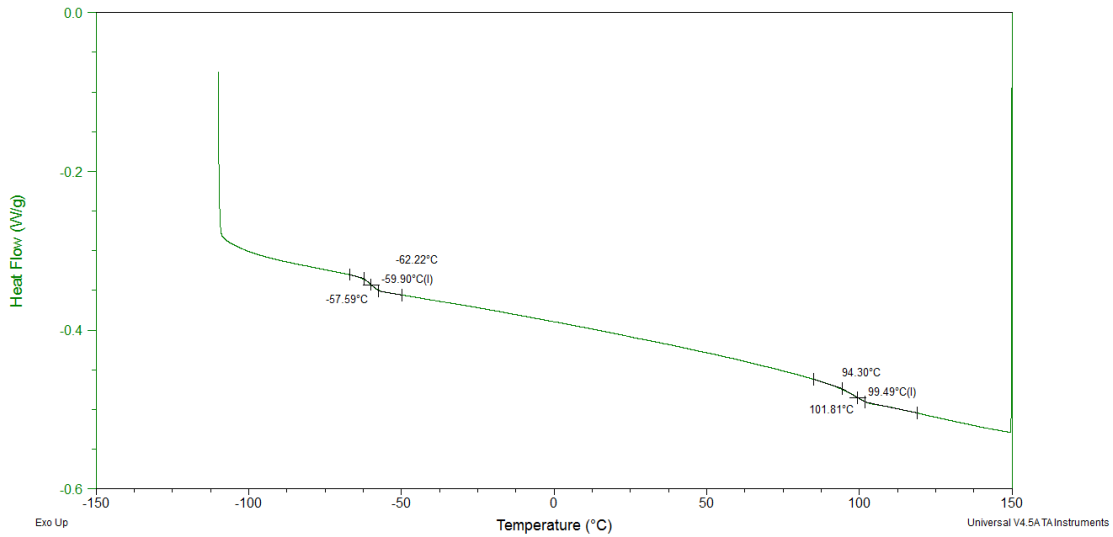
**5. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,80**



**Σχήμα 8.51:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,80$ .

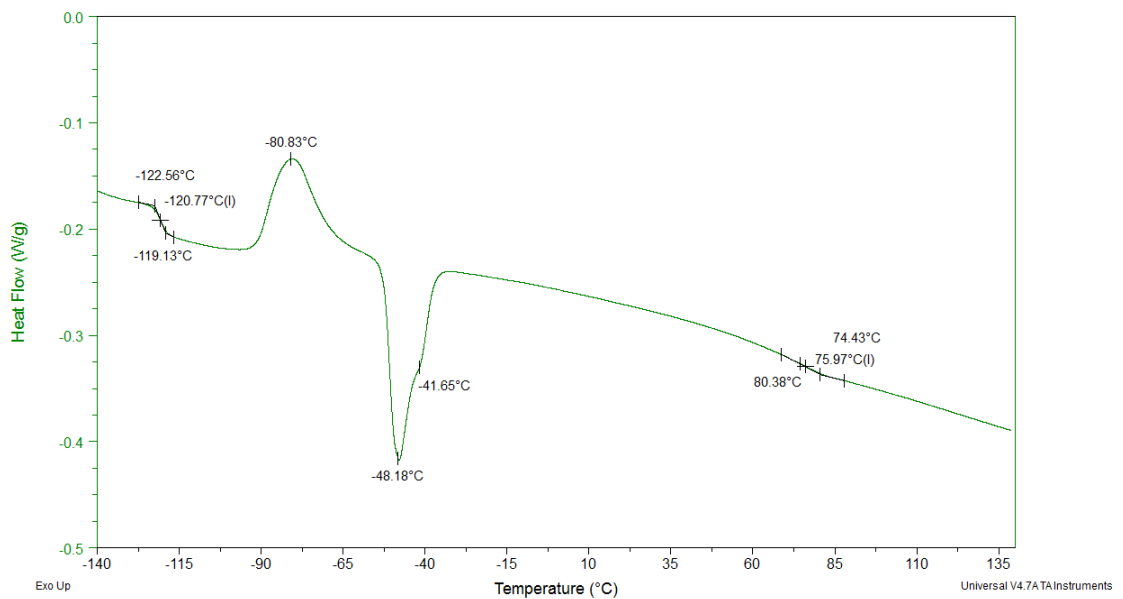


**Σχήμα 8.52:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub> με  $f_{PS} = 0,80$ .

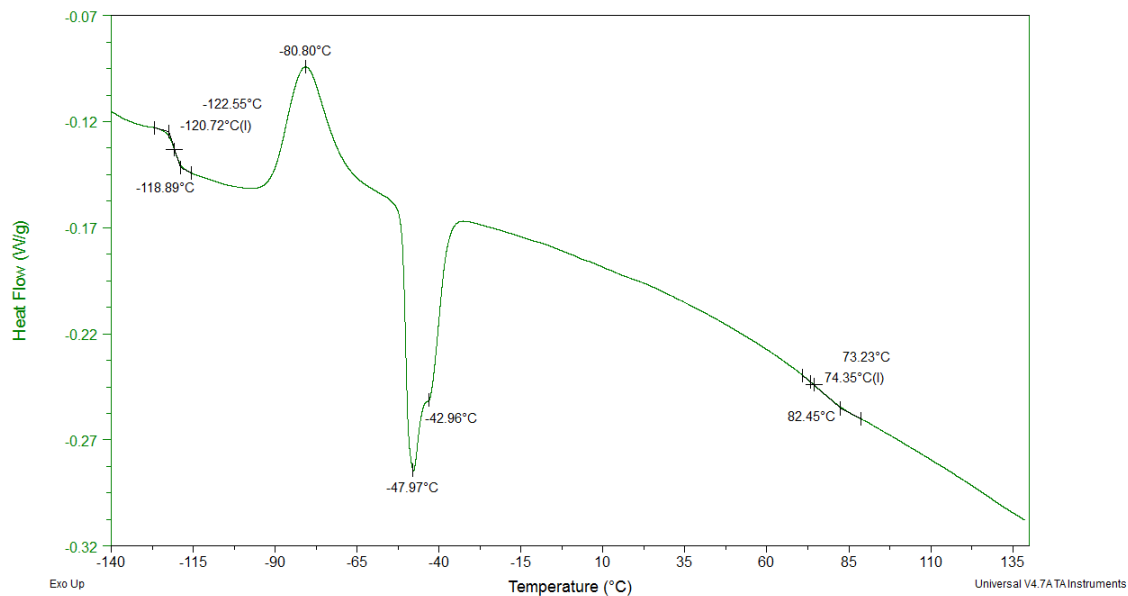


**Σχήμα 8.53:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,80$ .

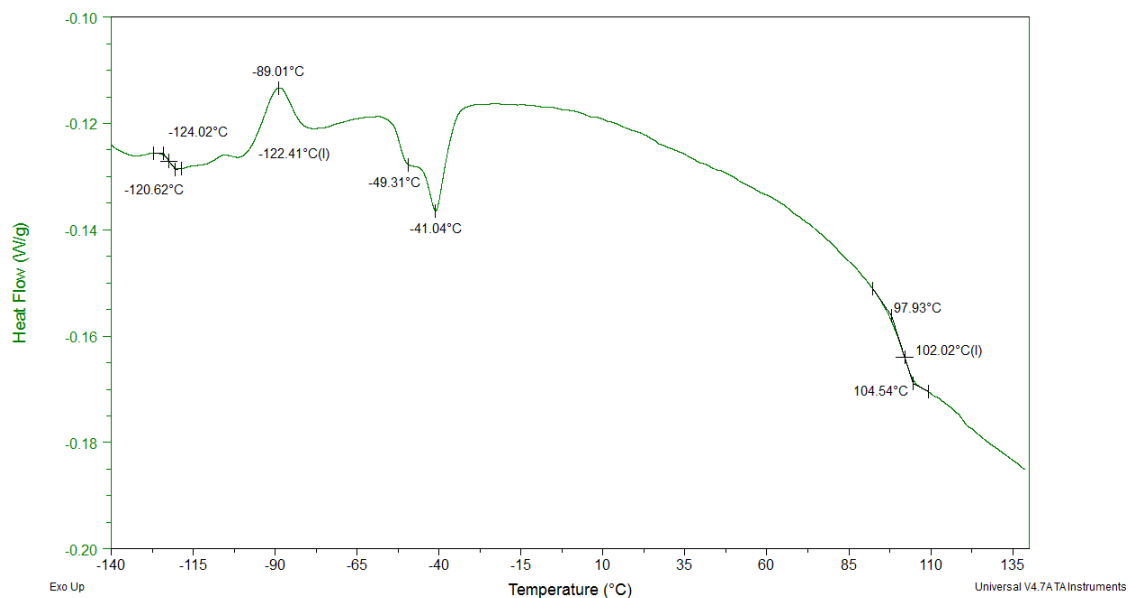
**6. Δείγματα  $PS-(PDMS-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  και  $f_{PS} = 0,75$**



**Σχήμα 8.54:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα  $PS-b-PDMS-b-PS'$  με  $f_{PS} = 0,75$ .



**Σχήμα 8.55:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PDMS-b-PS)<sub>2</sub> με  $f_{PS} = 0,75$ .

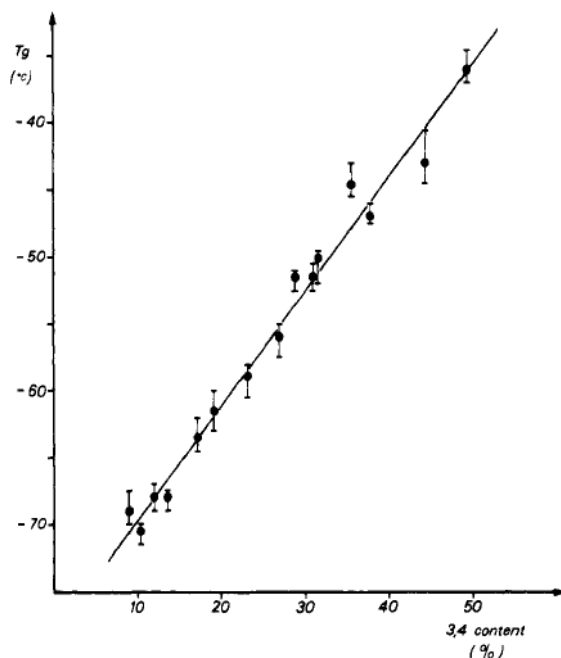


**Σχήμα 8.56:** Θερμογράφημα DSC για το δείγμα PS-(PDMS-b-PS)<sub>3</sub> με  $f_{PS} = 0,80$ .

Οι τιμές για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των δειγμάτων της συγκεκριμένης διατριβής συμφωνούν με τις θεωρητικές τιμές που υπάρχουν στην βιβλιογραφία<sup>44</sup>. Πιο συγκεκριμένα αναφέρεται ένα εύρος τιμών για το  $T_g$  του πολυστυρενίου από 96,9 °C έως 110 °C. Η τιμή αυτή εξαρτάται από:

- i. το μοριακό βάρος του δείγματος
- ii. την θερμική μνήμη/ιστορία του δείγματος
- iii. τον τρόπο ερμηνείας της καμπύλης θερμότητας και
- iv. το όργανο που χρησιμοποιείται

Η τέταρτη παράμετρος είναι πολύ σημαντική γιατί ουσιαστικά αυτή είναι που θα καθορίσει το αποτέλεσμα. Τα περισσότερα όργανα αναφέρουν ακρίβεια της τάξης  $\pm 1$  °C. Για τις τιμές του πολυ(ισοπρενίου) στην βιβλιογραφία<sup>45</sup> έχει ερευνηθεί η εξάρτηση της τιμής  $T_g$  από την μεταβολή της μικροδομής -3, 4 έναντι της -1, 4 όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.59.



**Σχήμα 8.57:** Εξάρτηση της τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με αύξηση της μικροδομής -3,4 έναντι της -1,4<sup>45</sup>.

Και σε αυτή την περίπτωση μεταβολές μεγάλες δεν προκύπτουν για όλα τα δείγματα ανεξάρτητα αρχιτεκτονικής αφού οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης συμφωνούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Με βάση τα αποτελέσματα από τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  η μικροδομή -1,4 για όλες τις συστάδες PI κυμαίνεται από 88% έως 92% οπότε η μεταβολή στο  $T_g$  κρίνεται μέσα στα επιθυμητά όρια.

Για το PDMS το  $T_g$  θα πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή  $-120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  ενώ για το PS όπως προαναφέρθηκε στην περιοχή  $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  (Πίνακας 8.4). Είναι γνωστό ότι το φαινόμενο

υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το εάν είναι γνωστή η δομή του πολυμερούς, η σύστασή του δηλαδή η αναλογία μάζας των δύο (ή περισσότερων) συστατικών στο τελικά εξεταζόμενο πολυμερές και ο αριθμός φάσεων που σχηματίζονται.

### 8.5 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε συνδυάζοντας τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες SAXS αφού θεωρούνται συμπληρωματικές τεχνικές. Να τονιστεί ότι ενώ για όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μελέτη της δομής σε στερεά κατάσταση με TEM μόλις τα οκτώ (8) μελετήθηκαν με SAXS. Τα πειράματα SAXS πραγματοποιήθηκαν σε εγκαταστάσεις συγχρότου (Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory). Για τα υπόλοιπα δέκα (10) δείγματα θα γίνουν πειράματα SAXS τον Δεκέμβριο 2014 στην αντίστοιχη μονάδα μέσω χρόνου δέσμης (beam time) που έχει εξασφαλιστεί από την συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα του UCSB (University of California at Santa Barbara).

Όπως έχει προαναφερθεί το γινόμενο  $\chi N$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον διαχωρισμό μικροφάσεων συμπολυμερών. Το όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit – WSL) διαμορφώνεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>46</sup> μεταξύ  $10,5 \leq \chi N \leq 12,5$ . Όταν  $\chi N \ll 10,5$  το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση αταξίας όπου η μέση συγκέντρωση καθενός από τα συστατικά είναι σταθερή σε κάθε σημείο του πολυμερικού τμήματος και ίση με το κλάσμα όγκου του. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit – SSL) διαμορφώνεται αντίστοιχα για τιμές  $\chi N \gg 10$  και συγκεκριμένα όταν  $\chi N > 100$ . Μεταξύ των ορίων ασθενούς και ισχυρού διαχωρισμού πρέπει να αναφερθεί και η περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού (intermediate segregation limit) που έχει αποδειχθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Σημαντικό λοιπόν είναι να υπολογίζεται το γινόμενο  $\chi N$  ώστε να προβλέπεται αν θα προκύψει μορφολογία ή ακόμα περισσότερο εάν είναι εφικτός ο μικροφασικός διαχωρισμός.

#### Υπολογισμός Παραμέτρου Αλληλεπίδρασης Flory-Huggins ( $\chi$ )

Στην γενική της μορφή η παράμετρος  $\chi$  για την ανάμειξη ή τον διαχωρισμό μικροφάσεων δυο πολυμερών αποτελείται από ενθαλπικούς ( $\chi_0$ ) και εντροπικούς όρους ( $\chi_\alpha, \chi_\beta, \dots, \chi_\varepsilon$ ) και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\chi = \chi_0 + \chi_\alpha + \chi_\beta + \dots + \chi_\varepsilon$$

Ο όρος  $\chi_\varepsilon$  δίνεται από την παρακάτω σχέση:

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

όπου  $\phi$  το κλάσμα όγκου και  $\varepsilon$  η παράμετρος ασυμμετρίας διαμόρφωσης των δύο πολυμερικών αλυσίδων. Για συμμετρικά διαμορφωμένες πολυμερικές αλυσίδες θα ισχύει  $\varepsilon = 1$  και ο όρος  $\chi_\varepsilon$  μηδενίζεται, ενώ για μη συμμετρικά διαμορφωμένες αλυσίδες ( $\varepsilon \neq 1$ ) ο όρος  $\chi_\varepsilon$  είναι μη μηδενικός οπότε σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins εξαρτάται από το κλάσμα όγκου  $\phi$  και την παράμετρο ασυμμετρίας διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων  $\varepsilon^{47-50}$ . Αγνοώντας την επίδραση του  $\phi$  και του  $\varepsilon$  μπορεί να πραγματοποιηθεί ένας θεωρητικός υπολογισμός του  $\chi$  λαμβάνοντας υπ' όψη μόνο τον ενθαλπικό όρο  $\chi_0$ , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

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

όπου  $V$  ο γεωμετρικός μέσος του μοριακού όγκου της δομικής μονάδας των δύο πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνοντας υπ' όψη τις πυκνότητες των πολυμερών 1 και 2 σε θερμοκρασία  $T$  (Kelvin),  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $\delta_1, \delta_2$  οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των πολυμερών 1 και 2 αντίστοιχα. Από την σχέση αυτή φαίνεται ότι όταν οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δύο πολυμερών είναι παραπλήσιες, τότε η τιμή του  $\chi$  είναι πολύ μικρή και ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι πολύ δύσκολος με αποτέλεσμα να είναι ικανοποιητικός μόνο για πολύ υψηλές τιμές του βαθμού πολυμερισμού  $N$ . Αντίθετα όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δυο πολυμερών, τότε η τιμή του  $\chi$  είναι μεγάλη και ευνοείται ο διαχωρισμός μικροφάσεων ακόμα και σε χαμηλά μοριακά βάρη.

Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των πολυμερών, καθώς και οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας του τολουολίου που ήταν ο διαλύτης για την παρασκευή των πολυμερικών φιλμ δίνονται στον Πίνακα 8.7. Από τις τιμές του Πίνακα αυτού προκύπτει ότι το τολουόλιο είναι σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή.

**Πίνακας 8.7:** Τιμές παραμέτρων διαλυτότητας για τις συστάδες σε σχέση με τον διαλύτη<sup>51</sup>.

	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$(\delta_i - \delta_j)^2$ (cal/cm <sup>3</sup> )
Πολυστυρένιο (PS)	9,1	0,64
Πολυ(ισοπρένιο) (PI)	8,2	0,01
Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS)	7,3	1
Τολουόλιο (Tol)	8,3	-

Για να λάβει χώρα η μελέτη του μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι απαραίτητο να προηγηθεί κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων η οποία και περιγράφεται συνοπτικά. Αρχικά πραγματοποιείται διαλυτοποίηση των δειγμάτων σε μη εκλεκτικό διαλύτη για όλες τις συστάδες.

Με βάση την βιβλιογραφία<sup>51,52</sup> ο καταλληλότερος διαλύτης είναι το τολουόλιο αφού σύμφωνα και με τον Πίνακα 8.7 παρατηρείται ότι η διαφορά ανάμεσα στις παραμέτρους διαλυτότητας  $\delta$  (υψωμένη εις το τετράγωνο) εμφανίζει διαφορές με εμφανή εκλεκτικότητα πρώτα στο PI, μετά στο PS και τέλος στο PDMS. Οι διαφορές αυτές δε είναι τόσο σημαντικές για να θεωρηθεί ο διαλύτης τολουόλιο εκλεκτικός για κάποια εκ των κύριων συστάδων. Ουσιαστικά με βάση τα στοιχεία από τον Πίνακα 8.7 στα συμπολυμερή PS/PI εμφανίζει μικρή εκλεκτικότητα στο PI και στα αντίστοιχα PS/PDMS εμφανίζει μικρή εκλεκτικότητα ως προς το PS. Επομένως το τολουόλιο είναι σχεδόν μη εκλεκτικός διαλύτης που σημαίνει ότι σχεδόν με τον ίδιο τρόπο και την ίδια ταχύτητα απομακρύνεται, οπότε η θερμοδυναμική μεταβολή που προκύπτει είναι κυρίως εντροπική, και η μετάβαση από την τάξη στην αταξία, ακολουθεί πανομοιότυπη συμπεριφορά και για τις δύο συστάδες. Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι προκειμένου να επέλθει κατάσταση ισορροπίας η απομάκρυνση του διαλύτη (casting) θα πρέπει να γίνει πολύ αργά. Για τον λόγο αυτό πάντα κατά την διαδικασία αυτή προστίθεται και φιαλίδιο με καθαρό διαλύτη προκειμένου να διατηρηθεί η ατμόσφαιρα κορεσμένη σε ατμούς διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα, όσο απαιτείται για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας (θεωρητικά 5-10 ημέρες ανάλογα με το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς και την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος). Η απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται ιδιαίτερα δύσκολη όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του πολυμερούς σε τιμές μεγαλύτερες του 50% κ.ο. Το διάλυμα είναι ιδιαίτερα ιξώδες και ποσότητα του διαλύτη εγκλωβίζεται μέσα στην μάζα του πολυμερούς.

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα των συμπολυμερών 4-5% κ.ο. σε τολουόλιο με σκοπό την παρασκευή υμενίων (films) διαμέτρου 1.2 cm και πάχους 1 mm (κατά προσέγγιση). Η διάμετρος καθορίζεται αποκλειστικά από το κεραμικό που χρησιμοποιείται όπου θα γίνει η διαδικασία της ήπιας απομάκρυνσης του διαλύτη (casting). Βασική απαίτηση είναι να διαρκέσει η διαδικασία casting όσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (θεωρητικός χρόνος είναι το άπειρο) ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή θερμοδυναμική ισορροπία και ο μικροφασικός διαχωρισμός. Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης (και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή προς το τέλος αφού τότε το μίγμα είναι ιδιαίτερα πυκνό και δεν πρέπει να μετακινηθεί αφού πιθανόν να προκύψουν ανεπιθύμητες παραμορφώσεις) τα φιλμ αποκολλώνται με ιδιαίτερη προσοχή από τα κεραμικά και τοποθετούνται σε φούρνο κενού εφοδιασμένο με παγίδα υγρού αζώτου. Σκοπός είναι η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη με τοποθέτηση των δειγμάτων αρχικά σε χαμηλή θερμοκρασία (~30-40°C) ώστε να απομακρυνθούν ίχνη του διαλύτη που τυχόν υπάρχουν χωρίς

την εμφάνιση «φυσαλίδων» (λόγω βίαιης απομάκρυνσης του διαλύτη υπό κενό που θα αλλοιώσουν την επιφάνεια των φιλμ). Η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 150°C, θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από το  $T_g$  όλων των συστάδων, ώστε να υποβοηθηθεί και να επέλθει η απόλυτη θερμοδυναμική ισορροπία. Σημαντικό εδώ είναι να τονιστεί ότι αφού η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας [ $\chi=f(1/T)$ ] σε υψηλές θερμοκρασίες είναι λογικό να ελαττώνεται. Η διαδικασία αυτή αποκαλείται θερμική ανόπτηση (thermal annealing) και διαρκεί στα πλαίσια της παρούσης διατριβής 48 ώρες. Η διαδικασία αυτή προέκυψε κατόπιν πειραμάτων από 24 ώρες έως 7 μέρες και πιστοποιήθηκε ότι σε  $T = 150^\circ\text{C}$  καλά οργανωμένες δομές λαμβάνονται στις 48 ώρες και δεν μεταβάλλεται κάτι σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αφού ολοκληρωθεί υπάρχουν δύο δυνατότητες: είτε να απομακρυνθούν τα δείγματα από το φούρνο στους 150°C και να ψυχθούν άμεσα σε υγρό άζωτο προς διατήρηση της δομής, είτε να λάβει χώρα μείωση της θερμοκρασίας σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υιοθετήθηκε η δεύτερη περίπτωση, αφού η πρώτη θα χρησιμοποιούταν μόνο όταν τα υπό εξέταση και προετοιμασία δείγματα θα εντάσσονταν στο όριο ασθενούς ή ενδιάμεσου διαχωρισμού. Σύμφωνα με τα μοριακά χαρακτηριστικά όλων των δειγμάτων όπως προκύπτουν από τον Πίνακα 8.1, τα μοριακά βάρη των δομικών μονάδων ( $M.B_{\delta,\mu,St}=104 \text{ g/mol}$ ,  $M.B_{\delta,\mu,Is}=68 \text{ g/mol}$  και  $M.B_{\delta,\mu,DMS}=74 \text{ g/mol}$ ) και τις σχέσεις που καθορίζουν την παράμετρο  $\chi$  για τα συμπολυμερή PS/PI και PS/PDMS αντίστοιχα προκύπτει ο Πίνακας 8.8 όπου δίνονται για κάθε συμπολυμερές ο βαθμός πολυμερισμού ανά είδος συστάδας, ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού  $N=N_A+N_B$  και το ολικό γινόμενο  $\chi N$  για κάθε συμπολυμερές, αφού το  $\chi$  υπολογιστεί με βάση την αντίστοιχη σχέση για θερμοκρασία 150°C:

$$PS / PI : \chi = \frac{66}{T} - 0.0937 \quad (T \text{ σε Kelvin})$$

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

Για παράδειγμα ακολουθεί ο υπολογισμός του  $\chi$  στους 150°C για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS':

$$(\overline{M}_n)_{PS} = 80.500, (\overline{M}_n)_{PS'} = 10.100 \text{ και } (\overline{M}_n)_{PI} = 137.400$$

$$N_{PS} = \frac{80500 + 10100}{104} \Rightarrow N_{PS} \square 871 \text{ δομικές μονάδες}$$

$$N_{PI} = \frac{137400}{68} \Rightarrow N_{PI} \square 2020 \text{ δομικές μονάδες}$$

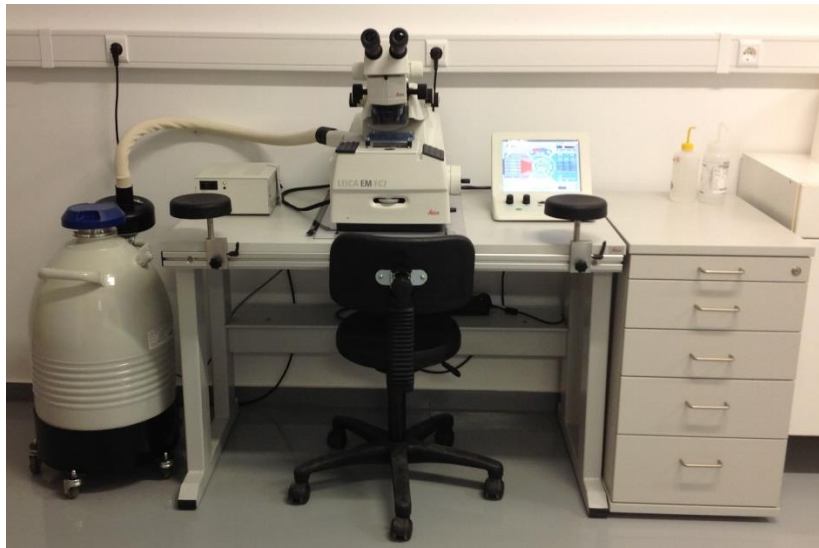
$$\chi N_{ολ} = (N_{PS} + N_{PI}) \Rightarrow \chi N_{ολ} = 0.062 \cdot 2891 \Rightarrow \chi N_{ολ} = 180$$



**Πίνακας 8.8:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού από SEC, MO και  $^1\text{H-NMR}$ , υπολογισμένος αριθμός δομικών μονάδων για την κάθε συστάδα, βαθμός πολυμερισμού για τα δείγματα της παρούσης διατριβής και γινόμενο  $\chi N$  για όλα τα δείγματα στους  $150^\circ\text{C}$ .

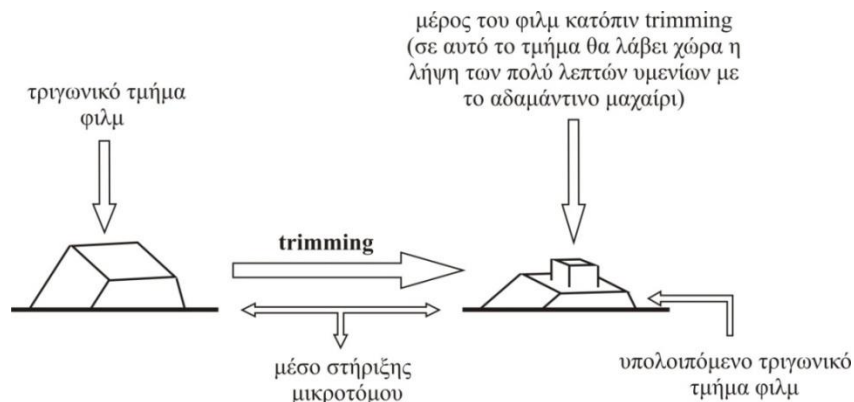
Δείγμα	$\varphi_{PS}$	$(\overline{M}_n)_{total}^{PS}$	$(\overline{M}_n)_{total}^{PI/PDMS}$	$N_{total}^{PS}$	$N_{total}^{PI/PDMS}$	$N$	$\chi N_{150^\circ\text{C}}$
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	0.42	90.600	137.400	871	2020	2891	179
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.42	103.000	140.000	990	2059	3049	189
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.41	113.500	168.000	1092	2470	3562	221
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	0.52	101.000	95.600	971	1406	2377	147
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.51	102.200	101.000	983	743	1726	107
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.52	112.500	94.500	1082	1400	2482	154
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	0.58	91.500	61.000	880	897	1777	110
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.62	104.000	60.000	1000	882	1882	117
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.61	112.600	76.200	1083	1120	2203	137
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	0.69	92.000	42.300	877	622	1499	93
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.71	101.500	41.600	953	611	1564	97
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.70	114.500	51.300	1078	754	1832	114
<i>PS-b-PI-b-PS'</i>	0.84	91.200	20.600	876	302	1178	73
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.82	100.900	23.500	970	345	1315	82
<i>PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.82	109.500	24.600	1052	361	1413	88
<i>PS-b-PDMS-b-PS'</i>	0.75	70.200	26.800	675	362	1037	129
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>2</sub></i>	0.76	81.800	21.600	787	292	1079	134
<i>PS-(PDMS-b-PS')<sub>3</sub></i>	0.78	82.400	26.900	792	364	1156	143

Μετά την ήπια ψύξη των φιλμ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέρος τους αποκόπηκε και διατηρήθηκε για την διενέργεια πειραμάτων σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Το υπόλοιπο τμήμα χρησιμοποιήθηκε για την λήψη πολύ λεπτών υμενίων με την τεχνική της μικροτόμησης. Η μικροτόμηση αποτελεί μία απαραίτητη τεχνική ώστε να είναι δυνατή η εξέταση των συμπολυμερών μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Όπως έχει ήδη προαναφερθεί από τα αποτελέσματα DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) κατά προσέγγιση των συστάδων PS είναι  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $-60^{\circ}\text{C}$  για τις συστάδες PI και  $-120^{\circ}\text{C}$  για τις συστάδες του PDMS. Η μικροτόμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία άνω των  $-80^{\circ}\text{C}$  δεν είναι επαρκής επομένως απαιτείται η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, χαμηλότερων από το μικρότερο  $T_g$ . Επιλέχθηκε να γίνει η μικροτόμηση στους  $-80^{\circ}\text{C}$  για τα συμπολυμερή PS/PI και στους  $-140^{\circ}\text{C}$  για τα συμπολυμερή PS/PDMS. Με τον τρόπο αυτό το δείγμα σκληραίνει και μπορεί να κοπεί εύκολα, χωρίς την εμφάνιση μηχανικών παραμορφώσεων που είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα ή λάθος ερμηνεία των ληφθέντων εικόνων. Ο μικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Leica EM UC7 και απεικονίζεται στο Σχήμα 8.58.



**Σχήμα 8.58:** Απεικόνιση μικροτόμου Leica EM UC7 για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου διακρίνεται το δοχείο υγρού αζώτου συνδεδεμένο με την κεντρική μονάδα.

Για να γίνει η σωστή λήψη των λεπτών υμενίων απαραίτητη προϋπόθεση είναι να προσανατολιστεί σωστά το τμήμα του φιλμ στο μικροτόμο. Λαμβάνεται πάντα μικρό τριγωνικό φιλμ στο οποίο θα γίνει πρώτα καθαρισμός και λείανση της επιφάνειας με γυάλινο μαχαίρι. Η τεχνική αυτή αποκαλείται “trimming” και σκοπό έχει την δημιουργία λείας επιφάνειας σχήματος τραπεζίου (Σχήμα 8.59).

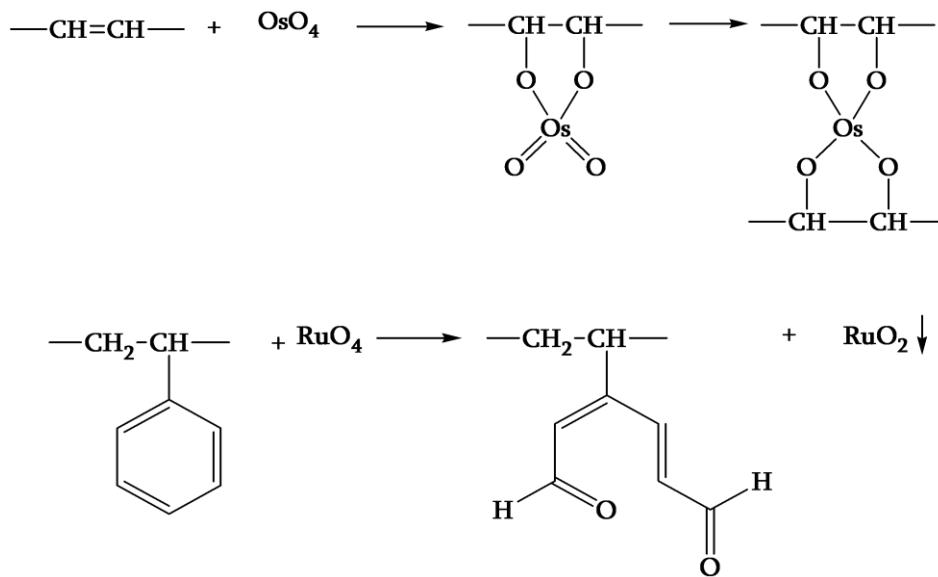


**Σχήμα 8.59:** Σχηματική αναπαράσταση του αρχικού τριγωνικού φιλμ (αριστερά) και του σχηματισμού της επιφάνειας «τραπεζίου» μετά την διαδικασία του “trimming” (δεξιά).

Κατόπιν γίνεται μεταφορά από το γυάλινο μαχαίρι στο αδαμάντινο μαχαίρι και ρυθμίζεται πλέον ο ρυθμός κοπής από 100-200  $\mu\text{m}$  που ήταν κατά την διάρκεια του “trimming” στα 50 nm για την λήψη των πολύ λεπτών υμενίων που θα χρησιμοποιηθούν για την εξέταση των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ο τρόπος λήψης των λεπτών υμενίων, ο προσανατολισμός τους καθώς και το ομοιόμορφο πάχος τους. Σημαντική προϋπόθεση πριν την εξέταση είναι η λήψη τους σε κατάλληλα χάλκινα υποστυλώματα που αποκαλούνται “grids” και έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και δικτυώσεις που κυμαίνονται από 100-600 mesh. Όσες περισσότερες οι δικτυώσεις τόσο καλύτερα υποβαστάζεται το λεπτό ή τα λεπτά υμένια στο grid. Τα υμένια που προκύπτουν από τον μικροτόμο δεν είναι ορατά χωρίς την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Η συγκεκριμένη οργανολογία (οπτικό μικροσκόπιο) χρησιμοποιείται επίσης για να πιστοποιηθεί και η ποιότητα των λεπτών υμενίων πριν την εξέταση τους με TEM ώστε να προτιμηθούν τα λεπτότερα για εξέταση.

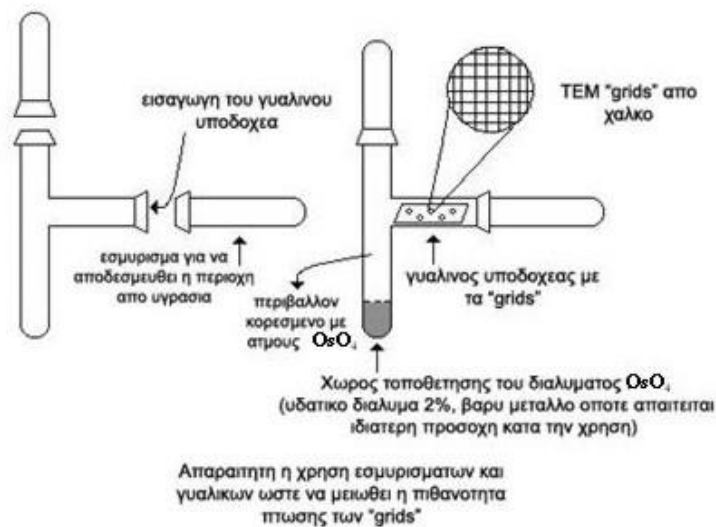
Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της μικροτόμησης τα δείγματα είναι έτοιμα προς εξέταση με TEM. Προτού μελετηθεί ο μικροφασικός διαχωρισμός των πολυμερών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), χρωματισμός των δειγμάτων με δεύτερη συστάδα το PI με ατμούς υδατικού διαλύματος  $\text{OsO}_4$  για περίπου 2 ώρες. Ο χρόνος παραμονής σε ατμούς υδατικού διαλύματος  $\text{OsO}_4$  (4% κ.β.  $\text{OsO}_4$  σε  $\text{H}_2\text{O}$ ) εξαρτάται από το πόσο παχύ είναι το υμένιο χρωματισμού. Η διάρκεια της αμπούλας  $\text{OsO}_4$  σε  $\text{H}_2\text{O}$  είναι περίπου 6 μήνες. Το PS και το PI έχουν παρόμοια ηλεκτρονιακή πυκνότητα, επομένως χωρίς χρωματισμό δεν θα εμφανιστεί ο μικροφασικός διαχωρισμός στο TEM. Τόσο το PI όσο και το PS αποτελούνται από δομικές μονάδες με άτομα χημικά ταυτόσημα (C και H). Οπότε η αντίθεση είναι χαμηλή και απαιτείται αύξηση της. Συγκεκριμένα η αντίθεση στην ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης φωτεινού πεδίου οφείλεται στην αντίθεση πάχους (thickness contrast) και στην αλλαγή του ατομικού

αριθμού (διαφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Με χρήση του OsO<sub>4</sub> πραγματοποιείται ανόρθωση των διπλών δεσμών των πολυδιενίων και λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός διασταυρώσεων προκαλώντας σημαντική αύξηση στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όσο μεγαλύτερη θα είναι αυτή τόσο πιο μαύρη θα φαίνεται η συστάδα που έχει υποστεί χρωματισμό σε σχέση με το PS που δεν χρωματίζεται από το OsO<sub>4</sub>. Αναφέρεται για το PS ως μέσο χρωματισμού το RuO<sub>4</sub> που είναι πολύ ισχυρό αφού ουσιαστικά προκαλεί διάνοιξη του αρωματικού δακτυλίου. Επομένως σε σύστημα PS/PI για την διαφοροποίηση της αντίθεσης κατά την παρατήρηση με TEM χρησιμοποιείται το OsO<sub>4</sub> και όχι το RuO<sub>4</sub> που θα χρωμάτιζε και τις δύο συστάδες. Ο τρόπος δράσης και των δύο οξειδίων βαρέων μετάλλων (OsO<sub>4</sub> και RuO<sub>4</sub>) απεικονίζεται στο Σχήμα 8.60.



**Σχήμα 8.60:** Αντιδράσεις χρωματισμού με οξείδια βαρέων μετάλλων.

Αντίθετα τα δείγματα PS/PDMS δεν υπόκεινται σε χρωματισμό αφού η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του PDMS σε σχέση με το PS είναι αρκετά μεγάλη οπότε παρατηρείται ικανοποιητική αντίθεση κατά την ηλεκτρονιακή μικροσκοπία διέλευσης φωτεινού πεδίου. Ο τρόπος βαφής των υμενίων με το υδατικό διάλυμα του OsO<sub>4</sub> αναπαρίσταται στο Σχήμα 8.61 που ακολουθεί.



**Σχήμα 8.61:** Σχηματική αναπαράσταση όπου απεικονίζονται τα απαραίτητα γυαλικά για αποφυγή έκθεσης του διαλύματος του  $OsO_4$  την ατμόσφαιρα, η τοποθέτηση των "grids" πάνω σε γυάλινο φορέα. Επίσης επειδή τα οξείδια βαρέων μετάλλων είναι και φωτοευαίσθητα όλη η διαδικασία χρωματισμού γίνεται σε σκοτεινό χώρο με πολύ μεγάλη προσοχή.

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

Έχει ήδη προαναφερθεί ότι κατόπιν της θερμικής ανόπτυσης μέρος του φιλμ έχει διατηρηθεί όπως προέκυψε για να χρησιμοποιηθεί για πειράματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες. Είναι κατανοητή η διαφορά στις δύο τεχνικές. Για την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης απαιτείται η λήψη πολύ λεπτών και μικρών υμενίων που δεν είναι οπτικά ορατά ενώ αντίθετα για την σκέδαση ακτίνωνX υπό μικρές γωνίες λαμβάνεται μεγάλο μέρος του υπό εξέταση δείγματος. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό το φιλμ να είναι ομογενές τόσο κατά το σχηματισμό του (casting-annealing) αλλά και ως προς τη σύστασή του (να εμφανίζει ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος, άρα πρότυπο πολυμερές).

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης ήταν δύο τύπων: JEOL JEM - 2100HR και FEI Tecnai G2 Sphera TEM (Σχήμα 8.62) με μέγιστη λειτουργία τάσης 200kV και στις δύο οργανολογίες. Η πρώτη οργανολογία ανήκει στην Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων ενώ η δεύτερη ανήκει στο Microscopy and Microanalysis Facility του UCSB. Το νήμα που χρησιμοποιείται και στις δύο οργανολογίες είναι εξαβαριούχο λανθάνιο ( $LaB_6$ ) το οποίο θερμαίνεται παράγοντας δέσμη  $e^-$  και εμφανίζει ικανοποιητικό χρόνο ζωής (1.000-1.500 ώρες) ανάλογα την χρήση.



**Σχήμα 8.62:** Διάταξη των δύο οργανολογιών ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης: JEOL JEM - 2100HR (αριστερά) και FEI Tecnai G2 Sphera TEM (δεξιά).

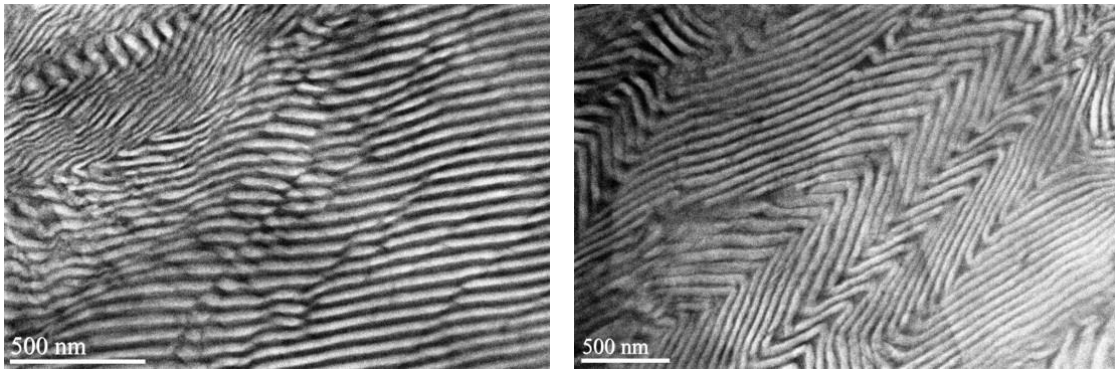
Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες πραγματοποιήθηκαν στο Lawrence Berkeley National Laboratory, California, USA. Χρησιμοποιήθηκε η Advanced Light Source beamline 7.3.3 και το μήκος κύματος των ακτίνων-X της δέσμης ήταν 0,124 nm. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή G. H. Fredrickson, UCSB, USA. Στο Σχήμα 8.63 απεικονίζεται η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη beamline 7.3.3.



**Σχήμα 8.63:** Απεικόνιση δέσμης ακτίνων-X για την διεξαγωγή των πειραμάτων SAXS στο Lawrence Berkeley National Laboratory.

Έγινε μικροσκοπική μελέτη στα φιλμ όλων των δειγμάτων (από τολουόλιο) πριν και μετά την διαδικασία θερμικής ανόπτυσης (annealing), ενώ στα πειράματα SAXS τα φιλμ που μελετήθηκαν ήταν κατόπιν θερμικής ανόπτυσης και μόνο. Κατά την μελέτη με TEM σε καμιά

περίπτωση (μελέτη λεπτών υμενίων πριν την θερμική ανόπτυση και μετά) δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στη μορφολογία, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι όλα τα πολυμερή εμφανίζουν καλό διαχωρισμό μικροφάσεων και βρίσκονται στην περιοχή ισχυρού διαχωρισμού. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν εμφανίζεται εξάρτηση από το γινόμενο  $\chi N$  (που όπως είναι γνωστό μειώνεται πηγαίνοντας από την θερμοκρασία περιβάλλοντος στους  $150^{\circ}\text{C}$  που έγινε η θερμική ανόπτυση), που θα οδηγούσε και στη λήψη διαφορετικών μορφολογιών πριν και μετά την θερμική κατεργασία. Από τα μικρογραφήματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM) διαπιστώνεται ότι εμφανίζεται σχετικά καλύτερη οργάνωση και μεγαλύτερη τάξη στο θερμικά κατεργασμένο φιλμ. Ως παράδειγμα δίνεται η περίπτωση για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS' με συνολικό κλάσμα μάζας για το PS ( $f_{\text{PS}}$ ) ίσο με 0,60 (Σχήμα 8.64).

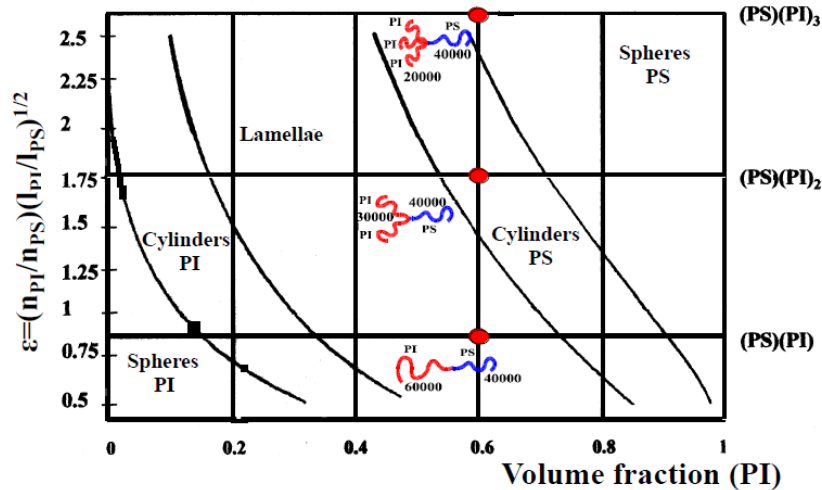


**Σχήμα 8.64:** Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για λεπτά υμένια του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS' με  $f_{\text{PS}} = 0,60$  πριν την θερμική ανόπτυση (αριστερή εικόνα) και μετά την θερμική ανόπτυση (δεξιά).

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

## Επίδραση της Αρχιτεκτονικής, της Παραμέτρου Ελαστικότητας ( $\epsilon$ ) και της Παραμέτρου Ασυμμετρίας ( $\tau$ ) στην Μορφολογία

Λαμβάνοντας υπόψη την θεωρία μέσου πεδίου που προέρχεται από τον Milner<sup>53,54</sup> γίνεται απόλυτα κατανοητό ότι η μορφολογική συμπεριφορά μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών κατά συστάδες τύπου  $A_nB_m$  επηρεάζεται από την αρχιτεκτονική όπως παρατηρήθηκε για τα αστεροειδή  $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $AB_5$  και  $A_nB_n$  καθώς επίσης και τα εμβολιασμένα συμπολυμερή κατά συστάδες. Η μεταβολή της αρχιτεκτονικής στα διάφορα όρια μορφολογιών στην περίπτωση των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου  $AB_2$  συγκρινόμενη με αυτή των απλούστερης αρχιτεκτονικής δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B είναι ενδεικτική και αυξάνει ακόμα περισσότερο για τα αστεροειδή  $AB_3$ . Για παράδειγμα, στην περίπτωση των αστεροειδών  $AB_2$ , σε ένα κλάσμα όγκου 0,60 για το PI, το σύστημα εμφάνισε κυλινδρική μορφολογία το οποίο συμφωνεί απόλυτα με τη θεωρία. Συγκεκριμένα σε κλάσμα όγκου 0,60 για την συστάδα B και ίδιο συνολικό μοριακό βάρος τα συμπολυμερή A-b-B εμφανίζουν φύλλα, τα  $AB_2$  κυλίνδρους και τα  $AB_3$  σφαίρες όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.65.



**Σχήμα 8.65:** Διάγραμμα φάσεων για τον διαχωρισμό μικροφάσεων των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών όπως προτάθηκε από τον Milner. Το  $\epsilon$  ονομάζεται παράμετρος ελαστικότητας και υποδηλώνει την επίδραση στην μορφολογία λόγω αρχιτεκτονικής και ασυμμετρίας στην ελαστικότητα των αλυσίδων.

Για το  $\epsilon$  ισχύει ότι  $\epsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2}$ , όπου  $n_A$  και  $n_B$  είναι ο αριθμός των A και B κλάδων στο συμπολυμερές. Οι όροι  $l_A$  και  $l_B$  εξαρτώνται από το είδος του ομοπολυμερούς και αποτελούν μέτρο της ελαστικότητας. Ορίζονται ως το πηλίκο του όγκου της αλυσίδας του συστατικού A ( $V_A$ ) προς το τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας ( $R_A$ ). Αναπαριστώντας το  $\epsilon$  ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου  $\phi$  για το ένα συστατικό προκύπτει το διάγραμμα φάσεων που έχει αναπτυχθεί από τον Milner<sup>53</sup>.



Το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές κατά συστάδες με 3 κλάδους εμφανίζει αρχιτεκτονική παρόμοια με εκείνη του  $AB_3$  με τη διαφορά ότι οι κλάδοι του B αποτελούνται από ένα δυσσταδικό συμπολυμερές αντί από μία μονή συστάδα με αποτέλεσμα το συμπολυμερές να εμφανίζει αυξημένο αριθμό κομβικών σημείων (3 σε αυτή τη συγκεκριμένη περίπτωση, έναντι 1 στα απλούστερα  $AB_3$ ). Η μέση περιοχή της διεπιφάνειας ανά αλυσίδα συμπολυμερούς, που είναι μία μέτρηση του μέσου διαχωρισμού των κόμβων του συμπολυμερούς, αντανακλά τον τρόπο τοποθέτησης των συστάδων PS και PI ή PDMS και τη διαμόρφωσή τους. Η μέση περιοχή ανά συμπολυμερές είναι η περιοχή της διεπιφάνειας των PS-b-PI ή PS-b-PDMS διαιρεμένη με τον αριθμό των μορίων του συμπολυμερούς στη διεπιφάνεια που διαχωρίζει τις συστάδες PI ή PDMS από το PS.

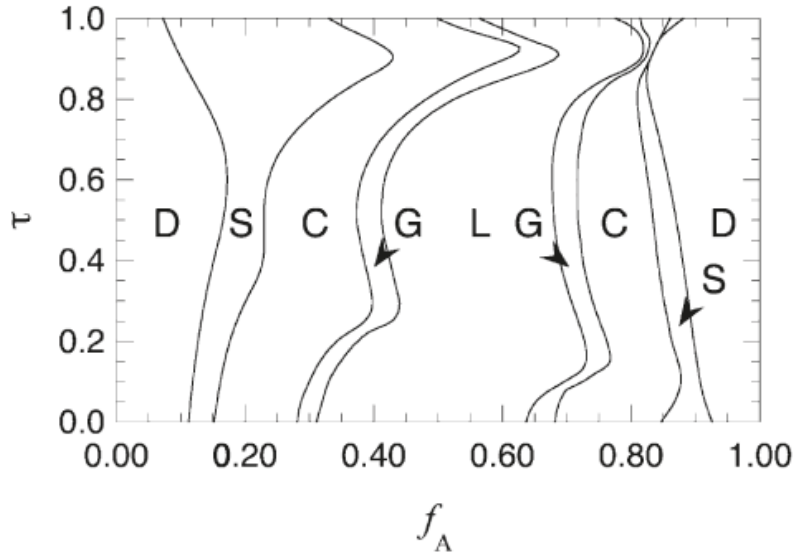
Στην παρούσα διατριβή οι συστάδες PS που ενώνονται με τους δυσσταδικούς κλάδους του τύπου PI-b-PS', εμφανίζουν μεγάλο μοριακό βάρος έναντι των αρκετά μικρότερων PS' με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί το απλό διάγραμμα φάσεων που υιοθετήθηκε θεωρητικά από τον Milner και ικανοποιεί αρκετά πειραματικά αποτελέσματα όταν ο αριθμός των κλάδων σε συμπολυμερές του τύπου  $AB_n$  είναι μικρός ( $n = 1$  ή  $2$ ). Στην περίπτωση που ο αριθμός των κλάδων αυξάνεται τα πειραματικά αποτελέσματα σε σχέση με τα θεωρητικά εμφανίζουν σημαντικές διαφορές όπως διαπιστώθηκε στην βιβλιογραφία<sup>26,55</sup>.

Η ασυμμετρία των συστάδων PS και PS' διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην μορφολογία των δειγμάτων της παρούσας διατριβής. Εκτός από τον βαθμό πολυμερισμού  $N$  και την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$  υπεισέρχεται ένας επιπλέον εντροπικός όρος που καθορίζει το μέγεθος της ασυμμετρίας μεταξύ PS και PS', συμβολίζεται ως  $\tau$  και προσδιορίζεται από τον

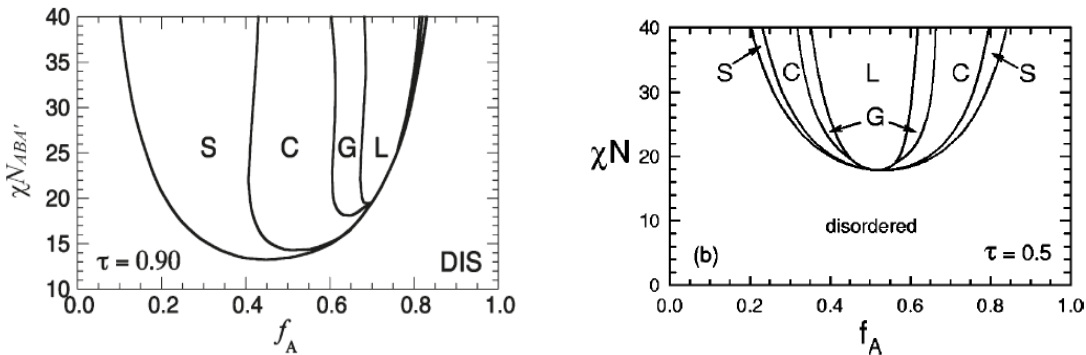
τύπο:  $\tau = \frac{N_{PS}}{N_{PS} + N_{PS'}}$ , όπου  $N_{PS}$  είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας PS και

$N_{PS'}$  ο αριθμός των δομικών μονάδων της συστάδας PS'. Η ιδανική περίπτωση παρατηρείται όταν  $\tau = 0,5$  όπου πλέον υπάρχει η αντιστοίχιση ως συμμετρικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_n$  όπου  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Όταν ο όρος  $\tau$  προσεγγίζει την τιμή 0 ( $N_A < N_{A'}$ ) ή την τιμή 1 ( $N_A > N_{A'}$ ) τότε το διάγραμμα φάσης των συμπολυμερών εμφανίζει διαφοροποιήσεις όπως αναφέρεται παρακάτω. Εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι PS στην μήτρα του PI παρατηρούνται για τα δείγματα τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$ , όταν  $f_{PS} = 0,40$  και  $0,50$  και για τιμή  $\tau = 0,81 - 0,92$ . Παρατηρείται μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων από ασύμμετρα φύλλα PS και PI (μεγαλύτερα σε εύρος για το PS και μικρότερα για το PI). Στο Σχήμα 8.66 φαίνεται το νέο διάγραμμα φάσεων που λαμβάνει υπόψη την παράμετρο  $\tau$  σε σχέση με το κλάσμα όγκου του συστατικού A σε δείγμα του τύπου  $A(BA')_n$  με  $n = 3$  μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων. Όπως προκύπτει οι θεωρητικές προβλέψεις βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα

πειραματικά αποτελέσματα. Να σημειωθεί επίσης ότι λαμβάνοντας υπόψη την παράμετρο  $\tau$  είναι δυνατή η πρόβλεψη του νέου διαγράμματος φάσεων (Σχήμα 8.67)  $\chi N$  ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου  $f_A$  για σταθερό  $\tau$  και ίσο με 0,90 (που αποτελεί και τιμή  $\tau$  για τα δείγματα της παρούσας διατριβής).



**Σχήμα 8.66:** Διάγραμμα φάσεων μέσω πεδίου για ασύμμετρο μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $A(BA')_3$  με εύρος τιμών για την παράμετρο  $\tau$  από 0 έως 1.0 για γινόμενο  $\chi N = 40$  χρησιμοποιώντας την θεωρία SCFT (self-consistent field theory, θεωρία αυτοσυσχέτισης πεδίου).



**Σχήμα 8.67:** Διάγραμμα φάσεων για ασύμμετρο μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $A(BA')_3$  για σταθερή τιμή  $\tau = 0,90$  (αριστερά). Το διάγραμμα αυτό εμφανίζει την μεγαλύτερη απόκλιση στα όρια των μεταπτώσεων από την μία φάση σε άλλη. Είναι εμφανής η διαφορά από το κλασικό διάγραμμα φάσεων για ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές (όπου  $\tau = 0,5$ , δεξιά).

Λαμβάνοντας επομένως υπόψη το γεγονός ότι όλα τα δείγματα της παρούσας διατριβής είναι ασύμμετρα, η παράμετρος  $\tau$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο και επιλέχθηκε να λαμβάνει τιμές από 0,80 έως 0,90 θεωρητικά. Οι τιμές αυτές κυμαίνονται από 0,81 έως 0,92 (Πίνακας 8.9) σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για όσα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τεχνικές ή μόνο αποτελέσματα TEM για τα υπόλοιπα δείγματα. Η εξήγηση των παρατηρούμενων μορφολογιών γίνεται ανά ομάδα δειγμάτων  $[A(B-b-A')_n]$ , όπου  $n = 1, 2, 3$  με βάση το συνολικό κλάσμα μάζας του πολυστυρενίου ( $f_{PS}$ ). Η παράμετρος που λαμβάνεται υπόψη είναι ο όρος  $\tau$  εξαιτίας της ασυμμετρίας μεταξύ των συστάδων πολυστυρενίου ( $\overline{M}_n^{PS} \neq \overline{M}_n^{PS'}$ ) και της πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Στις εικόνες TEM λόγω χρωματισμού με τετροξείδιο του οσμίου ( $OsO_4$ ) οι περιοχές του πολυ(ισοπρενίου) θα εμφανίζονται σκουρόχρωμες ενώ εκείνες του πολυστυρενίου ανοικτόχρωμες.

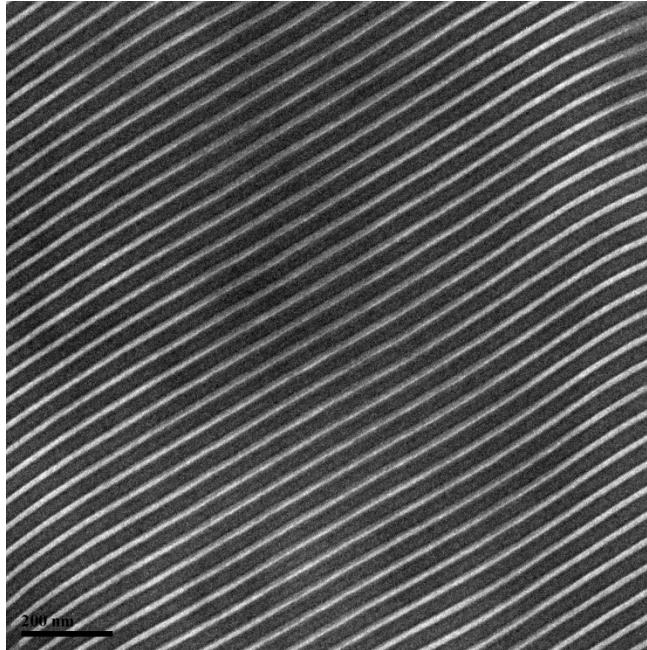
**Πίνακας 8.9:** Υπολογισμός της παραμέτρου  $\tau$  για όλα τα δείγματα με βάση τα μοριακά χαρακτηριστικά των συστάδων PS και PS' αντίστοιχα.

Δείγμα	$\varphi_{PS}$	$(\overline{M}_n)^{PS}$	$(\overline{M}_n)^{PS'}$	$N^{PS}$	$N^{PS'}$	$\tau$
PS-b-PI-b-PS'	0,42	80.500	10.100	774	97	0,89
PS-(PI-b-PS') <sub>2</sub>	0,42	82.000	10.500	788	101	0,89
PS-(PI-b-PS') <sub>3</sub>	0,41	80.500	11.010	774	106	0,88
PS-b-PI-b-PS'	0,52	82.000	19.000	788	183	0,81
PS-(PI-b-PS') <sub>2</sub>	0,51	80.200	11.000	771	106	0,88
PS-(PI-b-PS') <sub>3</sub>	0,52	81.000	10.500	779	101	0,89
PS-b-PI-b-PS'	0,58	82.000	9.500	788	91	0,90
PS-(PI-b-PS') <sub>2</sub>	0,62	82.000	11.000	788	106	0,88
PS-(PI-b-PS') <sub>3</sub>	0,61	82.000	10.200	788	98	0,89
PS-b-PI-b-PS'	0,69	81.500	10.500	784	101	0,89
PS-(PI-b-PS') <sub>2</sub>	0,71	81.500	10.000	784	96	0,89
PS-(PI-b-PS') <sub>3</sub>	0,70	81.500	11.000	784	106	0,88
PS-b-PI-b-PS'	0,84	79.200	12.000	762	115	0,87
PS-(PI-b-PS') <sub>2</sub>	0,82	79.200	10.860	762	104	0,88
PS-(PI-b-PS') <sub>3</sub>	0,82	79.200	10.100	762	97	0,89
PS-b-PDMS-b-PS'	0,75	60.130	10.100	578	97	0,86
PS-(PDMS-b-PS') <sub>2</sub>	0,76	69.800	6.000	671	58	0,92
PS-(PDMS-b-PS') <sub>3</sub>	0,78	65.460	5.650	629	54	0,92

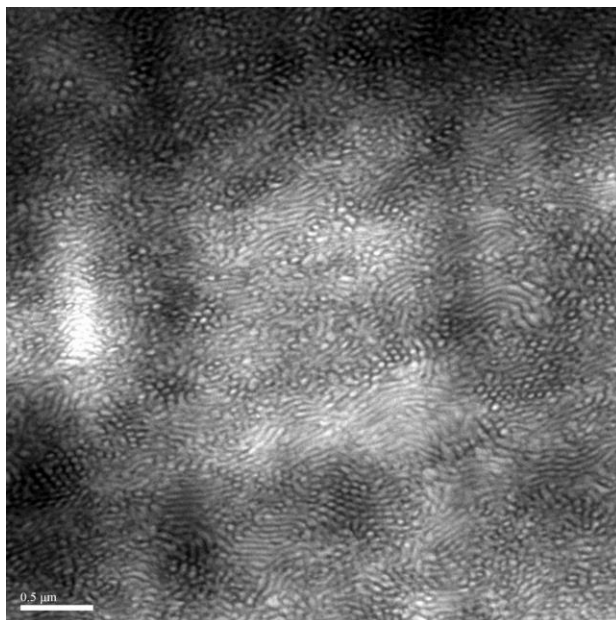
### 1. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,40

Σύμφωνα με την θεωρία μικροφασικού διαχωρισμού για συμπολυμερή με f<sub>PS</sub> = 0,40 προκύπτει μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων των δύο συστάδων για τα παραπάνω δείγματα όταν n = 1. Για να είναι η δομή αυτή δομή ισορροπίας θα πρέπει το γινόμενο χN να είναι αρκετά μεγαλύτερο του 10.5 ώστε να υιοθετούνται οι απαιτήσεις για το όριο ισχυρού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο χN και για τα τρία συμπολυμερή είναι 180, 189 και 220 αντίστοιχα για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή. Επομένως αφού χN>100 οι μορφολογίες που προκύπτουν αντιστοιχούν σε εκείνες που αναμένονται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού.

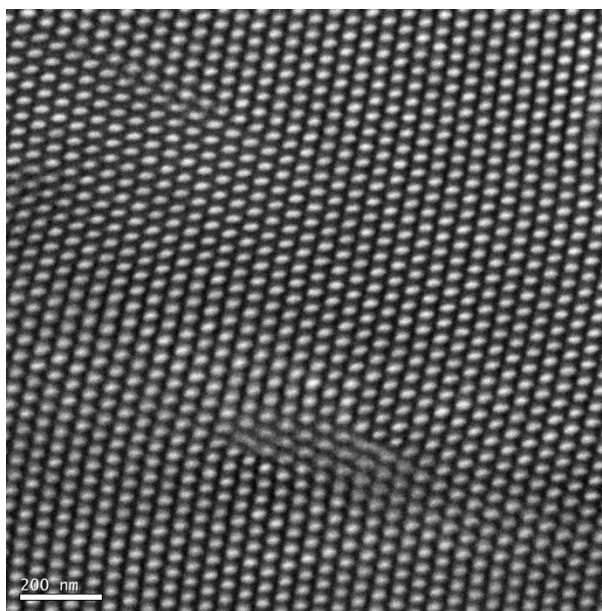
Οι τιμές για το γινόμενο χN είναι αρκετά μεγαλύτερες από την οριακή τιμή 10,5 (που ισχύει για δισυσταδικά συμπολυμερή) και 17,3 (που ισχύει για τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B-b-A, που μπορεί να θεωρηθεί πως είναι το εξεταζόμενο σύστημα) ώστε να επέλθει μετάπτωση από την αταξία στην τάξη για κλάσμα όγκου 0,50 με βάση την βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.68-8.70 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.68:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS' με f<sub>PS</sub> = 0,40, όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.



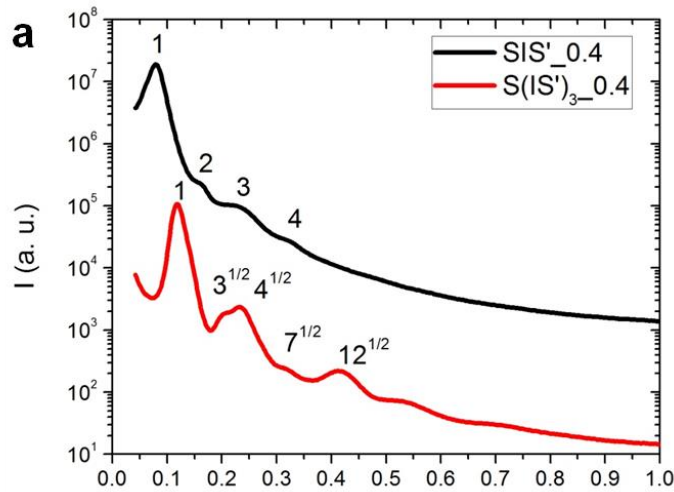
**Σχήμα 8.69:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_2$  με  $f_{PS} = 0,40$ , όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυστυρενίου στην μήτρα του πολυ(ισοπρενίου).



**Σχήμα 8.70:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_2$  με  $f_{PS} = 0,40$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυστυρενίου στην μήτρα του πολυ(ισοπρενίου).

Είναι ξεκάθαρη η μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων πολυστυρενίου (άσπρο χρώμα) και πολυ(ισοπρενίου) (μαύρο χρώμα) στο δείγμα  $PS-b-PI-b-PI'$  όπου τα φύλλα της συστάδας του  $PI$  είναι εμφανώς μεγαλύτερα από αυτά της συστάδας του  $PS$  (όπως και αναμένεται με βάση την

σύσταση). Στην περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών η μορφολογία που παρατηρείται είναι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του συστατικού με την μικρότερη αναλογία (PS) μέσα στην μήτρα του συστατικού με την μεγαλύτερη (PI). Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα I vs  $q(\text{nm}^{-1})$  από την μέθοδο σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (Σχήμα 8.71) για τα δύο από τα τρία δείγματα της συγκεκριμένης αναλογίας συστάδων.



**Σχήμα 8.71:** Διάγραμμα SAXS  $I(q)$  vs  $q(\text{nm}^{-1})$  για τα δείγματα  $PS-b-PI-b-PS'$  και  $PS(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,40$  που επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα από TEM.

Από τα διάγραμμα SAXS πιστοποιείται η πολύ καλή οργάνωση του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς αφού είναι ξεκάθαρη η εμφάνιση τεσσάρων κορυφών που αντιστοιχούν στις επιτρεπόμενες ανακλάσεις [100], [200], [300] και [400] αντίστοιχα και πιστοποιούν την δομή των εναλλασσόμενων φύλλων. Στην περίπτωση του  $PS(PI-b-PS')_3$  προκύπτει αναλογία  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{12}$  που αντιστοιχεί στην ομάδα επιπέδου  $r\text{hmm}$  και με βάση τους κρυσταλλογραφικούς πίνακες των ομάδων επιπέδου και χώρου αντιστοιχεί σε εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους του συστατικού σε μικρότερη αναλογία (PS) στην μήτρα του άλλου (PI).

Διάγραμμα I vs  $q(\text{nm}^{-1})$  από την μέθοδο σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες για το δείγμα  $PS(PI-b-PS')_2$  της συγκεκριμένης αναλογίας συστάδων δεν προέκυψε ακόμα, διότι ο χρόνος χρήσης της δέσμης Advanced Light Source beamline 7.3.3 στο Lawrence Berkeley National Laboratory, California, USA έχει προγραμματιστεί αργότερα. Η μελέτη των διαγραμμάτων SAXS του δείγματος αυτού αποτελεί άμεσο μελλοντικό στόχο.

Για το γραμμικό δείγμα υπολογίζεται η χαρακτηριστική απόσταση  $d_{100}$  που είναι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών φύλλων (ένα άσπρο και ένα μαύρο) και για το δείγμα PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων δύο χαρακτηριστικών κυλίνδρων αντίστοιχα.

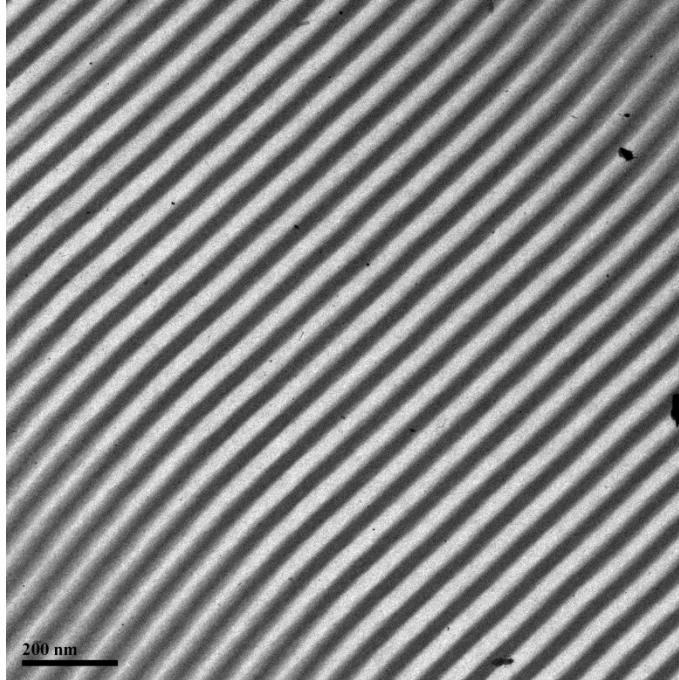
$$d_{SIS'} = \frac{2\pi}{q} \Rightarrow d_{SIS'}(nm) = \frac{2 \cdot 3.14}{0.075} nm \Rightarrow d_{SIS'} = 84nm$$

$$d_{S(IS')_3} = \frac{2\pi}{q} \Rightarrow d_{S(IS')_3}(nm) = \frac{2 \cdot 3.14}{0.125} nm \Rightarrow d_{S(IS')_3} = 51nm$$

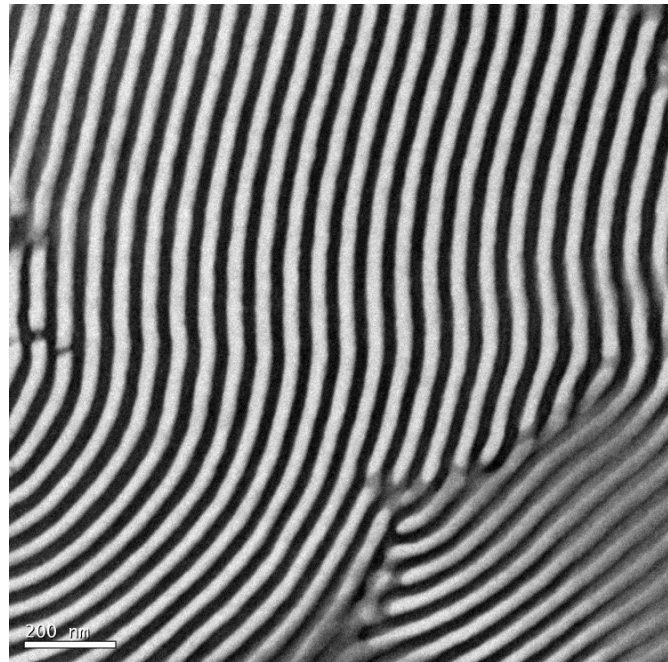
## 2. Δείγματα PS-(PI-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,50

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο  $\chi N$  και για τα τρία συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,50$  είναι 147, 107 και 154 αντίστοιχα για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή. Επομένως αφού  $\chi N > 100$  οι μορφολογίες που προκύπτουν αντιστοιχούν σε εκείνες που αναμένονται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.72-8.74 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.

Παρατηρείται η φυλλοειδής μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων πολυστυρενίου (ανοικτόχρωμες περιοχές) και πολυ(ισοπρενίου) (σκουρόχρωμες) τόσο στο δείγμα PS-b-PI-b-PI' όσο και στο μικτόκλινο αστεροειδές του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>2</sub>. Αντίθετα στην περίπτωση του μικτόκλινο αστεροειδούς του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> η μορφολογία που παρατηρείται είναι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του PS στην μήτρα του PI όπως και στην περίπτωση του αντίστοιχου δείγματος με  $f_{PS} = 0,40$ . Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει (και επιβεβαιώνει τους θεωρητικούς υπολογισμούς) ότι στα ασύμμετρα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή προκύπτει μεγαλύτερη απόκλιση στα όρια των μεταπτώσεων από την μία φάση στην άλλη και αυτή είναι εντονότερη για τα δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο Σχήμα 8.66.

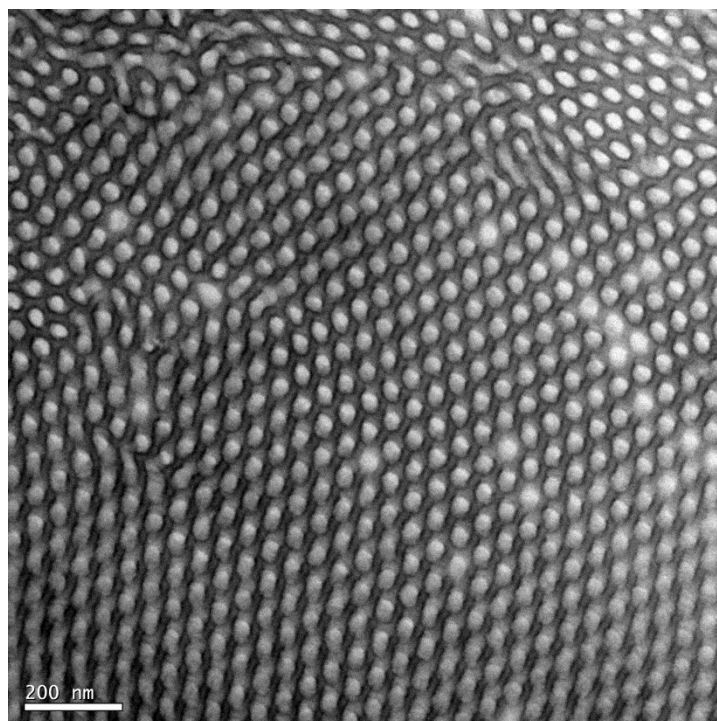


**Σχήμα 8.72:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$  με  $f_{PS} = 0,50$ , όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.



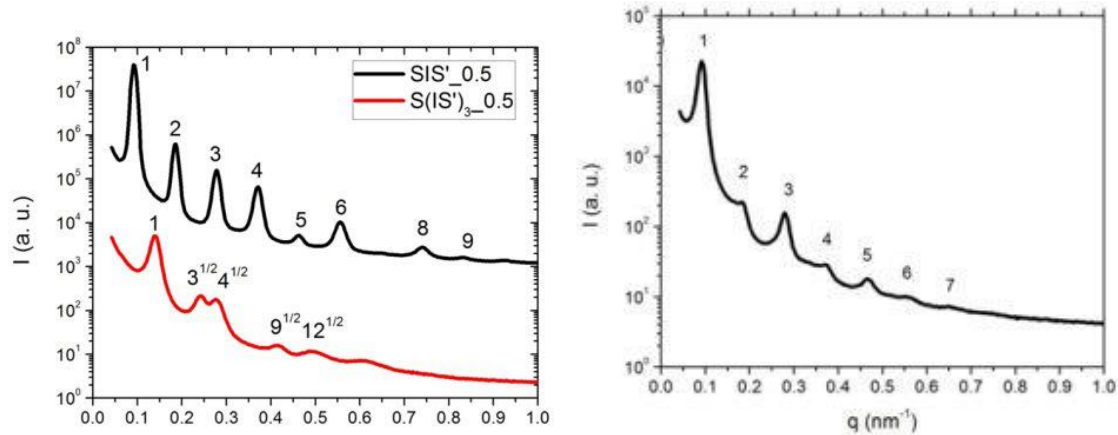
**Σχήμα 8.73:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,50$ , όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.





**Σχήμα 8.74:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,50$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυστυρενίου στην μήτρα του πολυ(ισοπρενίου).

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα  $I$  vs  $q(\text{nm}^{-1})$  από την μέθοδο σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (Σχήμα 8.75) και για τα τρία δείγματα της συγκεκριμένης αναλογίας συστάδων και επιβεβαιώνονται απόλυτα τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι με βάση τα διαγράμματα SAXS η οργάνωση και των τριών δειγμάτων είναι πολύ καλή, αφού εμφανίζονται 9, 7 και 6 ανακλάσεις αντίστοιχα για τα τρία δείγματα του τύπου  $PS-(PI-b-PS)_n$  με  $n = 1, 2$  και 3. Το γεγονός αυτό επιδεικνύει την ομοιογένεια των δειγμάτων και την επιτυχή οργάνωση κατόπιν θερμικής ανόπτυσης έστω μόνο για 48 ώρες. Με την πολύ καλή οργάνωση που προκύπτει τόσο από την μελέτη με TEM όσο και με SAXS είναι πολύ εύκολο να επιβεβαιωθούν οι μορφολογίες που υιοθετούν τα δείγματα μέσω της αναλογίας των χαρακτηριστικών ανακλάσεων. Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενος από τα διαγράμματα SAXS είναι δυνατός ο υπολογισμός της χαρακτηριστικής απόστασης  $d_{100}$ , με βάση την πρώτη ανάκλαση για κάθε περίπτωση και προκύπτουν οι τιμές 67, 68, 44 nm για τα δείγματα  $PS-b-PI-PS'$ ,  $PS(PI-b-PS')_2$  και  $PS(PI-b-PS')_3$  αντίστοιχα οι οποίες επιβεβαιώνονται και προσεγγιστικά από τις εικόνες TEM. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει για μία ακόμη φορά την ομοιογένεια ως προς της σύσταση και το μοριακό βάρος.



**Σχήμα 8.75:** Διάγραμμα SAXS  $I(q)$  vs  $q(\text{nm}^{-1})$  για τα δείγματα  $PS-b-PI-b-PS'$  και  $PS(PI-b-PS')_3$  (δεξιά) και για το δείγμα  $PS(PI-b-PS')_2$  (αριστερά) με  $f_{PS} = 0,50$  που επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα από TEM.

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως παρά το γεγονός ότι το συνολικό κλάσμα όγκου του PS είναι πολύ κοντά στην τιμή 0,50 (0,52/0,51/0,52 για τα τρία διαφορετικά δείγματα με  $n = 1, 2, 3$  αντίστοιχα), στην φυλλοειδή μορφολογία δεν μηδενίζονται οι ανακλάσεις άρτιας τάξης όπως

αναμένεται με βάση την σχέση:  $I_n \propto \left[ \frac{\sin(n\phi\pi)}{n} \right]^2$ . Είναι ξεκάθαρο από την σχέση αυτή ότι όταν

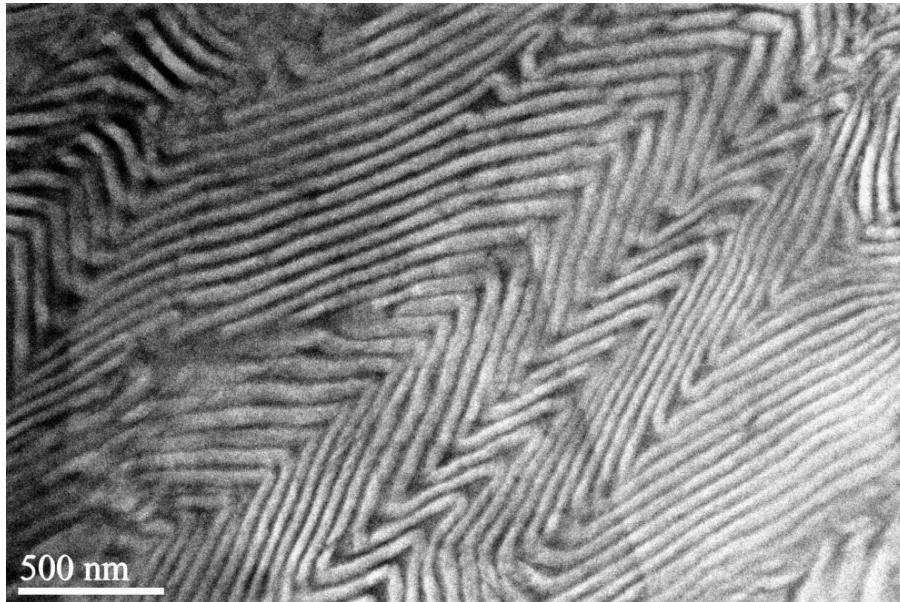
$f_{PS} = 0,50$  και  $n = 2$  ή  $4$  ή  $6$  κ.λπ., τότε μηδενίζεται ο αριθμητής, άρα και η ένταση της επιτρεπόμενης ανάκλασης. Βέβαια, αυτό έχει αναφερθεί για συμμετρικά συμπολυμερή, γεγονός που υποδηλώνει επίδραση ίσως από την πολυπλοκότητα της αρχιτεκτονικής.

### 3. Δείγματα $PS-(PI-b-PS')_n$ όπου $n = 1, 2, 3$ και $f_{PS} = 0,60$

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο  $\chi N$  και για τα τρία συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,60$  είναι 110, 117 και 137 για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή αντίστοιχα. Επομένως και σε αυτή την περίπτωση αφού  $\chi N > 100$  οι μορφολογίες που προκύπτουν αντιστοιχούν σε εκείνες που αναμένονται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.76-8.78 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.

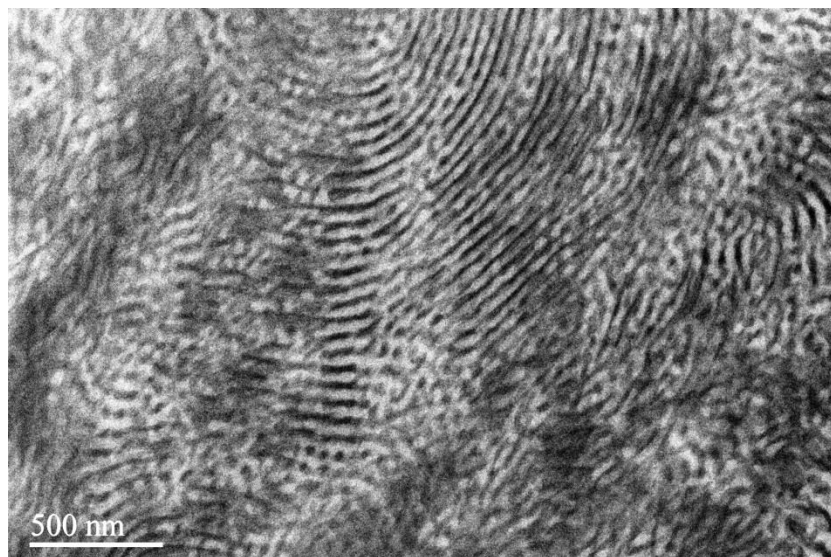
Παρατηρείται η μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων πολυστυρενίου (ανοικτόχρωμες περιοχές) και πολυ(ισοπρενίου) (σκουρόχρωμες) για το δείγμα  $PS-b-PI-b-PI'$ . Αντίθετα στην περίπτωση των μικτόκλιων αστεροειδών του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  και  $PS(PI-b-PS')_3$  η μορφολογία που παρατηρείται είναι εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι του PI στην μήτρα του PS αντίστροφη δηλαδή συμπεριφορά σε σχέση με αντίστοιχα δείγματα με  $f_{PS} = 0,40$  και 0,50 που μελετήθηκαν παραπάνω. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει (και επιβεβαιώνει τους θεωρητικούς

υπολογισμούς<sup>1</sup>) ότι στα ασύμμετρα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή προκύπτει μεγαλύτερη απόκλιση στα όρια των μεταπτώσεων από την μία φάση στην άλλη και αυτή είναι εντονότερη για τα δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στο Σχήμα 8.66. Λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα όγκου του συνολικού πολυστυρενίου για το δείγμα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> και με βάση την τιμή της παραμέτρου  $\tau$ , λόγω της ασυμμετρίας μεταξύ PS και PS', η παρατηρούμενη μορφολογία επιβεβαιώνεται πλήρως τόσο για το δείγμα με  $f_{PS} = 0,60$ , όσο και για τα προηγούμενα δύο με  $f_{PS} = 0,40$  και  $0,50$  αντίστοιχα.

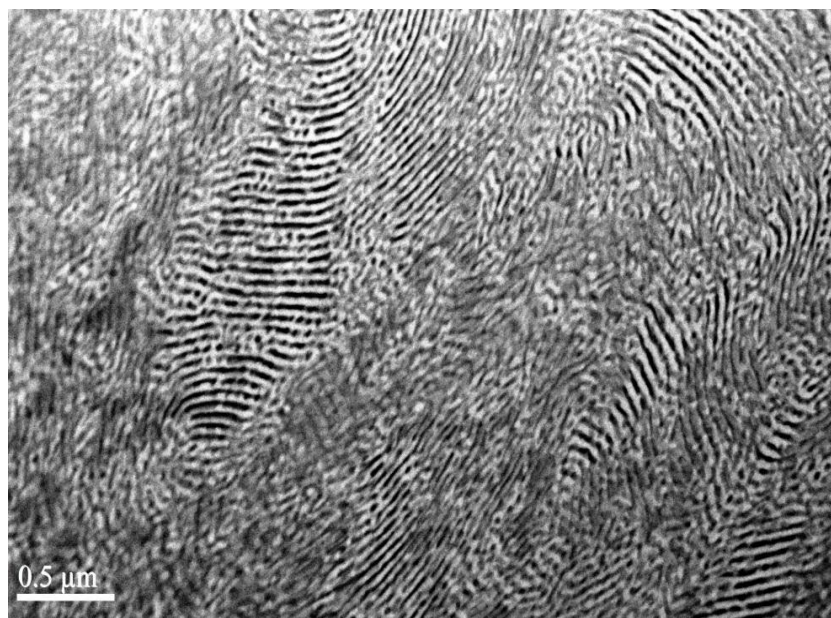


**Σχήμα 8.76:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,60$ , όπου απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.

Διαγράμματα I vs  $q(\text{nm}^{-1})$  από την μέθοδο σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες για τα τρία δείγματα της συγκεκριμένης αναλογίας συστάδων δεν προέκυψαν ακόμα, διότι ο χρόνος χρήσης της δέσμης Advanced Light Source beamline 7.3.3 στο Lawrence Berkeley National Laboratory, California, USA έχει προγραμματιστεί αργότερα. Η μελέτη των διαγραμμάτων SAXS των δειγμάτων αυτών αποτελεί άμεσο μελλοντικό στόχο.



**Σχήμα 8.77:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,60$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυ(ισοπρενίου) στην μήτρα του πολυστυρενίου.



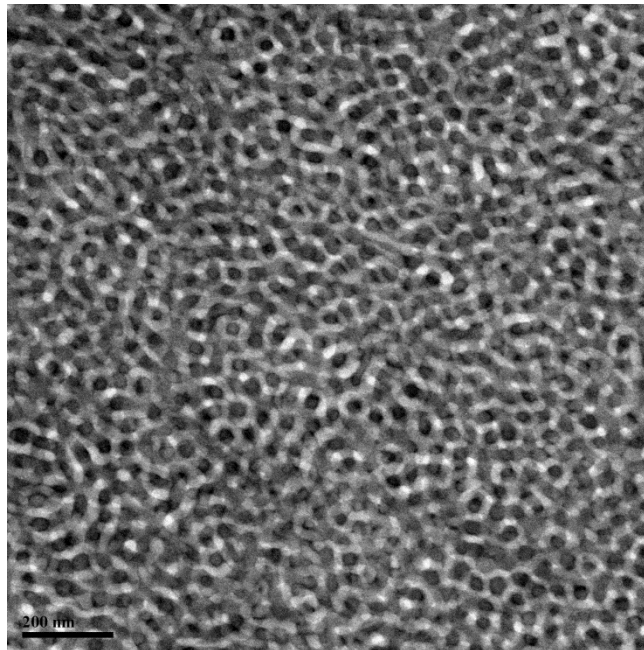
**Σχήμα 8.78:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,60$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυ(ισοπρενίου) στην μήτρα του πολυστυρενίου.

#### 4. Δείγματα $PS-(PI-b-PS')_n$ όπου $n = 1, 2, 3$ και $f_{PS} = 0,70$

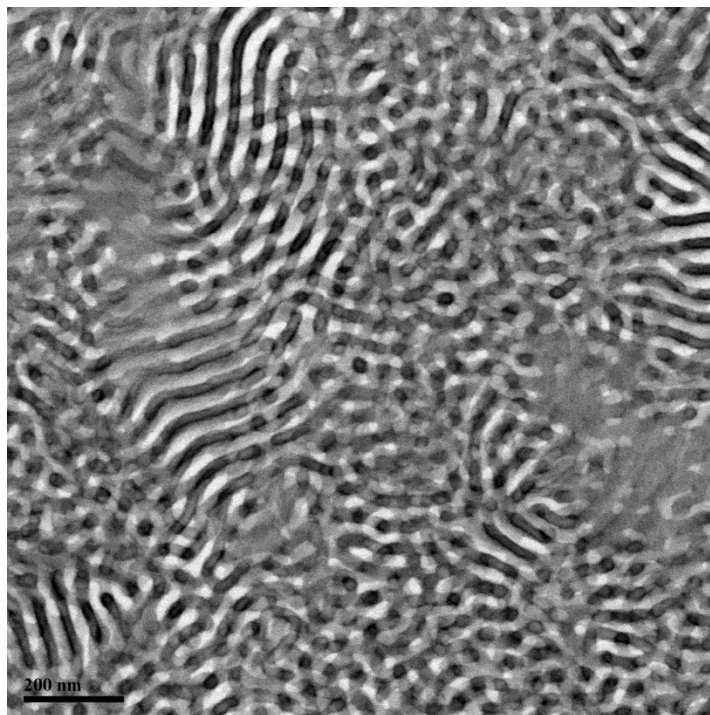
Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο  $\chi N$  και για τα τρία συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,70$  είναι 93, 97 και 114 αντίστοιχα για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές  $\chi N$  για τα δύο πρώτα δείγματα είναι λίγο μικρότερες σε τιμή από το 100, όμως μπορεί να

θεωρηθεί ότι είναι αρκετές υψηλές για να ενταχθούν οι μορφολογίες που προκύπτουν οριακά στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.79-8.81 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.

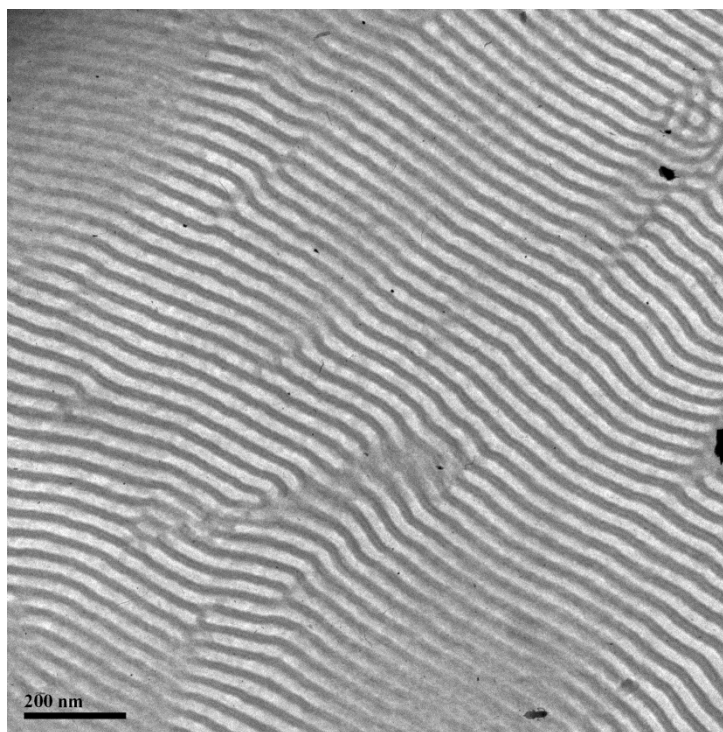
Παρατηρείται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς με δίκτυα πολυ(ισοπρενίου) (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες) για το δείγμα PS-*b*-PI-*b*-PI', όπως και αναμένεται θεωρητικά αλλά και πειραματικά για τέτοιου είδους γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία<sup>17</sup>. Αντίθετα στην περίπτωση του μικτόκλιωνου αστεροειδούς του τύπου PS(PI-*b*-PS')<sub>2</sub> προκύπτει συνύπαρξη της δομής του διπλού γυροειδούς με εναλλασσόμενα φύλλα και για το δείγμα τύπου PS(PI-*b*-PS')<sub>3</sub> η μορφολογία που παρατηρείται είναι εκείνη των εναλλόσμενων φύλλων, όπως προβλέπεται και από το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 8.66, για  $\tau = 0,88$  και κλάσμα όγκου του PS ίσο με 0,70. Μάλιστα λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα όγκου του συνολικού πολυστυρενίου για το δείγμα του τύπου PS(PI-*b*-PS')<sub>3</sub> και με βάση την τιμή της παραμέτρου  $\tau$  λόγω της ασυμμετρίας μεταξύ PS και PS' η παρατηρούμενη μορφολογία επιβεβαιώνεται πλήρως και για το δείγμα με  $f_{PS} = 0,70$ , όπως και για τα προηγούμενα τρία με  $f_{PS} = 0,40, 0,50$  και  $0,60$  αντίστοιχα.



**Σχήμα 8.79:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-*b*-PI-*b*-PS' με  $f_{PS} = 0,70$ , όπου απεικονίζεται η μορφολογία του διπλού γυροειδούς, με δίκτυα του PI σε μήτρα του PS.

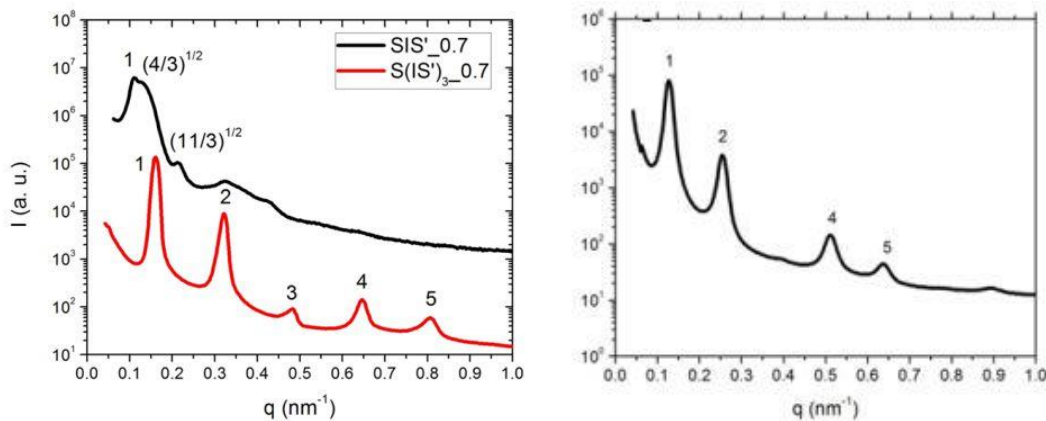


**Σχήμα 8.80:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_2$  με  $f_{PS} = 0,70$ , όπου πιθανόν απεικονίζεται συνύπαρξη της μορφολογίας του διπλού γυροειδούς και εναλλασσόμενων φύλλων.



**Σχήμα 8.81:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,70$  που απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα  $I$  vs  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) από την μέθοδο σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (Σχήμα 8.82) και για τα τρία δείγματα της συγκεκριμένης αναλογίας συστάδων και επιβεβαιώνονται τα αποτελέσματα από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι με βάση τα διαγράμματα SAXS η οργάνωση και των τριών δειγμάτων είναι πολύ καλή, αφού εμφανίζεται ικανοποιητικός αριθμός ανακλάσεων αντίστοιχα και για τα τρία δείγματα του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI}-b-\text{PS}')_n$  με  $n = 1, 2$  και  $3$ . Το γεγονός αυτό επιδεικνύει την ομοιογένεια των δειγμάτων και την επιτυχή οργάνωση κατόπιν θερμικής ανόπτησης έστω μόνο για 48 ώρες. Με την πολύ καλή οργάνωση που προκύπτει τόσο από την μελέτη με TEM όσο και με SAXS είναι πολύ εύκολο να επιβεβαιωθούν οι μορφολογίες που υιοθετούν τα δείγματα μέσω της αναλογίας των χαρακτηριστικών ανακλάσεων. Η μοναδική διαφορά που παρατηρείται σε σχέση με τις εικόνες φωτεινού πεδίου από TEM είναι ότι για το μικτόκλωνο αστεροειδές του τύπου  $\text{PS}-(\text{PI}-b-\text{PS}')_2$  από το διάγραμμα SAXS δεν προκύπτει συνύπαρξη διπλού γυροειδούς και εναλλασσόμενων φύλλων αλλά αναλογία του τύπου 1:2:-:4:5, που αντιστοιχεί απόλυτα στην φυλλοειδή μορφολογία. Πιθανές εξηγήσεις για αυτή την συμπεριφορά μπορεί να είναι ότι η δομή του διπλού γυροειδούς είναι δύσκολο να εμφανιστεί παντού στο φιλμ του δείγματος που εξετάστηκε λόγω της ασταθούς μορφολογίας των εναλλασσόμενων φύλλων ή ότι η δομή του διπλού γυροειδούς εμπεριέχεται στο διάγραμμα SAXS που παρατίθεται (κάτι που είναι ιδιαίτερα απίθανο). Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενος από τα διαγράμματα SAXS είναι δυνατός ο υπολογισμός της χαρακτηριστικής απόστασης  $d_{100}$ , με βάση την πρώτη ανάκλαση για κάθε περίπτωση και προκύπτουν οι τιμές 58, 50, 40 nm για τα δείγματα  $\text{PS}-b-\text{PI}-\text{PS}'$ ,  $\text{PS}(\text{PI}-b-\text{PS}')_2$  και  $\text{PS}(\text{PI}-b-\text{PS}')_3$  αντίστοιχα οι οποίες επιβεβαιώνονται και προσεγγιστικά από τις εικόνες TEM.



**Σχήμα 8.82:** Διάγραμμα SAXS  $I(q)$  vs  $q(\text{nm}^{-1})$  για τα δείγματα  $\text{PS}-b-\text{PI}-\text{PS}'$  και  $\text{PS}(\text{PI}-b-\text{PS}')_3$  (δεξιά) και για το δείγμα  $\text{PS}(\text{PI}-b-\text{PS}')_2$  με  $f_{\text{PS}} = 0,70$  που επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα από TEM.

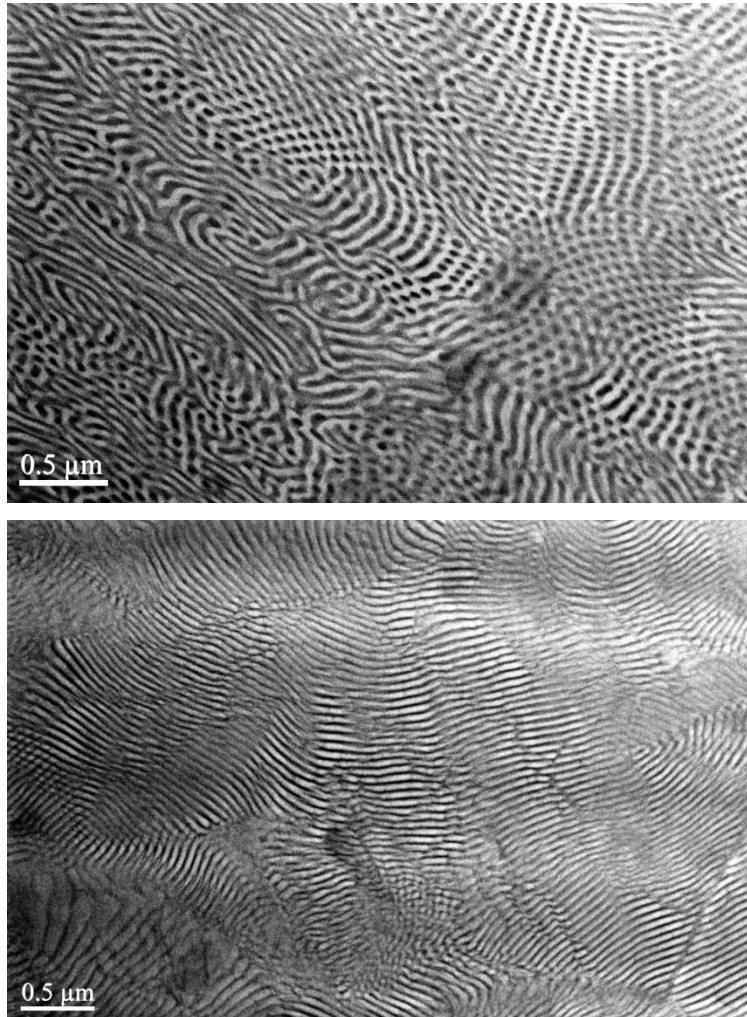
## 5. Δείγματα PS-(PI-b-PS)<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,80

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο  $\chi N$  και για τα τρία συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,80$  είναι 73, 83 και 88 αντίστοιχα για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές  $\chi N$  για όλα τα δείγματα είναι μικρότερες σε τιμή από το 100. Επομένως, θεωρείται ότι για τα δείγματα οι μορφολογίες που προκύπτουν αντιστοιχούν στο όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.83 - 8.85 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.

Παρατηρείται η μορφολογία εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του πολυ(ισοπρενίου) (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες) για το δείγμα PS-b-PI-b-PI', όπως και αναμένεται θεωρητικά με βάση το διάγραμμα φάσεων για γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή αυτού του τύπου. Βέβαια, στην περίπτωση όλων των δειγμάτων του τύπου PS-b-PI-b-PS' της παρούσας διατριβής, θα πρέπει να τονιστεί η σημαντική διαφορά στο μοριακό βάρος του PS σε σχέση με εκείνο του PS' σχεδόν κατά μία τάξη μεγέθους. Τα αποτελέσματα από TEM επιδεικνύουν όμως συμπεριφορά ως προς τον μικροφασικό διαχωρισμό όπως στα αντίστοιχα συμμετρικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η μεσαία συστάδα (PI) που περιορίζεται θερμοδυναμικά από δύο κομβικά σημεία για να προσεγγίσει φάση ισορροπίας μπορεί να λάβει την διαμόρφωση της αναδίπλωσης ώστε και τα δύο κομβικά σημεία να τοποθετούνται στην ίδια μεσεπιφάνεια ή την διαμόρφωση της επέκτασης ώστε τα δύο κομβικά σημεία να εντοπίζονται σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες. Η δεύτερη περίπτωση υποδηλώνει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και εάν υιοθετηθεί τότε θα προέκυπτε η δομή των ασύμμετρων εναλλασσόμενων φύλλων, δηλαδή θα υπήρχαν στις εικόνες TEM δύο λευκού χρώματος και διαφορετικού πάχους φύλλα λόγω των συστάδων PS και PS' αντίστοιχα. Τέτοιου είδους συμπεριφορά δεν παρατηρείται επομένως υπερισχύει η πρώτη περίπτωση της αναδίπλωσης του PI (όχι μόνο σε αυτό το δείγμα αλλά και στα προηγούμενα όπου το κλάσμα μάζας του PI είναι μικρότερο από 0,50). Με βάση το κλάσμα μάζας και επομένως και όγκου του συγκεκριμένου δείγματος η μορφολογία που αναμένεται είναι σφαίρες του συστατικού σε μικρότερη αναλογία (PI) στην μήτρα του άλλου συστατικού (PS). Το κλάσμα όγκου είναι  $\phi_{PS} = 0,84$  και θεωρητικά η μορφολογία των σφαιρών προκύπτει σε εύρος κλάσματος όγκου του συστατικού σε μικρότερη αναλογία από 0,05 έως 0,17. Στο εν λόγω δείγμα το κλάσμα όγκου αυτό είναι 0,16 ( $\phi_{PI} = 0,16$ ) και λαμβάνοντας υπόψη ότι το δείγμα έχει υποστεί θερμική ανόπτυση και το γινόμενο  $\chi N < 100$ , υιοθετείται η δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του PI στην μήτρα του PS. Άρα, οριακά, το δείγμα βρίσκεται στην περιοχή όπου εμφανίζεται η κυλινδρική μορφολογία. Ενδιαφέρον θα ήταν στην

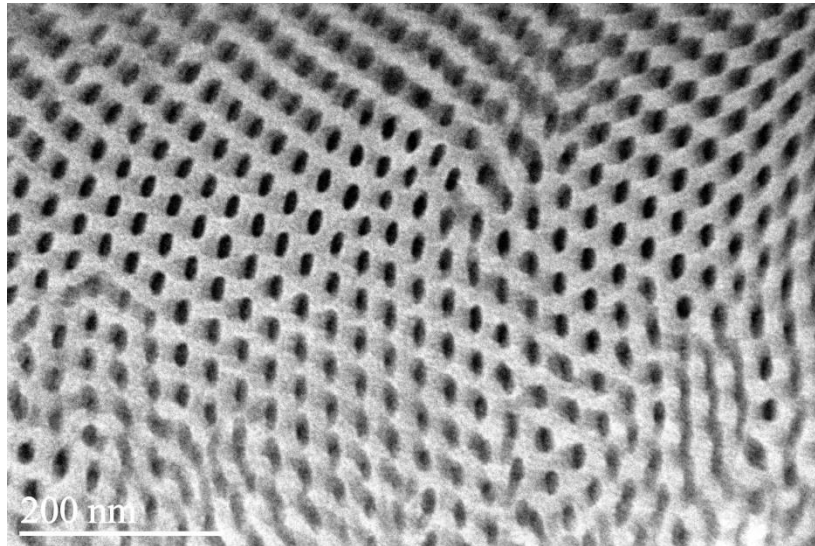


περίπτωση αυτή να εξεταστεί και το δείγμα που δεν έχει υποστεί θερμική ανόπτυση, ώστε να πιστοποιηθεί το προαναφερόμενο συμπέρασμα. Στο Σχήμα 8.83 παρατηρούνται δύο εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το ίδιο δείγμα για υμένα που έχουν ή δεν έχουν υποστεί θερμική ανόπτυση. Προκύπτει σημαντική διαφορά στις εικόνες. Ενώ στην εικόνα του δείγματος που έχει υποστεί θερμική ανόπτυση είναι ξεκάθαρη η μορφολογία των κυλίνδρων, στην περίπτωση χωρίς θερμική ανόπτυση εμφανίζεται σε ορισμένα σημεία εξαγωνική διάταξη (αρκετά περιορισμένη) αλλά κυρίως φαίνεται δομή εναλλασσόμενων φύλλων (εγκάρσια απεικόνιση των κυλίνδρων). Άρα, και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται η ίδια μορφολογία γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ασυμμετρία των ακραίων συστάδων προκαλεί μετάπτωση των ορίων μεταξύ των δομών και να εμφανίζονται τελικά εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι σε μικρότερα κλάσματα όγκου για το συστατικό σε μικρότερη αναλογία.



**Σχήμα 8.83:** Εικόνες TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PI-b-PS$  που έχει υποστεί θερμική ανόπτυση (πάνω εικόνα) και χωρίς θερμική ανόπτυση (κάτω εικόνα) με  $f_{PS} = 0,80$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυ(ισοπρενίου) στην μήτρα του πολυστυρενίου.

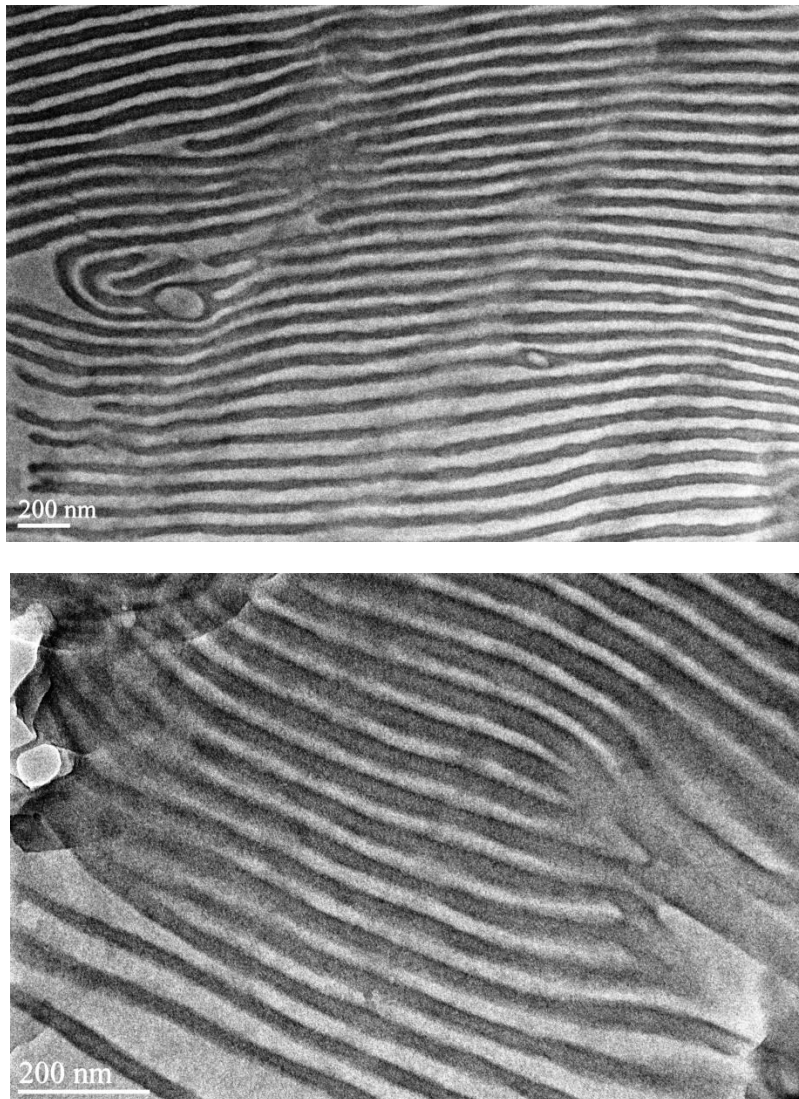
Στην περίπτωση του μικτόκλωνου αστεροειδούς του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  προκύπτει όπως και στο γραμμικό η μορφολογία εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του πολυ(ισοπρενίου) (σκουρόχρωμες περιοχές) στην μήτρα του PS (ανοιχτόχρωμες) (Σχήμα 8.84) ενώ για το δείγμα τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  η μορφολογία που παρατηρείται είναι εκείνη των εναλλόμενων φύλλων (Σχήμα 8.87), όπως προβλέπεται και από το διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 8.66, για  $\tau = 0,89$  και κλάσμα όγκου του PS ίσο με 0,82. Μάλιστα λαμβάνοντας υπόψη το κλάσμα όγκου του συνολικού πολυστυρενίου για το δείγμα του τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  και λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της παραμέτρου  $\tau$  λόγω της ασυμμετρίας μεταξύ PS και PS' η παρατηρούμενη μορφολογία επιβεβαιώνεται πλήρως θεωρητικά και για το δείγμα με  $f_{PS} = 0,80$ , όσο και για τα προηγούμενα τέσσερα με  $f_{PS} = 0,40, 0,50, 0,60$  και  $0,70$  αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν πως για το μικτόκλωνο αστεροειδές του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  η μεταβολή των ορίων των μεταπτώσεων από μορφολογία σε μορφολογία επηρεάζεται λιγότερο λόγω της αρχιτεκτονικής και της ασυμμετρίας των ακραίων κλάδων σε σχέση με το  $PS(PI-b-PS')_3$  όπου η μεταβολή είναι ιδιαίτερα δραστική και παρατηρείται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων όπως έχει παρατηρηθεί και θεωρητικά για τέτοια δείγματα πολύπλοκης αρχιτεκτονικής και υψηλές τιμές  $\tau$ .



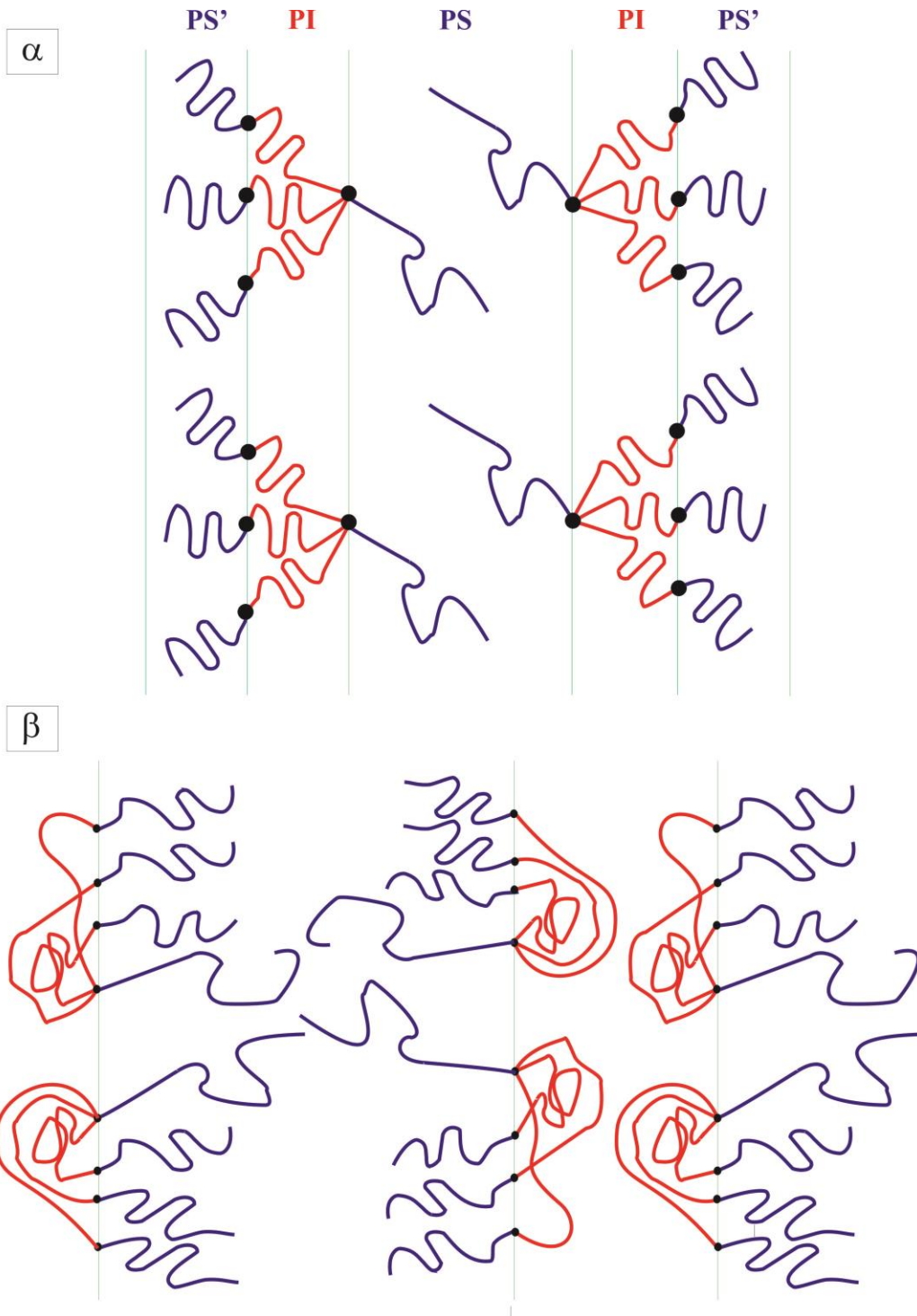
**Σχήμα 8.84:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,80$ , όπου απεικονίζεται εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυ(ισοπρενίου) στην μήτρα του πολυστυρενίου.

Για το δείγμα  $PS(PI-b-PS')_3$  οι εικόνες TEM επιδεικνύουν διαφορετικά πάχη των φύλλων του πολυστυρενίου. Σύμφωνα με τις εικόνες αυτές το πάχος των φύλλων του PI είναι ιδιαίτερα μεγάλο, γεγονός που δεν συμφωνεί με το κλάσμα όγκου ( $\phi_{PI} = 0,18$ ). Στην περίπτωση αυτή λόγω της πολυπλοκότητας της αρχιτεκτονικής και με βάση όσα αναφέρθηκαν για το γραμμικό

τρισταδιακό συμπολυμερές περί επέκτασης ή/και αναδίπλωσης της μεσαίας συστάδας λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των τριών μεσαίων συστάδων PI, υπάρχει η δυνατότητα για το ίδιο μακρομόριο να προκύπτουν είτε τρεις αναδιπλώσεις ή δύο αναδιπλώσεις και μία επέκταση, ή το αντίστροφο, είτε τρεις επεκτάσεις για τις συστάδες του PI. Στις πρώτες δύο περιπτώσεις το πάχος των φύλλων του PS θα είναι μεγάλο, ενώ στις δύο τελευταίες το πάχος των φύλλων του PI θα είναι μεγάλο και δεν θα ανταποκρίνεται στο μικρό κλάσμα όγκου (όπως και παρατηρείται). Προς ευκολότερη κατανόηση η πιθανή εξήγηση αποδίδεται στο Σχήμα 8.86.



**Σχήμα 8.85:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,80$  που απεικονίζεται η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων στο όριο με αταξία.

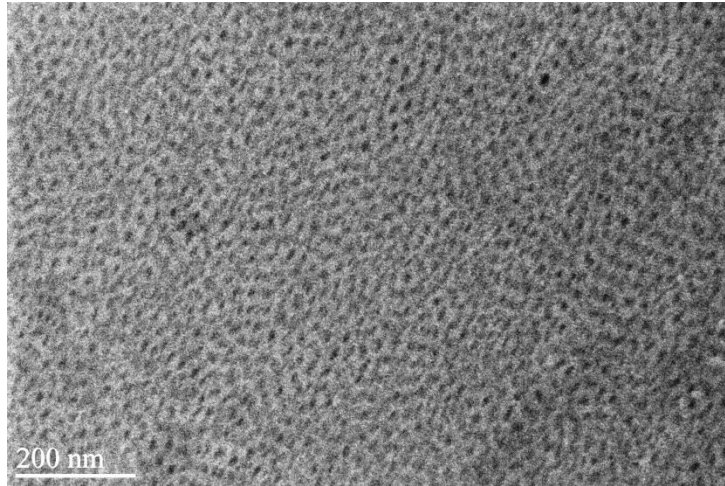


**Σχήμα 8.86:** Σχηματική απεικόνιση των πιθανών διαμορφώσεων διαμορφώσεων των αλυσίδων όπου στην α) περίπτωση απεικονίζεται η επέκταση των αλυσίδων ενώ στην β) η αναδίπλωση αυτών.

**6. Δείγματα PS-(PDMS-b-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,75**

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8.8 για το γινόμενο  $\chi N$  και για τα τρία συμπολυμερή με  $f_{PS} = 0,75$ , όπου η δεύτερη συστάδα πλέον είναι το PDMS και όχι το PI, είναι

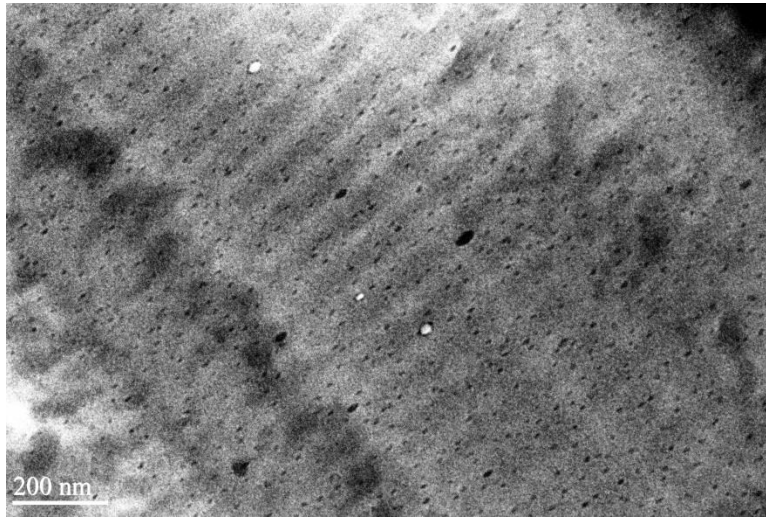
129, 134 και 143 αντίστοιχα για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και για τα δύο μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή. Στην περίπτωση αυτή οι τιμές  $\chi N$  για όλα τα δείγματα είναι μεγαλύτερες σε τιμή από το 100. Επομένως, θεωρείται ότι για τα δείγματα οι μορφολογίες που προκύπτουν αντιστοιχούν στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα από TEM παρατίθενται στα Σχήματα 8.87-8.89 όπου απεικονίζονται οι εικόνες φωτεινού πεδίου για το γραμμικό δείγμα και για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με δύο και τρεις κλάδους αντίστοιχα.



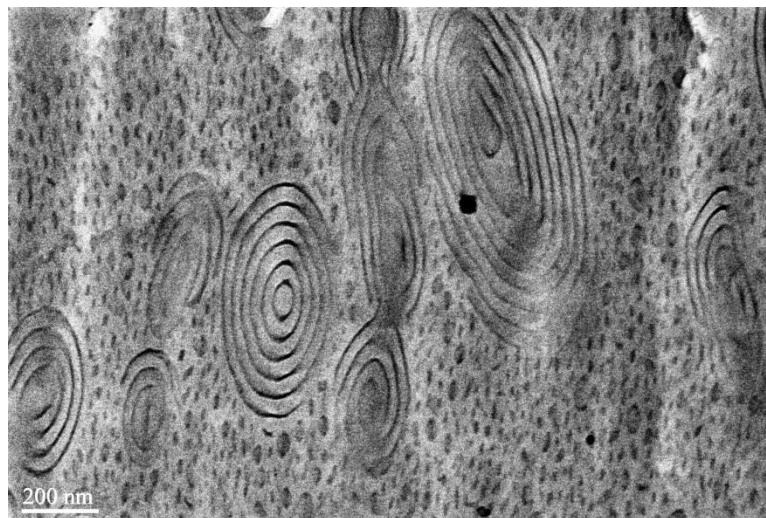
**Σχήμα 8.89:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PDMS-b-PS'$  με  $f_{PS} = 0,75$ , όπου απεικονίζονται σφαίρες πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) σε χωροκεντρωμένο πλέγμα στην μήτρα του πολυστυρενίου.

Για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές παρατηρείται η μορφολογία σφαιρών PDMS (σκουρόχρωμες περιοχές) σε χωροκεντρωμένο πλέγμα στην μήτρα του PS. Η μορφολογία αυτή δεν είναι η αναμενόμενη εάν λάβει κανείς υπόψη το διάγραμμα φάσεων για τρισυσταδικά συμπολυμερή στο όριο ισχυρού διαχωρισμού που έχει αναφερθεί για δείγματα  $PS-b-PI-b-PS$  για κλάσμα όγκου PS,  $\phi_{PS} = 0,75$ , που ισχύει στην περίπτωση του δείγματος που εξετάζεται. Θα περίμενε κανείς να παρατηρήσει την δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PDMS στην μήτρα του PS. Πρέπει όμως να τονιστεί εδώ ότι σε δείγματα που περιέχουν πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη), συμμετρικά δισυσταδικά συμπολυμερή, έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία<sup>56</sup> ότι παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα όρια μεταπτώσεων από μία μορφολογία στην άλλη σε σχέση με τα αντίστοιχα  $PS-b-PI$ . Για παράδειγμα αναφέρεται ότι η δομή του διπλού γυροειδούς παρατηρήθηκε σε ακόμα στενότερο εύρος κλάσματος  $\phi_{PS} = 0,40-0,41$  και σε τιμές όπου προβλέπονται τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά εναλλασσόμενα φύλλα για δείγματα  $PS-b-PI$ . Το γεγονός αυτής της διαφοροποίησης μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη ευκαμψία της συστάδας PDMS έναντι του PI καθώς και στις πολύ διαφορετικές ιδιότητες των δύο συστάδων μεταξύ τους. Βέβαια τα δείγματα τύπου  $PS-b-B-b-PS$ , όπου B: PI ή

PDMS ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών ελαστομερών και βρίσκουν εκτεταμένη εφαρμογή στην νανοτεχνολογία ως επιστρώσεις, αποθηκευτικά μέσα μνήμης κ.λπ. Επομένως, είναι κατανοητό πως απαιτείται περαιτέρω μελέτη τέτοιων δειγμάτων με PDMS, ιδιαίτερα τρισυσταδικών συμπολυμερών, συμμετρικών αρχικά και κατόπιν ασύμμετρων ώστε να διαπιστωθεί και εάν η μεταβολή του μήκους των ακραίων συστάδων επηρεάζει επίσης την τελικά υιοθετούμενη τιμή.



**Σχήμα 8.88:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PDMS-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,75$ , όπου απεικονίζονται ανοργάνωτες σφαίρες πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) στην μήτρα του πολυστυρενίου.



**Σχήμα 8.89:** Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS(PDMS-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,75$ , όπου απεικονίζονται μαύρες σφαίρες ή κύλινδροι πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) στην μήτρα του πολυστυρενίου μαζί με συνύπαρξη εναλλασσόμενων φύλλων.

Σύμφωνα με τα κλάσματα όγκου για τα δύο ασύμμετρα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή με πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) αντί για PI οι μορφολογίες που προκύπτουν είναι μη οργανωμένες σφαίρες PDMS σε μήτρα PS και εναλλασσόμενα φύλλα/σφαίρες ή κύλινδροι PDMS σε μήτρα PS για τα δείγματα  $PS(PDMS-b-PS')_2$  και  $PS(PDMS-b-PS')_3$  αντίστοιχα. Ιδιαίτερα η δεύτερη μορφολογία δεν έχει παρατηρηθεί ξανά στην βιβλιογραφία, δεν ανταποκρίνεται στο κλάσμα όγκου  $\phi_{PS} = 0,75$  και εμφανίζει την υψηλότερη παράμετρο ασυμμετρίας ( $\tau = 0,92$ ) από όλα τα δείγματα της παρούσης διατριβής. Λαμβάνοντας υπόψη το θεωρητικά προβλέψιμο διάγραμμα φάσεων (Σχήμα 8.66) σε κλάσμα όγκου  $\phi_{PS} = 0,75$  για αυτού του τύπου τα ασύμμετρα μη γραμμικά συμπολυμερή και  $\tau = 0,90$  προκύπτει η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων η οποία μερικώς φαίνεται και στην εικόνα TEM. Όμως από προσεχτική παρατήρηση η φυλλοειδής μορφολογία συνυπάρχει με κάποια επιπλέον δομή (κύλινδροι ή σφαίρες). Είναι κατανοητό επομένως και με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω στην απλούστερη περίπτωση του γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς θα πρέπει κανείς να κάνει εκτεταμένη μελέτη τέτοιων δειγμάτων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά λαμβάνοντας υπόψη την διαφορετική χημική σύσταση μεταξύ PDMS και PI (ημιανόργανο και οργανικό πολυμερές αντίστοιχα). Τα διαγράμματα SAXS στην περίπτωση αυτή θα βοηθήσουν αρκετά στην κατανόηση των δομών αρκεί να παρατηρηθεί ικανοποιητικός αριθμός ανακλάσεων.

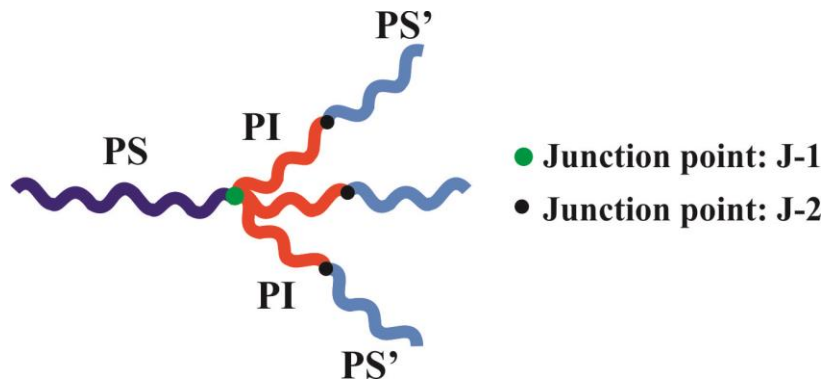
### **Γενικές Παρατηρήσεις από τα Αποτελέσματα του Μορφολογικού Χαρακτηρισμού**

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ένα σημαντικό συμπέρασμα σε συνδυασμό με το διάγραμμα φάσεων που απεικονίζεται στο Σχήμα 8.66. Για τα δείγματα του τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  όπου ισχύει για την παράμετρο  $\tau \sim 0,90$  για όλες τις συστάσεις η παρατηρούμενη μορφολογία πειραματικά ταυτίζεται απόλυτα με την θεωρητικά αναμενόμενη. Να αναφερθεί ότι η θεωρητική μελέτη πραγματοποιήθηκε με παραμέτρους που αντιστοιχούν σε θερμοπλαστικά ελαστομερή όπως είναι τα πολυμερή τύπου SBS (σκληρό-μαλακό-σκληρό) με βάση την βιβλιογραφία και μελετήθηκαν ασύμμετρες δομές του τύπου  $(ABA')_3$  και  $A(BA')_3$  αντίστοιχα, καθορίζοντας και λαμβάνοντας υπόψη την παράμετρο ασυμμετρίας  $\tau^1$ . Είναι ξεκάθαρο ότι η δεύτερη δομή ανταποκρίνεται πλήρως σε δείγματα της παρούσας διατριβής. Κρίνεται επομένως, πολύ σημαντικό το γεγονός ότι θεωρητικές προβλέψεις σε τόσο πολύπλοκα συστήματα επιβεβαιώνονται πλήρως από τα πειραματικά δεδομένα. Αντίστοιχα για τα δείγματα του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  δεν παρατηρείται για την ίδια τιμή του  $\tau$  τόσο σημαντική αλλαγή στο διάγραμμα φάσεων. Υπάρχει μεταβολή, αλλά δεν φτάνει στα άκρα, δηλαδή να επεκτείνονται τα όρια

μεταπτώσεων των φάσεων σε υπερβολικές τιμές για το κλάσμα όγκου της συστάδας PS (πειραματικά) ή της συστάδας A (θεωρητική πρόβλεψη) αντίστοιχα.

Στην περίπτωση για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,7$  παρατηρείται η δομή του διπλού γυροειδούς αντί για την μορφολογία των κυλίνδρων γεγονός που επιδεικνύει ότι το διάγραμμα φάσης μετατοπίζεται ελαφρώς εξαιτίας της ασυμμετρίας μεταξύ των συστάδων PS και PS'. Πράγματι, αυτή η μετατόπιση έχει προβλεφθεί από τον Matsen<sup>30</sup> μέσω προσομοιώσεων για ασύμμετρα τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' αν και το γινόμενο  $\chi N$  για συγκεκριμένο δείγμα υπερβαίνει κατά πολύ το όριο διαχωρισμού που μελετήθηκε στις προσομοιώσεις.

Έχει προβλεφθεί και δειχθεί πειραματικά ότι η ασυμμετρία στην μοριακή αρχιτεκτονική μπορεί να προκαλέσει την μετατόπιση του διαγράμματος φάσεων. Η αρχιτεκτονική για δείγματα τύπου  $A(BA')_n$  είναι ασυνήθιστη στο ότι δύο διαφορετικοί φυσικοί μηχανισμοί συνδυάζονται για να οδηγήσουν σε ισχυρή καμπυλότητα προς τις περιοχές του A και A' οπότε να ενισχυθεί η σταθερότητα των δομών σε υψηλά κλάσματα όγκου  $\phi_A$ . Στα ασύμμετρα μικτόκλιωνα συμπολυμερή κατά συστάδες, υπάρχουν δύο είδη κομβικών σημείων. Το πρώτο (J-1) συνδέει μία μεγάλου μήκους αλυσίδα PS και δύο ή τρεις αλυσίδες PI (για  $n = 2$  και 3 αντίστοιχα). Η υψηλότερη επιφανειακή πυκνότητα των συστάδων του PI θα οδηγήσει σε μεγάλη απώλεια της εντροπίας διαμόρφωσης λόγω συνωστισμού, εάν η διεπιφάνεια ήταν επίπεδη (ώστε να μειωθεί η συνολική ελεύθερη ενέργεια της) η διεπιφάνεια θα απομακρυνόταν από τις περιοχές του PI, τοποθετώντας το PI στην κυρτή πλευρά της διεπαφής, οδηγώντας σε δραστικές μεταβολές των ορίων μετάπτωσης από την μία μορφολογία στην άλλη. Στο δεύτερο σημείο σύνδεσης (J-2) ενώνονται οι συστάδες του PI με τις μικρού μήκους συστάδες PS' που συμπληρώνουν τη διεπιφανειακή περιοχή του PS, αλλά συμβάλλουν λιγότερο στην εντροπία διαμόρφωσης ανά μονάδα όγκου από ότι η μεγάλου μήκους συστάδα PS (Σχήμα 8.90).



**Σχήμα 8.90:** Σχηματική αναπαράσταση του μικτόκλιωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> όπου απεικονίζονται τα δύο κομβικά σημεία J-1 και J-2 αντίστοιχα.



## 8.6 Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων

Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPEs) σχεδιάστηκαν με σκοπό την ενσωμάτωση διακριτών υαλώδων ή ημικρυσταλλικών φάσεων σε κατάλληλη ελαστομερική μήτρα. Τυπικά στυρενικά άμορφα ελαστομερή είναι τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA, όπου το κλάσμα όγκου  $\phi$  της υαλώδους συστάδας A είναι μικρότερη από 0,30. Το όριο του χαμηλού κλάσματος όγκου για τις ακριανές συστάδες περιορίζει τελικά το εύρος των μηχανικών ιδιοτήτων που μπορεί να επιτευχθεί με αυτά τα υλικά. Τα δείγματα της παρούσης διδακτορικής διατριβής ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών ελαστομερών. Θεωρήθηκε απαραίτητο να μελετηθούν και ως προς τις μηχανικές ιδιότητες με σκοπό να διαπιστωθεί εάν η συγκεκριμένη αρχιτεκτονική του τύπου  $A(BA')_n$  με  $n = 1, 2, 3$  θα είναι σκληρά αλλά και ελαστικά υλικά ώστε να αποτελέσουν μια νέα σημαντική κατηγορία θερμοπλαστικών ελαστομερών.

Για όλα τα δείγματα της παρούσης διδακτορικής διατριβής (γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή και μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή) πραγματοποιήθηκε μοριακός χαρακτηρισμός (SEC, MO και  $^1\text{H-NMR}$ ), θερμικός (DSC) και μελέτη της δομής σε στερεά κατάσταση με TEM αλλά μόλις για τα οκτώ (8) από αυτά έγινε μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων με πειράματα εφελκυσμού (που είναι τα ίδια δείγματα όπου έγινε και μελέτη με SAXS). Τα πειράματα εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Materials Research Laboratory, University of California at Santa Barbara (UCSB), Santa Barbara, USA. Για τα υπόλοιπα δέκα (10) δείγματα θα γίνουν πειράματα εφελκυσμού αργότερα στην αντίστοιχη μονάδα από την συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα του UCSB και αποτελούν επομένως άμεσο μελλοντικό στόχο.

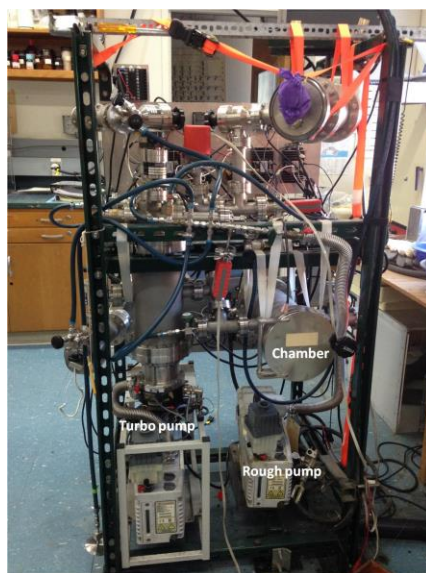
### Προετοιμασία Δειγμάτων για Έλεγχο Μηχανικών Ιδιοτήτων

Τα δείγματα αφού αναμίχθηκαν με 0.5% BHT (Butylated hydroxytoluene, χρήση ως αντιοξειδωτικό) και διαλύτη τολουόλιο ακολούθησε η παρασκευή υμενίων όπως ακριβώς περιγράφεται σε παραπάνω κεφάλαιο για την μελέτη των δειγμάτων με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Στην συνέχεια τα υμένια τοποθετούνται σε θερμαινόμενη πρέσα (Σχήμα 8.91) σε θερμοκρασία 150°C με σκοπό να προκύψουν φιλμ πάχους 0,5~0,8 mm. Η παραμονή του δείγματος στην πρέσα καθορίζεται στα δύο λεπτά με σκοπό να αποφευχθεί η οξείδωση της συστάδας του PI.



**Σχήμα 8.91:** Απεικόνιση οργανολογίας για την παρασκευή υμενίων κατάλληλων για πειράματα εφελκυσμού.

Τα υμένια που προέκυψαν τοποθετήθηκαν κατόπιν σε φούρνο κενού για να επιτευχθεί η θερμική ανόπτυση. Υπάρχουν δύο αντλίες στο εν λόγω σύστημα κενού (Σχήμα 8.92), η απλή αντλία με μέγιστη απόδοση  $10^{-2}$  mbar και η αντλία υψηλού κενού με μέγιστη απόδοση  $10^{-8}$  mbar.



**Σχήμα 8.92:** Απεικόνιση φούρνου κενού που πραγματοποιήθηκε η θερμική ανόπτυση των δειγμάτων. Παρατηρούνται ο θάλαμος εισαγωγής δείγματος (chamber), η αντλία κενού (rough pump) και η αντλία υψηλού κενού (turbo pump).

Στο σύστημα αρχικά χρησιμοποιείται η πρώτη αντλία και στη συνέχεια η αντλία υψηλού κενού. Η θέρμανση άρχισε όταν η πίεση ήταν περίπου  $10^{-7}$  mbar, ο ρυθμός θέρμανσης καθορίστηκε

στους  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  και ακολούθησε ισόθερμη παραμονή στους  $150^{\circ}\text{C}$  για 48 ώρες. Για την λήψη κατάλληλου σχήματος των δειγμάτων για τα πειράματα εφελκυσμού (dog-bone) τα δοκίμια λήφθηκαν με μορφοποίηση του υμενίου χρησιμοποιώντας ειδικό καλούπι (Σχήμα 8.93). Το μέγεθος του λαιμού είναι από 2 έως 7 mm και κατασκευάστηκαν 10 δοκίμια για κάθε δείγμα για τις ανάγκες επαναληψιμότητας.



**Σχήμα 8.93:** Απεικόνιση καλούπιού το οποίο χρησιμοποιήθηκε (αριστερά) και το κατασκευασμένο δοκίμιο (δεξιά).

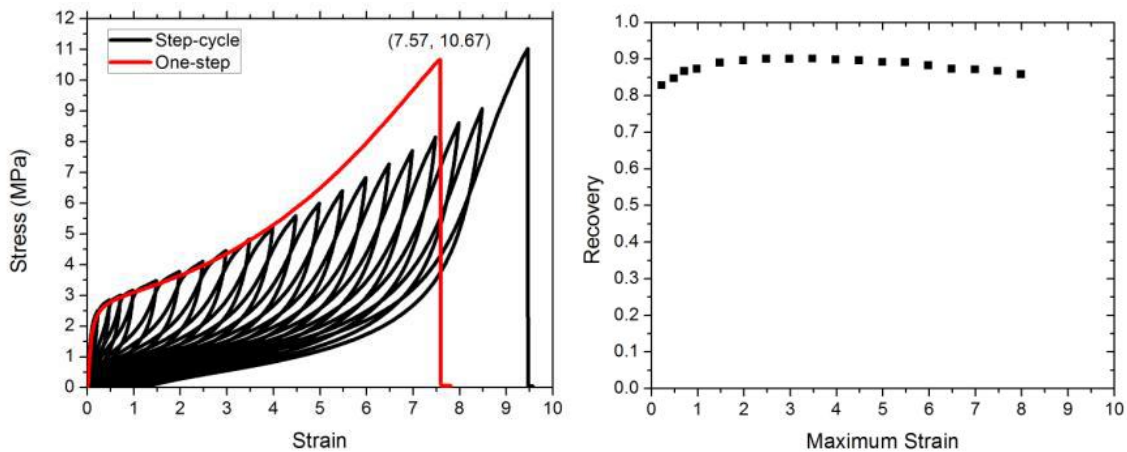
Η μηχανή εφελκυσμού που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 8.94) αποτελείται από μία σταθερή και μία κινούμενη κεφαλή με σκοπό να μπορούν να γίνουν πειράματα τόσο μονοτονικά (monotonic cycle, one step) όσο και βηματικά (step-cycle). Η ταχύτητα κίνησης των κεφαλών ήταν  $5\text{mm}/\text{min}$ , για όλα τα δείγματα, δημιουργώντας παραμόρφωση της τάξης  $0.012\text{ s}^{-1}$ .



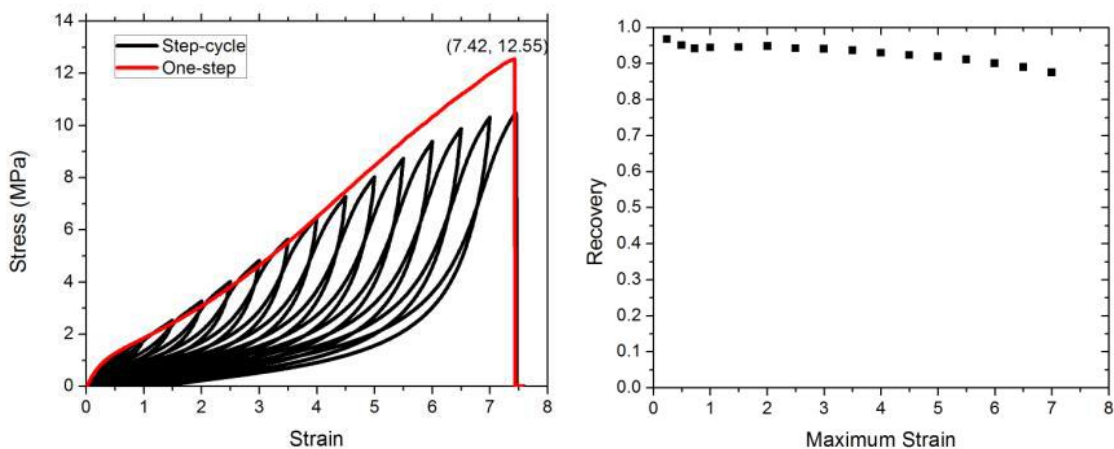
**Σχήμα 8.94:** Απεικόνιση διάταξης για τα πειράματα εφελκυσμού.

Στα Σχήματα 8.95 – 8.102 δίνονται τα αποτελέσματα από τις δοκιμές εφελκυσμού με συνεχή κύκλο βήματος (step-cycle) μαζί με δοκιμές απλού βήματος (one-step) καθώς και τα διαγράμματα ελαστικής επαναφοράς από την μέγιστη παραμόρφωση για ορισμένα δείγματα της παρούσας διατριβής (για τα οκτώ από τα συνολικά δεκαοκτώ δείγματα). Μετά τα Σχήματα λαμβάνει χώρα η συζήτηση των αποτελεσμάτων.

### 1. Δείγματα PS-(PI-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,40

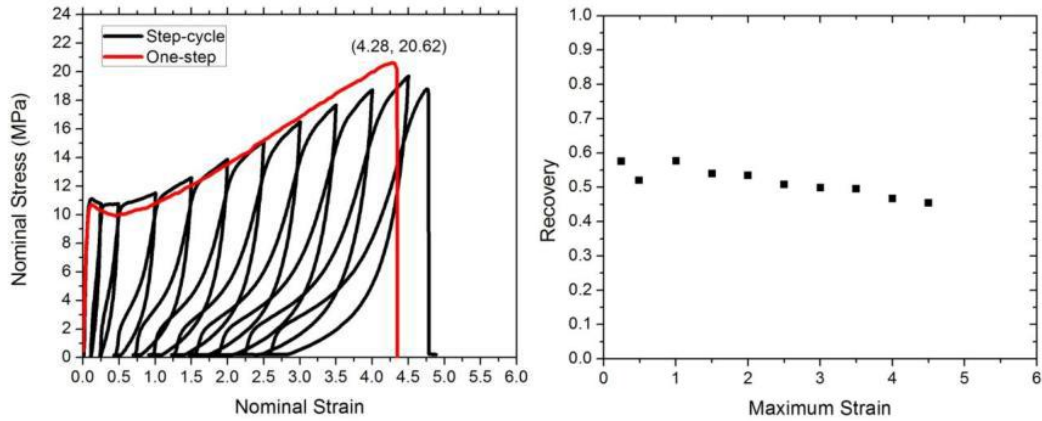


**Σχήμα 8.95:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το γραμμικό τριυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,40$ .

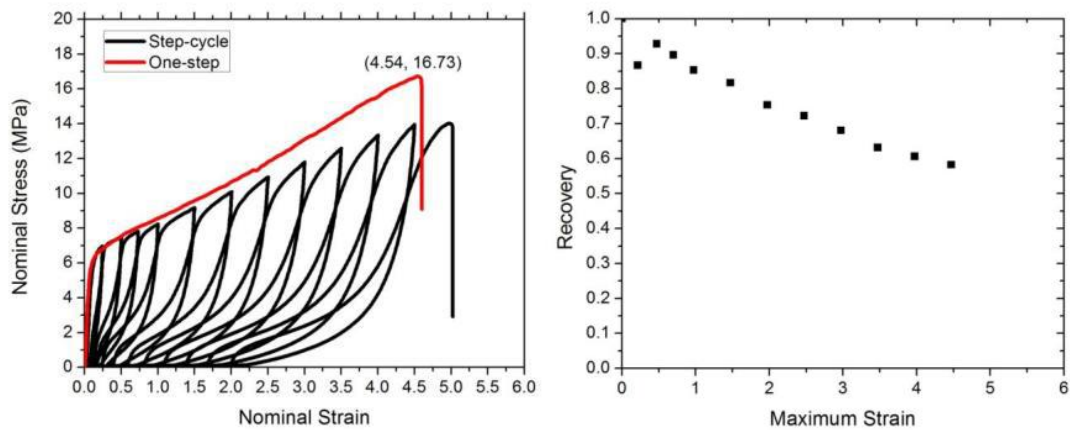


**Σχήμα 8.96:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>3</sub> με  $f_{PS} = 0,40$ .

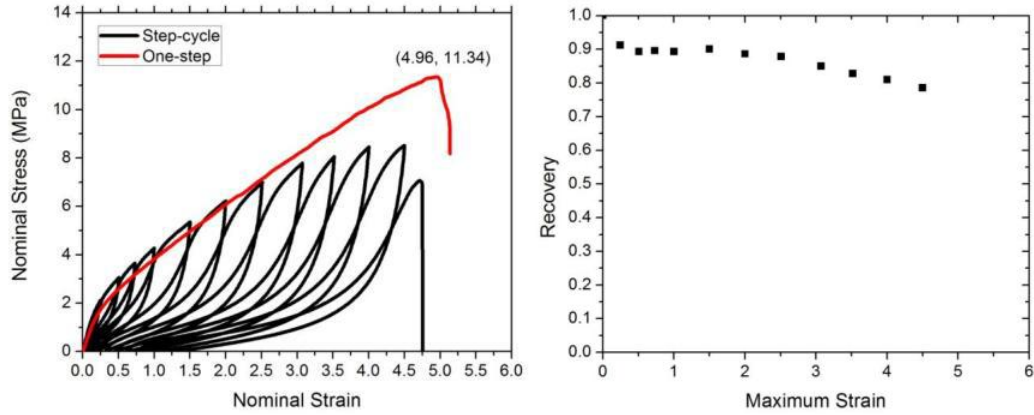
2. Δείγματα PS-(PI-PS')<sub>n</sub> όπου n = 1, 2, 3 και f<sub>PS</sub> = 0,50



**Σχήμα 8.97:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το γραμμικό τριυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PI-b-PS' με  $f_{PS} = 0,50$ .

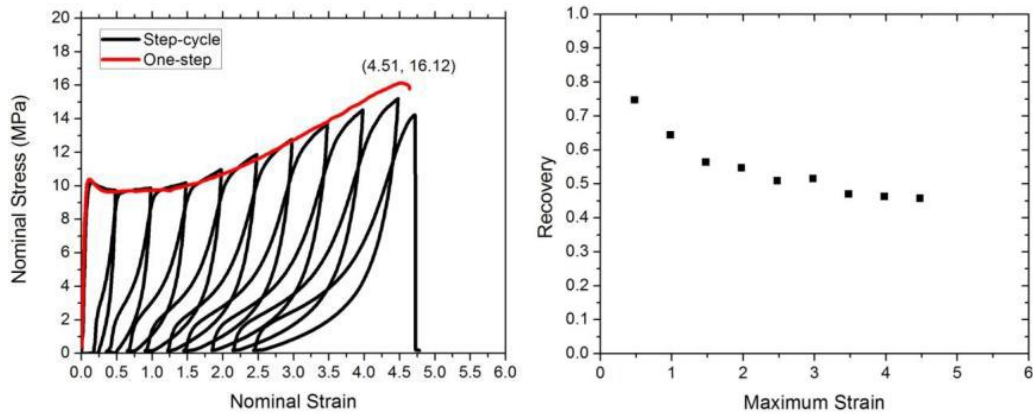


**Σχήμα 8.98:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PS-(PI-b-PS')<sub>2</sub> με  $f_{PS} = 0,50$ .

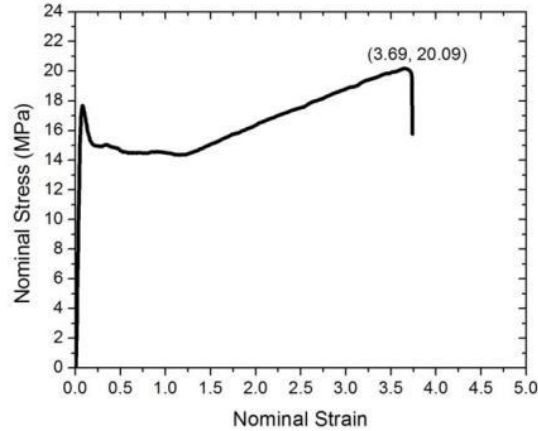


**Σχήμα 8.99:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,50$ .

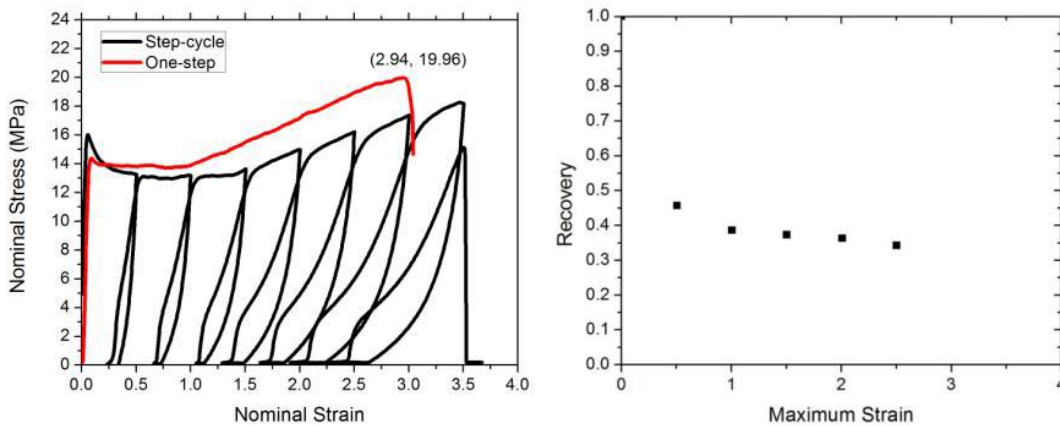
### 3. Δείγματα $PS-(PI-PS')_n$ όπου $n = 1, 2, 3$ και $f_{PS} = 0,70$



**Σχήμα 8.100:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$  με  $f_{PS} = 0,70$ .



**Σχήμα 8.101:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές ενός βήματος για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS-(PI-b-PS')_2$  με  $f_{PS} = 0,70$ . Δεν παρατίθενται τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ελαστικής επαναφοράς λόγω αστοχίας του δείγματος.



**Σχήμα 8.102:** Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος και ενός βήματος (αριστερά) και ελαστικής επαναφοράς (δεξιά) για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $PS-(PI-b-PS')_3$  με  $f_{PS} = 0,70$ .

Τα ασύμμετρα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$  γενικά συμπεριφέρονται ως άκαμπτα πλαστικά όταν το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου είναι  $\varphi_{PS} > 0,40$ . Για τα δείγματα με  $\varphi_{PS} \sim 0,50$  ή  $0,70$ , παρατηρείται σαφής ένδειξη διαρροής στις καμπύλες εφελκυσμού περίπου στα 10 MPa. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, εμφανίζεται ο σχηματισμός λαιμού σε μικρές τιμές παραμόρφωσης κατόπιν διαρροής. Το μέτρο του Young για τα αντίστοιχα δείγματα  $PS-b-PI-b-PS'$  με  $\varphi_{PS} \sim 0,50$  ή  $0,70$  είναι περίπου 200 MPa. Η πλαστική παραμόρφωση είναι ξεκάθαρη στις καμπύλες εφελκυσμού που γίνονται με δοκιμές συνεχούς κύκλου βήματος, οι οποίες δείχνουν ότι ένα μεγάλο μέρος της παραμόρφωσης δεν επανέρχεται μετά την αφαίρεση του φορτίου. Από τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης που

παρουσιάστηκαν παραπάνω, διαπιστώνεται ότι η μηχανική συμπεριφορά είναι αποτέλεσμα είτε της παραμόρφωσης των συνεχών δομών των εναλλασσόμενων φύλλων είτε του διπλού γυροειδούς<sup>57</sup>. Η μηχανική συμπεριφορά είναι πιο περίπλοκη για το γραμμικό συμπολυμερές με  $\phi_{PS} \sim 0,40$ . Παρά το γεγονός ότι η συστάδα του πολυστυρενίου αποτελεί την μία εκ των δύο φάσεων των εναλλασσόμενων φύλλων, η φάση του PS λόγω του ότι είναι μικρότερη σε πάχος εύκολα οδηγείται σε αστοχία οδηγώντας σε θραύση σε μεγάλες καταπονήσεις. Αυτή η διαδικασία συνήθως ονομάζεται μετάπτωση «πλαστικό σε ελαστικό» (plastic to rubber transition) και οδηγεί σε υψηλότερη ανάκτηση της συνολικής τάσης<sup>58</sup>.

Το συμπολυμερές κατά συστάδες με κλάσμα όγκου  $\phi_{PS} \sim 0,70$  δείχνει διαρροή και εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση όπως αναμενόταν λόγω της φυλλοειδής μορφολογίας του. Στην περίπτωση αυτή τα φύλλα PS έχουν μεγάλο πάχος οπότε αυξάνουν την τάση διαρροής έως περίπου 15 MPa. Όταν το κλάσμα όγκου του πολυστυρενίου μειώνεται σε 0,50, οι αλυσίδες του πολυστυρενίου σχηματίζουν εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους στην συνεχόμενη μήτρα του PI. Ως αποτέλεσμα, το δείγμα αυτό δείχνει συνολικά άριστη μηχανική συμπεριφορά με αρχικό μέτρο του Young ίσο με  $12.3 \pm 0.3$  MPa, υψηλή τάση και παραμόρφωση κατά την αστοχία και καλή ελαστική επαναφορά. Καθώς η ελαστική ανάκτηση για το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> με κλάσμα όγκου πολυστυρενίου  $\phi_{PS} \sim 0,50$  είναι πάνω από 80% με μέγιστη παραμόρφωση ίση με 4, η ελαστική ανάκτηση του γραμμικού συμπολυμερούς τύπου PS-b-PI-b-PS' με το ίδιο κλάσμα όγκου είναι σε ποσοστό μικρότερο από 50% μετά την ίδια εφαρμογή παραμόρφωσης. Η ελαστική ανάκτηση του μικτόκλωνου συμπολυμερούς είναι περίπου 90%, όταν η μέγιστη τάση είναι μικρότερη από 2,5. Ομοίως, το ασύμμετρο συμπολυμερές του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>3</sub> με κλάσμα όγκου πολυστυρενίου  $\phi_{PS} \sim 0,40$ , το οποίο έχει επίσης τη μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PS σε μήτρα του PI, έχει μέτρο κατά Young ίσο με  $3.5 \pm 0.3$  MPa, η παραμόρφωση στην αστοχία πάνω από 7 και ελαστική ανάκτηση καλύτερη από το 90% πριν την μέγιστη παραμόρφωση που φτάνει την τιμή 6.

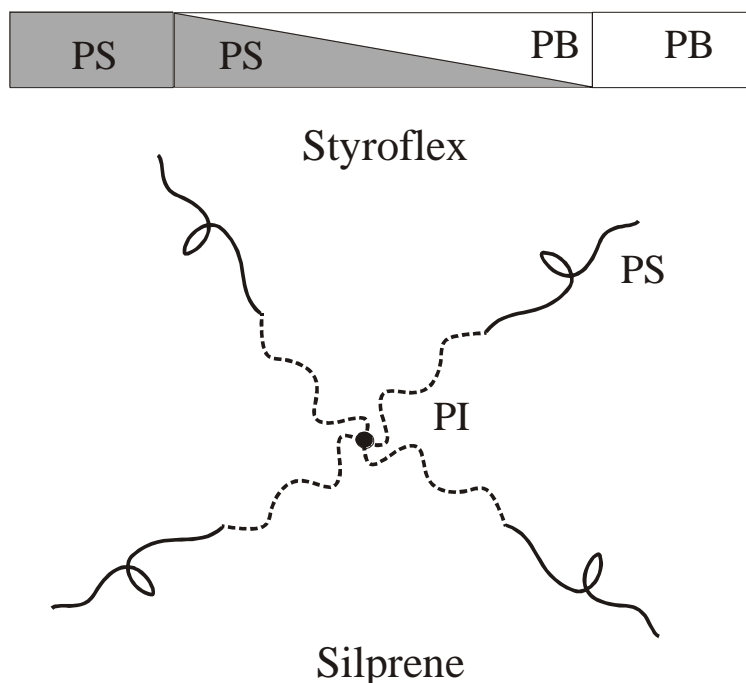
Προφανώς, το πιο εντυπωσιακό πλεονέκτημα των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών είναι η σημαντικά αυξημένη αντοχή στην παραμόρφωση και ελαστικότητα στην τάση, ιδιότητες που αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα πολυστυρενίου σε σύγκριση με τα γραμμικά συμπολυμερή τύπων PS-b-PI-b-PS και PS-b-PI-b-PS'. Στα συμβατικά γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή τύπου PS-b-PI-b-PS με συμμετρικές συστάδες στα άκρα, όταν η σύσταση της υαλώδους φάσης είναι μικρή ( $\phi_{PS} \sim 0,40$ ), η τάση στο 300% της παραμόρφωσης είναι συνήθως σχετικά μικρή (περίπου 1 MPa για  $\phi_{PS} = 0,16$  και περίπου 2,5 MPa για  $\phi_{PS} = 0,28$ )<sup>59</sup>. Οι αντίστοιχες τιμές είναι  $4.6 \pm 0.1$  και  $8.1 \pm 0.2$  MPa στα μικτόκλινα συμπολυμερή με



$\phi_{PS} \sim 0,40$  και  $0,50$  αντίστοιχα. Η αντοχή, η σκληρότητα και η ελαστικότητα εμφανίζουν ιδιαίτερα ικανοποιητικές τιμές και σε αυτά τα υλικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Η μηχανική συμπεριφορά των μικτόκλωνων συσταδικών συμπολυμερών καθορίζεται κυρίως από τη μοριακή αρχιτεκτονική. Το μικτόκλωνο συμπολυμερές με αρχιτεκτονική τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  με δύο σημεία διακλάδωσης J-1 και J-2 (Σχήμα 8.90) και υψηλή τιμή της παραμέτρου ασυμμετρίας  $\tau$  οδηγεί την υαλώδη φάση (PS) εάν και σε υψηλή σύσταση ( $\phi_{PS} \sim 0,50$ ) να αποτελεί την συστάδα που καταλαμβάνει εξαγωνικά διευθετημένους κυλίνδρους στην μήτρα του PI. Η υιοθετημένη μορφολογία είναι απαραίτητη για την ελαστική συμπεριφορά αλλά οι ακραίες συστάδες PS και PS' συμβάλουν στην αντοχή στην παραμόρφωση και στην ανάκτηση της ελαστικότητας. Θα πρέπει να αναφερθούν δύο πιθανά μειονεκτήματα όσο αφορά τον μοριακό σχεδιασμό της. Σε σύγκριση με μία συστάδα PI μεγάλου μοριακού βάρους σε συμπολυμερές του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$ , υπάρχουν τρεις μικρότερες συστάδες PI σε ένα μικτόκλωνο τρισυσταδικό συμπολυμερές με τρεις κλάδους  $PS'-b-PI$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συστάδες του πολυ(ισοπρενίου) να παραμορφώνονται λιγότερο υπό την εφαρμογή τάσης.

Το 1965 η Shell εισήγαγε τα στυρενικά TPEs, με την εμπορική ονομασία Kraton, τα οποία είναι τρισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρένιο-b-πολυισοπρένιο(ή πολυβουταδιένιο)-b-πολυστυρένιο, και συντίθενται με ανιοντικό πολυμερισμό. Σε αντίθεση με τα συμπολυμερή πολλαπλών συστάδων πολυουρεθάνης τα στυρενικά TPEs είναι πολύ καλά καθορισμένα υλικά με μικρό μοριακό βάρος και χαμηλή ετερογένεια σύστασης. Στα Kraton TPEs τα μόρια είναι γραμμικά και οι συστάδες καθαρά ομοπολυμερή. Άλλα στυρενικά TPEs, που συντίθενται μεταγενέστερα από άλλες επιχειρήσεις, έχουν εκλεπτυσμένες συστάδες (Styroflex της BASF), ή συστάδες με αστεροειδή δομή (Solprene, Phillips) (Σχήμα 8.103). Η χαρακτηριστική περιεκτικότητα σε στυρένιο των TPEs είναι μεταξύ 25 και 40% κατά βάρος. Χρησιμοποιούνται στα υποδήματα, στην τροποποίηση πίσσας, σε θερμοπλαστικά μίγματα, σε κόλλες και ως μονωτικά-επικαλυπτικά μέσα καλωδίων.



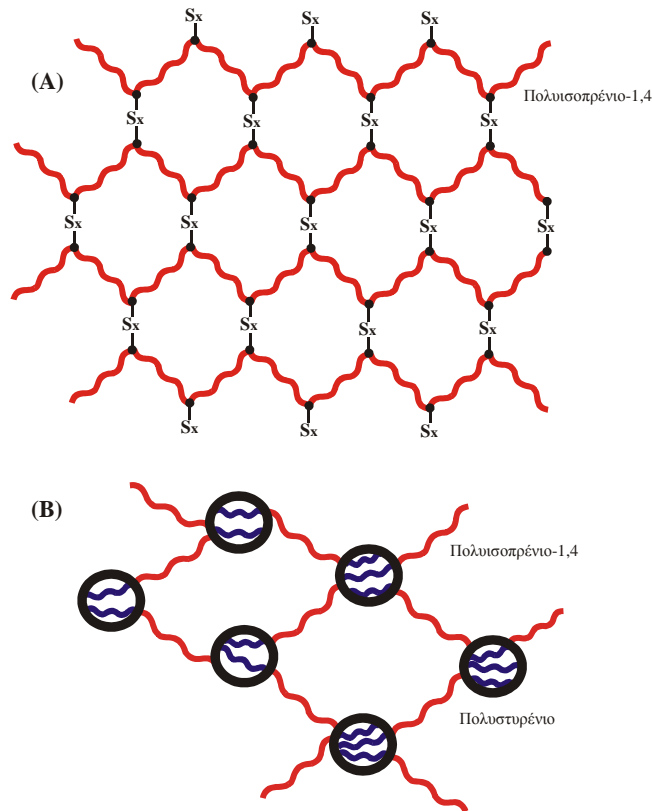
**Σχήμα 8.103.** Σχηματική αναπαράσταση *Styroflex* και *Silprene*.

Αργότερα αναφέρονται και TPEs βασισμένα σε πολυεστέρες, TPES, (Du Pont) και πολυαμίδια, TPA, (Huls και Ato Chimie). Αυτά είναι γραμμικά πολυεστερικά ή πολυαμιδικά συμπολυμερή πολλαπλών συστάδων, και συντίθενται με σταδιακό πολυμερισμό, υπό συνθήκες παρόμοιες των πολυουρεθάνων. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα τμήματα των αλυσίδων συνδέονται με εστερικούς (-CO-O-) ή αμιδικούς (-CO-NH-) δεσμούς αντί (-O-CO-NH-), που ισχύει για τις πολυουρεθάνες. Οι εφαρμογές τους περιλαμβάνουν σωλήνες για μάνικες, αθλητικά είδη, υλικά αυτοκινήτων, κ.λ.π.

Όλα τα TPEs εμφανίζουν ιδιότητες χαρακτηριστικές των χημικά διασταυρωμένων ελαστομερών σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως θερμοπλαστικά (thermo από την ελληνική λέξη θερμός). Συνεπώς μπορούν να μαλακώσουν και να ρεύσουν οπότε και υποβάλλονται σε επεξεργασία με μεγάλη ταχύτητα, απόδοση και οικονομία με απαιτούμενο μόνο τον συμβατικό θερμοπλαστικό εξοπλισμό. Επιπλέον αντίθετα από τα βουλκανισμένα ελαστικά, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, τα TPEs θεωρήθηκαν μια από τις σημαντικές ανακαλύψεις στη τεχνολογία των ελαστικών.

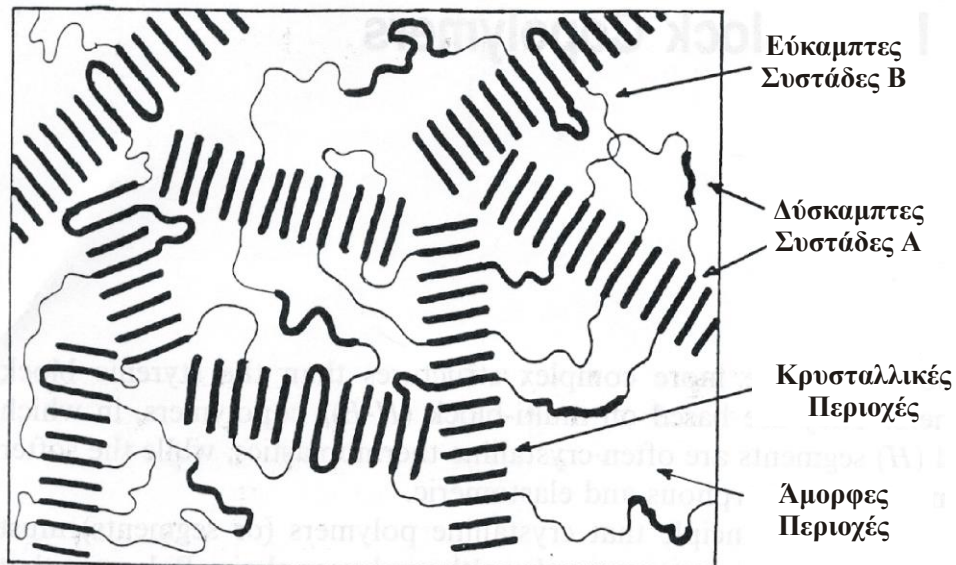
Η "θερμοπλαστικότητα" και "η ελαστικότητα" είναι δύο αντιφατικές έννοιες. Σε μοριακό επίπεδο η θερμοπλαστικότητα σχετίζεται με μη διασταυρωμένες αλυσίδες (π.χ. γραμμικές και διακλαδισμένες), ενώ η ελαστικότητα σχετίζεται με διασταυρωμένες αλυσίδες. Οι γραμμικές ή διακλαδισμένες αλυσίδες τήκονται εάν δοθεί αρκετή ενέργεια ώστε να καταστραφεί την ενδομοριακή φυσική σύνδεση μεταξύ τους. Αντίθετα, τα εύκαμπτα διασταυρωμένα μακρομόρια

(ύπαρξη σταυροδεσμών) εμφανίζουν ελαστικότητα αλλά δεν μπορούν να υποστούν τήξη, επειδή οι αλυσίδες συνδέονται με τα δίκτυα με χημικούς ομοιοπολικούς δεσμούς (Σχήμα 8.104A).



Σχήμα 8.104.

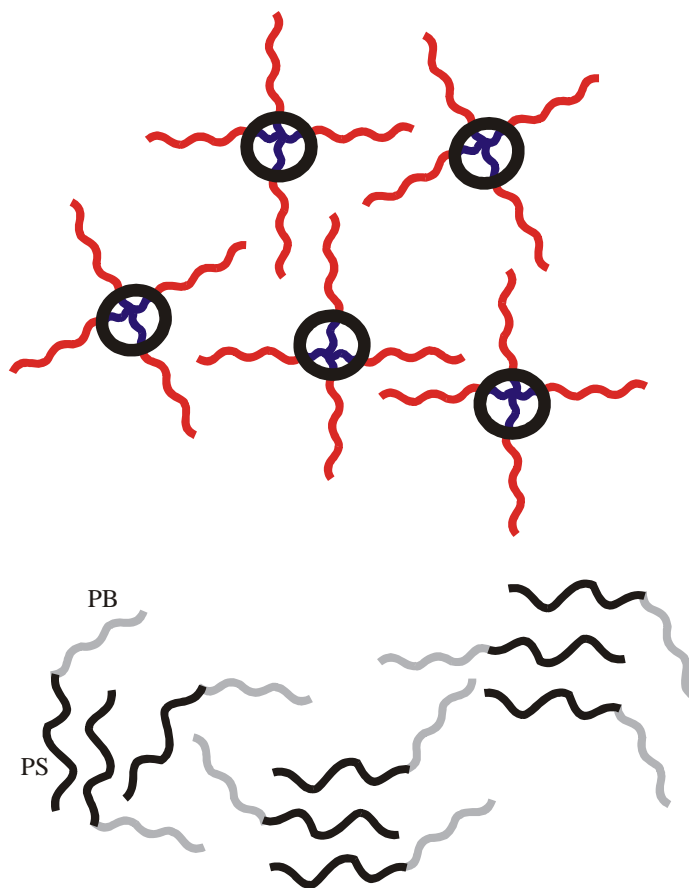
Αυτές οι δύο αντιφατικές συμπεριφορές μπορούν να συνυπάρξουν στα θερμοπλαστικά ελαστομερή, τα οποία είναι διαφασικά συστήματα. Μια από τις φάσεις είναι ένα σκληρό πολυμερικό υλικό που δεν ρέει στη θερμοκρασία δωματίου ( $T_g$  ή  $T_m >$  Θερμοκρασία δωματίου) και διαδραματίζει το ρόλο να συνδέσει με σταυροδεσμούς τις εύκαμπτες αλυσίδες ( $T_g$  ή  $T_m <$  Θερμοκρασία δωματίου), οι οποίες και αποτελούν την άλλη φάση. Επιπλέον οι σκληρές περιοχές ενεργούν ως ενίσχυση "των υλικών πληρώσεως". Οι ενθαλπικοί παράγοντες παίζουν πρωταρχικό ρόλο στον διαχωρισμό φάσεων. Η κρυσταλλικότητα (TPES, TPA), οι δεσμοί υδρογόνου (TPU, TPA), και οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals (στυρενικές), έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν μικροφασικό διαχωρισμό σε αυτά τα συστήματα. Η αρχή της θερμοπλαστικής ελαστικότητας αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 8.104B για στυρενικά TPES και στο Σχήμα 8.105 για πολυσυσταδικά TPES.



Σχήμα 8.105.

Η διαφορά μεταξύ βουλκανισμένων ελαστικών και στυρενικών ΤΡΕs μπορεί να φανεί στο Σχήμα 8.104. Στα ΤΡΕs οι σταυροδεσμοί είναι φυσικοί παρά χημικοί όπως συμβαίνει στην περίπτωση του βουλκανισμένου ελαστικού. Κατά συνέπεια οι σκληρές περιοχές χάνουν τη δύναμή τους όταν το υλικό θερμαίνεται ή διαλύεται σε κάποιον καλό διαλύτη. Όταν το ΤΡΕ ψύχεται ή ο διαλύτης εξατμίζεται, οι περιοχές γίνονται και πάλι σκληρές με αποτέλεσμα το υλικό να επανακτή τις αρχικές ιδιότητές του. Συνεπώς εάν απαιτείται αντίσταση σε διαλύτη ή υψηλή θερμοκρασία, όπως συμβαίνει σε μάνικα θερμαντικών σωμάτων, ή στα λάστιχα των αυτοκινήτων, τα ΤΡΕ δεν είναι τόσο καλά όσο τα αντίστοιχα διασταυρωμένα ελαστικά. Επιπλέον τα ΤΡΕ εμφανίζουν μεγάλη μηχανική υστέρηση, ένας άλλος παράγοντας που αποτρέπει να χρησιμοποιηθούν αυτά στα ελαστικά των αυτοκινήτων. Εντούτοις, η εταιρεία Goodyear ανήγγειλε πρόσφατα τη χρήση ειδικών θερμοπλαστικών ελαστομερών βασισμένων στο πολουρεθάνιο για τα ελαστικά των αυτοκινήτων.

Τρισυσταδικά συμπολυμερή με πολυδιένια ως ακραίες συστάδες και δισυσταδικά συμπολυμερή δεν είναι ΤΡΕs, επειδή οι εύκαμπτες αλυσίδες δεν ακινητοποιούνται και στις δύο άκρες από τις υαλώδεις σκληρές περιοχές του PS και δεν μπορούν συνεπώς να είναι ελαστικές. Αυτό μπορεί να φανεί σχηματικά στο Σχήμα 8.106.

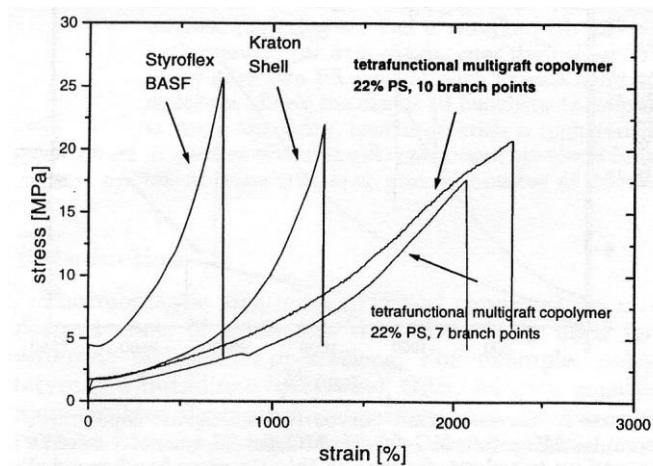


Σχήμα 8.106.

Ο διπλός δεσμός του πολυδιενίου που εμφανίζεται στα TPEs είναι αρκετά δραστικός προς το οξυγόνο, το όζον και τη UV ακτινοβολία περιορίζοντας έτσι τη σταθερότητα των προϊόντων. Για να βελτιωθεί αυτή η ιδιότητα η συστάδα του πολυβουταδιενίου μπορεί να μετασηματιστεί, με υδρογόνωση, σε πολυ (αιθυλένιο-co-βουτυλένιο), που είναι σταθερότερο, δεδομένου ότι είναι ένα απόλυτα κορεσμένο πολυμερές. Η εμπορική ονομασία του PS-b-PEB-b-PS (SEBS) είναι επίσης Kraton. Η ομάδα Kraton, τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου SIS, SDS και SEBS, αντιπροσωπεύουν περίπου 50% όλων των θερμοπλαστικών ελαστομερών. TPEs βασισμένα σε πολυουρεθάνη, πολυεστέρα και πολυαμίδια είναι σχετικά σταθερά σε οξειδωτική αποικοδόμηση, αν και εμφανίζουν προβλήματα με σταθερότητα κατά την υδρόλυση, λόγω των εστερικών, αμιδικών και ουρεθανικών δεσμών. Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή που προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης αποτελούν περίπου 20% της αγοράς.

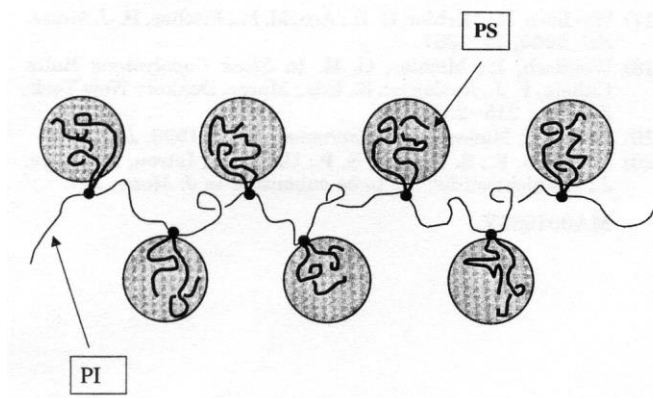
Πρόσφατα αποτελέσματα για τετραδραστικά πολυδιακλαδισμένα συμπολυμερή<sup>59-61</sup>, που αποτελούνται από σπονδυλική στήλη πολυισοπρενίου και σε κάθε συγκεκριμένο σημείο διακλάδωσης υπάρχουν δύο κλάδοι πολυστυρενίου, με 22% περιεκτικότητα σε PS, παρουσιάζουν

έναν εξαιρετικό συνδυασμό μεγάλης ανθεκτικότητας και αντοχής σε μεγάλη πίεση (Σχήμα 8.107).



Σχήμα 8.107.

Ενώ η σπονδυλική στήλη PI παρέχει μεγάλη ελαστικότητα, οι κλάδοι PS ενισχύουν τη σύζευξη (φυσικοί σταυροδεσμοί) μεταξύ των ελαστικών PI και υαλωδών περιοχών PS (Σχήμα 8.108).

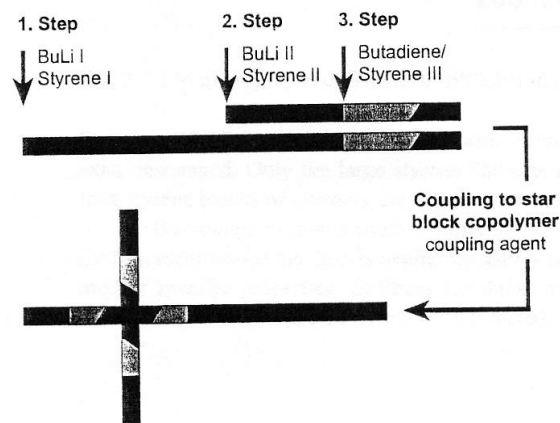


Σχήμα 8.108.

Το Σχήμα 8.107 δείχνει ότι με αύξηση του αριθμού των σημείων διακλάδωσης, η πίεση στο σπάσιμο και η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνονται. Χρησιμοποιώντας TEM και SAXS αποδείχτηκε ότι αυτά τα πολυδραστικά συμπολυμερή εμφανίζουν “σκουληκοειδή” μορφολογία (wormlike morphology) με μικρή οργάνωση που μειώνεται ακόμα περισσότερο με αύξηση του αριθμού των σημείων διακλάδωσης. Αντίθετα το δείγμα Kraton που μελετάται εμφανίζει εξαγωνική μορφολογία με μεγάλο βαθμό οργάνωσης. Στην περίπτωση των πολυδραστικών συμπολυμερών προτιμάται ο μεγάλος αριθμός σημείων διακλάδωσης παρά μια καλά οργανωμένη

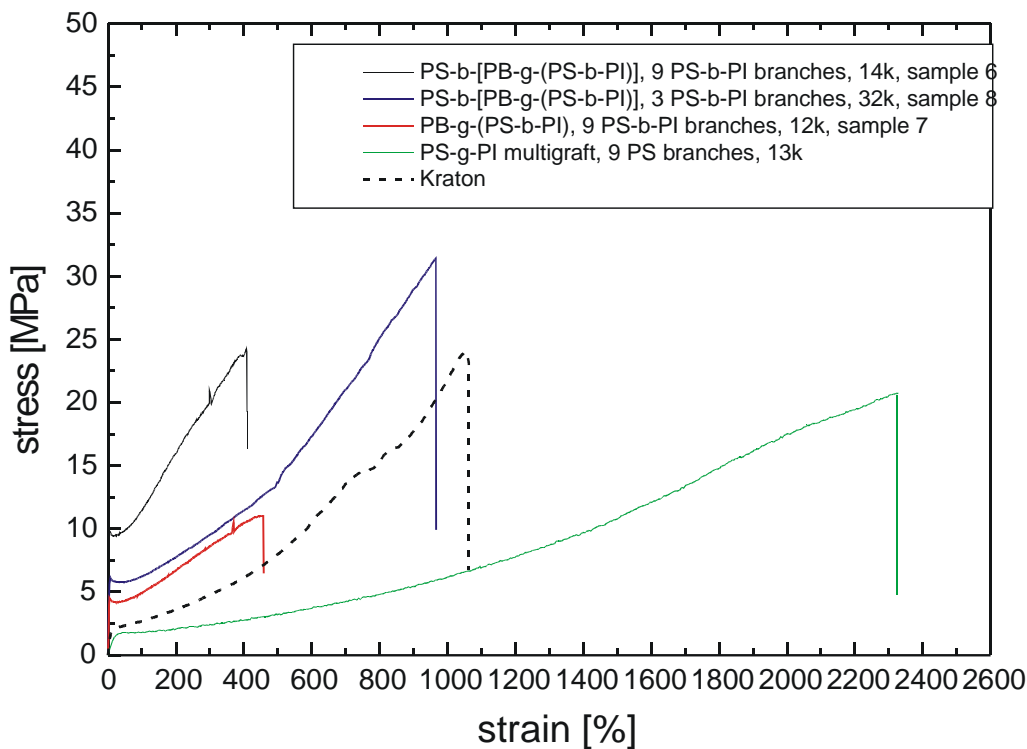
μορφολογία. Η ύπαρξη μικρού βαθμού οργάνωσης μπορεί επίσης να συσχετιστεί με βελτιωμένο προφίλ μηχανικών ιδιοτήτων. Επομένως τα τετραδραστικά αυτά συμπολυμερή είναι ισχυροί υποψήφιοι για την ανάπτυξη TPEs με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες.

Εκτός από τα γραμμικά συμπολυμερή και εκείνα με την δομή των συμμετρικών αστεροειδών κλάδων, έχουν εμπορευματοποιηθεί και άλλες δομές κυρίως αστεροειδείς. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το Styrolux της BASF<sup>62</sup>, το οποίο αποτελεί μίγμα γραμμικών και ασύμμετρων αστεροειδών τρισυσταδικών συμπολυμερών με 70% περιεκτικότητα σε PS (Σχήμα 8.109). Το Styrolux είναι μια δύσκαμπτη και σκληρή ρητίνη, η οποία διατηρεί τη διαφάνειά της όταν αναμιγνύεται με το γενικής χρήσης PS. Η ιδιαίτερα ασύμμετρη αστεροειδής δομή των συστάδων και η προκύπτουσα σύνθετη μορφολογία συμβάλλουν σε ευνοϊκές μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 8.109.

Συμπολυμερή κατά συστάδες με σύνθετες δομές, όπως παραδείγματος χάριν εμβολιασμένα συμπολυμερή κατά συστάδες, εμφανίζουν καλύτερη θερμοπλαστική συμπεριφορά ελαστομερούς από τα πουδραστικά συμπολυμερή κατά συστάδες<sup>61</sup>, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.110. Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι η μακρομοριακή αρχιτεκτονική θα διαδραματίσει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στο μέλλον για την ανάπτυξη νέων TPEs.



Σχήμα 8.110.

### 8.7 Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι

Συνολικά συντέθηκαν δεκαοκτώ (18) δείγματα όπου η διαφοροποίηση μεταξύ τους εντοπίζεται στον αριθμό και το είδος των συστάδων που αποτελούσαν το κάθε δείγμα. Για την σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με την χημεία χλωροσιλανίων και της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Από την παρούσα διδακτορική διατριβή για την μελέτη ασύμμετρων γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου  $A(BA')_n$  (όπου A: η συστάδα του πολυστυρενίου και B: η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) ή της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) και μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου  $A(BA')_n$  (όπου  $n = 2, 3$ , A: η συστάδα του πολυστυρενίου και B: η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) ή της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) προκύπτουν κάποια σημαντικά συμπεράσματα τα οποία έχουν αναφερθεί και στα επιμέρους κεφάλαια.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), οσμομετρία μεμβράνης (MO) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1H$ -NMR). Η επιβεβαίωση για την σύνθεση πρότυπων πολυμερών βασίστηκε στην τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και της



οσμομετρίας μεμβράνης (MO) όπου υπολογίστηκε με άμεσο τρόπο η κατανομή μοριακών βαρών και υπέδειξε τιμές εντός του ορίου μονοδιασποράς ( $I < 1.1$ ). Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε όλη την συνθετική πορεία με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού για κάθε μία από τις συστάδες ώστε να ελέγχεται η πιθανή απενεργοποίηση ενεργών κέντρων.

Ο χαρακτηρισμός μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ) ήταν απαραίτητος για τον έλεγχο χαρακτηριστικών πρωτονίων με διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις των πέντε αρωματικών πρωτονίων του αρωματικού δακτυλίου ανά δομική μονάδα των συστάδων PS και PS' στην περιοχή 6,5-7,5 ppm, στην περιοχή 4.8-5.8 ppm τα πρωτόνια τα οποία αντιστοιχούν σε ομάδες ολεφινικές και τέλος τα έξι πρωτόνια των δύο μέθυλο υποκαταστατών της δομικής μονάδας του PDMS παρουσιάζουν χαρακτηριστική χημική μετατόπιση στα 0,5 ppm.

Ταυτόχρονα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η διαφορά στις τιμές των μέσων μοριακών βαρών που προκύπτουν από SEC εξαιτίας της διαφοροποίησης του υδροδυναμικού όγκου λόγω αύξησης της πολυπλοκότητας της αρχιτεκτονικής. Σύμφωνα με την θεωρία γίνονται δεκτές μόνο τιμές που αντιστοιχούν σε δείγματα ίδιας χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με τα πρότυπα της βαθμονόμησης γεγονός που δεν ισχύει για τα υπό εξέταση πολυμερή. Επιβεβαιώνονται οι τιμές από την οσμομετρία μεμβράνης και γίνονται αποδεκτές οι αναλογίες συστάσεων από την φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$ .

Από τον μοριακό χαρακτηρισμό εξάγεται το συμπέρασμα ότι όλα τα τελικά συμπολυμερή (γραμμικά τρισυσταδικά και μικτόκλινα αστεροειδή) παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος.

Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), πραγματοποιήθηκε προκειμένου να πιστοποιηθεί εκ νέου η σύσταση των συμπολυμερών γραμμικών και μη σε στερεά κατάσταση και εάν παρατηρείται μερική ανάμιξη των συστάδων μέσω των χαρακτηριστικών τιμών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Οι τιμές για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης στα πειράματα DSC που πραγματοποιήθηκαν ήταν οι θεωρητικά αναμενόμενες για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή (PS, PI και PDMS). Επομένως επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα θερμικής ανάλυσης η σύσταση των τελικών συμπολυμερών και η μη ύπαρξη αναμιξιμότητας των συστάδων.

Επιπλέον επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού για τις συγκεκριμένες ακολουθίες συστάδων. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε συνδυάζοντας τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για όλα τα δείγματα και σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες SAXS για μόλις οκτώ (8) από τα τελικά συμπολυμερή. Όπου πραγματοποιήθηκαν πειράματα SAXS υπολογίστηκε η χαρακτηριστική απόσταση  $d_{100}$  της

μοναδιαίας κυψελίδας της υιοθετούμενης μορφολογίας κάθε φορά και η τιμή προσεγγιστικά επιβεβαιώθηκε από τις εικόνες TEM. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει εκ νέου την ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος.

Έχει προβλεφθεί και δειχθεί πειραματικά ότι η ασυμμετρία στην μοριακή αρχιτεκτονική μπορεί να προκαλέσει την μετατόπιση του διαγράμματος φάσεων. Ένα σημαντικό συμπέρασμα σε συνδυασμό με το διάγραμμα φάσεων για μικτόκλινα ασύμμετρα αστεροειδή συμπολυμερή του γενικού τύπου  $A(BA')_3$  (όπου A: σκληρή συστάδα και B: μαλακή συστάδα) είναι ότι τα δείγματα του τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  όπου ισχύει για την παράμετρο  $\tau \sim 0,90$  για όλες τις συστάσεις η παρατηρούμενη μορφολογία πειραματικά ταυτίζεται απόλυτα με την θεωρητικά αναμενόμενη. Παρατηρήθηκε μέσω TEM και επιβεβαιώθηκε μέσω SAXS για τα δείγματα  $PS(PI-b-PS')_3$  η μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων για συνολικό κλάσμα όγκου πολυστυρενίου 0,70 ( $\phi_{PS} = 0,70$ ) και η μορφολογία των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων πολυστυρενίου στην μήτρα του πολυ(ισοπρενίου) με  $\phi_{PS} = 0,50$ .

Αντίστοιχα για τα δείγματα του τύπου  $PS(PI-b-PS')_2$  δεν παρατηρείται για την ίδια τιμή της παραμέτρου ασυμμετρίας,  $\tau$ , τόσο σημαντική αλλαγή στο διάγραμμα φάσεων. Υπάρχει μεταβολή, αλλά τα όρια μεταπτώσεων των φάσεων δεν προσεγγίζουν υπερβολικές τιμές για το κλάσμα όγκου της συστάδας PS (πειραματικά) ή της συστάδας A (θεωρητική πρόβλεψη). Στην περίπτωση των γραμμικών τριςυσταδικών συμπολυμερών του τύπου  $PS-b-PI-b-PS'$  το διάγραμμα φάσης μετατοπίζεται ελαφρώς εξαιτίας της ασυμμετρίας μεταξύ των συστάδων PS και  $PS'$ .

Στην μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων, που πραγματοποιήθηκε με πειράματα εφελκυσμού, προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή. Παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή και ελαστικότητα που αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα πολυστυρενίου σε σύγκριση με τα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου  $PS-b-PI-b-PS$  και  $PS-b-PI-b-PS'$ . Τέλος επιβεβαιώθηκε η θεωρία η οποία παρουσιάζει την δομή των εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων ως την μορφολογία με τη συνολικά καλύτερη μηχανική συμπεριφορά, υψηλή αντοχή στην παραμόρφωση και ελαστικότητα στην τάση.

Άμεσος μελλοντικός στόχος είναι η διενέργεια πειραμάτων σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες (SAXS) στα εναπομείναντα δείγματα  $[PS(PI-b-PS')_2]$  με  $\phi_{PS} = 0,40$ ,  $PS(PI-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  με  $\phi_{PS} = 0,60$  και  $\phi_{PS} = 0,80$  και στα δείγματα  $PS(PDMS-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  με  $\phi_{PS} = 0,75$ . Τα πειράματα σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες θα πραγματοποιηθούν στο Lawrence Berkeley National Laboratory, California, USA από την ερευνητική ομάδα του Καθηγητή G. H. Fredrickson τον Δεκέμβριο του 2014 (scheduled beamline). Κατά το ίδιο χρονικό διάστημα θα πραγματοποιηθεί και η μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων των ίδιων δειγμάτων.

Ένα δεύτερο μελλοντικό στόχο αποτελεί η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός ασύμμετρων συμπολυμερών του τύπου  $PS(PDMS-b-PS')_n$  όπου  $n = 1, 2, 3$  για διαφορετικά συνολικά κλάσματα όγκου πολυστυρενίου με σκοπό την μελέτη του διαγράμματος φάσης των εν λόγω δειγμάτων. Βάση της θεωρίας αναμένεται να υπάρχει και σε αυτή την περίπτωση μετατόπιση (είτε μικρή είτε μεγάλη) στο διάγραμμα φάσεων για τον λόγο ότι και αυτή η κατηγορία δειγμάτων αποτελείται από μία σκληρή συστάδα (PS) και μία ιδιαίτερα μαλακή (PDMS). Να αναφερθεί όμως εδώ ότι το διάγραμμα φάσεων για το απλό δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου PS-b-PDMS σε σχέση με το ευρέως μελετημένο για συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI προκύπτουν σημαντικές διαφορές στα όρια μεταπτώσεων των φάσεων (π.χ. το διπλό γυροειδές σε συμπολυμερές PS-b-PDMS εμφανίζεται σε πολύ μικρό εύρος κλάσματος όγκου: 0.40-0.42, όταν στην ίδια περιοχή για δείγματα PS-b-PI παρατηρείται η δομή των εναλλασσόμενων φύλλων).

Τελευταίος αλλά ίσως και πιο σημαντικός μελλοντικός στόχος είναι η προσπάθεια υποβάθμισης του μικροφασικού διαχωρισμού για τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου  $PS(PI-b-PS')_3$  της παρούσης διδακτορικής διατριβής μέσω σχηματισμού διαδικών μιγμάτων τους (binary blends) με ομοπολυμερές πολυστυρενίου (hPS). Έχουν ήδη πραγματοποιηθεί κάποια πειράματα και παρατηρήθηκε ότι εισάγοντας κατάλληλο ποσοστό hPS στο συμπολυμερές πολύπλοκης αρχιτεκτονικής η μορφολογία μεταβάλλεται και επέρχεται αταξία και στην συνέχεια μακροφασικός διαχωρισμός.

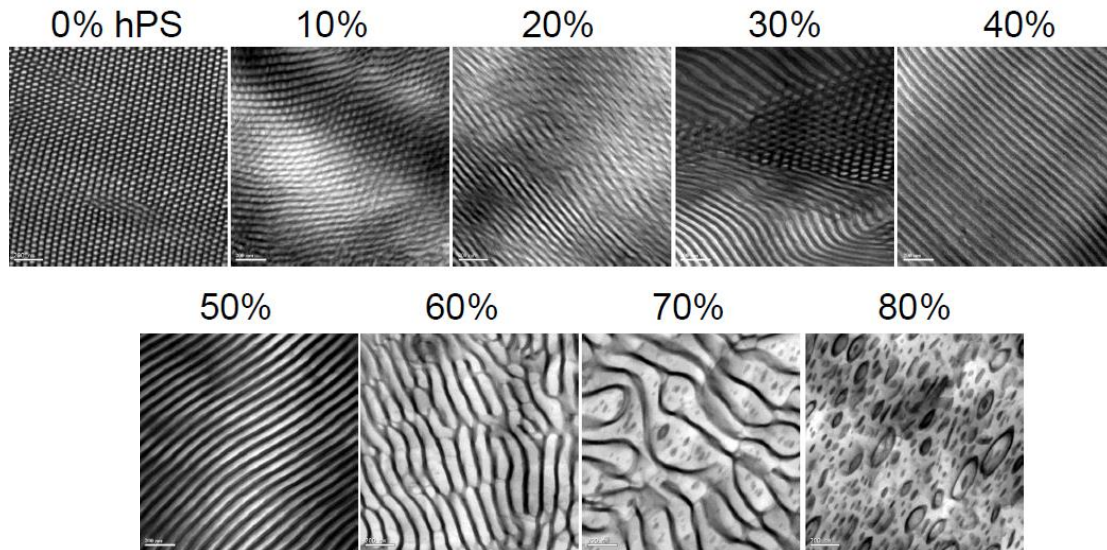
Η παρασκευή τέτοιων μιγμάτων κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι μέσω τέτοιων μιγμάτων ανακαλύφθηκαν για πρώτη φορά στα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI οι τρισυνεχείς κυβικές δομές, όπως το διπλό γυροειδές και μετά επιβεβαιώθηκε η σύστασή του στο καθαρό συμπολυμερές, δηλαδή ότι εμφανίζεται στα όρια κλάσματος όγκου από 0,27 έως 0,34<sup>63-65</sup>. Πιο συγκεκριμένα όταν το μοριακό βάρος του προστιθέμενου ομοπολυμερούς είναι συγκρίσιμο ή μικρότερο από το μοριακό βάρος της αντίστοιχης συστάδας στο συμπολυμερές με την οποία αναμιγνύεται και το συνολικό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς κατά συστάδες είναι αρκετά μεγάλο, παρατηρούνται οργανωμένες μορφολογίες. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται εναλλασσόμενα φύλλα, εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι και οργανωμένες σφαίρες σε ένα κυβικό πλέγμα, ακριβώς όπως συμβαίνει για τα καθαρά δισυσταδικά συμπολυμερή. Συστηματική εξέταση μίας σειράς μιγμάτων με ένα δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PI, που εμφανίζει τη φυλλοειδή μορφολογία, και διάφορα ομοπολυμερή έδειξε ότι μπορεί επίσης να προκύψει ένας τέταρτος, συνεχής και στις τρεις διαστάσεις τύπος οργανωμένης μορφολογίας και συγκεκριμένα μία τρισυνεχής κυβική δομή. Η δομή αυτή είναι είτε το διπλό διαμάντι ή το διπλό γυροειδές, και παρατηρήθηκε για σύσταση

μεταξύ κυλίνδρων και φύλλων. Η επίδραση της συγκέντρωσης του ομοπολυμερούς και του μοριακού του βάρους στη μορφολογία ισορροπίας, στη μέση καμπυλότητα της διεπιφάνειας των PS-b-PI, και στη μεταβολή της επιφάνειας ανά κομβικό σημείο έχουν ήδη μελετηθεί στη βιβλιογραφία<sup>66</sup>.

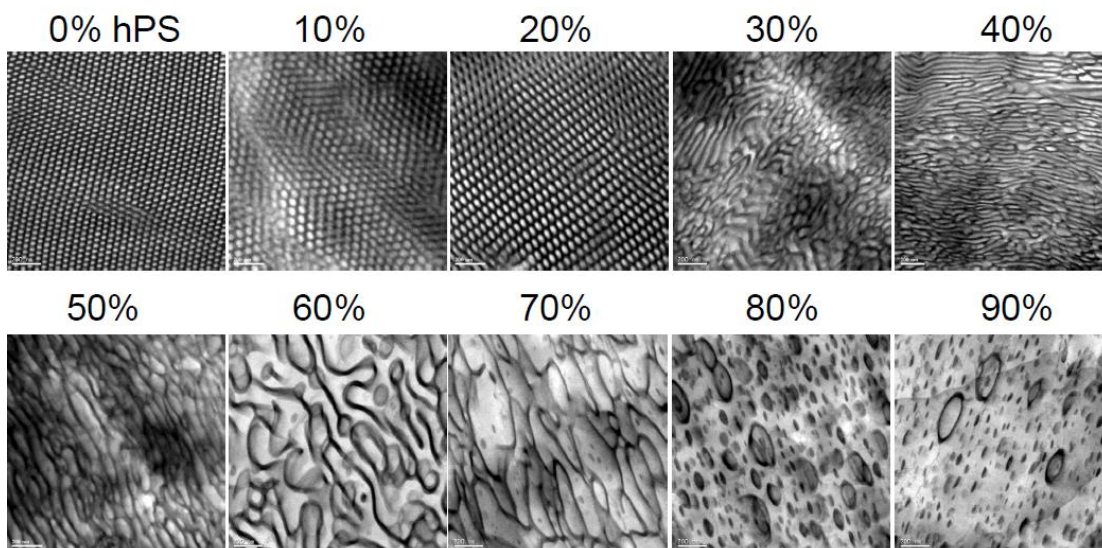
Κάποια πρώιμα αποτελέσματα απεικονίζονται στα ακόλουθα Σχήματα (Σχήμα 8.111-8.114). Η αλλαγή στην μορφολογία με την εισαγωγή του ομοπολυμερούς καθορίζεται τόσο από την σύσταση σε ομοπολυμερούς όσο και από το μοριακό του βάρος. Επιλέχθηκε το μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές της παρούσης εργασίας με  $f_{PS} = 0,40$  και αναμίχθηκε με τέσσερα διαφορετικά ομοπολυμερή πολυστυρενίου σε διαφορετικές συστάσεις (10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80, 90%κ.β. και με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό αντίστοιχα. Τα μέσα μοριακά βάρη των ομοπολυμερών είχαν τις ακόλουθες τιμές:

$$\begin{aligned} (\overline{Mn})_{hPS_1} &= 10.500 \text{ g / mol} & (\overline{Mn})_{hPS_2} &= 21.000 \text{ g / mol} \\ (\overline{Mn})_{hPS_3} &= 44.000 \text{ g / mol} & (\overline{Mn})_{hPS_4} &= 80.500 \text{ g / mol} \end{aligned}$$

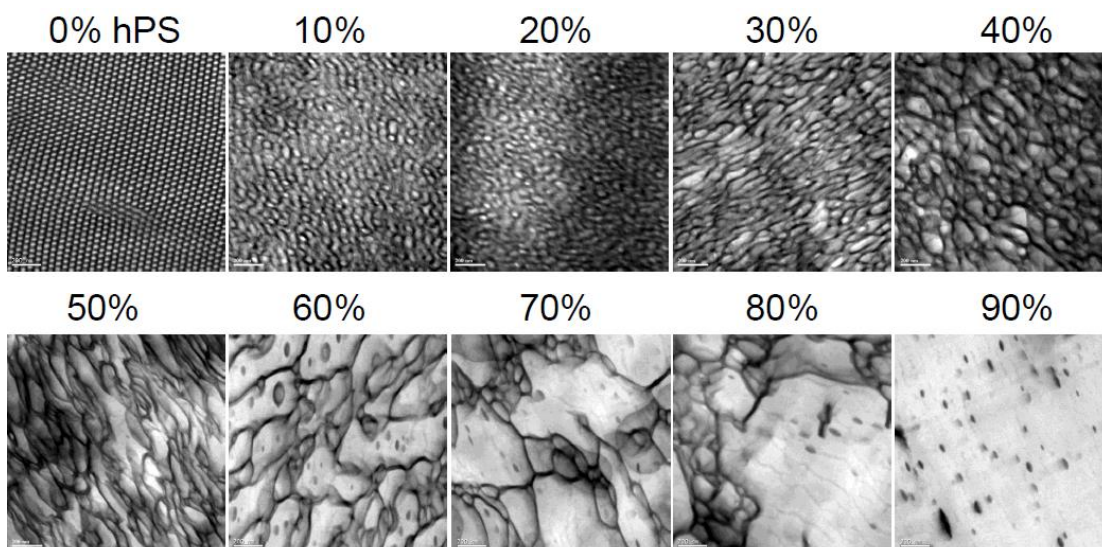
Για την περίπτωση των μιγμάτων με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος ομοπολυμερούς ο μικροφασικός διαχωρισμός ήταν ιδιαίτερα περιορισμένος ακόμα και στο μικρότερο ποσοστό (105 κ.β. σε hPS), αταξία παρατηρήθηκε σε ποσοστό 30% κ.β. και παρατηρήθηκε μακροφασικός διαχωρισμός σε ποσοστό 40% κ.β. και μεγαλύτερο.



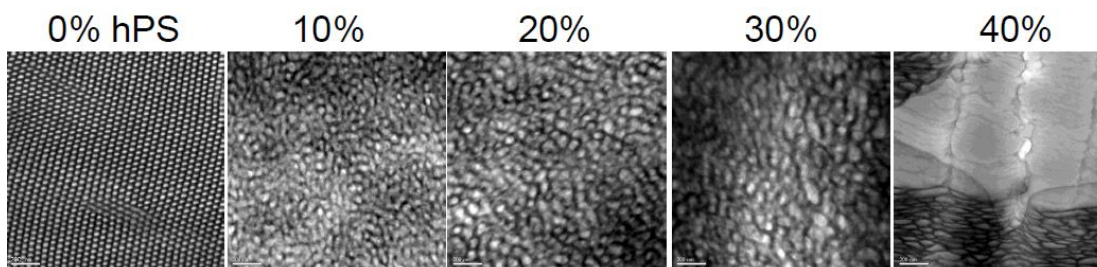
**Σχήμα 8.111:** Εικόνες TEM για τα μίγματα του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS(PI-b-PS)<sub>3</sub> με  $f_{PS} = 0,40$  και σύσταση ως προς το ομοπολυμερές από 10-80% κ.β. Το ομοπολυμερές έχει το μικρότερο μοριακό βάρος ( $(\overline{Mn})_{hPS_1} = 10.500 \text{ g / mol}$ ).



**Σχήμα 8.112:** Εικόνες TEM για τα μίγματα του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,40$  και σύσταση ως προς το ομοπολυμερές από 10-90% κ.β. Το ομοπολυμερές έχει το μικρότερο μοριακό βάρος ( $\overline{Mn}_{hPS_2} = 21.000 \text{ g/mol}$ ).



**Σχήμα 8.113:** Εικόνες TEM για τα μίγματα του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,40$  και σύσταση ως προς το ομοπολυμερές από 10-90% κ.β. Το ομοπολυμερές έχει το μικρότερο μοριακό βάρος ( $\overline{Mn}_{hPS_3} = 44.000 \text{ g/mol}$ ).



**Σχήμα 8.114:** Εικόνες TEM για τα μίγματα του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου  $PS(PI-b-PS)_3$  με  $f_{PS} = 0,40$  και σύσταση ως προς το ομοπολυμερές από 10-90% κ.β. Το ομοπολυμερές έχει το μικρότερο μοριακό βάρος ( $\overline{Mn}$ ) $_{hPS_4} = 80.500 \text{ g/mol}$ ).

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Lynd N. A., Oyerokun F. T., O'Donoghue D. L., Handlin D. L., Fredrickson G. H., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 3479.
2. Shi W., Lynd N. A., Luo Y., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Ntaras C., Avgeropoulos A., Hexemer A., *Macromolecules*, **2014**, *47*, 2037.
3. Zhao, Y.; Ning, N.; Hu, X.; Li, Y.; Chen, F.; Fu, Q., *Polymer*, **2012**, *53*, 4310.
4. Schlegel, R.; Wilkin, D.; Duan, Y.; Weidisch, R.; Heinrich, G.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Polymer*, **2009**, *50*, 6297.
5. Dair B. J., Honeker C. C., Alward D. B., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., Fetters L. J., Capel M., Thomas E. L., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8145.
6. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις του μαθήματος: “Πολυμερικά Υλικά”, **2002**, Ιωάννινα.
7. <http://www.chemtube3d.com/polymer/PolystyreneF.html>
8. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer>
9. <http://www.resinex.gr/>
10. Mayer B., *Chem. Rev.*, **1976**, *76*, 367.
11. Economy, J.; Anderson, R. V.; Matkovich, V. I., *Appl. Polym. Symp.*, **1969**, 377.
12. Paine R. T., *Marine Rocky Shores and Community ecology: An Experimentalist's Perspective, Excellence Ecol.*, **1994**, *4*, 1-152.
13. Bostick E. E., *Ring Opening Polymerization*, New York, **1969**, *8*, 327.
14. Young R. N., Quirk R. P., Fetters L. J., *Adv. Polym. Sci.*, **1984**, *56*, 1.
15. Hsieh H. L., Quirk R. P., *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., **1996**, New York.
16. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3211.
17. Avgeropoulos A., Dair B. J., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5634.
18. Pitsikalis M., Sioula S., Pispas S., Hadjichristidis N., Cook D. C., Li j., Mays J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 4337.
19. Banderman F., Speikamp H-D., Weigel L., *Macromol. Chem.*, **1985**, *186*, 2017.
20. Lo G., Y-S., Otterbacher E. W., Gatzke A., Tung L. H., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2233.
21. Tung L. H., Lo G. Y-S, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1680.
22. Tung L. H., Lo G. Y-S, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 2219.
23. Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 857.
24. Iatrou H., Siakali-Kioulafa E., Hadjichristidis N., Roovers J., Mays J., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1995**, *33*, 1925.
25. Mays J. W., *Polym. Bull.*, **1990**, *23*, 249.
26. Pochan D. J., Gido S. P., Pispas S., Mays J. W., Terill N., Hamley I. W., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5091.
27. Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 813.
28. Tselikas Y., Iatroy H., Hadjichristidis N., Liang K. S., Mohanty K., Lohse D. J., *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*, 2456.
29. Velis G., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 354.
30. Matsen M. W., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *113*, 5519.

31. Bates F. S., Frederickson G. H., *Physics Today*, **1999**, February issue, 32.
32. Callister W. D. Jr., Μεταφρ. Γαλιώτης Κ. «*Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*», **2004**, Εκδόσεις Τζιόλα.
33. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις μαθήματος: «*Εργαστήριο Υλικών V*», **2006** Ιωάννινα.
34. Χατζηλιάδης Ν., Σημειώσεις μαθήματος: «*Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών*», **1999**, Ιωάννινα.
35. Sawyer L.C. and Grubb D.T., *Polymer Microscopy*, 2<sup>nd</sup> Edition, **1996**, Chapman & Hall.
36. Roesler J., Harders H., Baeker M., *Mechanical Behavior of Engineering Materials*, **2006**, Springer.
37. McCrum N.G., Buckley C.P., Bucknall C. B., *Principles of Polymer Engineering*, **1988**, Oxford University Press.
38. Bergmann W., *Werkstofftechnik, Teil 1: Grundlagen*. Hanser Verlag, **2000**, 3<sup>rd</sup> Edition.
39. Ashby M. F., Jones D. R. H., *Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructure, Processing and Design*, **1986**, Pergamon Press, Oxford.
40. Ehrenstein G. W., *Polymer-Werkstoffe*, **1999**, Hanser Verlag, München.
41. Dair B. J., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *J. Mat. Sci.*, **2000**, 35, 5207.
42. Zavin, B.G., Zhdanov, A.A., Scibiorek, M., Chojnowsky, J., *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 135.
43. Hadleton, D.M., Bon, S.A., Robinson, K.L., Emery, N.J., Moss, I., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 694.
44. Rieger J., *Journal of Thermal Analysis*, **1996**, 46, 965.
45. Widmaier J. M., Meyer G. C., *Macromolecules*, **1981**, 14, 450.
46. Leibler L., Benoit H., *Polymer*, **1983**, 22, 195.
47. Gehlsen M.D., Bates F.S., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3611.
48. Almdal K., Hillmyer M.A., Bates, F.S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7685.
49. Cochran E.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7368.
50. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, **1990**, 3<sup>rd</sup> Edition, Elsevier.
51. Mark J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*, part III, **2007**, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer.
52. Rangou S., Avgeropoulos A., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 1567.
53. Milner S. T., *Macromolecules*, **1994**, 27, 2335.
54. Olmsted P. D., Milner S. T., *Macromolecules*, **1998**, 31, 401.
55. Gido S. P., Pochan P. J., Pispas S., Mays J. W., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **1996**, 29, 7022.
56. Politakos N., Ntoukas E., Avgeropoulos ., Krikorian V., Pate B. D., Thomas E. L., Hill R. M., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**, 23, 2419.
57. Cohen Y., Albalak R. J., Dair B. J., Capel M. S., Thomas E. L., *Macromolecules*, **2000**, 33, 6502.
58. Adhikari R., Michler G. H., *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 949.
59. Iatrou H., Mays J. W., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **1998**, 31, 6697.
60. Beyer F. L., Gido S. P., Buschl C., Iatrou H., Uhrig D., Mays J. W., Chang M. Y., Garetz B. A., Balsara N. P., Tan N., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2039.



61. Weidisch R., Gido S. P., Uhrig D., Iatrou H., Mays J., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6333.
62. Knoll K., Niessner N., *Macromol. Symp.*, **1998**, *132*, 231.
63. Zhao Y., Ning N., Hu X., Li Y., Chen F., Fu Q., *Polymer*, **2012**, *53*, 4310.
64. Winey K. I., Thomas E. L., Fetters L. J., *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 9367.
65. Winey K. I., Thomas E. L., Fetters L. J., *Macromolecules*, **1992**, *25*, 422.
66. Avgeropoulos A., Dair B. J., Thomas E. L., Hadjichristidis N., *Polymer*, **2002**, *43*, 3257.

## Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζεται η σύνθεση γραμμικών ασύμμετρων τρισυσταδικών συμπολυμερών τύπου ABA' (όπου A και A':PS, B:PI ή PDMS) και μικτόκλωνων ασύμμετρων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A(BA')<sub>n</sub> με n = 2 και 3 (όπου A και A':PS, B:PI ή PDMS). Συντέθηκαν συνολικά δεκαοκτώ (18) δείγματα που χωρίζονται με βάση το συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS'), f<sub>PS</sub>, στις ακόλουθες έξι ομάδες:

- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,40
- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,50
- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,60
- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,70
- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS(PI-b-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,80
- Τρία (3) δείγματα του τύπου PS-(PDMS-PS')<sub>n</sub> με n = 1,2,3 και f<sub>PS</sub> = 0,75

Ο κύριος σκοπός ήταν η σύνθεση συμπολυμερών, που παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση τους όσο και ως προς το μοριακό βάρος. Η σύνθεση ολοκληρώθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω της διαδοχικής προσθήκης μονομερών σε συνδυασμό με την χημεία χλωροσιλανίων. Με την χρήση των χλωροσιλανίων έλαβε χώρα η αλλαγή των δραστικών κέντρων του αρχικού πολυμερούς από λίθιο σε κατάλληλο χλωροϋποκατεστημένο σιλάνιο. Ο ανιοντικός πολυμερισμός με χρήση της τεχνικής υψηλού κενού επιτρέπει τον απόλυτο έλεγχο των ενδιάμεσων αντιδράσεων λόγω της απουσίας του σταδίου τερματισμού.

Ο μοριακός και θερμικός χαρακτηρισμός των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), οσμομετρία μεμβράνης (MO), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αντίστοιχα και οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα πολυμερή αφού εμφάνισαν ομοιογένεια ως προς την σύσταση, το μοριακό βάρος και τις θερμικές μεταπτώσεις που εμφάνισαν (μηδενική ανάμιξη και τιμές αντίστοιχες των ομοπολυμερών).

Πραγματοποιήθηκε μορφολογική μελέτη μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για όλα τα δείγματα και με χρήση σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) για οκτώ (8) από τα δεκαοκτώ (18) δείγματα. Οι μελέτες απέδειξαν όσο αφορά στον μικροφασικό διαχωρισμό ότι το διάγραμμα φάσεων μετατοπίζεται δραματικά στα ασύμμετρα μικτόκλινα συμπολυμερή όπου προκύπτουν καλά οργανωμένες φάσεις των δύο διαφορετικών συστατικών

ανά περίπτωση. Επιβεβαιώθηκε πλήρως το θεωρητικό διάγραμμα φάσεων για ασύμμετρα μικτόκλινα συμπολυμερή του γενικού τύπου  $A(BA')_3$  και παράμετρο ασυμμετρίας  $\tau = 0,90$ .

Τέλος έλαβε χώρα η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων για οκτώ (8) από τα δεκαοκτώ (18) δείγματα που συντέθηκαν. Από την μελέτη αυτή προέκυψε ότι η αρχιτεκτονική των συμπολυμερών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις τελικές μηχανικές ιδιότητες των θερμοπλαστικών ελαστομερών.

## Abstract

The main purpose of this PhD thesis was the synthesis of linear asymmetric triblock copolymers of the ABA' type (A and A':PS, B:PI or PDMS) and asymmetric miktoarm star-copolymer A(BA')<sub>n</sub> type (A and A':PS, B:PI or PDMS) where n = 2 and 3. Eighteen (18) samples were synthesized which were categorized in six different sets depending on the overall mass fraction of the polystyrene (PS+PS'), f<sub>PS</sub>:

- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,40
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,50
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,60
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,70
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,80
- Three (3) samples of the PS-(PDMS-PS')<sub>n</sub> type where n = 1,2,3 and f<sub>PS</sub> = 0,75

The main aspect was the synthesis of polymers exhibiting high molecular and compositional homogeneity. The preparation of these materials was achieved via anionic polymerization, sequential addition of monomers in combination with chlorosilane chemistry. Through the appropriate chlorosilane the conversion of the living ends to the corresponding chlorosilyl reactive centres was accomplished. By adopting the approach of anionic polymerization and high vacuum techniques unique control of all the initial, intermediate and final products is handled due to lack of termination reactions.

The molecular and thermal characterization of the final materials was achieved via size exclusion chromatography (SEC), membrane osmometry (MO), <sup>1</sup>H-nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR) and differential scanning calorimetry (DSC) leading to the conclusion that they can be considered model polymers exhibited high molecular and compositional homogeneity whereas the thermal transitions indicated the absence of mixing since the corresponding values were almost identical with those of the relative homopolymers.

The morphological characterization was accomplished with transmission electron microscopy (TEM) for all final samples and small angle X-ray scattering (SAXS) for eight out of the eighteen samples. The results indicated that that the phase diagram is dramatically shifted for the asymmetric miktoarm star block copolymers to produce ordered phases for both segments in all cases. The TEM and SAXS results verified the theoretically predicted phase diagram for the asymmetric miktoarm star block copolymers of the A(BA')<sub>3</sub> type for high values of the asymmetry parameter (τ).

Finally, a mechanical properties study through tensile testing was accomplished for eight out of the eighteen samples. The results showed that the mechanical behavior of such asymmetric miktoarm star block copolymers is intrinsically determined by the molecular architecture for high values of the asymmetry parameter ( $\tau$ ).

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Όνοματεπώνυμο

**ΝΤΑΡΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ**

Διεύθυνση

**ΑΓΙΑΣ ΛΑΥΡΑΣ 78, 14233, ΝΕΑ ΙΩΝΙΑ, ΑΤΤΙΚΗ**

Τηλέφωνο

**6977669107**

E-mail

**cdaras@cc.uoi.gr**

Ημ/νία Γέννησης

**10 Ιανουαρίου 1985**

Στρατιωτικές Υποχρεώσεις

**Εκπληρωμένες**

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΗΣΗ

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2010 - ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2014**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΥΛΙΚΩΝ**

**ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2007 – ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2010**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ – Δ.Π.Μ.Σ. ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ  
ΥΛΙΚΩΝ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: «ΠΟΛΥΠΛΟΚΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ  
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΔΙΒΙΝΥΛΟ ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ) ΩΣ ΒΑΣΙΚΗ  
ΣΥΣΤΑΔΑ» («ΑΡΙΣΤΑ» 8,50)**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2002 – ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2007**

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ – ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ  
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΤΙΤΛΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: «ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΡΙΖΙΚΟΥ ΈΝΑΝΤΙ  
ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ  
ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ» («ΛΙΑΝ ΚΑΛΩΣ» 7,04)**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 1999 – ΙΟΥΛΙΟΣ 2002**

**ΑΠΟΦΟΙΤΟΣ ΛΥΚΕΙΟΥ («ΚΑΛΩΣ» 15,1)**

### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ – ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

**01/09/2010 – 30/06/2012 και 20/05/2013 – 30/06/2013**

Σύμβαση ορισμένου χρόνου ως ερευνητής σε ένα (1) ερευνητικό πρόγραμμα που χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση με τίτλο 'Μεγάλης Επιφάνειας Οργανωμένες Νανοδιατάξεις για την Παραγωγή Συσκευών Νανοτεχνολογίας' που ανήκει στην υποκατηγορία FP7-NMP-2009-SMALL-3, Proposal No. CP-FP 245565-2 με ακρωνύμιο "LAMAND" κωδ. Επ. Ερ. Π.Ι. 80482.

**20/06/2012 – 31/08/2013**

Σύμβαση ορισμένου χρόνου ως ερευνητής (με ασφάλεια Ο.Α.Ε.Ε.) σε ένα (1) ερευνητικό πρόγραμμα που χρηματοδοτείται από την ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΗΠΕΙΡΟΥ - ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ με τίτλο ‘Ανάπτυξη Νέων Υλικών για την Άμεση Χρήση σε Βιολογικό Καθαρισμό και ΧΥΤΑ’ κωδ. Επ. Ερ. Π.Ι. 80772.

**ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2010 – ΙΟΥΝΙΟΣ 2013**

Ερευνητική εργασία στα πλαίσια συνεργασίας του Αναπληρωτή Καθηγητή Απόστολου Αυγερόπουλου υπεύθυνου του Εργαστηρίου Πολυμερών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τον Καθηγητή Glenn Fredrickson του Πανεπιστημίου της Santa Barbara στην Καλιφόρνια των Η.Π.Α.

**ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2013 – ΙΟΥΝΙΟΣ 2013**

Ερευνητική εργασία στα πλαίσια συνεργασίας του Αναπληρωτή Καθηγητή Απόστολου Αυγερόπουλου υπεύθυνου του Εργαστηρίου Πολυμερών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με τον Καθηγητή Chinedum Osuji του Πανεπιστημίου του Yale των Η.Π.Α.

**01/07/2006 – 31/08/2006**

Πρακτική άσκηση στην Μεταλλοβιομηχανία SPIDER N. Πέτσιος και Υιοί Α.Ε

## **ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ**

**ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2007 – ΣΗΜΕΡΑ**

Συμμετοχή στην διδασκαλία του μαθήματος “Εργαστήριο Υλικών V” που πραγματοποιείται στο 8<sup>ο</sup> εξάμηνο του προπτυχιακού προγράμματος σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Υπεύθυνος του Εργαστηρίου Πολυμερών του ΤΜΕΥ είναι ο Αναπληρωτής Καθηγητής, Απόστολος Αυγερόπουλος. (6 Εξάμηνα)

## **ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΟ ΕΡΓΟ**

1. Weichao Shi, Nathaniel A. Lynd, Damien Montarnal, Yingdong Luo, Glenn H. Fredrickson,\* Edward J. Kramer,\* **Christos Ntaras**, Apostolos Avgeropoulos\* and Alexander Hexemer “Toward strong thermoplastic elastomers with asymmetric miktoarm block copolymer architectures” *Macromolecules* **2014**, 47, 2037–2043.

2. Weichao Shi, Andrew Hamilton, Kris Delaney, Glenn H. Fredrickson,\* Edward J. Kramer\*, **Christos Ntaras**, Apostolos Avgeropoulos\* and Nathaniel A. Lynd “Aperiodic “bricks and mortar” mesophase in miktoarm block copolymer-homopolymer blends” *to be submitted*
3. Weichao Shi, Andrew Hamilton, Kris Delaney, Glenn H. Fredrickson,\* Edward J. Kramer\*, **Christos Ntaras**, Apostolos Avgeropoulos\* and Nathaniel A. Lynd “Toughening mechanism with highly asymmetric glassy/rubbery lamellar thermoplastics” *to be submitted*
4. Weichao Shi, Wei Li, Kris Delaney, Glenn H. Fredrickson,\* and Edward J. Kramer\*, **Christos Ntaras**, Apostolos Avgeropoulos\* and Nathaniel A. Lynd “Receding of self-assembled structures in asymmetric PS-PI-PS’ triblock copolymers blended with PS homopolymer” *in preparation*

## ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

### ΣΥΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ – ΑΝΑΡΤΗΜΕΝΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

1. 8<sup>th</sup> Hellenic Polymer Society Symposium (H-POL8), Χερσόνησος, Κρήτη, Ελλάδα, 24-29 Οκτωβρίου 2010. Τίτλος εργασίας: **‘SYNTHESIS OF GRAFT QUATERPOLYMERS WITH DIVINYLT-TERMINATED POLY(DIMETHYLSILOXANE) AND PS-b-PB-b-PI<sub>3,4</sub> TRIBLOCKS’** CHRISTOS NTARAS, SOFIA RANGO, EDWIN L. THOMAS, CHARLOTTE STEWART-SLOAN, APOSTOLOS AVGEROPOULOS
2. 7<sup>o</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών (POLYCONF 7), Ιωάννινα, Ελλάδα, 28 Σεπτεμβρίου - 1 Οκτωβρίου 2008. Τίτλος εργασίας: **“SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS WITH DIVINYLT – TERMINATED POLY(DIMETHYLSILOXANE) AND POLYSTYRENE (“GRAFTING TO” APPROACH)”** C. NTARAS, G. EVANGELOU, S. RANGO, A. AVGEROPOULOS, R.M. HILL



**ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ -  
ΠΡΟΣΟΝΤΑ**

**ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ**

- Ωσμομετρία Τάσης Ατμών και Ωσμομετρία Μembrάνης (VPO, MO)
- Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC – GPC)
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Φασματοσκοπία Μέσου Υπερύθρου (IR)

**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΕΣ**

- Microsoft Windows 98/Me/XP/VISTA/7/8
- Microsoft Office (Word, Excel, Power Point)
- Προγραμματισμός (Fortran, C, C++)
- Σχεδιαστικά Προγράμματα (AUTOCAD, CorelDraw)

**ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

Αγγλικά (Cambridge First Certificate Exam)