



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ/ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
ΜΕ ΚΑΛΑ ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΕΣ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ  
ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ  
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ ΚΑΙ ΤΗΓΜΑ.**

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΤΕΛΗΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΙΟΥΛΙΟΣ 2020**



## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Σύνθεση Πολυμερικών/Οργανικών Νανοσωματιδίων με καλά Καθορισμένες Διαστάσεις και Μελέτη της Επίδρασής τους στις Ιδιότητες μη Γραμμικών Πολυμερών σε Διάλυμα και Τήγμα.

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΤΕΛΗΣ**

**A.M: 001515**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Δημήτρης Βλασσόπουλος, Καθηγητής Τμήματος Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

**Σακελλαρίου Γεώργιος  
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ**

**Πιτσικάλης Μαρίνος,  
Καθηγητής ΕΚΠΑ**

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

**Βλασσόπουλος Δημήτριος,  
Καθηγητής ΤΕΤΥ, Π.Κ.**

**Ιατρού Ερμόλαος,  
Καθηγητής ΕΚΠΑ**

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

**Κυρίτσης Απόστολος,  
Αναπληρωτής Καθηγητής ΣΕΜΦΕ,  
ΕΜΠ**

**Απόστολος Αυγερόπουλος,  
Καθηγητής ΤΜΕΥ, Π.Ι.**

(Υπογραφή)

**Αστέριος Πίσπας  
Ερευνητής Α', ΕΙΕ**

**Ημερομηνία εξέτασης 8/07/2020**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διατριβή, πραγματοποιήθηκε με σκοπό να δώσει νέα στοιχεία, στο πώς μεταβάλλεται η δυναμική μονομοριακών νανοσωματιδίων πολυστυρενίου ως προς τα πρόδρομα γραμμικά πολυμερή, και μιγμάτων τους με γραμμικά πολυστυρένια και αστέρια, σε μορφή τήγματος, σε σχέση με τη μεταβολή του μοριακού τους βάρους και του ποσοστού σταυροσύνδεσης. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές, της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (BDS) και της ρεολογίας. Ως προς τη μελέτη του βαθμού σταυροσύνδεσης, για τη μελέτη του κατώτατου ορίου παρασκευάστηκε ένα κυκλικό πολυστυρένιο (βαθμός σταυροσύνδεσης-ένα, μεταξύ των δύο πολυμερικών άκρων) και για του ανώτατου, ένα νανοσωματίδιο PBCB (BCB: 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου) με 100% ποσοστό διασταυρωτή. Ενώ, η ενδιάμεση περιοχή καλύφθηκε με μία σειρά τυχαίων συμπολυμερών PS-co-PBCB (PS: πολυστυρένιο) με μεταβλητό μοριακό βάρος και ποσοστό διασταυρωτή (BCB).

Συνθετικά, αρχικά έγινε η οργανική σύνθεση του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου (4VBCB). Εν συνεχεία, συντέθηκαν τρεις, διαφορετικής αρχιτεκτονικής μονομοριακές νανοδομές πολυστυρενίου: μονομοριακά νανοσωματίδια, μονομοριακά νανοσωματίδια με μία αλυσίδα πολυστυρενίου (SCNP-1 tail) και μονομοριακά νανοσωματίδια με δύο αλυσίδες πολυστυρενίου (SCNP-2 tails).

Αναλυτικότερα, έγινε η σύνθεση μιας σειράς τυχαίων συμπολυμερών PS-co-PBCB μεταβλητού μοριακού βάρους (12.5-330 kg/mol) και ποσοστού σταυροσυνδέτη (CrF 4.8-46 mol% BCB). Η σύνθεση των πρόδρομων γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών, έγινε με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), ενώ ο σχηματισμός των αντίστοιχων νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας ενδομοριακής θερμικής κυκλοπροσθήκης [4+4] Diels Alder μεταξύ των μονομερών BCB, υπό αδρανείς συνθήκες, σε μεγάλη αραιώση και σε περιβάλλον καλού διαλύτη. Η επιτυχής σύνθεση των SCNPs επιβεβαιώθηκε από όλες τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν (SEC,  $^1\text{H}$  NMR, DSC, DLS, TGA, ιξωδομετρία), ενώ μελετήθηκε η δυναμική τους σε τήγμα με ρεολογία και διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS). Ως συνέχεια των SCNPs, έγινε η σύνθεση των νέων μονομοριακών νανοδομών, PS-*b*-(PS-co-PBCB) (NMP) και PS-*b*-PBCB, PS-*b*-PBCB-*b*-PS (με ανιοντικό πολυμερισμό). Οι δομές αυτές χαρακτηρίστηκαν με SEC,  $^1\text{H}$  NMR, DSC και μελετήθηκαν διηλεκτρικά και ρεολογικά.

Ακολούθησε η σύνθεση τριών νέων κυκλικών πολυμερών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB μεταβλητού μοριακού βάρους. Αρχικά με ανιοντικό πολυμερισμό προς σχηματισμό των πρόδρομων γραμμικών μορίων και εν συνεχεία μέσω μιας ενδομοριακής θερμικής κυκλοπροσθήκης [4+4] Diels Alder των αντίστοιχων κυκλικών πολυμερών. Συμπληρωματικά, συντέθηκε ένα ακόμα κυκλικό πολυστυρένιο με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) και εν συνεχεία με χρήση της χημείας “κλικ”. Ο μοριακός χαρακτηρισμός τους πραγματοποιήθηκε με SEC, <sup>1</sup>H NMR, DSC ενώ η δυναμική τους μελετήθηκε με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS).

Τέλος συντέθηκαν τρεις σειρές αστεριών πολυστυρενίου με μεταβλητό αριθμό και μοριακό βάρος κλάδου.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Επιστήμη Πολυμερών, Σύνθεση και χαρακτηρισμός μακρομορίων.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο, μονομοριακά νανοσωματίδια, κυκλικά πολυμερή, ζωντανός ριζικός πολυμερισμός με την χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), ζωντανός ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP), ανιοντικός πολυμερισμός και τεχνικές υψηλού κενού, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου ρεύματος, ρεολογία.

## ABSTRACT

In this thesis, a series of linear PS-*co*-PBCB, where PS is polystyrene and PBCB is poly 4-vinylbenzocyclobutene, were synthesized by living radical polymerization (nmp, nitroxide mediated polymerization), as well as five NEW different series of linear PS-*b*-PBCB, PS-*b*-PBCB-*b*-PS by living anionic polymerization techniques. The SCNPs formation were obtained under high dilution and inert atmosphere, via intramolecular dimerization of the benzocyclobutene group at high temperatures. Size exclusion chromatography (SEC), <sup>1</sup>H-NMR and dynamic light scattering (DLS) were carried out to verify the SCNPs production. Other experimental techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC), broadband dielectric spectroscopy (BDS) and rheology showed a totally different behavior of the nanoparticles polymers versus the linear precursors.

The [4+4] Diels Alder reactions between the 4-VBCBs of the same polymer chain is the reason of the polystyrene nanoparticle size reduction in connection with the linear precursor. Furthermore, this SCNPs formation is the reason of the different physiochemical properties of the final products.

A pure monocyclic polystyrene (*c*-PS) was synthesized. Atom transfer radical polymerization (ATRP) was employed to prepare well-defined  $\alpha,\omega$ -functionalized PS, while ring closure “click” reaction was utilized to achieve high coupling efficiency’ the reaction was carried out in dilute conditions to suppress the inter-chain coupling reaction. The *c*-PS was purified, from the linear contaminates (“dead” chains during ATRP, unreacted linear PS precursors, dimers) by LCCC fractionation. The *c*-PS was fully characterized by SEC, <sup>1</sup>HNMR, FTIR, DSC, BDS and rheology.

Finally, a series of star-shaped PS homopolymers were synthesized.

The purpose of this thesis is to provide new data on the dynamics of single chain nanostructures and ring polymers in melt, by means of DSC, BDS and rheology techniques.

**SUBJECT AREA:** Polymer science, macromolecular architecture, synthesis and characterization of polymers.

**KEYWORDS:** 4-vinyl benzyl cyclobutene, single chain nanoparticle (SCNP), ring polymers, anionic polymerization, nitroxide-mediated radical polymerization (NMP), atom transfer radical polymerization (ATRP), rheology, differential scanning calorimetry (DSC), broadband dielectric spectroscopy (BDS).



***Στην οικογένεια μου, και ιδιαίτερα στο...Αντράκι!!!***



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ του εργαστηρίου πολυμερών, και ειδικότερα τον υπεύθυνό μου και φίλο, αναπληρωτή καθηγητή Ε.Κ.Π.Α κ.Γ. Σακελλαρίου για την άψογη συνεργασία και καθοδήγησή του, τον καθηγητή Ε.Κ.Π.Α και διευθυντή του εργαστηρίου κ.Ε. Ιατρού και τον καθηγητή Ε.Κ.Π.Α Πατέρα Μαρίνο Πιτσικάλη, όπου πάντα πρόθυμοι απαντούσαν κάθε ερώτησή μου. Τον καθηγητή κ.Δ. Βλασσόπουλο, Πανεπιστήμιο Κρήτης, τον αναπληρωτή καθηγητή κ.Α. Κυρίτση, Πολυτεχνείο Αθηνών, τον καθηγητή κ.Α. Αυγερόπουλο, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, τον ερευνητή Α' κ.Α. Πίσπα, Ε.Ι.Ε, τον Δρ. Γλυνό Εμμανουήλ ερευνητικό συνεργάτη στο Ι.Η.Δ.Λ-Ι.Τ.Ε Κρήτη καθώς και τον καθηγητή Taihyun Chang, Πανεπιστήμιο Pohang. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Παναγιώτη Κλώνο, ως επιστήμονα αλλά και ως φίλο για την άψογη συνεργασία που είχαμε, την Δρ. Μπενάκη Δήμητρα, τομέας Φαρμακευτικής Ε.Κ.Π.Α καθώς και την υποψήφια διδάκτωρ Χριστίνα Πυρομάλη. Ιδιαίτερως, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου από το εργαστήριο για την άψογη συνεργασία και το φιλικό κλίμα χωρίς ανταγωνισμό, αλλά με πραγματικό ενδιαφέρον, συμπαράσταση και προθυμία να βοηθάει ο ένας τον άλλον, που χτίσαμε όλα αυτά τα χρόνια. Και βέβαια πάνω από όλα την οικογένειά μου για την υπομονή, συμπαράσταση και στήριξη που μου έδειξαν σε αυτή την μακρόπνοη προσπάθειά μου.



## ΛΙΣΤΑ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΩΝ

Klonos, P. A.; Patelis, N.; Glynos, E.; Sakellariou, G.; Kyritsis, A. Molecular Dynamics in Polystyrene Single-Chain Nanoparticles. *Macromolecules* **2019**, *52* (23), 9334–9340.



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1</b>	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>43</b>
<b>2</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>47</b>
<b>2.1</b>	<b>Ανιοντικός πολυμερισμός</b> .....	<b>47</b>
<b>2.2</b>	<b>Πολυμερισμός μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP)</b> .....	<b>49</b>
2.2.1	Μηχανισμός NMP.....	50
2.2.2	Νιτροξείδια.....	51
2.2.3	Αλκοξυαμίνες .....	53
<b>2.3</b>	<b>Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)</b> .....	<b>54</b>
<b>2.4</b>	<b>Αντίδραση ‘κλικ’</b> .....	<b>58</b>
<b>2.5</b>	<b>Μονομοριακά νανοσωματίδια (Single chain nanoparticles, SCNPs)</b> .....	<b>59</b>
2.5.1	Συνθετικές μέθοδοι σχηματισμού μονομοριακών νανοσωματιδίων από γραμμικά πρόδρομα πολυμερή.....	60
2.5.2	Μορφολογία και ιδιότητες των SCNPs.....	73
<b>2.6</b>	<b>Κυκλικά πολυμερή</b> .....	<b>80</b>
2.6.1	Τοπολογικά χαρακτηριστικά των κυκλικών πολυμερών.....	80
2.6.2	Ιδιότητες αραιών διαλυμάτων .....	81
2.6.3	Περιορισμοί κυκλικών πολυμερών σε τήγμα .....	84
2.6.4	Μείγματα γραμμικών και κυκλικών πολυμερών.....	85
2.6.5	Συνθετική στρατηγική.....	86
<b>2.7</b>	<b>ο-κινوديμεθάνιο και παράγωγα</b> .....	<b>89</b>
2.7.1	Θερμική παραγωγή των υποκατεστημένων καρβοκυκλικών ο-κινوديμεθανίων, Θερμόλυση των βενζοκυκλοβουτενίων.....	93
2.7.2	Μονομερές, 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο.....	94
<b>2.8</b>	<b>Φυσικά φαινόμενα σε νανოსύνθετα υλικά</b> .....	<b>94</b>
2.8.1	Μοριακή κινητική – Υαλώδης μετάβαση .....	94
<b>2.9</b>	<b>Δυναμικές μέθοδοι μελέτης των πολυμερών</b> .....	<b>98</b>
2.9.1	Ρεολογία (Rheology).....	98
2.9.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) .....	133
2.9.3	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (BDS).....	135

<b>2.10</b>	<b>Μοριακός Χαρακτηρισμός πολυμερών.....</b>	<b>144</b>
2.10.1	Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης (IC:Interaction Chromatography) .....	144
<b>3</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>148</b>
<b>3.1</b>	<b>Τεχνική υψηλού κενού .....</b>	<b>148</b>
<b>3.2</b>	<b>Γραμμή κενού-αργού .....</b>	<b>152</b>
<b>3.3</b>	<b>Καθαρισμός διαλυτών.....</b>	<b>154</b>
3.3.1	Βενζόλιο.....	154
3.3.2	Εξάνιο-κυκλοεξάνιο, η-δεκατετράνιο, τολουόλιο, βενζυλαιθέρας .....	155
3.3.3	Τετραϋδροφουράνιο .....	156
3.3.4	Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF).....	157
<b>3.4</b>	<b>Μονομερή .....</b>	<b>157</b>
3.4.1	Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου .....	157
3.4.2	Στυρένιο (styrene).....	158
3.4.3	1,3-Βουταδιένιο .....	159
3.4.4	1,1-Διφαινυλοαιθυλένιο .....	160
3.4.5	Αιθυλενοξείδιο .....	161
3.4.6	4-Βινυλοβενζομεθυλοχλωρίδιο.....	162
3.4.7	Καθαρισμός αντιδραστήριου τερματισμού-μεθανόλη.....	163
<b>3.5</b>	<b>Παρασκευή απαρηχτή δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (s-BuLi) .....</b>	<b>163</b>
<b>3.6</b>	<b>Αραίωση αντιδραστηρίων.....</b>	<b>166</b>
<b>3.7</b>	<b>Σύνθεση πολυμερών .....</b>	<b>168</b>
3.7.1	Σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών PS-co-PBCB με NMP και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων.....	168
3.7.2	Ενδομονομοριακή θερμική αντίδραση, μεταξύ των μονάδων BCB των γραμμικών πολυμερών PS-co-PBCB, υπό αδρανείς συνθήκες σε υψηλή θερμοκρασία και αραίωση, προς σχηματισμό των αντίστοιχων νανοσωματιδίων. ....	171
3.7.3	Σύνθεση γραμμικού πολυμερούς PS-b-(PS-co-PBCB) και του αντίστοιχου μόνομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail). ....	173
3.7.4	Σύνθεση του γραμμικού συμπολυμερούς PS-co-PCMS-co-PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS-co-PBCB)-g-PS με την μέθοδο “εμβολιασμός σε” και του αντίστοιχου μόνομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστερενίου. ....	175
3.7.5	Σύνθεση του γραμμικού ομοπολυμερούς PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό, και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.....	177



3.7.6	Σύνθεση κατά συστάδες γραμμικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail). .....	178
3.7.7	Σύνθεση τριυσταδικών πολυμερών PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS με ανιοντικό πολυμερισμό και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails). .....	179
3.7.8	Σύνθεση κατά συστάδες γραμμικών πολυμερών PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB και PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PBD με ανιοντικό πολυμερισμό, και των αντίστοιχων κυκλικών δομών. ....	180
3.7.9	Σύνθεση γραμμικού πολυμερούς Ξ-PS-N <sub>3</sub> με ATRP και κυκλικού PS με αντίδραση “κλικ” .....	183
3.7.10	Σύνθεση αστερίων πολυστυρενίου. ....	186
3.7.11	Σύνθεση πολυμερικών μιγμάτων, νανοσωματιδίων-γραμμικών πολυστυρενίων. ....	188
<b>3.8</b>	<b>Χαρακτηρισμός πολυμερών.....</b>	<b>189</b>
3.8.1	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC: Size-exclusion chromatography) .....	189
3.8.2	Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης υψηλής πίεσης (RPLC: Reversed phase liquid chromatography) .....	189
3.8.3	Υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid chromatography under critical conditions) .....	190
3.8.4	Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης με βαθμίδωση θερμοκρασίας (TGIC: Thermal gradient interaction chromatography) .....	190
3.8.5	Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού ( <sup>1</sup> H NMR: Proton nuclear magnetic resonance) .....	190
3.8.6	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC: Differential scanning calorimetry) .....	191
3.8.7	Ιξωδομετρία (Viscometry).....	192
3.8.8	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermogravimetric analysis) .....	192
3.8.9	Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR: Fourier-transform infrared strectroscopy) .....	192
3.8.10	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS: Dynamic light scattering).....	193
3.8.11	Ρεολογία (Rheology).....	194
3.8.12	Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS; broadband dielectric spectroscopy).....	197
<b>4</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>199</b>
<b>4.1</b>	<b>Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου (4-VBCB)<sup>6</sup>. .....</b>	<b>199</b>
<b>4.2</b>	<b>Γραμμικά συμπολυμερή PS-<i>co</i>-PBCB και αντίστοιχα μονομοριακά νανοσωματίδια. ....</b>	<b>200</b>
4.2.1	Μοριακός χαρακτηρισμός SCNPS με υγρή χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) σε διαλύτη χλωροφόρμιο (CHCl <sub>3</sub> ). ....	202
4.2.2	Χαρακτηρισμός με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό πρωτονίου ( <sup>1</sup> H NMR) .....	206
4.2.3	Ιξωδομετρική μελέτη πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου .....	209
4.2.4	Χαρακτηρισμός της υδροδυναμικής ακτίνας των γραμμικών PS- <i>co</i> -PBCB και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS). ....	211

4.2.5	Μελέτη γραμμικών και αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB, με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). .....	214
4.2.6	Δυναμική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS).....	217
4.2.7	Ρεολογική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol%.....	222
4.2.8	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των γραμμικών και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> , και αέρα.....	227
4.2.9	Μείγματα SCNPs με γραμμικά πολυστυρένια. ....	234
<b>4.3</b>	<b>Γραμμικό πολυμερές PS-<i>b</i>-(PS-co-PBCB) και αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail). ....</b>	<b>238</b>
4.3.1	Ρεολογική μελέτη και ανάλυση του γραμμικού PS- <i>b</i> -(PS-co-PBCB). ....	241
4.3.2	Ρεολογική ανάλυση του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS- <i>b</i> -(PS-co-PBCB). ....	245
4.3.3	Μελέτη της δυναμικής του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS- <i>b</i> -(PS-co-PBCB), με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου .....	247
<b>4.4</b>	<b>Μοριακός χαρακτηρισμός και διηλεκτρική μελέτη του γραμμικού ομοπολυμερούς πολυβινυλοβενζοκυκλοβουτενίου PBCB και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου .....</b>	<b>249</b>
<b>4.5</b>	<b>Γραμμικό κατά συστάδες συμπολυμερές PS-<i>b</i>-PBCB και το αντίστοιχο νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail) .....</b>	<b>253</b>
<b>4.6</b>	<b>Μοριακός χαρακτηρισμός και δυναμική μελέτη του γραμμικού κατά συστάδες συμπολυμερούς PS-<i>b</i>-PBCB-<i>b</i>-PS και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails).....</b>	<b>259</b>
4.6.1	Ρεολογική μελέτη του γραμμικού συμπολυμερούς PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol) και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails) στη γραμμική και στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή .....	262
4.6.2	Δυναμική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS).....	271
<b>4.7</b>	<b>Χαρακτηρισμός του γραμμικού συμπολυμερούς PS-co-PCMS-co-PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS-co-PBCB)-<i>g</i>-PS με την μέθοδο “εμβολιασμός σε” και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστυρενίου. ....</b>	<b>274</b>
<b>4.8</b>	<b>Μοριακός χαρακτηρισμός και διηλεκτρική μελέτη της δυναμικής σε τήγμα των κυκλικών συμπολυμερών PBCB-<i>b</i>-PS-<i>b</i>-PBCB .....</b>	<b>277</b>
<b>4.9</b>	<b>Μοριακός χαρακτηρισμός των γραμμικών πολυμερών Ξ-PS-Br, Ξ-PS-N<sub>3</sub> και διηλεκτρική μελέτη του αντίστοιχου κυκλικού. ....</b>	<b>282</b>

4.10	Αστέρια πολυστυρενίου.....	291
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	294



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Στάδια πολυμερισμού NMP. ....	50
Σχήμα 2: Persistent radical effect. ....	51
Σχήμα 3: Εκτενώς χρησιμοποιούμενα νιτροξειδία.....	52
Σχήμα 4: Απαρχητές NMP δεύτερης γενιάς <sup>42</sup> .....	54
Σχήμα 5: Ισορροπία ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου.....	54
Σχήμα 6: Τρόπος δράσης του υποκαταστάτη (ligand) στον ATRP.....	57
Σχήμα 7: Η αντίδραση ‘κλικ’ είναι παραλλαγή της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης Diels-Alder.....	58
Σχήμα 8: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης ‘κλικ’. ....	58
Σχήμα 9: Τυχαίος συμπολυμερισμός St, BCB με NMP και σχηματισμός του αντίστοιχου νανοσωματιδίου <sup>7</sup> . ....	63
Σχήμα 10: Πορεία σχηματισμού νανοσωματιδίου-ουράς PEG- <i>b</i> -PS/BCB <sup>7</sup> .....	63
Σχήμα 11: Θερμική κυκλοπροσθήκη υποκατεστημένου BCB σε $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>7</sup> .....	68
Σχήμα 12: Σύνθεση SCNPs με συνδυασμό RAFT πολυμερισμού και Click αντίδρασης <sup>7</sup> .....	69
Σχήμα 13: Σύνθεση SCNPs αποκρινόμενα στην μεταβολή του pH, μέσω δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών <sup>7</sup> .....	70
Σχήμα 14: Σύνθεση SCNPs μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ ομάδων Ury <sup>7</sup> . ....	71
Σχήμα 15: Σύνθεση μονοκυκλικών πολυεστέρων με πολυμερισμό επέκτασης δακτυλίου (REP) με κυκλικό καταλύτη οξειδίου του κασσιτέρου, 14, 15, 16, and 17 <sup>84</sup> . ....	89
Σχήμα 16: Ενθαλπίες των τιμών ενεργοποίησης για την ισορροπία μεταξύ των δομών συντονισμού 4 και 5 του BCB.....	90
Σχήμα 17: Δομή συντονισμού και αντιδράσεις του oQDM.....	91
Σχήμα 18: Διάφορες ηλεκτρονικές δομές του ο-κινوديμεθανίου.....	91
Σχήμα 19: Μέθοδοι παραγωγής oQDM ανάλογα με την πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιείται. ....	92

Σχήμα 20: Παράγωγα που φέρουν έναν υποκαταστάτη στο δακτύλιο του κυκλοβουτενίου υποβάλλονται σε θερμικά επιτρεπόμενη αντιστρεπτή διάνοϊξη του δακτυλίου. ....	93
Σχήμα 21: Βενζοκυκλοβουτένιο (BCB), Στυρένιο, 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο. ....	94
Σχήμα 22: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις του απαρχητή <i>s</i> -BuLi με υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας. ....	148
Σχήμα 23: Αντιδράσεις του «ζωντανού» μακρο-ανιόντος με υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας. ....	148
Σχήμα 24: Απομάκρυνση του θειοφαινίου και του τολουολίου από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο με αντίδρασή του με πυκνό H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	155
Σχήμα 25: Πορεία σύνθεσης του μονομερούς BCB. ....	158
Σχήμα 26: Αντίδραση ενεργοποίησης απαρχητή 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.....	161
Σχήμα 27: Αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο.....	163
Σχήμα 28: Σύνθεση με NMP του τυχαίου γραμμικού συμπολυμερούς PS- <i>co</i> -PVBCB και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με μικρό και μεσαίο ποσοστό BCB.....	168
Σχήμα 29: Διάφορες ηλεκτρονικές δομές του ο-κίνοδιμεθάνιου.....	171
Σχήμα 30: Ενδομονομοριακή αντίδραση [4+4] Diels Alder σε πολύ μεγάλη αραιώση του 4-BCB, κύριο προϊόν (δεξιά)-παραπροϊόν (αριστερά κάτω). ....	172
Σχήμα 31: Πορεία σύνθεσης μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB). ....	173
Σχήμα 32: Πορεία σύνθεσης μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστυρενίου. ....	175
Σχήμα 33: Σύνθεση του γραμμικού ομοπολυμερούς PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό, και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.νανοσωματιδίου.....	177
Σχήμα 34: Πορεία σχηματισμού μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS- <i>b</i> -PBCB. ....	178
Σχήμα 35: Σύνθεση τριυσταδικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS με ανιοντικό πολυμερισμό και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails).....	179

Σχήμα 36: Πορεία σχηματισμού κυκλικού PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB.....	181
Σχήμα 37: Πορεία σχηματισμού κυκλικού PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PBD (PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB κυκλικό με μία αλυσίδα PBD). .....	182
Σχήμα 38: Μηχανισμός σύνθεσης κυκλικού πολυστυρενίου σε τρία στάδια α) ATRP, β) πυρηνόφιλης υποκατάστασης βρωμίου από αζίδιο, γ) κυκλοποίηση μέσω αντίδρασης “κλικ”. .....	185
Σχήμα 39: Πορεία σχηματισμού αστεριών χλωροσιλανίου.....	187
Σχήμα 40: Ζώνες συχνότητων χαρακτηριστικών ομάδων στην φασματοσκοπία υπεριώδους (IR). .....	192
Σχήμα 41: Πορεία σύνθεσης 4-VBCB από βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο. ....	199
Σχήμα 42: Αντίδραση Witting.....	199
Σχήμα 43: Θερμική ενδομοριακή κυκλοπροσθήκη [4+4] Diels Alder των BCB..	201
Σχήμα 44: Αντιδράσεις σχηματισμού πολυστυρενικού μάκροαπαρχητή NMP και στην συνέχεια παρασκευή του γραμμικού PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS.....	238
Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης κυκλικών πολυστυρενίων με θερμική κυκλοπροσθήκη [4+4] Diels Alder. ....	277
Σχήμα 46: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σύνθεσης κυκλικού PS ( <i>c</i> -PS), με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό (ATRP) και “κλικ” χημεία.....	283





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μοντέλα μονομοριακής σταυροσύνδεσης γραμμικού πολυμερούς <sup>7</sup> . ...	61
Εικόνα 2: Διαμοριακά και ενδομοριακά FRET σε συκεντρώσεις αλληλοεπικάλυσης <sup>61</sup> .....	74
Εικόνα 3: Σχηματικές διαμορφώσεις γραμμικών αλυσίδων σε a) αραιό διάλυμα, b) κρίσιμη συγκέντρωση, c) ημιαραιό διάλυμα <sup>61</sup> .....	74
Εικόνα 4: TEM βενζοακρυλικών (benzylacrylate) SCNPs <sup>55</sup> . .....	75
Εικόνα 5: Ευκίνητη, εγγενώς χωρίς τριτοταγή δομή πρωτεΐνη (IDP, intrinsic disordered protein), με μία σχετική οργάνωση στο κεντρικό της τμήμα (α-έλικες, β-πτυχώσεις) σε αντίθεση με τα N- (αριστερό), C- (δεξί) άκρα της <sup>62</sup> . .....	76
Εικόνα 6: (α) τυπική διαμόρφωση γραμμικού πρόδρομου πολυμερούς σε καλό διαλύτη (MD), (β1,β2) δύο τυχαίες διαμορφώσεις του αντίστοιχου SCNP (MD) – η (β2) παρότι πιθανή είναι πολύ σπάνια <sup>19</sup> . Τα μοριακά μοντέλα επιβεβαιώνονται πλήρως από πειραματικά αποτελέσματα SANS και SAXS <sup>19</sup> . (γ) διαμόρφωση IDPs, (δ) διάγραμμα Kratky για PMMA-SNPs, IDPs και σφαιρικές πρωτεΐνες. (ε) Διαμόρφωση SCNPs με δεσμούς υδρογόνου σε νερό <sup>63</sup> . .....	76
Εικόνα 7: (α) Διάγραμμα της σχέσης $RHSEC = KM_{wv}$ για νανοσωματίδια πολυστυρενίου με 20 mol% σταυροσυνδέτη, (μπλε κύκλοι). Οι ανοιχτοί κύκλοι είναι τιμές $R_H$ από DLS ( $RH_{DLS}$ ). Η μπλέ γραμμή αντιστοιχεί στις SEC τιμές. (b) Η τιμή του $\nu$ μειώνεται αυξανόμενου του ποσοστού σταυροσυνδέτη, φτάνοντας όμως σε ένα πλατό από 30 mol% και πάνω.(c) Παρόμοιο με το διάγραμμα (a) αλλά για PMMA SCNPs 20 mol% σταυροσυνδέτη <sup>20</sup> . .....	77
Εικόνα 8: Διαγράμματα Kratky (SANS) σε διαλύτη d-THF, στους 35 °C, 5 wt%, SCNPs PS-co-PBCB α) 2.5 και 5 mol% BCB, β) 20 mol% BCB <sup>18</sup> .....	78
Εικόνα 9: Μοριακά μοντέλα νανοσωματιδίων (SCNPs) από ίδιο πρόδρομο μόριο (α), (β) σε άπειρη αραιώση ( $p \rightarrow 0$ ). (α) νανοσωματίδιο με το μικρότερο $nd_{max}$ και (β) με το μεγαλύτερο $nd_{max}$ . (γ) και (δ) αντίστοιχες διαμορφώσεις των (α) ,(β) σε συγκέντρωση $p=0,4$ . Οι διαφορετικοί τομείς του νανοσωματιδίου εμφανίζονται με διαφορετικό χρώμα, ενώ τα μονομερή που δεν ανήκουν σε κάποιο τομέα (domain), εμφανίζονται με ανοιχτό μπλέ <sup>21</sup> . .....	79

Εικόνα 10: Μοριακά μοντέλα σε διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης (α) γραμμικών αλυσίδων και (β) μονομοριακών νανοσωματιδίων <sup>21</sup> . .....	79
Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων <sup>27</sup> . .....	79
Εικόνα 12: Σχηματικές αναπαραστάσεις διαμορφώσεων αλυσίδας σε τήγμα (bulk) και οι τμηματικές αποστάσεις σε (α) γραμμικό (linear), $D_{lin}$ , (b) ενωμένα σε σειρά (catenated), $D_{cat}$ , και (c) κυκλικά (cyclic), $D_{cyc}$ , συμπολυμερή (copolymers) <sup>69</sup> . .....	81
Εικόνα 13: Διάγραμμα μιας τυπικής συμπεριφοράς φάσης διαλύματος πολυμερούς που περιλαμβάνει δύο κρίσιμα σημεία: ένα LCST (κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης) και ένα UCST (ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης) (Upper critical solution temperature). .....	84
Εικόνα 14: Μοντέλο (Α) ενδομοριακής και (Β) διαμοριακής αντίδρασης ακροδραστικών ομάδων <sup>83</sup> . .....	88
Εικόνα 15: Απόκριση μοριακής κινητικότητας στο πεδίο των συχνοτήτων (α) και του χρόνου (β). Ζώνες διασποράς στο πεδίο Arrhenius. Φαίνονται οι διαφορετικές μορφές για τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς <sup>90</sup> . .....	95
Εικόνα 18: Ροή ανάμεσα σε δύο πλάκες για τη μελέτη του νόμου του Νεύτωνα <sup>96</sup> . .....	100
Εικόνα 19: Προφίλ της ταχύτητας, διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης κατά ροή σε σωλήνα. ....	101
Εικόνα 20: Εφαρμογή διατμητικής τάσης σε ένα Hookean στερεό <sup>95</sup> . ....	101
Εικόνα 21: Διάγραμμα μεταβολής της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης, για διάφορα ρεολογικά ρευστά <sup>98</sup> . ....	103
Εικόνα 22: Μεταβολή της διατμητικής τάσης (α) και του ιξώδους (β) ως προς το ρυθμό παραμόρφωσης για ένα ψευδοπλαστικό ρευστό <sup>97</sup> . ....	104
Εικόνα 23: Ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών, όπου φαίνεται και η επίδραση του ρυθμού διάτμησης στη διαμόρφωση των μακροαλυσίδων. ....	104
Εικόνα 24: Δυναμικό διάγραμμα που δείχνει την αύξηση του πλατό χαλάρωσης, όταν αυξάνεται το μοριακού βάρους του πολυμερούς. Όπου το $M$ αναπαριστά το μοριακό βάρος, το $G'$ το μέτρο ελαστικότητας και το $\omega$ τη συχνότητα παρατήρησης <sup>95</sup> . ....	107

Εικόνα 25: Παραμόρφωση υλικού κατά την εφαρμογή δύναμης $F$ .....	110
Εικόνα 26: Η ταλαντωτική ημιονοειδής παραμόρφωση και τάση απόκρισης, (επάνω) σε ένα ιδανικό ελαστικό υλικό έχουν μηδενική διαφορά φάσης $\delta=0^\circ$ , ενώ αντίθετα σε ένα Νευτωνειακό υγρό έχουν $\delta=90^\circ$ <sup>96</sup> .....	111
Εικόνα 27: Ημιονοειδής ταλαντωτική παραμόρφωση και τάση απόκρισης για μια ιξωδοελαστική ουσία με διαφορά φάσης $\delta=60^\circ$ , όπως προκύπτει από την χρονική διαφορά των αντίστοιχων πλατών ταλάντωσης. Για $45^\circ > \delta \geq 0^\circ$ το υλικό εμφανίζει ελαστική συμπεριφορά σε κατάσταση ισορροπίας, ενώ για $90^\circ \geq \delta > 45^\circ$ σε κατάσταση ισορροπίας είναι υγρό <sup>96</sup> .....	111
Εικόνα 28: Ανάλυση του μηγαδικού διανύσματος $G^*$ σε συνδυασμό με την διαφορά φάσης $\delta$ , στις συνιστώσες $G'$ και $G''$ , $\tan\delta=G''/G'$ <sup>96</sup> .....	112
Εικόνα 29: 5 δείγματα νερού με σταδιακή προσθήκη ουσίας πύκνωσης, με αποτέλεσμα από αριστερά προς τα δεξιά να έχουμε: ιδανικό υγρό, ιξωδοελαστικό υγρό, sol/gel μεταβολή, ιξωδοελαστικό στερεό και ιδανικό στερεό. $G'' > G'$ , $G'' > G'$ , $G' = G''$ , $G' > G''$ , $G' > G''$ ή αντίστοιχα $\tan\delta > 1$ ( $\tan\delta \geq 100$ , ιδανικά ιξώδες), $\tan\delta > 1$ , $\tan\delta = 1$ , $\tan\delta < 1$ , $\tan\delta \ll 1$ ( $\tan\delta \leq 0,01$ , ιδανικά ελαστικό) <sup>96</sup> .....	114
Εικόνα 30: Τυπικό διάγραμμα των μέτρων αποθήκευσης ( $G'\omega$ ), απωλειών ( $G''\omega$ ), για ένα πολυμερικό τήγμα μεγάλου μοριακού βάρους <sup>103</sup> .....	115
Εικόνα 31: Απόκριση διαφόρων πολυμερικών υγρών στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.....	117
Εικόνα 32: Αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) χρησιμοποιώντας δεδομένα ταλάντωτικής διάτμησης σε ένα τήγμα πολυ (βινυλομεθυλαιθέρα) με μοριακό βάρος 124 kg/mol. Το δεξιό διάγραμμα δείχνει τις μετρήσεις στις έξι αναφερόμενες θερμοκρασίες, με $T_g = -24^\circ\text{C}$ (θερμοκρασία αναφοράς). Το αριστερό διάγραμμα (master curves για $G'$ , $G''$ ) προκύπτει από το συνδυασμό των δεξιών γραφημάτων (υπέρθηση) <sup>109</sup> .....	119
Εικόνα 33: Γραφική αναπαράσταση μοντέλου Rouse για γραμμική αλυσίδα. ...	120
Εικόνα 34: Απεικόνιση κίνησης πολυμερικής αλυσίδας περιορισμένης από γειτονικές, που συμβολίζονται με κουκκίδες.....	121
Εικόνα 35: Κίνηση μιας πολυμερικής αλυσίδας σύμφωνα με το μοντέλο σωλήνα (tube model). .....	122

Εικόνα 36: Παρομοίωση της κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας με κάμπια κινούμενη σε βέργα. ....	122
Εικόνα 37: Ανανέωση του σωλήνα κατά τη διάρκεια κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας. ....	123
Εικόνα 38: Ερπυσμός μιας πολυμερικής αλυσίδας μέσω διακύμανσης του μήκους του περιγράμματος (CLF) και της απελευθέρωσης τοπολογικών περιορισμών (CR). Η διακεκομμένη κεντρική γραμμή αντιπροσωπεύει την αρχική διαδρομή (primitive path), ενώ η κόκκινη αντιπροσωπεύει την πραγματική αλυσίδα. Το φαινόμενο CLF σχετίζεται με την μεταβολή του αρχικού μήκους της διαδρομής που προκύπτει από την απόσυρση και την επακόλουθη επέκταση της αλυσίδας του πολυμερούς εντός του σωλήνα. Το φαινόμενο CR απεικονίζεται από την πλευρική διαφυγή του πολυμερούς από το σωλήνα στο (c) <sup>121</sup> .....	126
Εικόνα 39: Απεικόνιση συνδεδεμένων κυκλικών πολυμερών.....	127
Εικόνα 40: Σχηματική απεικόνιση τοπικής αναδιαμόρφωσης ενός κυκλικού πολυμερούς με εμπλοκές <sup>123</sup> . ....	128
Εικόνα 41: Γραφική αναπαράσταση του ιξώδους μηδενικού βαθμού διάτμησης ανάλογα με τη σύσταση, σε διάφορα κλάσματα γραμμικού ίδιου μοριακού βάρους. Παρουσίαση του μέτρου χαλάρωσης τάσης $G(t)$ συναρτήσει του κλάσματος γραμμικού πρόσθετου για διάφορους χρόνους παρατήρησης. ....	129
Εικόνα 42: Δυναμικά διαγράμματα κυκλικών πολυϊσοπρενίων 25 kg/mol (μπλε), 38 kg/mol (κόκκινο) και 81 kg/mol (πράσινο) πριν και μετά τον καθαρισμό τους από τα γραμμικά τους πρόδρομα με LCCC <sup>125</sup> . ....	129
Εικόνα 43: Δυναμικό διάγραμμα κυκλικού πλυϊσοπρενίου: α) με κόκκινο χρώμα, πριν το καθαρισμό του από τις γραμμικές προσμίξεις, β) με πράσινο χρώμα, μετά τον καθαρισμό του από τις γραμμικές προσμίξεις. Επίσης, με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται το δυναμικό διάγραμμα του καθαρού γραμμικού πρόδρομου πολυϊσοπρενίου <sup>125</sup> . ....	130
Εικόνα 44: Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) ως προς την συχνότητα για (α) γραμμικό πολυστυρένιο και αστέρι με τρεις κλάδους, (β) και (γ) ασθενώς και σφιχτά διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια αντίστοιχα, στους 170 °C <sup>53</sup> . ....	132

Εικόνα 45: (α) Διάγραμμα ιξώδους-συχνότητας, μιγμάτων PS (75 kg/mol) με PS-co-PBCB (20 mol%, 52 kg/mol) SCNPs σε αναλογία 10, 50, 80 wt%. Τα καθαρά νανοσωματίδια δεν εμφανίζουν τερματικό ιξώδες (μπλε). (ARES rheometer – $T_{ref}=170$ °C). (β) Διάγραμμα τερματικού ιξώδους των μιγμάτων διαιρεμένο με το ιξώδες του γραμμικού PS (75 kg/mol) ως προς το κλάσμα μάζας των νανοσωματιδίων, στους 170 °C. (γ) DSC μετρήσεις (TA instruments Q1000) των μιγμάτων και απόδοση του $T_g$ σε σχέση με το κλάσμα μάζας των νανοσωματιδίων. Τα $T_g$ για τα καθαρά συστατικά είναι ίδια, ενώ παρατηρούμε μία γενική μείωση των τιμών $T_g$ κατά την προσθήκη των νανοσωματιδίων μέχρι κλάσμα όγκου 50 wt% <sup>18</sup> .....	133
Εικόνα 46: Παραδείγματα θερμογραμμάτων DSC και υπολογισμού παραμέτρων μεταβάσεων.....	134
Εικόνα 47 : (α) Απόκριση της πόλωσης ενός τύπου διπόλων Debye σε διάφορες συχνότητες πεδίου και (β) διπόλων διαφορετικού χρόνου αποκατάστασης στην ίδια συχνότητα πεδίου. ....	138
Εικόνα 48: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση της συχνότητας όπως προβλέπεται από τα μοντέλα Debye, Cole-Cole, και Havriliak-Negami. ....	139
Εικόνα 49: Σχηματική αναπαράσταση του $\log \epsilon'' = f(\log f)$ για την συνάρτηση Havriliak – Negami. ....	140
Εικόνα 16: Χρωματογραφική συμπεριφορά μοριακής μάζας ως προς τον όγκο έκλουσης στο κρίσιμο σημείο.....	146
Εικόνα 17: Αριστερά, παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των γραμμικών πολυστυρενίων μαζί με τα κυκλικά ομόλογά τους μετά από κλασματοποίηση παρακολουθούμενη με απλές συμβατικές μεθόδους. Δεξιά, παρουσιάζεται ο αποτελεσματικός διαχωρισμός που επετεύχθη μετά από χρήση της LCCC. Οι μικρές κορυφές αντιστοιχούν στα γραμμικά πρόδρομα, τα οποία κάτω από αυτές τις συνθήκες εκκλύονται στον ίδιο χρόνο ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος. ....	147
Εικόνα 50: Αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. ....	149
Εικόνα 51: Γραμμή υψηλού κενού. ....	149
Εικόνα 52: Σχηματική απεικόνιση αντλίας διαχύσεως.....	150

Εικόνα 53: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής Ag-κενού, α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παρέχεται αδρανές αέριο, γ: παγίδα υγρού αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά. ....	153
Εικόνα 54: THF σε κράμα K/Na. Το χαρακτηριστικό βαθύ μπλε χρώμα αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη. ....	157
Εικόνα 55: Βαθμονομημένες αμπούλες για απόσταξη στυρενίου.....	159
Εικόνα 56: Καθαρισμός βουταδιενίου 1,3. ....	160
Εικόνα 57: Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης DPE.....	160
Εικόνα 58: Συσκευή καθαρισμού αιθυλενοξειδίου.....	162
Εικόνα 59: Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης 4-βινυλοβένζο χλωριδίου...	163
Εικόνα 60: Συσκευή παρασκευής απαρχητή s-BuLi.....	164
Εικόνα 61: Διάταξη απόσταξης διαλύτη (εξανίου) από το τμήμα καθαρισμού στον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού. ....	165
Εικόνα 62: Συσκευή αραίωσης. ....	166
Εικόνα 63: Συσκευή ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP) υπό κενό. ....	170
Εικόνα 64: Πειραματική διάταξη σχηματισμού νανοσωματιδίων και κυκλικών σε διαλύτη διβενζυλαιθέρα σε θερμοκρασία 250 °C και αποστακτική συσκευή διαλυτών πολύ υψηλού σημείου ζέσεως (Home made). ....	172
Εικόνα 65: Πειραματική διάταξη για πολυμερισμό ATRP υπό κενό.....	184
Εικόνα 66: Πειραματική διάταξη αντίδρασης “κλικ”. ....	186
Εικόνα 67: DSC TA Q200 DSC. ....	191
Εικόνα 68: Ρεόμετρα a) ARES FRTN1-2k της TA, USA, b) Physica 702 Anton Paar, Austria.....	194
Εικόνα 69: Γεωμετρία παράλληλων πλακών από ανοξείδωτο ασάλι διαμέτρου 8 mm (PP).....	195
Εικόνα 70: Γεωμετρία κώνου-πλάκας CPP. Πράσινο: κώνος, κόκκινο: δείγμα, μπλε: εξωτερικό περίβλημα <sup>135</sup> . ....	195

Εικόνα 71: Πείραμα σάρωσης τάσεων (Strain sweep test) για ένα ιξωδοελαστικό στερεό υλικό (αριστερά) και ένα ιξωδοελαστικό υγρό υλικό (δεξιά). .....	196
Εικόνα 72: Αριστερά: Nonocontrol BDS σε συνδυασμό με το quatro cryosystem υγρού αζώτου, Μέση: κυψελίδα Nonocontrol BDS-1200 για την εισαγωγή δείγματος, Δεξιά: σχηματική ανάλυση του Quatro Cryosystem. ....	197
Εικόνα 73: $^1\text{H}$ NMR μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου. ....	200
Εικόνα 74: SEC χρωματογραφήματα των γραμμικών και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων τους 1) PS-co-PBCB 1L-1N 2) PS-co-PBCB 4L-4N 3) PS-co-PBCB 7L-7N 4) PS-co-PBCB 9L-9N. ....	202
Εικόνα 75: Συγκεντρωτικό διάγραμμα SEC των δειγμάτων PS-co-PBCB (a) 1L, (b) 1N, (c) 4N, (d) 7N, (e) 9N με $M_n \sim 50k$ . ....	203
Εικόνα 76: Διάγραμμα ποσοστού μείωσης του φαινομενικού $M_{na}$ , από μετρήσεις SEC ( $\text{CHCl}_3$ ), των νανοσωματιδίων ως προς το ποσοστό σταυροσυνδέτη (BCB mol%) για τα δείγματα PS-co-PBCB 1N, 4N, 7N και 9N, με πραγματικό $M_n \sim 50 \text{ kg/mol}$ . ....	204
Εικόνα 77: Διάγραμμα μείωσης φαινομενικού μοριακού βάρους $M_{na}$ ως προς το πραγματικό, δύο σειρών νανοσωματιδίων, μία με ποσοστό (■) $\sim 5 \text{ mol\%}$ BCB (PS-co-PBCB 1N, 2N, 3N) και μία άλλη με (▲) $\sim 25 \text{ mol\%}$ BCB (PS-co-PBCB 5N, 6N, 7N, 8N). ....	205
Εικόνα 78: Σύγκριση μεγέθους (SEC) (a) προδρόμων γραμμικών PS-co-PBCB 1L, 2L, 3L με $\sim 5 \text{ mol\%}$ με (b) τα αντίστοιχα μονομοριακά νανοσωματίδια PS-co-PBCB 1N, 2N, 3N. ....	205
Εικόνα 79: $^1\text{H}$ NMR (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) α) του γραμμικού 4L με την χαρακτηριστική κορυφή των αλειφατικών πρωτονίων του βενζολυκυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm και β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου 4N. ....	207
Εικόνα 80: Τυπικό (α) $^1\text{H}$ NMR για διασυνδεδεμένο 1% PS-PDVB (από τους αρωματικούς δακτυλίους το 12% έχει την ομάδα της εφεδρίνης), (β) $^1\text{H}$ MAS NMR (magic angle spinning) για την ίδια ένωση <sup>136</sup> . ....	207
Εικόνα 81: $^1\text{H}$ NMR των νανοσωματιδίων (α) 1N, (β) 4N, (γ) 7N, (δ) 9N. Αυξανόμενου του ποσοστού mol% BCB παρατηρούμε και αύξηση της διεύρυνσης του background. ....	208

Εικόνα 82: Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους (reduced viscosity) ως προς την συγκέντρωση $\alpha$ σε διαλύτη THF, του γραμμικού 2-Isocyanatoethyl methacrylate-co-methyl methacrylate (ICEMA-co-MMA, 15 mol% NCO, ■ 150 k Da, ▲ 100 k Da) και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων τους (□, Δ) και $\beta$ σε διαλύτη $\text{CHCl}_3$ του (ICEMA-Sty) (♦ γραμμικού 10 mol% NCO, 72 kDa και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου <sup>24</sup> .....	209
Εικόνα 83: Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους $n_{sp}/c$ και $\ln n_r/c$ ως προς την συγκέντρωση, του γραμμικού πολυμερούς 8L.....	210
Εικόνα 84: Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους $n_{sp}/c$ και $\ln n_r/c$ ως προς την συγκέντρωση, του SCNP 8N.....	210
Εικόνα 85: Διαγράμματα DLS αριστερά: της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης και δεξιά: MSD (mean squared displacement) των ενώσεων (a) 9L και (b) 9N σε διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C και σε γωνία 90°.....	211
Εικόνα 86: α) εξάρτηση μοριακού βάρους - υδροδυναμικής ακτίνας των προδρόμων πολυμερών PS. Οι γραμμές ακολουθούν την σχέση $Rh, prec \propto M^{1/\nu_{prec}}$ . Με βάση τα πειραματικά δεδομένα $\nu_{prec}=0.52$ για τα γραμμικά PS. Οι θεωρητικές γραμμές, πράσινη-μπλε αντιστοιχούν στους εκθέτες $\nu=0.59$ (ιδανικός διαλύτης) και $\nu=1/3$ (σφαιρική διαμόρφωση). β) εξάρτηση μοριακού βάρους - υδροδυναμικής ακτίνας των SCNPs. Οι γραμμές ακολουθούν την σχέση $Rh, SCNP \propto M^{1/\nu}$ . Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, διακρίνουμε μία κατηγορία SCNPs για τα οποία $\nu=0.46$ και μία άλλη όπου $\nu=0.334$ . Οι θεωρητικές γραμμές, πράσινη-μπλε αντιστοιχούν στους εκθέτες $\nu=0.59$ (ιδανικός διαλύτης) και $\nu=1/3$ (σφαιρική διαμόρφωση) <sup>138</sup> .....	213
Εικόνα 87: Διασπορά των υδροδυναμικών ακτινών των προδρόμων PS-co-PBCB και των αντίστοιχων SCNPs. Οι αριθμοί σε κάθε σημείο αναφέρονται στους αριθμούς των SCNP του Πίνακα 9 <sup>138</sup> . Διαφορετικά σύμβολα έχουν χρησιμοποιηθεί για τα διάφορα SCNPs, όπως υποδεικνύεται, ανάλογα με την ενεργοποίηση μόνο της διαδικασίας $\alpha$ (τμηματική), μόνο τη τοπική διαδικασία $\beta^*$ ή και τις δύο $\alpha$ και $\beta^*$ (ανεξαρτήτως αν η $\beta^*$ , επηρεάζεται (crossover) ή όχι, από την $\alpha$ .....	213
Εικόνα 88: Συγκριτικά θερμογράμματα DSC κατά την θέρμανση για τα SCNP ( $\alpha$ ) με παρόμοιο μοριακό βάρος ~50 kg/mol αυξανόμενου του κλάσματος σταυροσυνδέτη BCB, CrF, και ( $\beta$ ) με παρόμοιο βαθμό σταυροσύνδεσης (μαύρο,	



~5 mol% – μπλε, ~ 20 mol%) και διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα αποτελέσματα αντιστοιχούν στη δεύτερη σάρωση μέτρησης (σάρωση 2), δηλαδή μετά τη διαγραφή του θερμικού ιστορικού, ενώ η θερμική ροή έχει κανονικοποιηθεί ως προς την μάζα του δείγματος. Οι προστεθείσες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν την αρχή και τέλος της περιοχής της υαλώδους μετάπτωσης<sup>138</sup>.....215

Εικόνα 89: Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , των SCNP ως προς το ποσοστό BCB (CrF mol%) και του  $M_n$  των γραμμικών προδρόμων μορίων. Οι προστεθείσες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οδηγοί για τα μάτια, ενώ τα βέλη σημειώνουν τη σχέση μεταξύ της πυκνότητας σταυροδεσμών και του  $M_n$  των προδρόμων PS-co-PVBCB. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τις τιμές μερικών πρόδρομων γραμμικών πολυμερών διαφόρων μοριακών βαρών  $M_n$ <sup>138</sup>.....215

Εικόνα 90: (a, b) Αποτελέσματα BDS (raw data) ως προς την εξάρτηση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon''$  (διηλεκτρικές απώλειες), ως προς την συχνότητα, στο συνολικό θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων, για τα δείγματα  $M_n$  45 kg/mol, CrF 26 mol% και  $M_n$  330 kg/mol, Crf 4.8 mol%. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες όπου εμφανίζονται οι συνεργασιακοί μηχανισμοί χαλάρωσης  $\alpha_{loose,NP}$  και  $\alpha_{dense,NP}$  και οι τοπικού-τύπου μηχανισμοί  $\beta^*$ . Στα (c, d) παρουσιάζονται παραδείγματα ανάλυσης των σύνθετων φασμάτων μέσω όρων Havriliak-Negami για τις κορυφές χαλάρωσης και ευθείων γραμμών για φαινόμενα που σχετίζονται με την αγωγιμότητα<sup>138</sup>.....217

Εικόνα 91: Διαγράμματα Arrhenius (ενεργοποίησης) για τα SCNPs, επιδεικνύοντας την συνεργασιακή και τοπικού-τύπου δυναμική ( $\alpha$  και  $\beta^*$  αντίστοιχα) χαλάρωση. Οι καμπύλες και ευθείες γραμμές που συνδέουν τα πειραματικά δεδομένα είναι προσαρμογές (fitting) των εξισώσεων Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH) και Arrhenius, αντίστοιχα. Στο (a) η προστιθέμενη διακεκομμένη γραμμή (10) αντιστοιχεί στη χαλάρωση  $\beta^*$  του δείγματος 10, (rigid SCNP  $M_{n,prec}=178$  kg/mol και CrF=34 mol%, όχι  $T_g$ )......218

Εικόνα 92: "Διάγραμμα φάσεων" δυναμικής/χαλάρωσης για τα SCNPs με βάση τη μοριακή τους δυναμική σε τήγμα. Τα SCNPs βρίσκονται στην περιοχή του διαγράμματος σύμφωνα με το  $M_n$  των προδρόμων PS-co-PVBCB και του CrF. Διαφορετικά σύμβολα έχουν χρησιμοποιηθεί για τα διάφορα SCNPs, όπως υποδεικνύεται, ανάλογα με την ενεργοποίηση μόνο της διαδικασίας  $\alpha$  (τμηματική), μόνο τη τοπική διαδικασία  $\beta^*$  ή και τις δύο  $\alpha$  και  $\beta^*$  (ανεξαρτήτως αν η  $\beta^*$ ,

επιηρεάζεται (crossover) ή όχι, απο την $\alpha$ . Οι διακεκομμένες γραμμές οριοθετούν τις περιοχές αυτού του "διαγράμματος φάσεων" με βάση τη μοριακή δυναμική των SCNPs, όπως χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση τόσο της κινητικότητας ( $\alpha$ ) όσο και της ( $\beta^*$ ) [ $\alpha + \beta^*$ περιοχή, πυκνά (dense) NP] ή μόνο την κινητικότητα ( $\alpha$ ) [χαλαρά (loose) NP] ή μόνο την ( $\beta^*$ ), άκαμπτα (rigid) NP <sup>138</sup> .....	222
Εικόνα 93: Master καμπύλες της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) των χαλαρών (loose) νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol% με μοριακά βάρη (57, 140, 330 kg/mol).....	224
Εικόνα 94: α) Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης $a_T$ , $b_T$ ως προς την θερμοκρασία $T$ (τύπου WLF, διακεκομμένη γραμμή) και β) διάγραμμα σύνθετου ιξώδους ως προς την συχνότητα των τριών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol% (57 kg/mol (μαύρο), 140 kg/mol (μπλέ), 330 kg/mol (γαλάζιο)). .....	224
Εικόνα 95: Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) ως προς την συχνότητα για ( $\alpha$ ) και ( $\beta$ ) ασθενώς (2.5 mol%) και σφιχτά (20 mol%) διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια αντίστοιχα, στους 170 °C <sup>53</sup> .....	225
Εικόνα 96: Διαγράμματα σύνθετου ιξώδους ως προς την συχνότητα στους 170 °C για α) χαλαρά διασυνδεδεμένα SCNPs, β) σφιχτά διασυνδεδεμένα SCNPs <sup>53</sup> ...	226
Εικόνα 97: TGA πολυστυρενίου σε ατμόσφαιρα αζώτου (9 °C/min) και αέρα (8.2 °C/min) <sup>146</sup> .....	228
Εικόνα 98: TGA διάγραμμα του γραμμικού PS-co-PBCB 22 mol% ( $M_n=45$ kg/mol) <sup>148</sup> .....	229
Εικόνα 99: TGA γραμμικού PBCB (60k) σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα <sup>132</sup> ....	230
Εικόνα 100: TGA των PS-co-PBCB ( $\alpha$ ),( $\beta$ ) 22 mol% γραμμικών πολυμερών σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και αέρα αντίστοιχα, ( $\gamma$ ),( $\delta$ ) SCNP 22 mol% σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> και αέρα αντίστοιχα και ( $\epsilon$ ) SCNP 46 mol% σε ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> .....	232
Εικόνα 101: Διαγράμματα TGA όλων των δειγμάτων μαζί.....	232
Εικόνα 102: Διηλεκτρικός χάρτης (γραφήματα Arrhenius) για τα μείγματα 5 wt% και 18 wt% ασθενώς (loose) διασταυρωμένων νανοσωματιδίων (5 mol%, 57 kg/mol) με PS (62 kg/mol). .....	236
Εικόνα 103: SEC χρωματογραφήματα των ενώσεων: α)-κόκκινο [Σχήμα 44 ένωση (c)] αρχικό γραμμικό PS- <i>b</i> -(PS-co-PBCB) με προσμίξεις των ενώσεων [Σχήμα 44	

ένωση (a),(b)], b)-πράσινο κλασματοποιημένο γραμμικό PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) και c)-μπλε SCNP-1 tail.....	239
Εικόνα 104: <sup>1</sup> HNMR (CDCl <sub>3</sub> ) φάσμα του πολυστυρενικού μακροαπαρχητή (δομή (b) του σχήματος 44). $\delta$ 7.31-6.2 (m, ArH), 4.58 (d, CH <sub>2</sub> OAr), 3.27 (d, CH), 2.2 (m, CH), 1.59 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.56 (s, H <sub>2</sub> O), 1.54 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.42 (m, CH), 1.28 (d, CH <sub>3</sub> ), 1.036 (s, t-Bu), 0.90 (d, CH <sub>3</sub> ), 0.78 (s, t-Bu), 0.53 (d, CH <sub>3</sub> ) και 0.21 (d, CH <sub>3</sub> ). ....	240
Εικόνα 105: Master curve με βάση το γενικευμένο μοντέλο Maxwell, του γραμμικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) ( $T_{ref} = 130^\circ\text{C}$ ).....	243
Εικόνα 106: Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης $a_T$ , $b_T$ ως προς την θερμοκρασία $T$ (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) και δεξιά, γράφημα Van Gurp-Palmen του γραμμικού PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) ( $G_{N0} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).....	243
Εικόνα 107: Δυναμικό διάγραμμα ( $T_{ref} = 130^\circ\text{C}$ ) του γραμμικού PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish. ....	245
Εικόνα 108: Master καμπύλη του PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) (SCNP-1 tail) με $T_{ref} = 180^\circ\text{C}$ . Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι κλίσεις αναφοράς της τερματικής περιοχής (terminal region). ....	246
Εικόνα 109: Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης $a_T$ , $b_T$ ως προς την θερμοκρασία $T$ (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) και δεξιά, διάγραμμα van Gurp-Palmen του πολυμερούς PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) SCNP-1 tail. ....	246
Εικόνα 110: Σύγκριση Master καμπυλών πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς και αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB). ....	247
Εικόνα 111: Διαγράμματα Arrhenius των PS 12 kg/mol, SCNPs PS- <i>co</i> -PBCB (26 mol%, 45 kg/mol) και PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) ....	248
Εικόνα 112: Χρωματογραφήματα SEC του (a) γραμμικού PBCB και του αντίστοιχου (b) νανοσωματιδίου. ....	251
Εικόνα 113: Φάσματα <sup>1</sup> HNMR (CDCl <sub>3</sub> ) (α) του γραμμικού PBCB και (β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.....	251
Εικόνα 114: Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius μονομοριακών νανοσωματιδίων με μεταβλητό ποσοστό (mol%) BCB, (5, 22, 46, 100 mol%).....	252
Εικόνα 115: Χρωματογραφήματα SEC (CHCl <sub>3</sub> ) του PS- <i>b</i> -PBCB a) γραμμικό, b) αρχικό (SCNP-1 tail) με διμερή c) κλασματοποιημένο καθαρό (SCNP-1 tail)....	254

Εικόνα 116: $^1\text{H}$ NMR φάσματα του PS- <i>b</i> -PBCB, α) γραμμικού και β) SCNP(α)-1 tail. ....	256
Εικόνα 117: Διαγράμματα Arrhenius των PS 12 kg/mol, SCNP-1 tail (PS- <i>b</i> -PBCB), SCNP (PS- <i>co</i> -PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol), μίγμα 50 mol% SCNP (PS- <i>co</i> -PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol) με 50 mol% (PS, 12.5 kg/mol).....	256
Εικόνα 118: Διηλεκτρική (BDS) των νανοσωματιδίων PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB), PS- <i>b</i> -PBCB. ....	258
Εικόνα 119: SEC ( $\text{CHCl}_3$ ) χρωματογραφήματα του (α) γραμμικού PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol, $M_n\text{PBCB} \sim 14 \text{ kg/mol}$ ) και (β) της αντίστοιχης νανομονομοριακής δομής (νανοσωματίδιο – 2 αλυσίδες).....	260
Εικόνα 120: Φάσματα $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) του (α) γραμμικού PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol, $M_n\text{PBCB} \sim 14 \text{ kg/mol}$ ) και (β) της αντίστοιχης νανομονομοριακής δομής (SCNP-2 tails). ....	261
Εικόνα 121: Master καμπύλη του γραμμικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 106 kg/mol ( $T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	263
Εικόνα 122: Αριστερά: διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης $a_T$ , $b_T$ ως προς την θερμοκρασία $T$ (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) του γραμμικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 106 kg/mol (WLF). Δεξιά: Διάγραμμα Van Gurp-Palmen (θερμορεολογικά απλό). ....	263
Εικόνα 123: Master Curve του γραμμικού PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 106 kg/mol με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish ( $T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	264
Εικόνα 124: Master καμπύλη του νανοσωματιδίου PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol) με $T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Οι μαύρες γραμμές είναι τα δεδομένα ερπυσμού και οι διακεκομμένες είναι οι κλίσεις αναφοράς στην τερματική περιοχή (terminal region). ....	265
Εικόνα 125: Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης $a_T$ , $b_T$ ως προς την θερμοκρασία $T$ (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή), της νανοδομής PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 106 kg/mol. Δεξιά: Με βάση το γράφημα Van Gurp-Palmen η νανοδομή είναι θερμορεολογικά απλά. ....	266
Εικόνα 126: Δυναμικά διαγράμματα των γραμμικών αλυσίδων PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 Kg/mol) (πράσινο) και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων με 2 αλυσίδες PS (μπλε).....	266

Εικόνα 127: Μεταβατικό διατμητικό ιξώδες σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ) για τα νανοσωματίδια PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol) σε θερμοκρασία $T = 150$ °C. Οι ρυθμοί διάτμησης είναι 0.1, 0.178, 0.316, 0.562, 1, 1.78, 3.16, 5.62, 10 και 17.8 s <sup>-1</sup> από πάνω προς τα κάτω. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (LVE).....	268
Εικόνα 128: Αριστερά: Σύνθετο ιξώδες (complex viscosity) (κόκκινο) και ιξώδες διάτμησης (steady shear viscosity) (μαύρο) του νανοσωματιδίου PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS συναρτήσει της συχνότητας και του ρυθμού διάτμησης, αντίστοιχα. Δεξιά: Μέγιστη παραμόρφωση ( $\gamma_{max}$ ) (max strain) του νανοσωματιδίου PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης.....	268
Εικόνα 129: Μέγιστη παραμόρφωση του νανοσωματιδίου PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol) ως προς τους αριθμούς αριστερά Weissenberg και δεξιά Rouse-Weissenberg. ....	270
Εικόνα 130: Σύγκριση μεταξύ μέγιστου/σταθερού ιξώδους ως προς το $WiR$ μεταξύ νανοσωματιδίου PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (106 kg/mol) και των γραμμικών PS 45, 75, 126 kg/mol $T_{ref} = 140$ °C.....	271
Εικόνα 131: BDS διαγράμματα ενεργοποίησης (Arrhenius plots) για τα νανοσωματίδια PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS με μοριακά βάρη 49 kg/mol και 106 kg/mol. ....	273
Εικόνα 132: BDS διάγραμμα ενεργοποίησης του γραμμικού tr-PS-N3 (κόκκινο), του αρχικού κυκλικού (c-PS), με ~28% γραμμικές προσμίξεις (πράσινο) και τέλος του καθαρού κυκλικού (R-PS) (μαύρο). ....	273
Εικόνα 133: SEC χρωματογράφημα των α) γραμμικού εμβολιασμένου (PS- <i>co</i> -PBCB)- <i>g</i> -PS β) νανοσωματιδίου (PS- <i>co</i> -PBCB)- <i>g</i> -PS και γ) γραμμικού PS- <i>co</i> -PCMS- <i>co</i> -PBCB. ....	276
Εικόνα 134: <sup>1</sup> HNMR (CDCl <sub>3</sub> ) α) γραμμικού PS- <i>co</i> -PCMS- <i>co</i> -PBCB, $M_n=155$ kg/mol, $I=1.3$ , $St=96.4$ mol%, $BCB=2.3$ mol%, $CMS=1.3$ mol% και β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους. ....	276
Εικόνα 135: BDS διαγράμματα ενεργοποίησης (Arrhenius) της νανοδομής (PS- <i>co</i> -PBCB)- <i>g</i> -PS. ....	277
Εικόνα 136: Χρωματογραφήματα (SEC) του PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB (32 kg/mol) α) γραμμικού, β) κυκλικού με προσμίξεις διμερών και πρόδρομων μορίων και γ) κυκλικού μερικώς καθαρισμένου με κλασματοποίηση.....	279

Εικόνα 137: Φάσματα $^1\text{H}$ NMR του α) δειγματολήπτη PBCB- <i>b</i> -PS, β) γραμμικού PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB (15 kg/mol), και γ) του αντίστοιχου κυκλικού. ....	280
Εικόνα 138: Ιξωδομετρικό διάγραμμα Huggins των (■) γραμμικών PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB και των αντίστοιχων (●) κυκλικών πολυμερών. Μαύρα (15 kg/mol), κόκκινα (32 kg/mol), πράσινα (110 kg/mol). ....	282
Εικόνα 139: Χρωματογράφημα SEC α) του γραμμικού $\Xi$ -PS-Br και β) του αντίστοιχου κυκλικού (όχι καθαρού). (Taihyun Chang-Department of Chemistry Pohang University of Science and Technology Pohang, South Korea). ....	284
Εικόνα 140: Διαγράμματα DSC γραμμικού και κυκλικού πολυστυρενίου 15.5 kg/mol. ....	285
Εικόνα 141: Φάσμα FTIR του γραμμικού (a) tr-PS-Br, (b) tr-PS-N <sub>3</sub> και (c) του αντίστοιχου κυκλικού (c-PS). ....	285
Εικόνα 142: Φάσματα $^1\text{H}$ NMR (CDCl <sub>3</sub> ), από πάνω προς τα κάτω, των α) απαρχητή ATRP, β) tr-PS-Br, γ) tr-PS-N <sub>3</sub> , δ) κυκλικό c-PS. ....	287
Εικόνα 143: Ανάλυση RPLC σε διάφορες θερμοκρασίες του αρχικού κυκλικού πολυστυρενικού δείγματος (Taihyun Chang). ....	288
Εικόνα 144: Floudas και Monteiro, BDS διαγράμματα ενεργοποίησης του γραμμικού (μπλε) και κυκλικού (κόκκινο) πολυστυρενίου αποτυπώνοντας την α) συνεργασιακού τύπου δυναμική, ο πιο αργός μηχανισμός στο κυκλικό PS δείχνεται με κόκκινους κύκλους και β) την συνεργασιακού και τοπικού-τύπου δυναμική <sup>31</sup> . ....	289
Εικόνα 145: BDS διάγραμμα ενεργοποίησης των κυκλικών PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB. ....	290
Εικόνα 146: BDS διάγραμμα ενεργοποίησης του γραμμικού tr-PS-N <sub>3</sub> (κόκκινο), του αρχικού κυκλικού (c-PS), με ~28% γραμμικές προσμίξεις (πράσινο) και τέλος του καθαρού κυκλικού (R-PS) (μαύρο). ....	291
Εικόνα 147: Χρωματογράφημα SEC του αρχικού αστεριού με κλάδο (μπλε) και του καθαρού αστεριού μετά από κλασματοποιήσεις (κόκκινο). ....	292

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χημεία Ομοιοπολικών δεσμών για την σύνθεση SCNPs <sup>7</sup> .....	64
Πίνακας 2: Χημεία δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών, για την σύνθεση SCNPs <sup>7</sup> . .....	70
Πίνακας 3: Χημεία μη ομοιοπολικών δεσμών για την σύνθεση SCNPs <sup>7</sup> . ....	72
Πίνακας 4: $\theta$ συνθήκες πολυστυρενίου. ....	83
Πίνακας 5: Χρόνοι χαλάρωσης των τριών μορφών της ύλης.....	106
Πίνακας 6: Τιμές του κρίσιμου μοριακού βάρους, όπου συμβαίνουν διαπλοκές, $M_c$ για διάφορα πολυμερή.....	108
Πίνακας 7: Εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από το μοριακό βάρος, ανάλογα με την κατάσταση του πολυμερικού υγρού. ....	108
Πίνακας 8: Αποτελέσματα NMP, με απαρχητή N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1- phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl)hydroxylamine υπό κενό στους 125 °C, για 6 h. .....	169
Πίνακας 9: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών πολυμερών PS-co-PBCB και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων.....	201
Πίνακας 10: Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών και ποσοστού μείωσης του φαινομενικού μοριακού βάρους ( $M_{na}$ ), νανοσωματιδίων PS-co- PBCB με $M_n \sim 50 \text{ kg/mol}$ . ....	204
Πίνακας 11: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας του γραμμικού PS-co-PBCB 22 mol% ( $M_n = 89 \text{ kg/mol}$ ) και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου.....	211
Πίνακας 12: Αποτελέσματα DSC $T_g$ , $\Delta C_p$ των SCNPs .....	216
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol%, στα οποία έγινε ρεολογία. ....	223
Πίνακας 14: Πολυμερή στα οποία έγινε TGA ανάλυση.....	230
Πίνακας 15: Αποτελέσματα TGA διατριβής και βιβλιογραφίας. ....	233
Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά μειγμάτων SCNPs – PS.....	235
Πίνακας 17: Μοριακά χαρακτηριστικά γραμμικού PS- <i>b</i> -(PS-co-PBCB) και αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα. ....	240

Πίνακας 18: Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων PS, SCNP (PS- <i>co</i> -PBCB), SCNP-1 tail (PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB)) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής τους με BDS. ....	247
Πίνακας 19: Μοριακά χαρακτηριστικά του γραμμικού PS- <i>b</i> -PBCB και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS.....	254
Πίνακας 20: Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων PS, SCNP, (SCNP-1 tail) και ενός μίγματος [SCNP]:[PS]=1:1 mol, στα οποία πραγματοποιήθηκε δυναμική μελέτη σε τήγμα, με BDS.....	255
Πίνακας 21: Μοριακά χαρακτηριστικά των PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS γραμμικών και αντίστοιχων νανοδομών (νανοσωματίδιο - δύο αλυσίδες).....	260
Πίνακας 22: Αριθμοί Weissenberg και Rouse-Weissenberg. ....	270
Πίνακας 23: Μοριακά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων με 2 αλυσίδες PS (PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής τους με BDS.....	272
Πίνακας 24: Μοριακά χαρακτηριστικά του γραμμικού PS- <i>co</i> -PCMS- <i>co</i> -PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS- <i>co</i> -PBCB)- <i>g</i> -PS και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους. ....	275
Πίνακας 25: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB και των αντίστοιχων κυκλικών μορίων.....	278
Πίνακας 26: Ποσότητες δειγμάτων PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB στα οποία έγινε ιξωδομετρία.....	281
Πίνακας 27: Αποτελέσματα ιξωδομετρίας των γραμμικών PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB πολυμερών και των αντίστοιχων κυκλικών τους. ....	281
Πίνακας 28: Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων tr-PS-Br, tr-PS-N <sub>3</sub> , c-PS ..	284
Πίνακας 29: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεριών πολυστυρενίου.....	292



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το σύνολο των πειραμάτων για την παρούσα διδακτορική διατριβή, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μέρος των μετρήσεων και του χαρακτηρισμού των δειγμάτων, όπως η Δυναμική Σκέδαση Φωτός, η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης και η Ρεολογία έγιναν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης, από την μεταπτυχιακό Cutrano Marta και την υποψήφια διδάκτωρ Χριστίνα Πυρομάλη υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Βλασσόπουλου Δημήτρη. Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου και η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης έγιναν στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο Τομέα Φυσικής υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Κυρίτση Απόστολου, από τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Παναγιώτη Κλώνο. Τέλος, η υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του καθηγητή Taihyun Chang (Department of Chemistry Pohang University of Science and Technology (POSTECH) Pohang, South Korea).



## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλματώδης πρόοδος της επιστήμης των πολυμερών, καθώς και η πληθώρα των εφαρμογών της, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για τη σύνθεση πολυμερών και σύνθετων μακρομορίων με νέες αρχιτεκτονικές και ιδιότητες. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο ανάπτυξης έκαναν την εμφάνισή τους και τα μονομοριακά ή οργανικά νανοσωματίδια<sup>1-5</sup>. Ουσιαστικά κινητήριοι δύναμη υπήρξε η ελπίδα για μίμηση των πιο διαδεδομένων και εξαιρετικά καλά καθορισμένων πολυμερών στη φύση, των πρωτεϊνών. Τα μονομοριακά νανοσωματίδια (single chain nanoparticles, SCNPs), είναι καλά καθορισμένα πολυμερικά συστήματα, αναφορικά με το μέγεθος ( $R_h$  μεταξύ 2.5 nm και 13 nm) και τη διάταξη των χαρακτηριστικών τους ομάδων, ενώ συντίθενται μέσω ενδομοριακών σταυροδεσμών μεταξύ των μονομερικών μονάδων τους<sup>6-8</sup>. Η σημαντικότητα των SCNPs προκύπτει από το γεγονός ότι το μέγεθος και η μορφολογία τους, επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο των ίδιων όσο και των μιγμάτων τους πχ. διαφορετικές διηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, ρεολογικές, κτλ. ιδιότητες. Επιπροσθέτως, ο έλεγχος του τρόπου σύνθεσής τους (αναστρέψιμη ή μη ενδο-αλυσιδωτή σύνδεση) ανοίγει ένα πολύ μεγάλο πεδίο ως προς τη χρήση τους ως καταλυτικά νανοαντιδραστήρια, αισθητήρες, οχήματα χορήγησης φαρμάκων στη νανοϊατρική και ούτω καθεξής<sup>9-13</sup>.

Το 1906 ο Einstein<sup>14</sup> δημοσίευσε ότι, όταν προστεθούν σωματίδια σε υγρά, ή και σε γραμμικά πολυμερή, η παρατηρούμενη αύξηση του ιξώδους είναι αποκλειστικά συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ( $\phi$ ) και του ιξώδους του υγρού. Από τότε η θεωρία του Einstein έχει αποδειχθεί πολλές φορές, ακόμα και στις περιπτώσεις των νανοσύνθετων πολυμερών-φυλλόμορφων πυριτιούχων νανοσύνθετων (clay)<sup>15</sup>. Η εικόνα αυτή όμως διαφοροποιείται, όταν μικρά σωματίδια διασπείρονται μέσα σε πολυμερή, όπου λόγω του μεγέθους τους και της επιφανειακής μορφολογίας τους, όπως είδαμε, επηρεάζουν τόσο τις μηχανικές όσο και τις δυναμικές (ιξώδες) ιδιότητες του μίγματος. Χαρακτηριστικά, ο Mayo και οι συνεργάτες του<sup>16</sup> έδειξαν πώς αλλάζουν τα κεραμικά υλικά, από εύθραυστα σε όλκιμα κατά την προσθήκη σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 15 nm. Ενώ με παρόμοιο τρόπο, ο Robert<sup>17</sup> με τους συνεργάτες του, παρατήρησαν σε Μείγματα γραμμικών πολυμερών με πυριτικά σωματίδια ακτίνας ~0.35 nm, μείωση του ιξώδους· η ερμηνεία ήταν ότι αυτές οι δομές συμπεριφέρονται περισσότερο σαν διαλύτης παρά σαν σωματίδια.

Ακολούθησε, η εργασία των Mackay, Hawker<sup>18</sup> κατά την οποία Μείγματα πολυστυρενικών μονομοριακών νανοσωματιδίων ( $\approx 3-5$  nm) με γραμμικά πολυστυρένια εμφάνισαν μικρότερο ιξώδες σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή.

Πειραματικές μελέτες και μοριακές προσομοιώσεις, αποσαφήνισαν τη μορφολογία και τη δυναμική αυτών των νανοδομών, κυρίως σε διάλυμα<sup>14,15-19</sup>. Συγκεκριμένα, SCNPs που έχουν συντεθεί με τις καθιερωμένες μεθόδους σύνθεσης, μέσω ενδομοριακών ομοιοπολικών δεσμών, παρουσιάζουν αραιή διαμόρφωση και βραδύτερη δυναμική, λόγω της αυξημένης εσωτερικής τριβής, σε σχέση με εκείνη των αντίστοιχων προδρόμων γραμμικών αλυσίδων. Ωστόσο, η δυναμική των SCNPs σε κατάσταση τήγματος έχει ερευνηθεί πολύ λίγο πειραματικά<sup>18,23,25,26</sup>, ενώ οι μελέτες προσομοίωσης βοηθούν κυρίως, στην κατανόηση των ιδιοτήτων τους<sup>22,23,27</sup>. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, αυτό που επικρατεί ως προς τη μορφολογία των SCNPs σε τήγμα είναι, ότι λόγω της μοριακής αρχιτεκτονικής τους (μόνιμοι βρόγχοι ενωμένοι με ευκίνητα τμήματα της αλυσίδας), υιοθετούν μορφοκλασματικές σφαιρικές διαμορφώσεις (fractal globular conformations)<sup>23</sup>, μία εικόνα παρόμοια με αυτή των εγγενώς ανοργάνωτων πρωτεϊνών (IDPs, internal disordered proteins)· πρωτεΐνες χωρίς τριτοταγή δομή, με τοπικά οργανωμένες περιοχές δευτεροταγούς δομής ( $\alpha$ -έλικες,  $\beta$ -πτυχώσεις), ενωμένες μεταξύ τους με ανοργάνωτα ευέλικτα τμήματα. Οπότε όπως είναι λογικό, η συνολική δυναμική της αλυσίδας (ρευστότητα) εξαρτάται άμεσα από το βαθμό και την έκταση της μορφοκλασματικής ετερογένειας εντός της αλυσίδας<sup>26</sup>. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των SCNPs σε κατάσταση τήγματος, έχουν προσελκύσει την προσοχή της έρευνας τα τελευταία χρόνια, ως νάνο-αντικείμενα, στην ανάπτυξη των επονομαζόμενων νανοσύνθετων πολυμερών "all-polymer nanocomposites"<sup>18,28</sup>.

Μία άλλη κατηγορία πολυμερών που έχουν προσεγγίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών, είναι τα κυκλικά πολυμερή. Λόγω απουσίας άκρων εμφανίζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες σε διάλυμα και κατάσταση τήγματος (bulk), σε σχέση με τα γραμμικά ομολογά τους. Αυτό, μαζί με την διαφορετική διαμόρφωσή τους λόγω των μεγαλύτερων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων έχει ως αποτέλεσμα τα κυκλικά να έχουν διαφορετικές ιδιότητες, όπως υψηλότερη πυκνότητα, χαμηλότερο εσωτερικό ιξώδες, χαμηλότερο συντελεστή τριβής, υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως, υψηλότερη LCST (κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης), αυξημένο ρυθμό κρυστάλλωσης,

μικρότερο υδροδυναμικό όγκο και υψηλότερο δείκτη διάθλασης<sup>29</sup>. Ο υπολογισμός αυτών των ιδιοτήτων καθώς και η μελέτη της δυναμικής των κυκλικών πολυμερών ουσιαστικά έγινε εφικτή μετά την εμφάνιση της τεχνικής της υγρής χρωματογραφίας σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC)<sup>30</sup>, λόγω της απαίτησης για πολύ υψηλής καθαρότητας (>99%) δείγματα.

Σε μία πολύ γενική προσέγγιση, μπορούμε να θεωρήσουμε τα κυκλικά πολυμερή, σαν το κατώτατο όριο των μονομοριακών νανοσωματιδίων, με βαθμό σταυροσύνδεσης ένα, με πολύ καλά εντοπισμένο το σημείο σταυροσύνδεσης μέσα στην αλυσίδα (μεταξύ των δύο πολυμερικών άκρων). Παρατηρώντας την βιβλιογραφία διαπιστώνουμε ότι υπάρχουν ελάχιστες αναφορές διηλεκτρικής μελέτης κυκλικών μορίων<sup>31,32</sup> και νανοσωματιδίων σε τήγμα. Αποτελεί λοιπόν, μεγάλη πρόκληση η σύνθεση καλά καθορισμένων, απλής και πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, μονομοριακών νανοδομών (SCNP, SCNP-1 tail, SCNP-2 tails) και κυκλικών πολυμερών και κατ' επέκταση, σύνθεση μιγμάτων τους με πολυμερή, απλής και πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής δομής (γραμμικά, αστέρια) και στην συνέχεια η ρεολογική και διηλεκτρική μελέτη τους.

Τα παραπάνω ουσιαστικά αποτέλεσαν και το κίνητρο ώστε να πραγματοποιηθεί η παρούσα διατριβή. Έγινε σύνθεση καλά καθορισμένων μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-*co*-PBCB<sup>6</sup> (PS: πολυστυρένιο, PBCB: πολυ βινυλοβενζο κυκλοβουτένιο) με μεταβλητό μοριακό βάρος και ποσοστό διασταυρωτή (BCB) με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP, nitroxide mediated polymerization)<sup>33,34</sup>. Ενώ ανιονικά,<sup>35,36</sup> έγινε η σύνθεση πέντε νέων νανοδομών (PS-*b*-(PS-*co*-PBCB), PS-*b*-PBCB, PS-*b*-PBCB-*b*-PS). Ο σχηματισμός τους, πραγματοποιήθηκε υπό αδρανείς συνθήκες, σε μεγάλη αραιώση, μέσω μιας ενδομονομοριακής θερμικής κυκλοπροσθήκης τύπου [4+4] Diels Alder μεταξύ των BCB, σε υψηλή θερμοκρασία (250 °C)<sup>6</sup>. Οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (<sup>1</sup>H NMR), δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ιξωδομετρία (Viscometry), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA), ρεολογία (Rheology), διηλεκτρική φασματοσκοπία ευρείας ζώνης (BDS). Επιπλέον, παρασκευάστηκαν Μείγματα των SCNPs με γραμμικά πολυστυρένια με σκοπό την ρεολογική και διηλεκτρική μελέτη τους.

Στην συνέχεια, έγινε ανιοντικά, η σύνθεση τριών κυκλικών πολυμερών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB όπου χαρακτηρίστηκαν με SEC, <sup>1</sup>H NMR, DSC, ιξωδομετρία και BDS. Η κυκλοποίηση πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο όπως και η σταυροσύνδεση των SCNPs. Έγιναν πολλές προσπάθειες (πχ. κλασματοποίηση, LCCC) για τον πλήρη καθαρισμό των δειγμάτων από τις γραμμικές προσμίξεις, χωρίς όμως αποτέλεσμα. Έτσι, η απαίτηση για καθαρό κυκλικό πολυμερές (καθαρότητα>99%) μας οδήγησε στην σύνθεση<sup>37</sup>, με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP: atom transfer radical polymerization)<sup>38</sup> του γραμμικού πρόδρομου μορίου και στη συνέχεια μέσω μιας αντίδρασης “κλικ” του αντίστοιχου κυκλικού. Τέλος, το καθαρό κυκλικό προϊόν ανακτήθηκε, με υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC). Για το χαρακτηρισμό του πρόδρομου γραμμικού και του αντίστοιχου κυκλικού χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι: SEC, <sup>1</sup>H NMR, FTIR, DSC, ενώ η δυναμική του σε τήγμα μελετήθηκε με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS).

Συνολικά, σε αυτή τη διατριβή συντέθηκαν νέες ενώσεις με διαφορετικές ρεολογικές και διηλεκτρικές ιδιότητες, ενώ νέα στοιχεία ήρθαν στο φως, σχετικά με την δυναμική των μονομοριακών νανοσωματιδίων και των κυκλικών πολυμερών σε μορφή τήγματος, σε ένα αχαρτογράφητο και σχετικά νέο πεδίο της επιστήμης.

## 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Ανιοντικός πολυμερισμός

Οι τεχνικές «ζωντανού» πολυμερισμού, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη αντιδράσεων τερματισμού οδηγούν στη σύνθεση προϊόντων με καλό έλεγχο της μακρομοριακής δομής, στενή κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ομοιογένεια σύστασης. Κυρίαρχη θέση στον τομέα αυτό κατέχει ο ανιοντικός πολυμερισμός με τη βοήθεια του οποίου έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση πρότυπων πολυμερών εξαιρετικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής<sup>35,36</sup>.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ίσως τον πιο διαδεδομένο και περισσότερο μελετημένο τρόπο «ζωντανού» πολυμερισμού. Για να χαρακτηριστεί ένας πολυμερισμός σαν «ζωντανός», θα πρέπει να ικανοποιούνται όλα τα παρακάτω κριτήρια:

1. Πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς,
2. Γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση του πολυμερισμού,
3. Στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους,
4. Μικρή κατανομή μοριακών βαρών,
5. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με την διαδοχική προσθήκη μονομερών.

Ανήκει στην κατηγορία των αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού και πραγματοποιείται με την προσθήκη μονομερών σε ενεργά κέντρα που φέρουν μερικό ή ολικό αρνητικό φορτίο. Το κύριο χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού είναι η έλλειψη του σταδίου τερματισμού. Αποτελείται από δυο στάδια: α) το στάδιο της έναρξης και β) το στάδιο της διάδοσης. Στην περίπτωση που το στάδιο της έναρξης είναι πολύ γρηγορότερο από το στάδιο της διάδοσης, προκύπτουν ομοπολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Κατά συνέπεια, το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών που προκύπτουν είναι ελεγχόμενο και προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{g r_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (2.1)$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού ( $I < 1.1$ ) εξασφαλίζεται από τη μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης ως προς την ταχύτητα διάδοσης. Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη. Ο απαρχητής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη δραστικότητα του μονομερούς σε πυρηνόφιλη προσβολή. Το στυρένιο και τα διένια δε σταθεροποιούν έντονα το αρνητικό φορτίο γιατί έχουν σχετικά ασθενείς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και απαιτούν ένα πολύ ισχυρό πυρηνόφιλο, όπως είναι τα αλκυλοκαρβανιόντα. Άλλα μονομερή όπως π.χ. οι μεθακρυλικό εστέρες έχουν ισχυρούς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να μπορούν να πολυμεριστούν από ασθενέστερα πυρηνόφιλα, όπως π.χ. τα αλκοξειδικά ανιόντα και το ανιόν του 1,1-διφαινυλο-εξυλολιθίου. Οι οργανολιθιακές ενώσεις αποτελούν μερικούς από τους πιο συνηθισμένους απαρχητές για τον πολυμερισμό στυρενίου και διενίων, λόγω κυρίως και της διαλυτότητάς τους στους υδρογονανθρακικούς διαλύτες που είναι οι διαλύτες πολυμερισμού των περισσότερων μη πολικών μονομερών<sup>39</sup>. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις των άλλων αλκαλίων είναι πολύ λίγο διαλυτές στους υδρογονάνθρακες, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν σε περισσότερο πολικούς διαλύτες, όπως είναι π.χ. το τετραϋδροφουράνιο (THF).

Τα μονομερή τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: βινυλικού τύπου, διενικού τύπου και κυκλικά μονομερή<sup>40,41</sup>. Ο περιορισμένος αριθμός των μονομερών, οι χρονοβόρες διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων (μονομερών, απαρχητών, διαλυτών), οι απαιτητικές συνθήκες (υψηλό κενό για αποκλεισμό οξυγόνου, υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα) καθώς επίσης η χρησιμοποίηση υάλινων συσκευών και η καλή γνώση της υαλουργίας, αποτελούν τα κυριότερα μειονεκτήματά του ανιοντικού πολυμερισμού έναντι των πρόσφατα αναπτυσσόμενων νέων ειδών «ζωντανού» πολυμερισμού, όπως «ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού<sup>42,43</sup>, ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)<sup>38</sup>, ζωντανός ριζικός πολυμερισμός με την χρήση νιπροξειδικών ριζών (NMP)<sup>42</sup> και ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης αλυσίδας (RAFT)<sup>44</sup>. Παρόλα αυτά όμως ο ανιοντικός



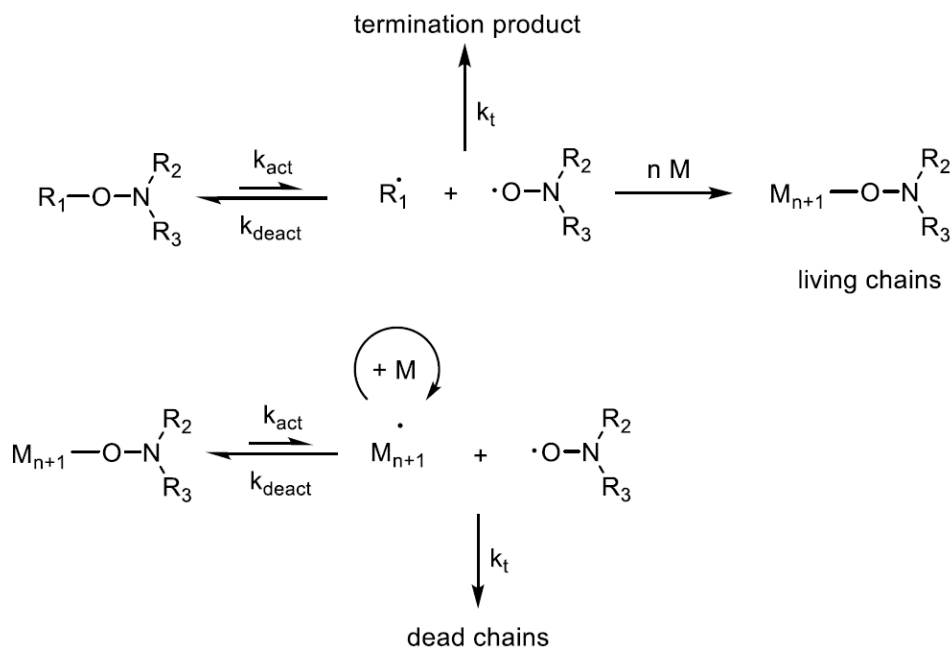
πολυμερισμός παραμένει ο μόνος που οδηγεί σε πραγματικά πρότυπα πολυμερή, με εξαιρετικά πολύπλοκη και πρωτότυπη αρχιτεκτονική.

## 2.2 Πολυμερισμός μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP)

Ο NMP είναι ένας ελεγχόμενος/ζωντανός ριζικός πολυμερισμός, που επιτρέπει τη σύνθεση καλώς καθορισμένων, λειτουργικών και με περίπλοκη αρχιτεκτονική μακρομορίων. Μια από τις μεθόδους για τον έλεγχο του πολυμερισμού είναι η χρήση σταθερών νιτροξειδίων, για τη δέσμευση των ριζών. Το χαρακτηριστικό των νιτροξειδίων είναι ότι αντιδρούν ταχέως με τις ρίζες και δημιουργούν σταθερά προϊόντα (αλκοξυαμίνες)<sup>33,34</sup>. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δε θεωρείται ποσοτική, λόγω των παράπλευρων αντιδράσεων σχηματισμού σταθερών αλκοξυαμινών και της περαιτέρω αντίδρασής τους με τα νιτροξειδία που σχηματίζονται για τη δέσμευση των ριζών. Το νιτροξείδιο 2,2,6,6-τετραμεθυλοπιπεριδιν-1-οξύλιο (TEMPO) χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως αντιδραστήριο παγίδευσης ριζών στον πολυμερισμό βινυλικών μονομερών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα αλκοξυαμινο-παράγωγα που προέκυψαν ήταν σταθερά σε αυτές τις θερμοκρασίες και δε συμμετείχαν σε περαιτέρω αντιδράσεις, δρώντας έτσι ως παγίδες ριζών. Με το ίδιο σύστημα, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες (80-100 °C) συντέθηκαν ολιγομερή ακρυλικών μονομερών. Παρόλα αυτά, για περίπου 20 χρόνια η μέθοδος παγίδευσης ριζών χρησιμοποιήθηκε εκτενώς ως μια καινοτόμος μέθοδος για σύνθεση μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερών με στενές μοριακές κατανομές και ενεργό άκρο στην πολυμερική αλυσίδα. Επιπλέον, βρήκε εφαρμογή στη σύνθεση στατιστικών και κατά συστάδες συμπολυμερών.

Ο NMP βασίζεται στο γενικό μηχανισμό της αντιστρεπτής απενεργοποίησης μεταξύ αναπτυσσόμενης μακρόριζας και του νιτροξειδίου, ενώ δρα ως αντιδραστήριο ελέγχου, για την παραγωγή μακρο-αλκοξυαμίνης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυτή η αδρανής μακρο-αλκοξυαμίνη, ομολύεται και δίνει την ενεργή ρίζα και το νιτροξείδιο. Η διάσπαση του δεσμού C–ON σε ενεργά άκρα αλκοξυαμινών, λόγω θέρμανσης, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ριζών σε άτομα άνθρακα, οι οποίες είτε θα ενωθούν για να σχηματίσουν την αδρανή αλκοξυαμίνη, είτε θα προστεθούν στο αλκένιο μιας μονομερικής μονάδας και θα συνεχιστεί η ανάπτυξη της αλυσίδας, ενώ δημιουργεί μια νέα ρίζα στο άκρο του πολυμερούς. Όταν αυτό συμβεί δημιουργείται μια ισορροπία μεταξύ των αδρανών και ενεργών ριζών γνωστή ως ισορροπία ενεργοποίησης – απενεργοποίησης.

Αυτή η ισορροπία είναι καθαρά θερμική διαδικασία και δεν απαιτείται παρουσία καταλύτη. Η κινητική του πολυμερισμού διέπεται από την ισορροπία ενεργοποίησης – απενεργοποίησης (με  $K=k_d / k_c$ ) και το αποτέλεσμα επίδραση της ρίζας (persistent radical effect). Η διάδοση της αλυσίδας συνεχίζεται μέχρι την κατανάλωση ολόκληρης της ποσότητας του μονομερούς ή μέχρι να τερματιστεί (Σχήμα 1).



**Σχήμα 1:** Στάδια πολυμερισμού NMP.

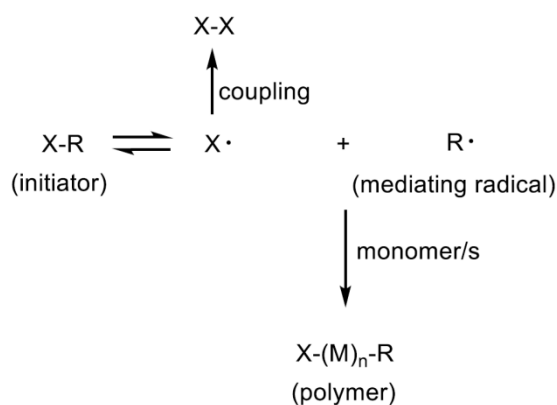
Οι ανεπιθύμητοι τερματισμοί κατά τον πολυμερισμό αποφεύγονται αν ευνοηθεί ο ταχύς ρυθμός αντίδρασης των νιτροξειδικών ριζών με τις ανθρακικές ρίζες του πολυμερισμού. Απουσία άλλων αντιδράσεων που να οδηγούν σε έναρξη πολυμερισμού νέων αλυσίδων, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στο άκρο των αλυσίδων είναι πολύ μικρή, μειώνοντας τις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις τερματισμού, όπως αντιδράσεις ανακατανομής και συνένωσης.

### 2.2.1 Μηχανισμός NMP

Ο μηχανισμός του NMP μελετήθηκε από τις ομάδες των Fischer και Fukuda, οι οποίοι θεωρητικά εξήγησαν την ελαχιστοποίηση των μη αναστρέψιμων τερματισμών, λόγω του φαινομένου persistent radical effect. Αναλυτικότερα, έστω μια ένωση XR που αποσυντίθεται σε αδρανή ρίζα X και τη μεταδιδόμενη ρίζα R με αρχική συγκέντρωση ριζών ίση με μηδέν. Στην αρχή της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των δύο ριζών αυξάνονται γραμμικά με το χρόνο, καθώς καθορίζεται από το συντελεστή ταχύτητας αποικοδόμησης  $k_d$ . Αυτή η χρονική

περίοδος διαρκεί έως ότου η συνολική συγκέντρωση των ριζών να αυξάνεται επαρκώς, έτσι ώστε οι ρίζες να αντιδρούν διαμοριακά είτε με συνδυασμό δύο όμοιων ριζών (τερματισμός), είτε με τον συνδυασμό μεταξύ των ριζών X και R. Ο μη αναστρέψιμος αυτό-τερματισμός οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ριζών X• και κατά συνέπεια την αύξηση του R•, το οποίο δεν μπορεί να αυτό-τερματιστεί.

Ως εκ τούτου, η επανένωση μεταξύ των ριζών (X• και R•) γίνεται ολοένα και περισσότερο ευνοϊκή σε σύγκριση με το συνδυασμό δύο όμοιων ριζών, ο οποίος αναστέλλεται, χωρίς όμως να εξαλείφεται εντελώς. Αυτό αποτελεί το ενδιάμεσο στάδιο. Στη συνέχεια, μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα αντίδρασης, η συγκέντρωση των αδρανών ριζών μηδενίζεται και η ενεργή ρίζα φτάνει τη συγκέντρωση της αρχικής πρόδρομης ένωσης (Σχήμα 2).



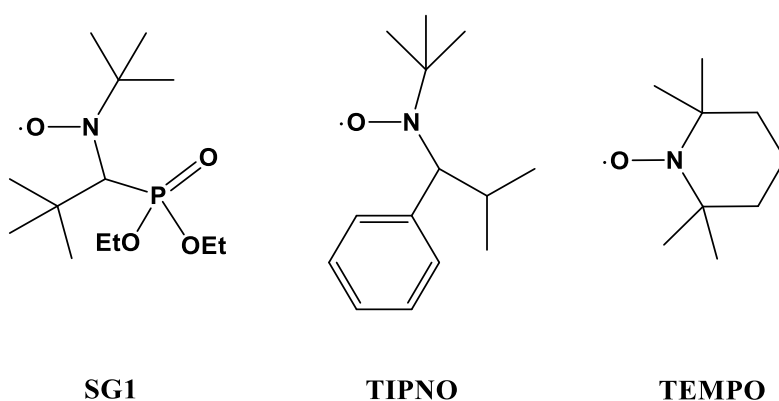
**Σχήμα 2:** Persistent radical effect.

### 2.2.2 Νιτροξειδία

Οι νιτροξειδικές ρίζες είναι οργανικές ενώσεις, που περιέχουν μια αμινοξυλ-ομάδα που φέρει ένα απεντοπισμένο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στον π δεσμό μεταξύ N–O. Θεωρητικές και πειραματικές μελέτες στις ηλεκτρονικές δομές των νιτροξειδίων έχουν δείξει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ του ατόμου του αζώτου και του οξυγόνου εξαρτάται από την διαμόρφωση στο χώρο του ατόμου του αζώτου, το φαινόμενο συντονισμού και την πολικότητα του μέσου. Η σταθερότητα των νιτροξειδίων οφείλεται στην υψηλή ενέργεια απεντοπισμού των τριών ηλεκτρονίων του δεσμού π<sub>N–O</sub>. Το φαινόμενο αυτό είναι υπεύθυνο για την θερμοδυναμική σταθερότητα των νιτροξειδίων και εξηγεί γιατί τα περισσότερα από τα νιτροξειδία δε διμερίζονται. Το κέρδος ενέργειας που λαμβάνεται από έναν ασθενή δεσμό μεταξύ δύο οξυγόνων (~35 kcal mol<sup>-1</sup>), προερχόμενος από

διμερισμό είναι μειωμένο από την απώλεια ενέργειας συντονισμού των δύο αμινοξυλ-ομάδων.

Επιπλέον, η σταθερότητα των νιτροξειδίων επηρεάζεται έντονα από την φύση της ομάδας που συνδέεται με το άτομο του αζώτου. Ανάλογα με τη φύση της, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της θερμοδυναμικής σταθερότητας, αλλά και σε παράπλευρες αντιδράσεις που μπορεί να έχουν το αντίθετο αποτέλεσμα. Τα περισσότερα σταθερά νιτροξειδία χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο ατόμων άνθρακα με υβριδισμό  $sp^3$  ως υποκαταστάτες του αζώτου χωρίς άτομα υδρογόνου απευθείας συνδεδεμένο με το γειτονικό άνθρακα.



**Σχήμα 3:** Εκτενώς χρησιμοποιούμενα νιτροξειδία

Τα νιτροξειδία που έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενέστερα για πολυμερισμό μέσω ριζών νιτροξειδίου είναι το 2,2,6,6-τετραμεθυλοπiperιδιν-1-οξύλιο (TEMPO), το 2,2,5-τριμεθυλ-4-φαινυλ-αζαεξανό-N-οξύλιο (TIPNO), το 4-(διαθοξυφωσφινυλ)-2,2,5,5-τετραμεθυλ-3-αζαεξανό-N-οξύλιο (SG1 ή DEPN) (Σχήμα 3).

Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με χρήση TEMPO είναι τα στυρενικά. Πέρα από τον περιορισμό που παρουσιάζει το TEMPO ως προς το εύρος των μονομερών, ένας επιπλέον λόγος που οδήγησε σε περαιτέρω έρευνα και προσαρμογές στη δομή του εν λόγω νιτροξειδίου είναι οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες πολυμερισμού (125-145 °C) καθώς και το γεγονός ότι απαιτούν πολύ χρόνο για να ολοκληρωθούν (24-72 ώρες). Επιπλέον, παρότι το TEMPO και τα παράγωγά του μπορούν να παράξουν στατιστικά συμπολυμερή στυρενίου με μονομερή ακρυλικού ή μεθακρυλικού εστέρα, ο βαθμός ελέγχου μειώνεται αρκετά καθώς μειώνονται τα moles του στυρενίου σε ποσοστό κάτω από 60%. Τη λύση στο πρόβλημα ελέγχου έδωσαν νέες αλκοξαμίνες που

συντέθηκαν αργότερα παράγοντας πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών και μικρό ποσοστό τερματισμών.

### 2.2.3 Αλκοξαμίνες

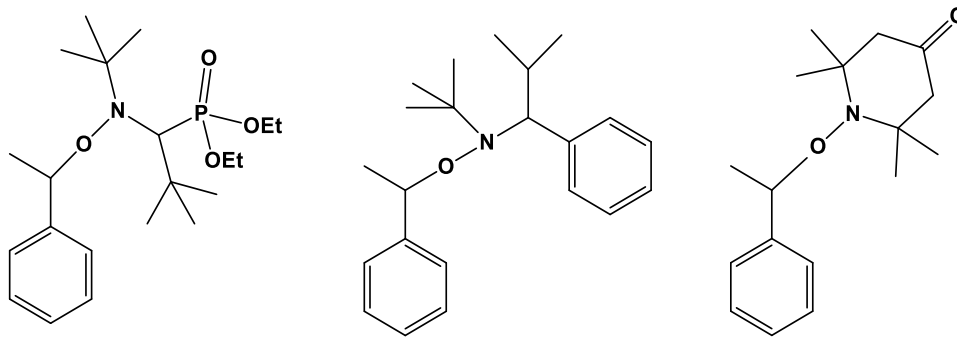
Οι N-αλκοξαμίνες που είναι της μορφής  $R_1R_2NOR_3$ , καλούνται και O-αλκυλοδροξυλαμίνες, αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων και οι πιο μελετημένες είναι οι τριαλκυλ υποκατεστημένες N-αλκοξαμίνες, οι οποίες μπορούν να διασπαστούν σε ένα ακλύλιο  $R_3\bullet$  και μια σταθερή νιτροξειδική ρίζα  $R_1R_2NO\bullet$ .

Οι απαραίτητες δεύτερης γενεάς<sup>42</sup> (Σχήμα 4) απαιτούν μικρότερους χρόνους πολυμερισμού και χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οδηγούν σε μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών εξαιτίας του περιορισμού διάσπασης της αλκοξαμίνης. Η διαφορετική δομή τους επιδρά στη σταθερά  $K$  και είτε αυξάνει την  $k_a$ , είτε μειώνει την  $k_c$ , είτε και τα δύο. Επιπλέον, οι στερεοχημικοί παράγοντες έχουν σημαντικότερη επίδραση από τους ηλεκτρονιακούς.

Ο πολυμερισμός του στυρενίου είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με υψηλότερη ταχύτητα σε σύγκριση με το TEMPO και ταυτόχρονα να διατηρείται ο έλεγχος, με θερμοκρασία πολυμερισμού περίπου τους 90 °C. Άλλα μονομερή που μπορούν να πολυμερίσουν είναι τα ακρυλικά, διένια, ακρυλαμίδια και το ακρυλονιτρίλιο.

Οι πιο διαδεδομένες αλκοξαμίνες είναι η στυρυλο-TEMPO και στυρυλο-TIPNO. Για το αποτέλεσμα του πολυμερισμού είναι υπεύθυνη η σταθερά ταχύτητας διάσπασης της αλκοξαμίνης  $k_a$ , αφού η ισορροπία μεταξύ αδρανών και ενεργών ριζών είναι κρίσιμης σημασίας. Εάν η  $K$  είναι πολύ υψηλή, το νιτροξειδίο δε συμμετέχει στον πολυμερισμό και η συγκέντρωση της μακρόριζας έχει την κλασσική τιμή της σταθερής κατάστασης. Αντίθετα, αν είναι πολύ χαμηλή ο πολυμερισμός δεν πραγματοποιείται.

Σε αντίθεση με τη σταθερά επανένωσης  $k_c$ , που μπορεί να πάρει τιμές μεταξύ 104-108  $Lmol^{-1} s^{-1}$ , η σταθερά διάσπασης μπορεί να πάρει τιμές από ευρύτερο φάσμα τιμών ( $10\text{-}10^{-10} Lmol^{-1} s^{-1}$ , για θερμοκρασίες μεταξύ 20-120 °C), οδηγώντας έτσι σε αποτελεσματικό πολυμερισμό.

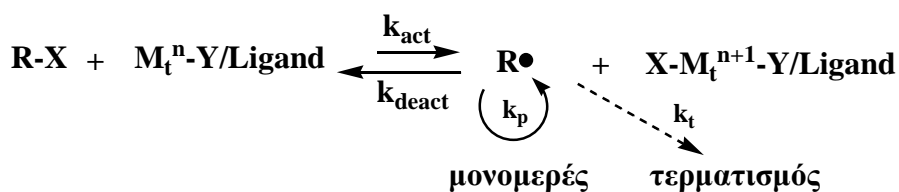


Σχήμα 4: Απαρχητές NMP δεύτερης γενιάς<sup>42</sup>.

### 2.3 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP)

Για το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου οι ρίζες, ή τα δραστικά σωματίδια, παράγονται διαμέσου αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που καταλύεται από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μεταπτώσεως ( $M_t^{n-}Y / \text{ligand}$ , όπου ligand ο κατάλληλος υποκαταστάτης και Y ένας άλλος υποκαταστάτης ή το αντισταθμιστικό ιόν που συνήθως είναι αλογόνο). Στη μεταφορά ατόμου, το μέταλλο υφίστανται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός αλογόνου X από το αδρανές σωματίδιο R-X. Αυτή η διαδικασία εξελίσσεται με σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης  $K_{act}$  και απενεργοποίησης  $K_{deact}$ . Με τρόπο παρόμοιο με το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται με τη προσθήκη των ριζών του μονομερούς με σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $K_p$ .

Οι αντιδράσεις τερματισμού που εμφανίζονται ( $K_t$ ), οφείλονται κυρίως σε σύζευξη των ριζών ή αυτοοξειδοαναγωγή του μετάλλου. Για να θεωρηθεί ο ATRP ως ένα πρακτικά ελεγχόμενο σύστημα πολυμερισμού θα πρέπει μόνο ένα μικρό ποσοστό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων να υφίσταται τερματισμό. Παράλληλα, χρειάζεται να υπάρχει ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των αλυσίδων που επιτυγχάνεται μέσω μιας γρήγορης έναρξης και γρήγορης αντιστρέψιμης απενεργοποίησης. Ο γενικός μηχανισμός για το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου παρουσιάζεται στο σχήμα 5<sup>38</sup>.



Σχήμα 5: Ισορροπία ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου

Το σύστημα του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου αποτελείται από το μονομερές, τον απαρχητή που φέρει ένα μεταφερόμενο αλογόνο και τον καταλύτη που είναι ένα μέταλλο μεταπτώσεως με το κατάλληλο υποκαταστάτη. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται κάποια πρόσθετα για την ολοκλήρωση του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου. Χρειάζεται να αναφερθεί, πως για έναν επιτυχή ATRP θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως ο διαλύτης και η θερμοκρασία.

Με τη μέθοδο του ATRP έχει επιτυχώς πολυμερισθεί ένα ευρύ φάσμα μονομερών. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται τα στυρενικά, μεθακρυλικά, μεθακρυλαμίδια και ακρυλονιτρίλια, που φέρουν υποκαταστάτες που μπορούν να σταθεροποιούν τις αναπτυσσόμενες ρίζες.

Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών. Αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού (DP), στο ζωντανό πολυμερισμό, αυξάνει αντίστροφα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή.

$$DP = [M]_0 / [\text{απαρχητής}]_0 \times \text{μετατροπή} \quad (2.2)$$

Το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος, εν αντιθέσει με την ταχύτητα πολυμερισμού, δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων Cu(I) και Cu(II). Τα μοριακά βάρη αυξάνουν γραμμικά με την μετατροπή του μονομερούς, ενώ ταυτόχρονα η πολυδιασπορά των μοριακών βαρών ( $M_w / M_n$ ) μειώνεται με τη μετατροπή.

Τυπικοί απαρχητές για τον ATRP είναι τα αλκυλαλογονίδια (RX) και η ταχύτητα του πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους. Για να επιτευχθούν καλά καθορισμένα πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών, η αλόγονο-ομάδα X θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του συμπλέγματος του στοιχείου μεταπτώσεως. Γενικά, η σειρά ισχύς των αλκυλαλογονιδίων είναι R-Cl > R-Br > R-I. Επομένως, τα αλκυλοχλωρίδια αναμένονται να είναι οι λιγότερο ικανοί απαρχητές σε αντίθεση με τα αλκυλοϊωδιδια. Το φθόριο δεν χρησιμοποιείται επειδή ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός και δεν διασχίζεται ομολυτικά. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των μοριακών βαρών όταν χρησιμοποιείται ως αλογόνο το βρώμιο ή το χλώριο. Αν και το ιώδιο φαίνεται ότι αποδίδει στον πολυμερισμό των

ακρυλικών σε σύστημα που στηρίζεται στο χαλκό, η χρήση των αλκυλοϊωδίων απαιτεί ιδιαίτερες προφυλάξεις. Είναι φωτοευαίσθητα και μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα του χαλκού με ασυνήθιστη δραστικότητα (το σύμπλοκο του  $CuI_2$  είναι θερμοδυναμικά ασταθές, μη απομονώσιμο) και ο δεσμός R-I μπορεί να διασχιστεί ετερολυτικά.

Για να θεωρηθεί ένας απαρχητής ικανοποιητικός για τον ATRP θα πρέπει η έναρξη να είναι γρήγορη και ποσοτική. Γενικά, κάθε αλκυλαλογονίδιο με ενεργοποιημένους υποκαταστάτες στον α-άνθρακα, όπως άρυλο-, καρβόνυλο-, ή άλλυλο- ομάδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής. Πολυαλογονίδια (όπως ο  $CCl_4$  και το  $CHCl_3$ ) και ενώσεις με ασθενή R-X δεσμό, όπως N-X, S-X και O-X μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές. Μία κατά προσέγγιση σειρά των ομάδων που σταθεροποιούν τον απαρχητή είναι  $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$ . Τα τεταρτοταγή αλκυλαλογονίδια θεωρούνται καλύτεροι απαρχητές από τα αντίστοιχα δευτεροταγή που με την σειρά τους είναι καλύτεροι από τα πρωτοταγή. Επιπρόσθετα, οι σουλφονυλοενώσεις του χλωρίου ( $R-SO_2Cl$ ) παρέχουν γρηγορότερη έναρξη από τη διάδοση. Για τη σύνθεση μακροαπαρχητή, με στόχο την παρασκευή κατά συστάδες/εμβολιασμένων πολυμερών, προσαρμόζονται στα μακρομόρια οι κατάλληλες ομάδες που δρουν ως απαρχητές.

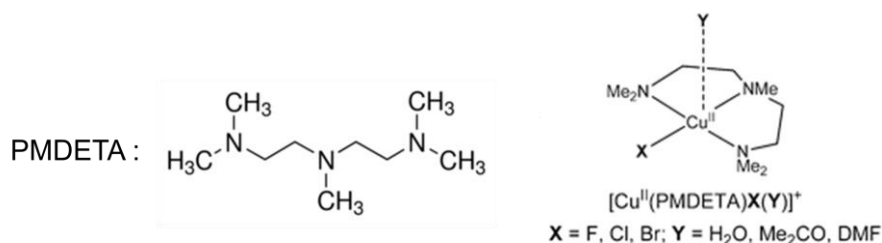
Πιθανότατα το πιο σημαντικό συστατικό του ATRP είναι ο καταλύτης. Ο καταλύτης καθορίζει την θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων. Για να είναι αποτελεσματικό το στοιχείο μεταπτώσεως θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη συγκεκριμένοι παράγοντες. Το μεταλλικό κέντρο θα πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο, θα πρέπει να έχει σημαντική συγγένεια έναντι του αλογόνου, και η σφαίρα συντάξεως γύρω από το μέταλλο θα πρέπει να έχει την ικανότητα να προσαρμόζει εκλεκτικά το αλογόνο μετά την οξείδωση του μετάλλου. Τέλος θα πρέπει να υπάρχει μια ισχυρή σύμπλεξη μεταξύ του υποκαταστάτη και του μεταλλικού κέντρου. Εφόσον τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις η θέση και η δυναμική της ισορροπίας του ATRP θα πρέπει να είναι η κατάλληλη για το υποψήφιο σύστημα.

Η επιλογή του υποκαταστάτη (ligand) είναι πολύ σημαντική για έναν επιτυχή ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, διότι χρειάζεται να συμπλέκεται σχετικά ισχυρά, ώστε να αυξάνει τη διαλυτότητα του άλατος του μετάλλου μεταπτώσεως



στο μέσο της αντίδρασης. Οφείλει να ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου για την επίτευξη κατάλληλης δραστηριότητας και δυναμικής για την μεταφορά ατόμου. Ο υποκαταστάτης χρειάζεται να συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που διαθέτει να σταθεροποιεί προσωρινά το μέταλλο στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση (Σχήμα 6). Συνεπώς, το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να προχωρήσει ο πολυμερισμός. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση μονομερών που φέρουν ομάδες που μπορούν να συμπλεχθούν με τον χαλκό (π.χ. το άτομο αζώτου του PMDETA), ο υποκαταστάτης απαιτείται να συμπλέκεται ισχυρότερα με το άτομο του χαλκού σε σχέση με τις φέρουσες ομάδες του μονομερούς.

Αυξημένη καταλυτική ενεργότητα ή αποτελεσματικότητα παρατηρείται όταν υπάρχει αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή όταν υπάρχει ισχυρή έλξη ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη από το μέταλλο. Η δραστηριότητα των υποκαταστατών με άζωτο, συσχετίζεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων μονάδων και μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου  $N_4 > N_3 > N_2 \gg N_1$  και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου  $C_2 > C_3 \gg C_4$ .



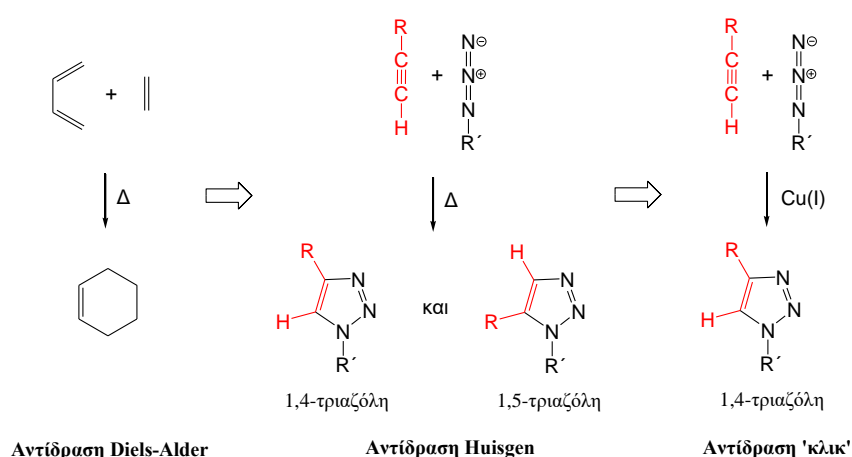
**Σχήμα 6:** Τρόπος δράσης του υποκαταστάτη (ligand) στον ATRP.

Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, μπορεί να μην αυξάνουν την πολυδιασπορά των μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, αλλά να προκαλέσουν την απώλεια των τελικών ομάδων. Κατά συνέπεια, για να ληφθούν πολυμερή με υψηλό ποσοστό σε λειτουργικές τελικές ομάδες ή για να συντεθούν στη συνέχεια κατά συστάδες συμπολυμερή, η μετατροπή δεν πρέπει να υπερβαίνει το 95%, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια των τελικών ομάδων. Παράλληλα, σε υψηλές μετατροπές μονομερούς, η ταχύτητα διάδοσης μειώνεται σημαντικά, αλλά η ταχύτητα των

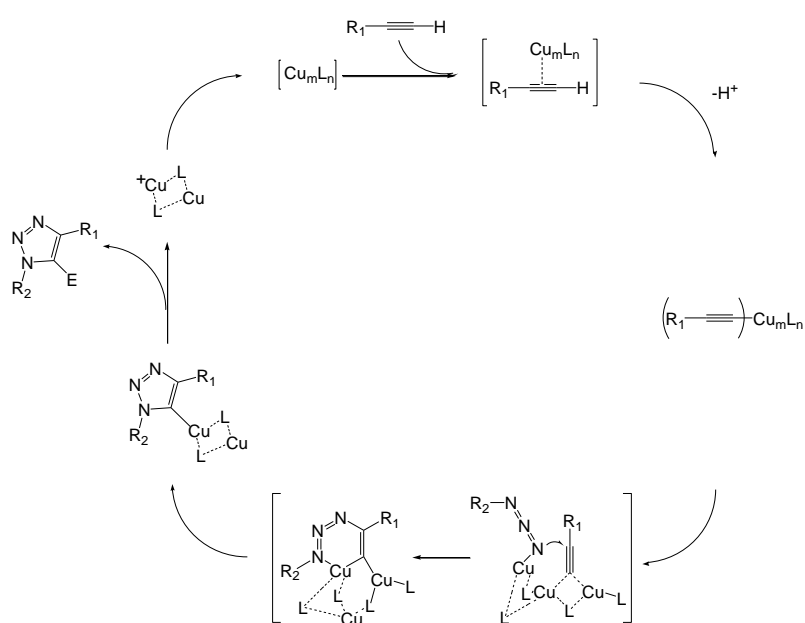
πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων δεν αλλάζει σημαντικά, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες από την συγκέντρωση του μονομερούς.

## 2.4 Αντίδραση 'κλικ'

Η αντίδραση 'κλικ' στη χημεία των πολυμερών είναι μια 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη Huisgen καταλυόμενη από διάφορα μέταλλα (συνήθως Cu(I)) μεταξύ ενός ακραίου ακετυλενίου και ενός αζιδίου (σχήμα 7). Οι παράγοντες που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης κλικ είναι το υπόστρωμα, ο καταλύτης, ο υποκαταστάτης και ο διαλύτης. Ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης δείχνεται στο σχήμα 8.



**Σχήμα 7:** Η αντίδραση 'κλικ' είναι παραλλαγή της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης Diels-Alder.



**Σχήμα 8:** Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης 'κλικ'.

## 2.5 Μονομοριακά νανοσωματίδια (Single chain nanoparticles, SCNPs)

Η αλματώδης πρόοδος της επιστήμης των πολυμερών, καθώς και η πληθώρα των εφαρμογών της, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για την παραγωγή πολυμερών και σύνθετων μακρομορίων με νέες αρχιτεκτονικές και ιδιότητες. Από αρχιτεκτονικής άποψης, η απλή σύνθεση των γραμμικών πολυμερών, κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα εξελίχθηκε σε πιο σύνθετες δομές, όπως στα κατά συστάδες συμπολυμερή, βούρτσες, υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια και δενδριμερή, κτλ<sup>45-49</sup>. Επίσης, λειτουργικά βρήκαν εφαρμογές ως έξυπνοι αισθητήρες (smart-sensor), συστήματα self-healing και κατάλυσης καθώς και ως ηλεκτροοπτικές συσκευές. Μέσα σε αυτό το γρήγορα αναπτυσσόμενο ερευνητικό και σε επίπεδο εφαρμογών πεδίο, έκαναν την εμφάνισή τους και τα οργανικά νανοσωματίδια<sup>1-5</sup>. Ο εξάισιος έλεγχος δομής και αναδίπλωσης των πρωτεϊνών, των πιο διαδεδομένων πολυμερών στη φύση, οδηγεί σε χημικές λειτουργίες που προς το παρόν προσπαθούμε μόνο να μιμηθούμε. Αυτό το φυσικό μοντέλο ήταν και η κύρια αιτία δημιουργίας και ανάπτυξης των οργανικών μονομοριακών νανοσωματιδίων. Τα μονομοριακά νανοσωματίδια (SCNPs) είναι καλά καθορισμένα πολυμερικά συστήματα, αναφορικά με το μέγεθος και τη διάταξη των χαρακτηριστικών τους ομάδων, ενώ συντίθενται μέσω ενδομονομοριακής δικτύωσης<sup>6-8</sup>. Η πρώτη απόπειρα σύνθεσης των SCNPs ήταν το 1955, όταν οι Kuhn και Majer, ανέφεραν τη στρατηγική για την επίτευξη ενδομοριακής σύνδεσης μέσω σταυροδεσμών μεταξύ διαφορετικών τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας, σε συνθήκες πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του πολυμερούς<sup>50</sup>. Οι πρόσφατες εξελίξεις στη χημεία πολυμερών επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερών με σύνθετες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, στενές κατανομές μοριακού βάρους και ελεγχόμενες αλληλουχίες μονομερών και χαρακτηριστικών ομάδων. Για το σκοπό αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφορες συνθετικές στρατηγικές για το σχεδιασμό μονομοριακών νανοσωματιδίων, μέσω μη αντιστρεπτών ή αναστρέψιμων ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Η συνθετική μέθοδος που επιλέγεται για τη σύνθεση επηρεάζει τη δομή, το μέγεθος και συνεπώς τις ιδιότητες των SCNPs. Η ικανότητα σύνθεσης SCNPs με μη αναστρέψιμη ή αναστρέψιμη ενδο-μοριακή σύνδεση ανοίγει ένα πολύ μεγάλο πεδίο για τη χρήση τους ως: καταλυτικών νανοαντιδραστήρων, αισθητήρων, συστήματα μεταφοράς φαρμάκων στη νανοϊατρική και ούτω καθεξής<sup>9-13</sup>. Επίσης μονομοριακά νανοσωματίδια με συγκεκριμένη αρχιτεκτονική μπορούν να μιμούνται τα βιομακρομόρια της φύσης,

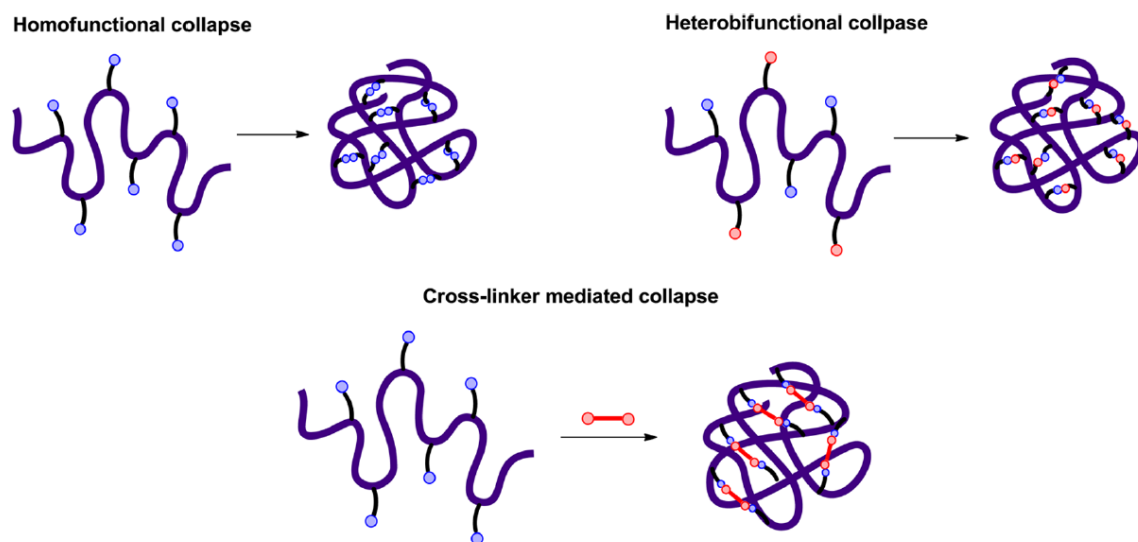
τα χαρακτηριστικά των οποίων προκύπτουν από τις δευτεροταγείς, τριτοταγείς και τεταρτογενείς δομές τους.

Συνθετικά, δύο είναι οι υπεύθυνοι παράγοντες για τον έλεγχο της διαμέτρου (1.5 nm έως 20 nm) των μονομοριακών νανοσωματιδίων, α) το μοριακό βάρος του προδρόμου γραμμικού πολυμερούς και β) το επί τοις εκατό ποσοστό μονάδων σταυροσύνδεσης, που χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση της ενδομοριακής αλυσιδωτής σύμπτυξης. Προκειμένου να ληφθούν γραμμικά πολυμερή με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, μοριακό βάρος-στενή κατανομή, χρησιμοποιούνται ελεγχόμενοι πολυμερισμοί όπως ο ανιοντικός, οι ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί (NMP, ATRP, RAFT: πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP),... Όσο χαμηλότερη είναι η πολυδιασπορά των προδρόμων πολυμερικών αλυσίδων, τόσο μικρότερη είναι και η κατανομή μεγέθους των τελικών νανοσωματιδίων. Αφού γίνει η σύνθεση του κατάλληλου προδρόμου γραμμικού πολυμερούς, ακολουθεί η μετατροπή του στο αντίστοιχο νανοσωματίδιο σε τέτοιες συνθήκες, ώστε να μην έχουμε παραπροϊόντα, πχ. μεγάλη αραίωση (<1 mg/mL), αδρανείς συνθήκες, θερμοκρασία κτλ.

### **2.5.1 Συνθετικές μέθοδοι σχηματισμού μονομοριακών νανοσωματιδίων από γραμμικά πρόδρομα πολυμερή**

Τα SCNPs χημικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση:

- Τη φύση του σταυροδεσμού<sup>7</sup>: ομοιοπολικοί μη αντιστρέψιμοι (irreversible covalent), αντιστρέψιμοι ομοιοπολικοί (reversible-dynamic covalent) και μη ομοιοπολικοί.
- Τη στρατηγική σχηματισμού του σταυροδεσμού<sup>1</sup>: ο σταυροσυνδέτης είναι πάνω στο πολυμερές και αντιδρά με τον εαυτό του (homofunctional cross-linking), συμπληρωματικά μόρια του πολυμερούς αντιδρούν δημιουργώντας σταυροδεσμούς (heterobifunctional chain collapse), ο σταυροσυνδέτης είναι ξένο μόριο και αντιδρά με χαρακτηριστικές ομάδες του πολυμερούς (cross-linker-mediated collapse) (Εικόνα 1). Είναι σημαντικό να αναφέρουμε, ότι τα ετερολειτουργικά (heterofunctional) νανοσωματίδια σε σχέση με τα αντίστοιχα ομοιολειτουργικά (homofunctional) είναι μικρότερα και πιο σφαιρικά<sup>19</sup>.
- Τη μορφολογία-μέγεθος-φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά πχ. μεταλλικά, ημιαγωγικά, πολυμερικά, λιπιδικά, CNTs,...<sup>51</sup>.



**Εικόνα 1:** Μοντέλα μονομοριακής σταυροσύνδεσης γραμμικού πολυμερούς<sup>7</sup>.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τα SCNPs λίγο πιο αναλυτικά σύμφωνα με τη χημεία του σταυροδεσμού.

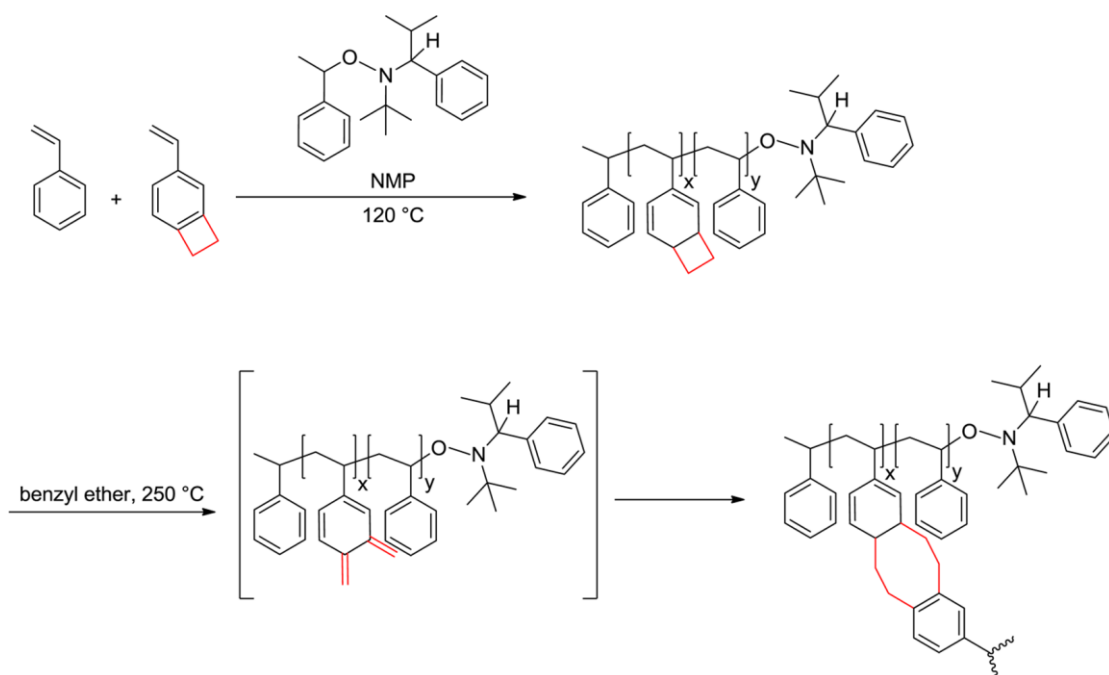
### 2.5.1.1 Σύνθεση SCNPs με ομοιοπολικούς δεσμούς

Η πλειοψηφία των στρατηγικών σύνθεσης μονομοριακών νανοσωματιδίων βασίζεται στη χημεία των ομοιοπολικών δεσμών. Παραδείγματα αποτελούν η αντίδραση “κλικ” (click chemistry), σύζευξη μέσω ριζών (radical coupling), θερμική κυκλοπροσθήκη, κυκλοποίηση Bergmann, αντίδραση Diels / Alder, κλπ. Σε αντίθεση με τους μη ομοιοπολικούς και δυναμικούς σταυροδεσμούς, με την ομοιοπολική σταυροσύνδεση συνθέτουμε μη αναστρέψιμα νανοσωματίδια, που παραμένουν σταθερά και αμετάβλητα σε εξωτερικά ερεθίσματα. Ο σχηματισμός των SCNPs μπορεί να ακολουθήσει οποιαδήποτε από τις τέσσερις γενικές στρατηγικές σταυροσύνδεσης: ομολειτουργική, ετεροδιλειτουργική, σχηματιζόμενη από εξωτερικούς σταυροσυνδέτες καθώς και ομοπολυμερών κατά συστάδες όπου η σταυροσύνδεση πραγματοποιείται μόνο στη μία συστάδα. Ωστόσο, τα SCNPs που συντίθενται μέσω ομοιοπολικών δεσμών χάνουν τη δυναμική φύση τους, καθιστώντας τα ακατάλληλα για κάποιες βιομηχανικές εφαρμογές. Παρακάτω, στον πίνακα 1 συνοψίζονται οι διαφορετικές μέθοδοι ομοιοπολικής σταυροσύνδεσης, που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μονομοριακών νανοσωματιδίων, καθώς και η στρατηγική που ακολουθείται: ομολειτουργική σταυροσύνδεση (HOM) ή ετερολειτουργική διασταύρωση (HET) ή εξωτερικός σταυροσυνδέτης (XL). Στην συνέχεια θα γίνει μία πιο αναλυτική περιγραφή

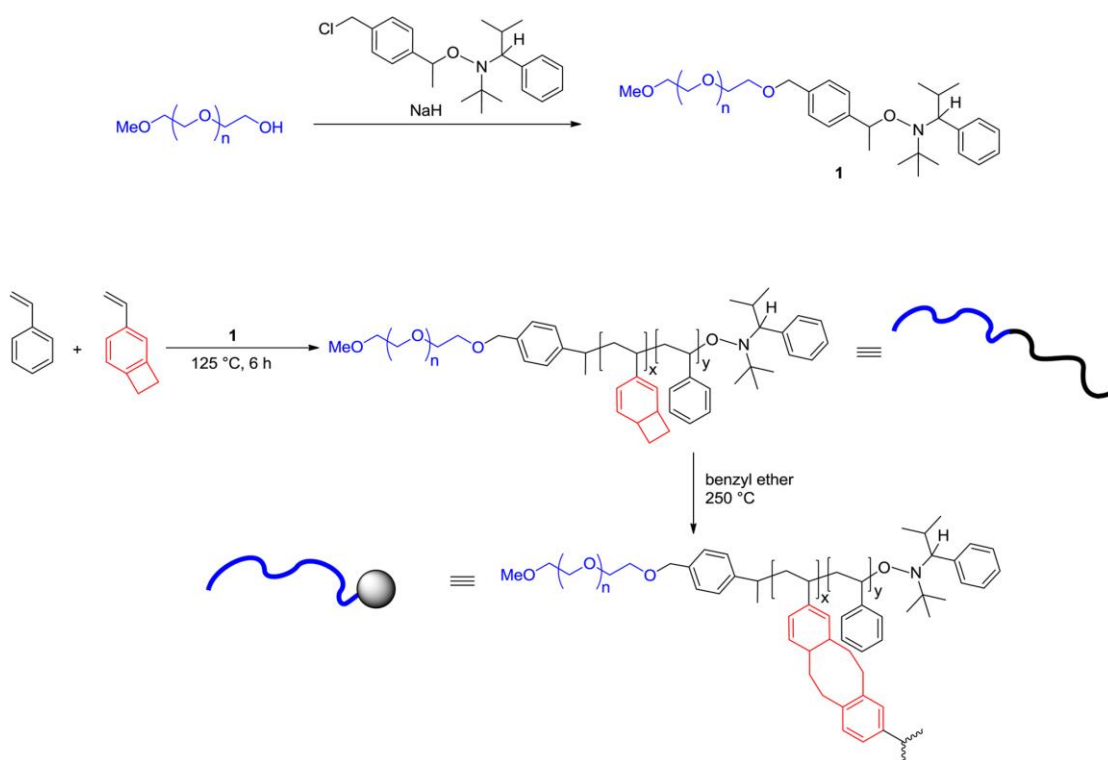
μερικών κύριων μεθόδων παρασκευής SCNPs μέσω ομοιοπολικών δεσμών καθώς και αυτής που χρησιμοποιήθηκε για ένα μέρος της παρούσας διατριβής.

#### **2.5.1.1.1 Διμερισμός Βενζοκυκλοβουτενίου**

Μία από τις πιο σημαντικές χημικές διεργασίες που αναπτύχθηκαν για την παρασκευή ενδομοριακών σταυροδεσμών, είναι η αντίδραση θερμικής κυκλοπροσθήκης του βενζοκυκλοβουτενίου. Προκειμένου να ξεπεραστούν οι ανταγωνιστικές διαμοριακές διασυνδέσεις, ο Hawker και οι συνεργάτες του ακολούθησαν τη στρατηγική της συνεχούς προσθήκης, εκμεταλλεύοντας την χημεία του BCB, προκειμένου να συνθέσουν καλά καθορισμένα SCNPs<sup>6</sup>, δεδομένου ότι μόνο τα δραστικά μόρια πρέπει να βρίσκονται κάτω από μεγάλη αραιώση. Είναι πιο πρακτική από την παραδοσιακή στρατηγική υψηλής αραιώσεως, υπό τον όρο ότι η διασταυρούμενη σύνδεση είναι επαρκώς γρήγορη, αποτελεσματική και μη αναστρέψιμη. Συγκεκριμένα, το πρόδρομο γραμμικό πολυμερές παρασκευάστηκε με συμπολυμερισμό μέσω NMP στυρενίου, 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου σε διάφορα ποσοστά χρησιμοποιώντας αλκοξυαμίνη ως απαρχητή. Η σταυροσύνδεση του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε υπό τη συνεχή προσθήκη διαλύματος πολυμερούς-βενζυλαιθέρα (0.1 g / mL) με ρυθμό 12.8 mL / h στους 250 °C, με έντονη ανάδευση υπό συνεχόμενη ροή αργού (Σχήμα 9). Δεν παρατηρήθηκε κανένα ίχνος διαμοριακής σταυροσύνδεσης μέχρι τη συγκέντρωση 0,1 M. Μία συγκριτική μελέτη της σύνθεσης των νανοσωματιδίων μεταξύ της παραδοσιακής μεθόδου και της συνεχούς προσθήκης, με χρήση του ίδιου τυχαίου συμπολυμερούς στυρενίου/BCB έδειξε δραματική βελτίωση στο σχηματισμό νανοσωματιδίων με ελάχιστη ενδομοριακή διασύνδεση. Ωστόσο, το κύριο πλεονέκτημα της συνεχούς προσθήκης είναι ότι με αυτό το τρόπο μπορούμε να πάρουμε μεγάλη ποσότητα σε SCNPs. Ο σχηματισμός νανοσωματιδίων παρακολούθηθηκε με SEC και DLS, παρουσιάζοντας σημαντική μείωση (65-75%) στο φαινόμενο μοριακό βάρος. Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης παρατηρήθηκε επίσης με αναλύσεις <sup>1</sup>H NMR (εξαφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του BCB στα 3.10 ppm). Η συνέχεια ήταν η σύνθεση νέων SCNPs συμπολυμερών με πρόσθετες λειτουργίες, π.χ. συμπολυμερή μεθακρυλικών μονομερών και πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) (Σχήμα 10).

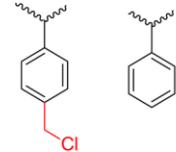
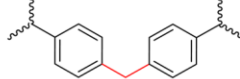
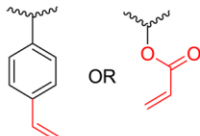
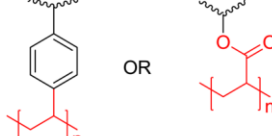
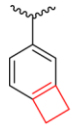
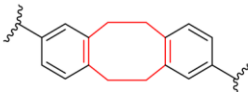
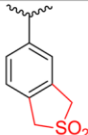
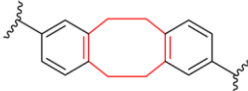
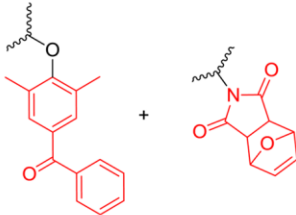
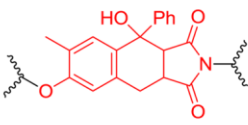
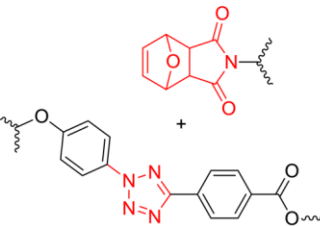
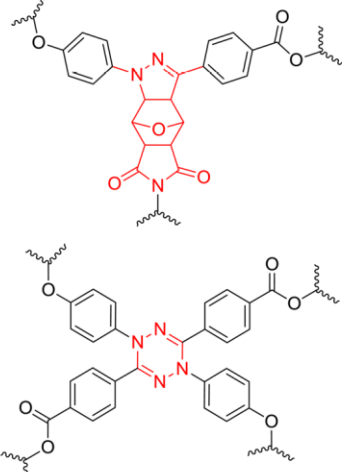
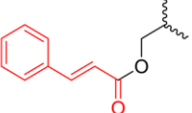
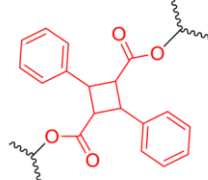


**Σχήμα 9:** Τυχαίος συμπολυμερισμός St, BCB με NMP και σχηματισμός του αντίστοιχου νανοσωματιδίου<sup>7</sup>.



**Σχήμα 10:** Πορεία σχηματισμού νανοσωματιδίου-ουράς PEG-*b*-PS/BCB<sup>7</sup>.

Πίνακας 1: Χημεία Ομοιοπολικών δεσμών για την σύνθεση SCNPs<sup>7</sup>.

Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Friedel Crafts reaction <b>(Het)</b>			8-50
Free radical coupling <b>(Hom)</b>			4-17
BCB dimerization <b>(Hom)</b>			6-20
Benzosulfone Dimerization <b>(Hom)</b>			5-10
Photo-induced [4+2] cycloaddition <b>(Het)</b>			3-10
Photoinduced tetrazole-ene cycloaddition <b>(Het)</b>			3-6
Photo-cross-linking of cinnamoyl groups <b>(Hom)</b>			4-14



Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Photo-dimerization of anthracene (Hom)			3-4
Tetrazine-norbornene reaction (Het)			7
Isocyanateamine coupling (Hom, XL)			8-20
Bergman cyclization (Hom)			2-10
Azide-alkyne click chemistry (Het)			2-20
Glaser-Hay coupling (Hom)			7
Thiol-Yne click chemistry (Hom, XL)			7-9
Amine quaternization (XL)			5-18

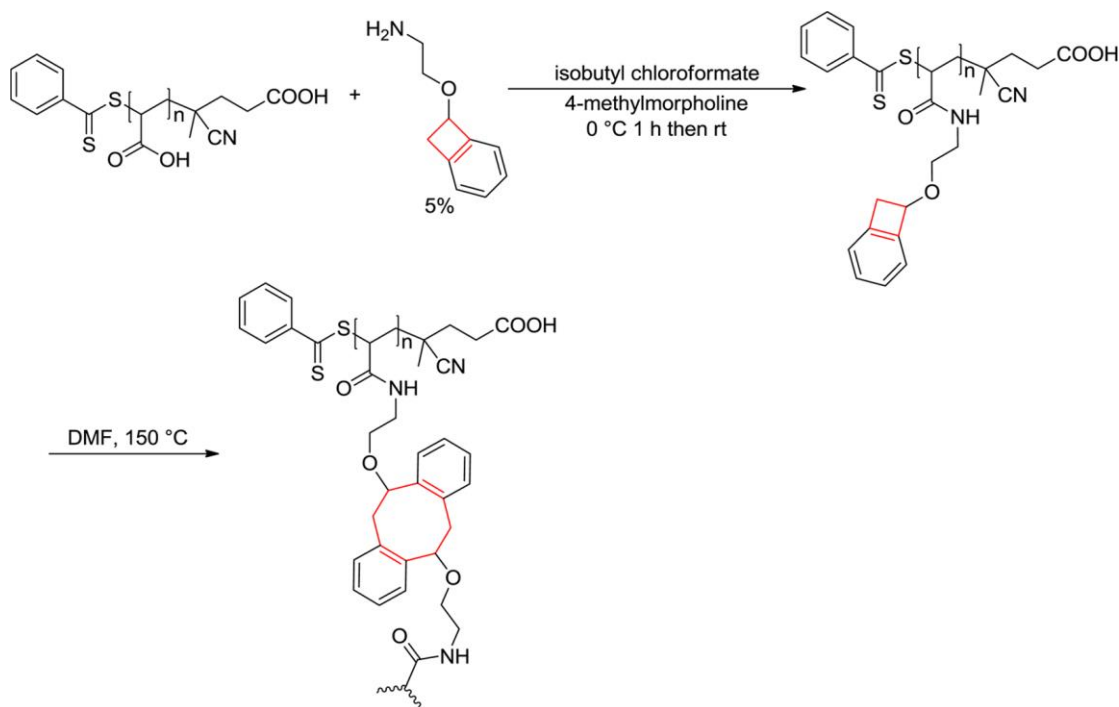
Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Amide formation (XL)			10-23
Michael addition reaction (XL)			8-9
Nitrene insertion /coupling (Het)			5-20
Olefin metathesis (Hom)			5-50
Oxidative polymerization of thiophene (Hom)			16-18
Benzoxazine chemistry (Hom)			5-20
Ring opening polymerization (Hom)			2-20
Hydrolysis and polycondensation of alkoxy silane (Hom)			18

Οι Hawker και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν μια λεπτομερή θεωρητική και πειραματική έρευνα, της μορφολογίας και των φυσικών χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται με τη μέθοδο αυτή<sup>52-54</sup>. Παρατήρησαν ότι τα γραμμικά συμπολυμερή (πρόδρομα) συσσωματώνονται σχηματίζοντας

επιφανειακά συγκροτήματα τύπου δίσκου, ενώ τα αντίστοιχα νανοσωματίδια συσσωματώνονται σε μακριές δομές (>10 μm, wormlike aggregates). Ακολούθησε ρεολογική μελέτη<sup>53</sup>, μιας σειράς νανοσωματιδίων με μεταβλητό ποσοστό BCB<sup>6</sup> και προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους  $[\eta]$ , υδροδυναμικής ( $R_h$ ) και γυροσκοπικής ( $R_g$ ) ακτίνας. Το εσωτερικό ιξώδες και οι μετρήσεις DLS έδειξαν μείωση του μεγέθους του νανοσωματιδίου σε σχέση με το μέγεθος των πρόδρομων γραμμικών μορίων. Επιπλέον, μετρήσεις του σχετικού εσωτερικού ιξώδους ( $RIV$ : relative intrinsic viscosity) σε διάφορους διαλύτες (κυκλοεξάνιο, THF και βενζόλιο) έδειξαν μικρότερες διακυμάνσεις στις διαστάσεις, μεταξύ θ διαλύτη/ καλού διαλύτη, για τα σφιχτά διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια (μεγάλο ποσοστό BCB,  $RIV_{cyclohexane} = 0.64$  έως  $RIV_{THF} = 1$ ) σε σύγκριση με τα ελαφρά διασταυρωμένα ( $RIV_{cyclohexane} = 0.44$  έως  $RIV_{benzene} = 1$ ) και τα αντίστοιχα γραμμικά πολυμερή ( $RIV_{cyclohexane} = 0.38$  έως  $RIV_{benzene} = 1$ ). Συμπερασματικά, έχουμε μικρή διόγκωση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής όταν υπάρχει σημαντική ενδομοριακή διασύνδεση. Παράλληλα, μελέτησαν την παράμετρο της διαλυτότητας σε καλό διαλύτη, ενός γραμμικού πολυστυρενίου [9.1-9.2 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>], ενός χαλαρά σταυροδεσμένου νανοσωματιδίου [9.2 (cal/cc)<sup>1/2</sup>, βενζόλιο] και ενός σφιχτά σταυροδεσμένου νανοσωματιδίου [9.1 (cal/cc)<sup>1/2</sup>, THF], καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η διαλυτότητα είναι παρόμοια και για τα τρία συστήματα και ότι ο βαθμός σταυροσύνδεσης ουσιαστικά δεν επηρεάζει τις θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ νανοσωματιδίων και διαλύτη. Για αυτά τα νανοσωματίδια, υπολογίστηκε ο λόγος Burchard  $\rho$  ( $R_g / R_h$ ) και για τα μεν ελαφρά σταυροδεσμένα νανοσωματίδια, οι τιμές ήταν παρόμοιες με αυτές μίας γκαουσιανής αλυσίδας (Gaussian coil), ενώ για τα σφιχτά, οι τιμές ήταν μεταξύ των τιμών των σκληρών σφαιρών και των ορίων μιας γκαουσιανής αλυσίδας. Πρότειναν λοιπόν για τα σφιχτά διασυνδεδεμένα SCNPs, μία περισσότερο σωματιδιακή συμπεριφορά, η οποία γίνεται εντονότερη αυξανόμενου του μοριακού βάρους.

Μία παραλλαγή ήρθε από την Harth και τους συνεργάτες της, χρησιμοποιώντας το μονομερές της βινυλοβενζοσουλφόνης (VBS) αντί του BCB προς σχηματισμό των αντίστοιχων SCNPs. Το μονομερές αυτό, συντίθεται πιο εύκολα ενώ παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το BCB δίνοντας αντιδράσεις θερμικής κυκλοπροσθήκης με τον εαυτό του<sup>55</sup>. Παράλληλα η Harth μαζί με τους συνεργάτες της έφτιαξαν μία σειρά νέων μονομερών, παρόμοιων με το BCB με

την διαφορά, ότι στο κυκλοβουτενικό δακτύλιο προσέδεσαν μία ομάδα προσφοράς ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα η διάνοιξη του δακτυλίου, να γίνεται σε πολύ πιο ήπιες θερμικές συνθήκες<sup>56</sup> (Σχήμα 11).

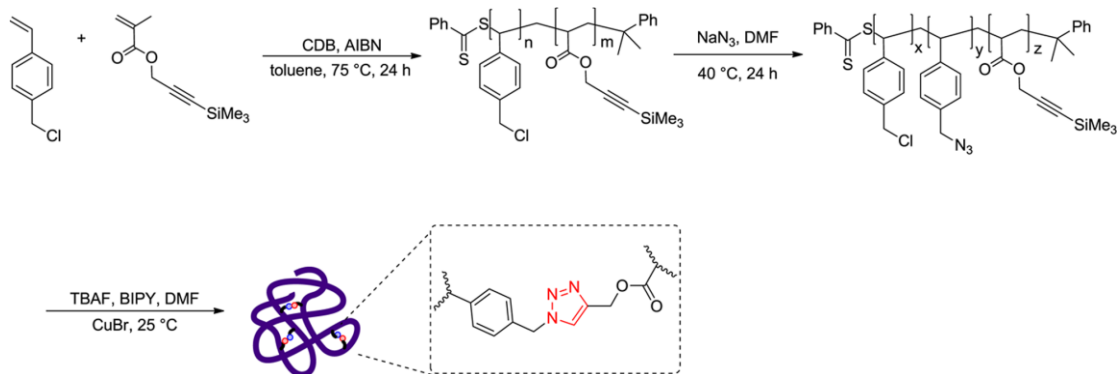


**Σχήμα 11:** Θερμική κυκλοπροσθήκη υποκατεστημένου BCB σε  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>7</sup>.

### 2.5.1.1.2 Άλλες στρατηγικές σύνθεσης SCNPs με ομοιοπολικούς δεσμούς

Μία εναλλακτική χημεία για την παρασκευή SCNPs είναι η αντίδραση κλικ. Η υψηλή απόδοση, η ανοχή των χαρακτηριστικών ομάδων και οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης την καθιστούν μία πολύ καλή συνθετική μέθοδο. Ως καταλύτη χρησιμοποιούμε τον χαλκό, ενώ τα ζευγάρια χαρακτηριστικών ομάδων είναι αζίδιο-τριπλός δεσμός, θειόλη-διπλός δεσμός, αμίνη-ισοκυανική ομάδα. Στις περιπτώσεις των ακόρεστων δεσμών συνήθως έχουμε ένα βήμα προστασίας του πολλαπλού δεσμού, λόγω πολλές φορές ασυμβατότητας τους με τους ριζικούς πολυμερισμούς. Ο Pomproso και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μία ενδιαφέρουσα σύνθεση SCNPs, με συνδυασμό πολυμερισμού RAFT, ακολουθούμενη από μια Glaser-Hay με καταλύτη χαλκό αντίδραση, σε πολύ αραιές συνθήκες<sup>57</sup> (Σχήμα 12). Ενώ η O'Reilly, μπόρεσε και παρασκεύασε, SCNPs σε θερμοκρασία δωματίου, απουσία καταλύτη, σε μία παραλλαγή θα

λέγαμε της αντίδρασης click, αντιδρώντας τετραζίνη με νορβορνένιο<sup>58</sup>.



**Σχήμα 12:** Σύνθεση SCNPs με συνδυασμό RAFT πολυμερισμού και Click αντίδρασης<sup>7</sup>.


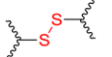
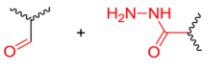
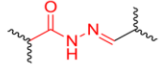
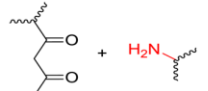
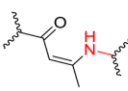
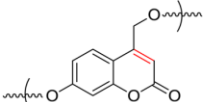
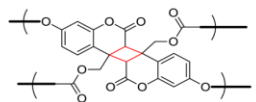
Οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι ένα επιπλέον συνθετικό όπλο για την παρασκευή SCNPs. Είναι συνήθως καθαρές, με υψηλή απόδοση, σχετικά γρήγορες και δεν απαιτείται παρουσία καταλύτη. Ένα παράδειγμα είναι, η φωτοχημικά εκκινούμενη αντίδραση Diels-Alder μεταξύ 2,5-διμέθυλοβενζοφαινόνης και μαλεϊμιδίου. Άλλες αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή μονομοριακών νανοσωματιδίων είναι η κυκλοποίηση Bergman, ολεφινική μετάθεση, κτλ<sup>7</sup>.

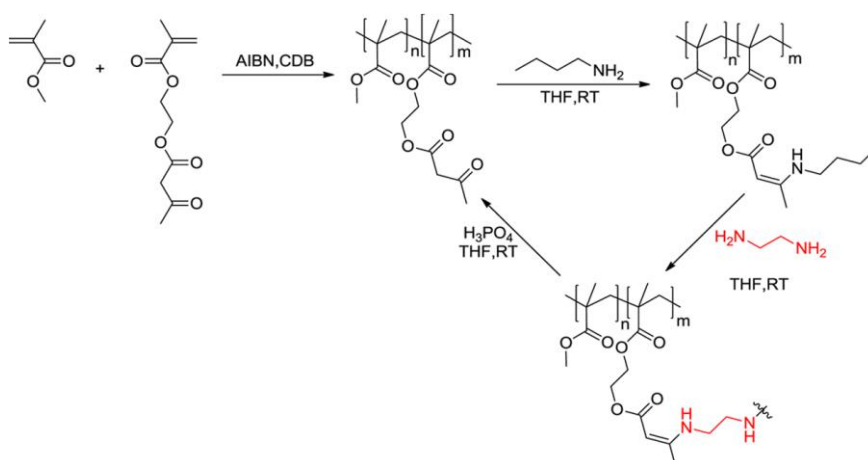
### 2.5.1.2 Σύνθεση SCNPS με δυναμικούς ομοιοπολικούς δεσμούς

Τις τελευταίες δεκαετίες η έρευνα έχει στρέψει το ενδιαφέρον της και σε ένα άλλο είδος δεσμών, στους δυναμικούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι πρωτοποριακές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τις ομάδες Jean Marie Lehn και Jeremy Sanders, έφεραν στην πρώτη γραμμή της έρευνας αυτό το είδος των δεσμών. Οι δυναμικοί ομοιοπολικοί δεσμοί παρουσιάζουν όλα τα χαρακτηριστικά των ομοιοπολικών δεσμών, αλλά έχουν την ικανότητα να σπάνε και να ξανασηματίζονται αποκρινόμενοι σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως pH, οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα, χημικοί παράγοντες, θερμοκρασία κλπ. Η χημεία των δεσμών αυτών, επιτρέπει την ανάπτυξη συνθετικά ευέλικτων πολυμερικών αρχιτεκτονικών και ανοίγει ένα μονοπάτι θερμοδυναμικών, αντί για κινητικών, ελεγχόμενων δομών. Μια άλλη σημαντική ιδιότητα, είναι η δυνατότητα να υπόκεινται σε ανταλλαγή μονομερών μέσω μιας αντιστρεπτής ή μη διαδικασίας. Ως εκ τούτου, η χρήση των δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών στη σύνθεση SCNPs, έχει ως

αποτέλεσμα την παραγωγή δομικά προσαρμοστικών νανοσωματιδίων ανταποκρινόμενα σε εξωτερικά ερεθίσματα<sup>4</sup>. Η αναστρέψιμη φύση των σταυροδεσμών, επιτρέπει την ενσωμάτωση και απελευθέρωση συστατικών μέσα στα νανοσωματίδια, επομένως, τα δυναμικώς ομοιοπολικά νανοσωματίδια πολυμερών, χρησιμοποιούνται ευρέως ως μεταφορείς φαρμάκων ελεγχόμενης απελευθέρωσης. Παραδείγματα αποτελούν, η χημεία των δισουλφιδικών δεσμών, της υδραζόνης, της εναμίνης και της αναστρέψιμης κυκλοπροσθήκης (πίνακας 2). Αναφορικά, ο Romproso χρησιμοποιώντας την χημεία της εναμίνης έφτιαξε νανοσωματίδια ανταποκρινόμενα στην αλλαγή του pH (Σχήμα 13)<sup>59</sup>.

**Πίνακας 2:** Χημεία δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών, για την σύνθεση SCNPs<sup>7</sup>.

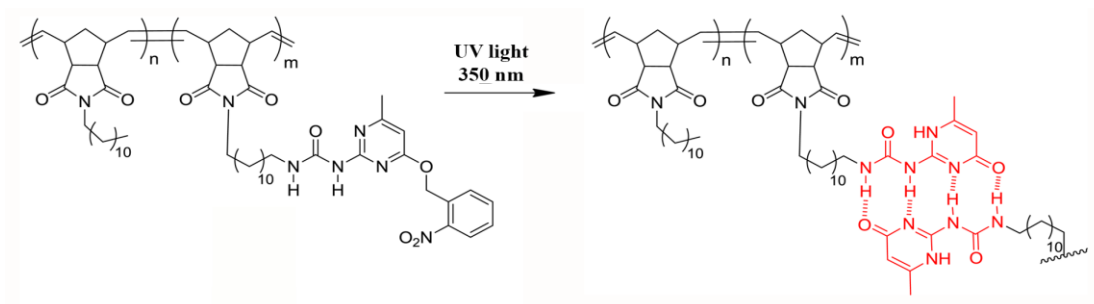
Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Disulfide chemistry (Hom)			3-200
Hydrazone chemistry (Het)			4-8
Enamine chemistry (Het)			4-20
Photo-dimerization of coumarin (Hom)			2-10



**Σχήμα 13:** Σύνθεση SCNPs αποκρινόμενα στην μεταβολή του pH, μέσω δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών<sup>7</sup>.

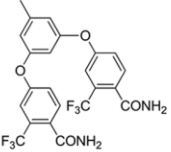
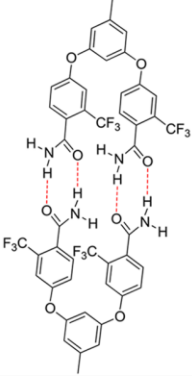
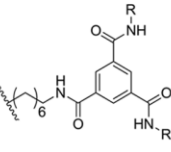
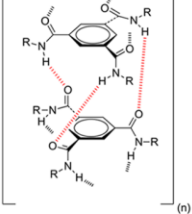
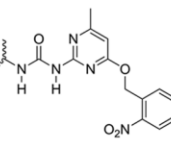
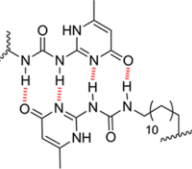
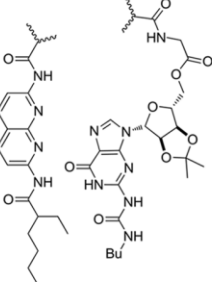
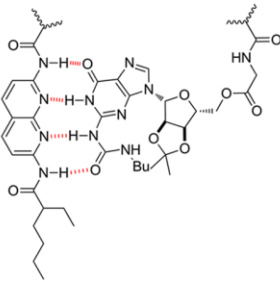
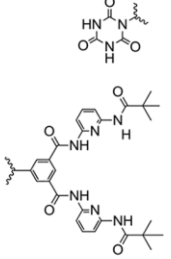
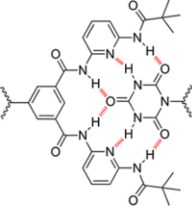
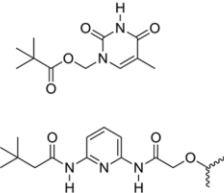
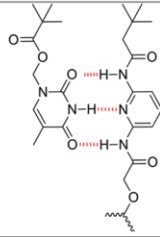
### 2.5.1.3 Σύνθεση SCNPs με μη ομοιοπολικούς δεσμούς

Η σύνθεση SCNPs μέσω μη ομοιοπολικών δεσμών (πίνακας 3) είναι μία πολύ ελκυστική μέθοδος, μιας και μπορούμε να πάρουμε θερμοδυναμικά σταθερά πολυμερή. Οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί είναι αναστρέψιμοι με χαμηλή ενέργεια, καθιστώντας τους τέλειο εργαλείο για την παρασκευή νανοσωματιδίων αποκρίσιμων σε μεταβολές του pH, πολικότητα του διαλύτη, συγκέντρωση, θερμοκρασία. Το επίκεντρο εφαρμογών αυτών των πολυμερών, είναι οι μεταφορείς φαρμάκων, τα έξυπνα αποκρίσιμα καθώς και τα αυτοϊαζόμενα (self-healing) συστήματα. Αρνητικό, αποτελεί το γεγονός ότι προκειμένου να αποφευχθούν διαμοριακά συσσωματώματα, χρειάζονται συνθήκες μεγάλης αραιώσης. Σε αυτά τα συστήματα, οι δεσμοί υδρογόνου κατέχουν κυρίαρχη θέση και σαν παράδειγμα αναφέρουμε την δουλειά του Meijer, στην οποία αρχικά παρασκευάστηκε με ROMP πολυνορβορνένιο, ενώ στην συνέχεια έγινε προσθήκη προστατευμένης (με την φωτοευαίσθητη ο-νιτροβένζυλ ομάδα) 2-ουρέιδοπυριδινόνης (μέσω Ury Urea ή Ury Urethane). Ακολούθησε σε μεγάλη αραιώση και σε ακτινοβολία 350 nm UV αποπροστασία, και στην συνέχεια σχηματισμός των SCNPs<sup>60</sup> (Σχήμα 14).

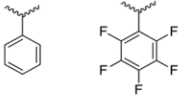
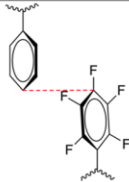
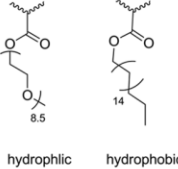
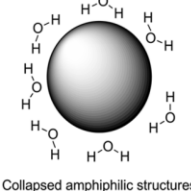
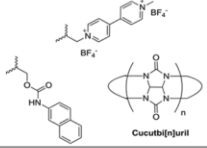

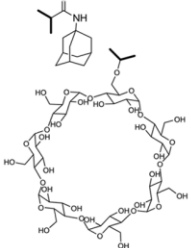
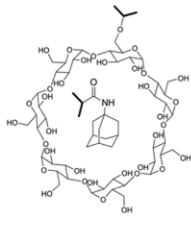
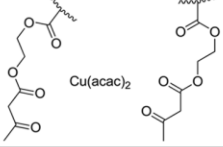
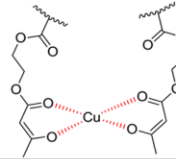
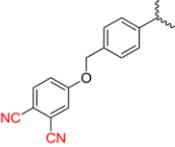
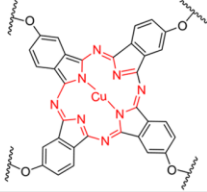
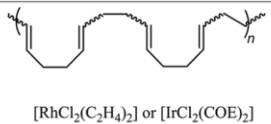
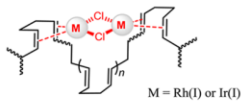


**Σχήμα 14:** Σύνθεση SCNPs μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ ομάδων Ury<sup>7</sup>.

**Πίνακας 3:** Χημεία μη ομοιοπολικών δεσμών για την σύνθεση SCNPs<sup>7</sup>.

Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Benzamide dimerization (Hom)			12
BTA stacking (Hom)			5-30
Upy dimerization (Hom)			5-30
Ureidoguanosine-diaminonaphthiridine dimerization (Het)			0.5-20
Hamilton's wedge-cyanuric acid association (Het)			4-10
Thymine-diaminopyridine interaction (Het)			4-10

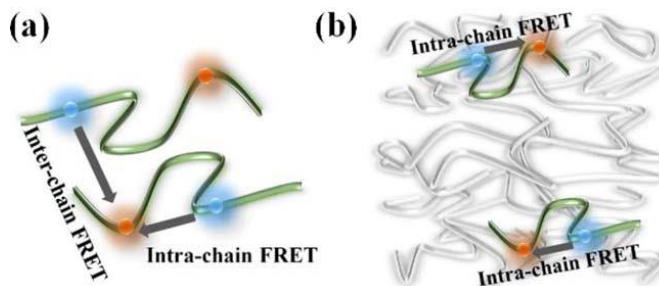


Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
$\pi$ -stacking (Het)			1-15
Hydrophobic interactions (Hom)	 hydrophilic      hydrophobic	 Collapsed amphiphilic structures	3-60
Cucurbit[n]uril (Het)	 Cucurbit[n]uril		12-52
Cyclodextrins (Het)			3-8
Metal complexation (Hom, XL)	 Cu(acac) <sub>2</sub>		1.5-7.5
Metal complexation (Hom, XL)	 NC      CN		5-7
Metal complexation (Hom, XL)	 [RhCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] or [IrCl <sub>2</sub> (COE) <sub>2</sub> ]	 M = Rh(I) or Ir(I)	6-8

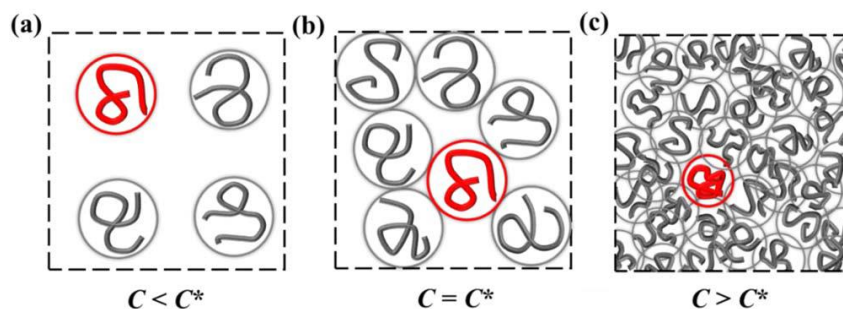
## 2.5.2 Μορφολογία και ιδιότητες των SCNPS

Ένα πολύ σημαντικό κομμάτι στην φυσική μελέτη των πολυμερών, είναι η μελέτη της διαμόρφωσης που παίρνουν, τόσο σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, με ή χωρίς παρουσία άλλων αδρανών πολυμερών (crowders-all polymer nanocomposite), όσο και σε μορφή τήγματος (Bulk). Στα διαλύματα διακρίνουμε τρεις σημαντικές περιοχές συγκεντρώσεων, την αραιή (dilute), ημιαραιή (semidilute) και πυκνή (concentrated). Έτσι, τα γραμμικά πολυμερή, σε μεγάλη αραιότητα παίρνουν διαμόρφωση τυχαίου σπειράματος (single coil). Στη συνέχεια, αυξανόμενης της συγκέντρωσης, μικραίνουν οι διαμοριακές

αποστάσεις, φτάνοντας σε μία κρίσιμη συγκέντρωση ( $c^*$ ), όπου οι αλυσίδες έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (overlap concentration). Αμέσως μετά, εμφανίζονται φαινόμενα αλληλοεπικάλυψης και αλληλοδιαπέρασης (ημιαραιό διάλυμα). Τέλος, σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οι αλυσίδες δημιουργούν ένα δίκτυο με πολλές εμπλοκές (entangled). Με βάση μια πρόσφατη έρευνα<sup>61</sup> ως προς τις διαμορφώσεις του πολυστυρενίου σε διάλυμα, χρησιμοποιώντας σαν βασικό εργαλείο την τεχνική fluorescence resonance energy transfer (FRET), βγήκε το συμπέρασμα ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης, μέχρι την  $c^*$  ουσιαστικά, δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση στην αλλαγή της διαμόρφωσης των αλυσίδων, αλλά σε συγκέντρωση ίδια ή μεγαλύτερη από την  $c^*$  και αυξανόμενης αυτής, έχουμε μείωση του  $R_g$  των αλυσίδων (Εικόνα 2,3).



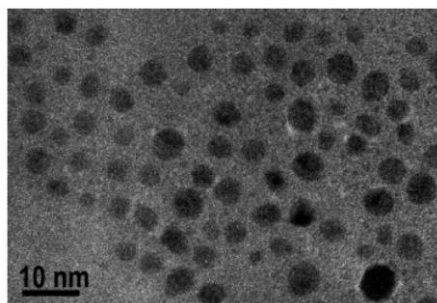
**Εικόνα 2:** Διαμοριακά και ενδομοριακά FRET σε συγκεντρώσεις αλληλοεπικάλυψης<sup>61</sup>.



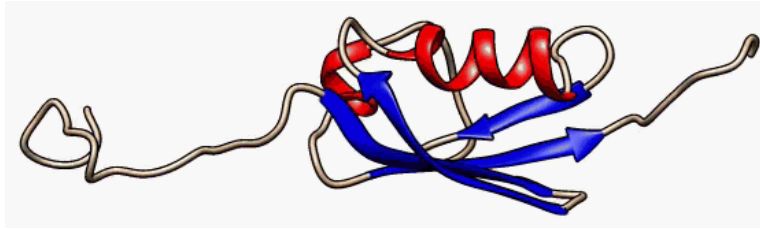
**Εικόνα 3:** Σχηματικές διαμορφώσεις γραμμικών αλυσίδων σε a) αραιό διάλυμα, b) κρίσιμη συγκέντρωση, c) ημιαραιό διάλυμα<sup>61</sup>.

Όσον αφορά τα SCNPs, μορφολογικά, ο στόχος είναι η σύνθεση σφαιρικών μαλακών νανοσωματιδίων. Μέχρι πρόσφατα, εικόνες SCNPs από TEM (Εικόνα 4) και AFM ισχυροποιούσαν αυτή την εντύπωση. Όμως, πρόσφατες μελέτες σκέδασης σε μικρές γωνίες νετρονίων και ακτίνων x (SANS, SAXS), σε συνδυασμό με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) καταδεικνύουν, ότι η

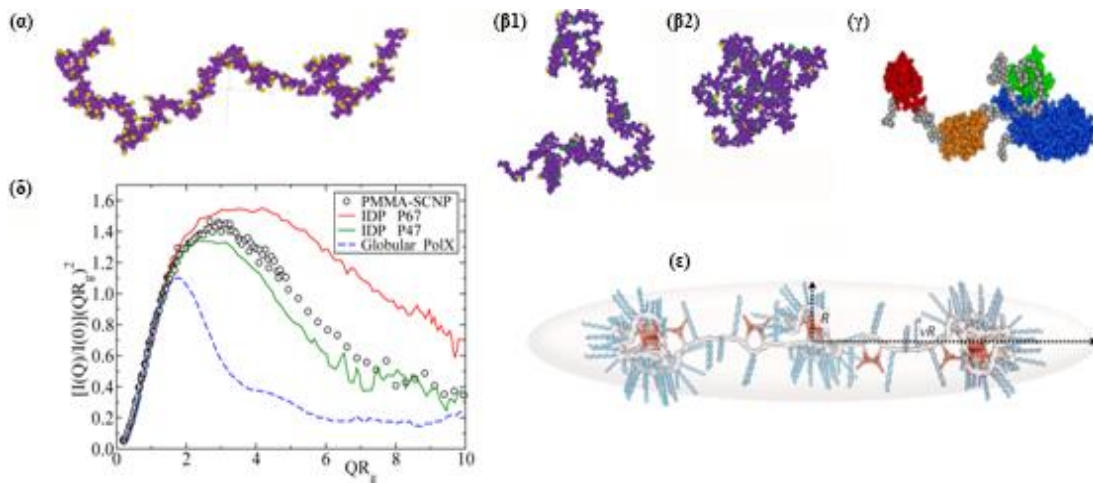
διαμόρφωση των SCNPs σε διάλυμα είναι μη σφαιρική, αλλά παρόμοια με αυτή σε  $\theta$  διαλύτη και παρόμοια με αυτή των εγγενώς ανοργάνωτων πρωτεϊνών (IDPs, intrinsic disordered proteins). Οι IDPs είναι πρωτεΐνες χωρίς τριτοταγή δομή, με τοπικά οργανωμένες περιοχές δευτεροταγούς δομής ( $\alpha$ -έλικες,  $\beta$ -πτυχώσεις), ενωμένες μεταξύ τους με ανοργάνωτα ευέλικτα τμήματα. Συνολικά, είναι πολύ πιο ευέλικτες από τις άλλες πρωτεΐνες με τριτοταγή και τεταρτοταγή δομή, και ανάλογα με τη συγκέντρωση του περιβάλλοντος αλλάζουν διαμόρφωση και δραστηριότητα (Εικόνα 5). Η σύνθεση των SCNPs γίνεται σε συνθήκες πολύ μεγάλης αραιώσεως σε καλό διαλύτη, και με βάση MD προσομοιώσεις, οι αλυσίδες είναι πλήρως εκτεταμένες, οπότε η πιθανότητα συνδέσεων μεταξύ μακρινών δραστηρίων μονομερών είναι ελάχιστες, ενώ ευνοούνται οι σταυροδεσμοί μεταξύ κοντινών σταυροσυνδετών. Γι' αυτό το λόγο, αυξανόμενου του αριθμού των σταυροσυνδετών από 30 mol% και πάνω, δεν παρατηρούμε σχεδόν καμία αλλαγή στην μορφολογία των νανοσωματιδίων και ούτε γίνονται πιο σφαιρικά. Αυτό που ουσιαστικά γίνεται, είναι ότι αυξανόμενου του αριθμού των σταυροσυνδετών έχουμε αύξηση των μικρής απόστασης σταυροδεσμών, σχηματίζοντας τοπικά πιο σφαιρικές δομές. Παρόλα αυτά, σε επίπεδο αλυσίδας παραμένει μία ανοιχτή μορφολογία, σφαιρικών δύσκαμπτων δομών (αποτελούμενων από πολλούς δακτυλίους, Rings) συνδεδεμένων με εύκαμπτα πολυμερικά τμήματα. Επίσης, ακόμα και στην περίπτωση όπου το πρόδρομο μόριο είναι ακριβώς το ίδιο, επειδή στατιστικά, η σταυροσύνδεση ξεκινάει από διαφορετική μοριακή διαμόρφωση, τελικά, το τελικό νανοπροϊόν θα έχει μεγάλη τοπολογική διασπορά (Εικόνα 6).



**Εικόνα 4:** TEM βενζοακρυλικών (benzylacrylate) SCNPs<sup>55</sup>.



**Εικόνα 5:** Ευκίνητη, εγγενώς χωρίς τριτοταγή δομή πρωτεΐνη (IDP, intrinsic disordered protein), με μία σχετική οργάνωση στο κεντρικό της τμήμα (α-έλικες, β-πτυχώσεις) σε αντίθεση με τα N- (αριστερό), C- (δεξί) άκρα της<sup>62</sup>.



**Εικόνα 6:** (α) τυπική διαμόρφωση γραμμικού πρόδρομου πολυμερούς σε καλό διαλύτη (MD), (β1,β2) δύο τυχαίες διαμορφώσεις του αντίστοιχου SCNP (MD) – η (β2) παρότι πιθανή είναι πολύ σπάνια<sup>19</sup>. Τα μοριακά μοντέλα επιβεβαιώνονται πλήρως από πειραματικά αποτελέσματα SANS και SAXS<sup>19</sup>. (γ) διαμόρφωση IDPs, (δ) διάγραμμα Kratky για PMMA-SNPs, IDPs και σφαιρικές πρωτεΐνες. (ε) Διαμόρφωση SCNPs με δεσμούς υδρογόνου σε νερό<sup>63</sup>.

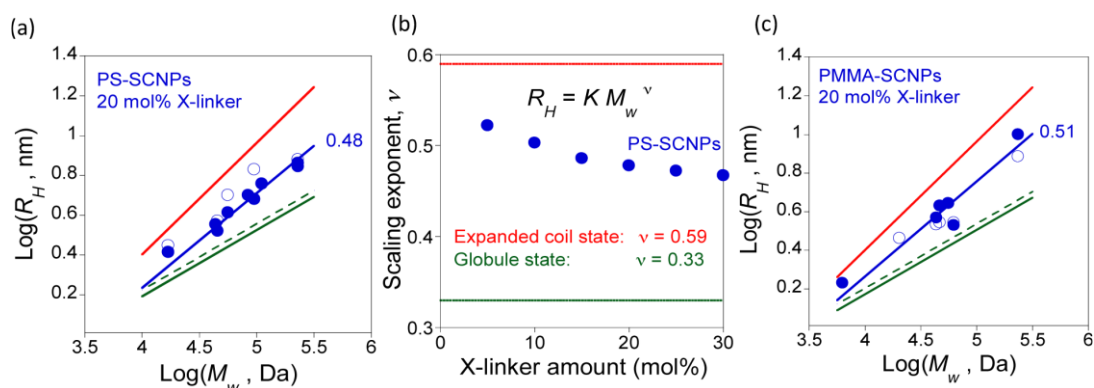
Είναι γνωστό, ότι η υδροδυναμική ακτίνα  $R_h$  ενός μακρομορίου σε διάλυμα, είναι ανάλογη του μοριακού βάρους του, υψωμένο σε έναν εκθέτη  $\nu$ ,  $R_h \sim M_n^\nu$ , όπου  $\nu=0.59$  σε συνθήκες καλού διαλύτη,  $\nu=1/2$  σε συνθήκες  $\theta$  διαλύτη, και  $\nu=1/3$  σε σφαιρική διαμόρφωση<sup>20</sup>. Οι Pomposo και οι συνεργάτες του έχουν προτείνει την εξίσωση:

$$R_{h,SCNP} \propto (R_{h,prec})^{\nu/\nu_{prec}} \quad (2.3)$$

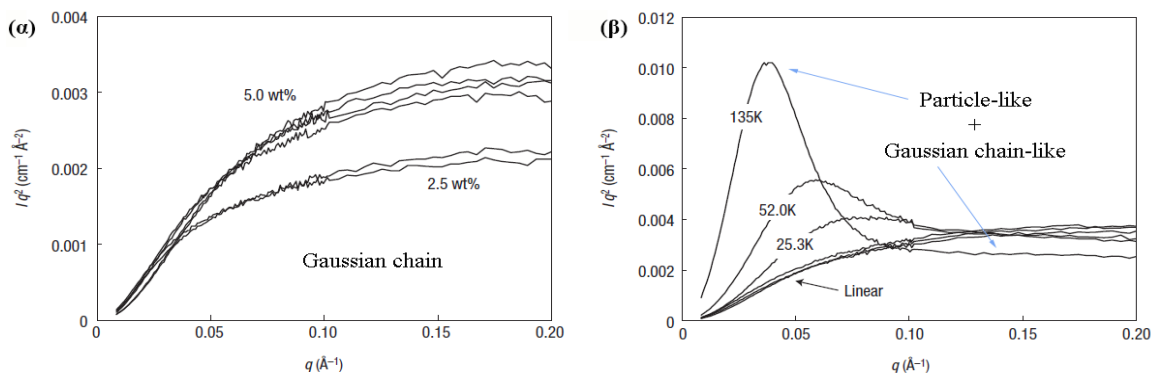
μετά από συλλογή, μεγάλου αριθμού δημοσιευμένων δεδομένων, σχετικά με το μέγεθος των SCNPs<sup>20</sup>. Έχουν διαπιστώσει, ότι μια μέση τιμή  $\nu=0.48$  περιγράφει επαρκώς αυτή τη σχέση (δεχόμενοι  $\nu_{prec}=0.59$ ), που υποδηλώνει ότι σε διαλύματα, τα SCNPs μορφολογικά είναι μάλλον διεσταλμένα παρά συμπαγή και σφαιρικά (τιμή παρόμοια με αυτή των IDPs σε καλό διαλύτη  $\nu=0.5$  και των

γραμμικών πολυμερών σε  $\theta$  διαλύτη  $\nu=0.5$ ) (Εικόνα 7)<sup>20</sup>. Σε απόλυτη συμφωνία έρχεται και μία παλαιότερη μελέτη των Hawker και Mackay<sup>18</sup>. Σύμφωνα με την οποία, μετρήσεις SANS σε διαλύτη d-THF, στους 35 °C, 5 wt% νανοσωματιδίων PS-co-PBCB έδειξαν, με βάση τα διαγράμματα Kratky, ότι α) για SCNPs με μικρό ποσοστό σταυροσυνδέτη 2.5 mol% και 5 mol% τα διαγράμματα σκέδασης είναι παρόμοια μεταξύ πρόδρομων αλυσίδων και αντίστοιχων νανοσωματιδίων και β) για SCNPs με 20 mol% σταυροσυνδέτη έχουμε μία κορύφωση, η οποία γίνεται πολύ πιο χαρακτηριστική με την αύξηση του  $M_n$ , ένδειξη συμπεριφοράς σωματιδίου, αλλά και στην συνέχεια, ένα πλατό παρόμοιο με των γραμμικών αλυσίδων (Gaussian chain) (Εικόνα 8). Δεδομένου ότι η μορφολογία των SCNPs επηρεάζει αποφασιστικά την λειτουργικότητά τους, είναι απαραίτητο μία σύντομη αναφορά, για το πώς αλλάζει η διαμόρφωση τους σε μορφή τήγματος, και σε διάλυμα με την προσθήκη άλλων αδρανών πολυμερών (crowders).

Τα γραμμικά πολυμερή, από την πλήρη εκτεταμένη διαμόρφωση που έχουν σε πολύ μεγάλη αραιότητα και καλό διαλύτη (πυκνότητα,  $\rho=0$ , τιμή Flory  $\nu\approx 0.59$ ), σε κατάσταση τήγματος παίρνουν Gaussian διαμόρφωση ( $\rho=1$ ,  $\nu=1/2$ ). Ενώ τα SCNPs με βάση τα μοριακά μοντέλα, δομικά αποτελούνται από τομείς (domains), οι οποίοι τομείς αποτελούνται από συμπλέγματα δακτυλίων (cluster of rings), και οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με ευκίνητα μη οργανωμένα μικρά πολυμερικά τμήματα που δεν ανήκουν σε κανένα τομέα.



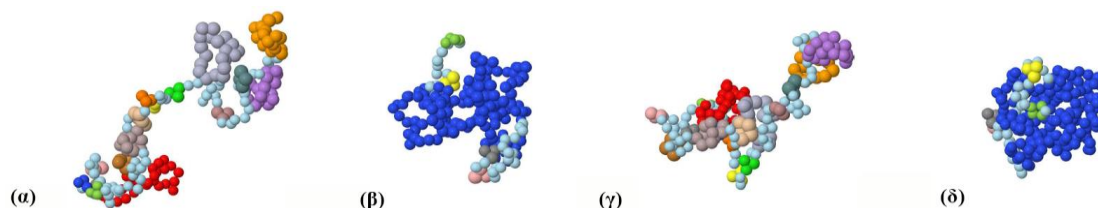
**Εικόνα 7:** (a) Διάγραμμα της σχέσης  $R_H^{SEC} = K M_w^\nu$  για νανοσωματίδια πολυστερενίου με 20 mol% σταυροσυνδέτη, (μπλε κύκλοι). Οι ανοιχτοί κύκλοι είναι τιμές  $R_H$  από DLS ( $R_H^{DLS}$ ). Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στις SEC τιμές. (b) Η τιμή του  $\nu$  μειώνεται αυξανόμενου του ποσοστού σταυροσυνδέτη, φτάνοντας όμως σε ένα πλατό από 30 mol% και πάνω. (c) Παρόμοιο με το διάγραμμα (a) αλλά για PMMA SCNPs 20 mol% σταυροσυνδέτη<sup>20</sup>.



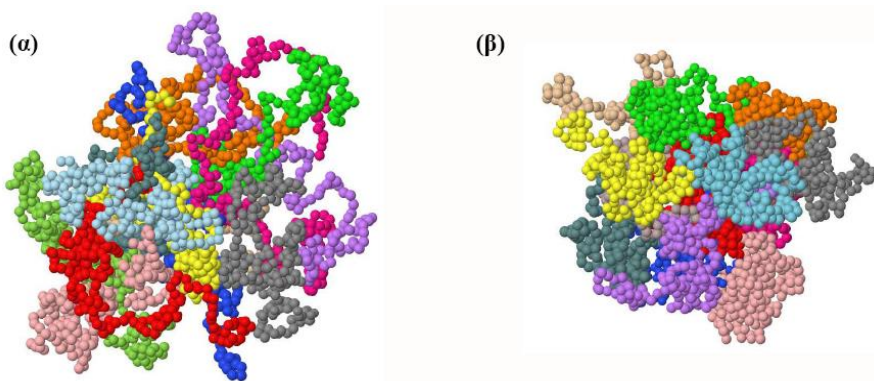
**Εικόνα 8:** Διαγράμματα Kratky (SANS) σε διαλύτη d-THF, στους 35 °C, 5 wt%, SCNPs PS-co-PBCB α) 2.5 και 5 mol% BCB, β) 20 mol% BCB<sup>18</sup>.

Το μέγεθος ενός τομέα, εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών  $n_d$ , και αποτελείται συνήθως από μερικές μονάδες μέχρι και πολύ σπάνια από όλο το πολυμερές. Σαν μέτρο της εσωτερικής αταξίας ενός νανοσωματιδίου ορίζουμε τον τομέα με το μεγαλύτερο  $n_d$  (μεγαλύτερο  $n_d$  μεγαλύτερη τάξη). Οπότε, μπορούμε για το ίδιο πρόδρομο πολυμερές να έχουμε SCNPs με πολύ διαφορετική εσωτερική διαμόρφωση (τάξη ή αταξία), πχ. πολλούς τομείς μικρού  $n_d$  ή λίγους μεγάλους κτλ., το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα, το κάθε SCNP να παίρνει διαφορετική διαμόρφωση σε κατάσταση τήγματος (Εικόνα 9). Αυξανόμενου λοιπόν, του ποσοστού σταυροδεσίματος κάνουμε πιο άκαμπτους του τομείς γιατί αυξάνεται το ποσοστό σταυροδεσμών, με αποτέλεσμα να μειώνεται το  $R_g$  και το νανοσωματίδιο να συμπεριφέρεται περισσότερο σαν σφαιρικό σωματίδιο (particle-like). Φαινόμενο που γίνεται ακόμα πιο έντονο με την αύξηση του μοριακού βάρους<sup>53</sup>. Συνολικά όμως, το νανοσωματίδιο παραμένει σχετικά ευκίνητο λόγω των ευκίνητων μονομερών που δεν ανήκουν σε κανένα τομέα. Γενικά, η τιμή του Flory για τα SCNPs από  $\nu \approx 0.48$  σε καλό διαλύτη και μεγάλη αραιώση ( $p=0$ ), αυξανόμενης της συγκέντρωσης μειώνεται, και καταλήγει σχεδόν από τη συγκέντρωση  $p \sim 0.3$  έως και στο τήγμα, να πάρει την τιμή  $\nu \approx 1/3$ . Παρόμοια μορφολογική συμπεριφορά παρατηρήθηκε και πειραματικά με SANS, στην περίπτωση μιγμάτων SCNPs PMMA α) 2 mg/mL σε dDMF και β) 4 wt% σε μήτρα dPEO (crowders) - για σχεδόν μηδενική θερμοδυναμική αλληλεπίδραση. Η τιμή του Flory κυμάνθηκε από  $\nu=0.59$  για τα πρόδρομα μόρια σε διάλυμα ( $R_g=8.5$  nm),  $\nu=0.46$  για τα SCNPs σε διάλυμα ( $R_g=6.8$  nm) μέχρι  $\nu=0.37$  στο τήγμα (SCNPs, dPEO) ( $R_g=5.8$  nm). Συμπερασματικά, τα SCNPs σε μορφή τήγματος ( $\nu \approx 1/3$ ), δεν παίρνουν σφαιρική δομή άλλα «τσαλακωμένες» σφαιρικές διαμορφώσεις (*crumpled globular conformations*), πολύ πιο συμπαγείς και σαφώς λιγότερο διαπεράσιμες, από ίδιας πυκνότητας διαμορφώσεις γραμμικών

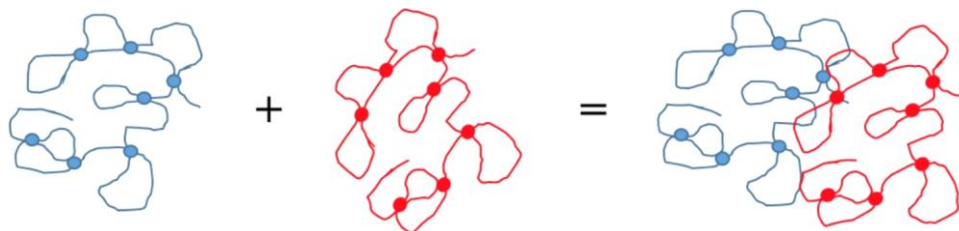
αλυσίδων (Εικόνα 10)<sup>21</sup>. Τέλος στην περίπτωση της προσθήκης αδρανών πολυμερών (crowders) σε διάλυμα νανοσωματιδίων, ανάλογα με το μήκος των γραμμικών πολυμερών έχουμε τελείως διαφορετικά αποτελέσματα. Μακριές αλυσίδες αποτρέπουν την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων μέχρι και πάνω από τη συγκέντρωση αλληλοεκάλυψης ( $c^*$ ) των αλυσίδων αυτών. Ενώ μικρές αλυσίδες φαίνεται να βοηθούν την συσσωμάτωση αυτών<sup>27</sup> (Εικόνα 11).



**Εικόνα 9:** Μοριακά μοντέλα νανοσωματιδίων (SCNPs) από ίδιο πρόδρομο μόριο (α), (β) σε άπειρη αραιώση ( $p \rightarrow 0$ ). (α) νανοσωματίδιο με το μικρότερο  $n_d^{max}$  και (β) με το μεγαλύτερο  $n_d^{max}$ . (γ) και (δ) αντίστοιχες διαμορφώσεις των (α), (β) σε συγκέντρωση  $p=0,4$ . Οι διαφορετικοί τομείς του νανοσωματιδίου εμφανίζονται με διαφορετικό χρώμα, ενώ τα μονομερή που δεν ανήκουν σε κάποιο τομέα (domain), εμφανίζονται με ανοιχτό μπλέ<sup>21</sup>.



**Εικόνα 10:** Μοριακά μοντέλα σε διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης (α) γραμμικών αλυσίδων και (β) μονομοριακών νανοσωματιδίων<sup>21</sup>.



**Εικόνα 11:** Σχηματική αναπαράσταση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων<sup>27</sup>.

## 2.6 Κυκλικά πολυμερή

Τα κυκλικά πολυμερή αρχικά είχαν προταθεί για να εξηγήσουν τις μη ανιχνεύσιμες τελικές ομάδες πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους. Είχαν επίσης εντοπιστεί ως μικρού μοριακού βάρους προσμίξεις σε προϊόντα πολυσυμπύκνωσης, αλλά ποτέ δεν έπαιξαν κάποιο σημαντικό ρόλο. Ο σχηματισμός των κυκλικών πολυμερών στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης διευκρινίσθηκε το 1950<sup>64,65</sup>. Αποδείχθηκε ότι η πολυσυμπύκνωση με τέλεια στοιχειομετρία και χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις θα μπορούσε να οδηγήσει στο σχηματισμό 100% κυκλικού προϊόντος. Ωστόσο, δεδομένου ότι η μοριακή συγκέντρωση των κυκλικών εξαρτάται από το  $N^{5/2}$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων στο δακτύλιο, το προϊόν θα έχει πολύ μεγάλη πολυδιασπορά και θα περιέχει ως επί το πλείστον πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους  $N=3, 4$ , κλπ. Ως εκ τούτου, η μέθοδος δεν θεωρήθηκε αποτελεσματική για την παρασκευή υψηλού μοριακού βάρους κυκλικών πολυμερών. Η ανακάλυψη στη δεκαετία του 1960 ότι ιϊκά σωματίδια περιείχαν ένα μοναδικό κυκλικό DNA έδωσε ώθηση στην μελέτη των κυκλικών πολυμερών από περιέργεια σε ένα θέμα μεγάλου γενικού ενδιαφέροντος. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι τα πρώτα συμπεράσματα ύπαρξης κυκλικών ενώσεων βασίστηκαν σε πειράματα υπερφυγοκέντρωσης και καθίζησης του DNA και σύγκρισης του συντελεστή καθίζησης με εκείνον του γραμμικού (once-cut). Αμέσως μετά, παρατηρήθηκε και οπτικά η κυκλική δομή του με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Ο αριθμός των κυκλικών μορίων DNA που βρέθηκαν από διαφορετικές πηγές στη φύση, συμπεριλαμβανομένων και των μιτοχονδρίων, από τότε έχει αυξηθεί σημαντικά.

### 2.6.1 Τοπολογικά χαρακτηριστικά των κυκλικών πολυμερών

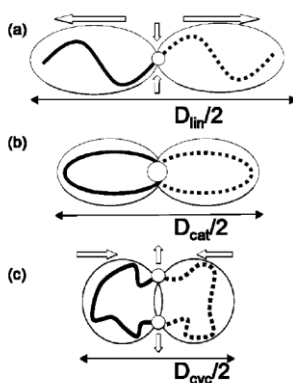
Τα κυκλικά πολυμερή ανήκουν μαθηματικά σε μια διαφορετική τοπολογική κατηγορία από τα γραμμικά και διακλαδισμένα (χωρίς κυκλικά τμήματα) πολυμερή. Ως αποτέλεσμα τα κυκλικά πολυμερή μπορεί να έχουν δύο μόνιμα χαρακτηριστικά που δεν έχουν τα γραμμικά: μπορούν να ενωθούν σε σειρά (concatenate) (Εικόνα 12) και μπορεί να έχουν κόμπους (knots) κατά μήκος της αλυσίδας. Και τα δύο έχουν βρεθεί και δημιουργηθεί σε αλυσίδες DNA. Η κυκλοποίηση γραμμικών αλυσίδων παρουσία επικαλυπτόμενων δακτυλίων μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία αλληλουχίας (concatenation). Οι μόνιμοι κόμβοι κυκλικών πολυμερών είναι μία συνέπεια της ενδομοριακής εμπλοκής



(entanglement) της γραμμικής αλυσίδας κατά τη στιγμή της κυκλοποίησης<sup>66,67</sup>. Ως πρώτης τάξης διαδικασία είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση, αλλά μπορεί να γίνει σχετική για πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους με μικρού μοριακού βάρους εμπλοκή. Οι Frank-Kamenetskii<sup>68</sup> ήταν οι πρώτοι που μοντελοποίησαν την πιθανότητα δεσίματος (knotting probability) ενός κυκλικού πολυμερούς. Για μεγαλύτερα κυκλικά  $N \leq 1600$  ( $N$ : αριθμός μονομερών) η πιθανότητα για έναν δακτύλιο χωρίς κόμπους (unknotted ring) σε καλό διαλύτη είναι:

$$P_N^0 = C_0 e^{-\alpha N} \quad (2.4)$$

όπου  $\alpha, C_0$  θετικές σταθερές  $\alpha = 7.6 \cdot 10^{-6}$  και  $C_0 \approx 1$ .<sup>49</sup> Έχει βρεθεί ότι στην  $\theta$  κατάσταση οι κόμπους απεντοπίζονται σε όλο το κυκλικό πολυμερές. Η επέκταση-διόγκωση ενός κυκλικού πολυμερούς με κόμπους (knotted ring) από την  $\theta$ -κατάσταση, σε καλό διαλύτη ίδιας θερμοκρασίας που δεν αλλάζει η ποιότητά του με την θερμοκρασία (athermal good solvent), μπορεί να αυξηθεί λόγω της ταυτόχρονης μετάβασης του κόμπου από απεντοπισμένο σε εν' μέρει εντοπισμένο.



**Εικόνα 12:** Σχηματικές αναπαραστάσεις διαμορφώσεων αλυσίδας σε τήγμα (bulk) και οι τμηματικές αποστάσεις σε (a) γραμμικό (linear),  $D_{lin}$ , (b) ενωμένα σε σειρά (catenated),  $D_{cat}$ , και (c) κυκλικά (cyclic),  $D_{cyc}$ , συμπολυμερή (copolymers)<sup>69</sup>.

## 2.6.2 Ιδιότητες αραιών διαλυμάτων

Η γυροσκοπική ακτίνα του αδιατάρακτου φανταστικού κυκλικού υπολογίστηκε από τους Kramers<sup>70</sup> και Zimm<sup>71</sup> και το αποτέλεσμα ήταν εξαιρετικά απλό, σε σταθερό μοριακό βάρος,

$$\langle Rg^2 \rangle_r = (1/2) \langle Rg^2 \rangle_l \quad (2.5)$$

Φυσικά, η σχέση αυτή δεν ισχύει για μικρά κυκλικά που δεν ικανοποιούν τη στατιστική φύση του υπολογισμού. Αυτός ο κανόνας γενικά, ισχύει για όλες τις συγκρίσεις ιδιοτήτων, μεταξύ κυκλικών και γραμμικών πολυμερών.

Το 1960 ήταν μια περίοδος όπου οι ιδιότητες των αραιών διαλυμάτων των κυκλικών πολυμερών μελετήθηκαν θεωρητικά και συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες των γραμμικών ομολόγων τους. Οι εξελίξεις αυτές εξακολουθούν να αποτελούν κατευθυντήρια γραμμή για τον χαρακτηρισμό των κυκλικών πολυμερών. Η επέκταση του αδιατάρακτου κυκλικού πολυμερούς εκφράζεται ως επέκταση σειρών του  $z = (3/2\pi \langle b^2 \rangle)^{3/2} N^{1/2} \beta$  όπου  $b^3$  είναι ο τμηματικός όγκος και  $\beta$  είναι ο αμοιβαία αποκλειόμενος όγκος ανά ζεύγος τμημάτων. Στην περίπτωση του κυκλικού πολυμερούς είναι:

$$\alpha^2 = \langle Rg^2 \rangle_r / \langle Rg^2 \rangle_{r,0} = 1 + (\pi/2) z + \dots \quad (2.6)$$

ενώ για την γραμμική αλυσίδα είναι  $1 + (134/105) Z$ , γεγονός που υποδηλώνει ότι οι δακτύλιοι διογκώνονται ταχύτερα από τις  $\theta$  διαστάσεις τους από ότι τα γραμμικά πολυμερή<sup>53</sup>. Έχει επίσης προσδιοριστεί η εξάρτηση της έντασης σκέδασης από το άνυσμα σκέδασης,  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ .

Έχουν επιτευχθεί θεωρητικοί υπολογισμοί σε αραιό διάλυμα του μεταφορικού συντελεστή τριβής  $[f]$ , μετρούμενο από πειράματα καθίζησης ή διάχυσης, και του περιστροφικού συντελεστή τριβής, όπως μετράτε από το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ . Τέτοιου είδους υπολογισμοί αναφέρονται στις αδιατάραχτες διαστάσεις και στην none free draining περίπτωση (*Free draining*: όταν τα μόρια του διαλύτη μπορούν να διέρχονται ελεύθερα ανάμεσα από κάθε τμήμα της αλυσίδας, *non draining*: όταν μόρια διαλύτη εγκλωβίζονται μέσα στην αλυσίδα και κινούνται μαζί, σαν ένα αδιαπέραστο υδροδυναμικό σωματίδιο). Οι αντίστοιχες αναλογίες με τη γραμμική αλυσίδα είναι:

$$[s_o]_l / [s_o]_r = [f]_r / [f]_l = 8/3\pi = 0.849 \quad (2.7)$$

$$[\eta]_r / [\eta]_l = 0.662 \quad (2.8)$$

Η εισαγωγή του αποκλειόμενου όγκου στη θεωρία, έχει οδηγήσει κατά καιρούς σε αντίθετες ενδείξεις για το αν τα κυκλικά επεκτείνονται υδροδυναμικά περισσότερο ή λιγότερο από τις γραμμικές αλυσίδες. Αυτή η διαμάχη έχει να κάνει περισσότερο με θεωρητικές παραδοχές και με στρογγυλοποιήσεις ενώ πειστικά πειραματικά

αποτελέσματα εξακολουθούν ακόμα να συλλέγονται. Τα πειραματικά δεδομένα σε  $\theta$  κατάσταση ( $\Delta G=0 \rightarrow \Delta H=T\Delta S$ ) (Πίνακας 4) καθώς και σε καλό διαλύτη, ως επί το πλείστον επιβεβαιώνουν τις αναλογίες που δίνονται από τις εξ.(2.5, 2.6, 2.7)<sup>72</sup>.

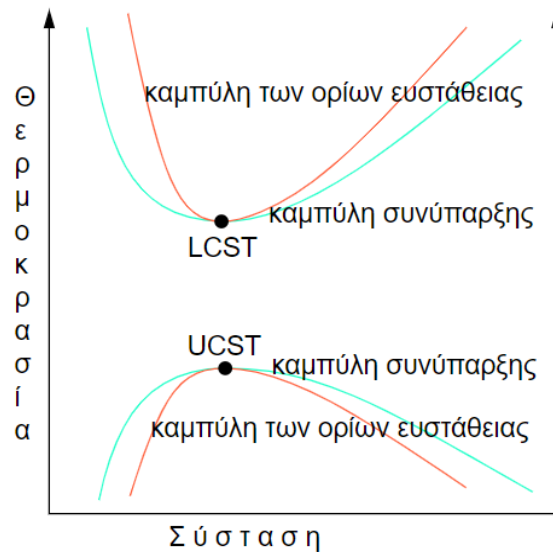
**Πίνακας 4:**  $\theta$  συνθήκες πολυστυρενίου.

Πολυμερές	Διαλύτης	$\theta$ Θερμοκρασία (°C)
Polystyrene	Benzene / n-Butanol (58:42)	35
	Cyclohexane	34-35
	Cyclohexanol	79-87

Τα αποτελέσματα της τοπολογίας του δακτυλίου σε αραιό διάλυμα, είναι ότι δύο κυκλικά πολυμερή έχουν πιο περιορισμένη δυνατότητα προσέγγισης και αλληλοδιαπέρασης το ένα στο άλλο.

Τα κυκλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την θερμοκρασία  $\theta_r$  όπου ο δεύτερος συντελεστής virial είναι μηδέν. Παλαιότερα πειραματικά δεδομένα, βρήκαν στη θερμοκρασία  $\theta$  του Flory, θετικό  $A_2$  για τα κυκλικά πολυστυρένια, και ότι ( $\theta_r - \theta = -6.0$  °C), παρατηρώντας μικρή αύξηση με το μοριακό βάρος (για τα κυκλικά πολυστυρένια σε κυκλοεξάνιο είναι  $\theta_r=28.5$  °C, συγκρινόμενη με την  $\theta$  θερμοκρασία του Flory των γραμμικών πολυστυρενίων, όπου είναι  $\theta=34.5$  °C)<sup>73,74</sup>. Νεότερα πειραματικά δεδομένα, σε δείγματα καθαρισμένα με υγρή χρωματογραφία στην κρίσιμη κατάσταση (LCCC) και με καθαρότητα μεγαλύτερη από 97% αποδίδουν μια σταθερή  $\theta_r - \theta = -6.8$  °C, για δείγματα πολυστυρενίου από 16000 έως 570000 g/mol<sup>75</sup>. Επειδή η τοπολογική μετατόπιση της θερμοκρασίας  $\theta$  είναι εντροπικής προέλευσης, αναμένεται να είναι ανεξάρτητη του διαλύτη. Αυτό πράγματι παρατηρείται, σε δευτεριωμένο κυκλοεξάνιο το κυκλικό PS έχει 6 °C χαμηλότερη  $\theta_r$  από ότι σε υδρογονωμένο. Η τιμή του  $A_2$  σε  $\theta$  και  $\theta_r$  υπολογίστηκε για το κυκλικό PS σε κυκλοεξάνιο, και βρέθηκε να έχει ελάχιστο σε  $\theta = -7.5$  °C και  $M_r=60000$  gr/mol ενώ δεν μεταβάλλεται περισσότερο από 2.5 °C όταν το μοριακό βάρος κυμαίνεται μεταξύ  $10^4 - 10^6$  gr/mol. Το σημείο  $\theta$  δεν είναι πολύ μακριά μετατοπισμένο από την ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (UCST: που είναι το πιο θερμό σημείο στο οποίο η ψύξη επιφέρει διαχωρισμό φάσης, εικόνα 13), και τα δεδομένα  $\theta_r$  εμμέσως δείχνουν ότι τα

κυκλικά πολυμερή είναι περισσότερο διαλυτά, από τα γραμμικά ομόλογά τους. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο Μείγματα κυκλικών / γραμμικών μπορούν και κλασματοποιούνται.



**Εικόνα 13:** Διάγραμμα μιας τυπικής συμπεριφοράς φάσης διαλύματος πολυμερούς που περιλαμβάνει δύο κρίσιμα σημεία: ένα LCST (κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης) και ένα UCST (ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης) (Upper critical solution temperature).

Στην κρίσιμη κατάσταση, η οποία είναι γενικά κοντά στην κατάσταση  $\theta$ , υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ του εκλουόμενου όγκου μιας γραμμικής αλυσίδας από έναν πόρο και της ασθενής προσρόφησης της αλυσίδας στην επιφάνεια του πόρου. Ως αποτέλεσμα ο συντελεστής κατανομής των γραμμικών πολυμερών ( $K_d = 1$ ) είναι ανεξάρτητος του μοριακού βάρους και σε ένα χρωματογραφικό πείραμα όλες οι γραμμικές αλυσίδες εκλούνται σε σταθερό όγκο ανεξαρτήτως μοριακού βάρους. Στις ίδιες συνθήκες ο συντελεστής κατανομής του κυκλικού πολυμερούς δίνεται από τον τύπο:

$$K_d = 1 + \pi^{1/2} (R_g / D) \quad (2.9)$$

όπου  $R_g / D$  είναι ο λόγος της γυροσκοπικής ακτίνας ως προς την διάμετρο του πόρου. Η έκλυση των κυκλικών πραγματοποιείται σε μεγαλύτερους χρόνους από των γραμμικών, με τα μικρότερα κυκλικά να εκλούνται πρώτα.

### 2.6.3 Περιορισμοί κυκλικών πολυμερών σε τήγμα

Καθώς η συγκέντρωση των κυκλικών πολυμερών αυξάνεται ο αριθμός των επαφών και οι τοπολογικοί περιορισμοί μεταξύ των δακτυλίων μεγαλώνουν. Σε κατάσταση τήγματος τα κυκλικά παρουσιάζουν α) μια αυτο-συγκέντρωση στον

διαπνέον (pernaded) όγκο τους (ο όγκος του πολυμερούς στο κενό  $V=R_g^3$ , όπου  $R_g$  η γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς),  $\langle R_g^2 \rangle_r^{3/2}$ , όπου μειώνεται με το  $M_w$ ,  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M$  και β) μία ταυτόχρονη αύξηση των ετεροεπαφών τους. Αυτά όμως υποβάλλονται σε τοπολογικούς περιορισμούς, όπως ότι η αλληλουχία (concatenation) είναι αδύνατη και η διάτρηση δακτυλίου-δακτυλίου απαιτείται να γίνει από μια διπλή αλυσίδα, κλπ. Έτσι σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες, πολλές διαμορφώσεις αποκλείονται. Ως αποτέλεσμα, σε κατάσταση τήγματος ο διαπνέον όγκος και η γυροσκοπική ακτίνα, ως προς την αύξηση του μοριακού βάρους ( $M_w$ ), αυξάνονται λιγότερο γρήγορα στα κυκλικά από ότι στα αντίστοιχα γραμμικά πολυμερή.

Οι Cates και Deutsch έχουν υπολογίσει το εντροπικό έλλειμμα ενός δακτυλίου μέσα σε δικό του τήγμα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M^{4/5}$  αντί  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M$  που είναι για τα γραμμικά πολυμερή. Συμπερασματικά οι διαστάσεις του δακτυλίου σε τήγμα του, αναμένονται να είναι μικρότερες από ότι σε αραιό διάλυμα σε  $\theta$  συνθήκες. Μια κάπως διαφορετική προσέγγιση από τον Suzuki, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M^{2/3}$  στο όριο υψηλού μοριακού βάρους. Τελικά η εξάρτηση της  $\langle R_g^2 \rangle_r$  από το μοριακό βάρος κυμαίνεται από ότι  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M$  για μικρά μοριακά βάρη μέχρι  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M^{2/3}$  για μεγάλα μοριακά βάρη.

Μέχρι στιγμής μόνο μία ομάδα ερευνητών έχει καταφέρει να μετρήσει πειραματικά το μέγεθος της κυκλικής πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (δευτεριωμένη) σε κυκλική πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με SANS και να συγκρίνει τα αποτελέσματα με πανομοιότυπες μετρήσεις σε γραμμικά Μείγματα. Με βάση τα αποτελέσματα το φάσμα των βημάτων  $K_{\text{cyc}}$  ποικίλει από 17-52, και οι παρατηρούμενες  $\langle R_g^2 \rangle_r \sim M^{0.42 \pm 0.05}$  συμφωνούν αρκετά καλά με τα αποτελέσματα του υπολογιστή για αυτά τα μεγέθη αλυσίδας  $\langle R_g^2 \rangle_r < 0.5 \langle R_g^2 \rangle_r^4$

#### 2.6.4 Μείγματα γραμμικών και κυκλικών πολυμερών

Σε σταθερή ενθαλπία, το εντροπικό έλλειμμα του δακτυλίου έχει συνέπειες σε μια σειρά μεταβάσεις. Η εντροπία του κυκλικού αυξάνει περισσότερο, σε σχέση με το αντίστοιχο γραμμικό πολυμερές, κατά την μετάβαση από την τήξη σε μια πιο διαταραγμένη κατάσταση. Το ίδιο ισχύει και στη περίπτωση όπου ένα κυκλικό, αραιώνεται με γραμμικές αλυσίδες. Δεν υπάρχει τοπολογικός περιορισμός μεταξύ

κυκλικής και γραμμικής αλυσίδας. Ενώ αντικατάσταση κυκλικών αλυσίδων με γραμμικές, αυξάνει την εντροπία των υπόλοιπων κυκλικών. Κατά τη διαδικασία αυτή η  $\langle Rg^2 \rangle_r$  του κυκλικού αυξάνεται από το μέγεθος που έχει στο τήγμα στις αδιατάραχτες διαστάσεις του<sup>76</sup>.

Σε μίγμα κυκλικού-γραμμικού πολυμερούς, το κυκλικό πολυμερές εμφανίζεται "περισσότερο διαλυτό". Αυτό επιβεβαιώθηκε πειραματικά για το καλά μελετημένο σύστημα πολυ(βινυλομεθυλαιθέρα)-πολυ(στυρένιο). Το κυκλικό PS έχει 7-8 °C υψηλότερη LCST (χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης - lower critical solution temperature, το πιο ψυχρό σημείο στο οποίο θέρμανση επιφέρει διαχωρισμό φάσης, εικόνα 13) από το αντίστοιχο γραμμικό μίγμα PS<sup>77</sup>. Η καλύτερη διαλυτότητα του κυκλικού οφείλεται στην χαμηλότερη σταθερά αλληλεπίδρασης.

### 2.6.5 Συνθετική στρατηγική

Οι συνθήκες κυκλοποίησης, είναι μεγάλης σημασίας διότι επηρεάζεται άμεσα η καθαρότητα του κυκλικού προϊόντος κυρίως στην περίπτωση των αντιδράσεων κλεισίματος δακτυλίου (ring-closure). Όταν πραγματοποιείται η αντίδραση κυκλοποίησης σε  $\theta$  διαλύτη για το πολυμερές αναμένουμε, πιο συμπαγή φύση του πολυμερούς και μικρότερη τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας ( $R_g$ ) σε σύγκριση με εκείνη σε ένα καλό διαλύτη, καταλήγοντας σε υψηλότερο ποσοστό κυκλικού πολυμερούς. Ωστόσο, αυτό μπορεί επίσης να προκαλέσει κόμπους (knots) εντός του δακτυλίου, το οποίο μπορεί να μειώσει σημαντικά την επίδραση της τοπολογίας του κυκλικού στις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς. Η παρουσία μιας μικρής ποσότητας γραμμικού πολυμερούς μπορεί επίσης να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες του πολυμερούς<sup>78</sup>. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει η συγκέντρωση του πολυμερούς κατά τη διάρκεια της κυκλοποίησης, ειδικά όταν υπερβαίνει την τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης επικάλυψης ( $c^*$  ή  $c^{**}$ ), οδηγώντας σε συνδεσμολογία σε σειρά (catenane) ή σε ολυμπιακούς κύκλους (olympic-ring type). Ως εκ τούτου, η συνθετική στρατηγική παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της καθαρότητας και τον τύπο της κυκλικής τοπολογίας. Καταλήγοντας, τα κυκλικά πολυμερή για να βρουν εφαρμογές, πρέπει να μπορεί να γίνει σύνθεσή τους σε μεγάλες ποσότητες και με προβλεπόμενη κυκλική δομή. Οι δύο κύριοι τύποι συνθετικών μεθοδολογιών κυκλοποίησης είναι<sup>79</sup>: (i) οι αντιδράσεις κλεισίματος δακτυλίου (ring-closure) και (ii) οι πολυμερισμοί επέκτασης δακτυλίου (REP, ring expansion polymerizations).

### 2.6.5.1 Αντιδράσεις κλεισίματος δακτυλίου (Ring-Closure reactions)

Στη σύνθεση των κυκλικών πολυμερών, σχεδόν σε όλους τους πολυμερισμούς πολυσυμπύκνωσης ή σταδιακούς πολυμερισμούς, η κυκλοποίηση (cyclization) ανταγωνίζεται την ανάπτυξη (step-growth) των γραμμικών πολυμερών<sup>80</sup>. Οπότε για να έχουμε καλά αποτελέσματα θα πρέπει όλες οι τελικές ομάδες να καταναλώνονται πλήρως (δηλαδή, 100% μετατροπή των τελικών ομάδων) και στη συνέχεια όλες οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν κυκλική τοπολογία, και στοιχειομετρικές ποσότητες τελικών ομάδων. Η εικόνα 14 δείχνει τα αποτελέσματα διάχυσης για τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις ανάπτυξης (step-growth) σε σχέση με την κυκλοποίηση, στην οποία το στάδιο ανάπτυξης κυριαρχεί κινητικά ως προς την κυκλοποίηση καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος. Η κυκλοποίηση μιας πολυμερικής αλυσίδας σε μια διαμόρφωση τυχαίου σπειράματος (random coil conformation) εξαρτάται από την απόσταση από άκρο σε άκρο μεταξύ των άκρων των δύο αλυσίδων<sup>64</sup>. Τα άκρα της αλυσίδας πρέπει να διαχέονται εντός ενός όγκου σύλληψης ( $K_{C1}$ ) για να μπορέσουν οι λειτουργικές ομάδες των άκρων να αντιδράσουν χημικά και ελεγχόμενα (με σταθερά ταχύτητας  $k_2$ ) σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό [Εικόνα 14 (A)]. Εάν μια χημική αντίδραση δεν συμβεί, τότε οι αλυσίδες μπορεί να διαχυθούν μακριά η μία από την άλλη με σταθερά ταχύτητας,  $k_{-1}$ . Αν  $k_{-1} \gg k_2$  τότε η κυκλοποίηση ελέγχεται από την κινητική ισορροπία. Αυτό μας επιτρέπει να χρησιμοποιούμε την γνωστή εξίσωση Jacobson-Stockmayer<sup>64</sup> για τον προσδιορισμό της πιθανότητας κυκλοποίησης για δεδομένου μοριακού βάρους πολυμερές. Οι σχετικές πιθανότητες για την εικόνα 14 δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις.

$$P_c = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{v_s}{\langle r^2 \rangle^{3/2}} \quad 2.10$$

$$P_L = 2N \frac{v_s}{V} = \frac{2N_A C}{M} v_s \quad (2.11)$$

όπου  $v_s$  είναι ο όγκος σύλληψης,  $P_c$  είναι η πιθανότητα όταν τα δύο άκρα της ίδιας αλυσίδας βρίσκονται εντός του όγκου σύλληψης (πιθανότητα κυκλοποίησης),  $P_L$  είναι η πιθανότητα όταν άκρα από διαφορετικές αλυσίδες είναι μέσα στον όγκο σύλληψης (πιθανότητα δημιουργίας γραμμικών πολυσυμπυκνωμάτων),  $\langle r^2 \rangle$  είναι το μέσο τετράγωνο της απόστασης από άκρο σε άκρο της αλυσίδας,  $N$  είναι ο συνολικός αριθμός μορίων πολυμερούς σε συνολικό όγκο  $V$ ,  $N_A$  είναι ο αριθμός Avogadro,  $M$  είναι το μοριακό βάρος του γραμμικού πολυμερούς σε g/mol, και  $c$

είναι η συγκέντρωση του πολυμερούς σε g/mL. Η αναλογία μεταξύ μονοκυκλικών και άλλων συμπυκνωμένων προϊόντων δίνεται από την εξίσωση<sup>81</sup>:

$$\frac{P_c}{P_L} = \left( \frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \frac{2000}{N_A[P]} = \frac{k_c}{k_1[P]} \quad (2.12)$$

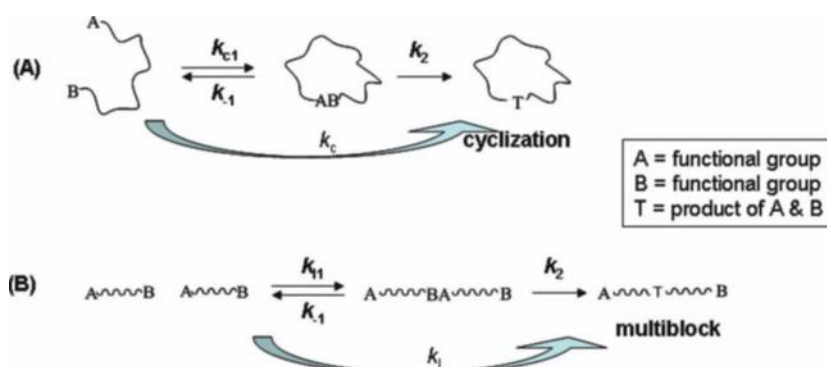
έτσι ώστε,

$$\frac{k_c}{k_L} = \left( \frac{3}{2\pi\langle r^2 \rangle} \right)^{3/2} \frac{2000}{N_A} \quad (2.13)$$

και ως εκ τούτου το εκατοστιαίο ποσοστό μονοκυκλικού δίδεται από τη σχέση,

$$\% \text{ cyclic} = \frac{P_c}{P_c + P_L} \times 100 \quad (2.14)$$

όπου [P] είναι η συγκέντρωση (mol/L) του αρχικού γραμμικού πολυμερούς στο διάλυμα. Για το πολυστυρένιο, ο Roovers<sup>82</sup> βρήκε ότι σε καλό διαλύτη  $\langle r^2 \rangle = 6.88 \cdot (1,66 \times 10^{-18} \text{ M}^{-1,17})$ .



**Εικόνα 14:** Μοντέλο (A) ενδομοριακής και (B) διαμοριακής αντίδρασης ακροδραστικών ομάδων<sup>83</sup>.

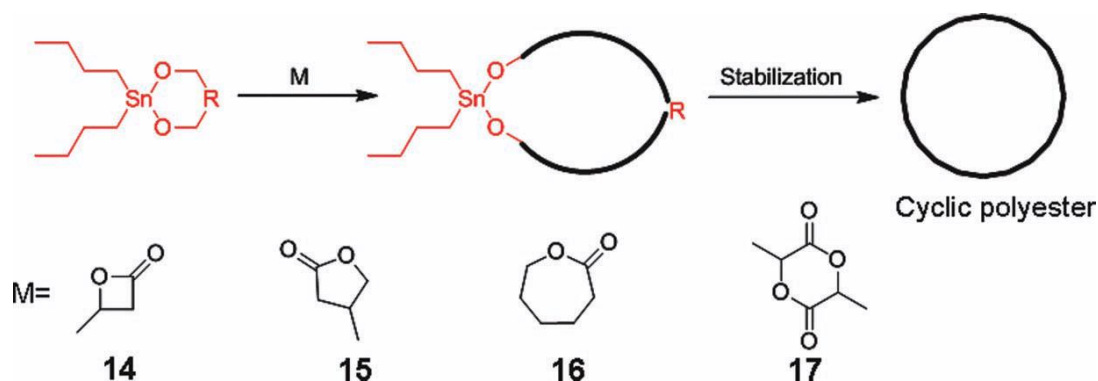
### 2.6.5.2 Πολυμερισμοί επέκτασης δακτυλίου (Ring - Expansion polymerizations)

Μια άμεση μέθοδος για να σχηματίσουν κυκλικά πολυμερή, είναι μέσω ενός πολυμερισμού επέκτασης δακτυλίου. Στους πολυμερισμούς αυτούς, το μονομερές εισέρχεται σε ένα κυκλικό εκκινήτη με αποτέλεσμα να έχουμε επέκταση του δακτυλίου. Ο μηχανισμός REP αποκλείει το σχηματισμό γραμμικού πολυμερούς, τη δυνατότητα κόμβων (knots) εντός του δακτυλίου ή τη δυνατότητα να σχηματίσουν κυκλικές αλληλουχίες (catenane) ή δομές "ολυμπιακών κύκλων"



(olympic rings). Ένα άλλο πλεονέκτημα έναντι της μεθόδου ring-closure είναι ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ως εκ τούτου, τα κυκλικά πολυμερή που γίνονται μέσω REP θα πρέπει να δίνουν σχεδόν καθαρές κυκλικές δομές ακόμα και σε μεγάλα κλάσματα βάρους. Μειονεκτήματα αποτελούν, ο περιορισμένος και συγκεκριμένης δομής αριθμός μονομερών, καθώς και η σχετικά μεγάλη διασπορά των μοριακών βαρών  $I > 1.2$  των κυκλικών προϊόντων.

Χαρακτηριστικά αναφέρουμε την πρωτοποριακή εργασία του Kricheldorf και των συνεργατών του<sup>84</sup> σε αυτόν τον τομέα, όπου έδειξε ότι πολλά διαφορετικά μονομερή κυκλικής λακτόνης και λακτιδίου μπορούν να πολυμεριστούν με τη χρήση του εκκινητή  $Bu_2Sn$  (σχήμα 15).

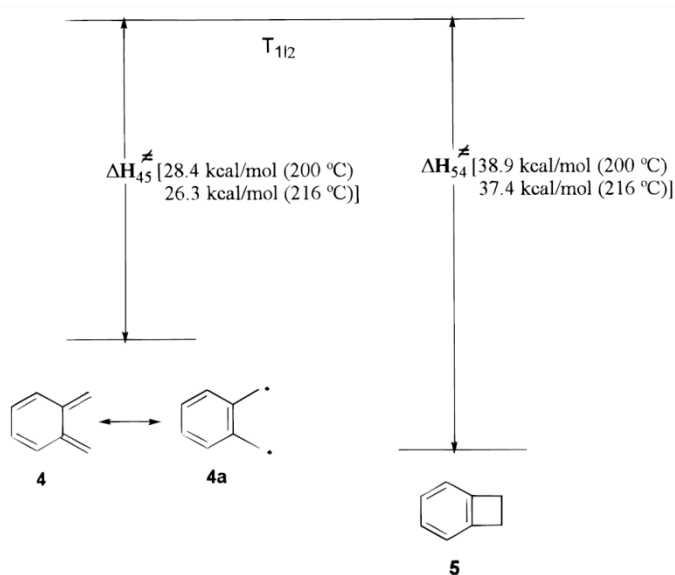


**Σχήμα 15:** Σύνθεση μονοκυκλικών πολυεστέρων με πολυμερισμό επέκτασης δακτυλίου (REP) με κυκλικό καταλύτη οξειδίου του κασσιτέρου, 14, 15, 16, and 17<sup>84</sup>.

## 2.7 ο-κινודιμεθάνιο και παράγωγα

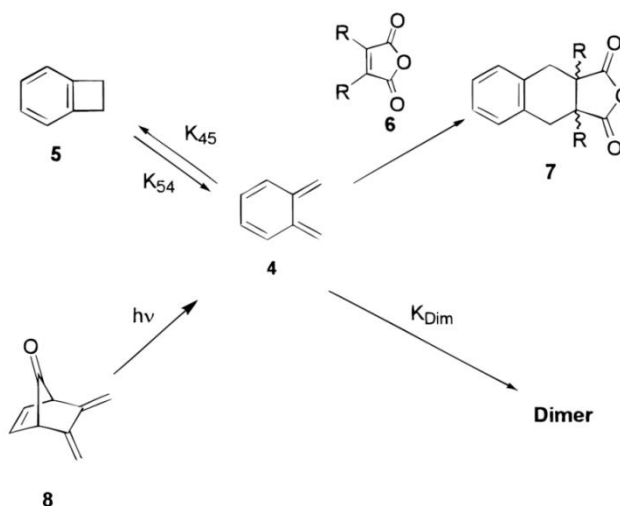
Το μη απομονώσιμο ενδιάμεσο ο-κινודιμεθάνιο (o-quinodimethane) (oQDM), μία δομή 8π ηλεκτρονίων, που επίσης ονομάζεται ο-ξυλυλένιο (o-xylylene), έχει προσελκύσει την προσοχή τόσο των θεωρητικών όσο και των συνθετικών χημικών τα τελευταία 30 χρόνια. Ως cis-διένια, τα oQDMs έχουν μια αξιοσημείωτη Diels-Alder δραστηριότητα και χρησιμοποιούνται συχνά ως δομικά στοιχεία στις συνθέσεις κυκλικών οργανικών ενώσεων με δια- ή ενδομοριακή [4 + 2] αντίδραση. Από την άλλη πλευρά, ο πολυμερισμός του ο-κινודιμεθάνιου είναι παρόμοιος με εκείνον ενός 1,3-διενίου και έτσι μπορεί να μας δώσει γραμμικά πολυμερή. Κατά την τελευταία δεκαετία μια εκρηκτική δραστηριότητα έχει

αναπτυχθεί γύρω από την χημεία του ο-κινوديμεθάνιου εξαιτίας της εφαρμογής του σε ποικίλους τομείς που κυμαίνονται σε συνθέσεις στεροειδών και άλλων φυσικών προϊόντων, εφαρμογές στην χημεία με το φουλερένιο, παρασκευή της πρώτης χειλικής παγίδας νιτρικού οξειδίου, χρήση τους ως δομικά υλικά στην σύνθεση πολυμερικών υλικών ή στην επιστήμη των υλικών, και τις επιπτώσεις τους σε διάφορες ηλεκτροχημικές και φυσικές μελέτες. Το ο-κινوديμεθάνιο μπορεί επίσης να αναπαρασταθεί ως δομή συντονισμού με μια εξαιρετικά σταθεροποιημένη δίριζα (Σχήμα 16). Ο Roth και οι συνεργάτες του έχουν μελετήσει το ενεργειακό προφίλ της κυκλοποίησης του οQDM (4) προς σχηματισμό το βενζυλοκυκλοβουτενίου (benzocyclobutene) BCB (5) (Σχήμα 16)<sup>85,86</sup>. Η ενθαλπία σχηματισμού BCB μετρήθηκε με θερμιδομετρία καύσης και είναι  $\Delta H_f^\circ(g)=199.4$  kJ/mol (47.7 kcal/mol), και από την κινητική της αντίδρασης, της δομής 5 με μηλεϊνικό ανυδρίτη (6, R=H) (Σχήμα 17), η παράμετρος ενεργοποίησης για το σχηματισμό του οQDM  $5 \rightarrow 4$  λήφθηκε [ $E_a=166.9$  kJ/mol (39.9 kcal/mol),  $A = 2.8 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ]. Η αντίστοιχη τιμή για την αντίθετη αντίδραση  $4 \rightarrow 5$  υπολογίστηκε από το ποσοστό διμερισμού του οQDM, πραγματοποιούμενος με φλας φωτόλυση του 5,6-diethylbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-one (8), και από το διμερισμό του BCB αποδίδοντας  $E_a=122.7$  kJ/mol (29.3 kcal/mol),  $A=2.2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .



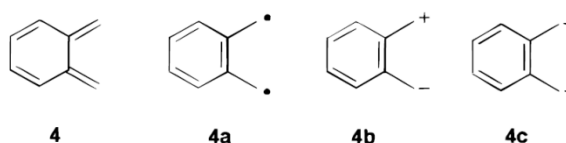
**Σχήμα 16:** Ενθαλπίες των τιμών ενεργοποίησης για την ισορροπία μεταξύ των δομών συντονισμού 4 και 5 του BCB.

Τα παρατηρούμενα δεδομένα υποδηλώνουν ότι η 4 μπορεί να συνυπάρχει με την 5 είτε σε ισορροπία σε υψηλή θερμοκρασία [Σταθερές ισορροπίας  $K_{581}=20.8$  (μετρούμενη) και  $K_{300}=4$  (κατ'εκτίμηση)] ή πολύ πιο αποτελεσματικά σε χαμηλές θερμοκρασίες ως ενδιάμεσο, μετά την αποσύνθεση μιας κατάλληλης αρχικής ένωσης. Οι Houk και οι συνάδελφοι του έχουν προβλέψει τις μεταβατικές δομές για μια ευρεία ποικιλία περικυκλικών αντιδράσεων, από ab initio κβαντικούς μηχανισμούς.



**Σχήμα 17:** Δομή συντονισμού και αντιδράσεις του oQDM.

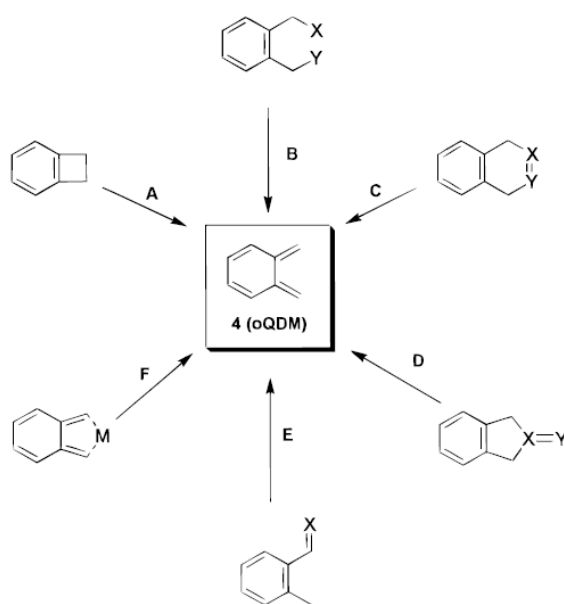
Η ηλεκτροκυκλική διάνοιξη του δακτυλίου του BCB υπολογίστηκε να είναι ενδόθερμη  $62.7 \text{ kJ / mol}$  ( $15.0 \text{ kcal / mol}$ ) οπότε η χημική ένωση 4 δεν ευνοείται θερμοδυναμικά στην ισορροπία  $4 \rightleftharpoons 5$ . Είναι ενδιαφέρον, ότι θεωρητικοί υπολογισμοί προβλέπουν μια μη επίπεδη γεωμετρία για το oQDM (4) με τους εξωκυκλικούς διπλούς δεσμούς να έχουν συστραφεί ( $82 \text{ }^\circ\text{C}$  και  $137 \text{ }^\circ\text{C}$ ) σε σχέση με το επίπεδο. Οι διάφορες ηλεκτρονικές δομές του oQDM δίνονται στο σχήμα 18. Το oQDM φέρει τα χαρακτηριστικά μίας δίριζας (biradicaloid specie), ο όρος δίριζα εφαρμόζεται στις μοριακές γεωμετρίες στις οποίες η εικόνα ενός απλού μοριακού τροχιακού (MO) δείχνει δύο περίπου μή δεσμικά μοριακά τροχιακά που περιέχουν στο σύνολο δύο ηλεκτρόνια στην βασική τους κατάσταση.



**Σχήμα 18:** Διάφορες ηλεκτρονικές δομές του ο-κινωδιμεθανίου.

Έτσι, αν και η δραστηριότητα του οQDM παραλληλίζεται με αυτή των εξαιρετικά δραστικών διενίων, δύναται επίσης να εμφανίζεται και ως υδρογονανθρακική δίριζα (biradicaloid hydrocarbon). Σε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί ο μηχανισμός της Diels-Alder κυκλοπροσθήκης του BCB σε διενόφιλα, ο Kametani και οι συνεργάτες του έχουν υπολογίσει τις σταθερότητες για τις εναλλακτικές δομές του ενδιάμεσου χρησιμοποιώντας τις μεθόδους MINDO / 3, STO-3G, και 4-31G. Τελικά κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η Diels-Alder αντίδραση του BCB πραγματοποιείται μέσω ενός ενδιάμεσου δίριζας μίας σταδιακής κυκλοπροσθήκης.

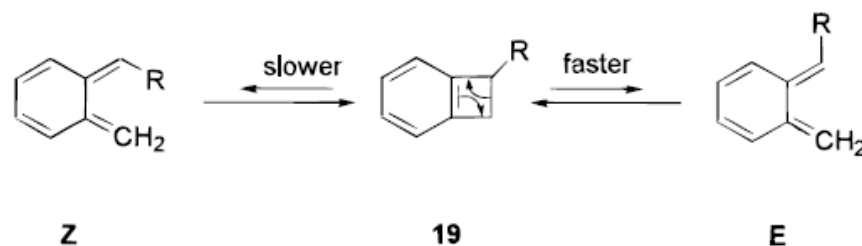
Οι περισσότερες μέθοδοι παραγωγής οQDM γενικά κατατάσσονται σε πέντε κύριες ομάδες ανάλογα με την πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιείται (Σχήμα 19): θερμόλυση των βενζοκυκλοβουτενίων (διαδρομή A), 1,4-εξάλειψη των α,ά-υποκατεστημένων ο-ξυλυλενίων (διαδρομή B), από βενζο-συντηγμένο με ετεροκυκλικές ενώσεις (αντίστροφη αντίδραση Diels-Alder, μονοπάτι C και D), από ο-μεθυλοβενζαλδεΐδη ή ο-μεθυλοστυρένια (φώτο ενολοποίηση photoenolization και φώτο αναδιάταξη (photorearrangement), αντίστοιχα μονοπάτι E), και από το ο-ξυλένιο συμλοκοποιημένο με μέταλλο (διαδρομή F).



**Σχήμα 19:** Μέθοδοι παραγωγής οQDM ανάλογα με την πρόδρομη ουσία που χρησιμοποιείται.

### 2.7.1 Θερμική παραγωγή των υποκατεστημένων καρβοκυκλικών ο-κινوديμεθανίων, Θερμόλυση των βενζοκυκλοβουτενίων

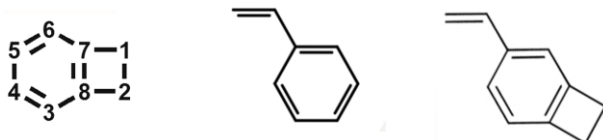
Η αναστρέψιμη (conrotatory) διάνοιξη του κυκλοβουτενίου BCB (19) (Σχήμα 20) έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή παραγώγων οQDM<sup>87</sup>. Η δομή του BCB με βάση το σύστημα αρίθμησης εμφανίζεται σύμφωνα με την εικόνα 16, και το όνομα της CA είναι δικύκλο[4.2.0]οκτα-1,3,5-τριένιο (bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene)<sup>56</sup>. Παράγωγα που φέρουν έναν υποκαταστάτη στο δακτύλιο του κυκλοβουτενίου υποβάλλονται σε θερμικά επιτρεπόμενη διάνοιξη του δακτυλίου κατά προτίμηση προς τα έξω δίνοντας την λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη δομή του E-διενίου. Η ευκολία στο άνοιγμα του δακτυλίου ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό ανάλογα με τη φύση του υποκαταστάτη του κυκλοβουτενίου<sup>88</sup>. Παρουσία υποκαταστατών στους  $sp^3$  άνθρακες του κυκλοβουτενίου, που δίνουν ηλεκτρόνια έχει ως αποτέλεσμα το χαμήλωμα της ενέργειας ενεργοποίησης της διάνοιξης του δακτυλίου. Η μεθόξυ ομάδα οδηγεί σε μείωση περίπου 9 kcal / mol. Έτσι, η ευκολία διάνοιξης του δακτυλίου, παραλληλίζεται με τη διαθεσιμότητα του ζεύγους ηλεκτρονίων του υποκαταστάτη, με αποτέλεσμα να είναι δυνατόν και σε θερμοκρασίες ακόμη κάτω από τους 0 °C να συμβαίνει διάνοιξη του δακτυλίου. Για 19a (R = NH<sub>2</sub>) ο δακτύλιος ανοίγει στους 25 °C, 19b (R=OH) στους 80 °C, 19c (R=NHCOR') στους 110 °C, και 19d (R=Alk) στους 180 °C. Μια εξαιρετική επιτάχυνση στην ταχύτητα διάνοιξης του δακτυλίου, έχει παρατηρηθεί για τις αρυλοσουλφόξυ (R=Ar-SO-) και σουλφόνυλο (R=Ar-SO<sub>2</sub>) ομάδες που μειώνουν τη θερμοκρασία της διάνοιξης του δακτυλίου στους -30 °C. Όμως, δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο δότες ηλεκτρονίων αλλά και δέκτες. Όπως το 1-Benzocyclobutenecarbonitrile (19e, R=CN). Στην περίπτωση αυτή, λόγω του ότι οι υποκαταστάτες είναι δέκτες ηλεκτρονίων, η θερμική μετατροπή διεξάγεται σε διαλύτη υψηλού σημείου βρασμού και σε θερμοκρασίες πάνω από τους 160 °C ώστε να σχηματιστεί το δραστικό διένιο.



**Σχήμα 20:** Παράγωγα που φέρουν έναν υποκαταστάτη στο δακτύλιο του κυκλοβουτενίου υποβάλλονται σε θερμικά επιτρεπόμενη αντιστρεπτή διάνοιξη του δακτυλίου.

## 2.7.2 Μονομερές, 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο

Όλα αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω ισχύουν και για το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, το 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο αφού ουσιαστικά έχει την ίδια δομή με το BCB. Το επίσης πολύ σημαντικό είναι ότι η δομή του είναι παρόμοια και με του πολυμελετημένου στυρενίου οπότε σε θερμοκρασίες  $<130\text{ }^{\circ}\text{C}$  συμπεριφέρονται παρόμοια (Σχήμα 21).



Σχήμα 21: Βενζοκυκλοβουτένιο (BCB), Στυρένιο, 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο.

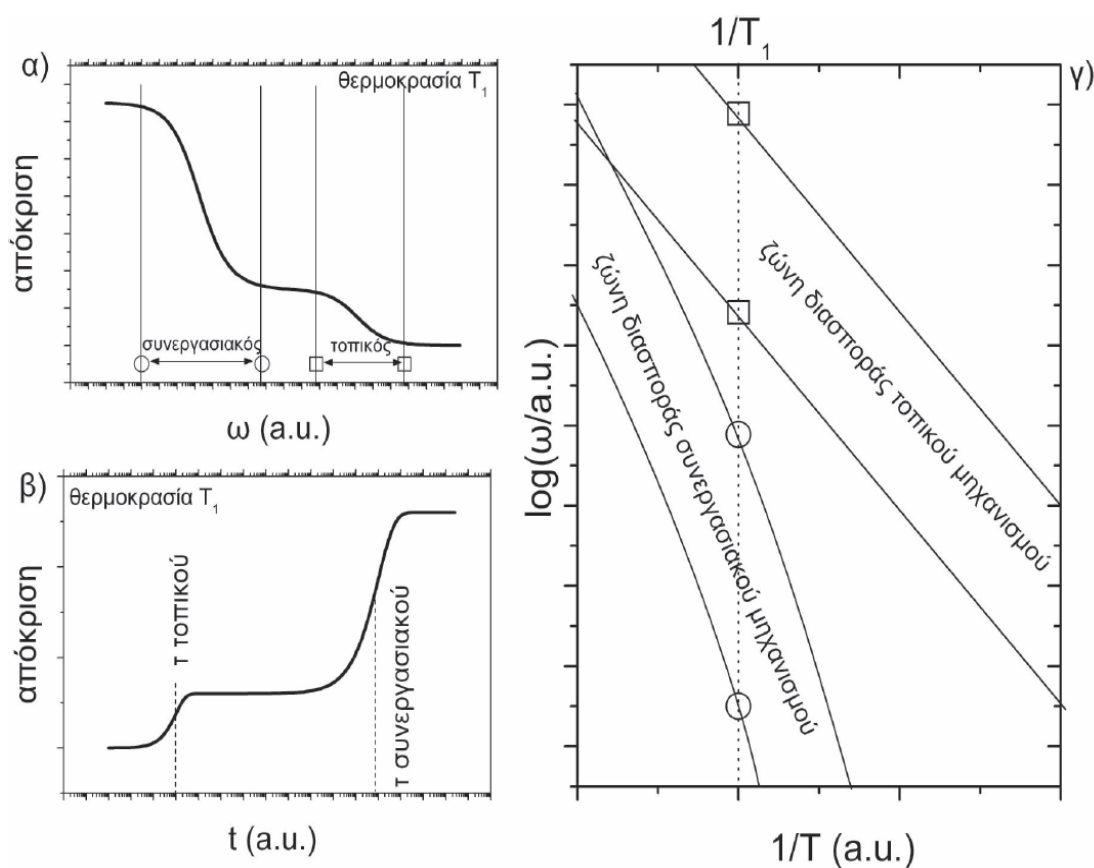
## 2.8 Φυσικά φαινόμενα σε νανοσύνθετα υλικά

### 2.8.1 Μοριακή κινητική – Υαλώδης μετάβαση

Τα υλικά που έχουν πυκνότητα συγκρίσιμη με τα κρυσταλλικά στερεά, χωρίς όμως περιοδική δομή, βρίσκονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση. Ορισμένες από τις ομάδες που τα συγκροτούν έχουν περιθώρια κίνησης στον ελεύθερο όγκο γύρω τους και μπορούν να κινούνται ανεξάρτητα από την κίνηση των άλλων γειτονικών ομάδων. Τέτοιου είδους κινήσεις καλούνται τοπικοί ή δευτερεύοντες (local/secondary) μηχανισμοί κινητικότητας (ή χαλάρωσης, relaxation). Αντίθετα, μεγάλες ομάδες ατόμων ή και ολόκληρα μόρια χρειάζονται περισσότερο ελεύθερο όγκο για να εκδηλώσουν τις θερμικές τους κινήσεις, ο οποίος ωστόσο δεν είναι άμεσα διαθέσιμος, οπότε αλλάζουν θέσεις μόνο υπό την προϋπόθεση ότι ένας αριθμός γειτονικών ομάδων μορίων ή ατόμων κάνουν το ίδιο. Τέτοιου είδους μηχανισμοί καλούνται συνεργασιακοί (cooperative relaxations).

Όπως προκύπτει από το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης (fluctuation – dissipation theorem), εάν εφαρμόσουμε στο υλικό μια μικρή διέγερση ώστε η απόκρισή του να είναι γραμμική, τότε η απόκριση θα εξαρτάται μόνο από τις θερμικές διακυμάνσεις των δομικών μονάδων του. Η διέγερση μπορεί να γίνει είτε βηματικά, οπότε η απόκριση καταγράφεται στο πεδίο του χρόνου, είτε δυναμικά (συνήθως ημιτονοειδώς με γωνιακή ταχύτητα  $\omega$ ), οπότε η απόκριση δίδεται στο πεδίο των συχνοτήτων. Η απόκριση σε μία βηματική διέγερση αναμένεται να συμβεί σε ένα χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau$  που χρειάζονται οι μονάδες του υλικού για να έρθουν στη νέα θέση ισορροπίας τους (εικόνα 15(β)). Στο πεδίο των συχνοτήτων αναμένεται μικρή απόκριση σε μεγάλες συχνότητες, επειδή το

σύστημα δεν έχει αρκετό χρόνο για να φτάσει στη νέα επιβαλλόμενη θέση ισορροπίας, σε μικρές συχνότητες μεγάλη απόκριση ενώ στην περιοχή συχνοτήτων  $f=2\pi/\tau$  μία ενδιάμεση απόκριση (εικόνα 15(α)). Δηλαδή αναμένεται απόκριση φθίνοντος με τη συχνότητα βήματος. Απεικονίζοντας τα όρια του βήματος στο πεδίο συχνοτήτων, ως προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας (διάγραμμα Arrhenius, εικόνα 15(γ)) σχηματίζεται μία «ζώνη διασποράς»<sup>89</sup>, της οποίας η μορφή διαφέρει σημαντικά για τα δύο είδη μηχανισμών. Το κέντρο αυτής της ζώνης αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό χρόνο  $\tau$  της απόκρισής του, και σχετίζεται με τον ρυθμό των θερμικών κινήσεων.



**Εικόνα 15:** Απόκριση μοριακής κινητικότητας στο πεδίο των συχνοτήτων (α) και του χρόνου (β). Ζώνες διασποράς στο πεδίο Arrhenius. Φαίνονται οι διαφορετικές μορφές για τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς<sup>90</sup>.

### 2.8.1.1 Τοπικοί μηχανισμοί

Οι κινήσεις μικρής κλίμακας μπορούν να εκδηλωθούν κατά κανόνα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις συνεργασιακές. Προκειμένου για πολυμερικές αλυσίδες, πρόκειται για κινήσεις πλευρικών ή τερματικών ομάδων (rotations) ή και για κινήσεις γύρω από της κύριας αλυσίδας (crank shaft motions). Η εξάρτηση

του χαρακτηριστικού χρόνου της κίνησης από την θερμοκρασία  $T$  είναι ισχυρά φθίνουσα και περιγράφεται από την σχέση του Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2.15)$$

όπου  $\tau_0$  είναι μία σταθερά της τάξης  $10^{-13}$ - $10^{-12}$  s που εκφράζει τον χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης σε πολύ μεγάλες θερμοκρασίες,  $E_{act}$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού της κίνησης  $A$  και  $k$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Στο πεδίο των συχνοτήτων η ίδια σχέση γράφεται:

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2.16)$$

όπου ο προεκθετικός παράγοντας είναι της τάξης  $10^{12} - 10^{14}$  Hz. Η ζώνη διασποράς ενός τέτοιου μηχανισμού, στο διάγραμμα Arrhenius, ορίζεται από παράλληλες ευθείες (εικόνα 15γ).

### 2.8.1.2 Συνεργασιακοί μηχανισμοί – Δυναμική υαλώδους μετάβασης

Ο ελεύθερος όγκος που διατίθεται για την κίνηση μεγάλων ομάδων, ατόμων στα άμορφα υλικά είναι περιορισμένος, οπότε μπορεί ένα τμήμα πολυμερικής αλυσίδας να αλλάξει θέση, αλλά μόνο αν και ένας συγκεκριμένος αριθμός γειτονικών του κάνουν το ίδιο. Βάσει των Adam και Gibbs<sup>89,91</sup> η έννοια της *συνεργασιακά αναδιατασσόμενης περιοχής* (cooperatively rearranging region, CRR) ορίζεται ως εκείνο το υποσύστημα που μπορεί να αναδιατάσσεται λόγω ενός εξωτερικού αιτίου ανεξάρτητα από το περιβάλλον του. Το μέγεθος των περιοχών αυτών μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και είναι της τάξης των μερικών νανομέτρων. Ο χαρακτηριστικός χρόνος  $\tau$  της αναδιάταξης είναι πάλι φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μορφή της ζώνης διασποράς δεν είναι ευθύγραμμη αλλά έχει τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα 15. Η πιο γνωστή σχέση που περιγράφει αυτή την εξάρτηση είναι των Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH)<sup>89</sup>:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.17)$$

όπου ο προεκθετικός παράγοντας  $\tau_0$  είναι μία σταθερά της τάξης  $10^{-13} - 10^{-12}$  s,  $B$  είναι μία σταθερά με διαστάσεις θερμοκρασίας και  $T_0$  είναι η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, της οποίας το φυσικό νόημα έχει απασχολήσει αρκετά την επιστημονική κοινότητα. Κατά την εξίσωση (2.17), η θερμοκρασία αυτή είναι



εκείνη στην οποία ο χαρακτηριστικός χρόνος της διάχυσης απειρίζεται, δηλαδή παύει κάθε μοριακή κίνηση. Ένα πρόβλημα προκύπτει στην ακριβή κατανόηση των  $\tau_0$  και  $T_0$ , καθώς και τα δύο είναι δύσκολα προσβάσιμα από το πείραμα: το  $\tau_0$  επειδή αναφέρεται σε άπειρη θερμοκρασία, η δε  $T_0$  επειδή αναφέρεται σε άπειρο χρόνο. Στο πεδίο των συχνοτήτων η ίδια σχέση (2.17) γράφεται:

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.18)$$

όπου  $f_0 = \frac{2\pi}{\tau_0} \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ Hz}$  (συχνότητα φωτονίων).

Η μορφή της ζώνης διασποράς στο διάγραμμα Arrhenius αποκλίνει από την γραμμική και παίρνει τη μορφή που φαίνεται στην εικόνα 15(γ). Για τη ζώνη διασποράς του συνεργασιακού μηχανισμού χρησιμοποιούμε τον όρο “δυναμική υαλώδης μετάβαση”<sup>89</sup>. Την απόκλιση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης από την γραμμική συμπεριφορά μπορούμε να εκφράσουμε μέσω του αδιάστατου δείκτη σθένους  $D$  που ορίζεται από:

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad (2.19)$$

Μικρές τιμές του δείκτη  $D$  σημαίνουν μεγάλη καμπυλότητα, δηλαδή απόκλιση από την συμπεριφορά Arrhenius. Ο συντελεστής  $D$  συνδέεται επίσης με το χαρακτηριστικό μέγεθος ευθραστότητα (fragility).

### 2.8.1.3 Θερμική υαλώδης μετάβαση – Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Ας υποθέσουμε ότι ένα άμορφο υλικό βρίσκεται σε υψηλή θερμοκρασία και ψύχεται σταδιακά. Τότε η απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό ερέθισμα είναι άμεσα παρατηρήσιμη στο χρόνο του πειράματος. Λέμε ότι το υλικό βρίσκεται στην *ελαστική (rubbery) ή κομμιώδη* φάση. Υπό την προϋπόθεση ότι οι δομικές μονάδες του δεν συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς, το υλικό συμπεριφέρεται σαν υγρό και ρέει. Ψύχοντας, η διάχυση γίνεται όλο και πιο δύσκολη (αργή), όπως αντίστοιχα και η απόκριση του υλικού στα εξωτερικά ερεθίσματα. Το υλικό συμπεριφέρεται σα στερεό και λέμε ότι βρίσκεται στην *υαλώδη φάση (glassy)*. Το φαινόμενο της μετάβασης από την ελαστική στην υαλώδη φάση, όπως και αντίστροφα λέγεται *θερμική υαλώδης μετάβαση*. Η μετάβαση αυτή, συμβαίνει σε μια στενή περιοχή θερμοκρασιών, όπου οι χαρακτηριστικοί χρόνοι διάχυσης είναι συγκρίσιμοι με τον χαρακτηριστικό χρόνο παρατήρησης και έχει τα χαρακτηριστικά μιας μετάβασης δεύτερης τάξης.

Ωστόσο δεν είναι μια γνήσια θερμοδυναμική μετάβαση, αφού το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση εκτός ισορροπίας. Εξακολουθεί να υπάρχει κινητικότητα, αν και σημαντικά πιο αργή, οπότε το υλικό μπορεί να φτάσει σε ισορροπία αρκεί να του δοθεί αρκετός χρόνος για αυτό (φυσική γήρανση, *physical ageing*). Μπορούμε δε, αναλόγως με την ιδιότητα του υλικού που μελετάμε να ορίσουμε συμβατικά την *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης*  $T_g$ . Ο κινητικός χαρακτήρας της  $T_g$  καταδεικνύεται από πειράματα μέτρησης της εξάρτησης των φυσικών ιδιοτήτων (ελεύθερου όγκου, διηλεκτρικής σταθεράς, θερμοχωρητικότητας, μέτρου ελαστικότητας, ...) κατά την ψύξη ή τη θέρμανση, αρκεί η τιμή του μετρούμενου μεγέθους ή η παράγωγός του να αλλάζει σημαντικά με την θερμοκρασία.

Η  $T_g$  δεν είναι χαρακτηριστικό μέγεθος του υλικού αλλά εξαρτάται από τον τρόπο μέτρησης και την σύμβαση μέτρησής του. Ως εκ τούτου, με κάθε αναφορά  $T_g$  πρέπει να δηλώνεται:

1. Ο ρυθμός με τον οποίο ελήφθη η μέτρηση καθώς πρόκειται για δυναμικό φαινόμενο,
2. το μέγεθος που μετρήθηκε καθώς ενδέχεται οι αποκρίσεις να είναι διαφορετικές,
3. το σημείο της πειραματικής καμπύλης που χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά, καθώς οι καμπύλες είναι ομαλές χωρίς χαρακτηριστικές κορυφές ή βήματα.

Ένα μέτρο της  $T_g$  μπορεί να προκύπτει από δυναμικά πειράματα, συνήθως από υπολογισμό της θερμοκρασίας για την οποία ο χρόνος αποκατάστασης λαμβάνει μια χαρακτηριστική τιμή, συνήθως 100 s.

## **2.9 Δυναμικές μέθοδοι μελέτης των πολυμερών**

### **2.9.1 Ρεολογία (Rheology)**

#### **2.9.1.1 Εισαγωγή στην Επιστήμη της Ρεολογίας**

Ο όρος Ρεολογία, ετυμολογικά, έχει τις ρίζες του στο ρήμα *ρέω*, που σημαίνει κινούμαι, και είναι συνυφασμένος με την ροή της ύλης. Η μελέτη της ρεολογίας αφορά τη μελέτη της παραμόρφωσης του σχήματος της ύλης και της ροής όταν σε αυτή εφαρμόζεται μία δύναμη. Το είδος της παραμόρφωσης εξαρτάται από την κατάσταση της ύλης. Για παράδειγμα, τα αέρια και τα υγρά, θα ρέουν όταν μία

δύναμη ασκηθεί σε αυτά, ενώ παράλληλα τα στερεά, με την εφαρμογή μιας δύναμης, θα παραμορφωθούν ως ένα βαθμό, αλλά θα επιστρέψουν στο αρχικό τους σχήμα όταν αυτή η δύναμη πάψει να ασκείται<sup>92</sup>, υπό την προϋπόθεση ότι δεν επέρχεται μόνιμη παραμόρφωση.

Το 1678 ο Robert Hooke ανέπτυξε την ποσοτική έννοια της ελαστικότητας. Πρότεινε ότι "η επιμήκυνση ενός ελατηρίου είναι ανάλογη της δύναμης που ασκείται στο ελατήριο", δηλαδή αν διπλασιαστεί η ένταση διπλασιάζεται η έκταση. Αυτό αποτελεί τη βασική προϋπόθεση πίσω από τη θεωρία της κλασσικής ελαστικότητας. Εννέα χρόνια μετά τη δημοσίευση του Hooke, ο Ισαάκ Νεύτωνας έγραψε στο βιβλίο του Principia Mathematica "The resistance which arises from the lack of slipperiness originating in a fluid, other things being equal, is proportional to the velocity by which the parts of the fluid are being separated from each other". Αντίσταση (resistance) σημαίνει διατμητική τάση (shear stress), και ταχύτητα με την οποία μέρη του ρευστού αποχωρίζονται ("velocity by which the parts of the fluid are being separated") σημαίνει διαβάθμιση ταχύτητας (velocity gradient). Η σταθερά αναλογίας (proportionality constant) μεταξύ αυτών των ποσοτήτων είναι το ιξώδες ή έλλειψη ολισθηρότητας (lack of slipperiness)<sup>93</sup>.

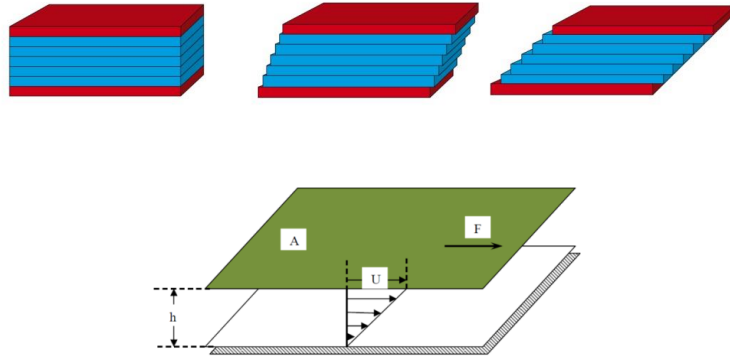
### 2.9.1.2 Νευτώνεια και μη ρευστά

Ο θεμελιώδης νόμος, που διέπει τη ροή ενός ρευστού, είναι αυτός του Νεύτωνα (Newton), γι' αυτό και τα ρευστά που ακολουθούν αυτόν τον νόμο λέγονται Νευτώνεια ή Νευτωνειακά.

$$\tau = \mu \frac{d\gamma}{dt} = \mu \dot{\gamma} \quad (2.20)$$

Όπου  $\tau$  η διατμητική τάση,  $\mu$  το ιξώδες του ρευστού και  $\dot{\gamma}$  η διατμητική παραμόρφωση.

Ο νόμος αυτός έχει προέλθει κατά τη παρατήρηση της ροής ενός Νευτωνικού υλικού ανάμεσα σε δύο πλάκες, όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα (16). Όπου, υπό την εφαρμογή μιας σταθερής δύναμης  $F$ , η επάνω πλάκα κινείται με σταθερή ταχύτητα  $u$  ως προς την ακίνητη κάτω πλάκα.



**Εικόνα 16:** Ροή ανάμεσα σε δύο πλάκες για τη μελέτη του νόμου του Νεύτωνα<sup>94</sup>.

Σε διάφορα πειράματα, που έγιναν με την εφαρμογή διαφόρων δυνάμεων και τις μετρήσεις των αντίστοιχων ταχυτήτων, οι επιστήμονες κατέληξαν ότι:

$$\frac{F}{A} \approx \frac{u}{h} \quad (2.21)$$

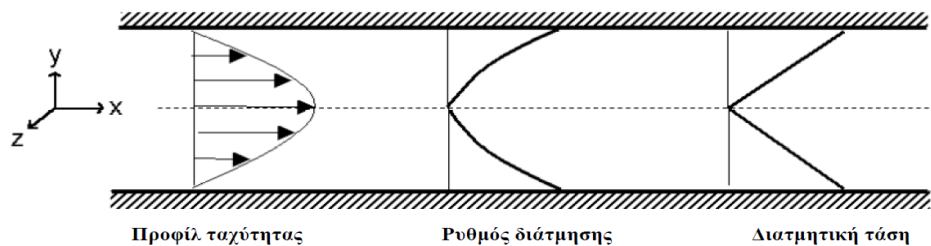
Ο συντελεστής αυτής της αναλογίας είναι μία χαρακτηριστική ιδιότητα των ρευστών, το ιξώδες τους  $\mu$ . Το πηλίκο  $F/A$  εκφράζει τη διατμητική τάση  $\sigma$  ( $N/m^2$ ),  $u$  (m/s) η ταχύτητα κίνησης της άνω πλάκας και  $h$  (m) η απόσταση μεταξύ των δύο πλακών. Έτσι, η εξίσωση (2) μπορεί να γραφεί:

$$\sigma = F/A = \mu u/h = \mu \Delta u/\Delta y = \mu du/dy \quad (2.22)$$

Πώς όμως, συνδέεται η εξίσωση (2.22) με τον νόμο του Newton (εξίσωση (2.20)); Αυτό γίνεται με βάση το σχήμα των παράλληλων, στο σύστημα συντεταγμένων  $x, y$ . Η παραμόρφωση  $\gamma$  εκφράζει τη μεταβολή ενός διαφορικού στοιχείου στην  $x$ -κατεύθυνση ( $dx$ ) ως προς αυτού εις την  $y$  ( $dy$ ). Έτσι:

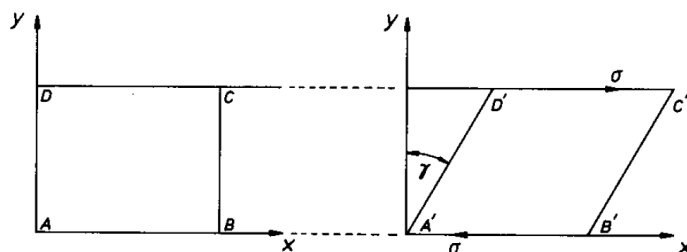
$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{dU}{dy} \quad (2.23)$$

Αντίστοιχα, κατά τη ροή σε σωλήνα το προφίλ της ταχύτητας, της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης φαίνονται στην παρακάτω εικόνα 17<sup>95</sup>.



**Εικόνα 17:** Προφίλ της ταχύτητας, διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης κατά ροή σε σωλήνα.

Αντίθετα, για ένα στερεό Hookean, μια διατμητική τάση  $\sigma$  που εφαρμόζεται στην επιφάνεια  $y = h$  οδηγεί σε μία στιγμιαία παραμόρφωση. Όταν η παραμόρφωση επιτευχθεί δεν υπάρχει περαιτέρω κίνηση, αλλά όσο παραμένει η τάση το υλικό παραμένει παραμορφωμένο. Η εικόνα 18 δείχνει το αποτέλεσμα της εφαρμογής μιας διατμητικής τάσης σε ένα στερεό Hookean.



**Εικόνα 18:** Εφαρμογή διατμητικής τάσης σε ένα Hookean στερεό<sup>93</sup>.

Η γωνία  $\gamma$  ονομάζεται διατμητική πίεση (strain) και ο νόμος του Hooke είναι:

$$\sigma = G\gamma \quad (2.24)$$

Για πλήρως ελαστικά υλικά η πίεση (strain) είναι ευθέως ανάλογη με την τάση (stress) με έναν συντελεστή που ονομάζεται συντελεστής διάτμησης  $G$  (για διάτμηση) ή συντελεστής Young  $E$  (για τάση), που αναφέρεται ως συντελεστής ακαμψίας (rigidity modulus). Η ελαστική ενέργεια αποθηκεύεται στην ουσία, όταν παραμορφώνεται. Έτσι, το υλικό επιστρέφει πλήρως στην αρχική του ισορροπία όταν σταματήσει η πίεση, υπό την προϋπόθεση ότι το όριο της πλαστικής παραμόρφωσης, αρχικά δεν ξεπεράστηκε.

Στα πολυμερή που ανήκουν στα μη-Νευτώνεια ρευστά, ως σύμβολο για το ιξώδες χρησιμοποιείται το  $n$  αντί του  $\mu$  και όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες μεταξύ των οποίων και του ρυθμού διάτμησης ( $d\gamma/dt$ ). Έτσι, στην πιο απλή της μορφή η σχέση (2.20) γίνεται:

$$\sigma = n \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n = n\dot{\gamma}^n \quad (2.25)$$

Επίσης:

$$\log(\sigma) = \log(n) + n \log(\dot{\gamma}) \quad (2.26)$$

Ανάλογα με τις τιμές του  $n$ , διακρίνονται τρεις περιπτώσεις ρευστών όσον αφορά τη ρεολογική τους συμπεριφορά:

A. Για  $n < 1$

Τα ψευδοπλαστικά (pseudoplastics), με παραδείγματα τα τήγματα πολυμερών, διαλύματα πολυμερών, αιωρήματα διασποράς σωματιδίων σε νερό.

B.  $n > 1$

Τα διασταλτικά (dilatants), όπου δεν είναι συνήθη, με παράδειγμα τη διασπορά οξειδίων σιδήρου σε νερό.

Γ.  $n = 1$

Τα Νευτώνεια.

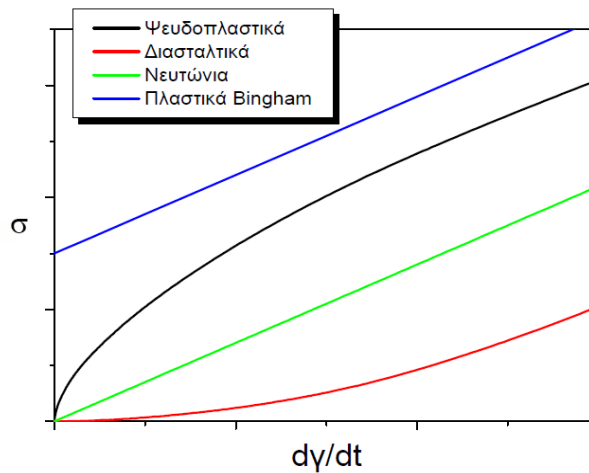
$$\sigma = n\dot{\gamma} \quad (2.27)$$

Δ. Πλαστικά Bingham

Σε αυτά η εξίσωση (2.25) γίνεται:

$$\sigma = \sigma_0 + \mu \left( \frac{d\gamma}{dt} \right) = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (2.28)$$

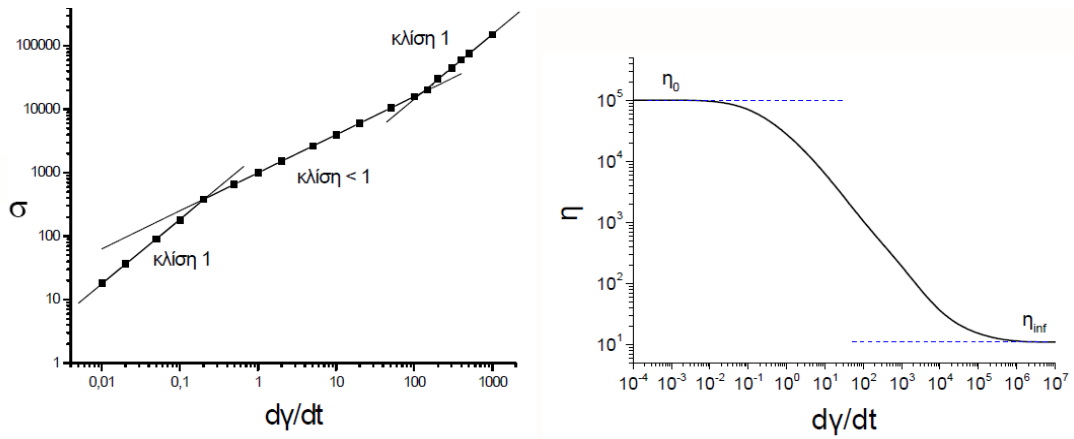
Δηλαδή, απαιτείται να ξεπεραστεί μια οριακά ελάχιστη διατμητική τάση  $\tau_0$  και, στη συνέχεια, συμπεριφέρονται σαν ιδανικά Νευτώνεια ρευστά. Παραδείγματα οι οδοντόπαστες και τα χρώματα για εξωτερικές επιφάνειες (τοίχους). Ακολουθεί ένα διάγραμμα μεταβολής της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης, για τα Νευτώνεια και τα μη-Νευτώνεια ρευστά (ψευδοπλαστικά, διασταλτικά, πλαστικά Bingham). (Εικόνα 19).



**Εικόνα 19:** Διάγραμμα μεταβολής της διατμητικής τάσης προς το ρυθμό διάτμησης, για διάφορα ρεολογικά ρευστά<sup>96</sup>.

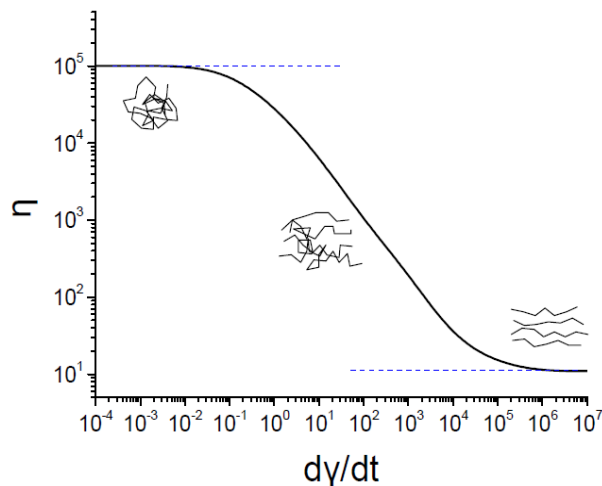
### 2.9.1.3 Ρεολογική συμπεριφορά ψευδοπλαστικών

Η ρεολογική συμπεριφορά (μεταβολή της διατμητικής τάσης και του ιξώδους ως προς το ρυθμό παραμόρφωσης) για ένα ψευδοπλαστικό υλικό, όπως είναι τα τήγματα των πολυμερών, φαίνεται στην εικόνα 20<sup>95</sup>. Όπως φαίνεται, σε μικρούς ρυθμούς παραμόρφωσης η εξάρτηση του  $\log(\sigma)$  από το  $\log(d\gamma/dt)$ , είναι ευθεία με κλίση 1. Αυτό σύμφωνα με την εξίσωση (2.27) σημαίνει ένα ιδανικό Νευτώνειο ρευστό. Γι' αυτό και το ιξώδες αρχικά είναι σταθερό σε μια μικρή τιμή,  $n_0$ . Στη συνέχεια, η κλίση είναι μικρότερη της μονάδας ( $n < 1$ ), γεγονός που χαρακτηρίζει ένα ψευδοπλαστικό και το ιξώδες μειώνεται με το ρυθμό διάτμησης. Σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης και πάλι η κλίση του  $\sigma$  ως προς το  $d\gamma/dt$  είναι ένα (1), γεγονός που υποδηλώνει και πάλι Νευτώνειο ρευστό και το ιξώδες παίρνει μια οριακή σταθερή τιμή ( $n_{inf}$ ). Η ερμηνεία της ρεολογικής συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 21. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης οι μακροαλυσίδες έχουν την τυχαία διαμόρφωση στο χώρο σαν ένα περιπεπλεγμένο κουβάρι με αρκετά σημεία διαπλοκής και άρα, αρκετά μεγάλο ιξώδες. Καθώς ο ρυθμός διάτμησης αυξάνει, οι μακροαλυσίδες αρχίζουν να αποπλέκονται και να προσανατολίζονται στη διεύθυνση εφαρμογής της τάσης. Το υλικό συμπεριφέρεται σαν ψευδοπλαστικό.



**Εικόνα 20:** Μεταβολή της διαμηθικής τάσης (α) και του ιξώδους (β) ως προς το ρυθμό παραμόρφωσης για ένα ψευδοπλαστικό ρευστό<sup>95</sup>.

Όσο περισσότερο διευθετούνται οι μακροαλυσίδες τόσο μειώνεται η αντίσταση στη ροή, άρα μειώνεται το ιξώδες τους. Σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, όλες σχεδόν οι αλυσίδες έχουν διαμόρφωση παράλληλη με τη διεύθυνση εφαρμογής της τάσης, τα σημεία διαπλοκής έχουν ελαχιστοποιηθεί και το ρευστό συμπεριφέρεται σαν Νευτώνειο με πολύ χαμηλό ιξώδες. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, μπορεί οι αλυσίδες να αρχίσουν να αποικοδομούνται με αποτέλεσμα να είναι δύσκολο πειραματικά να παρατηρήσουμε την άνω νευτώνεια περιοχή<sup>96</sup>.



**Εικόνα 21:** Ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών, όπου φαίνεται και η επίδραση του ρυθμού διάτμησης στη διαμόρφωση των μακροαλυσίδων.



#### 2.9.1.4 Χρόνος παρατήρησης και χρόνος χαλάρωσης υλικών

Πολλά υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως στερεά ή ρευστά, αν εμφανίζουν ελαστική ή ιξώδη συμπεριφορά αντίστοιχα. Αυτή η ταξινόμηση είναι λίγο επισφαλής, αφού για παράδειγμα στην κατηγορία των ρευστών μπορούν να συμπεριληφθούν τόσο τα υγρά όσο και τα αέρια, κάτω από ορισμένες συνθήκες και προϋποθέσεις, παρά το γεγονός ότι εμφανίζουν διαφορετική διάταξη μορίων στο εσωτερικό τους. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αυτών των συστημάτων είναι αρκετά διαφορετικές. Ένας ιδανικός τρόπος για να αποφανθεί κάποιος για το αν ένα υλικό είναι στερεό ή ρευστό είναι η πειραματική παρατήρηση. Το αν μία ουσία συμπεριφέρεται ως στερεό ή υγρό, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τον χρόνο παρατήρησης. Ας πάρουμε για παράδειγμα την περίπτωση του μολύβδου: Ο μολύβδος (Pb) είναι ένα μεταλλικό στερεό το οποίο παλαιότερα χρησιμοποιούνταν ως υλικό στους τρούλους των εκκλησιών. Πέρα από τη μεταλλική στερεή του φύση, εμφανίζει και ιδιότητες ρευστού σε μεγάλους χρόνους παρατήρησης. Για παράδειγμα μπορεί και ρέει σε βάθος χρόνου, υπό την επίδραση του βάρους του, με αποτέλεσμα ύστερα από πολλά χρόνια, να παρατηρείται υποχώρηση του υλικού και φθορά του τρούλου. Από την άλλη μεριά, φαινομενικά υγρές ουσίες, όπως για παράδειγμα το νερό, εμφανίζουν ελαστική συμπεριφορά στερεού όταν υπόκεινται σε μικρού χρονικού διαστήματος υπερηχητικούς παλμούς, φαινόμενο που αποτελεί την βασική αρχή στην οποία στηρίζονται οι υπέρηχοι στον τομέα της ιατρικής. Από τα παραπάνω παραδείγματα γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι για να ταξινομήσουμε μία ουσία σε μία από τις τρεις μορφές της ύλης, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη τον χρόνο πειραματικής μέτρησης-παρατήρησης σε σχέση, με τον χαρακτηριστικό χρόνο της ουσίας. Έστω ένα υλικό στο οποίο όλα τα μόρια ή σωματίδια (μεγάλα ή μικρά), έχουν χρόνο να διαχέονται έως ότου βρεθούν σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας. Αν τώρα εφαρμόσουμε μία απότομη δύναμη παραμόρφωσης στο υλικό, αποθηκεύεται ενέργεια, αφού διαταράσσοντας την κατάσταση ηρεμίας των μορίων αυτά αποκτούν ενέργεια υψηλότερη από την αρχική (πριν την παραμόρφωση). Καθώς διατηρούμε τα μόρια σε αυτήν την καινούρια υψηλότερη ενεργειακά κατάσταση, είναι εύκολο να προκληθεί ιξώδης ροή, αφού τα μόρια του υλικού έχουν την τάση να κινηθούν για να επιστρέψουν σε χαμηλότερες, άρα και πιο σταθερές ενεργειακά καταστάσεις. Μπορούμε να ορίσουμε τώρα ως χρόνο χαλάρωσης (relaxation time) τον χρόνο που χρειάζεται η παραπάνω διαδικασία για να λάβει χώρα. Ο χρόνος χαλάρωσης συμβολίζεται με ( $\tau$ ) ή με ( $\lambda$ ), είναι

άπειρος για ένα ελαστικό στερεό Hookean και μηδέν για ένα Νευτώνειο ρευστό και αν συμβολίσουμε με  $(t)$  τον χρόνο πειραματικής παρατήρησης μπορούμε να ορίσουμε τον αριθμό Deborah ( $De$ ), ως το πηλίκο των δύο παραπάνω χρόνων:

$$De = \frac{\tau}{t} \quad (2.29)$$

Στο βιβλίο *Judges in the Old Testament*, η προφήτης Deborah, είχε δηλώσει ότι: “Τα βουνά έρεαν πριν από το Θεό”, το οποίο μεταφρασμένο με ρεολογικούς όρους από τον καθηγητή M.Reiner, σημαίνει ότι το κάθε τι μπορεί να ρέει αν του δοθεί ο απαιτούμενος χρόνος παρατήρησης. Δεν είναι τυχαία λοιπόν η ονομασία του παραπάνω πηλίκου σε αριθμό Deborah<sup>97</sup>. Ο αριθμός Deborah, είναι καθαρός αριθμός, δηλαδή δεν έχει μονάδες, και είναι αυτός που καθορίζει την κατάσταση της ύλης σε σχέση με τον χρόνο παρατήρησης. Με βάση αυτόν τον αριθμό λοιπόν, μπορεί να γίνει πιο αυστηρή προσέγγιση στην κατηγοριοποίηση των υλικών, και έτσι μπορούμε να διακρίνουμε τρεις κατηγορίες: Για  $De \gg 1$ , το υλικό παρουσιάζει ιδιότητες παρόμοιες με τα στερεά. Για  $De \sim 1$ , εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά (ελαστικότητα στερεού και ιξώδες ρευστού). Τέλος για  $De \ll 1$ , το υλικό εμφανίζει ιδιότητες παρόμοιες με τα υγρά. Ένα υλικό μπορεί ως εκ τούτου να εμφανιστεί στερεό, είτε επειδή έχει πολύ μεγάλο χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης, είτε επειδή η διαδικασία παραμόρφωσης που χρησιμοποιούμε είναι πολύ γρήγορη. Έτσι, ακόμη και τα υγρά με χαμηλό χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης, μπορούν να συμπεριφέρονται σαν ελαστικά στερεά σε μία διαδικασία πολύ γρήγορης παραμόρφωσης<sup>93,98</sup>.

Ο χρόνος χαλάρωσης ορίστηκε παραπάνω ως ο χρόνος που χρειάζεται μία ουσία για να μειώσει την τάση που δημιουργήθηκε σε αυτή, από την επίδραση μιας παραμόρφωσης, μέσω της ροής. Παρακάτω (Πίνακας 5) δίνονται μερικοί χρόνοι χαλάρωσης για τις τρεις διαφορετικές μορφές της ύλης.

**Πίνακας 5:** Χρόνοι χαλάρωσης των τριών μορφών της ύλης.

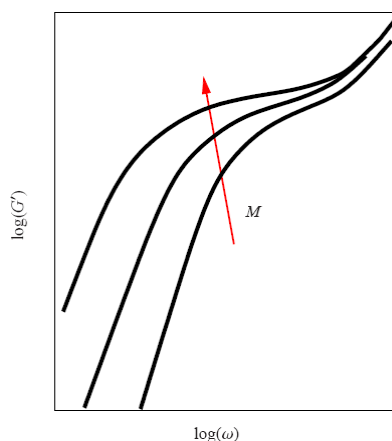
Κατάσταση της ύλης	Χρόνος χαλάρωσης (seconds)
Αέρια	$\tau < 10^{-6}$
Υγρή	$10^{-6} < \tau < 10^2$
Στερεή	$\tau > 10^2$

Δεδομένου ότι ο χρόνος κίνησης ενός μορίου εξαρτάται κυρίως από το γραμμικό σχήμα του μορίου, ειδικά όταν πρόκειται για πολυμερικά μόρια, και λαμβάνοντας υπόψη ότι όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς τόσο πιο μακρύ στατιστικά γίνεται το μόριο, εύλογα μπορεί να υποθέσει κανείς ότι υπάρχει απόλυτη εξάρτηση μεταξύ του χρόνου χαλάρωσης και του μοριακού βάρους. Για πολυμερικά τήγματα γραμμικών αλυσίδων με εμπλοκές, όσο αυξάνει το μοριακό βάρος αυξάνει και ο χρόνος χαλάρωσης άρα το ιξωδοελαστικό πλατό που εμφανίζεται σε ένα δυναμικό διάγραμμα είναι μεγαλύτερο (Εικόνα 22). Στην περιοχή των εμπλοκών (entanglement region), όπου οι πολυμερικές αλυσίδες αρχίζουν και μπλέκουν η μία με την άλλη, αναμένονται μεγαλύτεροι χρόνοι χαλάρωσης από την περίπτωση του αραιού διαλύματος, όπου η μία αλυσίδα δεν βλέπει ουσιαστικά την άλλη, δεν αλληλεπιδρά με την γειτονική της, άρα χρειάζεται λιγότερο χρόνο για να έρθει σε κατάσταση ισορροπίας. Γενικά το ιξώδες μηδενικής διάτμησης (zero-shear viscosity) εξαρτάται διαφορετικά από το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς (και μάλιστα το κατά βάρος,  $\bar{M}_w$ ) σε σχέση με το αν αυτό είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο από το κρίσιμο μοριακό βάρος, όπου συμβαίνουν διασυνδέσεις (διαπλοκές – entanglements).

$$n_0 = K_1 \bar{M}_w \quad \text{αν} \quad \bar{M}_w < M_c \quad (2.30)$$

$$n_0 = K_1 \bar{M}_w^{3.4} \quad \text{αν} \quad \bar{M}_w > M_c \quad (2.31)$$

Τιμές του κρίσιμου μοριακού βάρους, όπου συμβαίνουν διαπλοκές,  $M_c$ , παρουσιάζονται στον Πίνακα 6<sup>99</sup>.



**Εικόνα 22:** Δυναμικό διάγραμμα που δείχνει την αύξηση του πλατό χαλάρωσης, όταν αυξάνεται το μοριακού βάρους του πολυμερούς. Όπου το  $M$  αναπαριστά το μοριακό βάρος, το  $G'$  το μέτρο ελαστικότητας και το  $\omega$  τη συχνότητα παρατήρησης<sup>93</sup>.

**Πίνακας 6:** Τιμές του κρίσιμου μοριακού βάρους, όπου συμβαίνουν διαπλοκές,  $M_c$  για διάφορα πολυμερή.

Πολυμερές	$M_c$ (kg/mol)
Πολυ(ανθρακικός εστέρας)	4800
cis-Πολυισοπρένιο	10000
Πολυισοβουτυλένιο	15200
Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο	24400
Πολυ(οξικός βινυλεστέρας)	24500
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)	27500
Πολυστυρένιο	31200

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας αντιπροσωπευτικός πίνακας (7), εξάρτησης του χρόνου χαλάρωσης από το μοριακό βάρος, σε συνάρτηση όμως, με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το πολυμερικό υγρό.

**Πίνακας 7:** Εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από το μοριακό βάρος, ανάλογα με την κατάσταση του πολυμερικού υγρού.

Κατάσταση	Εξάρτηση
Αραιό διάλυμα σε κακό διαλύτη	$\tau \sim M^{1.0}$
Αραιό διάλυμα σε $\theta$ -διαλύτη	$\tau \sim M^{1.5}$
Αραιό διάλυμα σε καλό διαλύτη	$\tau \sim M^{1.8}$
Ημιαραιό διάλυμα	$\tau \sim M^{2.0}$
Τήγματα με εμπλοκές	$\tau \sim M^{3.4}$

### 2.9.1.5 Γραμμικές ιξωδοελαστικές ιδιότητες

Γενικά, η ελαστική φύση ενός υλικού σχετίζεται με κάποιο είδος ισορροπίας, που υπάρχει στη μικροδομή του μορίου του. Όταν αυτή η ισορροπία για κάποιο λόγο

διαταράσσεται, οι θερμοδυναμικές δυνάμεις που αναπτύσσονται τείνουν να επαναφέρουν τα μόρια στην αρχική τους θέση με στόχο, να ανακτήσουν την αρχική τους ισορροπία. Η ενέργεια που σχετίζεται άμεσα με αυτή τη διαδικασία ανάκτησης της ισορροπίας είναι η ελαστική ενέργεια.

Τα διάφορα μόρια που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός πολυμερικού μορίου, μπορούν να θεωρηθούν ως μικρά ελατήρια. Αν εφαρμόσουμε σε αυτά μικρές τάσεις θα παραμορφωθούν στιγμιαία, αλλά θα ανακτήσουν το αρχικό τους σχήμα όταν πάψει η εφαρμογή των τάσεων αυτών. Αυτό φυσικά προϋποθέτει τη μικρή παραμόρφωσή τους, διότι αν εφαρμοστούν πολύ μεγάλες τάσεις το υλικό δεν θα αντέξει την πίεση και η παραμόρφωση που θα επέλθει θα είναι μόνιμη. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και όταν ένα έμβολο βυθιστεί σε ένα δοχείο με λάδι. Μικρή τάση, άρα και μικρή παραμόρφωση, θεωρείται η κίνηση του εμβόλου μέσα στο δοχείο, ενώ μεγάλη τάση και μόνιμη παραμόρφωση θα θεωρηθεί αυτή που θα προκαλέσει την εξαγωγή του τελευταίου από το δοχείο.

Το ίδιο συμβαίνει και με τα πολυμερικά υγρά-ρευστά. Σε μικρές παραμορφώσεις έχουν την ικανότητα να δρουν ελαστικά επαναφέροντας τα μόριά τους στην αρχική, πριν την παραμόρφωση, κατάσταση. Σε τέτοιες περιοχές μικρής παραμόρφωσης, η απόκρισή τους θεωρείται γραμμική δηλαδή το άθροισμα δύο παραμορφώσεων θεωρείται ίσο με το άθροισμα δύο επί μέρους αποκρίσεων σε αυτές. Αναφερόμενοι λοιπόν στον όρο «περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας», εννοούμε την περιοχή χαμηλών τάσεων και παραμορφώσεων όπου, χρησιμοποιώντας ως παράδειγμα τα δύο μηχανικά ανάλογα που προαναφέρθηκαν, ούτε το ελατήριο παθαίνει μόνιμη παραμόρφωση, ούτε το έμβολο βγαίνει ολόκληρο έξω από το δοχείο με το λάδι.

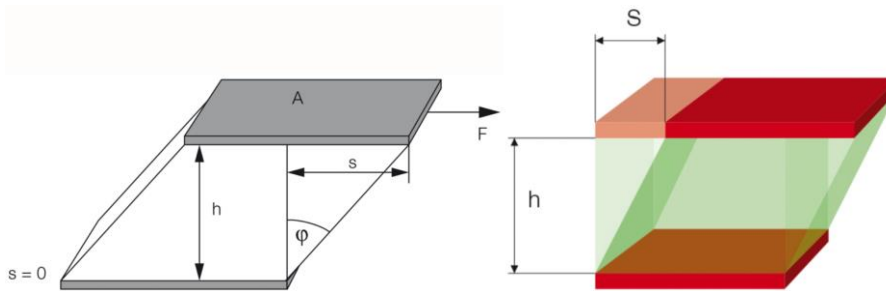
Τα περισσότερα υλικά, όπως και μερικά πολυμερή, έχουν ενδιάμεση συμπεριφορά και για αυτό καλούνται ιξωδοελαστικά υλικά. Στα ιξωδοελαστικά υλικά μέρος της ενέργειας που προσδίδεται για παραμόρφωση αποθηκεύεται με τη μορφή ελαστικής ενέργειας, ενώ ένα άλλο μέρος καταναλώνεται με τη μορφή μοριακών τριβών.

Οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται ευρέως, για την μελέτη της γραμμικής απόκρισης ουσιών, όπως τα πολυμερή είναι:

1. *Χαλάρωση τάσης* (stress relaxation), όπου μία σταθερή τάση παραμόρφωσης εφαρμόζεται στο υλικό και μελετάται η μείωση των τάσεων (χαλάρωση) σε σχέση με κάποιες τιμές ισορροπίας.

2. *Κυματική-ταλάντωση* (oscillatory), όπου γίνεται εφαρμογή τάσης ή παραμόρφωσης ταλάντωσης σε μικρό εύρος ταλάντωσης, και μέτρηση της απόκρισης του υλικού.
3. *Ερπυσμός* (creep), όπου σταθερή τάση εφαρμόζεται και μετράτε η απόκριση παραμόρφωσης.

### 2.9.1.6 Χαλάρωση τάσης – Ερπυσμός



**Εικόνα 23:** Παραμόρφωση υλικού κατά την εφαρμογή δύναμης  $F$ .

Τα πειράματα χαλάρωσης τάσης, περιλαμβάνουν μετρήσεις τάσης σαν συνάρτηση του χρόνου, μετά την εφαρμογή μιας σταθερής παραμόρφωσης (strain). Από αυτά τα πειράματα ορίζεται το μέτρο χαλάρωσης  $G(t)$  σαν αναλογία της μετρούμενης τάσης  $\sigma(t)$  με την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση  $\gamma$ . Όταν πραγματοποιούνται μικρές παραμορφώσεις, η αναλογία τάσης-παραμόρφωσης είναι συνάρτηση μόνο του χρόνου. Αυτή η συνάρτηση, είναι μία ιδιότητα του υλικού και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma(t) = G \cdot \gamma(t) \quad (2.32)$$

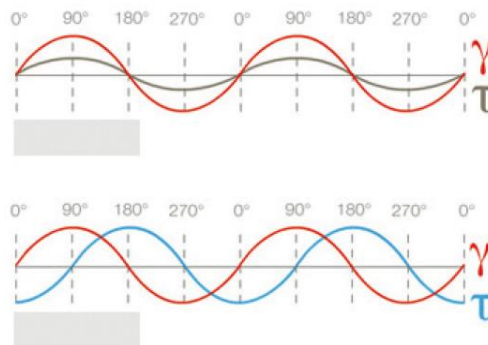
όπου  $\sigma$ : η διατμητική τάση (shear stress) ( $N/m^2$ ),  $\sigma = F/A$ ,  $\gamma$ : η διατμητική παραμόρφωση (shear strain) (αδιάστατο μέγεθος)  $\gamma = s/h$  και  $G$ : το διατμητικό μέτρο (shear modulus), ( $dyne/cm^2$ ).

Σε ένα πείραμα έρπυσμου<sup>100</sup> επιβάλλεται σταθερή τάση και μετράτε η παραμόρφωση σαν συνάρτηση του χρόνου.

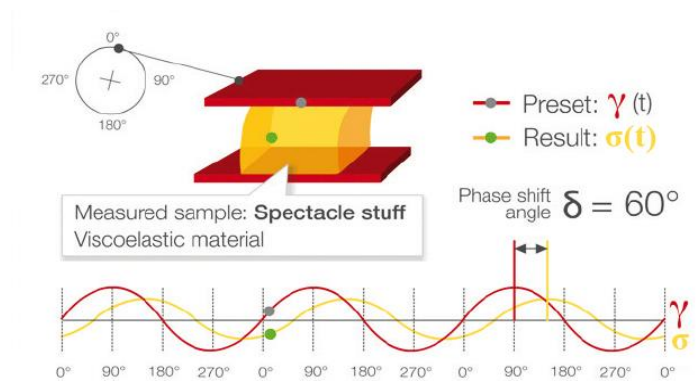
### 2.9.1.7 Απόκριση ταλάντωσης (oscillatory response)

Σε αυτήν την υποενότητα θα ασχοληθούμε με την πιο δυσνόητη απόκριση που παρουσιάζουν τα διάφορα υλικά, στην περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας,

την απόκριση ταλάντωσης. Αυτή αφορά στον τρόπο αντίδρασης ενός υλικού όταν σε αυτό εφαρμοστεί κυματοειδής τάση ή παραμόρφωση.



**Εικόνα 24:** Η ταλαντωτική ημιτονοειδής παραμόρφωση και τάση απόκρισης, (επάνω) σε ένα ιδανικό ελαστικό υλικό έχουν μηδενική διαφορά φάσης  $\delta=0^\circ$ , ενώ αντίθετα σε ένα Νευτωνειακό υγρό έχουν  $\delta=90^\circ$ <sup>94</sup>.



**Εικόνα 25:** Ημιτονοειδής ταλαντωτική παραμόρφωση και τάση απόκρισης για μια ιξωδοελαστική ουσία με διαφορά φάσης  $\delta=60^\circ$ , όπως προκύπτει από την χρονική διαφορά των αντίστοιχων πλατών ταλάντωσης. Για  $45^\circ > \delta \geq 0^\circ$  το υλικό εμφανίζει ελαστική συμπεριφορά σε κατάσταση ισορροπίας, ενώ για  $90^\circ \geq \delta > 45^\circ$  σε κατάσταση ισορροπίας είναι υγρό<sup>94</sup>.

Όταν ένα δείγμα μιας ουσίας τοποθετηθεί μέσα σε μία επίπεδη ή κωνική συσκευή, είναι δυνατή η εφαρμογή μιας παραμόρφωσης ταλάντωσης υπό σταθερή συχνότητα. Ύστερα από μία περίοδο επώασης, θα δημιουργηθεί μία τάση σε ευθεία απόκριση ως προς την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση εξαιτίας των παροδικών αποκρίσεων που προέρχονται από τη συσκευή ή ακόμα και από το δείγμα. Αν η παραμόρφωση εμφανίζει ταλαντωτικές τιμές (ημιτονοειδής μικρού πλάτους), τότε και η τάση που θα δημιουργηθεί θα εμφανίζει ταλαντωτική-

κυματοειδή εξάρτηση με τον χρόνο. Η γωνιακή ταχύτητα αυτής της περιστροφής θα είναι:

$$\Omega(t) = (\Omega_0/\omega)\cos(\omega t) \quad (2.33)$$

όπου  $\omega$  η συχνότητα της ταλάντωσης. Οπότε ο ρυθμός παραμόρφωσης  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ , θα είναι συνημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου  $\dot{\gamma} = (r\Omega)/h$ , με τη διάσταση  $\dot{\gamma}$  να είναι ίση με:

$$\dot{\gamma} = (\Omega_0 r/\omega h)\sin(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) \quad (2.34)$$

όπου το  $\dot{\gamma}_0$  είναι το πλάτος της διατμητικής παραμόρφωσης που υπόκεινται το υπό μελέτη υλικό.

Το πηλίκο της μέγιστης τάσης  $\sigma_0$  προς τη μέγιστη παραμόρφωση  $\dot{\gamma}_0$ , είναι σταθερό για δεδομένη συχνότητα  $\omega$ , και αποτελεί το νόμο της ελαστικότητας για πειράματα διάτμησης μέσω ταλάντωσης.

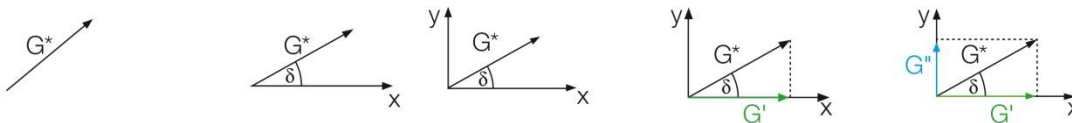
$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \quad (2.35)$$

Το  $G^*$  περιγράφει συνολικά την ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού και ονομάζεται σύνθετο μέτρο ελαστικότητας (complex shear modulus).

Επίσης η διαφορά φάσης  $\delta$  (rad) μεταξύ των μεγίστων τάσης και παραμόρφωσης παραμένει σταθερή με τον χρόνο για μία δεδομένη συχνότητα και μαζί με το  $G^*$  αποτελούν τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του υλικού που μελετάμε.

Αν συνδυάσουμε γραφικά το διανυσματικό μέγεθος  $G^*$  με την διαφορά φάσης  $\delta$  και πάρουμε τις προβολές του  $G^*$  στον άξονα  $x$  και  $y$  παίρνουμε αντίστοιχα το  $G'$  και  $G''$ , οπότε:

$$\tan\delta = G''/G' \quad (2.36)$$



**Εικόνα 26:** Ανάλυση του μιγαδικού διανύσματος  $G^*$  σε συνδυασμό με την διαφορά φάσης  $\delta$ , στις συνιστώσες  $G'$  και  $G''$ ,  $\tan\delta=G''/G'$  <sup>94</sup>.



Η τάση δεν είναι απαραίτητο να είναι σε φάση με την παλινδρομική παραμόρφωση, και από το μέρος της τάσης που βρίσκεται σε φάση με την παλινδρομική παραμόρφωση, μπορεί να εξαχθεί το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (dynamic storage modulus)  $G'(\omega)$ , ενώ από το μέρος της τάσης που βρίσκεται εκτός φάσης και σε γωνία  $90^\circ$  με την παραμόρφωση εξάγεται το δυναμικό μέτρο απωλειών (dynamic loss modulus)  $G''(\omega)$ .

Η σχέση που δίνει τις μετρήσεις της τάσης σαν συνάρτηση του χρόνου είναι:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.37)$$

όπου  $\gamma_0$ : το εύρος της παραμόρφωσης,

$G'(\omega)$ : το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης,

$G''(\omega)$ : το δυναμικό μέτρο απωλειών και

$\omega$ : η συχνότητα (radian/sec).

Το μέτρο αποθήκευσης σχετίζεται με την αποθήκευση της ελαστικής ενέργειας, ενώ το μέτρο απώλειας με την απώλεια της μηχανικής ενέργειας με την μορφή θερμότητας. Η μιγαδική σταθερά  $G^*$  ορίζεται σαν:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.38)$$

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\sigma_0}{\tau_0} \quad (2.39)$$

Το δυναμικό ιξώδες ( $\eta'$ ) και η δυναμική ακαμψία ( $\eta''$ ) είναι συνιστώσες του σύνθετου ιξώδους (complex viscosity),  $\eta^*$ :

$$\eta^*(\omega) = \left(\frac{G^*}{\omega}\right) = \eta'(\omega) - i\left(\frac{G''}{\omega}\right) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (2.40)$$

όπου  $\omega$  είναι η συχνότητα της ταλάντωσης. Το πραγματικό μέρος του σύνθετου ιξώδους  $\eta'$  είναι ίσο με  $\left(\frac{G'}{\omega}\right)$ , και το φανταστικό μέρος  $\eta''$  είναι ίσο με  $\left(\frac{G''}{\omega}\right)$ . Επίσης, κάποιος μπορεί να προσδιορίσει το μέτρο απώλειας  $G''$  από δεδομένα διάτμησης με ταλάντωση χρησιμοποιώντας την έκφραση:  $G'' = \omega\eta''$

Επομένως, σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό, το μέτρο  $G'$  αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού, ενώ το  $G''$  αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του.

Όταν ο λόγος  $G''/G'$  είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας τότε το υπό εξέταση υλικό έχει συμπεριφορά υγρού, ενώ όταν ο λόγος είναι πολύ μικρότερος της μονάδας τότε έχει τη συμπεριφορά στερεού. Όταν το σύστημά μας συμπεριφέρεται σαν υγρό τότε  $G'' > G'$ , με τα  $G'$  και  $G''$  να έχουν την ακόλουθη εκθετική εξάρτηση από τη συχνότητα  $\omega$ :  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ . Η αντίστοιχη περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται ως υγρό και τα  $G''$  και  $G'$  υπακούουν στους παραπάνω εκθετικούς νόμους ονομάζεται περιοχή ροής ή τερματική περιοχή (terminal zone). Αν το σύστημά μας συμπεριφέρεται σαν στερεό, τότε  $G'' < G'$ , με το  $G'$  να είναι σχεδόν ανεξάρτητο από το  $\omega$ . (Εικόνα 27).



**Εικόνα 27:** 5 δείγματα νερού με σταδιακή προσθήκη ουσίας πύκνωσης, με αποτέλεσμα από αριστερά προς τα δεξιά να έχουμε: ιδανικό υγρό, ιξωδοελαστικό υγρό, sol/gel μεταβολή, ιξωδοελαστικό στερεό και ιδανικό στερεό.  $G'' \gg G'$ ,  $G'' > G'$ ,  $G' = G''$ ,  $G' > G''$ ,  $G' \gg G''$  ή αντίστοιχα  $\tan\delta \gg 1$  ( $\tan\delta \geq 100$ , ιδανικά ιξώδες),  $\tan\delta > 1$ ,  $\tan\delta = 1$ ,  $\tan\delta < 1$ ,  $\tan\delta \ll 1$  ( $\tan\delta \leq 0,01$ , ιδανικά ελαστικό)<sup>94</sup>.

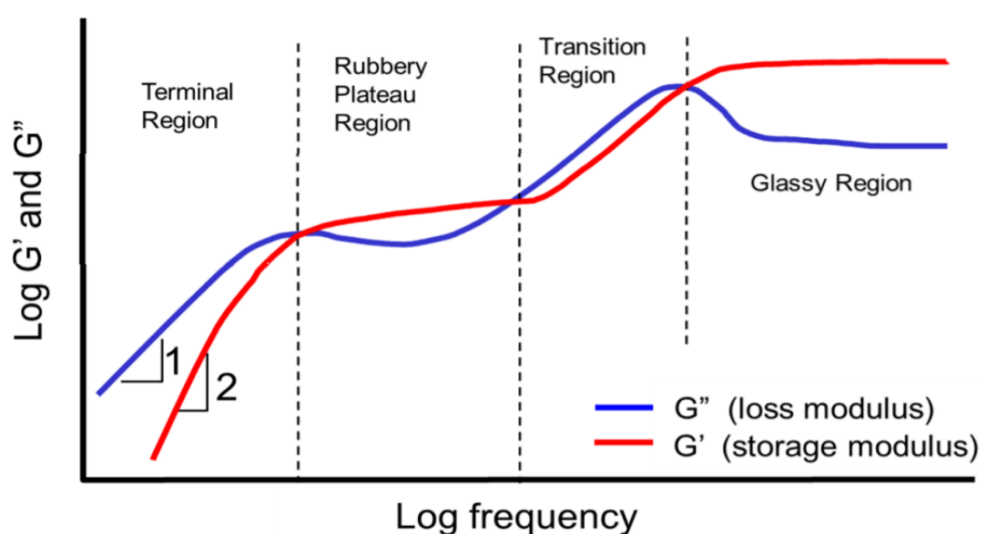
Στην εικόνα 28, δίνονται τυπικές καμπύλες των μέτρων αποθήκευσης  $G'(\omega)$  και απωλειών  $G''(\omega)$ , για ένα μεγάλου μοριακού βάρους τήγμα πολυμερούς. Από τη μελέτη ενός τέτοιου διαγράμματος μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες ρεολογικές παράμετροι, όπως το ιξώδες, το ελαστικό μέτρο ενδοτικότητας (recoverable compliance,  $J_e^0$ ) και το μέτρο ελαστικότητας που αντιστοιχεί στο πλατώ της καμπύλης  $G'(\omega)$  (plateau modulus,  $G_N^0$ ) μία πολύ σημαντική ιδιότητα για την κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς των πολυμερικών μορίων σε κατάσταση τήγματος· είναι το μέτρο της πυκνότητας του δικτύου των μακρομοριακών εμπλοκών και εξαρτάται από την χημική δομή και το μοριακό βάρος του πολυμερούς ενώ φαίνεται να είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας:

$$G_N = \rho RT / M_e \quad (2.41)$$

όπου,  $\rho$  η πυκνότητα του πολυμερούς,  $R$  η σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $M_e$  το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών. Το ιξώδες και το ελαστικό μέτρο ενδοτικότητας εξάγονται από τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας σε χαμηλές συχνότητες και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$n = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (2.42)$$

$$J_e^0 = \frac{1}{n^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \quad (2.43)$$



**Εικόνα 28:** Τυπικό διάγραμμα των μέτρων αποθήκευσης ( $G'(\omega)$ ), απωλειών ( $G''(\omega)$ ), για ένα πολυμερικό τήγμα μεγάλου μοριακού βάρους<sup>101</sup>.

Σε μεγάλες συχνότητες το μέτρο αποθήκευσης  $G'(\omega)$  είναι πολύ μεγάλο. Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή αυτή το σύστημα είναι «παγωμένο» και οι μόνες κινήσεις που παρατηρούνται είναι οι τοπικές (γρήγορες). Σε χαμηλότερες συχνότητες παρατηρείται μια απότομη μείωση του  $G'(\omega)$ . Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάπτωση του πολυμερούς. Το σύστημα πλέον αρχίζει να ξεπαγώνει και εμφανίζονται οι τμηματικές κινήσεις των αλυσίδων (πιο αργές). Στη συνέχεια αρχίζει η διάδοση της διαδικασίας χαλάρωσης σε ολόένα και μεγαλύτερα κομμάτια των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πλατό σύμφωνα με το μοντέλο Rouse, η δε ερμηνεία του κινητικά, γίνεται βάση του μοντέλου των «πολλαπλών αλτήρων». Σε αυτήν την περιοχή των συχνοτήτων, το μέτρο αποθήκευσης παραμένει σχεδόν σταθερό με μια κλίση της τάξης του 0.5

$(G' \sim \omega^{1/2})$ . Τέλος σε πολύ μικρές συχνότητες και μετά από μια κρίσιμη συχνότητα  $\omega_c$ , βρισκόμαστε στην περιοχή που υπάρχει ροή στο σύστημα. Στην περιοχή αυτή έχουμε κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας και παρατηρείται μείωση του  $G'(\omega)$  με κλίση 2 ( $G' \sim \omega^2$ )<sup>102</sup>:

$$G' \sim G\lambda^2\omega^2 \quad (2.44)$$

$$G'' \sim \eta_0\omega \quad (2.45)$$

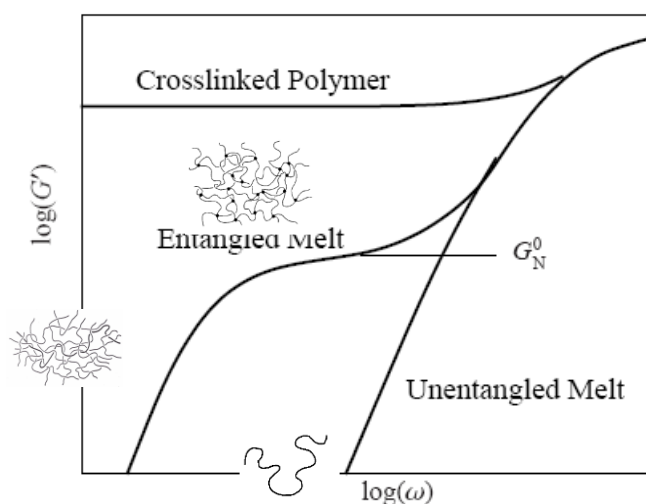
Το  $G$  συμβολίζει το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο παραμένει σταθερό στο μοντέλο Maxwell, ενώ το  $\eta_0$  αποτελεί το ιξώδες μηδενικού ρυθμού παραμόρφωσης (zero shear rate viscosity).

Την ίδια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα πολυμερικά υγρά στην περιοχή αραιού και ημιαραιού διαλύματος. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης για το υγρό εμφανίζεται στην περιοχή εκείνη όπου η καμπύλη του  $G'$  συναντάει την αντίστοιχη του  $G''$ . Αν με  $\lambda$  συμβολίσουμε τον χρόνο χαλάρωσης ισχύει ότι:

$$\lambda = G' / G''\omega \quad (2.46)$$

Αύξηση του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης αυξάνει τον χρόνο χαλάρωσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τομή των δύο καμπυλών  $G'$  και του  $G''$  να εμφανίζεται σε μικρότερες συχνότητες. Υπάρχει δηλαδή μετατόπιση των καμπυλών προς μικρότερες συχνότητες ή προς μεγαλύτερους χρόνους, άρα και μετατόπιση του σημείου συνάντησής τους. Από την απόκριση χαμηλής συχνότητας του  $G'$  μπορεί να προκύψει το  $\eta_0$  από τη σχέση (2.44).

Η χαμηλών συχνοτήτων απόκριση, κοντά στην περιοχή του πλατό ελαστικότητας, μπορεί να δώσει πληροφορίες για το είδος του πολυμερικού τήγματος. Ένα σχηματικό διάγραμμα για διάφορα είδη πολυμερικών τηγμάτων ακολουθεί στην εικόνα 29.



**Εικόνα 29:** Απόκριση διαφόρων πολυμερικών υγρών στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.

Τήγματα πολυμερών που δεν εμφανίζουν εμπλοκές (unentangled melts), δεν εμφανίζουν και πλατό χαλάρωσης, με αποτέλεσμα να γίνεται απευθείας η μετάβασή τους στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων όπου κυριαρχεί το μοντέλο Maxwell-Wiechert<sup>92,103</sup>. Τήγματα πολυμερών που εμφανίζουν εμπλοκές (entangled melts), εμφανίζουν και πλατό χαλάρωσης, ένδειξη της ελαστικής τους φύσης. Τέλος, τήγματα δικτυωμένων πολυμερών (crosslinked polymers) εμφανίζουν ένα συνεχές και μεγάλο πλατό σε μεγάλο εύρος χρόνου παρατήρησης. Από τις δύο τελευταίες παρατηρήσεις γίνεται κατανοητό ότι οι εμπλοκές και ή τα σημεία δικτύωσης σε ένα πολυμερικό τήγμα παίζουν ουσιαστικά περιοριστικό ρόλο στην κίνηση του πολυμερούς.

Ως τώρα έγινε μελέτη πειραμάτων ρεολογίας σε σταθερή θερμοκρασία με μεταβαλλόμενη συχνότητα. Ρεολογικές μετρήσεις μπορούν να γίνουν και σε σταθερή συχνότητα με μεταβαλλόμενη τη θερμοκρασία. Έτσι απλές σαρώσεις θερμοκρασίας σε μία προσαρμοσμένη χαμηλή συχνότητα αποτελούν τη μέθοδο προσδιορισμού των θερμοκρασιών μετάπτωσης.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από ρεολογικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας και μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας είναι δυνατόν να απεικονιστούν σε ένα διάγραμμα του  $G'$  συναρτήσει του γινομένου  $aT\omega$  με βάση την αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (Time-temperature superposition TTS). Το διάγραμμα αυτό (master curve) προκύπτει από την μετατόπιση των φασμάτων  $G'(\omega)$  σε διάφορες θερμοκρασίες, ως προς μια θερμοκρασία αναφοράς. Για να προκύψει χρησιμοποιείται η αρχή της επαλληλίας χρόνου - θερμοκρασίας<sup>104</sup>

(Εικόνα 30). Με βάση την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται συντελεστές μετατόπισης για την μετρήσιμη τάση (κάθετη μετατόπιση,  $b_T$ ) και για το χρόνο ή τη συχνότητα (οριζόντια μετατόπιση,  $a_T$ ) σε log-log διαγράμματα, για τα μεγέθη  $G'$ ,  $G''$ , καθώς και για το μέτρο ενδοτικότητας σε πειράματα ερπυσμού. Τα υλικά στα οποία η TTS τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί λέγονται «θερμόρολογικά απλά», και συμβαίνει όταν η τάση και όλοι οι συμμετέχοντες μηχανισμοί χαλάρωσης του υλικού έχουν τον ίδιο βαθμό θερμοκρασιακής εξάρτησης<sup>105</sup>. Οι συντελεστές κάθετης μετατόπισης  $b_T$  δίνονται από την σχέση :

$$b_T = \frac{\rho T}{\rho_{ref} T_{ref}} \quad (2.47)$$

Όπου  $\rho_{ref}$ , είναι η πυκνότητα στην θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$ , και για  $T=100-230$  °C για το πολυστυρένιο<sup>105</sup>:

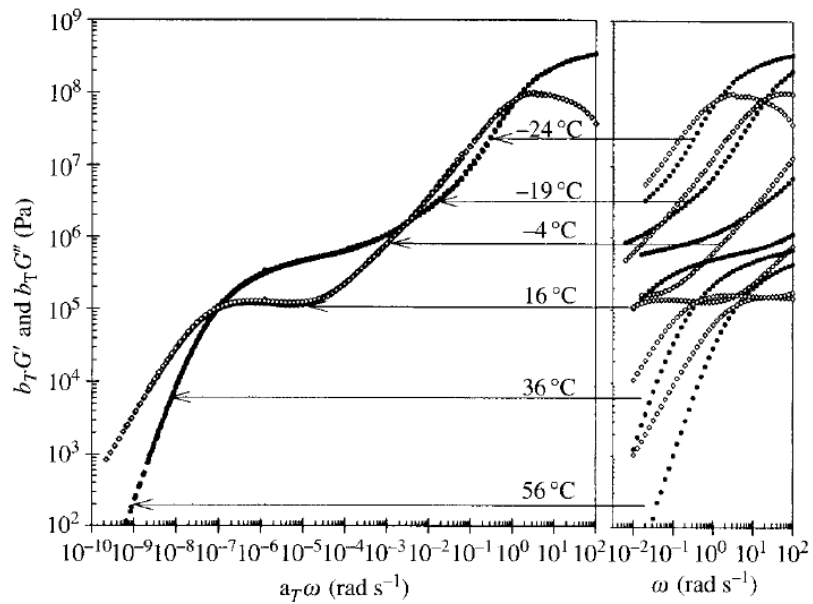
$$\rho = 1.0865 - 6.19 \cdot 10^{-4} T + 1.36 \cdot 10^{-7} T^2 \quad (2.48)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα ( $g/cm^3$ ) σε θερμοκρασία  $T$  (°C).

Ο συντελεστής μετατόπισης των φασμάτων  $a_T$  σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο  $T_g$  και σε θερμοκρασίες ροής είναι ο ίδιος που περιγράφει η θεωρία των William-Landel-Ferry (WLF):

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{n_T}{n_{T_0}}\right) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (2.49)$$

όπου ο παράγοντας μετατόπισης  $a_T$  δίνεται από το λόγο των ιξωδών σε θερμοκρασία  $T$  και στη θερμοκρασία αναφοράς (τυπικά για  $T_0$  θεωρείται το  $T_g$ ), και  $C_1, C_2$  σταθερές<sup>106</sup>.



**Εικόνα 30:** Αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) χρησιμοποιώντας δεδομένα ταλάντωτικής διάτμησης σε ένα τήγμα πολυ (βινυλομεθυλαιθέρα) με μοριακό βάρος 124 kg/mol. Το δεξιό διάγραμμα δείχνει τις μετρήσεις στις έξι αναφερόμενες θερμοκρασίες, με  $T_g = -24$  °C (θερμοκρασία αναφοράς). Το αριστερό διάγραμμα (master curves για  $G'$ ,  $G''$ ) προκύπτει από το συνδυασμό των δεξιών γραφημάτων (υπέρθεση)<sup>107</sup>.

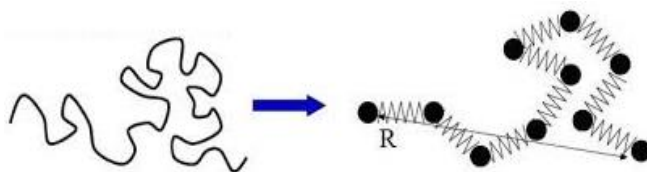
### 2.9.1.8 Εκτενέστερη αναφορά στον τρόπο χαλάρωσης των πολυμερικών μορίων

Στις προηγούμενες ενότητες έγινε αναφορά στον τρόπο με τον οποίο τα διάφορα πολυμερικά υγρά μπορούν και χαλαρώνουν. Δόθηκε μία πρώτη ιδέα της συμπεριφοράς και απόκρισής τους κατά την εφαρμογή μιας τάσης παραμόρφωσης με τη βοήθεια δυναμικών διαγραμμάτων, χρησιμοποιώντας κάποια δυναμικά χαρακτηριστικά μεγέθη. Στη συγκεκριμένη υποενότητα, θα γίνει προσπάθεια να μελετηθούν σε βάθος τα πολυμερή ως φυσικές οντότητες. Θα αναζητηθούν οι λόγοι για τους οποίους θεωρούνται ιξωδοελαστικά υλικά. Θα παρουσιαστούν οι διάφοροι τρόποι με τους οποίους χαλαρώνουν, ξεκινώντας από την πολυμερική αλυσίδα ως μονάδα σε ένα αραιό διάλυμα (dilute solution), περνώντας στο ημι-αραιό διάλυμα (semi-dilute solution), όπου αρχίζει η μία αλυσίδα να αισθάνεται την παρουσία της γειτονικής της, και καταλήγοντας στην κατάσταση των εμπλοκών (entanglement state) όπου οι αλυσίδες μπλέκουν μεταξύ τους και προσδίδουν στα πολυμερή ελαστικές ιδιότητες. Για την καλύτερη κατανόηση των θεμάτων που θα ακολουθήσουν, θα απεγκλωβίσουμε την εξάρτηση της ρεολογικής συμπεριφοράς από πολύπλοκες μακρομοριακές

αρχιτεκτονικές, θεωρώντας ότι οι παρακάτω παρατηρήσεις αναφέρονται σε γραμμικά πολυμερή.

### 1. Μοντέλο Rouse για αραιά διαλύματα.

Ξεκινώντας από την κατάσταση αραιού διαλύματος γραμμικού πολυμερούς, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι ο συντονισμός των διαφορετικών τμημάτων των πολυμερικών μορίων αποτελεί τη βάση για την εμφάνιση γραμμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων. Αυτή η παραδοχή πραγματώνεται με την εισαγωγή της ιδέας του υπομορίου (submolecule), ενός τμήματος δηλαδή της πολυμερικής αλυσίδας, ικανού μήκους, ώστε τα άκρα του να απέχουν τόσο που να επιτρέπουν την υιοθέτηση γκαουσιανής κατανομής κατά την κίνηση. Η διαμόρφωση ενός υπομορίου καθορίζεται με όρους διανύσματος που αντιστοιχεί στην από άκρο σε άκρο απόσταση του μορίου  $\langle r \rangle$ . Επομένως η διαμόρφωση ενός μορίου, το οποίο με τη σειρά του αποτελείται από  $N$  υπομόρια, περιγράφεται από  $N$  διανύσματα (Εικόνα 31).



**Εικόνα 31:** Γραφική αναπαράσταση μοντέλου Rouse για γραμμική αλυσίδα.

Αν δημιουργήσουμε μία βαθμίδωση ταχύτητας στο πολυμερικό διάλυμα, διαταράσσουμε την ισορροπία αυτού, αποθηκεύοντας ενέργεια στο σύστημα, κι έπειτα με το συντονισμό των θερμικών κινήσεων των επιμέρους τμημάτων των αλυσίδων, το σύστημα προσπαθεί να επανέλθει στην προηγούμενη κατάσταση ισορροπίας<sup>97</sup>. Αυτός είναι και ο τρόπος με τον οποίο ένα αραιό πολυμερικό διάλυμα, στο οποίο το πολυμερές βρίσκεται με τη μορφή σπειράματος, χαλαρώνει όταν σε αυτό προκαλέσουμε κάποια διατάραξη.

Το 1953, προτάθηκε μία θεωρητική προσέγγιση από τον Rouse<sup>108</sup>, σύμφωνα με την οποία μαθηματικές εξισώσεις μπορούσαν να υπολογίσουν δυναμικά μεγέθη όπως το σύνθετο ιξώδες (complex viscosity) και τη σύνθετη ακαμψία (complex rigidity) σε πειράματα σταθερής ροής, από τα ιξώδη του διαλύματος και του διαλύτη, από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, από τη συγκέντρωση του



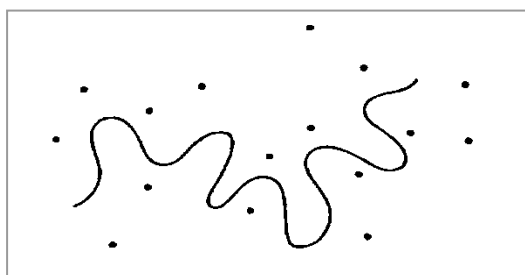
διαλύματος αλλά και από την απόλυτη θερμοκρασία. Κάποιες αποκλίσεις μεταξύ θεωρίας και πειράματος είχαν προβλεφθεί για λόγους όπως:

- (1) Εμφάνιση μικρότερων χρόνων χαλάρωσης από τμήματα πολυμερικού μορίου μικρότερα από το αντίστοιχο του υποτιθέμενου υπομορίου.
- (2) Παρεμπόδιση της κίνησης κάποιων τμημάτων από τα γειτονικά τους.
- (3) Ευρείες κατανομές μοριακών βαρών, οι οποίες θα οδηγούσαν σε διαφορετικούς χρόνους χαλάρωσης, αφού οι τελευταίοι είναι αρκετά ευαίσθητοι στην αύξηση του μοριακού βάρους.

Τα παραπάνω γίνονται ακόμη πιο κατανοητά αν σκεφτεί κανείς ότι οι ασυνήθιστες ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερικών μορίων έχουν τις ρίζες τους τόσο στο μήκος των πολυμερικών μορίων, στην ευκαμψία τους, αλλά και στις αλληλεπιδράσεις τους με τμήματα του ίδιου μορίου ή με γειτονικά του.

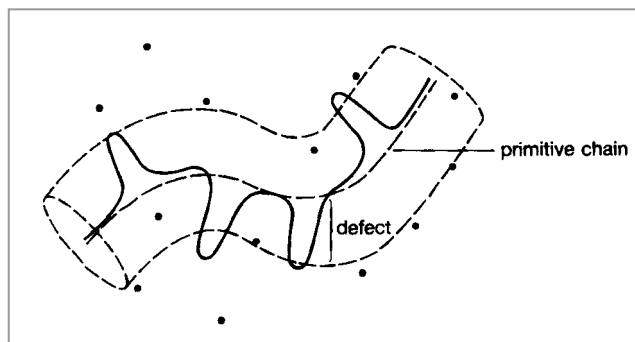
## II. Μοντέλο Σωλήνα (*tube model*).

Ήδη από τη δεκαετία του 1970 είχε προταθεί η ιδέα του μοντέλου σωλήνα (*tube model*) από τους Doi, Edwards και de Gennes με σκοπό τη μελέτη της ελαστικότητας και του τρόπου χαλάρωσης του καουτσούκ<sup>108,109</sup>. Το καουτσούκ αποτελεί ένα τεράστιο μοριακό δίκτυο το οποίο σχηματίζεται όταν ένα πολυμερικό υγρό δικτυώνεται με χημικούς δεσμούς<sup>110</sup>. Ο υπολογισμός της εντροπίας ενός τέτοιου συστήματος εμφανίζει αρκετό ενδιαφέρον, αφού η εντροπία καθορίζεται από το σύνολο των διαμορφώσεων που οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να υιοθετήσουν. Αν υποθέσουμε ότι οι αλυσίδες του καουτσούκ είναι μπλεγμένες σε συγκεκριμένα σημεία, τα οποία εμφανίζονται ως τελείες στην παρακάτω εικόνα, τότε ο αριθμός των πιθανών διαμορφώσεων που μπορούν να υιοθετήσουν οι πολυμερικές αλυσίδες είναι περιορισμένος.



**Εικόνα 32:** Απεικόνιση κίνησης πολυμερικής αλυσίδας περιορισμένης από γειτονικές, που συμβολίζονται με κουκκίδες.

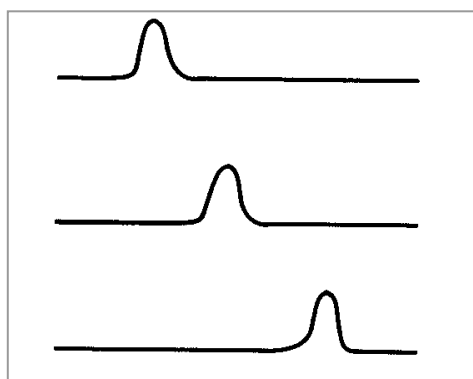
Ο deGennes<sup>111</sup> θεώρησε ότι η κίνηση της αλυσίδας είναι σχεδόν περιορισμένη σε μια περιοχή που μοιάζει με σωλήνα και η οποία υποδεικνύεται με διακεκομμένες γραμμές στην εικόνα 33.



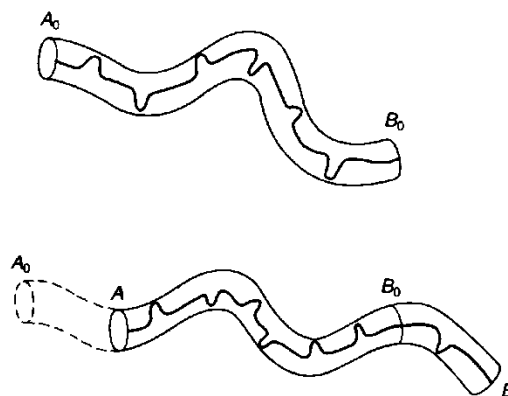
**Εικόνα 33:** Κίνηση μιας πολυμερικής αλυσίδας σύμφωνα με το μοντέλο σωλήνα (tube model).

Δεδομένου ότι η αλυσίδα είναι αρκετά μεγαλύτερη σε μήκος σε σχέση με το σωλήνα, για να χαλαρώσει κινείται πάνω κάτω, κατά μήκος του σωλήνα, δημιουργώντας ένα σύνολο παραμορφώσεων (defects). Με τον τρόπο αυτό η πολυμερική αλυσίδα ουσιαστικά, παρεκκλίνει της πιο σύντομης διαδρομής εντός του σωλήνα, πρωτόγονο μονοπάτι (primitive path), και η οποία παρουσιάζεται στην εικόνα 33 με διακεκομμένες γραμμές (primitive chain).

Επίσης, ο de Gennes παρομοίασε την κίνηση αυτή με αυτήν της κάμπιας πάνω σε μία βέργα (εικόνα 34). Στην πραγματικότητα, κατά τη διάρκεια της κίνησης που περιεγράφηκε, ο σωλήνας συνεχώς ανανεώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία κίνηση που μοιάζει με ερπυσμό (reptation).



**Εικόνα 34:** Παρομοίωση της κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας με κάμπια κινούμενη σε βέργα.



**Εικόνα 35:** Ανανέωση του σωλήνα κατά τη διάρκεια κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας.

Γενικά, ο ερπυσμός (reptation) είναι το απλούστερο μοντέλο σωλήνα για την ερμηνεία της κίνησης γραμμικών πολυμερών. Το μόριο διαφεύγει από τον περιοριστικό του σωλήνα, ολισθαίνοντάς προς τα εμπρός, διαχέοντας βαθμιαία όλο και περισσότερο τη μάζα του εκτός αυτού. Ένα τμήμα του σωλήνα χάνεται, και ένα νέο σχηματίζεται κάθε φορά που τα άκρα της αλυσίδας κινούνται πέρα από τα άκρα του σωλήνα (εικόνα 35). Αυτό το μοντέλο υποθέτει ότι το μήκος της πρωτόγονης διαδρομής παραμένει σταθερό ενώ η αλυσίδα διαχέεται<sup>103,107</sup> μπροστά ή πίσω. Όταν σε ένα τήγμα κάθε εμπλεκόμενη αλυσίδα ακολουθήσει την ίδια διαδικασία, όλο το σύστημα μπορεί και μειώνει τελικά την ελαστική τάση που του είχε ασκηθεί, με αποτέλεσμα να χαλαρώνει. Ο βαθμός χαλάρωσης έχει άμεση σχέση με τον αριθμό των εμπλοκών (entanglements) που εμφανίζουν οι πολυμερικές αλυσίδες στο τήγμα.

### *III. Η ιδέα των εμπλοκών (entanglement concept).*

Σε επαρκώς αραιά διαλύματα οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται αρκετά μακριά η μία από την άλλη και δρουν ως ξεχωριστές μονάδες, αφού δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους<sup>112</sup>. Σε πιο πυκνά διαλύματα πολυμερών, επαρκώς μεγάλων μοριακών βαρών, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων δεν μπορούν να περιγραφούν με την απλή προσέγγιση των τοπικών δυνάμεων τριβής. Οι ρεολογικές ιδιότητες εμφανίζουν αρκετά μεγάλη ευκαμψία αλλά και μεγάλους χρόνους χαλάρωσης, χαρακτηριστικά που μπορούν να εξηγηθούν με την ύπαρξη συντονισμένης κίνησης από αλυσίδες με εμπλοκές. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις γίνονται πιο αντιληπτές με την απότομη αύξηση του ιξώδους αλλά και με την εμφάνιση περιοχής ελαστικότητας (rubbery region), με τη μορφή πλάτο στο δυναμικό διάγραμμα συχνοτήτων.

Η ιδέα των αλυσίδων με εμπλοκές, εμφανίστηκε πριν από περίπου ογδόντα χρόνια σε μια προσπάθεια εξήγησης των μηχανικών ιδιοτήτων των άμορφων πολυμερών σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ). Το 1932, ο Busse<sup>113</sup> ανέφερε ότι όταν το μη βουλκανισμένο δικτυωμένο καουτσούκ υποβληθεί σε μία μεγάλη παραμόρφωση μικρού χρονικού διαστήματος, μπορεί και ανακτά το σχήμα του μόλις σταματήσει η επίδραση αυτή. Έκανε το διαχωρισμό μεταξύ των ασθενών δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσονται κατά μήκος των αλυσίδων, αλλά δεν δυσκολεύουν την κίνηση, με εκείνες τις αλληλεπιδράσεις οι οποίες παίζουν τον ρόλο διαμοριακών φυσικών συνδέσμων, όχι τόσο χημικής φύσης, δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο το οποίο μειώνει την ελευθερία κίνησης του μορίου και αυξάνει κατά αναλογία, τους χρόνους χαλάρωσης. Θεώρησε αυτούς τους συνδέσμους παροδικούς και τους διαχώρισε από τους μόνιμους χημικούς σταυροδεσμούς του δικτυωμένου καουτσούκ.

Το 1940, ο Treolar<sup>114</sup> διατύπωσε την άποψη ότι αυτού του είδους οι φυσικές συζεύξεις ή εμπλοκές αναμένονται να υπάρχουν σε τυχαία διάταξη, ακόμα και στα στερεά, προσδίδοντας στα επιμέρους μικρότερα μόρια ελαστικές ιδιότητες. Περιοχές όπου τα μόρια τυλίγονται μεταξύ τους, προσφέρουν αρχικά υψηλή αντίσταση σε κάποια ασκούμενη παραμόρφωση, με τον χρόνο όμως, γλιστράνε λόγω συντονισμένων θερμικών κινήσεων και στο τέλος επέρχεται χαλάρωση και ροή.

Το 1944, ο Flory<sup>115</sup> μελετώντας δικτυωμένα καουτσούκ βουτυλικών ομάδων, έκανε λόγο για παρουσία ελαττωμάτων αλυσίδας (chain defects), όπως άκρα αλυσίδας, θηλιές αλλά και εμπλοκές, θέλοντας να αποδείξει ότι οι ελαστικές ιδιότητες τέτοιων δικτυωμένων πολυμερικών αλυσίδων επηρεάζονται αρκετά από τα μοριακά χαρακτηριστικά των αλυσίδων που πρόκειται να δικτυωθούν.

Από τότε έχει συντελεστεί μεγάλη πρόοδος στον τομέα της ρεολογίας. Προς αυτή την κατεύθυνση, έπαιξαν καθοριστικό ρόλο ένα σύνολο από πειραματικά δεδομένα καλά χαρακτηρισμένων πολυμερών, τόσο σε διάλυμα όσο και σε στερεά φάση. Οι μελέτες αυτές<sup>116,117</sup> έδειξαν ότι οι μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης των πολυμερών εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από το μοριακό βάρος, την κατανομή μοριακών βαρών αλλά και από τη συγκέντρωση, όταν πρόκειται για διάλυμα. Φάνηκε επίσης ότι δεν υπήρχε ιδιαίτερη εξάρτηση της διακύμανσης των

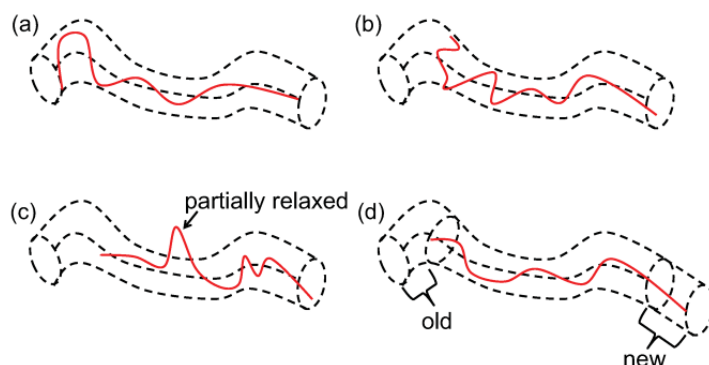
παραπάνω παραμέτρων από το είδος της δομικής μονάδας που επαναλαμβάνεται στην πολυμερική αλυσίδα.

Σε πολυμερικά συστήματα παρατηρούνται δύο σημαντικοί μηχανισμοί, η διακύμανση του μήκους του περιγράμματος (CLF: contour length fluctuation) και η απελευθέρωση περιορισμού (CR: constraint release). Στην αρχική θεωρία του μοντέλου σωλήνα, το μήκος περιγράμματος της αλυσίδας θεωρήθηκε ότι παραμένει σταθερό με μία μέση τιμή  $L$ , ενώ στην πραγματικότητα διακυμαίνεται γύρω από αυτή την τιμή, το οποίο επηρεάζει τη δυναμική των μετρίως μεγάλων αλυσίδων, και γίνεται αμελητέο μόνο για τις εξαιρετικά μεγάλες πολυμερικές αλυσίδες. Επιπροσθέτως, η κίνηση των γειτονικών αλυσίδων μπορεί να απελευθερώσει πλευρικούς περιορισμούς στην κίνηση της αλυσίδας, επηρεάζοντας έτσι την διαμόρφωση ή την αναδιοργάνωση του σωλήνα της συγκεκριμένης αλυσίδας. Το CR είναι ένα συνεργασιακό φαινόμενο μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων, ενώ το CLF παρότι θεωρείται φαινόμενο μονής αλυσίδας, επιταχύνει τη διαδικασία χαλάρωσης. Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους σημαντικούς μηχανισμούς, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα. Συγκεκριμένα, οι Likhtman και McLeish<sup>118</sup> ανέπτυξαν μια θεωρία για τη γραμμική δυναμική των γραμμικών πολυμερών με εμπλοκές<sup>119</sup>.

Για τα γραμμικά πολυμερή, το CLF συμβαίνει ταυτόχρονα με τον ερπυσμό. Η διακύμανση του μήκους του περιγράμματος συνδέεται με τη μεταβολή του αρχικού μήκους της διαδρομής που προκύπτει από την απόσυρση και την επακόλουθη επέκταση της αλυσίδας του πολυμερούς εντός του σωλήνα. Οι διακυμάνσεις του μήκους του περιγράμματος χαλαρώνουν πολύ γρήγορα τα άκρα της αλυσίδας, αλλά η χαλάρωση του κέντρου του μορίου με αυτόν τον μηχανισμό είναι πολύ αργή, και η χαλάρωσή του γίνεται μόνο μέσω ερπυσμού. Για το λόγο αυτό, οι διακυμάνσεις μήκους του περιγράμματος περιγράφονται από ένα πολύ ευρύ φάσμα χρόνων χαλάρωσης, πολύ ευρύτερο από αυτούς του ερπυσμού. Παρόλα αυτά, η χαλάρωση του κέντρου μέσω ερπυσμού επιταχύνεται από την CLF, διότι ο σωλήνας που απομένει να εκκενωθεί με ερπυσμό ελαττώνεται, διότι τα άκρα της αλυσίδας ήδη έχουν αποσυρθεί<sup>103,120</sup>

Αν και οι δύο μηχανισμοί CR και CLF παρέχουν μια σχεδόν ποσοτική πρόβλεψη της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας τήγματος ενός γραμμικού πολυμερούς σε μονοδιασπορά, για τήγματα με πολυδιασπορά είναι σαφές ότι αυτοί δεν είναι οι μοναδικοί σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης<sup>120</sup>. Ο σωλήνας ορίζεται από τις

αλυσίδες που περιβάλλουν την αλυσίδα (matrix chains) οι οποίες επίσης κινούνται. Έτσι, ενώ η αλυσίδα του σωλήνα υφίσταται ερπυσμό και διακυμάνσεις μήκους περιγράμματος, οι αλυσίδες γύρω του υφίστανται παρόμοιες κινήσεις. Η αλυσίδα του σωλήνα περιορίζεται από τις εμπλοκές των γειτονικών αλυσίδων (chain matrix), αλλά ταυτόχρονα επιβάλλει και τοπολογικούς περιορισμούς σε αυτές τις αλυσίδες. Όταν η αλυσίδα κινείται με ερπυσμό, απελευθερώνει τοπολογικούς περιορισμούς στη μήτρα και αντίστροφα, όταν οι αλυσίδες της μήτρας έρπονται, απελευθερώνουν τους δικούς τους περιορισμούς στην αλυσίδα. Επομένως η διαδικασία απελευθέρωσης των τοπολογικών περιορισμών επιταχύνει την χαλάρωση του τήγματος<sup>103</sup>.



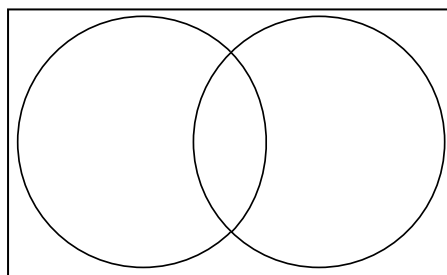
**Εικόνα 36:** Ερπυσμός μιας πολυμερικής αλυσίδας μέσω διακύμανσης του μήκους του περιγράμματος (CLF) και της απελευθέρωσης τοπολογικών περιορισμών (CR). Η διακεκομμένη κεντρική γραμμή αντιπροσωπεύει την αρχική διαδρομή (primitive path), ενώ η κόκκινη αντιπροσωπεύει την πραγματική αλυσίδα. Το φαινόμενο CLF σχετίζεται με την μεταβολή του αρχικού μήκους της διαδρομής που προκύπτει από την απόσυρση και την επακόλουθη επέκταση της αλυσίδας του πολυμερούς εντός του σωλήνα. Το φαινόμενο CR απεικονίζεται από την πλευρική διαφυγή του πολυμερούς από το σωλήνα στο (c)<sup>119</sup>.

### 2.9.1.9 Ρεολογική συμπεριφορά κυκλικών πολυμερών

Όπως είναι γνωστό, τα κυκλικά πολυμερή διαφέρουν από τα αντίστοιχα γραμμικά λόγω της απουσίας ελεύθερων άκρων στις αλυσίδες τους, χαρακτηριστικό που τα καθιστά ξεχωριστά μακρομόρια αυξημένου επιστημονικού ενδιαφέροντος, αφού επηρεάζει τόσο τις ιδιότητές τους σε διάλυμα, π.χ. μικρότερος υδροδυναμικός όγκος  $V_h$ , μικρότερη γυροσκοπική ακτίνα  $R_g$  και μεγαλύτερος συντελεστής διάχυσης  $K_D$  σε σχέση με τα γραμμικά ομόλογά τους (ίδιου μοριακού βάρους), όσο και τις ιδιότητες σε κατάσταση τήγματος (απουσία πλατό στα δυναμικά διαγράμματα, μεγαλύτερο  $T_g$ ). Το μεγάλο ερώτημα λοιπόν ήταν αν το μοντέλο του σωλήνα που επαρκώς εξηγούσε τον τρόπο χαλάρωσης των πολυμερικών υγρών

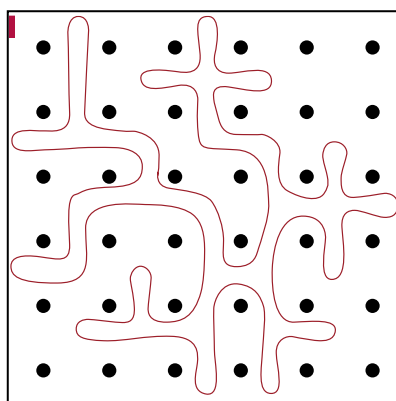
με ελεύθερα άκρα, θα μπορούσε να εφαρμοστεί εξίσου επιτυχώς και στα κυκλικά πολυμερή. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που καθιστούσε αρκετά ενδιαφέρουσες τη σύνθεση και τη μελέτη των πολυμερικών κύκλων, ήταν και το γεγονός ότι οι τοπολογικοί περιορισμοί (topological constraints) που ενυπάρχουν στο μόριο λόγω της δομής του, το αναγκάζουν να διατηρεί τα δομικά χαρακτηριστικά που αναπτύχθηκαν κατά τη σύνθεση, ακόμη και αν υποστεί διεργασίες όπως έκταση, κάμψη και αναδίπλωση, αφού οι τελευταίες δεν θεωρούνται καταστροφικές έναντι των δεσμών που κυκλοποιούν το μόριο. Το γεγονός αυτό εμφάνιζε αρκετό επιστημονικό ενδιαφέρον αφού επέτρεπε τη μελέτη και σύγκριση κύκλων, που έχουν συντεθεί σε καλούς και κακούς για το πολυμερές διαλύτες.

Κάποιοι πίστευαν ότι αποκλείεται τα κυκλικά πολυμερή να χαλαρώνουν λόγω απουσίας ελεύθερων άκρων. Άλλοι πάλι θεωρούσαν ότι μόνο κυκλικά πολυμερή συνδεδεμένα σε σχήμα σήματος ολυμπιακών αγώνων δεν θα μπορούσαν να χαλαρώσουν (Εικόνα 37).



**Εικόνα 37:** Απεικόνιση συνδεδεμένων κυκλικών πολυμερών.

Λόγω της ακύρωσης του αυτοαποκλεισμού των πολυμερικών αλυσίδων που τείνει να τις διογκώνει σε κατάσταση διαλύματος, αλλά και των απωθητικών δυνάμεων που κατά κάποιο τρόπο τις συμπιέζουν, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι γραμμικές αλυσίδες αποτελούν αντιπροσωπευτικό παράδειγμα χαλάρωσης μέσω τυχαίου περιπάτου (random walk). Με την ίδια λογική, παρέμενε αμφίβολος ο ρόλος των επιπρόσθετων περιορισμών που εισάγονται στην κίνηση των κυκλικών αλυσίδων από τη δομή τους. Για να γίνουμε πιο σαφείς, δεν είχε ακόμα ξεκαθαριστεί πειραματικά αν κυκλικές αλυσίδες θα μπορούσαν να εκταθούν, αφήνοντας άλλες γειτονικές να τυλιχτούν γύρω από αυτές, ή αν θα μπορούσαν να δημιουργήσουν μία πιο συμπαγή δομή που να μοιάζει με διακλαδισμένο πλέγμα μορφής ζώου (branched lattice animal)<sup>121</sup>, ή κάτι ενδιάμεσο (Εικόνα 38).



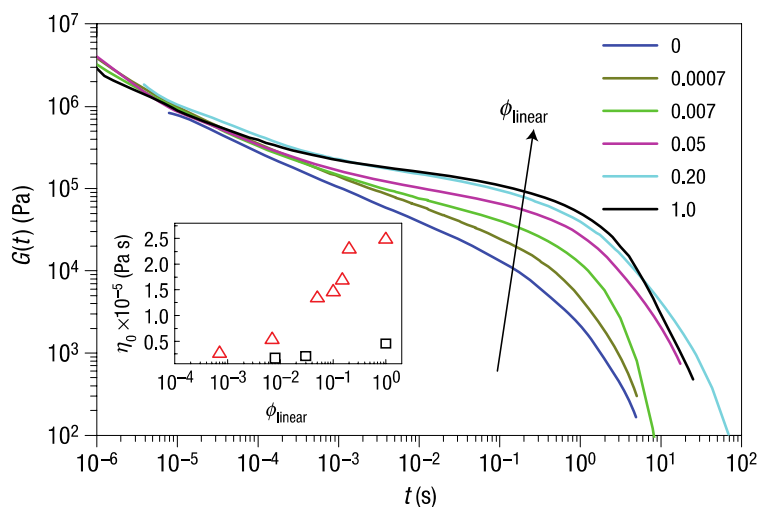
**Εικόνα 38:** Σχηματική απεικόνιση τοπικής αναδιαμόρφωσης ενός κυκλικού πολυμερούς με εμπλοκές<sup>121</sup>.

Μέχρι εκείνη τη στιγμή δεν ήταν ακόμη ξεκάθαρο πειραματικά αν τα κυκλικά πολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερο ή μικρότερο ιξώδες στην κατάσταση τήγματος από τα αντίστοιχα γραμμικά ίδιου μοριακού βάρους. Υπήρχαν αρκετοί λόγοι που καθιστούσαν δύσκολη τη μελέτη τους. Αρχικά ήταν αρκετά δύσκολη η σύνθεση κυκλικών πολυμερών, τα οποία να μην είναι μεταξύ τους συνδεδεμένα (σχήμα συνδεδεμένων κύκλων), κάτι που θα επηρέαζε και τη ρεολογική τους συμπεριφορά. Επίσης, η παρουσία έστω και μικρών ποσοτήτων γραμμικών προδρόμων θα επηρέαζε τη δυναμική τους συμπεριφορά, μεταφέροντας τους χρόνους χαλάρωσης σε τιμές παρόμοιες με τήγματα γραμμικών αλυσίδων. Τέλος, τα κυκλικά πολυστυρένια που μέχρι τότε είχαν συντεθεί, μειονεκτούσαν στο γεγονός ότι λόγω της ογκώδους δομικής μονάδας του στυρενίου, οι εμπλοκές παρουσιάζονταν σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη, κάτι που δυσκόλευε ακόμα περισσότερο τη μελέτη τους, αφού από τη σχέση που προτάθηκε από τους jacobson-stockmayer, όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος του γραμμικού προδρόμου τόσο πιο δύσκολη γίνεται η κυκλοποίηση, επομένως ήταν αρκετά δύσκολη η σύνθεση μεγάλων κύκλων μεγάλου μοριακού βάρους.

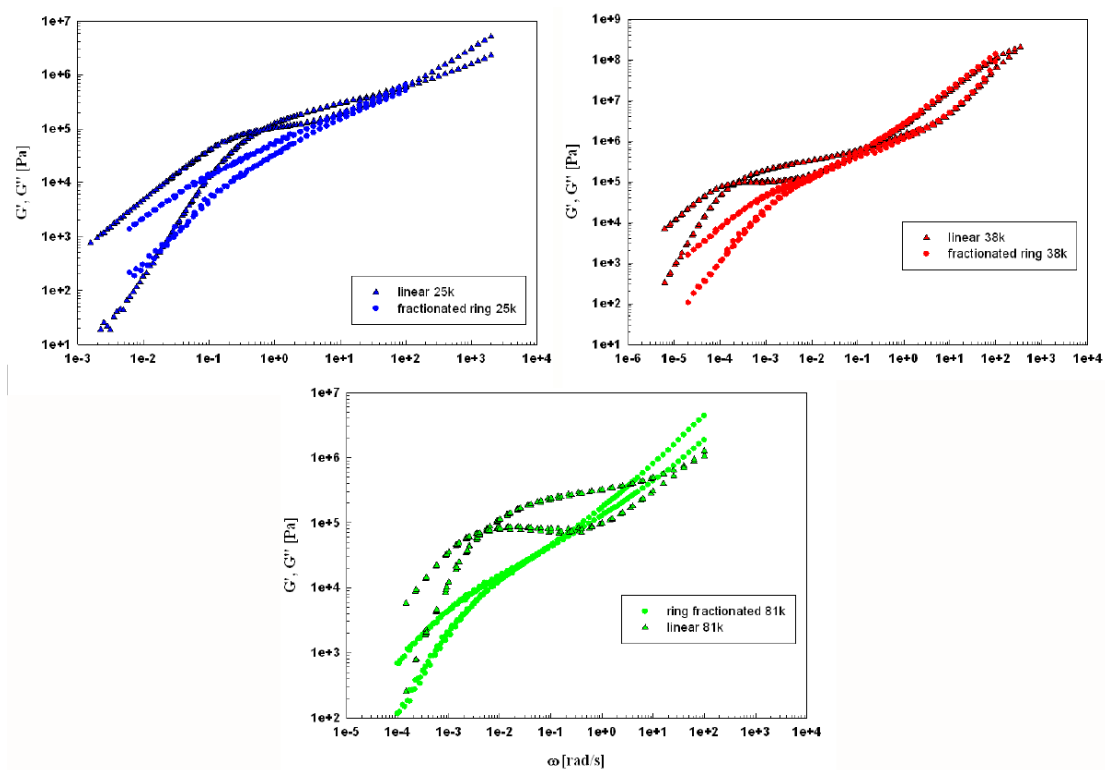
Μεγάλη συνεισφορά στο ξεκαθάρισμα του τοπίου ήρθε από τον Βλασσόπουλο και τους συνεργάτες<sup>122</sup>του, οι οποίοι χρησιμοποιώντας κυκλικά πολυστυρένια που είχαν παρασκευαστεί και καθαριστεί από τις γραμμικές προσμίξεις, από τον Jacques Roovers, με τη βοήθεια ειδικών τεχνικών διαχωρισμού σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid Chromatography at Critical Conditions), απέδειξαν ότι η σύγκριση στο ζήτημα που προαναφέραμε, οφειλόταν στο γεγονός ότι η παρουσία μικρής ως ελάχιστης ποσότητας γραμμικού προδρόμου μορίου στο τήγμα του κυκλικού, επηρεάζει καταλυτικά τις δυναμικές του ιδιότητες. Ακόμη και παρουσία



0.01% γραμμικών προσμίξεων, παρατηρήθηκαν μετατοπίσεις ιζώδους στο τελικό τήγμα του κυκλικού πολυμερούς (Εικόνα 39).



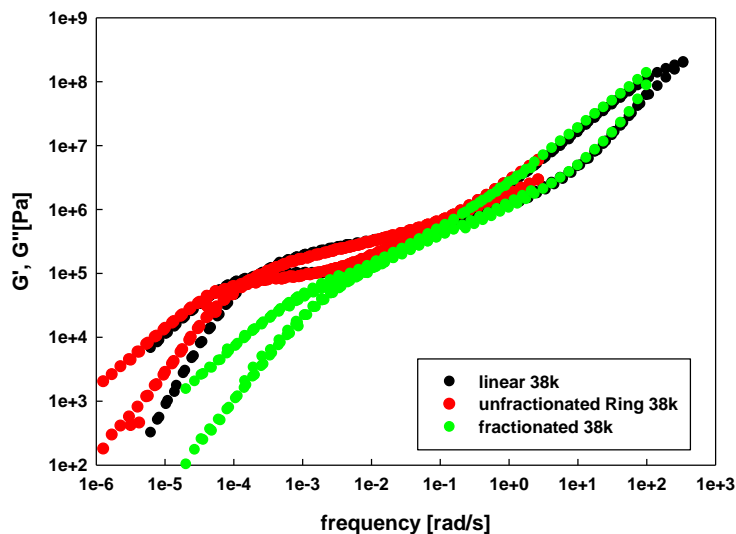
**Εικόνα 39:** Γραφική αναπαράσταση του ιζώδους μηδενικού βαθμού διάτμησης ανάλογα με τη σύσταση, σε διάφορα κλάσματα γραμμικού ίδιου μοριακού βάρους. Παρουσίαση του μέτρου χαλάρωσης τάσης  $G(t)$  συναρτήσεως του κλάσματος γραμμικού πρόσθετου για διάφορους χρόνους παρατήρησης.



**Εικόνα 40:** Δυναμικά διαγράμματα κυκλικών πολυίσοπρενίων 25 kg/mol (μπλε), 38 kg/mol (κόκκινο) και 81 kg/mol (πράσινο) πριν και μετά τον καθαρισμό τους από τα γραμμικά τους πρόδρομα με LCCC<sup>123</sup>.

Από τα ρεολογικά διαγράμματα<sup>123</sup> της ερευνητικής μελέτης του Δρ. Θ.Βασιλακόπουλου (Εικόνα 40) γίνεται σαφές, ότι το πλατό ελαστικότητας (rubbery plateau) απουσιάζει από το καθαρό κυκλικό (μπλε γραμμή), επανεμφανίζεται όμως, και μάλιστα μεγαλώνει, όσο αυξάνει το κλάσμα του γραμμικού πολυμερούς  $\phi_{linear}$  στο μίγμα κυκλικού-γραμμικού, στην κατάσταση τήγματος.

Τέλος από τα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανής η έλλειψη πλατό ελαστικότητας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, στα καθαρά κυκλικά, αφού αυτά δεν διαθέτουν ελεύθερα άκρα, τα οποία με την κίνησή τους, θα μπορούσαν να τους δώσουν τη δυνατότητα χαλάρωσης. Αντιθέτως, τα μολυσμένα με γραμμικές προσμίξεις κυκλικά πολυϊσοπρένια, εμφανίζουν πλατό χαλάρωσης, κάτι που υποδεικνύει τη μεγάλη επίδραση της παρουσίας γραμμικών προδρόμων στη ρεολογική συμπεριφορά των κυκλικών ομολόγων τους. Αυτό μπορεί να εξαχθεί και από την παρακάτω εικόνα (41), όπου φαίνεται η ταύτιση της ρεολογικής συμπεριφοράς του καθαρού γραμμικού με το μολυσμένο κυκλικό ομόλογό του.



**Εικόνα 41:** Δυναμικό διάγραμμα κυκλικού πολυϊσοπρενίου: α) με κόκκινο χρώμα, πριν το καθαρισμό του από τις γραμμικές προσμίξεις, β) με πράσινο χρώμα, μετά τον καθαρισμό του από τις γραμμικές προσμίξεις. Επίσης, με μαύρο χρώμα παρουσιάζεται το δυναμικό διάγραμμα του καθαρού γραμμικού πρόδρομου πολυϊσοπρενίου<sup>123</sup>.

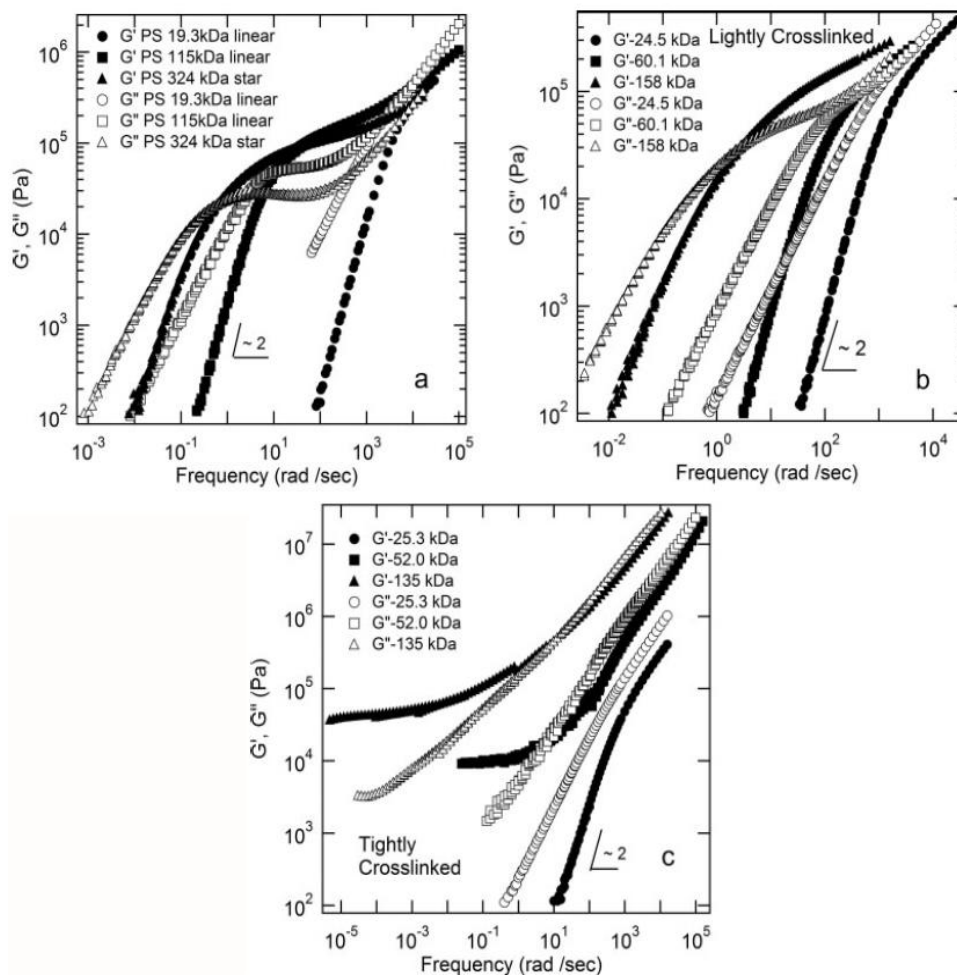
### 2.9.1.10 Νανοσωματίδια - Ιδιότητες σε κατάσταση τήγματος

Τα μονομοριακά νανοσωματίδια, είναι μία κατηγορία πολυμερών όπου το μοντέλο του ερπυσμού από μόνο του δεν ερμηνεύει την ρεολογική συμπεριφορά τους. Οι

Tuteja και οι συνεργάτες του έκαναν μία εκτενή ρεολογική μελέτη σε μία σειρά νανοσωματιδίων PS-co-PBCB, διαφορετικών  $M_n$  (~25, ~55, ~140 kg/mol) και ποσοστό σταυροσυνδέτη BCB (2.5 mol%, 20 mol%)<sup>53</sup> (Εικόνα 42). Με βάση αυτή την μελέτη, παρατηρείται ελάχιστη διαφορά στην διαλυτότητα μεταξύ προδρόμων γραμμικών μορίων και αντίστοιχων νανοσωματιδίων, ανεξάρτητα από το ποσοστό σταυροσύνδεσης. Ουσιαστικά, η σταυροσύνδεση επηρεάζει ελάχιστα τις θερμοδυναμικές φύσεις αλληλεπιδράσεις, μεταξύ νανοσωματιδίων και διαλύτη. Θερμιδομετρικές μελέτες έδειξαν, αύξηση της τιμής του  $T_g$  για όλα τα SCNPs με την αύξηση του  $M_n$ . Ενώ τα SCNPs με μεγαλύτερο ποσοστό σταυροσυνδέτη, είχαν πάντα μεγαλύτερη τιμή  $T_g$ , από τα παρόμοιου μοριακού βάρους, αλλά με μικρότερο ποσοστό σταυροσύνδεσης νανοσωματίδια. Μελέτη του σύνθετου ιξώδους, έδειξε ότι τα μεγάλα μοριακού βάρους και σφιχτά σταυροδεσμένα νανοσωματίδια συμπεριφέρονται σαν gel. Τα ρεολογικά φάσματα των χαλαρά διασασυνδεδμένων νανοσωματιδίων (2.5 mol%, 55 kg/mol, 140kg/mol), είναι ίδια με αυτά των γραμμικών πολυμερών μεγαλύτερου μοριακού βάρους (παρουσία εμπλοκών). Η εικόνα είναι τελείως διαφορετική αυξανόμενου του ποσοστού διασταύρωσης. Όπου για τα μεγαλύτερα μοριακού βάρους νανοσωματίδια (20 mol%, 55 kg/mol και 140 kg/mol), το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης  $G'$ , γίνεται ουσιαστικά σταθερό στις χαμηλές συχνότητες, ακριβώς όπως στα gel. Συγκεντρωτικά, η κινητικότητα των νανοσωματιδίων δεν γίνεται από μεμονωμένες αλυσίδες, αλλά από πολλά κυκλικά τμήματα ταυτόχρονα και επομένως χρειάζεται παρουσία μίας μεγάλης τάσης (διατμητικής τάσης) για να χαλαρώσει το μόριο. Σίγουρα, συνεργασιακές κινήσεις και κινήσεις σύζευξης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην διαδικασία χαλάρωσης, ενώ το μοντέλο του ερπυσμού εμφανίζεται ανεπαρκές, στο να εξηγήσει την ρεολογία αυτών των πολυμερικών δομών.

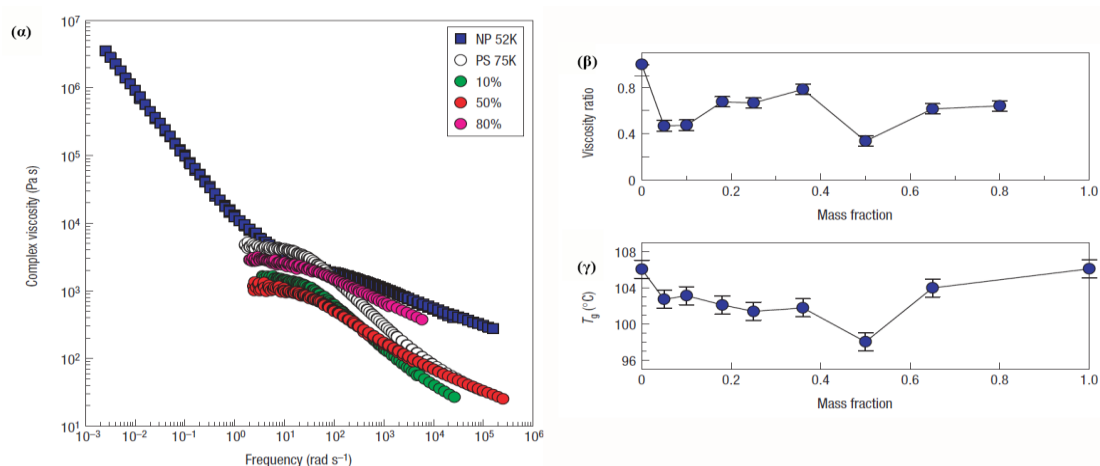
Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία νανοσωματιδίων σε Μείγματα πολυμερών, επηρεάζει τις μηχανικές τους ιδιότητες καθώς και την κινητική τους (ιξώδες). Το 1906 ο Einstein<sup>14</sup> δημοσίευσε ότι, όταν προστεθούν σωματίδια σε υγρά, ακόμα και σε γραμμικά πολυμερή, η παρατηρούμενη αύξηση του ιξώδους είναι αποκλειστικά συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων ( $\phi$ ) και του ιξώδους του υγρού. Η θεωρία του Einstein έχει αποδειχθεί πολλές φορές, ακόμα και στις περιπτώσεις των νανოსύνθετων πολυμερών-clay<sup>15</sup>. Η εικόνα αυτή όμως διαφοροποιείται, όταν μικρά σωματίδια διασπείρονται μέσα σε πολυμερή, όπου λόγω του μεγέθους τους και της επιφανειακής μορφολογία τους, επηρεάζουν

τόσο τις μηχανικές όσο και τις κινητικές (ιξώδεις) ιδιότητες του μίγματος. Ο Mayo και οι συνεργάτες του<sup>16</sup> έδειξαν πώς αλλάζουν τα κεραμικά υλικά, από εύθραυστα σε όλκιμα κατά την προσθήκη σωματιδίων διαστάσεων μικρότερων από 15 nm. Ενώ με παρόμοιο τρόπο, ο Robert<sup>17</sup> με τους συνεργάτες του παρατήρησαν, σε Μείγματα γραμμικών πολυμερών με πυριτικά σωματίδια ακτίνας ~0.35 nm, μείωση του ιξώδους· η ερμηνεία ήταν ότι αυτές οι δομές συμπεριφέρονται περισσότερο σαν διαλύτης παρά σαν σωματίδια. Στην συνέχεια οι Mackay και Hawker<sup>18</sup>, προκειμένου να μελετήσουν αυτό το φαινόμενο, διέλυσαν PS-co-PBCB SCNPs σε dPS ώστε να εξασφαλίσουν μηδενικές ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις (ίδιο υλικό → ίδιο δείκτη διάθλασης → ελάχιστες δυνάμεις διασποράς), και έτσι να έχουν την παρουσία, μόνο δυνάμεων αποκλεισμένου όγκου (ο όγκος όπου δεν μπορεί να βρεθεί το κέντρο βάρους του μακρομορίου, λόγω ύπαρξης γειτονικών μακρομορίων).



**Εικόνα 42:** Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) ως προς την συχνότητα για (α) γραμμικό πολυστυρένιο και αστέρι με τρεις κλάδους, (β) και (γ) ασθενώς και σφιχτά διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια αντίστοιχα, στους  $170\text{ }^\circ\text{C}^{53}$ .

Οι ρεολογικές μετρήσεις μειγμάτων SCNPs (20 mol%, 52 kg/mol) με PS (75 kg/mol), δείχνουν ότι το τελικό ιξώδες (terminal, complex viscosity) κατά την προσθήκη των νανοσωματιδίων, μέχρι κλάσμα μάζας 50 wt%, μειώνεται. Πρόσθετα πειράματα θερμιδομετρίας, δείχνουν επίσης μία αντίστοιχη μείωση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) κατά την προσθήκη των νανοσωματιδίων (Εικόνα 43). Εξαιρέση αποτελεί η προσθήκη των χαλαρών νανοσωματιδίων (μικρό mol% BCB), όπου δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στην τιμή του  $T_g$  (PS, SCNPs έχουν παρόμοια  $T_g$ ). Μία εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι κατά την προσθήκη των SCNPs έχουμε αύξηση του ελεύθερου όγκου, κάτι το οποίο ερμηνεύει αυτή την μείωση στο ιξώδες και το  $T_g$ . Ο ακριβής μηχανισμός όμως, είναι ακόμα άγνωστος και η ερμηνεία του, άλλη μία πρόκληση για τους θεωρητικούς φυσικούς.



**Εικόνα 43:** (α) Διάγραμμα ιξώδους-συχνότητας, μιγμάτων PS (75 kg/mol) με PS-co-PBCB (20 mol%, 52 kg/mol) SCNPs σε αναλογία 10, 50, 80 wt%. Τα καθαρά νανοσωματίδια δεν εμφανίζουν τερματικό ιξώδες (μπλε). (ARES rheometer –  $T_{ref}=170$  °C). (β) Διάγραμμα τερματικού ιξώδους των μιγμάτων διαιρεμένο με το ιξώδες του γραμμικού PS (75 kg/mol) ως προς το κλάσμα μάζας των νανοσωματιδίων, στους 170 °C. (γ) DSC μετρήσεις (TA instruments Q1000) των μιγμάτων και απόδοση του  $T_g$  σε σχέση με το κλάσμα μάζας των νανοσωματιδίων. Τα  $T_g$  για τα καθαρά συστατικά είναι ίδια, ενώ παρατηρούμε μία γενική μείωση των τιμών  $T_g$  κατά την προσθήκη των νανοσωματιδίων μέχρι κλάσμα όγκου 50 wt%<sup>18</sup>.

## 2.9.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Ο όρος θερμική ανάλυση είναι ευρύς και αναφέρεται σε πειραματικές τεχνικές που ερευνούν τις ιδιότητες των υλικών σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης συνίσταται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας

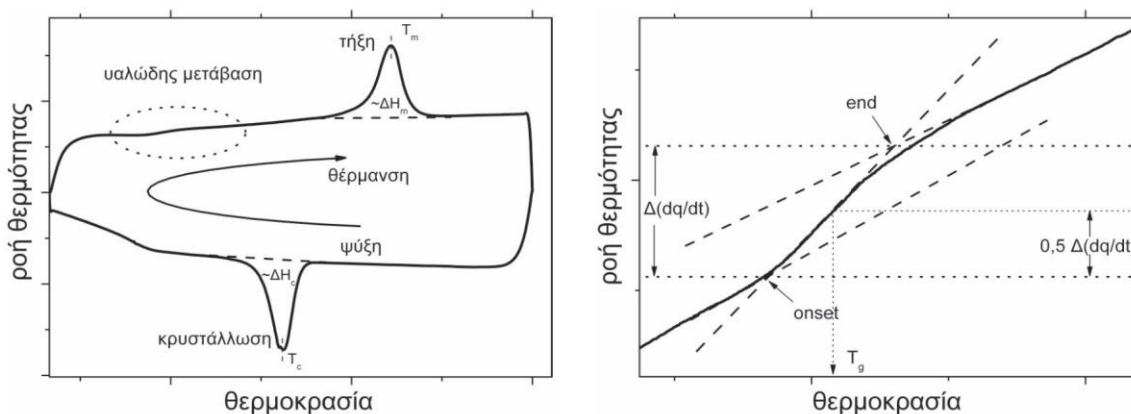
ανάμεσα στο υπό μελέτη δοκίμιο και ένα δοκίμιο αναφοράς. Η πιο κοινή πρακτική μελέτης για τα πολυμερικά υλικά είναι η θέρμανση ή/και ψύξη με σταθερό ρυθμό. Τα δοκίμια τοποθετούνται κατά κανόνα σε θερμοαγωγίμα καψίδια, φτιαγμένα από υλικό που δεν παρουσιάζει μεταβάσεις στην περιοχή θερμοκρασιών που θα μελετηθούν, συνήθως αλουμίνιο ειδικής θερμό-μαγνητικής κατεργασίας και καλώς ορισμένων διαστάσεων και μάζας. Το δοκίμιο αναφοράς είναι συνήθως ένα κενό καψίδιο. Τα καψίδια είναι σε επαφή με κατάλληλο σύστημα θέρμανσης που ρυθμίζει τη θερμοκρασία με υψηλή ακρίβεια (έλεγχο). Για να πραγματοποιηθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, θερμότητα μεταφέρεται από το σύστημα ψύξης θέρμανσης προς τα δύο δοκίμια. Η διαφορά των ροών θερμότητας προς τα δύο δοκίμια είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων. Αν το δοκίμιο αναφοράς είναι ένα άδειο καψίδιο ίδιας μάζας με αυτό στο οποίο είναι τοποθετημένο το υλικό, τότε ισχύει:

$$\Delta\dot{q} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (2.50)$$

όπου  $\Delta\dot{q}$  είναι η μετρούμενη διαφορά στη ροή θερμότητας,  $m$  η μάζα του υλικού και  $C_p$  η ειδική θερμότητα αυτού.

Ανάλογα με τη μορφή του συστήματος ψύξης – θέρμανσης και τον τρόπο με τον οποίο μετράτε η διαφορά στη ροή θερμότητας, διακρίνουμε τα θερμιδόμετρα σε αντιστάθμισης ισχύος και ροής θερμότητας<sup>90</sup>, με το δεύτερο να είναι και το πλέον σύνηθες.

Στην εικόνα 44, αριστερά, φαίνεται ένα τυπικό θερμόγραμμα DSC ενός ημικρυσταλλικού υλικού με την σύμβαση ότι να ενδόθερμα φαινόμενα απεικονίζονται προς τα πάνω.



**Εικόνα 44:** Παραδείγματα θερμογραμμάτων DSC και υπολογισμού παραμέτρων μεταβάσεων.

Οι μεταβάσεις πρώτης τάξης (τήξη και κρυστάλλωση) εμφανίζονται ως κορυφές. Το εμβαδόν  $E$  μεταξύ των καμπυλών και του υποβάθρου (διακεκομμένη γραμμή) είναι ανάλογο της ειδικής ενθαλπίας μετάβασης, η οποία υπολογίζεται ως:

$$\Delta H = \frac{E}{b \cdot m} \quad (2.51)$$

όπου  $b$  ο ρυθμός της σάρωσης και  $m$  η μάζα του δοκιμίου. Αν γνωρίζουμε επιπλέον την ειδική ενθαλπία μετάβασης του πλήρως κρυσταλλωμένου υλικού  $\Delta H_0$ , τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας ως:

$$x = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (2.52)$$

Η υαλώδης μετάβαση έχει τα χαρακτηριστικά μετάβασης δεύτερης τάξης και εμφανίζεται ως ένα ευρύ βήμα. Η χαρακτηριστική θέση της, κοινώς αναφερόμενη ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και η χαρακτηριστική ένταση αυτής, γνωστή ως βήμα θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$  μπορούν να καθοριστούν με βάση διάφορες συμβάσεις με πιο διαδεδομένη αυτή του μισού βήματος θερμοχωρητικότητας. Αρχικά φέρονται εφαπτόμενες στις γραμμικές περιοχές της υαλώδους και κομμωδούς φάσης. Ακόμα μία εφαπτόμενη φέρεται στο σημείο καμπής. Οι τομές αυτής με τις προηγούμενες καλούνται σημείο έναρξης (onset) και λήξης (end). Η κάθετη απόσταση αυτών  $\Delta \frac{dq}{dt}$  είναι ανάλογη του βήματος θερμοχωρητικότητας βάσει της σχέσης:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta \frac{dq}{dt}}{b \cdot m} \quad (2.53)$$

Η θερμοκρασία όπου η ροή θερμότητας είναι το ήμισυ του βήματος θεωρείται ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Η απόσταση έναρξης λήξης στον άξονα θερμοκρασιών καλείται εύρος της υαλώδους μετάβασης.

### 2.9.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (BDS)

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία βασίζεται στην αλληλεπίδραση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με τις διπολικές ροπές των μορίων του υπό μελέτη υλικού. Το εύρος ζώνης των χρησιμοποιούμενων συχνοτήτων κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-6}$  Hz και  $10^{10}$  Hz. Η φύση της αλληλεπίδρασης ενός σώματος με ένα εξωτερικό

πεδίο είναι ένα στατικό φαινόμενο, με την έννοια ότι δεν είναι δυνατόν να παρακολουθήσουμε με κάποιο τρόπο τις διπολικές ροπές όλων των επιμέρους σωμάτων, παρά μόνο την συνολική πόλωση του σώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διηλεκτρική φασματοσκοπία να βασίζεται στη θεωρία της στατικής θερμοδυναμικής<sup>124</sup>.

### 2.9.3.1 Διηλεκτρικές Ιδιότητες Υλικών

Όταν ένα υλικό βρεθεί μέσα σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα σωματίδια του που φέρουν φορτίο θα δεχτούν μία δύναμη και θα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το πεδίο. Ανάλογα με την ευκινησία τους, συνεισφέρουν σε διαφορετικό βαθμό στην πόλωση που αναπτύσσεται στο υλικό. Οι κυριότεροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην πόλωση είναι:

- Η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους (ηλεκτρονική πόλωση)
- Η μετατόπιση των ατόμων ή ιόντων από τη θέση ισορροπίας (ατομική πόλωση)
- Ο προσανατολισμός μόνιμων δίπολων (πόλωση προσανατολισμού)
- Η παγίδευση φορέων φορτίου σε διεπιφάνειες μεταξύ περιοχών με διαφορετική αγωγιμότητα (διεπιφανειακή πόλωση).

#### 2.9.3.1.1 Πόλωση με στατικό πεδίο

Αν σε ένα υλικό με αρχική πόλωση  $P(0)=0$ , εφαρμοστεί τη χρονική στιγμή  $t=0$  ηλεκτρικό πεδίο  $E_0$ , τότε η χρονική εξάρτηση της πόλωσης δίνεται από τη σχέση:

$$P(t) = P_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2.54)$$

από την οποία προκύπτει ότι ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$  είναι ο χρόνος που απαιτείται για να αποκτήσει η πόλωση το 63% της μέγιστης τιμής της.

#### 2.9.3.1.2 Πόλωση με αρμονικά μεταβαλλόμενο πεδίο

Στη συνέχεια θα επικεντρωθούμε στο κύριο τμήμα των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, αυτών που αναφέρονται στην περίπτωση εναλλασσόμενου εξωτερικού πεδίου.

Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται, με τη μορφή ηλεκτρικού πυκνωτή (capacitor), μέσα σε εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο. Αναμενόμενο είναι η πόλωση να μην μπορεί να ακολουθεί ακαριαία τη μεταβολή του πεδίου, αλλά για να το



ακολουθήσει χρειάζεται ένας χρόνος, ο οποίος εξαρτάται από το μηχανισμό της κίνησης, την μοριακή δομή και τη θερμοκρασία. Η πόλωση λοιπόν ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση και ως συνέπεια υπάρχει απώλεια ενέργειας.

Αν στο υλικό επιβληθεί αρμονική τάση:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.55)$$

όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $E_0$  το ηλεκτρικό πεδίο και  $\epsilon_s$  ένας αδιάστατος συντελεστής αναλογίας (στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού),  $\omega$  η γωνιακή ταχύτητα ή κυκλική συχνότητα. Η πόλωση θα δίνεται από την σχέση:

$$P(t) = \epsilon_0 E_0 (\epsilon^*(\omega) - 1) e^{i\omega t} \quad (2.56)$$

όπου

$$\epsilon^*(\omega) = 1 + \frac{\epsilon_s - 1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.57)$$

Αν θεωρήσουμε ότι έχουμε συνεισφορά στην πόλωση και από δίπολα με χρόνο αποκατάστασης πολύ μικρότερο από τα δίπολα που μελετάμε, τότε η σχέση (2.57) ανάγεται στην σχέση Debye<sup>125</sup>:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.58)$$

όπου το  $\epsilon_\infty$  ποσοτικοποιεί τη συνεισφορά των “γρήγορων” διπόλων ενώ το  $\Delta\epsilon$  αυτή των υπό μελέτη διπόλων. Παρατηρούμε ότι η πόλωση προβλέπεται να είναι περιοδική συνάρτηση με την συχνότητα του πεδίου, ωστόσο με μία διαφορά φάσης και πλάτος από την τιμή ισορροπίας.

Όπως παρατηρούμε στην εικόνα 45(α), όταν το πεδίο έχει συχνότητα σημαντικά μικρότερη από το χρόνο αποκατάστασης του διπόλου, τότε η πόλωση το ακολουθεί φτάνοντας την τιμή ισορροπίας  $P_0$ . Αυξανόμενης της συχνότητας, το πλάτος της πόλωσης ελαττώνεται και η διαφορά φάσης αυξάνει. Ομοίως στο μέρος (β) της ίδιας εικόνας (45) παρατηρούμε πως στην ίδια συχνότητα πεδίου, τα δίπολα με μικρό χρόνο αποκατάστασης (“γρήγορα” δίπολα), δεν παρουσιάζουν διαφορά φάσης με το πεδίο και το πλάτος της πόλωσης είναι ίσο με την πόλωση ισορροπίας. Αντίθετα, δίπολα με μεγαλύτερους χρόνους αποκατάστασης (“αργά” δίπολα), έχουν απόκριση μικρού πλάτους και σε μεγαλύτερη διαφορά φάσης με το πεδίο. Όπως προκύπτει από την εξίσωση

(2.58), η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να γραφεί ως μιγαδικός αριθμός, του οποίου το μέτρο εκφράζει το μέγεθος της απόκρισης ενώ η φάση του την διαφορά φάσης πεδίου-πόλωσης. Ο φορμαλισμός που χρησιμοποιείται ευρύτερα είναι αυτός του πραγματικού και του φανταστικού μέρους:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.59)$$

Το πραγματικό μέρος  $\varepsilon'$  ονομάζεται διαπερατότητα (επιτρεπτότητα, permittivity)

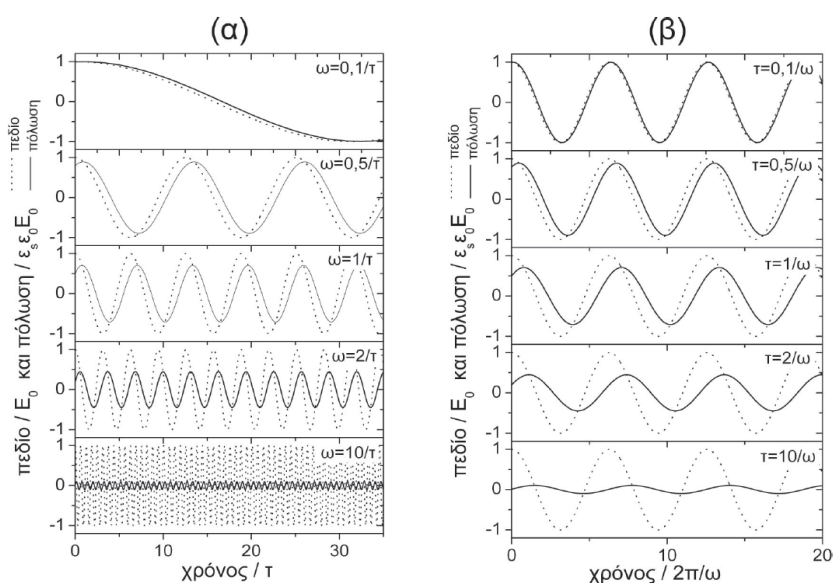
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.60)$$

και εκφράζει, την αποθήκευση ενέργειας στο διηλεκτρικό.

Το φανταστικό μέρος  $\varepsilon''$ :

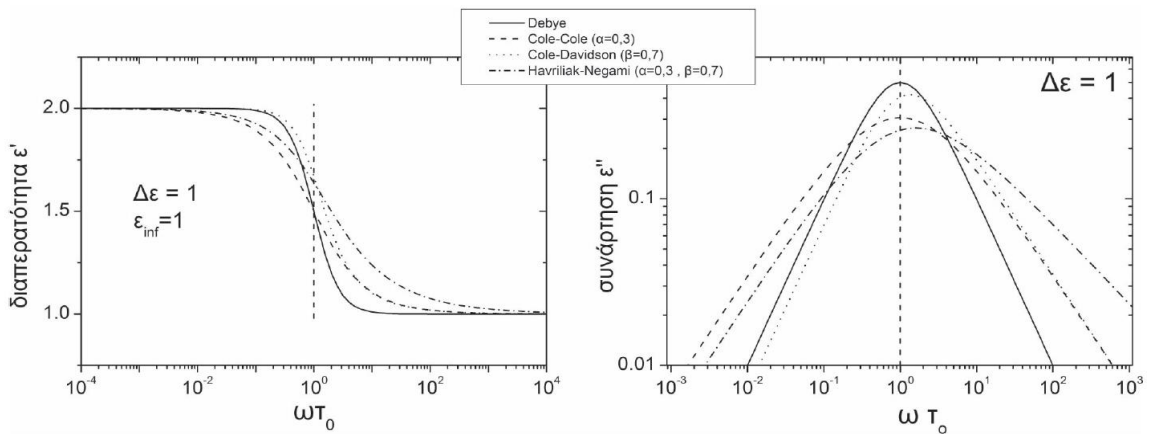
$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.61)$$

περιγράφει την πόλωση που έχει το πεδίο διαφορά φάσης  $\pi/2$  με το πεδίο και αντιστοιχεί σε απώλεια ενέργειας. Η απώλεια ενέργειας σχετίζεται με το γεγονός ότι καθώς πολώνεται το διηλεκτρικό εμφανίζεται ένα ρεύμα μετατόπισης (ανάλογο του ρυθμού μεταβολής της πόλωσης), το οποίο λόγω καθυστέρησης φάσης της πόλωσης, δεν βρίσκεται εκτός φάσης με την τάση και ως εκ τούτου το ολοκλήρωμα του γινομένου τάσης ρεύματος σε μεγάλο χρονικό διάστημα δεν μηδενίζεται.



**Εικόνα 45 :** (α) Απόκριση της πόλωσης ενός τύπου διπόλων Debye σε διάφορες συχνότητες πεδίου και (β) διπόλων διαφορετικού χρόνου αποκατάστασης στην ίδια συχνότητα πεδίου.

Οι εξαρτήσεις των συναρτήσεων  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  από την συχνότητα του πεδίου απεικονίζονται στην εικόνα 46.



**Εικόνα 46:** Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σαν συνάρτηση της συχνότητας όπως προβλέπεται από τα μοντέλα Debye, Cole-Cole, και Havriliak-Negami.

Η συνάρτηση  $\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}$  ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών και είναι ο λόγος της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα προς αυτήν που αποθηκεύεται.

### 2.9.3.1.3 Συστήματα με κατανομή χρόνων αποκατάστασης-Εμπειρικές εξισώσεις

Στην πράξη είναι πολύ λίγα τα υλικά που συμπεριφέρονται σύμφωνα με τις εξισώσεις Debye αλλά συνήθως οι κορυφές που παίρνει κάποιος για τους μηχανισμούς είναι πιο πλατιές και ενίοτε ασύμμετρες. Μία εξήγηση για αυτό προκύπτει αν θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός δεν έχει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης αλλά μία κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Η πρώτη από αυτές τις σχέσεις προτάθηκε από τους K.S. Cole και R.H. Cole και έχει την μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.62)$$

όπου  $\tau_0$  ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και  $\alpha$  μία παράμετρος με τιμές  $0 \leq \alpha < 1$ . Η παραπάνω σχέση για  $\alpha=0$  δίνει την εξίσωση Debye. Η κατανομή χρόνων αποκατάστασης είναι συμμετρική γύρω από το  $\tau_0$ .

Μία άλλη σχέση που προτάθηκε από τους R.H. Cole και D.W. Davidson είναι η:

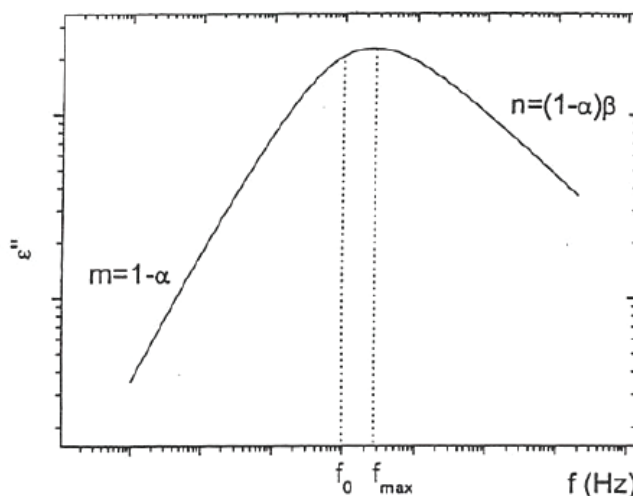
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\{1 + i\omega\tau_0\}^\beta} \quad (2.63)$$

Όπου  $\beta$  είναι μία παράμετρος με  $0 \leq \beta < 1$ . Για  $\beta=1$  έχουμε πάλι την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γενικά δεν είναι συμμετρική γύρω από το  $\tau_0$  και το  $\beta$  καθορίζει το σχήμα ( $\beta$ =παράμετρος σχήματος-shape parameter).

Μια πιο γενική εξίσωση είναι αυτή των Havriliak και Negami και έχει την μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\}^\beta} \quad (2.64)$$

όπου  $0 \leq \alpha < 1$  και  $0 < (1 - \alpha)\beta \leq 1$ . Από την παραπάνω εξίσωση παίρνουμε για  $\beta=1$  την Cole-Cole και για  $\alpha=0$  την Cole-Davidson, ενώ για  $\beta=1$  και  $\alpha=0$  παίρνουμε την εξίσωση Debye. Οι παράμετροι  $\alpha$  και  $\beta$  καθορίζουν τη συμμετρική και την αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye. Στην εικόνα 46 φαίνεται η σύγκριση των καμπυλών των τριών εμπειρικών εξισώσεων, ενώ στην εικόνα 47 φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του  $\log \varepsilon'' = f(\log f)$  για την συνάρτηση Havriliak – Negami.



**Εικόνα 47:** Σχηματική αναπαράσταση του  $\log \varepsilon'' = f(\log f)$  για την συνάρτηση Havriliak – Negami.

#### 2.9.3.1.4 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί αποκατάστασης σε πολυμερικά συστήματα

Σε μία πολυμερική αλυσίδα υπάρχουν αρκετές πολικές ομάδες, η κάθε μία από τις οποίες συνεισφέρει στη συνολική (effective) διπολική ροπή του μακρομορίου. Η διεύθυνση και η ένταση που έχει αυτή η διπολική ροπή ποικίλουν, εξαρτώμενες από τις ενδομοριακές περιστροφές των πολικών ομάδων και του συνολικού επαναπροσανατολισμού της αλυσίδας. Ακριβώς για αυτό το λόγο η διηλεκτρική φασματοσκοπία έχει σημαίνοντα ρόλο στη μελέτη της κίνησης των μορίων. Σκοπός της είναι να μελετήσει την μοριακή δομή μέσω της έμμεσης παρατήρησης της αλληλεπίδρασης της κινητικότητας τέτοιων πολικών οντοτήτων με ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Όπως έχει προκύψει μέχρι σήμερα, τα περισσότερα διπολικά άμορφα πολυμερή παρουσιάζουν πολύπλοκη διηλεκτρική συμπεριφορά. Σε μία απλοποιημένη προσέγγιση, για ένα υλικό που έχει στην αλυσίδα του μόνο ένα είδος δίπολων, παρατηρούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες δύο μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης: ο  $\alpha$  και ο  $\beta$  μηχανισμός<sup>125</sup>.

#### Γενικά Χαρακτηριστικά Μηχανισμού $\beta$

Ο χαρακτήρας του μηχανισμού  $\beta$  εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο είναι προσαρτημένα τα δίπολα πάνω στην πολυμερική αλυσίδα. Μπορεί να είναι προσαρτημένα πάνω στην πολυμερική αλυσίδα (άκαμπτα) ή να βρίσκονται πάνω στις πλευρικές αλυσίδες (εύκαμπτα). Η εμφάνιση του μηχανισμού (που σημαίνει κίνηση διπολικών ομάδων) προκύπτει μόνο εάν το επιτρέπει το τοπικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός  $\beta$  ανιχνεύεται σε υψηλότερες συχνότητες (γρήγορη αποκατάσταση), από το μηχανισμό  $\alpha$  της υαλώδους μετάβασης (αργή αποκατάσταση), σε μια ισόθερμη μέτρηση. Να σημειωθεί εδώ ότι ο  $\beta$  δεν είναι ο μόνος μηχανισμός τοπικού χαρακτήρα. Ανάλογα με τον τύπο των δίπολων που βρίσκονται στην αλυσίδα, εμφανίζονται και άλλοι μηχανισμοί του ίδιου χαρακτήρα που ονοματοποιούνται  $\gamma$ ,  $\delta$ , κ.τ.λ. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις για τη φύση του  $\beta$  μηχανισμού. Βάσει της πρώτης προσέγγισης, οι μοριακοί μηχανισμοί, που είναι υπεύθυνοι για τον μηχανισμό  $\beta$ , είναι οι διακυμάνσεις τοπικών τμημάτων της κύριας αλυσίδας ή οι περιστροφικές διακυμάνσεις πλευρικών ομάδων (ή μέρος αυτών). Η άλλη προσέγγιση είναι αυτή των Goldstein και Johari. Το 1970 οι Goldstein και Johari πρότειναν ότι ο μηχανισμός  $\beta$  είναι μία γενική ιδιότητα της άμορφης κατάστασης γιατί εκτός από τα άμορφα πολυμερή παρατηρείται επίσης και σε άλλα συστήματα διαφορετικής χημικής δομής. Συγκεκριμένα, οι Goldstein

και Johari συσχέτισαν την ύπαρξη του μηχανισμού με συγκεκριμένες ατέλειες (defects) της υαλώδους μετάβασης ('islands of mobility').

### **Ο χρόνος αποκατάστασης του μηχανισμού $\beta$ και το σχήμα του**

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών του μηχανισμού  $\beta$ , περιγράφεται από μία εξίσωση Arrhenius όπως είδαμε στο κεφάλαιο της μοριακής κινητικής (εξίσωση 2.16):

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}}$$

Ο μηχανισμός  $\beta$  έχει ανιχνευτεί και μελετηθεί τόσο σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης  $T_g$  όσο και σε υψηλότερες από αυτή, χωρίς να εμφανίζεται ασυνέχεια στο διάγραμμα Arrhenius. Στην περιοχή των συχνοτήτων, ο μηχανισμός διηλεκτρικών απωλειών είναι αρκετά πλατύς (4-6 δεκάδες συχνοτήτων) και στις περισσότερες περιπτώσεις συμμετρικός. Λόγω του μεγάλου εύρους του μηχανισμού, τις περισσότερες φορές, είναι αδύνατο να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό των κινήσεων. Το μεγάλο εύρος του μηχανισμού  $\beta$  συχνά εξηγείται με όρους διασποράς της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα, που οφείλονται στη διασπορά την οποία παρουσιάζουν τα μοριακά περιβάλλοντα, μέσα στα οποία συμβαίνουν οι υπεύθυνες για τον μηχανισμό  $\beta$  μοριακές κινήσεις. Γενικά έχει παρατηρηθεί ότι το εύρος του μηχανισμού μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

### **Μηχανισμός $\alpha$**

Όπως είδαμε ο μηχανισμός  $\alpha$  σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση ενός υλικού και για αυτό αναφέρεται και ως δυναμική υαλώδης μετάβασης. Η 'στατική' θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ , όπως αυτή μετράται από μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) αντιστοιχεί σε συχνότητα περίπου  $10^{-3}$  Hz. Με άλλα λόγια, εάν πραγματοποιηθεί ένα ισόθερμο πείραμα DRS στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, το μέγιστο των απωλειών του κύριου μηχανισμού  $\alpha$  θα ανιχνευτεί περίπου στη συχνότητα των  $10^{-3}$  Hz. Βέβαια αυτή η συχνότητα όπως είδαμε, εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης και θέρμανσης του πειράματος DSC. Η δυναμική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σε πειράματα DRS,  $T_g^{diel}$ , μπορεί να ορισθεί ως η θερμοκρασία μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών σε κάποια συγκεκριμένη συχνότητα, που συνήθως είναι 1.59 mHz, η συχνότητα αυτή αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης  $\tau = 100$  sec.

Γενικά ο μηχανισμός  $\alpha$  και το αντίστοιχο φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης δεν είναι πλήρως κατανοητά και η πραγματική μικροσκοπική περιγραφή της αποκατάστασης παραμένει ένα από τα ανοιχτά προβλήματα της φυσικής των πολυμερών. Είναι αποδεκτό γενικά πάντως ότι η υαλώδης μετάβαση είναι συνεργασιακό φαινόμενο. Στα πολυμερή ο μηχανισμός  $\alpha$  σχετίζεται με τμηματικές micro-Brownian κινήσεις των αλυσίδων. Οι κινήσεις αυτές σχετίζονται με αλλαγές στη διαμόρφωση της αλυσίδας, οι οποίες επάγονται λόγω της περιστροφής του διπολικού διανύσματος (κάθετα προσαρτημένο στην αλυσίδα) γύρω από αυτήν. Στα στερεά πολυμερή οι κινήσεις πραγματοποιούνται σε ένα πυκνό περιβάλλον, που δημιουργούν οι γειτονικές αλυσίδες. Ως εκ τούτου οι διαμοριακές (intermolecular) αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων συνεισφέρουν στον μηχανισμό επιπρόσθετα των ενδομοριακών (intramolecular).

### **Ο χρόνος αποκατάστασης του μηχανισμού $\alpha$ και το σχήμα του**

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας μεγίστου διηλεκτρικών απωλειών του μηχανισμού  $\alpha$  όπως είδαμε στην μοριακή κινητική, αποκλίνει από την συμπεριφορά κατά Arrhenius και περιγράφεται από την εξίσωση (2.18) VFTH (Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse):

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}}$$

και  $T_0$  η θερμοκρασία Vogel, η οποία έχει βρεθεί ότι είναι  $30 - 70$  K χαμηλότερη από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Επειδή ο μηχανισμός  $\alpha$  σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση, η συχνότητα μεγίστου των διηλεκτρικών απωλειών εμφανίζει την ίδια εξάρτηση από το μοριακό βάρος και την αρχιτεκτονική της αλυσίδας με την εξάρτηση που παρουσιάζει η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (δομή, μοριακό βάρος, τερματικές ομάδες, σταυροδέσιμο). Για γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή η συχνότητα  $f$  αυξάνει ελαφρά με την αύξηση του μοριακού βάρους (για σταθερή θερμοκρασία) έως μία κρίσιμη τιμή  $M_c=10^4$  και είναι ανεξάρτητη για μοριακά βάρη μεγαλύτερα της  $M_c$ . Στην περίπτωση των πολυμερικών δικτύων έχει βρεθεί ότι η συχνότητα  $f$  αυξάνει με την αύξηση της πυκνότητας σταυροδεσμών. Πραγματοποιώντας μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες και σαρώνοντας τη συχνότητα μπορούν να κατασκευαστούν τα διαγράμματα Arrhenius ( $\log f$  έναντι του  $1/T$ , αν και συνήθως παρίστανται έναντι του  $1000/T$ ). Προσομοιάζοντας αυτά τα πειραματικά δεδομένα με την εξίσωση VFTH υπολογίζονται οι παράμετροι  $f_0$ ,  $T_0$  και  $B$ . Γνωρίζοντας τις παραμέτρους,

ορίζεται η διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ως η θερμοκρασία στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται ίσος με 100 sec. Η θερμοκρασία αυτή ορίζεται από την σχέση:

$$T_{g,dielectric} = T_o + \frac{0,434B}{f_o + 2,79} \quad (2.65)$$

Ο μηχανισμός  $\alpha$  εμφανίζει μία σχετικά πλατιά και ασύμμετρη μορφή. Έτσι τις περισσότερες φορές προσομοιώνεται με την εξίσωση των Havriliak-Negami (H-N). Το εύρος της κορυφής εξαρτάται από την δομή, την θερμοκρασία και την πυκνότητα σταυροδεσμών (στην περίπτωση πολυμερικών δικτύων) και κυμαίνεται από 2 έως 6 δεκάδες συχνοτήτων. Το εύρος του μηχανισμού μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού των σταυροδεσμών. Γενικά για τα περισσότερα πολυμερή το  $n$  κυμαίνεται από 0 έως και 0,5. Οι παράμετροι σχήματος του μηχανισμού,  $m$  και  $n$  έχουν διαφορετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, την κρυστάλλωση και την πυκνότητα σταυροδεσμών. Το εύρος της κορυφής  $\alpha$ , γενικά για τα άμορφα πολυμερή δεν σχετίζεται με τη διασπορά των χρόνων αποκατάστασης, λόγω τοπικών ετερογενειών, αλλά θεωρείται ως ένα εσωτερικό χαρακτηριστικό της δυναμικής των συστημάτων, που εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση. Επειδή η φύση του μηχανισμού  $\alpha$  δεν είναι ακόμα πλήρως κατανοητή δεν υπάρχουν μοντέλα που σε μοριακό επίπεδο, να είναι σε θέση να προσδιορίσουν τη συνάρτηση συσχέτισης των διπολικών ροπών από πρώτες αρχές για πυκνά άμορφα συστήματα. Υπάρχουν όμως πολλά φαινομενολογικά μοντέλα τα οποία προσπαθούν να εξηγήσουν την απόκλιση από τη συμπεριφορά Debye<sup>125</sup>.

## 2.10 Μοριακός Χαρακτηρισμός πολυμερών

### 2.10.1 Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης (IC:Interaction Chromatography)

Η IC (Interaction Chromatography), αποτελεί μία σχετικά καινούρια χρωματογραφική μέθοδο διαχωρισμού. Είναι ένα είδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC: High Performance Liquid Chromatography) κατά την οποία με αλλαγές στη θερμοκρασία (TGIC: Temperature Gradient IC) των στηλών διαχωρισμού αλλά και διακυμάνσεις στη σύσταση του διαλύτη (Solvent Gradient IC) (κινητή φάση), ελέγχεται καλύτερα ο διαχωρισμός των πολυμερικών μορίων κατά την ισοκρατική έκλουση (isocratic elution). Ο χρόνος που



χρειάζονται τα πολυμερή για να εξέλθουν από τις στήλες (retention time), εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα μοριακά τους βάρη<sup>126</sup>.

Υπερτερεί της συμβατικής χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για διάφορους λόγους: Καταρχήν, είναι πιο ευαίσθητη στην ανάλυση μη γραμμικών μιγμάτων, επιτρέποντας τον καλύτερο διαχωρισμό για διάφορες αρχιτεκτονικές (πολυμερή με διακλαδώσεις, τύπου H, αστέρια, κυκλικά). Επίσης, υπάρχει δυνατότητα εισαγωγής μεγαλύτερου δείγματος με αποτέλεσμα να μπορεί κάλλιστα να αντικαταστήσει την κλασματοποίηση και να οδηγήσει στον καλύτερο διαχωρισμό τελικών προϊόντων από τα παραπροϊόντα τους. Όσο αφορά τώρα στη διαφορά μεταξύ χρωματογραφίας αλληλεπίδρασης μέσω βαθμιδωτής θερμοκρασίας και σύστασης διαλύτη, αυτή έγκειται στο γεγονός ότι η πρώτη δίνει πιο επαναλήψιμα αποτελέσματα και καλύτερο έλεγχο διαχωρισμού. Μετρήσεις που έχουν γίνει κάνοντας χρήση αυτής της τεχνικής, έχουν δείξει ότι λαμβάνονται μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών σε δείγματα που έχουν προέλθει από ανιοντικό πολυμερισμό σε σχέση με την χρήση της SEC. Επιπροσθέτως, ένα πολύ σημαντικό προτέρημα της TGIC είναι το γεγονός ότι πέρα από το διαχωρισμό των πολυμερών ανάλογα με το μοριακό τους βάρος, μπορεί να διαχωρίσει και πολυμερή βασιζόμενη στην χημική σύσταση. Αυτό γίνεται χάρη στην εισαγωγή ενθαλπικών αλληλεπιδράσεων, μεταξύ πακεταριστικού υλικού των στηλών διαχωρισμού και του εκλουόμενου μακρομορίου, η οποία επιτυγχάνεται με διακυμάνσεις στη σύσταση-αναλογία αλλά και στο είδος διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην κινητή φάση. Για παράδειγμα, οι Tennikon και Belenkii έδειξαν ότι μικρή μεταβολή στην αναλογία των διαλυτών μπορεί να επιφέρει μεγάλη αλλαγή στον τρόπο έκλουσης. Ως κινητή φάση χρησιμοποίησαν μίγμα χλωροφορμίου-τετραχλωράνθρακα, όπου το πρώτο είναι καλύτερος διαλύτης για το πολυστυρένιο. Έδειξαν ότι όταν το υγρό έκλουσης έχει πάνω από 5,9% χλωροφόρμιο, υπερτερούν οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις και έχουμε μία SEC συμπεριφορά στον τρόπο έκλουσης, ο χρόνος έκλουσης αυξάνει μειωμένου του μοριακού βάρους του δείγματος. Επίσης, παρατηρείται το φαινόμενο ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του λιγότερο καλού διαλύτη, το πολυστυρένιο θέλοντας να αποφύγει την επαφή με αυτόν, αντιδρά περισσότερο με το πακεταριστικό υλικό σε σταθερή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να εκλούεται αργότερα, αφού λόγω της αλληλεπίδρασης αυτής, μεγαλώνει ο χρόνος παραμονής του στις στήλες διαχωρισμού. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος η αλληλεπίδραση μεγαλώνει, αφού περισσότερα κατ' αναλογία μόρια του πολυμερούς αλληλοεπιδρούν με τη

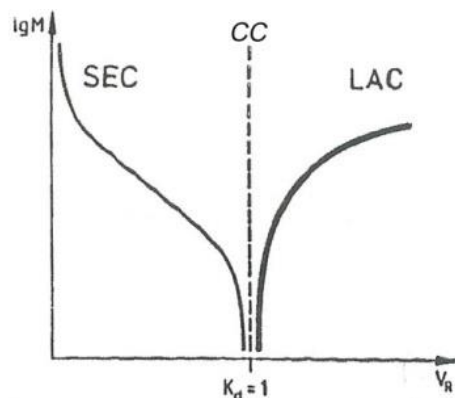
στήλη, οπότε ο χρόνος κατακράτησης αυξάνει και αυτός με τη σειρά του, με αποτέλεσμα να εκλούονται πολυμερή με φαρδιές κορυφές. Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις χλωροφορμίου < 5,5% παρατηρείται μία τελείως αντίθετη συμπεριφορά. Υπερτερούν οι ενθαλπικές αλληλεπιδράσεις και έτσι να έχουμε μία LAC (χρωματογραφία προσρόφησης, adsorption chromatography) συμπεριφορά, αυξανόμενου του μοριακού βάρους αυξάνεται και ο χρόνος έκλουσης. Οπότε αλλάζοντας την αναλογία των διαλυτών, φτάνουμε στο κρίσιμο σημείο προσρόφησης, στο οποίο πραγματοποιείται αλλαγή από SEC σε LAC, και αντίστοιχα η χρωματογραφία σε αυτό το σημείο ονομάζεται υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες LCCC (εικόνα 48).

Αυτά προκύπτουν ως θεωρητικό συμπέρασμα και από τις εξισώσεις που ακολουθούν:

$$k' \equiv K \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (2.66)$$

$$K = \frac{C_s}{C_m} = \exp\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.67)$$

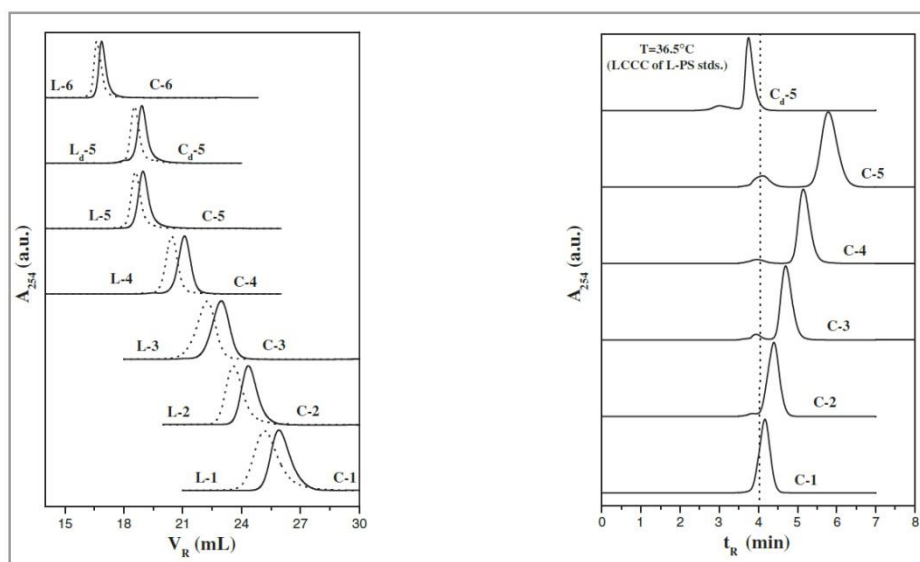
όπου:  $k'$ , ο παράγοντας χωρητικότητας,  $K$  η συνάρτηση καταμερισμού της διαλυμένης ουσίας (πολυμερούς) μεταξύ κινητής και στατικής φάσης,  $V_s$  και  $V_m$ , οι όγκοι στατικής και κινητής φάσης αντίστοιχα,  $t_R, t_m$  οι χρόνοι κατακράτησης του πολυμερούς και διέλευσης του διαλύτη από όλη την κινητή φάση αντίστοιχα,  $\Delta G^0$  η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων και  $\Delta S^0, \Delta H^0$  ο εντροπικός και ενθαλπικός παράγοντας αντίστοιχα.



**Εικόνα 48:** Χρωματογραφική συμπεριφορά μοριακής μάζας ως προς τον όγκο έκλουσης στο κρίσιμο σημείο.

Δεδομένου ότι στην υγρή χρωματογραφία ισχύει και ο κανόνας του Martin, ο οποίος προβλέπει την εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs από το βαθμό πολυμερισμού άρα κατ' επέκταση από το μοριακό βάρος του εκλούόμενου μακρομορίου, γίνεται σαφές, από τις παραπάνω εξισώσεις, ότι η σταθερά καταμερισμού αλλάζει εκθετικά με το μοριακό βάρος. Αναδεικνύεται λοιπόν, η μεγάλη εξάρτηση μεταξύ χρόνου έκλουσης και μοριακού βάρους του πολυμερούς σε αυτό το είδος χρωματογραφίας.

Εφαρμόζοντας τώρα την παραπάνω τεχνική σε κρίσιμες συνθήκες, είναι εφικτός ο διαχωρισμός δομών όπως τα κυκλικά, από τα αντίστοιχα γραμμικά πρόδρομά μόριά τους. Η υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid Chromatography at Critical Conditions)<sup>30</sup> μπορεί και ξεχωρίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τέτοιου είδους δομές, αφού εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι κάτω από κρίσιμες συνθήκες, όλα τα γραμμικά πολυμερή εκλούνται στον ίδιο χρόνο ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος. Τα κυκλικά όμως, λόγω της απουσίας ελεύθερων άκρων, που οδηγούν σε πιο συμπαγείς δομές, εκλούνται μετά τα γραμμικά (εικόνα 49).

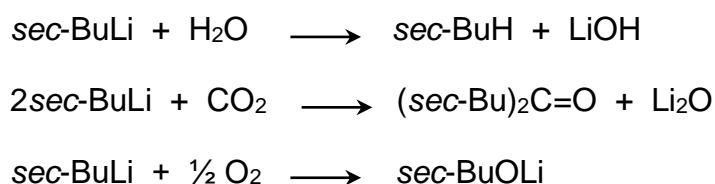


**Εικόνα 49:** Αριστερά, παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των γραμμικών πολυστερενίων μαζί με τα κυκλικά ομόλογά τους μετά από κλασματοποίηση παρακολουθούμενη με απλές συμβατικές μεθόδους. Δεξιά, παρουσιάζεται ο αποτελεσματικός διαχωρισμός που επετεύχθη μετά από χρήση της LCCC. Οι μικρές κορυφές αντιστοιχούν στα γραμμικά πρόδρομα, τα οποία κάτω από αυτές τις συνθήκες εκλούνται στον ίδιο χρόνο ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος.

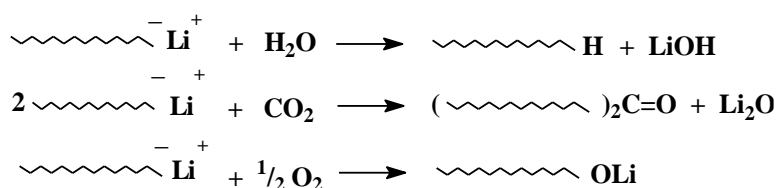
### 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Τεχνική υψηλού κενού

Για την επίτευξη των αυστηρά καθορισμένων συνθηκών που απαιτούνται για τη σύνθεση των πολυμερών της συγκεκριμένης εργασίας με ανιοντικό πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε γραμμή υψηλού κενού, κατάλληλη τεχνική που ονομάζεται τεχνική υψηλού κενού και οι γνωστές τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων<sup>40,41</sup>. Με την τεχνική του καθαρισμού αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως αλκοόλες, οξέα και άλλων δραστικών ουσιών. Σκοπός της τεχνικής του υψηλού κενού είναι ο αποκλεισμός από το σύστημα ανεπιθύμητων προσμίξεων, όπως οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και υγρασίας, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τον απαρχητή (Σχήμα 22) και τα ζωντανά μακρο-ανιόντα (Σχήμα 23), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις.

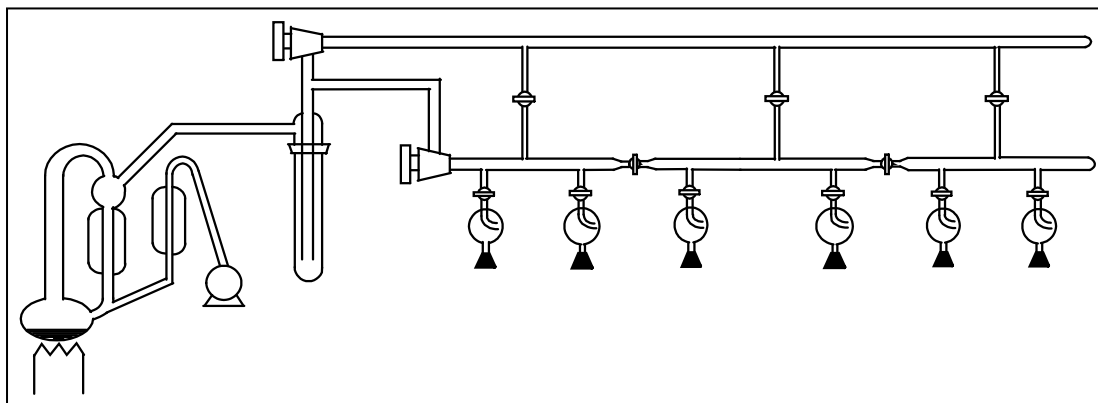


**Σχήμα 22:** Ανεπιθύμητες αντιδράσεις του απαρχητή s-BuLi με υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας.



**Σχήμα 23:** Αντιδράσεις του «ζωντανού» μακρο-ανιόντος με υδρατμούς, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας.

Η χρήση της δεν είναι η συνήθης μέθοδος επιλογής κυρίως λόγω των δυσκολιών και των υψηλών απαιτήσεων που συνεπάγεται. Απαιτείται η γνώση και η χρήση τεχνικών υαλουργίας. Η συνδεσμολογία της γραμμής υψηλού κενού φαίνεται στις παρακάτω εικόνες 50, 51:



**Εικόνα 50:** Αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.



**Εικόνα 51:** Γραμμή υψηλού κενού.

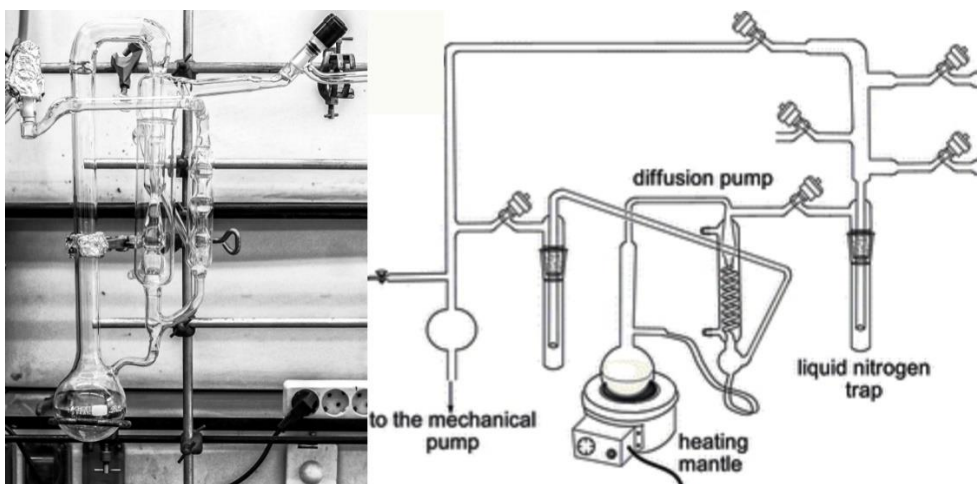
Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται ουσιαστικά από δύο αντλίες, μία μηχανική αντλία λαδιού και μία αντλία διάχυσης υδραργύρου, οι οποίες είναι τοποθετημένες και δουλεύουν σε σειρά, γυάλινους σωλήνες (πυρέξ) και στρόφιγγες τεφλόν υψηλού κενού (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$  mmHg).

Ο τρόπος σύνδεσης των δύο αντλιών στη γραμμή κενού δεν είναι τυχαίος. Η λειτουργία της γραμμής, όσο αφορά στο μηχανικό μέρος και στο τμήμα διάχυσης, βασίζεται στην αρχή του Daniel Bernoulli ο οποίος στην εργασία του με τίτλο «Υδροδυναμική» που δημοσιεύτηκε το 1738, απέδειξε ότι καθώς η ταχύτητα ροής ενός ρευστού αυξάνεται, η πίεσή του μειώνεται<sup>104</sup>. Ουσιαστικά, καθώς το ρευστό κινείται μέσα σε ένα σωλήνα μεταβλητής διατομής και μεταβλητού ύψους, η πίεση μεταβάλλεται κατά μήκος του σωλήνα άρα και η ταχύτητα. Κάνοντας μια απλή εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας σε ένα ιδανικό ρευστό, ο Bernoulli επινόησε μια σχέση που συνδέει την πίεση με την ταχύτητα του ρευστού και το ύψος. Ενώ λοιπόν τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά,

διέρχονται από τη στένωση που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως (εικόνα 52), με αποτέλεσμα να προκαλείται αύξηση της ταχύτητας και ταυτόχρονη μείωση της πίεσης σύμφωνα με τη σχέση :

$$P + 1/2 \rho v + \rho g y = \text{σταθερό}$$

Όπου  $P$  η πίεση,  $\rho$  η πυκνότητα του ρευστού,  $v$  η ταχύτητα και  $y$  το ύψος στο οποίο βρίσκεται το υγρό. (Η παραπάνω εξίσωση ισχύει για ασυμπίεστο ρευστό, χωρίς ιξώδες και για συνθήκες στρωτής ροής).



**Εικόνα 52:** Σχηματική απεικόνιση αντλίας διαχύσεως.

Όμως, για να επιταχυνθεί ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού θα πρέπει να κινείται από μια περιοχή υψηλής πίεσης προς μια άλλη χαμηλής, έτσι ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός (είναι ο ίδιος λόγος για τον οποίο αν τοποθετήσουμε ένα φύλλο χαρτί πάνω σε ένα τραπέζι και το φυσήξουμε από τα πλάγια προς την επάνω επιφάνειά του, το χαρτί θα σηκωθεί. Αυτό συμβαίνει διότι ο αέρας που κινείται γρήγορα στην επάνω επιφάνεια μειώνει την πίεση δημιουργώντας ανοδική δύναμη λόγω διαφοράς πίεσης). Μάλιστα από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όταν μεταβάλλεται η διατομή του σωλήνα ροής θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και όταν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι προκαλείται αύξηση της ταχύτητας των μορίων του υδραργύρου κατά την διόδο τους μέσα από την στένωση και εξαιτίας της ελάττωσης της πίεσης που προκαλείται με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται διαφορά πίεσης στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου η

διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται. Δημιουργείται λοιπόν υψηλό κενό της τάξης των  $10^{-6}$ mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου. Η επιλογή του υδραργύρου, ως ρευστού για τη λειτουργία της αντλίας διάχυσης γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ μέταλλο του οποίου η ροή των ατμών διαθέτει μεγάλη ορμή, κάτι που είναι επιθυμητό σε εφαρμογές σαν κι αυτή, αφού εξασφαλίζει τη γρήγορη κίνηση χάρη στη μεγάλη ταχύτητα<sup>105</sup>. Επίσης, ο υδράργυρος δεν είναι τόσο φιλικός με τις οργανικές ενώσεις με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η άντληση των τελευταίων μέσω της μηχανικής αντλίας λαδιού. Βέβαια, λόγω της μεγάλης τοξικότητας του υδραργύρου σε εργαστήρια του εξωτερικού γίνονται προσπάθειες αντικατάστασης της αντλίας διάχυσης υδραργύρου με αντίστοιχες λαδιού σιλικόνης που φαίνεται να είναι αν όχι περισσότερο, τουλάχιστον εξίσου αποτελεσματικές.

Τα λάδια στις αντλίες ελαίου, για την ομαλή λειτουργία των αντλιών, θα πρέπει να αντικαθίστανται με καινούρια μία φορά το μήνα σε γραμμές κενού που δουλεύουν καθημερινά<sup>105</sup>. Τόσο η αντλία ελαίου όσο και η αντλία διαχύσεως προστατεύονται από πτητικά συστατικά με παγίδες υγρού αζώτου οι οποίες προστατεύουν επίσης τις γυάλινες συσκευές του συνθετικού από ατμούς υδραργύρου που είναι πιθανόν να εισέλθουν σε αυτές κατά τη διάρκεια εργασίας στη γραμμή κενού. Για την εφαρμογή υψηλού κενού στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, χρησιμοποιούνται στρόφιγγες ενώ ταυτόχρονα η γραμμή διαθέτει πολλές εξόδους με εσφυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές απόσταξης (καθαρισμός μονομερών, διαλυτών, άλλων αντιδραστηρίων). Πριν ξεκινήσει οποιαδήποτε διαδικασία απόσταξης ή καθαρισμού στη γραμμή κενού, είναι απαραίτητος ο έλεγχος των συσκευών που χρησιμοποιούνται για την εύρεση πιθανών μικροοπών η ύπαρξη των οποίων επιτρέπει την εισαγωγή υγρασίας ή οξυγόνου στις συσκευές καθαρισμού με ανεπιθύμητα αποτελέσματα τόσο για αντιδραστήρια όσο και για τον υδράργυρο (μπορεί να οξειδωθεί). Επίσης, η μηχανική αντλία μπορεί να υποστεί βλάβη αν μεγάλες ποσότητες αέρα εισρεύσουν σε αυτή για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο έλεγχος για την ύπαρξη μικροοπών γίνεται με τη βοήθεια σπινθηριστή-πηγίου (tesla-coil), ο ήχος του οποίου προδίδει την ύπαρξη κενού ή αέρα αντίστοιχα, όταν τον πλησιάσουμε σε μια συσκευή ή στη γραμμή κενού.

Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό διευκολύνονται θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό (στο οποίο εφαρμόζουμε καλή και σταθερή ανάδευση προς διευκόλυνση της απόσταξης) ενώ ταυτόχρονα ψύχουμε την φιάλη που πρόκειται να το υποδεχθεί με υγρό άζωτο (-196 °C) ή με λουτρό ισοπροπανόλης-ξηρού πάγου (-78 °C).

Η χρήση της γραμμής κενού απαιτεί μεγάλη προσοχή. Όσοι δουλεύουν στη γραμμή κενού θα πρέπει να γνωρίζουν ότι το κενό δεν είναι μια δύναμη που μπορεί να συγκρατήσει οποιοδήποτε βάρος. Για αυτόν το λόγο η χρήση ειδικών συσφιγκτήρων που συγκρατούν τη συσκευή με τη γραμμή καθώς και η τοποθέτηση στηριγμάτων κάτω από τις συσκευές κρίνονται απαραίτητες για την ασφαλή και ομαλή λειτουργία ενόσω δουλεύουμε σε αυτή.

Κλίνοντας την αναφορά μας στο καθαρά τεχνικό κομμάτι της γραμμής κενού θα πρέπει να τονίσουμε ότι όλες οι ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γραμμή κενού θα πρέπει να διατηρούνται κάτω από το σημείο ζέσης που αυτές θα είχαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για την αποφυγή ατυχημάτων (απότομες εκτονώσεις που συνοδεύονται από εκρήξεις).

### **3.2 Γραμμή κενού-αργού**

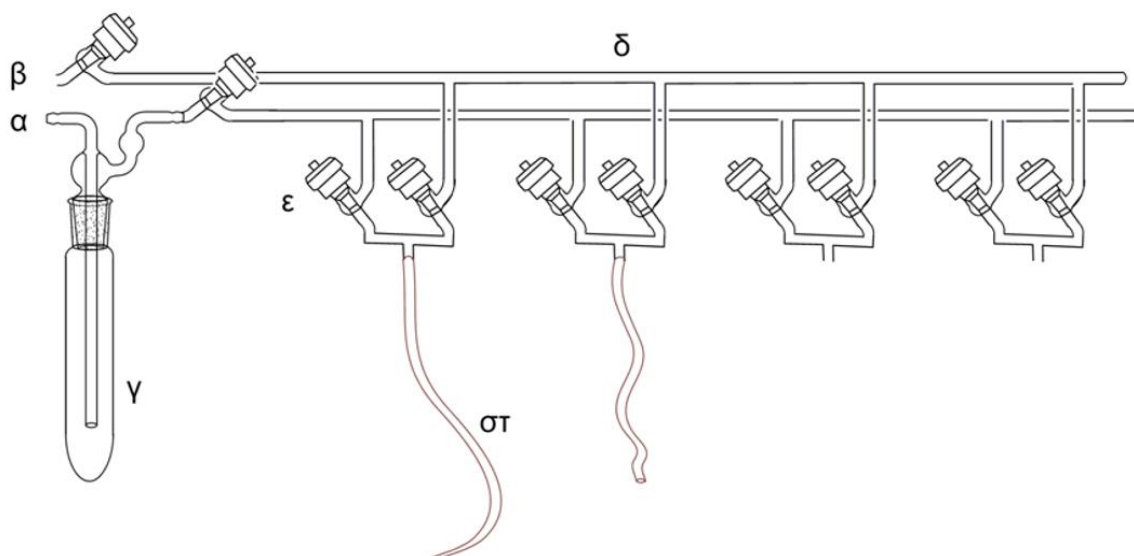
Οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη (γραμμή κενού αργού), η οποία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα :

α) Αντλία Κενού. Πρόκειται για αντλία λαδιού, με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή αφενός η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες (απαέρωση), που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πορείες και αφετέρου η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

β) Αδρανές Αέριο. Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε αργό (Ar) καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% (Argon 5), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από τις στήλες περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη. Η στήλη αυτή αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αερίου. Η δεύτερη στήλη είναι γεμάτη με κατάλληλο υλικό βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II). Το υλικό αυτό απομακρύνει σχεδόν ποσοτικά το οξυγόνο, την υγρασία καθώς και τα CO και CO<sub>2</sub>, τα οποία βρίσκονται σε ίχνη στο αδρανές αέριο (τελική συγκέντρωση των



παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα <math><100 \text{ ppb}</math>). Το καθαρισμένο πια αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων, κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος. γ) Γραμμή Εργασίας. Αποτελεί τον σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις, οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς επίσης και ειδικές φιάλες στις οποίες εκτελούνται οι εργασίες. δ) Φιάλες Αντίδρασης. Πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτική ύαλο (pyrex), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας, με εσφυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon), μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στην γραμμή εργασίας ε) Παγίδα Υγρού Αζώτου. Στην τελευταία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες, που τυχόν βρίσκονται στη γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού (εικόνα 53).



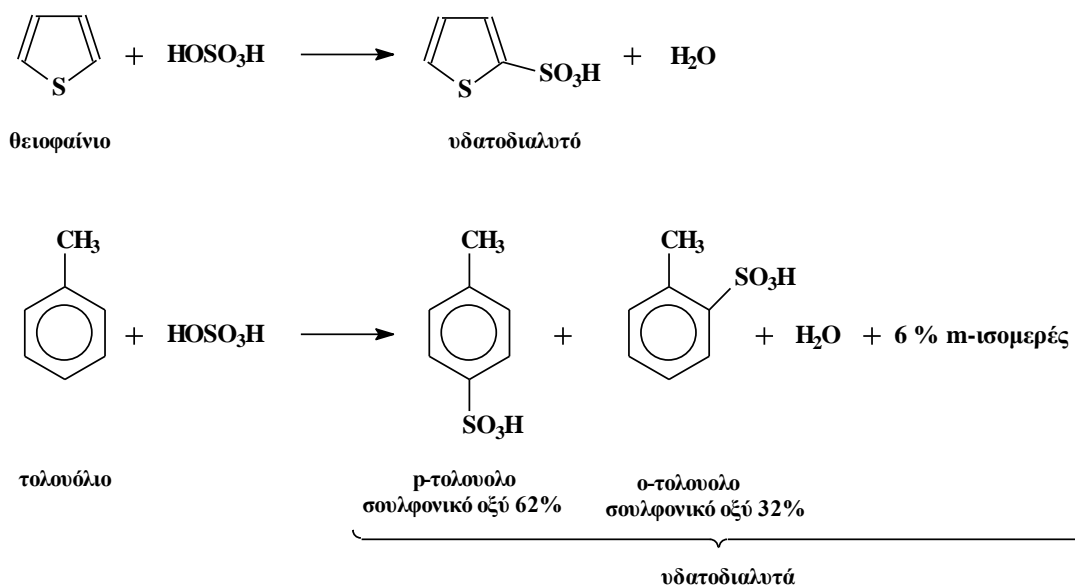
**Εικόνα 53:** Σχηματική αναπαράσταση γραμμής Αg-κενού, α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παρέχεται αδρανές αέριο, γ: παγίδα υγρού αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά.

### 3.3 Καθαρισμός διαλυτών

#### 3.3.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο (σ.ζ. 80 °C) αφήνεται τουλάχιστον μια εβδομάδα υπό ανάδευση με πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για την απομάκρυνση ακόρεστων ενώσεων, όπως είναι το πολικό θειοφαίνιο (σ.ζ. 84 °C) και το τολουόλιο, τα οποία περιέχονται σαν παραπροϊόντα στο εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο (~0,5% θειοφαίνιο). Η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη διότι επηρεάζουν τον ανιοντικό πολυμερισμό μειώνοντας την επιθυμητή 1,4 μικροδομή των πολυδιενίων. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι ο πολυμερισμός του ισοπρενίου παρουσία πολικού θειοφαινίου οδηγεί σε μη απαραίτητα, από βιομηχανική άποψη, trans-πολυ(ισοπρένια) –1,4, 1,2 και 3,4<sup>106</sup>. Η απομάκρυνση του θειοφαινίου και του τολουολίου γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις του Σχήματος 24.

Στη συνέχεια το βενζόλιο μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο σε λεπτό διαμερισμό υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>), όπου αφήνεται υπό ανάδευση για μια ημέρα, για την απομάκρυνση ιχνών νερού και υγρασίας. Ακολούθως η φιάλη συνδέεται με τη γραμμή κενού, απαερώνεται, και το βενζόλιο μεταφέρεται με απόσταξη σε άλλη φιάλη που περιέχει *n*-BuLi, όπου αφήνεται υπό ανάδευση για ακόμη μία ημέρα, ώστε να αντιδράσουν και τα τελευταία ίχνη δραστικών ακαθαρσιών. Τέλος, το βενζόλιο, αφού απαερωθεί, αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει πολυστυρυλολίθιο και παραμένει πάντα επάνω στη γραμμή κενού. Το ανιόν του πολυστυρυλολιθίου έχει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα, η διατήρηση του οποίου μετά την προσθήκη του βενζολίου δείχνει ότι στο διαλύτη δεν υπάρχουν προσμίξεις που μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα των μακροανιόντων. Το βενζόλιο θεωρείται καθαρό για όσο διάστημα το παραπάνω διάλυμα παραμένει χρωματισμένο. Από τον κύλινδρο αποστάζεται, όποτε χρειαστεί, ένας ορισμένος όγκος βενζολίου στη συσκευή πολυμερισμού.



**Σχήμα 24:** Απομάκρυνση του θειοφαίνιου και του τολουολίου από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο με αντίδρασή του με πυκνό  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 3.3.2 Εξάνιο-κυκλοεξάνιο, n-δεκατετράνιο, τολουόλιο, βενζυλαιθέρας

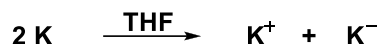
Το εξάνιο αποτελεί έναν πολύ σημαντικό διαλύτη για τον ανιοντικό πολυμερισμό, αφού είναι ο βασικός διαλύτης του απαραίτητη (το δευτεροταγές βουτυλολίθιο εμφανίζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα στο εξάνιο). Για τον καθαρισμό του, τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα και αφού το υδρίδιο του ασβεστίου έχει αντιδράσει με αρκετή από την υγρασία του εξανίου, το εξάνιο μεταφέρεται στη γραμμή κενού, ψύχεται και απαερώνεται. Έπειτα αποστάζετε μέσα σε δεύτερη σφαιρική, η οποία είναι βαθμονομημένη, και στην οποία με τη βοήθεια αργού έχει τοποθετηθεί κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) για να αντιδράσει με πιθανά εναπομείναντα ίχνη αέρα ή υγρασίας. Αφού ψυχθεί, απαερώνεται για δεύτερη φορά για την επίτευξη καλύτερου κενού στο εσωτερικό της φιάλης. Το παραπάνω διάλυμα δεν είναι απαραίτητο να εμφανίζει κάποιο υποκίτρινο χρώμα για να θεωρηθεί καθαρό. Μπορεί να είναι από λευκό μέχρι και υποκίτρινο, με το υποκίτρινο χρώμα να εμφανίζεται κυρίως μετά από πολλές χρήσεις. Θα μπορούσαμε στο διάλυμα να προσθέσουμε μικρή ποσότητα στυρενίου το οποίο αντιδρώντας με το βουτυλολίθιο θα εμφάνιζε κοκκινωπό χρώμα (λόγω του πολυστυρολιθίου) ως

ένδειξη καθαρότητας, αλλά κάτι τέτοιο δεν ενδείκνυται σε αυτήν την περίπτωση, αφού το πολυστυρένιο δεν διαλύεται στο εξάνιο.

Το κυκλοεξάνιο τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση κατά τη διάρκεια της νύχτας (overnight). Την επόμενη μέρα το κυκλοεξάνιο μεταφέρεται στη γραμμή κενού, ψύχεται και απαερώνεται. Έπειτα αποστάζετε μέσα σε δεύτερη σφαιρική φιάλη. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθείται και για το *n*-δεκατετράνιο, τολουόλιο και τον βενζυλαιθέρα. Ειδικά για την απόσταξη του βενζυλαιθέρα κατασκευάστηκε υαλουργικά short path συσκευή με ψυκτήρα λόγω του υψηλού σημείου ζέσης του (298 °C).

### 3.3.3 Τετραϋδροφουράνιο

Το τετραϋδροφουράνιο (THF) εκτός της χρήσης του ως διαλύτη πολυμερισμού, χρησιμοποιείται και ως πολικό πρόσθετο σε αντιδράσεις σύζευξης ανιοντικού πολυμερισμού, διότι βοηθάει στην καλύτερη έναρξη πολυμερισμού αφού σπάει τα συσσωματώματα που δημιουργούνται μεταξύ των ενεργών κέντρων των μακροανιόντων (ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις). Εύκολα λοιπόν γίνεται αντιληπτή η μεγάλη σημασία της καθαρότητάς του. Για να επιτευχθεί η καθαρότητά του σε επιθυμητό βαθμό, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία καθαρισμού: Αρχικά το τετραϋδροφουράνιο αφήνεται υπό επαναρροή για περίπου τέσσερις ώρες σε φιάλη που περιέχει καλά τεμαχισμένο μεταλλικό νάτριο (υγροσκοπικό). Στη συνέχεια μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει μεταλλικό νάτριο ή εναλλακτικά υδρίδιο του ασβεστίου. Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, και αφού ψυχθεί, απαερώνεται έως ότου επιτευχθεί υψηλό κενό (ο σπινθηριστής tesla απουσία αέρα δεν ακούγεται σχεδόν καθόλου όταν τον πλησιάσουμε στη γραμμή κενού). Έπειτα ο διαλύτης αποστάζετε σε νέα σφαιρική που είναι προσαρμοσμένη στην γραμμή κενού, στην οποία προηγουμένως έχουν τοποθετηθεί κομμάτια μεταλλικού καλίου και νατρίου, σε αναλογία τρία προς ένα, δημιουργώντας έτσι ένα πολύ ισχυρό κράμα (alloy) το οποίο εξασφαλίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό την καθαρότητα του διαλύτη. Το κυανό χρώμα (εικόνα 54) που αποκτά το διάλυμα μετά από ανάδευση έχει προταθεί ότι προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την αντίδραση :



**Εικόνα 54:** THF σε κράμα K/Na. Το χαρακτηριστικό βαθύ μπλε χρώμα αποτελεί ένδειξη της καθαρότητάς του διαλύτη.

και είναι ενδεικτικό της καθαρότητάς του, αν και κάποιες φορές απενεργοποιήσεις ενεργών ανιόντων έχουν παρατηρηθεί μετά την χρήση του σε ανιοντικούς πολυμερισμούς. Τέλος θα πρέπει να τονίσουμε ότι το κράμα καλίου-νατρίου αντιδρά πολύ βίαια με την υγρασία της ατμόσφαιρας. Για την αποφυγή λοιπόν δημιουργίας εστιών πυρκαγιάς είναι αναγκαία η μεγάλη προσοχή συνθετικά, τόσο κατά την παρασκευή (το κάλιο και το νάτριο κόβονται σε πολύ μικρά κομμάτια μέσα σε κάψα που περιέχει άνυδρο εξάνιο και έπειτα μεταφέρονται με προσοχή στη φιάλη παρουσία ροής αργού) όσο και κατά την χρήση του διαλύματος.

### 3.3.4 Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)

Τοποθετείται διμεθυλοφορμαμίδιο και ακολούθως δισκία NaOH σε σφαιρική φιάλη. Η σφαιρική είναι τμήμα συσκευής short path η οποία συνδέεται σε γραμμή υψηλού κενού. Αφήνεται το μίγμα υπό ανάδευση για 4h. Κατόπιν παγώνεται απαερώνεται και ξεπαγώνεται. Στην συνέχεια αποστάζεται σε γειτονική σφαιρική. Προσοχή πρέπει να δοθεί στην θερμοκρασία η οποία δεν πρέπει να ανέβει πάνω από τους 50 °C διότι πραγματοποιείται διάσπαση του DMF ( $\text{HOCN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CO} + \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Το πρόβλημα είναι ότι το  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  μπορεί να δράσει ως απαρχητής για τους ανυδρίτες. Στην συνέχεια το DMF φυλάσσεται σε αδρανείς συνθήκες (glove box).

## 3.4 Μονομερή

### 3.4.1 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου

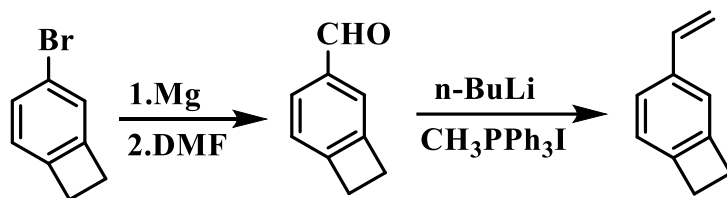
Έγινε σύνθεση του 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου<sup>6,127</sup> ( $M=130.19 \text{ g/mol}$ ,  $\rho=0.962 \text{ g/mL}$ ), ξεκινώντας από 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο αντιδρώντας με Mg, DMF σε

διαλύτη THF μέσω αντίδρασης Grignard και στην συνέχεια με μεθυλοτριφαινυλοφωσφοριούχο βρωμίδιο μέσω αντίδρασης Wittig.

Κύρια αντιδραστήρια: 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο, DMF (διμέθυλο φορμαμίδιο),  $(\text{Ph})_3\text{PCH}_3\text{Br}$  (μεθυλοτριφαινυλοφωσφοριούχο βρωμίδιο),  $n\text{-BuLi}$  (κανονικό βουτυλλίθιο)

Διαλύτες: THF(τετραϋδροφουράνιο), οξικός αιθυλεστέρας, εξάνιο, διαιθυλαιθέρας

Βάσεις, Οξέα, Μέταλλα, Ξηραντικά, άλλα αντιδραστήρια:  $\text{CaH}_2$ , Mg, Na, NaOH, 1,2 διβρωμοαιθάνιο, πάγο, 10% v/v HCl, κορεσμένο διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgSO}_4$ , Silicon oil, ισοπροπανόλη, υγρό άζωτο, silica



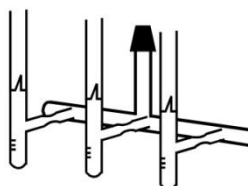
Σχήμα 25: Πορεία σύνθεσης του μονομερούς BCB.

Στην συνέχεια ακολουθεί υπό κενό κατεργασία με υδρίδιο του ασβεστίου για απομάκρυνση της υγρασίας (5 h), κατεργασία με διβούτυλο μαγνήσιο (4 h) απόσταξη σε αμπούλες και φύλαξη στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Στυρένιο (styrene)

Το στυρένιο (σ.ζ  $145\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $M=104.15\text{ g/mol}$ ,  $\rho=0.909\text{ gr/mL}$ ) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου  $\text{CaH}_2$  και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου  $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$  σε επτάνιο (ποσότητα  $[\text{monomer}]/[\text{DBMg}] = 20/1$ ), από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο το ελάχιστο για 4 ώρες μέχρι και μία νύχτα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Ακολούθως αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Εικόνα 55) και φυλάσσεται στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  για περίπου έξι μήνες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει κίνδυνος πολυμερισμού ύστερα από

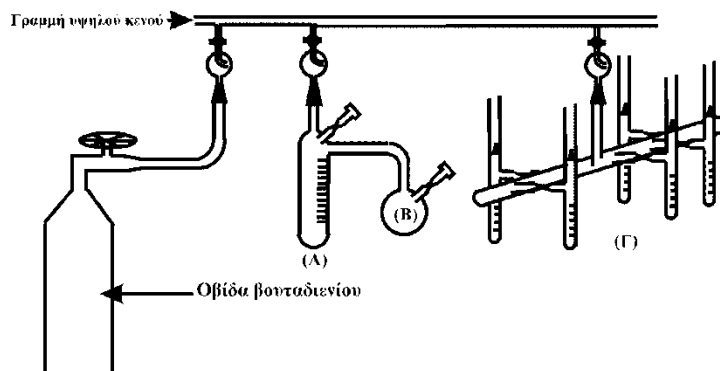
παρατεταμένη παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία,  $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ , αν και αργά, μπορεί να αποτελέσει απαρχηγή για τον ανιοντικό πολυμερισμό του στυρενίου. Επιπλέον, για τον καθαρισμό του στυρενίου δε χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στις περιπτώσεις των διενίων και του αιθυλενοξειδίου, γιατί αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα και παράλληλα η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.



**Εικόνα 55:** Βαθμονομημένες αμπούλες για απόσταξη στυρενίου.

### 3.4.3 1,3-Βουταδιένιο

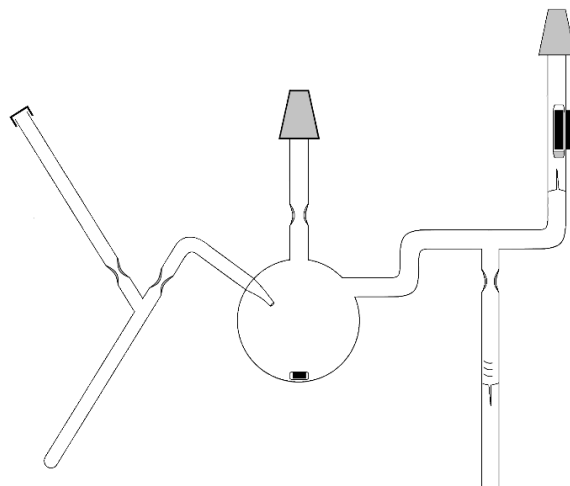
Το βουταδιένιο προμηθεύεται σε οβίδα, η οποία συνδέεται στη γραμμή κενού μέσω σωλήνα και απαερώνεται, όπως φαίνεται στην εικόνα 56. Το αέριο (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος) βουταδιένιο αποστάζεται στο βαθμονομημένο κύλινδρο (Α) που περιέχει  $n\text{-BuLi}$ , χρησιμοποιώντας λουτρό ξηρού πάγου και ισοπροπανόλης (θερμοκρασία:  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ). Κατόπιν αφήνεται να αντιδράσει με το  $n\text{-BuLi}$  στους  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  (παγόνερο με αλάτι) για μισή ώρα. Το βουταδιένιο έχει σημείο ζέσεως  $-6\text{ }^\circ\text{C}$ , οπότε και διατηρείται σε υγρή μορφή κατά τον καθαρισμό του με  $n\text{-BuLi}$ . Στη συνέχεια αποστάζεται στη φιάλη (Β) που επίσης περιέχει  $n\text{-BuLi}$  και αφήνεται υπό ανάδευση για άλλη μισή ώρα. Τέλος αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Γ) (στους  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) στις οποίες αποστάζεται και βενζόλιο σε αναλογία διαλύτη προς μονομερές 2:1. Οι αμπούλες αυτές φυλάσσονται στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Εικόνα 56:** Καθαρισμός βουταδιενίου 1,3.

### 3.4.4 1,1-Διφαινυλοαιθυλένιο

Το μονομερές αυτό λόγω της στερεοχημικά παρεμποδισμένης δομής του, ανήκει στην κατηγορία των μονομερών που έχουν μηδενική σταθερά ομοπολυμερισμού. Είναι δυνατόν δηλαδή να πολυμεριστεί μόνο παρουσία και κάποιου δεύτερου μονομερούς. Το γεγονός αυτό το καθιστά πολύ χρήσιμο μονομερές στις περιπτώσεις που θέλουμε να προσθέσουμε μία και μόνο μονάδα στο ενεργό κέντρο του πολυμερισμού. Επίσης λόγω της δομής του, εμφανίζει εξαιρετικά υψηλό σημείο ζέσεως ( $271^{\circ}\text{C}$ ), είναι όμως θερμικά σταθερό, ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες. Για τον καθαρισμό του διφαινυλοαιθυλενίου (diphenylethylene, DPE) χρησιμοποιείται μία συσκευή short path.

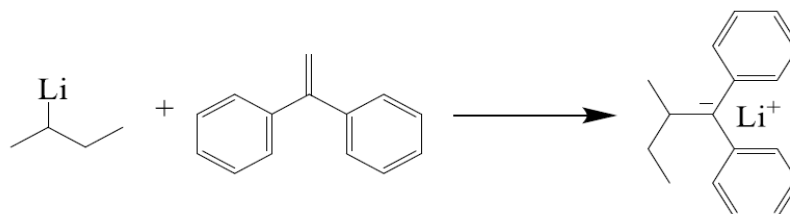


**Εικόνα 57:** Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης DPE.

Αρχικά εισάγεται το DPE στη συσκευή και συνδέεται στην γραμμή κενού. Απαερώνεται, και από το λαστιχένιο πώμα εισάγεται στη συσκευή δευτεροταγές



βουτυλολίθιο σε εξάνιο. Αφού πλυθεί και απομακρυνθεί το στέλεχος έκχυσης με σύντηξη, η συσκευή αποκόπτεται από τη γραμμή κενού. Στη συνέχεια το βουτυλολίθιο εισάγεται στάγδην στο DPE υπό συνεχή ανάδευση, έως ότου αποκτήσει ένα παραμένον πορφυρό χρώμα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το *s*-BuLi έχει αντιδράσει με όποια ακαθαρσία ή πρόσμειξη δραστικότερη του DPE, και έχει αρχίσει να σχηματίζεται ως προϊόν το 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.

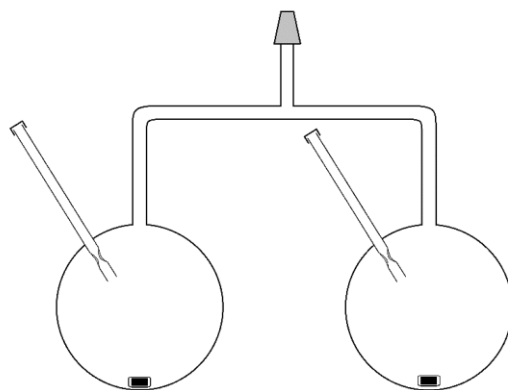


**Σχήμα 26:** Αντίδραση ενεργοποίησης απαρχητή 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.

Στη συνέχεια η συσκευή συνδέεται στη γραμμή κενού από το δεύτερο εσμύρισμα και αφού σπάσουμε το γυάλινο διάφραγμα, απομακρύνεται το εξάνιο στη γραμμή κενού και η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 85 °C ενώ η αμπούλα ψύχεται με υγρό άζωτο. Έτσι αποστάζει μόνο το καθαρό μονομερές. Αφού συλλεχθεί η επιθυμητή ποσότητα, η αμπούλα σφραγίζεται και απομονώνεται από τη συσκευή με θερμική σύντηξη στη στένωση Z. Επειδή το DPE συνήθως προστίθεται σε πολυμερισμούς ισομοριακά με τον απαρχητή, αυτό αραιώνεται σε αμπουλοσυσκευή, οι οποία φυλάσσεται στους -20 °C επ' αόριστο.

### 3.4.5 Αιθυλενοξείδιο

Το αιθυλενοξείδιο (ethylene oxide, EO) είναι ένα αέριο μονομερές (σ.ζ.: 11 °C) και εξαιρετικά τοξικό. Για τον λόγο αυτό ο χειρισμός του απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη σημείο ζέσεως του, ή η παροχή από την οβίδα με αυξημένη ροή μπορεί να οδηγήσει σε απότομη εκτόνωση με καταστροφικές συνέπειες.

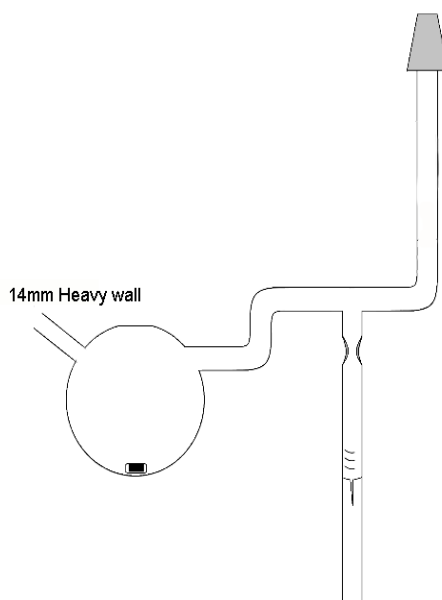


**Εικόνα 58:** Συσσκευή καθαρισμού αιθυλενοξειδίου

Αρχικά προσαρμόζεται στη γραμμή κενού η οβίδα του μονομερούς και μία συσκευή που αποτελείται από δύο φιάλες, στις οποίες αφού απαερωθούν, ενίουμε σε καθεμιά 10% V/V *n*-BuLi (2.5M σε εξάνιο) ως προς το ΕΟ που πρόκειται να εισάγουμε. Έπειτα, αφού απομακρυνθεί το εξάνιο στη γραμμή κενού, ψύχουμε τη μία από τις δύο φιάλες με λουτρό ισοπροπανόλης -20 °C και ανοίγουμε την οβίδα για μικρά χρονικά διαστήματα ώστε να δώσουμε χρόνο στο αέριο που απελευθερώνεται στο εσωτερικό της γραμμής κενού να συμπυκνωθεί στην ψυχόμενη φιάλη. Αφού συλλέξουμε την επιθυμητή ποσότητα, το μονομερές ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται και αφήνεται να αντιδράσει για μία ώρα υπό ανάδευση σε παγόλουτρο με NaCl, στους 0 °C. Αποστάζεται στη συνέχεια στη δεύτερη φιάλη, όπου αφού επαναληφθεί η απαέρωση, αφήνεται να αντιδράσει για μία ακόμη ώρα και μετά από ακόμη μία απαέρωση συλλέγεται σε βαθμονομημένες αμπούλες. Το μονομερές αυτό φυλάσσεται στους -20 °C έως ότου χρησιμοποιηθεί.

#### **3.4.6 4-Βινυλοβενζομεθυλοχλωρίδιο.**

Γενικά προσέχουμε η όλη διαδικασία να γίνεται έτσι ώστε το μονομερές να μην εκτίθεται σε φως, διότι λόγω του χλωρίου είναι φωτοευαίσθητο μόριο. Βάζουμε το μονομερές σε κατάλληλη ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου και το αφήνουμε υπό ανάδευση όλο το βράδυ. Στην συνέχεια το αποστάζουμε σε βαθμονομημένη αμπούλα. Λόγω του πολύ υψηλού σημείου ζέσεως του μονομερούς (229 °C) χρησιμοποιούμε κατάλληλα σχεδιασμένη συσκευή short path για την απόσταξη.



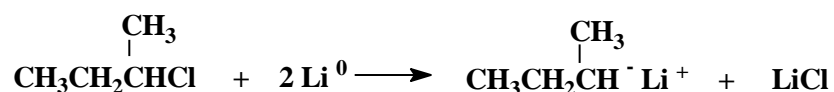
**Εικόνα 59:** Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης 4-βινυλοβένζο χλωριδίου.

### 3.4.7 Καθαρισμός αντιδραστηρίου τερματισμού-μεθανόλη

Η μεθανόλη τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και στη συνέχεια στη γραμμή κενού. Αφού απαερωθεί τρεις φορές, αποστάζεται υπό κενό σε “αμπούλες” όχι πάνω από 1mL ποσότητα. Για υψηλότερης καθαρότητας μεθανόλη συλλέγεται από το δεύτερο κλάσμα. Η απαέρωση γίνεται για να αποφευχθεί, κατά τη διάρκεια του σταδίου τερματισμού, η αντίδραση του μακροανιόντος με CO<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> που διπλασιάζουν το μοριακό βάρος του μακροανιόντος.

### 3.5 Παρασκευή απαρχητή δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (s-BuLi)

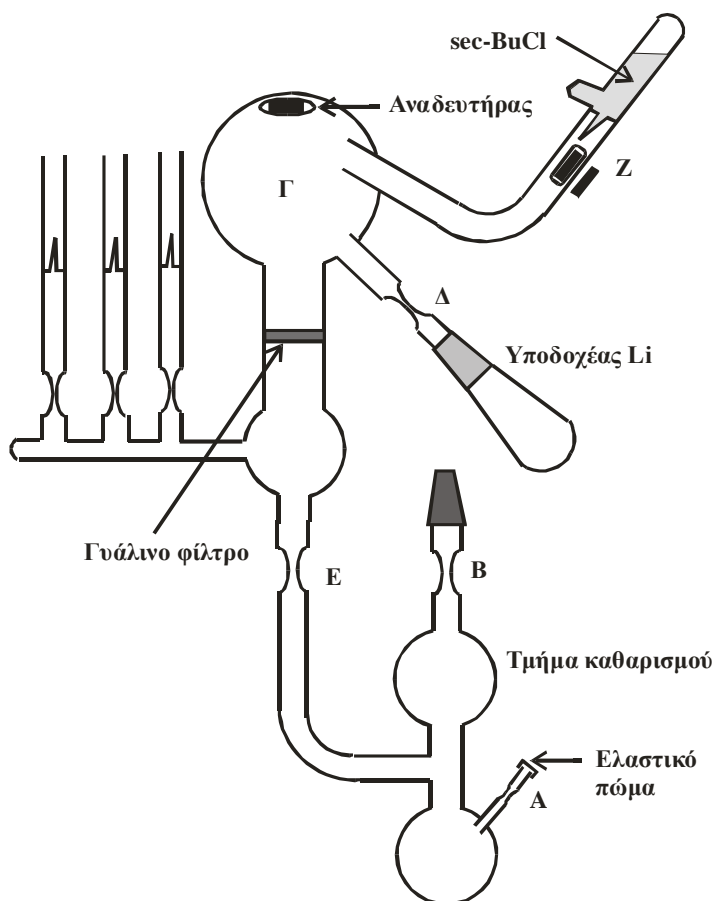
Η ένωση του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου παρασκευάζεται<sup>41</sup>, υπό κενό, από την αντίδραση του αντίστοιχου δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου (s-BuCl) με μεταλλικό λίθιο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



**Σχήμα 27:** Αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο

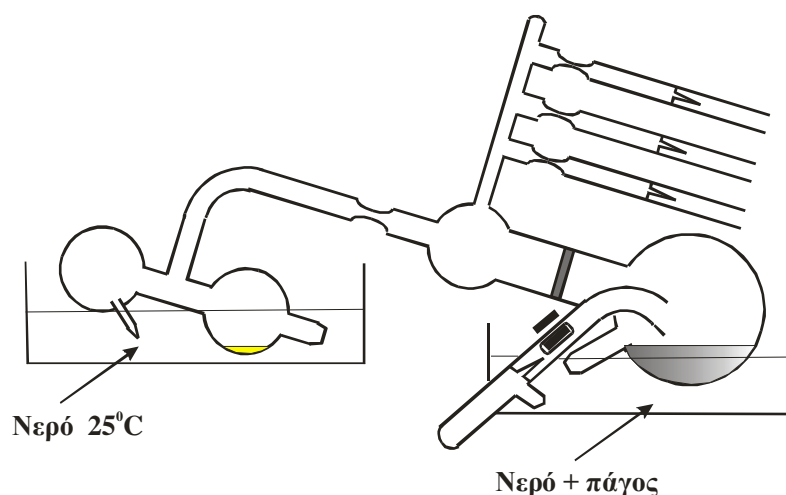
Η συσκευή σύνθεσης παρουσιάζεται στην εικόνα 60. Το μεταλλικό λίθιο εισάγεται από τον υποδοχέα λιθίου στη συσκευή με τη μορφή αιωρήματος σε εξάνιο. Στη συνέχεια η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και εισάγεται

από το ελαστικό πώμα με σύριγγα ποσότητα διαλύματος  $n\text{-BuLi}$  σε εξάνιο 0.16 M. Με σύντηξη στο σημείο A απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και μέσω της γραμμής αποστάζεται μέσα στη συσκευή εξάνιο ως διαλύτης. Το εξάνιο ψύχεται και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Στη συνέχεια απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο B. Το λίθιο μεταφέρεται μέσω του εσφυρίσματος στη φιάλη Γ και ο υποδοχέας αποκόπτεται από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο Δ. Ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής με το διάλυμα του  $n\text{-BuLi}$  προκειμένου να απομακρυνθεί οποιαδήποτε δραστική πρόσμιξη υπάρχει στην επιφάνειά της. Η περίσσεια του  $n\text{-BuLi}$  που χρησιμοποιήθηκε για το πλύσιμο της συσκευής καθώς και τα προϊόντα αντιδράσεώς του απομακρύνονται από τα διάφορα μέρη της συσκευής με κατάλληλη κάθετη τοποθέτησή της και ξεπλένεται με επανειλημμένη απόσταξη του διαλύτη στο κύριο μέρος της συσκευής ενώ, τελικά, όλο το  $n\text{-BuLi}$  συγκεντρώνεται στο τμήμα καθαρισμού.



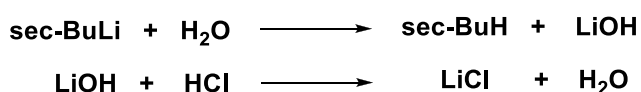
**Εικόνα 60:** Συσκευή παρασκευής απαρχητή  $s\text{-BuLi}$ .

Το εξάνιο αποστάζεται (Εικόνα 61) στο κύριο μέρος της συσκευής (φιάλη Γ) και το τμήμα καθαρισμού με το *n*-BuLi απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Ε, οπότε απομένει η κυρίως συσκευή αντίδρασης καθαρή και απαλλαγμένη από δραστικές προσμίξεις. Το μίγμα εξανίου–λιθίου ψύχεται στους 0 °C και με θραύση του γυάλινου υμένα Ζ αποστάζεται το *s*-BuCl. Το δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο αποστάζεται αργά μέσα στο μίγμα εξανίου–λιθίου, το οποίο είναι υπό συνεχή ανάδευση και αφήνεται στους 0 °C για μια νύχτα. Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται μέσω του γυάλινου ηθμού και το διαυγές πλέον διάλυμα διαμοιράζεται σε αμπούλες οι οποίες διατηρούνται στους –20 °C, διότι σε θερμοκρασία δωματίου το *s*-BuLi είναι ασταθές. Η απόδοση της αντίδρασης είναι της τάξης του 70%.



**Εικόνα 61:** Διάταξη απόσταξης διαλύτη (εξανίου) από το τμήμα καθαρισμού στον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού.

Η συγκέντρωση (τίτλος) του διαλύματος υπολογίζεται με εξουδετέρωση των δεσμών C–Li με H<sub>2</sub>O, οπότε παράγεται LiOH, που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl (παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης).



Η μέθοδος αυτή δίνει μια προσεγγιστική τιμή του τίτλου του διαλύματος *s*-BuLi, γιατί με τον τρόπο αυτό υπολογίζεται ο συνολικός τίτλος ως προς λίθιο. Υπάρχει

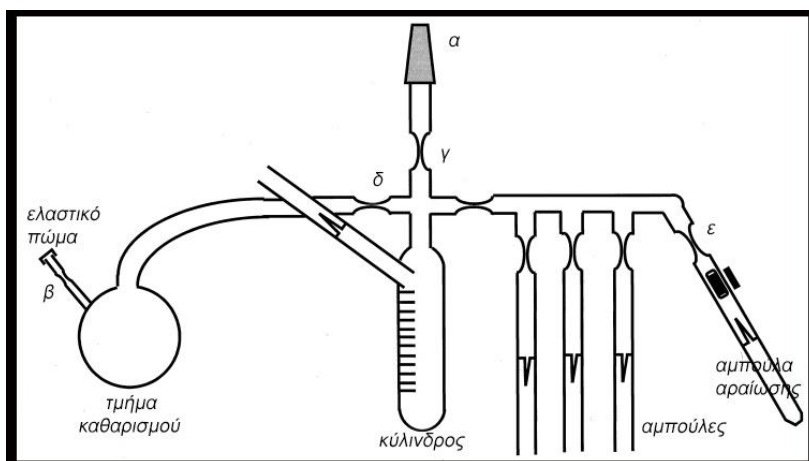
όμως περίπτωση το λίθιο να βρίσκεται στο διάλυμα και υπό άλλη μορφή (π.χ. BuOLi που προέρχεται από την αντίδραση του s-BuLi με το οξυγόνο κατά το άνοιγμα του δειγματολήπτη) που δεν αποτελεί απαραίτητη πολυμερισμού, ουσία που δεν μπορεί να διαχωριστεί με τον παραπάνω τρόπο. Μεγαλύτερη ακρίβεια παρέχει ο πολυμερισμός γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρενίου). Με βάση το γεγονός ότι η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος και γνωρίζοντας την ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε, υπολογίζονται τα mol του απαραίτητη με βάση την εξίσωση:

$$\text{mol απαραίτητη} = g \text{ μονομερούς} / M_n \quad (3.1)$$

Με αναγωγή στον όγκο που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του απαραίτητη (s-BuLi).

### 3.6 Αραίωση αντιδραστηρίων

Η γνώση της συγκέντρωσης των διαφόρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στους πολυμερισμούς παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην παρασκευή προϊόντων με επιθυμητά μοριακά βάρη. Πολλές φορές υπάρχει ανάγκη για δημιουργία πιο αραιών διαλυμάτων αυτών των αντιδραστηρίων σε σχέση με αυτά που έχουμε παρασκευάσει. Η διαδικασία της αραίωσης απαιτεί προσοχή και μεγάλη ακρίβεια στους προστιθέμενους όγκους. Η συσκευή που χρησιμοποιείται ως επί τω πλείστων για αραιώσεις αντιδραστηρίων στον ανιοντικό πολυμερισμό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 62:



Εικόνα 62: Συσκευή αραίωσης.

Η συσκευή του σχήματος προσαρμόζεται στη γραμμή κενού από την ειδική υποδοχή που βρίσκεται στη θέση (α), αφού πρώτα το αντιδραστήριο που πρόκειται να αραιωθεί προσαρμόζεται στη συσκευή στη θέση (ε). Γίνεται έλεγχος για ύπαρξη μικροοπών με το σπινθηριστή-πηνίο tesla, και εν συνεχεία λαμβάνει χώρα πέρασμα της συσκευής με απαλή φλόγα, τρεις φορές με διακοπή δέκα λεπτών ανάμεσα από κάθε φορά (flame-drying). Στη συνέχεια, γίνεται εισαγωγή κανονικού βουτυλολιθίου στη συσκευή από το ελαστικό πώμα. Αφού ξεπλύνουμε με το εξάνιο του διαλύματος του *n*-BuLi συντήκουμε τη στένωση στη θέση (β). Αφήνουμε το γυαλί να κρυώσει και απομακρύνουμε το εξάνιο στη γραμμή κενού ανοίγοντας τη στρόφιγγα που συνδέει τη συσκευή με τη γραμμή. Αποστάζουμε διαλύτη στο τμήμα καθαρισμού (purge section). Απαερώνουμε και απομακρύνουμε τη συσκευή από τη γραμμή συντήκοντας στη θέση (γ). Αφού ξεπαγώσουμε το διαλύτη, ανακινούμε κατάλληλα τη συσκευή για να πάει το διάλυμα (*n*-BuLi-διαλύτης) σε όλα τα μέρη της συσκευής και να αντιδράσει με υγρασία και προσμίξεις. Πλένουμε τη συσκευή με τη βοήθεια υγρού αζώτου (φέροντας το διαλύτη στα διάφορα τμήματα της συσκευής), προσέχοντας να μην περάσει διάλυμα από το τμήμα καθαρισμού στο βασικό τμήμα της συσκευής αραίωσης, με σκοπό να απομακρύνουμε τα ίχνη του κανονικού βουτυλολιθίου από όλα τα τμήματά της. Έπειτα από δύο περίπου ώρες προσεκτικού πλυσίματος (~20 φορές ή 2x10 φορές), τοποθετούμε κατάλληλα τη συσκευή, με τη φιάλη του τμήματος καθαρισμού σε λουτρό των 40 °C και το βαθμονομημένο κύλινδρο σε πάγο, για να λάβει χώρα ήπια απόσταξη μόνο του διαλύτη στη συσκευή αραίωσης. Αν χρησιμοποιήσουμε υγρό άζωτο υπάρχει κίνδυνος μαζί με το διαλύτη να εισέλθει απότομα και κανονικό βουτυλολίθιο στη συσκευή αραίωσης με αποτέλεσμα να αντιδράσει με το αντιδραστήριο σύζευξης και να το μολύνει με παραπροϊόντα ή σε περίπτωση που αραιώνουμε απαρχητή να δημιουργήσει δύο είδη ενεργών κέντρων με καταστροφικές συνέπειες για τον πολυμερισμό, αφού τα πολυμερή που θα παρασκευαστούν θα εμφανίζουν μεγάλες κατανομές αλλά και απόκλιση από τα επιθυμητά μοριακά βάρη.

Αφού αποστάξουμε την επιθυμητή ποσότητα διαλύτη στο κύριο τμήμα της συσκευής αραίωσης, πλένουμε και συντήκουμε το σημείο (δ) για την απομάκρυνση του τμήματος καθαρισμού. Έπειτα, σπάμε την αμπούλα του προς αραίωση αντιδραστηρίου και αυτό εισέρχεται στη συσκευή. Αφού ξεπλύνουμε με

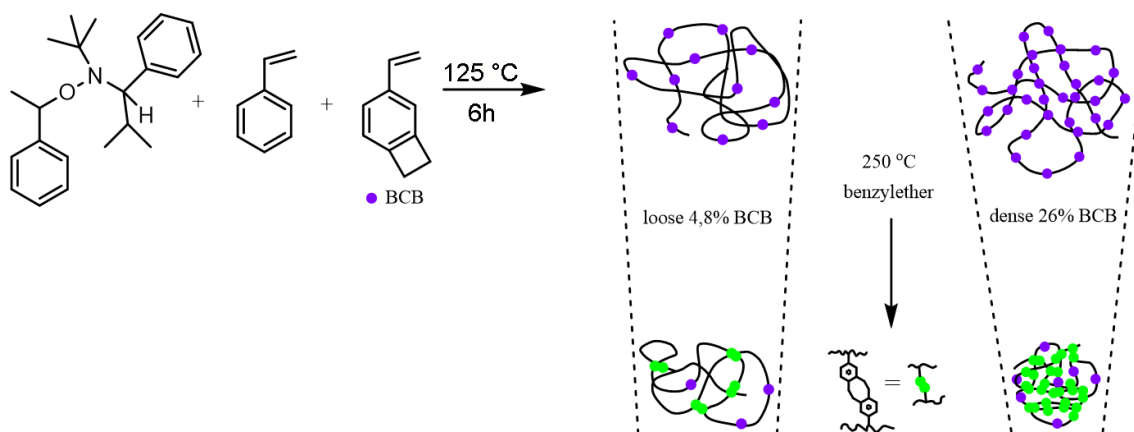
διαλύτη το σημείο (ε) το συντήκουμε για απομάκρυνση της άδειας αμπούλας και πλέον έχουμε το αραιωμένο διάλυμα έτοιμο για χρήση (φυλάσσεται στους  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται πολύ απλά σύμφωνα με το νόμο αραιώσης του Ostwald :

$$C_{APX} V_{APX} = C_{TEA} V_{TEA} \quad (3.2)$$

Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυμερών της συγκεκριμένης εργασίας ήταν το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (s-BuLi).

### 3.7 Σύνθεση πολυμερών

#### 3.7.1 Σύνθεση γραμμικών τυχαιών συμπολυμερών PS-co-PBCB με NMP και των αντιστοίχων μονομοριακών νανοσωματιδίων.



**Σχήμα 28:** Σύνθεση με NMP του τυχαιού γραμμικού συμπολυμερούς PS-co-PVBCB και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με μικρό και μεσαίο ποσοστό BCB.

Αρχικά έγινε μία σειρά από πολυμερισμούς στυρενίου (St) με NMP, με απαρχητή αλκοξαμίνη (N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl) hydroxylamine) χωρίς και με την παρουσία οξικού ανυδρίτη σε αναλογία [απαρχητή]:[οξικού]=1:1 mol προς μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης. Η προσθήκη του οξικού ανυδρίτη έγινε για την επιτάχυνση της αντίδρασης<sup>128</sup>, το οποίο και επιβεβαιώθηκε πειραματικά, αυξάνοντάς την απόδοση (A) για τον ίδιο χρόνο πολυμερισμού κατά 10%, από 70% σε 80% w/w,. Ο πολυμερισμός



πραγματοποιήθηκε υπό κενό, απουσία διαλύτη στους 125 °C για 6 ώρες. Για τον υπολογισμό των ποσοτήτων χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$n_{\text{απαρχητή}} = \frac{m_{\text{μονομερών}}}{M_{\text{θεωρητικό}}} \quad (3.3)$$

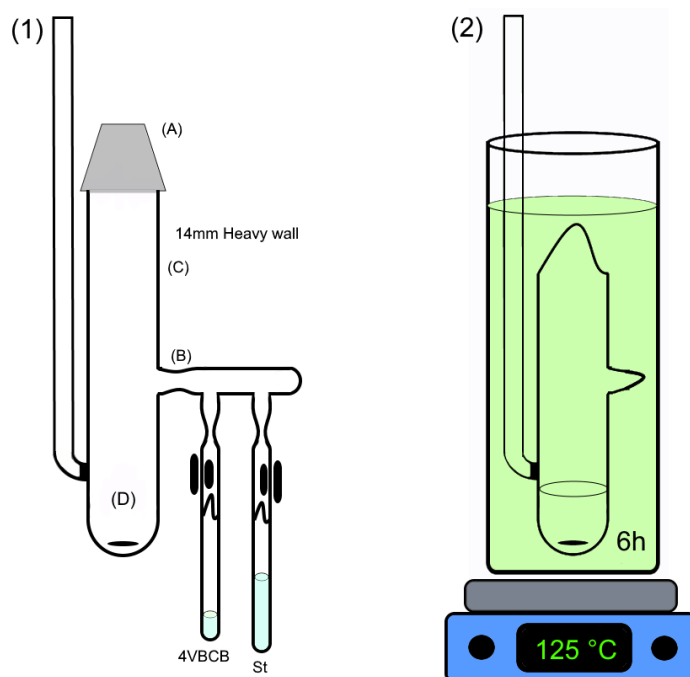
όπου  $n_{\text{απαρχητή}}$  είναι τα mol του απαρχητή, και  $m_{\text{μονομερών}}$ ,  $M_{\text{θεωρητικό}}$  η συνολική μάζα των μονομερών, και το θεωρητικό μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος αντίστοιχα. Συνολικά, τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 8. Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν και οι υπόλοιποι πολυμερισμοί μέσω νιτροξειδικών ριζών.

**Πίνακας 8:** Αποτελέσματα NMP, με απαρχητή N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl)hydroxylamine υπό κενό στους 125 °C, για 6 h.

St M (gr)	Οξικός ανυδρίτης	t (h)/T (°C)	MB <sub>θ</sub> kg/mol	M <sub>n</sub> (GPC) kg/mol	A% w/w	α% M <sub>n</sub> /MB <sub>θ</sub>	Đ
0.45	0.50 μL	6/125	90	60	70%	80%	1.16
0.50	0	6/125	90	59	60%	80%	1.16

**MB<sub>θ</sub>:** Θεωρητικά υπολογισμένο μοριακό βάρος, **Đ:** Κατανομή

Έγινε η σύνθεση μιας σειράς τυχαίων συμπολυμερών PS-co-PBCB μεταβλητού μοριακού βάρους (από 12.5 kg/mol έως 330 kg/mol) και ποσοστού σταυροσυνδέτη (CrF) (από 4.8 mol% έως 46 mol% BCB). Η σύνθεση των πρόδρομων τυχαίων γραμμικών συμπολυμερών, έγινε με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), ενώ ο σχηματισμός των αντίστοιχων νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας ενδομοριακής θερμικής κυκλοπροσθήκης [4+4] Diels Alder μεταξύ των μονομερών BCB, υπό αδρανείς συνθήκες, σε μεγάλη αραιώση (σχήμα 28).



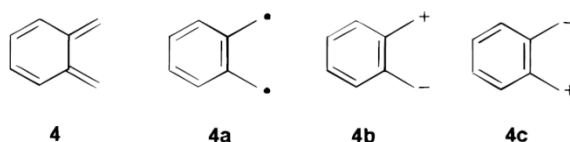
**Εικόνα 63:** Συσκευή ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP) υπό κενό.

Αναλυτικότερα, σε μία συσκευή πολυμερισμού (εικόνα 63, (1)) κολλήθηκαν υαλουργικά μία αμπούλα St (0.015 mol, 1.58 gr) και μία 4-VBCB (0.004 mol, 0.53 gr). Στη συνέχεια προστέθηκε ο απαρχητής της αλκοξαμίνης (N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl) hydroxylamine (0.026 mmol, 0.0084 gr), οξικός ανυδρίτης (0.026 mmol, 1:1 mol ως προς τον απαρχητή) και αναδευτήρας από τεφλόν, από το εσμύρισμα (A). Η συσκευή προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού και αφού έγινε απαέρωση, έγινε θραύση των break seal των δύο μονομερών και απόσταξη τους στον κύριο αντιδραστήρα (D). Μετά την απομάκρυνση υαλουργικά (B) με χρήση φλόγας του τμήματος με τις αμπούλες, έγινε τρεις φορές πάγωμα με υγρό άζωτο, απαέρωση και ξεπάγωμα και στην συνέχεια απομάκρυνση του αντιδραστήρα από την γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο (C). Ακολούθως, βυθίστηκε σε προ θερμασμένο ελαιόλουτρο (εικόνα 63 (2)) στους 125 °C για 6 ώρες. Με ακαριαία ψύξη του αντιδραστήρα πραγματοποιήθηκε ο τερματισμός του πολυμερισμού, ενώ το πολυμερικό προϊόν (στερεό τυχαίο συμπολυμερές) διαλύθηκε σε διαλύτη THF και καταβυθίστηκε σε παγωμένη μεθανόλη. Ακολούθησε διήθηση από χωνί Buchner και στέγνωμα του τελικού λευκού στερεού προϊόντος στην γραμμή κενού όλη την νύχτα ( $m=1.7$  gr). Ενδεικτικά αναφέρονται παραπάνω, μέσα σε παρενθέσεις, οι χρησιμοποιούμενες ποσότητες για την σύνθεση του γραμμικού πολυμερούς PS-co-PBCB με

χαρακτηριστικά (26 mol% BCB,  $M_n=45$  kg/mol και  $\mathcal{D}=1.16$ ), ενώ αρκετές φορές παρατηρήθηκε απόκλιση μεγαλύτερη από 20% μεταξύ του πειραματικού μοριακού βάρους κατά αριθμόν ( $M_n$ ), και του θεωρητικά υπολογιζόμενου μοριακού βάρους ( $M_{\text{θεωρητικό}}$ ). Για τον συγκεκριμένο πολυμερισμό  $M_{\text{θεωρητικό}} \approx 80000$  kg/mol,  $M_n = 45$  kg/mol. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις, κυρίως όταν το  $M_n > 60$  kg/mol, όπου η κατανομή ήταν  $\mathcal{D} > 1.3$  ακολουθήσε η τεχνική της κλασματοποίησης σε σύστημα διαλύτη/μή διαλύτη, τολουόλιο (1% w/V) / μεθανόλη, μέχρι να μειωθεί η κατανομή. Στο σχήμα (28) δίνεται γραφικά η παραπάνω πορεία καθώς και το τελικό στάδιο σχηματισμού του νανοσωματιδίου.

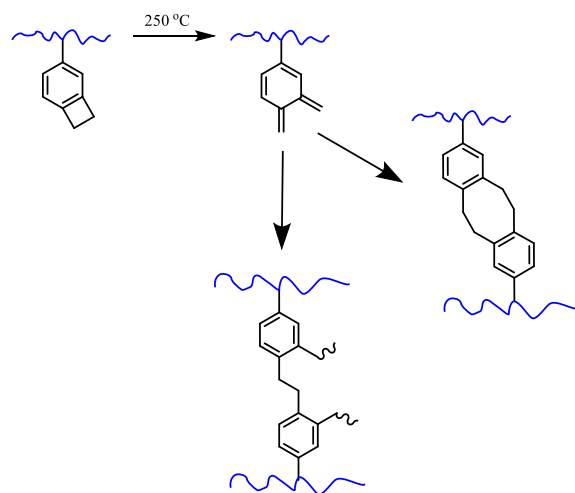
### 3.7.2 Ενδομονομοριακή θερμική αντίδραση, μεταξύ των μονάδων BCB των γραμμικών πολυμερών PS-co-PBCB, υπό αδρανείς συνθήκες σε υψηλή θερμοκρασία και αραίωση, προς σχηματισμό των αντίστοιχων νανοσωματιδίων.

Ο σχηματισμός των SCNPs πραγματοποιήθηκε με διαλυτοποίηση του αντίστοιχου γραμμικού πολυμερούς PS-co-PBCB σε απαλλαγμένο από υγρασία διαλύτη βενζυλαιθέρα περίπου 0.3 gr γραμμικού πολυμερούς σε 250 mL βενζυλαιθέρα (καλός διαλύτης με πολύ υψηλό σημείο ζέσης, 298 °C) και ακολούθως στάγδην προσθήκη του διαλύματος σε διαλύτη βενζυλαιθέρα (~600 mL), αφού έχει προηγηθεί 2 ώρες purging με αργό για αποκλεισμό κάθε ίχνους οξυγόνου, υπό αδρανείς συνθήκες με συνεχή ροή αργού στους 250 °C (Εικόνα 64)<sup>6</sup>. Η σκέψη για την κυκλοποίηση βασίζεται στο ότι τα BCBs μπορούν να μετατραπούν στο δραστικό ο-κινोδιμεθάνιο, γνωστό και ως ο-ξυλυλένιο (o-xylylene), σε θερμοκρασίες πάνω από τους 200 °C. Το ο-κινοδιμεθάνιο μπορεί επίσης να αναπαρασταθεί ως δομή συντονισμού και ως μια εξαιρετικά σταθεροποιημένη δίριζα (Σχήμα 29).



**Σχήμα 29:** Διάφορες ηλεκτρονικές δομές του ο-κινοδιμεθάνιου.

Αυτό το πολύ δραστικό είδος υφίσταται εύκολα δια- και ενδομοριακές [4 + 4] αντιδράσεις Diels-Alder (Σχήμα 30) με διάφορα διενόφιλα προς παραγωγή πολυκυκλικών ενώσεων με υψηλή σταθερότητα, όπως το κυκλοοκταδιένιο. Η μεγάλη αραιώση των διαλυμάτων περίπου 0.3 gr στα 850 mL διαλύτη εξασφαλίζει την ενδομοριακή αντίδραση των BCB με αποτέλεσμα το σχηματισμό μονομοριακών καλά καθορισμένων νανοσωματιδίων και κυκλικών ενώσεων .

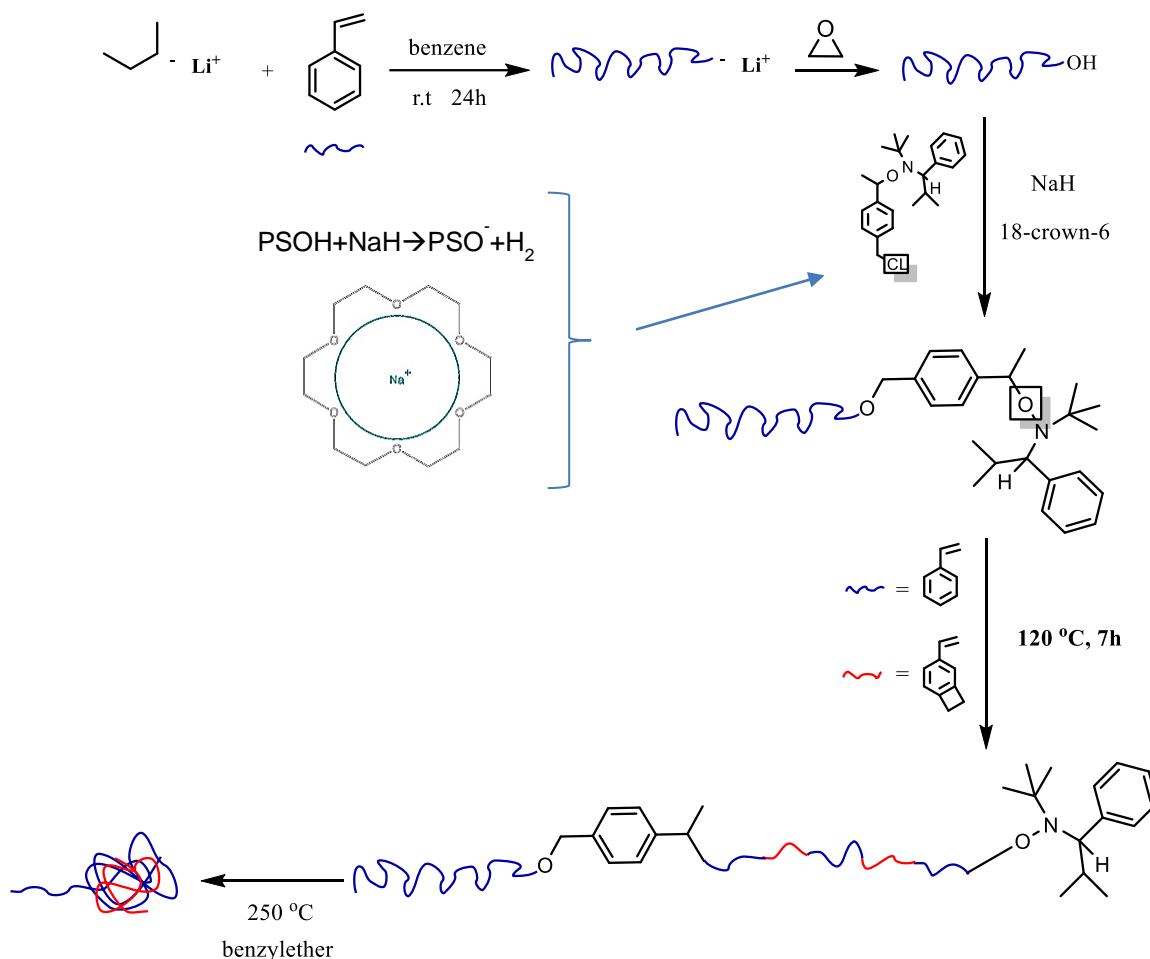


**Σχήμα 30:** Ενδομοριακή αντίδραση [4+4] Diels Alder σε πολύ μεγάλη αραιώση του 4-BCB, κύριο προϊόν (δεξιά)-παραπροϊόν (αριστερά κάτω).



**Εικόνα 64:** Πειραματική διάταξη σχηματισμού νανοσωματιδίων και κυκλικών σε διαλύτη διβενζυλαιθέρα σε θερμοκρασία 250 °C και αποστακτική συσκευή διαλυτών πολύ υψηλού σημείου ζέσεως (Home made).

### 3.7.3 Σύνθεση γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail).



**Σχήμα 31:** Πορεία σύνθεσης μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS-*b*-(PS-*co*-PBCB).

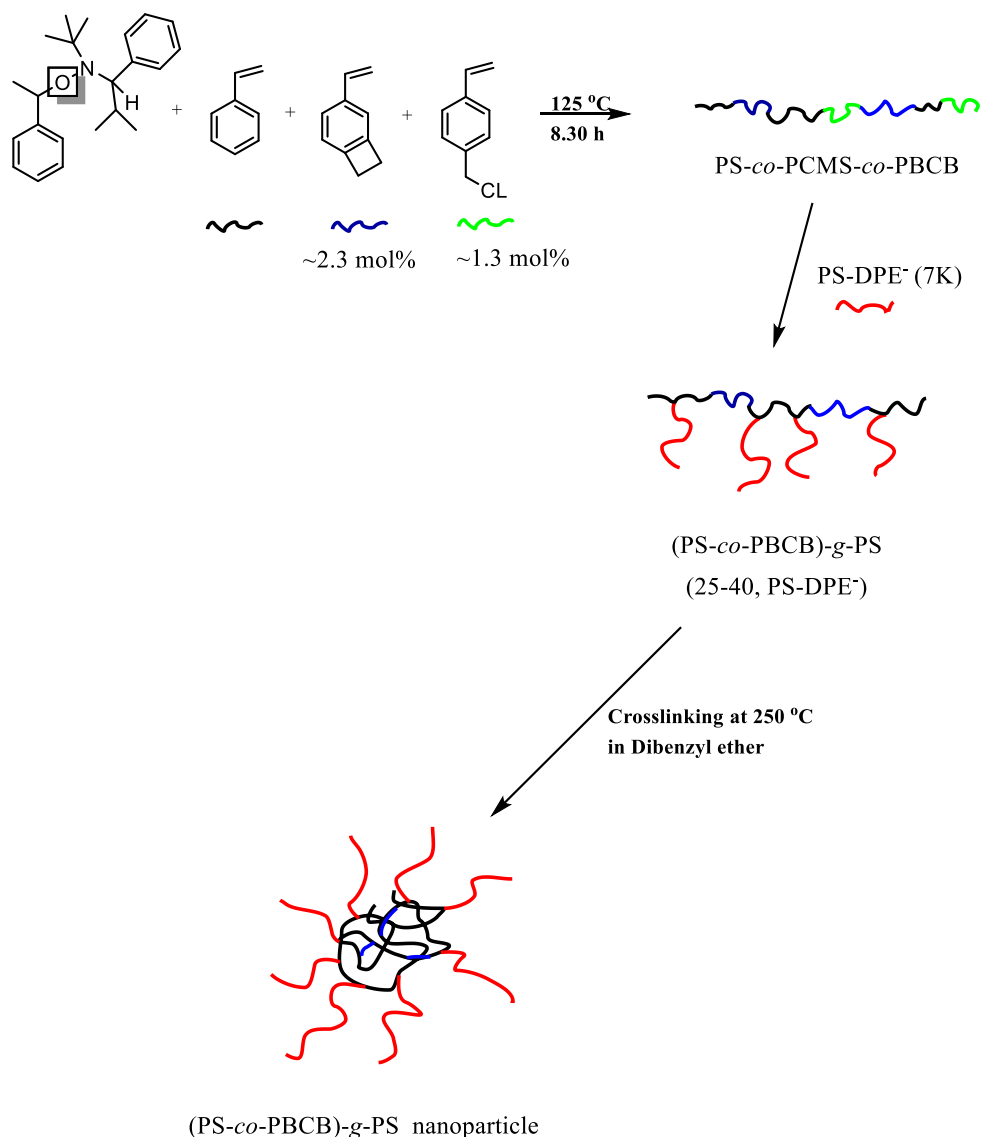
Αρχικά, συντέθηκε το γραμμικό πολυστυρένιο με ακραία ομάδα υδρόξυ, με ανιοντικό πολυμερισμό. Σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) έγινε διάλυση απαρχητή *s*-BuLi (0.7 M in benzene, 1.136 mL, 0.795 mmol) και στυρενίου (5.53 gr, 0.053 mol). Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Στη συνέχεια προστέθηκε 50 mol% περίσσεια αιθυλενοξειδίου ως προς τον απαρχητή και ο πολυμερισμός τερματίστηκε με οξινισμένη μεθανόλη. Το τελικό προϊόν καταβυθίστηκε σε παγωμένο εξάνιο (n-Hexane), έπειτα διηθήθηκε σε χωνί Buchner και ξηράθηκε στη γραμμή κενού. Πήραμε λευκό στερεό πολυμερές ( $m=5.40$  gr) με μοριακά χαρακτηριστικά  $M_n=7166$  kg/mol,  $D=1.07$ .

Ακολουθώντας<sup>52</sup>, υπό σταθερή ροή αργού διαλύθηκαν σε άνυδρο THF (2.8mL), PS-OH (0.5 g, 0.28 mmol), αιθέρας 18-στέμμα-6 (18-crown-6, 2.8 mg) και ακολούθησε προσθήκη, με αργό ρυθμό, υδρίδιου του νατρίου (NaH, 0.014 gr, 1.25 mmol). Μετά την πάροδο 20', προστέθηκε η υποκατεστημένη χλωρομέθυλο αλκοξαμίνη (chloromethyl-substituted alkoxyamine) (0.105 gr, 0.28 mmol) και το μίγμα αφέθηκε να αντιδράσει στους 65 °C για 20h υπό επαναροή. Ακολουθώντας προστέθηκαν μερικές σταγόνες νερού, για απενεργοποίηση της περίσσειας του NaH, και το μίγμα ξηράθηκε στη γραμμή κενού. Το προϊόν διαλύθηκε σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο και καταβυθίστηκε σε παγωμένη μεθανόλη. Τέλος, με κατεργασία λυοφιλίωσης (freeze drying) με βενζόλιο πάρθηκε ο τελικός μακροαπαρχτής της αλκοξαμίνης. (0.4 gr).

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία ριζικού πολυμερισμού όπως για το PS-co-PBCB, με ποσότητες, μακροαπαρχτή (0.038 mmol, 0.274 gr), St (8.7 mmol, 0.906 gr) και 4VBCB (1.84 mmol, 0.24 gr). Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 125 °C για 7h. Επειδή υπήρχαν παραπροϊόντα (~7% διμερές και ~22% μακροαπαρχτή ή και υδροξυ-πολυστερένιο, Origin) που δεν αντέδρασε, το πολυμερές κλασματοποιήθηκε σε σύστημα διαλύτη/μη διαλύτη (τολουόλιο/μεθανόλη). Ακολουθώντας έγινε συλλογή των κλασμάτων, καταβύθιση τους σε παγωμένη μεθανόλη, διήθηση σε χωνί Buchner, και λυοφιλίωση με βενζόλιο. Πήραμε 0.7 gr λευκού στερεού γραμμικού πολυμερούς με μοριακά χαρακτηριστικά  $M_n=47$  kg/mol,  $D=1.2$ .

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μετατροπή του γραμμικού PS-*b*-(PS-co-PBCB) μέσω θερμικής κυκλοπροσθήκης Diels-Alder, σε αδρανείς συνθήκες και σε μεγάλη αραιώση στο αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail). Η πορεία που ακολουθήθηκε τόσο σε συνθήκες, όσο και σε ποσότητες ήταν η ίδια με αυτή των PS-co-PBCB SCNPs (παράγραφος 3.7.2). Στο σχήμα 31 αποτυπώνεται γραφικά η παραπάνω πορεία.

**3.7.4 Σύνθεση του γραμμικού συμπολυμερούς PS-co-PCMS-co-PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS-co-PBCB)-g-PS με την μέθοδο “εμβολιασμός σε” και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστυρενίου.**



**Σχήμα 32:** Πορεία σύνθεσης μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστυρενίου.

Αρχικά, έγινε η σύνθεση της κύριας αλυσίδας PS-co-PCMS-co-PBCB, με NMP<sup>129,130</sup>, με απαρχηγή αλκοξυαμίνη [N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)-O-(1-phenylethyl) hydroxylamine] ( $4.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ) και τυχαίο συμπολυμερισμό των μονομερών St (0.062 mol), 4VBCB (0.0018 mol) και CMS (χλωρομέθυλο στυρένιο) (0.0012 mol) στους 125 °C για 8.30 h. Επειδή η κατανομή ήταν αρκετά μεγάλη ( $D=2.8$ ), ακολούθησε κλασματοποίηση σε σύστημα τολουόλιο/μεθανόλη, όπου πάρθηκαν αρκετά κλάσματα μικρότερων κατανομών. Αυτό που

χρησιμοποιήθηκε για τη συνέχιση του πειράματος ήταν το κλάσμα με μοριακά χαρακτηριστικά ( $M_n=155 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.3$ ,  $m=0.66 \text{ gr}$ ). Ενώ από την ανάλυση του φάσματος  $^1\text{HNMR}$ , τα ποσοστά των μονομερών στο γραμμικό PS-co-PCMS-co-PBCB βγήκαν  $\sim 2.3 \text{ mol\% BCB}$  και  $\sim 1.3 \text{ mol\% CMS}$ .

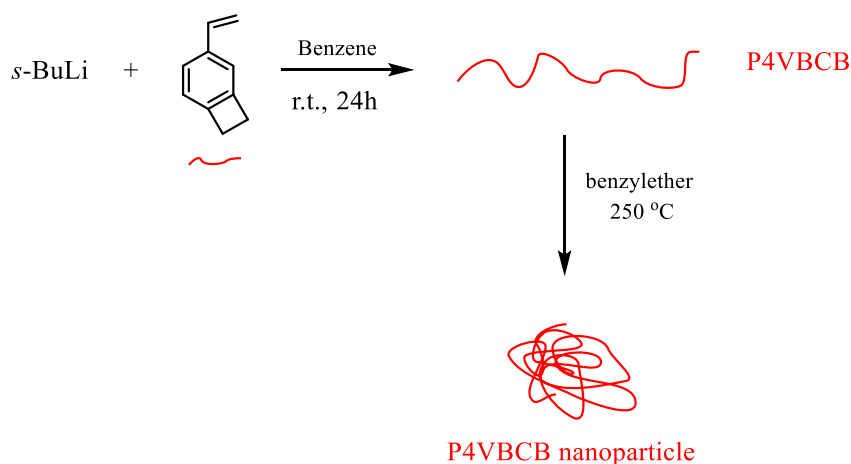
Στη συνέχεια έγινε η σύνθεση με ανιοντικό πολυμερισμό σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) και απαρχητή *s*-BuLi, ζωντανού PS, το οποίο τερματίστηκε με DPE (1,1 διφαινυλο-αιθυλένιο) ( $M_n=7 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.05$ ).

Ακολούθησε καθαρισμός του PS-co-PCMS-co-PBCB (0.66 gr) με λυοφιλίωση (freeze drying) σε διαλύτη βενζόλιο ( $\sim 10 \text{ wt\%}$ ) και εν συνεχεία, διάλυση του καθαρού πολυμερούς σε THF ( $\sim 10 \text{ mL}$ ). Έπειτα, πραγματοποιήθηκε αντίδραση εμβολιασμού (grafting to) του ζωντανού PS στην κύρια αλυσίδα στους  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  μέχρι που το διάλυμα πήρε μία ανοιχτή κόκκινη χροιά από την περίσσεια του ζωντανού κλάδου. Παρέμεινε υπό ανάδευση στους  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  για 12 h όπου αποχρωματίστηκε πλήρως και ακολούθησε νέα προσθήκη κλάδου, μέχρι σταθεροποίησης της ανοιχτής κόκκινης χροιάς, λόγω ελάχιστης περίσσειας του. Είναι αξιοσημείωτο ότι σε αυτές τις συνθήκες (κενό,  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) οι αντιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ χλωρίου και λιθίου ελαχιστοποιούνται, ενώ η προσθήκη του DPE στο ζωντανό PS μειώνει πάρα πολύ τις αντιδράσεις διμερισμού μεταξύ των ζωντανών αλυσίδων ( $PSDPE^-$ ) που μπορούν να συμβούν, λόγω της παρουσίας του THF. Ακολούθησε καταβύθιση του μίγματος σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση σε φούρνο κενού ( $m=1.6 \text{ g}$ ). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση σε σύστημα τολουόλιο (1% w/v) / μεθανόλη προς απομάκρυνση της περίσσειας του κλάδου και ακολούθως ξήρανση με λυοφιλίωση σε διαλύτη βενζόλιο. (PS-co-PBCB)-*g*-PS ( $M_n=300 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.7$ ,  $m=1 \text{ g}$ ).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση μονομοριακής δικτύωσης του γραμμικού (PS-co-PBCB)-*g*-PS σύμφωνα με την παράγραφο (3.7.2). Διαλύθηκαν 0.3 gr εμβολιασμένου συμπολυμερούς σε 250 mL βενζυλαιθέρα, και στην συνέχεια έγινε στάγδιν προσθήκη του, υπό αδρανείς συνθήκες στους  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , σε 600 mL βενζυλαιθέρα. Λόγω της μεγάλης κατανομής του παραγόμενου νανοσωματιδίου ( $M_n^{apar} = 277 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.7$ ), ακολούθησε κλασματοποίηση του σε σύστημα τολουόλιο/μεθανόλη. Τελικά πάρθηκαν δύο κλάσματα SCNPs με μοριακά χαρακτηριστικά ( $M_n^{apar} = 165 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.19$ ,  $m=100 \text{ mg}$ ) και ( $M_n^{apar} = 320 \text{ kg/mol}$ ,  $I=1.5$ ,  $m=230 \text{ mg}$ ) και με αριθμό κλάδων μεταξύ 25 και 40. (Σχήμα 32).



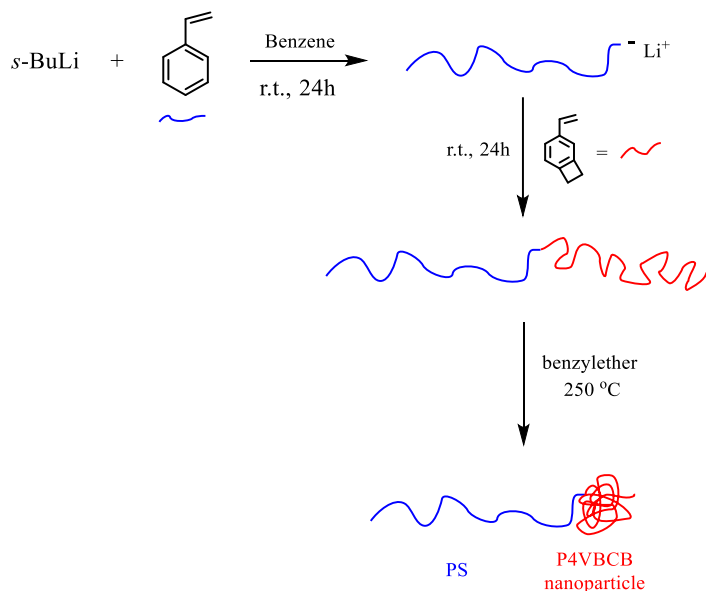
### 3.7.5 Σύνθεση του γραμμικού ομοπολυμερούς PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό, και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.



**Σχήμα 33:** Σύνθεση του γραμμικού ομοπολυμερούς PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό, και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.

Η σύνθεση του γραμμικού ομοπολυμερούς PBCB έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό<sup>131</sup> και τεχνικές υψηλού κενού, σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) με απαρχητή *s*-BuLi ( $4.2 \times 10^{-5}$  mol), 4VBCB (1.9 gr, 0.015 mol) και μεθανόλη ως τερματικό αντιδραστήριο για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε καταβύθιση του πολυμερούς σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση του στη γραμμή κενού. ( $M_n=47.5$  kg/mol,  $I=1.06$ ,  $m=1.8$  gr). Ακολούθησε η διαδικασία σχηματισμού του νανοσωματιδίου, όπως περιγράφεται στην παράγραφο (3.7.2), σύμφωνα με την οποία γραμμικό PBCB (0.3 gr) διαλύθηκε σε 250 mL βενζυλαιθέρα και ακολούθησε στάγδην προσθήκη του σε 600 mL βενζυλαιθέρα στους 250 °C, υπό ροή Ar. Κατά την παραπάνω αντίδραση, και παρά την μεγάλη αραίωση, σχηματίστηκαν διμερή και τριμερή παραπροϊόντα. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν κλασματοποιήσεις σε συστήματα τολουόλιο (1% w/v)/μεθανόλη και τολουόλιο (1% w/v)/*n*-Εξάνιο για καθαρισμό του νανοσωματιδίου από τα παραπροϊόντα, χωρίς όμως αποτέλεσμα.

### 3.7.6 Σύνθεση κατά συστάδες γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-PBCB με ανιοντικό πολυμερισμό και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail).



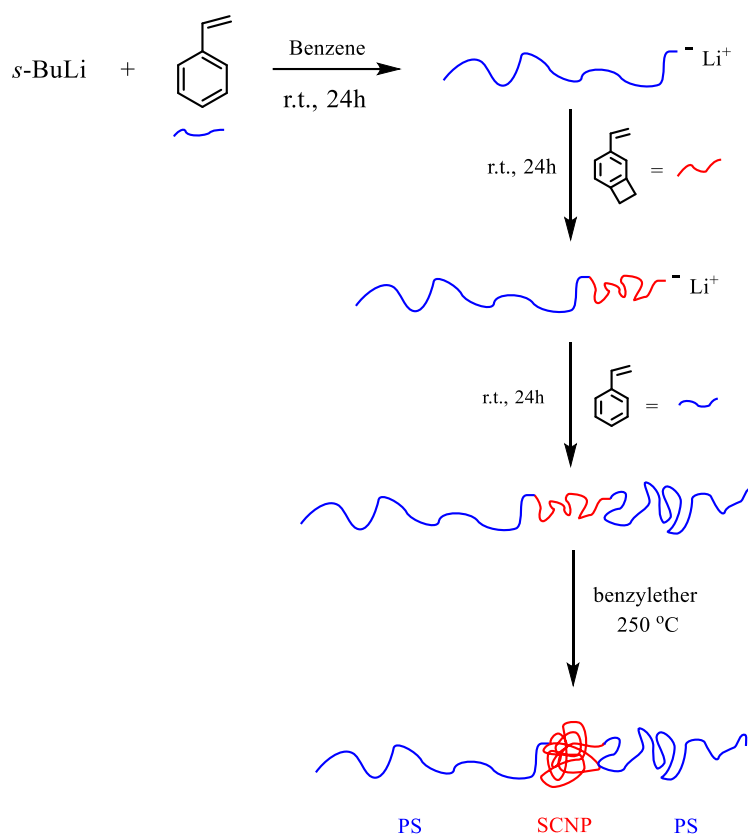
**Σχήμα 34:** Πορεία σχηματισμού μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS-*b*-PBCB.

Για τη σύνθεση του γραμμικού συμπολυμερούς κατά συστάδες PS-*b*-PBCB χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού<sup>35,127,132</sup> και οι τεχνικές υψηλού κενού. Σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) διαλύθηκαν σταδιακά, στυρένιο (0.9 gr, 8.7 mmol) και στη συνέχεια απαρχητής *s*-BuLi ( $5.8 \times 10^{-5}$  mol) και το διάλυμα από άχρωμο έγινε κίτρινο, εξαιτίας του σχηματισμού ζωντανών άκρων πολυστυρενίου (PS<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>). Το σύστημα αφέθηκε για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση και αφού έγινε συλλογή δειγματολήπτη ακολούθησε η προσθήκη του 4VBCB (0.8 gr, 6.24 mmol) συνοδευόμενη με αλλαγή χρώματος σε βαθύ κόκκινο, λόγω των ενεργών άκρων (PBCB<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>). Μετά από την πάροδο 24 ωρών έγινε τερματισμός του πολυμερισμού με μεθανόλη. Ακολούθησε καταβύθιση σε κρύα μεθανόλη, διήθηση σε χωνί Buchner και ξήρανση στη γραμμή κενού. Τα μοριακά χαρακτηριστικά της μεν αλυσίδας PS είναι ( $M_n=17$  kg/mol,  $\bar{D}=1.07$ ), του δε γραμμικού PS-*b*-PBCB είναι ( $M_n=31$  kg/mol,  $\bar{D}=1.2$ ).

Ακολούθησε η αντίδραση σχηματισμού του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, με βάση την παράγραφο (3.7.2), όπου γραμμικό PS-*b*-PBCB (0.36

gr) διαλύθηκε σε 250 mL βενζυλαιθέρα και ακολούθησε στάγδην προσθήκη του σε 600 mL βενζυλαιθέρα, στους 250 °C, υπό αδρανείς συνθήκες. Εν συνεχεία, λόγω δημιουργίας διμερών και τριμερών, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση (0.8 gr) σε σύστημα τολουόλιο (1% w/v) / μεθανόλη για να πάρουμε τελικά το καθαρό νανοσωματίδιο ( $m=0.27$  g,  $M_n^{app} = 16.4$  kg/mol,  $D=1.2$ ).

### 3.7.7 Σύνθεση τρισυσταδικών πολυμερών PS-*b*-PBCB-*b*-PS με ανιοντικό πολυμερισμό και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails).



**Σχήμα 35:** Σύνθεση τρισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PBCB-*b*-PS με ανιοντικό πολυμερισμό και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails).

Με χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού και τεχνικές υψηλού κενού, έγινε η σύνθεση τριών γραμμικών τρισυσταδικών πολυμερών PS-*b*-PBCB-*b*-PS<sup>40,41,127,131</sup>. Αρχικά, σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) έγινε διάλυση στυρενίου (8.73 mmol) και απαρχητή  $s\text{-BuLi}$  (0.0225 mmol). Το διάλυμα, λόγω της άμεσης

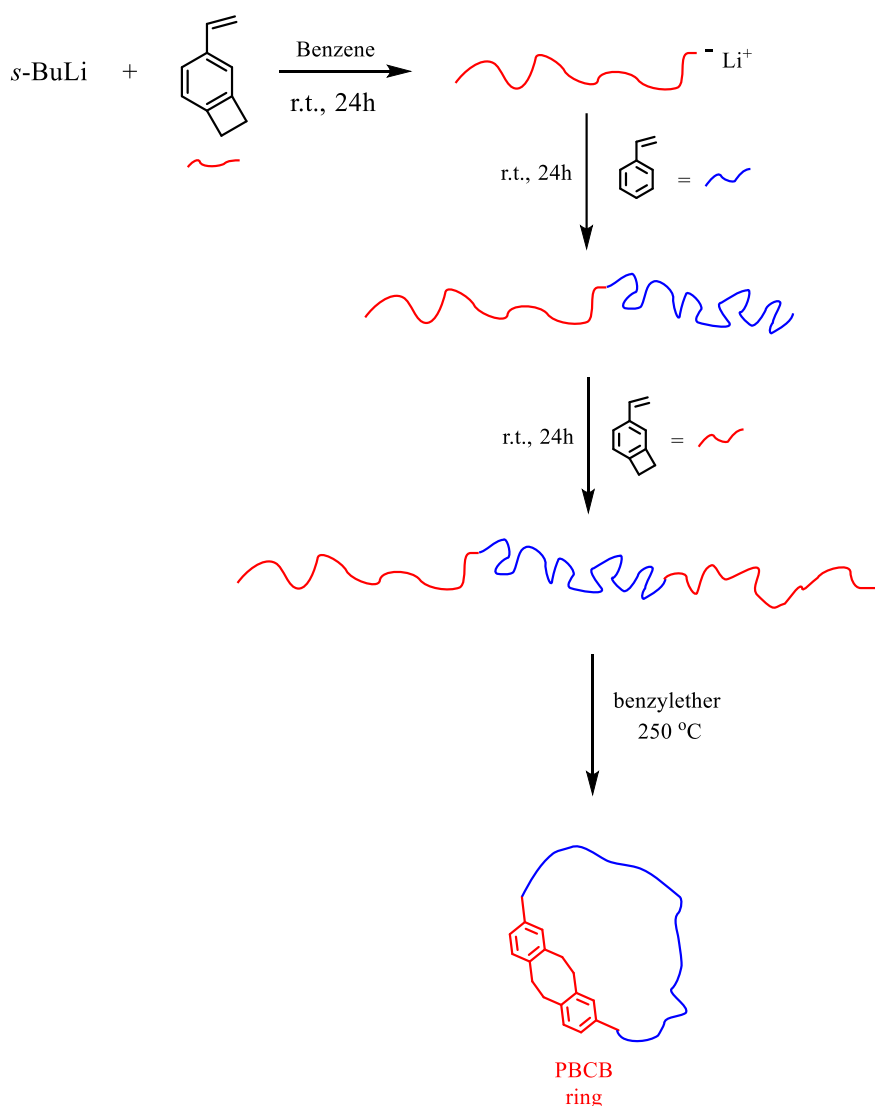
έναρξης του πολυμερισμού και σχηματισμού ( $PS^-Li^+$ ), χρωματίστηκε κίτρινο και μετά την πάροδο 24 h σε θερμοκρασία δωματίου, έγινε προσθήκη του μονομερούς 4VBCB (3.8 mmol) και αλλαγή χρώματος σε βαθύ κόκκινο. Ακολούθησε, μετά την πάροδο 24 h, θέρμανση του διαλύματος σε υδρόλουτρο στους 40 °C – 50 °C για ~10', προς ενεργοποίηση των άκρων των ( $PS - b - PBCB^-Li^+$ ) (ώστε να συνεχιστεί ζωντανά ο πολυμερισμός) και σπάσιμο της δεύτερης αμπούλας στυρενίου (10.5 mmol) με ταυτόχρονη αλλαγή του χρώματος σε πορτοκαλί. Μετά από 24 h πραγματοποιήθηκε τερματισμός του πολυμερισμού με μεθανόλη και αποχρωματισμός του διαλύματος. Ακολούθησε καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση στη γραμμή κενού. Δειγματολήπτες συλλέχθηκαν σε όλα τα στάδια προς πλήρη χαρακτηρισμό του τελικού πολυμερούς. Το στερεό λευκό πολυμερές φυλάχθηκε στους 2 °C. PS-*b*-PBCB-*b*-PS (α) (17 kg/mol - 14 kg/mol - 18 kg/mol)  $M_n=49$  kg/mol,  $\bar{D}=1.11$  (β) (43 kg/mol – 13 kg/mol – 50 kg/mol)  $M_n=106$  kg/mol,  $\bar{D}=1.12$  (γ) (133 kg/mol – 13 kg/mol – 160 kg/mol)  $M_n=306$  kg/mol,  $I=1.17$ .

Ακολούθησε αραίωση του γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS (0.3 gr) σε 250 mL διβενζυλαιθέρα και στάγδην προσθήκη του σε 600 mL διβενζυλαιθέρα στους 250 °C, υπό συνεχόμενη ροή Ar (παράγραφος 3.7.2). Σε αυτές τις συνθήκες, πραγματοποιήθηκε μονομοριακή θερμική κυκλοπροσθήκη τύπου [4+4] Diels Alder μεταξύ των BCB και σχηματισμός των μονομοριακών νανοσωματιδίων με δύο αλυσίδες PS (0.28 gr). Στο σχήμα 35 δίνεται γραφικά η παραπάνω πορεία καθώς και το τελικό στάδιο σχηματισμού του μονομοριακού νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS.

### **3.7.8 Σύνθεση κατά συστάδες γραμμικών πολυμερών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB και PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB-*b*-PBD με ανιοντικό πολυμερισμό, και των αντίστοιχων κυκλικών δομών.**

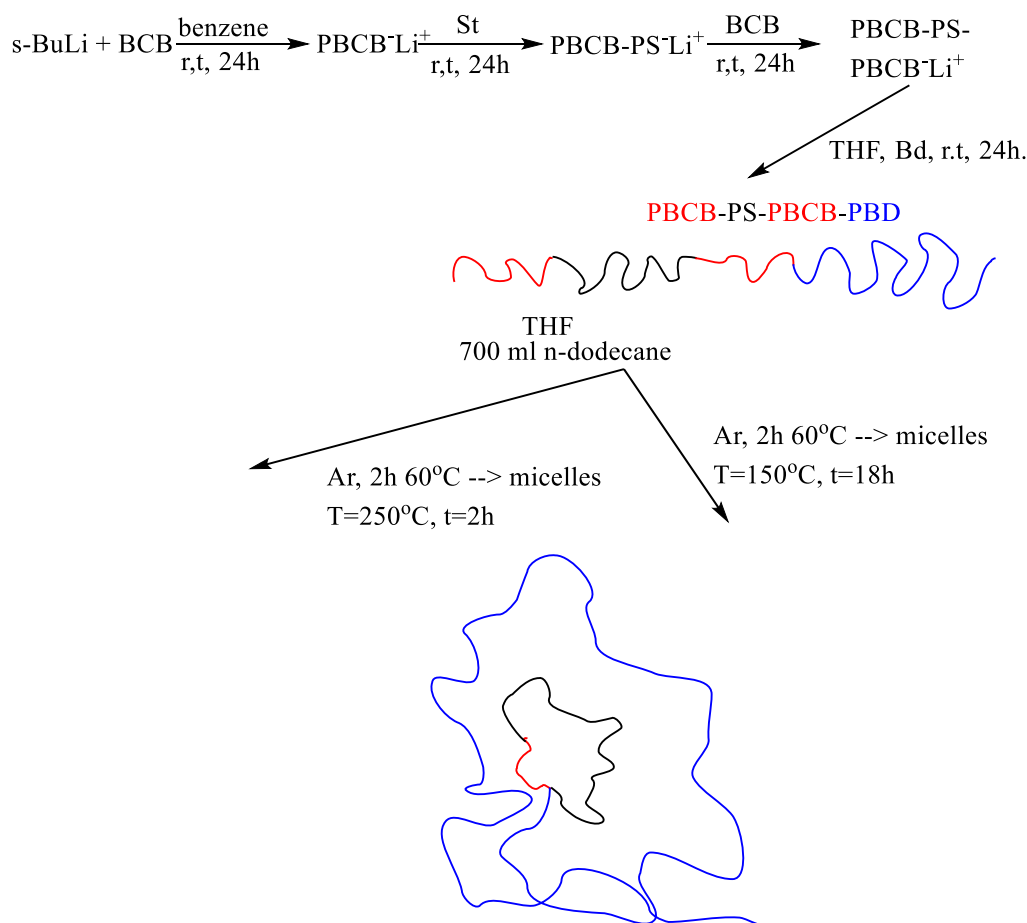
Έγινε σύνθεση του τρισυσταδικού πολυμερούς PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB<sup>127</sup> με ανιοντικό πολυμερισμό σε θερμοκρασία δωματίου και τεχνικές υψηλού κενού. Σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) έγινε αρχικά, διάλυση μονομερούς 4VBCB (3.7 mmol) και απαραίτητη *s*-BuLi (0.248 mmol) και το διάλυμα από άχρωμο πήρε μία βαθιά κόκκινη χροιά. Μετά την πάροδο 24 h το διάλυμα θερμάνθηκε στους ~40 °C για ~10', για την κινητική ενεργοποίηση των ζωντανών άκρων ( $PBCB^-Li^+$ ), και

ακολούθησε προσθήκη St (26 mmol) συνοδευόμενη με αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πορτοκαλί. 24 h αργότερα έγινε προσθήκη νέας ποσότητας 4VBCB (3.7 mmol) και μετά την πάροδο 24 h ο πολυμερισμός τερματίστηκε με απεσταγμένη μεθανόλη. Ακολούθησε καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση σε γραμμή κενού. Έγινε συλλογή δειγματοληπτών (PBCB, PBCB-*b*-PS) στα αντίστοιχα στάδια πολυμερισμού, για τον πλήρη χαρακτηρισμό του γραμμικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (1.3k-12.5k-1.3k g/mol)  $m=3.5$  gr,  $M_n=15$  kg/mol,  $\bar{D}=1.13$ .



**Σχήμα 36:** Πορεία σχηματισμού κυκλικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB.

Στην συνέχεια, για τον σχηματισμό του αντίστοιχου κυκλικού μορίου, διαλύθηκαν 0.3 gr γραμμικού τρισυσταδικού πολυμερούς σε 250 mL βενζυλαιθέρα και ακολούθησε στάγδην προσθήκη τους σε 600 mL βενζυλαιθέρα υπό αδρανείς συνθήκες, και θερμοκρασία 250 °C (παράγραφος 3.7.2). Λόγω παρουσίας γραμμικών και διμερών προσμίξεων τα κυκλικά προϊόντα κλασματοποιήθηκαν αρχικά σε σύστημα τολουόλιο (1% w/v)/μεθανόλη και στην συνέχεια έγιναν προσπάθειες με υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC) για τον πλήρη καθαρισμό τους, αλλά χωρίς αποτέλεσμα (Σχήμα 36).



**Σχήμα 37:** Πορεία σχηματισμού κυκλικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB-*b*-PBD (PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB κυκλικό με μία αλυσίδα PBD).

Το 1983 ο J.Roovers<sup>66</sup> διατύπωσε ότι, όταν η αντίδραση κυκλοποίησης πραγματοποιείται σε  $\theta$  διαλύτη, αναμένουμε πιο συμπαγή φύση του πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς και μικρότερη τιμή γυροσκοπικής ακτίνας ( $R_g$ ) από ότι σε ένα καλό διαλύτη, καταλήγοντας σε υψηλότερο ποσοστό κυκλικού πολυμερούς. Με βάση τα παραπάνω, συντέθηκε το γραμμικό πολυσυσταδικό πολυμερές

PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB-*b*-PBD (BD: βουταδιένιο). Η σκέψη είναι η δημιουργία αρχικά μονομοριακών μικκυλίων σε εκλεκτικό για το PBD διαλύτη, *n*-δωδεκάνιο, έτσι ώστε το PBCB<sup>(1)</sup>-*b*-PS-*b*-PBCB<sup>(2)</sup>- να βρίσκεται σε μεγάλο περιορισμό στο εσωτερικό του μονομοριακού μικκυλίου και η πιθανότητα, τα PBCB<sup>(1)</sup> και PBCB<sup>(2)</sup> να αντιδράσουν μέσω μιας μονομοριακής θερμικής κυκλοπροσθήκης, να είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή του γραμμικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB σε καλό διαλύτη. Μετά τον σχηματισμό του κυκλικού με μία αλυσίδα PBD, η απομάκρυνση του πολυβουταδιενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με οζωνόλυση δίνοντας το καθαρό κυκλικό πολυμερές. Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε μόνο η σύνθεση του γραμμικού τετρασυσταδικού πολυμερούς (Σχήμα 37).

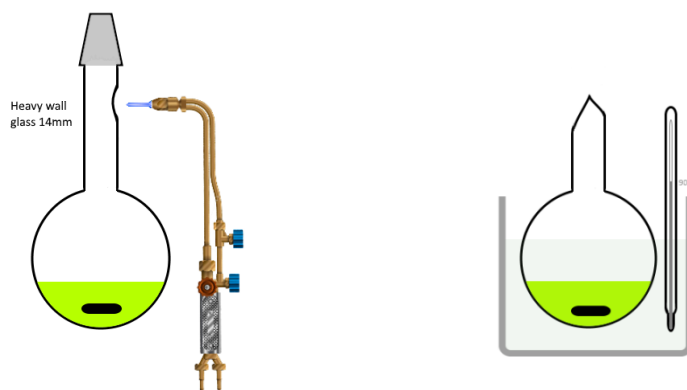
Αναλυτικότερα, η σύνθεση του γραμμικού κατά συστάδες συμπολυμερούς PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό και τεχνικές υψηλού κενού. Αρχικά σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) και θερμοκρασία δωματίου διαλύθηκαν 4VBCB (1.2 mmol, 0.15 gr) και απαρχητής *s*-BuLi (0.12 mmol) με ταυτόχρονη αλλαγή χρώματος σε βαθύ κόκκινο. Μετά από 15 ώρες το διάλυμα θερμάνθηκε στους ~40 °C για ~10', για την κινητική ενεργοποίηση των ζωντανών άκρων (PBCB<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>), και ακολούθησε προσθήκη St (28.8 mmol, 3 gr) και αλλαγή χρώματος σε ανοιχτό κίτρινο, ενώ 24h αργότερα έγινε προσθήκη νέας ποσότητας 4VBCB (1.2 mmol, 0.15 gr) με αλλαγή του χρώματος σε βαθύ κόκκινο και παραμονή 15 h για ολοκλήρωση της αντίδρασης. Τέλος έγινε προσθήκη βουταδιενίου (91.8 mmol, 5gr) με παρατηρούμενη αλλαγή χρώματος σε υποκίτρινο και μετά από 24h τερματισμός του πολυμερισμού με μεθανόλη. Ακολούθησε καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση σε γραμμή κενού (*m*=8 gr). Έγινε συλλογή δειγματοληπτών σε όλα τα ενδιάμεσα βήματα, για τον πλήρη χαρακτηρισμό του πολυμερούς.  $M_n=47034$  kg/mol,  $D=1.01$  [PBCB(0.4 kg/mol)-*b*-PS(11 kg/mol)-*b*-PBCB(0.4 kg/mol)-*b*-PBD(35 kg/mol)].

### 3.7.9 Σύνθεση γραμμικού πολυμερούς $\Xi$ -PS-N<sub>3</sub> με ATRP και κυκλικού PS με αντίδραση “κλικ”.

#### 3.7.9.1 Σύνθεση $\Xi$ -PS-Br

Σε συσκευή πολυμερισμού προσαρμόστηκε υαλουργικά αμπούλα στυρενίου (9.09 gr, 0.087 mol). Στη συνέχεια έγινε προσθήκη υπό ροή αργού τεφλονένιου

αναδευτήρα, ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol) απαρχηγή propargyl 2-bromoisobutyrate (I), ( $1,8 \times 10^{-4}$  mol) CuBr (ο οποίος έχει πλυθεί δύο φορές με οξικό οξύ (98%) και ακετόνη και φυλάσσεται σε σκούρο μπουκάλι σε αδρανή ατμόσφαιρα, glove box) και ( $1,8 \times 10^{-4}$  mol) PMDETA,  $[I]:[CuBr]:[PMDETA]=1:1/2:1/2$  mol<sup>37</sup>. Στη συνέχεια η συσκευή προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού, ακολούθησε πάγωμα με υγρό άζωτο και απαέρωση. Έπειτα έγινε διάνοιξη της αμπούλας του στυρενίου, απόσταξη του στυρενίου στον αντιδραστήρα και απομάκρυνση της αμπούλας με υαλουργία. Μετά από τρεις κύκλους παγώματος και απαέρωσης και αφού έγινε απομάκρυνση του συστήματος από τη γραμμή κενού με θερμική σύντηξη (εικόνα 65, αριστερά), παρέμεινε υπό ανάδευση για 20' και βυθίστηκε σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο στους 90 °C για 4:30 h (εικόνα 65, δεξιά). Ο πολυμερισμός τερματίστηκε ακαριαία με πάγωμα του αντιδραστήρα. Στη συνέχεια έγινε διάλυση του πολυμερούς σε THF και πέρασμα από στήλη ουδέτερης Alumina για απομάκρυνση της περίσσειας του μεταλλικού άλατος. Τέλος, ακολούθησε καταβύθιση του πολυμερούς σε μεγάλη περίσσεια μεθανόλης, χωνί Buchner και ξήρανση στην γραμμή κενού όλη την νύχτα. ( $m=3$  gr,  $M_n=15,5$  kg/mol,  $I=1,06$ ).



**Εικόνα 65:** Πειραματική διάταξη για πολυμερισμό ATRP υπό κενό.

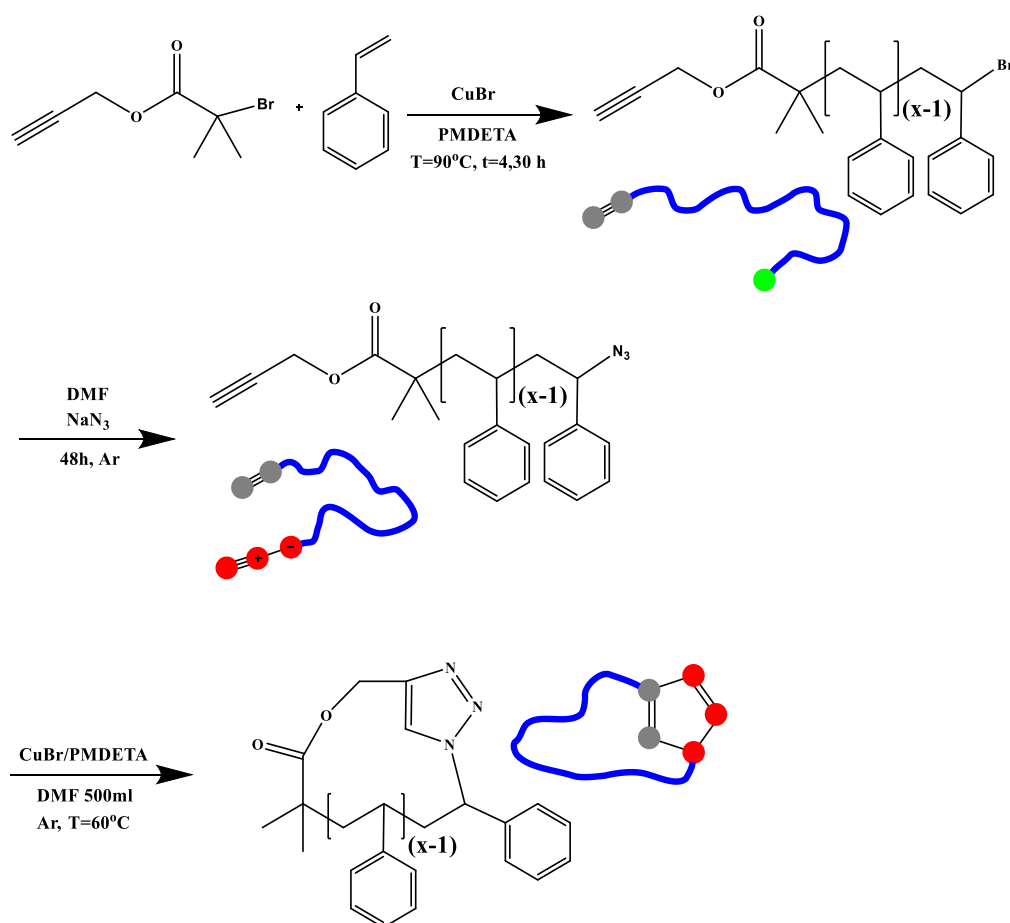
### 3.7.9.2 Σύνθεση $\equiv$ -PS- $N_3$ , Αζιδωποίηση

Σε σφαιρική φιάλη (50 mL) υπό ροή αργού εισήχθησαν DMF (5 mL) (απεσταγμένο από ενεργοποιημένα κόσκινα 4Å),  $NaN_3$  (0.2 mmol) και Br-PS- $N_3$  (~0.02 mmol). Το σύστημα αφέθηκε για 24 h υπό ροή αργού σε θερμοκρασία δωματίου για να ολοκληρωθεί η αντίδραση της αζιδωποίησης. Στη συνέχεια έγινε καταβύθιση σε περίσσεια παγωμένης μεθανόλης και ξήρανση στη γραμμή κενού.

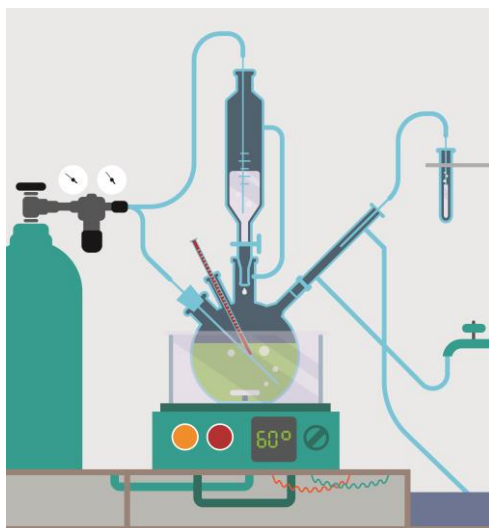


### 3.7.9.3 Σύνθεση κυκλικού PS, αντίδραση κλικ.

$\equiv$ -PS- $N_3$  (80 mg,  $\sim 5$   $\mu$ mol) διαλύθηκαν σε DMF (250 mL) υπό ροή αργού. Στην συνέχεια στήθηκε η πειραματική διάταξη του σχήματος 66. Και πάντα υπό ροή αργού έγινε απόχυση του διαλύματος  $\equiv$ -PS- $N_3$  στο χωνί ενώ στην τρίλαιμη σφαιρική (1L) προστέθηκαν 500 mL DMF (από κόσκινα 4 $\text{\AA}$ ), Cu(I)Br (20 mg, 0.13 mmol) και PMDETA (*N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylenetriamine) (49 mg, 0.28 mmol). Το όλο σύστημα αφέθηκε υπό ροή αργού υπό ανάδευση για 3 ώρες και στην συνέχεια σε θερμοκρασία 60 °C έγινε στάγδην (4 h) η προσθήκη του διαλύματος και το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για επιπλέον 24 h. Ακολούθησε συμπύκνωση του διαλύματος, επαναδιαλυτοποίηση σε THF και πέρασμα από ουδέτερη στήλη Alumina (aluminum oxide,  $Al_2O_3$ ) προς απομάκρυνση των αλάτων του χαλκού και εν συνεχεία συμπύκνωση, διάλυση σε THF και καταβύθιση σε περίσσεια παγωμένης μεθανόλης. Τέλος το κυκλικό προϊόν ξηράθηκε στη γραμμή κενού. ( $M_n=15.6$  kg/mol,  $D=1.07$ ).



**Σχήμα 38:** Μηχανισμός σύνθεσης κυκλικού πολυστυρενίου σε τρία στάδια α) ATRP, β) πυρηνόφιλης υποκατάστασης βρωμίου από αζίδιο, γ) κυκλοποίηση μέσω αντίδρασης “κλικ”.



**Εικόνα 66:** Πειραματική διάταξη αντίδρασης “κλικ”.

#### **3.7.9.4 Καθαρισμός κυκλικού PS από γραμμικές προσιμίξεις.**

Ο καθαρισμός έγινε στο εργαστήριο του καθηγητή Taihyun Chang (Department of Chemistry Pohang University of Science and Technology (POSTECH) Pohang, South Korea) με υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC)<sup>30</sup>.

#### **3.7.10 Σύνθεση αστερίων πολυστυρενίου.**

##### **3.7.10.1 Σύνθεση της δομής PS-Si-PS**

Αρχικά πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό σύνθεση ζωντανού κλάδου πολυστυρολιθίου  $PS^-Li^+$  σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v) και απαραίτητη *s*-BuLi (18.2 mmol) με κατάλληλη ποσότητα St (9.09 gr, 0.087 mmol). Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε σε 24h σε θερμοκρασία δωματίου ( $M_n=31$  kg/mol,  $I=1.05$ ). Στην συνέχεια, σε συσκευή εφοδιασμένη με δειγματολήπτες πραγματοποιήθηκε υπό κενό η μίξη του διχλωροδιμέθυλο σιλανίου ( $7.6 \cdot 10^{-5}$  mol) με ~5% κατά mol περίσσεια κλάδου PS (2.5 gr,  $8 \cdot 10^{-5}$  mol). Ανά 4 μέρες παίρνονταν δείγμα για χαρακτηρισμό με SEC μέχρι την ολοκλήρωση της υποκατάστασης των δύο χλωρίων από το ζωντανό κλάδο. Ο τερματισμός έγινε με μεθανόλη προς αποφυγή διμερισμού της περίσσειας των ζωντανών κλάδων κατά το άνοιγμα της συσκευής. Ακολούθησε κλασματοποίηση σε σύστημα τολουόλιο (1% w/v) / μεθανόλη, συμπύκνωση στην γραμμή κενού, διάλυση με THF και καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη. Ανακτήθηκε λευκό στερεό πολυμερές PS-Si-PS,  $m=2$  gr ( $M_n=62$  kg/mol,  $D=1.05$ ).

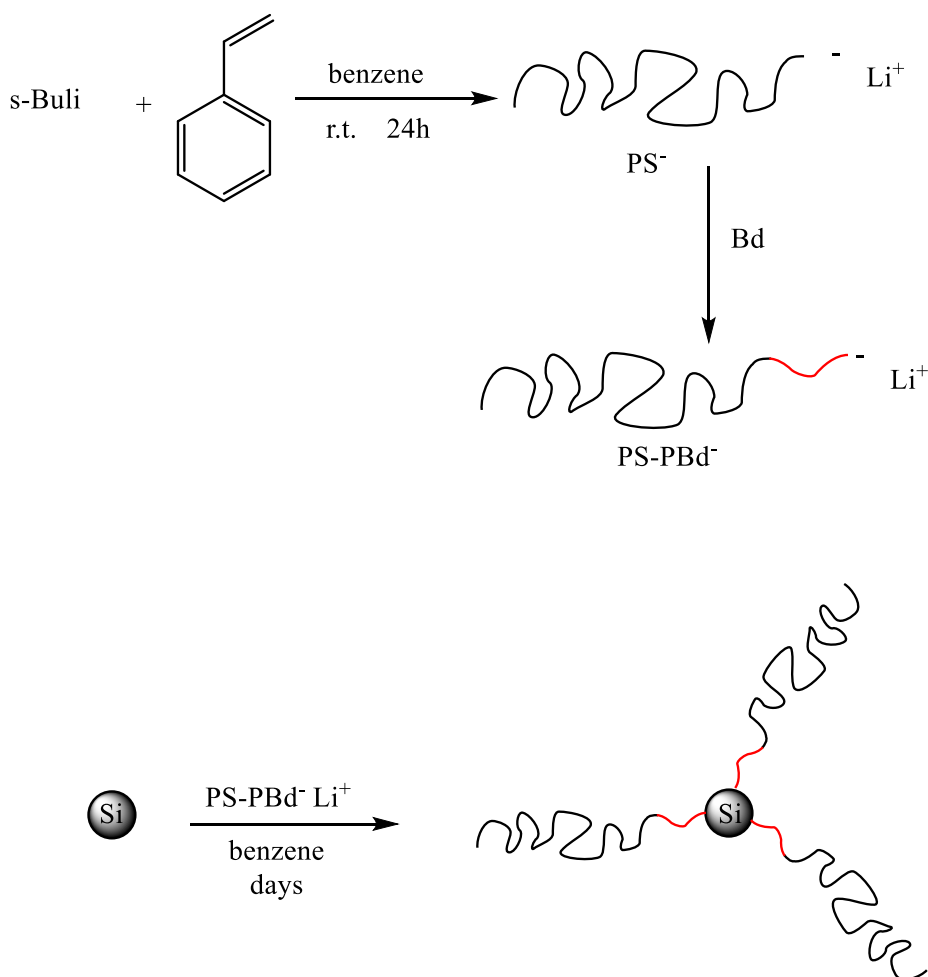
### 3.7.10.2 Σύνθεση αστεριών χλωροσιλανίου

Η σύνθεση<sup>133</sup> έγινε όπως και παραπάνω, με μόνη διαφορά ότι οι κλάδοι είχαν στο τέλος 3 ή 4 μονάδες βουταδιενίου για πιο εύκολη (λόγω μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης) υποκατάστασης των χλωρίων των σιλανίων. Οι ενώσεις του σιλανίου που χρησιμοποιήθηκαν για τις συνθέσεις ήταν:

Αστέρια με 3 κλάδους :  $(\text{Cl})_3\text{SiCH}_3$

Αστέρια με 4 κλάδους:  $(\text{CH}_3)(\text{Cl})_2\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3)$

Αστέρια με 6 κλάδους:  $(\text{Cl})_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{Cl})_3$



**Σχήμα 39:** Πορεία σχηματισμού αστεριών χλωροσιλανίου.

### **3.7.11 Σύνθεση πολυμερικών μιγμάτων, νανοσωματιδίων-γραμμικών πολυστυρενίων.**

#### **Πρωτόκολλο παρασκευής μιγμάτων διαλυτών νανοσωματιδίων με γραμμικά πολυστυρένια:**

Πορσελάνινο καψίδιο πλένεται με ακετόνη και στεγνώνεται με αέρα προς απομάκρυνση οποιασδήποτε σκόνης. Ζυγίζονται οι κατάλληλες ποσότητες γραμμικού πολυστυρενίου και νανοσωματιδίων και τοποθετούνται σε ποτήρι απαλλαγμένο από σκόνη. Στη συνέχεια προστίθεται διαλύτης THF με γυάλινη σύριγγα, που φέρει φίλτρο 22 μm PTFE, σε αναλογία 3mL διαλύτη για 80mg μίγματος. Αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να γίνει ομοιογενές το διάλυμα, και στην συνέχεια αποχύνεται μέσω φίλτρου 22 μm PTFE σε πορσελάνινο καψίδιο. Το καψίδιο τοποθετείται μαζί με ποτήρι με 40 mL THF κάτω από γυάλινη κάψα σε κλειστό απαγωγό και αφήνεται μέχρι να εξαμιστεί ο διαλύτης από το μίγμα. Στην συνέχεια ξηραίνεται στους 40 °C στη γραμμή κενού.

#### **Πρωτόκολλο παρασκευής μιγμάτων μη διαλυτών νανοσωματιδίων με γραμμικά πολυστυρένια:**

Όλα τα σκεύη που χρησιμοποιούνται είναι απαλλαγμένα από σκόνη. Σε vial τοποθετείται το γραμμικό πολυστυρένιο και από σύριγγα με φίλτρο 22 μm PTFE αποχύνεται THF σε αναλογία ~1:3 m/v. Σε άλλο προζυγισμένο vial, βάζεται 50% περισσότερη ποσότητα από την θεωρητικά υπολογιζόμενη του μη διαλυτού νανοσωματιδίου, ενώ από σύριγγα που φέρει φίλτρο 22 μm PTFE αποχύνεται ο διαλύτης THF. Στη συνέχεια τοποθετείται το φιαλίδιο (vial) με το νανοσωματίδιο στους υπερήχους για 1h. Κατόπιν αφήνεται το διάλυμα να ηρεμήσει για μερικά δευτερόλεπτα, και το θολό υπερκείμενο διάλυμα λαμβάνεται με πιπέτα και αποχύνεται στο διάλυμα του γραμμικού αφήνοντας πίσω το στερεό υπόλειμμα. Το νέο διάλυμα το βάζουμε σε λουτρό υπερήχων για 30' και με το που το βγάζουμε το αποχύνουμε κατευθείαν σε παγωμένη μεθανόλη. Ακολουθεί ξήρανση στους 40 °C σε φούρνο κενού. Μετά από την ξήρανση του vial με το εναπομείναν στερεό υπόλειμμα του νανοσωματιδίου, ζυγίζεται εκ νέου και έτσι από την διαφορά βρίσκουμε το ποσοστό του νανοσωματιδίου στο μίγμα. Συμπληρωματικά γίνεται θερμοστατική ανάλυση TGA στο μίγμα για πιο ακριβή υπολογισμό της αναλογίας μεταξύ γραμμικού-νανοσωματιδίου.

### **3.8 Χαρακτηρισμός πολυμερών**

#### **3.8.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC: Size-exclusion chromatography)**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο μας σε συσκευή που διαθέτει αντλία τύπου Waters, μοντέλο 510, θέση για εισαγωγή του δείγματος τύπου U6K, διαθλασίμετρο τύπου 401 και μία σειρά από στήλες συνεχούς πορώδους, με διαστάσεις που κυμαίνονταν από  $10^6$  ως  $10^3$  Å. Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκαν το τετραϋδροφουράνιο και το χλωροφόρμιο, με ταχύτητα ροής (παροχή) 1 mL / λεπτό. Το σύστημα βαθμονομήθηκε με χρήση πρότυπων πολυστυρενίων με μοριακά βάρη που κυμαίνονταν από 1000 ως 900000 g/mol. Επίσης μερικά δείγματα αναλύθηκαν στο εργαστήριο του καθηγητή Taihyun Chang με SEC σε στήλες από Polypore + Jordi Gel DVB Mixed + Waters DVB, με ταχύτητα ροής 0.7 mL/min, διαλύτη τετραϋδροφουράνιο, και τρεις ανιχνευτές διαφορικού δείκτη διάθλασης (RI), στατικής σκέδασης (LS, MALLS), και ιξωδόμετρο (ΔΡ).

#### **3.8.2 Υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης υψηλής πίεσης (RPLC: Reversed phase liquid chromatography)**

Το αντίστροφο της HPLC κανονικής φάσης, είναι η HPLC αντίστροφης φάσης (reversed phase HPLC ή RP-HPLC). Εδώ ο διαχωρισμός οφείλεται στην προσρόφηση υδρόφοβων μορίων σε υδρόφοβη στατική φάση, υπό την ροή κινητής φάσης αυξημένης πολικότητας. Η στατική φάση αποτελείται από οξειδίο πυριτίου συζευγμένο με διάφορες ομάδες, όπως αλκύλια (ακετύλιο, δεκαοκτύλιο, οκτύλιο), φαινύλιο, διόλες, αμινομάδες, 11 κυανομάδες κ.α., οι οποίες προσδίδουν στη στατική φάση ιδιαίτερα άπολο χαρακτήρα. Πολύ κοινώς τέτοια μόρια είναι υδρογονάνθρακες – τυπικά αποτελούμενοι από 4 ή 8 ή 18 άτομα άνθρακα - μετατρέποντας την στατική φάση σε άπολη. Οι στήλες με τα παραπάνω προσροφητικά μέσα ονομάζονται C4 ή C8 ή C18, αντίστοιχα. Περισσότερες εφαρμογές στο διαχωρισμό μικρών μορίων με RP-HPLC βρίσκουν οι στήλες C18. Η κινητή φάση αποτελείται από μείγματα οργανικών διαλυτών (μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, κ.ά.) ή οργανικών διαλυτών με υδατικά ρυθμιστικά διαλύματα ή με νερό.

Χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός στηλών τύπου Jupiter C18 250 × 10mm (i.d.), 10 μm, 300 Å και fuji C18 250 × 10 mm (i.d.), 5 μm, 300Å. Το σύστημα διαλυτών

αποτελούνταν από διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο σε αναλογία 57-43% (MC/ACN = 57/43 (v/v)). Η ταχύτητα ροής ήταν 2.0 mL/min, η ποσότητα δείγματος που εισήχθη στον χρωματογράφο ήταν 500  $\mu$ L και οι θερμοκρασίες όπου διενεργήθηκαν οι μετρήσεις ήταν από 35 °C έως 70 °C, με τους 50 °C να είναι η πιο κατάλληλη.

### **3.8.3 Υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid chromatography under critical conditions)**

Κατά την υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες, χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Για το καθαρισμό των κυκλικών PBCB-b-PS-b-PBCB: συνδυασμός στηλών τύπου Lunasil C18 150  $\times$  4.6mm (i.d.), 5  $\mu$ m, 100  $\text{\AA}$  και Lunasil C18 250  $\times$  4.6 mm (i.d.), 5  $\mu$ m, 100 $\text{\AA}$ . Το σύστημα διαλυτών αποτελούνταν από διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο σε αναλογία 57-43% (MC/ACN = 57/43 (v/v)). Η ταχύτητα ροής ήταν 0.5 mL/min, η ποσότητα δείγματος που εισήχθη στον χρωματογράφο ήταν 100  $\mu$ L και η θερμοκρασία στην οποία διενεργήθηκε η μέτρηση (ισοθερμικά) 39,7 °C. Για τον καθαρισμό του κυκλικού PS (Click): συνδυασμός στηλών τύπου Jupiter C18 250  $\times$  10mm (i.d.), 300  $\text{\AA}$ , 10  $\mu$ m και Fuji C18 250  $\times$  10 mm (i.d.), 5  $\mu$ m, 300 $\text{\AA}$ . Το σύστημα διαλυτών αποτελούνταν από διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο σε αναλογία 57-43% (MC/ACN = 57/43 (v/v)). Η ταχύτητα ροής ήταν 2.0 mL/min, η ποσότητα δείγματος που εισήχθη στον χρωματογράφο ήταν 500  $\mu$ L και η θερμοκρασία στην οποία διενεργήθηκε η μέτρηση (ισοθερμικά) 50 °C.

### **3.8.4 Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης με βαθμίδωση θερμοκρασίας (TGIC: Thermal gradient interaction chromatography)**

Κατά την υγρή χρωματογραφία βαθμωτής θερμικής αλληλεπίδρασης χρησιμοποιήθηκαν στήλες τύπου Lunasil C18 150  $\times$  4.6mm (i.d.), 5  $\mu$ m, 100  $\text{\AA}$ . Το σύστημα διαλυτών αποτελούνταν από διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο σε αναλογία 57-43% (MC/ACN = 57/43 (v/v)). Η ταχύτητα ροής ήταν 0.5 mL/min.

### **3.8.5 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού ( $^1\text{H}$ NMR: Proton nuclear magnetic resonance)**

Τα φάσματα μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H}$  NMR) καταγράφηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο σε θερμοκρασία δωματίου

(25 °C) σε φασματόμετρα τύπου α) Varian Unity Plus 300 / 54 NMR και β) Bruker Avance III 600 MHz NMR.

### 3.8.6 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC: Differential scanning calorimetry)

Οι θερμιδομετρικές μετρήσεις και η ανάλυσή τους, έγιναν στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στον Τομέα Φυσικής υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Κυρίτση Απόστολου, από τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Παναγιώτη Κλώνο. Οι θερμικές μεταβάσεις, με έμφαση στην υαλώδη μετάβαση, των υλικών μελετήθηκαν σε ατμόσφαιρα αερίου αζώτου υψηλής καθαρότητας (99,9995%) στην περιοχή θερμοκρασιών από 0 έως 180 °C, χρησιμοποιώντας το θερμιδόμετρο ροής θερμότητας TA Q200 DSC (TA Instruments, USA), βαθμονομημένο με Ίνδιο (για τη θερμοκρασία και την ενθαλπία) και ειδικά ζαφείρια για την ειδική θερμότητα.



**Εικόνα 67:** DSC TA Q200 DSC.

Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης επιλέχθηκαν να είναι σταθεροί στα 10 K / min. Δείγματα (σε μορφή σκόνης) μάζας ~8 mg κλείστηκαν σε ειδικά καψίδια από αλουμίνιο TA (Tzero aluminum pans). Για όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε μια πρώτη σάρωση θέρμανσης από 20 έως 160 °C για να διαγραφεί οποιοδήποτε θερμικό ιστορικό (σάρωση 1) και να αποβληθούν τυχόν παραμένουσες ουσίες (υγρασία, διαλύτες). Στη συνέχεια, το δείγμα ψύχθηκε στους 20 °C και ακολούθως θερμάνθηκε στους 180 °C (σάρωση 2). Τα αποτελέσματα DSC κατά τη διάρκεια της θέρμανσης της ανίχνευσης 2, αξιολογήθηκαν από την άποψη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , που ελήφθη από το  $\Delta C_p/2$  κατά τη διάρκεια της μετάβασης.

### 3.8.7 Ιξωδομετρία (Viscometry)

Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων αναλύθηκαν μέσω της εξίσωσης Huggins :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2c + \dots \quad (3.4)$$

και της εξίσωσης Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2c + \dots \quad (3.5)$$

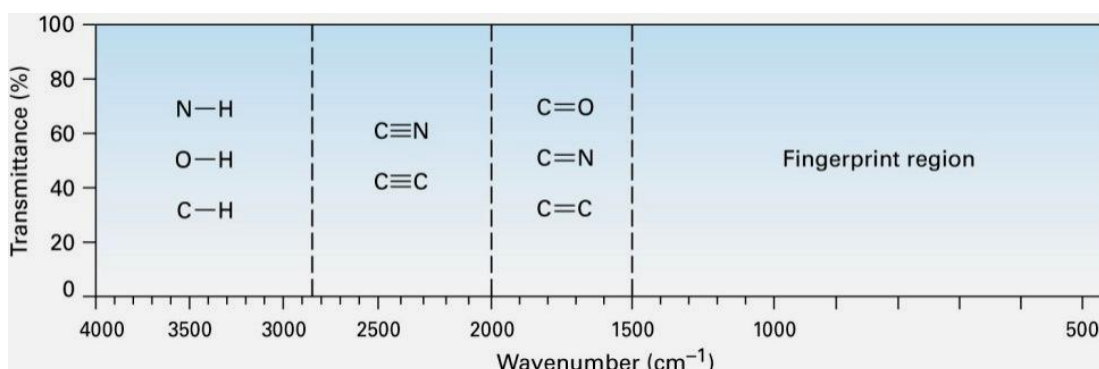
όπου,  $\eta_r$ ,  $\eta_{sp}$  and  $[\eta]$  είναι τα σχετικά, ειδικά και εσωτερικά ιξώδη, αντίστοιχα, ενώ τα  $K_H$  και  $K_K$  είναι οι σταθερές Huggins και Kraemer, αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 25 °C και σε διαλύτη τολουόλιο. Ένα Cannon-Ubbelohde ιξωδόμετρο αραιώσεως χρησιμοποιήθηκε, εξοπλισμένο με χρονόμετρο αυτόματης ροής Schott-Geräte AVS 410.

### 3.8.8 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA: Thermogravimetric analysis)

Για τη θερμοσταθμική ανάλυση των κυκλικών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q50, της TA Instruments. Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι τους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup>. Ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και αέρα.

### 3.8.9 Φασματοσκοπία υπερώδρου (FT-IR: Fourier-transform infrared strectroscopy)

Για την φασματοσκοπία υπερώδρου χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Spectrum One. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε pellet KBr-ουσίας, σε θερμοκρασία δωματίου και εύρος συχνοτήτων 450-4000 cm<sup>-1</sup>.



**Σχήμα 40:** Ζώνες συχνοτήτων χαρακτηριστικών ομάδων στην φασματοσκοπία υπερώδους (IR).



### 3.8.10 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS: Dynamic light scattering)

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα Nanobrook Omni της Brookhaven Instruments, με  $\lambda=640$  nm και ισχύος 40mW. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης-χρόνου αναλύθηκαν μέσω της μεθόδου cumulant και του λογισμικού Contin. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης συλλέχθηκε στις  $90^\circ$ . Ένα JDS Uniphase 22mW He–Ne laser χρησιμοποιήθηκε ως πηγή φωτός. Το όργανο ήταν συνδεδεμένο με ένα λουτρό Polyscience μοντέλο 9102 για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, επιτρέποντας μετρήσεις σε μεταβλητή θερμοκρασία. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης χρόνου  $g_2(q, t)$  της σκεδαζόμενης έντασης  $I(q, t)$  υπολογίστηκε σύμφωνα με την :

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I(q, t)I(q, t + t_0) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3.6)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος,  $t_0$  είναι ο χρόνος υστέρησης, ο χειριστής  $\langle \rangle$  υποδηλώνει τη μέση τιμή και  $q$  είναι ο δείκτης σκεδαζόμενου κύματος:

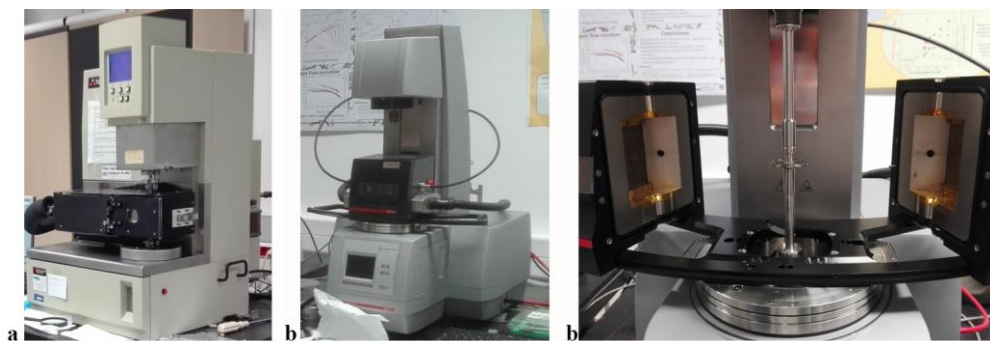
$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (3.7)$$

με  $\theta$  τη γωνία παρατήρησης ή αλλιώς τη γωνία σκέδασης μεταξύ του προσπίπτοντος φωτός και του σκεδαζόμενου φωτός,  $n_0$  ο δείκτης διάθλασης του μέσου εναιώρησης και  $\lambda$  το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν πέντε φορές σε μια συγκέντρωση (150 mg ουσίας σε 15 mL τολουόλιο) και υπολογίστηκαν κατά μέσο όρο. Τα διαλύματα διηθήθηκαν μέσω υδρόφοβων φίλτρων PTFE 0.22  $\mu\text{m}$  (MilleX-LCR από την Millipore) πριν από τις μετρήσεις. Τυπικά, η φθίνουσα μορφή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης μπορεί να συσχετιστεί καλά με μια εκθετική μείωση, της οποίας ο χαρακτηριστικός χρόνος εξαρτάται από το συντελεστή διάχυσης της μονάδας σκέδασης και δίνει ένα χαρακτηριστικό υδροδυναμικό μέγεθος μέσω της αποκαλούμενης εξίσωσης Stokes-Einstein-Sutherland. Όταν υπάρχουν διαφορετικοί πληθυσμοί στο δείγμα, η ανάλυση του σκεδαζόμενου σήματος φανερώνει μια κατανομή των χρόνων χαλάρωσης που αντανάκλα διαφορετικά μεγέθη. Στα δικά μας δείγματα είχαμε μονοδιασπορά και καλά καθορισμένα νανοσωματίδια.

### 3.8.11 Ρεολογία (Rheology)

#### Οργανολογία

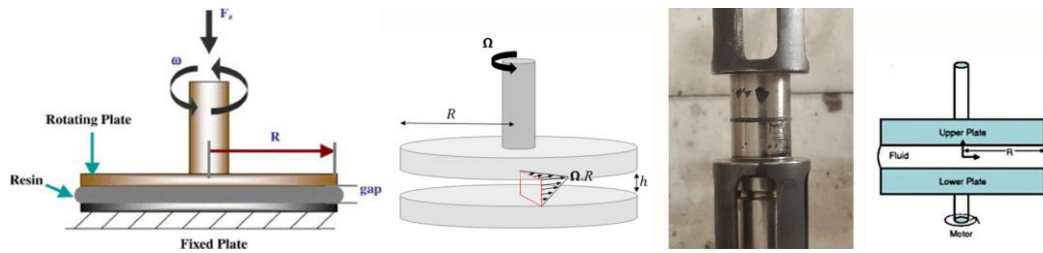
Όλες οι μετρήσεις και τα διαγράμματα έγιναν στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ) στο Ηράκλειο της Κρήτης από την μεταπτυχιακό Cutrano Marta και την υποψήφια διδάκτωρ Χριστίνα Πυρομάλη υπό την επίβλεψη του καθηγητή του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης κύριου Βλασσόπουλου Δημήτρη. Οι ρεολογικές μετρήσεις ελεγχόμενης τάσης (strain-controlled) πραγματοποιήθηκαν με ρεόμετρο (ARES FRTN1-2k TA, USA), σε ατμόσφαιρα αζώτου και με ελεγχόμενη θερμοκρασία (ακρίβεια  $\pm 0,1$  °K). Το άζωτο είναι απαραίτητο για να αποφευχθεί η επαφή του δείγματος με οξυγόνο, γεγονός που μπορεί να προκαλέσει τη θερμική οξείδωση του.



**Εικόνα 68:** Ρεόμετρα α) ARES FRTN1-2k της TA, USA, β) Physica 702 Anton Paar, Austria.

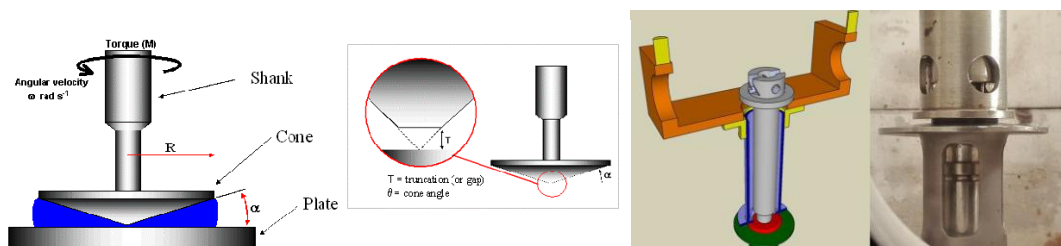
#### Γεωμετρίες

Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές γεωμετρίες για τις μετρήσεις: ρεόμετρο α) παράλληλων πλακών (parallel plates) και β) κώνου - δίσκου, (cone and plate). Η γεωμετρία των παράλληλων πλακών (PP) χρησιμοποιείται για μετρήσεις ταλάντωσης στην γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, επειδή ο ρυθμός παραμόρφωσης κατά μήκος της ακτίνας δεν είναι ομοιόμορφος και αυτό μπορεί να επηρεάσει έντονα τη μέτρηση σε περιπτώσεις εφαρμογής μεγαλύτερων πιέσεων στο υλικό. Για τη μέτρηση με αυτή τη γεωμετρία είναι απαραίτητη η διαμόρφωση της διαμέτρου των δισκίων των δειγμάτων σύμφωνα με τη διάμετρο της επιλεγμένης πλάκας. (Εικόνα 69).



**Εικόνα 69:** Γεωμετρία παράλληλων πλακών από ανοξείδωτο ασάλι διαμέτρου 8 mm (PP).

Η γεωμετρία κώνου-δίσκου (cone partitioned plate (CPP)) έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη διαμόρφωση των παράλληλων πλακών: i) εξασφαλίζει ομοιόμορφο ρυθμό διάτμησης κατά μήκος της ακτινικής κατεύθυνσης (με την προϋπόθεση ότι η γωνία είναι αρκετά μικρή) και ii) καθυστερεί τις αστάθειες ροής, που εμφανίζονται στις άκρες του δείγματος, ιδίως σε μεγάλες παραμορφώσεις, οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τη μέτρηση. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή χρησιμοποιείται το σήμα μόνο από το εσωτερικό τμήμα για τον προσδιορισμό των ρεολογικών μεγεθών. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία PP για πειράματα στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή και η CPP<sup>134</sup> για πειράματα τόσο στη γραμμική όσο και στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή.

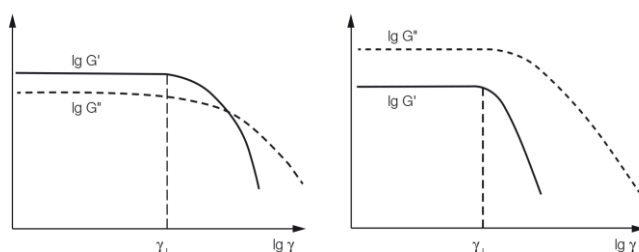


**Εικόνα 70:** Γεωμετρία κώνου-πλάκας CPP. Πράσινο: κώνος, κόκκινο: δείγμα, μπλε: εξωτερικό περίβλημα<sup>134</sup>.

Χρησιμοποιήθηκαν εξαρτήματα από ανοξείδωτο χάλυβα με διάμετρο εσωτερικής πλάκας 6 mm, διαχωριστικό με εσωτερική διάμετρο 6.2 mm και εξωτερική διάμετρο 15 mm, και κώνος διαμέτρου 25 mm με γωνία 0.1 rad. Επιπλέον, για τα πειράματα ερπυσμού χρησιμοποιήθηκαν παράλληλες πλάκες από ανοξείδωτο χάλυβα με διαμέτρους 25 mm κάτω και 8 mm επάνω.

## Δυναμικό πείραμα σάρωσης τάσεων (dynamic strain sweep test)

Για ένα άγνωστο δείγμα το πρώτο που προσδιορίζεται είναι το όριο της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) (εικόνα 71). Η γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) περιοχή περιγράφει την γραμμική σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης ( $\sigma$ ) και διατμητικής παραμόρφωσης ( $\gamma$ ) η οποία είναι γραμμική σε ιξωδοελαστικά υλικά όταν υφίστανται πολύ μικρές ή πολύ αργές παραμορφώσεις. Ουσιαστικά υποδεικνύει το εύρος των συχνοτήτων στο οποίο μπορεί να διεξαχθεί η δοκιμή χωρίς να καταστραφεί η δομή του δείγματος. Η οριακή τιμή της περιοχής LVE, ονομάζεται όριο ελαστικότητας (yield point) και είναι το σημείο την καμπύλης τάσης – στρεβλωτικής παραμόρφωσης  $\gamma_L$  (stress-strain), όπου καθορίζει το όριο αντοχής της ελαστικής και την εκκίνηση της πλαστικής συμπεριφοράς ενός υλικού. Σε αυτά τα πειράματα καταγράφονται οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες του υλικού καθώς μεταβάλλεται η τάση (strain) υπό σταθερή γωνιακή συχνότητα και θερμοκρασία. Τα μεγέθη  $G'$  και  $G''$  καταγράφονται ως προς την τάση σε log-log μορφή, όπως φαίνεται και στην εικόνα 71, ενώ οι τιμές τους εκφράζουν τον ιξωδοελαστικό χαρακτήρα του δείγματος. Τέλος η τάση και ο ρυθμός διάτμησης σχετίζονται με το χρόνο μέσω της εξίσωσης:  $\gamma = \dot{\gamma}t$ .



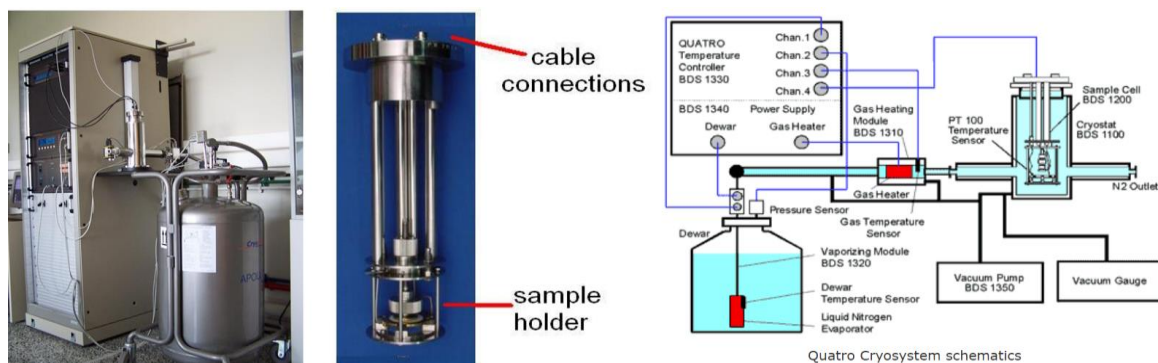
**Εικόνα 71:** Πείραμα σάρωσης τάσεων (Strain sweep test) για ένα ιξωδοελαστικό στερεό υλικό (αριστερά) και ένα ιξωδοελαστικό υγρό υλικό (δεξιά).

### Υλικά και προετοιμασία δείγματος:

Η διαμόρφωση των δειγμάτων σε μορφή δισκίων των 8 mm (~25 mg) πραγματοποιήθηκε σε πρέσα υπό κενό στους 150 °C για περίπου 15 λεπτά ή στους 145 °C για περίπου 10 λεπτά, ανάλογα με το δείγμα. Στη συνέχεια, το μορφοποιημένο δείγμα ψύχθηκε με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον επειδή το PS και το PBCB έχουν  $T_g$  περίπου 100 °C, πριν από τις μετρήσεις τα δείγματα διατηρήθηκαν στους 140 °C υπό κενό

για 24 ώρες, εξασφαλίζοντας την απουσία υγρασίας. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι ρεολογικές μετρήσεις.

### 3.8.12 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS; broadband dielectric spectroscopy)



**Εικόνα 72:** Αριστερά: Novocontrol BDS σε συνδυασμό με το quatro cryosystem υγρού αζώτου, Μέση: κυψελίδα Novocontrol BDS-1200 για την εισαγωγή δείγματος, Δεξιά: σχηματική ανάλυση του Quatro Cryosystem.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις καθώς και η ανάλυση των αποτελεσμάτων έγιναν στη Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στο Τομέα Φυσικής υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Κυρίτση Απόστολου, από τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Παναγιώτη Κλώνο. Οι μετρήσεις<sup>125</sup> (BDS) διεξήχθησαν σε δοκίμια σε μορφή παστίλιας (pellets, τα πολυμερή συμπιέστηκαν με χειροκίνητη υδραυλική πρέσα Perkin Elmer υπό πίεση ~10 τόνους) πάχους ~ 0.5 mm και διαμέτρου 12 mm. Πριν από τις μετρήσεις, τα δείγματα διατηρήθηκαν σε κλειστά δοχεία πάνω από P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> με χαμηλή σχετική υγρασία (~2%) σε θερμοκρασία δωματίου. Για τις μετρήσεις BDS το δείγμα εισήχθη μεταξύ δύο λεπτών στιλβωμένων ορειχάλκινων πλακών ενός πυκνωτή. Αυτός ο πυκνωτής τύπου σάντουιτς τοποθετήθηκε στην κυψελίδα Novocontrol BDS-1200 (Γερμανία). Το δείγμα αρχικά θερμάνθηκε στους 160 °C και παρέμεινε εκεί για ~ 20 λεπτά, για να διαγραφεί το θερμικό ιστορικό (όπως και για τη σάρωση 1 προηγουμένως στο DSC), να σταθεροποιηθεί το πάχος του (απόσταση των οπλισμών του πυκνωτή) και να δημιουργηθεί η καλύτερη δυνατή ηλεκτρική επαφή με τους οπλισμούς. Στη συνέχεια, το δείγμα ψύχθηκε στους 30 °C με ρυθμό 10 K/λεπτό. Τέλος, εφαρμόστηκε μία

εναλλασσόμενη τάση και καταγράφηκε η σύνθετη διηλεκτρική διαπερατότητα  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon''$  σε σχέση με τη συχνότητα (εύρος:  $10^{-1}$  Hz έως  $10^6$  Hz) ισόθερμα σε θερμοκρασίες από  $20$  °C έως  $180$  °C (σε ατμόσφαιρα αζώτου) σε βήματα των  $2.5$ ,  $5$  και  $10$  K (ανάλογα με τη δυναμική που παρακολουθείται) με τη χρήση του αναλυτή απόκρισης συχνότητας Alpha analyzer της Novocontrol. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας (απόκλιση  $<0.5$  K) χρησιμοποιήθηκε το Novocontrol Quatro cryosystem υγρού αζώτου.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η χρονική κλίμακα, εξάρτηση θερμοκρασίας από τα μέγιστα συχνότητας των διηλεκτρικών απωλειών, τα πειραματικά αποτελέσματα BDS αναλύθηκαν προσαρμόζοντας την εξίσωση του μοντέλου Havriliak-Negami (HN):

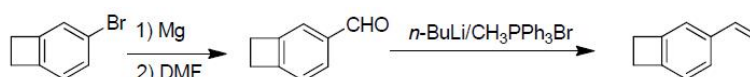
$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (if/f_0)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (3.8)$$

όπου, το  $\varepsilon_{\infty}$  περιγράφει την τιμή του πραγματικού τμήματος της διηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\varepsilon'$ ) για  $f \gg f_0$ ,  $\Delta\varepsilon$  είναι η διηλεκτρική ισχύς,  $f_0$  είναι μια χαρακτηριστική συχνότητα που σχετίζεται με τη συχνότητα της μέγιστης απώλειας ( $\varepsilon''$ ), και τα  $\alpha_{HN}$  και  $\beta_{HN}$  είναι παράμετροι σχήματος σε σχέση με τον τρόπο χαλάρωσης.

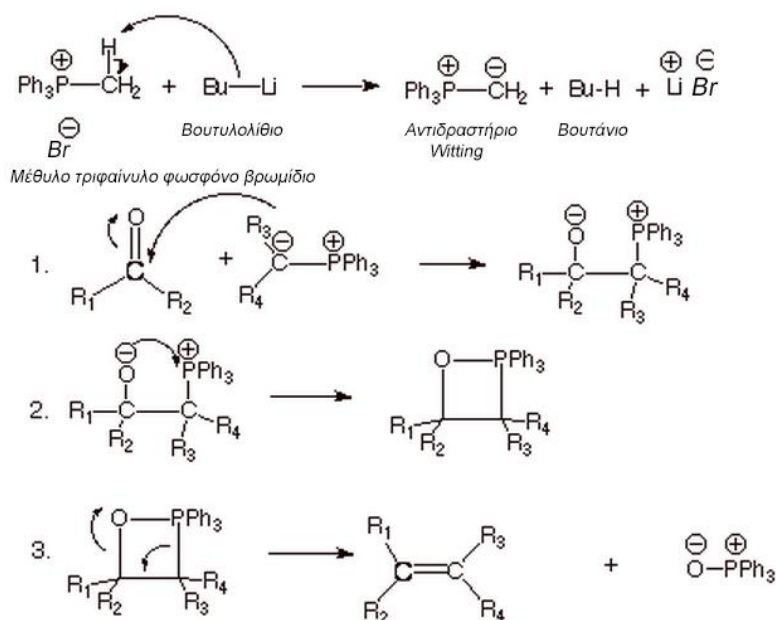
## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου (4-VBCB)<sup>6</sup>.

Έγινε σύνθεση του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου (4-VBCB) σε αδρανείς συνθήκες υπό συνεχή ροή αργού. Αρχικά από το 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο και παρουσία Mg και DMF μέσω αντίδρασης Grignard παρασκευάστηκε η αντίστοιχη αλδεΐδη η οποία καθарίστηκε με απόσταξη Kugelrohr. Στη συνέχεια μέσω μίας Wittig αντίδρασης με βρωμιούχο μέθυλο τριφαινυλοφωσφίνη, παρασκευάστηκε το μονομερές 4-VBCB το οποίο καθарίστηκε με χρωματογραφία στήλης, απόσταξη σε γραμμή υψηλού κενού, κατεργασία με CaH<sub>2</sub> και διβουτυλομαγνήσιο (DBMg) και απόσταξη υπό υψηλό κενό σε βαθμονομημένες αμπούλες.

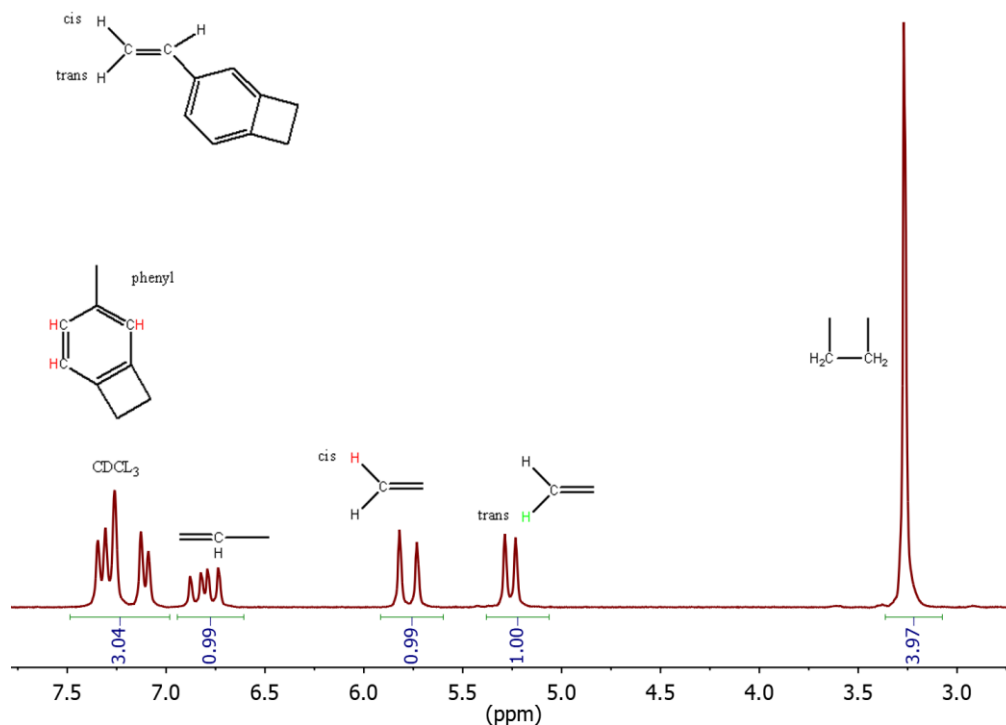


Σχήμα 41: Πορεία σύνθεσης 4-VBCB από βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο.



Σχήμα 42: Αντίδραση Wittig.

Η πιστοποίηση του μονομερούς έγινε με λήψη φάσματος  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.31 (d, 1H, ArH), 7.26 (s, 1H, ArH), 7.09 (d, 1H, ArH), 6.74 (dd, 1H, CH), 5.73 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.23 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.27 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) (εικόνα 73). Η απόδοση της αντίδρασης Wittig ήταν 63% μέχρι πριν την κατεργασία με  $\text{CaH}_2$ .

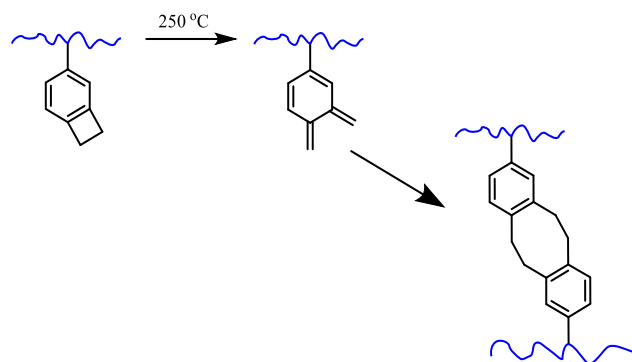


Εικόνα 73:  $^1\text{H}$ NMR μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου.

#### 4.2 Γραμμικά συμπολυμερή PS-co-PBCB και αντίστοιχα μονομοριακά νανοσωματίδια.

Έγινε η σύνθεση μιας σειράς γραμμικών πολυμερών PS-co-PBCB με διαφορετικό ποσοστό BCB και παρόμοιο μοριακό βάρος και μία σειρά, με παρόμοιο ποσοστό BCB και διαφορετικό μοριακό βάρος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μετατροπή τους σε μονομοριακά νανοσωματίδια, μέσω μιας θερμικής ενδομονομοριακής κυκλοπροσθήκης των BCB σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (250 °C), πολύ μεγάλη αραιώση και υπό αδρανείς συνθήκες (Ar) (Σχήμα 43). Πρόδρομα γραμμικά πολυμερή και αντίστοιχα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν με SEC,  $^1\text{H}$  NMR, DLS, DSC και μελετήθηκαν δυναμικά με BDS και ρεολογία. Παρακάτω δίνεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας (9) με κάποια από τα μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων αυτών.





**Σχήμα 43:** Θερμική ενδομοριακή κυκλοπροσθήκη [4+4] Diels Alder των BCB.

**Πίνακας 9:** Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών πολυμερών PS-co-PVCB και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων.

γραμμικό PS-co-PVCB					νανοσωματίδιο (SCNP)			
Δείγμα	% BCB <sup>a</sup> (mol) CrF	$M_n$ <sup>b</sup> (kg/mol)	$\mathcal{D}$ <sup>b</sup>	$R_h$ <sup>c</sup> (nm)	$M_n$ <sup>b</sup> (kg/mol)	$\mathcal{D}$ <sup>b</sup>	$R_h$ <sup>c</sup> (nm)	$T_g$ <sup>d</sup> (°C)
PS-co-PVCB 1	4.8	57	1.20	5.6	46	1.17	5.3	97
PS-co-PVCB 2	4.9	140	1.20	8	95	1.25	7.9	99
PS-co-PVCB 3	4.8	330	1.30	11	166	1.37	9	105
PS-co-PVCB 4	12.6	60	1.16	5.7	42	1.16	5.3	103
PS-co-PVCB 5	27	12.5	1.18	2.7	10	1.20	2.6	110
PS-co-PVCB 6	23	22	1.12	3.3	16	1.20	3.1	104
PS-co-PVCB 7	26	45	1.16	5	25	1.16	4.6	121
PS-co-PVCB 8	22	89	1.30	7.3	43	1.17	6.1	125
PS-co-PVCB 9	46	56	1.26	5.9	23	1.22	4.2	-
PS-co-PVCB 10	34	178	1.50	9.7	45	1.23	6.9	-

<sup>a</sup>  $^1\text{H}$  NMR 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$

<sup>b</sup> SEC  $\text{CHCl}_3$

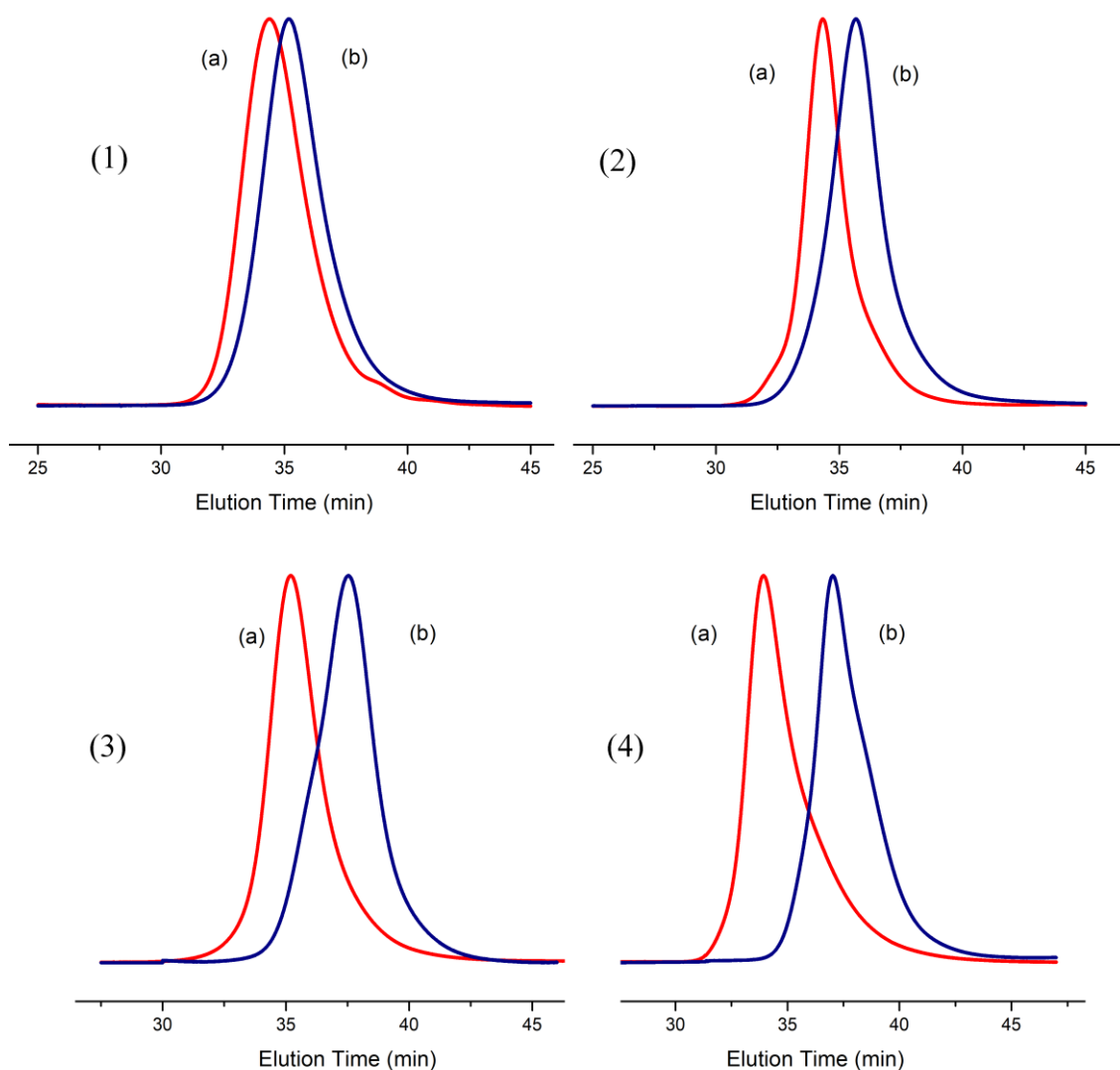
<sup>c</sup> DLS, Toluene

<sup>d</sup> DSC

Για συντομία έχει γίνει αρίθμηση των ενώσεων, και όταν μέσα στο κείμενο γίνεται αναφορά σε κάποια ένωση θα γράφεται ως: πχ PS-co-PBCB **1L**, για το πρώτο **1**, γραμμικό (**L**: Linear) πολυμερές του πίνακα ή PS-co-PBCB **1N**, για το αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο (**N**: Nanoparticle).

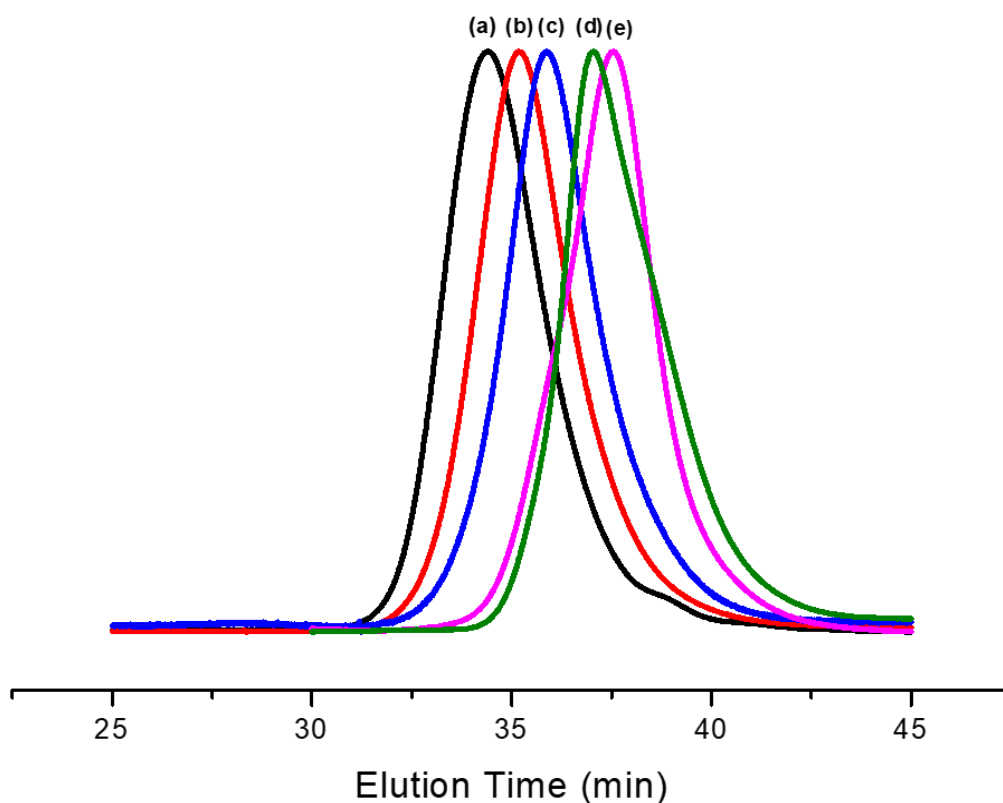
#### 4.2.1 Μοριακός χαρακτηρισμός SCNPS με υγρή χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) σε διαλύτη χλωροφόρμιο (CHCl<sub>3</sub>).

Αρχικά ο ποιοτικός έλεγχος των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub>. Παρακάτω δίνονται χαρακτηριστικά κάποια χρωματογραφήματα (εικόνα 74). Τα τέσσερα ζευγάρια πολυμερών (L-N) που διαλέχτηκαν είχαν παρόμοιο μοριακό βάρος  $M_n \sim 50 \frac{kg}{mol}$  και



**Εικόνα 74:** SEC χρωματογραφήματα των γραμμικών και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων τους 1) PS-co-PBCB **1L-1N** 2) PS-co-PBCB **4L-4N** 3) PS-co-PBCB **7L-7N** 4) PS-co-PBCB **9L-9N**.

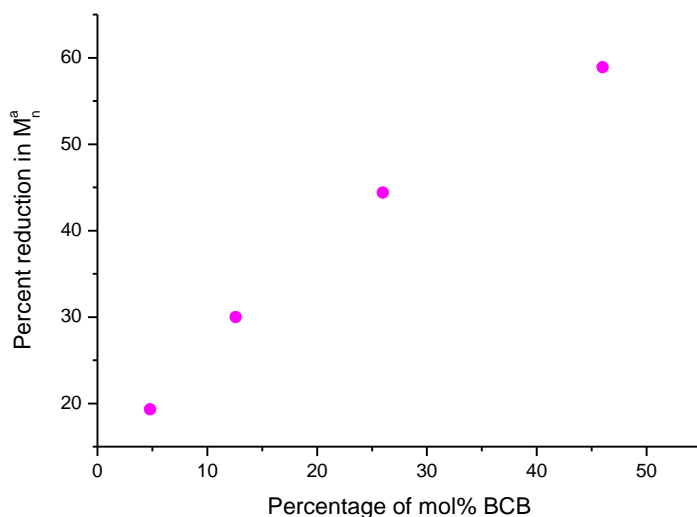
κατά σειρά αυξανόμενο ποσοστό (4.8 – 12.6 – 26 – 46 mol%) σταυροσυνδέτη BCB. Κάνοντας ένα πρώτο ποιοτικό έλεγχο βλέπουμε ότι έχουμε τον σχηματισμό καλά καθορισμένων μονομοριακών νανοσωματιδίων. Επίσης παρατηρούμε ότι αυξανόμενου του ποσοστού BCB mol% έχουμε μεγαλύτερη μείωση του υδροδυναμικού όγκου των αντίστοιχων νανοσωματιδίων (εικόνα 75, 76) (μείωση του φαινομενικού, “apparent”, μοριακού βάρους ( $M_n^a$ ) ως προς το μοριακό βάρος ( $M_n$ ) των πρόδρομων γραμμικών μορίων). Ενώ με βάση τον πίνακα 10 παρατηρούμε ότι υπάρχει ένα ανώτατο όριο ποσοστού σταυροσυνδέτη, όπου πάνω από αυτό δεν επηρεάζεται ο ενδομονομοριακός βαθμός σταυροσύνδεσης, όπου με βάση την βιβλιογραφία<sup>20</sup> είναι περίπου στο 30%. Εδώ αυτό επιβεβαιώνεται με σύγκριση του PS-co-PBCB **9N** (46 mol% BCB) με το νανοσωματίδιο του ομοπολυμερούς PBCB (100 mol% BCB) όπου καταλήγουμε σε παρόμοιο ποσοστό μείωσης του  $M_n^a$ , ~ 60%.



**Εικόνα 75:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα SEC των δειγμάτων PS-co-PBCB (a) 1L, (b) 1N, (c) 4N, (d) 7N, (e) 9N με  $M_n \sim 50k$ .

**Πίνακας 10:** Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών και ποσοστού μείωσης του φαινομενικού μοριακού βάρους ( $M_n^a$ ), νανοσωματιδίων PS-co-PBCB με  $M_n \sim 50 \text{ kg/mol}$ .

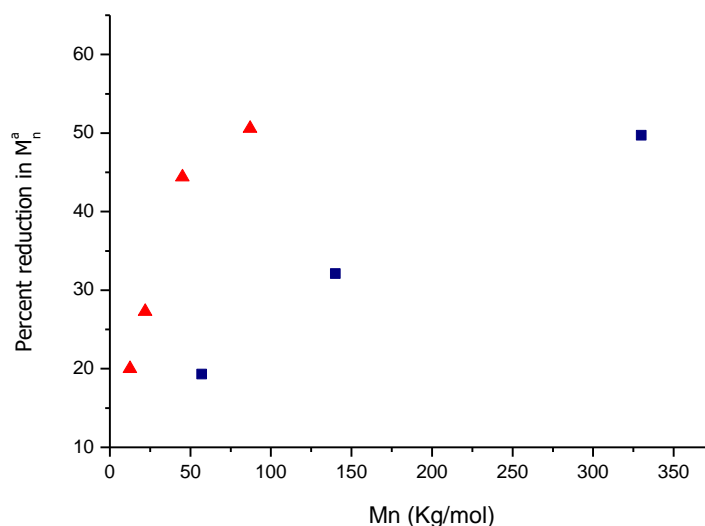
Γραμμικό πολυμερές				Νανοσωματίδιο (SCNP)		
Δείγμα	%BCB (mol)	$M_n$ (kgr/mol)	$\bar{D}$	$M_n^a$ (kgr/mol)	$\bar{D}$	-% $M_n$
PS-co-PBCB 1	4.8	57.0	1.20	46	1.17	19.2
PS-co-PBCB 4	12,6	60.0	1.16	42	1.16	30.0
PS-co-PBCB 7	23.0	45.0	1.16	25	1.16	44.4
PS-co-PBCB 9	46.0	56.0	1.26	23	1.22	58.9
PBCB 11	100.0	47.5	1.06	19	-	60.0



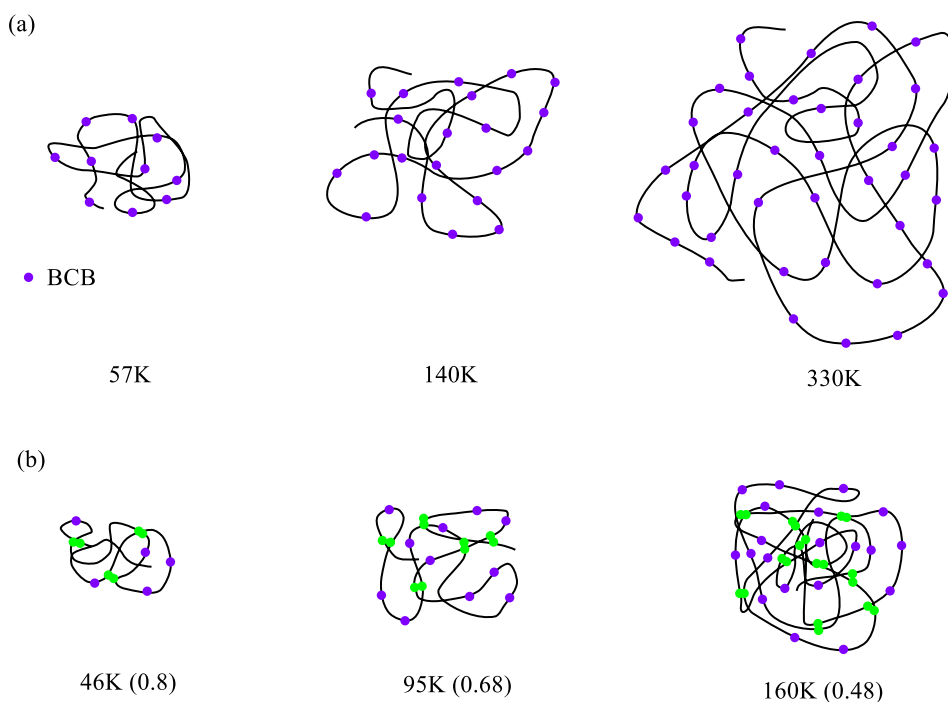
**Εικόνα 76:** Διάγραμμα ποσοστού μείωσης του φαινομενικού  $M_n^a$ , από μετρήσεις SEC ( $\text{CHCl}_3$ ), των νανοσωματιδίων ως προς το ποσοστό σταυροσυνδέτη (BCB mol%) για τα δείγματα PS-co-PBCB 1N, 4N, 7N και 9N, με πραγματικό  $M_n \sim 50 \text{ kg/mol}$ .

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση της μείωσης του φαινομενικού μοριακού βάρους των νανοσωματιδίων, ως προς το πραγματικό μοριακό βάρος, σε πολυμερή με παρόμοιο ποσοστό (εικόνα 77, μπλε τετράγωνα  $\sim 5 \text{ mol\%}$  και κόκκινα τρίγωνα  $\sim 25 \text{ mol\%}$ ) διασταυρωτή BCB. Βλέπουμε ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους σε δείγματα με παρόμοιο ποσοστό διασταυρωτή έχουμε και αύξηση του ποσοστού μείωσης του μοριακού βάρους. Δηλαδή αυξανόμενου του  $M_n$ , ενδομοριακά έχουμε αποτελεσματικότερη σταυροσύνδεση<sup>53</sup>. Στην εικόνα 78 γίνεται μία γραφιστική προσέγγιση της μείωσης του μεγέθους των

νανοσωματιδίων με BCB 5 mol% ως προς το μοριακό βάρος, με την παραδοχή ότι το σχήμα τόσο των προδρόμων γραμμικών, όσο και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων είναι σφαιρικό σε περιβάλλον καλού διαλύτη. Γεγονός, που όπως είδαμε στο θεωρητικό μέρος δεν ισχύει (παράγραφος 2.5.2).



**Εικόνα 77:** Διάγραμμα μείωσης φαινομενικού μοριακού βάρους  $M_n^a$  ως προς το πραγματικό, δύο σειρών νανοσωματιδίων, μία με ποσοστό (■) ~5 mol% BCB (PS-co-PBCB **1N**, **2N**, **3N**) και μία άλλη με (▲) ~25 mol% BCB (PS-co-PBCB **5N**, **6N**, **7N**, **8N**).

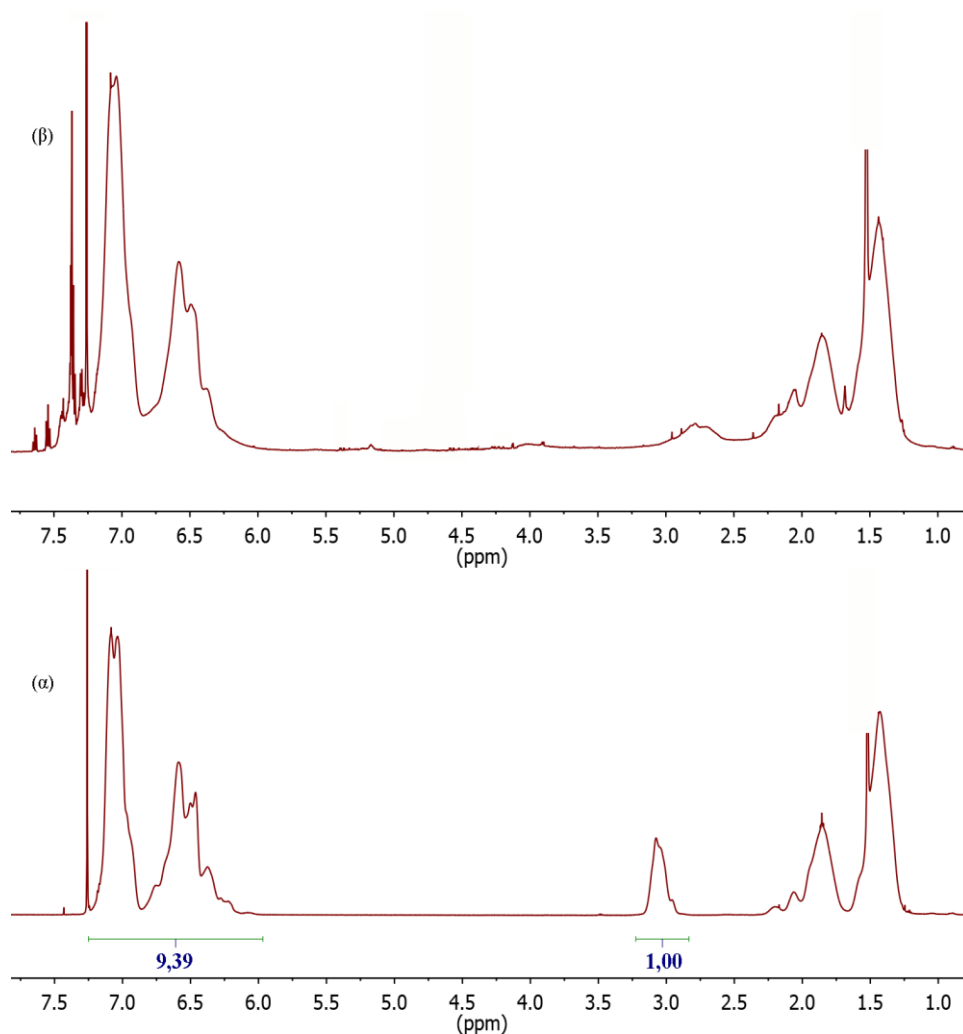


**Εικόνα 78:** Σύγκριση μεγέθους (SEC) (a) προδρόμων γραμμικών PS-co-PBCB **1L**, **2L**, **3L** με ~ 5 mol% με (b) τα αντίστοιχα μονομοριακά νανοσωματίδια PS-co-PBCB **1N**, **2N**, **3N**.

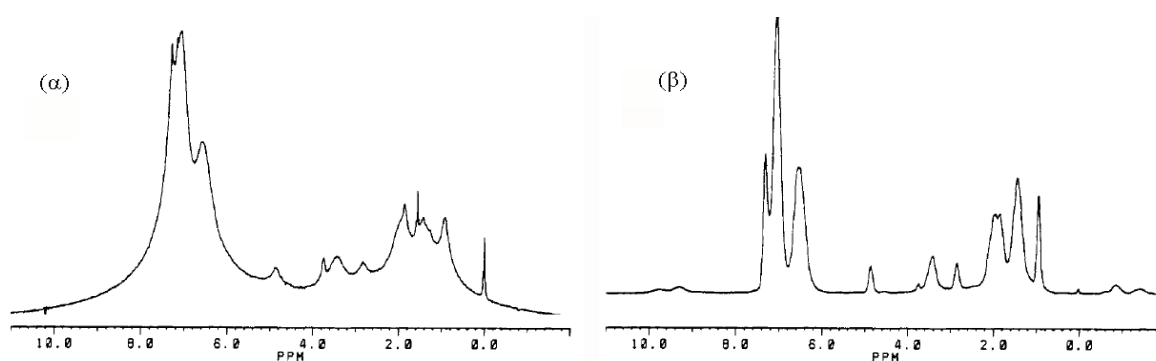
#### 4.2.2 Χαρακτηρισμός με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό πρωτονίου ( $^1\text{H}$ NMR)

Ελήφθησαν φάσματα  $^1\text{H}$  NMR σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  για όλα τα δείγματα, γραμμικά και νανοσωματίδια. Από την επεξεργασία των δεδομένων με το πρόγραμμα MestReNova υπολογίστηκε το ποσοστό mol% του BCB για κάθε γραμμικό πολυμερές. Στην εικόνα 79 βλέπουμε τις χαρακτηριστικές κορυφές  $^1\text{H}$ NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) α) του γραμμικού **4L**: 7.08-6,46 (m, ArH), 3.05 (br s,  $\text{CH}_2$ ), 1.86-1.26 (m,  $\text{CH}_2$ , CH), και β) του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου **4N**, όπου το κύριο χαρακτηριστικό είναι η εξαφάνιση της κορυφής των αλειφατικών πρωτονίων του κυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm, λόγω σχηματισμού του κυκλοοκτανικού δακτυλίου, ενώ εμφανίζεται μία πολύ ασθενής ευρεία κορυφή μεταξύ 2.0-3.0 ppm. Επειδή δεν αντιδρούν όλα τα BCB, θα περιμέναμε να είχαμε και μία μικρότερης έντασης κορυφή στα 3.05 ppm παρόλα αυτά, όπως θα δούμε παρακάτω, αυτό μετά την σταυροσύνδεση δεν γίνεται να παρατηρηθεί με την απλή τεχνική του  $^1\text{H}$  NMR αλλά χρειάζεται μία πιο εξιδεικευμένη τεχνική ( $^1\text{H}$  MAS NMR).

Στα τυπικά φάσματα  $^1\text{H}$  NMR διογκωμένων σταυροδεσμένων gel, λόγω των σταυροδεσμών που εμποδίζουν τις μοριακές κινήσεις των αλυσίδων, οι παρατηρούμενες γραμμές είναι συχνά πολύ διευρυμένες, ή πολύ στενές πάνω σε ένα πολύ διευρυμένο background, γεγονός που καθιστά δύσκολη την ερμηνεία αυτών των φασμάτων (εικόνα 80)<sup>135</sup>. Πιο συγκεκριμένα, αυτό συμβαίνει λόγω του ανεπαρκούς μέσου όρου των διπολικών αλληλεπιδράσεων, ως αποτέλεσμα των αργών και ανισότροπων εσωτερικών κινήσεων, ή και ακόμα εξαιτίας της ανισοτροπίας που παρατηρείται στην μαγνητική ευαισθησία των ατόμων, λόγω της φυσικής ετερογένειας του δείγματος<sup>136</sup>. Λύση στα παραπάνω αποτελεί η τεχνική  $^1\text{H}$  MAS NMR (magic angle spinning)<sup>136</sup>, που όμως στην παρούσα διατριβή δεν ήταν τόσο αναγκαία η εφαρμογή της.

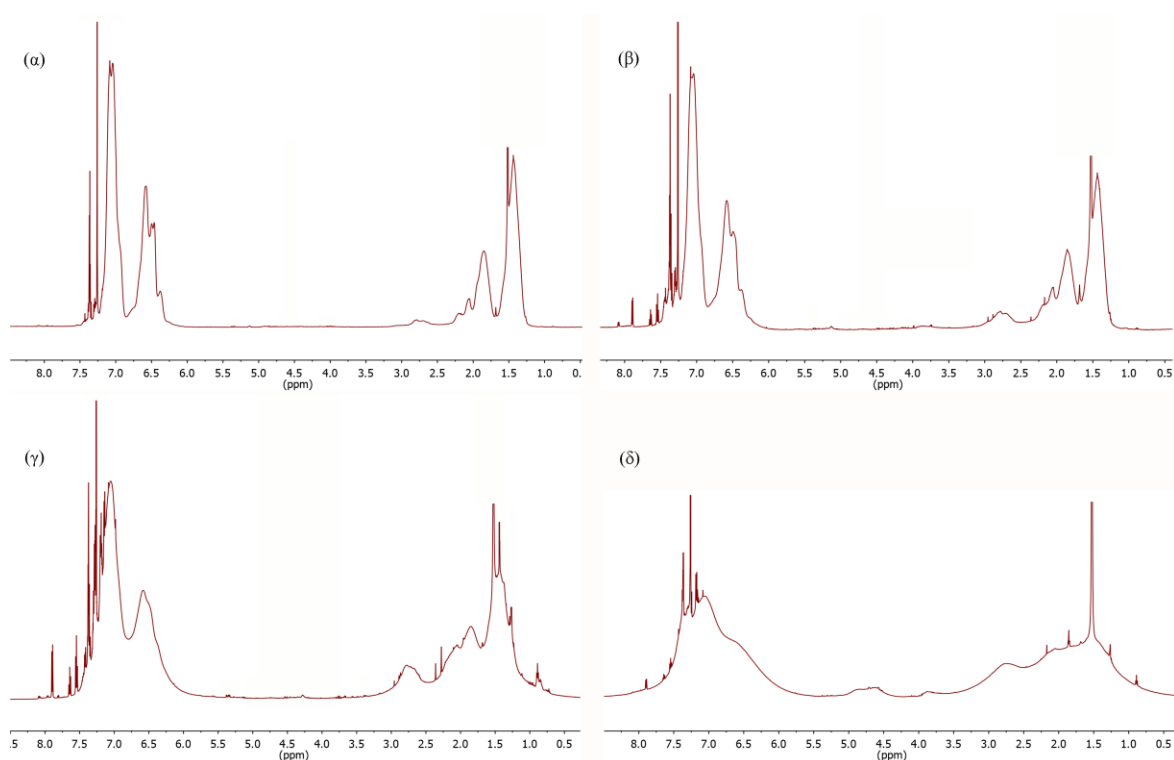


**Εικόνα 79:** <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) α) του γραμμικού **4L** με την χαρακτηριστική κορυφή των αλειφατικών πρωτονίων του βενζολυκλωβουτενίου στα 3.05 ppm και β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου **4N**.



**Εικόνα 80:** Τυπικό (α) <sup>1</sup>H NMR για διασυνδεδεμένο 1% PS-PDVB (από τους αρωματικούς δακτυλίους το 12% έχει την ομάδα της εφεδρίνης), (β) <sup>1</sup>H MAS NMR (magic angle spinning) για την ίδια ένωση<sup>135</sup>.

Παρότι, τα παραπάνω αναφέρονται σε διασταυρωμένα δίκτυα και όχι σε μονομοριακά νανοσωματίδια, θα μπορούσαμε να πούμε ότι και στην περίπτωση των νανοσωματιδίων αναμένουμε παρόμοια συμπεριφορά, και μάλιστα αυξανόμενου του ποσοστού σταυροσύνδεσης αύξηση της διεύρυνσης του background, λόγω αύξησης των σταυροδεσμών, αύξηση της εσωτερικής τριβής και αντίστοιχα της κινητικής και μορφολογικής ανισοτροπίας του δείγματος. Πράγματι στην εικόνα 81 βλέπουμε τα  $^1\text{H}$  NMR των νανοσωματιδίων **1N**, **4N**, **7N**, **9N**. Παρατηρούμε ότι το φάσμα του **1N** (4.8 mol% BCB) είναι πολύ καλό, το οποίο θα μπορούσε να μεταφραστεί στο ότι εξαιτίας των πολύ λίγων μονομοριακών ένδο-σταυροδεσμών, ουσιαστικά δεν έχουμε παρεμπόδιση της ενδομοριακής κινητικότητας του νανοσωματιδίου. Ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα βλέπουμε μία σταδιακή διεύρυνση του background αυξανόμενου του ποσοστού σταυροσύνδεσης, όπως είχαμε προβλέψει.

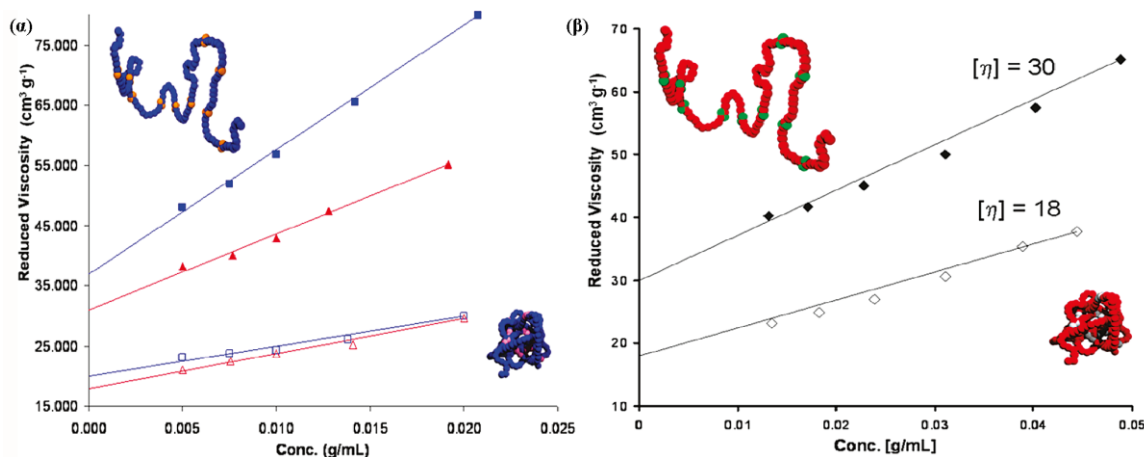


**Εικόνα 81:**  $^1\text{H}$  NMR των νανοσωματιδίων (α) **1N**, (β) **4N**, (γ) **7N**, (δ) **9N**. Αυξανόμενου του ποσοστού mol% BCB παρατηρούμε και αύξηση της διεύρυνσης του background.



### 4.2.3 Ιξωδομετρική μελέτη πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου

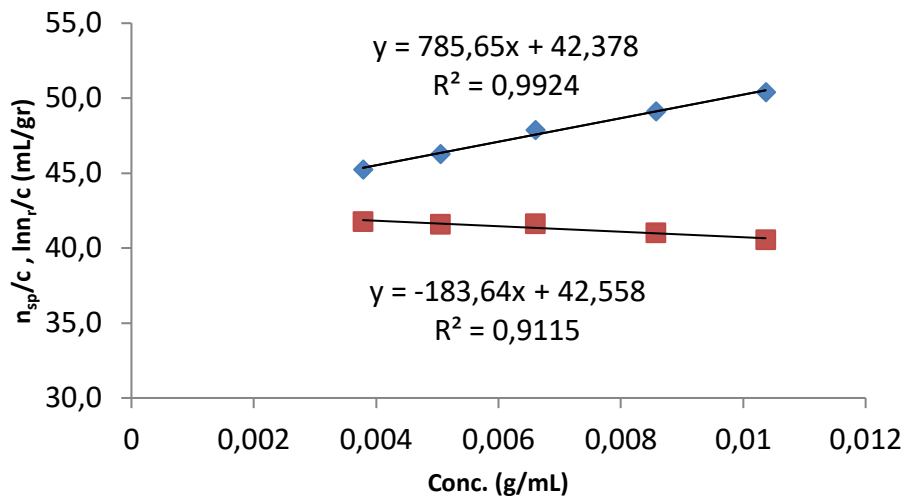
Με βάση την εργασία του Hawker<sup>24</sup>, μία ακόμα αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων λόγω αλλαγής της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής των πολυμερών, είναι η σημαντική μείωση του ιξώδους των παραγόμενων μονομοριακών νανοσωματιδίων, σε σχέση με το ιξώδες των αντίστοιχων γραμμικών (εικόνα 82).



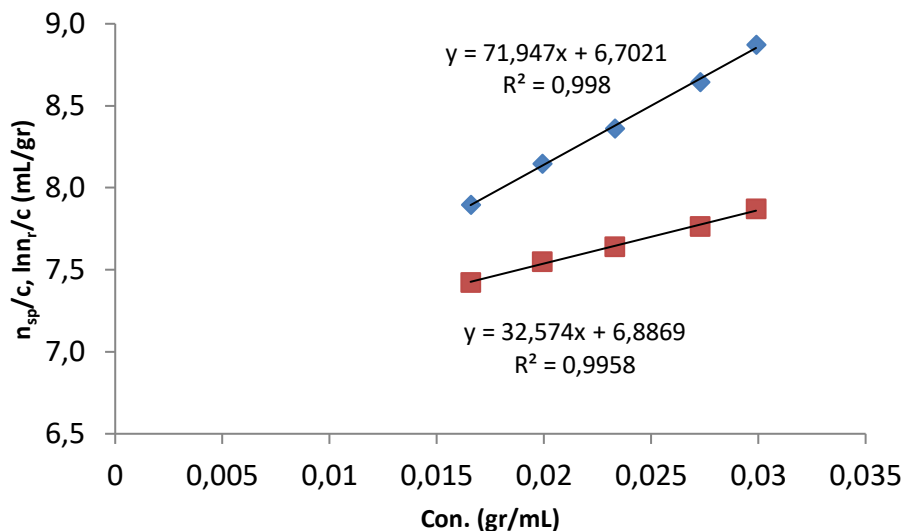
**Εικόνα 82:** Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους (reduced viscosity) ως προς την συγκέντρωση α) σε διαλύτη THF, του γραμμικού 2-Isocyanatoethyl methacrylate-co-methyl methacrylate (ICEMA-co-MMA, 15 mol% NCO, ■ 150 k Da, ▲ 100 k Da) και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων τους (□, Δ) και β) σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub> του (ICEMA-Sty) (♦ γραμμικού 10 mol% NCO, 72 kDa και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου<sup>24</sup>.

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε ιξωδομετρική μελέτη στα δείγματα **8L** (22 mol% BCB,  $M_n=89$  kg/mol) και **8N**. Σε διαλύτη τολουόλιο ( $\rho=0.867$  gr/cm<sup>3</sup>,  $t=226.51$  s) στους 25 °C. Για το δείγμα **8L** διαλύθηκαν 154 mg πολυμερούς σε 12.74 g τολουολίου. Ενώ για το δείγμα **8N** διαλύθηκαν 420 mg πολυμερούς σε 11.77 g τολουολίου. Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία μία μέρα (overnight) και η ιξωδομετρία καθώς και οι αντίστοιχες ζυγίσεις πραγματοποιήθηκαν την επόμενη μέρα. Το εσωτερικό ιξώδες του **8L** βρέθηκε  $[\eta]=42.46$  mL/gr ( $K_H=0.437$  -  $K_K=0.1$ ) (εικόνα 83) ενώ του **8N**  $[\eta]=6.794$  mL/gr ( $K_H=1.6$ ,  $K_K=0.687$ ) (εικόνα 84-Πίνακας 11). Όταν η τιμή του  $K_H$  είναι μεγαλύτερη από την μονάδα είναι απόδειξη δικτύωσης ή πχ. διακλαδώσεων στο δείγμα. Οπότε η τιμή  $K_H=1.6$  του νανοσωματιδίου **8N** είναι απόδειξη της εκτεταμένης σταυροσύνδεσης του νανοδικτύου. Παρατηρούμε επίσης, μία δραματική μείωση του ιξώδους εξαιτίας της μεγάλης συρρίκνωσης του πολυμερούς λόγω σταυροδεσίματος και την συμπεριφορά του σαν σωματίδιο. Η τιμή  $[\eta]=6.794$  mL/gr του **8N** δεν μπορεί να

συγκριθεί με αυτές του Hawker γιατί έχουμε γραμμικές αλυσίδες διαφορετικής χημείας και ευκαμψίας, καθώς και διαφορετικού ποσοστού αποτελεσματικού σταυροδεσίματος (το οποίο γενικά είναι πολύ δύσκολο να υπολογιστεί με ακρίβεια).



**Εικόνα 83:** Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους  $n_{sp}/c$  και  $\ln \eta_r/c$  ως προς την συγκέντρωση, του γραμμικού πολυμερούς **8L**.



**Εικόνα 84:** Διάγραμμα ανοιγμένου ιξώδους  $n_{sp}/c$  και  $\ln \eta_r/c$  ως προς την συγκέντρωση, του SCNP **8N**.

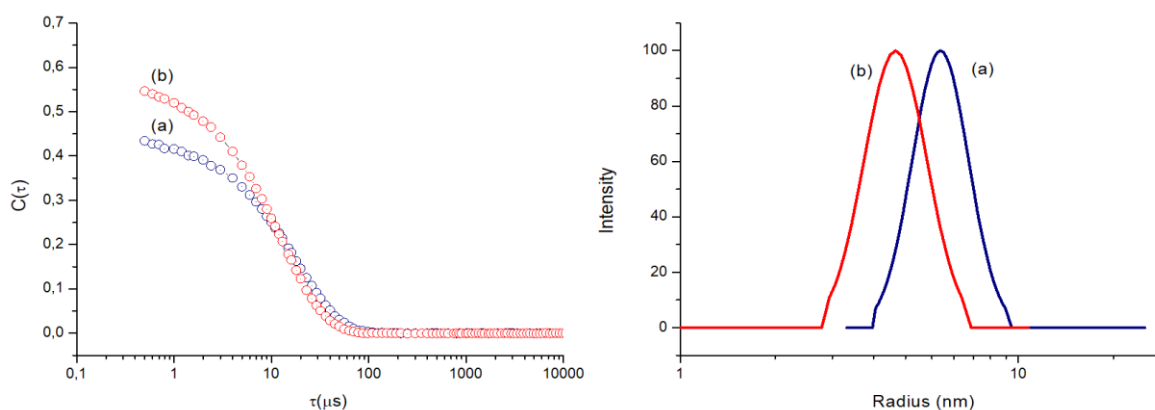
**Πίνακας 11:** Αποτελέσματα ιξωδομετρίας του γραμμικού PS-co-PBCB 22 mol% ( $M_n=89$  kg/mol) και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου.

Γραμμικό PS-co-PBCB					Νανοσωματίδιο (SCNP)			
$M_n$ (kg/mol)	BCB (mol%)	$[\eta]$ (mL/gr)	$K_H$	$K_K$	$M_n^{app}$ (kg/mol)	$[\eta]$ (mL/gr)	$K_H$	$K_K$
89	22	42.46	0.44	0.10	43	6.79	1.60	0.69

$M_n^{app}$ : Φαινομενικό μοριακό βάρος κατά αριθμό.

#### 4.2.4 Χαρακτηρισμός της υδροδυναμικής ακτίνας των γραμμικών PS-co-PBCB και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS).

Έγιναν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης σε διαλύτη τολουόλιο σε όλα τα δείγματα του πίνακα 9, σε θερμοκρασία δωματίου και σε γωνία 90 °C. Αρχικά έγινε έλεγχος εξάρτησης της τιμής  $R_h$  από την συγκέντρωση του διαλύματος. Δεν βρέθηκε κάποια εξάρτηση, όπως και αναμέναμε, οπότε όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συγκέντρωση 10 mg/mL. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα PTFE 200 nm, προς απομάκρυνση κάποιων ελάχιστων αλλά πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων, που όμως έδιναν μερικές φορές σήμα. Γενικά όλες οι μετρήσεις ήταν πολύ καλές, με μικρή κατανομή επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα της SEC. Αντιπροσωπευτικά στην εικόνα 85 παραθέτουμε τα διαγράμματα (α) του γραμμικού **9L** (BCB 46 mol%) και του αντίστοιχου (β) SCNP **9N**.

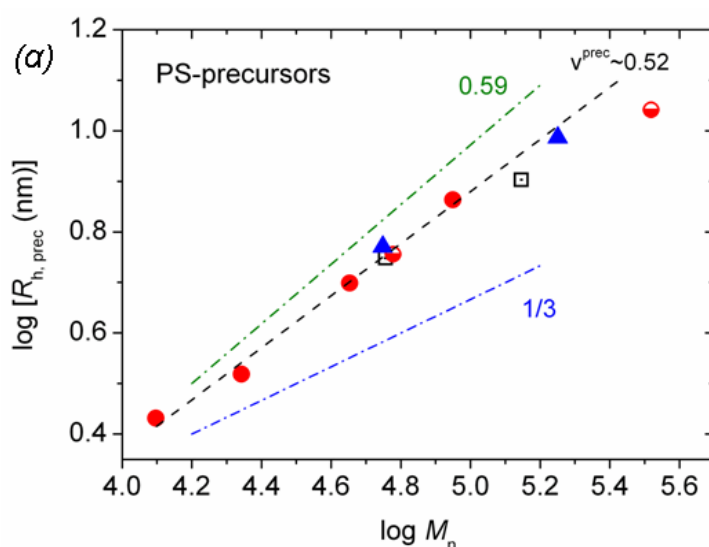


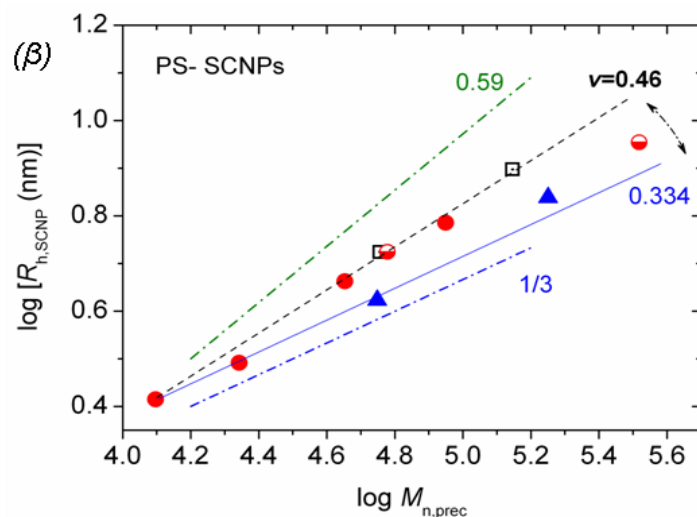
**Εικόνα 85:** Διαγράμματα DLS αριστερά: της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης και δεξιά: MSD (mean squared displacement) των ενώσεων (α) **9L** και (β) **9N** σε διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C και σε γωνία 90°.

Όπως είδαμε στο θεωρητικό μέρος (2.5.2) η υδροδυναμική ακτίνα  $R_h$  ενός μακρομορίου σε διάλυμα είναι ανάλογη του μοριακού του βάρους υψωμένο σε έναν εκθέτη  $\nu$ ,  $R_h \sim M_n^\nu$ , όπου  $\nu=0.59$  σε συνθήκες καλού διαλύτη,  $\nu=1/2$  σε συνθήκες  $\theta$  διαλύτη, και  $\nu=1/3$  για σφαιρική διαμόρφωση<sup>20</sup>. Με βάση τις μετρήσεις DLS για τα πολυμερή PS-co-PBCB γραμμικά πρόδρομα και αντίστοιχα νανοσωματίδια, η υδροδυναμική ακτίνα σε σχέση με το μοριακό βάρος εξαρτάται ως  $\nu_{prec}=0.52$  και ως  $\nu \sim 0.46$  αντιστοίχως (εικόνα 86). Η συσχέτιση των υδροδυναμικών ακτίνων των προδρόμων και των αντίστοιχων SCNP απεικονίζεται στην εικόνα 87. Οι Pomposo et al.<sup>20</sup> έχουν προτείνει την εξίσωση:

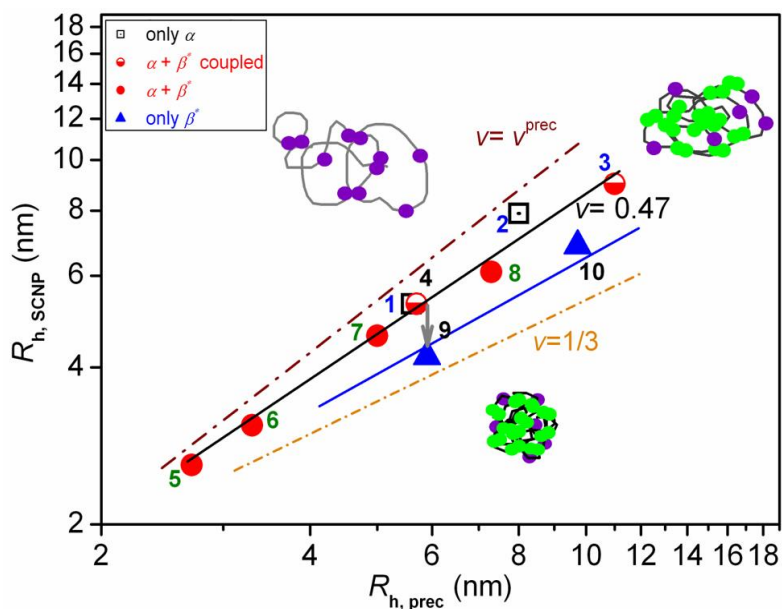
$$R_{h,SCNP} \propto (R_{h,prec})^{\nu/\nu_{prec}}$$

Έχουν διαπιστώσει ότι μια μέση τιμή  $\nu=0.48$  περιγράφει επαρκώς αυτή τη σχέση (δεχόμενοι  $\nu_{prec}=0.59$ ), που υποδηλώνει ότι σε διαλύματα τα SCNPs μορφολογικά είναι μάλλον διεσταλμένα παρά συμπαγή και σφαιρικά. Υποθέτοντας ότι  $\nu_{prec}=0.52$  για τα πρόδρομα γραμμικά PS-co-PBCB, με βάση την παραπάνω εξίσωση βγαίνει ότι  $\nu=0.47$ , το οποίο έρχεται σε καλή συμφωνία με τους Pomposo et al. Είναι ενδιαφέρον ότι τα δείγματα με τα υψηλότερα CrFs (PS-co-PBCB **9N**, CrF=34 mol% και PS-co-PBCB **10N**, CrF=46 mol%) φαίνεται να αποκλίνουν από την προαναφερθείσα συσχέτιση. Αυτά τα πειραματικά σημεία μπορούν να περιγραφούν καλύτερα εάν ο εκθέτης πάρει την τιμή  $\nu=1/3$ , υποδεικνύοντας ότι αυτά τα SCNPs έχουν μια συμπαγή σφαιρική μορφολογία.





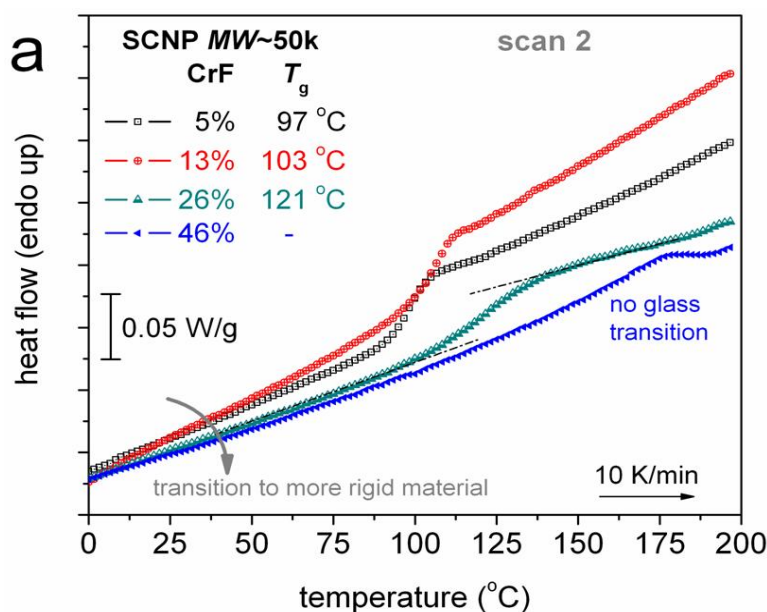
**Εικόνα 86:** α) εξάρτηση μοριακού βάρους - υδροδυναμικής ακτίνας των προδρόμων πολυμερών PS. Οι γραμμές ακολουθούν την σχέση  $R_{h,prec} \propto M_n^{\nu_{prec}}$ . Με βάση τα πειραματικά δεδομένα  $\nu_{prec}=0.52$  για τα γραμμικά PS. Οι θεωρητικές γραμμές, πράσινη-μπλε αντιστοιχούν στους εκθέτες  $\nu=0.59$  (ιδανικός διαλύτης) και  $\nu=1/3$  (σφαιρική διαμόρφωση). β) εξάρτηση μοριακού βάρους - υδροδυναμικής ακτίνας των SCNPs. Οι γραμμές ακολουθούν την σχέση  $R_{h,SCNP} \propto M_n^\nu$ . Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, διακρίνουμε μία κατηγορία SCNPs για τα οποία  $\nu=0.46$  και μία άλλη όπου  $\nu=0.334$ . Οι θεωρητικές γραμμές, πράσινη-μπλε αντιστοιχούν στους εκθέτες  $\nu=0.59$  (ιδανικός διαλύτης) και  $\nu=1/3$  (σφαιρική διαμόρφωση)<sup>137</sup>.

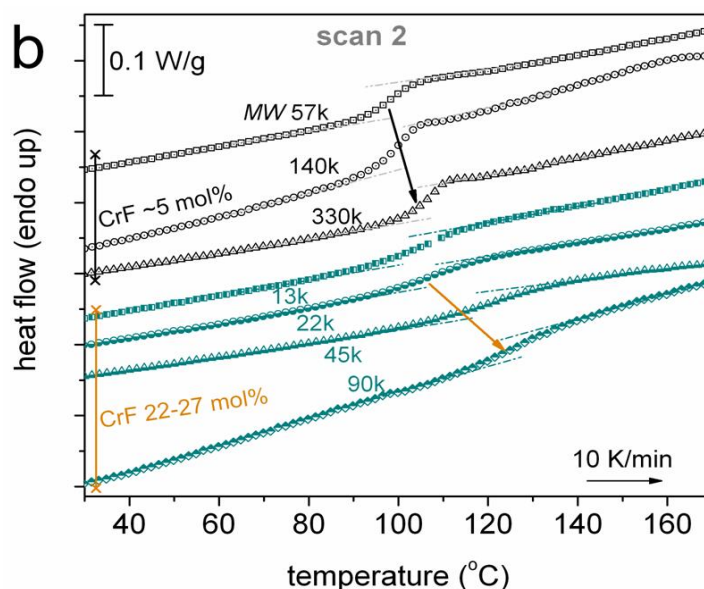


**Εικόνα 87:** Διασπορά των υδροδυναμικών ακτινών των προδρόμων PS-co-PBCB και των αντίστοιχων SCNPs. Οι αριθμοί σε κάθε σημείο αναφέρονται στους αριθμούς των SCNP του Πίνακα 9<sup>137</sup>. Διαφορετικά σύμβολα έχουν χρησιμοποιηθεί για τα διάφορα SCNPs, όπως υποδεικνύεται, ανάλογα με την ενεργοποίηση μόνο της διαδικασίας  $\alpha$  (τμηματική), μόνο τη τοπική διαδικασία  $\beta^*$  ή και τις δύο  $\alpha$  και  $\beta^*$  (ανεξαρτήτως αν η  $\beta^*$ , επηρεάζεται (crossover) ή όχι, από την  $\alpha$ ).

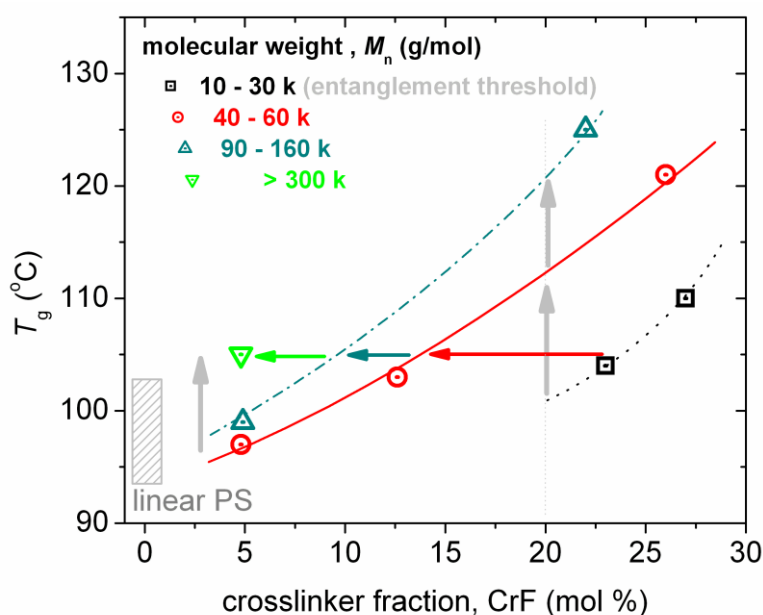
#### 4.2.5 Μελέτη γραμμικών και αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB, με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (σάρωση 2, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης) παρουσιάζονται στην εικόνα 88, ενώ οι αντίστοιχες θερμιδομετρικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , των SCNPs φαίνονται στην εικόνα 89. Η τιμή της  $T_g$  αυξάνει με την αύξηση του CrF, ωστόσο, όχι με απλό τρόπο. Πράγματι, για σταθερό ποσοστό σταυροσύνδεσης, π.χ. 20% CrF, η αύξηση της  $T_g$  εξαρτάται έντονα από το  $M_n$  των αντίστοιχων γραμμικών προδρόμων PS-co-PBCB. Συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του γραμμικού τόσο μεγαλύτερη η διαφορά  $\Delta T_g$  μεταξύ πρόδρομου-SCNP. Η αύξηση της  $T_g$  μπορεί να αποδοθεί σε γεωμετρικούς περιορισμούς που επιβάλλονται εντός των SCNP λόγω των μόνιμων σταυροδεσμών<sup>138</sup>. Για τα συστήματα SCNP με το ίδιο CrF, η μεταβολή στην  $T_g$  είναι πιο έντονη για τα SCNPs με υψηλότερο πρόδρομο  $M_n$  (Εικόνα 88b)<sup>137</sup>, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διαδικασία σταυροσύνδεσης είναι πιο ικανή και συμβαίνει ευκολότερα στις μεγαλύτερες αλυσίδες.





**Εικόνα 88:** Συγκριτικά θερμογράμματα DSC κατά την θέρμανση για τα SCNP (α) με παρόμοιο μοριακό βάρος  $\sim 50$  kg/mol αυξανόμενου του κλάσματος σταυροσυνδέτη BCB, CrF, και (β) με παρόμοιο βαθμό σταυροσύνδεσης (μαύρο,  $\sim 5$  mol% – μπλε,  $\sim 20$  mol%) και διαφορετικά μοριακά βάρη. Τα αποτελέσματα αντιστοιχούν στη δεύτερη σάρωση μέτρησης (σάρωση 2), δηλαδή μετά τη διαγραφή του θερμικού ιστορικού, ενώ η θερμική ροή έχει κανονικοποιηθεί ως προς την μάζα του δείγματος. Οι προστεθείσες διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν την αρχή και τέλος της περιοχής της υαλώδους μετάπτωσης<sup>137</sup>.



**Εικόνα 89:** Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , των SCNP ως προς το ποσοστό BCB (CrF mol%) και του  $M_n$  των γραμμικών προδρόμων μορίων. Οι προστεθείσες γραμμές χρησιμοποιούνται ως οδηγοί για τα μάτια, ενώ τα βέλη σημειώνουν τη σχέση μεταξύ της πυκνότητας σταυροδεσμών και του  $M_n$  των προδρόμων PS-co-PVBCB. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τις τιμές μερικών πρόδρομων γραμμικών πολυμερών διαφόρων μοριακών βαρών  $M_n$ <sup>137</sup>.

Συμπληρωματικά στον πίνακα 12 υπάρχει και η παράμετρος  $\Delta C_p$  όπου ποιοτικά υποδηλώνει το ποσοστό του ευκίνητου άμορφου πολυμερούς. Αν λάβουμε υπόψιν μας ότι για ένα γραμμικό πολυστυρένιο 20 kg/mol,  $\Delta C_p=0.32$  (J/gK) βλέπουμε ότι στα SCNPs αυξανόμενου του CrF έχουμε μείωση του  $\Delta C_p$ , δηλαδή μείωση του ποσοστού του ευκίνητου πολυμερούς<sup>137</sup>.

Συνολικά, παρατηρώντας όλα τα δεδομένα από την θερμοστατική ανάλυση, βλέπουμε ότι αυξανόμενου του ποσοστού CrF έχουμε μείωση της κλίσης (εικόνα 88a), αύξηση του  $\Delta T_g$ , μείωση του  $\Delta C_p$  και αύξηση της  $T_g$ . Όλες, ενδείξεις της μείωσης της ευκινησίας των νανοσωματιδίων, καταλήγοντας στα δείγματα **9N**, **10N** όπου το σταυροδέσιμο είναι τόσο πυκνό, ώστε τα νανοσωματίδια να μην έχουν  $T_g$ .

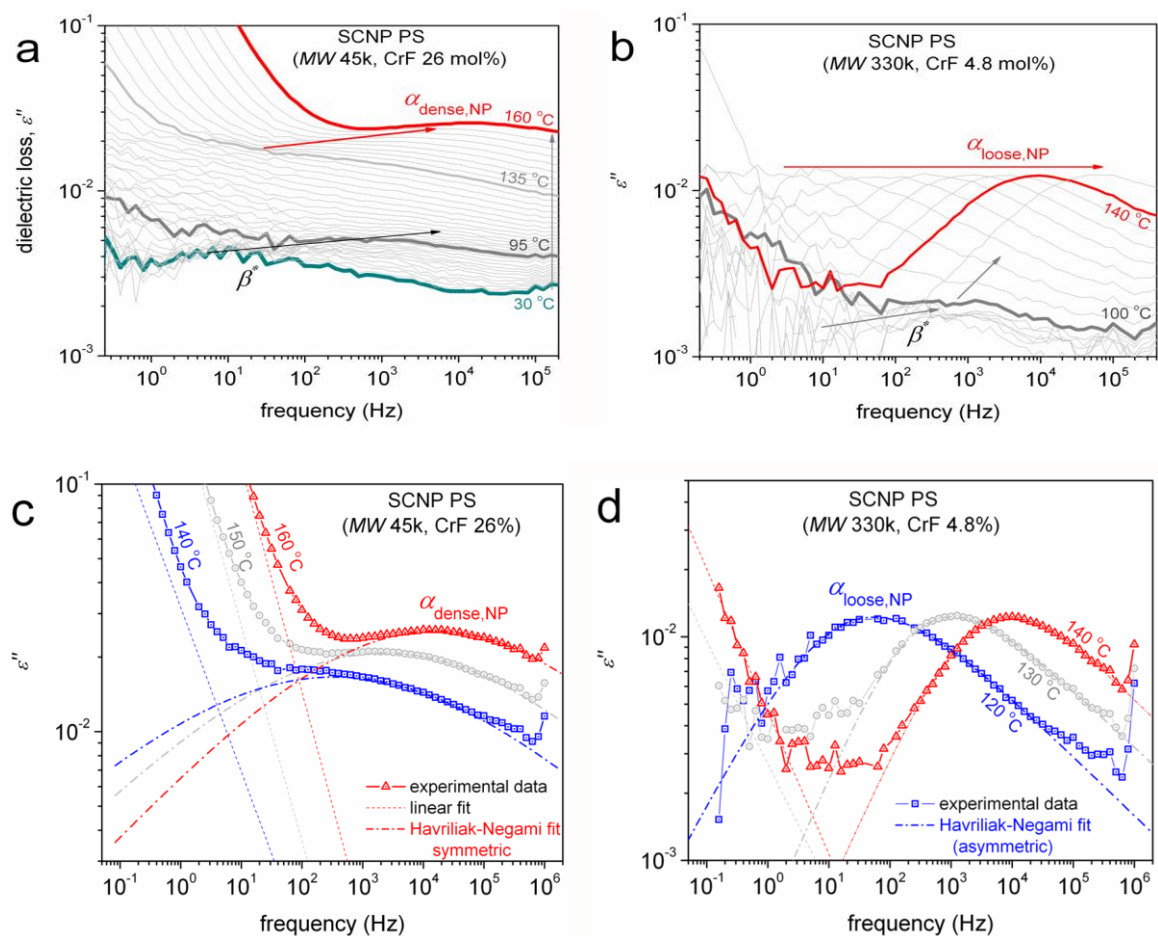
**Πίνακας 12:** Αποτελέσματα DSC  $T_g$ ,  $\Delta C_p$  των SCNPs

<b>Δείγμα SCNP</b>	<b>BCB (mol %)</b>	<b><math>M_n</math> (kg/mol)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta C_p</math> (J/gK)</b>
PS-co-PVBCB 1	<b>4.8</b>	<b>57</b>	97	0.24
PS-co-PVBCB 2	4.9	140	99	0.32
PS-co-PVBCB 3	4.8	330	105	0.27
PS-co-PVBCB 4	<b>12.6</b>	<b>60</b>	103	0.25
PS-co-PVBCB 5	27.0	12.5	110	0.16
PS-co-PVBCB 6	23.0	22	104	0.22
PS-co-PVBCB 7	<b>26.0</b>	<b>45</b>	121	0.24
PS-co-PVBCB 8	22.0	89	125	0.22
PS-co-PVBCB 9	<b>46.0</b>	<b>56</b>	-	-
PS-co-PVBCB 10	34.0	178	-	-



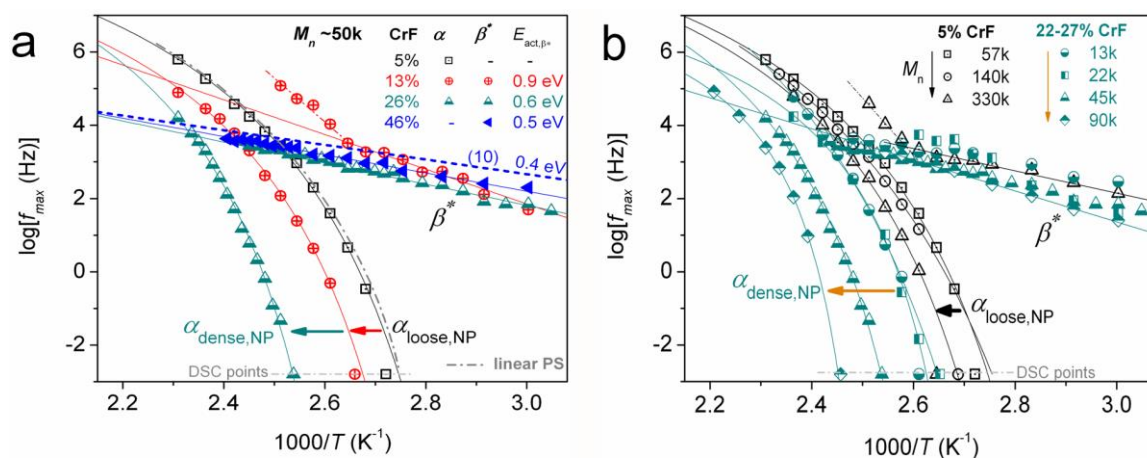
#### 4.2.6 Δυναμική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS)

Πραγματοποιήθηκε διηλεκτρική μελέτη όλων των νανοσωματιδίων. Αρχικά στην εικόνα 90 απεικονίζεται το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$  (διηλεκτρικές απώλειες), της διηλεκτρικής διαπερατότητας ως προς κάποιες αντιπροσωπευτικές συχνότητες σε διάφορες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι για δύο SCNPs, ένα πυκνό (dense) SCNP και ένα χαλαρό (loose) εικόνες 90 (4a και 4b), αντίστοιχα, ενώ τα σχήματα 90 (4c, d) δείχνουν παραδείγματα της χρησιμοποιούμενης ανάλυσης, των  $\epsilon''$  κορυφών και των αποκαλυπτόμενων υποκείμενων διαδικασιών μοριακής δυναμικής.



**Εικόνα 90:** (a, b) Αποτελέσματα BDS (raw data) ως προς την εξάρτηση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon''$  (διηλεκτρικές απώλειες), ως προς την συχνότητα, στο συνολικό θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων, για τα δείγματα  $M_n$  45 kg/mol, CrF 26 mol% και  $M_n$  330 kg/mol, Crf 4.8 mol%. Καταγράφονται οι θερμοκρασίες όπου εμφανίζονται οι συνεργασιακοί μηχανισμοί χαλάρωσης  $\alpha_{loose,NP}$  και  $\alpha_{dense,NP}$  και οι τοπικού-τύπου μηχανισμοί  $\beta^*$ . Στα (c, d) παρουσιάζονται παραδείγματα ανάλυσης των σύνθετων φασμάτων μέσω όρων Havriliak-Negami για τις κορυφές χαλάρωσης και ευθείων γραμμών για φαινόμενα που σχετίζονται με την αγωγιμότητα<sup>137</sup>.

Αναφορικά με τη μοριακή δυναμική και με βάση την προαναφερθείσα ανάλυση, οι εξαρτήσεις θερμοκρασίας -  $f_{max}$  για κάθε μια από τις καταγραφόμενες χαλαρώσεις συνολικά παρουσιάζονται στα διαγράμματα Arrhenius (αλλιώς διαγράμματα ενεργοποίησης) της εικόνας 91. Η εικόνα 91a δείχνει χρονικά τη διαδικασία χαλάρωσης για SCNPs με παρόμοιο  $M_n$  (~50 kg/mol) και μεταβλητό ποσοστό σταυροδεσμού (CrF 5 mol% έως 46 mol%), ενώ στην 91b παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για δύο διαφορετικές κατηγορίες SCNPs, η κάθε κατηγορία με παρόμοιο ποσοστό CrFs (5 mol%, ανοιχτά μαύρα σύμβολα και 22-27 mol% ημισυμπληρωμένα πράσινα σύμβολα) και μεταβαλλόμενα  $M_n$ .



**Εικόνα 91:** Διαγράμματα Arrhenius (ενεργοποίησης) για τα SCNPs, επιδεικνύοντας την συνεργασιακή και τοπικού-τύπου δυναμική ( $\alpha$  και  $\beta^*$  αντίστοιχα) χαλάρωση. Οι καμπύλες και ευθείες γραμμές που συνδέουν τα πειραματικά δεδομένα είναι προσαρμογές (fitting) των εξισώσεων Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH) και Arrhenius, αντίστοιχα. Στο (a) η προστιθέμενη διακεκομμένη γραμμή (10) αντιστοιχεί στη χαλάρωση  $\beta^*$  του δείγματος 10, (rigid SCNP  $M_{n,prec}=178$  kg/mol και CrF=34 mol%, όχι  $T_g$ ).

Τα δεδομένα στην εικόνα 91a αποκαλύπτουν ότι η δυναμική των SCNP εξαρτάται έντονα από το ποσοστό του BCB (CrF). Ειδικότερα, το SCNP με το χαμηλότερο CrF (5 mol%) παρουσιάζει μόνο τον κύριο συνεργασιακό  $\alpha_{bulk}$  μηχανισμό χαλάρωσης. Η εξάρτηση της χρονικής κλίμακας του  $\alpha_{bulk}$  από την θερμοκρασία (εικόνα 91a) είναι τύπου Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH) ενδεικτική της συνεργασιακής δυναμικής, που συνδέεται με τη θερμομετρική υαλώδη μετάβαση<sup>125</sup>. Η επέκταση της αντίστοιχης προσαρμογής VTFH στην ισοδύναμη συχνότητα DSC (δηλ.~0.01 Hz) δείχνει καλή συμφωνία μεταξύ των δύο εφαρμοζόμενων τεχνικών. Είναι ενδιαφέρον ότι το SCNP με 13 mol% CrF

παρουσιάζει δύο ξεχωριστές διαδικασίες χαλάρωσης, τις  $\beta^*$  και  $\alpha$ . Για  $T < T_g$ , η διαδικασία  $\beta^*$  δείχνει μη συνεργασιακό χαρακτήρα αφού η εξάρτηση της χρονικής κλίμακας ως προς την θερμοκρασία είναι γραμμική τύπου Arrhenius, εικόνα 91a, με αρκετά υψηλή ενεργότητα ενεργοποίησης ( $E_{act} \sim 0.9$  eV). Επιπλέον, τα αποτελέσματά μας υποδεικνύουν ότι ο μηχανισμός  $\beta^*$  αλλάζει κλίση καθώς η θερμοκρασία πλησιάζει την  $T_g$ , όπου ποιοτικά ερμηνεύεται ως ισχυρότερη εξάρτηση του  $\beta^*$  από την θερμοκρασία για  $T > T_{gSCNP}$ . Τα νανοσωματίδια με μεγαλύτερο ποσοστό BCB, CrF 26 mol%, εμφανίζουν και τους δύο μηχανισμούς,  $\beta^*$  και  $\alpha$ , χαλάρωσης. Αυτό που παρατηρούμε είναι μια περαιτέρω επιβράδυνση του μηχανισμού  $\alpha$ , δηλαδή μετανάστευση του σε υψηλότερες θερμοκρασίες / χαμηλότερες συχνότητες, το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με την αντίστοιχη μεταβολή της  $T_g$  (Εικόνα 89). Τέλος, **για το SCNP με το υψηλότερο ποσοστό BCB, CrF (46 mol%), ο μηχανισμός  $\alpha$  χάνεται και ο μηχανισμός  $\beta^*$  κυριαρχεί σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος.** Αναφορικά με τις παραμέτρους σχήματος του μηχανισμού  $\alpha$ , βγαίνει το συμπέρασμα ότι η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης των εν λόγω μοριακών διεργασιών είναι ασύμμετρη μόνο για το SCNP με ποσοστό 5 mol%, όπως έχει βρεθεί και για το γραμμικό πρόδρομο πολυμερές PS-co-PVBCB, με τις παραμέτρους  $HN$  να είναι  $\alpha_{HN}=0.7$  και  $\beta_{HN}=0.3$ . Αντίθετα τα άλλα δύο SCNPs (BCB 13 mol%, 26 mol%) εμφανίζουν συμμετρική ( $\beta_{HN}=1$ ) και ευρύτερη ( $\alpha_{HN}=0.2-0.3$ ) χαλάρωση συνεργασιακού χαρακτήρα  $\alpha$ , το οποίο υποδηλώνει μεγαλύτερη ετερογένεια των τμηματικών δυναμικών. Η δυναμική των άλλων δύο συνόλων SCNPs, που απεικονίζονται στο Σχήμα 91b, επιβεβαιώνει ποιοτικά τη δυναμική συμπεριφορά των SCNPs που περιεγράφηκαν παραπάνω. Συγκεκριμένα, για τα SCNPs με χαμηλό ποσοστό BCB, CrF (5 mol%), και  $M_n$  47 kg/mol και 140 kg/mol παρατηρείται μόνο ο μηχανισμός  $\alpha$ , ενώ ο μηχανισμός  $\beta^*$  τύπου Arrhenius παρατηρείται μόνο για το SCNP με το υψηλότερο μοριακό βάρος ( $M_n=330$  kg/mol) του οποίου η θερμοκρασιακή του εξάρτηση αυξάνεται μετά από την  $T_g$  (crossover στο σημείο  $T_g$ ). Στα SCNPs με υψηλότερο ποσοστό BCB, CrF (22–27 mol%), παρατηρούνται και οι δύο μηχανισμοί για όλα τα  $M_n$ .

**Ο μηχανισμός  $\alpha$  γίνεται σημαντικά πιο αργός με την αύξηση του  $M_n$  ενώ τα αποτελέσματα ως προς την δυναμική με βάση την διηλεκτρική φασματοσκοπία και τη θερμιδομετρία (BDS και DSC) είναι σε πολύ καλή συμφωνία.** Αναφορικά με το μηχανισμό  $\beta^*$ , παρατηρούμε ότι ενεργοποιείται σε όλα τα SCNPs με ποσοστό 22-27 mol% CrF σε θερμοκρασίες κάτω από την  $T_g$ , ενώ μόνο για το

SCNP με το υψηλότερο  $M_n$  (330 kg/mol) έχει καταγραφεί σε  $T > T_g$  που εμφανίζει ένα διαυγές crossover στην  $T_g$ . Η διηλεκτρική του ισχύς αυξάνει, γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αξίζει να αναφέρουμε ότι η αλλαγή κλίσης (crossover) της διαδικασίας  $\beta^*$  στην  $T_g$  των SCNP, δείχνει ότι η δυναμική τους επηρεάζεται έντονα από την έναρξη της συνεργασιακής κινητικότητας. **Προτείνουμε ότι ο μηχανισμός  $\beta^*$  εκφράζει την κινητικότητα των τμημάτων PS μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης και των παραμορφωμένων τμημάτων των συμπαγών περιοχών του SCNP (πυκνές συστάδες μόνιμων βρόχων), οι οποίες σχηματίζονται στα SCNP και αλληλοσυνδέονται με εύκαμπτες αλυσίδες<sup>139,140</sup>.**

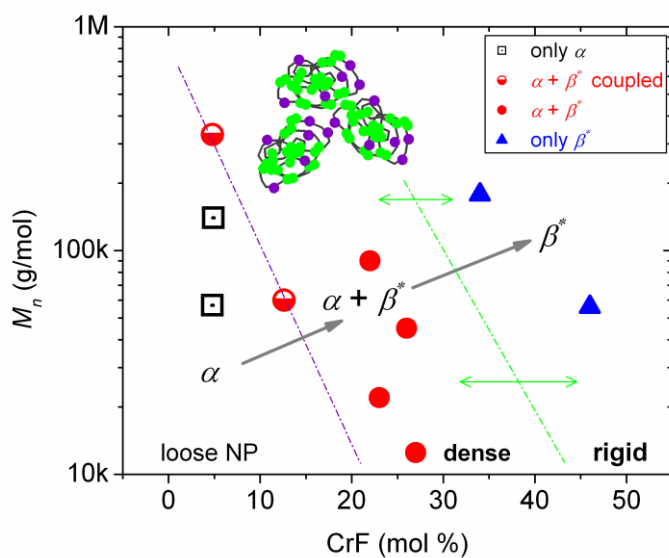
Όσον αφορά την προέλευση της  $\beta^*$  διαδικασίας, υπάρχουν μόνο λίγες αναφορές στη βιβλιογραφία που περιγράφουν παρόμοια διαδικασία για το PS, με βάση τις οποίες ο  $\beta^*$  εκφράζει σε μοριακό επίπεδο κινήσεις ελίκων (helices fluctuations) σε περιοχές με υψηλή εσωτερική τάξη<sup>141,142</sup>. *Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο μηχανισμός  $\beta^*$  δε μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των μονομερών 4-βινυλο βενζοκυκλοβουτενίου κατά μήκος των αλυσίδων καθώς οι διηλεκτρικές μετρήσεις των γραμμικών πρόδρομων πολυμερών PS-co-PVBCB δεν αποκαλύπτουν καμία ενεργοποίηση τέτοιας διεργασίας.* Επιπλέον, μελέτες προσομοίωσης έχουν δείξει ότι για να έχουμε αλλαγές στη διαμόρφωση μιας αλυσίδας PS απαιτείται η συλλογική κίνηση πολλών δομικών δεσμών. Έτσι, μία αναστροφή έλικας σε συγκεκριμένο σημείο που χωρίζει διαφορετικές ελικοειδείς αλληλουχίες μπορεί να συμβεί μόνο όταν τουλάχιστον πέντε έως έξι μονομερή κινηθούν με συνεργασιακό τρόπο<sup>143</sup>. Το ενεργειακό φράγμα της παραπάνω αλλαγής έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 0.40 – 0.65 eV, παρόμοια με την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού  $\beta^*$  εδώ. Επιπλέον, αναφέρουμε ότι φασματοσκοπικές μελέτες θερμοχωρητικότητας (και συγκεκριμένα οι μελέτες AC θερμοδομετρίας σε υψηλές συχνότητες) έδειξαν ότι αυτή η δευτερεύουσα διαδικασία  $\beta^*$  μπορεί να συμμετέχει στις διακυμάνσεις της εντροπίας και συνεπώς μπορεί να συνδέεται άμεσα με την συνεργασιακή δυναμική/κινητικότητα του πολυμερούς και άρα τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα πειραματικά δεδομένα μας υποδεικνύουν ότι η διαδικασία χαλάρωσης  $\beta^*$  μπορεί να αποδοθεί στην κινητικότητα των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης, ενώ στην υαλώδη κατάσταση (glassy state), χαλαρώνουν μέσω μίας διαδικασίας Arrhenius, δηλ. σε  $T < T_g$ . Για σχετικά χαμηλό CrF ή/και υψηλό  $M_n$ , σε

θερμοκρασίες  $T > T_g$ , αυτές οι περιοχές συνδέονται δυναμικά με τις πιο εύκαμπτες αλυσίδες και η δυναμική εξάρτηση από τη θερμοκρασία αλλάζει αντίστοιχα.

Στρέφουμε τώρα την προσοχή μας στους παράγοντες (μοριακά χαρακτηριστικά,  $M_n$  και CrF) που μπορεί να επηρεάσουν σημαντικά τη μοριακή δυναμική των SCNPs, δηλαδή την ενεργοποίηση του μηχανισμού χαλάρωσης  $\alpha$  (συνεργασιακή, segmental relaxation process), με ή χωρίς την εμφάνιση του τοπικού τύπου μηχανισμού  $\beta^*$ , ή και μόνο την εμφάνιση του  $\beta^*$ . Στην εικόνα 92 παρουσιάζουμε ένα διάγραμμα όπου τα SCNPs κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με το  $M_n$  του γραμμικού προδρόμου PS-co-PVBCB και του CrF, το καθένα εκπροσωπείται από ένα διαφορετικό σύμβολο ανάλογα με το αν εμφανίζει, μόνο το μηχανισμό  $\alpha$  (τετράγωνο), και τους δύο μηχανισμούς  $\alpha$  και  $\beta^*$  (κύκλοι), ή μόνο τη διαδικασία  $\beta^*$  (τρίγωνο). **Αυτό το διάγραμμα, που παρουσιάζεται εδώ για πρώτη φορά σε τέτοια συστήματα, αποτελεί ένα "διάγραμμα φάσεων" δυναμικής/χαλάρωσης υπό την έννοια ότι ταξινομεί τα SCNPs σύμφωνα με το  $M_n$  του προδρόμου πολυμερούς και την πυκνότητα της σταυροσύνδεσης, ως προς την ενεργοποίηση των αντίστοιχων μηχανισμών μοριακής δυναμικής/χαλάρωσης.** Πράγματι, έχουμε την περιοχή ( $\alpha + \beta^*$ ) όπου τα SCNPs χαρακτηρίζονται από ένα πυκνό δίκτυο, αφού η δευτερεύουσα  $\beta^*$  διαδικασία ενεργοποιείται δίπλα στη συνεργασιακή διαδικασία  $\alpha$ , ενώ για χαμηλότερο CrF παίρνουμε SCNPs με χαλαρό δίκτυο σταυροσύνδεσης (περιοχή  $\alpha$  – ανοιχτά σύμβολα), όπου εμφανίζουν μόνο τον μηχανισμό  $\alpha$ . Στο όριο αυτών των δύο περιοχών βρίσκονται τα SCNPs που εμφανίζουν δίπλα στον  $\alpha$  μηχανισμό τον δευτερεύοντα μηχανισμό  $\beta^*$ , ο οποίος συνδέεται έντονα με τον  $\alpha$  (ημισυμπληρωμένοι κύκλοι). Στη δεξιά πλευρά του διαγράμματος θα βρούμε την περιοχή  $\beta^*$ , τα άκαμπτα SCNPs που εμφανίζουν μόνο τη δευτερεύουσα διαδικασία χαλάρωσης.

Συνοπτικά, η σύγκριση των δεδομένων υδροδυναμικού μεγέθους των SCNPs στα διαλύματα (Εικόνα 87) με το "διάγραμμα φάσεων" δυναμικής (εικόνα 92) υποδηλώνει ότι η χαλαρή μορφολογία των SCNPs **στα διαλύματα** σχετίζεται με μία πολύπλοκη μοριακή δυναμική **σε τήγμα** όπου τμηματικοί και  $\beta^*$  τύπου Arrhenius μηχανισμοί ενεργοποιούνται. Επιπλέον, βγάζουμε το συμπέρασμα ότι πρόδρομα γραμμικά πολυμερή PS-co-PBCB με μέτριο ή μεγάλο  $M_n$  δημιουργούν πυκνότερο δίκτυο σταυροσύνδεσης και, επιπλέον, ότι οι επιδράσεις του CrF στη μοριακή δυναμική εξαρτώνται μη γραμμικά από το  $M_n$ . Επιπλέον, η σταδιακή

μετάβαση της συνεργασιακής μοριακής δυναμικής σε τοπική δυναμική υποδηλώνει τον μετασχηματισμό των ετερογενών δομών, loose SCNPs (τμήματα μεγάλης πυκνότητας διασυνδεδεμένα με εύκαμπτες αλυσίδες), σε ομοιογενώς πυκνές και τακτοποιημένες δομές, άκαμπτα (rigid) SCNPs. Τέλος, τα SCNPs με συμπαγές σφαιρικό σχήμα σε διάλυμα, εμφανίζουν εξαιρετικά περιορισμένη μοριακή κινητικότητα στο τήγμα.



**Εικόνα 92:** "Διάγραμμα φάσεων" δυναμικής/χαλάρωσης για τα SCNPs με βάση τη μοριακή τους δυναμική σε τήγμα. Τα SCNPs βρίσκονται στην περιοχή του διαγράμματος σύμφωνα με το  $M_n$  των προδρόμων PS-co-PVBCB και του CrF. Διαφορετικά σύμβολα έχουν χρησιμοποιηθεί για τα διάφορα SCNPs, όπως υποδεικνύεται, ανάλογα με την ενεργοποίηση μόνο της διαδικασίας  $\alpha$  (τμηματική), μόνο τη τοπική διαδικασία  $\beta^*$  ή και τις δύο  $\alpha$  και  $\beta^*$  (ανεξαρτήτως αν η  $\beta^*$ , επηρεάζεται (crossover) ή όχι, από την  $\alpha$ ). Οι διακεκομμένες γραμμές οριοθετούν τις περιοχές αυτού του "διαγράμματος φάσεων" με βάση τη μοριακή δυναμική των SCNPs, όπως χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση τόσο της κινητικότητας ( $\alpha$ ) όσο και της ( $\beta^*$ ) [ $\alpha + \beta^*$  περιοχή, πυκνά (dense) NP] ή μόνο την κινητικότητα ( $\alpha$ ) [χαλαρά (loose) NP] ή μόνο την ( $\beta^*$ ), άκαμπτα (rigid) NP<sup>137</sup>.

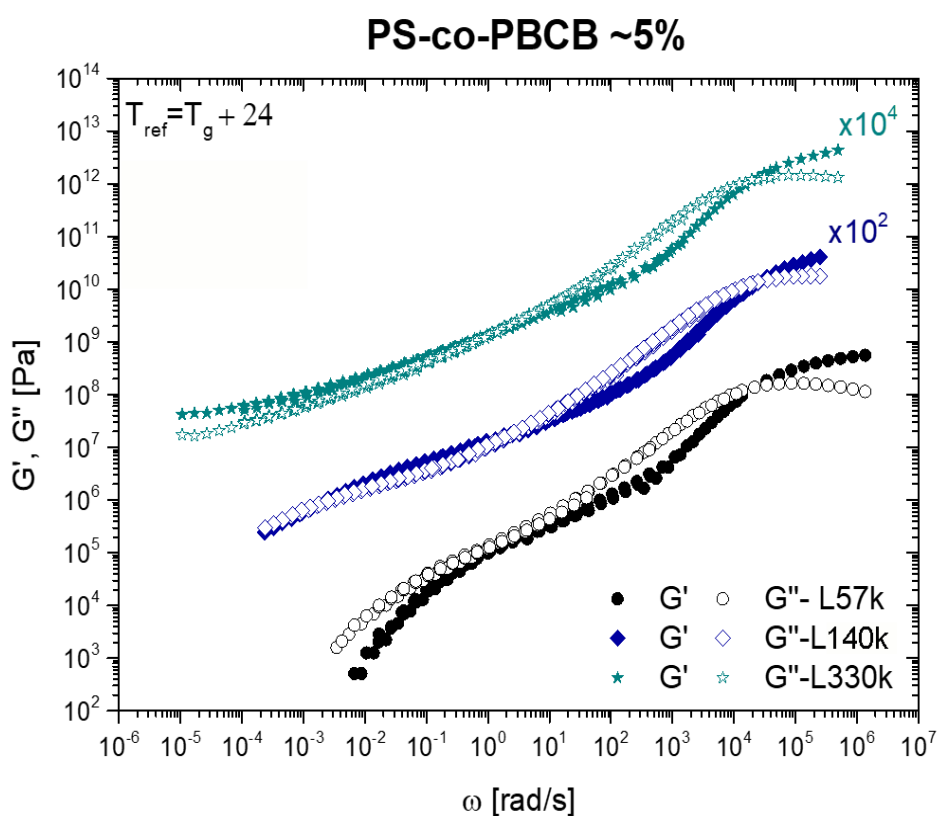
#### 4.2.7 Ρεολογική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol%

Στον πίνακα παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων PS-co-PBCB ~5 mol%, τα οποία μελετήθηκαν ρεολογικά στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή. Η γραμμική ιξωδοελαστική απόκριση μοντελοποιήθηκε με το γενικευμένο μοντέλο Maxwell. Τεχνικά, χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρία των παράλληλων πλακών (4mm). Η ρεολογία και οι DSC μετρήσεις έγιναν στο ITE με

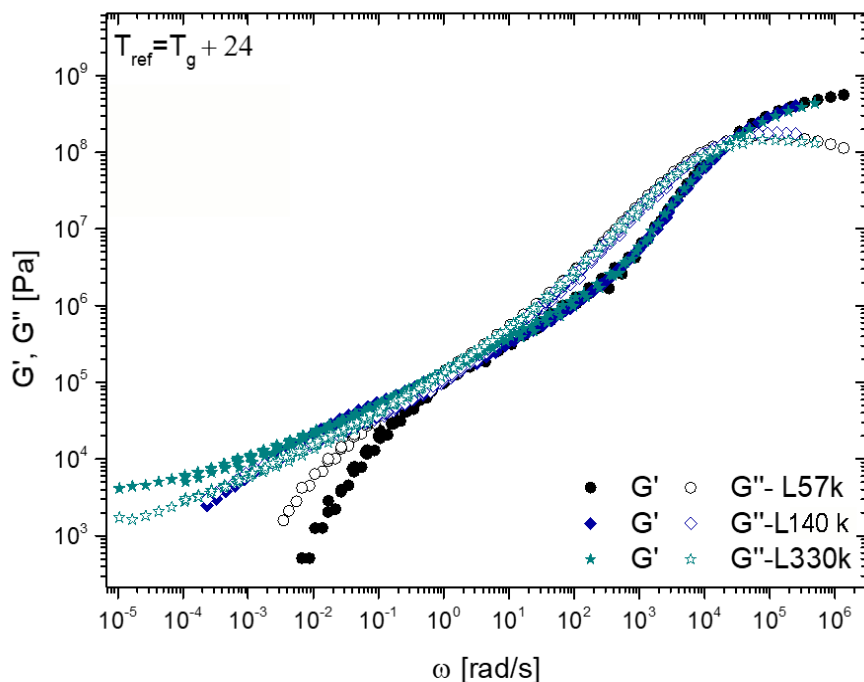
ρυθμό 10 °C/min και οι  $T_g$  υπολογίστηκαν κατά την θέρμανση στο δεύτερο κύκλο σάρωσης (TA DSC250 DISCOVERY).

**Πίνακας 13:** Μοριακά χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol%, στα οποία έγινε ρεολογία.

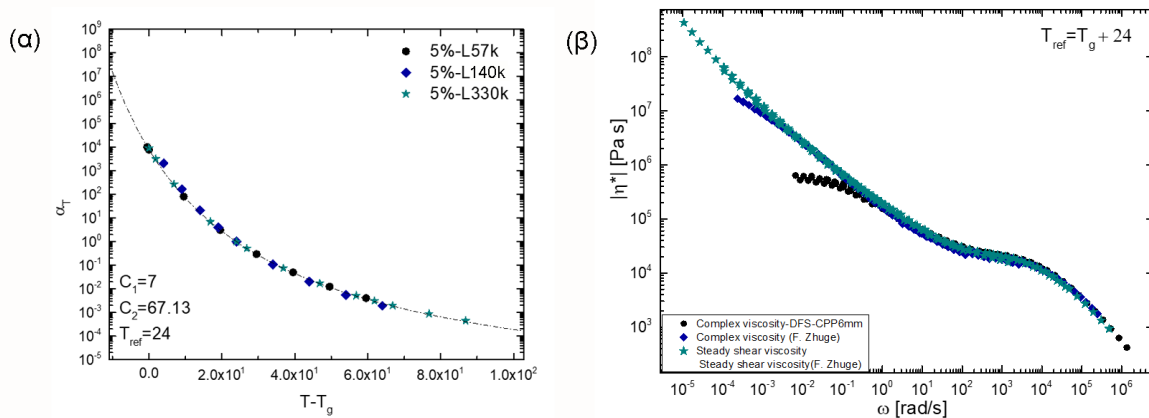
Νανοσωματίδιο (SCNP)				
Δείγμα	BCB (mol%)	$M_n$ (kgr/mol)	$R_h$ (nm)	$T_g$ (ITE) (°C)
PS-co-PBCB	4.8	57	5.3	110
PS-co-PBCB	4.9	140	7.9	106
PS-co-PBCB	4.8	330	9.0	113



### PS-co-PBCB ~5%



**Εικόνα 93:** Master καμπύλες της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) των χαλαρών (loose) νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol% με μοριακά βάρη (57, 140, 330 kg/mol).



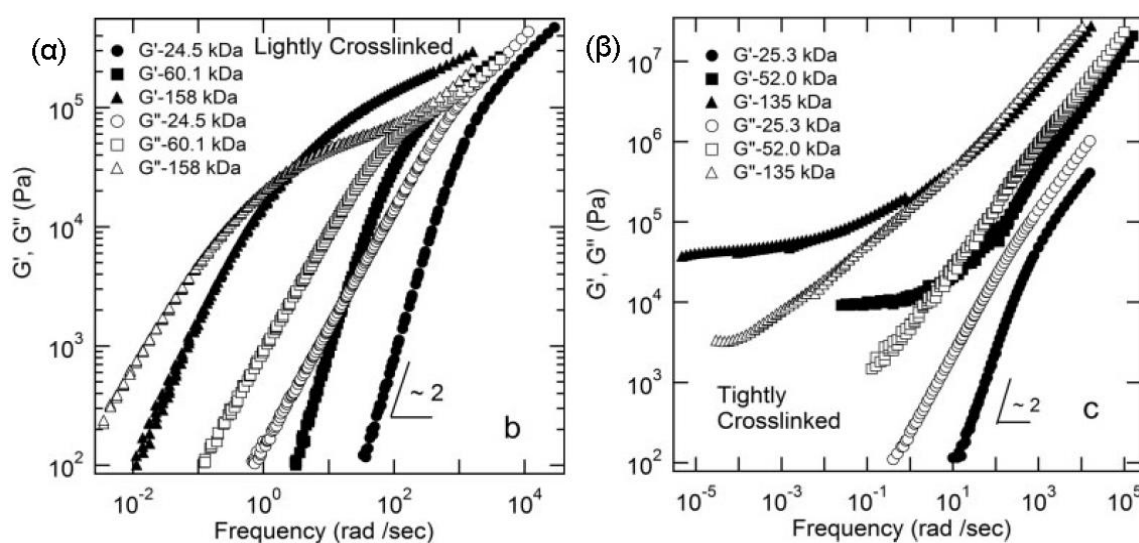
**Εικόνα 94:** α) Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου WLF, διακεκομμένη γραμμή) και β) διάγραμμα σύνθετου ιξώδους ως προς την συχνότητα των τριών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB 5 mol% (57 kg/mol (μαύρο), 140 kg/mol (μπλέ), 330 kg/mol (γαλάζιο)).

Στην εικόνα 93 βλέπουμε τις master καμπύλες των τριών νανοσωματιδίων (SCNPs) με ίδιο ποσοστό BCB mol% και διαφορετικό μοριακό βάρος. Σε υψηλές συχνότητες επιβεβαιώνεται η ύπαρξη  $T_g$  και για τα τρία δείγματα. Το νανοσωματίδιο με το μικρότερο μοριακό βάρος (57 kg/mol, μαύρο) συμπεριφέρεται ως ιξωδοελαστικό υγρό σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων



καταλήγοντας στην τερματική περιοχή με κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ . Αυξανόμενου του μοριακού βάρους (140 kg/mol, μπλέ) παρατηρούμε ένα γραμμικό πλατώ στις μεσαίες συχνότητες (όπου συνήθως για Μείγματα γραμμικών πολυμερών, αποδίδεται στη παρουσία εμπλοκών), παρόμοιο με γραμμικών, μεγαλύτερου μοριακού βάρους, πολυστυρενίων. Τέλος αυξάνοντας το μοριακό βάρος σε 330 kg/mol (γαλάζιο) παρατηρούμε ότι εμφανίζει συμπεριφορά ιξωδοελαστικού στερεού ( $G' > G''$ ) με το μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) να παραμένει σχετικά σταθερό με την συχνότητα, μια τυπική συμπεριφορά που βλέπουμε στα **gel**.

Ερμηνεύοντας τον τρόπο χαλάρωσης βλέπουμε ότι η κινητικότητα των νανοσωματιδίων δεν γίνεται από μεμονωμένες αλυσίδες, αλλά από πολλά κυκλικά τμήματα ταυτόχρονα και επομένως χρειάζεται παρουσία μίας μεγάλης τάσης (διατμητικής) για να χαλαρώσει το μόριο. Οι συνεργασιακές κινήσεις και οι κινήσεις σύζευξης παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία χαλάρωσης, ενώ το μοντέλο του ερπυσμού εμφανίζεται ανεπαρκές, στο να εξηγήσει την ρεολογία αυτών των πολυμερικών δομών<sup>53</sup>.

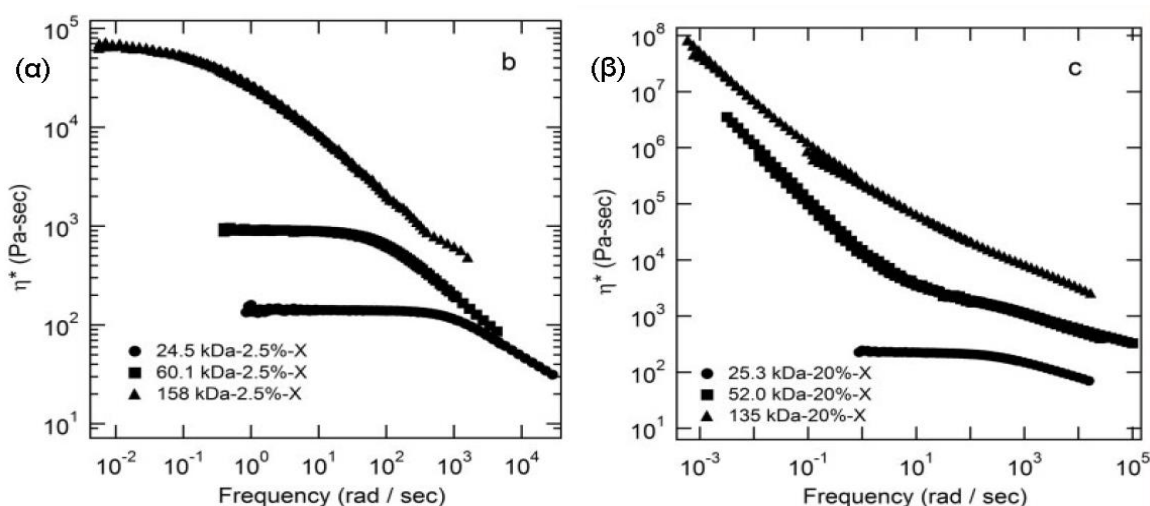


**Εικόνα 95:** Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) και απωλειών ( $G''$ ) ως προς την συχνότητα για (α) και (β) ασθενώς (2.5 mol%) και σφιχτά (20 mol%) διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια αντίστοιχα, στους 170 °C<sup>53</sup>.

Ο Tuteja και οι συνεργάτες του μελέτησαν ρεολογικά τη δυναμική παρόμοιων νανοσωματιδίων (PS-co-PBCB) με αυτά της παρούσας διατριβής<sup>53</sup>. Και πιο συγκεκριμένα μίας σειράς χαλαρά διασυνδεδεμένων (2.5 mol%) SCNPs (24.5, 60, 158 kg/mol) και μίας σειράς πυκνά διασυνδεδεμένων (20 mol%) SCNPs (25, 52,

135 kg/mol) (εικόνα 95). Το συμπέρασμα ήταν ότι τα χαλάρα SCNPs, όπως βλέπουμε και στην εικόνα (95 α) καταλήγουν στην τερματική περιοχή με τυπικές κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ , ενώ αυξανόμενου του μοριακού βάρους παρουσιάζουν μια δυναμική παρόμοια με αυτή των γραμμικών πολυστυρενίων μεγαλύτερου όμως μοριακού βάρους. Από τη μελέτη των σφιχτά διασυνδεδεμένων SCNPs, το μικρού μοριακού βάρους SCNP (25 kg/mol) έδειξε μια συμπεριφορά ιξωδοελαστικού υγρού, ενώ τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους μια gel-like συμπεριφορά, με το  $G'$  να παραμένει σχετικά σταθερό στις χαμηλές συχνότητες.

Συγκρίνοντας τα δικά μας αποτελέσματα με αυτά του Tuteja, βλέπουμε ότι με ποσοστό BCB 5 mol% και μεταβάλλοντας μόνο το μοριακό βάρος των SCNPs (57, 140 και 330 kg/mol) συνολικά παίρνουμε μία ρεολογική εικόνα που καλύπτει από πολύ χαλαρά νανοσωματίδια (liquid-like), νανοσωματίδια με πλατύ χαλάρωσης (PS-like) και τέλος πυκνά διασταυρωμένα νανοσωματίδια, εκφράζοντας μία gel-like συμπεριφορά, με το  $G'$  να παραμένει σχεδόν σταθερό στις χαμηλές συχνότητες. Κάτι το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με την γενική παρατήρηση, ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους ο βαθμός σταυροσύνδεσης γίνεται πιο αποτελεσματικός και το νανοσωματίδιο εκφράζει μια συμπεριφορά περισσότερο σωματιδιακή (particle-like). Τα παραπάνω έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία και με την διηλεκτρική μελέτη και το “διάγραμμα φάσεων” που προτείνουμε<sup>137</sup> παραπάνω (εικόνα 92).



**Εικόνα 96:** Διαγράμματα σύνθετου ιξώδους ως προς την συχνότητα στους 170 °C για α) χαλαρά διασυνδεδεμένα SCNPs, β) σφιχτά διασυνδεδεμένα SCNPs<sup>53</sup>.

Αντίστοιχα συμπεράσματα βγαίνουν και από τη μελέτη του σύνθετου ιξώδους (εικόνα 94 β), όπου σύμφωνα με τον Tuteja και τους συνεργάτες του (εικόνα 96)

το μηδενικό διατμητικό ιξώδες (zero shear viscosity) αυξάνεται με την αύξηση της μοριακής μάζας, και το ποσοστό διασύνδεσης. Τελικό ιξώδες (terminal viscosity) παρουσιάζουν όλα τα χαλαρά διασυνδεδεμένα νανοσωματίδια και το μικρού μοριακού βάρους σφιχτά διασυνδεδεμένο, ενώ τα σφιχτά μεγαλύτερου μοριακού βάρους (52 και 135 kg/mol) SCNPs έχουν μία συμπεριφορά gel-like, όπου είναι και αναμενόμενη για ένα διασταυρωμένο δίκτυο. Αντίστοιχα, στα δικά μας δείγματα βλέπουμε (εικόνα 94 β) ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους αυξάνεται το σύνθετο ιξώδες, καταλήγοντας στο SCNP (330 kg/mol, 5 mol%), όπου ουσιαστικά συμπεριφέρεται σαν σφιχτά διασυνδεδεμένο νανοσωματίδιο, δείχνοντας μία gel-like συμπεριφορά, χωρίς τελικό ιξώδες.

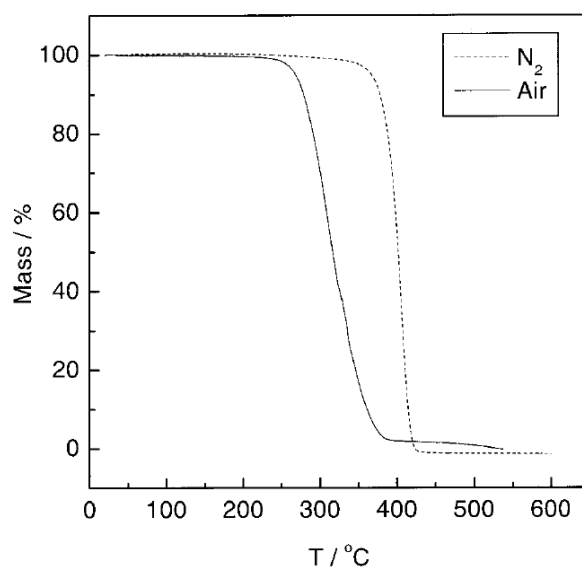
#### **4.2.8 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των γραμμικών και των αντίστοιχων μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-co-PBCB σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>, και αέρα.**

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης και της γενικότερης συμπεριφοράς των πολυμερών κατά την θέρμανσή τους τόσο υπό αδρανείς συνθήκες (N<sub>2</sub>) όσο και παρουσία αέρα (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>).

Αρχικά, θα κάνουμε μία αναφορά στη θερμική και θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση του πολυστυρενίου, μιας και τα γραμμικά πρόδρομα PS-co-PBCB πολυμερή έχουν αρκετά μεγάλη ομοιότητα με τα αντίστοιχα πολυστυρένια. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο μας<sup>144</sup> σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>, με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min βρέθηκε ότι η αποικοδόμηση του πολυστυρενίου ξεκινάει στους ~270 °C δίνοντας δραστικά προϊόντα με αποτέλεσμα να έχουμε μία απότομη μείωση του βάρους με μέγιστο ρυθμό στους ~410 °C, ενώ μέχρι την θερμοκρασία 460-500 °C το πολυμερές έχει αποικοδομηθεί πλήρως χωρίς να μένει υπόλειμμα. Παρουσία οξυγόνου ο ρυθμός αποικοδόμησης αυξάνει, με αποτέλεσμα η θερμοσταθμική καμπύλη να μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά 50-60 °C. Στην εικόνα 97 βλέπουμε αντίστοιχα συμπεράσματα από παλαιότερη μελέτη του Jeffery D. Peterson<sup>145</sup>. Οι κύριες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την θερμική και θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση του πολυστυρενίου είναι<sup>146</sup>:

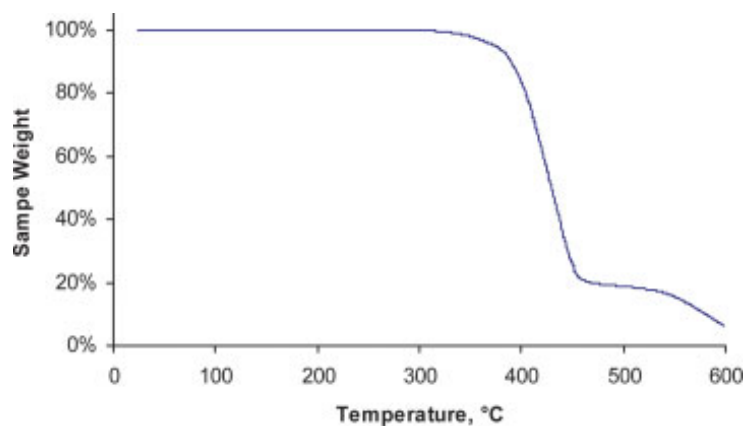
- έναρξη (initiation): οδηγεί στο σχηματισμό μακροριζών, μέσω τυχαίας ομολυτικής σχάσης των αλυσίδων.

- Σταμάτημα της διάδοσης (depropagation): οδηγεί στο σχηματισμό στυρενίου.
- Ενδομοριακή μεταφορά (intramolecular transfer): ατόμων H από τεταρτοταγή άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα την παραγωγή διαφόρων προϊόντων (ολιγομερή, νέες ρίζες, μικρά μόρια)
- Διαμοριακή μεταφορά (intermolecular transfer): αντίδραση ριζών με άτομα H άλλων αλυσίδων.
- Τερματισμοί (termination): οδηγούν στην εξαφάνιση των ριζών και στο σχηματισμό λιγότερο δραστηκών ενώσεων.



**Εικόνα 97:** TGA πολυστυρενίου σε ατμόσφαιρα αζώτου (9 °C/min) και αέρα (8.2 °C/min)<sup>145</sup>.

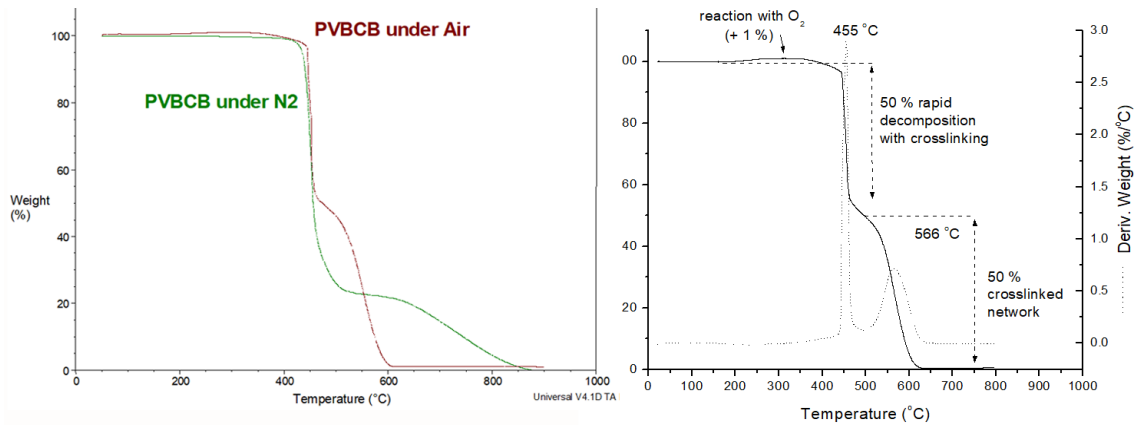
Από τη μελέτη των Ying-Hung So και των συνεργατών του<sup>147</sup> βλέπουμε στην εικόνα 98 το TGA του γραμμικού PS-co-PBCB 22 mol% ( $M_n=45$  kg/mol,  $I=2.2$ ) σε ατμόσφαιρα αέρα. Όπως βλέπουμε η αποικοδόμηση γίνεται σε δύο βήματα. Το πρώτο ξεκινάει ~ 330 °C μέχρι ~460 °C όπου έχουμε μία ταχεία αποικοδόμηση αλλά και ένα σχηματισμό δικτύου αφού τα BCB είδαμε ότι πάνω από τους 200 °C αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας κυκλοοκτανικούς δακτυλίους. Στην συνέχεια και μέχρι ~630 °C με πολύ πιο αργό ρυθμό γίνεται η αποικοδόμηση του διαμοριακού διασταυρομένου δικτύου (crosslinked network).



**Εικόνα 98:** TGA διάγραμμα του γραμμικού PS-co-PBCB 22 mol% ( $M_n=45$  kg/mol)<sup>147</sup>.

Τέλος οι Sakellariou, Baskaran μελέτησαν θερμοστατικά γραμμικά ομοπολυμερή PBCB διαφόρων μοριακών βαρών<sup>131</sup> (εικόνα 99). Συμπερασματικά, στους ~150 °C με ~320 °C παρατήρησαν μία αύξηση του βάρους 1%, λόγω σχηματισμού των δεσμών (-C-O-) από την αντίδραση του οξυγόνου με τα λίγα (λόγω χαμηλής θερμοκρασίας) ενεργοποιημένα κυκλοβουτένια (σε μορφή δίριζας). Στη συνέχεια παρατηρείται μια πρώτη αποικοδόμηση μεταξύ 360-480 °C ( $T_{max} \sim 455$  °C). Η ενεργοποίηση όλων των υπολοιπόμενων κυκλοβουτενίων σε αυτό το πρώτο βήμα έχει ως συνέπεια τον ένδο και διαμοριακό σχηματισμό σταυροδεσμών και τη δημιουργία ενός άκαμπτου και θερμικά πιο ανθεκτικού δικτύου, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη θερμοκρασία και ένα δεύτερο βήμα για την αποικοδόμησή του ( $T_{max} \sim 570$  °C). Ο ρυθμός αποικοδόμησης στο δεύτερο βήμα είναι αρκετά μικρότερος σε σχέση με το πρώτο, λόγω του σχηματιζόμενου δικτύου.

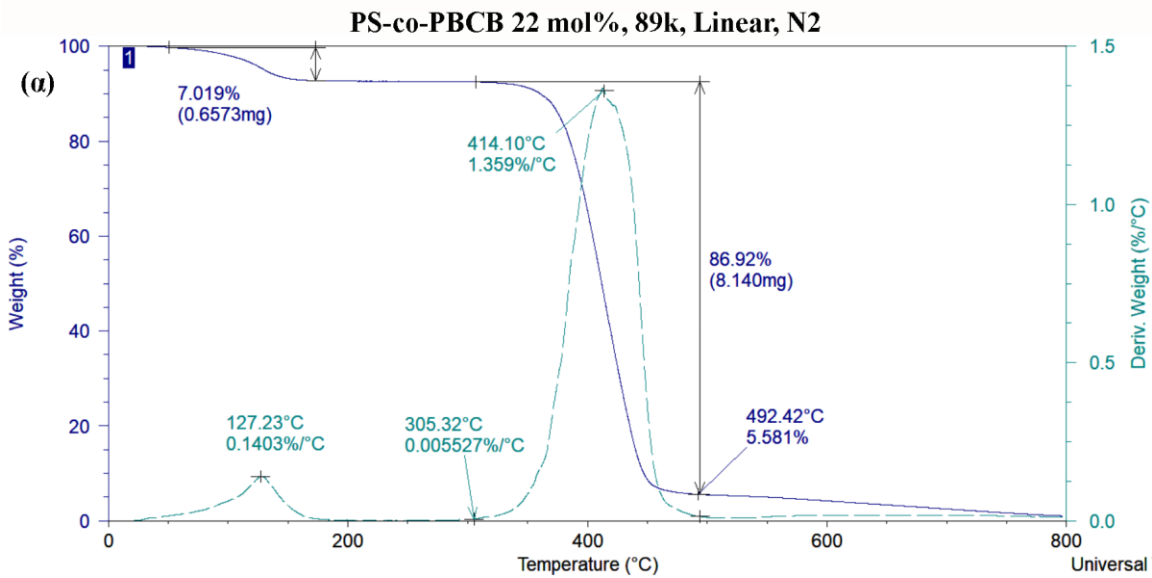
Έχοντας υπόψιν αυτό το θεωρητικό υπόβαθρο, στην παρούσα διατριβή έγινε η θερμοσταθμική μελέτη υπό ροή αζώτου, και αέρα με ρυθμό 10 °C/min των ενώσεων του πίνακα 14. Ενώ τα αντίστοιχα θερμογραφήματα παρουσιάζονται στην εικόνα 100.

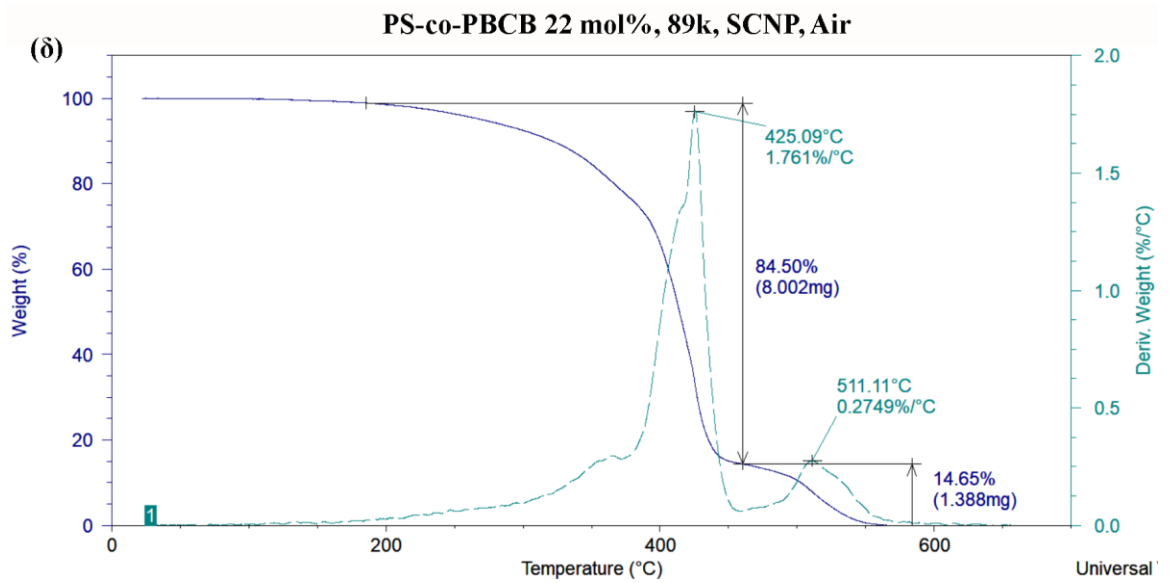
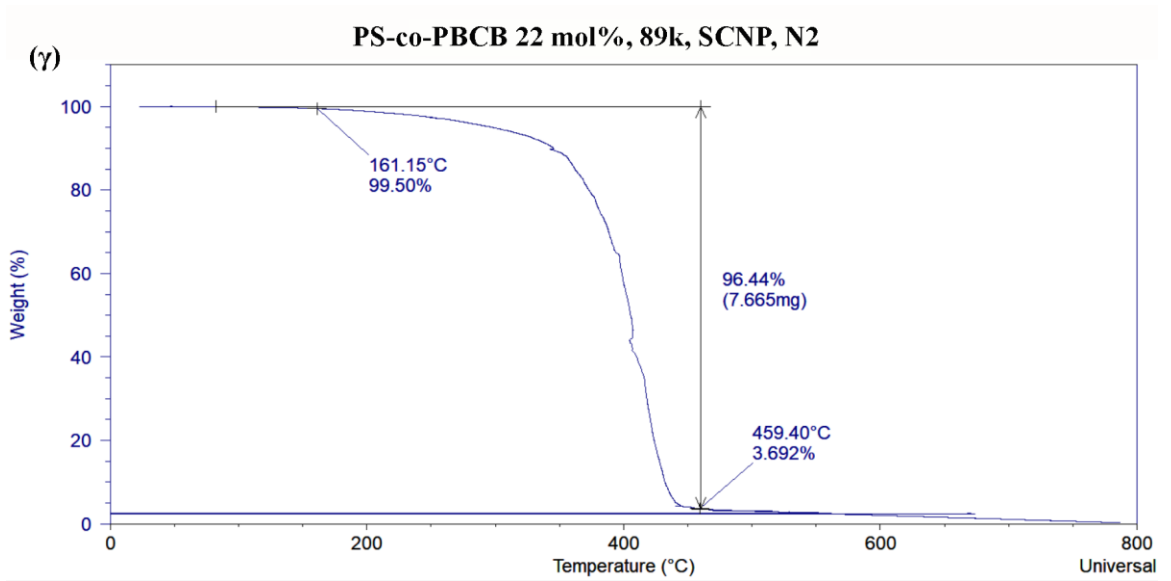
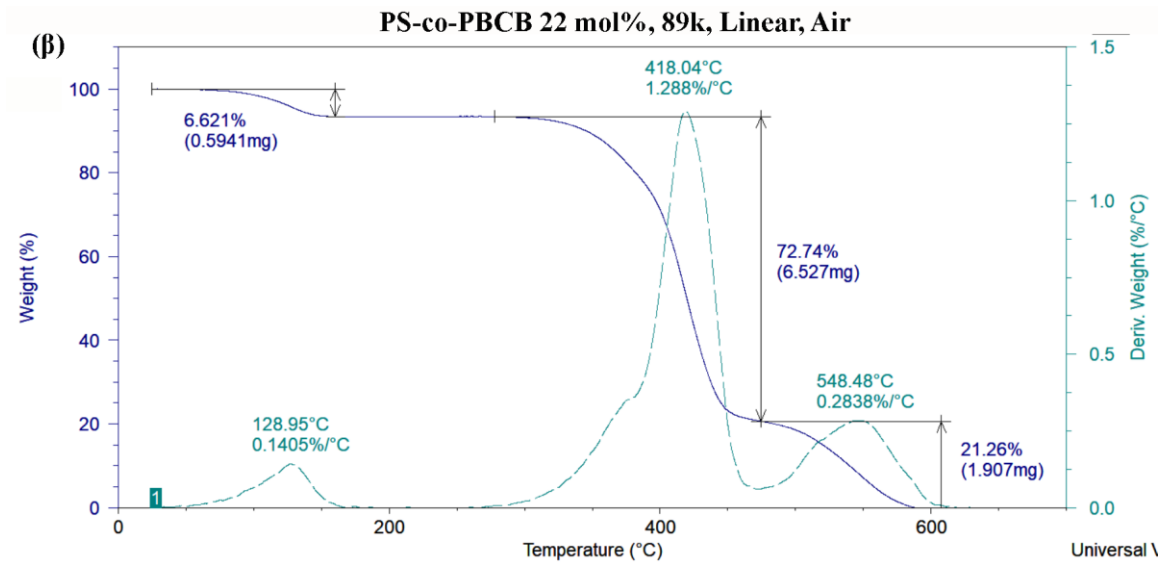


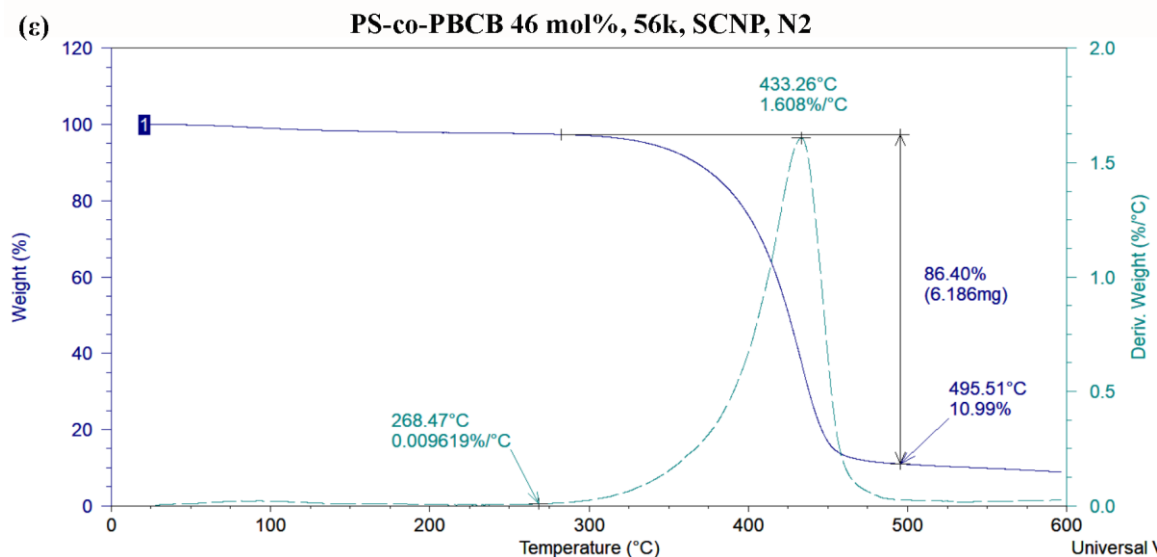
Εικόνα 99: TGA γραμμικού PBCB (60k) σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα<sup>131</sup>.

Πίνακας 14: Πολυμερή στα οποία έγινε TGA ανάλυση.

Πολυμερές	BCB (mol%)	$M_n$ (kgr/mol)	Αρχιτεκτονική	Περιβάλλον
PS- <i>co</i> -PBCB	22	89	LINEAR	N <sub>2</sub> , air
PS- <i>co</i> -PBCB	22	89	SCNP	N <sub>2</sub> , air
PS- <i>co</i> -PBCB	46	56	SCNP	N <sub>2</sub>

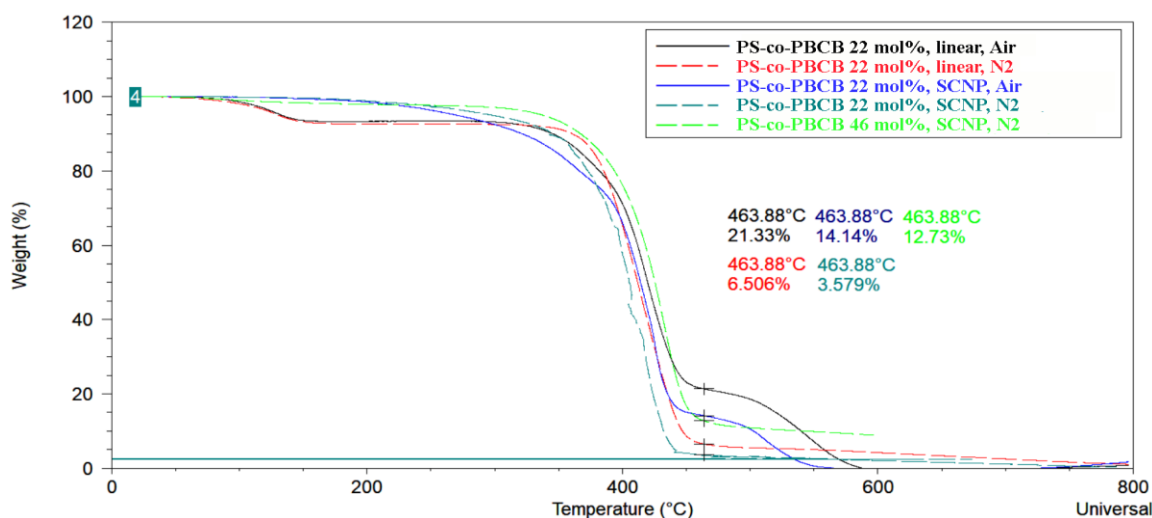






**Εικόνα 100:** TGA των PS-co-PBCB (α),(β) 22 mol% γραμμικών πολυμερών σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και αέρα αντίστοιχα, (γ),(δ) SCNP 22 mol% σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> και αέρα αντίστοιχα και (ε) SCNP 46 mol% σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub>.

Τα χαρακτηριστικά των αναλύσεων TGA παρουσιάζονται στο πίνακα 15. Ενώ στην εικόνα 101 παρουσιάζονται όλα τα θερμογραφήματα μαζί.



**Εικόνα 101:** Διαγράμματα TGA όλων των δειγμάτων μαζί.

Αρχικά η απώλεια βάρους των δειγμάτων PS-co-PBCB 22 mol% linear στους ~150 °C πρέπει να οφείλεται μάλλον σε βλάβη του οργάνου παρά σε παρουσία διαλύτη, παρόλα αυτά δεν μας επηρεάζει αυτό στο να βγάλουμε κάποια γενικά συμπεράσματα (οι τιμές με μωβ χρώμα είναι εάν δεν λάβουμε υπόψιν μας την αρχική μείωση βάρους στους 150 °C). Γενικά βλέπουμε ότι η θερμική αποικοδόμηση συμβαίνει σε δύο βήματα τόσο σε ατμόσφαιρα N<sub>2</sub> όσο και σε αέρα. Και μάλιστα στο δεύτερο βήμα η μείωση βάρους συμβαίνει με πολύ πιο



αργό ρυθμό λόγω σχηματισμού ένδο και διαμοριακών σταυροδεσμών. Αυτό που έχει ενδιαφέρον, είναι ότι στην καύση τόσο με N<sub>2</sub> όσο και με αέρα, το SCNP σε σχέση με το πρόδρομο γραμμικό σχηματίζει και αυτό ένα δίκτυο, όχι όμως τόσο πυκνά σταυροδεσμένο όσο του γραμμικού, λόγω των λιγότερων ενεργών BCB.

**Πίνακας 15:** Αποτελέσματα TGA διατριβής και βιβλιογραφίας.

Ένωση	BCB (mol%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	Ροή	Βήμα 1°		Βήμα 2°	
				ΔT(°C), T <sub>max</sub> (°C)	-βάρος%	ΔT(°C), T <sub>max</sub> (°C)	-βάρος%
PS <sup>145</sup>			N <sub>2</sub>	270-500 410	100%	-	-
			Air	210-440 360	100%	-	-
PS-co-PBCB linear <sup>147</sup>	22	45	Air	330-460	80%	460-630	20%
PS-co-PBCB linear	22	89	N <sub>2</sub>	305-490 414	87% (94%)	490-800	5.6% (6%)
			Air	280-475 420	73% (77%)	475-605 550	21% (23%)
PS-co-PBCB SCNP	22	89	N <sub>2</sub>	166-460 415	96.5%	460-800	3.5%
			Air	185-460 425	85%	460-583 510	15%
PS-co-PBCB SCNP	46	56	N <sub>2</sub>	268-495 433	86%	495-800	14%
PBCB Linear <sup>131</sup>	100	60	N <sub>2</sub>	360-480	75%	480-875	25%
			Air	440-460	50%	460-600	50%

Οπότε γενικά μπορούμε να διατυπώσουμε το εξής: Το πρώτο βήμα κατά την καύση των PS-co-PBCB (γραμμικών, SCNPs) είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μικρότερο το ποσοστό ενεργών BCB στο μόριο. Και με βάση αυτό μπορούμε να φτιάξουμε μία σειρά των πολυμερών του πίνακα 15, με βάση των ενεργών BCB ανά μόριο.

**PS < PS-co-PBCB 22 mol% SCNP < PS-co-PBCB 22 mol% Linear, 46 mol% SCNP < PBCB 100 mol%.**

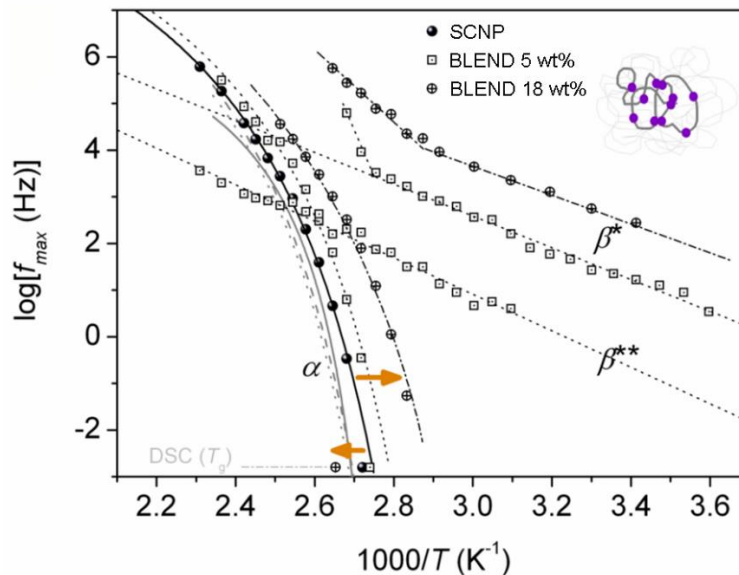
#### 4.2.9 Μείγματα SCNPs με γραμμικά πολυστυρένια.

Παρασκευάστηκαν αρκετά μείγματα γραμμικών πολυστυρενίων με SCNPs, με σκοπό την μελέτη της δυναμικής τους, σε μορφή τήγματος μέσω DSC, BDS και ρεολογίας. Επειδή όπως είδαμε και στο θεωρητικό μέρος η δυναμική των μονομοριακών νανοσωματιδίων σε τήγμα, είναι ένα αντικείμενο το οποίο τώρα έχει αρχίσει να διερευνάται, χρειάζεται πληθώρα αποτελεσμάτων για να βγουν κάποια ασφαλή και σαφή συμπεράσματα. Ακόμα πιο αχαρτογράφητο τοπίο είναι η δυναμική των μιγμάτων SCNPs με γραμμικά πολυμερή σε τήγμα. Αν και στη παρούσα διατριβή έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μετρήσεις, για να βγει ένα ολοκληρωμένο συμπέρασμα απαιτούνται επιπλέον στοιχεία. Γι' αυτό παρακάτω θα αρκεστούμε μόνο στην παρουσίαση των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν (πίνακας 16), και σε μία πολύ απλή ερμηνεία της δυναμικής λίγων δειγμάτων με βάση την διηλεκτρική ανάλυσή τους.

Διηλεκτρικά, κάποιες γενικές παρατηρήσεις είναι ότι, σε σύγκριση με το καθαρό πολυστυρένιο και τα SCNPs, παρατηρούμε 2 ή 3 μηχανισμούς χαλάρωσης. Έναν κύριο συνεργασιακό μηχανισμό χαλάρωσης τύπου  $\alpha$  (VTFH) της γραμμικής αλυσίδας, έναν καινούργιο τύπου Arrhenius, τοπικού χαρακτήρα μηχανισμό  $\beta^*$  μάλλον του SCNP, που αλλάζει διεύθυνση στην  $T_g$ , ένδειξη ισχυρότερης εξάρτησης του μηχανισμού  $\beta^*$  από την θερμοκρασία για  $T > T_g$  και έναν επίσης τοπικού χαρακτήρα τύπου Arrhenius μηχανισμό  $\beta^{**}$ , όπου μπορεί να οφείλετε σε πιο πυκνά δίκτυα από αυτά του  $\beta^*$ . Μία ερμηνεία όταν ένα μείγμα γίνεται δυναμικά πιο γρήγορο, μπορεί να είναι, ότι αυξάνει ο ελεύθερος όγκος γύρω από τα πολυμερή, ενώ στην περίπτωση που γίνεται πιο αργό, ενδεχομένως να συμβαίνει εισχώρηση των γραμμικών στα νανοσωματίδια. Τέλος υπάρχει και η περίπτωση, όπου καμία αλληλεπίδραση δεν συμβαίνει και δεν αλλάζει τίποτα στη δυναμική του συστήματος.

**Πίνακας 16:** Χαρακτηριστικά μειγμάτων SCNPs, PS.

	Δείγμα	wt% SCNP	$M_{n,linear}$ (g/mol)	$M_{n,lin,NP}$ (g/mol)	CrF (%)	$M_{n,np}$ (g/mol) apparent	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)
	PS linear	-	12k	-	-	-	98	0.31
	PVAc linear (commercial)	-	~110k	-	-	-	40	0.48
SCNPs	Loose SCNP (57k, 5% CrF)	100%	-	57k	4.9%	46k	97	0.24
	Loose/dense 'LD' (330k, 5% CrF)	100%	-	330k	4.8%	166k	105	0.27
	Dense SCNP (12.5k, 27% CrF)	100%	-	12.5k	27%	10k	110	0.16
	Dense SCNP (87k, 22% CrF)	100%	-	87k	22%	43k	125	0.22
	Rigid SCNP (57k, 46% CrF)	100%	-	57k	46%	23k	no $T_g$	no $\Delta C_p$
	CoreNP (hard spheres)	100%	-	-	>50%	-	no $T_g$	no $\Delta C_p$
PNCs	Blend_5%LooseNP-57k+PS62k	5%	62k	57k	4.9%	46k	96	0.34
	Blend_18%LooseNP-57k+PS62k	18%	62k	57k	4.9%	46k	104	0.31
PNCs	Blend_5%'LD'NP-330k+PS62k	5%	62k	330k	4.8%	166k	101	0.28
	Blend_18%'LD'NP-330k+PS62k	18%	62k	330k	4.8%	166k	101	0.28
PNCs	Blend with 5% Dense SCNP	5%	62k	12.5k	27%	10k	103	0.30
	Blend with 18% Dense SCNP	18%	62k	12.5k	27%	10k	99	0.28
	Blend with 50% Dense SCNP	50%	12.5k	12.5k	27%	10k	103	0.25
PNCs	Blend with 5% Dense SCNP	5%	62k	87k	22%	43k	103	0.32
	Blend with 18% Dense SCNP	18%	62k	87k	22%	43k	102/122	0.31-4
	Blend with 25% Dense SCNP	25%	280k	87k	22%	43k	102/122	0.23
	Blend with 58% Dense SCNP	58%	62k	87k	22%	43k	101/118	0.18
	Blend with 86% Dense SCNP	86%	12.5k	87k	22%	43k	111	0.27
PNCs	Blend_5%RigidNP-57k+PS62k	5%	62k	57k	46%	23k	103	0.31
	Blend_18%RigidNP-57k+PS62k	18%	62k	57k	46%	23k	102	0.27
PNCs	Blend~5%coreNP + PS62k (1)	~5%	62k	-	>50%	-	.....	.....
	Blend~5%coreNP + PS62k (2)	~5%	62k	-	>50%	-	.....	.....
PNCs	Blend_5%coreNP + PVAc	5%	~110k	-	>50%	-	39	0.46
	Blend_5%LooseNP-57k+PVAc	5%	~110k	57k	4.9%	46k	39	0.48



**Εικόνα 102:** Διηλεκτρικός χάρτης (γραφήματα Arrhenius) για τα μείγματα 5 wt% και 18 wt% ασθενώς (loose) διασταυρωμένων νανοσωματιδίων (5 mol%, 57 kg/mol) με PS (62 kg/mol).

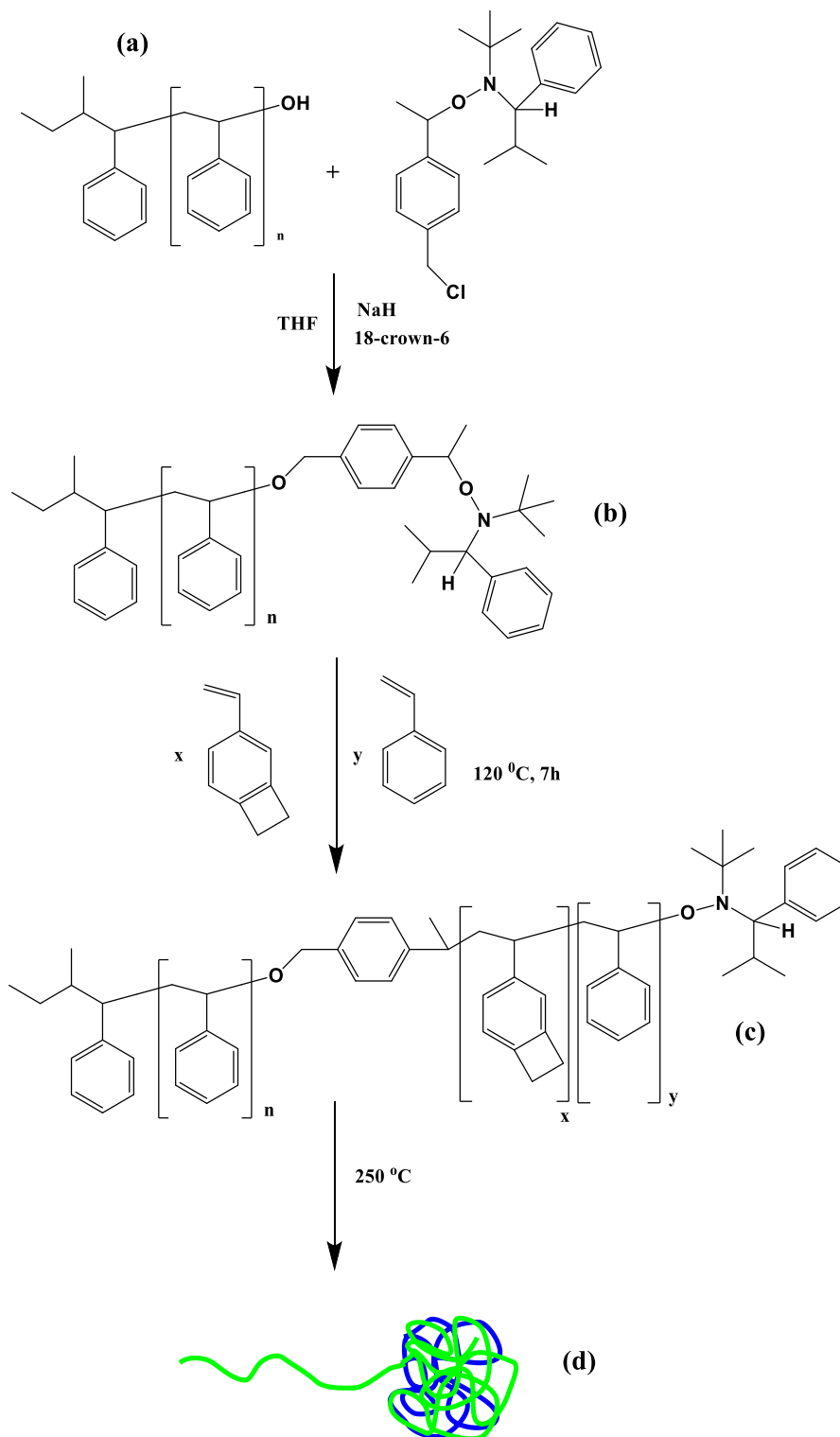
Στην (εικόνα 102) παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius (ενεργοποίησης) των μειγμάτων 5 wt% και 18 wt% που προέκυψαν από την ανάμιξη του SCNP (5 mol% BCB, 57 kg/mol) με το γραμμικό PS 62 kg/mol, σε σύγκριση με του καθαρού SCNP (5 mol% BCB, 57 kg/mol). Τα δεδομένα από τα διαγράμματα ενεργοποίησης αποκαλύπτουν ότι η δυναμική των μιγμάτων 5 και 18 wt% εξαρτάται έντονα από το ποσοστό του νανοσωματιδίου. Με βάση την DSC (δεύτερη σάρωση, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης), αυξανόμενου του ποσοστού SCNP παρατηρείται αύξηση στην  $T_g$  [SCNP]-[5 %wt]-[18 %wt]=[97 °C]-[96 °C]-[104 °C] το οποίο θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως αύξηση των γεωμετρικών περιορισμών λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ γραμμικών αλυσίδων και νανοσωματιδίων. Διηλεκτρικά το SCNP (5 mol% BCB) όπως και το γραμμικό PS (62 kg/mol) παρουσιάζουν μόνο τον κύριο συνεργασιακό μηχανισμό χαλάρωσης  $\alpha$  ενώ η επέκταση της αντίστοιχης προσαρμογής VTFH στην ισοδύναμη συχνότητα DSC δείχνει καλή συμφωνία μεταξύ των δύο τεχνικών. Το ενδιαφέρον είναι ότι τα Μείγματα 5 και 18 wt% παρουσιάζουν τρεις και δύο ξεχωριστές διαδικασίες χαλάρωσης αντίστοιχα, τις  $\alpha$ ,  $\beta^*$  και  $\alpha$ ,  $\beta^*$ ,  $\beta^{**}$ . Τα δεδομένα στην εικόνα 102 αποκαλύπτουν ότι αυξανόμενου του ποσοστού SCNP στα Μείγματα, παρατηρείται μία μετατόπιση του κύριου μηχανισμού  $\alpha$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες / υψηλότερες συχνότητες καθιστώντας τα Μείγματα πιο ευκίνητα σε σχέση με το καθαρό SCNP. Ενώ, η επέκταση της προσαρμογής VTFH δεν

έρχεται σε συμφωνία με την ισοδύναμη συχνότητα DSC. Η διαδικασία  $\beta^*$  και στα δύο Μείγματα 5, 18 wt% δείχνει μη συνεργασιακό χαρακτήρα αφού η εξάρτησή της είναι γραμμική τύπου Arrhenius με παρόμοια τιμή ενέργειας ενεργοποίησης. Ο μηχανισμός  $\beta^*$  και στα δύο Μείγματα αλλάζει κλίση κοντά στην  $T_g$ , γεγονός που σημαίνει ότι επηρεάζεται άμεσα από τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$  και από την αλλαγή της κατάστασης του υλικού από την υαλώδη (glassy) στην ελαστική (rubber). Αναλυτικότερα, παρατηρούμε μία μεγαλύτερη αλλαγή κλίσης του 5 wt% σε σχέση με του 18 wt%, το οποίο ερμηνεύεται ως μεγαλύτερη εξάρτηση του  $\beta^*$  από την θερμοκρασία για  $T > T_g$ . Τέλος το 5 wt% εμφανίζει και έναν δεύτερο τύπου Arrhenius μηχανισμό χαλάρωσης ( $\beta^{**}$ ), ο οποίος έχει παρόμοια τιμή ενεργοποίησης με τον  $\beta^*$ , ενώ γίνεται αντιληπτός σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (~50 °C) και σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος χωρίς να αλλάζει κλίση.

Για να μπορέσουμε να κάνουμε μια πιθανή ερμηνεία των αποτελεσμάτων θα πρέπει πρώτα να θυμηθούμε ότι τα SCNPs σε μορφή τήγματος ( $v \approx 1/3$ ), δεν παίρνουν σφαιρική δομή άλλα «τσαλακωμένες» σφαιρικές διαμορφώσεις (*crumpled globular conformations*), πολύ πιο συμπαγείς και σαφώς λιγότερο διαπεράσιμες, από ίδιας πυκνότητας διαμορφώσεις γραμμικών πολυμερών<sup>21</sup>. Οπότε, υποθέτουμε ότι τελικά στα μικρά και μεσαίου μοριακού βάρους SCNPs, όπως εδώ (57 kg/mol), δεν υπάρχει εισχώρηση των γραμμικών αλυσίδων, ενώ λόγω της μεταξύ τους διαφορετικής πυκνότητας (SCNPs-PS) δεν είναι και αναμίξιμα. Προτείνουμε λοιπόν, ότι όταν το ποσοστό των SCNPs είναι μικρό (5 wt%), αυτά διασπείρονται ομοιόμορφα στην γραμμική πολυστυρενική μήτρα με αποτέλεσμα τα ίδια να συρρικνώνονται περισσότερο και να συμπεριφέρονται σαν πολύ πυκνά SCNPs εμφανίζοντας τους δύο μηχανισμούς  $\beta^*$  και  $\beta^{**}$ , ενώ συνολικά γύρω από τις γραμμικές αλυσίδες αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος καθιστώντας τον κύριο (segmental) μηχανισμό  $\alpha$  χαλάρωσης των γραμμικών αλυσίδων πιο γρήγορο. Ανεβαίνοντας σε ποσοστό SCNPs, και με βάση την βιβλιογραφία<sup>23</sup>, στο μίγμα έχουμε δημιουργία συσσωματωμάτων, οπότε τώρα τα SCNPs έχουν ένα φιλικό προς αυτά περιβάλλον και δεν συρρικνώνονται τόσο πολύ με αποτέλεσμα να εξαφανίζεται ο μηχανισμός  $\beta^{**}$ , ενώ συνεχίζουν να κάνουν τις γραμμικές αλυσίδες PS πιο ευκίνητες.

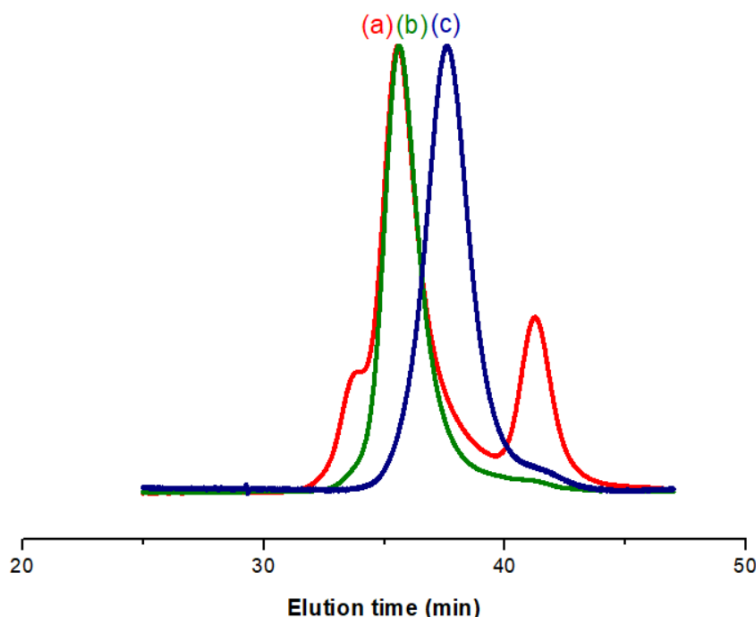
Τα παραπάνω αποτελούν μια δική μας πρώτη θεωρητική προσέγγιση και δεδομένου ότι είναι ένα πεδίο χωρίς βιβλιογραφία, για να εξαχθούν σίγουρες ερμηνείες της δυναμικής των μιγμάτων σε τήγμα χρειάζονται επιπλέον δεδομένα.

### 4.3 Γραμμικό πολυμερές PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail).

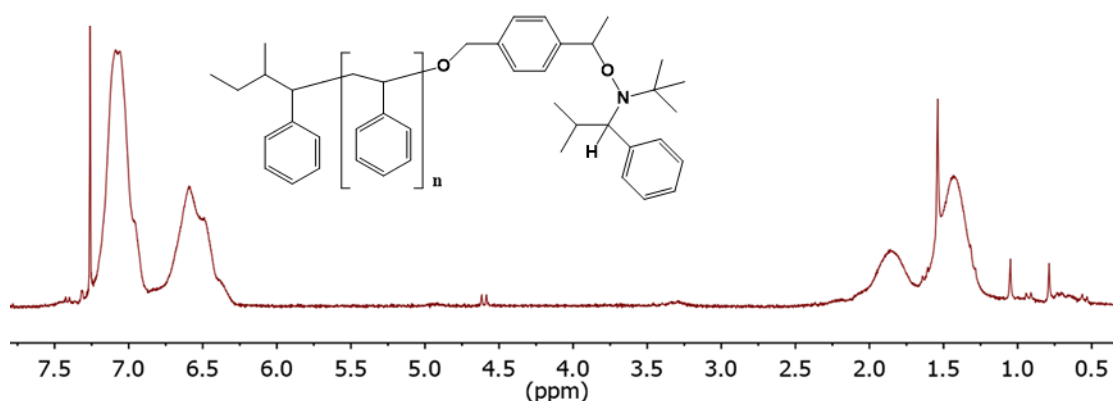


**Σχήμα 44:** Αντιδράσεις σχηματισμού πολυστυρενικού μάκροαπαρχητή NMP και στην συνέχεια παρασκευή του γραμμικού PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS.

Οι τεχνικές ανάλυσης  $^1\text{H}$  NMR και SEC έδειξαν τα αναμενόμενα αποτελέσματα για το πολυστυρενικό μακροαπαρχητή NMP (εικόνα 104), το πρόδρομο γραμμικό πολυμερές και για το αντίστοιχο νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS, παρόμοια με τα PS-co-PBCB που αναλύσαμε παραπάνω. Δηλαδή, μείωση του υδροδυναμικού όγκου μετά το σταυροδέσιμο (SEC) καθώς και εξαφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής στα 3.05 ppm των μεθυλενίων του κυκλοβουτενίου ( $^1\text{H}$  NMR). Συγκεκριμένα, στην εικόνα 103 βλέπουμε τα διαγράμματα SEC των δομών: (Σχήμα 44, (c)) αρχικά μαζί με το ποσοστό της ένωσης (a) ή της (b) που δεν αντέδρασε ~22% (κόκκινο, δεξιός ώμος) και αριστερά ~7% διμερή της (c) από την αντίδραση των αντίστοιχων ενεργών ριζών ( $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$ ). Με χρώμα πράσινο παρακολουθούμε το κλασματοποιημένο γραμμικό πολυμερές PS-*b*-(PS-co-PBCB), ενώ με μπλε το τελικό (SCNP-1 tail). Στον πίνακα 17 παραθέτουμε τα χαρακτηριστικά τόσο του πρόδρομου γραμμικού όσο και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου. Αυτή η δομή μελετήθηκε επιπλέον με DLS, BDS, DSC και ρεολογικά. Συνεχίζουμε με την ρεολογική μελέτη τόσο της γραμμικής όσο και της δομής SCNP-1 tail.



**Εικόνα 103:** SEC χρωματογραφήματα των ενώσεων: a)-κόκκινο [Σχήμα 44 ένωση (c)] αρχικό γραμμικό PS-*b*-(PS-co-PBCB) με προσμίξεις των ενώσεων [Σχήμα 44 ένωση (a),(b)], b)-πράσινο κλασματοποιημένο γραμμικό PS-*b*-(PS-co-PBCB) και c)-μπλε SCNP-1 tail.



**Εικόνα 104:**  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) φάσμα του πολυστυρενικού μακροαπαρχητή (δομή (b) του σχήματος 44).  $\delta$  7.31-6.2 (m, ArH), 4.58 (d,  $\text{CH}_2\text{OAr}$ ), 3.27 (d, CH), 2.2 (m, CH), 1.59 (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.56 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.54 (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, CH), 1.28 (d,  $\text{CH}_3$ ), 1.036 (s, t-Bu), 0.90 (d,  $\text{CH}_3$ ), 0.78 (s, t-Bu), 0.53 (d,  $\text{CH}_3$ ) και 0.21 (d,  $\text{CH}_3$ ).

**Πίνακας 17:** Μοριακά χαρακτηριστικά γραμμικού PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και αντίστοιχου νανοσωματίδιου με μία αλυσίδα.

Γραμμικό PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB)					Νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS			
Αλυσίδα PS	BCB -(PS- <i>co</i> -PBCB) (%mol)	$M_n$ PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB) (kg/mol)	$\mathfrak{D}$	$R_h$ (nm)	$M_n$ (kg/mol)	$\mathfrak{D}$	$R_h$ (nm)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
PS $M_n=7166$ g/mol $I=1.07$	20.0	47	1.20	5	26.5	1.18	4	128

Οι ρεολογικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, από 125  $^{\circ}\text{C}$  έως 150  $^{\circ}\text{C}$  για τις γραμμικές αλυσίδες PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και από 170  $^{\circ}\text{C}$  έως 190  $^{\circ}\text{C}$  για το αντίστοιχο νανοσωματίδιο.



#### 4.3.1 Ρεολογική μελέτη και ανάλυση του γραμμικού PS-*b*-(PS-co-PBCB).

Όπως είδαμε (παράγραφος 3.8.11) η γραμμική ιξωδοελαστική (LVE) περιοχή περιγράφει τη γραμμική σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης ( $\sigma$ ) και διατμητικής παραμόρφωσης ( $\gamma$ ), η οποία είναι γραμμική σε ιξωδοελαστικά υλικά όταν υφίστανται πολύ μικρές ή πολύ αργές παραμορφώσεις. Εάν το μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) είναι μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών ( $G''$ ), το δείγμα συμπεριφέρεται σαν στερεό και μπορεί να ταξινομηθεί ως ένα ιξωδοελαστικό στερεό υλικό. Στην αντίθετη περίπτωση όπου  $G'' > G'$  το δείγμα συμπεριφέρεται σαν υγρό και θεωρείται ιξωδοελαστικό υγρό. Ενώ στην περιοχή των συχνοτήτων όπου το μέτρο αποθήκευσης ( $G'$ ) παραμένει σχεδόν σταθερό με μια κλίση της τάξης του 0.5 μπορεί να εξαχθεί το ιξωδοελαστικό πλατό (plateau modulus)  $G_N^0$ , το οποίο είναι ένα μέτρο της πυκνότητας του δικτύου των μακρομοριακών εμπλοκών και εξαρτάται από τη χημική δομή και το μοριακό βάρος του πολυμερούς, ενώ φαίνεται να είναι ανεξάρτητο από την θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από ρεολογικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας και μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας είναι δυνατόν να απεικονιστούν σε ένα διάγραμμα του  $G'$  συναρτήσεως του γινομένου  $a\omega$  με βάση την αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (Time-temperature superposition TTS). Το διάγραμμα αυτό (master curve) προκύπτει από τη μετατόπιση των φασμάτων  $G'(\omega)$  σε διάφορες θερμοκρασίες, ως προς μια θερμοκρασία αναφοράς. Με βάση την τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται συντελεστές μετατόπισης  $a$ ) για την μετρήσιμη τάση (κάθετη μετατόπιση)  $b_T$ , και  $\beta$ ) για το χρόνο ή τη συχνότητα (οριζόντια μετατόπιση)  $a_T$ , σε log-log διαγράμματα, για τα μεγέθη  $G'-G''$ , καθώς και για το μέτρο ενδοτικότητας σε πειράματα ερπυσμού. Τα υλικά στα οποία η TTS τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί λέγονται «θερμορεολογικά απλά», και συμβαίνει όταν η τάση και όλοι οι συμμετέχοντες μηχανισμοί χαλάρωσης του υλικού έχουν τον ίδιο βαθμό θερμοκρασιακής εξάρτησης<sup>105</sup> (διάγραμμα Van Gorp-Palmen).

Οι συντελεστές κάθετης μετατόπισης  $b_T$  δίνονται από την σχέση :

$$b_T = \frac{\rho T}{\rho_{ref} T_{ref}}$$

όπου  $\rho_{ref}$ , είναι η πυκνότητα στην θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$ , και για θερμοκρασίες από 100 έως 230 °C για το πολυστυρένιο<sup>105</sup>:

$$\rho = 1.0865 - 6.19 \cdot 10^{-4}T + 1.36 \cdot 10^{-7}T^2$$

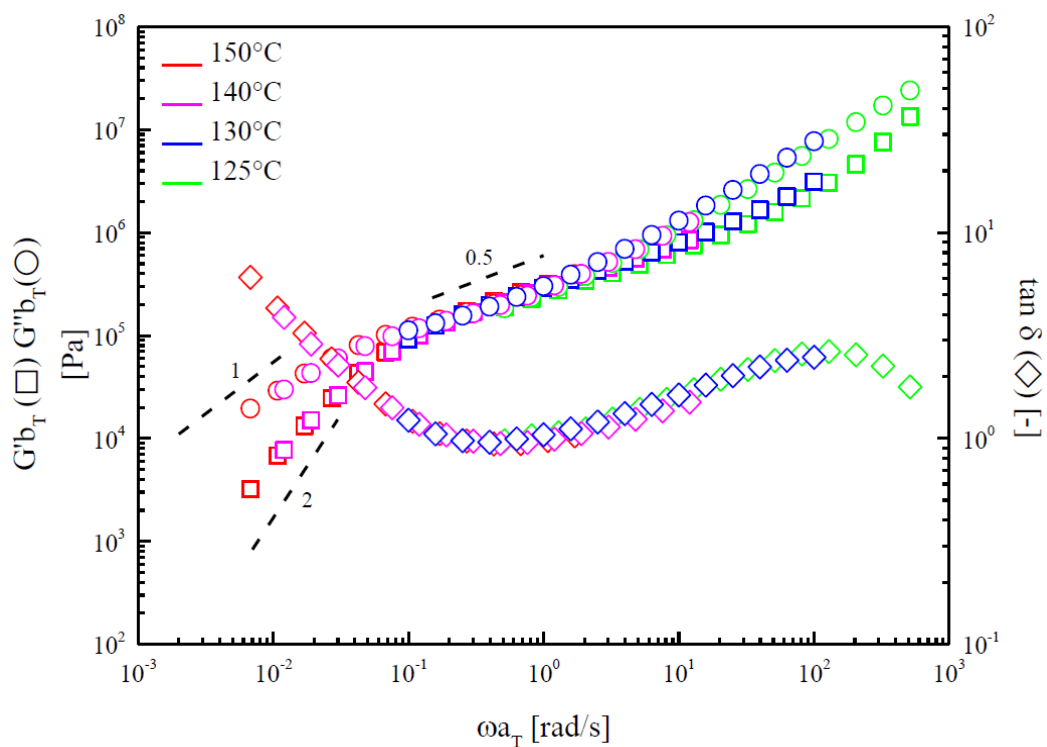
όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ ) σε θερμοκρασία  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Ο συντελεστής οριζόντιας μετατόπισης  $a_T$  των φασμάτων σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο  $T_g$  και σε θερμοκρασίες ροής είναι ο ίδιος που περιγράφει η θεωρία των William-Landel-Ferry (WLF) με:

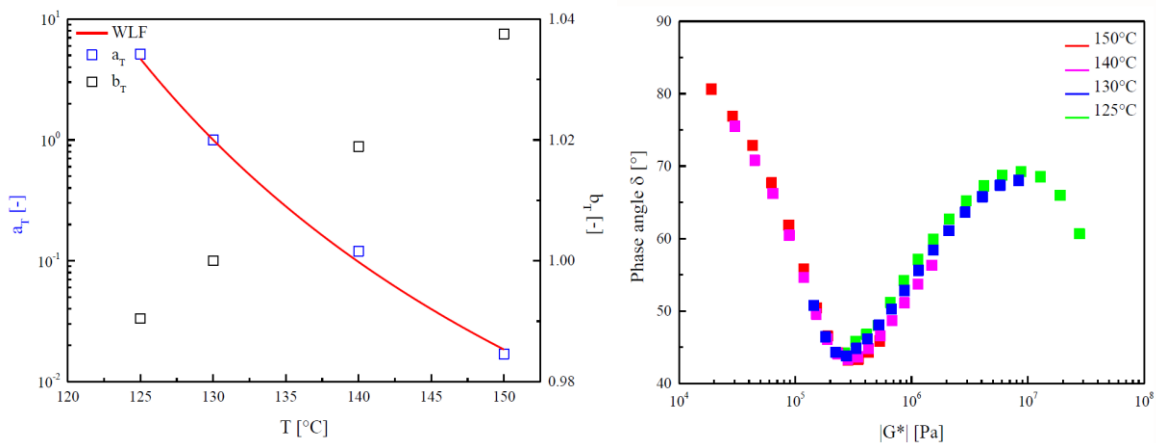
$$\log(a_T) = \log\left(\frac{n_T}{n_{T_0}}\right) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

όπου ο παράγοντας μετατόπισης  $a_T$  δίνεται από το λόγο των ιξωδών σε θερμοκρασία  $T$  και στη θερμοκρασία αναφοράς  $T_0$  (τυπικά  $T_0=T_g$ ), και  $C_1$ ,  $C_2$  σταθερές<sup>106</sup>.

Η master καμπύλη (master curve) του γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) με βάση το γενικευμένο μοντέλο του Maxwell, απεικονίζεται γραφικά στην εικόνα 105, ενώ η μορφή της υποδηλώνει ότι το γραμμικό πολυμερές είναι «θερμορολογικά απλό», εμφανίζοντας μόνο ένα μηχανισμό χαλάρωσης που οδηγείται από την τριβή των δομικών μονάδων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το γράφημα Van-Gurp-Palmen (εικόνα 106, δεξιά), γραφική παράσταση της γωνιακής φάσης  $\delta$ , ως προς το μηγαδικό  $G^*$  (complex modulus). Ακολούθως, στην εικόνα (106, αριστερά) απεικονίζεται το διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς τη θερμοκρασία με  $C_1 = 6.13^{\circ}\text{C}$  και  $C_2 = 50.81^{\circ}\text{C}$ , όπου βλέπουμε ότι είναι τύπου William-Landel-Ferry (WLF).



**Εικόνα 105:** Master curve με βάση το γενικευμένο μοντέλο Maxwell, του γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) ( $T_{ref} = 130^{\circ}\text{C}$ ).



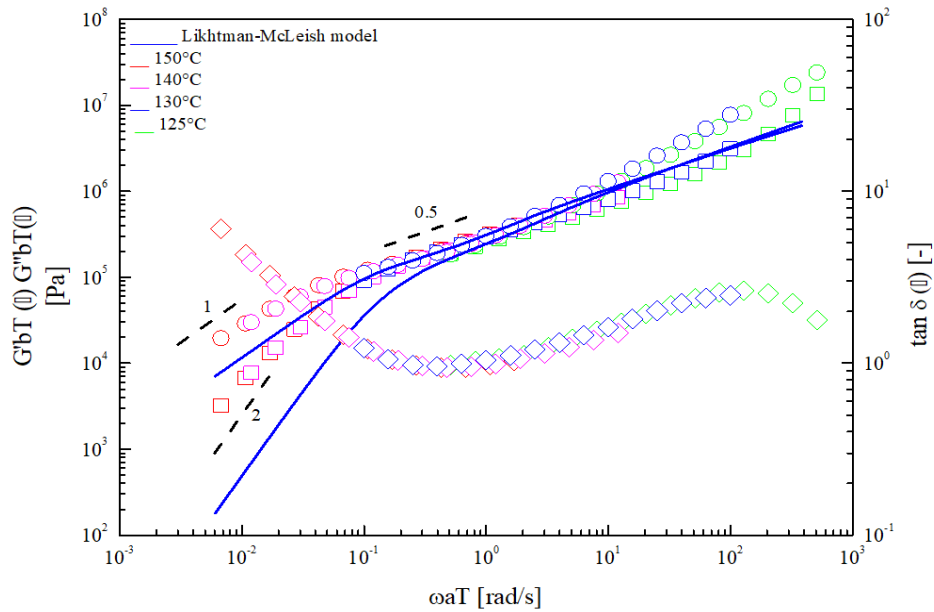
**Εικόνα 106:** Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) και δεξιά, γράφημα Van Gurp-Palmen του γραμμικού PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) ( $G_N^0 \approx 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

Αναλυτικότερα, από το παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 105) εξάγεται το συμπέρασμα ότι το γραμμικό PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) ρεολογικά ( $T_{ref} = 130^{\circ}\text{C}$ ) συμπεριφέρεται σαν γραμμικό PS, όπου σε υψηλές συχνότητες επιβεβαιώνεται η ύπαρξη  $T_g$ , στη συνέχεια μειωμένης της συχνότητας αρχίζει να εμφανίζει

κινητικότητα και ροή  $G'' > G'$ . Στην περιοχή των μεσαίων συχνοτήτων, το  $G''$  είναι σχεδόν ίσο με το  $G'$ , με μία κλίση  $\sim 0.5$ , χωρίς όμως πλατώ ελαστικότητας, εξαιτίας του ότι το μοριακό βάρος του πολυμερούς (47 kg/mol), είναι λίγο μεγαλύτερο από την ελάχιστη μάζα εμφάνισης εμπλοκών ( $M_c^{PS} \approx 32 \text{ kg/mol}$ ), ενώ σε χαμηλότερες συχνότητες συνεχίζει τη χαλάρωση μέσω ροής μέχρι την τερματική περιοχή με κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ .

Ένας άλλος τρόπος απεικόνισης των ρεολογικών αποτελεσμάτων, των γραμμικών πολυμερών με εμπλοκές, είναι με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish. Πρόκειται για μια θεωρία, με βάση το μοντέλο σωλήνα, λαμβάνοντας υπόψη, τις εμπλοκές, τις διακυμάνσεις μήκους περιγράμματος, τους περιορισμούς απελευθέρωσης και τη διαμήκους χαλάρωση κατά μήκος του σωλήνα. Οι τελευταίες υποθέσεις καθιστούν το μοντέλο Likhtman-McLeish πιο αυστηρό από το γενικευμένο μοντέλο Maxwell. Οι παράμετροι που εισάγονται είναι ο χρόνος Rouse ενός τμήματος εμπλοκής μήκους  $M_e$  ( $\tau_e$ ), το πλατώ μέτρου ελαστικότητας ( $G_e$ ), το μοριακό βάρος της εμπλοκής ( $M_e$ ) και την παράμετρο απελευθέρωσης περιορισμού (constrain release parameter), που συνδέεται με τον αριθμό των αλυσίδων που απαιτούνται για τη δημιουργία μιας εμπλοκής ( $C_v$ ). Η τυπική τιμή είναι  $C_v = 0.1$ , η οποία έχει αποδειχθεί ότι είναι συνεπής με πειράματα απαρχής. (Τα πειράματα απαρχής και χαλάρωσης εκτελούνται συνήθως για να μετρηθεί η χρονική απόκριση ενός υλικού, σε ένα δεδομένο ρυθμό διάτμησης που εφαρμόζεται για μια επιλεγμένη χρονική περίοδο. Ο ρυθμός διάτμησης και ο χρόνος για τη δοκιμή καθορίζουν τη συνολική τάση του).

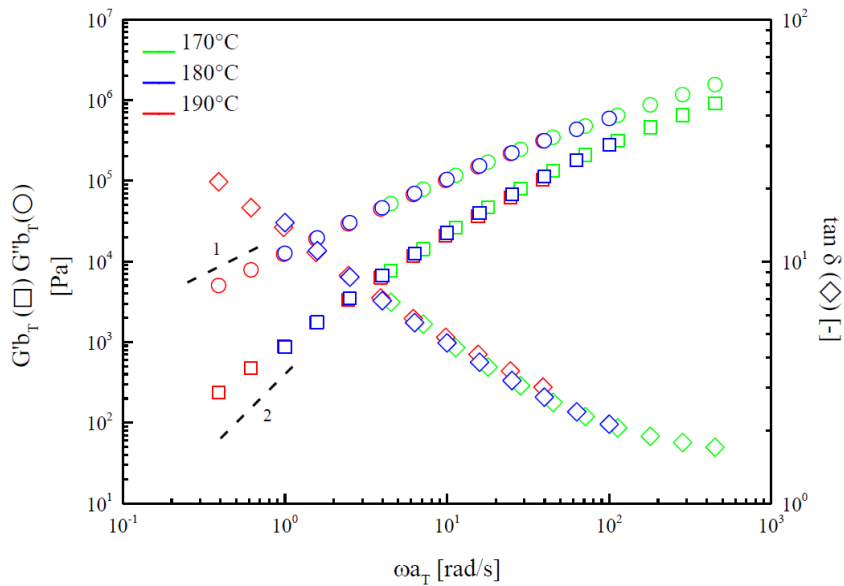
Στην εικόνα 107 απεικονίζεται η muster καμπύλη του γραμμικού PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) σύμφωνα με το μοντέλο Likhtman-McLeish στην LVE περιοχή. Χρησιμοποιώντας μοριακά χαρακτηριστικά πολυστυρενίου και συντονίζοντας τα πλατώ ιξωδοελαστικότητας σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, παρατηρούμε μια απόκλιση μεταξύ PS και PS-*b*-(PS-*co*-PBCB). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του BCB είναι αρκετή, ώστε το πρόδρομο γραμμικό πολυμερές να αποκλίνει από τη δυναμική των απλών γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου με ίδιο  $M_w$  στην ίδια θερμοκρασία. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι στο μοντέλο λήφθηκε υπόψιν ότι έχουμε μονοδιασπορά χωρίς προσμίξεις.



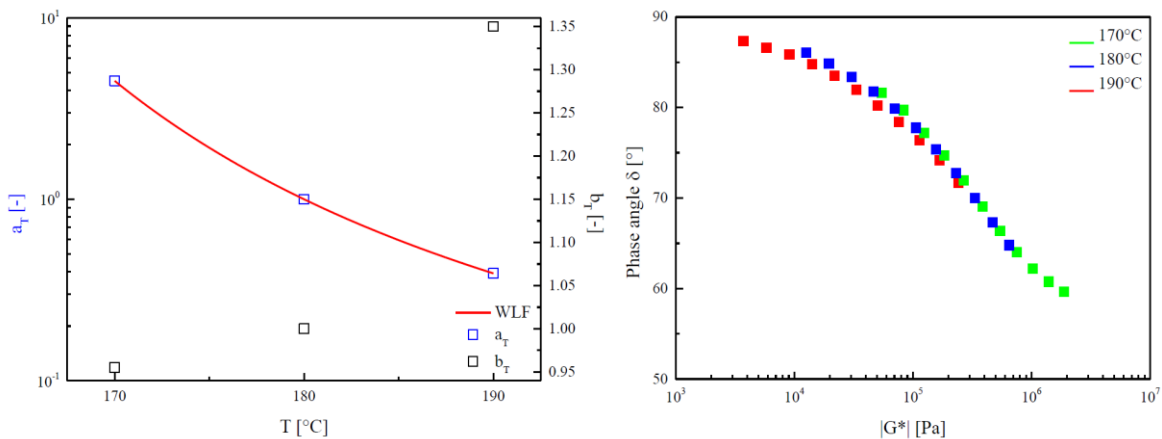
**Εικόνα 107:** Δυναμικό διάγραμμα ( $T_{ref} = 130 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) του γραμμικού PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish.

#### 4.3.2 Ρεολογική ανάλυση του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS-*b*-(PS-*co*-PBCB).

Στην εικόνα 108, απεικονίζεται η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (master curve) ( $T_{ref} = 180 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) σύμφωνα με το γενικευμένο μοντέλο Maxwell. Ακολούθως, στην εικόνα (109, αριστερά) απεικονίζεται το διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$ , με  $C_1 = 2.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $C_2 = 43.5 \text{ } ^\circ\text{C}$  τύπου William-Landel-Ferry (WLF). Συνδιαστικά, η master καμπύλη με το γράφημα Van Gurp-Palmen (εικόνα 109, δεξιά) επιβεβαιώνουν τη θερμορεολογική απλότητα αυτού του συστήματος.



**Εικόνα 108:** Master καμπύλη του PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) (SCNP-1 tail) με  $T_{ref} = 180$  °C. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι κλίσεις αναφοράς της τερματικής περιοχής (terminal region).

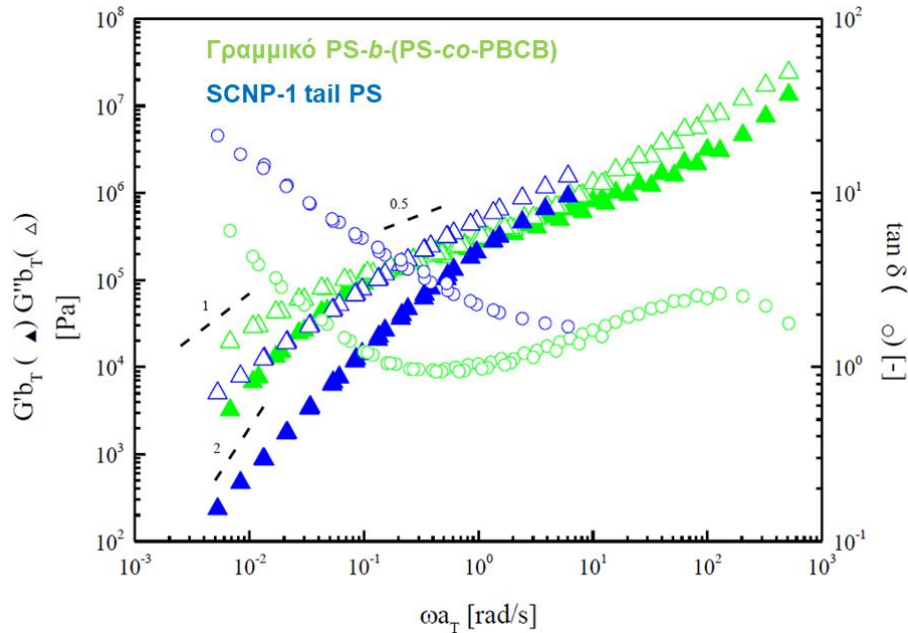


**Εικόνα 109:** Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) και δεξιά, διάγραμμα van Gurp-Palmen του πολυμερούς PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) SCNP-1 tail.

Από το παραπάνω δυναμικό διάγραμμα (εικόνα 108) παρατηρούμε ότι σε όλο το εύρος των συχνοτήτων η νανοδομή συμπεριφέρεται σαν ιξωδοελαστικό υγρό ( $G'' > G'$ ), χωρίς πλατώ ελαστικότητας, ενώ στις χαμηλές συχνότητες στην τερματική περιοχή δείχνει μία τυπική ρεολογική συμπεριφορά με κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ .

Συγκρίνοντας τα δύο παραπάνω συστήματα (εικόνα 110) παρατηρούμε και για τις δυο δομές μια συμπεριφορά ιξωδοελαστικού υγρού σε όλο το εύρος των συχνοτήτων, με απουσία πλατώ χαλάρωσης, δεδομένου ότι δεν έχουν εμπλοκές

(μοριακή μάζα ελαφρώς μεγαλύτερη από  $M_e$ ), και παρότι και τα δύο φτάνουν στην τερματική περιοχή, εκφράζοντας μία τυπική ρεολογική συμπεριφορά με  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ , το σύστημα πολυμερές-νανοσωματίδιο φτάνει πολύ ταχύτερα σε σύγκριση με το γραμμικό τυχαίο συμπολυμερές.

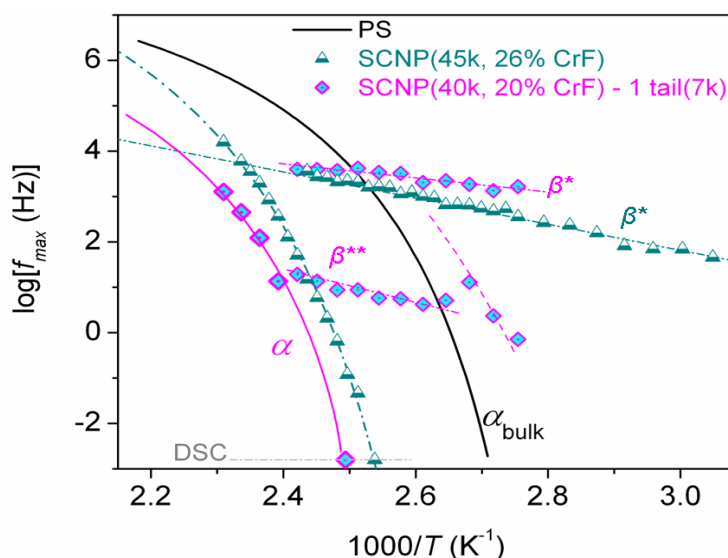


**Εικόνα 110:** Σύγκριση Master καμπυλών πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς και αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS-*b*-(PS-*co*-PBCB).

#### 4.3.3 Μελέτη της δυναμικής του μονομοριακού νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS, PS-*b*-(PS-*co*-PBCB), με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου

**Πίνακας 18:** Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων PS, SCNP (PS-*co*-PBCB), SCNP-1 tail (PS-*b*-(PS-*co*-PBCB)) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής τους με BDS.

Ένωση	BCB (%mol)	$M_n^{SCNP}$ (kg/mol)	$M_n^{PS}$ (kg/mol)	$T_g$ (°C)
PS	-	-	12	98
SCNP PS- <i>co</i> -PBCB	26	45	-	121
SCNP-1 tail PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB)	20 -(PS- <i>co</i> -PBCB)	40	7.2	128



**Εικόνα 111:** Διαγράμματα Arrhenius των PS 12 kg/mol, SCNPs PS-co-PBCB (26 mol%, 45 kg/mol) και PS-*b*-(PS-co-PBCB)

Τα δεδομένα από την ανάλυση μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (BDS) παρουσιάζονται στην εικόνα 111 και σε σύγκριση με το νανοσωματίδιο PS-co-PBCB (26 mol%, 45 kg/mol). Διαλέξαμε αυτό το νανοσωματίδιο διότι τα μοριακά χαρακτηριστικά του μοιάζουν με αυτά του -(PS-co-PBCB) του PS-*b*-(PS-co-PBCB). Οπότε μπορούμε να δούμε πως αλλάζει η δυναμική ενός SCNP (dense) όταν του προσθέτουμε μία μικρή αλυσίδα PS (7 kg/mol). Στον πίνακα 18 παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων που συγκρίνουμε. Είναι εμφανής η ομοιότητα μεταξύ των SCNP-1 tail και SCNP, ως προς τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$  αλλά και τον δευτερεύοντα  $\beta^*$ . Παρατηρούμε λόγω σταυροσύνδεσης, μία επιβράδυνση του συνεργασιακού μηχανισμού  $\alpha$ , και των δύο δομών, ως προς του απλού PS, όπου έρχεται σε σχετικά καλή συμφωνία με την αντίστοιχη μεταβολή της  $T_g$ . Οι τοπικού χαρακτήρα μηχανισμοί  $\beta^*$ , οι οποίοι οφείλονται στα ευκίνητα τμήματα μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης (παρ. 4.2.6), εμφανίζονται στην ίδια περιοχή συχνοτήτων παρουσιάζοντας μικρή διαφορά ως προς την ενέργεια ενεργοποίησης. Επιπλέον, το PS-*b*-(PS-co-PBCB) εμφανίζει και μία δεύτερη τοπικού τύπου χαλάρωση  $\beta^{**}$  σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες που υποθέτουμε ότι οφείλετε στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων PS (tails) και των νανοσωματιδίων (κεφαλής) -(PS-co-PBCB). Πιο συγκεκριμένα, λόγω διαφορετικής πυκνότητας μεταξύ των γραμμικών αλυσίδων (PS-, 7 kg/mol) και των νανοσωματιδίων -(PS-co-PBCB) υποθέτουμε ότι λόγω εντροπικών παραγόντων σχηματίζονται μεγαλύτερες δομές τύπου



μικκυλίων, με τα νανοσωματίδια (κεφαλές) να μαζεύονται στο εσωτερικό ή εξωτερικό της δομής και οι αντίστοιχες γραμμικές αλυσίδες αντίστροφα. Αυτό έχει σαν συνέπεια μερικά τμήματα από τα νανοσωματίδια-κεφαλές να συρρικνώνονται ακόμα περισσότερο δημιουργώντας τοπικά ένα ακόμα πιο πυκνό δίκτυο από αυτό του SCNP. Τα τμήματα αυτά ίσως να είναι οι περιοχές κοντά στα σημεία χημικής σύνδεσης μεταξύ PS- και -(PS-co-PBCB) και αυτό γιατί θέλοντας να αποφύγουν την επαφή με τις γραμμικές αλυσίδες συρρικνώνονται ενώ το υπόλοιπο τμήμα του -(PS-co-PBCB) επειδή βρίσκεται σε επαφή με άλλα -(PS-co-PBCB) δεν αλλάζει μορφολογία. Αποτέλεσμα των μεγαλύτερης πυκνότητας τμημάτων είναι ο πιο αργός μηχανισμός  $\beta^{**}$  ενώ των υπολοίπων ο  $\beta^*$ . Ο μηχανισμός  $\beta^{**}$  εμφανίζεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από του  $\beta^*$  ενώ τόσο ο  $\beta^*$  όσο και ο  $\beta^{**}$  επηρεάζονται από τον συνεργασιακό μηχανισμό  $\alpha$ . Πιο συγκεκριμένα σε  $T > T_g$  ο μηχανισμός  $\beta^*$  χάνεται, ή καλύπτεται από τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$ , κάτι το οποίο παρατηρείται και για τον πιο αργό μηχανισμό  $\beta^{**}$  σε λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες από την  $T_g$ . Δηλαδή λόγω της ύπαρξης του χημικού δεσμού μεταξύ PS και -(PS-co-PBCB) μετά την  $T_g$  φαίνεται να υπάρχει μια σχετικά πλήρη αναμιξιμότητα και “ομοιογένεια” σε όλη την έκταση του μείγματος. Τέλος, η μερική συρρίκνωση μέρους του νανοσωματιδίου ή συνολικά μερικών νανοσωματιδίων-κεφαλής εντός του τήγματος δεν έχει αποτέλεσμα την αύξηση του ελεύθερου όγκου γιατί τα νανοσωματίδια-κεφαλές είναι χημικά συνδεδεμένα με τις αλυσίδες PS, με τελικό αποτέλεσμα ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης  $\alpha$ , να είναι λίγο πιο αργός από τον αντίστοιχο μηχανισμό του SCNP.

Συνολικά, αυτό που παρατηρούμε είναι ότι η παρουσία της αλυσίδας PS (7 kg/mol) στο νανοσωματίδιο PS-*b*-(PS-co-PBCB), το καθιστά, ως προς τον κύριο μηχανισμό χαλάρωσης  $\alpha$ , λίγο πιο αργό από το νανοσωματίδιο PS-co-PBCB (SCNP), εμφανίζοντας έναν δευτερεύοντα μηχανισμό χαλάρωσης  $\beta^*$  παρόμοιο με αυτόν του SCNP ενώ κάνει την εμφάνισή του και ένας καινούργιος πιο αργός μηχανισμός χαλάρωσης  $\beta^{**}$ .

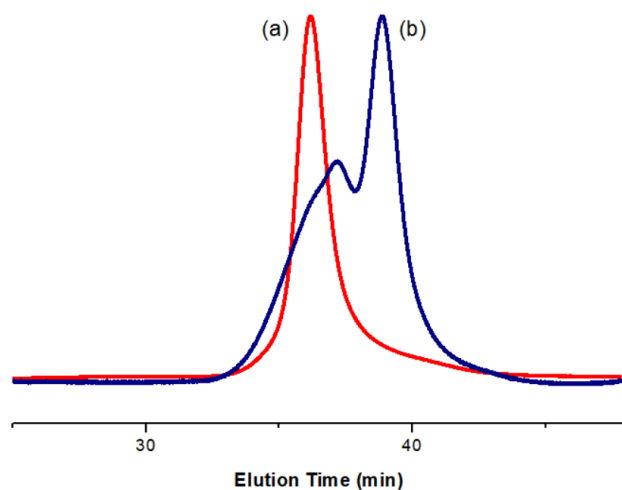
#### **4.4 Μοριακός χαρακτηρισμός και διηλεκτρική μελέτη του γραμμικού ομοπολυμερούς πολυβινυλοβενζοκυκλοβουτενίου PBCB και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου**

Στο πλαίσιο μελέτης των μονομοριακών νανοσωματιδίων, συνθέσαμε ανιοντικά το γραμμικό ομοπολυμερές PBCB ( $M_n=47.5$  kg/mol,  $I=1.06$ ) και στην συνέχεια προσπαθήσαμε να συνθέσουμε το αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο. Η

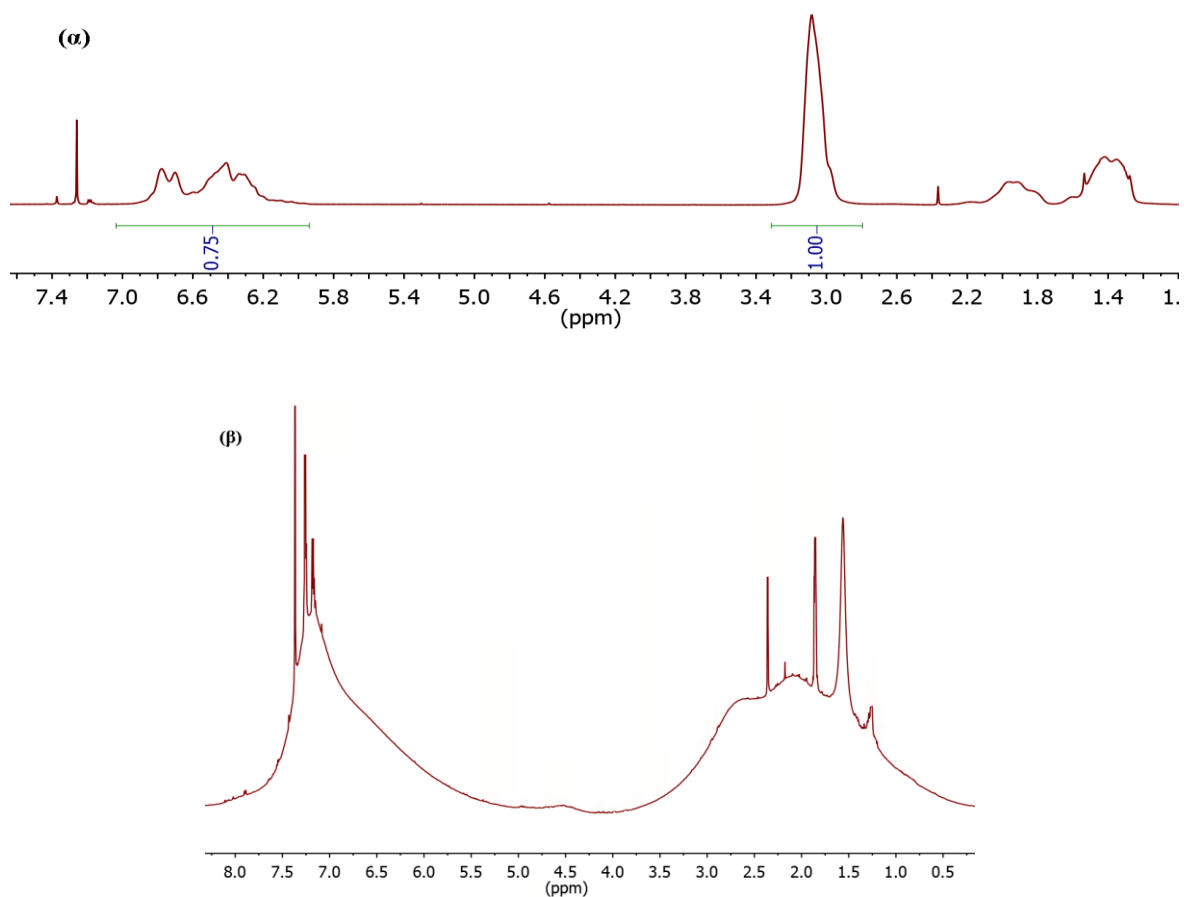
λογική πίσω από αυτή την σύνθεση είναι πρώτον ότι φτιάχνοντας νανοσωματίδιο PBCB είμαστε στο ανώτατο ποσοστό διασταυρωτή (100 mol% BCB) και δεύτερον ότι χρησιμοποιώντας ανιοντικό πολυμερισμό έχουμε πολύ καλύτερο έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών ( $M_w$ ,  $\bar{D}$ ) της ένωσης.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός του γραμμικού πολυμερούς και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου έγινε με SEC και  $^1\text{H}$  NMR, ενώ η μελέτη της δυναμικής του σε τήγμα πραγματοποιήθηκε με BDS. Όπως βλέπουμε από το χρωματογράφημα SEC (εικόνα 112) κατά τον σχηματισμό του νανοσωματιδίου, παρότι την πολύ μεγάλη αραιώση, σχηματίστηκαν λόγω του μεγάλου αριθμού ενεργών BCB, εκτός από το μονομοριακό νανοσωματίδιο (μεγαλύτερο ποσοστό) διμερή και τριμερή παραπροϊόντα. Ακολούθησαν προσπάθειες καθαρισμού του μίγματος με κλασματοποίηση σε διάφορα συστήματα διαλύτη μή διαλύτη και σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (τολουόλιο/μεθανόλη, τολουόλιο/n-εξάνιο) χωρίς αποτέλεσμα. Μία ερμηνεία θα μπορούσε να ήταν, ότι λόγω του μεγάλου βαθμού σταυροσύνδεσης το νανοσωματίδιο PBCB έχει πολύ έντονο το χαρακτήρα σωματιδίου (πχ. δεν έχει  $T_g$ ) με αποτέλεσμα ο δεύτερος συντελεστής virial να είναι σχεδόν μηδέν ( $A_2 \sim 0$ ) και ουσιαστικά να μην υπάρχει διαφοροποίηση στη διαλυτότητα μεταξύ μονομοριακών νανοσωματιδίων, διμερών και τριμερών δομών. Μελλοντική λύση θα μπορούσε να αποτελέσει η προπαρασκευαστική χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Preparative SEC).

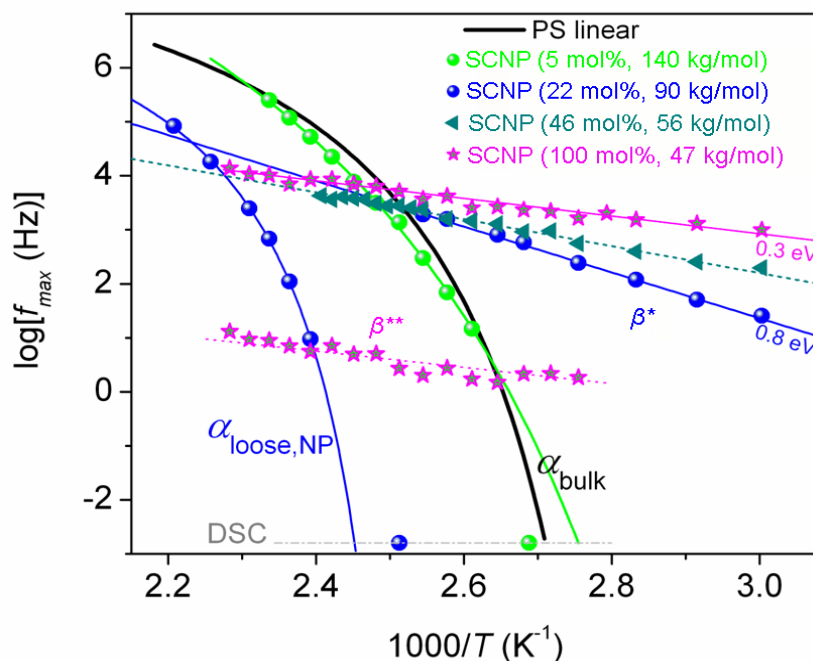
Ακολουθούν τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR (εικόνα 113) σε διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Αυτό που αξίζει να σχολιάσουμε είναι η μορφή του φάσματος του νανοσωματιδίου, όπου σαν συνέχεια της εικόνας 81, παρατηρούμε μία ακόμα μεγαλύτερη διεύρυνση του background, ένδειξη ότι τα νανοσωματίδια που σχηματίστηκαν (μονομερή, διμερή, τριμερή) είναι ακόμα πιο πυκνά σταυροδεσμένα από το PS-co-PBCB 46 mol% SCNP (παράγραφος 4.2.2) και κατά συνέπεια και πιο δυσκίνητα. Όσον αφορά το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του πρόδρομου γραμμικού, αυτό που παρατηρούμε είναι η μεγάλη κορυφή των αλειφατικών υδρογόνων του κυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm.



**Εικόνα 112:** Χρωματογραφήματα SEC του (α) γραμμικού PCB και του αντίστοιχου (β) νανοσωματιδίου.



**Εικόνα 113:** Φάσματα <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>) (α) του γραμμικού PCB και (β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου.



**Εικόνα 114:** Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius μονομοριακών νανοσωματιδίων με μεταβλητό ποσοστό (mol%) BCB, (5, 22, 46, 100 mol%).

Η εικόνα 114 θα λέγαμε ότι είναι η συνέχεια της εικόνας 91. Στο παραπάνω διάγραμμα Arrhenius παρακολουθούμε την αλλαγή της δυναμικής, σε μια σειρά SCNPs με μεταβλητό ποσοστό BCB (5, 22, 46, 100 mol%). Το καινούργιο στοιχείο συγκριτικά με την εικόνα 91 είναι η προσθήκη του νανοσωματιδίου PBCB, ουσιαστικά το νανοσωματίδιο με το ανώτατο ποσοστό σταυροσύνδεσης. Λόγω της εξαιρετικά περιορισμένης μοριακής κινητικότητας του στο τήγμα, και σε απόλυτη συμφωνία με το αντίστοιχο SCNP (46 mol%, 56 kg/mol) ο μηχανισμός  $\alpha$  χάνεται και ο μηχανισμός  $\beta^*$  κυριαρχεί σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Επιπλέον, κάνει την εμφάνισή του και ένας δεύτερος πιο αργός μηχανισμός  $\beta^{**}$  ο οποίος εμφανίζεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από τον  $\beta^*$ , και κυριαρχεί στο υπόλοιπο θερμοκρασιακό εύρος παράλληλα με τον  $\beta^*$ . Μία υπόθεση για αυτόν το μηχανισμό θα μπορούσε να είναι ότι οφείλεται στην παρουσία των παραπροϊόντων, όπου περισσότερες από μία αλυσίδες (συνήθως 2 ή 3) ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ακόμα πιο πυκνά και μεγαλύτερου μοριακού βάρους νανοσωματίδια (NP). Ο τρόπος σχηματισμού των NP, τυχαία σταυροσύνδεση δυο ή τριών αλυσίδων PBCB, κατευθύνεται από διαφορετικούς στερεοχημικούς περιορισμούς σε σχέση με αυτούς των SCNP. Οπότε, αναμένουμε και τα αντίστοιχα νανοσωματίδια, να είναι μορφολογικά διαφορετικά από τα αντίστοιχα SCNPs. Μία ερμηνεία για το τι εκφράζει ο μηχανισμός  $\beta^{**}$  θα

μπορούσε να είναι, ότι εκφράζει την κινητικότητα των τμημάτων PBCB μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης. Απόδειξη θα αποτελούσε η διηλεκτρική μελέτη ενός καθαρού δείγματος SCNP PBCB απαλλαγμένο από παραπροϊόντα, όπου δεν θα εμφανίσει τον μηχανισμό  $\beta^{**}$ . Κάτι το οποίο αποτελεί και μελλοντικό στόχο.

#### **4.5 Γραμμικό κατά συστάδες συμπολυμερές PS-*b*-PBCB και το αντίστοιχο νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail)**

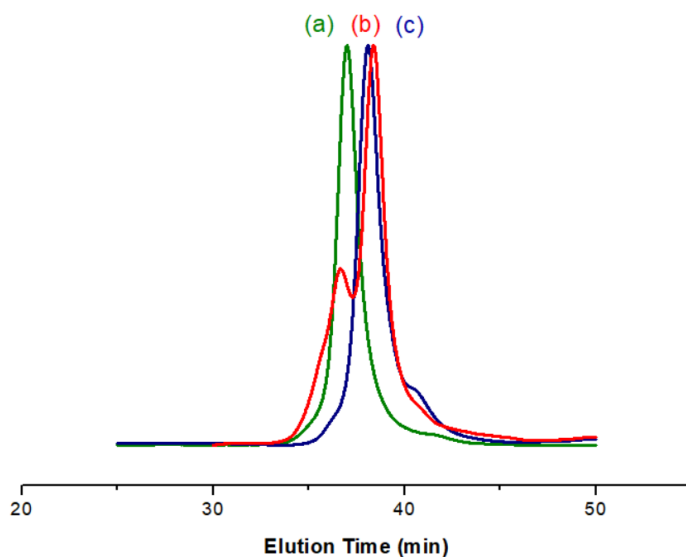
Η σύνθεση του γραμμικού PS-*b*-PBCB έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (SCNP-1 tail) πραγματοποιήθηκε στους 250 °C, υπό αδρανείς συνθήκες σε μεγάλη αραιώση (πίνακας 19).

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών έγινε με SEC, <sup>1</sup>H NMR, DLS, DSC και μελετήθηκε η δυναμική του σε τήγμα με BDS. Από το χρωματογράφημα SEC (εικόνα 115) βλέπουμε ότι κατά την διαδικασία σχηματισμού του νανοσωματιδίου παράχθηκε και ένα ποσοστό διμερών τα οποία επιτυχώς απομακρύνθηκαν με κλασματοποίηση με σύστημα τολουόλιο (1 %w/v) / μεθανόλη. Στην εικόνα (116α) βλέπουμε το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του γραμμικού PS-*b*-PBCB με την χαρακτηριστική κορυφή των τεσσάρων αλειφατικών πρωτονίων του κυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm και στην (116β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου, όπου παρατηρούμε την εξαφάνιση της κορυφής στα 3.05 ppm και την εμφάνιση μίας ασθενούς και ευρείας κορυφής μεταξύ 2.0-3.0 ppm, λόγω σταυροσύνδεσης. Παράλληλα παρατηρούμε μία μικρή διεύρυνση του background που οφείλεται στην αύξηση της εσωτερικής τριβής και αντίστοιχα της κινητικής και μορφολογικής ανισοτροπίας του δείγματος, λόγω των σχηματιζόμενων σταυροδεσμών.

Παρακάτω, παραθέτουμε μία θεωρητική προσέγγιση του βαθμού σταυροσύνδεσης της συστάδας -PBCB του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB. Το μοριακό βάρος του -PBCB είναι  $M_n \sim 14$  kg/mol. Οπότε εάν υποθέσουμε ότι το -PBCB έχει παρόμοια ευκινησία με το PS, τότε με βάση την εικόνα 92 θα λέγαμε ότι μάλλον το νανοσωματίδιο -PBCB είναι dense και όχι rigid. Αυτό το βασίζουμε στο γεγονός ότι με βάση τα δικά μας αποτελέσματα (παρ. 4.2.1), αλλά και βιβλιογραφικά<sup>20</sup>, υπάρχει ένα όριο ποσοστού σταυροσυνδέτη  $\sim 30$  mol% πάνω από το οποίο ουσιαστικά δεν συμβαίνει περαιτέρω σταυροσύνδεση του μορίου, οπότε αναμένουμε από αυτή την άποψη το -PBCB του (SCNP-1 tail) να είναι παρόμοιο με το PS-co-PBCB 27 mol% (12.5 kg/mol) του πίνακα 9.

**Πίνακας 19:** Μοριακά χαρακτηριστικά του γραμμικού PS-*b*-PBCB και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS.

Γραμμικό PS- <i>b</i> -PBCB					Νανοσωματίδιο με μία αλυσίδα PS			
Αλυσίδα PS	BCB (%mol) στη συστάδα (-PBCB)	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$R_h$ (nm)	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$R_h$ (nm)	$T_g$ (°C)
PS $M_n=17$ kg/mol, $I=1.07$	100	31.0	1.2	3.75	16.4	1.2	3.67	104



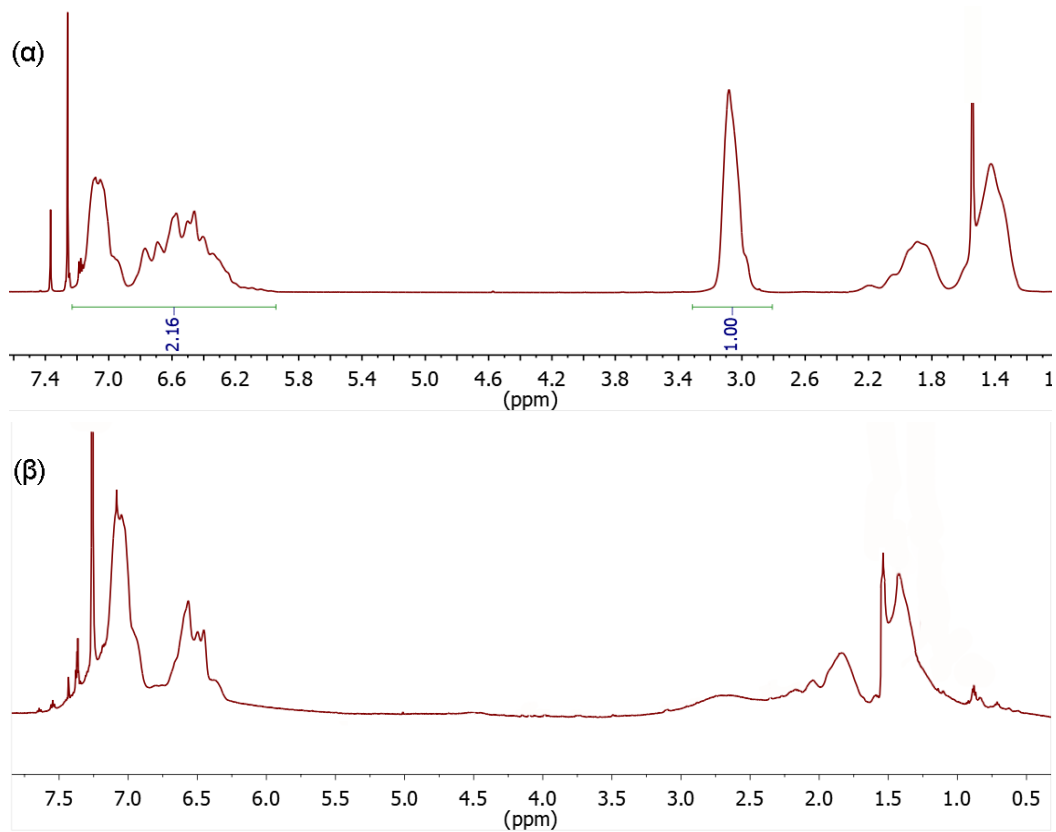
**Εικόνα 115:** Χρωματογραφήματα SEC ( $\text{CHCl}_3$ ) του PS-*b*-PBCB a) γραμμικό, b) αρχικό (SCNP-1 tail) με διμερή c) κλασματοποιημένο καθαρό (SCNP-1 tail).

Με βάση την παραπάνω σκέψη στην εικόνα 117 συγκρίνουμε στο ίδιο διάγραμμα το PS 12 kg/mol, SCNP (PS-*co*-PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol), με το SCNP-1tail (PS-*b*-PBCB) και το μίγμα 50 mol% SCNP PS-*co*-PBCB (27 mol%, 12.5 kg/mol) με 50 mol% PS (12.5 kg/mol) (πίνακας 20). Γιατί όμως αυτό το μίγμα; Θέλοντας να ρίξουμε λίγο φως στην ερμηνεία του τρόπου χαλάρωσης σε τήγμα, μέσω της τεχνικής BDS, του νανοσωματιδίου με μία αλυσίδα PS (PS-*b*-PBCB) διαλέξαμε το συγκεκριμένο μίγμα με την λογική του  $[\text{SCNP}]:[\text{PS}]=1:1$  mol σε αντιστοιχία με την νανοδομή  $[\text{PS}]:[\text{PBCB}]=1:1$  mol και παρόμοια μοριακά βάρη. Δηλαδή τόσο η νανοδομή όσο και το μίγμα έχουν μία PS αλυσίδα για κάθε μονομοριακό

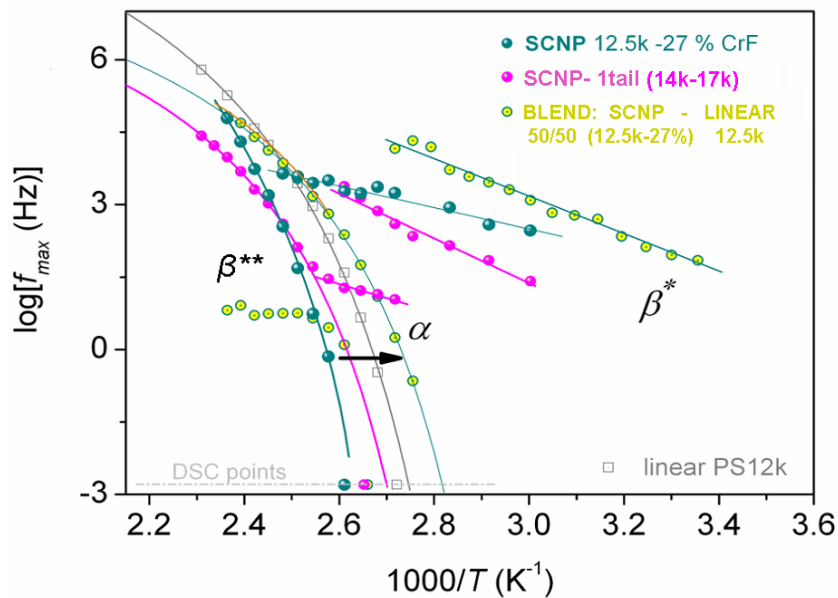
νανοσωματίδιο με την κύρια διαφορά ότι στη νανοδομή το PS ενώνεται χημικά με το SCNP, ενώ στο μίγμα όχι.

**Πίνακας 20:** Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων PS, SCNP, (SCNP-1 tail) και ενός μίγματος [SCNP]:[PS]=1:1 mol, στα οποία πραγματοποιήθηκε δυναμική μελέτη σε τήγμα, με BDS.

Δομή	BCB (mol%)	$M_n^{SCNP}$ (kg/mol)	$M_n^{PS}$ (kg/mol)	$T_g$ (°C)
PS	-	-	12	98
SCNP PS- <i>co</i> -PBCB	27	12.5	-	110
SCNP(1)-1 tail PS- <i>b</i> -PBCB	100 (-PBCB)	14.0	17.0	104
SCNP PS- <i>co</i> -PBCB	26	45.0	-	121
SCNP(2)-1 tail PS- <i>b</i> -(PS- <i>co</i> -PBCB)	20 -(PS- <i>co</i> -PBCB)	40.0	7.2	128
[SCNP]:[PS]=1:1 mol Μίγμα SCNP (PS- <i>co</i> -PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol) με PS 12.5 kg/mol	•	12.5	12.5	103



**Εικόνα 116:**  $^1\text{H NMR}$  φάσματα του PS-*b*-PBCB, α) γραμμικού και β) SCNP( $\alpha$ )-1 tail.



**Εικόνα 117:** Διαγράμματα Arrhenius των PS 12 kg/mol, SCNP (PS-*co*-PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol), SCNP-1 tail (PS-*b*-PBCB), μίγμα 50 mol% SCNP (PS-*co*-PBCB 27 mol%, 12.5 kg/mol) με 50 mol% (PS, 12.5 kg/mol).

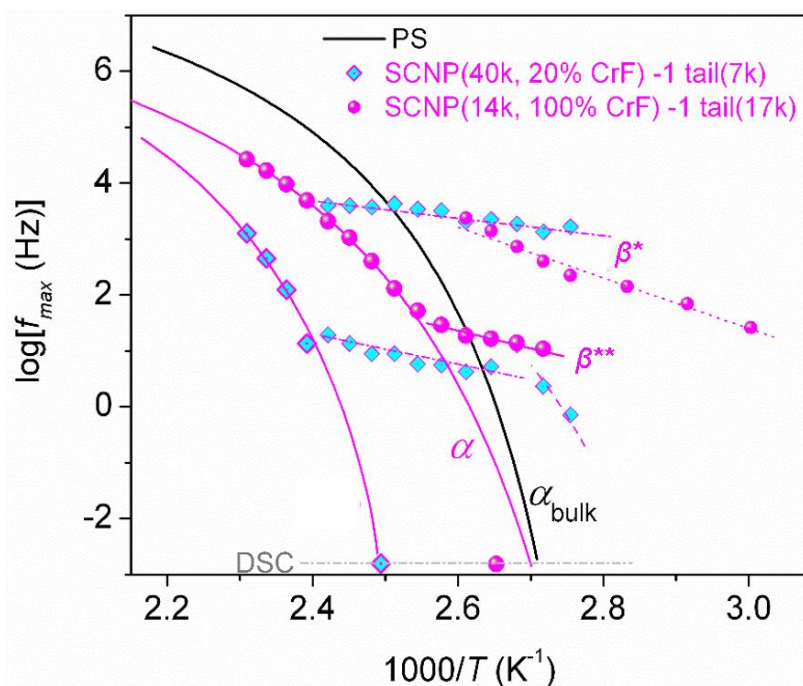


Στην εικόνα 117 είναι φανερή η ομοιότητα μεταξύ των SCNP( $\alpha$ )-1 tail και SCNP, ως προς τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$  αλλά και τον δευτερεύοντα  $\beta^*$ . Παρατηρούμε λόγω σταυροσύνδεσης, μία επιβράδυνση του συνεργασιακού μηχανισμού  $\alpha$ , και των δύο δομών, ως προς του απλού PS όπου έρχεται σε σχετικά καλή συμφωνία με την αντίστοιχη μεταβολή της  $T_g$ . Οι τοπικού χαρακτήρα μηχανισμοί  $\beta^*$ , οι οποίοι όπως έχουμε αναλύσει διεξοδικά στην παράγραφο (4.2.6) οφείλονται στα ευκίνητα τμήματα μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης καθώς και των συμπαγών περιοχών του νανοσωματιδίου, έχουν διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_{act}^{PS-PBCB} > E_{act}^{PS-co-PBCB}$ ) αλλά εμφανίζονται στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Επιπλέον, το PS-*b*-PBCB εμφανίζει και μία δεύτερη πιο αργή τοπικού τύπου χαλάρωση  $\beta^{**}$  σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και σε μικρότερες συχνότητες, παρόμοια με αυτήν που είδαμε στα νανοσωματίδια PS-*b*-(PS-*co*-PBCB). Και οι δύο μηχανισμοί  $\beta^*$  και  $\beta^{**}$  φαίνεται να επηρεάζονται έντονα από τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$ . Η ερμηνεία της προέλευσης αυτών των μηχανισμών είναι παρόμοια με αυτή που αναλύθηκε στην παράγραφο (4.3) για το νανοσωματίδιο PS-*b*-(PS-*co*-PBCB).

Η συνεργασιακή και τοπικού-τύπου δυναμική ( $\alpha$  και  $\beta^*$ ,  $\beta^{**}$  αντίστοιχα) χαλάρωση του μίγματος εμφανίζει μία εντελώς διαφορετική εικόνα από αυτή των νανοσωματιδίων PS-*b*-PBCB και PS-*co*-PBCB καθιστώντας αυτά τα συστήματα από άποψη δυναμικής τελείως διαφορετικά. Παρόλα αυτά, ο μηχανισμός  $\alpha$  του μίγματος, μοιάζει με του γραμμικού PS ενώ εμφανίζεται να είναι λίγο πιο γρήγορος.

Στην εικόνα 118 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius των νανοσωματιδίων PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) και PS-*b*-PBCB μαζί. Σκοπός αυτής της παράθεσης είναι απλά για να δούμε εάν διηλεκτρικά έχουν κάποια γενικά χαρακτηριστικά παρόμοια και όχι τόσο η λεπτομερής σύγκριση των δύο δομών, γιατί το μόνο κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ τους είναι ότι πρόκειται για δύο δομές SCNP-1 tail, με τα δύο (SCNP-) να είναι “dense” με βάση το “διάγραμμα φάσεων” (εικόνα 92). Αυτό που παρατηρούμε λοιπόν είναι ότι και οι δύο δομές εμφανίζουν έναν γρήγορο μηχανισμό  $\beta^*$  στην ίδια περιοχή συχνοτήτων και έναν πιο αργό  $\beta^{**}$  σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με αυτόν του PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) να εμφανίζεται σε ακόμα χαμηλότερες συχνότητες. Κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι όλοι οι δευτερεύοντες μηχανισμοί “αισθάνονται” τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$ , με τον  $\beta^*$  να “χάνεται” σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$  ενώ αντίστοιχα ο  $\beta^{**}$  “χάνεται” σε

σχετικά λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Συγκρίνοντας τους κύριους μηχανισμούς χαλάρωσης  $\alpha$ , η νανοδομή PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) δυναμικά είναι πολύ πιο αργή από την PS-*b*-PBCB το οποίο έρχεται σε καλή συμφωνία συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές υαλώδους μετάπτωσης, 128 °C και 104 °C αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά στον κύριο μηχανισμό χαλάρωσης θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι οφείλεται κυρίως στο ότι το νανοσωματίδιο -(PS-*co*-PBCB) του PS-*b*-(PS-*co*-PBCB) σε σχέση με το νανοσωματίδιο (-PBCB) του PS-*b*-PBCB, λόγω μεγαλύτερου μοριακού βάρους (40 kg/mol έναντι 14 kg/mol) και παρεμφερούς βαθμού σταυροσυνδέτη (~25 mol%), αναμένεται να είναι περισσότερο σταυροδεσμένο οπότε και λιγότερο εύκαμπτο. Το οποίο έρχεται και σε καλή συμφωνία με την σύγκριση των απλών SCNPs PS-*co*-PBCB 27 mol% (12.5 kg/mol) και PS-*co*-PBCB 26 mol% (45 kg/mol), τα αντίστοιχα ανάλογα των νανοσωματιδίων-κεφαλών [-PBCB] και [- (PS-*co*-PBCB)] αντίστοιχα.



**Εικόνα 118:** Διηλεκτρική (BDS) των νανοσωματιδίων PS-*b*-(PS-*co*-PBCB), PS-*b*-PBCB.

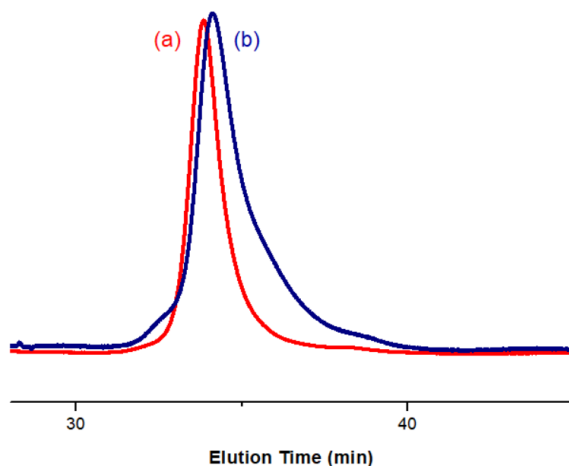
Πρέπει να τονίσουμε ότι οι παραπάνω ερμηνείες είναι μία πρώτη δική μας προσέγγιση. Δεδομένου ότι το πεδίο αυτό είναι καινούργιο στο χώρο της διηλεκτρικής δυναμικής ανάλυσης χωρίς βιβλιογραφία, αλλά και λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων αυτών χρειάζεται περαιτέρω εμβάθυνση προκειμένου να γίνει μία πιο σαφής και σίγουρη ερμηνεία της δυναμικής τους.

#### 4.6 Μοριακός χαρακτηρισμός και δυναμική μελέτη του γραμμικού κατά συστάδες συμπολυμερούς PS-*b*-PBCB-*b*-PS και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails)

Ως συνέχεια του PS-*b*-PBCB, ήρθε η σύνθεση υπό κενό με ανιοντικό πολυμερισμό τριών διαφορετικών γραμμικών δειγμάτων PS-*b*-PBCB-*b*-PS με παρόμοιο μοριακό βάρος της κεντρικής συστάδας -PBCB- ( $M_{n(-PBCB-)} \sim 14 \text{ kg/mol}$ ) και διαφορετικό μοριακό βάρος των δύο αλυσίδων PS ( $M_{n(-PS)}$ ) και εν' συνεχεία η μετατροπή τους στις αντίστοιχες νανομονομοριακές δομές (νανοσωματίδιο με δύο αλυσίδες PS) (πίνακας 21). Οι τεχνικές ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για το μοριακό χαρακτηρισμό τους ήταν η SEC,  $^1\text{H NMR}$ , DLS, DSC ενώ μελετήθηκε η δυναμική τους με διηλεκτρική φασματοσκοπία και ρεολογία.

Από τα χρωματογραφήματα SEC (εικόνα 119) βλέπουμε την μείωση του υδροδυναμικού όγκου του (SCNP-2 tails) σε σχέση με του πρόδρομου γραμμικού, λόγω των επιτυχών σταυροσυνδέσεων μεταξύ μονομερών BCB του (-PBCB-). Τα αντίστοιχα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση των πρόδρομων γραμμικών και των αντίστοιχων (SCNPs-2 tails). Για τα γραμμικά πολυμερή, πιστοποίηση αποτελεί η παρουσία της κορυφής των αλειφατικών υδρογόνων του κυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm. Ενώ για πρώτη φορά μέχρι τώρα, βλέπουμε στα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  των αντίστοιχων νανοσωματιδίων (SCNP-2 tails) την παραμονή της κορυφής στα 3.05 ppm αλλά σε μικρότερο ποσοστό. Γεγονός, που πιστοποιεί ότι δεν αντιδρούν όλα τα κυκλοβουτένια του μορίου. Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι το θεωρητικά υπολογιζόμενο ποσοστό από τα φάσματα  $^1\text{H NMR}$  των BCB που έχουν αντιδράσει, το οποίο υπολογίζεται από την διαφορά ( $M_{\%mol}^{linear} BCB - M_{\%mol}^{SCNP} BCB$ ), δεν είναι σίγουρο ότι ανταποκρίνεται στο πραγματικό ποσοστό. Αυτό το στηρίζουμε στο γεγονός ότι μετά το σταυροδέσιμο λόγω της φυσικής ετερογένειας του δείγματος και της ανισοτροπίας που παρατηρείται στην μαγνητική ευαισθησία των ατόμων καθιστά την αποτίμηση των φασμάτων δύσκολη και προβληματική. Ενδιαφέρον, αποτελεί το γεγονός ότι η κορυφή των αλειφατικών πρωτονίων του κυκλοβουτενίου στα 3.05 ppm εμφανίζεται στα δύο νανοσωματίδια με τις μεγαλύτερες αλυσίδες PS (SCNPs-2 tails, 106 και 306 kg/mol) ενώ στο δείγμα 49 kg/mol απουσιάζει. Συμπληρωματικά, η ανάλυση των φασμάτων των (SCNPs-2 tails), δείχνει ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους των αλυσίδων PS αυξάνεται το ποσοστό των

μονομερών BCB που δεν έχουν αντιδράσει. Αυτό συμβαίνει, γιατί αυξανόμενου του μοριακού βάρους των αλυσίδων PS, αυξάνεται η δυσκολία αναδίπλωσης της αλυσίδας, και μειώνονται οι πιθανότητες η μεσαία συστάδα -PBCB- να πάρει την κατάλληλη διεύθυνση στο χώρο, ώστε να μπορέσουν τα μονομερή BCB να αντιδράσουν μεταξύ τους.



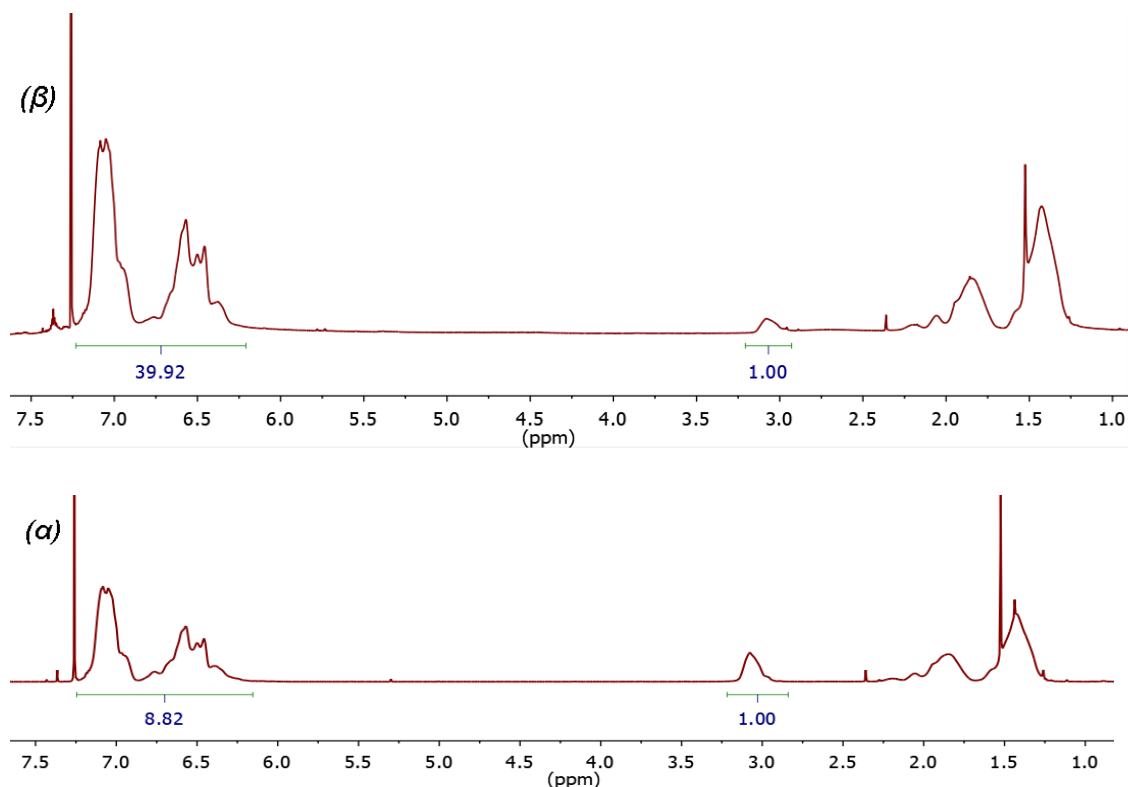
**Εικόνα 119:** SEC ( $\text{CHCl}_3$ ) χρωματογραφήματα του (a) γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol,  $M_{n_{PBCB}} \sim 14 \text{ kg/mol}$ ) και (b) της αντίστοιχης νανομονομοριακής δομής (νανοσωματίδιο – 2 αλυσίδες).

**Πίνακας 21:** Μοριακά χαρακτηριστικά των PS-*b*-PBCB-*b*-PS γραμμικών και αντίστοιχων νανοδομών (νανοσωματίδιο - δύο αλυσίδες).

Γραμμικό PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 100 mol% BCB στο (-PBCB-)					Αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο (SCNP-2 tails)							
Πολυμερές	BCB (mol%)	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$R_h$ (nm)	$M_n$ (kg/mol)	BCB (mol%)	$\bar{D}$	$R_h$ (nm)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	MAF (wt)	RAF (wt)
PS	-	20	1.03	-	-	-	-	-	104	0.32	1.00	0.00
PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (17K-14K-18K)	31.0	49	1.11	4.4	43	-	1.07	4.4	108	0.18	0.56	0.44
PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (43K-13K-50K)	13.4	106	1.12	7.0	75	3.0	1.20	7.0	98	0.23	0.72	0.28
PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (133K-13K-160K)	4.5	306	1.17	9.2	290	1.3	1.35	?	94	0.22	0.68	0.32

**MAF:** Mobile amorphous fraction:  $MAF = \Delta C_p / \Delta C_{p,PS} = \Delta C_p / 0.32$

**RAF:** Rigid amorphous fraction (immobile polymer):  $RAF = 1 - MAF$



**Εικόνα 120:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) του (α) γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol,  $M_{n_{PBCB}} \sim 14$  kg/mol) και (β) της αντίστοιχης νανομονομοριακής δομής (SCNP-2 tails).

Με βάση τις μετρήσεις DSC και σε σύγκριση με το απλό γραμμικό πολυστυρένιο (PS), αυξανόμενου του μοριακού βάρους παρατηρείται μία σταδιακή μείωση της  $T_g$  των νανοδομών και μία αύξηση στη μεταβολή της ειδικής θερμότητας,  $\Delta C_p$  (πίνακας 21). Τα δύο αυτά αποτελέσματα ερμηνεύονται γενικά, ως αύξηση του ποσοστού του ευκίνητου πολυμερούς (mobile amorphous fraction, MAF). Αυτό που έχει ενδιαφέρον είναι ότι η  $T_g$  της νανοδομής (49 kg/mol) είναι υψηλότερη από αυτήν του απλού PS, οπότε γενικά η ύπαρξη του νανοσωματιδίου κάνει συνολικά τη νανοδομή πιο δυσκίνητη σε σχέση με το απλό PS, ενώ για τις άλλες δύο δομές (106 kg/mol και 306 kg/mol), παρατηρείται το αντίθετο. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους των PS α) το σχηματιζόμενο νανοσωματίδιο (-PBCB-), βασιζόμενοι στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, γίνεται πιο χαλαρό β) η κινητικά περιοριστική επίδραση του νανοπυρήνα (-PBCB-) μειώνεται, διότι τα άκρα των PS απομακρύνονται από το (-PBCB-) και γ) αλλάζει η φύση και το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του (-PBCB-) και των γραμμικών αλυσίδων PS του ίδιου, άλλα και γειτονικών (SCNPs-2 tails) πολυμερών. Από την άλλη γνωρίζουμε ότι τα πολυστυρένια με μοριακό βάρος  $> \sim 40$  kg/mol, λόγω δημιουργίας εμπλοκών έχουν  $T_g \sim 105$  °C<sup>148</sup>. Συνολικά λοιπόν,

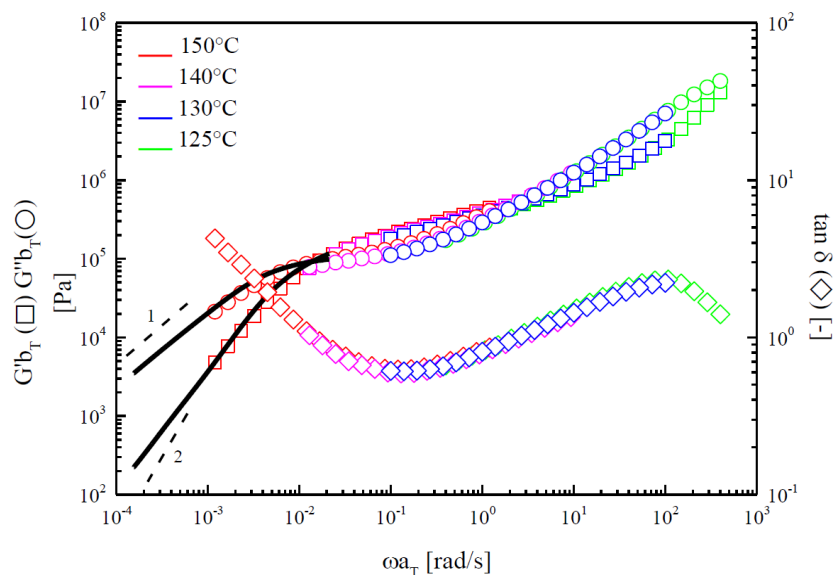
με τα συγκεκριμένα δεδομένα δεν μπορούμε να βγάλουμε ένα ασφαλές συμπέρασμα, γιατί παρατηρούμε μείωση στην  $T_g$  αυξανόμενου του μοριακού βάρους των αλυσίδων PS.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη ρεολογική μελέτη του γραμμικού πολυμερούς με  $M_n=106$  kg/mol καθώς και της αντίστοιχης μονομοριακής νανοδομής του (SCNP-2 tails).

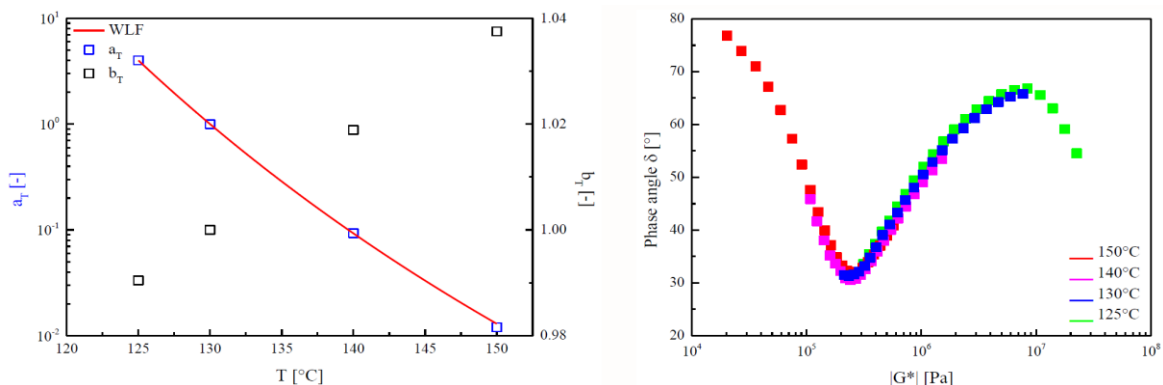
#### **4.6.1 Ρεολογική μελέτη του γραμμικού συμπολυμερούς PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol) και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails) στη γραμμική και στην μη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή**

##### **4.6.1.1 Ρεολογική μελέτη του γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol).**

Στην εικόνα 121, παρουσιάζεται η απεικόνιση της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής (LVE) του μονομοριακού νανοσωματιδίου με δύο αλυσίδες PS, PS-*b*-PBCB-*b*-PS (master καμπύλη) σύμφωνα με το γενικευμένο μοντέλο του Maxwell, ( $T_{ref} = 130$  °C). Ακολουθως, στην εικόνα (122, αριστερά) απεικονίζεται το διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου William-Landel-Ferry (WLF)), με  $C_1 = 12.2$  °C,  $C_2 = 107.3$  °C. Συνδιαστικά, η master καμπύλη ( $G_N^0 \approx 2 \cdot 10^5 Pa$ ) και το γράφημα Van Gurp-Palmen (εικόνα 122, δεξιά) επιβεβαιώνουν τη θερμορεολογική απλότητα αυτού του συστήματος, γεγονός που αποδεικνύεται από το ότι έχει μόνο ένα μηχανισμό χαλάρωσης που οδηγείται από την τριβή των δομικών ομάδων, των οποίων η εξάρτηση από την θερμοκρασία δε διαφέρει σημαντικά μεταξύ PS και PS-*b*-PBCB-*b*-PS.



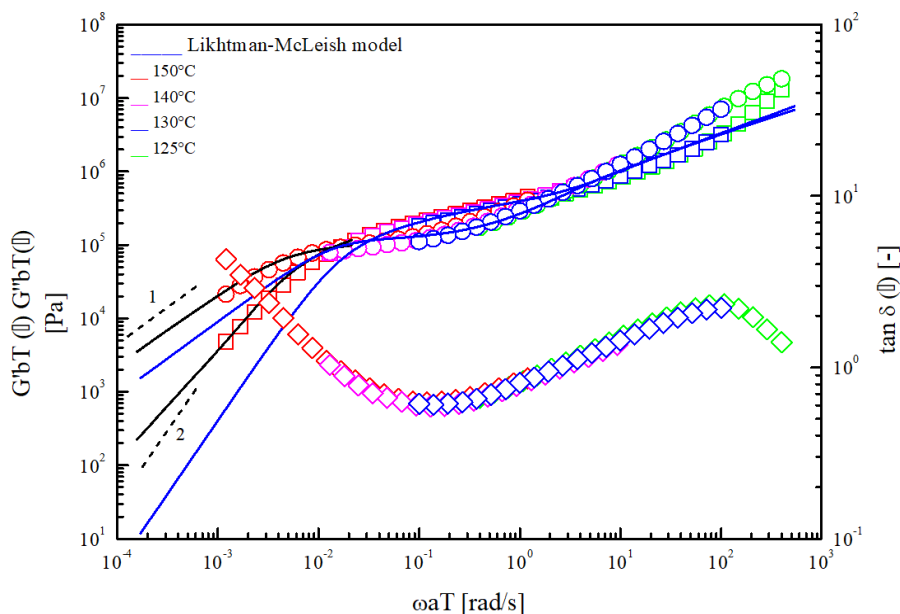
**Εικόνα 121:** Master καμπύλη του γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-PBCB-*b*-PS 106 kg/mol ( $T_{ref}=130$  °C).



**Εικόνα 122:** Αριστερά: διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή) του γραμμικού πολυμερούς PS-*b*-PBCB-*b*-PS 106 kg/mol (WLF). Δεξιά: Διάγραμμα Van Gurp-Palmen (θερμορολογικά απλό).

Με βάση την master καμπύλη ( $T_{ref} = 130^\circ\text{C}$ ) (εικόνα 121), το γραμμικό PS-*b*-PBCB-*b*-PS συμπεριφέρεται σαν γραμμικό PS, όπου σε μεγάλες συχνότητες έχει μορφή ιξωδοελαστικού στερεού ( $G' > G''$ ), ενώ μειωμένης της συχνότητας αρχίζει να εμφανίζει κινητικότητα και ροή ( $G'' > G'$ ) για να φτάσει σε ισορροπία, με το  $G'$  να είναι λίγο μεγαλύτερο από  $G''$ , δίνοντας ένα γραμμικό πλατώ κλίσης  $G' \sim 0.5$ . Ο αριθμός των εμπλοκών που αντιστοιχούν στο ιξωδοελαστικό πλατώ είναι  $Z \sim 6$  ανά αλυσίδα ( $M_e^{PS} \approx 17 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ), γεγονός που την καθιστά μέτρια μπλεγμένη. Τέλος, σε μικρότερες συχνότητες το πολυμερές εμφανίζει ροή ( $G'' > G'$ ) φτάνοντας τελικά στην τερματική περιοχή, με κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ .

Ένας άλλος τρόπος για να μοντελοποιηθεί η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή του PS-*b*-PBCB-*b*-PS, όπως είδαμε και στην παράγραφο (4.3), είναι με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish (εικόνα 123). Χρησιμοποιώντας τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυστυρενίου και συντονίζοντας τα πλατώ ιξωδοελαστικότητας με βάση τα πειραματικά δεδομένα, παρατηρούμε μια απόκλιση μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του BCB είναι αρκετή ώστε το γραμμικό πολυμερές PS-*b*-PBCB-*b*-PS στην ίδια θερμοκρασία, να αποκλίνει από τη δυναμική των απλών γραμμικών PS με ίδιο  $M_w$ . Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι στο μοντέλο λήφθηκε υπόψιν ότι έχουμε μονοδιασπορά χωρίς προσμίξεις.



**Εικόνα 123:** Master Curve του γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS 106 kg/mol με βάση το μοντέλο Likhtman-McLeish ( $T_{ref} = 130$  °C).

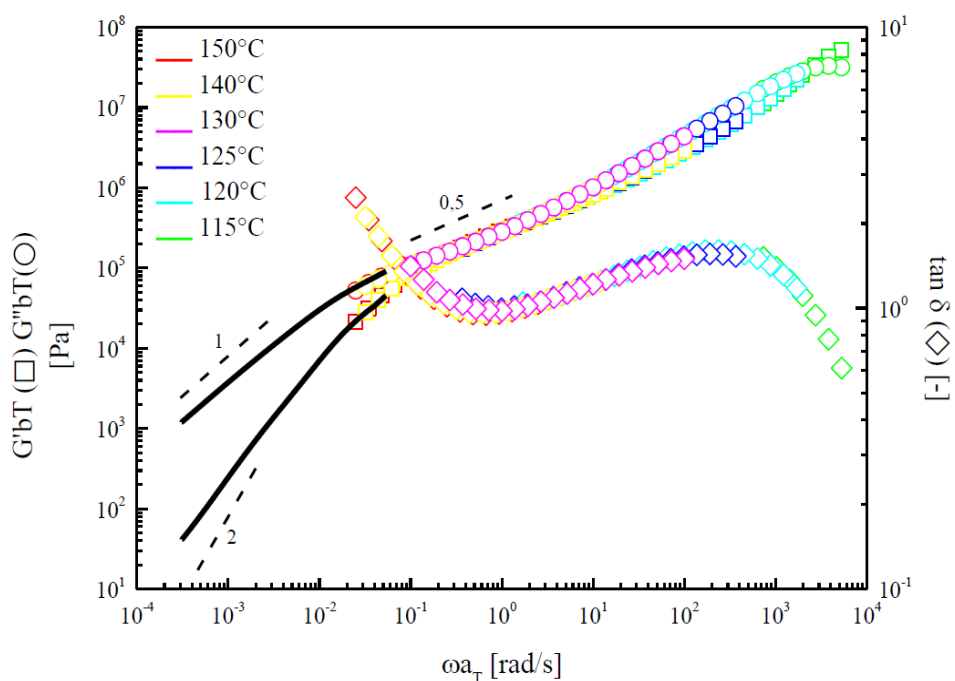
#### 4.6.1.2 Ρεολογική μελέτη του μονομοριακού νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS με δύο αλυσίδες PS (SCNP-2 tails).

Στην εικόνα 124 παρουσιάζεται το δυναμικό διάγραμμα του πολυμερικού τήγματος (SCNP-2 tails) PS-*b*-PBCB-*b*-PS στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (LVE), με βάση το γενικευμένο μοντέλο του Maxwell ( $T_{ref} = 130$  °C). Ακολούθως, στην εικόνα (125, αριστερά) απεικονίζεται το διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου William-Landel-Ferry,

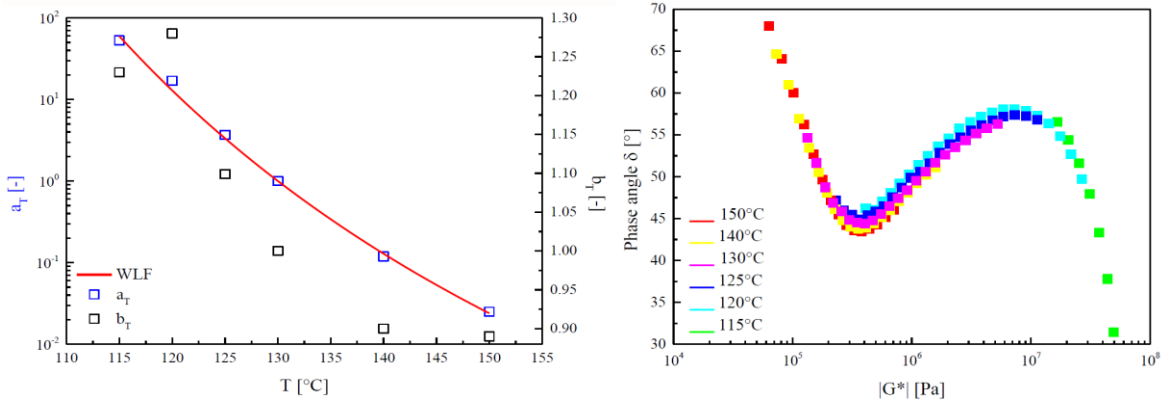


WLF), με  $C_1 = 9 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $C_2 = 90.9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Με βάση το διάγραμμα Van Gurp-Palmen (εικόνα 125, δεξιά) τα νανοσωματίδια είναι θερμορολογικά απλά.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 124 σε υψηλές συχνότητες, η απόκριση του πολυμερικού μορίου είναι υαλώδης (glassy) ( $G' > G''$ ) και εμφανίζεται σε θερμοκρασίες κοντά στην  $T_g$  ( $98 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Σε μικρότερες συχνότητες η ένωση εμφανίζει κινητικότητα και ροή ( $G'' > G'$ ). Ενώ είναι εμφανής η έλλειψη πλατώ ελασικότητας. Σε μικρές συχνότητες μεταξύ  $0.2$  και  $3 \text{ rad/s}$  τα  $G'$  και  $G''$  είναι σχεδόν ταυτόσημα με μια σχεδόν παρόμοια απόκριση στη συχνότητα  $G', G'' \sim \omega^{0.5}$ , κάτι που θυμίζει τη δυναμική Rouse. Το σύστημα ουσιαστικά έχει φτάσει στην τελική ισορροπία (terminal regime).

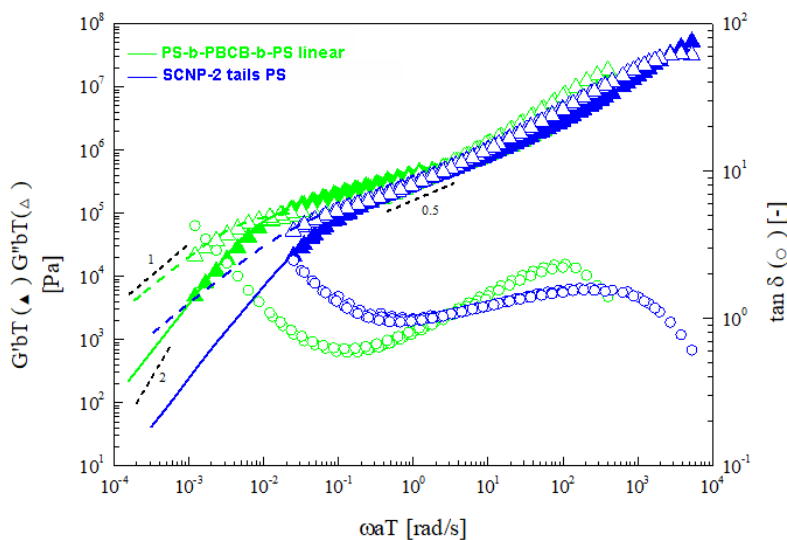


**Εικόνα 124:** Master καμπύλη του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS ( $106 \text{ kg/mol}$ ) με  $T_{ref} = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ . Οι μαύρες γραμμές είναι τα δεδομένα ερπυσμού και οι διακεκομμένες είναι οι κλίσεις αναφοράς στην τερματική περιοχή (terminal region).



**Εικόνα 125:** Αριστερά: Διάγραμμα των συντελεστών μετατόπισης  $a_T$ ,  $b_T$  ως προς την θερμοκρασία  $T$  (τύπου WLF, κόκκινη γραμμή), της νανοδομής PS-*b*-PBCB-*b*-PS 106 kg/mol. Δεξιά: Με βάση το γράφημα Van Gurp-Palmen η νανοδομή είναι θερμορολογικά απλά.

Στην εικόνα 126 παρουσιάζουμε το δυναμικό διάγραμμα του γραμμικού PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 Kg/mol) σε υπέρθεση με το αντίστοιχο νανοσωματίδιο (SCNP-2 tails), στην ίδια θερμοκρασία αναφοράς (130 °C). Σε υψηλές συχνότητες επιβεβαιώνεται η ύπαρξη  $T_g$  και για τα δύο δείγματα. Καθώς μειώνεται η συχνότητα παρατηρούμε μια απόκλιση: η γραμμική αλυσίδα αναπτύσσει ένα πλατώ (λόγω των περίπου 6 εμπλοκών, entanglements), ενώ το νανοσωματίδιο συνεχίζει να χαλαρώνει την τάση με κλίση  $\sim 0.5$  ως προς την συχνότητα, χωρίς δυναμικό πλατώ, μέχρις ότου φτάσει στην τελική ισορροπία (terminal regime), πολύ νωρίτερα από το γραμμικό πολυμερές.



**Εικόνα 126:** Δυναμικά διαγράμματα των γραμμικών αλυσίδων PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 Kg/mol) (πράσινο) και των αντίστοιχων νανοσωματιδίων με 2 αλυσίδες PS (μπλε).

#### 4.6.1.3 Μελέτη της μη γραμμικής ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS ως προς το ρυθμό διάτμησης

Πολλά ρεολογικά φαινόμενα πρακτικής σημασίας δεν μπορούν να προβλεφθούν με την θεωρία της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Μερικά από αυτά είναι:

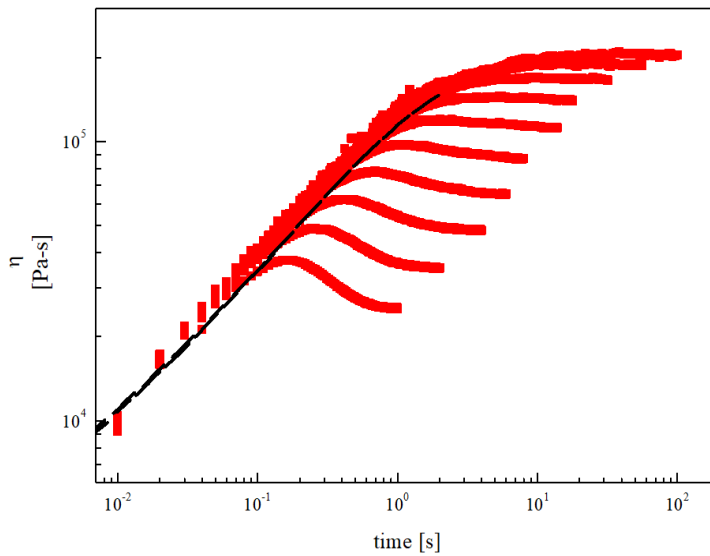
- Εξάρτηση του ιξώδους από τον ρυθμό διάτμησης.
- Η εμφάνιση μη μηδενικής πρώτης διαφοράς κάθετων τάσεων. Αυτό σχετίζεται με το "Weissenberg effect," το οποίο είναι η τάση που έχουν τα ελαστικά ρευστά να αναρριχώνται σε περιστρεφόμενους άξονες, οι οποίοι είναι μερικώς βυθισμένοι μέσα σ'αυτά.
- Εξάρτηση του μέτρου χαλάρωσης από το μέγεθος της παραμόρφωσης.
- Εξάρτηση του συντελεστή ανάπτυξης διατμητικής τάσης (shear stress growth coefficient)  $n^+(t)$  και του συντελεστή χαλάρωσης διατμητικής τάσης (shear stress decay coefficient)  $n^-(t)$  από το ρυθμό διάτμησης.

Αυτά τα παραδείγματα αποδεικνύουν ότι στη μη-γραμμική ιξωδοελαστικότητα, η απεικόνιση πειραματικών δεδομένων είναι πολύπλοκη. Συνεχίζοντας, ορίζουμε ως όριο ελαστικότητας (yield point) το σημείο της καμπύλης τάσης – στρεβλωτικής παραμόρφωσης (stress-strain), όπου καθορίζει το όριο αντοχής της ελαστικής συμπεριφοράς και την εκκίνηση της πλαστικής συμπεριφοράς ενός υλικού (Νόμος Hooke). Οι όροι yield strength/stress (αντοχή/τάση) καθορίζουν την ιδιότητα ενός υλικού, το οποίο σε δεδομένη τάση αρχίζει να παραμορφώνεται πλαστικά, δηλαδή στο όριο ελαστικότητάς του, όπου είναι το σημείο εκκίνησης της μη-γραμμικής (ελαστικής + πλαστικής) παραμόρφωσης.

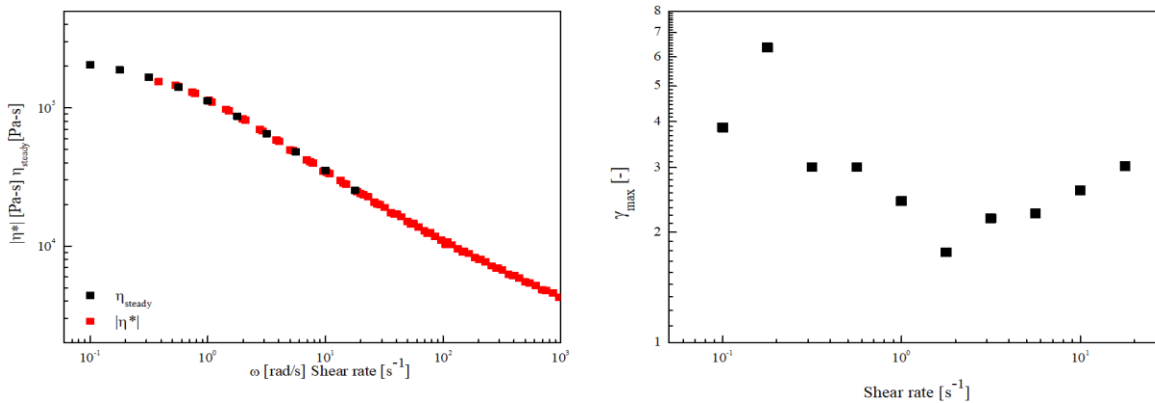
Στην παράγραφο αυτή αναλύουμε τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης της εξάρτησης του ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ) για την ένωση PS-*b*-PBCB-*b*-PS (SCNP-2 tails).

Η εικόνα 127, απεικονίζει τη μεταβολή του ιξώδους σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης και το γραμμικό ιξώδες που λαμβάνεται στην γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή, με  $T_{ref} = 150$  °C. Σε χαμηλές τάξεις παραμόρφωσης, το ιξώδες ακολουθεί τη γραμμική απόκριση και καταλήγει σε μία σταθερή κατάσταση. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός, η τιμή του σταθερού ιξώδους πέφτει λόγω της διατμητικής αραίωσης, και μετά από ένα μέγιστο που αντιστοιχεί σε μια μέγιστη παραμόρφωση του τήγματος των νανοσωματιδίων παίρνει μία νέα σταθερή τιμή. Στην εικόνα 128 (αριστερά), παρουσιάζεται το σύνθετο ιξώδες και το ιξώδες

διάτμησης, συναρτήσει της συχνότητας και του ρυθμού διάτμησης (shear rate) αντίστοιχα, και δεξιά οι μέγιστες παραμορφώσεις (max strains) που επιτυγχάνονται σε κάθε ρυθμό διάτμησης.



**Εικόνα 127:** Μεταβατικό διατμητικό ιξώδες σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ) για τα νανοσωματίδια PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol) σε θερμοκρασία  $T = 150$  °C. Οι ρυθμοί διάτμησης είναι 0.1, 0.178, 0.316, 0.562, 1, 1.78, 3.16, 5.62, 10 και 17.8  $s^{-1}$  από πάνω προς τα κάτω. Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή αντιπροσωπεύει την γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή (LVE).



**Εικόνα 128:** Αριστερά: Σύνθετο ιξώδες (complex viscosity) (κόκκινο) και ιξώδες διάτμησης (steady shear viscosity) (μαύρο) του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS συναρτήσει της συχνότητας και του ρυθμού διάτμησης, αντίστοιχα. Δεξιά: Μέγιστη παραμόρφωση ( $\gamma_{max}$ ) (max strain) του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης.

Από το δυναμικό διάγραμμα (εικόνα 124) του νανοσωματιδίου, προσδιορίστηκε ο χρόνος ερπυσμού της αλυσίδας ( $\lambda=0.183s$ ), ο χρόνος δηλαδή που χρειάζεται η αλυσίδα για να διαχυθεί έξω από τον αρχικό σωλήνα, και πειραματικά προσδιορίζεται ως το αντίστροφο της συχνότητας όπου  $G'=G''$ , στη περιοχή των

χαμηλών συχνοτήτων. Ο χρόνος Rouse ( $\tau_R$ ) της αλυσίδας προσδιορίζεται από τον χρόνο χαλάρωσης του μονομερούς Kuhn μέσω της εξίσωσης:

$$\tau_R = \tau_0 \cdot N^2$$

$\tau_0$  ο χρόνος χαλάρωσης του μονομερούς Kuhn ( $\tau_0=2.5296 \cdot 10^{-5}$  s,  $\tau_R=0.548275$  s), ο μικρότερος χρόνος χαλάρωσης τάσης στο μοντέλο Rouse' ενώ το  $N$  είναι τα μονομερή Kuhn της αλυσίδας:

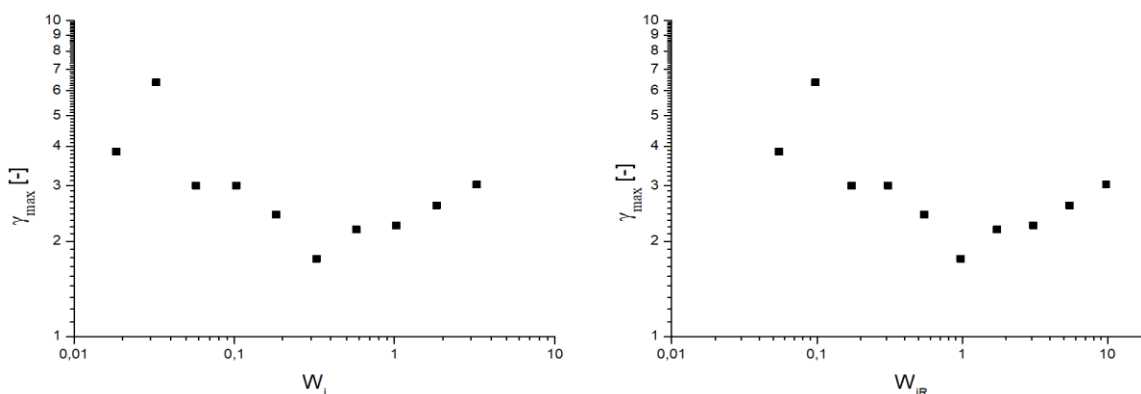
$$N = \frac{M}{M_0}$$

$M$  είναι η γραμμομοριακή μάζα, η οποία για το νανοσωματίδιο PS-*b*-PBCB-*b*-PS είναι 106000 g/mol και  $M_0$  είναι η γραμμομοριακή μάζα ενός μονομερούς Kuhn, που για το πολυστυρένιο είναι 720 g/mol.

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται α) οι αριθμοί Weissenberg ( $W_i$ ), ένα αδιάστατο μέγεθος που χρησιμοποιείται στην μελέτη της ιξωδοελαστικής ροής μιας ουσίας συγκρίνοντας τις ελαστικές δυνάμεις ως προς τις ιξώδεις δυνάμεις ( $W_i = \frac{\text{elastic forces}}{\text{viscous forces}}$ ), και ορίζονται ως οι ρυθμοί διάτμησης πολλαπλασιασμένοι με τον χρόνο ερπυσμού, και β) οι αριθμοί Rouse-Weissenberg ( $W_{iR}$ ), το γινόμενο μεταξύ του ρυθμού διάτμησης και του χρόνου Rouse, ενώ στην εικόνα 129 παρουσιάζονται τα διαγράμματα, μέγιστης παραμόρφωσης του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS, ως προς τους αριθμούς αριστερά Weissenberg και δεξιά Rouse-Weissenberg.

**Πίνακας 22:** Αριθμοί Weissenberg και Rouse-Weissenberg.

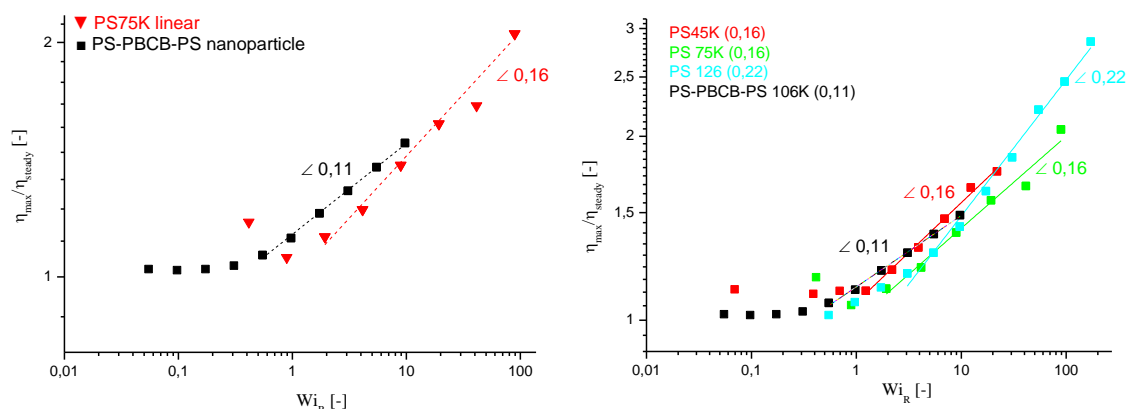
$\dot{\gamma}$	$\gamma_{max}$	$W_i = \dot{\gamma}\lambda$	$W_{iR} = \dot{\gamma}\tau_R$
0,100	3,853	0,018	0,054
0,178	6,361	0,032	0,097
0,316	3,005	0,057	0,173
0,562	3,006	0,102	0,307
1.000	2,430	0,183	0,548
1,780	1,762	0,325	0,975
3,160	2,180	0,578	1,732
5,617	2,248	1,028	3,079
10.000	2,600	1,830	5,482
17,798	3,026	3,257	9,758



**Εικόνα 129:** Μέγιστη παραμόρφωση του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol) ως προς τους αριθμούς αριστερά Weissenberg και δεξιά Rouse-Weissenberg.

Στην εικόνα 130 γίνεται μια σύγκριση μεταξύ του νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol) και του γραμμικού PS 75 kg/mol, όπου απεικονίζεται το μέγιστο ιξώδες ως προς το ιξώδες σταθερής κατάστασης συναρτήσει του αριθμού Rouse-Weissenberg. Η παρουσία του νανοσωματιδίου δεν φαίνεται να έχει εμφανή επίδραση στην εξάρτηση του ιξώδους από το  $W_{iR}$ . Ωστόσο, το κανονικοποιημένο

ιξώδες καθώς και το όριο ελασικότητας (yield point) είναι μικρότερο στην περίπτωση των γραμμικών αλυσίδων με νανοσωματίδια.



**Εικόνα 130:** Σύγκριση μεταξύ μέγιστου/σταθερού ιξώδους ως προς το  $Wi_R$  μεταξύ νανοσωματιδίου PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol) και των γραμμικών PS 45, 75, 126 kg/mol ( $T_{ref} = 140^\circ C$ ).

#### 4.6.2 Δυναμική μελέτη των μονομοριακών νανοσωματιδίων PS-*b*-PBCB-*b*-PS με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (BDS)

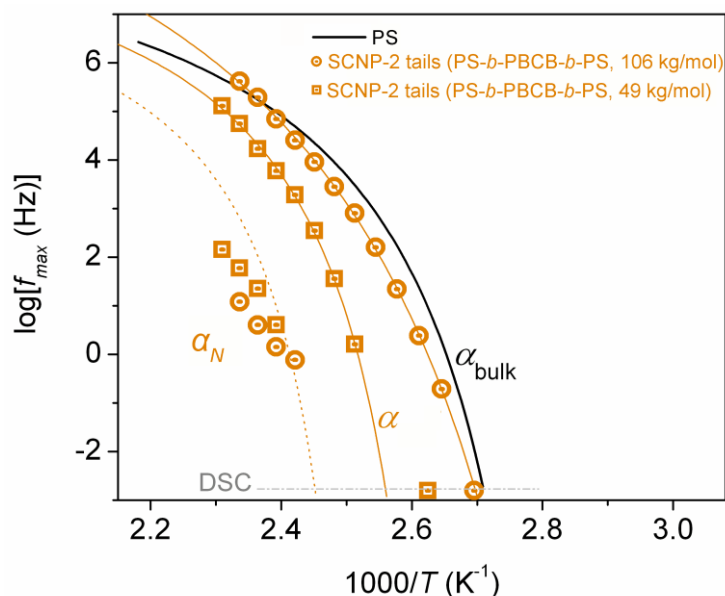
Στη συνέχεια παρουσιάζουμε τα διαγράμματα Arrhenius των νανοσωματιδίων PS-*b*-PBCB-*b*-PS (49 kg/mol και 106 kg/mol, πίνακας 23). Στην εικόνα 131 παρατηρούμε και στις δύο δομές, έναν κύριο μηχανισμό χαλάρωσης  $\alpha$  (το διηλεκτρικό αντίστοιχο της υαλώδους μετάβασης) και έναν δεύτερο μηχανισμό  $\alpha_N$  σε πιο υψηλές θερμοκρασίες και μάλιστα στην ίδια περιοχή που εμφανίζονται οι μηχανισμοί  $\alpha$  των SCNPs. Συγκριτικά, ενώ οι  $\alpha_N$  μηχανισμοί καταγράφονται σχεδόν στην ίδια περιοχή του διαγράμματος Arrhenius, η θέση των μηχανισμών  $\alpha$  διαφέρει· και μάλιστα ο  $\alpha$  μηχανισμός του SCNP-2 tails (106 kg/mol), εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία καθιστώντας το πιο ευκίνητο από το 49 kg/mol. Μία υπόθεση στο γιατί συμβαίνει αυτό, είναι αυτή που αναλύσαμε παραπάνω στην ερμηνεία των φασμάτων  $^1H$  NMR και των αποτελεσμάτων DSC. Ότι δηλαδή, αυξανόμενου του μοριακού βάρους των PS α) το σχηματιζόμενο νανοσωματίδιο (-PBCB-) γίνεται πιο χαλαρό β) η κινητικά περιοριστική επίδραση του νανοπυρήνα (-PBCB-) μειώνεται, διότι τα άκρα των PS απομακρύνονται από το (-PBCB-) και γ) αλλάζει η φύση και το μέγεθος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του (-PBCB-) και των γραμμικών αλυσίδων PS του ίδιου άλλα και γειτονικών (SCNPs-2 tails) πολυμερών.

Σε σχέση με το PS, ο μηχανισμός  $\alpha$  του νανοσωματιδίου (106 kg/mol) μοιάζει με του PS, ενώ του (49 kg/mol) διαφέρει. Επιπλέον, βλέπουμε πως το μοριακό βάρος των δύο αλυσίδων PS επηρεάζει πολύ τη δυναμική του (SCNP-2 tails), και μάλιστα μειωμένου του μοριακού τους βάρους το SCNP-2 tails, εμφανίζεται ως προς το μηχανισμό  $\alpha$  πιο αργό. Η επέκταση της προσαρμογής VTFH στην ισοδύναμη συχνότητα DSC δείχνει μία διαφορά  $\sim 7$  °C και για τα δύο δείγματα. Τέλος, διηλεκτρικά σε σχέση με τις προηγούμενες δομές που μελετήσαμε (SCNP, SCNP-1 tail) βλέπουμε ότι δεν έχουν κάποια ομοιότητα (ως προς τη θέση των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\beta$ ).

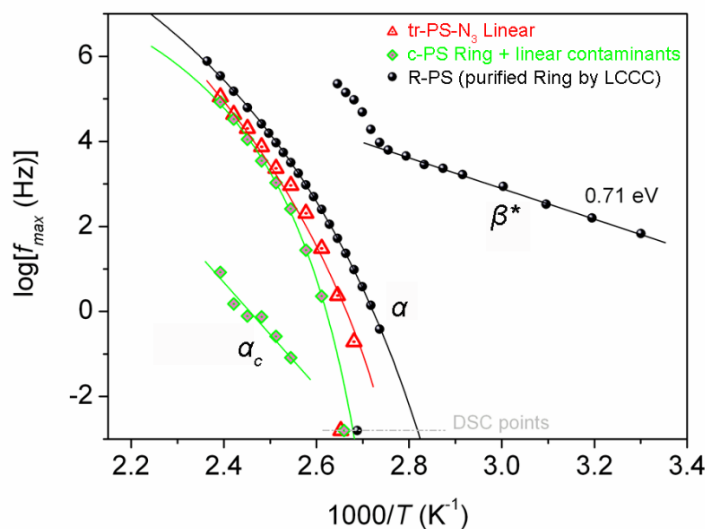
**Πίνακας 23:** Μοριακά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων με 2 αλυσίδες PS (PS-*b*-PBCB-*b*-PS) στα οποία πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής τους με BDS.

Γραμμικό PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS 100 mol% BCB στο (-PBCB-)					Αντίστοιχο μονομοριακό νανοσωματίδιο (SCNP-2 tails)							
Polymer	BCB (mol%)	$M_n$ (kg/mol)	$\mathfrak{D}$	$R_h$ (nm)	$M_n$ (kg/mol)	BCB (mol%)	$\mathfrak{D}$	$R_h$ (nm)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/gK)	MAF (wt)	RAF (wt)
PS	-	20	1.03	-	-	-	-	-	104	0.32	1.00	0.00
PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (17K-14K-18K)	31.0	49	1.11	4.4	43	-	1.07	4.4	108	0.18	0.56	0.44
PS- <i>b</i> -PBCB- <i>b</i> -PS (43K-13K-50K)	13.4	106	1.12	7.0	75	3	1.20	7.0	98	0.23	0.72	0.28





**Εικόνα 131:** BDS διαγράμματα ενεργοποίησης (Arrhenius plots) για τα νανοσωματίδια PS-*b*-PBCB-*b*-PS με μοριακά βάρη 49 kg/mol και 106 kg/mol.



**Εικόνα 132:** BDS διάγραμμα ενεργοποίησης του γραμμικού tr-PS-N<sub>3</sub> (κόκκινο), του αρχικού κυκλικού (c-PS), με ~28% γραμμικές προσμίξεις (πράσινο) και τέλος του καθαρού κυκλικού (R-PS) (μαύρο).

Μία πιθανή ερμηνεία του μηχανισμού  $\alpha_N$  μπορεί να γίνει βλέποντας συνδυαστικά τα BDS διαγράμματα ενεργοποίησης των SCNPs, PS-*b*-PBCB, κυκλικών με γραμμικές προσμίξεις και καθαρών κυκλικών πολυμερών (εικόνα 132). Η λογική ήταν μετά τα SCNPs να φτιάξουμε νανοσωματίδια με μία αλυσίδα και στην συνέχεια με δύο. Επίσης στην παράγραφο 4.5 εξηγήσαμε γιατί το (-PBCB 14 kg/mol) του PS-*b*-PBCB περιμένουμε να έχει παρόμοιο βαθμό σταυροσύνδεσης

με το PS-co-PBCB 27% (12.5 kg/mol). Ενώ λοιπόν βλέπουμε ότι διηλεκτρικά τα συγκεκριμένα SCNP, PS-*b*-PBCB μοιάζουν, τα SCNPs-2 tails PS-*b*-PBCB-*b*-PS διαφέρουν. Διαφέρουν, άλλα ο καινούργιος μηχανισμός  $\alpha_N$  που εμφανίζουν μοιάζει με τον αντίστοιχο μηχανισμό  $\alpha_c$  των κυκλικών μιγμάτων με γραμμικές προσμίξεις (εικόνα 132). Η ερμηνεία που δίνουμε είναι ότι τα γραμμικά PS-*b*-PBCB-*b*-PS κατά τον σχηματισμό των νανοδομών, λόγω των δύο γραμμικών αλυσίδων και λόγω της θέσης του -PBCB- στο μόριο (μέση), δεν σταυροσυνδέεται τόσο αποτελεσματικά ( $^1\text{H NMR}$ ) όσο στο μόριο PS-*b*-PBCB. Αυτό ενισχύεται αν επεκτείνουμε την ισχύ του “διαγράμματος φάσεων” (εικόνα 92) και στην περίπτωση των SCNP-2 tails. Σύμφωνα με αυτό φαίνεται λοιπόν το νανοσωματίδιο -PBCB- να βρίσκεται στην περιοχή των “loose” SCNPs (εμφάνιση μόνο του κύριου μηχανισμού  $\alpha$ ). Συνολικά λοιπόν, μία ερμηνεία θα μπορούσε να είναι ότι η πολύ χαλαρή σταυροσύνδεση του νανοσωματιδίου -PBCB- το καθιστά διαπεράσιμο από τις γραμμικές αλυσίδες του ίδιου μορίου ή γειτονικών. Αυτό, δυναμικά έχει ως αποτέλεσμα το τήγμα του PS-*b*-PBCB-*b*-PS (SCNP-2 tails) να συμπεριφέρεται σαν κυκλικό με γραμμικές προσμίξεις (μηχανισμός  $\alpha_c$ ). Ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$  των νανοδομών PS-*b*-PBCB-*b*-PS είναι πιο αργός από τον μηχανισμό  $\alpha$  των κυκλικών μιγμάτων και ακόμα πιο αργός από των καθαρών κυκλικών, το οποίο μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι γραμμικές αλυσίδες στις νανοδομές (PS-*b*-PBCB-*b*-PS) είναι χημικά ενωμένες στο νανοσωματίδιο.

Τέλος, το ενδιαφέρον με το SCNP-2 tails (106 kg/mol) είναι, ότι ενώ διηλεκτρικά μοιάζει με τα κυκλικά που έχουν προσμίξεις γραμμικών αλυσίδων, ρεολογικά εμφανίζει μία εικόνα παρόμοια με αυτή των καθαρών κυκλικών, αφού παρότι οι δύο PS-αλυσίδες (43 kg/mol, 50 kg/mol) έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από αυτό της εμφάνισης εμπλοκών ( $M_{PS}^e = 34 \text{ kg/mol}$ ) η νανοδομή δεν εμφανίζει ιξωδοελαστικό πλατώ.

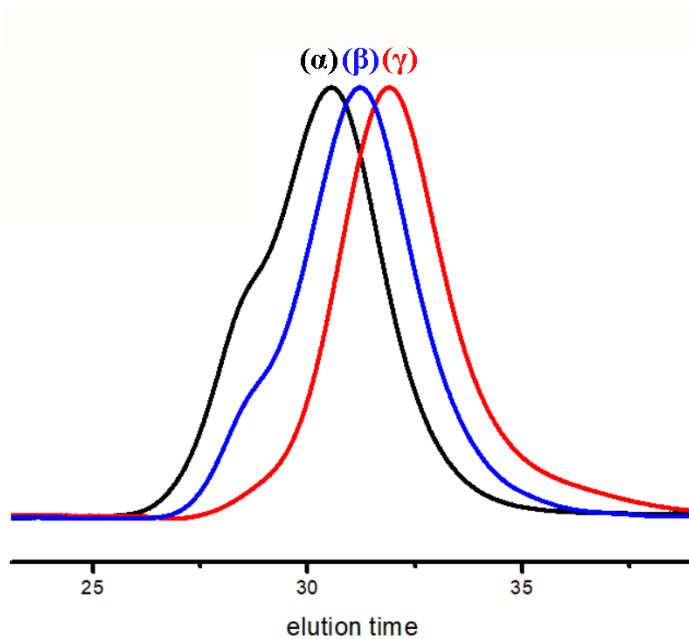
#### **4.7 Χαρακτηρισμός του γραμμικού συμπολυμερούς PS-co-PCMS-co-PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS-co-PBCB)-*g*-PS με την μέθοδο “εμβολιασμός σε” και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους πολυστυρενίου.**

Αυτή η δομή προκύπτει ως συνέχεια των προηγούμενων δομών. Δηλαδή ένα νανοσωματίδιο με πολλούς κλάδους γύρω του. Στο οποίο όμως θα μπορούμε να ελέγχουμε το ποσοστό σταυροσύνδεσης καθώς και τον αριθμό των κλάδων.

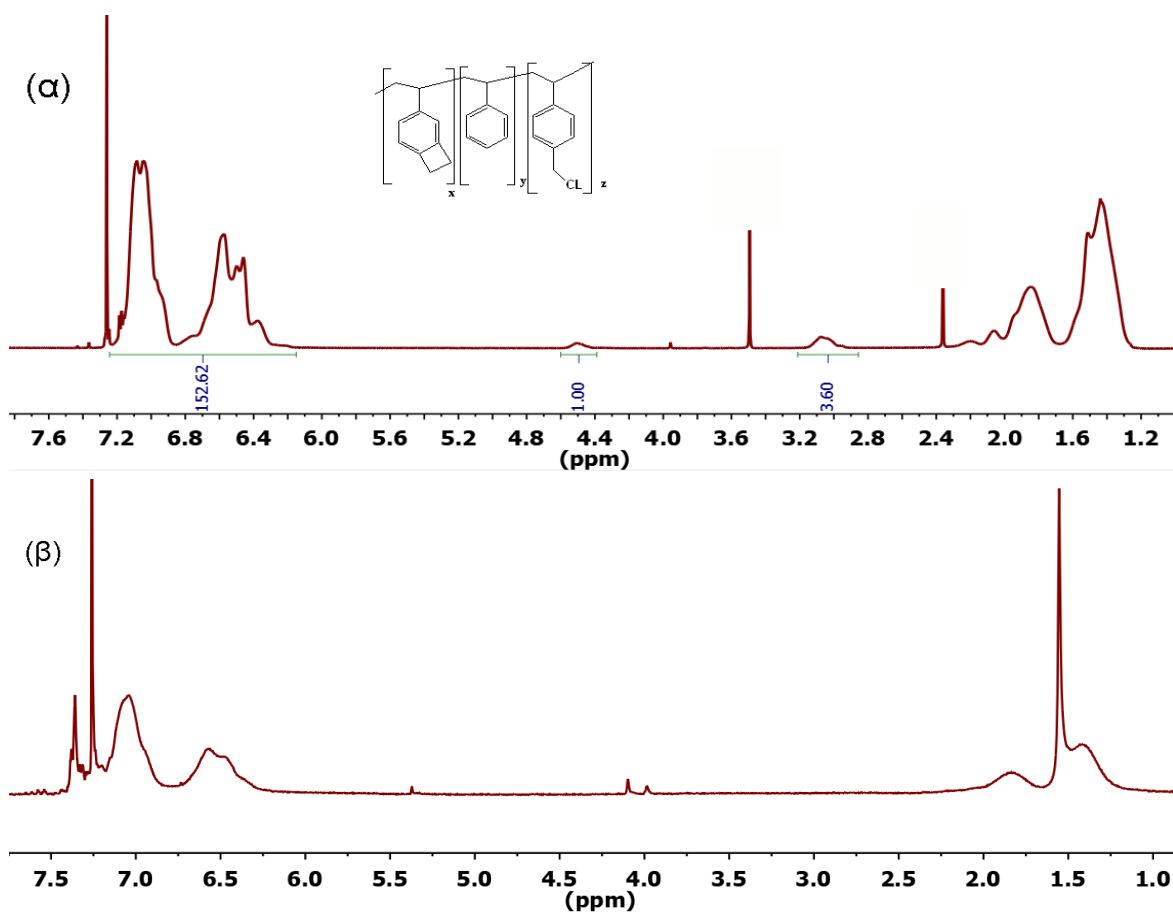
Πιλοτικά έγινε η σύνθεση μίας δομής, η οποία χαρακτηρίστηκε με SEC,  $^1\text{H NMR}$ , DSC, BDS. Στο πίνακα 24 αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των παρασκευασμένων δομών. Στην εικόνα 134 παραθέτουμε το φάσμα  $^1\text{H NMR}$  του γραμμικού PS-co-PCMS-co-PBCB (155 kg/mol), παρόμοιο με όλα τα προηγούμενα που έχουμε δει ως τώρα, με την διαφορά ότι στα 4.5 ppm εμφανίζεται μία απλή κορυφή που οφείλεται στα δυο πρωτόνια της ομάδας (-CH<sub>2</sub>-Cl), καθώς και του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους PS, στο οποίο είναι εμφανής η εξαφάνιση τόσο της κορυφής στα 4.5 ppm, απόδειξη της επιτυχούς πυρηνόφιλης υποκατάστασης όλων των ατόμων Cl από τις αλυσίδες (PSDPE<sup>-</sup>), όσο και της κορυφής στα 3.05 ppm απόδειξη της επιτυχούς θερμικής κυκλοπροσθήκης [4+4] Diels Alder μεταξύ των μονομερών BCB. Η διηλεκτρική ανάλυση (εικόνα 135) δείχνει την παρουσία, μόνο ενός κύριου μηχανισμού  $\alpha$ , ο οποίος όμως εμφανίζεται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Δηλαδή δυναμικά έχουμε μία πολύ ευκίνητη δομή για την ακρίβεια πολύ πιο γρήγορη από το απλό PS. Η ερμηνεία αυτής της δυναμικής όμως, απαιτεί επιπλέον στοιχεία και έρευνα.

**Πίνακας 24:** Μοριακά χαρακτηριστικά του γραμμικού PS-co-PCMS-co-PBCB, του εμβολιασμένου συμπολυμερούς (PS-co-PBCB)-g-PS και του αντίστοιχου μονομοριακού νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους.

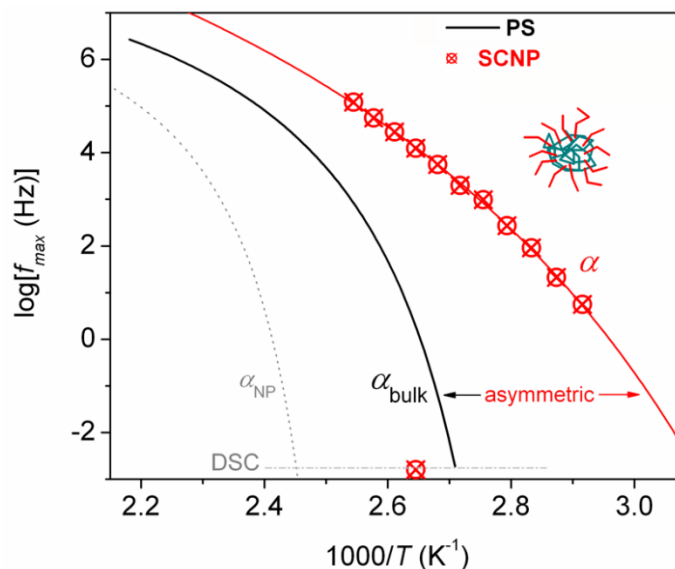
[Γραμμικό PS-co-PCMS-co-PBCB, $M_n=155$ kg/mol, $I=1.3$ ], [ PS-DPE <sup>-</sup> , $M_n=7$ kg/mol, $I=1.05$ ]								
Γραμμικό πολυμερές (PS-co-PBCB)-g-PS						Νανοσωματίδιο με πολλούς κλάδους PS		
Δείγμα	BCB (mol%)	PCMS (mol%)	ARMS (PS-DPE, 7 kg/mol)	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
(PS-co-PBCB)-g-PS	~2.5	~1.3	~25-40	300	1.7	320	1.50	105
						165	1.19	



**Εικόνα 133:** SEC χρωματογράφημα των α) γραμμικού εμβολιασμένου (PS-co-PBCB)-g-PS β) νανοσωματιδίου (PS-co-PBCB)-g-PS και γ) γραμμικού PS-co-PCMS-co-PBCB.

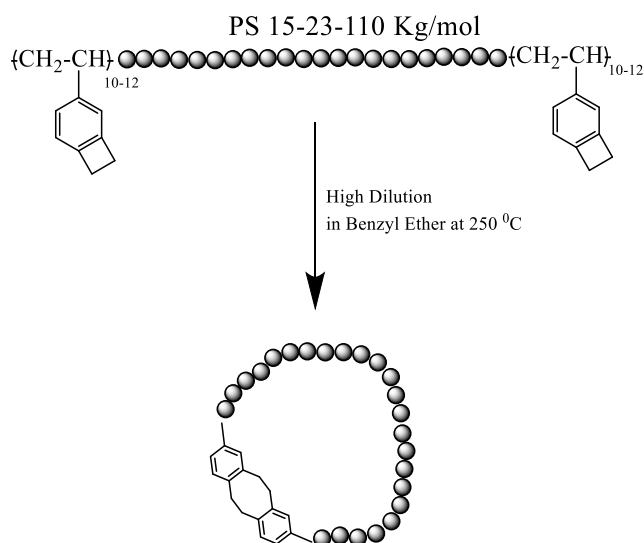


**Εικόνα 134:**  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) α) γραμμικού PS-co-PCMS-co-PBCB,  $M_n=155$  kg/mol,  $I=1.3$ ,  $\text{St}=96.4$  mol%,  $\text{BCB}=2.3$  mol%,  $\text{CMS}=1.3$  mol% και β) του αντίστοιχου νανοσωματιδίου με πολλούς κλάδους.



Εικόνα 135: BDS διαγράμματα ενεργοποίησης (Arrhenius) της νανοδομής (PS-co-PBCB)-g-PS.

#### 4.8 Μοριακός χαρακτηρισμός και διηλεκτρική μελέτη της δυναμικής σε τήγμα των κυκλικών συμπολυμερών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB



Σχήμα 45: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης κυκλικών πολυστυρενίων με θερμική κυκλοπροσθήκη [4+4] Diels Alder.

Στη διπλωματική εργασία μου “Σύνθεση και χαρακτηρισμός κυκλικών πολυμερών πολυστυρενίου”<sup>127</sup> ασχολήθηκα με τη σύνθεση και το μερικό χαρακτηρισμό δύο νέων κυκλικών πολυμερών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (28 kg/mol) και 110 kg/mol). Η σκέψη είναι, ότι με βασικό εργαλείο τον ανιοντικό πολυμερισμό μπορούμε να συνθέσουμε γραμμικά συμπολυμερή PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB, με μικρό αριθμό

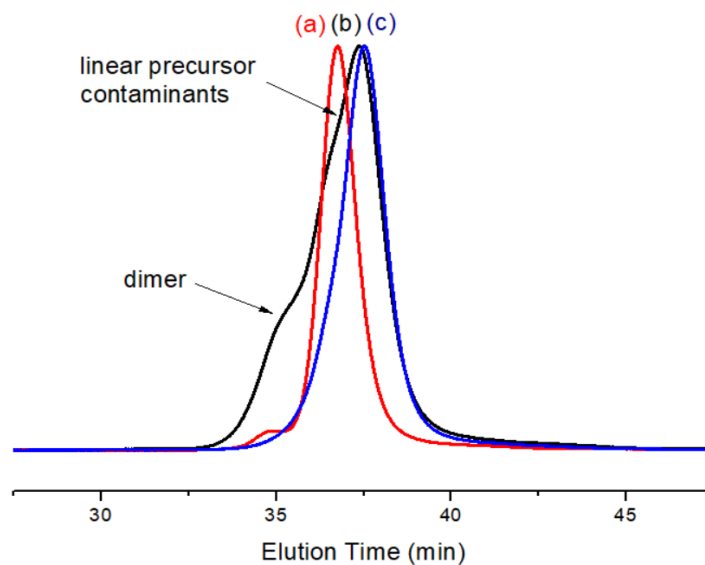
μονομερικών μονάδων BCB στην αρχή και στο τέλος (από ~12 BCB στο κάθε άκρο) και στην συνέχεια σε μεγάλη αραιώση και αδρανείς συνθήκες να πραγματοποιήσουμε την αντίδραση κυκλοποίησης (σχήμα 45). Συμπληρωματικά λοιπόν, έγινε η σύνθεση ενός ακόμα κυκλικού 15 kg/mol, ενώ από άποψη χαρακτηρισμού έγιναν νέες μετρήσεις SEC, <sup>1</sup>H NMR, ιξωδομετρίας, DSC και μελετήθηκε η δυναμική τους σε τήγμα με BDS. Στον πίνακα 25 παραθέτουμε τα χαρακτηριστικά των ενώσεων.

**Πίνακας 25:** Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB και των αντίστοιχων κυκλικών μορίων.

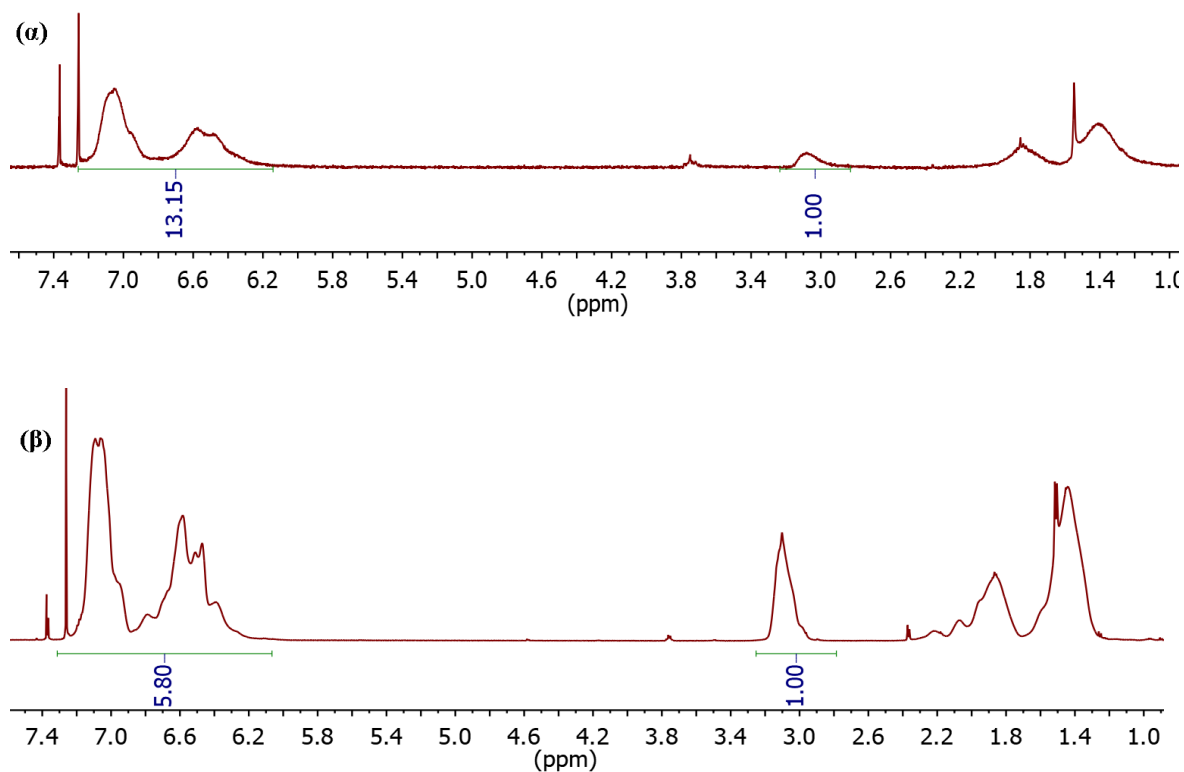
Πολυμερές	Γραμμικό πολυμερές			Κυκλικό πολυμερές		
	$M_n / M_p$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)	$M_n / M_p$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
PBCB-PS-PBCB (~1.3k-PS-1.3k)	15 / 17.7	1.13	97	16.0 / 15.7	1.06	94
PBCB-PS-PBCB (~2k-PS-2k)	29 / 32.2	1.03	99	28.5 / 28.6	1.07	103
PBCB-PS-PBCB (~2k-PS-2k)	110	1.04	100	112	1.13	98

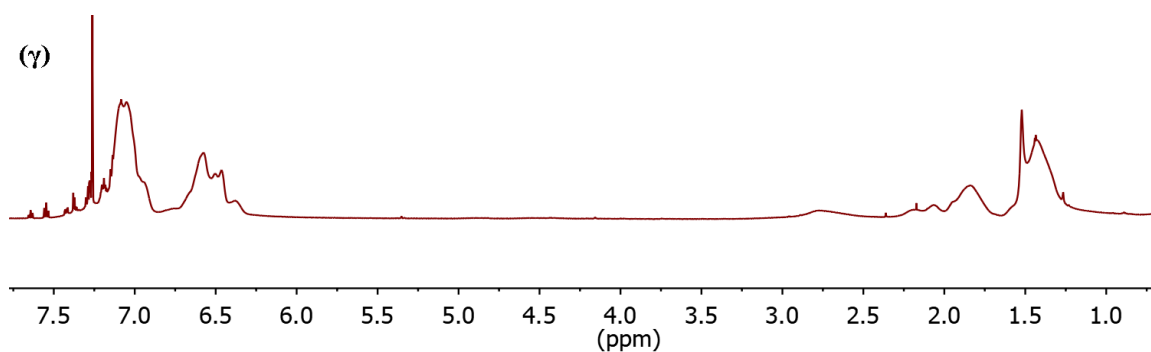
Στην εικόνα 136 παρατηρούμε χρωματογραφικά (SEC) το καθάρισμα του κυκλικού (29 kg/mol) από διμερή, και μερικώς, από γραμμικά πρόδρομα μόρια. Ενώ για το δείγμα 110 kg/mol βλέπουμε ότι μετά την κυκλοποίηση αυξάνεται η κατανομή γεγονός που αποδίδεται στο μεγάλο ποσοστό γραμμικών προσμίξεων που δεν αντέδρασαν. Από τις μετρήσεις DSC δεν μπορούμε να βγάλουμε ένα ασφαλές συμπέρασμα, διότι τα κυκλικά πολυμερή δεν μπορέσαμε να τα καθαρίσουμε πλήρως, με κλασματοποίηση, από τις γραμμικές προσμίξεις. Με βάση την βιβλιογραφία<sup>149</sup>, το  $T_g$  των κυκλικών πολυμερών, γενικά, είναι λίγους βαθμούς πάνω από αυτό των αντίστοιχων γραμμικών λόγω απουσίας άκρων, κάτι που ακολουθείται από το δείγμα 32 kg/mol και όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο, από ένα πλήρως καθαρισμένο πολυστυρενικό κυκλικό πολυμερές. Στην εικόνα 137 παρουσιάζονται τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR του δειγματολήπτη PBCB-

*b*-PS, του γραμμικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (15 kg/mol), και του αντίστοιχου κυκλικού. Η ανάλυση των BDS διαγραμμάτων ενεργοποίησης γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο (εικόνα 145).



**Εικόνα 136:** Χρωματογραφήματα (SEC) του PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (32 kg/mol) α) γραμμικού, β) κυκλικού με προσμίξεις διμερών και πρόδρομων μορίων και γ) κυκλικού μερικώς καθαρισμένου με κλασματοποίηση.





**Εικόνα 137:** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR του α) δειγματολήπτη PBCB-*b*-PS, β) γραμμικού PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (15 kg/mol), και γ) του αντίστοιχου κυκλικού.

Τέλος παρουσιάζονται οι ιξωδομετρικές αναλύσεις όλων των δειγμάτων. Με βάση τη θεωρία, λόγω απουσίας ελεύθερων άκρων, η τοπολογία του δακτυλίου έχει ως αποτέλεσμα σε αραιό διάλυμα δύο κυκλικά πολυμερή να έχουν πιο περιορισμένη δυνατότητα προσέγγισης και αλληλοδιαπέρασης με συνέπεια να εμφανίζουν χαμηλότερο εσωτερικό ιξώδες από τα γραμμικά ομόλογά τους,  $0.56 < [\eta]_r / [\eta]_l < 0.76$  (PS σε διαλύτη τολουόλιο 25 °C)<sup>29</sup>. Ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους γίνεται από τις γραφικές παραστάσεις  $n_{sp}/c = f(c)$ , εξίσωση Huggins:  $n_{sp}/c = [n] + K_H[n]^2c$  και  $\ln n_r/c = f(c)$ , εξίσωση Kraemer:  $\ln n_r/c = [n] - K_K [n]^2c$ . Η ιξωδομετρία έγινε σε διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C. Ο χρόνος ροής του διαλύτη ήταν  $t_{\text{Toluene}} = 226.51 \text{ s}$ , ενώ οι συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων ήταν ~ 0.5 g πολυμερούς σε ~15 mL τολουόλιο εκτός του 110 kg/mol όπου ήταν ~0.15 g / ~15 mL τολουόλιο (πίνακας 26). Στον πίνακα 27 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων ιξωδομετρίας, ενώ στην εικόνα 138 απεικονίζονται για όλα τα δείγματα, τα διαγράμματα της εξίσωσης Huggins. Τα εσωτερικά ιξώδη των κυκλικών είναι αρκετά μικρότερα από αυτά των πρόδρομων γραμμικών και μάλιστα στην περίπτωση των δειγμάτων 15 kg/mol (~40% προσμίξεις) και 32 kg/mol (~20% προσμίξεις) το πηλίκο  $\frac{[\eta]_{ring}}{[\eta]_{lin.}} = 0.72$ , είναι αρκετά κοντά στις θεωρητικές προβλέψεις παρότι το σχετικά μεγάλο ποσοστό γραμμικών προσμίξεων. Το κυκλικό 110 kg/mol είναι το λιγότερο καθαρό (μεγάλο ποσοστό γραμμικών πρόδρομων μορίων ~65%) και αυτό φαίνεται και στο πηλίκο των εσωτερικών ιξωδών (0.89).



**Πίνακας 26:** Ποσότητες δειγμάτων PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB στα οποία έγινε ιζωδομετρία

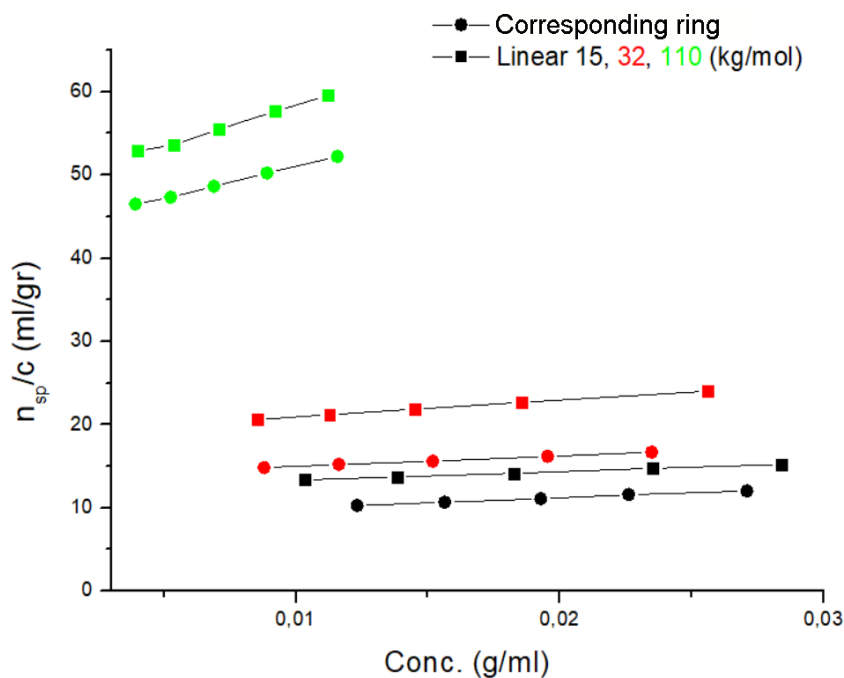
Δείγμα PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB	$M_n$ (kg/mol)	Σαρχικού διαλύματος (g/mL)
Γραμμικό	15	0.5/15
Κυκλικό	15	0.5/15
Γραμμικό	32	0.5/15
Κυκλικό	32	0.5/15
Γραμμικό	110	0.15/15
Κυκλικό	110	0.15/15

Διαλύτης τολουόλιο,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{toluene}}=226.51\text{ s}$

**Πίνακας 27:** Αποτελέσματα ιζωδομετρίας των γραμμικών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB πολυμερών και των αντίστοιχων κυκλικών τους.

Γραμμικό PBCB- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PBCB				αντίστοιχο κυκλικό				
$M_n$ (kg/mol)	$[\eta]$ (mL/gr)	$K_H$	$K_K$	Προσμίξεις <sup>a</sup> ~ wt%	$[\eta]$ (mL/gr)	$K_H$	$K_K$	$\frac{[\eta]_{ring}}{[\eta]_{lin.}}$
15	12.37	0.69	0.05	40	8.91	1.58	0.64	0.72
32	19.06	0.56	0.04	20	13.82	0.66	0.04	0.72
110	48.88	0.40	0.12	65	43.52	0.40	0.12	0.89

<sup>a</sup>Υπολογίστηκαν κατά προσέγγιση με το αναλυτικό πρόγραμμα Origin 8.5

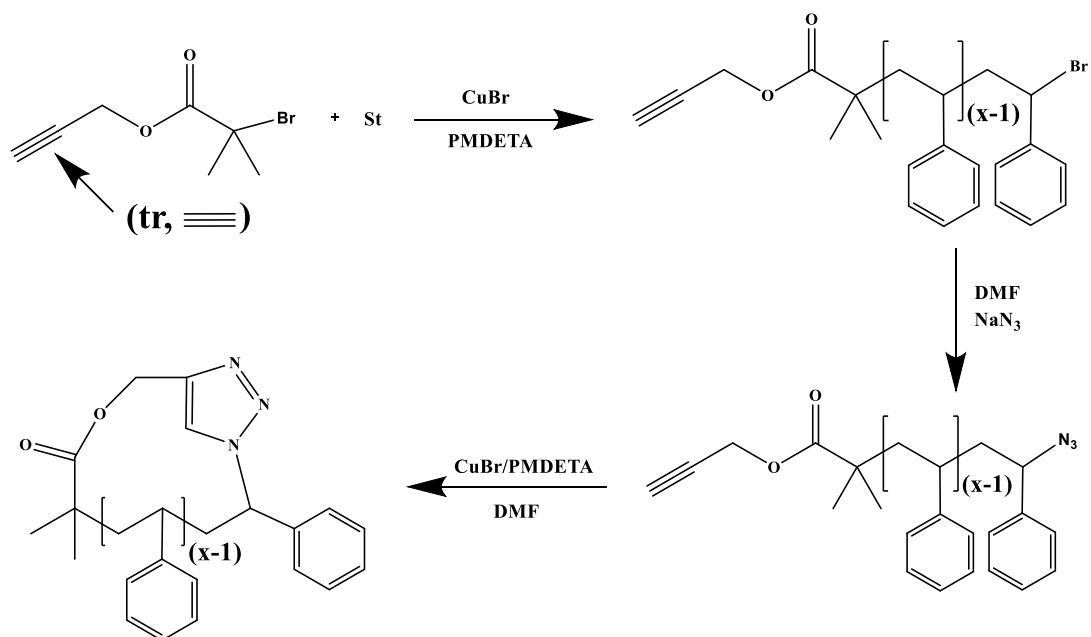


**Εικόνα 138:** Ιξωδομετρικό διάγραμμα Huggins των (■) γραμμικών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB και των αντίστοιχων (●) κυκλικών πολυμερών. Μαύρα (15 kg/mol), κόκκινα (32 kg/mol), πράσινα (110 kg/mol).

Έγιναν προσπάθειες καθαρισμού των κυκλικών από τις γραμμικές προσμίξεις, με συνεχόμενες κλασματοποιήσεις σε σύστημα 1% wt τολουόλιο/μεθανόλη και με χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες LCCC, χωρίς όμως κάποιο αποτέλεσμα.

#### 4.9 Μοριακός χαρακτηρισμός των γραμμικών πολυμερών $\Xi$ -PS-Br, $\Xi$ -PS- $N_3$ και διηλεκτρική μελέτη του αντίστοιχου κυκλικού.

Όπως εξηγήσαμε και στην εισαγωγή της διατριβής, σε μία πολύ γενική θεωρητική προσέγγιση των μονομοριακών νανοσωματιδίων μπορούμε να θεωρήσουμε ένα κυκλικό πολυμερές σαν το κατώτατο όριο ενός νανοσωματιδίου. Με βάση αυτή τη σκέψη, επόμενος στόχος μας ήταν η μελέτη της δυναμικής μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ενός κυκλικού και πώς αυτή μεταβάλλεται με την προσθήκη γραμμικού πολυστυρενίου. Η ανάγκη λοιπόν για ένα καθαρό χωρίς προσμίξεις κυκλικό πολυστυρένιο ήταν επιτακτική. Οι προσπάθειες μας καθαρισμού των καινοτόμων PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB κυκλικών πολυμερών απέβησαν άκαρπες, οπότε στραφήκαμε στη μέθοδο σύνθεσης, μέσω πολυμερισμού ATRP και κλικ χημείας<sup>37</sup> και καθαρισμού του αντίστοιχου κυκλικού μορίου με LCCC.

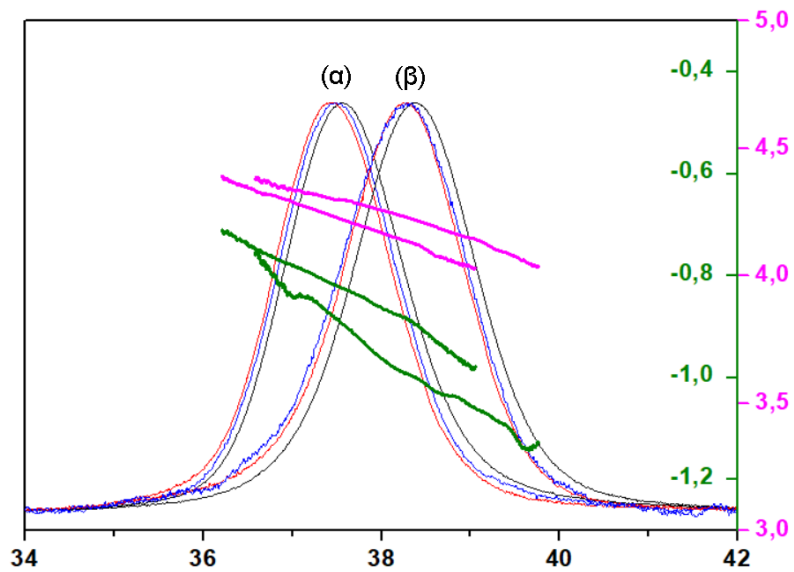


**Σχήμα 46:** Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σύνθεσης κυκλικού PS (c-PS), με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό (ATRP) και “κλικ” χημεία.

Συνοπτικά, συνθέσαμε με ATRP απουσία διαλύτη, υπό κενό το γραμμικό ( $\equiv$ -PS-Br ή tr-PS-Br), όπου με (tr,  $\equiv$ ) συμβολίζουμε τον τριπλό δεσμό στο μόριο του απαρηχητή και κατ' επέκταση στο αρχικό άκρο της αλυσίδας, στην συνέχεια μέσω μιας αντίδρασης αζιδωποίησης, έγινε αντικατάσταση του ακραίου βρωμίου με αζίδιο ( $\equiv$ -PS-N<sub>3</sub> ή tr-PS-N<sub>3</sub>) και τέλος μέσω μιας αντίδρασης κλικ, σχηματίστηκε το κυκλικό προϊόν (c-PS) (σχήμα 46). Ακολούθησε ο πλήρης καθαρισμός του κυκλικού πολυμερούς από τις γραμμικές προσμίξεις από τον καθηγητή Taihyun Chang, με υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν SEC, <sup>1</sup>H NMR, FTIR, DSC, RPLC, ενώ η μελέτη της δυναμικής του σε τήγμα έγινε με BDS.

Στην εικόνα 139 αποτυπώνονται τα χρωματογραφήματα (SEC) του γραμμικού (tr-PS-N<sub>3</sub>) και του αντίστοιχου κυκλικού (όχι καθαρό), όπου παρατηρούμε την μείωση του υδροδυναμικού όγκου του κυκλικού μορίου σε σχέση με του πρόδρομου γραμμικού. Ενώ στον πίνακα 28 παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά τους. Στην εικόνα 140 παρουσιάζουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα DSC, όπου το κυκλικό λόγω απουσίας άκρων εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή  $T_g$ . Ακολουθούν τα φάσματα από τις αναλύσεις FTIR (εικόνα 141) και <sup>1</sup>H NMR (εικόνα 142)<sup>37</sup>.

Columns: Polypore + Jordi Gel DVB Mixed + Waters DVB  
 Eluent : THF  
 Flow rate: 0.7mL/min

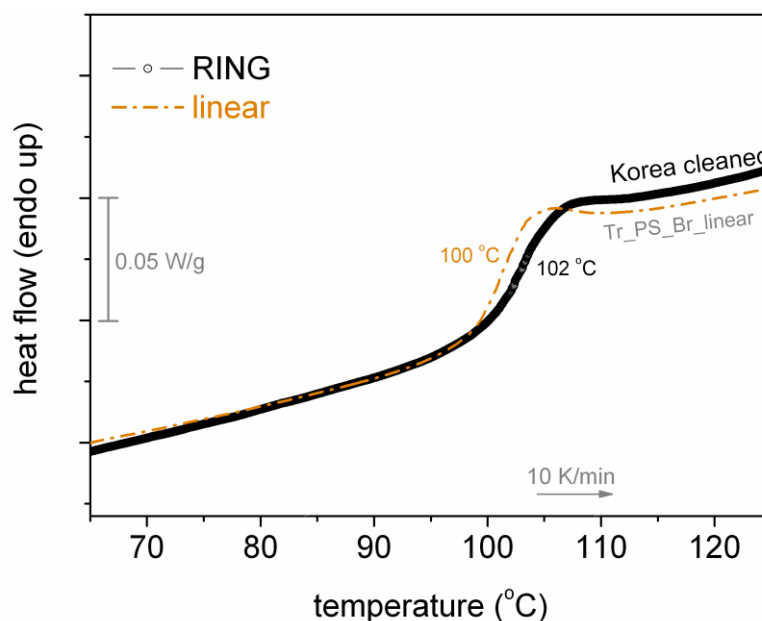


**Εικόνα 139:** Χρωματογράφημα SEC α) του γραμμικού  $\equiv$ -PS-Br και β) του αντίστοιχου κυκλικού (όχι καθαρού). (Taihyun Chang-Department of Chemistry Pohang University of Science and Technology Pohang, South Korea).

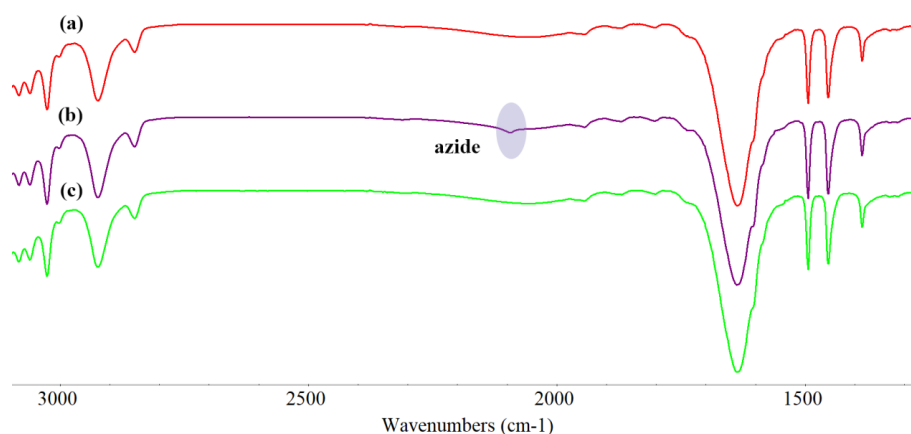
**Πίνακας 28:** Μοριακά χαρακτηριστικά των ενώσεων tr-PS-Br, tr-PS-N<sub>3</sub>, c-PS

Polymer	$M_n$ (kg/mol)	$\bar{D}$	$T_g$ (°C)
tr-PS-Br	15.5	1.06	
tr-PS-N <sub>3</sub>	15.5	1.06	100
c-PS	15.6	1.07	102

Calculated by Malls (Taihyun Chang-Department of Chemistry Pohang University of Science and Technology Pohang, South Korea).



**Εικόνα 140:** Διαγράμματα DSC γραμμικού και κυκλικού πολυστυρενίου 15.5 kg/mol.

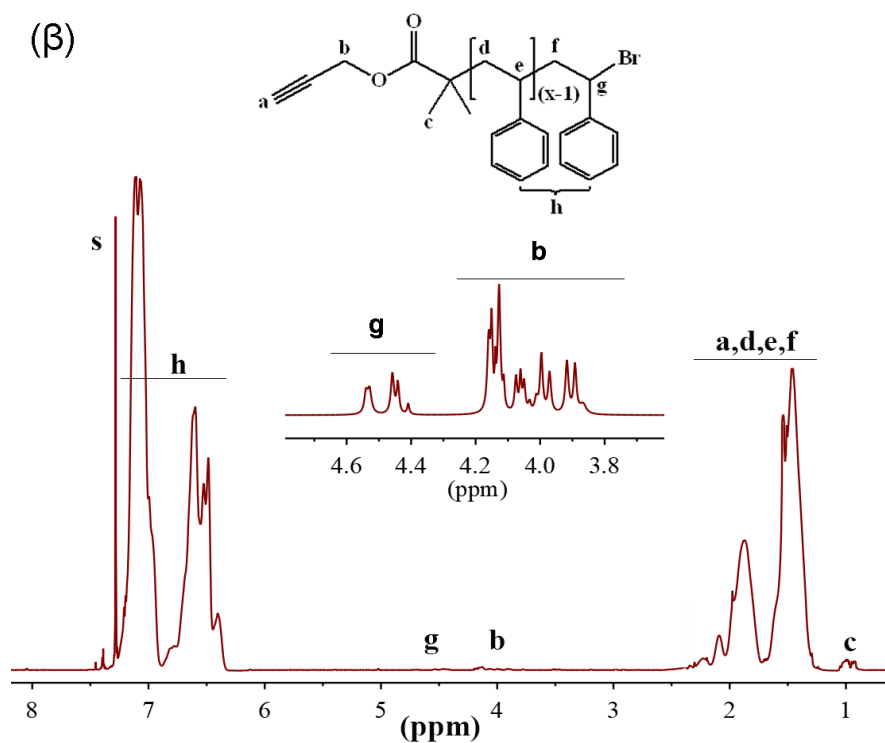
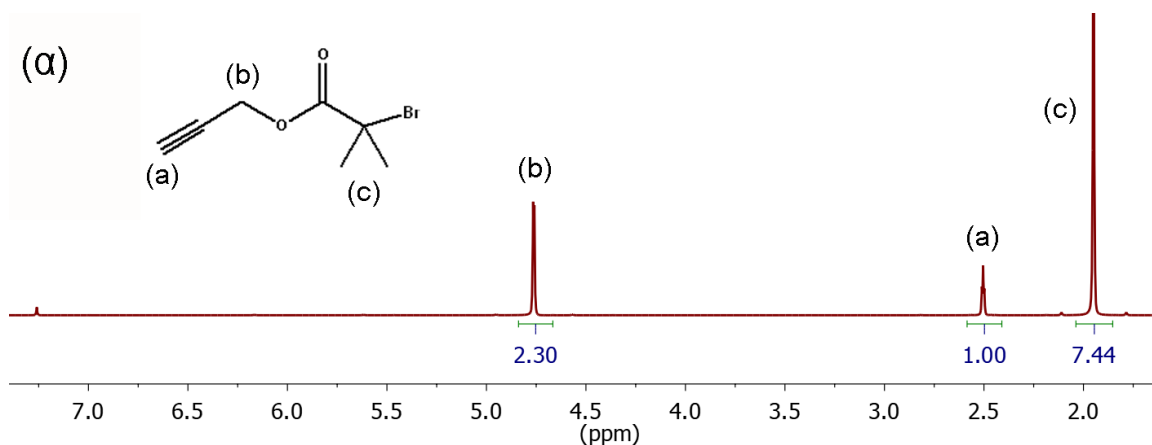


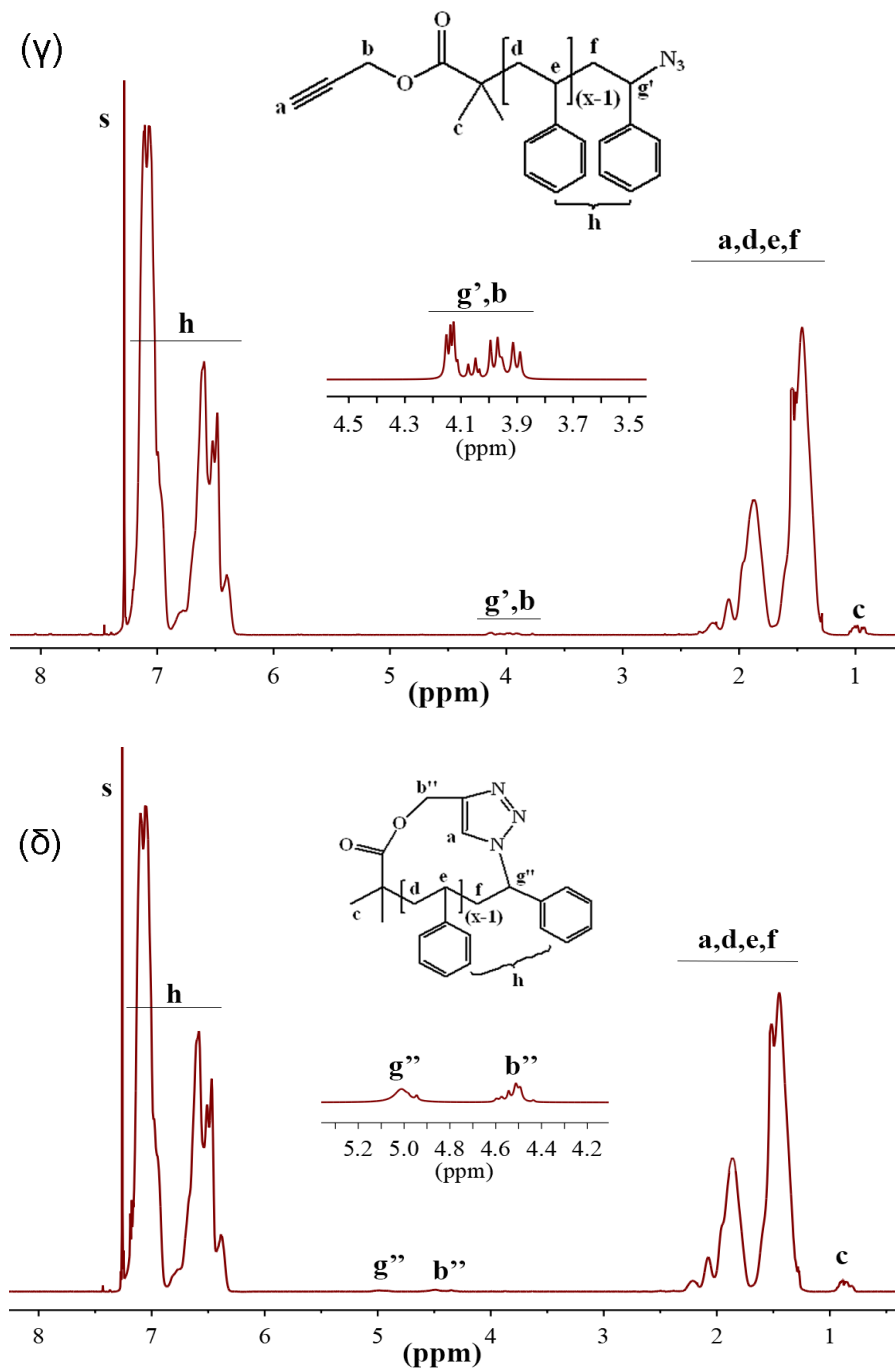
**Εικόνα 141:** Φάσμα FTIR του γραμμικού (a) tr-PS-Br, (b) tr-PS-N<sub>3</sub> και (c) του αντίστοιχου κυκλικού (c-PS).

Αναλυτικότερα, στο φάσμα FTIR (εικόνα 141) παρατηρούμε, μετά την αντίδραση αζιδωποίησης, την εμφάνιση της χαρακτηριστικής απορρόφησης της ομάδας αζιδίου ( $2090\text{ cm}^{-1}$ ) της ένωσης tr-PS-N<sub>3</sub> και την επακόλουθη εξαφάνιση της μετά την επιτυχημένη αντίδραση “κλικ” (c-PS). Λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των ενώσεων η ένταση της απορρόφησης δεν είναι μεγάλη και το σήμα ασθενές. Γι’ αυτό το λόγο δεν μπορέσαμε να δούμε και την απορρόφηση του τριπλού δεσμού ( $3250\text{ cm}^{-1}$ ).

Στην εικόνα 142 παραθέτουμε τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub> (s), 7.26 ppm) των ενώσεων α) απαρχηγή ATRP, β) tr-PS-Br, γ) tr-PS-N<sub>3</sub> και δ) κυκλικό c-PS. Στο

φάσμα 142α παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές του απαρχητή ATRP (propargyl 2-bromoisobutyrate)  $^1\text{H}$  NMR (600MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.76 (d, 2H,  $\text{COOCH}_2$ ), 2.51 (t, 1H,  $\text{COOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 1.95 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). Στην συνέχεια, από την παρατήρηση των φασμάτων  $\beta$  και  $\gamma$  βλέπουμε, ότι μετά την αντίδραση αζιδωποίησης, εξαφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του υδρογόνου δίπλα στο βρώμιο ( $\mathbf{H}_g$ , m 4.5 ppm), ένδειξη της ποσοτικής ίσως και πλήρους υποκατάστασης των ατόμων βρωμίου από αζίδια· κάνοντας παράλληλα την εμφάνισή της η καινούργια κορυφή  $\mathbf{H}_{g'}$  στο ίδιο εύρος συχνοτήτων με τα  $\mathbf{H}_b$ . Τέλος μετά την κυκλοποίηση λόγω αλλαγής του χημικού περιβάλλοντος των υδρογόνων  $\mathbf{H}_{g'}$ ,  $\mathbf{H}_b$  (φάσμα  $\gamma$ ) παρατηρείται (φάσμα  $\delta$ ) διαχωρισμός και μετατόπιση των αντίστοιχων κορυφών στα 5 ppm ( $\mathbf{H}_{g'}$ ) και 4.5 ppm ( $\mathbf{H}_b$ ).

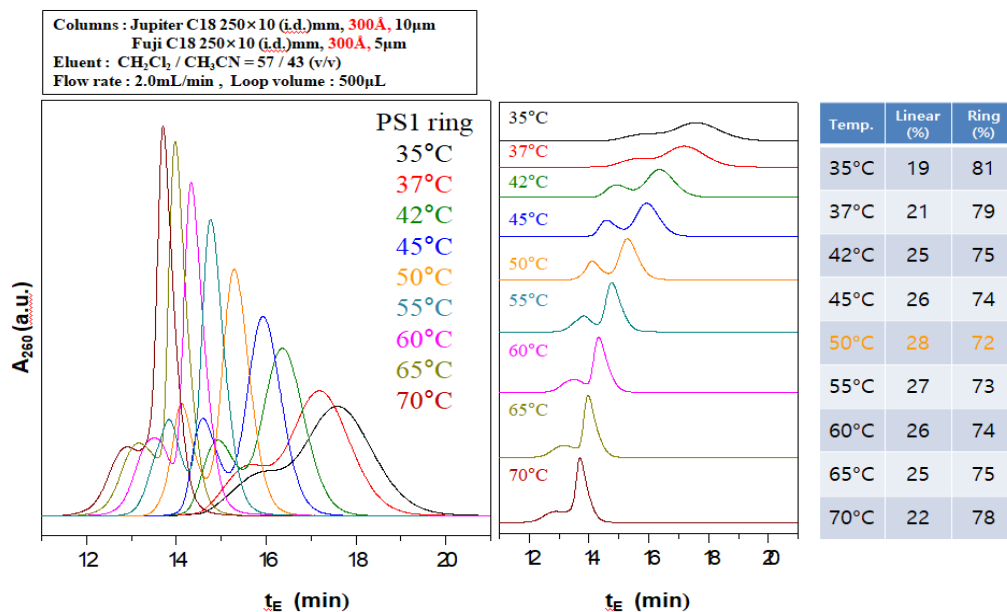




**Εικόνα 142:** Φάσματα  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), από πάνω προς τα κάτω, των α) απαρχητή ATRP, β) tr-PS-Br, γ) tr-PS- $\text{N}_3$ , δ) κυκλικό c-PS.

Στην συνέχεια βλέπουμε στην εικόνα 143 την ανάλυση του αρχικού μη καθαρού κυκλικού (c-PS), με βάση την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας αντίστροφης φάσης (RPLC) σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο καλύτερος διαχωρισμός πετυχαίνεται στους  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Με βάση την ανάλυση το αρχικό κυκλικό έχει  $\sim 28\%$  γραμμικές προσμίξεις. Τα δεδομένα της LCCC ανάλυσης δεν έχουν σταλεί ακόμα και γι' αυτό δεν παρουσιάζονται.

## RPLC analysis of PS ring

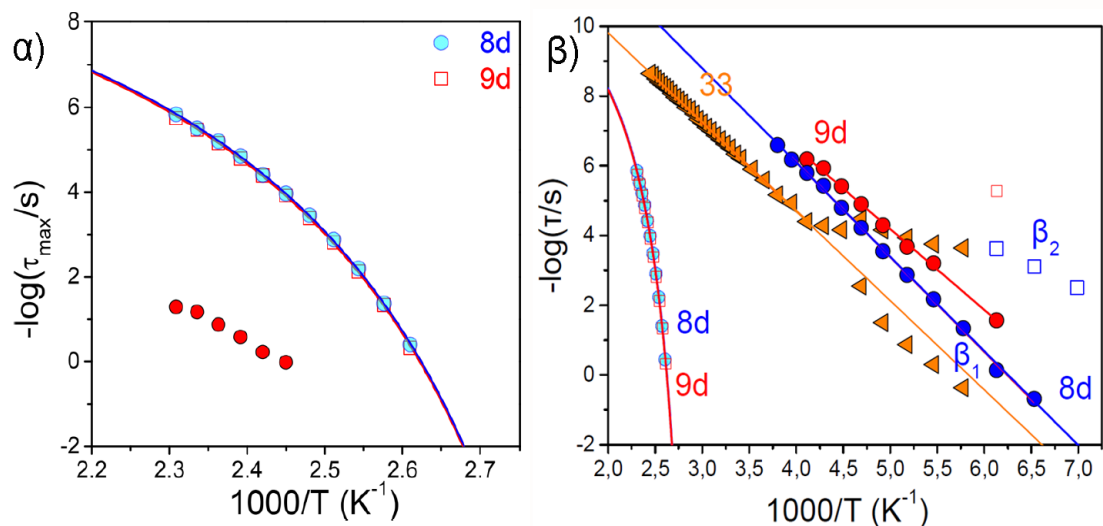


**Εικόνα 143:** Ανάλυση RPLC σε διάφορες θερμοκρασίες του αρχικού κυκλικού πολυστυρενικού δείγματος (Taihyun Chang).

Τέλος πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής τόσο του αρχικού όσο και του απαλλαγμένου από προσμίξεις καθαρού κυκλικού με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.

Βιβλιογραφικά υπάρχουν ελάχιστες αναφορές ως προς την διηλεκτρική μελέτη κυκλικών πολυμερών. Στην εικόνα 144 βλέπουμε το BDS διάγραμμα ενεργοποίησης του κυκλικού PS ( $M_n=13$  kg/mol), καθαρισμένο με προπαρασκευαστική χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (καθαρότητα > 99%) από την δημοσίευση των Floudas και Monteiro<sup>31</sup>. Σε αυτή την δημοσίευση, για τον πιο αργό μηχανισμό (κόκκινες σφαίρες), οι συγγραφείς αναφέρουν ότι μοιάζει να είναι μία χαλάρωση τύπου VFT, περίπου μισής διηλεκτρικής έντασης από τον κύριο μηχανισμό χαλάρωσης, η προέκταση της οποίας καταλήγει στην ίδια  $T_g$  όπως και ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης. Ενώ, η προέλευση του μηχανισμού αυτού είναι ακόμα άγνωστη και υπό μελέτη. Ενδεχόμενη αιτία εμφάνισης του, μπορεί να είναι ελάχιστες ποσότητες πολικών ομάδων που έχουν μείνει σε κάποια μόρια μετά την κυκλοποίηση.

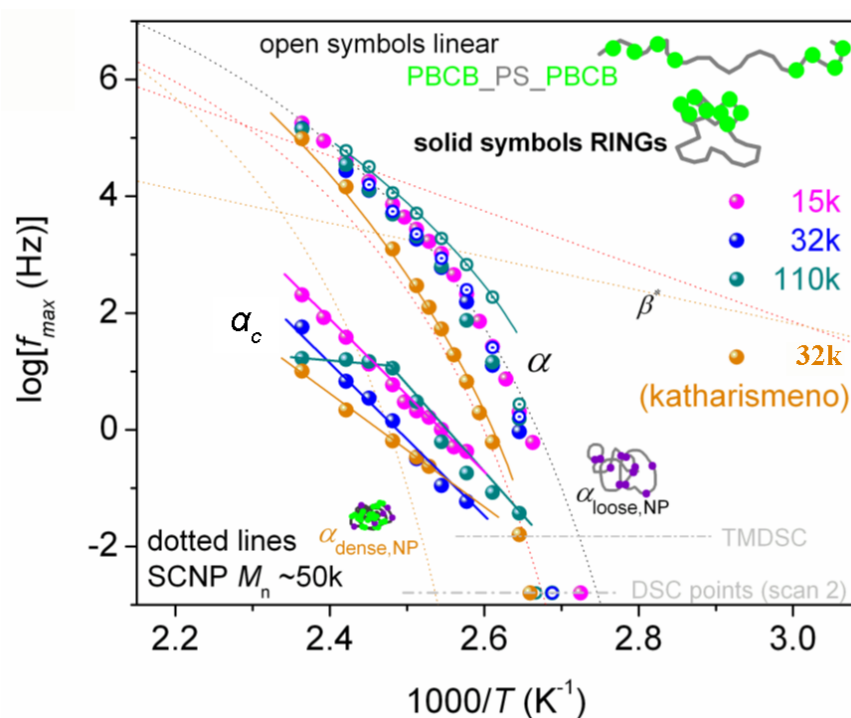




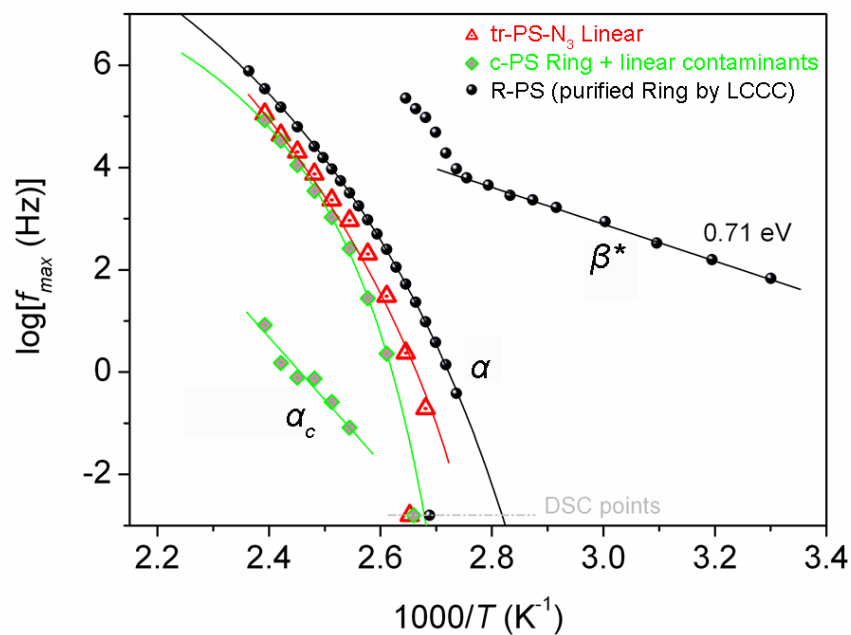
**Εικόνα 144:** Floudas και Monteiro, BDS διαγράμματα ενεργοποίησης του γραμμικού (μπλε) και κυκλικού (κόκκινο) πολυστυρενίου αποτυπώνοντας την α) συνεργασιακού τύπου δυναμική, ο πιο αργός μηχανισμός στο κυκλικό PS δείχνεται με κόκκινους κύκλους και β) την συνεργασιακού και τοπικού-τύπου δυναμική<sup>31</sup>.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα BDS διαγράμματα ενεργοποίησης (εικόνα 145, 146) τόσο των κυκλικών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB (παρ. 4.8) όσο και του αρχικού κυκλικού *c*-PS, όπου δείχνουν μία παρόμοια συμπεριφορά με αυτή της διηλεκτρικής μελέτης των Flouda και Monteiro (εικόνα 144). Η εικόνα όμως αλλάζει τελείως μετά την μελέτη της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του καθαρού κυκλικού (*R*-PS). Ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$  του (*c*-PS, 28% γραμμικό) εμφανίζεται ελαφρά μετατοπισμένος σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον αντίστοιχο του γραμμικού (*tr*-PS-N<sub>3</sub>). Δηλαδή, η παρουσία των γραμμικών προσμείξεων καθιστά το μίγμα πιο δυσκίνητο, ενώ εμφανίζεται και ένας καινούργιος μηχανισμός χαλάρωσης ( $\alpha_c$ ) σε αρκετά μεγαλύτερη θερμοκρασία, η προέλευση του οποίου ενδεχομένως να οφείλεται στην εισχώρηση των γραμμικών παραπροϊόντων σε κυκλικά μόρια δημιουργώντας πιο δυσκίνητα και συμπαγή τμήματα. Στην συνέχεια, στην εικόνα 146 βλέπουμε το BDS διάγραμμα του καθαρού (*R*-PS) κυκλικού. Παρατηρούμε, ότι ο μηχανισμός ( $\alpha_c$ ) εξαφανίζεται, ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$  μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλ. το καθαρό κυκλικό είναι αρκετά πιο ευκίνητο από το πρόδρομο γραμμικό, ενώ τελικά εμφανίζεται ένας τοπικού τύπου δευτερεύοντας μηχανισμός  $\beta$ , ο οποίος αλλάζει κλίση στην  $T_g$ , όπου ποιοτικά ερμηνεύεται ως, ισχυρότερη εξάρτηση του  $\beta$  από την θερμοκρασία για  $T > T_{gRING}$ .

Συμπερασματικά, το καθαρό κυκλικό πολυμερές εμφανίζει έναν κύριο μηχανισμό χαλάρωσης  $\alpha$  (το διηλεκτρικό αντίστοιχο της υαλώδους μετάβασης) και έναν τοπικού τύπου δευτερεύοντα μηχανισμό  $\beta$ . Ο δεύτερος, εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (υψηλότερες συχνότητες) σε σχέση με το μηχανισμό  $\alpha$ , ένδειξη ότι ο μηχανισμός εκφράζει πιο τοπικού χαρακτήρα χαλαρώσεις, ενδεχομένως λόγω σχηματισμού πιο οργανωμένων μοριακών δομών στο χώρο, όπως για παράδειγμα περιοχές με ανάλογη δομή όπως το π-π stacking γραμμικών μορίων, δηλαδή παράλληλα διευθετημένων κυκλικών μορίων στο χώρο.



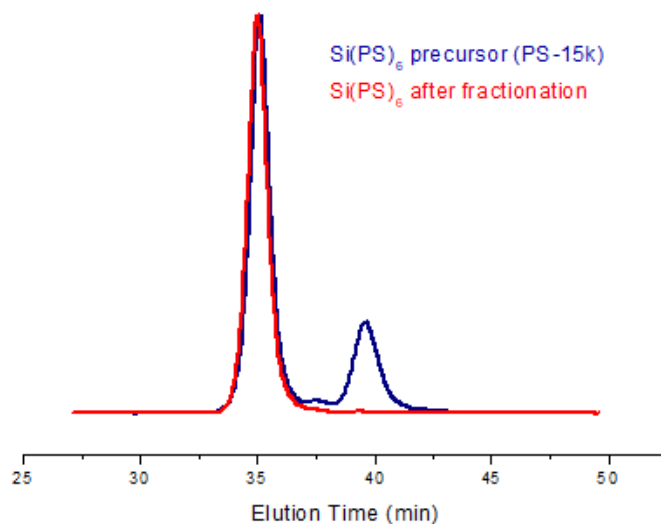
**Εικόνα 145:** BDS διάγραμμα ενεργοποίησης των κυκλικών PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB, με πορτοκαλί δείχνεται το κυκλικό 32 kg/ml, καθαρισμένο (κλασματοποίηση σε σύστημα τολουόλιο/μεθανόλη) και μερικώς απαλλαγμένο από διμερείς και γραμμικές προσμίξεις.



**Εικόνα 146:** BDS διάγραμμα ενεργοποίησης του γραμμικού tr-PS-N3 (κόκκινο), του αρχικού κυκλικού (c-PS), με ~28% γραμμικές προσμίξεις (πράσινο) και τέλος του καθαρού κυκλικού (R-PS) (μαύρο).

#### 4.10 Αστέρια πολυστυρενίου

Τέλος στα πλαίσια της παρούσας διατριβής συντέθηκαν και αρκετά αστέρια πολυστυρενίου, ώστε μελλοντικά να μελετηθούν τα μίγματά τους με νανοσωματίδια. Χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (εικόνα 147). Επιπλέον με την ίδια μέθοδο συντέθηκε το πολυμερές PS-Si-PS όπου χαρακτηρίστηκε με SEC, DSC και BDS. Στον πίνακα 29 παρουσιάζονται όλες οι δομές που συντέθηκαν, ενώ στην εικόνα 147, η πορεία κλασματοποίησης μέχρι το τελικό προϊόν καταγεγραμμένη χρωματογραφικά (SEC).



**Εικόνα 147:** Χρωματογράφημα SEC του αρχικού αστεριού με κλάδο (μπλε) και του καθαρού αστεριού μετά από κλασματοποιήσεις (κόκκινο).

**Πίνακας 29:** Μοριακά χαρακτηριστικά αστεριών πολυστυρενίου.

Arm (PS-PBD <sup>-</sup> )		Star		
M <sub>n</sub> (gr/mol)	Đ	F	M <sub>n</sub> (gr/mol)	Đ
14k	1.02	3	31k	1.03
14k	1.02	4	38k	1.03
14k	1.02	6	55k	1.03
25k	1.02	3	63k	1.02
25k	1.02	4	79k	1.02
25k	1.02	6	100k	1.03
46k	1.02	3	120k	1.02
46k	1.02	6	180k	1.04
Arm (PS <sup>-</sup> )		PS-Si-PS		
31k	1.03	2	63k	1.04

Τέλος όσον αφορά το PS-Si-PS, διηλεκτρικά εμφανίζει έναν κύριο μηχανισμό  $\alpha$  ίδιο με των γραμμικών πολυστυρενίων και ένα τοπικού τύπου δευτερεύοντα μηχανισμό  $\beta$ . Αξίζει να πούμε ότι τόσο τα γραμμικά πολυστυρένια όσο και τα αστέρια πολυστυρενίου δεν εμφανίζουν το  $\beta$  μηχανισμό. Οπότε υποθέτουμε, ότι η αντικατάσταση του άνθρακα από το σιλάνιο αλλάζει την μορφολογία του μορίου δημιουργώντας τοπικά πιο ευκίνητες περιοχές σε σχέση με το απλό πολυστυρένιο.

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή ουσιαστικά επικεντρώθηκε στην σύνθεση δύο σειρών πολυμερών. Στη σύνθεση πολυστυρενικών νανοδομών και κυκλικών πολυμερών. Και εν' συνεχεία στη διηλεκτρική και ρεολογική μελέτη τους. Καταλυτικό ρόλο έπαιξε η καλή παρασκευή του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτανίου (BCB), ο σταυροσυνδέτης των πολυμερικών νανοσωματιδίων και των περισσότερων κυκλικών μορίων.

Συντέθηκαν τρεις διαφορετικής αρχιτεκτονικής μονομοριακές νανοδομές πολυστυρενίου: μονομοριακά νανοσωματίδια (SCNP), νανοσωματίδια με μία αλυσίδα πολυστυρενίου (SCNP-1 tail) και νανοσωματίδια με δύο αλυσίδες πολυστυρενίου (SCNP-2 tails).

Έγινε η σύνθεση μιας σειράς τυχαίων συμπολυμερών PS-co-PBCB μεταβλητού μοριακού βάρους (12.5-330 kg/mol) και ποσοστού σταυροσυνδέτη (CrF 4.8-46 mol% BCB). Η σύνθεση των πρόδρομων γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών έγινε με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με τη χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), ενώ ο σχηματισμός των αντίστοιχων νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας θερμικής κυκλοπροσθήκης υπό αδρανείς συνθήκες, σε μεγάλη αραίωση. Η επιτυχής σύνθεση των SCNPs επιβεβαιώθηκε από όλες τις μεθόδους χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν (SEC, <sup>1</sup>HNMR, DSC, DLS, TGA, ιξωδομετρία).

Η ρεολογική μελέτη των τριών SCNPs (57, 140, 330 kg/mol) με μικρό ποσοστό BCB (~5 mol%), έδειξε ότι μεταβάλλοντας μόνο το μοριακό βάρος των SCNPs (57, 140 και 330 kg/mol) συνολικά παίρνουμε μία ρεολογική εικόνα που καλύπτει από πολύ χαλαρά νανοσωματίδια (liquid-like), νανοσωματίδια με πλατώ χαλάρωσης (PS-like) και τέλος πυκνά διασταυρωμένα νανοσωματίδια, εκφράζοντας μία gel-like συμπεριφορά, με το G' να παραμένει σχεδόν σταθερό στις χαμηλές συχνότητες, κάτι το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τη γενική παρατήρηση, ότι αυξανόμενου του μοριακού βάρους ο βαθμός σταυροσύνδεσης γίνεται πιο αποτελεσματικός και το νανοσωματίδιο εκφράζει μια συμπεριφορά περισσότερο σωματιδιακή (particle-like).

Η μελέτη της δυναμικής με διηλεκτρική φασματοσκοπία αποκάλυψε δύο μηχανισμούς χαλάρωσης, έναν κύριο μηχανισμό  $\alpha$  χαλάρωσης (το διηλεκτρικό αντίστοιχο της υαλώδους μετάβασης), ο οποίος γίνεται σημαντικά πιο αργός με την αύξηση του  $M_n$  και έναν τοπικού τύπου δευτερεύοντα μηχανισμό  $\beta$ .

Προτείνουμε ότι ο μηχανισμός  $\beta$  εκφράζει την κινητικότητα των τμημάτων PS μεταξύ των σημείων σταυροσύνδεσης και των παραμορφωμένων τμημάτων των συμπαγών περιοχών του SCNP (πυκνές συστάδες μόνιμων βρόχων), οι οποίες σχηματίζονται στα SCNP και αλληλοσυνδέονται με εύκαμπτες αλυσίδες. Ενώ παρουσιάζουμε ένα "διάγραμμα φάσεων" δυναμικής/ χαλάρωσης υπό την έννοια ότι ταξινομεί τα SCNPs σύμφωνα με το  $M_n$  του προδρόμου πολυμερούς και την πυκνότητα της σταυροσύνδεσης, ως προς την ενεργοποίηση των αντίστοιχων μηχανισμών μοριακής δυναμικής/χαλάρωσης. Συνοπτικά, η σύγκριση των δεδομένων υδροδυναμικού μεγέθους των SCNPs στα διαλύματα με το "διάγραμμα φάσεων" δυναμικής υποδηλώνει ότι η χαλαρή μορφολογία των SCNPs **στα διαλύματα** σχετίζεται με μία πολύπλοκη μοριακή δυναμική **σε τήγμα** όπου τμηματικοί και  $\beta^*$  τύπου Arrhenius μηχανισμοί ενεργοποιούνται. Επιπλέον, βγάζουμε το συμπέρασμα ότι πρόδρομα γραμμικά πολυμερή PS-co-PBCB με μέτριο ή μεγάλο  $M_n$  δημιουργούν πυκνότερο δίκτυο σταυροσύνδεσης και, επιπλέον, ότι οι επιδράσεις του CrF στη μοριακή δυναμική εξαρτώνται μη γραμμικά από το  $M_n$ . Επιπλέον, η σταδιακή μετάβαση της συνεργασιακής μοριακής δυναμικής σε τοπική δυναμική υποδηλώνει τον μετασχηματισμό των ετερογενών δομών, loose SCNPs (τμήματα μεγάλης πυκνότητας διασυνδεδεμένα με εύκαμπτες αλυσίδες), σε ομοιογενώς πυκνές και τακτοποιημένες δομές, άκαμπτα (rigid) SCNPs. Τέλος, τα SCNPs με συμπαγές σφαιρικό σχήμα σε διάλυμα, εμφανίζουν εξαιρετικά περιορισμένη μοριακή κινητικότητα στο τήγμα.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, έδειξε ότι η  $T_g$  των SCNPs με μικρό ποσοστό σταυροσυνδέτη (~5 mol%) είναι παρόμοια με αυτή των πρόδρομων γραμμικών πολυμερών και αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επιπλέον, για παρόμοιο  $M_n$ , η  $T_g$  αυξάνει αυξανόμενου του ποσοστού σταυροσύνδεσης, ενώ για το ίδιο ποσοστό σταυροσύνδεσης η  $T_g$  αυξάνεται με το  $M_n$ .

Ως συνέχεια των SCNPs, έγινε η σύνθεση των νέων μονομοριακών νανοδομών, PS-*b*-(PS-co-PBCB) (NMP) και PS-*b*-PBCB, PS-*b*-PBCB-*b*-PS (με ανιοντικό πολυμερισμό). Οι δομές αυτές χαρακτηρίστηκαν με SEC,  $^1\text{H NMR}$ , DSC και μελετήθηκαν διηλεκτρικά και ρεολογικά.

Ρεολογικά, το γραμμικό PS-*b*-(PS-co-PBCB) (47 kg/mol) πολυμερές δεν εμφανίζει ιξωδοελαστικό πλατώ ( $M_n \approx M_e$ , ελάχιστο μοριακό βάρος εμφάνισης εμπλοκών)

όπως και η αντίστοιχη νανοδομή, ενώ είναι αξιοσημείωτο, ότι η νανοδομή φτάνει στην τερματική περιοχή, πολύ πιο γρήγορα από το πρόδρομο γραμμικό πολυμερές. Διηλεκτρικά εμφανίζει έναν κύριο μηχανισμό  $\alpha$  χαλάρωσης αρκετά πιο αργό από το γραμμικό PS, και δύο τοπικού τύπου δευτερεύοντες μηχανισμούς  $\beta$ , οι οποίοι επηρεάζονται άμεσα από την παρουσία του συνεργασιακού μηχανισμού  $\alpha$ .

Παρασκευάστηκε και χαρακτηρίστηκε μία σειρά τριών πολυμερών PS-*b*-PBCB-*b*-PS διαφορετικού μοριακού βάρους, με ίδιο μοριακό βάρος συστάδας (-PBCB-). Η ρεολογική μελέτη του PS-*b*-PBCB-*b*-PS (106 kg/mol), έδειξε ότι ενώ το γραμμικό πολυμερές εμφανίζει ιξωδοελαστικό πλατώ (~6 εμπλοκές) η αντίστοιχη νανοδομή δεν εμφανίζει φτάνοντας όμως στην τερματική περιοχή πολύ πιο γρήγορα από το αντίστοιχο πρόδρομο γραμμικό μόριο. Το ενδιαφέρον είναι, ότι διηλεκτρικά οι νανοδομές και των τριών δειγμάτων, με βάση τα διαγράμματα ενεργοποίησης Arrhenius, εμφανίζουν μία εικόνα παρόμοια με αυτή των κυκλικών πολυμερών με γραμμικές προσμίξεις. Το οποίο υποθέτουμε, ότι το μικρό  $M_n$  του -PBCB- (~13 kg/mol) σε συνδυασμό με τις ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες πολυστυρενίου έχουν ως αποτέλεσμα, την πάρα πολύ χαλαρή σταυροσύνδεση του -PBCB- και συνολικά το δείγμα σε μορφή τήγματος να συμπεριφέρεται με αυτό τον τρόπο. Επίσης τα  $T_g$  των νανοδομών αυξάνονται με τη μείωση του  $M_n$  του πολυμερούς, ένδειξη ότι ο βαθμός σταυροσύνδεσης και το μήκος των αλυσίδων του PS επηρεάζουν τη μορφολογία και την κινητικότητα του μορίου.

Παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό και στη συνέχεια με θερμική κυκλοπροσθήκη [4+4] Diels Alder σε αδρανείς συνθήκες και σε μεγάλη αραιώση, τρία κυκλικά πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους PBCB-*b*-PS-*b*-PBCB και ένα με ATRP και αντίδραση “κλικ”. Χαρακτηρίστηκαν με SEC,  $^1\text{H}$  NMR, FTIR, DSC, ιξωδομετρία και μελετήθηκε η δυναμική τους με BDS. Διηλεκτρικά, το καθαρό κυκλικό πολυμερές εμφανίζει ένα κύριο μηχανισμό  $\alpha$ , αρκετά πιο γρήγορο από αυτούς  $\alpha$ ) του πρόδρομου γραμμικού και  $\beta$ ) των μιγμάτων με γραμμικές προσμίξεις, και έναν έναν τοπικού τύπου δευτερεύοντα μηχανισμό  $\beta$ , ο οποίος απουσιάζει τόσο από τα πρόδρομα γραμμικά όσο και από τα Μείγματα γραμμικών- κυκλικών. Με σύγκριση, της βιβλιογραφίας και όλων των μιγμάτων κυκλικών-γραμμικών που είχαμε από τις συνθέσεις, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι έστω και ελάχιστη (~0.1%) ποσότητα γραμμικών προσμίξεων, αλλάζει τελείως τη δυναμική των κυκλικών μορίων.



Συνολικά, παρασκευάστηκαν καλά καθορισμένα μονομοριακά νανοσωματίδια απλής και πιο σύνθετης αρχιτεκτονικής, καθώς και κυκλικά πολυμερή πολυστυρενίου. Από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, διηλεκτρική και ρεολογική μελέτη τους βγήκαν νέα αποτελέσματα ως προς την μορφολογία και την δυναμική τους σε τήγμα.

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

### Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΙΤΕ	Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας
ΙΗΔΛ	Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ
St	Styrene
BCB	Benzocyclobutene
4-VBCB	4-vinylbenzocyclobutene
oQDM	o-quinodimethane
SCNP	Single Chain Nanoparticle
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamide
n-BuLi	n-Butyllithium
s-BuLi	sec-Butyllithium
DVB	Divinyl benzene
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
SEC	Size exclusion chromatography
SEC-TD	Size exclusion chromatography-triple detection
LAC	Liquid adsorption chromatography
IC	Interaction chromatography
TGIC	Temperature gradient interaction chromatography
LCCC	Critical condition liquid chromatography
NMR	Nuclear magnetic resonance
TGA	Thermogravimetric analysis

DSC	Differential scanning calorimetry
BDS	Broadband dielectric spectroscopy
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
DLS	Dynamic Light Scattering
HPLC	High performance liquid chromatography
LALLS	Low angle laser light scattering analysis
MALLS	Multi angle laser light scattering analysis
ATRP	Atom transfer radical polymerization
REP	Ring expansion polymerization
REMP	Ring expansion metathesis polymerization

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Aiertza, M. K.; Odriozola, I.; Cabañero, G.; Grande, H.-J.; Loinaz, I. Single-Chain Polymer Nanoparticles. *Cell. Mol. Life Sci.* **2012**, *69* (3), 337–346.
- (2) Sanchez-Sanchez, A.; Pérez-Baena, I.; Pomposo, J. A. Advances in Click Chemistry for Single-Chain Nanoparticle Construction. *Molecules* **2013**, *18* (3), 3339–3355.
- (3) Lyon, C. K.; Prasher, A.; Hanlon, A. M.; Tuten, B. T.; Tooley, C. A.; Frank, P. G.; Berda, E. B. A Brief User's Guide to Single-Chain Nanoparticles. *Polym. Chem.* **2014**, *6* (2), 181–197.
- (4) Sanchez-Sanchez, A.; Pomposo, J. A. Single-Chain Polymer Nanoparticles via Non-Covalent and Dynamic Covalent Bonds. *Particle & Particle Systems Characterization* **2014**, *31* (1), 11–23.
- (5) Pomposo, J. A. Bioinspired Single-Chain Polymer Nanoparticles. *Polymer International* **2014**, *63* (4), 589–592.
- (6) Harth, E.; Van Horn, B.; Lee, V. Y.; Germack, D. S.; Gonzales, C. P.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. A Facile Approach to Architecturally Defined Nanoparticles via Intramolecular Chain Collapse. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (29), 8653–8660.
- (7) Mavila, S.; Eivgi, O.; Berkovich, I.; Lemcoff, N. G. Intramolecular Cross-Linking Methodologies for the Synthesis of Polymer Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (3), 878–961.
- (8) Hanlon, A. M.; Lyon, C. K.; Berda, E. B. What Is Next in Single-Chain Nanoparticles? *Macromolecules* **2016**, *49* (1), 2–14.
- (9) Rothfuss, H.; Knöfel, N. D.; Roesky, P. W.; Barner-Kowollik, C. Single-Chain Nanoparticles as Catalytic Nanoreactors. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (18), 5875–5881.
- (10) Gillissen, M. A. J.; Voets, I. K.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A. Single Chain Polymeric Nanoparticles as Compartmentalised Sensors for Metal Ions. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (11), 3166–3174.
- (11) Passarella, R. J.; Spratt, D. E.; van der Ende, A. E.; Phillips, J. G.; Wu, H.; Sathiyakumar, V.; Zhou, L.; Hallahan, D. E.; Harth, E.; Diaz, R. Targeted Nanoparticles That Deliver a Sustained, Specific Release of Paclitaxel to Irradiated Tumors. *Cancer Res.* **2010**, *70* (11), 4550–4559.
- (12) Asenjo-Sanz, I.; Moreno, A. J.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Pomposo, J. A. Brushes of Elastic Single-Chain Nanoparticles on Flat Surfaces. *Polymer* **2019**, *169*, 207–214.
- (13) Cheng, C.-C.; Lee, D.-J.; Liao, Z.-S.; Huang, J.-J. Stimuli-Responsive Single-Chain Polymeric Nanoparticles towards the Development of Efficient Drug Delivery Systems. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (40), 6164–6169.
- (14) Einstein, A. Zur Theorie Der Brownschen Bewegung. *Annalen der Physik* **1906**, *324* (2), 371–381.
- (15) Krishnamoorti, R.; Ren, J.; Silva, A. S. Shear Response of Layered Silicate Nanocomposites. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (11), 4968–4973.
- (16) Mayo, M. J.; Siegel, R. W.; Liao, Y. X.; Nix, W. D. Nanoindentation of Nanocrystalline ZnO. *Journal of Materials Research* **1992**, *7* (4), 973–979.
- (17) Roberts, C.; Cosgrove, T.; Schmidt, R. G.; Gordon, G. V. Diffusion of Poly(Dimethylsiloxane) Mixtures with Silicate Nanoparticles. *Macromolecules* **2001**, *34* (3), 538–543.
- (18) Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A.; Ho, D. L.; Van Horn, B.; Kim, H.-C.; Hawker, C. J. Nanoscale Effects Leading to Non-Einstein-like Decrease in Viscosity. *Nature Materials* **2003**, *2* (11), 762–766.

- (19) Moreno, A. J.; Lo Verso, F.; Sanchez-Sanchez, A.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Pomposo, J. A. Advantages of Orthogonal Folding of Single Polymer Chains to Soft Nanoparticles. *Macromolecules* **2013**, *46* (24), 9748–9759.
- (20) Pomposo, J. A.; Perez-Baena, I.; Lo Verso, F.; Moreno, A. J.; Arbe, A.; Colmenero, J. How Far Are Single-Chain Polymer Nanoparticles in Solution from the Globular State? *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (8), 767–772.
- (21) Moreno, A. J.; Lo Verso, F.; Arbe, A.; Pomposo, J. A.; Colmenero, J. Concentrated Solutions of Single-Chain Nanoparticles: A Simple Model for Intrinsically Disordered Proteins under Crowding Conditions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (5), 838–844.
- (22) Verso, F. L.; Pomposo, J. A.; Colmenero, J.; Moreno, A. J. Tunable Slow Dynamics in a New Class of Soft Colloids. *Soft Matter* **2016**, *12* (44), 9039–9046.
- (23) González-Burgos, M.; Arbe, A.; Moreno, A. J.; Pomposo, J. A.; Radulescu, A.; Colmenero, J. Crowding the Environment of Single-Chain Nanoparticles: A Combined Study by SANS and Simulations. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1573–1585.
- (24) Beck, J. B.; Killips, K. L.; Kang, T.; Sivanandan, K.; Bayles, A.; Mackay, M. E.; Wooley, K. L.; Hawker, C. J. Facile Preparation of Nanoparticles by Intramolecular Cross-Linking of Isocyanate Functionalized Copolymers. *Macromolecules* **2009**, *42* (15), 5629–5635.
- (25) Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E. Polymer Chain Swelling Induced by Dispersed Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (7), 077801.
- (26) Arbe, A.; Rubio-Cervilla, J.; Alegría, A.; Moreno, A. J.; Pomposo, J. A.; Robles-Hernández, B.; Malo de Molina, P.; Fouquet, P.; Juranyi, F.; Colmenero, J. Mesoscale Dynamics in Melts of Single-Chain Polymeric Nanoparticles. *Macromolecules* **2019**, *52* (18), 6935–6942.
- (27) Oberdisse, J.; González-Burgos, M.; Mendía, A.; Arbe, A.; Moreno, A. J.; Pomposo, J. A.; Radulescu, A.; Colmenero, J. Effect of Molecular Crowding on Conformation and Interactions of Single-Chain Nanoparticles. *Macromolecules* **2019**, *52* (11), 4295–4305.
- (28) Moreno, A. J.; Bacova, P.; Verso, F. L.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Pomposo, J. A. Effect of Chain Stiffness on the Structure of Single-Chain Polymer Nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *30* (3), 034001.
- (29) Roovers, J. Overview on Physical Properties of Cyclic Polymers. In *Topological Polymer Chemistry*; WORLD SCIENTIFIC, 2012; pp 137–156.
- (30) Gao, L.; Oh, J.; Tu, Y.; Chang, T. Preparation of Low Molecular Weight Cyclic Polystyrenes with High Purity via Liquid Chromatography at the Critical Condition. *Polymer* **2018**, *135*, 279–284.
- (31) Pipertzis, A.; Hossain, Md. D.; Monteiro, M. J.; Floudas, G. Segmental Dynamics in Multicyclic Polystyrenes. *Macromolecules* **2018**, *51* (4), 1488–1497.
- (32) Zardalidis, G.; Mars, J.; Allgaier, J.; Mezger, M.; Richter, D.; Floudas, G. Influence of Chain Topology on Polymer Crystallization: Poly(Ethylene Oxide) (PEO) Rings vs. Linear Chains. *Soft Matter* **2016**, *12* (39), 8124–8134.
- (33) Beckwith, A. L. J.; Bowry, V. W.; O’Leary, M.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. Kinetic Data for Coupling of Primary Alkyl Radicals with a Stable Nitroxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, No. 13, 1003–1004.

- (34) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H.; Beckwith, A. L. J. Absolute Rate Constants for Radical-Monomer Reactions. *Polymer Bulletin* **1992**, *29* (6), 647–652.
- (35) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3747–3792.
- (36) Χατζηχρηστίδης Ν., Ερμόλαος Ι., Πιτσικάλης Μ. ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ. 2009.
- (37) Gao, L.; Oh, J.; Chang, T.; Chen, D.; Li, X.; Yang, X.; Tu, Y.; Zhu, X.; Li, C. Y. A Nearly Quantitative Synthetic Approach towards Monocyclic Polystyrenes and the Solvent, Concentration and Molecular Weight Effect on Cyclic Yield. *Polymer* **2016**, *101*, 379–387.
- (38) Matyjaszewski, K.; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (9), 2921–2990.
- (39) Odian, G. *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, 2004.
- (40) Morton, M.; Fetters, L. J. Anionic Polymerization of Vinyl Monomers. *Rubber Chemistry and Technology* **1975**, *48* (3), 359–409.
- (41) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques. *J Polym Sci A Polym Chem* **2000**, *38* (18), 3211–3234.
- (42) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (16), 3904–3920.
- (43) Malmström, E. E.; Hawker, C. J. Macromolecular Engineering via ‘Living’ Free Radical Polymerizations. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199* (6), 923–935.
- (44) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. *Macromolecules* **1999**, *32* (21), 6977–6980.
- (45) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091–1098.
- (46) Zimmerman, S. C.; Quinn, J. R.; Burakowska, E.; Haag, R. Cross-Linked Glycerol Dendrimers and Hyperbranched Polymers as Ionophoric, Organic Nanoparticles Soluble in Water and Organic Solvents. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (43), 8164–8167.
- (47) Zhao, B.; Brittain, W. J. Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (5), 677–710.
- (48) Voit, B. New Developments in Hyperbranched Polymers. *J Polym Sci A Polym Chem* **2000**, *38* (14), 2505–2525.
- (49) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (1), 93–146.
- (50) Blackley, D. C.; Melville, H. W. The Copolymerisation of Methyl Methacrylate and Maleic Anhydride. *Die Makromolekulare Chemie* **1956**, *18* (1), 16–36.
- (51) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12* (7), 908–931.
- (52) Kim, Y.; Pyun, J.; Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J.; Frank, C. W. The Dramatic Effect of Architecture on the Self-Assembly of Block Copolymers at Interfaces. *Langmuir* **2005**, *21* (23), 10444–10458.

- (53) Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Hawker, C. J.; Horn, B. V.; Ho, D. L. Molecular Architecture and Rheological Characterization of Novel Intramolecularly Crosslinked Polystyrene Nanoparticles. *J Polym Sci B Polym Phys* **2006**, *44* (14), 1930–1947.
- (54) Dukette, T. E.; Mackay, M. E.; Van Horn, B.; Wooley, K. L.; Drockenmuller, E.; Malkoch, M.; Hawker, C. J. Conformation of Intramolecularly Cross-Linked Polymer Nanoparticles on Solid Substrates. *Nano Lett.* **2005**, *5* (9), 1704–1709.
- (55) Croce, T. A.; Hamilton, S. K.; Chen, M. L.; Muchalski, H.; Harth, E. Alternative O-Quinodimethane Cross-Linking Precursors for Intramolecular Chain Collapse Nanoparticles. *Macromolecules* **2007**, *40* (17), 6028–6031.
- (56) Chino, K.; Takata, T.; Endo, T. Polymerization of O-Quinodimethanes Bearing Electron-Donating Groups in Situ Formed by Thermal Isomerization of Benzocyclobutenes. *Macromolecules* **1997**, *30* (22), 6715–6720.
- (57) Sanchez-Sanchez, A.; Asenjo-Sanz, I.; Buruaga, L.; Pomposo, J. A. Naked and Self-Clickable Propargylic-Decorated Single-Chain Nanoparticle Precursors via Redox-Initiated RAFT Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (15), 1262–1267.
- (58) Hansell, C. F.; Lu, A.; Patterson, J. P.; O'Reilly, R. K. Exploiting the Tetrazine–Norbornene Reaction for Single Polymer Chain Collapse. *Nanoscale* **2014**, *6* (8), 4102–4107.
- (59) Sanchez-Sanchez, A.; Fulton, D. A.; Pomposo, J. A. PH-Responsive Single-Chain Polymer Nanoparticles Utilising Dynamic Covalent Enamine Bonds. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (15), 1871–1874.
- (60) Foster, E. J.; Berda, E. B.; Meijer, E. W. Metastable Supramolecular Polymer Nanoparticles via Intramolecular Collapse of Single Polymer Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6964–6966.
- (61) Chen, J.; Sha, Y.; Gao, S.; Teng, C.; Wang, X.; Zhou, D.; Li, L.; Chen, W.; Xue, G. Associated Inter- and Intrachain Conformational Transitions in Polystyrene Solutions. *J Polym Sci B Polym Phys* **2017**, *55* (18), 1373–1379.
- (62) Majorek, K.; Kozłowski, Ł.; Jąkałski, M.; Bujnicki, J. M. First Steps of Protein Structure Prediction. In *Prediction of Protein Structures, Functions, and Interactions*; John Wiley & Sons, Ltd, 2008; pp 39–62.
- (63) Stals, P. J. M.; Gillissen, M. A. J.; Paffen, T. F. E.; de Greef, T. F. A.; Lindner, P.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A.; Voets, I. K. Folding Polymers with Pendant Hydrogen Bonding Motifs in Water: The Effect of Polymer Length and Concentration on the Shape and Size of Single-Chain Polymeric Nanoparticles. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2947–2954.
- (64) Jacobson, H.; Stockmayer, W. H. Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18* (12), 1600–1606.
- (65) Jacobson, H.; Beckmann, C. O.; Stockmayer, W. H. Intramolecular Reaction in Polycondensations. II. Ring-Chain Equilibrium in Polydecamethylene Adipate. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18* (12), 1607–1612.
- (66) Roovers, J.; Toporowski, P. M. Synthesis of High Molecular Weight Ring Polystyrenes. *Macromolecules* **1983**, *16* (6), 843–849.
- (67) Brochard, F.; de Gennes, P. G. Dynamical Scaling for Polymers in Theta Solvents. *Macromolecules* **1977**, *10* (5), 1157–1161.

- (68) Frank-Kamenetskii, M. D.; Lukashin, A. V.; Vologodskii, A. V. Statistical Mechanics and Topology of Polymer Chains. *Nature* **1975**, *258* (5534), 398–402.
- (69) Ohta, Y.; Kushida, Y.; Kawaguchi, D.; Matsushita, Y.; Takano, A. Preparation, Characterization, and Nanophase-Separated Structure of Catenated Polystyrene–Polyisoprene. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3957–3961.
- (70) Kramers, H. A. The Behavior of Macromolecules in Inhomogeneous Flow. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14* (7), 415–424.
- (71) Zimm, B. H.; Stockmayer, W. H. The Dimensions of Chain Molecules Containing Branches and Rings. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17* (12), 1301–1314.
- (72) *Cyclic Polymers*, 2nd ed.; Semlyen, E. R., Ed.; Springer Netherlands, 2002.
- (73) Hild, G.; Kohler, A.; Rempp, P. Synthesis of Ring-Shaped Macromolecules. *European Polymer Journal* **1980**, *16* (6), 525–527.
- (74) Roovers, J. Dilute-Solution Properties of Ring Polystyrenes. *Polym Sci Polym Phys Ed* **1985**, *23* (6), 1117–1126.
- (75) Takano, A.; Kushida, Y.; Ohta, Y.; Masuoka, K.; Matsushita, Y. The Second Virial Coefficients of Highly-Purified Ring Polystyrenes in Cyclohexane. *Polymer* **2009**, *50* (5), 1300–1303.
- (76) Iyer, B. V. S.; Lele, A. K.; Shanbhag, S. What Is the Size of a Ring Polymer in a Ring–Linear Blend? *Macromolecules* **2007**, *40* (16), 5995–6000.
- (77) Nachlis, W. L.; Bendler, J. T.; Kambour, R. P.; MacKnight, W. J. Topological Effects on Blend Miscibility. *Macromolecules* **1995**, *28* (23), 7869–7878.
- (78) McKenna, G. B.; Hadziioannou, G.; Lutz, P.; Hild, G.; Strazielle, C.; Straupe, C.; Rempp, P.; Kovacs, A. J. Dilute Solution Characterization of Cyclic Polystyrene Molecules and Their Zero-Shear Viscosity in the Melt. *Macromolecules* **1987**, *20* (3), 498–512.
- (79) Jia, Z.; Monteiro, M. J. Cyclic Polymers: Methods and Strategies. *J Polym Sci A Polym Chem* **2012**, *50* (11), 2085–2097.
- (80) Kricheldorf, H. R.; Schwarz, G. Cyclic Polymers by Kinetically Controlled Step-Growth Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24* (5–6), 359–381.
- (81) Rique-Lurbet, L.; Schappacher, M.; Deffieux, A. A New Strategy for the Synthesis of Cyclic Polystyrenes: Principle and Application. *Macromolecules* **1994**, *27* (22), 6318–6324.
- (82) Roovers, J. Synthesis and Dilute Solution Characterization of Comb Polystyrenes. *Polymer* **1979**, *20* (7), 843–849.
- (83) Lonsdale, D. E.; Monteiro, M. J. Kinetic Simulations for Cyclization of  $\alpha,\omega$ -Telechelic Polymers. *J Polym Sci A Polym Chem* **2010**, *48* (20), 4496–4503.
- (84) Kricheldorf, H. R.; Eggerstedt, S. New Polymer Syntheses. 100. Multiblock Copolyesters by Combined Macrocyclic Polymerization and Silicon-Mediated Polycondensation. *Macromolecules* **1998**, *31* (19), 6403–6408.
- (85) Roth, W. R.; Scholz, B. P. Das Energieprofil Des O-Chinodimethan  $\rightleftharpoons$  Benzocyclobuten-Gleichgewichtes, II. *Chemische Berichte* **1981**, *114* (12), 3741–3750.



- (86) Roth, W. R.; Biermann, M.; Dekker, H.; Jochems, R.; Mosselman, C.; Hermann, H. Das Energieprofil Des O-Chinodimethan-Benzocyclobuten-Gleichgewichtes. *Chemische Berichte* **1978**, *111* (12), 3892–3903.
- (87) Martin, N.; Seoane, C.; Hanack, M. RECENT ADVANCES IN O-QUINODIMETHANE CHEMISTRY. *Organic Preparations and Procedures International* **1991**, *23* (2), 237–272.
- (88) Kametani, T.; Tsubuki, M.; Shiratori, Y.; Kato, Y.; Nemoto, H.; Ihara, M.; Fukumoto, K.; Satoh, F.; Inoue, H. Competitive Reactions between Sigmatropic Reaction and Cycloaddition Affected by Geometry of O-Quinodimethanes. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (16), 2672–2676.
- (89) Donth, E.-J. *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*; Springer Series in Materials Science; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2001.
- (90) Ραυτόπουλος, Κ. Διδακτορική Διατριβή “Μελέτη Της Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων Σε Νανοδομημένα Πολυμερικά Υλικά” 2011. 2011.
- (91) Adam, G.; Gibbs, J. H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43* (1), 139–146.
- (92) Goodwin, J.; Hughes, R. *Rheology for Chemists*; 2008.
- (93) Jobling, A. *An Introduction to Rheology* H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1989.; 1991; Vol. 25.
- (94) Paroline, G. Basics of Applied Rheology. **2016**.
- (95) Polymer Science and Technology, Third Edition
- (96) Hellenic Society Of Rheology. Εισαγωγή Στη Ρεολογία Πολυμερών, Κεφάλαιο 11.
- (97) *The Theory of Polymer Dynamics*; International Series of Monographs on Physics; Oxford University Press: Oxford, New York, 1988.
- (98) Poole, R. The Deborah and Weissenberg Numbers. *The British Society of Rheology - Rheology Bulletin* **2012**, *53*, 32–39.
- (99) Tesoro, G. Textbook of Polymer Science, 3rd Ed., Fred W. Billmeyer, Jr., Wiley-Interscience, New York, 1984, 578 Pp. No Price Given. *J Polymer Sci Polymer Lett Ed* **1984**, *22* (12), 674–674.
- (100) Morawetz, H. Light Scattering from Polymer Solutions, M. B. Huglin, Ed., Aca-Demic Press Inc., London, 1972. 885 Pp. *J Polymer Sci Polymer Lett Ed* **1973**, *11* (1), 68–69.
- (101) Malvern Instruments. A Basic Introduction to Rheology. 2016.
- (102) The Physics of Block Copolymers, Hamley, Ian W.: 1999.
- (103) John M. Dealy, Daniel J. Read, Ronald G. Larson. Structure and Rheology of Molten Polymers. 2018.
- (104) Macosko, C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*; Wiley-VCH: New York; Weinheim, 1994.
- (105) Höcker, H.; Blake, G. J.; Flory, P. J. Equation-of-State Parameters for Polystyrene. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67* (0), 2251–2257.
- (106) Gedde, U. W. *Polymer Physics*; Springer Netherlands, 1999.
- (107) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*, 1 edition.; Oxford University Press: Oxford ; New York, 2003.
- (108) Rouse, P. E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (7), 1272–1280.
- (109) Kauzmann, W.; Eyring, H. The Viscous Flow of Large Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (11), 3113–3125.
- (110) Edwards, S. F. The Statistical Mechanics of Polymerized Material. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, *92* (1), 9–16.

- (111) de Gennes, P. G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55* (2), 572–579.
- (112) Maron, S. H.; Nakajima, N.; Krieger, I. M. Study of Entanglement of Polymers in Solution by Viscosity Measurements. *J. Polym. Sci.* **1959**, *37* (131), 1–18.
- (113) Busse, W. F. The Physical Structure of Elastic Colloids. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36* (12), 2862–2879.
- (114) Treloar, L. R. G. Elastic Recovery and Plastic Flow in Raw Rubber. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35* (0), 538–549.
- (115) Flory, P. J. Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber. *Chem. Rev.* **1944**, *35* (1), 51–75.
- (116) Green, M. S.; Tobolsky, A. V. A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14* (2), 80–92.
- (117) Buchdahl, R. Rheology of Thermoplastic Materials. I. Polystyrene. *Journal of Colloid Science* **1948**, *3* (2), 87–98.
- (118) McLeish, T. C. B. Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics. *Advances in Physics* **2002**, *51* (6), 1379–1527.
- (119) Li, Y.; Abberton, B. C.; Kröger, M.; Liu, W. K. Challenges in Multiscale Modeling of Polymer Dynamics. *Polymers* **2013**, *5* (2), 751–832.
- (120) Pearson, D. S. Recent Advances in the Molecular Aspects of Polymer Viscoelasticity. *Rubber Chemistry and Technology* **1987**, *60* (3), 439–496.
- (121) Obukhov, S. P.; Rubinstein, M.; Duke, T. Dynamics of a Ring Polymer in a Gel. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73* (9), 1263–1266.
- (122) Kapnistos, M.; Lang, M.; Vlassopoulos, D.; Pyckhout-Hintzen, W.; Richter, D.; Cho, D.; Chang, T.; Rubinstein, M. Unexpected Power-Law Stress Relaxation of Entangled Ring Polymers. *Nature Mater* **2008**, *7* (12), 997–1002.
- (123) Βασιλακόπουλος Χ. Θεόδωρος. Διδακτορική Διατριβή “Πρότυπα Πολυαιθυλένια Χαμηλής Πυκνότητας Και Κυκλικά Πολυισοπρένοα. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Και Ρεολογία” 2012.
- (124) Calderwood, J. H. Dielectric Spectroscopy of Polymers. *Phys. Bull.* **1977**, *28* (12), 572–572.
- (125) Kremer, F.; Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer Science & Business Media, 2002.
- (126) Pasch, H.; Trathnigg, B. Thermodynamics of Polymer Chromatography. In *HPLC of Polymers*; Pasch, H., Trathnigg, B., Eds.; Springer Desktop Editions in Chemistry; Springer: Berlin, Heidelberg, 1999; pp 17–23.
- (127) Πατέλης Νικόλαος. Διπλωματική Εργασία “Σύνθεση Και Χαρακτηρισμός Κυκλικών Πολυμερών Πολυστυρενίου” 2015. 2015.
- (128) Malmström, E.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. Development of a New Class of Rate-Accelerating Additives for Nitroxide-Mediated ‘Living’ Free Radical Polymerization. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15225–15236.
- (129) Lacroix-Desmazes, P.; Delair, T.; Pichot, C.; Boutevin, B. Synthesis of Poly(Chloromethylstyrene-*b*-Styrene) Block Copolymers by Controlled Free-Radical Polymerization. 10.
- (130) Tsoukatos, T.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N. Complex Macromolecular Architectures by Combining TEMPO Living Free Radical and Anionic Polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (26), 9504–9511.
- (131) Sakellariou, G.; Baskaran, D.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W. Well-Defined Poly(4-Vinylbenzocyclobutene): Synthesis by Living Anionic Polymerization and Characterization. *Macromolecules* **2006**, *39* (10), 3525–3530.

- (132) Sakellariou, G.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Mays, J. W.; Baskaran, D. Functionalized Organic Nanoparticles from Core-Crosslinked Poly(4-Vinylbenzocyclobutene-*b*-Butadiene) Diblock Copolymer Micelles. *Polymer* **2009**, *50* (26), 6202–6211.
- (133) Roovers, J. E. L.; Bywater, S. Preparation and Characterization of Four-Branched Star Polystyrene. *Macromolecules* **1972**, *5* (4), 384–388.
- (134) Costanzo, S.; Huang, Q.; Ianniruberto, G.; Marrucci, G.; Hassager, O.; Vlassopoulos, D. Shear and Extensional Rheology of Polystyrene Melts and Solutions with the Same Number of Entanglements. *Macromolecules* **2016**, *49* (10), 3925–3935.
- (135) Stover, H. D. H.; Frechet, J. M. J. Direct Polarization Carbon-13 and Proton Magic Angle Spinning NMR in the Characterization of Solvent-Swollen Gels. *Macromolecules* **1989**, *22* (4), 1574–1576.
- (136) Doskocilova, D.; Schneider, B. NMR Studies of Swollen Crosslinked Polymer Gels. *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54* (3), 575–584.
- (137) Klonos, P. A.; Patelis, N.; Glynos, E.; Sakellariou, G.; Kyritsis, A. Molecular Dynamics in Polystyrene Single-Chain Nanoparticles. *Macromolecules* **2019**, *52* (23), 9334–9340.
- (138) Holley, D. W.; Ruppel, M.; Mays, J. W.; Urban, V. S.; Baskaran, D. Polystyrene Nanoparticles with Tunable Interfaces and Softness. *Polymer* **2014**, *55* (1), 58–65.
- (139) Formanek, M.; Moreno, A. J. Single-Chain Nanoparticles under Homogeneous Shear Flow. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1821–1831.
- (140) Monnier, X.; Cangialosi, D. Thermodynamic Ultrastability of a Polymer Glass Confined at the Micrometer Length Scale. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121* (13), 137801.
- (141) Hao, N.; Böhning, M.; Schönhals, A. Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Polystyrene and Polyhedral Oligomeric Phenethyl-Silsesquioxanes. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9672–9679.
- (142) Lupaşcu, V.; Picken, S. J.; Wübberhorst, M. Dynamics of T2G2 Helices in Atactic and Syndiotactic Polystyrene: New Evidence from Dielectric Spectroscopy and FTIR. *Macromolecules* **2006**, *39* (15), 5152–5158.
- (143) Brückner, S.; Allegra, G.; Corradini, P. Helix Inversions in Polypropylene and Polystyrene. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3928–3936.
- (144) Sakellariou, G. Thermal Degradation of Poly(4-Vinylbenzocyclobutene): A Comparative Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data with Polystyrene. May 21, 2008.
- (145) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(Propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202* (6), 775–784.
- (146) Krauze, M.; Trzeszczynski, J.; Dzieciol, M. The Influence of Temperature and the Kind of the Atmosphere on Polystyrene Thermal Degradation. *Polimery* **2003**, *47* (10), 701–708.
- (147) So, Y.-H.; Hahn, S. F.; Li, Y.; Reinhard, M. T. Styrene 4-Vinylbenzocyclobutene Copolymer for Microelectronic Applications. *J Polym Sci A Polym Chem* **2008**, *46* (8), 2799–2806.
- (148) DSC Measurements of Polystyrene, Hitachi High-Tech Science Corporation, Aug. 1995.
- (149) Gao, L.; Oh, J.; Tu, Y.; Chang, T.; Li, C. Y. Glass Transition Temperature of Cyclic Polystyrene and the Linear Counterpart Contamination Effect. *Polymer* **2019**, *170*, 198–203.

