



ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΑ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ
ΚΥΚΛΙΚΑ ΠΟΛΥΪΣΟΠΡΕΝΙΑ. ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΑ**

**ΘΕΟΔΩΡΟΣ Χ. ΒΑΣΙΛΑΚΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πρότυπα Πολυαιθυλένια Χαμηλής Πυκνότητας και Κυκλικά Πολυϊσοπρένια. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ρεολογία.

ΘΕΟΔΩΡΟΣ Χ. ΒΑΣΙΛΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

A.M.: 261002

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Νικόλαος Χατζηχρηστίδης, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

1. Νικόλαος Χατζηχρηστίδης, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ
2. Κώστας Πατρίκιος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου
3. Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Νικόλαος Χατζηχρηστίδης, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ
2. Κώστας Πατρίκιος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κύπρου
3. Δημήτριος Βλασσόπουλος, Καθηγητής Πανεπιστημίου Κρήτης 
4. Αστέριος Πίσπας, Ερευνητής Α, ΕΙΕ
5. Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ
6. Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ
7. Γεώργιος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 29/12/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή γίνεται αναφορά στη σύνθεση πρότυπων πολυαιθυλενίων χαμηλής πυκνότητας, που προκύπτουν από την υδρογόνωση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων-1,4, τα οποία παράγονται με τη σειρά τους από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του α,ω-διδραστικού διλίθιο πολυβουταδιενίου με το μεθυλοτριχλωροσιλάνιο ($A_2 + B_3$ μεθοδολογία). Επίσης παρουσιάζεται η σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης του α,ω-διδραστικού πολυϊσοπρενίου με το 1,2-δισ(διμεθυλο-διχλωρο) αιθάνιο, σε μεγάλη αραίωση διαλύματος κάνοντας χρήση των τεχνικών υψηλού κενού. Επιπροσθέτως, εξετάζεται η σύνθεση και κινητική μελέτη του διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλίθιο πεντυλιδενίου στον πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε, ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις απαρχητή ($C > 7 \times 10^{-4} \text{ M}$), η παρουσία ανεπιθύμητων μονοδραστικών ανιοντικών κέντρων (λόγω μερικού τερματισμού των αντίστοιχων διαδραστικών, εξαιτίας της παρουσίας πρωτικών προσμίξεων στο διάλυμα πολυμερισμού) μειώνεται σε ποσοστά κάτω του 10%, με αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να εμφανίζουν στενές κατανομές μοριακών βαρών ($I < 1.07$). Αντιθέτως σε χαμηλές συγκεντρώσεις απαρχητή ($C < 6 \times 10^{-4} \text{ M}$), το ποσοστό αυτό αυξάνει, με αποτέλεσμα τα τελικά πολυμερή να εμφανίζουν διμοριακές κατανομές. Επίσης, αναδείχθηκε η σημαντική επίδραση του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου (*s*-BuOLi), πρόσθετο απαραίτητο για τον πολυμερισμό με αυτόν τον απαρχητή, στη μικροδομή των τελικών πολυβουταδιενίων. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυβουταδιένια αλλά και τα κυκλικά πολυϊσοπρένια αποτέλεσαν αντικείμενο ρεολογικών μελετών που οδήγησαν σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των κυκλικών δομών, όπου είναι αδύνατος ο διαχωρισμός από τα γραμμικά πρόδρομά τους με κλασσικές συμβατικές χρωματογραφικές μεθόδους, έγινε χρήση της χρωματογραφίας αλληλεπίδρασης με βαθμίδωση της θερμοκρασίας (TGIC: Temperature Gradient Interaction Chromatography), η οποία ανέδειξε την μεγάλη επίδραση της παρουσίας των γραμμικών προσμίξεων στη ρεολογική συμπεριφορά των τελικών κυκλικών προϊόντων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Μακρομορίων

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: διδραστικός απαρχητής, υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, κυκλικά πολυμερή, χρωματογραφία αλληλεπίδρασης με βαθμίδωση θερμοκρασίας (TGIC)

ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of well-defined Low Density Polyethylenes (LDPE), via hydrogenation of hyperbranched polybutadienes-1,4 (PBds), derived from the polycondensation reaction of polybutadiene dilithium with trichloromethylsilane ($A_2 + B_3$ method), as well as the synthesis of ring polyisoprenes (PIs), from the condensation reaction of a α, ω -dilithium polyisoprene with 1,2-bis(dimethyldichloro)ethane in dilute solution are presented. All manipulations were performed using anionic polymerization high vacuum techniques. Moreover, the synthesis and characterization of (1,3-phenylene) bis (3-methyl-1-phenylpentylidene) dilithium initiator (DLI) is presented. The influence of DLI concentration on the kinetics of the polymerization of butadiene in benzene, at room temperature and the modality of the PBd obtained has been also studied. It has been shown that DLI concentration plays a significant role on the modality of polybutadiene. For high DLI concentrations ($C > 7 \times 10^{-4}$ M), there is less partial termination of the difunctional anionic sites due to inevitable protic impurities always present in the polymerization solution, and as a result, monomodal polymers with narrow polydispersity index ($PDI < 1.07$) are obtained. Contrariwise, for low DLI concentrations ($C < 6 \times 10^{-4}$ M) the percentage of termination increases and consequently, two peaks always present in the final chromatogram. Furthermore, during the kinetics experiments, the strong influence of *s*-BuOLi on the microstructure of the final polybutadienes (PBds) has been revealed. Last but not least, both hyperbranched PBds and ring PIs have been used in rheological studies in order to examine the structure-properties relationship. TGIC (Temperature Gradient Interaction Chromatography) has been employed in order to better purify the ring polymers from their linear counterpart, since this is not feasible using conventional chromatographic techniques such as SEC (Size Exclusion Chromatography). The rheological results have revealed the strong influence of the presence of linear contaminants in the dynamic diagram of the ring counterparts, even at low weight fraction.

SUBJECT AREA: Synthesis and Characterization of Polymers

KEYWORDS: anionic polymerization, high vacuum techniques, LDPE, dilithium initiator, cyclic polyisoprenes, TGIC, rheology

Η διατριβή αυτή είναι αφιερωμένη στους γονείς μου και στην αδερφή μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια. Επίσης αφιερώνεται στον άνθρωπο και επιστήμονα J. Roovers, οι συζητήσεις με τον οποίο, ανέσυραν στο φως, την ξεχασμένη αγάπη μου για την επιστήμη πολυμερών σε μια δύσκολη περίοδο της ζωής μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Χατζηχρηστίδη, ομότιμο καθηγητή του Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της, αλλά και για τη συμπαράστασή του όλα αυτά τα χρόνια στο εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Επίσης θα ήθελα να του ευχηθώ καλή επιτυχία στη νέα επιστημονική προσπάθεια που κάνει στο KAUST της Σαουδικής Αραβίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, αναπληρωτή καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη, για τις συμβουλές, το ενδιαφέρον και την κατανόησή του όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα ακόμη να του ευχηθώ καλή δύναμη στην νέα του ιδιότητα ως ιερέα, και να επιτελεί το έργο του με τον ίδιο ζήλο και την ίδια ηθική όπως έκανε και κάνει στον επιστημονικό τομέα ως χημικός.

Τον λέκτορα κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, για την πολύτιμη βοήθεια και στήριξη όλο αυτό τον καιρό, αλλά και για τις επιστημονικές συζητήσεις που πολλές φορές οδήγησαν σε γόνιμα συμπεράσματα.

Τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού για τη βοήθειά του και την κατανόησή του στη διάρκεια αυτής της εργασίας.

Την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Αικατερίνη Κιουλάφα για την σωστή διεκπαιρέωση όλων των διαδικασιών εξασφάλισης υλικοτεχνικού εφοδιασμού του εργαστηρίου.

Τον καθηγητή ρεολογίας κ. Δημήτρη Βλασσόπουλο για την πολύ καλή συνεργασία και για την πολύτιμη βοήθειά του, αλλά και για την κατανόησή του σε στιγμές που αυτή ήταν πολύ σημαντική για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την πολύ καλή φιλοξενία στο Ηράκλειο Κρήτης (FORTH) τις δύο εβδομάδες του Γενάρη του 2010.

Τον καθηγητή Taihyun Chang, για την πολύτιμη βοήθειά του, αφού με την χρήση της LCCC οδηγηθήκαμε σε πολύ ενδιαφέροντα συμπεράσματα στον τομέα ρεολογίας των κυκλικών πολυμερών που παρασκευάστηκαν σε αυτήν την εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου από το εργαστήριο και όσους με βοήθησαν με τον τρόπο τους μέχρι τώρα στη ζωή μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	20
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Θεωρητικό μέρος	25
2.1 Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή	26
2.1.1 Συνθετικές πορείες παρασκευής υπερδιακλαδισμένων πολυμερών	29
2.1.2 Φυσικές ιδιότητες των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.	35
2.1.3 Υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και εφαρμογές	37
2.1.4 Γενικά για τα πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας	42
2.2 Κυκλικά Πολυμερή.....	48
2.2.1 Σύνθεση Κυκλικών Πολυμερών	48
2.2.2 Ρεολογία και Κυκλικά Πολυμερή.....	61
2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός.....	94
2.3.1 Συστήματα ανιοντικού πολυμερισμού.....	97
2.4 Μοριακός Χαρακτηρισμός	105
2.4.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών	105
2.4.2 Χρωματογραφία Αλληλεπίδρασης (IC: Interaction Chromatography)	111
2.4.3 Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός (NMR).....	113
2.4.4 Ιξωδομετρία	116
2.4.5 Διαφορικός δείκτης διάθλασης.....	120
2.4.6 Στατική Σκέδαση Φωτός	121
2.4.7 Αέρια Χρωματογραφία συζευγμένη με φασμαμετρία μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy)	124
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Πειραματικό μέρος	
3.1 Γραμμή υψηλού κενού.....	127
3.2. Καθαρισμός διαλυτών	132
3.2.1 Εξάνιο-Κυκλοεξάνιο	132
3.2.2 Τετραϋδροφουράνιο	132
3.2.3 Βενζόλιο.....	134
3.3 Καθαρισμός μονομερών.....	136
3.3.1. 1,3-Βουταδιένιο.....	137

3.4 Καθαρισμός λοιπών αντιδραστηρίων	138
3.4.1 Μεθυλο-τριχλωρο σιλάνιο	138
3.4.2 1,3-δισ (1-φαινυλο-αιθενυλο) βενζόλιο (PEB)	139
3.4.3 Μεθανόλη και 2-Βουτανόλη	139
3.4.4 Διαδικασία αραίωσης διαφόρων αντιδραστηρίων.....	140
3.4.5 Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου	142
3.4.6 Παρασκευή διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθίου (DLI)	147
3.5 Σύνθεση πολυμερών	148
3.5.1 Σύνθεση διδραστικών πολυβουταδιενίων	148
3.5.2 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων	151
3.5.3 Σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων	155
3.6 Χαρακτηρισμός πολυμερών	156
3.6.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)	156
3.6.2 Υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC).....	157
3.6.3 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR)	157
3.6.4 Διαφορική διαθλασιμετρία.....	158
3.6.5 Στατική σκέδαση φωτός σε μικρές γωνίες (LALLS)	158
3.6.6 Ιξωδομετρία	158
3.6.7 Ρεολογία	159
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	161
4.1 Σύνθεση του διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθιο πεντυλιθενίου	161
4.2 Σύνθεση α,ω-διδραστικών πολυβουταδιενίων	168
4.2.1 Επίδραση δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου στη μικροδομή των τελικών πολυβουταδιενίων	169
4.2.2 Πολυμερισμός βουταδιενίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις διδραστικού απαρχητή.....	171
4.2.3 Πολυμερισμός βουταδιενίου με DLI παρουσία και απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου	182
4.3 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων	186
4.3.1 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων με τη μέθοδο ταυτόχρονης προσθήκης σε ένα αντιδραστήρα (one-pot)	186
4.4 Σύνθεση και ρεολογία κυκλικών πολυϊσοπρενίων	191

4.4.1 Σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων και καθαρισμός από τα γραμμικά πρόδρομά τους	191
4.4.2 Ρεολογικές μετρήσεις κυκλικών πολυϊσοπρενίων	196
4.5 Συμπεράσματα	207
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	211
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	216
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	218

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων και υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων.....	20
Σχήμα 2: Δομές που παράγονται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μονομερών τύπου AB ₂	26
Σχήμα 3: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυφαινυλενίων κάνοντας χρήση πολυμερισμού μονομερών τύπου AB ₂ παρουσία μετάλλων μετάπτωσης ως καταλυτών μέσω δύο πορειών.....	30
Σχήμα 4: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένου πολυαμιδίου χρησιμοποιώντας τη συνθετική μέθοδο A ₂ + B ₃	32
Σχήμα 5: Σύνθεση comb-burst ομοπολυμερούς με τη μέθοδο "εμβολιασμού σε".....	34
Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση εφαρμογών των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.....	37
Σχήμα 7: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενογλυκόλης ως μία νέα κατηγορία υλικών μεταφοράς ιόντων (n = 1-5).....	39
Σχήμα 8: Αντιδράσεις που οδηγούν σε διακλαδώσεις μακριάς και κοντής αλυσίδας.....	43
Σχήμα 9: Συνθετική πορεία παρασκευής κυκλικών πολυαιθυλενίων μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου παρουσία κυκλικού συμπλόκου Ru.....	54
Σχήμα 10: 1-[3-(3-χλωρο-προπυλο) φαινυλο]-1-φαινυλο αιθυλένιο.....	55
Σχήμα 11: Συνθετική πορεία παρασκευής κυκλικού πολυστυρενίου με συνδυασμό ATRP και click αντίδρασης μεταξύ ακραίων ομάδων αλκυνίου και βρωμίου παρουσία Cu.....	57
Σχήμα 12: Σύνθεση κυκλικών δισυσταδικών και γραμμικών πολυσυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυϊσοπρενίου με συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού και χημείας click.....	58
Σχήμα 13: Διαχωρισμός των δισυσταδικών κυκλικών συμπολυμερών από τα γραμμικά πρόδρομα παρουσία ρητίνης.....	59
Σχήμα 14: Απεικόνιση συνδεδεμένων κυκλικών πολυμερών.....	91
Σχήμα 15: Αντιδράσεις απενεργοποίησης ζωντανού μακροανιόντος.....	130
Σχήμα 16: Αντιδράσεις απομάκρυνσης θειφαινίου και τολουολίου από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο.....	136

Σχήμα 17: Απεικόνιση δένδριτών τρίτης γενιάς. Με κόκκινες κουκκίδες τα άτομα πυριτίου των μορίων σιλανίου, ενώ οι διδραστικοί κλάδοι απεικονίζονται με ευθείες μαύρες γραμμές.....	155
Σχήμα 18: Προϊόντα της αντίδρασης προσθήκης του καθαρού PEB με το s-BuLi.....	162
Σχήμα 19: Ανεπιθύμητα μόρια κατά την παρασκευή του διδραστικού απαρχητή.....	167
Σχήμα 20: Μερικώς τερματισμένα διδραστικά μόρια απαρχητή, εκκινητές μονοδραστικών αλυσίδων.....	172
Σχήμα 21: Τυχαίος σχηματισμός κυκλικών πολυμερών διπλάσιου μοριακού βάρους σε σχέση με το γραμμικό πρόδρομο.....	192

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάγραμμα του μοριακού βάρους M_w σε σχέση με το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ για διάφορες αρχιτεκτονικές μακρομορίων.....	33
Εικόνα 2: Σχέσεις εσωτερικού ιξώδους-μοριακού βάρους για κυκλικά.....	48
Εικόνα 3: Χρωματογράφημα αντίδρασης κυκλοποίησης πολυστυρενίου	49
Εικόνα 4: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του όγκου έκλουσης V_e με το λογάριθμο του μοριακού βάρους $\log M_w$, για γραμμικά και κυκλικά πολυστυρένια.....	50
Εικόνα 5: Παρουσίαση του αποτελεσματικού διαχωρισμού κυκλικών από τα γραμμικά πρόδρομα τους με την LCCC.....	54
Εικόνα 6: Χρωματογράφημα καθαρού δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυϊσοπρενίου.....	58
Εικόνα 7: Εκτατική Παραμόρφωση σε σταθερό όγκο.....	60
Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της τάσης διάτμησης (τ) η οποία ασκείται στην κορυφή του τετραγώνου και προκαλεί παραμόρφωση που το μετατρέπει σε παραλληλόγραμμο.....	61
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής παραμόρφωσης.....	61
Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση μονής κατεύθυνσης διατμητικής ροής.....	62
Εικόνα 11: Χαρακτηριστικό διάγραμμα διατμητικής τάσης και ρυθμού διάτμησης νευτώνειων ρευστών.....	63
Εικόνα 12: Δυναμικό διάγραμμα που δείχνει την αύξηση του πλατώ χαλάρωσης, όταν αυξάνεται το μοριακού βάρους του πολυμερούς.....	72
Εικόνα 13: Η ταλαντωτική παραμόρφωση και τάση απόκρισης για μια ιξωδοελαστική ουσία.....	75
Εικόνα 14: Χαρακτηριστικές περιοχές του σύνθετου μέτρου G^* χρησιμοποιώντας την ταλαντωτική απόκριση ενός πολυμερικού υγρού.....	77
Εικόνα 15: Απόκριση διαφόρων πολυμερικών υγρών στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.....	79
Εικόνα 16: Απεικόνιση κίνησης πολυμερικής αλυσίδας περιορισμένης από γειτονικές, που συμβολίζονται με κουκκίδες.....	83
Εικόνα 17: Τα ελαττώματα μιας πρωτόγονης αλυσίδας.....	83

Εικόνα 18: Παρομοίωση της κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας με κάμπια κινούμενη σε αψίδα.....	84
Εικόνα 19: Ανανέωση του σωλήνα κατά την κίνηση της πολυμερικής αλυσίδας.....	85
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση τοπικής αναδιαμόρφωσης ενός κυκλικού πολυμερούς με εμπλοκές.....	89
Εικόνα 21: Γραφική αναπαράσταση του ιξώδους μηδενικού βαθμού διάτμησης ανάλογα με τη σύσταση, σε διάφορα κλάσματα γραμμικού ίδιου μοριακού βάρους.....	90
Εικόνα 22: Ρευστό που κινείται ανάμεσα σε δύο πλάκες. Η κάτω πλάκα παραμένει σταθερή, ενώ η πάνω πλάκα κινείται με σταθερή ταχύτητα v_0	115
Εικόνα 23: Απεικόνιση γωνίας σκέδασης θ . Όπου r , I_0 και I , η απόσταση από την πηγή, η ένταση της προσπίπτουσας και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.....	121
Εικόνα 24: Αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.....	127
Εικόνα 25: Σχηματική απεικόνιση αντλίας διαχύσεως.....	128
Εικόνα 26: Συσκευή αμπουλών απόσταξης του ισοπρενίου.....	136
Εικόνα 27: Συσκευή αραίωσης διαφόρων αντιδραστηρίων.....	139
Εικόνα 28: Συσκευή παρασκευής δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου.....	142
Εικόνα 29: Τμήμα της συσκευής που γίνεται η τελική αντίδραση προς παρασκευή δευτεροταγών βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου.....	143
Εικόνα 30: (α): Χρωματογράφημα PEB. (β): Φάσμα μάζας PEB.....	159
Εικόνα 31: Χρωματογράφημα της πορείας αντίδρασης στο 50% της θεωρητικής στοιχειομετρίας.....	160
Εικόνα 32: Αέριο χρωματογράφημα (α) τελικού προϊόντος, (β) τυφλού τολουολίου....	163
Εικόνα 33: Φάσμα ^1H NMR του διδραστικού απαρχητή μετά από μεθανόλυση.....	164
Εικόνα 34: Χρωματογράφημα πειράματος 3 ($C_{\text{DLI}} = 4.07 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 1.1 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	169
Εικόνα 35: Χρωματογράφημα πειράματος 4 ($C_{\text{DLI}} = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 2 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	172
Εικόνα 36: Χρωματογράφημα πειράματος 5 ($C_{\text{DLI}} = 4.13 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 10 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	173

Εικόνα 37: Χρωματογράφημα Πειράματος 6 ($C_{DLI} = 18.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 1.6 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	175
Εικόνα 38: Χρωματογράφημα πειράματος 7 ($C_{DLI} = 22.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 1 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	176
Εικόνα 39: α) Χρωματογράφημα πειράματος 1 (σε διαλύτη χλωροφόρμιο) και β) Χρωματογράφημα πειράματος 2 (σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	178
Εικόνα 40: Χρωματογράφημα πειράματος 8 (μικρού μοριακού βάρους $\sim 2.5 \text{ k}$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.....	181
Εικόνα 41: Χρωματογράφημα πειράματος 10 (απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου).....	182
Εικόνα 42: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου πριν και μετά την κλασματοποίηση.....	185
Εικόνα 43: Γραφική απεικόνιση του εσωτερικού ιξώδους του υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου (κάθετος άξονας) σε dL/g , συναρτήσει της συγκέντρωσης (οριζόντιος άξονας) σε g/dL σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C	186
Εικόνα 44: Δυναμικό διάγραμμα υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου.....	188
Εικόνα 45: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών αντίδρασης κυκλοποίησης διδραστικού πολυϊσοπρενίου.....	190
Εικόνα 46: Διαχωρισμός κυκλικού πολυϊσοπρενίου από το γραμμικό του πρόδρομο κάνοντας χρήση της LCCC.....	192
Εικόνα 47: Χρωματογράφημα καθαρού κυκλικού πολυϊσοπρενίου.....	193
Εικόνα 48: Χρωματογράφημα κυκλικών και γραμμικών πολυστυρενίων στο σημείο κρίσιμης χρωματογραφικής συνθήκης.....	194
Εικόνα 49: Δυναμικά διαγράμματα κυκλικών πολυϊσοπρενίων πριν και μετά τον καθαρισμό τους με την LCCC.....	196
Εικόνα 50: Δυναμικό διάγραμμα κυκλικού πολυϊσοπρενίου.....	197
Εικόνα 51: Μέτρο χαλάρωσης τάσης κυκλικών πολυϊσοπρενίων και πολυστυρενίων σε θερμοκρασία $T-T_g = 65^\circ \text{C}$	200

Εικόνα 52: Αναλογία μεταξύ ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης του μίγματος και του αντίστοιχου γραμμικού σε συνάρτηση με το λόγο συγκέντρωσης της γραμμικής πρόσμιξης και της συγκέντρωσης επικάλυψης γραμμικών πολυϊσοπρενίων.....203

Εικόνα 53: Κανονικοποιημένος λόγος ιξώδους ως συνάρτηση του ποσοστού γραμμικής πρόσμιξης.....204

Εικόνα 54: Λόγοι ιξώδους των μιγμάτων κυκλικών-γραμμικών σε συνάρτηση με το κλάσμα όγκου της γραμμικής πρόσμιξης.....205

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χρόνοι χαλάρωσης των τριών μορφών της ύλης.....	75
Πίνακας 2: Εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από το μοριακό βάρος, ανάλογα με την κατάσταση του πολυμερικού υγρού.....	77
Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών βουταδιενίου με το διδραστικό απαρχητή DLI, σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου.....	169

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του ομότιμου καθηγητή κ. Νικόλαου Χατζηχρηστίδη στο χρονικό διάστημα 2008-2012. Η συνεργασία τόσο με τον καθηγητή ρεολογίας κ. Δημήτρη Βλασόπουλο όσο και με τον καθηγητή Taihyun Chang αποτέλεσε σημαντικό κομμάτι αυτής και το έναυσμα για την εξαγωγή πολύ σημαντικών συμπερασμάτων στη δυναμική των κυκλικών πολυμερών.

Θα ήθελα εκ των προτέρων να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της επταμελούς επιτροπής για τις παρατηρήσεις και τις συμβουλές τους, που οδήγησαν στη συμπλήρωση και βελτίωση αυτής της διατριβής.

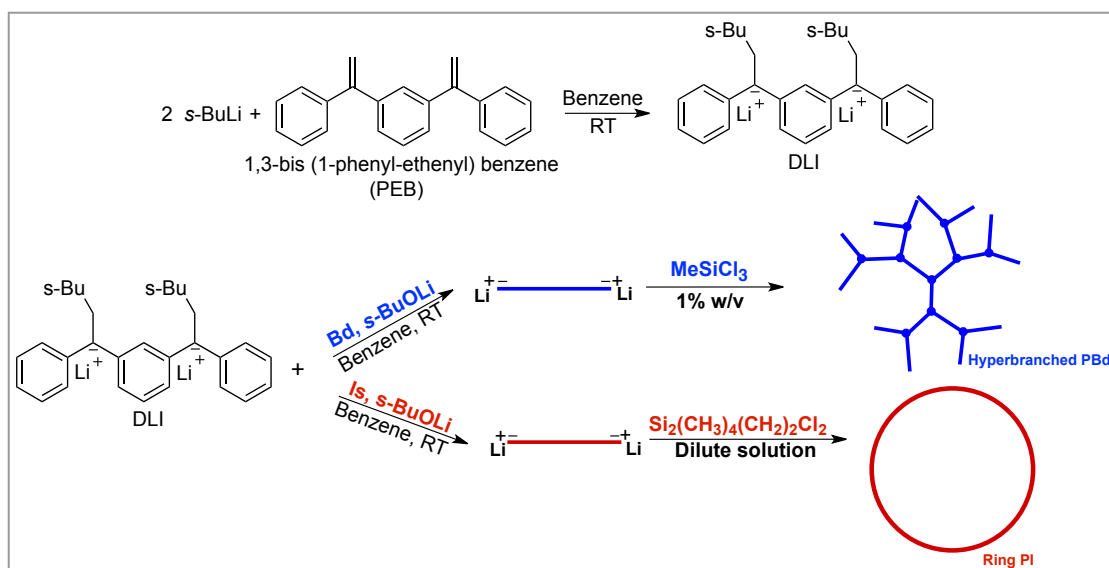
Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το πρόγραμμα Ηράκλειτος II για την πολύτιμη οικονομική στήριξη κατά τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της διατριβής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διατριβή χωρίζεται σε τρεις κύριες θεματικές ενότητες. Η πρώτη, αφορά στη σύνθεση πολυαιθυλενίων χαμηλής πυκνότητας, η δεύτερη στη σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων και η τρίτη στη σύνθεση και κινητική μελέτη του διδραστικού απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθιο πεντυλιδενίου, στον πολυμερισμό κυρίως του 1,3-βουταδιενίου και δευτερευόντως του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (εμπορική ονομασία: ισοπρένιο), κάνοντας χρήση των τεχνικών υψηλού κενού^{1,2}.

Αν και φαίνεται να αποτελούν τρεις εντελώς ξεχωριστές ενότητες, στην πραγματικότητα έχουν ένα κοινό χαρακτηριστικό που τις συνδέει άρρηκτα μεταξύ τους και αυτό είναι ο διδραστικός απαρχητής. Τόσο για τη σύνθεση υπερδιακλαδισμένων 1,4-πολυβουταδιενίων, που οδηγούν σε μακρομόρια που μοιάζουν με πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας μετά από υδρογόνωση, όσο και για τη σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων, απαιτείται η παρασκευή α,ω-διδραστικών πολυβουταδιενίων και πολυϊσοπρενίων αντίστοιχα, (τελεχειλικά πολυμερή αφού στα άκρα τους φέρουν δύο δραστικές ομάδες) κάτι που εξασφαλίζεται από τον πολυμερισμό των αντίστοιχων διενίων με τον προαναφερθέντα διδραστικό απαρχητή. Στο παρακάτω σχήμα παραθέτουμε εν συντομία τις συνθετικές πορείες που ακολουθήθηκαν (σχήμα 1):



Σχήμα 1: Συνθετικές πορείες παρασκευής κυκλικών πολυϊσοπρενίων (Ring PI) και υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων (Hyperbranched PBd).

Για την παρασκευή των πολυαιθυλενίων χαμηλής πυκνότητας το 1,3-βουταδιένιο αφέθηκε να αντιδράσει με το (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθιο πεντυλιδένιο, σε διαλύτη βενζόλιο και σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου (*s*-BuOLi), ισχυρής βάσης κατά Lewis και απαραίτητου πρόσθετου για τον πολυμερισμό. Έπειτα, σε ένα δεύτερο στάδιο έλαβε χώρα η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του ζωντανού διδραστικού πολυβουταδιενίου με το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο σε μεγάλη αραιώση (1-2% w/v, συγκέντρωση πολυμερούς) για να αποφευχθεί η δημιουργία ανεπιθύμητου δικτυωμένου πολυμερούς (gel)³ και σε αναλογία (διδραστικό πολυβουταδιενυλολίθιο) / (τριχλωρομεθυλοσιλάνιο) = 2.1 / 1. Αφού παρασκευάστηκε το υπερδιακλαδισμένο πολυβουταδιένιο ακολούθησε η μετατροπή του σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας με καταλυτική υδρογόνωση, που έλαβε χώρα στα εργαστήρια της βιομηχανίας Exxon Mobil, κάνοντας χρήση του καταλυτικού συστήματος Pd/CaCO₃⁴.

Για την παρασκευή των κυκλικών πολυϊσοπρενίων, αρχικά το ισοπρένιο αφέθηκε να αντιδράσει με το διδραστικό απαραίτητη παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, σε βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, κι έπειτα ακολούθησε η αντίδραση συμπύκνωσης του ζωντανού διδραστικού πολυϊσοπρενίου με το αντιδραστήριο σύζευξης 1,2-δισ (διχλωρο-διμεθυλο-σιλυλο) αιθάνιο σε μεγάλη αραιώση για την αποφυγή παραγωγής γραμμικών

πολυσυμπυκνωμάτων⁵ και σε αναλογία C-Li / Si-Cl=1 / 1. Από τις παραπάνω συνθετικές πορείες γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ο διδραστικός απαρχητής αποτελεί το συνδετικό κρίκο μεταξύ κυκλικών πολυϊσοπρενίων και υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων και έτσι η μελέτη του αποτελεί σημαντικό κομμάτι της συγκεκριμένης εργασίας.

Σκοπός της σύνθεσης των παραπάνω δομών ήταν να μελετηθούν οι ρεολογικές τους ιδιότητες που θα οδηγήσουν σε συμπεράσματα για τη σχέση δομής-ιδιοτήτων. Στο παρελθόν έχουν παρασκευαστεί κυκλικά πολυμερή⁶ αλλά και πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας και έχουν γίνει πάνω σε αυτά ρεολογικές μελέτες. Επίσης έχει εκτενώς μελετηθεί η συμπεριφορά του διδραστικού απαρχητή στον πολυμερισμό τόσο του 1,3-βουταδιενίου όσο και του ισοπρενίου^{7,8}. Η ερευνητική συνεισφορά της παρούσας εργασίας συνοψίζεται στα τρία παρακάτω σημεία:

1. Όσο αφορά στη σύνθεση των πολυαιθυλενίων χαμηλής πυκνότητας, παρουσιάζεται μία νέα συνθετική πορεία τύπου one-pot (σε ένα αντιδραστήρα χωρίς πολλές ενδιάμεσες πορείες) ακολουθώντας τη μέθοδο πολυσυμπύκνωσης τύπου $A_2 + B_3$, κάνοντας χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού προσθήκης και των τεχνικών υψηλού κενού. Ο συνολικός χρόνος σύνθεσης, συμπεριλαμβανομένων και των διαδικασιών καθαρισμού όλων των αντιδραστηρίων, είναι περίπου μία εβδομάδα, ενώ η αντίδραση του διδραστικού πολυβουταδιενίου (A_2) με το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο (B_3), που στην ουσία οδηγεί στην παρασκευή των υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων, δεν ξεπερνά τις τρεις ώρες. Πρόκειται για μία βιομηχανικά εφαρμόσιμη μέθοδο παρασκευής η οποία πλεονεκτεί εκείνης των μεταλοκενίων αφού περιορίζει τη δημιουργία διακλαδώσεων διαφορετικής φύσης από το πολυαιθυλένιο όπως βουτενικών, αμυλικών κ.α.λ.^{9,10,11}. Από πειράματα μετρήσεων ιξώδους που έλαβαν χώρα στα εργαστήρια της βιομηχανίας Exxon Mobil, κατέστη σαφές, ότι οι υπερδιακλαδισμένες δομές που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της διατριβής εμφάνιζαν παρόμοια συμπεριφορά με χτενοειδή πολυαιθυλένια αλλά και με πολυαιθυλένια δομής βούρτσας. Μπορεί βέβαια τα τελικά προϊόντα να μην εμφανίζουν την αντίστοιχη ομοιογένεια και τις αντίστοιχες στενές κατανομές μοριακών βαρών, δεν παύουν όμως να παρουσιάζουν παρόμοια αποτελεσματικότητα, ως

πρόσθετα στο ιζώδες σε κατάσταση τήγματος, γεγονός που καθιστά την νέα αυτή συνθετική πορεία πολύ ενδιαφέρουσα.

2. Όσο αφορά στη σύνθεση των κυκλικών πολυϊσοπρενίων, η μέθοδος παρασκευής δεν αποτελεί κάτι το καινούριο. Στο παρελθόν είχαν χρησιμοποιηθεί παρόμοια αντιδραστήρια σύζευξης για την κυκλοποίηση τόσο πολυϊσοπρενίων¹² όσο πολυστυρενίων^{13a,b} αλλά και δισυσταδικών συμπολυμερών στυρενίου-βουταδιενίου¹⁴. Η επιστημονική συνεισφορά της συγκεκριμένης διατριβής συνίσταται στο γεγονός ότι η παρασκευή κυκλικών πολυϊσοπρενίων διαφόρων μοριακών βαρών (από 24.000-81.000 g/mol) σε συνδυασμό με την χρωματογραφία αλληλεπίδρασης βαθμίδωσης θερμοκρασίας (TGIC) και τη ρεολογία, άνοιξε το δρόμο για την καλύτερη ρεολογική μελέτη των κυκλικών δομών σε σχέση τόσο με το μοριακό βάρος εμπλοκών (entanglement molecular weight, M_e) όσο και με την επίδραση της παρουσίας γραμμικών προδρόμων σε μείγματα με τα κυκλικά παράγωγά τους. Η δυνατότητα αυτή δόθηκε χάρη στην TGIC¹⁵ η οποία κατέστησε εφικτό τον σχεδόν πλήρη διαχωρισμό των γραμμικών προδρόμων από τα κυκλικά παράγωγά τους (σε ποσοστό πάνω από 99%).

3. Τέλος, αναφορικά με την κινητική μελέτη του διδραστικού απαρχητή, βασιζόμενοι σε παλαιότερες μελέτες οδηγηθήκαμε στα παρακάτω καινούρια και συννάμα ενδιαφέροντα συμπεράσματα:

A) Η συγκέντρωση του απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού παίζει καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των τελικών πολυμερών. Σε υψηλές συγκεντρώσεις ($C > 7 \times 10^{-4}$ M) οι τερματισμοί από πρωτικές προσμίξεις, παρουσιάζονται σε πολύ μικρό ποσοστό, κάτω από 10%, με αποτέλεσμα τα τελικά πολυμερή να εμφανίζουν πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών ($I < 1.07$). Το αντίθετο συμβαίνει σε χαμηλές συγκεντρώσεις ($C < 6 \times 10^{-4}$ M) όπου οι τερματισμοί γίνονται πιο «σημαντικοί», με αποτέλεσμα την παρασκευή πολυμερών με διμοριακές κατανομές μοριακών βαρών.

B) Το *s*-BuOLi είναι απαραίτητο πρόσθετο για τον πολυμερισμό τόσο του ισοπρενίου όσο και του 1,3-βουταδιενίου, αφού σπάει την ισχυρή συσσωμάτωση που εμφανίζει ο απαρχητής σε σχετικά άπολο περιβάλλον

(βενζόλιο), με αποτέλεσμα να επιταχύνει την έναρξη του πολυμερισμού και να εξασφαλίζει την ομοιόμορφη ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων.

Γ) Η αναλογία $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li}$ επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη μικροδομή των παραγόμενων πολυβουταδιενίων και λιγότερο αυτή των πολυϊσοπρενίων. Για τον αποτελεσματικό πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και για την εξασφάλιση επιθυμητών ελαστομερικών ιδιοτήτων, η βέλτιστη αναλογία είναι 1.0-1.6, ενώ για του ισοπρενίου 2.0-2.2. Επίσης ακόμη και σε υψηλές αναλογίες $s\text{-BuOLi}/\text{C-Li} \sim 6$, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση της ανεπιθύμητης 3,4 μικροδομής για το πολυϊσοπρένιο, ενώ ποτέ δεν ανιχνεύτηκε η 1,2. Φαίνεται ότι η παρουσία του μεθυλίου (δότης ηλεκτρονίων) στη δομική μονάδα του ισοπρενίου εμποδίζει τη σταθεροποίηση του ανιόντος στον επόμενο άνθρακα, δυσκολεύοντας έτσι την παρασκευή 3,4 ή 1,2 πολυϊσοπρενίου.

Δ) Η παρουσία μονοδραστικών ενεργών κέντρων από τον μερικό τερματισμό ποσοστού διδραστικών μορίων στο διάλυμα πολυμερισμού είναι αναπόφευκτη, αλλά περιορίζεται αισθητά και σε ικανοποιητικό-αποδεκτό βαθμό με την χρήση της τεχνικής του υψηλού κενού, γεγονός που καθιστά την τελευταία απαραίτητη και σημαντική.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

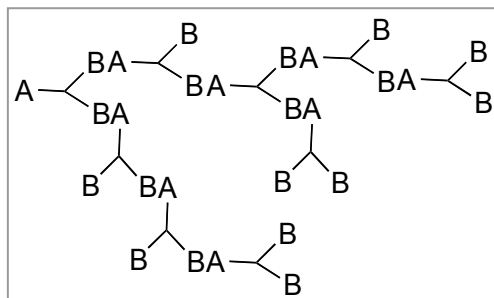
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν μία ειδική κατηγορία μακρομορίων που έχουν ως κύριο χαρακτηριστικό τον υψηλό βαθμό διακλάδωσης. Στην πραγματικότητα πρόκειται για τρισδιάστατα δενδριτικά μακρομόρια τα οποία χάρη στις ιδιαίτερες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον και από συνθετική αλλά και από άποψη εφαρμογών. Στην πραγματικότητα, διαφέρουν από τα κοινά δενδριτικά πολυμερή αφού δεν εμφανίζουν ομοιομορφία στις διακλαδώσεις τους και επιπροσθέτως διαθέτουν ελεύθερες ομάδες, που δεν έχουν αντιδράσει, στο εσωτερικό του μορίου τους. Σε αντίθεση με τα δενδριμερή (διακλαδισμένα μόρια με μικρό αριθμό ατόμων ανάμεσα στις διακλαδώσεις) αλλά και τα δενδριτικά πολυμερή (διακλαδισμένα μακρομόρια των οποίων οι διακλαδώσεις αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες) εμφανίζουν πολυδιασπορά και ανομοιομορφία τόσο στις διακλαδώσεις όσο και στη σύστασή τους. Από τη μία πλευρά τα δύο αυτά χαρακτηριστικά δυσκολεύουν την επεξεργασία τέτοιου είδους μακρομορίων, από την άλλη όμως λόγω του ότι δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα, δηλαδή λόγω απουσίας συμμετρίας στο μόριό τους, αποτελούν πολύ καλά πρόσθετα για βελτίωση διαλυτότητας αλλά και ιξώδους σε κατάσταση τήγματος¹⁶. Χρησιμοποιούνται ως υλικά σε επιστρώσεις (coatings) αλλά και στη μεταφορά φαρμάκων (drug delivery). Θεωρούνται σχετικά καινούρια κατηγορία μακρομορίων και τα τελευταία χρόνια έχουν γνωρίσει αλματώδη ανάπτυξη τόσο σε εφαρμογές στη βιομηχανία όσο και σε ερευνητικό επίπεδο. Μερικές από αυτές θα παρουσιαστούν πιο αναλυτικά σε επόμενη υποενότητα.

Ήταν μόλις το 1952, όταν ο Flory ανέφερε για πρώτη φορά ότι πολυμερή με υψηλό βαθμό διακλάδωσης μπορούν να προκύψουν από τη διαμοριακή

αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ενός μονομερούς τύπου AB_2 , το οποίο διαθέτει μία ομάδα τύπου A και δύο ομάδες τύπου B. Δεδομένου ότι αντίδραση μπορούσε να προκύψει μόνο μεταξύ των ομάδων A και B, παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον το εύρος σύστασης αλλά και κατανομής μοριακών βαρών, πολυμερών που μπορούσαν να παρασκευαστούν με τη μέθοδο αυτή. Ουσιαστικά, κατά την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ενός τέτοιου μορίου παράγονται δομές όπως αυτή που φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 2: Δομές που παράγονται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μονομερών τύπου AB_2 .

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, κάθε μόριο μπορεί να περιέχει το πολύ μία ομάδα A που δεν έχει αντιδράσει. Θα περιέχει ακριβώς μία, αν δεν λάβει χώρα ενδομοριακή συμπύκνωση, κάτι που ο Flory είχε λάβει ως παραδοχή για την πιο εύκολη μελέτη του συστήματος. Αν λοιπόν το μόριο που πολυσυμπυκνώνεται είναι τριδραστικό, τύπου A_2B , θα περιέχει επίσης $(x + 1)$ ομάδες B που δεν έχουν αντιδράσει, σε ένα μόριο που αποτελείται από x μονάδες. Στην πιο γενική περίπτωση όπου το μονομερές αποτελείται από f δραστικές ομάδες, κάθε παραγόμενο πολυμερές θα διατηρεί μία ελεύθερη ομάδα A και $(fx - 2x + 1)$ ελεύθερες ομάδες B.

Άλλη μία πολύ σημαντική παράμετρος που ο Flory εισήγαγε στην μελέτη διακλαδισμένων πολυμερών τέτοιου τύπου, αποτέλεσε η παραδοχή ότι οι ομάδες A και B έχουν ίση πιθανότητα αντίδρασης και επιπροσθέτως, ότι αυτή η πιθανότητα δεν αλλάζει καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης. Επίσης, η πιθανότητα αντίδρασης μένει ανεπηρέαστη και από το μέγεθος του μακρομορίου που αναπτύσσεται. Τέλος για την καλύτερη προσέγγιση του συστήματος θεωρήθηκε ως δεδομένη η απουσία ενδομοριακής αντίδρασης συμπύκνωσης. Με πιο απλά λόγια, θεωρήθηκε απίθανη η αντίδραση μεταξύ ομάδων A και B που ανήκουν στο ίδιο μόριο.

Αν τώρα συμβολίσουμε με α το συντελεστή διακλάδωσης, δηλαδή την πιθανότητα μία δραστική ομάδα που ανήκει σε κάποια διακλάδωση να μπορεί να αντιδράσει με κάποια άλλη, σχηματίζοντας μία νέα διακλάδωση, τότε το α σε μία αντίδραση ενός μορίου τύπου $A-R-B_{f-1}$, είναι απλά η πιθανότητα της B ομάδας να αντιδράσει. Λόγω της παραδοχής ότι όλες οι ομάδες έχουν ίση πιθανότητα να αντιδράσουν, $\alpha = p_B$, όπου p_B το κλάσμα των ομάδων B που έχουν πολυσυμπυκνωθεί. Όμως αφού έχουμε αρχικά υποθέσει ότι οι ομάδες A έχουν ίση πιθανότητα να αντιδράσουν με τις ομάδες B, ισχύει ότι θα είναι και ίσες σε αριθμό επομένως:

$$p_B (f - 1) = p_A \quad (1)$$

όπου το p_A συμβολίζει την έκταση της αντίδρασης, δηλαδή το ποσοστό των ομάδων A που έχουν αντιδράσει. Αν τώρα αντικαταστήσουμε το p_B με α και το p_A με p , η σχέση (1) παίρνει τη μορφή:

$$\alpha = p / (f - 1) \quad (2)$$

Η μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει το p είναι 1, αλλά αυτό θεωρείται απίθανο να συμβεί, αφού προϋποθέτει έκταση αντίδρασης 100% κάτι που συνήθως δεν είναι εφικτό για τέτοιου τύπου αντιδράσεις. Δεδομένου ότι η κρίσιμη τιμή για τη δημιουργία απείρου δικτύου είναι $\alpha = 1 / (f - 1)$, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι στην περίπτωση αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης μονομερών τύπου AB_2 ποτέ δεν λαμβάνεται δίκτυο (network). Ξεκινώντας με αυτό το μοντέλο, λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παραδοχές και χρησιμοποιώντας αρκετές εξισώσεις, ο Flory κατάφερε, κάνοντας μία πρωτοπόρο για εκείνη την εποχή στατιστική μελέτη, να προβλέψει κατανομές μοριακών βαρών αλλά και διακύμανση σύστασης πολυμερών, συνδέοντας το α με το βαθμό πολυμερισμού αλλά και τον αριθμό των αναπτυσσόμενων μακρομορίων. Οι παρατηρήσεις αυτές άνοιξαν το δρόμο για την παρασκευή πολυμερών με υψηλό βαθμό διακλάδωσης, αφού αποδείχθηκε ότι θα μπορούσε μέσω τέτοιου είδους αντιδράσεων και κάτω από κατάλληλες συνθήκες, να αποφευχθεί ο ανεπιθύμητος σχηματισμός πολυμερικών δικτύων.

Πριν την εμφάνιση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών η προσοχή των συνθετικών είχε συγκεντρωθεί στη σύνθεση δενδριμερών,^{16,17,18,19,20,21,22,23}

δηλαδή μεγάλων οργανικών μορίων τα οποία προέκυπταν από επαναλαμβανόμενη (iterative) προσθήκη οργανικών ουσιών (μονομερών). Τα δενδριμερή μπορεί να εμφάνιζαν συμμετρικές διακλαδώσεις αλλά η σύνθεσή τους απαιτούσε πολλά στάδια και ενδιάμεσους καθαρισμούς από παραπροϊόντα, γεγονός που τα καθιστούσε δύσχρηστα σε βιομηχανική κλίμακα. Παρουσιάστηκε λοιπόν η ανάγκη για την πιο εύκολη παρασκευή διακλαδισμένων μακρομορίων τα οποία μπορεί να μην εμφάνιζαν ιδιαίτερη ομοιογένεια στη σύσταση και στις διακλαδώσεις τους, θα διέθεταν όμως υψηλό αριθμό διακλαδώσεων που θα επέτρεπε την χρήση τους σε κάποιες εφαρμογές που το συνθετικό τμήμα για την χρήση δενδριμερών φάνταζε απαγορευτικό.

Παρά το γεγονός ότι όπως προαναφέραμε ο Flory, ήδη από το 1952, είχε ανοίξει το δρόμο για τη σύνθεση τέτοιου είδους μακρομορίων, χρειάστηκε να περάσουν 26 χρόνια για τη σύνθεση των πρώτων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών από τον Vögtle. Η σύνθεση εκείνη περιελάμβανε την χρήση αλειφατικών αμινικών μονομερών τύπου AB_2 για την παρασκευή πολυμερών τύπου καταρράκτη (*cascade polymers*) τα οποία θα χρησιμοποιούνταν ως «μοριακές τρύπες» για τη «φιλοξενία» ιόντων. Στην ουσία παρασκευάστηκαν ιοντικοί υποδοχείς μέσω αντίδρασης μεταξύ αμινών και ακρυλονιτριλίου, ακολουθούμενη από την αναγωγή των νιτριλίων του τελευταίου, σε αντίστοιχες αμίνες μέσω υδρογόνωσης.

Η σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών αποτελεί πλέον σημαντικό επίτευγμα των συνθετικών και περιλαμβάνει τις παρακάτω συνθετικές πορείες, σύντομη ανάλυση των οποίων ακολουθεί στην επόμενη υποενότητα:

1. Την βαθμιδών αναπτυσσόμενη πολυσυμπύκνωση μονομερών τύπου AB_x αλλά και μονομερών $A_2 + B_3$.
2. Τον πολυμερισμό αυτοσυμπύκνωσης βινυλικών μονομερών τύπου AB^*
3. Τέλος, τον πολυμερισμό πολλαπλών διακλαδώσεων διάνοιξης δακτυλίου λανθανόντων μονομερών τύπου $AB^{*24,25}$.

2.1.1 Συνθετικές πορείες παρασκευής υπερδιακλαδισμένων πολυμερών

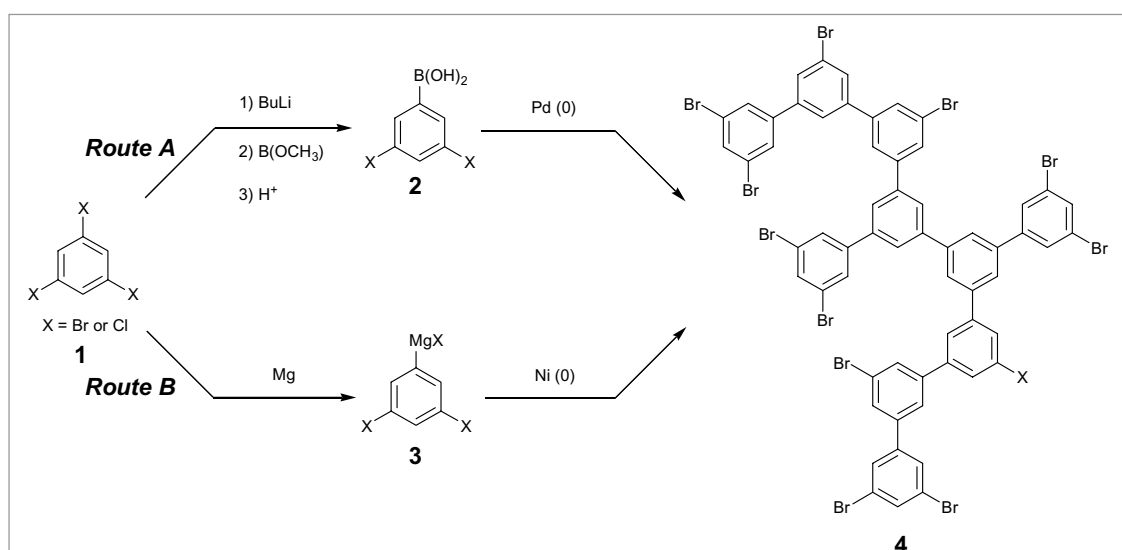
Σε αυτήν την υποενότητα θα γίνει μία σύντομη αναφορά στα είδη των συνθετικών πορειών που ακολουθούνται για την παρασκευή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος προϊόντων από πολυαμίδια, πολυεστέρες και πολυουρεθάνες ως και πολυανθρακικά. Ιδιαίτερη βάση θα δοθεί στη συνθετική μέθοδο πολυσυμπύκνωσης τύπου $A_2 + B_3$, η οποία αποτέλεσε και τη μέθοδο παρασκευής των υπερδιακλαδισμένων δομών που παρουσιάζονται σε αυτήν τη διατριβή.

2.1.1.1 Βαθμιδών αναπτυσσόμενη πολυσυμπύκνωση μονομερών τύπου AB_x , $x \geq 2$

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την πολυσυμπύκνωση σε ένα στάδιο μονομερών τύπου AB_x , όπου $x \geq 2$. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι διαθέτει τα χαρακτηριστικά του απλού βαθμιδών αναπτυσσόμενου πολυμερισμού (step-growth polymerization). Παρουσιάζει όμως αρκετά μειονεκτήματα όπως: (i) είναι αρκετά πιθανή η δημιουργία πήγματος (gel) κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, γεγονός που δυσχεραίνει τον καθαρισμό του επιθυμητού προϊόντος από παρόντα παραπροϊόντα, (ii) λόγω μεγάλης δραστηριότητας που εμφανίζουν οι ομάδες A και B είναι επίσης πιθανή η παρουσία παράπλευρων αντιδράσεων μεταξύ διαφορετικών αναπτυσσόμενων αλυσίδων (cross linking), οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία πολυμερικών δικτύων, φτωχών σε ιδιότητες και πολλές φορές αδιάλυτων σε οργανικούς διαλύτες. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η συγκεκριμένη μέθοδος δεν βρίσκει ιδιαίτερη βιομηχανική εφαρμογή, κι αυτό συμβαίνει γιατί η σύνθεση μονομερών τύπου AB_x , που αποτελεί προαπαιτούμενο για την παρασκευή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, δύσκολα εξασφαλίζεται στη βιομηχανία. Βρίσκει όμως πολλές και ποικίλες εφαρμογές σε εργαστηριακή κλίμακα, αφού το εύρος των δραστικών ομάδων που μπορούν να συνδυαστούν και να αντιδράσουν είναι αρκετά μεγάλο.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο έχουν παρασκευαστεί πολλά είδη υπερδιακλαδισμένων πολυμερών όπως πολυφαινυλένια, πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυανθρακικά, πολυαιθέρες, πολυουρίες

κ.α.λ. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι μεταξύ των ομάδων A και B λαμβάνουν χώρα πολλές και διάφορες αντιδράσεις και πολλές φορές, είναι απαραίτητη ακόμη και η παρουσία καταλυτών, είτε για την ευθεία μεταξύ τους αντίδραση ή για τη μετατροπή τους σε άλλες ομάδες που θα αντιδράσουν περαιτέρω παράγοντας υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια. Για παράδειγμα το 1990^{26,27,28} οι Kim και Webster, παρουσίασαν τη σύνθεση πολυφαινυλενίων μέσω δύο διαφορετικών πορειών. Η σύνθεσή τους περιελάμβανε την χρήση δύο συμπληρωματικών αντιδράσεων σύζευξης αρυλικών ομάδων παρουσία μετάλλων μετάπτωσης ως καταλυτών. Και στις δύο πορείες αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε ως μονομερές το 1,3,5-τριχλωρο- ή τριβρωμο-βενζόλιο. Η πρώτη συνθετική πορεία περιελάμβανε πολλαπλές αντιδράσεις σύζευξης, τύπου Suzuki, του παραγωγού του βορονικού οξέως, ενώ η δεύτερη συνθετική πορεία την παραγωγή ενός Grignard παραγωγού, ακολουθούμενη από αντίδραση σύζευξης τύπου Kumada, παρουσία του μετάλλου μετάπτωσης Ni ως καταλύτη. Οι παραπάνω συνθετικές πορείες παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυφαινυλενίων κάνοντας χρήση πολυμερισμού μονομερών τύπου AB₂ παρουσία μετάλλων μετάπτωσης ως καταλυτών μέσω δύο πορειών (Route A και Route B).

Τα χαρακτηριστικά των παραχθέντων πολυφαινυλενίων κρίθηκαν αρκετά ικανοποιητικά, δεδομένης της ανομοιογένειας της σύστασης και των διακλαδώσεων. Τα πολυμερή που προέκυψαν από την πρώτη συνθετική πορεία είχαν μοριακό βάρος 32000 g / mol (32 k, 1k = 1000 g / mol) και 1.13

κατανομή μοριακών βαρών, ενώ τα πολυμερή που προέκυψαν από τη δεύτερη συνθετική πορεία είχαν μοριακό βάρος 7.6 k και παρουσίαζαν πιο ευρείες κατανομές μοριακών βαρών μεταξύ 1.8 και 2.3. Όλα τα υπερδιακλαδισμένα μακρομόρια που προέκυψαν από τις παραπάνω πορείες εμφάνιζαν αρκετά καλή θερμική σταθερότητα και πολύ καλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες.

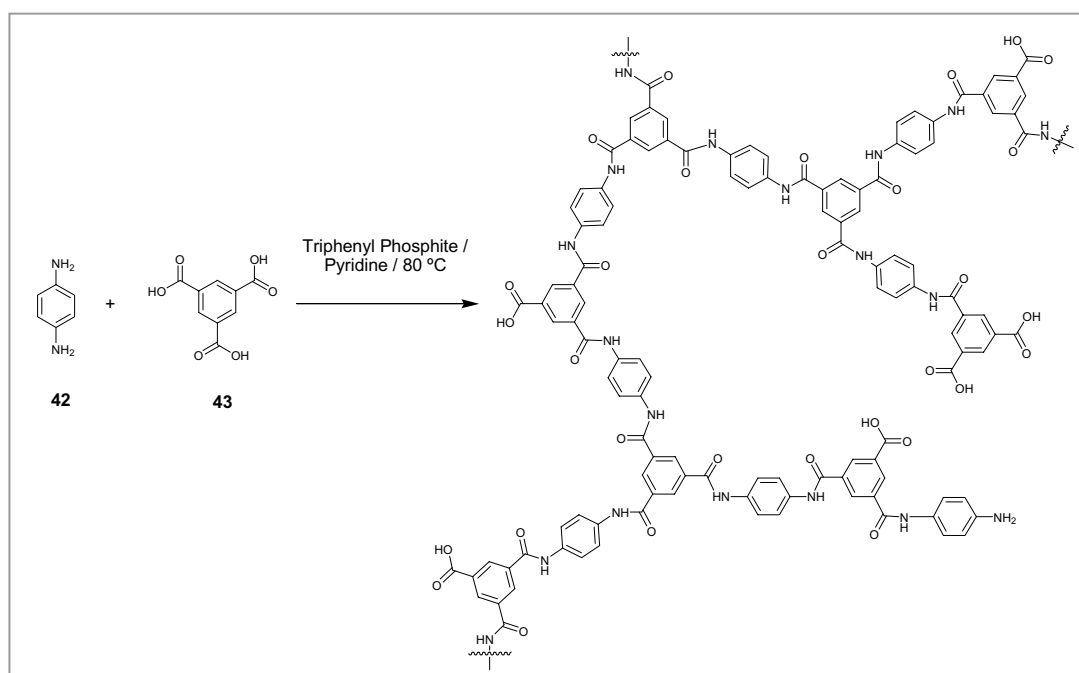
2.1.1.2 Σύνθεση Υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με τη μέθοδο $A_2 + B_3$

Στην προκειμένη συνθετική πορεία παρασκευής υπερδιακλαδισμένων δομών θα γίνει ιδιαίτερη και πιο εκτενής αναφορά αφού αποτελεί τη μέθοδο που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή.

Λόγω της περιορισμένης εμπορικής διαθεσιμότητας μονομερών τύπου AB_2 , παρουσιάστηκε η ανάγκη για την εύρεση άλλων τρόπων παρασκευής υπερδιακλαδισμένων πολυμερών κάνοντας χρήση μονομερών άλλου τύπου. Έτσι σιγά-σιγά το ενδιαφέρον των συνθετικών στράφηκε σε μεθόδους που θα παρουσίαζαν πιο εύκολη εφαρμογή στη βιομηχανία, συνδυάζοντας μονομερή τα οποία εμφάνιζαν μεγαλύτερη εμπορική διαθεσιμότητα. Οι νέες μελέτες άρχισαν να προσανατολίζονται προς τη μέθοδο παρασκευής υπερδιακλαδισμένων δομών μέσω πολυσυμπύκνωσης μονομερών τύπου A_2 και B_3 .

Η επιτυχία σύνθεσης πολυμερών μέσω αυτής της μεθόδου εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους όπως είναι η αναλογία δραστικών ομάδων, η καθαρότητα των μονομερών και του διαλύτη καθώς και η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης. Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι εύκολο να ελεγχθεί, όσο αφορά στην έκταση αντίδρασης, με αποτέλεσμα την παραγωγή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους. Αποτελεί μία σχετικά καινούρια μέθοδο παρασκευής υπερδιακλαδισμένων δομών και εμφανίζει το μειονέκτημα ότι λόγω της ανεξέλεγκτης έκτασης πολυμερισμού είναι πιθανή η δημιουργία gel (απείρου δικτύου) το οποίο προσδίδει στο πολυμερές φτωχές κι ανεπιθύμητες ιδιότητες.

Μόλις το 1999, έγινε η πρώτη αναφορά υπερδιακλαδισμένων πολυαμιδίων από τον Kakimoto και τους συνεργάτες του, με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μιας διαμίνης με ένα τριβασικό οξύ (οξύ που διαθέτει τρεις καρβοξυλικές ομάδες) στους 80 °C, παρουσία πυριδίνης και τριφαινυλο φωσφίτη ως αντιδραστηρίων συμπύκνωσης²⁹. Ο πολυμερισμός έλαβε χώρα σε πολικό περιβάλλον και τα πολυμερή που προέκυψαν εμφάνιζαν πολύ καλή διαλυτότητα σε πολικούς διαλύτες όπως το διμεθυλο φορμαμίδιο (DMF), το διμεθυλο ακεταμίδιο (DMAC), το διμεθυλο σουλφοξείδιο (DMSO) και η Ν-μεθυλο-2-πυρολιδόνη (NMP) με βαθμό διακλάδωσης περίπου 0.5.



Σχήμα 4: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένου πολυαμιδίου χρησιμοποιώντας τη συνθετική μέθοδο A₂ + B₃.

Η δεύτερη αναφορά έγινε το 2001 από τον Rannard και τους συνεργάτες του³⁰. Χρησιμοποιώντας πορείες παρόμοιες με αυτές που ακολουθήθηκαν για την παρασκευή υπερδιακλαδισμένων δομών αλειφατικών πολυεστέρων και πολυανθρακικών, κάνοντας χρήση του 1,1'-καρβονυλο-διϊμιδαζολίου (CDI) παρουσία μιας τριόλης ή τριαμίνης, παρασκεύασαν υπερδιακλαδισμένα πολυανθρακικά και πολυουρίες αντίστοιχα. Οι υπερδιακλαδισμένες δομές που προέκυψαν, εμφάνιζαν πολύ καλή διαλυτότητα στο νερό.

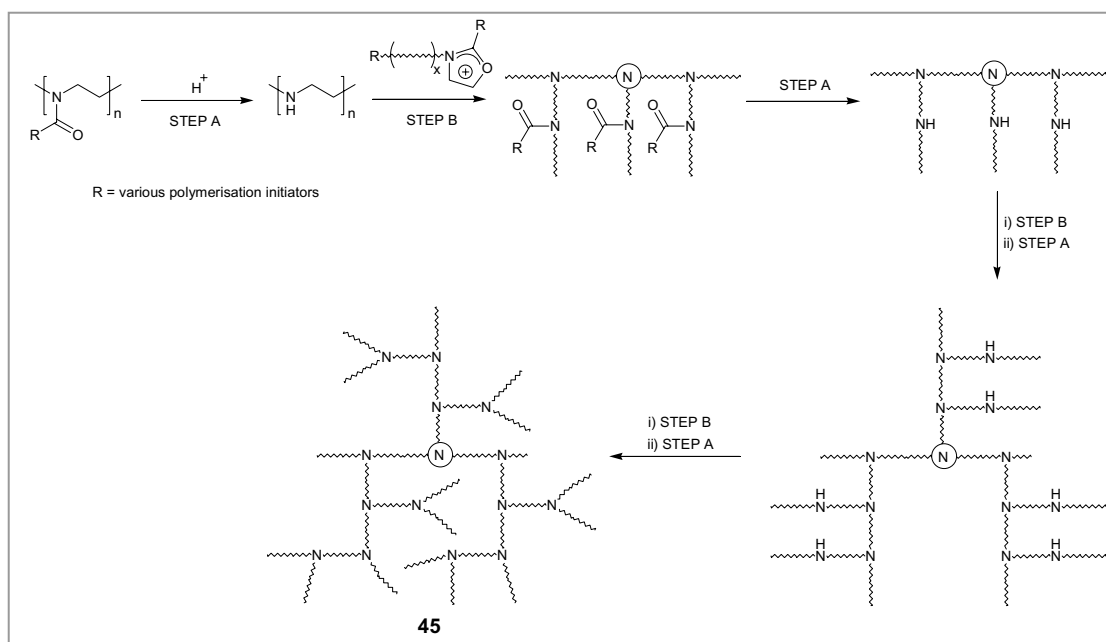
Τον ίδιο χρόνο, ακόμη μία ενδιαφέρουσα εργασία παρουσιάστηκε από τον Voigt, ο οποίος παρασκεύασε υπερδιακλαδισμένα αρωματικά πολυαμίδια

χρησιμοποιώντας ως μονομερή την παρα-φαινυλο διαμίνη και ένα τριβασικό οξύ, παρουσία τριφαινυλοφωσφίτη. Τα μακρομόρια που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν καλή διαλυτότητα σε πυκνό θειϊκό οξύ αλλά και σε πολικούς απρωτικούς διαλύτες όπως το DMF, το DMSO και το NMP, πριν την εμφάνιση gel.

2.1.1.3 Παρασκευή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με τις μεθόδους “εμβολιασμού σε” και “εμβολιασμού από”

Και οι δύο αυτές μεθοδολογίες οδηγούν στην παρασκευή πολυμερών τα οποία εμφανίζουν δομές παρόμοιες με κτενοειδή αλλά και αστεροειδή πολυμερή, όμως το πρόβλημα έλλειψης ελέγχου του πολυμερισμού παραμένει ανυπέρβλητο. Στην περίπτωση της μεθοδολογίας τύπου εμβολιασμού σε (grafting onto), τα πολυμερή που παρασκευάζονται εμφανίζουν αρκετά μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων αλλά λόγοι διαλυτότητας και στερεοχημικής παρεμπόδισης περιορίζουν τις διαστάσεις τους. Στην περίπτωση του εμβολιασμού από (grafting from), παρουσιάζεται αρκετά καλός έλεγχος όσο αφορά στην αρχιτεκτονική των πολυμερών που παράγονται.

Το 1991, ο Tomalia και οι συνεργάτες του³², δημοσίευσαν μία μεθοδολογία τύπου “grafting onto” (σχήμα 5). Η παρασκευή των πολυμερών που παρασκευάστηκαν βασίστηκε στη μέθοδο της πολυοξαζολίνης για την παρασκευή χτενοειδών τύπου comb-burst συμπολυμερών πολυ(αιθυλενιμίνη)-b-πολυ(2-αιθυλο-2-οξαζολίνη), και ομοπολυμερών πολυ-αιθυλενιμίνης.



Σχήμα 5: Σύνθεση comb-burst ομοπολυμερούς με τη μέθοδο εμβολιασμού σε.

Αντιθέτως η μεθοδολογία εμβολιασμού από (grafting from) που χρησιμοποιήθηκε από τον Fréchet και τους συνεργάτες του³³, οδήγησε στην παρασκευή διακλαδισμένων δομών με πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών. Η συνθετική πορεία περιελάμβανε το συνδυασμό του ζωντανού-ριζικού πολυμερισμού μέσω ριζών νιτροξειδίου (TEMPO) αλλά και του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (ATRP). Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το στυρένιο, ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας αλλά και *n*-βουτυλικός μεθυλεστέρας. Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν είχαν μοριακό βάρος γύρω στα 16.9 k και εμφάνιζαν κατανομές μοριακών βαρών μεταξύ 1.18 και 1.79.

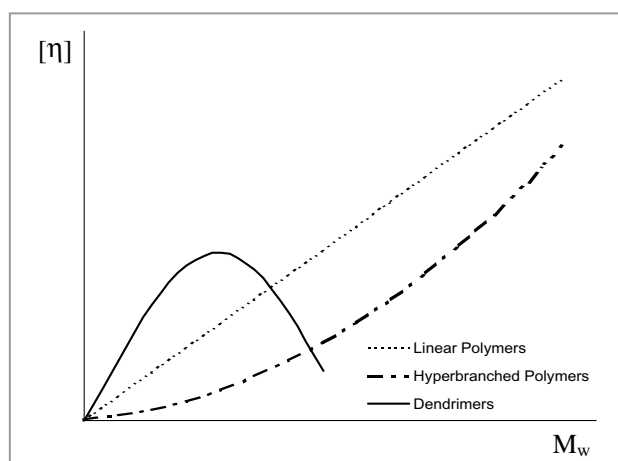
2.1.2 Φυσικές ιδιότητες υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά που εμφανίζουν τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι οι φυσικές τους ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν πολύ σημαντικά μακρομόρια στη βιομηχανία. Το χαρακτηριστικό που τα κάνει να ξεχωρίζουν, είναι το μειωμένο ιξώδες σε σχέση με τα γραμμικά ομόλογά τους, τόσο σε κατάσταση διαλύματος όσο και σε κατάσταση τήγματος^{34,35}. Το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ σε ένα αραιό διάλυμα πολυμερούς, δίνεται από την εξίσωση Mark–Houwink–Sakurada: όπου K και α σταθερές οι οποίες είναι

συγκεκριμένες για συγκεκριμένα ζευγάρια πολυμερούς-διαλύτη αλλά και για συγκεκριμένες θερμοκρασίες.

$$[\eta] = KM_w^a$$

Το εσωτερικό ιξώδες διαλύματος $[\eta]$ σε συνάρτηση με το λογάριθμο του μοριακού βάρους ($\log M_w$) πολυμερών με διαφορετικές αρχιτεκτονικές δίνεται από το παρακάτω διάγραμμα:



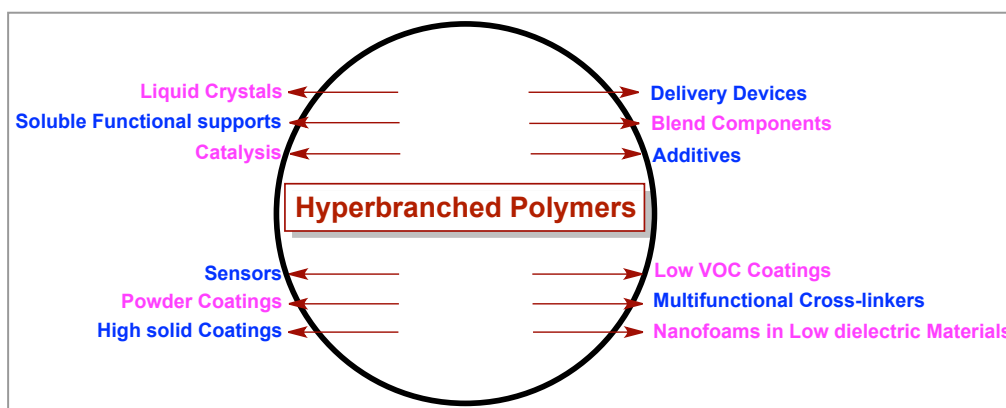
Εικόνα 1: Διάγραμμα του μοριακού βάρους M_w σε σχέση με το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ για διάφορες αρχιτεκτονικές μακρομορίων (Με καμπύλη παρουσιάζεται η εξάρτηση των δενδριμερών, με διακεκομμένη αχνή γραμμή των γραμμικών και με διακεκομμένη έντονη των υπερδιακλαδισμένων)

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, τόσο τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή όσο και τα δενδριμερή αποκλίνουν από τη σχέση Mark–Houwink–Sakurada εμφανίζοντας κατανομές Gauss. Αυτές οι κατανομές οφείλονται στις διακλαδώσεις που διαθέτουν τα δύο αυτά είδη μακρομορίων. Όσο αφορά στα δενδριμερή, μετά από κάποια οριακή τιμή μοριακού βάρους, ο όγκος τους αυξάνει κυβικά, ενώ η μάζα τους αυξάνει εκθετικά, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των γενεών (νέες διακλαδώσεις), φαινόμενο που δεν παρατηρείται σε άλλα πολυμερικά συστήματα. Στα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, η κλίση της καμπύλης εμφανίζεται μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη των γραμμικών, παρόλο που το εσωτερικό ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Γενικά στα γραμμικά πολυμερικά συστήματα, το a παίρνει τιμές μεταξύ 0.5 και 1.0, ενώ όσο αφορά στα υπερδιακλαδισμένα πολυμερικά συστήματα, παίρνει τιμές μικρότερες από

0.5, γεγονός που υποδηλώνει ότι σε κατάσταση διαλύματος, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή υιοθετούν σφαιρικές διαμορφώσεις. Το μέγιστο ιξώδες επιτυγχάνεται σε μεγάλα μοριακά βάρη όπου τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποκτούν πιο συμπαγείς σφαιρικές δομές. Όσο αφορά τώρα στην κατάσταση τήγματος, στα γραμμικά πολυμερή, λόγω παρουσίας εμπλοκών μεταξύ των αλυσίδων (entanglements), αυξάνει το ιξώδες γραμμικά με το μοριακό βάρος μέχρι μία τιμή, κι έπειτα παρατηρείται δραστική αύξηση ιξώδους που δεν ακολουθεί γραμμική εξάρτηση. Στην περίπτωση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών και δενδριμερών, λόγω απουσίας εμπλοκών, δεν παρατηρείται κάποιο παρόμοιο φαινόμενο. Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε ότι ο βαθμός διακλάδωσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Όσο πιο πολλές διακλαδώσεις εμφανίζει το μακρομόριο, τόσο πιο πολύ αυξάνει η διαλυτότητά του και μειώνεται το εσωτερικό του ιξώδες. Χάρη σε αυτές τις ξεχωριστές ιδιότητες, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται πολύ σε μίγματα (blends) για λόγους αύξησης συμβατότητας. Στην ουσία, η παρουσία τους μπορεί να παρέχει ενίσχυση διαλυτότητας, σε σχετικά μη διαλυτά πολυμερή, σε οργανικούς και μη διαλύτες.

2.1.3 Υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και εφαρμογές

Οι μοναδικές φυσικές ιδιότητες των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών τα καθιστούν πολύ σημαντικά μακρομόρια τα οποία βρίσκουν πάρα πολλές εφαρμογές τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται κάποιες από τις εφαρμογές αυτές. Παρατηρούμε ότι χρησιμοποιούνται σε υγρούς κρυστάλλους (liquid crystals), ως πρόσθετα ενίσχυσης διαλυτότητας (soluble functional supports), στην κατάλυση (catalysis), ως αισθητήρες (sensors), σε επιστρώσεις διαφόρων ειδών (coatings), ως μεταφορείς (delivery devices) ακόμη και ως συστατικά σε μίγματα, σε κατάσταση τήγματος (blend components).



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση εφαρμογών των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

(οι ελληνικοί όροι αναφέρονται στο κείμενο)

Οι εφαρμογές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Σε αυτές όπου τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε στερεή κατάσταση (bulk) και προσδίδουν ενίσχυση διαλυτότητας σε διαλύματα άλλων πολυμερών, και σε πιο προηγμένες τεχνολογίες, όπως υλικά που αποτελούν αγωγούς ιόντων (ion-conducting materials). Οι εφαρμογές που προαναφέρθηκαν, θα παρουσιαστούν παρακάτω σε δύο ξεχωριστές υποενότητες με στόχο την πιο εκτενή και καλύτερη μελέτη τους.

2.1.3.1 Εφαρμογές υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε στερεά κατάσταση (bulk)

Η χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε μίγματα με γραμμικά, σε κατάσταση τήγματος, οδήγησε στην παραγωγή νέων πολυμερικών υλικών με νέες ιδιότητες. Για παράδειγμα οι Kim και Webster ανέμιξαν υπερδιακλαδισμένα πολυφαινυλένια με γραμμικά πολυστυρένια, με συνέπεια τη βελτίωση της θερμικής σταθερότητας αλλά και του ιξώδους τήγματος, ως αποτέλεσμα της θερμικής μεταφοράς αλυσίδας. Άλλο ένα αποτέλεσμα της παραπάνω ανάμιξης ήταν η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυστυρενίου η οποία αποδόθηκε σε αντιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων (cross-linking) μεταξύ αρυλικών ομάδων.

Το 1995, ο Voit και οι συνεργάτες του³⁶ ανέμιξαν υπερδιακλαδισμένους πολυεστέρες με διάφορα γραμμικά πολυμερή όπως πολυεστέρες, πολυαμίδια

και πολυανθρακικά. Μια σειρά από πολυεστέρες με διαφορετικές ακραίες τελικές ομάδες (υδροξυ- και ακετοξυ- ομάδες) χρησιμοποιήθηκαν σε κατάσταση τήγματος. Όλα τα πολυμερή με υδρόξυ- τελικές ομάδες που χρησιμοποιήθηκαν, δημιούργησαν πλήρως ομογενή μίγματα με αντίστοιχα γραμμικά, τα οποία διέθεταν ομάδες που μπορούσαν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου, όπως πολυαμίδια και πολυεστέρες, προερχόμενους από συμπύκνωση αλειφατικών αλκοολών. Το ίδιο δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση πολυεστέρων προερχόμενων από αρωματικές αλκοόλες, που λόγω της έλλειψης ομάδων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα αντίστοιχα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, δεν παρατηρήθηκε η παραγωγή ομογενών, αλλά ανομοιογενών μιγμάτων. Αυτό το γεγονός κατέστησε σαφές ότι δεν ήταν τόσο η αρχιτεκτονική όσο η χημική υπόσταση των υπερδιακλαδισμένων δομών που οδήγησε στη δημιουργία ή μη, ομοιογενών μιγμάτων σε κατάσταση τήγματος.

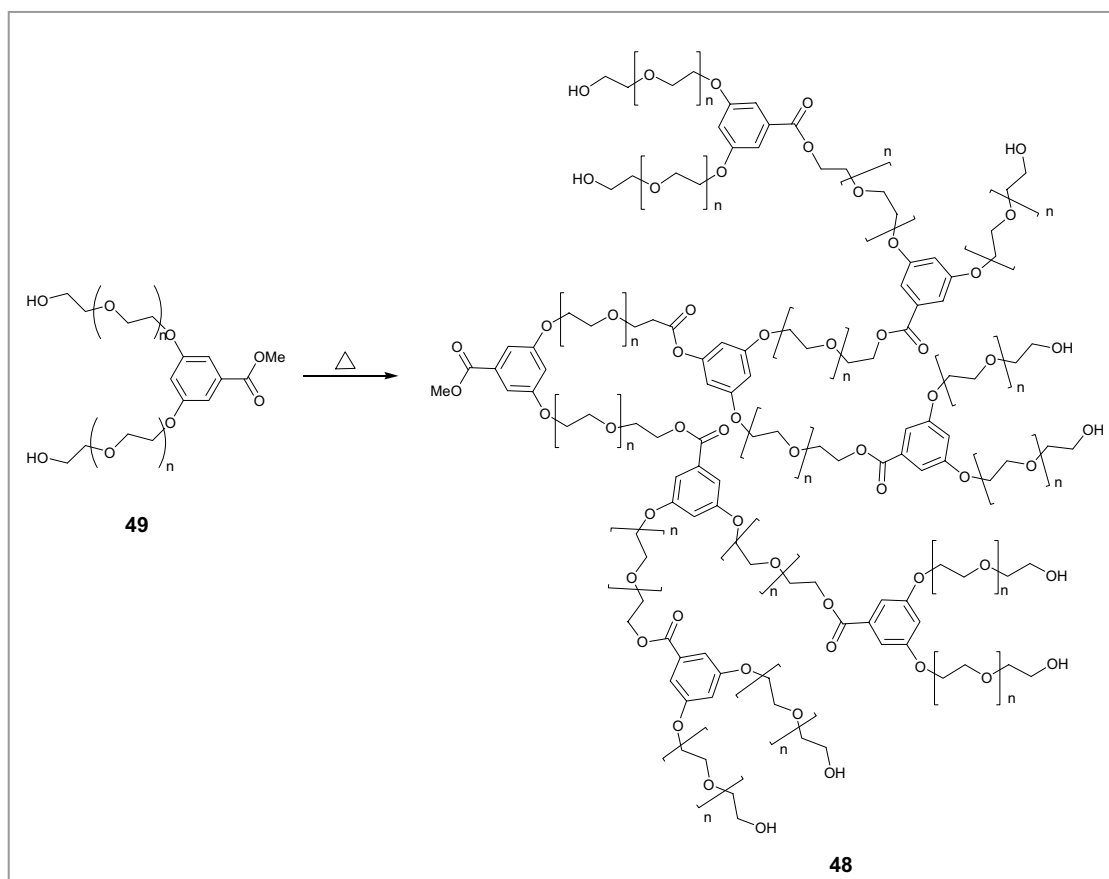
Επιπροσθέτως, η χρήση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στην επικάλυψη επιφανειών (surface coatings) έχει αρκετά μελετηθεί ιδιαίτερα σε περιπτώσεις λεπτών υμενίων (films)^{37,38}. Ο Möller, κατάφερε να σχηματίσει υπέρ λεπτά φιλμ από διακλαδισμένα δενδριτικά πολυστυρένια αντιδρώντας ζωντανά πολυστυρολίθια πάνω σε μερικώς μεθυλιωμένα πολυστυρένια. Τα φιλμ τοποθετήθηκαν πάνω σε μίκα (casting) χρησιμοποιώντας διαλύματα υπερδιακλαδισμένων πολυστυρενίων σε τολουόλιο ακολουθούμενα από ανόπτηση (annealing), σε θερμοκρασίες πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου [T_g (PS) = 100 °C]. Τα φιλμ που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν ομοιόμορφο πάχος και δεν φάνηκε να δημιουργούν ομοιόμορφες μάζες κατά τη συσσωμάτωση. Χρησιμοποιώντας τη Μικροσκοπία Δύναμης Σάρωσης (SFM), για την μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας, αποδείχθηκε ότι τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είχαν υιοθετήσει μορφολογία σκληρών σφαιρών, ανάλογη αυτής που είχαν και στο διάλυμα. Το πάχος του φιλμ αποδείχθηκε ότι είναι άμεσα εξαρτόμενο από το μοριακό βάρος αλλά και την πυκνότητα διακλάδωσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Όπως φαίνεται από τη σύντομη ανάλυση των παραπάνω εφαρμογών, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αποτελούν πολλά υποσχόμενα μακρομόρια σε

αρκετά ιδιαίτερες εφαρμογές, κάποιες από τις οποίες ως πιο ειδικές αναλύονται στην αμέσως επόμενη υποενότητα.

2.1.3.2 Ειδικές εφαρμογές υπερδιακλαδισμένων πολυμερών

Τα τελευταία χρόνια τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή δεν χρησιμοποιούνται μόνο σε εφαρμογές στερεής κατάστασης (bulk), οι οποίες αναλύθηκαν ως ένα βαθμό στην προηγούμενη υποενότητα, βρίσκουν πολλές και ενδιαφέρουσες εφαρμογές σε νέου είδους υλικά που εμφανίζουν αρκετά προηγμένες και βελτιωμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως υλικά μεταφοράς ιόντων. Πιο συγκεκριμένα ο Hawker και οι συνεργάτες του³⁹ στην εταιρεία IBM, ακολουθώντας ως πορεία σύνθεσης την πολυσυμπύκνωση τύπου AB_2 , παρασκεύασε υπερδιακλαδισμένα πολυμερή πολυαιθυλενογλυκόλης, χρησιμοποιώντας την ως μακρομονομερές, το οποίο διέθετε κλάδους πολυαιθυλενογλυκόλης ανάμεσα στους οποίους όμως παρεμβάλλονταν στο κέντρο του μορίου, αρωματικοί δακτύλιοι (σχήμα) με έναν μεθυλεστέρα να αποτελεί την Α ομάδα δραστικότητας του AB_2 .



Σχήμα 7: Σύνθεση υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενογλυκόλης ως μία νέα κατηγορία υλικών μεταφοράς ιόντων ($n = 1-5$)

Οι υπερδιακλαδισμένες πολυαιθυλενογλυκόλες, αφέθηκαν να αντιδράσουν με περχλωριώδες λίθιο, το οποίο αποτελούσε την πηγή ιόντων, κι έπειτα μελετήθηκαν τόσο η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όσο και η ικανότητα των πολυμερών αυτών στη μεταφορά ιόντων.

Οι μελέτες έδειξαν ότι οι υπερδιακλαδισμένες πολυαιθυλενογλυκόλες, λόγω του άμορφου χαρακτήρα τους, αφού δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα, αποτελούν πολύ καλούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες και αποτελεσματικούς μεταφορείς ιόντων, με αύξηση της θερμοκρασίας ή της συγκέντρωσης των ιόντων λιθίου.

Η χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών στη δημιουργία πόρων με διαστάσεις νανομέτρων (nm) (nanoporosity) επίσης μελετήθηκε στην βιομηχανία IBM, κάνοντας χρήση υπερδιακλαδισμένων πολυεστέρων οι οποίοι είχαν προέλθει από τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (Ring

Opening Polymerization, ROP) ενός παραγώγου της ε-καπρολακτόνης. Τα πολυμερή που προέκυψαν, ακολουθώντας διαδικασίες spin-coating (επικάλυψη με περιστροφή) και solvent casting (χύτευσης-επίβρεξης διαλύτη), οδήγησαν στη δημιουργία πολύ λεπτών υμενίων, πολύ καλύτερης ποιότητας και σταθερότητας, σε σχέση με αυτά που είχαν προέλθει από απλά συμπολυμερή κατά συστάδες⁴⁰. Το γεγονός αυτό ανέδειξε την καλύτερη διαλυτότητα των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών λόγω της παρουσίας πολλών διακλαδώσεων.

2.1.4 Γενικά για τα πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας (LDPE)

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene: LDPE), αποτελεί ένα θερμοπλαστικό υλικό το οποίο παράγεται από το πετρέλαιο. Ως θερμοπλαστικό θεωρείται ένα υλικό το οποίο σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες λιώνει και γίνεται τήγμα, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες παγώνει και ουσιαστικά μετατρέπεται σε ένα άκαμπτο στερεό. Για πρώτη φορά παρασκευάστηκε το 1933 από τη χημική βρετανική βιομηχανία Imperial Chemical Industries, παρουσία αρκετά υψηλών πιέσεων με πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών αιθυλενίου. Είναι ανακυκλώσιμο υλικό (no 4) και παρά την ραγδαία άνθιση των πλαστικών τα τελευταία πενήντα χρόνια, συνεχίζει να αποτελεί το κυρίαρχο προϊόν της αγοράς πλαστικών μέχρι και σήμερα. Εμφανίζει ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών. Χρησιμοποιείται σε υλικά υπολογιστών όπως κάρτες οθόνης, μονάδες σκληρού δίσκου, μονάδες οπτικού δίσκου, σε πλαστικές συσκευασίες υλικών υπολογιστών, σε δοχεία γενικής χρήσης (π.χ συσκευασίες γάλατος) και γενικότερα σε μέρη που χρειάζεται ελαστικότητα. Παρουσιάζει πολύ μεγάλη χημική αντίσταση σε οξέα, αλκοόλες, βάσεις και εστέρες, μικρότερη σε αλδεΐδες και κετόνες, ενώ ελάχιστη σε ορυκτέλαια και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες. Χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό αναφοράς (reference material). Για πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε το 1984 ως εργαλείο διάκρισης σε πρωτοπόρα *in vitro* και *in vivo* τεστ για την πιστοποίηση της ποιότητας βιοϋλικών. Ουσιαστικά χρησιμοποιήθηκε σε τεστ αιμο-συμβατότητας και βιο-συμβατότητας,

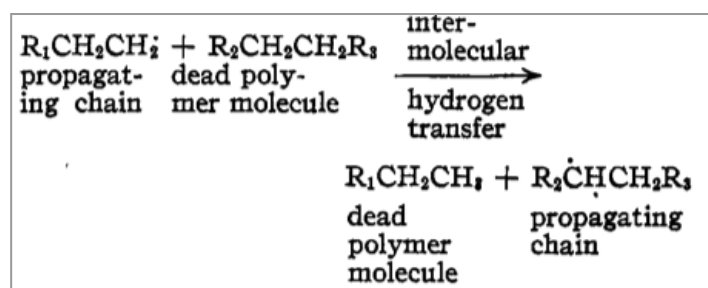
απόκρισης σε φλεγμονή αλλά και αντίδρασης ιστών παρουσία του. Φυσικά όπως είναι ευρέως γνωστό, οι μεγαλύτερες ποσότητες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας καταναλώνονται στη βιομηχανία παρασκευής σακούλας.

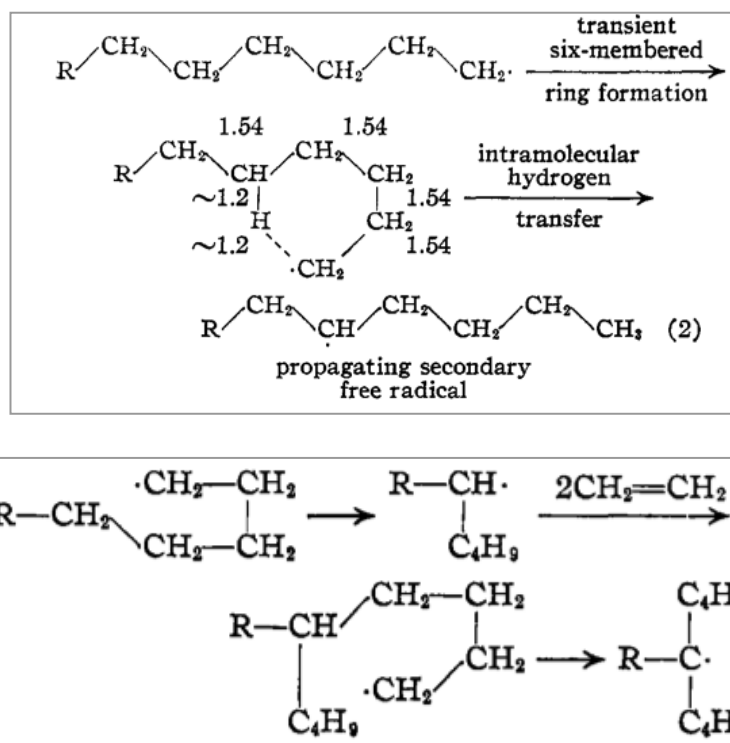
Αυτό που κάνει το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας να ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα είδη πολυαιθυλενίου είναι η παρουσία πολλών διακλαδώσεων στο μόριό του, οι οποίες εμποδίζουν το πακετάρισμά του, με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα, χαρακτηριστικό στο οποίο οφείλει και την ονομασία του.

Οι πρώτες υποψίες για την ύπαρξη διακλαδώσεων σε βινυλικά πολυμερή διατυπώθηκαν το 1935 από τους Staudinger και Schulz⁴¹ οι οποίοι παρατήρησαν ασυμφωνίες μεταξύ των ιξωδομετρικά και ωσμωτικά προσδιοριζόμενων μοριακών βαρών πολυστυρενίων τα οποία είχαν συντεθεί χρησιμοποιώντας αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι υποψίες αυτές επιβεβαιώθηκαν λίγο αργότερα το 1943 από τους Alfrey, Batovic και Mark⁴². Το 1937⁴³ ο Burk διατύπωσε την άποψη ότι ο πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα υψηλού βαθμού διακλάδωσης. Ο Flory δύο φορές, μία το 1937⁴⁴ και μία το 1947⁴⁵ απέδωσε τη δημιουργία διακλαδώσεων σε ένα μηχανισμό διαμοριακής μεταφοράς υδρογόνου μεταξύ των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων. Οι Fox και Martin ξεκίνησαν το 1940⁴⁶ τη μελέτη της δομής του πολυαιθυλενίου χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπερύθρου (IR: Infra Red). Οι μελέτες αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το πολυαιθυλένιο εμφανίζει αρκετά μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων. Σε μικρά μοριακά βάρη η αναλογία μεθυλικών ομάδων (CH_3) προς τις μεθυλενικές (CH_2) ήταν 1 προς 8, ενώ σε μεγάλα μοριακά βάρη 1 προς 100. Μάλιστα στην προαναφερθείσα εργασία τους, ανέφεραν ότι η παρουσία μεθυλικών ομάδων πιθανόν να προσδίδει στο πολυαιθυλένιο μοναδικές ιδιότητες.

Μέχρι σήμερα είναι γνωστό ότι το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας εμφανίζει υψηλό βαθμό διακλάδωσης. Αν θέλαμε να περιγράψουμε τη μοριακή του δομή θα λέγαμε ότι αυτή βρίσκεται μεταξύ ενός κτενοειδούς και ενός δενδριτικού πολυμερούς, με πολλές τυχαία κατανεμημένες διακλαδώσεις⁴⁷. Στην ουσία αποτελείται από αλυσίδες που φέρουν διακλαδώσεις, οι οποίες με τη σειρά τους φέρουν επιπλέον διακλαδώσεις

κ.ο.κ, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πολύπλοκου μακρομορίου το οποίο εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυαιθυλένια (υψηλής πυκνότητας, γραμμικό χαμηλής πυκνότητας και μεσαίας πυκνότητας) όσο αφορά στο βαθμό κρυσταλλικότητας, στο μέτρο ελαστικότητας, στην αντοχή σε εφελκυσμό άρα κατ' επέκταση, στην ευκολία επεξεργασίας. Από μελέτες που έχουν γίνει όσο αφορά στη δομή του⁴⁸, συμπεραίνει κανείς ότι αυτή αποτελείται τόσο από διακλαδώσεις μακριάς αλυσίδας (long chain branching) όσο και από διακλαδώσεις μικρής αλυσίδας (short chain branching). Ως διακλαδώσεις μακριάς αλυσίδας θεωρούνται εκείνες που αντιστοιχούν σε μοριακά βάρη μεγαλύτερα ή ίσα από το μοριακό βάρος εμπλοκών του πολυαιθυλενίου το οποίο έχει υπολογιστεί περίπου ίσο με 1000 g / mol (1 k)⁴⁹. Τα δύο αυτά διαφορετικά είδη διακλάδωσης επηρεάζουν και διαφορετικές ιδιότητες του μακρομορίου. Για παράδειγμα, η ύπαρξη διακλαδώσεων μακριάς αλυσίδας επηρεάζει το ιξώδες σε ένα διάλυμα αλλά και τις ρεολογικές ιδιότητες τήγματος, ενώ το δεύτερο είδος διακλάδωσης επηρεάζει κυρίως τη μορφολογία αλλά και την κρυσταλλικότητά του σε στερεά κατάσταση. Πλέον είναι ευρέως γνωστό, ότι τόσο βουτυλ-, αμυλ-, αιθυλ- και εξυλ- ομάδες αποτελούν τις μικρές διακλαδώσεις του πολυαιθυλενίου, ενώ οι μεγάλες αποτελούνται από εκατοντάδες άτομα άνθρακα⁵⁰. Επίσης είναι πλέον γνωστοί και οι μηχανισμοί που οδηγούν στη δημιουργία των διαφορετικών διακλαδώσεων. Οι μεγάλες διακλαδώσεις δημιουργούνται από διαμοριακή μεταφορά ατόμων υδρογόνου μεταξύ ήδη παραχθέντων αλυσίδων, ενώ οι μικρές διακλαδώσεις παράγονται με το μηχανισμό 'backbiting' (οπισθοσύνδεση)⁵¹ των αναπτυσσόμενων αλυσίδων οι οποίες φέρουν ελεύθερες ρίζες (σχήμα 8).





Σχήμα 8: Αντιδράσεις που οδηγούν σε διακλαδώσεις μακρίας και κοντής αλυσίδας.

Ο μηχανισμός φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα μέσω μιας ενδομοριακής μεταφοράς υδρογόνου μέσα στην ίδια αλυσίδα, και μέσω του σχηματισμού πενταμελούς ή εξαμελούς δακτυλίου παράγονται ρίζες σε δευτεροταγή άτομα άνθρακα αυτής. Με την προσθήκη νέων μορίων αιθυλενίου δημιουργούνται πρωτοταγείς ελεύθερες ρίζες κι έτσι με αυτόν τον τρόπο οδηγούμαστε στη δημιουργία διακλαδώσεων μικρού μήκους.

Άλλος μηχανισμός που οδηγεί σε τέτοιου είδους διακλαδώσεις είναι αυτός που απεικονίζεται στο παραπάνω σχήμα (σχήμα 8). Φαίνεται ότι δύο μικρού μήκους αλυσίδες μπορούν να παραχθούν από το ίδιο άτομο άνθρακα. Με την προσθήκη μορίων αιθυλενίου δημιουργούνται τριτοταγείς ρίζες, οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στο σχηματισμό διακλαδώσεων μικρού μήκους⁵².

2.1.4.1 Πορείες πολυμερισμού του αιθυλενίου

Το αιθυλένιο με συντακτικό τύπο $CH_2=CH_2$, είναι αέριο και αποτελεί μία πολύ σταθερή ένωση η οποία δεν πολυμερίζεται εύκολα. Για τον πολυμερισμό του είναι απαραίτητη η χρήση καταλυτικών συστημάτων. Από το συντακτικό του

τύπο, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι πολυμερίζεται με πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών, αφού δεν διαθέτει τις ομάδες που θα μπορούσαν να σταθεροποιήσουν κατιόν ή ανιόν, κάτι που θα επέτρεπε τον πολυμερισμό του, κατιοντικά ή ανιοντικά αντίστοιχα. Για πρώτη φορά παρασκευάστηκε 1930 από την βρετανική εταιρία ICI, χρησιμοποιώντας πολύ υψηλές πιέσεις (1000-3000 bar) αλλά και αρκετά υψηλές θερμοκρασίες (80-300°C) παρουσία μικρής ποσότητας οξυγόνου (<10ppm). Η χρήση όμως τόσο υψηλών θερμοκρασιών αλλά και πιέσεων, τόσο πρακτικά όσο και ενεργειακά, αποτελούσε ζήτημα της εποχής, κι έτσι οι συνθετικοί αναζήτησαν άλλες μεθόδους παρασκευής με όχι και τόσο απαιτητικές συνθήκες. Ο πλέον σύγχρονος τρόπος παρασκευής του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας βασίζεται στη χημεία συμπλόκων (coordination chemistry). Στην πραγματικότητα μεταλλοκενικοί καταλύτες ζirkονίου (Zr) ή αφνίου (Hf) κατά τον πολυμερισμό αιθυλενίου ή κατά το συμπολυμερισμό αιθυλενίου με α-ολεφίνες, οδηγούν στο σχηματισμό πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας χωρίς να υπάρχει ανάγκη για εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών ή πιέσεων^{53,54,55,56}. Τα μεγάλα μειονεκτήματα των προαναφερθέντων τρόπων σύνθεσης είναι τόσο η έλλειψη καλού ελέγχου της κατανομής μοριακών βαρών αλλά και της θέσης των διακλαδώσεων, όπως επίσης και η παρουσία διακλαδώσεων διαφορετικών ειδών που φυσικά οδηγεί σε ανομοιογένεια σύστασης, άρα σε φτωχότερες ιδιότητες αφού η απόκριση του μακρομορίου σε διάφορες εξωτερικές επεμβάσεις δεν γίνεται ομοιόμορφα. Η ανάγκη για παραγωγή αντίστοιχων μακρομορίων που να εμφανίζουν όμως μεγαλύτερη χημική ομοιογένεια και στενότερες κατανομές μοριακών βαρών, οδήγησε στην χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού, έμμεσα όμως, αφού απευθείας δεν μπορεί να πολυμεριστεί το αιθυλένιο ανιοντικά. Στην ουσία, πολυμερίζεται ανιοντικά το 1,3-βουταδιένιο κι έπειτα με τη βοήθεια της χημείας σιλανίων⁵⁷ παρασκευάζονται αντίστοιχα διακλαδισμένα μακρομόρια τα οποία σε ένα τρίτο στάδιο μετατρέπονται σε διακλαδισμένα πολυαιθυλένια με καταλυτική υδρογόνωση. Φυσικά οι δομές που παράγονται δεν είναι πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας, μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν ως πρότυπα για την βελτίωση των ιδιοτήτων βιομηχανικά παραγόμενων πολυαιθυλενίων. Στην ίδια λογική κινείται και η σύνθεση, τύπου one-pot, που παρουσιάζεται στη συγκεκριμένη διατριβή, η οποία θεωρείται καινοτόμος και βιομηχανικά πολλά υποσχόμενη.

2.1.4.2 Πολυαιθυλένια Χαμηλής Πυκνότητας και Ρεολογία

Αναλυτική αναφορά στην επιστήμη της Ρεολογίας θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο, εκτενώς μάλιστα, αφού οι ρεολογικές μετρήσεις αποτελούν σημαντικό κομμάτι αυτής. Για λόγους όμως καλύτερης κατανόησης του ρόλου που διαδραματίζουν οι διακλαδώσεις στη ρεολογική συμπεριφορά του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, θα αναφέρουμε κάποια δυναμικά μεγέθη η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη για να κατανοήσουμε τη ρεολογική συμπεριφορά αυτών των πολύπλοκων μακρομορίων.

Είναι ευρέως γνωστό ότι τα πολυμερή ανήκουν σε μία μεγάλη κατηγορία υλικών που ονομάζονται ιξωδοελαστικά. Ουσιαστικά εμφανίζουν ελαστικές αλλά και ιδιότητες ροής. Μέτρο της ελαστικής τους συμπεριφοράς αποτελεί το $G'(\omega)$, το οποίο στην ουσία αναφέρεται στην αποθήκευση ενέργειας λόγω ελαστικότητας (elastic storage modulus), ενώ μέτρο της ιξώδους συμπεριφοράς ενός πολυμερούς αποτελεί το $G''(\omega)$, το οποίο περιγράφει την ενέργεια που χάνεται κατά τη ροή (dynamic loss energy modulus).

Ένα αρκετά κοινό ρεολογικό πείραμα που δίνει πληροφορίες για τη δυναμική συμπεριφορά ενός πολυμερούς, είναι η εφαρμογή τάσης και η μελέτη της απόκρισης του πολυμερούς στην τάση αυτή. Σε ένα νευτώνειο ρευστό όπως είναι το μέλι, σε μεγάλο εύρος τάσεων, το ιξώδες παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο από την τάση που εφαρμόζεται σε αυτό. Τα πολυμερή όμως αποτελούν μη νευτώνεια υλικά, γι' αυτό και εμφανίζουν εντελώς διαφορετική απόκριση στην εφαρμογή ενός εύρους τάσεων. Σε χαμηλές τάσεις το ιξώδες τους μοιάζει αρχικά ανεπηρέαστο, ενώ όσο προχωράμε σε υψηλότερες τάσεις το ιξώδες αρχίζει και μικραίνει, ένδειξη της ιξωδοελαστικής φύσης τους (shear thinning).

Όσο αφορά τώρα στα πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας, ένας καλός τρόπος για να βγάλουμε συμπεράσματα για το πόσο και πώς η ύπαρξη διακλαδώσεων επηρεάζει τη ρεολογική συμπεριφορά τους, είναι η σύγκριση των ρεολογικών τους δεδομένων με πολυαιθυλένια που δεν φέρουν διακλαδώσεις, όπως για παράδειγμα το γραμμικό πολυαιθυλένιο υψηλής

πυκνότητας (High Density Polyethylene: HDPE), το οποίο εμφανίζει ελάχιστο ως αμελητέο ποσοστό διακλαδώσεων στο μόριό του. Από μελέτες που έγιναν το 1970 από τους Mendelson, Bowles, και Finger⁵⁸ εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

A) Σε χαμηλές τάσεις, το διακλαδισμένο πολυμερές παρουσίαζε υψηλότερο ιξώδες σε σχέση με το γραμμικό ομόλογό του, παρόμοιου μοριακού βάρους και συγκρίσιμης κατανομής μοριακών βαρών. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ύπαρξη επιπλέον εμπλοκών (μπλέξιμο των αλυσίδων-entanglements) που προέκυψαν από τις διακλαδώσεις του.

B) Σε υψηλές τάσεις, οι εμπλοκές που δημιουργούνται από τις διακλαδώσεις συνεισφέρουν λιγότερο ως καθόλου στη ροή του διακλαδισμένου πολυμερούς, με αποτέλεσμα αυτό να εμφανίζει μικρότερο ιξώδες σε σχέση με το γραμμικό, αφού το πρώτο υιοθετεί διαστάσεις μικρού σπειράματος.

Γ) Για το διακλαδισμένο πολυμερές, η ενέργεια ενεργοποίησης είναι υψηλή και μικραίνει με την αύξηση της τάσης, ενώ για το γραμμικό πολυμερές είναι χαμηλή και δεν δείχνει να επηρεάζεται από την εφαρμογή τάσης.

Δ) Τέλος, φαίνεται η αύξηση της θερμοκρασίας να μειώνει τις εμπλοκές που προέρχονται από τις διακλαδώσεις, αφού η κινητικότητα των αλυσίδων λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση των εμπλοκών από τις γραμμικές και πιο ελεύθερες κινητικά αλυσίδες.

2.2 Κυκλικά Πολυμερή

2.2.1 Σύνθεση Κυκλικών Πολυμερών

Ήταν το 1962, όταν οι Fiers και Sinsheimer⁵⁹ διατύπωσαν την παρακάτω παρατήρηση:

«Με καθίζηση ταχύτητας, σε κατάλληλους διαλύτες, δύο εμφανώς διαφορετικά είδη DNA μπορούν να παρασκευαστούν από τον βακτηριοφάγο τύπου φX174. Το γρηγορότερο S₁, το οποίο παρουσιάζεται και σε μεγαλύτερη

αναλογία, και το πιο αργό S_2 , παρασκευάστηκαν κάτω από τέτοιες συνθήκες που να αποκλείεται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου. Τόσο με την χρήση της παγκρεατικής δεοξυριβονουκλεάσης όσο και με θερμική απενεργοποίηση, αποδείχθηκε ότι το S_2 αποτελεί προϊόν της πρώτης αποσύνθεσης του S_1 , προερχόμενο από κατάτμηση της αλυσίδας του, χωρίς την παραμικρή μεταβολή στο μοριακό του βάρος. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι με νέα κατάτμηση του S_2 , που εμφανίζεται εξίσου πιθανή με αυτή του S_1 , παράγονται τυχαία κομμάτια DNA. Αυτά τα αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν με την παραδοχή ότι το S_1 αποτελεί ένα κυκλικό μόριο του οποίου η κυκλοποίηση οφείλεται στην παρουσία σταθερού δεσμού, ενώ το S_2 αποτελεί το γραμμικό ομόλογό του, το οποίο προέρχεται από διάνοιξη του πρώτου».

Από τη στιγμή εκείνη, απέκτησε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η σύνθεση συνθετικών πολυμερών με σχήμα κύκλου. Δεδομένου ότι πολλές φορές οι συνθετικοί επιστήμονες αντλούν από την φύση ιδέες για την παρασκευή συνθετικών μορίων με βελτιωμένες ιδιότητες, αφού τα προϊόντα της φύσης παρουσιάζουν συμμετρία και τελειότητα, ξεκίνησε η προσπάθεια για παρασκευή κυκλικών πολυμερών με στόχο τη μελέτη των ιδιοτήτων τους και την ανίχνευση της συμπεριφοράς τους τόσο σε διάλυμα όσο και σε κατάσταση τήγματος. Λόγω του γεγονότος ότι η παρούσα διατριβή δεν συνεισέφερε τόσο στο συνθετικό αλλά κυρίως στον τομέα προσδιορισμού των ιδιοτήτων των κυκλικών πολυμερών, δεν θα γίνει εκτενής αναφορά σε όλες τις συνθέσεις κυκλικών που έχουν λάβει χώρα μέχρι σήμερα. Θα αρκεστούμε στην παρουσίαση και αναφορά κάποιων αρκετά καινοτόμων συνθετικών πορειών μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος.

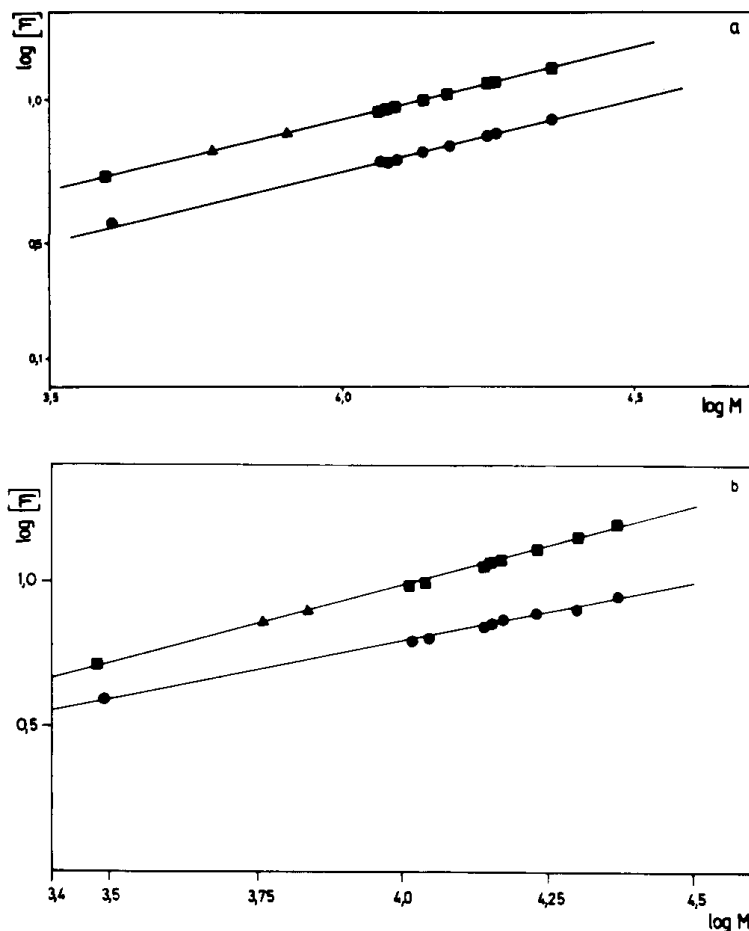
Ήταν μόλις το 1965⁶⁰, τρία χρόνια δηλαδή μετά την ανακάλυψη του κυκλικού DNA, όταν ο Jan H. van den Henden ανέφερε τη σύνθεση κυκλικών πολυδιμεθυλοσιλοξανών, με θέρμανση οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνης παρουσία υδροξειδίου του καλίου. Τα μίγματα της αντίδρασης αποκαταλύθηκαν και τερματίστηκαν παρουσία τριμεθυλοχλωροσιλυλο-πυριδίνης, κι ακολούθως κλασματοποιήθηκαν με τη βοήθεια χρωματογραφίας αέριας φάσης (v.p.c: vapor phase chromatography) και διαπέρασης πήγματος (gpc: gel permeation chromatography). Η παρασκευή των κυκλικών αυτών πολυμερών αποτέλεσε την πρώτη πειραματική επιβεβαίωση της εξίσωσης

Jacobson-Stockmayer (1), όσο αφορά στην αναλογία πιθανοτήτων σχηματισμού κύκλων ή γραμμικών πολυσυμπυκνωμάτων σε σχέση με το μοριακό βάρος του γραμμικού πρόδρομου μορίου, τη συγκέντρωση διαλύματος κυκλοποίησης και το είδος του διαλύτη:

$$P_c / P_2 = (3 / 2 \pi \langle r^2 \rangle)^{3/2} \times 1 / N_A [C^*] \quad (1)$$

όπου, P_c και P_L οι πιθανότητες κυκλοποίησης και δημιουργίας γραμμικών πολυσυμπυκνωμάτων αντίστοιχα, $\langle r^2 \rangle$ το μέσο τετράγωνο της από άκρο σε άκρο απόστασης της πολυμερικής αλυσίδας που πρόκειται να κυκλοποιηθεί, N_A ο αριθμός Avogadro και $[C^*] = C / M$, όπου C η συγκέντρωση των μακρομορίων σε g/mL και M το μοριακό βάρος σε g/mol του γραμμικού πολυμερούς που πρόκειται να κυκλοποιηθεί.

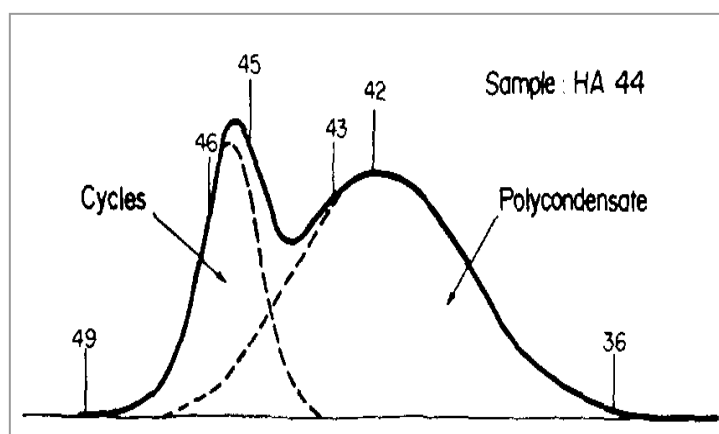
Το 1980, οι Geiser και Höcker⁶¹ παρουσίασαν τη σύνθεση κυκλικών πολυστυρενίων κάνοντας χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού προσθήκης και των τεχνικών υψηλού κενού. Χρησιμοποιώντας ως διδραστικό απαραίτητο το νάτριο ναφθαλίνη, πολυμέρισαν στυρένιο σε διαλύτη τετραϋδροπυράνιο (THP). Το νάτριο χρησιμοποιήθηκε αντί του λιθίου ως αντισταθμιστικό κατιόν, αφού εμφάνιζε μικρότερη πιθανότητα για διεξαγωγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων ανταλλαγής αλογόνου-μετάλλου, λόγω του ότι έχει μικρότερο μέγεθος από το λίθιο. Ακολούθως, έλαβε χώρα η κυκλοποίηση του διδραστικού δινάτριο πολυστυρενίου στον ίδιο διαλύτη, τερματίζοντας τον πολυμερισμό με το διδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης α,α'-παρα-διχλωροξυλένιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε αυστηρά ισομοριακές ποσότητες με το ζωντανό πολυστυρένιο. Βασιζόμενοι σε πειράματα χρωματογραφίας αλλά και ιξωδομετρίας, ανακάλυψαν ότι ο λόγος εσωτερικού ιξώδους των κυκλικών προς τα αντίστοιχα γραμμικά ήταν: $[\eta]_r / [\eta]_l = 0.65$, σε κυκλοεξάνιο (θ-διαλύτης για το πολυστυρένιο) στους 34.5 °C. Επίσης, πειράματα ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 25 °C, ανέδειξαν την άμεση σχέση του λόγου εσωτερικού ιξώδους κυκλικών προς γραμμικά με το μοριακό βάρος $0.56 < [\eta]_r / [\eta]_l < 0.76$ (εικόνα 2).



Εικόνα 2: Σχέσεις εσωτερικού ιξώδους-μοριακού βάρους για κυκλικά (μαύρες τελείες) και γραμμικά (μαύρα τρίγωνα και τετράγωνα) α) σε κυκλοεξάνιο στους 34.5 °C και β) σε τολουόλιο στους 25 °C.

Τον ίδιο χρόνο, ο Rempp και οι συνεργάτες του⁶² παρασκεύασαν κυκλικά πολυστυρένια χρησιμοποιώντας πάλι διδραστικό πολυστυρένιο που είχε προέλθει από τον πολυμερισμό του στυρενίου με νάτριο ναφθαλίνιο, σε μίγμα τετραϋδροφουρανίου-βενζολίου αυτήν την φορά, κάτω από αδρανείς συνθήκες αργού. Η αντίδραση κυκλοποίησης έλαβε χώρα σε μίγμα διαλυτών τετραϋδροφουρανίου-βενζολίου (1/1 v/v) και τετραϋδροφουρανίου-κυκλοεξανίου (1/1 v/v). Ως αντιδραστήριο σύζευξης χρησιμοποιήθηκε το α,α'-παρα-διχλωρο ξυλένιο και η συγκέντρωση πολυστυρενίου στο διάλυμα κυκλοποίησης ήταν 1% w/v. Παρατηρήθηκε, ότι η απόδοση σε κυκλικό πολυστυρένιο αυξήθηκε, σε μικρό όμως ποσοστό, παρουσία του κυκλοεξανίου, κάτι που απέδωσαν στο γεγονός ότι το κυκλοεξάνιο είναι κακός διαλύτης για το πολυστυρένιο με αποτέλεσμα να διευκολύνει την κυκλοποίηση

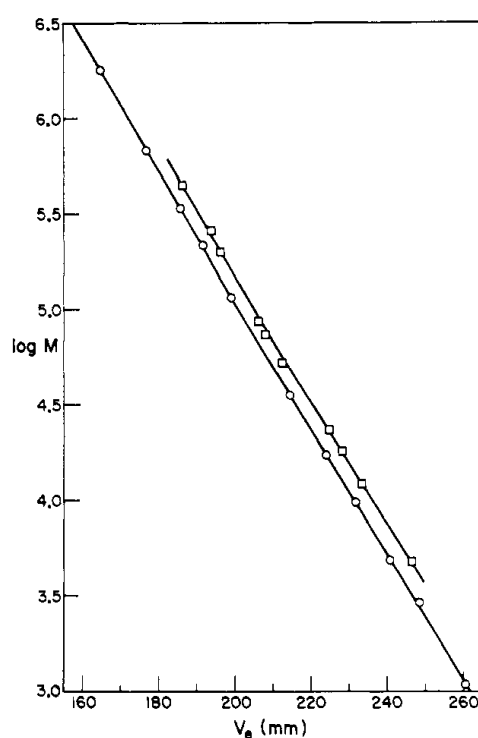
του τελευταίου, λόγω μικρότερης έκτασης της πολυμερικής αλυσίδας στο διάλυμα άρα και μικρότερων αποστάσεων μεταξύ των ομάδων που έπρεπε να αντιδράσουν για να κυκλοποιηθεί το διδραστικό πρόδρομο μακρομόριο. Στο χρωματογράφημα που απεικονίζει την πορεία κυκλοποίησης (εικόνα 3), παρατηρήθηκαν εκτός από το γραμμικό πρόδρομο διδραστικό πολυστυρένιο, πολυσυμπυκνώματα, κυκλικά πολυστυρένια ίσου μοριακού βάρους αλλά και κυκλικά πολυστυρένια διπλάσιου μοριακού βάρους από το γραμμικό πρόδρομο, τα οποία αποδόθηκαν στην κυκλοποίηση αλυσίδων που είχαν, λόγω πολυσυμπύκνωσης, διπλάσιο μοριακό βάρος από το αρχικό μακρομόριο.



Εικόνα 3: Χρωματογράφημα αντίδρασης κυκλοποίησης πολυστυρενίου

Τα κυκλικά πολυμερή που είχαν συντεθεί μέχρι εκείνη τη στιγμή, μειονεκτούσαν στο γεγονός ότι ήταν μικρού μοριακού βάρους, γύρω στις 25000 g/mol (25 k). Σε τόσο μικρά μοριακά βάρη δεν ήταν εφικτή η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων μακρίας αλυσίδας με αποτέλεσμα η ανάγκη για τη σύνθεση πολυμερών χαμηλής πολυδιασποράς και μεγάλου μοριακού βάρους να φαντάζει επιτακτική. Στα πλαίσια αυτά, το 1983, οι Roovers και Torogowski παρασκεύασαν κυκλικά πολυστυρένια χρησιμοποιώντας το νάτριο ναφθαλίνιο ως διδραστικό απαρχητή για τον πολυμερισμό του στυρενίου, σε THF, και ως αντιδραστήριο σύζευξης το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο σε ισομοριακές ποσότητες ως προς το ζωντανό γραμμικό πρόδρομο. Για την παρασκευή δειγμάτων χαμηλής πολυδιασποράς χρησιμοποίησαν τις τεχνικές του υψηλού κενού. Τα μοριακά βάρη των κυκλικών πολυστυρενίων που

παρασκευάστηκαν κυμαίνονταν από 5 ως 450 k. Από τη μελέτη αυτή βρέθηκε ότι τα γραμμικά με τα αντίστοιχου μοριακού βάρους κυκλικά πολυμερή, μπορούσαν να διαχωριστούν σε ικανοποιητικό βαθμό με τεχνικές κλασματικής καταβύθισης. Η καθαρότητα των κυκλικών πολυστυρενίων μελετήθηκε με υπερφυγοκέντρηση, σε συνδυασμό με χρωματογραφικές μεθόδους (grc). Η εργασία αυτή αποτέλεσε ένα πολύ σημαντικό βήμα στην προσπάθεια μελέτης των ιδιοτήτων των συνθετικών πολυμερικών κύκλων, τόσο λόγω της παρασκευής πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους όσο και λόγω του γεγονότος ότι, σε αντίθεση με τα κυκλικά πολυμερή της φύσης (DNA), τα οποία εμφάνιζαν περιορισμούς κίνησης λόγω παρουσίας ομάδων αρκετά μεγάλου όγκου, τα πρώτα θα εμφάνιζαν πιο εύκαμπτες δομές και θα έδιναν τη δυνατότητα για καλύτερη ρεολογική μελέτη των πολυμερικών κύκλων γενικότερα. Στην ίδια εργασία, έγινε επίσης αναφορά στη σχέση όγκου έκλουσης και μοριακού βάρους των κυκλικών πολυστυρενίων και των αντίστοιχων γραμμικών προδρόμων τους (εικόνα 4).



Εικόνα 4: Γραφική παράσταση της εξάρτησης του όγκου έκλουσης V_e με το λογάριθμο του μοριακού βάρους $\log M_w$, για γραμμικά (πρώτη από αριστερά γραμμή) και κυκλικά πολυστυρενία.

Από την παραπάνω εικόνα, φαίνεται ότι οι γραμμές που δίνουν την εξάρτηση του όγκου έκλυσης (V_e) σε σχέση με το λογάριθμο του μοριακού βάρους ($\log M_w$) γραμμικών και κυκλικών πολυμερών είναι παράλληλες. Η σχέση φαινομενικού (M_{ring})_{app} με το πραγματικό μοριακό βάρος M_{ring} κυκλικών πολυστυρενίων βρέθηκε:

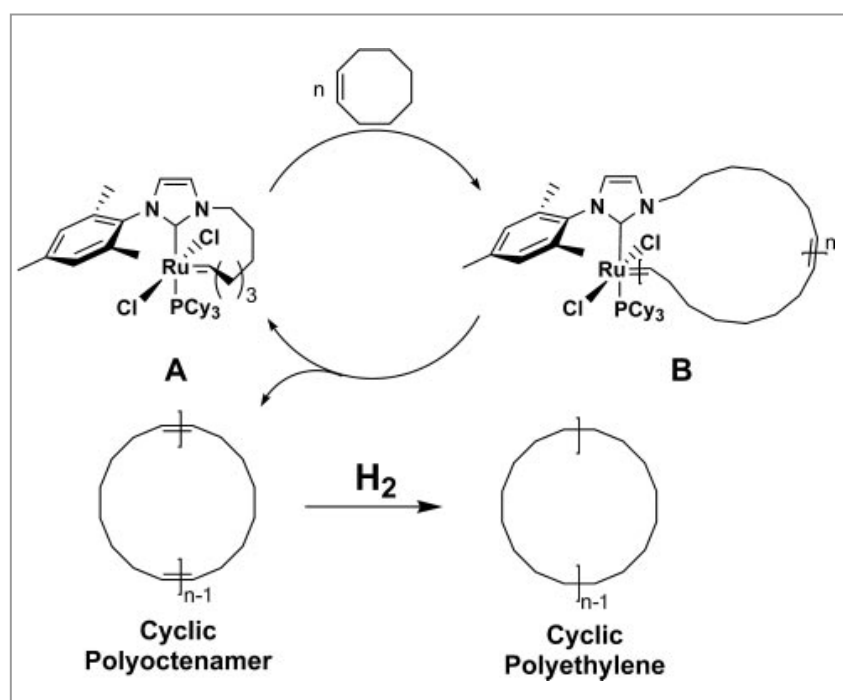
$$(M_{ring})_{app} = 0.71 M_{ring}$$

Επίσης από πειράματα ιξωδομετρίας που έγιναν σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 35 °C, επιβεβαιώθηκαν οι τιμές που είχαν πρωτοαναφερθεί στις εργασίες που προαναφέραμε. Ο λόγος $[\eta]_r / [\eta]_l$ βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 0.66 και 0.68. Έτσι δειλά-δειλά, είχε ανοίξει ο δρόμος για τη μελέτη του τρόπου χαλάρωσης των κυκλικών δομών που μέχρι τότε παρέμενε ανεξιχνίαστος.

Το 1988, οι Roovers και Toporowski⁶³ παρασκεύασαν κυκλικά πολυβουταδιένια χρησιμοποιώντας ως απαρχηγή το κάλιο ναφθαλίνιο σε μίγμα διαλυτών τετραϋδροφουρανίου-εξανίου για την παρασκευή του διδραστικού πολυβουταδιενίου στους 0 °C. Ακολούθως έλαβε χώρα η αντίδραση κυκλοποίησης σε κυκλοεξάνιο, στην ίδια θερμοκρασία με την αντίδραση πολυμερισμού, παρουσία του διμεθυλοδιχλωροσιλανίου ως αντιδραστήριου σύζευξης. Τα μοριακά βάρη που παρασκευάστηκαν άγγιζαν τα 250 k, αρκετά μεγάλα για μελέτη ρεολογικών ιδιοτήτων μακριάς αλυσίδας, αν σκεφτεί κανείς ότι το μοριακό βάρος μεταξύ εμπλοκών (M_e : Molecular weight between entanglements) για το πολυβουταδιένιο ήταν γύρω στα 2.75 k αντί για 18 k, τιμή που αντιστοιχούσε στο μοριακό βάρος μεταξύ εμπλοκών του πολυστυρενίου. Το μειονέκτημα της μεθόδου ήταν το υψηλό ποσοστό 1,2 βινυλικής μικροδομής του πολυβουταδιενίου (~62%), το οποίο προήλθε από τον πολυμερισμό του βουταδιενίου στο σχετικά πολικό τετραϋδροφουράνιο, ποσοστό που επηρεάζει αρκετά τον τρόπο χαλάρωσης του πολυμερούς αφού αλλάζει την ελαστικότητά του λόγω παρουσίας αρκετών βινυλικών αλυσίδων που μοιάζουν με διακλαδώσεις (στην ουσία αποτελούσαν πλευρικές ομάδες). Ανεξάρτητα όμως από αυτό το γεγονός, αποτέλεσε μία συνθετική πορεία που άνοιξε το δρόμο για την παρασκευή κυκλικών πολυδιενίων τα οποία λόγω των μικρών μοριακών βαρών που εμφάνιζαν μεταξύ των εμπλοκών, θα

βοηθούσαν στην καλύτερη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων πολυμερών μακρίας αλυσίδας.

Το 2002, παρουσιάστηκε από τους Grubbs και συνεργάτες⁶⁴ μία νέα συνθετική μέθοδος κυκλικών πολυμερών κατά την οποία τα άκρα της αναπτυσσόμενης αλυσίδας παρέμεναν συμπλεγμένα σε ένα κυκλικό σύμπλοκο μετάλλου, σε όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτούσε σε σχέση με τις προαναφερθείσες, στο γεγονός ότι δεν υπήρχε ανάγκη τόσο για τη σύνθεση γραμμικών προδρόμων όσο και για μεγάλη αραιώση στο διάλυμα κυκλοποίησης. Επίσης παρασκευάστηκαν πολυμερή σε σχετικά μεγάλες ποσότητες σε σχέση με το παρελθόν και σε μοριακά βάρη ασύλληπτα μεγάλα, της τάξης των 1400 k (πάνω από ένα εκατομμύριο). Η συνθετική πορεία οδήγησε στη σύνθεση κυκλικών πολυαιθυλενίων και παρουσιάζεται αναλυτικά στο παρακάτω σχήμα:



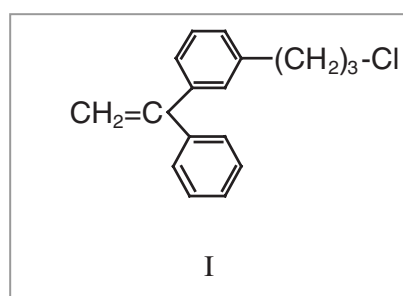
Σχήμα 9: Συνθετική πορεία παρασκευής κυκλικών πολυαιθυλενίων μέσω πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου παρουσία κυκλικού συμπλόκου Ru.

Κατά τη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε, το κυκλικό σύμπλοκο Ru αφέθηκε να αντιδράσει σε στερεή (bulk) κατάσταση ή και σε διάλυμα, με το cis-κυκλοοκτένιο (cis-cyclooctene) στους 40 °C. Έπειτα από επαρκή

προσθήκη μονομερούς, μετά από 12 ώρες, έλαβε χώρα τερματισμός και καταβύθιση του πολυμερούς σε ακετόνη ή μεθανόλη. Το πολυμερές, κυκλικό πολυοκτανένιο, συλλέχθηκε με απλή διήθηση. Ακολούθησε υδρογόνωση για την αναγωγή των διπλών δεσμών, προς παρασκευή του κυκλικού πολυαιθυλενίου. Οι κατανομές μοριακών βαρών των πολυμερών που συντέθηκαν κυμαίνονταν γύρω στο 2.0. Δεν χρειάστηκε περαιτέρω καθαρισμός του κυκλικού προϊόντος και οι ποσότητες που παρασκευάστηκαν ήταν μεγαλύτερης κλίμακας σε σχέση με τις μέχρι τότε συνθέσεις. Συγκρίνοντας τα εσωτερικά ιξώδη κυκλικών πολυοκτανενίων με τα αντίστοιχα γραμμικά τους, οι λόγοι βρέθηκαν κοντά στο 0.4, υποδηλώνοντας ότι οι κυκλικές δομές παρουσιάζονταν πολύ πιο συμπιεσμένες και συμπαγείς σε σχέση με τις γραμμικές ίδιου μοριακού βάρους. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στη σύγκριση των αντίστοιχων γυροσκοπικών ακτίνων, ο λόγος των οποίων βρέθηκε:

$$\langle R_g^2 \rangle_{\text{cyclic}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linear}} \sim 0.5.$$

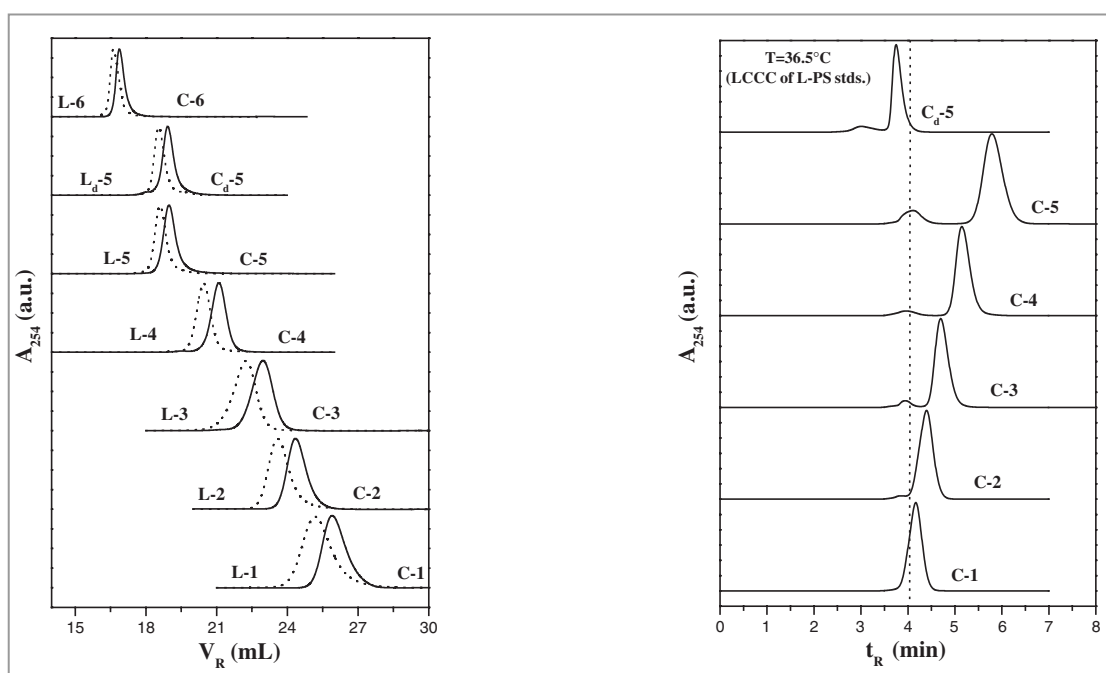
Το 2005⁶⁵ έλαβε χώρα ακόμη μία σχετικά κενोटόμος σύνθεση κυκλικού πολυστυρενίου από τους Takano και συνεργάτες. Χρησιμοποιώντας κάλιο ναφθαλίνιο, πολυμέρισαν στυρένιο σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο. Έπειτα πρόσθεσαν διφαινυλο αιθυλένιο στα δύο ανιοντικά άκρα των διδραστικών αλυσίδων και τερμάτισαν την αντίδραση με το αντιδραστήριο 1-[3-(3-χλωρο-προπυλο)φαινυλο]-1-φαινυλο αιθυλένιο (σχήμα 10).



Σχήμα 10: 1-[3-(3-χλωρο-προπυλο) φαινυλο]-1-φαινυλο αιθυλένιο

Όλες οι διαδικασίες έλαβαν χώρα κάτω από συνθήκες υψηλού κενού, σε γυάλινες κλειστές συσκευές, καθαρισμένες με κανονικό βουτυλο-λίθιο. Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν υποβλήθηκαν σε τρεις διαδοχικές καταβυθίσεις, σε κρύα μεθανόλη, προς εκδίωξη της περίσσειας του διφαινυλοαιθυλενίου αλλά και του αντιδραστήριου τερματισμού (I).

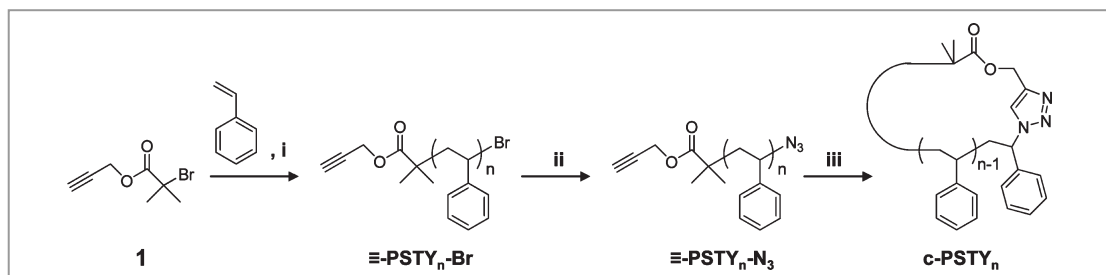
Ακολούθησε πολύ καλή ξήρανση του πολυμερούς με τη διαδικασία freeze-drying (εκδίωξη υγρασίας μέσω παγώματος και διαδοχικής εξάχνωσης με ταυτόχρονο σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος). Έπειτα, το απαλλαγμένο από υγρασία πολυμερές επαναδιαλυτοποιήθηκε σε τετραϋδροφουράνιο, υπό κενό, προστέθηκε πάλι κάλιο ναφθαλίνιο και έλαβε χώρα η κυκλοποίηση σε αραιό διάλυμα. Τέλος, με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid Chromatography at Critical Conditions), έλαβε χώρα διαχωρισμός των κυκλικών από τα γραμμικά πρόδρομά τους, αλλά και από γραμμικά ή κυκλικά παράγωγα πολυσυμπύκνωσης διαφορετικού μοριακού βάρους. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται ο πολύ καλός διαχωρισμός που επετεύχθη από τη συγκεκριμένη επιστημονική ομάδα.



Εικόνα 5: 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 εκλούνται στον ίδιο χρόνο ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος.

Άλλη μία προτοπόρος σύνθεση, όσο αφορά στην παρασκευή κυκλικών πολυμερών, παρουσιάστηκε από τους Monteiro και συνεργάτες το 2010⁶⁶.

Κάνοντας χρήση του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization), ξεκινώντας από απαρχητή που διέθετε μία αλκυνική ομάδα στο απέναντι άκρο από το βρώμιο, παρασκεύασαν γραμμικά πολυστυρένια τα οποία φυσικά διατηρούσαν στα άκρα τους τις αρχικές ομάδες του απαρχητή. Έπειτα ακολούθησε η μετατροπή του βρωμίου σε αζίδιο και τέλος έλαβε χώρα η κυκλοποίηση του γραμμικού τελεχειλικού πολυστυρενίου παρουσία CuBr και PMDETA σε τολουόλιο (σχήμα 11).

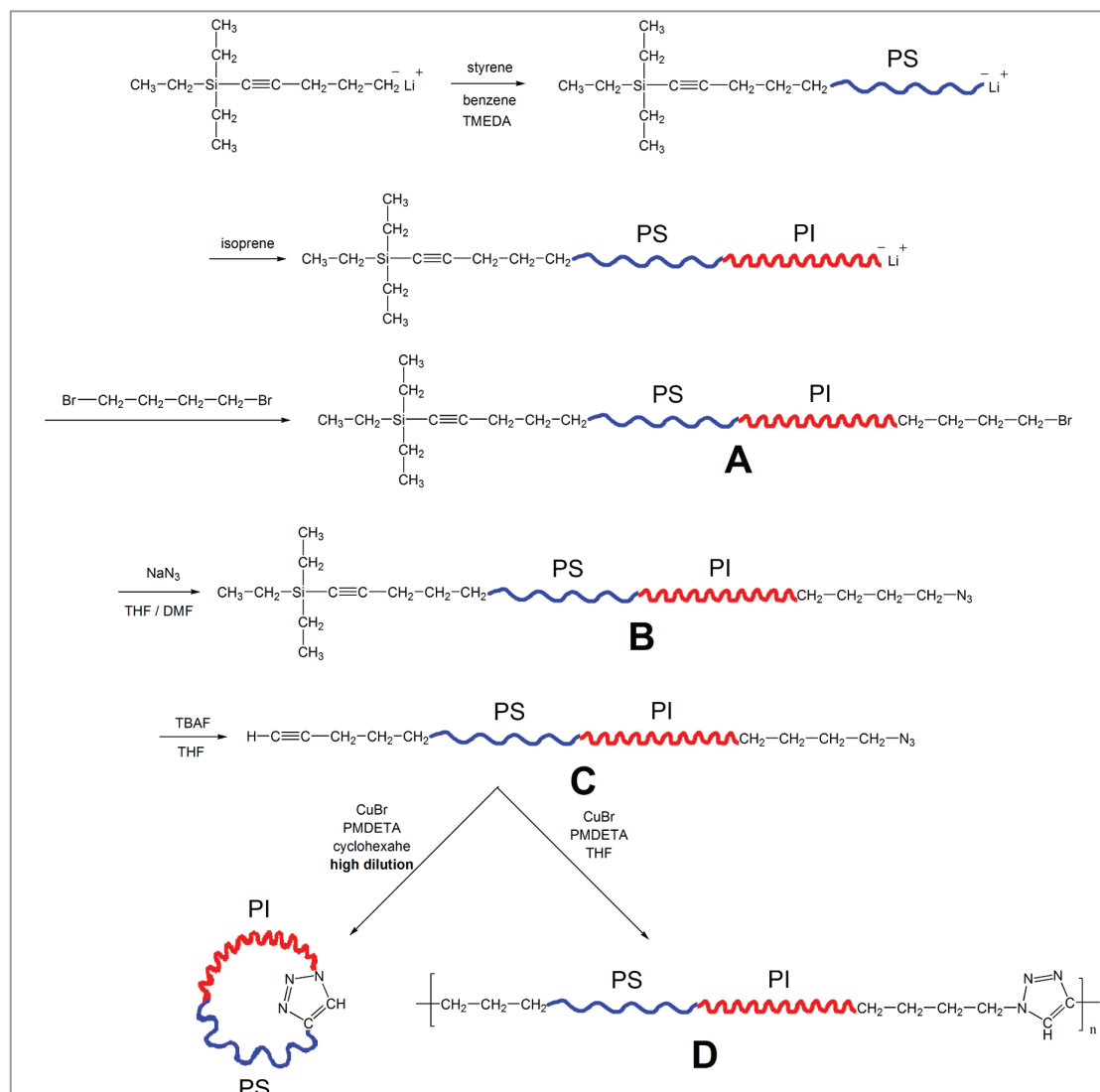


Σχήμα 11: Συνθετική πορεία παρασκευής κυκλικού πολυστυρενίου με συνδυασμό ATRP και click αντίδρασης μεταξύ ακραίων ομάδων αλκυνίου και βρωμίου παρουσία Cu.

Το μειονέκτημα της μεθόδου ήταν ότι τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν πολύ μικρά μοριακά βάρη (< 15 k). Παρόλα αυτά αποτέλεσε μια πολλά υποσχόμενη συνθετική μέθοδο στον τομέα παρασκευής κυκλικών πολυμερών. Ως πλεονεκτήματα της μεθόδου μπορούν να αναφερθούν ο μικρός χρόνος αντίδρασης κυκλοποίησης και η απουσία ανάγκης για χρήση πολύπλοκων τεχνικών υψηλού κενού, αφού οι αντιδράσεις κυκλοποίησης έλαβαν χώρα κάτω από αδρανείς συνθήκες αργού, δίνοντας τη δυνατότητα για μεγαλύτερη αραίωση του διαλύματος κυκλοποίησης που θα αύξανε την πιθανότητα σχηματισμού κυκλικού μακρομορίου σε σχέση με τα γραμμικά πολυσυμπυκνώματα (εξίσωση Jacombson-Stockmayer).

Παρόμοιας λογικής ήταν και η σύνθεση που έλαβε χώρα στο εργαστήριό μας από τους Τουρή και Χατζηχρηστίδη το 2011⁶⁷ με τη διαφορά ότι οι τελευταίοι χρησιμοποίησαν συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού και χημείας click, γεγονός που εξασφάλισε την παρασκευή πολυμερών με μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών και καλύτερη χημική ομοιογένεια. Οι συνθετικές πορείες παρασκευής κυκλικών δισυσταδικών πολυστυρενίου-b-πολυϊσοπρενίου σε μεγάλη αραίωση, και αντίστοιχων πολυσυσταδικών

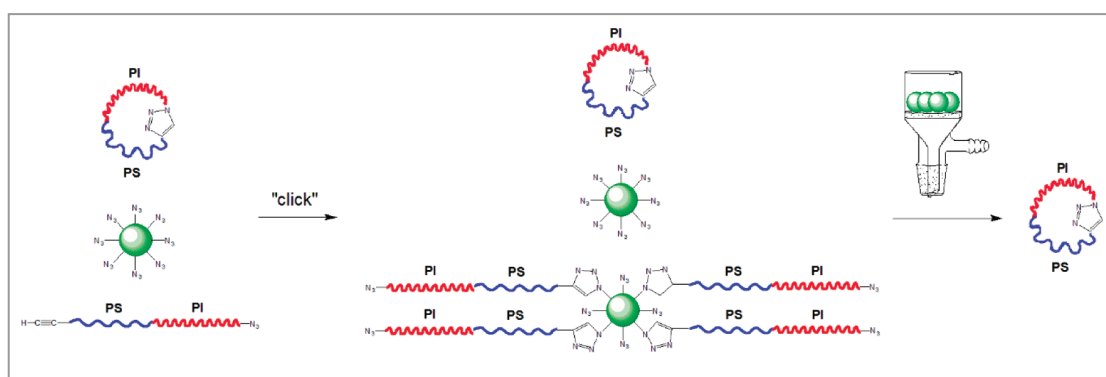
(multiblock) σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυμερούς παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 12: Σύνθεση κυκλικών δισυσταδικών και γραμμικών πολυσυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυϊσοπρενίου με συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού και χημείας click.

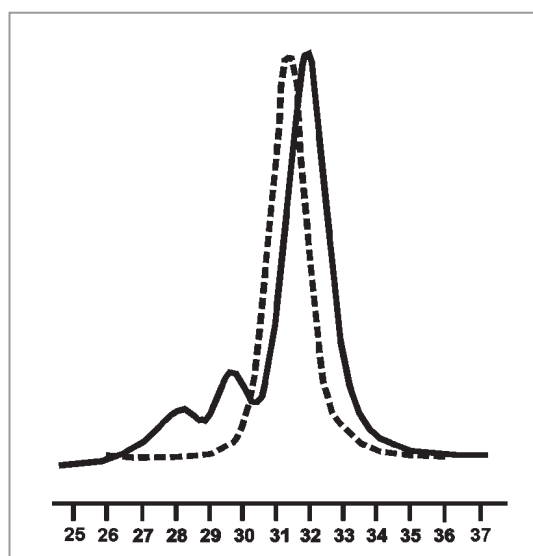
Η σύνθεση περιλαμβάνει αρχικά το διαδοχικό ανιοντικό πολυμερισμό στυρενίου και ισοπρενίου, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το 5-τριαιθυλσιλυλο-4-πεντυνυλ-λίθιο, παρουσία της τριμεθυλο-αιθυλενο-διαμίνης (TMEDA) η οποία εξασφαλίζει τη γρήγορη έναρξη του πολυμερισμού, αφού ο συγκεκριμένος απαρχητής εμφανίζει στο βενζόλιο υψηλό βαθμό συσσωμάτωσης. Έπειτα ακολουθεί ο τερματισμός του ζωντανού δισυσταδικού συμπολυμερούς με το αντιδραστήριο 1,4-διβρωμο-βουτάνιο

προς παρασκευή του α-ακετυλενο-ω-βρωμο-(πολυστυρένιο-b-πολυϊσοπρενίου). Σε ένα επόμενο στάδιο, η ομάδα του βρωμίου μετατρέπεται σε αζίδιο, κι ακολούθως λαμβάνει χώρα η κυκλοποίηση με αντίδραση click, τύπου Diels-Alder, μεταξύ της ακετυλενικής ομάδας και του αζιδίου, αφού πρώτα έχει προηγηθεί η αποπροστασία της πρώτης με το αντιδραστήριο TBAF (τετραβουτυλοαμωνιακού φθοριδίου). Σε μεγάλη αραιώση ($< 6 \times 10^{-5} \text{ g / mL}$) παρασκευάστηκαν κυκλικά δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-b-πολυϊσοπρενίου, ενώ σε υψηλή συγκέντρωση πολυμερούς ($\sim 5.3 \times 10^{-2} \text{ g / mL}$) παρασκευάστηκαν γραμμικά πολυσυσταδικά συμπολυμερή (multiblock) πολυστυρενίου-b-πολυϊσοπρενίου. Η σύνθεση αυτή αποτέλεσε μια αρκετά σημαντική επιστημονική συνεισφορά του εργαστηρίου μας στην παρασκευή κυκλικών πολυμερών, αφού η κυκλοποίηση έλαβε χώρα σε αδρανείς συνθήκες αργού αποφεύγοντας την χρήση υψηλού κενού, που για τόσο μεγάλες αραιώσεις εγκυμονεί πολλούς κινδύνους. Πολύ εύστοχος ήταν και ο τρόπος καθαρισμού των κυκλικών παραγώγων από τα γραμμικά πρόδρομά τους. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η πορεία καθαρισμού:



Σχήμα 13: Διαχωρισμός των δισυσταδικών κυκλικών συμπολυμερών από τα γραμμικά πρόδρομα παρουσία ρητίνης.

Ο καθαρισμός των κυκλικών συμπολυμερών από τα αντίστοιχα γραμμικά έλαβε χώρα παρουσία μιας ρητίνης Merrifield, πλούσιας σε ομάδες αζιδίου για την εξασφάλιση click αντίδρασης μεταξύ των ομάδων οι οποίες δεν είχαν κυκλοποιηθεί. Με απλή διήθηση, η οποία ακολούθησε την αντίδραση της ρητίνης με το διάλυμα πολυμερούς, ελήφθη πολυμερές του οποίου το χρωματογράφημα παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6: Χρωματογράφημα τελικού δισυσταδικού κυκλικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-*b*-πολυϊσοπρενίου (μαύρη συμπαγής γραμμή) και γραμμικού προδρόμου (διακεκομμένη γραμμή), έπειτα από την αντίδραση με τη ρητίνη Merrifield, η οποία ακολουθήθηκε από απλή διήθηση. Οι δύο κορυφές αριστερά της βασικής (συμπαγής μαύρη γραμμή) αντιστοιχούν σε κυκλικά διπλάσιου και τριπλάσιου μοριακού βάρους αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω χρωματογράφημα, εκτός από τα κυκλικά ίσου μοριακού βάρους με τα γραμμικά πρόδρομα, παρατηρήθηκε και η παρουσία κυκλικών με διπλάσιο και τριπλάσιο μοριακό βάρος (οι δύο κορυφές αριστερά με μαύρη συμπαγή γραμμή) οι οποίες οφείλονται σε γραμμικά πολυσυμπυκνώματα διπλάσιου και τριπλάσιου μοριακού βάρους που τελικά κυκλοποιήθηκαν.

2.2.2 Ρεολογία και Κυκλικά Πολυμερή

2.2.2.1 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 στη 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 ασκείται⁶⁸.

Η χρησιμότητα πολλών υλικών στην καθημερινή ζωή βασίζεται στη ρεολογική τους συμπεριφορά και πολλοί χημικοί προσπαθούν να παρασκευάσουν και να τροποποιήσουν υλικά έτσι ώστε αυτά να διαθέτουν επιθυμητή υφή αλλά και συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες. Προϊόντα όπως η μους σοκολάτα ή το αφρόλουτρο ντους, τα οποία διαθέτουν αφρώδη υφή, προκαλούν ενδιαφέρον στους χημικούς τόσο σε επαγγελματικό επίπεδο όσο και σε καθαρά επιστημονικό, όσο αφορά στην φυσική τους περιέργεια για αναζήτηση του είδους των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων τέτοιων ουσιών.

Η μελέτη του ιξώδους (αντίσταση του υγρού στη ροή) για ουσίες όπως το νερό, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, είναι αρκετή για να πάρουμε πληροφορίες για την ροή του, κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει με ουσίες όπως το κέτσαπ, του οποίου το ιξώδες μειώνεται για παράδειγμα με την ανακίνηση του μπουκαλιού συσκευασίας του. Υπάρχουν δύο πολύ σημαντικά σημεία στα οποία πρέπει να σταθεί κανείς μελετώντας τις ρεολογικές ιδιότητες των διαφόρων υλικών, είτε αυτά είναι μικρά μόρια, όπως για παράδειγμα απλά υγρά (κυκλοεξάνιο), είτε πολυμερικά υλικά, δηλαδή μεγαλύτερα και πολύπλοκότερα συστήματα (πολυβουταδιένιο):

Το πρώτο σημαντικό σημείο είναι η μελέτη και γνώση των διαμοριακών δυνάμεων, δηλαδή των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ διαφορετικών μορίων του ίδιου μορίου, οι οποίες ελέγχουν και καθορίζουν την φυσική συμπεριφορά των διαφόρων ουσιών. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα μόριο τόσο πιο πολλές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται σε αυτό μεταξύ των επιμέρους μορίων του, και άρα το κάνουν να συμπεριφέρεται διαφορετικά κατά την εφαρμογή κάποιας δύναμης σε σχέση με ένα μικρότερο και λιγότερο πολύπλοκο μόριο μικρού μοριακού βάρους.

Το δεύτερο και εξίσου σημαντικό σημείο είναι η μεγάλη σημασία που δίνεται στον χρόνο παρατήρησης αυτής της παραμόρφωσης. Ο σύνδεσμος μεταξύ

των δύο, προκύπτει από τη δομή του μορίου ή της ουσίας, και είναι συνέπεια των δυνάμεων και του χρόνου που διατίθεται για αλλαγές στη μικροδομή κατά την κίνηση, που με τη σειρά της προκύπτει από την ύπαρξη θερμικής ή μηχανικής ενέργειας.

Πριν περάσουμε όμως σε πιο λεπτομερή αναφορά των αρχών που διέπουν την ρεολογία, κρίνουμε σκόπιμο να αναφερθούμε σε κάποιες βασικές έννοιες και ορισμούς, η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη για την κατανόηση αυτού του τόσο μεγάλου πεδίου.

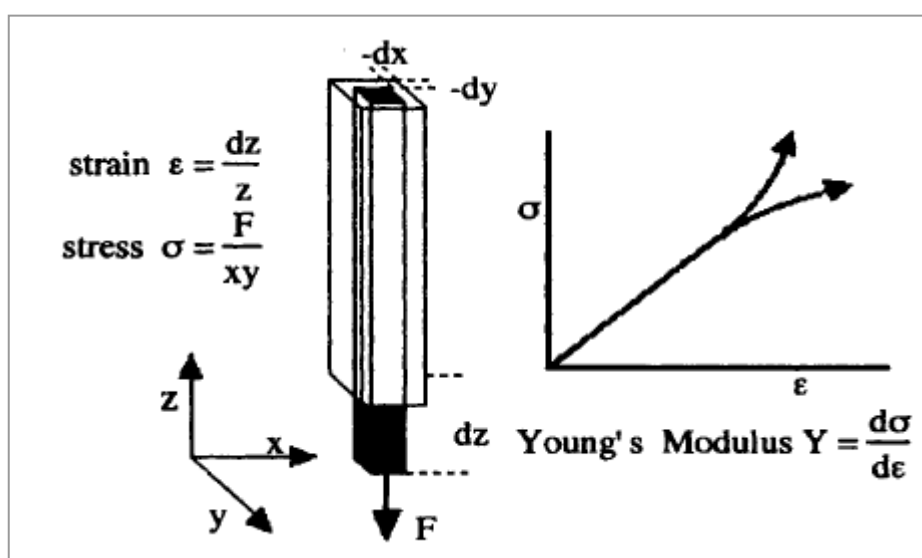
2.2.2.2. Ορισμοί Μηχανικών Μεγεθών

Με τον όρο *τάση* (stress), ορίζεται η πίεση που ασκείται σε κάποιο υλικό και έχει ως αποτέλεσμα την μερική ή ολική παραμόρφωσή του. Δεδομένου ότι η πίεση δίνεται από το πηλίκο της δύναμης που ασκείται σε μία επιφάνεια προς την επιφάνεια αυτή, γίνεται εύκολα κατανοητό ότι η τάση μετριέται σε μονάδες N/m^2 (Pascal) στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI). Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη τάσης: Η τάση έκτασης (extensional stress), η οποία προκαλείται για παράδειγμα όταν κρεμάσουμε κάποιο βάρος σε ένα σύρμα, και η τάση διάτμησης, η οποία ουσιαστικά παράγεται όταν ένα κομμάτι χαρτί γλιστράει σε μία κολλώδη επιφάνεια με την επίδραση μιας δύναμης που εμείς εφαρμόζουμε, μέχρι το χαρτί να καταλάβει την επιθυμητή θέση.

Με τον όρο *διάταση-παραμόρφωση* (strain), ορίζεται η σχετική παραμόρφωση που προκαλείται σε ένα υλικό όταν σε αυτό ασκηθεί μία τάση. Ουσιαστικά δίνεται από την παραμόρφωση διαιρεμένη με τη μονάδα μήκους και είναι μέγεθος χωρίς μονάδες (καθαρός αριθμός). Τόσο η τάση όσο και η ένταση, είναι διανυσματικά μεγέθη, δηλαδή για τον πλήρη ορισμό τους χρειάζεται ο καθορισμός του μέτρου και της κατεύθυνσής τους.

Με τον όρο *μέτρο ελαστικότητας* (elastic modulus), ορίζεται η μαθηματική περιγραφή ενός αντικειμένου ή υλικού το οποίο έχει την τάση να παραμορφώνεται ελαστικά όταν μία δύναμη εφαρμόζεται σε αυτό. Ορίζεται επίσης ως η κλίση της καμπύλης στο διάγραμμα τάσης-έντασης στην περιοχή ελαστικής παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας είναι σταθερό σε χαμηλές

τάσεις και εντάσεις. Σύμφωνα με το νόμο του Hooke⁶⁹, η τάση είναι ευθέως ανάλογη της έντασης-παραμόρφωσης. Αντιθέτως σε υψηλές τάσεις και εντάσεις δεν παρατηρείται γραμμική εξάρτηση αλλά απότομη αύξηση της έντασης (strain hardening), όταν το υλικό είναι πολυμερικό πλέγμα, και απότομη μείωση (strain softening), όταν το υλικό είναι μέταλλο ή κολλοειδές. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, ενώ αρχικά η σχέση τάσης (σ) κι έντασης (ϵ) είναι ευθέως ανάλογη, μετά από κάποιες τιμές παρατηρείται απότομη αύξηση ή μείωση της τάσης σε σχέση με την ένταση.

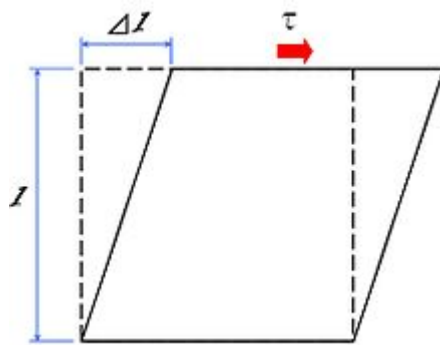


Εικόνα 7: Εκτατική Παραμόρφωση (extensional strain) σε σταθερό όγκο.

Με τον όρο *διάτμηση* (shear), ορίζεται η κίνηση της ύλης σε παράλληλα στρώματα.

Με τον όρο *τάση διάτμησης* (shear stress), ορίζεται η τάση η οποία εφαρμόζεται ομοεπίπεδα ως προς τη διατομή ενός υλικού. Ουσιαστικά προκύπτει από το διάνυσμα της δύναμης που εφαρμόζεται κάθετα στην επιφάνεια της διατομής του υλικού. Συμβολίζεται με σ και δίνεται από την παρακάτω σχέση :

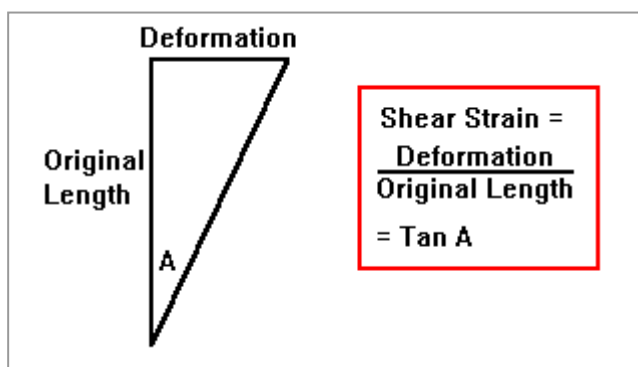
$$\sigma = F/A$$



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της τάσης διάτμησης (τ) η οποία ασκείται στην κορυφή του τετραγώνου και προκαλεί παραμόρφωση που το μετατρέπει σε παραλληλόγραμμο .

Μονάδες της τάσης διάτμησης στο SI είναι το N/m^2 . Στην παραπάνω εικόνα συναντάμε μία δεύτερη εκδοχή συμβολισμού της διατμητικής τάσης με το γράμμα (τ).

Ο όρος *διάταση διάτμησης* (shear strain), δείχνει το πόσο παραμορφώνεται ένα υλικό σε διεύθυνση κάθετη και όχι παράλληλη ως προς το αρχικό του μήκος (original length). Αν δηλαδή θεωρήσουμε ένα ορθογώνιο τρίγωνο, οι δύο κάθετες πλευρές του θα είναι το αρχικό μήκος και η παραμόρφωση αντίστοιχα. Αν η γωνία απέναντι ακριβώς από την πλευρά της παραμόρφωσης (deformation) συμβολίζεται με A , τότε ισχύει η σχέση: $\tan A = \text{ένταση διάτμησης} = \text{παραμόρφωση} / \text{αρχικό μήκος}$



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής παραμόρφωσης (shear strain) .

Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι αν η γωνία A ισούται με 90° , η διατμητική παραμόρφωση γίνεται άπειρη.

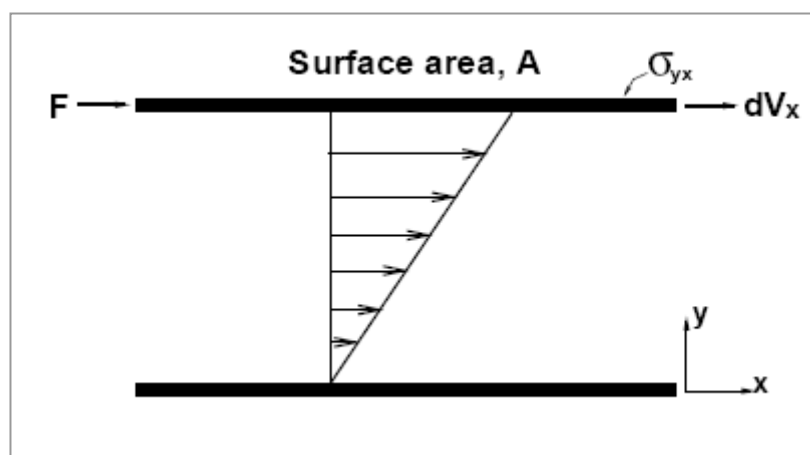
Με τον όρο *ρυθμός διάτμησης* (shear rate), χαρακτηρίζεται η διαφορά ταχύτητας dv , μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων ενός υγρού, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση dr . Ουσιαστικά δίνεται από το πηλίκο dv / dr .

Τέλος με τον όρο *ιξώδες σε μηδενική διάτμηση* η_0 (Zero Shear Viscosity), χαρακτηρίζεται η οριακή τιμή που αποκτά το η ενός ιξωδοελαστικού υλικού σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.

2.2.2.3 Νευτώνεια και μη-Νευτώνεια ρευστά

Οι περισσότερες ουσίες μικρού μοριακού βάρους, όπως οργανικά και ανόργανα υγρά, διαλύματα ανόργανων αλάτων, μέταλλα λιωμένα (σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξης) και άλατα, καθώς και αέρια, εμφανίζουν χαρακτηριστικά νευτώνειας ροής. Πότε όμως ένα ρευστό ή υγρό θεωρείται νευτώνειο; Σύμφωνα με τον ορισμό, νευτώνειο θεωρείται το ρευστό για το οποίο υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση, στην περιοχή απλής διάτμησης, ισχύει ότι η διατμητική τάση (σ) είναι ανάλογη με το ρυθμό διάτμησης $\dot{\gamma}$, με σταθερά αναλογίας το δυναμικό ιξώδες (η). Ουσιαστικά αν θέλουμε με μια μαθηματική σχέση να περιγράψουμε τη συμπεριφορά ενός νευτώνειου ρευστού τότε μπορούμε να γράψουμε την παρακάτω:

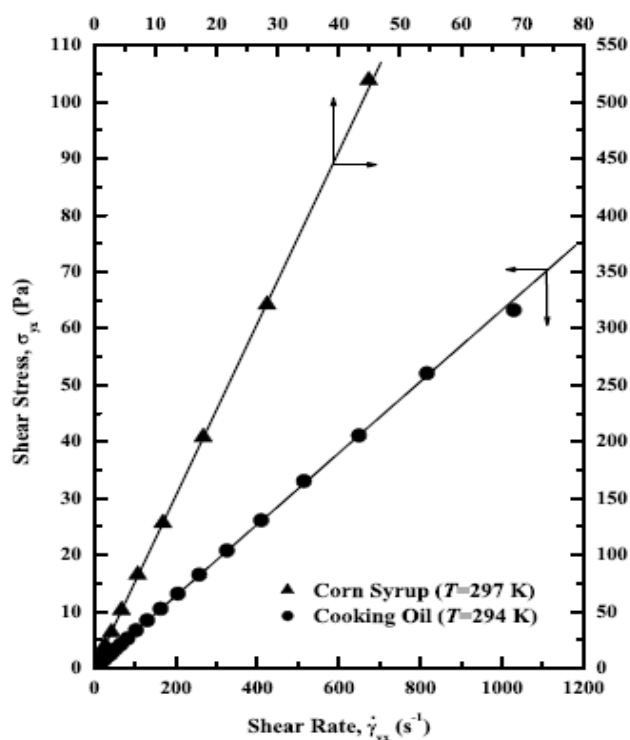
$$\sigma_{yx} = F/A = \eta \dot{\gamma}$$



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση μονής κατεύθυνσης διατμητικής ροής⁷⁰.

Τυπικά παραδείγματα νευτώνειων ρευστών αποτελούν τόσο το νερό όσο και το σιρόπι από καλαμπόκι (corn syrup), αλλά και το μαγειρικό λάδι (cooking oil). Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται ορισμένα δεδομένα τάσης διάτμησης (shear stress) σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης (shear rate) για τα δύο μαγειρικά υλικά που μόλις αναφέρθηκαν. Ουσιαστικά παρατηρείται ευθεία

μεταβολή της τάσης διάτμησης σε σχέση με το ρυθμό διάτμησης, χαρακτηριστικό που εμφανίζεται σε όλα τα νευτώνεια ρευστά.



Εικόνα 11: Χαρακτηριστικό διάγραμμα διατμητικής τάσης (shear stress) και ρυθμού διάτμησης (shear rate) νευτώνειων ρευστών⁷¹.

Θα μπορούσαμε επίσης να αναφέρουμε και άλλη μία παρατήρηση που ξεχωρίζει τα νευτώνεια από τα μη νευτώνεια ρευστά. Ας πάρουμε για παράδειγμα την περίπτωση του μελιού και της μαγιονέζας. Αν σε ένα βαζάκι μέλι τοποθετήσουμε ένα κουτάλι, διαταράσσοντας την ηρεμία του μελιού μέσα στο δοχείο και μετά από λίγη ώρα ρίξουμε μια ματιά στο δοχείο, θα παρατηρήσουμε ότι η εικόνα του μελιού μέσα σε αυτό έχει επανέλθει πολύ γρήγορα στην αρχική (πριν βάλουμε το κουτάλι). Αυτό συμβαίνει γιατί το μέλι ως νευτώνειο ρευστό, υπό την επίδραση της βαρύτητας, επέστρεψε μετά την αρχική διατάραξη στην αρχική του θέση. Το αντίθετο συμβαίνει με τη μαγιονέζα. Το κενό που δημιουργείται στο δοχείο της μαγιονέζας μετά την τοποθέτηση του κουταλιού θα παραμείνει μόνιμα αφού η μαγιονέζα, ως μη νευτώνειο ρευστό, δεν μπορεί να επιστρέψει στην αρχική της θέση και αδυνατεί έτσι να καλύψει το κενό που εμείς δημιουργήσαμε τοποθετώντας το κουτάλι στο εσωτερικό του δοχείου. Με αυτό το παράδειγμα γίνεται κατανοητή τόσο η διαφορά μεταξύ νευτώνειων και μη νευτώνειων ρευστών όσο και η

σημασία που μπορεί να έχουν οι ρεολογικές ιδιότητες ενός υλικού όσο αφορά στη δυνατότητα επεξεργασίας του.

Την πιο απλή περίπτωση απόκλισης από τη νευτώνεια συμπεριφορά την εμφανίζουν ρευστά για τα οποία δεν ισχύει η γραμμική εξάρτηση ρυθμού διάτμησης και διατμητικής τάσης. Σε τέτοιου είδους ρευστά μπορούμε να συναντήσουμε για παράδειγμα συστήματα στα οποία η παραπάνω σχέση εμφανίζει εξάρτηση από τη διάρκεια και την ιστορία κίνησης. Αυτού του είδους τα ρευστά ανήκουν στην κατηγορία των εξαρτημένων από τον χρόνο ρευστών (*time dependent fluids*)⁷¹.

Άλλη μία πολύ σημαντική κατηγορία μη νευτώνειων ρευστών αποτελούν τα πολυμερή. Ανήκουν σε μία ευρεία κατηγορία ουσιών οι οποίες εμφανίζουν χαρακτηριστικά παρόμοια με ένα παχύρευστο υγρό, αλλά και ελαστικές ιδιότητες όπως ένα μέταλλο. Τα υλικά αυτά ονομάζονται ιξωδοελαστικά και εμφανίζουν τεράστιο ενδιαφέρον τόσο στην χημεία τροφίμων όσο και στη βιομηχανία πλαστικών αλλά και προϊόντων καθημερινής χρήσης όπως για παράδειγμα σαμπουάν, χρώματα κ.α.λ.

Μένοντας λίγο ακόμα στην κατηγορία των μη νευτώνειων ρευστών, είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι αυτά δεν παρουσιάζουν τον ίδιο τρόπο απόκρισης έναντι της εφαρμογής μιας τάσης ή δύναμης κατά την επεξεργασία τους. Για να γίνουμε πιο σαφείς, υπάρχουν ρευστά στα οποία μειώνεται το ιξώδες όσο αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης (*shear-thinning fluids*) ενώ σε κάποια άλλα συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή αυξάνεται το ιξώδες με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης (*shear thickening*). Στην πρώτη κατηγορία, όπου ανήκουν αρκετά τρόφιμα όπως κρέμες, φυσικοί χυμοί αλλά και σαμπουάν, σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, το φαινομενικό ιξώδες, το οποίο ορίζεται ως το πηλίκο της τάσης ως προς τον ρυθμό διάτμησης, πλησιάζει σε ένα νευτώνειο πλατό, ενώ μειώνεται ραγδαία όταν ο ρυθμός διάτμησης αγγίζει υψηλότερες τιμές. Το αντίθετο συμβαίνει σε ρευστά που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία, όπως για παράδειγμα η βρεγμένη άμμος ή τα συμπυκνωμένα αιωρήματα αμύλου, όπου σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, παρατηρείται αύξηση του ιξώδους. Σκεφτείτε ένα σύνολο σωματιδίων τα οποία αιωρούνται μέσα σε ένα διάλυμα. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, ο διαλύτης δρά ως λιπαντικό ανάμεσα στα διάφορα σωματίδια, αλλά

απομακρύνεται απότομα από αυτά σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, κάτι που οδηγεί σε πιο συμπαγείς δομές μεταξύ των σωματιδίων.

2.2.2.4 Φαινόμενα που συνδέονται με τη μη νευτώνεια ροή στην καθημερινή ζωή

Σε προηγούμενη παράγραφο έγινε αναφορά στις μεγάλες διαφορές που εμφανίζουν τα νευτώνεια και μη νευτώνεια ρευστά, όσο αφορά στις ρεολογικές τους ιδιότητες. Στα πλαίσια της αναζήτησης φαινομένων ροής υλικών στην καθημερινή ζωή, αφού η ροή είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων, θα αναφέρουμε μια σειρά από παραδείγματα μη νευτώνειας ροής που θα μας βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση της ρεολογίας και των αρχών που τη διέπουν, παράλληλα όμως θα αποτελέσουν και μία μικρή εισαγωγή για την επόμενη υποενότητα που αναφέρεται στη ρεολογία πολυμερών, τα οποία αποτελούν κατεξοχήν παράδειγμα ρευστών που εμφανίζουν μη νευτώνεια συμπεριφορά, αλλά και το πεδίο έρευνας της συγκεκριμένης διατριβής.

Όταν μία περιστρεφόμενη ράβδος βυθίζεται μέσα σε ένα νευτώνειο υγρό, όπως είναι για παράδειγμα το νερό, ο μηνίσκος του υγρού κατεβαίνει εξαιτίας των φυγόκεντρων δυνάμεων που αναπτύσσονται. Αντίθετα, όταν μία περιστρεφόμενη ράβδος βυθιστεί μέσα σε ένα πολυμερικό διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης ή σε ένα πολυμερικό τήγμα, οι αντίστοιχοι μηνίσκοι αναρριχώνται πάνω στη ράβδο. Το τελευταίο φαινόμενο εμφανίζεται μόνο σε μη νευτώνεια ρευστά και είναι γνωστό ως φαινόμενο Weissenberg (*Weissenberg rod climbing effect*). Οφείλεται στις κανονικές τάσεις που επάγει η διάτμηση που προκαλείται από την περιστρεφόμενη ράβδο στο πολυμερικό ρευστό, αφού το εκτείνει και το προσανατολίζει ανάλογα⁷².

Άλλο φαινόμενο που συνδέεται με τη μη νευτώνεια συμπεριφορά των πολυμερικών υγρών είναι το γνωστό με την ονομασία «διόγκωση καλούπιού» (*extrudate or die swell*). Εμφανίζεται όταν πολυμερικά τήγματα διέρχονται μέσα από ένα καλούπι. Η διάμετρος του υγρού περνώντας μέσα από ένα κυκλικό καλούπι μπορεί να τριπλασιαστεί, όταν προόκειται για ένα μη

νευτώνειο πολυμερικό τήγμα, αλλά αν πρόκειται για νευτώνειο ρευστό αυξάνει το πολύ κατά 10% της αρχικής. Είναι κι αυτό αποτέλεσμα της συνισταμένης των κανονικών τάσεων που ασκούνται στο καλούπι από τη διάτμηση. Καθώς το ρευστό εξέρχεται από το καλούπι για να σχηματίσει μια ελεύθερη επιφάνεια με τον περιβάλλοντα αέρα, η συσσωρευμένη διαφορά τάσης τείνει να σπρώξει το ρευστό σε βαθμωτή κατεύθυνση.

Ένα τελευταίο παράδειγμα χαρακτηριστικό της μη νευτώνειας συμπεριφοράς των πολυμερικών ρευστών αποτελεί η λεγόμενη ελαστική ανάκρουση (elastic recoil). Ένα πολυμερικό φύλλο το οποίο ρέει από ένα δοχείο μπορεί να κοπεί με ένα ψαλίδι, αλλά το τμήμα που βρίσκεται στην κορυφή επιστρέφει μόνο του πάλι μέσα στο δοχείο.

2.2.2.5 Ρεολογία και επιστήμη πολυμερών

Για να περιγράψει κανείς τη συμπεριφορά ενός υλικού, σχεδόν πάντα, χρειάζεται να συγκεντρώσει κάποια ποιοτικά χαρακτηριστικά που αυτό εμφανίζει. Άμεσα τίθενται κάποια εύλογα ερωτήματα όπως, τι καθιστά αυτό το υλικό διαφορετικό από τα άλλα, αν υπάρχει κάποιο μοντέλο που να περιγράφει επαρκώς τη συμπεριφορά του υλικού, αν υπάρχουν άλλα φαινόμενα που να μπορούν να περιγραφούν με το ίδιο μοντέλο ή ακόμα και τι ρόλο μπορεί να παίξει αυτό το υλικό στη βελτίωση της καθημερινής ζωής, και τέλος, πως αυτό ανταποκρίνεται σε κάποιες διαδικασίες κατεργασίας ή επεξεργασίας σε ένα εργαστήριο έρευνας ή στην παραγωγή μιας βιομηχανικής μονάδας. Αν θεωρήσουμε ότι το υποτιθέμενο υλικό είναι ένα πολυμερές, μπορούμε ταυτόχρονα να ισχυριστούμε ότι οι ρεολογικές του ιδιότητες είναι ένα από τα πιο σημαντικά ποιοτικά χαρακτηριστικά που το καθιστούν μοναδικό αλλά και ευρέως χρήσιμο στην σύγχρονη βιομηχανία.

Αφού όμως προηγουμένως έχουμε δεχθεί ότι η ρεολογία είναι η επιστήμη της παραμόρφωσης (deformation) και της ροής (flow) της ύλης, πώς αυτή δίνει πληροφορίες για την ποιότητα ενός πολυμερικού μορίου, το οποίο εκ πρώτης άποψης δεν σχετίζεται με κίνηση, ροή άρα κατ' επέκταση με την υγρή φάση της ύλης;

2.2.2.5.1 Πολυμερικά Υγρά

Για να απαντήσουμε στο παραπάνω ερώτημα θα εισάγουμε τον όρο πολυμερικά υγρά (polymer liquids)⁷¹. Τα πολυμερικά υγρά είναι κάτι παρόμοιο με τα απλά υγρά, με τη διαφορά ότι τα επιμέρους τμήματά τους είναι μεγάλα μόρια, δηλαδή πολυμερικές αλυσίδες. Η διαφορά τους με τα απλά συμβατικά υγρά είναι ότι εμφανίζουν ιδιότητες παρόμοιες τόσο με τα υγρά όσο και με τα στερεά, κάτι που τα καθιστά μοναδικά ως υλικά και τους προσδίδει τον χαρακτηρισμό, πολύπλοκα ρευστά (complex fluids). Οι δυναμικές τους ιδιότητες μπορεί να μην είναι θερμοδυναμικές σταθερές αλλά μόνιμες σταθερές εξαρτούμενες από την ιστορία των δυνάμεων που έχουν εφαρμοστεί σε αυτά. Ένα παράδειγμα μπορεί να είναι το ιξώδες το οποίο αποτελεί συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης (shear rate) ή το ιξώδες το οποίο αλλάζει με τον χρόνο.

Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των πολυμερικών μορίων, είναι ότι αποτελούνται από μεγάλου μήκους αλυσίδες μονομερών τα οποία μεταξύ τους είναι συνδεδεμένα με χημικούς δεσμούς. Το κύριο χαρακτηριστικό όμως που κάνει τα πολυμερικά μόρια να ξεχωρίζουν από άλλα ρευστά που εμφανίζουν πολύπλοκη συμπεριφορά, είναι η γραμμική διάταξη των αλυσίδων που τα απαρτίζουν. Δεν είναι τόσο το μεγάλο μοριακό τους βάρος το οποίο ευθύνεται για την περίεργη συμπεριφορά τους, όσο το ότι αλυσίδες τόσο μεγάλου μοριακού βάρους (10^3 - 10^9 g / mol), είναι γραμμικά διατεταγμένες. Για παράδειγμα ένα αιώρημα από κόκκους πολυστυρενίου (σε στερεή κατάσταση) μπορεί να συμπεριφέρεται πιο πολύ ως αιώρημα και όχι τόσο ως πολυμερικό διάλυμα διότι οι κόκκοι που το απαρτίζουν έχουν σφαιρικό σχήμα και η διάμετρός τους επηρεάζει αρκετά μεγέθη, όπως το ιξώδες, που είναι πολύ χαρακτηριστικά για τη ροή των διαφόρων μορίων. Από την άλλη πλευρά, ένα διάλυμα πολυστυρενίου σε κυκλοεξάνιο αποτελεί τον ορισμό του πολυμερικού υγρού.

Επίσης, ένα μεγάλο μπωλ με μακαρόνια μπορεί να παρομοιαστεί με ένα πολυμερικό υγρό κι αυτό γιατί:

1. Τα μακαρόνια μοιάζουν με πολυμερικές αλυσίδες αφού κι αυτά έχουν μεγάλο μήκος και είναι εύκαμπτα.

2. Ως σύνολο μπορούν και παίρνουν το σχήμα του μπωλ στο οποίο τα έχουμε τοποθετήσει, όπως συμβαίνει και με τα πολυμερή σε ένα πολυμερικό διάλυμα.

Το ερώτημα που τίθεται πλέον είναι το κατά πόσο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το μπωλ με τα μακαρόνια ως μοντέλο προσομοίωσης για να κατανοήσουμε τη συμπεριφορά των πολυμερικών υγρών. Αυτό δεν μπορεί να γίνει με απόλυτο τρόπο κι αυτό γιατί στο μπωλ με τα μακαρόνια δεν λαμβάνουμε υπόψη, τόσο την τυχαία κίνηση των αλυσίδων σε ένα πολυμερικό υγρό όσο και τη θερμοκρασία. Πολλές από τις ιδιότητες των πολυμερικών υγρών όπως είναι η ροή, οφείλονται στην τυχαία γραμμική μεταφορική κίνηση των πολυμερικών τμημάτων. Η τυχαία αυτή κίνηση κατά μήκος της αλυσίδας και η επίδραση των διαφόρων συστατικών, για παράδειγμα πολυμερούς και διαλύτη, είναι που ευθύνονται για τις ιδιαίτερες ιδιότητες των πολυμερικών υγρών.

Ο πιο απλός ορισμός που μπορεί να περιγράψει την κατάσταση ενός πολυμερικού υγρού είναι η κατάσταση τήγματος. Αν πάρουμε ένα πολυμερές καθαρό από πρόσθετα και το φέρουμε σε τέτοια θερμοκρασία ώστε να λιώσει, τότε μπορούμε να ισχυριστούμε ότι αυτή είναι η κατάσταση τήγματος (molten state). Αυτή η κατάσταση μοιάζει με μακαρόνια μέσα σε μπωλ, με τη διαφορά ότι στην πρώτη περίπτωση (υγρό πολυμερές), οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε συνεχή κίνηση.

Άλλη μια εκδοχή του πολυμερικού υγρού είναι η κατάσταση αραιού διαλύματος (dilute solution), στην οποία μόρια πολυμερούς έχουν προστεθεί ως πρόσθετα σε μεγάλη ποσότητα διαλύτη. Αυτή την κατάσταση μπορεί να την φανταστεί κανείς ως μία αλυσίδα πολυμερούς τοποθετημένη σε μία θάλασσα διαλύτη. Είναι ισοδύναμη της μίας αλυσίδας αφού το διάλυμα είναι τόσο αραιό που η κίνηση της κάθε αλυσίδας δεν επηρεάζει ούτε επηρεάζεται από τις γειτονικές.

Μεταξύ των δύο παραπάνω ακραίων καταστάσεων μπορεί κανείς να διακρίνει και την ημι-αραιή περιοχή (semi-dilute region), όπου λόγω αύξησης της

συγκέντρωσης του πολυμερούς στο πολυμερικό διάλυμα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι αλυσίδες αρχίζουν σιγά-σιγά να πλησιάζουν η μία την άλλη και να έρχονται σε επαφή.

Τέλος, αυξάνοντας ακόμα περισσότερο τη συγκέντρωση του πολυμερούς, μπορούμε να φτάσουμε στο όριο του πυκνού διαλύματος (concentrated solution), στο οποίο αρχίζουν οι εμπλοκές (entanglements) μεταξύ των αλυσίδων. Θα μπορούσαμε περιγραφικά να πούμε ότι η κατάσταση τήγματος μοιάζει με σούπα από μπλεγμένα μακαρόνια, χωρίς όμως υγρά, ενώ η κατάσταση εμπλοκών με σούπα από μπλεγμένα μακαρόνια, υγρή όμως.

2.2.2.5.2 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 μόλυβδος (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.

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα υλικό στο οποίο όλα τα μόρια ή σωματίδια (μεγάλα ή μικρά), έχουν χρόνο να διαχέονται εως ότου βρεθούν σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας. Αν τώρα εφαρμόσουμε μία απότομη δύναμη παραμόρφωσης στο υλικό αυτό στην ουσία 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 (τ) ή με (λ) και αν συμβολίσουμε με (t) τον χρόνο πειραματικής παρατήρησης μπορούμε να ορίσουμε τον αριθμό Deborah (De), ως το πηλίκο των δύο παραπάνω χρόνων:

$$De = \frac{\tau}{t}$$

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 Deborah⁸². 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

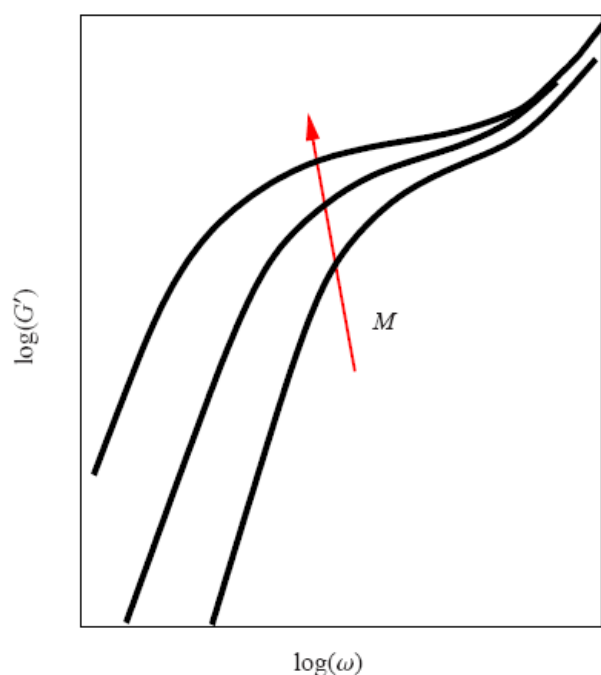
προσέγγιση στην κατηγοριοποίηση των υλικών και έτσι μπορούμε να διακρίνουμε τρεις κατηγορίες: Για $D_e \gg 1$, το υλικό παρουσιάζει ιδιότητες παρόμοιες με τα στερεά. Για $D_e \sim 1$, εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά (ελαστικότητα στερεού και ιξώδες ρευστού). Τέλος για $D_e \ll 1$, το υλικό εμφανίζει ιδιότητες παρόμοιες με τα υγρά.

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 δίνονται μερικοί χρόνοι χαλάρωσης για τις τρεις διαφορετικές μορφές της ύλης.

Πίνακας 1: 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. Κάτι τέτοιο όμως δεν ισχύει. Δεν μπορεί δηλαδή να ισχυριστεί κάποιος ότι δύο διαφορετικά πολυμερή του ίδιου μοριακού βάρους εμφανίζουν τον ίδιο χρόνο χαλάρωσης, παρά μόνο ότι υπάρχει μία εκθετική εξάρτηση μεταξύ των δύο, ανάλογα με την κατάσταση του πολυμερικού υγρού. Το σίγουρο όμως είναι ότι για πολυμερικά τήγματα γραμμικών αλυσίδων με εμπλοκές, όσο αυξάνει το μοριακό βάρος αυξάνει και ο χρόνος χαλάρωσης άρα το πλατό που εμφανίζεται σε ένα δυναμικό διάγραμμα είναι μεγαλύτερο (εικόνα 12).



Εικόνα 12: Δυναμικό διάγραμμα που δείχνει την αύξηση του πλατώ χαλάρωσης, όταν αυξάνεται το μοριακού βάρους του πολυμερούς. Όπου το M αναπαριστά το μοριακό βάρος, το G' το μέτρο ελαστικότητας και το ω τη συχνότητα παρατήρησης⁷².

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

Πίνακας 2: 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 θ-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	$\tau \sim M^{3.4}$

2.2.2.5.3 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.

Αν θέλαμε τώρα να εισάγουμε δύο χαρακτηριστικά μεγέθη για να μπορέσουμε να δώσουμε μαθηματική υπόσταση στην φυσική προσέγγιση των δύο μηχανικών αναλόγων, τότε θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε για το ελατήριο το μέτρο ελαστικότητας G (modulus) και για το έμβολο που είναι βυθισμένο στο δοχείο με το λάδι το ιξώδες η (viscosity).

Τεστ που χρησιμοποιούνται ευρέως για την απόδειξη γραμμικής απόκρισης ουσιών όπως τα πολυμερή είναι:

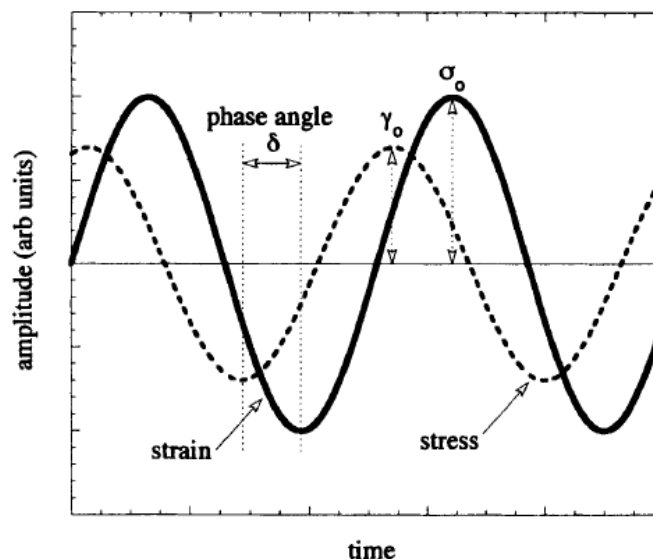
1. *Κυματική-ταλάντωση* (oscillatory), όπου γίνεται εφαρμογή τάσης ή παραμόρφωσης ταλάντωσης σε μικρό εύρος ταλάντωσης, και μέτρηση της απόκρισης του υλικού.
2. *Χαλάρωση τάσης* (stress relaxation), όπου μία σταθερή τάση παραμόρφωσης εφαρμόζεται στο υλικό και μελετάται η μείωση των τάσεων (χαλάρωση) σε σχέση με κάποιες τιμές ισορροπίας.
3. *Ερπυσμός* (creep), όπου σταθερή τάση εφαρμόζεται και μετράται η απόκριση παραμόρφωσης.

2.2.2.5.4 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. Το πεδίο αυτό εξηγεί και γιατί η μελέτη της ρεολογίας μπορεί να θεωρηθεί ως μηχανική φασματοσκοπία, αφού κάτι ανάλογο γίνεται και στην φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Δίνεται ενέργεια υπό μορφή κύματος στα μόρια, και έπειτα παρατηρείται ο τρόπος δόνησης των μορίων καθώς και ο τρόπος χαλάρωσής τους μέσω των δονήσεων αυτών, δίνοντας στο φάσμα υπερύθρου χαρακτηριστικές συχνότητες και ενέργειες σε κυματαριθμούς (cm^{-1}).

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, τότε και η τάση που θα δημιουργηθεί θα εμφανίζει ταλαντωτική-κυματοειδή εξάρτηση με τον χρόνο.



Εικόνα 13: Η ταλαντωτική παραμόρφωση και τάση απόκρισης για μια ιξωδοελαστική ουσία⁷².

Οι πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από την παραπάνω εικόνα, δεν είναι και τόσο αντιπροσωπευτικές της ποιότητας του υλικού που μελετάται. Είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός μεγεθών όπως το μέτρο ελαστικότητας, το ιξώδες ή ο χρόνος χαλάρωσης για να μπορέσουμε να κατανοήσουμε τη

συμπεριφορά του υλικού σε μια τέτοιου είδους εφαρμογή τάσης-παραμόρφωσης. Για να πάρουμε όμως την πληροφορία αυτή, είναι απαραίτητη η εισαγωγή κάποιων μαθηματικών πράξεων οι οποίες παρόλο που δεν θα αναφερθούν εκτενώς, έχουν μεγάλη σημασία και είναι αναγκαίες για να μετατραπεί η παραπάνω εικόνα σε σχέση δυναμικών μεγεθών. Δύο χαρακτηριστικά μεγέθη-κλειδιά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην προσπάθεια αυτή. Το πρώτο χαρακτηριστικό είναι ότι το πηλίκο της μέγιστης τάσης σ_0 προς τη μέγιστη παραμόρφωση γ_0 είναι σταθερό για δεδομένη συχνότητα ω . Εδώ γίνεται η πρώτη αναφορά στο μιγαδικό μέτρο G^* .

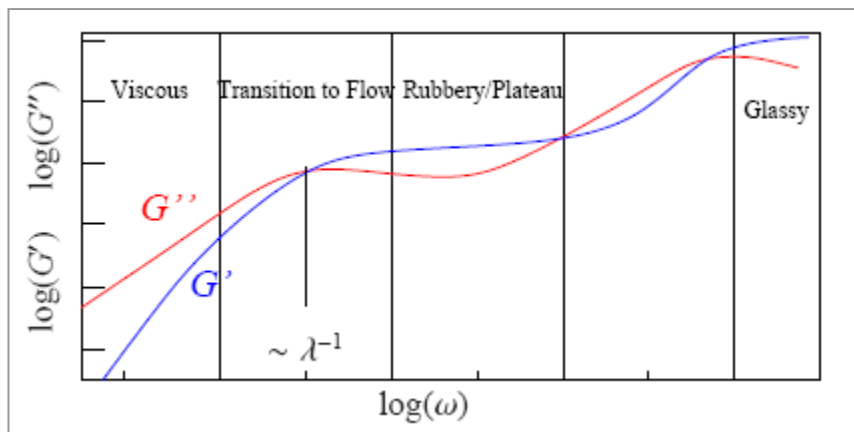
$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}$$

Ο όρος ω , είναι η ακτινική συχνότητα, η οποία ισούται με $2\pi f$, όπου f είναι η συχνότητα που εφαρμόζεται και μετριέται σε s^{-1} (Hertz) και π η σταθερά του κύκλου ίση με 3.14. Το άλλο χαρακτηριστικό που θα μας απασχολήσει ιδιαίτερα, και το οποίο επίσης παραμένει σταθερό με τον χρόνο για μία δεδομένη συχνότητα, είναι το δ , δηλαδή η διαφορά φάσης σε ακτίνια (rad) μεταξύ των μεγίστων τάσης και παραμόρφωσης. Αυτά τα δύο μεγέθη G^* και δ , αποτελούν τα δύο πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του υλικού που μελετάμε.

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα όργανο το οποίο διαθέτει ένα κωνικό και ένα επίπεδο τμήμα και ότι ανάμεσα στα δύο έχουμε τοποθετήσει ένα στερεό. Όταν στο πλακίδιο που βρίσκεται στο κάτω μέρος της διάταξης εφαρμοστεί εφαπτόμενη μετατόπιση, τότε δημιουργείται παραμόρφωση στο δείγμα. Αυτή η μετατόπιση διαδίδεται γρήγορα σε όλο το δείγμα. Ο κώνος που βρίσκεται στο πάνω μέρος της διάταξης θα αντιδράσει σε αναλογία με την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση και θα δημιουργήσει μια αντίστοιχη τάση. Μία ταλαντούμενη παραμόρφωση θα προκαλέσει ταλαντούμενη τάση η οποία θα βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, επομένως το δ θα ισούται με μηδέν. Αν τώρα στη διάταξη που προαναφέραμε τοποθετήσουμε ένα νευτώνιο ρευστό, η μέγιστη παραμόρφωση είναι εκτός φάσης κατά $\pi/2$ rad, γιατί η μέγιστη τάση είναι ανάλογη με το ρυθμό παραμόρφωσης. Από τα παραπάνω βγαίνει το συμπέρασμα ότι αν τοποθετήσουμε μια ιξωδοελαστική ουσία στη διάταξή μας, κάποιο ποσό ενέργειας αποθηκεύεται και κάποιο διαχέεται στο σύστημα. Η συνεισφορά αποθήκευσης θα βρίσκεται σε φάση με την

εφαρμοσμένη παραμόρφωση, ενώ η συνεισφορά απώλειας ή διάχυσης ενέργειας θα βρίσκεται εκτός φάσης.

Η τυπική απόκριση ενός πολυμερικού τήγματος σε ένα πείραμα ταλαντωτή παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 14). Τα σύμβολα που χρησιμοποιούνται είναι το μιγαδικό μέτρο $G^*(\omega)$, το οποίο ουσιαστικά, όπως και κάθε μιγαδικός αριθμός, έχει ένα πραγματικό και ένα φανταστικό μέρος. Το πραγματικό του μέρος είναι το $G'(\omega)$, δηλαδή το μέτρο που είναι συνειφασμένο με την αποθήκευση ενέργειας (storage modulus) στο σύστημα, ενώ το $G''(\omega)$ αποτελεί το φανταστικό μέρος του $G^*(\omega)$ και είναι συνειφασμένο με την απώλεια ενέργειας (loss modulus) περιγράφοντας την ιξώδη απόκριση του υλικού κατά την ροή.



Εικόνα 14: Χαρακτηριστικές περιοχές του σύνθετου μέτρου G^* χρησιμοποιώντας την ταλαντωτική απόκριση ενός πολυμερικού υγρού⁷³.

Όπως φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα, σε υψηλές συχνότητες (όσο αυξάνει ο όρος $\log(\omega)$), η απόκριση του πολυμερικού μορίου είναι υαλώδης (glassy) και εμφανίζεται συνήθως σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η μέγιστη ελαστικότητα εμφανίζεται στην περιοχή του πλατό ελαστικότητας (rubbery plateau). Η περιοχή αυτή είναι πιο εμφανής και διακριτή σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη όπου οι αλυσίδες αρχίζουν τις εμπλοκές (entanglements), οι οποίες αποτελούν και τον κύριο λόγο εμφάνισης ελαστικότητας στη δυναμική των πολυμερικών μορίων. Σε αυτήν την περιοχή το μέτρο ελαστικότητας είναι πάντα μεγαλύτερο από το μέτρο απώλειας ενέργειας (ροή) $G'(\omega) > G''(\omega)$. Η τιμή του $G'(\omega)$ στο πλατό που σχηματίζεται, ορίζεται ως μέτρο πλατό (plateau modulus) G_N και αποτελεί μία

πολύ σημαντική ιδιότητα για την κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς των πολυμερικών μορίων σε κατάσταση τήγματος και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$G_N = \rho RT / M_e$$

όπου, ρ η πυκνότητα του πολυμερούς, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και M_e το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών.

Η απόκριση χαμηλών συχνοτήτων (μεγάλοι χρόνοι), είναι πάντα ιξώδης (viscous). Αυτή η περιοχή ιξώδους είναι χαρακτηριστική για όλα τα υλικά ακόμα και για τα στερεά, εμφανίζοντας τη λεγόμενη συμπεριφορά Maxwell, η οποία περιγράφεται και συνοψίζεται στις παρακάτω σχέσεις :

$$G' \sim G \lambda^2 \omega^2 \quad (1)$$

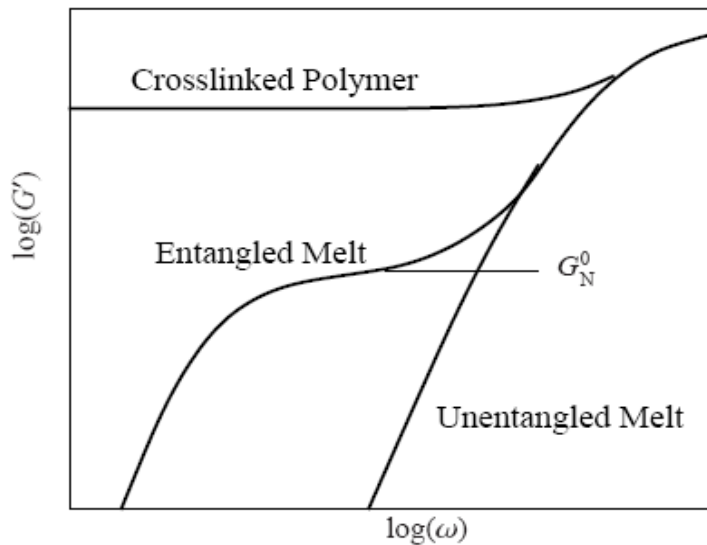
$$G'' \sim \eta_0 \omega \quad (2)$$

Το G συμβολίζει το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο παραμένει σταθερό στο μοντέλο Maxwell, ενώ το η_0 αποτελεί το ιξώδες μηδενικού ρυθμού τάσης διάτμησης (zero shear rate viscosity). Την ίδια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα πολυμερικά υγρά στην περιοχή αραιού και ημι-αραιού διαλύματος. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης για το υγρό εμφανίζεται στην περιοχή εκείνη όπου η καμπύλη του G' συναντάει την αντίστοιχη του G'' . Αν με λ συμβολίσουμε τον χρόνο χαλάρωσης ισχύει ότι :

$$\lambda = G' / G'' \omega \quad (3)$$

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, αύξηση του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης αυξάνει τον χρόνο χαλάρωσης. 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 η_0 από τη σχέση (1).

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 που ακολουθεί:



Εικόνα 15: 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^{74,75}. 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 σε ένα πολυμερικό τήγμα παίζουν ουσιαστικά περιοριστικό ρόλο στην κίνηση του πολυμερούς, κάτι ανάλογο που συμβαίνει και με τα σημεία δικτύωσης του δικτυωμένου τήγματος και οδηγεί στην εμφάνιση πλατό στο παραπάνω δυναμικό διάγραμμα.

2.2.2.5.5 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. 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 ισορροπίας⁸³. 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.

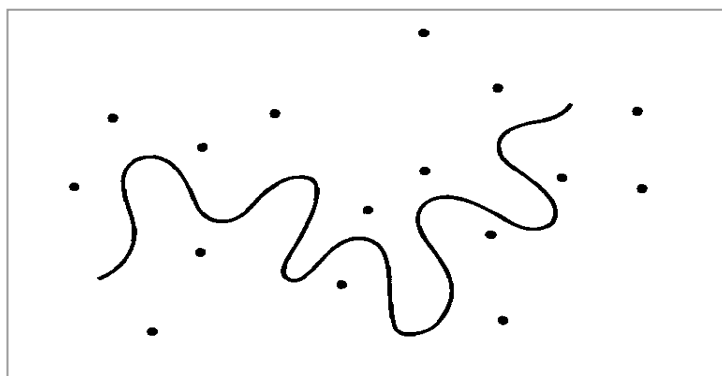
Το 1953, προτάθηκε μία θεωρητική προσέγγιση από τον Rouse⁷⁶, σύμφωνα με την οποία μαθηματικές εξισώσεις μπορούσαν να υπολογίσουν δυναμικά μεγέθη όπως το σύνθετο ιξώδες (complex viscosity) και η σύνθετη ακαμψία (complex rigidity) σε πειράματα σταθερής ροής, από τα ιξώδη του διαλύματος και του διαλύτη, 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 υποτειθέμενου 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 του⁷⁷.

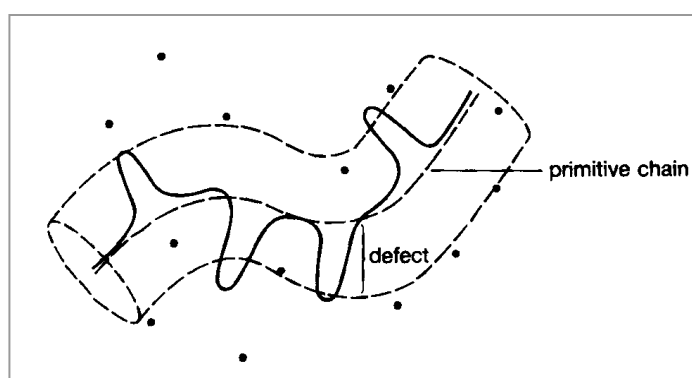
II. Μοντέλο Σωλήνα (tube model).

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^{78,79}. Το καουτσούκ αποτελεί ένα τεράστιο μοριακό δίκτυο το οποίο σχηματίζεται όταν ένα πολυμερικό υγρό δικτυώνεται με χημικούς δεσμούς⁸⁰. 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 16: Απεικόνιση κίνησης πολυμερικής αλυσίδας περιορισμένης από γειτονικές, που συμβολίζονται με κουκκίδες.

Ο de Gennes⁸¹ 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 17.

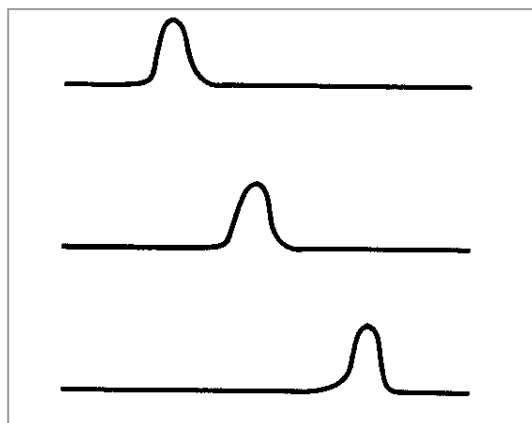


Εικόνα 17: Τα ελαττώματα (defects) μιας πρωτόγονης αλυσίδας (primitive chain).

Δεδομένου ότι η αλυσίδα είναι αρκετά μεγαλύτερη σε μήκος σε σχέση με το σωλήνα, η χαλαρότητά της, την αναγκάζει να κινείται πάνω κάτω, κατά μήκος του σωλήνα, δημιουργώντας ένα σύνολο από ελαττώματα (defects). Με τον τρόπο αυτό η πολυμερική αλυσίδα ουσιαστικά παρεκκλίνει της πιο σύντομης πορείας που μπορεί να διανύσει μέσα στον σωλήνα, η οποία ονομάζεται πρωτόγονο μονοπάτι (primitive path) και παρουσιάζεται στην εικόνα που προηγήθηκε με διακεκομμένες γραμμές (primitive chain).

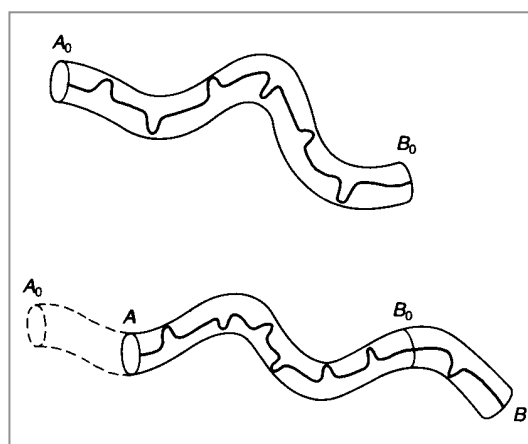
Επίσης, ο de Gennes παρομοίασε την κατάσταση αυτή με αέριο το οποίο κινείται χωρίς αλληλεπιδρώντα ελαττώματα, όπως κινείται μία κάμπια πάνω σε μία αψίδα (εικόνα 18). Στην πραγματικότητα, κατά τη διάρκεια της κίνησης που περιγράφηκε, ο σωλήνας συνεχώς ανανεώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μία κίνηση που μοιάζει με ερπυσμό (reptation). Πολλά

πειραματικά αποτελέσματα συνηγορούσαν στο ότι αυτός ήταν και ο τρόπος χαλάρωσης των περισσότερων πολυμερικών συστημάτων.



Εικόνα 18: Παρομοίωση της κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας με κάμπια κινούμενη σε αψίδα.

Αν θέλαμε τώρα να δώσουμε μια εικόνα αυτού του είδους της κίνησης, αυτή θα μπορούσε να συνοψιστεί παρακάτω: Αν υποθέσουμε ότι η αλυσίδα κινείται προς τα δεξιά, το τμήμα B_0B (εικόνα 19) μπορεί να επιλέξει μια τυχαία κατεύθυνση, δημιουργώντας ένα νέο τμήμα σωλήνα το οποίο θα εμποδίζει το υπόλοιπο της αλυσίδας, ενώ ταυτόχρονα το τμήμα A_0A αδειάζει κι εξαφανίζεται.



Εικόνα 19: Ανανέωση του σωλήνα κατά τη διάρκεια κίνησης της πολυμερικής αλυσίδας.

Κάθε αλυσίδα κινείται σαν να είναι περιορισμένη από την παρουσία των γειτονικών της, χρησιμοποιώντας τα ελεύθερα άκρα της, χάρη στα οποία μπορεί και γίνεται η ανανέωση του σωλήνα που μόλις αναφέραμε⁸² κι έτσι με αυτόν τον τρόπο μπορεί και χαλαρώνει.

Ο ερπυσμός (reptation) φάνηκε λοιπόν να αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό χαλάρωσης των γραμμικών πολυμερικών συστημάτων. Η ιδέα του ερπυσμού βασίστηκε στην ύπαρξη ελεύθερων άκρων που δίνουν στην πολυμερική αλυσίδα δυνατότητα κίνησης. Καθώς λοιπόν κινείται η πολυμερική αλυσίδα μπροστά και πίσω, διαγράφει μία καμπυλόγραμμη τροχιά χάνοντας έτσι όλη τη μνήμη του προηγούμενου σωλήνα, υιοθετώντας μία καινούρια διαμόρφωση. 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 τήγμα⁸³.

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 υδροδυναμικού όγκου, αφού δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους⁸⁴. 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 πλατό 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 Busse⁸⁵ 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 αυτής. 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 σύνδεσμούς παροδικούς και τους διαχώρισε από τους μόνιμους χημικούς σταυροδεσμούς του δικτυωμένου καουτσούκ.

Το 1940, ο Treolar⁸⁶ 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 Flory⁸⁷ 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^{88,89,90,91,92,93,94,95,96} 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.

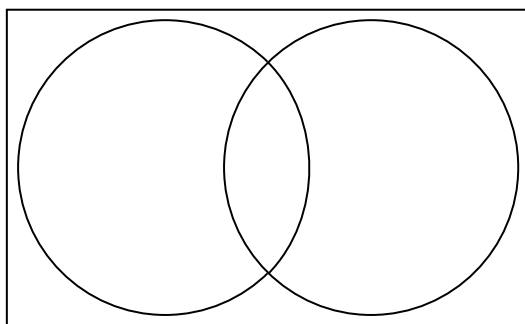
Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω και δεδομένου ότι σε όλα αυτά τα χρόνια ο τομέας των πολυμερών γνώρισε ραγδαία ανάπτυξη σε συνθετικό επίπεδο, άνοιξε ένα πολύ ευρύ πεδίο έρευνας σχέσης δομής-ιδιοτήτων αλλά και βιομηχανικών εφαρμογών. Αναπτύχθηκαν μοντέλα που εξηγούσαν όχι μόνο τη ρεολογική συμπεριφορά γραμμικών αλλά και πολυμερών με πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές. Στα πλαίσια αυτά αναπτύχθηκαν και θεωρίες

που είχαν ως θεματολογία τον τρόπο χαλάρωσης κυκλικών πολυμερών που αποτελεί κι ένα από τα πεδία έρευνας της συγκεκριμένης διατριβής.

2.2.2.6 Ρεολογική συμπεριφορά κυκλικών πολυμερών

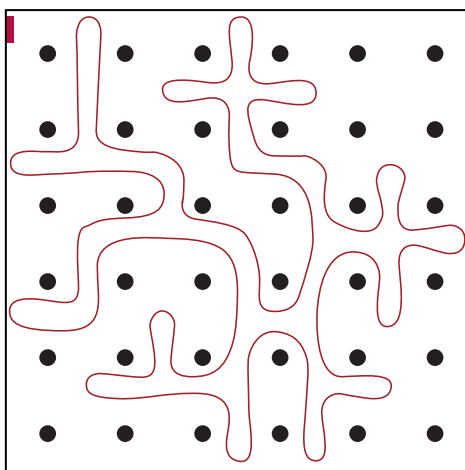
Όπως είναι γνωστό, τα κυκλικά πολυμερή διαφέρουν από τα αντίστοιχα γραμμικά λόγω της απουσίας ελεύθερων άκρων στις αλυσίδες τους, χαρακτηριστικό που τα καθιστά ξεχωριστά μακρομόρια αυξημένου επιστημονικού ενδιαφέροντος, αφού επηρεάζει τόσο τις ιδιότητές τους σε διάλυμα, π.χ. μικρότερος υδροδυναμικός 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 (σχήμα 14).



Σχήμα 14: Απεικόνιση συνδεδεμένων κυκλικών πολυμερών

Λόγω της ενδιαφέρουσας ακύρωσης του αυτοαποκλεισμού των πολυμερικών αλυσίδων που τείνει να τις διογκώνει σε κατάσταση διαλύματος, αλλά και απωθητικών δυνάμεων που κατά κάποιο τρόπο τις συμπιέζουν, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι γραμμικές αλυσίδες αποτελούν αντιπροσωπευτικό παράδειγμα 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)⁹⁷, ή κάτι ενδιάμεσο (εικόνα 20).

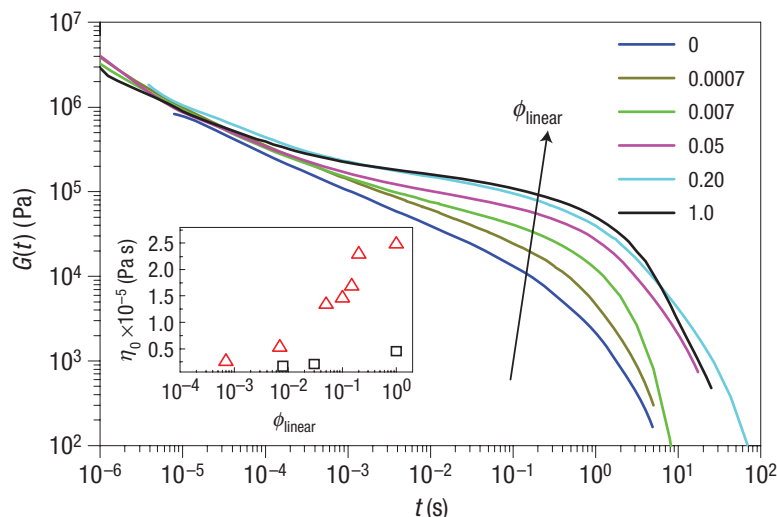


Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση τοπικής αναδιαμόρφωσης ενός κυκλικού πολυμερούς με εμπλοκές⁹⁷.

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 όπως προαναφέραμε δυσκόλευε ακόμα περισσότερο τη μελέτη τους, αφού όπως δείξαμε και 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 τους Βλασσόπουλο και συνεργάτες⁹⁸, 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) που αποτελούσαν συνδυασμό της κλασσικής χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC: Size Exclusion Chromatography) με ταυτόχρονη ενθαλπική αλληλεπίδραση του εκλουόμενου πολυμερούς με το πακεταριστικό υλικό των στηλών, απέδειξαν ότι η σύγκληση 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 ιξώδους στο τελικό τήγμα του κυκλικού πολυμερούς.



Εικόνα 21: 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.

Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται σαφές, ότι το πλατό ελαστικότητας (rubbery plateau) απουσιάζει από το καθαρό κυκλικό (μπλέ γραμμή), επανεμφανίζεται όμως, και μάλιστα μεγαλώνει, όσο αυξάνει το κλάσμα του γραμμικού πολυμερούς ϕ_{linear} στο μίγμα κυκλικού-γραμμικού, στην κατάσταση τήγματος.

Οι παρατηρήσεις αυτές σε συνδυασμό με την χρήση της TGIC (Temperature Gradient Interaction Chromatography: χρωματογραφία αλληλεπίδρασης με βαθμίδωση της θερμοκρασίας), άνοιξαν το δρόμο για την καλύτερη μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των κυκλικών πολυμερών και την ανίχνευση του τρόπου χαλάρωσής τους σε κατάσταση τήγματος. Στην προσπάθεια αυτή συνέβαλε και η σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων διαφορετικών μοριακών βαρών σε καλό διαλύτη εξάνιο, που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής, για δύο βασικούς λόγους: (i) Αρχικά, γιατί το πολυϊσοπρένιο εμφανίζει εμπλοκές σε πολύ μικρότερα μοριακά βάρη σε σχέση με το πολυστυρένιο, οπότε δεν υπήρχε επιτακτική ανάγκη για τη δύσκολη παρασκευή πολύ μεγάλων μοριακών βαρών και (ii) γιατί η κυκλοποίηση του γραμμικού πολυϊσοπρενίου σε καλό διαλύτη, θα απέκλειε σε μεγάλο βαθμό την πιθανότητα δημιουργίας συνδεδεμένων κύκλων

(concatenated rings) που θα άλλαζε τη ρεολογική τους συμπεριφορά, και θα έκανε ακόμα πιο πολύπλοκη την κατάσταση.

Στο μέρος αποτελέσματα-συζήτηση της παρούσας διατριβής, παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής. Ακολουθεί μία σύντομη σχετικά αναφορά στον ανιοντικό πολυμερισμό και στις αρχές που τον διέπουν.

2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ένα είδος πολυμερισμού προσθήκης που βασίζεται στη δημιουργία και σταθεροποίηση ενεργού ανιόντος όταν οργανοαλκαλικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα το δευτεροταγές βουτυλλίθιο, αντιδρούν με ενώσεις (μονομερή) που διαθέτουν ομάδες οι οποίες μπορούν και σταθεροποιούν το ανιόν στην αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα, είτε χάρη στην ύπαρξη συζυγιακού συστήματος διπλών δεσμών, όπως συμβαίνει με το 1,3-βουταδιένιο και το ισοπρένιο, είτε χάρη στην παρουσία ομάδων όπως το φαινύλιο του στυρενίου ή η εστερική ομάδα του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, που αποτελούν δεξαμενές ηλεκτρονίων και μπορούν και πολυμερίζονται όχι μόνο με ανιοντικό αλλά και με ριζικό πολυμερισμό.

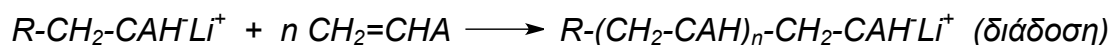
Τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά όσο αφορά στο ποιο είδος πολυμερισμού ευνοείται. Υπάρχουν δύο βασικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη⁹⁹: Αν παραστήσουμε ένα βινυλικό μονομερές με τον συντακτικό τύπο $\text{CH}_2=\text{CX}\Psi$, πρέπει έπειτα να εξετάσουμε την ηλεκτρονιακή συμπεριφορά των Ψ και X (δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων) καθώς και τη δυνατότητα συντονισμού τους με το ηλεκτρονιακό σύστημα του διπλού δεσμού, για να μπορέσουμε να αποφανθούμε για το πιο είδος πολυμερισμού θα υπερισχύσει. Επειδή στα περισσότερα βιομηχανικά μονομερή ο υποκαταστάτης X είναι το υδρογόνο (H) ή το μεθύλιο (CH_3), τη διαφορά κάνει ο υποκαταστάτης Ψ . Αν ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων, ευνοείται συνήθως ο ανιοντικός πολυμερισμός. Στην περίπτωση όμως που ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων αλλά ταυτόχρονα μπορεί να συντονίζει τα ηλεκτρόνιά του με το

ηλεκτρονιακό σύστημα του διπλού δεσμού του βινυλικού μονομερούς, για να ευνοηθεί ανιοντικός πολυμερισμός θα πρέπει να υπερισχύσει του συντονισμού η ιδιότητα της Ψ ομάδας ως δέκτη. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση του αρνητικού φορτίου στο άκρο της ένωσης, μετά την αντίδραση του πρώτου μονομερικού μορίου με τον απαρχητή, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα διάδοσης και επιμήκυνσης της αλυσίδας, δηλαδή τον πολυμερισμό του συγκεκριμένου μονομερούς.

Στα περισσότερα είδη πολυμερισμού διακρίνουμε δύο βασικά στάδια, την έναρξη και τη διάδοση. Αυτό που διαφοροποιεί τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι η απουσία σταδίου τερματισμού. Η απουσία του σταδίου τερματισμού και αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας αποτελούν τα δύο βασικά χαρακτηριστικά που προσδίδουν στον ανιοντικό τον χαρακτηρισμό «ζωντανός πολυμερισμός» και τον καθιστούν ίσως ως τον πιο κατάλληλο για την παρασκευή πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με μικρές κατανομές μοριακών βαρών ($I = M_w / M_n < 1.1$) και μεγάλη χημική ομοιογένεια στη σύσταση. Ποιος είναι όμως ο ορισμός του ζωντανού πολυμερισμού; Ποια χαρακτηριστικά τον κάνουν να διακρίνεται από τους κοινούς πολυμερισμούς;

Πρώτοι ο Szwarc και οι συνεργάτες του¹⁰⁰ αναφέρθηκαν το 1956 στον όρο ζωντανό πολυμερές, στην εκτενή και καινοτόμο για την εποχή μελέτη τους στον πολυμερισμό του στυρενίου, θέλοντας με αυτόν τον τρόπο να χαρακτηρίσουν την πολυμερική αλυσίδα που διατηρεί τη δραστηριότητά της ακόμα και μετά την κατανάλωση όλης της ποσότητας του μονομερούς που πολυμερίζεται. Παρατήρησαν, ότι με σταδιακή προσθήκη στυρενίου σε διάλυμα νάτριο ναφθαλινίου σε τετραϋδροφουράνιο, το μοριακό βάρος της αναπτυσσόμενης αλυσίδας αυξανόταν αναλογικά με την ποσότητα μονομερούς που προσέθεταν κάθε φορά. Οι παρατηρήσεις τους στηρίχθηκαν στην αλλαγή του ιξώδους του διαλύματος πολυμερισμού χρησιμοποιώντας μία διάταξη αρκετά πολύπλοκη και ευρηματική για τα δεδομένα εκείνης της εποχής.

Το κύριο χαρακτηριστικό των ζωντανών πολυμερισμών είναι όπως προαναφέραμε η απουσία σταδίου τερματισμού που οδηγεί στη διατήρηση των ενεργών κέντρων με αποτέλεσμα τη συνέχιση του πολυμερισμού με νέα προσθήκη μονομερούς ίδιου ή διαφορετικού με το αρχικό.



Τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά των ζωντανών πολυμερισμών είναι κατά κύριο λόγο επακόλουθα του προαναφερθέντος και παρουσιάζονται αναλυτικά αμέσως μετά.

Καταρχήν το μοριακό βάρος του πολυμερούς που παράγεται μπορεί να προβλεφθεί με μεγάλη ακρίβεια από την παρακάτω σχέση:

$$M_n = g \text{ μονομερούς / mol απαρχητή}$$

δεδομένου ότι όλα τα ανιοντικά κέντρα παραμένουν ενεργά σε όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Κατά δεύτερον, παράγονται πολυμερή με πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών ($I < 1.1$), το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό M_n είναι γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς σε πολυμερές, ο πολυμερισμός συνεχίζεται μέχρι την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς (100% απόδοση, δηλαδή η ποσότητα του πολυμερούς είναι ίση σε γραμμάρια με αυτή του μονομερούς) και τέλος είναι δυνατή η παρασκευή συμπολυμερών κατά συστάδες με διαδοχική προσθήκη νέου μονομερούς.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να επισημάνουμε ότι κάποια από τα χαρακτηριστικά που προαναφέρθηκαν αποτελούν ενδείξεις και όχι αποδείξεις ζωντανού πολυμερισμού. Για να γίνουμε πιο σαφείς, το γεγονός ότι ένας πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέχρι την κατανάλωση όλης της ποσότητας του μονομερούς δεν είναι αρκετό για να χαρακτηριστεί ως ζωντανός¹⁰¹. Η δυνατότητα συνέχισης του πολυμερισμού με νέα προσθήκη μονομερούς καθιστά τον πολυμερισμό ζωντανό και είναι αυτή που επιτρέπει και τη σύνθεση πολλών και διαφορετικών μακρομοριακών αρχιτεκτονικών. Επίσης, η γραμμική εξάρτηση του μοριακού βάρους της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας σε σχέση με την κατανάλωση του μονομερούς δεν αποτελεί απόδειξη αλλά ένδειξη ζωντανού συστήματος, αφού οι αντιδράσεις τερματισμού δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτές από το διάγραμμα του μοριακού βάρους συναρτήσει της κατανάλωσης του μονομερούς. Αντιληπτές γίνονται μόνο αντιδράσεις μεταφοράς. Έστω και αν το σύστημα παρουσίαζε κάποιο ποσοστό τερματισμών, πάλι το μοριακό βάρος θα μπορούσε να υπολογιστεί από τη

σχέση που προαναφέραμε, απλά θα ήταν μεγαλύτερο, αφού τα μοί του απαρχητή βρίσκονται στον παρανομαστή του κλάσματος που δίνει το μοριακό βάρος.

2.3.1 Συστήματα ανιοντικού πολυμερισμού

Όσο αφορά τώρα στα συστήματα του ανιοντικού πολυμερισμού, η επιλογή των μονομερών, του διαλύτη και του απαρχητή παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τελική ποιότητα των παραγόμενων πολυμερών από πλευράς σύστασης, χημικής ομοιογένειας και μικροδομής, ειδικά στον πολυμερισμό διενίων.

2.3.1.1 Μονομερή

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μονομερών τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό, ξεκινώντας από τα βινυλικά όπως το στυρένιο, το οποίο πολυμερίζεται με ανιοντικό, ριζικό αλλά και με κατιοντικό πολυμερισμό λόγω του φαινυλικού δακτυλίου που χάρη στο ηλεκτρονιακό συζυγιακό του σύστημα μπορεί και σταθεροποιεί ανιόντα, ρίζες και κατιόντα αντίστοιχα, περνώντας στα διενικά, όπως το 1,3-βουταδιένιο και το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (ισοπρένιο), φτάνοντας στα καρβονυλικού τύπου μονομερή όπως ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, ο πολυμερισμός του οποίου όμως απαιτεί ειδικές συνθήκες (προσθήκη διφαινυλοαιθυλενίου στον απαρχητή πριν τον πολυμερισμό και χαμηλές θερμοκρασίες πολυμερισμού, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε τετραϋδροφουράνιο) για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων, αφού το ανιόν μπορεί να χτυπήσει και τον άνθρακα του καρβονυλίου του εστέρα. Καταλήγοντας, με ανιοντικό μπορούν να πολυμεριστούν και κυκλικά μονομερή με το μηχανισμό της διάνοιξης δακτυλίου (Ring Opening Polymerization: ROP). Τέτοια μονομερή αποτελούν το αιθυλενοξειδίο και οι σιλοξάνες. Η διάνοιξη δακτυλίου λαμβάνει χώρα μέσω κάποιου πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου.

Από την άλλη πλευρά, μονομερή που διαθέτουν πολικές ομάδες όπως, καρβονύλια, νιτρομάδες και κυανομάδες δεν πολυμερίζονται αποτελεσματικά

με ανιοντικό κι αυτό γιατί, δίνουν παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η παρασκευή πολυμερών με σχετικά μεγάλα μοριακά βάρη¹⁰².

2.3.1.2 Διαλύτες και μονοδραστικοί απαρχητές

Όσο αφορά τώρα στην επιλογή αναφοράς στους διαλύτες στην ίδια υποενότητα με τους απαρχητές, αυτή γίνεται σκόπιμα αφού από κοινού επηρεάζουν εξίσου την ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού αλλά και τη μικροδομή των πολυμερών που λαμβάνονται, στην περίπτωση που τα μονομερή είναι διένια.

Από κινητικές μελέτες στο πεδίο του ανιοντικού πολυμερισμού έχει καταστεί σαφές ότι για να παρασκευαστούν πολυμερή με στενές, σχεδόν μονομοριακές κατανομές μοριακών βαρών, είναι αναγκαίο η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού R_i (Initiation Rate) να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης της πολυμερικής αλυσίδας R_p (Polymerization Rate), δηλαδή να ισχύει ότι:

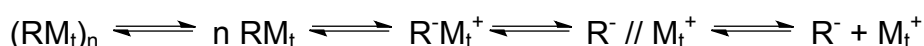
$$R_i \gg R_p$$

Η παραπάνω συνθήκη εξασφαλίζει την ταυτόχρονη έναρξη πολυμερισμού από όλα τα ενεργά κέντρα του απαρχητή, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη ανάπτυξη των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων άρα και την παρασκευή πολυμερών με μεγάλη χημική ομοιογένεια και πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι το πρώτο στάδιο του ανιοντικού πολυμερισμού (έναρξη) περιλαμβάνει τη διάσπαση των συσσωματωμάτων των μορίων του απαρχητή που σχηματίζονται λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται μεταξύ των αντίθετων φορτίων¹⁰³ γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η πολικότητα του περιβάλλοντος στο οποίο λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός (διαλύτης) αλλά και το είδος του απαρχητή που χρησιμοποιείται (διαφορετικοί βαθμοί συσσωμάτωσης λόγω διαφορετικών αντισταθμιστικών κατιόντων) παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ποιότητα των πολυμερών που λαμβάνονται.

Για παράδειγμα, παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στον πολυμερισμό παρουσία τετραϋδροφουρανίου, διαλύτης μέτριας πολικότητας, σε σχέση με αυτόν παρουσία διοξανίου, διαλύτης χαμηλής πολικότητας, αφού στην περίπτωση του τελευταίου η συνεισφορά των ελεύθερων ανιόντων αλλά και των απομονομένων από τον διαλύτη ιοντικών ζευγών, είναι αμελητέα¹⁰⁴. Η διαφορά αυτή δεν επισημαίνεται μόνο στην ταχύτητα πολυμερισμού, αφού η διάσπαση των αρχικών συσσωματωμάτων οδηγεί σε καλύτερη έναρξη, αλλά και στη μικροδομή των τελικών προϊόντων, όταν τα μονομερή που πολυμερίζονται είναι διένια. Πλην του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*s*-BuLi) το οποίο αποτελεί βασικό απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολυμερισμοί τόσο με κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi), αλλά και με τριτοταγές (*t*-BuLi), στον πολυμερισμό του στυρενίου αλλά και των διενίων¹⁰⁵. Παρόλα αυτά το δευτεροταγές βουτυλολίθιο προτιμάται, αφού εμφανίζει το μικρότερο βαθμό συσσωμάτωσης, ακόμα και σε άπολο διαλύτη όπως το εξάνιο.

Ουσιαστικά, απαραίτητη προϋπόθεση για να γίνει γρήγορα και σωστά η έναρξη πολυμερισμού, είναι η μετατροπή των συσσωματωμένων μορίων του απαρχητή $(RM_t)_n$ σε ελεύθερα ενεργά ιόντα $R^- M_t^+$ ικανά να εκκινήσουν πολυμερισμό. Η διαδικασία αυτή γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω ισοροπία:



Σε διαλύτες ενδιάμεσης πολικότητας, όπως για παράδειγμα το τετραϋδροφουράνιο, λαμβάνει χώρα επιδιαλύτωση του αντισταθμιστικού μετάλλου, αφού το οξυγόνο του πρώτου τοποθετείται ανάμεσα στο ανιόν και στο μέταλλο, με αποτέλεσμα η επιθυμητή μορφή ελευθέρων ιόντων να επιτυγχάνεται πιο γρήγορα, επιταχύνοντας και τη διαδικασία πολυμερισμού. Βέβαια η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει τη μικροδομή των παραγόμενων πολυμερών ιδιαίτερα στην περίπτωση πολυβουταδιενίου και πολυϊσοπρενίου, αφού εμπλέκεται στον τρόπο απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο άκρο της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας. Οι ισορροπίες είναι λεπτές. Αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι ίχνη πρόσθετων όπως τετραϋδροφουρανίου ή δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου οδηγούν στην παρασκευή πολυδιενίων με αυξημένη βινυλική μικροδομή (1,2 για το πολυβουταδιένιο και 3,4 ή 1,2 για

το πολυϊσοπρένιο) και φτωχές ελαστομερικές ιδιότητες. Το θέμα της μικροδομής θα αναλυθεί εκτενώς και στο πειραματικό κομμάτι της παρούσας διατριβής.

Στον απενοπισμό του αρνητικού φορτίου που προαναφέρθηκε, εμπλέκεται και το αντισταθμιστικό κατιόν μετάλλου (Cs, K, Na, Li) επηρεάζοντας με τη σειρά του τόσο τη μικροδομή όσο και τον τρόπο πολυμερισμού των μονομερών¹⁰⁶. Ο τρόπος επίδρασης έχει να κάνει με το μέγεθος των μετάλλων, αφού αυτό καθορίζει το είδος του δεσμού που θα αναπτυχθεί με το αναπτυσσόμενο ανιόν. Ο δεσμός C-M_i είναι μερικώς ομοιοπολικός με τον ετεροπολικό χαρακτήρα να γίνεται πιο έντονος όσο αυξάνει το μέγεθος του κατιόντος.

Τέλος, μετατροπές πολυδιενίων από cis σε trans μικροδομή (cis-trans ισομερίωση) έχουν παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια πολυμερισμού διενίων σε σχετικά πολικούς διαλύτες.

2.3.1.3 Διδραστικοί απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού με αντισταθμιστικό κατιόν λίθιο

Στην υποενότητα αυτή θα γίνει αναφορά στους διδραστικούς απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού που έχουν ως αντισταθμιστικό κατιόν το λίθιο, αφού τέτοιου είδους ήταν και ο απαρχητής που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή. Αναλυτική αναφορά των αποτελεσμάτων θα γίνει στο πειραματικό μέρος, όσο αφορά στον πολυμερισμό κυρίως του 1,3-βουταδιενίου.

Όπως προαναφέραμε, οι απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού είναι συνήθως οργανολιθιακές ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη συσσωμάτωση σε μη πολικά μέσα λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων άνθρακα-λιθίου (C-Li)¹⁰⁷. Ο βαθμός συσσωμάτωσης γίνεται μεγαλύτερος και πολλές φορές οδηγεί σε αδιάλυτα συσσωματώματα των μορίων του απαρχητή¹⁰⁸, σε περιπτώσεις που ο τελευταίος είναι διδραστικός, δηλαδή διαθέτει δύο ομάδες C-Li ανά μόριο. Για αυτόν το λόγο, η χρήση πολικών πρόσθετων¹⁰⁹ κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού κρίνεται αναπόφευκτη, αφού αυτές οι ενώσεις μπορούν και

διασπούν τα συσσωματωμένα μόρια απαρχητή, ελευθερώνοντας τα ανιοντικά κέντρα προς πολυμερισμό, επιταχύνοντας τη διαδικασία έναρξης και συνεπώς οδηγούν στην παρασκευή πολυμερών με πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών ($I < 1.1$), παρόμοιες με τα μονοδραστικά συστήματα.

Οι οργανολιθιακοί διδραστικοί απαρχητές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού δίνουν τη δυνατότητα παρασκευής τρισυσταδικών πολυμερών τύπου ABA (για παράδειγμα A: πολυστυρένιο, B: πολυϊσοπρένιο ή πολυβουταδιένιο) μέσω μιας συνθετικής πορείας που λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια, αποφεύγοντας τη διαδικασία διαδοχικού πολυμερισμού μονομερών που εμφανίζει αρκετά μεγάλο ποσοστό τερματισμών, λόγω των πολλών ενδιάμεσων σταδίων^{110,111}. Επίσης δίνουν τη δυνατότητα για παρασκευή α,ω-διδραστικών γραμμικών μορίων (τελεχειλικά πολυμερή) τα οποία σε ένα επόμενο στάδιο μπορούν να δώσουν ενδιαφέρουσες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές τύπου H ή πολυμερικούς κύκλους (σε μεγάλη αραίωση) αντιδρώντας με το κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης¹¹².

Τα τελευταία σαράντα χρόνια, πολλές προσπάθειες έχουν γίνει με στόχο την κατανόηση της συμπεριφοράς των διδραστιών απαρχητών στον πολυμερισμό διενίων. Το 1969, οι Fetters και Morton¹¹³, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το 1,4-διλίθιο-1,1,4,4-τετραφαινυλο-βουτάνιο, παρασκεύασαν τρισυσταδικά συμπολυμερή τύπου ABA [όπου A: πολυ(α-μεθυλο-στυρένιο) και B: πολυϊσοπρένιο] καταφέροντας να διατηρήσουν τη μικροδομή της κεντρικής συστάδας του πολυϊσοπρενίου σε αποδεκτά ποσοστά (< 15%). Οκτώ χρόνια αργότερα, ο Sharkley και οι συνεργάτες του¹¹⁴, παρασκεύασαν διδραστικά πολυϊσοπρένια χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το (1-λίθιο-1,3-διμεθυλο-πεντυλο) βενζόλιο παρουσία τριμεθυλαμίνης ως πολικού πρόσθετου, αλλά τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν αρκετά μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών.

Οι πρώτοι διδραστικοί απαρχητές που είχαν ως αρχική πρόδρομη ένωση το 1,3-δισ(αιθενυλο-φαινυλο) βενζόλιο (PEB) παρασκευάστηκαν με αντίδραση προσθήκης του πρώτου με το δευτεροταγές βουτυλολίθιο. Άλλη πρόδρομη ένωση που ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε ήταν το αντίστοιχο PEB με μεθύλια,

σε σημεία των φαινυλικών δακτυλίων, [MPEB: 1,3-δισ- [1-(μεθυλο-φαινυλο) αιθενυλο] βενζόλιο¹¹⁵.

Οι αντιδράσεις προσθήκης αποδείχθηκαν αποτελεσματικές. Οι απαρχητές που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στον πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου¹¹⁶, αλλά και στην παρασκευή τρισυσταδικών συμπολυμερών στυρενίου και βουταδιενίου¹¹⁷.

Το 1991, ο Quirk και οι συνεργάτες του⁷ χρησιμοποιώντας τους προαναφερθέντες απαρχητές, παρασκεύασαν διδραστικά πολυβουταδιένια με διμοριακές και μονομοριακές κατανομές απουσία και παρουσία του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου αντίστοιχα. Απέδωσαν τα αποτελέσματά τους στη διαφορετική κινητική, διαφορετικά συσσωματωμένων μορίων απαρχητή, και υποστήριξαν, ότι σε μεγάλα μοριακά βάρη (π.χ 150k) μπορούν να παρασκευαστούν πολυβουταδιένια με μονομοριακές κατανομές, απουσία πολικού πρόσθετου. Επίσης, διατύπωσαν την άποψη ότι ακόμα και κάτω από αδρανείς συνθήκες (παρουσία ροής αργού και όχι υψηλού κενού) και χωρίς ιδιαίτερους καθαρισμούς μονομερών και διαλυτών, μπορούν να προκύψουν διδραστικά πολυβουταδιένια καλής ποιότητας, αφού κάτω από τέτοιες συνθήκες η αναπόφευκτη παρουσία ιχνών υδροξυλίου αλλά και οξυγόνου, οδηγούν στη δημιουργία αλκοξειδίων τα οποία όπως προαναφέραμε διευκολύνουν τον πολυμερισμό των διενίων με διδραστικούς απαρχητές.

Το 1980, οι Schultz και Höcker¹¹⁸, παρασκεύασαν το διδραστικό απαρχητή 1,3 (φαινυλενο) δισ (3-μεθυλ-φαινυλο) διλίθιο πεντυλιδένιο, αντιδρώντας 2 mol δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου με 1 mol PEB σε δύο διαφορετικούς διαλύτες, τολουόλιο και βενζόλιο. Η αντίδραση προσθήκης αποδείχτηκε γρήγορη και ποσοτική. Παρακολούθησαν την πρόοδό της με φασματοσκοπία μάζας. Ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης ήταν 2 ώρες. Τα θραύσματα που προέκυψαν ήταν τα αναμενόμενα. Στο τέλος της αντίδρασης δεν υπήρχε PEB στο φάσμα μάζας. Ο διδραστικός απαρχητής που παρασκευάστηκε, χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τρισυσταδικών συμπολυμερών βουταδιενίου και στυρενίου, με την κεντρική συστάδα να αποτελείται από πολυβουταδιένιο.

Το 1984, η ίδια ομάδα¹¹⁹, παρασκεύασε διδραστικούς απαρχητές, αντιδρώντας διβινυλικές ενώσεις που διέθεταν δύο διπλούς δεσμούς με το δευτεροταγές βουτυλο-λίθιο. Οι απαρχητές αυτοί χρησιμοποιήθηκαν στον πολυμερισμό του βουταδιενίου, όμως τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν διμοριακές κατανομές μοριακών βαρών, γεγονός που αποδόθηκε στην παρουσία 35% περίπου μονοδραστικών ανιοντικών κέντρων που είχαν προέλθει από μερική πρωτονίωση των διδραστικών μορίων του απαρχητή μέσα στο διάλυμα πολυμερισμού. Επίσης συνέδεσαν τα αποτελέσματά τους με τη συγκέντρωση των ανιοντικών κέντρων στο διάλυμα πολυμερισμού.

Το 1990, ο Sigwalt και οι συνεργάτες του¹²⁰ ανέφεραν την επίδραση της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων στις κατανομές μοριακών βαρών διδραστικών πολυϊσοπρενίων, που παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό του ισοπρενίου σε κανονικό εξάνιο, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή α,ω-διλίθιο πολυϊσοπρένιο μικρού μοριακού βάρους. Με τη βοήθεια του ^7Li NMR, απέδειξαν ότι σε μικρές συγκεντρώσεις απαρχητή ($C < 5 \times 10^{-4} \text{ M}$), λαμβάνει χώρα ένα φαινόμενο αυτοεπιτάχυνσης, πάνω από κάποιο βαθμό πολυμερισμού (~500), λόγω της παρουσίας διαφορετικής συσσωμάτωσης στα αναπτυσσόμενα μακρομόρια που οδήγησε σε διμοριακές κατανομές μοριακών βαρών. Αντιθέτως, διαπίστωσαν ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις απαρχητή, το σύστημα συμπεριφέρεται ως μονοδραστικό. Απέδωσαν τις παρατηρήσεις τους σε μια ισορροπία που υφίσταται ανάμεσα σε κυκλικά ανενεργά και γραμμικά ενεργά μόρια απαρχητή.

Το 1994, ο Tung και οι συνεργάτες του¹²¹ μελέτησαν τη δημιουργία διμοριακών κατανομών κατά τον πολυμερισμό του ισοπρενίου με διλιθιο-απαρχητές που είχαν ως πρόδρομες ενώσεις τα PEB και MPEB. Έπειτα από εκτενή μελέτη των συγκεκριμένων συστημάτων, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παρουσία διμοριακών κατανομών μοριακών βαρών, οφείλεται στην συνύπαρξη διδραστικών και μονοδραστικών (προερχόμενα από μερικό τερματισμό των διδραστικών) ενεργών κέντρων. Διατύπωσαν επίσης την άποψη ότι με πολύ προσεχτική πειραματική προσέγγιση, μονομοριακά πολυϊσοπρένια θα μπορούσαν να παραχθούν απουσία πολικού πρόσθετου.

Τον ίδιο χρόνο, ο Sanderson και οι συνεργάτες του¹²² ανέφεραν την παρασκευή διδραστικών πολυβουταδιενίων παρουσία υψηλού κενού, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή το προϊόν της αντίδρασης προσθήκης του δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου με το 2,2-δισ [3-(1-προπενυλο-4-μεθοξυ-φαινυλο)] προπάνιο. Τα διδραστικά πολυβουταδιένια που παρασκευάστηκαν εμφάνιζαν πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών. Η αποτελεσματικότητα του πολυμερισμού αποδόθηκε στην ύπαρξη της μεθοξυ-ομάδας στο μόριο του απαρχητή, η οποία κατέστησε περιττή την χρήση κάποιου πολικού αντιδραστήριου κατά τον πολυμερισμό. Το μειονέκτημα αυτής της εργασίας ήταν ότι τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν ήταν μικρού μοριακού βάρους ~7 k, κάτι που δεν επέτρεπε την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσο αφορά στη μελέτη αυτού του διδραστικού συστήματος.

Το 1998, οι Χατζηχρηστίδης και συνεργάτες¹²³ μελέτησαν τη συμπεριφορά του διδραστικού απαρχητή 1,3 (φαινυλενο) δισ (3-μεθυλ-φαινυλο) διλίθιο πεντυλιδενίου στον πολυμερισμό του ισοπρενίου, σε διαλύτη βενζόλιο, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου στους 20 °C. Διενεργώντας μια σειρά πειραμάτων, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η βέλτιστη αναλογία s-BuOLi/C-Li για την παρασκευή μονομοριακών διαδραστικών πολυϊσοπρενίων ήταν κοντά στο 8. Επίσης διατύπωσαν την άποψη ότι αυτή η αναλογία διατηρεί σε χαμηλά επιθυμητά επίπεδα την (κάτω από 15%) ανεπιθύμητη 3,4 μικροδομή του πολυϊσοπρενίου. Τα διαδραστικά πρόδρομα μακρομόρια χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς στην παρασκευή διακλαδισμένων συμπολυμερών στυρενίου/ισοπρενίου με διπλές διακλαδώσεις (δομή σαρανταποδαρούσας).

Τέλος, το 2004, ο Estrin¹²⁴ σε μια πολύ ενδιαφέρουσα εργασία, απέδωσε την παρουσία διαμοριακών κατανομών στον πολυμερισμό με διαδραστικούς απαρχητές σε άπολους διαλύτες, στο διαχωρισμό του μίγματος αντίδρασης σε δύο μέρη: Κάποια διδραστικά ολιγομερή αποτελούν το αδιάλυτο μέρος, λόγω της ισχυρής συσσωμάτωσης (τετραμερή) που παρουσιάζουν σε μη πολικό περιβάλλον, ενώ κάποιο μέρος τους παραμένει στη διαλυτή φάση. Έτσι στην ουσία δημιουργούνται δύο διαφορετικά είδη απαρχητών (όσο αφορά την ταχύτητα πολυμερισμού) τα οποία τελικά οδηγούν και στην παρουσία δύο πληθυσμών στο τελικό χρωματογράφημα.

Στην παρούσα διατριβή, στην υποενότητα αποτελέσματα-συζήτηση, θα γίνει εκτενής αναφορά στη μελέτη εμφάνισης διμοριακών κατανομών στον πολυμερισμό του βουταδιενίου. Εκεί θα αναλυθούν εκτενώς και τα αποτελέσματα-συμπεράσματα της μελέτης αυτής.

2.4 Μοριακός Χαρακτηρισμός

2.4.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Το 1953, οι Wheaton και Bauman¹²⁵ κατάφεραν να διαχωρίσουν μη ιοντικές ενώσεις μικρού μοριακού βάρους με έκλουση, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη (κινητή φάση) το νερό και ως υλικό πλήρωσης των στηλών διαχωρισμού μία ιοντοανταλλακτική ρητίνη. Από εκείνη τη στιγμή κι έπειτα, αναπτύχθηκαν διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας, στις οποίες οι στήλες διαχωρισμού είχαν ως υλικό πλήρωσης δικτυωμένη πηκτή, με αποτέλεσμα μεγάλα μόρια να μπορούν διαχωριστούν από μικρά σε υδατικά διαλύματα. Αρκετές ερευνητικές επικέντρωσαν την έρευνά τους στην εύρεση μεθόδων διαχωρισμού μορίων με βάση με το μέγεθός τους.

Το 1956, οι Lathe και Ruthen¹²⁶ απέδειξαν ότι το εύρος διαχωρισμού μπορεί να επεκταθεί αρκετά. Χρησιμοποίησαν ως υλικό πλήρωσης στηλών κόκκους από διογκωμένο άμυλο και κατάφεραν να διαχωρίσουν δύο πρωτείνες, τη σφαιρίνη και την αιμοσφαιρίνη, οι οποίες διέφεραν στα μοριακά τους βάρη (150 k και 67k αντίστοιχα). Ακολούθως οι Porath και Flodin¹²⁷ παρασκεύασαν και διέθεσαν στο εμπόριο μία σειρά από υδρόφιλα υλικά πλήρωσης στηλών, εισάγοντας τον όρο 'φιλτράρισμα μέσω πηκτής' για να χαρακτηρίσουν τη διαδικασία διαχωρισμού των μορίων μέσω αυτών. Ακολούθησαν κι άλλες παρόμοιες προσπάθειες, αλλά όλες περιορίζονταν στο διαχωρισμό υδατοδιαλυτών ενώσεων¹²⁸.

Υδρόφοβα gel (πηκτές) υψηλής διαπερατότητας δεν είχαν γίνει ακόμη γνωστά. Οι πρώτοι διαχωρισμοί αναφέρθηκαν από τους Cortis και Jones¹²⁹ οι οποίοι το 1961 δημοσίευσαν στο περιοδικό «*Nature*» διαχωρισμούς ενώσεων μέσω στηλών πακεταρισμένων με δικτυωμένο πολυστυρένιο. Οι ανακαλύψεις όμως αυτές δεν βρήκαν ευρεία εφαρμογή σε διαχωρισμούς μεγάλων μορίων.

Ένα χρόνο νωρίτερα στο ίδιο περιοδικό, ο Vaughan¹³⁰ είχε δείξει ότι κάποιος διαχωρισμός πολυστυρενίων μικρού μοριακού βάρους μπορεί να επιτευχθεί όταν αυτά εκλουσθούν με διαλύτη βενζόλιο μέσω στηλών από σφαιρίδια πολυστυρενίου τα οποία παρουσίαζαν μικρό βαθμό δικτύωσης. Ήταν λοιπόν εμφανές, ότι θα μπορούσαν να παρασκευαστούν σφαιρίδια πολυστυρενίου με επαρκή δικτύωση έτσι ώστε να παρέχουν αρκετή ακαμψία στη στήλη διαχωρισμού αλλά συγχρόνως και μία δυνατότητα ρύθμισης της διαπερατότητας του πλέγματος σε ένα μεγάλο εύρος αλλάζοντας την ποσότητα και την φύση του διαλύτη που εμφανίζεται στη δικτύωση.

Το 1964, ο Moore¹³¹ προχώρησε ένα βήμα παραπάνω προς την κατεύθυνση βελτίωσης αυτών των τεχνικών. Με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (παρατήρηση των στηλών) και αλλάζοντας τόσο το είδος όσο και την ποσότητα του διαλύτη που χρησιμοποιούσε για τη διόγκωση του υλικού πλήρωσης των στηλών απέδειξε ότι ο χρωματογραφικός διαχωρισμός βρίσκεται σε μία διαδικασία ισορροπίας όπου τα διαλυμένα προς διαχωρισμό μόρια διαχέονται πολύ γρήγορα σε όλο το πλέγμα της πηκτής. Όταν χρησιμοποιούσε μικρά δείγματα και αργές ταχύτητες ροής έπαιρνε στα χρωματογραφήματά του πολύ συμμετρικές κορυφές. Σε μεγαλύτερα όμως δείγματα ή σε πιο γρήγορες ταχύτητες ροής οι κορυφές παρουσίαζαν διαπλατύνσεις αλλά δεν εμφανίζονταν σε μικρότερους χρόνους κάτι που καθιστούσε σαφές ότι δεν είναι η ταχύτητα διάχυσης των μορίων στο πλέγμα η βάση του διαχωρισμού των μορίων. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι ενώ ο διαχωρισμός πολυμερών του ίδιου μονομερούς αλλά διαφορετικού μοριακού βάρους γίνονταν πολύ καλά δεν συνέβαινε το ίδιο και για πολυμερή που ανήκαν σε διαφορετικές ομόλογες σειρές. Φάνηκε ότι για μεγαλύτερα μόρια ο κύριος παράγοντας διαχωρισμού είναι το μέγεθος ενώ στα μικρότερα μοριακά βάρη κυριαρχεί η διαφορά στην πολικότητα. Ο όρος «χρωματογραφία μέσω πηκτής», προτάθηκε από τον Moore την ίδια χρονιά (1964), υποδηλώνοντας και περιγράφοντας έναν μηχανισμό διαχωρισμού μορίων τα οποία διαχωρίζονται ανάλογα με το διαφορετικό τους μέγεθος χάρη στη διαφορετική ικανότητα διαπερατότητάς τους μέσα από πόρους συγκεκριμένου μεγέθους.

Δεδομένου ότι οι ιδιότητες και οι χρήσεις των πολυμερικών υλικών επηρεάζονται από χαρακτηριστικά όπως η χημική δομή, το μέσο μοριακό

βάρος, η κατανομή των μοριακών βαρών, ο βαθμός διακλάδωσης, η τακτικότητα και η κρυσταλλικότητα, έγινε σαφής η ανάγκη εύρεσης μεθόδων χαρακτηρισμού που θα μπορούσαν να δώσουν πληροφορίες για τα βασικά αυτά χαρακτηριστικά. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography) ή μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography), εμφανίστηκε ως η πιο αξιόπιστη μέθοδος για την εύρεση της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών (MWD=Molecular Weight Distribution) κάτι που ήταν πολύ σημαντικό αφού η τελευταία αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα ποιότητας των μακρομορίων. Μικρότερες κατανομές οι οποίες πολλές φορές αγγίζουν και την μονομοριακότητα δίνουν στα πολυμερή πολύ καλές ιδιότητες τόσο μηχανικές όσο και χημικές.

Η SEC είναι ένα είδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC=High Performance Liquid Chromatography) προσαρμοσμένης στα μεγέθη των πολυμερών τα οποία χαρακτηρίζονται από μοριακά βάρη πολύ μεγαλύτερα από εκείνα των απλών χημικών ενώσεων. Οι προϋποθέσεις τις οποίες πρέπει να πληροί μια πολυμερική ουσία για να μπορέσει να προσδιοριστεί μέσω αυτής της μεθόδου είναι οι εξής:

- A. Να είναι πολύ καλά διαλυτή στον διαλύτη που χρησιμοποιείται στη διάταξη.
- B. Να μην αντιδρά με τον διαλύτη.
- Γ. Να μην αντιδρά με το μέσο διαχωρισμού.

Ποιος όμως είναι ο μηχανισμός διαχωρισμού των πολυμερών μέσω της SEC; Διάλυμα πολυμερούς διέρχεται μέσω στηλών οι οποίες περιέχουν ένα μέσο διαχωρισμού, συνήθως σφαιρικούς πόρους από δικτυωμένο πολυστυρένιο γνωστό με την εμπορική ονομασία styragel (βέβαια υπάρχουν και στήλες οι οποίες έχουν ως υλικό πλήρωσης πορώδες γυαλί αλλά αυτές εμφανίζουν κάποια μειονεκτήματα όσο αφορά στον ακριβή προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους αφού κατά το πέρασμα των ουσιών από τις στήλες εμφανίζονται δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις που αυξάνουν τον χρόνο έκλουσης παρουσιάζοντας το μοριακό βάρος του πολυμερούς μικρότερο από το πραγματικό). Η πηκτή styragel διαθέτει πόρους το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 60-10⁷ Å (μέση διάμετρος). Το gel είναι πλήρως εμβαπτισμένο στον διαλύτη της διάταξης χωρίς την παρουσία αερίων. Όταν διάλυμα

πολυμερούς εισέρχεται από τις στήλες, τα μόρια του πολυμερούς διέρχονται από τους πόρους οι οποίοι είναι αρκετά μεγάλοι ώστε αρκετά μεγάλα μόρια όπως είναι τα πολυμερή να χωρούν μέσα σε αυτούς. Επομένως, αφού οι στήλες είναι πακεταρισμένες με υλικό που παρουσιάζει κατανομή μεγέθους πόρων, είναι εφικτός ο διαχωρισμός των πολυμερικών μορίων με βάση τη διαφορά μεγέθους τους. Τα μεγάλα μόρια περνούν από ελάχιστους πόρους με αποτέλεσμα να εκλούωνται νωρίτερα από τα μικρότερα που λόγω του μικρού μεγέθους τους παραμένουν σε περισσότερους πόρους. Ουσιαστικά ο υδροδυναμικός όγκος είναι το μοριακό μέγεθος που καθορίζει τον χρόνο έκλουσης του πολυμερούς. Αν ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι καλός για κάποιο συγκεκριμένο πολυμερές τότε αυτό διογκώνεται και αποκτά όγκο (υδροδυναμικός όγκος). Έτσι καταλαβαίνουμε ότι μπορεί ο υδροδυναμικός όγκος να συνδεθεί άμεσα με τον χρόνο έκλουσης στην περίπτωση των γραμμικών μονομοριακών πολυμερών. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με τα μίγματα ομοπολυμερών, συμπολυμερών και διακλαδισμένων ομοπολυμερών ή συμπολυμερών γιατί :

A. Για δεδομένο μοριακό βάρος ο υδροδυναμικός όγκος ενός διακλαδισμένου ομοπολυμερούς είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού.

B. Σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος M_i / V_h για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι διαφορετικός.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών δεν είναι μία απόλυτη μέθοδος και ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του χρωματογράφου με πρότυπα δείγματα. Αυτά περιλαμβάνουν συνήθως ομοπολυμερή πολυστυρενίου διαφορετικού μοριακού βάρους παρασκευασμένα με ανιοντικό πολυμερισμό για να εμφανίζουν στενές κατανομές προσδίδοντας στον χρωματογράφο μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών ($I = M_w/M_n$). Αν κοιτάξει κανείς την καμπύλη βαθμονόμησης, θα παρατηρήσει ότι αυτή παρουσιάζει μια περιοχή που εμφανίζει γραμμικότητα. Αυτή είναι και η περιοχή καλής ακρίβειας στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Σε πολύ μικρά ή πολύ μεγάλα μοριακά βάρη η διαχωριστική ικανότητα της μεθόδου μικραίνει με αποτέλεσμα να μεγαλώνει η πιθανότητα σφάλματος που έτσι και αλλιώς αγγίζει στη GPC το 10%. Αυτός είναι και ο λόγος που για την εύρεση τίτλου

του απαρχητή, χρησιμοποιώντας στυρένιο και s-BuLi (απαρχητής), γίνεται προσπάθεια για παρασκευή πολυμερών με μοριακό βάρος πάνω από 15K για να βρισκόμαστε μέσα στην γραμμική περιοχή της καμπύλης βαθμονόμησης και να μην έχουμε μεγάλες αποκλίσεις στον υπολογισμό της συγκέντρωσης (βλέπε πειραματικό μέρος-παρασκευή απαρχητή).

Όπως προαναφέραμε, ένα διακλαδισμένο ομοπολυμερές (π.χ. αστέρι πολυστυρενίου) παρόλο που μπορεί να έχει το ίδιο μοριακό βάρος με ένα γραμμικό πολυστυρένιο, εκλούεται πρώτο αφού ο υδροδυναμικός του όγκος είναι μικρότερος. Αυτό καθιστά σαφές ότι ο χρόνος έκλουσης ενός πολυμερούς εξαρτάται άμεσα και από την αρχιτεκτονική κάτι που περιπλέκει τα πράγματα όσο αφορά στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους μέσω της SEC. Έπρεπε λοιπόν να βρεθεί ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα. Η λύση ήρθε από τον Αλμπέρτο Αϊνστάιν ο οποίος πρώτος συσχέτισε τον χρόνο έκλουσης με το μοριακό βάρος M και το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$[\eta]M = 0.025N_A V_h$$

Αν λοιπόν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ κάποιων προτύπων και του προς εξέταση πολυμερούς έχουν καθοριστεί ανεξάρτητα, το μοριακό βάρος του αγνώστου δείγματος μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη βαθμονόμησης του γινομένου $[\eta] M$ συναρτήσει του όγκου έκλουσης (V_e). Στην παραπάνω εξίσωση το N_A είναι ο αριθμός Avogadro και το V_h συμβολίζει τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς σε συγκεκριμένο διαλύτη.

Πολύ σημαντικό ρόλο στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών παίζει και ο ανιχνευτής ή οι ανιχνευτές οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με τον χρωματογράφο. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος που προσδιορίζουν. Χρησιμοποιούνται ανιχνευτές συγκέντρωσης-μάζας όπως είναι ο ανιχνευτής UV, ο IR και ο DRI. Επίσης, χρησιμοποιούνται ανιχνευτές μοριακής μάζας όπως ο ανιχνευτής σκέδασης φωτός και ο ιξωδομετρικός ανιχνευτής.

Ο ανιχνευτής UV χρησιμοποιείται όταν τα προς ανάλυση πολυμερή διαθέτουν κάποια χρωμοφόρο ομάδα η οποία απορροφά σε αυτήν την περιοχή (συνήθως δουλεύουν μεταξύ 190 και 400 nm). Σε συνδυασμό με τον

ανιχνευτή DRI, δίνουν από κοινού πληροφορίες για τη σύσταση ενός συμπολυμερούς που διαθέτει κάποια συστάδα που απορροφά στην περιοχή του υπεριώδους. Μπορεί να λειτουργήσει κάτω από μέσες θερμοκρασίες και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται δεν θα πρέπει να απορροφούν στην περιοχή αυτή.

Ο ανιχνευτής DRI (Differential Refractometer Index), θεωρείται παγκόσμιος ανιχνευτής αφού είναι ευαίσθητος στις διαφορές του δείκτη διάθλασης του διαλύτη και της διαλυμένης προς προσδιορισμό πολυμερικής ουσίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, δίνει γραμμικές αποκρίσεις σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων αλλά είναι πολύ ευαίσθητος στις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Ο ανιχνευτής IR ουσιαστικά χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου στα πολυμερή που εξετάζουμε υπάρχουν ομάδες οι οποίες απορροφούν στην περιοχή του υπερύθρου όπως η σουλφωνική ομάδα (SO_3H). Χάρη σε αυτήν την ικανότητα του ανιχνευτή είναι εφικτός μέσω της χρήσης του ο προσδιορισμός της πολυμερικής σύστασης ως συνάρτηση της μοριακής μάζας.

Από την άλλη μεριά, οι ανιχνευτές σκέδασης που χρησιμοποιούνται στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, εμφανίζουν μεγάλη ακρίβεια στον προσδιορισμό του πραγματικού μοριακού βάρους αλλά και στον προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών σε όλους τους χρόνους έκλουσης αφού αποτελούνται από μικρούς ανιχνευτές που μπορούν να μετρούν την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διάφορες γωνίες και με ειδική επεξεργασία των αποτελεσμάτων να δίδουν το πραγματικό μοριακό βάρος M_w αφού ο λόγος Rayleigh που προσδιορίζεται σχετίζεται με αυτό μέσω της παρακάτω σχέσης :

$$K_c/\Delta R_\theta = 1/M_w + 2A_2C + 3A_3C$$

(Με C συμβολίζουμε την κατά βάρος προς όγκο συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, A_2 και A_3 τον δεύτερο και τον τρίτο συντελεστή virial και με M_w το πραγματικό μοριακό βάρος).

Τέλος, όσο αφορά στον ιξωδομετρικό ανιχνευτή, αυτός χρησιμοποιείται συνήθως σε σειρά με κάποιο ανιχνευτή μάζας-συγκέντρωσης από αυτούς

που προαναφέραμε, και μπορεί να δώσει πολύ καλές πληροφορίες για την απόλυτη μέση μοριακή μάζα, το εσωτερικό ιξώδες και το βαθμό διακλάδωσης. Σε αυτούς τους ανιχνευτές προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες του διαλύματος του πολυμερούς από την διαφορά πίεσης μέσω ενός τριχοειδούς που καταγράφεται από ένα διαφορικό μετατροπέα πίεσης. Το μεγάλο πλεονέκτημα του ιξωδομετρικού ανιχνευτή είναι η δυνατότητα λήψης μέσων μοριακών βαρών με βάση την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης για διαφορετικής σύστασης πολυμερή ανεξαρτητοποιώντας τον υδροδυναμικό όγκο από τον παράγοντα αρχιτεκτονική.

2.4.2 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 των στηλών (retention time), εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα μοριακά τους βάρη.

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 δίνει τη 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 βαθμίδωσης 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 TGLC 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 εκλούμενου μακρομορίου, η οποία επιτυγχάνεται με διακυμάνσεις στη σύσταση (ποσοτό κατόγκο) αλλά και στο είδος διαλυτών που χρησιμοποιούνται στην κινητή φάση. Για παράδειγμα, αν υποθέσουμε ότι θέλουμε να διαχωρίσουμε γραμμικά πολυστυρένια διαφόρων μοριακών βαρών. Αν χρησιμοποιηθεί ως κινητή φάση το μίγμα διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο ($\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{CN}$), όπου το πρώτο είναι καλός και το δεύτερο κακός διαλύτης για το πολυστυρένιο, παρατηρείται το φαινόμενο ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό του κακού 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 τώρα το μοριακό βάρος η αλληλεπίδραση μεγαλώνει, αφού περισσότερα κατ' αναλογία μόρια του πολυμερούς αλληλεπιδρούν με τη στήλη, οπότε ο χρόνος κατακράτησης αυξάνει και αυτός με τη σειρά του, με αποτέλεσμα να εκλούνται πολυμερή με φαρδιές κορυφές. Αυτό προκύπτει ως θεωρητικό συμπέρασμα και από τις εξισώσεις που ακολουθούν:

$$k' \equiv K \frac{V_s}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

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

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 και t_m οι χρόνοι

κατακράτησης του πολυμερούς και διέλευσης του διαλύτη από όλη την κινητή φάση αντίστοιχα, ΔG^0 η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και ΔS^0 , ΔH^0 ο εντροπικός και ενθαλπικός παράγοντας αντίστοιχα.

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. Επομένως αναδεικνύεται η μεγάλη εξάρτηση του χρόνου έκλουσης του πολυμερούς από το μοριακό του βάρος σε αυτήν τη μέθοδο χρωματογραφίας.

Εφαρμόζοντας τώρα την παραπάνω τεχνική σε κρίσιμες συνθήκες, είναι εφικτός ο διαχωρισμός δομών όπως τα κυκλικά, από τα αντίστοιχα γραμμικά πρόδρομά τους. Η υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC: Liquid Chromatography at Critical Conditions) 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, σε αντίθεση με τη SEC, όπου παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο.

Η τεχνική της TGIC θα αναλυθεί εκτενέστερα στο κεφάλαιο των συμπερασμάτων, όπου θα γίνει πιο κατανοητή η διαδικασία καθαρισμού των κυκλικών πολυμερών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας από τα γραμμικά πρόδρομά τους.

2.4.3 Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός (NMR)

Η μέθοδος του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ανακαλύφθηκε ταυτόχρονα από τις ερευνητικές ομάδες του Bloch στο Stanford και του Purcell στο MIT των ΗΠΑ το 1945. Δικαίως τους απενεμήθη το βραβείο

Νόμπελ αφού η ανακάλυψη αυτής της μεθόδου άνοιξε το δρόμο για την χαρτογράφηση ενώσεων μικρού αλλά και αρκετά μεγάλου μοριακού βάρους.

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός¹³² είναι μία μορφή φασματοσκοπίας απορρόφησης όπου το δείγμα, ευρισκόμενο με τις προσανατολισμένες περιστροφές του (spin) μέσα σε μαγνητικό πεδίο, απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συχνότητες που το χαρακτηρίζουν. Η απορρόφηση εξαρτάται από τον πυρήνα και για αυτό το λόγο εμφανίζεται η λέξη πυρηνικός στην ονομασία της μεθόδου. Οι πυρήνες για να μπορούν να ανιχνεύονται από το πεδίο θα πρέπει να διαθέτουν αυτοστροφορμή spin δηλαδή θα πρέπει να έχουν ατομικό ή μαζικό αριθμό περιττό. Έτσι πυρήνες όπως $^1\text{H}_1$, $^{13}\text{C}_6$, $^{15}\text{N}_7$ και $^{27}\text{Al}_{13}$, μπορούν να μελετηθούν με τη μέθοδο αυτή. Όμως, πυρήνες με ζυγό ατομικό και μαζικό αριθμό, όπως $^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$ και $^{56}\text{Fe}_{28}$ δεν μπορούν να μελετηθούν αφού στερούνται αυτοστροφορμής. Η λήψη των φασμάτων γίνεται εντός μαγνητικού πεδίου (Μαγνητικός) η ένταση του οποίου καθορίζει και τη διακριτικότητα των φασμάτων. Όσο μεγαλώνει η ένταση του μαγνητικού πεδίου τόσο αυξάνει και η διακριτικότητα άρα τόσο πιο καθαρά και καλύτερα είναι τα φάσματα που λαμβάνονται. Η ομοιογένεια και η σταθερότητα του πεδίου παίζουν καθοριστικότατο ρόλο στη σωστή λήψη φασμάτων για αυτό το λόγο και εξετάζονται με την εκπομπή και λήψη μιας δεδομένης συχνότητας αναφοράς (δευτερίου).

Στο κέντρο του φασματογράφου τοποθετείται ο αισθητήρας (probe) ο οποίος περιλαμβάνει τον απαραίτητο εξοπλισμό για την παραγωγή παλμών υψηλών συχνοτήτων οι οποίοι θα διεγείρουν το προς εξέταση δείγμα. Αυτό που βλέπουμε στο φάσμα είναι το FID (Free Induction Decay) δηλαδή την αποδιέγερση των πυρήνων που πρόκειται να μελετηθούν. Ο εξοπλισμός για την παραγωγή υψίσυχνων παλμών προς το δείγμα γίνεται από συντονισμένα κυκλώματα. Η αποδιέγερση των πυρήνων επάγει στο πηνίο παρατήρησης ένα ρεύμα το οποίο ενισχύεται και καταλήγει στο δέκτη, όπου και αποδιαμορφώνεται. Στη συνέχεια αφού δειγματοληφθεί και ψηφιοποιηθεί υπόκειται σε μαθηματικό μετασχηματισμό Fourier και έτσι λαμβάνεται το πεδίο συχνοτήτων και γίνεται η αποτίμηση του φάσματος.

Ουσιαστικά, το δείγμα εισέρχεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο σταθερής έντασης H_0 . Έτσι οι πυρήνες αναγκάζονται να προσανατολισθούν χάρη στην

αυτοστροφορμή spin που διαθέτουν. Κάποιοι προσανατολίζονται παράλληλα και κάποιοι αντιπαράλληλα σε σχέση με την κατεύθυνση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Οι δύο αυτοί προσανατολισμοί δεν διαθέτουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι το ίδιο πιθανοί. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας και άρα ευνοείται σε σχέση με τον αντιπαράλληλο. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες δεχθούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα η κατάσταση υψηλότερης ενέργειας να αλλάζει φορά προς την χαμηλότερης ενέργειας. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται αναστροφή spin και όταν πραγματοποιηθεί τότε λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία (συντονισμός).

Όλοι οι πυρήνες των μορίων περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί σε αυτούς ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα ατομικά τους μικροσκοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα πεδία δρουν αντίθετα προς το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο με αποτέλεσμα να το μειώνουν. Έτσι το πραγματικό πεδίο που δέχεται ο πυρήνας είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο.

$$H_{\text{πραγματικό}} = H_{\text{πεδίου}} - H_{\text{τοπικό}}$$

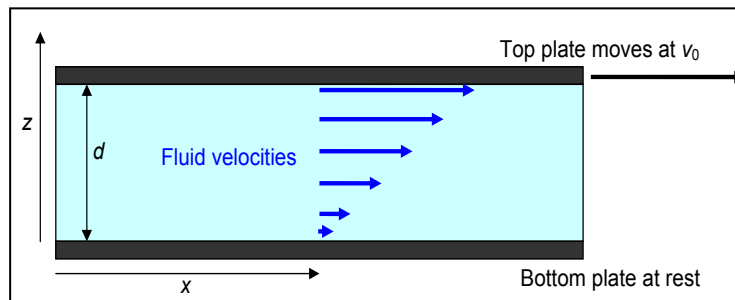
Οι πυρήνες λοιπόν προστατεύονται με τα ηλεκτρόνια από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο με τον κάθε πυρήνα να προστατεύεται διαφορετικά αφού το ηλεκτρονιακό περιβάλλον διαφέρει ανάλογα με το είδος του πυρήνα. Έτσι οι διάφοροι πυρήνες απορροφούν σε διαφορετικές συχνότητες οι οποίες αποτελούν τις ταυτότητές τους στην προσπάθεια μελέτης δομών των διαφόρων ενώσεων. Τα φάσματα NMR αποτυπώνονται σε γραφήματα¹³³ που εμφανίζουν στο κάτω μέρος την ισχύ του εφαρμοζόμενου πεδίου. Η λεγόμενη χημική μετατόπιση δ (ppm) αποτελεί την ένδειξη του χημικού περιβάλλοντος που βρίσκεται γύρω από έναν πυρήνα. Είναι η διαγνωστική παράμετρος για την ταυτότητα των συστημάτων που μελετώνται. Για να προσδιορίσουμε τη θέση χημικής μετατόπισης μιας ουσίας χρησιμοποιείται ως σημείο αναφοράς το τετραμέθυλοσιλάνιο το οποίο απορροφά στα 0 ppm. Κάθε πυρήνας λοιπόν αναμένεται να εμφανίζει μία κορυφή στο φάσμα. Όμως πολλές φορές παρουσιάζεται το φαινόμενο εμφάνισης παραπάνω κορυφών που οφείλεται στη σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των

spin γειτονικών πυρήνων. Ουσιαστικά, εκτός από την παρουσία ηλεκτρονίων και γειτονική πυρήνες επηρεάζουν το φάσμα ενός πυρήνα. Σύμφωνα με έναν γενικό κανόνα, n ισοδύναμοι πυρήνες εμφανίζουν $n+1$ κορυφές στο φάσμα. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1+x)^n$. Έτσι, ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς πυρήνες θα δίδει μία τριπλή κορυφή στο φάσμα με αναλογία 1:2:1. Η απόσταση μεταξύ των επιμέρους κορυφών σε μία πολλαπλή κορυφή ονομάζεται σταθερά σύζευξης και συμβολίζεται με J . Τέλος, στη φασματοσκοπία πρωτονίου, το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή (NOE= Nuclear Overhauser Effect). Ολοκληρώνοντας το εμβαδό κάθε κορυφής είναι δυνατό να μετρήσουμε το σχετικό αριθμό κάθε είδους πρωτονίων που υπάρχουν σε ένα μόριο. Με τον τρόπο αυτό τόσο στα πολυμερή όσο και σε ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους, εξάγονται συμπεράσματα ποσοτικά και έτσι είναι δυνατή η εξαγωγή ποσοστών σύστασης που ενδιαφέρει ιδιαίτερα στον χώρο της χημείας των μακρομορίων.

2.4.4 Ιξωδομετρία

Το ιξώδες αποτελεί το μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στη ροή. Αν θεωρήσουμε καθαρό υγρό το οποίο ρέει μέσα σε έναν κυλινδρικό σωλήνα σχετικά αργά, ώστε να αποφευχθούν οι στροβιλισμοί σε αυτό, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι η κίνησή του γίνεται σε επάλληλα ομόκεντρα στρώματα. Τα στρώματα που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα κινούνται πιο αργά, λόγω τριβών που αναπτύσσονται, ενώ αυτά που βρίσκονται πιο κοντά στο κέντρο κινούνται πιο γρήγορα. Έτσι δημιουργείται μία βαθμίδωση ταχύτητας ροής κατά μήκος της ακτίνας του κυλίνδρου.

Ο Newton, ήταν ο πρώτος που προσπάθησε να προσδιορίσει ποσοτικά το συντελεστή ιξώδους. Για να το πετύχει αυτό, τοποθέτησε το προς εξέταση ρευστό ανάμεσα σε δύο οριζόντιες παράλληλες πλάκες (σχήμα).



Εικόνα 22: Ρευστό που κινείται ανάμεσα σε δύο πλάκες. Η κάτω πλάκα (bottom plate) παραμένει σταθερή, ενώ η πάνω πλάκα (top plate) κινείται με σταθερή ταχύτητα v_0

Η πλάκα που βρισκόταν στο κάτω μέρος είχε υποθέσει ότι ήταν ακίνητη, ενώ η πλάκα στο πάνω μέρος θα κινούνταν με σταθερή ταχύτητα v_0 . Ομοίως και τα στρώματα του προς εξέταση ρευστού, αν αυτά βρίσκονταν κοντά στη σταθερή πλάκα παρέμεναν σε σχετική ηρεμία, ενώ όσο απομακρύνονταν από τη σταθερή πλάκα και πλησίαζαν την κινητή, αποκτούσαν και αυτά ταχύτητα κοντά στο v_0 , ίδια με της κινητής. Για να κινείται όμως η πάνω πλάκα με σταθερή ταχύτητα θα έπρεπε μία δύναμη να εφαρμόζεται σε αυτή, η οποία μάλιστα θα ήταν ανάλογη της επιφάνειας που έρχεται σε επαφή με τα κινούμενα μόρια του ρευστού. Το σημαντικό μέγεθος που εισήχθη ήταν η οριζόντια δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας πλάκας και προέκυπτε από την παρακάτω σχέση:

$$F / A$$

Στην πραγματικότητα διέθετε μονάδες πίεσης ($N / m^2 = \text{Pascal}$). Παρόλα αυτά ήταν ένα μέγεθος το οποίο δεν είχε καμία σχέση με την πίεση, αφού η πίεση εξ' ορισμού προκύπτει από δύναμη που ασκείται κάθετα σε μια επιφάνεια και όχι παράλληλα όπως συμβαίνει στην περίπτωση που εξετάζουμε. Η δύναμη διάτμησης F , εξασκείται στα μόρια του υγρού κατά τη ροή, η αντίσταση λόγω τριβής ανά μονάδα επιφάνειας A , μεταξύ δύο στρωμάτων υγρού, το ιξώδες η_0 του υγρού και η βαθμίδα ταχύτητας, dv/dr , μεταξύ των παράλληλων στρωμάτων συνδέονται με τη σχέση:

$$F / A = \eta_0 (dv / dr)$$

Με την αποκατάσταση σταθερής ροής, η παραπάνω σχέση αποτελεί τον ορισμό του Νευτονικού ιξώδους. Ορυθμός αποθήκευσης (κατανάλωσης ενέργειας q , ανά μονάδα όγκου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$q = \eta_0 (dv / dr)^2$$

Αν στο υγρό που ρέει εισαχθούν σωματίδια που το μέγεθός τους είναι μεγαλύτερο από τα μορια του υγρού, αυτά θα επιδρούν με τη σειρά τους στον τρόπο κίνησης των στρωμάτων, προκαλώντας αύξηση στην αντίσταση του διαλύματος στη ροή, δηλαδή την αύξηση του ιξώδους. Στην απλή περίπτωση που τα σωματίδια αυτά είναι συμπαγείς σφαίρες, η διατάραξη της ροής εξαιτίας της παρουσίας τους προκαλεί μία επιπλέον κατανάλωση ενέργειας Δq η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Delta q / q = (\eta - \eta_0) / \eta_0$$

Ο όρος στο δεξί μέλος της παραπάνω σχέσης ορίζεται ως το ειδικό ιξώδες και συμβολίζεται με η_{sp} , και ουσιαστικά εκφράζει τη σχετική αύξηση του ιξώδους στο διάλυμα σε σχέση με το διαλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το σχετικό ιξώδες η_r , εκφράζει το λόγο ιξώδους του διαλύματος σε σχέση με το διαλύτη, δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

τότε η σχέση που δίνει το ειδικό ιξώδες μετατρέπεται στην παρακάτω:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\eta / \eta_0) - 1 = \eta_r - 1$$

Έπειτα, συναντάμε το ανηγμένο ιξώδες, το οποίο ουσιαστικά το οποίο αποτελεί το ειδικό ιξώδες ανά μονάδα συγκέντρωσης c του διαλυμένου πολυμερούς στο διάλυμα. Δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

Τέλος το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ αποτελεί την πιο σημαντική πληροφορία για τα πολυμερή, αφού αποτελεί μία μοριακή ιδιότητα, λόγω του ότι προσδιορίζεται σε άπειρη αραιώση, συνθήκη που μας επιτρέπει να πάρουμε πληροφορίες για την αλυσίδα του πολυμερούς μέσα στο διάλυμα. Δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta] = \lim \eta_{sp} / c$$

Όπως προαναφέραμε ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους δίνει πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη σχέση πολυμερούς-διαλύτη. Υπάρχουν δύο αρκετά διαδεδομένες μέθοδοι προσδιορισμού του εσωτερικού ιξώδους πολυμερών, οι οποίες βασίζονται στις εξισώσεις Huggins και Kraemer. Η εξίσωση Huggins για αραιά διαλύματα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c ,$$

όπου K_H η σταθερά Huggins, η οποία αποτελεί το μέτρο των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς ή πολυμερούς-διαλύτη. Στην πραγματικότητα δίνει πληροφορίες και για την ποιότητα του διαλύτη σε ένα πολυμερικό διάλυμα. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της τόσο ισχυρότερες είναι οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς, επομένως τμήματα του διαλυμένου μακρομορίου επιτρέπουν σε περιορισμένη ποσότητα διαλύτη να τα διαπεράσει και να τα διογκώσει, επομένως ο διαλύτης θεωρείται κακός για το πολυμερές. Όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση, η γραφική παράσταση $f(c) = \eta_{sp} / c$ αποτελεί ευθεία, με τεταγμένη επί την αρχή το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, και κλίση τον παράγοντα $K_H [\eta]^2 c$, από τον οποίο μπορεί να εξαχθεί η σταθερά Huggins K_H .

Παρόμοιας λογικής είναι και η εξίσωση Kraemer:

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - K_k [\eta]^2 c$$

Η γραφική $f(c) = \ln \eta_r / c$ είναι ευθεία και παρέχει τις τιμές του εσωτερικού ιξώδους και της σταθεράς Kraemer αντίστοιχα. Για πολυμερή σε καλούς διαλύτες παίρνει αρνητικές τιμές για αυτόν το λόγο στην παρακάτω σχέση που δίνει το άθροισμα των δύο σταθερών αυτή παριστάνεται σε απόλυτη τιμή:

$$K_H + |K_K| = \frac{1}{2}$$

2.4.5 Διαφορικός δείκτης διάθλασης

Για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος (M_w) μέσω της στατικής σκέδασης φωτός σε μικρές γωνίες (LALLS: Low Angle Laser Light Scattering) είναι απαραίτητη η γνώση της οπτικής σταθεράς K , επομένως και διαφορικού δείκτη διάθλασης dn/dc . Η παράμετρος αυτή αποτελεί το μέτρο της μεταβολής του δείκτη διάθλασης του διαλύματος συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς και ορίζεται όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\frac{dn}{dc} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(n - n_0)}{c}$$

Στην παραπάνω εξίσωση n, n_0 είναι οι δείκτες διάθλασης του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα και c η συγκέντρωση του διαλύματος. Ο διαφορικός δείκτης διάθλασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το μήκος κύματος και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη. Επίσης, στην περίπτωση των πολυδιενίων όπου ανάλογα με τις συνθήκες του πολυμερισμού λαμβάνονται και διαφορετικές μικροδομές, κρίνεται σκόπιμος ο προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης, αφού αλλαγές στη μικροδομή μπορεί να τον αλλάξουν με αποτέλεσμα το λανθασμένο προσδιορισμό του μοριακού βάρους κατά τη σκέδαση. Επίσης είναι ανεξάρτητος του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος για μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 10 k, ενώ μειώνεται για μοριακά βάρη κάτω από αυτήν την τιμή, λόγω της αύξησης του ποσοστού επίδρασης των ακραίων ομάδων του πολυμερούς, η οποία είναι ικανή να διαφοροποιήσει την τιμή του δείκτη

διάθλασης. Για να είναι αποδεκτές και έμπιστες οι τιμές του θα πρέπει να κυμαίνονται σε τιμές πάνω από το 0.080.

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη μετατόπιση της δέσμης φωτός που διέρχεται από μμία κυψελίδα η οποία είναι χωρισμένη διαγωνίως σε δύο τμήματα. Στο ένα από αυτά βρίσκεται τοποθετημένος ο καθαρός διαλύτης, ενώ στο άλλο τοποθετούνται διαδοχικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης του πολυμερούς ξεκινώντας από το πιο αραιό και προχωρώντας προς το πιο πυκνό. Λόγω της διαφοράς μεταξύ διαλύματος και διαλύτη, η δέσμη εκτρέπεται σε απόσταση ανάλογη της διαφοράς. Η μετατόπιση μετράται με τη βοήθεια μικρομέτρου. Το όργανο για μεγαλύτερη ακρίβεια έχει προηγουμένως βαθμονομηθεί με διαλύματα γνωστού δείκτη διάθλασης και συγκέντρωσης τα οποία ονομάζονται διαφορικά διαθλασίμετρα.

Στην περίπτωση συμπολυμερών έχει αποδειχθεί ότι ισχύει η προσθετικότητα των διαφορικών δεικτών διάθλασης. Η εξίσωση που δίνει την τιμή του για ένα συμπολυμερές τύπου AB είναι:

$$(dn/dc)_{\text{συμπολυμερούς}} = (dn/dc)_A w_A + (dn/dc)_B w_B = (dn/dc)_A w_A + (dn/dc)_B (w_A - 1)$$

όπου w_A και w_B τα κλάσματα βάρους των αντίστοιχων συσταδών του συμπολυμερούς.

2.4.6 Στατική Σκέδαση Φωτός

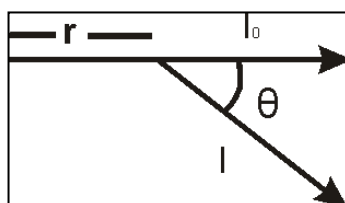
Όπως προαναφέραμε, για τον προσδιορισμό του μέσου οριακού βάρους κατά βάρος $\overline{Mw}$, η πιο αξιόπιστη μέθοδος προσδιορισμού είναι η στατική σκέδαση φωτός σε μικρές γωνίες (LALLS).

Η σκέδαση ορατού φωτός από μόρια ουσίας προέρχεται από την αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα επαγόμενα δίπολα μέσα στα μόρια, τα οποία με τη σειρά τους εκπέμπουν φως προς όλες τις κατευθύνσεις χωρία αλλαγές στις συχνότητές τους (ελαστική σκέδαση). Σε αυτό οφείλεται και το μπλέ χρώμα του ουρανού. Σε ένα αραιό σύστημα, όπως για παράδειγμα ένα αέριο, όπου τα μόρια κατανέμονται τυχαία στον χώρο και

σε μεγάλες μεταξύ τους αποστάσεις, η συνεισφορά του καυενός στην έκταση σκέδασης του μέσου μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη του αριθμού των μορίων.

Σε πυκνά συστήματα τώρα, όπως είναι τα διαλύματα πολυμερών, τα μακρομόρια βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις, σε σχέση με τις κοινές μοριακές διαστάσεις, με αποτέλεσμα η ακτινοβολία που σκεδάζεται από κάθε μόριο να αλληλεπιδρά με τη σειρά της με τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία των άλλων μορίων. Η πιθανότητα για καταστρεπτική συμβολή αυξάνεται, φαινόμενο που οδηγεί στη μείωση έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Με χρήση της θεωρίας διακυμάνσεων των Einstein-Smolukovski, η οποία λαμβάνει υπόψη τις τοπικές διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς σε κλίμακα της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος, μπορούμε να περιγράψουμε τέτοιου είδους περίπλοκα συστήματα. Όπως είναι τα διαλύματα των πολυμερών. Λαμβάνοντας υπόψη την παραπάνω θεωρία, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση της ωσμωτικής πίεσης με τη σκέδαση του φωτός. Οι τοπικές διακυμάνσεις συγκέντρωσης που υφίστανται στα πολυμερικά διαλύματα, οδηγούν σε αποκλίσεις από τη συγκέντρωση ισορροπίας οι οποίες αντισταθμίζονται από την ωσμωτική πίεση που δημιουργείται. Επομένως, μπορούμε με ανάλογο τρόπο αυτού της ωσμωμετρίας να εκφράσουμε την απόκλιση των διαλυμάτων από την ιδανική κατάσταση με χρήση των συντελεστών virial.

Όταν οι διαστάσεις των σκεδαζόντων σωματιδίων είναι μεγαλύτερες του $1/20$ του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που επάγεται από το laser, η διαφορά φάσης μεταξύ σκεδαζόμενων ακτίνων από διαφορετικά σημεία του μορίου γίνεται αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα να υπάρχει καταστροφική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Η καταστροφική αυτή αλληλεπίδραση μεγαλώνει όσο μεγαλώνει η γωνία σκέδασης θ και παύει να υπάρχει όταν $\theta=0$.



Εικόνα 23: Απεικόνιση γωνίας σκέδασης θ . Όπου r , I_0 και I , η απόσταση από την πηγή, η ένταση της προσπίπτουσας και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Ένας συντελεστής διόρθωσης $P(\theta)$ μπορεί να υπολογιστεί για τη γωνιακή εξάρτηση της έντασης σκεδάσεως που εξαρτάται από το σχήμα του σκεδάζοντος σωματιδίου.

Η γενική εξίσωση που περιγράφει την εξάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός σε αραιά διαλύματα πολυμερούς από τη συγκέντρωση και από τη γωνία παρατήρησης είναι η παρακάτω:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} \left[1 + \frac{16 \pi^2 n_0^2}{3 \lambda_0^2} \langle R_g^2 \rangle_z \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] + 2A_2 c + 3A_3 c + \dots$$

Στην παραπάνω εξίσωση, K είναι η οπτική σταθερά που περιλαμβάνει και τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης με τη συγκέντρωση, $\Delta R_\theta = R_\theta - R_0$, η διαφορά του συντελεστή Rayleigh του διαλύματος, R_θ σε σχέση με του διαλύτη R_0 , και αποτελεί ένα μέτρο έντασης σκεδάσεως που οφείλεται στην παρουσία του πολυμερούς, c η συγκέντρωση του διαλύματος, $\overline{M}_w$ το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του μακρομορίου που βρίσκεται στο προς εξέταση διάλυμα, n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, λ_0 το μήκος κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (προσπίπτουσας) στο κενό, θ η γωνία παρατήρησης, A_2 ο δεύτερος συντελεστής virial και $\langle R_g^2 \rangle_z$ το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς το οποίο εκφράζει τη μέση απόσταση οποιουδήποτε στοιχείου της μακρομοριακής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της.

Σε μικρές γωνίες παρατήρησης, ο όρος $\sin^2 (\theta/2)$ γίνεται πάρα πολύ μικρός και η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 c + 3A_3 c + \dots$$

Όταν η συγκέντρωση του διαλύματος είναι αρκετά μικρή (αραιά διαλύματα), οι όροι δεύτερης και μεγαλύτερης τάξεως μπορούν να παραληφθούν, οπότε προκύπτει:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c$$

η οποία είναι γραμμική ως προς τη συγκέντρωση. Επομένως στο διάγραμμα $Kc / \Delta R_{\theta} = f(c)$, η τεταγμένη επί την αρχή δίνει το αντίστροφο του μοριακού βάρους, ενώ η τετμημένη επί την αρχή τον δεύτερο συντελεστή virial A_2 .

Ο A_2 αποτελεί το μέτρο των αλληλεπιδράσεων δύο σωματιδίων (φαινόμενα αποκλειόμενου όγκου) είτε πολυμερούς-πολυμερούς ή και πολυμερούς-διαλύτη. Αν υπάρχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη, το πρώτο αφήνει αρκετά μόρια διαλύτη να το διαπεράσουν με αποτέλεσμα να φουσκώνει, να διογκώνεται. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ελκτικές αλληλεπιδράσεις και $A_2 > 0$. Στην αντίθετη περίπτωση όπου ο διαλύτης με το πολυμερές δεν αναπτύσσουν μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, το πολυμερές συρρικνώνεται και ο δεύτερος συντελεστής virial γίνεται αρνητικός ($A_2 < 0$) και ο διαλύτης θεωρείται κακός για το πολυμερές. Σε περίπτωση ιδανικών διαλυμάτων, σε θερμοκρασία θ και για άπειρο μοριακό βάρος, ισχύει ότι $A_2 = 0$. Το πολυμερές δεν βλέπει το διαλύτη και αντιστρόφως.

2.4.7 Αέρια Χρωματογραφία συζευγμένη με φασμαμετρία μάζας (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy)

Η αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών (GC-MS) είναι μια μέθοδος, η οποία συνδυάζει τα χαρακτηριστικά της αέριας χρωματογραφίας και της φασματοσκοπίας μάζας για τον προσδιορισμό διαφορετικών ουσιών μέσα σε ένα δείγμα^{134,135}. Λόγω της πολύ μεγάλης ευαισθησίας της μεθόδου, η οποία επιτρέπει την ανίχνευση ιχνοστοιχείων σε υλικά, χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε περιβαλλοντικές, φαρμακολογικές, ιατρικές, εγκληματολογικές και χημικές αναλύσεις.

Το GC-MS αποτελείται από δύο κύρια τμήματα: τον αέριο χρωματογράφο και τη φασματοσκοπία μάζας. Ο πρώτος αποτελείται από τα εξής μέρη: το φέρον αέριο (αδρανές αέριο, συνήθως He, N₂, H₂, Ar, CO₂), το ρυθμιστή πίεσης του φέροντος αερίου και το θερμοστατούμενο κλίβανο. Ο τελευταίος θερμοστατείται συνήθως στην περιοχή 50-300 °C και περιέχει το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και το σπουδαιότερο τμήμα του αεριοχρωματογράφου μάζας, τη στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών, οι πακεταρισμένες και οι τριχοειδείς στήλες. Οι πακεταρισμένες στήλες συνίστανται από ένα επιμήκη σωλήνα υπό μορφή σπειράματος ή U κατασκευασμένες από χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, γυαλί ή πλαστικό μήκους 1 έως 2 μέτρων. Περιέχουν συνήθως γη διατόμων διαποτισμένη με κατάλληλο υγρό, το οποίο αποτελεί την υγρή στατική φάση. Οι πακεταρισμένες στήλες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες. Οι τριχοειδείς στήλες, οι οποίες χαρακτηρίζονται για την υψηλή διαχωριστική τους ικανότητα, κατασκευάζονται από γυαλί, μέταλλο ή οργανικά πολυμερή (για παράδειγμα Nylon (πολυεστέρες που προέρχονται από συμπύκνωση διοξέων με διαμίνες), μπορούν να έχουν μήκος μεγαλύτερο των 1000 μέτρων και συνήθως δεν περιέχουν στερεό υπόστρωμα, αλλά μόνο υγρή στατική φάση.

Ο διαχωρισμός στον αέριο χρωματογράφο οφείλεται στην κίνηση των διαφορετικών συστατικών ενός μίγματος εντός της στήλης με διαφορετικές ταχύτητες, οι οποίες εξαρτώνται από την τάση ατμών των συστατικών και από τις αλληλεπιδράσεις αυτών με τη στατική φάση. Επειδή διαφορετικά μόρια έχουν και διαφορετικές χημικές ιδιότητες, θα έχουν και διαφορετικούς χρόνους έκλουσης από τη στήλη και έτσι μπορούν και διαχωρίζονται.

Πλεονεκτήματα της αερίου χρωματογραφίας είναι η μεγάλη ευαισθησία, η ταχύτητα, η απλότητα και κυρίως το γεγονός ότι μέσω αυτής, μπορούν να πραγματοποιηθούν διαχωρισμοί, οι οποίοι θα ήταν δυσχερείς ή ανέφικτοι με άλλες μεθόδους διαχωρισμού.

Το δεύτερο κύριο τμήμα του GC-MS είναι το φασματόμετρο μάζας¹³⁶. Τα μόρια, τα οποία εξέρχονται σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης από τον αέριο χρωματογράφο, εισέρχονται στο φασματόμετρο μάζας. Εκεί βομβαρδίζονται με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, οπότε τα μόρια σχηματίζουν κατιοντικές ρίζες (ο ιοντισμός μπορεί να γίνει και χημικά διοχετεύοντας κάποιο αέριο, συνήθως μεθάνιο ή αμμωνία). Ο βομβαρδισμός

με ηλεκτρόνια μεταφέρει τόσο μεγάλη ποσότητα ενέργειας στο μόριο, ώστε οι περισσότερες κατιοντικές ρίζες θραυματοποιούνται μετά το σχηματισμό τους σε θετικά φορτισμένα ή ηλεκτρικώς ουδέτερα θραύσματα. Στη συνέχεια τα θραύσματα διέρχονται διαμέσου ενός καμπυλωτού σωλήνα, ο οποίος ιφύσταται την επίδραση ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου, το οποίο τα εκτρέπει ανάλογα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z). Τα ουδέτερα θραύσματα δεν επηρεάζονται από το μαγνητικό πεδίο και χάνονται στα τοιχώματα του σωλήνα, αλλά τα θετικώς φορτισμένα θραύσματα ταξινομούνται μέσω ενός ανιχνευτή, ο οποίος τα καταγράφει ως κορυφές στις διάφορες τιμές m/z . Δεδομένου ότι ο αριθμός των φορτίων z σε κάθε ιόν είναι συνήθως 1, η τιμή m/z του κάθε ιόντος είναι απλώς η μάζα m .

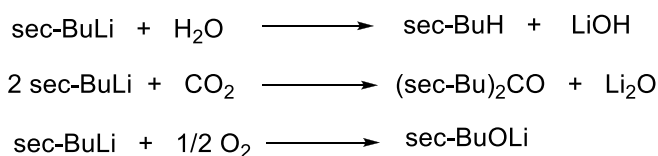
Ο συνδυασμός των δύο τεχνικών (της αέριας χρωματογραφίας και της φασματομετρίας μάζας) επιτρέπει πολύ καλύτερη ανάλυση και ταυτοποίηση σε ένα μίγμα ουσιών σε σχέση με τις δυνατότητες ανάλυσης κάθε μεθόδου ξεχωριστά. Στη φασματομετρία μάζας δύο διαφορετικά μόρια μπορεί να έχουν παρόμοιο φάσμα θραυσμάτων, ενώ η αέρια χρωματογραφία (με ανιχνευτή πχ ιονισμού φλόγας) αδυνατεί σε μερικές περιπτώσεις να διαχωρίσει μόρια, τα οποία τυγχάνουν να έχουν ίδιους χρόνους έκλουσης από τη στήλη. Συνδυάζοντας όμως τις δύο μεθόδους είναι εξαιρετικά απίθανο δύο διαφορετικές ενώσεις να συμπεριφέρονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο τόσο στην αέρια χρωματογραφία όσο στη φασματομετρία μάζας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

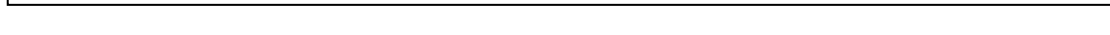
3.1 Γραμμή υψηλού κενού

Είναι ευρέως γνωστό ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί την πιο κατάλληλη μέθοδο για την παρασκευή πρότυπων πολυμερών. Κατά κύριο λόγο, σε αυτό το είδος πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ως απαρχητές αλκυλολιθιακές ενώσεις οι οποίες είναι εμπορικά διαθέσιμες σε διαλύματα εξανίου ή κυκλοεξανίου. Οι συνθήκες που απαιτούνται για να λάβει χώρα ο πολυμερισμός είναι αρκετά απαιτητικές αφού λόγω της μεγάλης δραστηριότητας του ανιόντος, η παραμικρή παρουσία οξυγόνου, υγρασίας, δειοξειδίου του άνθρακα ή και οποιασδήποτε άλλης ανεπιθύμητης πρόσμιξης, μπορεί να οδηγήσει στον τερματισμό του πολυμερισμού ή στη δημιουργία παραπροϊόντων. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο στο εργαστήριό μας προτιμάται η χρήση απαρχητή που έχουμε συνθέσει οι ίδιοι παρά αυτή του εμπορικά διαθέσιμου, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι με εμπορικά διαθέσιμους απαρχητές παρουσιάζονται προβλήματα. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται οι αντιδράσεις μέσω των οποίων τερματίζονται τα ενεργά κέντρα (ανιόντα) παρουσία ανεπιθύμητων προσμίξεων :



Οι ίδιες αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα και με τα ζωντανά μακροανιόντα με αποτέλεσμα την παρασκευή πολυμερών με μικρότερα μοριακά βάρη από τα επιθυμητά αλλά και την μικρότερη απόδοση αντιδράσεων σύζευξης ζωντανών κλάδων με αντιδραστήρια σύζευξης σε περιπτώσεις παρασκευής αστεροειδών πολυμερών ή πολυμερών με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές, αφού μετά τους τερματισμούς λιγότερα

11.11.2019 11:11:20



ACKNOWLEDGMENTS

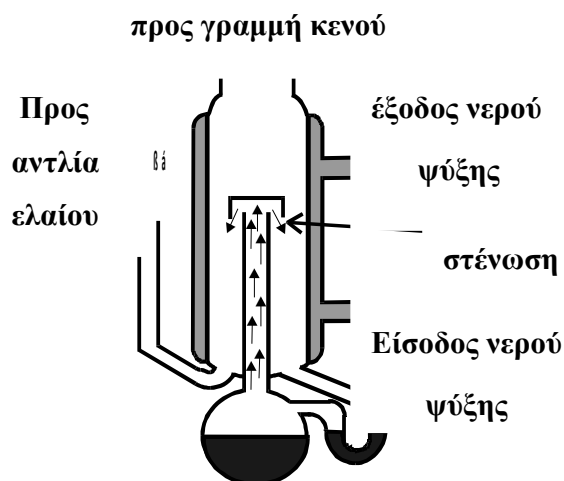
TABLE 1. *Continued*

Journal of Management Education 36(7) 809–824

του με τίτλο «Υδροδυναμική» που δημοσιεύτηκε το 1738, απέδειξε ότι καθώς η ταχύτητα ροής ενός ρευστού αυξάνεται, η πίεσή του μειώνεται¹³⁷. 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 (σχήμα), 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, **ρ** 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 25: 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 δίοδο 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 ταχύτητα².

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^{1,2}. 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-πηνίου (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 (απώτομες εκτονώσεις που συνοδεύονται από εκρήξεις).

3.2. Καθαρισμός διαλυτών

3.2.1 Εξάνιο-Κυκλοεξάνιο

Το εξάνιο αποτελεί έναν πολύ σημαντικό διαλύτη για τον ανιοντικό πολυμερισμό, αφού είναι ο βασικός διαλύτης του απαρχητή (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 (overnight). 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 αποστάζεται 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.

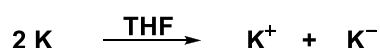
Το παραπάνω διάλυμα δεν είναι απαραίτητο να εμφανίζει κάποιο υποκίτρινο χρώμα για να θεωρηθεί καθαρό. Μπορεί να είναι από λευκό μέχρι και υποκίτρινο, με το υποκίτρινο χρώμα να εμφανίζεται κυρίως μετά από πολλές χρήσεις. Θα μπορούσαμε στο διάλυμα να προσθέσουμε μικρή ποσότητα στυρενίου το οποίο αντιδρώντας με το βουτυλολίθιο θα εμφάνιζε κοκκινωπό χρώμα (λόγω του πολυστυρολίου) ως ένδειξη καθαρότητας, αλλά κάτι τέτοιο δεν ενδείκνυται σε αυτήν την περίπτωση, αφού το πολυστυρένιο δεν διαλύεται στο εξάνιο.

Για το κυκλοεξάνιο ακολουθείται ακριβώς η ίδια διαδικασία με το εξάνιο.

3.2.2 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 αποστάζεται 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 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 :

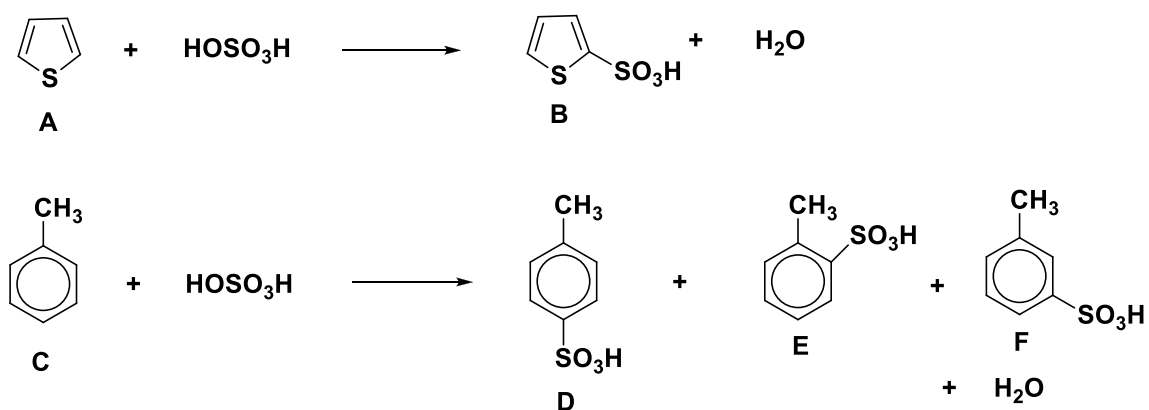


και είναι ενδεικτικό της καθαρότητάς του, αν και κάποιες φορές απενεργοποιήσεις ενεργών ανιόντων έχουν παρατηρηθεί μετά την χρήση του σε ανιοντικούς πολυμερισμούς. Έπειτα αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει δευτεροταγές βουτυλολίθιο. Αφού απαερωθεί, το ξεπάγωμα γίνεται σταδιακά σε χαμηλές θερμοκρασίες (-40 °C) με τη βοήθεια μίγματος ισοπροπανόλης και υγρού αζώτου και το διάλυμα από άχρωμο γίνεται έντονο κίτρινο. Το στάδιο αυτό είναι πολύ σημαντικό αφού ότι ενεργά κέντρα επρόκειτο να τερματιστούν

λόγω των προσμιξεων του THF κατά τον πολυμερισμό, τερματίζονται πριν από αυτόν. Τέλος ο διαλύτης αποστάζεται σε αμπούλες, σε μικρές ποσότητες της τάξης του ενός χιλιοστόλιτρου (1ml) και είναι έτοιμος για χρήση. Σε αυτό το σημείο 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 του συνθετικού, 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.

3.2.3 Βενζόλιο

Το βενζόλιο (σ.ζ. 80 °C) αφήνεται τουλάχιστον μία εβδομάδα υπό ανάδευση σε κωνική φιάλη η οποία περιέχει πυκνό θειϊκό οξύ (H_2SO_4) για την απομάκρυνση ακόρεστων ενώσεων, όπως το πολικό θειοφαίνιο (**A**) (σ.ζ. 84 °C) και το τολουόλιο (**C**), τα οποία περιέχονται ως παραπροϊόντα στο εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο (περίπου 0.5 % περιεκτικότητα σε θειοφαίνιο). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρουσία ιχνών πολικών συστατικών στο διάλυμα πολυμερισμού μπορεί να αλλάξει τη μικροδομή των πολυδιενίων, από την επιθυμητή 1,4 στην ανεπιθύμητη 1,2, γίνεται εύκολα αντιληπτή η ανάγκη για απομάκρυνση αυτών από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο πριν την απόσταξη και χρήση του στη συσκευή πολυμερισμού. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την απομάκρυνση του θειοφαινίου και του τολουολίου φαίνονται στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 16: Αντιδράσεις απομάκρυνσης θειοφαινίου και τολουολίου από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο.

Ουσιαστικά τόσο το θειοφαινίο όσο και το τολουόλιο αντιδρούν με τοθειϊκό οξύ και δίδουν υδατοδιαλυτά προϊόντα όπως το σουλφωνιωμένο θειοφαινίο (B), το πάρα 62% (D), το όρθο 32% (E) και το μέτα 6% (F) τολουολοσουλφωνικό οξύ, τα οποία ως υδατοδιαλυτά παρασύρονται από την υδατική φάση και απομακρύνονται από την οργανική, στην οποία παραμένει το βενζόλιο. Στη συνέχεια το βενζόλιο μεταφέρεται σε φιάλη η οποία περιέχει λειοτριβημένο, σε λεπτό διαμερισμό, υδρίδιο του ασβεστίου, όπου αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα για την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας ή νερού από την προηγούμενη διαδικασία. Ακολουθώντας, η φιάλη συνδέεται με τη γραμμή κενού μέσω ειδικού εσφυρίσματος, το διάλυμα ψύχεται, απαερώνεται καλά και ακολούθως μεταφέρεται με απόσταξη σε βαθμονομημένο κύλινδρο στον οποίο έχει γίνει προηγουμένως, προσθήκη κανονικού βουτυλολιθίου και Το βουτυλολίθιο προστίθεται για να αντιδράσει με τα τελευταία ίχνη υγρασίας που έχουν απομείνει στον κύλινδρο. Δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη στυρενίου, αφού μπορεί να παίζει το ρόλο του δείκτη καθαρότητας του βενζολίου, ο πολυμερισμός του με το *n*-BuLi παράγει πολυστυρολίθιο (κοκκινωπό διάλυμα), η διατήρηση του χρώματος του οποίου όμως αποτελεί ένδειξη και όχι απόδειξη για την μη ύπαρξη οξυγόνου ή υγρασίας στο διάλυμα. Για να γίνουμε πιο σαφείς, ίχνη υγρασίας ή οξυγόνου στο διάλυμα αντιδρούν με το ζωντανό κλάδο πολυστυρενίου τερματίζοντάς τον με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Βενζόλιο που διατηρεί το χρώμα του θεωρείται καθαρό και μπορεί να αποσταχθεί στη συσκευή πολυμερισμού ή σε άλλες συσκευές με τον κλασσικό τρόπο απόσταξης που έχει προαναφερθεί. Πολλές φορές όμως έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο,

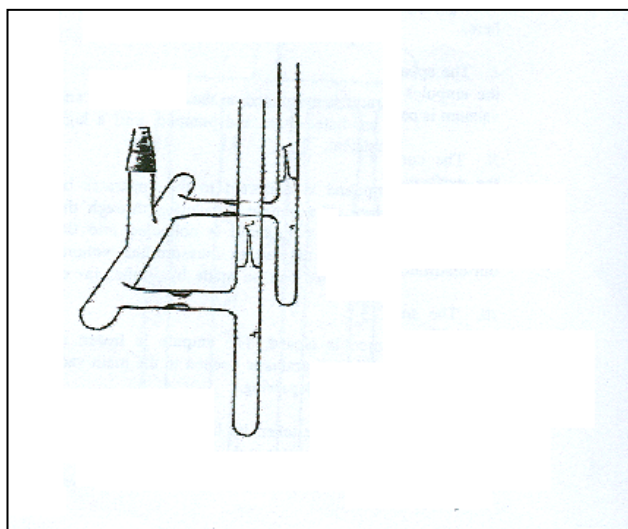
βενζόλιο που περιέχει αέρα να μην αποχρωματίζεται, επομένως δεν συνιστάται προσθήκη στυρενίου. Φρόνιμο θα ήταν ο συνθετικός πριν από κάθε απόσταξη βενζολίου στη συσκευή πολυμερισμού, να απαερώνει τουλάχιστον μια φορά το διάλυμα, στη συσκευή φύλαξής του. Εδώ θα πρέπει να επισημάνουμε, ότι δεν είναι απαραίτητη η θέρμανση του διαλύτη κατά την απόσταξη από τον κύλινδρο στον οποίο φυλάσσεται προς τη συσκευή που θέλουμε να τον συλλέξουμε, αφού σε συνθήκες κενού η μείωση της πίεσης είναι πολύ γρήγορη και η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε μη ελεγχόμενη απόσταξη. Για τον ίδιο λόγο, είναι φρόνιμο, οι κύλινδροι στους οποίους φυλάσσονται οι διαλύτες να είναι μισογεμάτοι και το σύστημα ανάδευσης γρήγορο.

3.3 Καθαρισμός μονομερών

3.3.1 Ισοπρένιο: (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο)

Το ισοπρένιο, κατά IUPAC (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο), είναι ένα σχετικά πτητικό μονομερές, με σημείο ζέσης 34°C, το οποίο διατίθεται στο εμπόριο σε υγρή μορφή. Για τον καθαρισμό του, τοποθετείται αρχικά σε φιάλη με ειδικά διαμορφωμένο εσμύρισμα, η οποία περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση για μία μέρα στον απαγωγό, κλειστό με αλουμινόχαρτο, για να μην εξατμιστεί κατά τη διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα, μεταφέρεται στη γραμμή κενού, ψύχεται και απαερώνεται καλά για περίπου τριάντα λεπτά, χρόνος που εξαρτάται από την ποσότητά του, μέχρι να μην ακούγεται ήχος κάνοντας χρήση του σπινθιριστή (tesla coil). Έπειτα, μεταφέρεται με απόσταξη σε φιάλη που περιέχει κανονικό βουτυλολίθιο και αφήνεται να αντιδράσει για περίπου τριάντα λεπτά, σε θερμοκρασία 0 °C. Σε περίπτωση που χάσουμε τον έλεγχο της θερμοκρασίας και αυτή ανέβει αρκετά, το ισοπρένιο θα πολυμεριστεί και μάλιστα κινδυνεύουμε από έκρηξη αφού η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη. Διατηρώντας όμως τη θερμοκρασία στην τιμή που προαναφέραμε πετυχαίνουμε το επιθυμητό, που είναι να αντιδράσει το κανονικό βουτυλολίθιο

με τις προσμίξεις και την υγρασία και όχι με το μονομερές που θέλουμε να καθαρίσουμε. Μετά από το στάδιο αυτό, και αφού ψύξουμε και απαερώσουμε για δεύτερη φορά, το ισοπρένιο μεταφέρεται με απόσταξη σε άλλη φιάλη η οποία περιέχει επίσης κανονικό βουτυλολίθιο. Αφήνουμε το διάλυμα υπό ανάδευση για ακόμη μισή ώρα, διατηρώντας τη θερμοκρασία στους 0 °C, ενώ σε ένα τέταρτο και τελευταίο στάδιο το ισοπρένιο αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (εικόνα 25) οι οποίες φυλάσσονται στους -20 °C μέχρι την ημέρα χρησιμοποίησής τους. Αποδεκτός χρόνος φύλαξης περίπου ένας χρόνος πριν από την χρήση. Για ευαίσθητους πολυμερισμούς λίγοι μήνες.



Εικόνα 26: Συσκευή αμπουλών απόσταξης του ισοπρενίου

3.3.2. 1,3-Βουταδιένιο

Το 1,3-βουταδιένιο, είναι αέριο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Το σημείο ζέσης του είναι -4.4 °C. Η μεταχείρησή του στη γραμμή κενού θα πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή αφού απότομες μεταβολές στη θερμοκρασία και στην πίεση, μπορούν να οδηγήσουν σε εκρήξεις συνοδευόμενες από φωτιά αφού συν τοις άλλοις, είναι και εύφλεκτο. Εμπορικά διατίθεται σε οβίδα, στην οποία προσαρμόζουμε ειδικό ελαστικό σωλήνα, ανθεκτικό στο κενό, και εσμύρισμα στην άκρη του, για να προσαρμοστεί στη γραμμή κενού. Λίγο πριν ξεκινήσουμε την απόσταξη, ανοίγουμε λίγο τη στρόφιγγα της οβίδας στη

γραμμή, για να εκτονωθεί ομαλά, στέλνοντας μικρή ποσότητα αερίου στην παγίδα που υπάρχει το δοχείο υγρού αζώτου. Έπειτα, αποστάζουμε το αέριο σε βαθμονομημένο κύλινδρο στους $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (μίγμα ξηρού πάγου-ισοπροπανόλης ή ισοπροπανόλης-υγρού αζώτου), θερμοκρασία στην οποία γνωρίζουμε την πυκνότητά του (1.73 g/mL). Παγώνουμε, απαερώνουμε και αφού ξεπαγώσουμε, αποστάζουμε το υγρό πια βουταδιένιο στη συσκευή καθαρισμού η οποία αποτελείται από δύο φιάλες στις οποίες έχει ήδη προστεθεί με σύριγγα κανονικό βουτυλολίθιο ($7\text{--}10\text{ mL}$ στην κάθε φιάλη για 30 mL βουταδιενίου), του οποίου ο διαλύτης (εξάνιο) έχει αρχικά εκδιωχθεί στην παγίδα αζώτου. Η απόσταξη του βουταδιενίου λαμβάνει χώρα στην πρώτη φιάλη, όπου αφήνεται να αντιδράσει για περίπου μία ώρα με το κανονικό βουτυλολίθιο στους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Έπειτα αποστάζεται στην άλλη φιάλη και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία. Τέλος αποστάζεται απευθείας στη συσκευή πολυμερισμού, σε ειδικά διαμορφωμένη αμπούλα που είναι συνδεδεμένη με εσμύρισμα. Κατά την προσθήκη του βουταδιενίου στη συσκευή πολυμερισμού, η αμπούλα βυθίζεται σε λουτρό χαμηλής θερμοκρασίας ($< -50\text{ }^{\circ}\text{C}$) έτσι ώστε να μη γίνει βίαια και προκαλέσει σπάσιμο της συσκευής από τον υαλοθραύστη που υπάρχει για να σπάσουμε το αντίστοιχο γυάλινο υμένα (break-seal). Συνήθως, κατά την απόσταξη του βουταδιενίου από την αμπούλα στον κύριο αντιδραστήρα, τοποθετούμε το γυάλινο αντιδραστήρα σε λουτρό νερού-πάγου για επιτάχυνση της διαδικασίας.

3.4 Καθαρισμός λοιπών αντιδραστηρίων

3.4.1 Μεθυλο-τριχλωρο σιλάνιο

Αποτελεί μία οργανική ένωση πυριτίου που χρησιμοποιείται στην παρασκευή αστεροειδών πολυμερών ή πολυμερών με διακλαδώσεις. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι υγρό άχρωμο, με έντονη οσμή παρόμοια με του υδροχλωρικού οξέος. Το σημείο ζέσης του είναι $66\text{ }^{\circ}\text{C}$. Επειδή αντιδρά βίαια με την υγρασία

της ατμόσφαιρας, δίνοντας HCl, είναι απαραίτητη η προσεκτική μεταχείρισή του. Για την καλύτερη διαχείρησή του καλό είναι όλη η ποσότητα του εμπορικά διαθέσιμου σε μπουκάλι αντιδραστηρίου, να αμπουλοποιείται υπό κενό. Έπειτα μπορεί να αραιωθεί στην κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση. Κατά τον καθαρισμό του, μεταφέρεται υπό αργό σε φιάλη που διαθέτει καλά τεμαχισμένο υδρίδιο του ασβεστίου και πλαστικό αναδευτηράκι. Προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και αφού πρώτα εκδιωχθεί κάποια ποσότητα αέρα στην παγίδα αζώτου, ψύχεται και απαερώνεται τρεις φορές. Έπειτα αποστάζεται κλασματικά σε βαθμονομημένη αμπούλα (προτιμάται πάντα το μεσαίο κλάσμα για υψηλότερη καθαρότητα), όπου φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος, σε θερμοκρασία δωματίου. Αν χρειαστεί αραιώση, ακολουθείται η γνωστή διαδικασία που θα αναφερθεί παρακάτω. Συνήθως αραιώνεται σε εξάνιο, αφού αποτελεί πιο εύκολο διαλύτη από το βενζόλιο, όσο αφορά στο πλύσιμο της συσκευής και στο πάγωμα-ξεπάγωμα.

3.4.2 1,3-δισ (1-φαινυλο-αιθενυλο) βενζόλιο (PEB)

Ο καθαρισμός του 1,3-δισ (1-φαινυλο-αιθενυλο) βενζολίου λαμβάνει χώρα με αργή τιτλοδότηση υπό κενό, με κανονικό βουτυ-λολίθιο, για να αποφευχθεί η ύπαρξη μονο- και δικετονών, που αποτελούν παραπροϊόντα της αντίδρασης παρασκευής του και οδηγούν σε αντιδράσεις τερματισμού κατά τον πολυμερισμό. Έπειτα αποστάζεται κάτω από συνθήκες δυναμικού κενού (ανοιχτή η στρόφιγγα της συσκευής απόσταξης προς τη γραμμή κενού) κάνοντας χρήση ελαιόλουτρου (λάδι σιλικόνης) στους 145 °C. Η πυκνότητά του υπολογίστηκε μέσω πυκνομετρίας ίση με 1.063 g / mL στους 25 °C. Η καθαρότητά του επιβεβαιώθηκε με αέρια χρωματογραφία σε σύνδεση με φασματογράφο μάζας (GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectroscopy).

3.4.3 Μεθανόλη και 2-Βουτανόλη

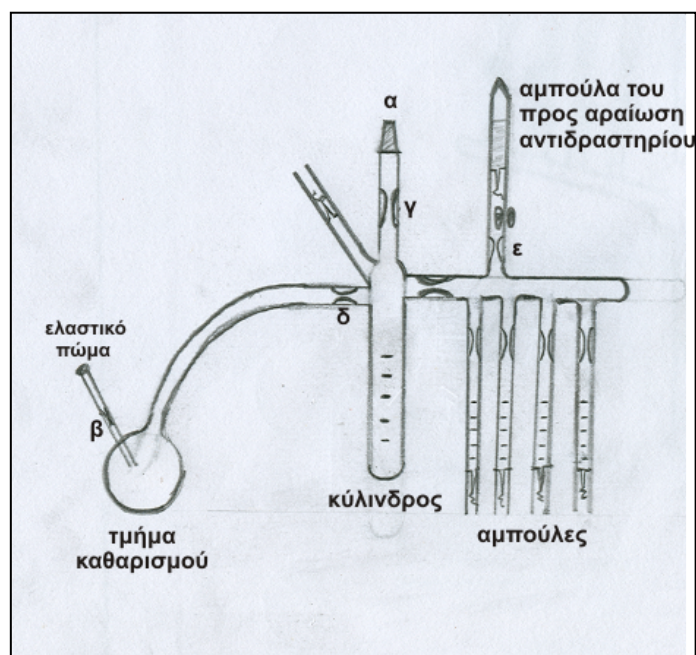
Η μεθανόλη αποτελεί το κύριο αντιδραστήριο τερματισμού του ανιοντικού πολυμερισμού, ενώ η 2-βουτανόλη χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου. Και οι δύο αλκοόλες καθαρίζονται με τον ίδιο τρόπο. Τοποθετούνται σε φιάλη που προσαρμόζεται στη γραμμή κενού. Απαερώνονται τρεις τουλάχιστον φορές και έπειτα αποστάζονται με κλασματική απόσταξη, κρατάμε το μεσαίο κλάσμα που συνήθως είναι και το πιο καθαρό, σε ειδικά βαθμονομημένες αμπούλες. Η ποσότητα της μεθανόλης δεν χρειάζεται να ξεπερνάει το 1 mL. Φυσικά αυτή της βουτανόλης, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματος βουτοξειδίου του λιθίου που θέλουμε να παρασκευάσουμε.

3.4.4 Διαδικασία αραίωσης διαφόρων αντιδραστηρίων

Η γνώση της συγκέντρωσης των διαφόρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται στους πολυμερισμούς παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην παρασκευή προϊόντων με επιθυμητά μοριακά βάρη αλλά και στις αποδόσεις αντιδράσεων σύζευξης όπως για παράδειγμα στη δική μας περίπτωση όπου ύπαρξη λάθους στους υπολογισμούς των τίτλων του απαρχητή και του PEB δημιουργεί πολλά προβλήματα όσο αφορά στην ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Πολλές φορές υπάρχει ανάγκη για δημιουργία πιο αραιών διαλυμάτων αυτών των αντιδραστηρίων σε σχέση με αυτά που έχουμε παρασκευάσει. Η διαδικασία της αραίωσης είναι πολύ σημαντική και απαιτεί μεγάλη προσοχή.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται κατα κόρον για αραιώσεις αντιδραστηρίων στον ανιοντικό πολυμερισμό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 27: Συσκευή αραίωσης διαφόρων αντιδραστηρίων

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 σπινθιριστή-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 (φέρνοντας 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), τοποθετούμε κατάλληλα

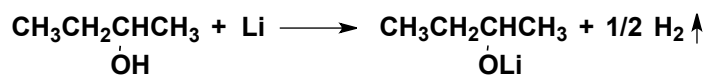
τη συσκευή, με τη φιάλη του τμήματος καθαρισμού σε λουτρό των 40 °C και το βαθμονομημένο κύλινδρο σε πάγο, για να λάβει χώρα ήπια απόσταξη μόνο του διαλύτη στη συσκευή αραίωσης. Αν χρησιμοποιήσουμε υγρό άζωτο υπάρχει κίνδυνος μαζί με το διαλύτη να εισέλθει απότομα και κανονικό βουτυλολίθιο στη συσκευή 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 αντιδραστήριου 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 °C). Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται πολύ απλά σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald :

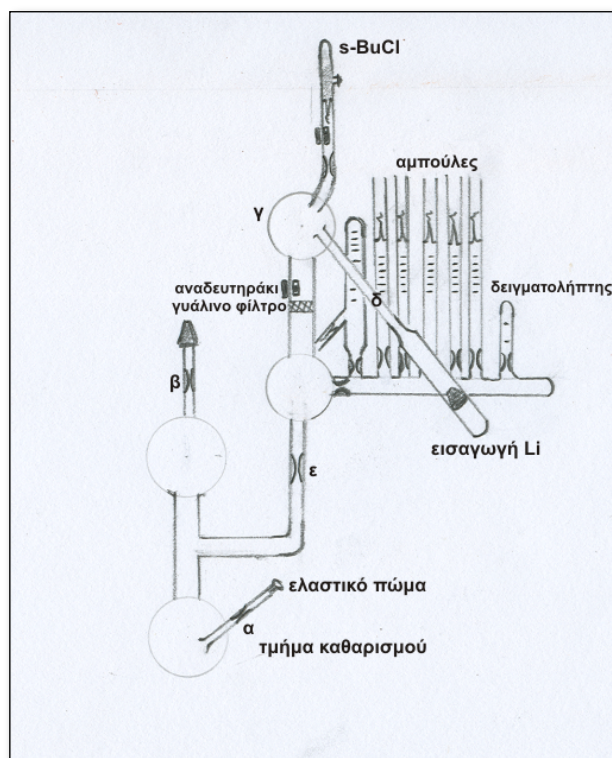
$$C_{APX} V_{APX} = C_{TEA} V_{TEA}$$

3.4.5 Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου

Το δευτεροταγές βουτοξείδιο του λιθίου χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ως πρόσθετο στην αντίδραση του διδραστικού απαρχητή στον πολυμερισμό τόσο του 1,3-βουταδιενίου όσο και του ισοπρενίου. Παρασκευάζεται υπό κενό, κατά την αντίδραση της αντίστοιχης δευτεροταγούς βουτανόλης με μεταλλικό λίθιο, όπως φαίνεται παρακάτω :



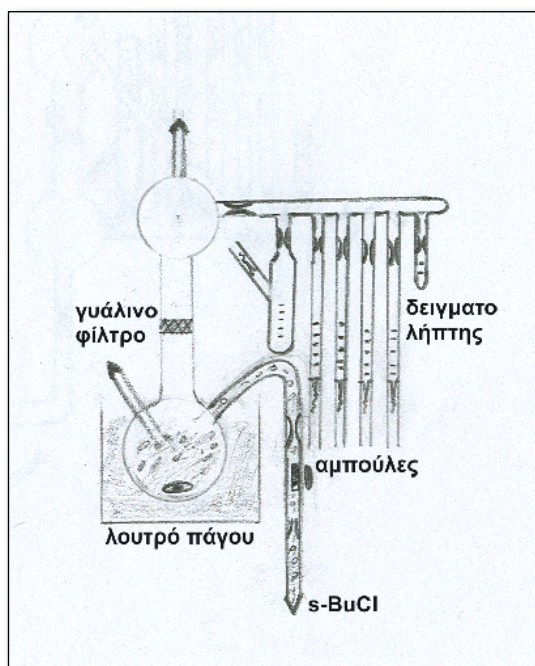
Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου είναι ίδια με αυτή του δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου, απλά στη θέση της αμπούλας του βουτυλοχλωριδίου τοποθετείται η αμπούλα της 2-βουτανόλης (σχήμα). Η συσκευή τοποθετείται αρχικά στη γραμμή κενού από την υποδοχή που βρίσκεται κοντά στη θέση (β), ελέγχεται η ύπαρξη μικροοπών με τη βοήθεια του σπινθηριστή (tesla coil) και εν συνεχεία απαερώνεται με τη βοήθεια φλόγας αρκετά απαλής ώστε να απομακρυνθούν και τα τελευταία ίχνη υγρασίας που υπάρχουν.



Εικόνα 28: Συσκευή παρασκευής δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου.

Το μεταλλικό λίθιο εισάγεται με μεγάλη προσοχή από την υποδοχή λιθίου στη συσκευή με γρήγορες σχετικά κινήσεις αφού είναι πολύ δραστικό και ευαίσθητο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Έπειτα, εισάγεται μέσω του ελαστικού πώματος, με σύριγγα, ποσότητα διαλύματος κανονικού βουτυλλιθίου σε εξάνιο 3 M (3-4 ml). Αφού απομακρυνθεί όλη η ποσότητα εξανίου με τη

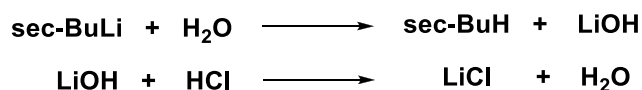
βοήθεια του κενού (παγίδα υγρού αζώτου), στη συνέχεια γίνεται σύντηξη στο σημείο (α), ενώ έχει προηγηθεί πλύσιμο του σημείου με το εξάνιο του διαλύματος το οποίο αποσπάζεται στο σημείο (α) με τη βοήθεια κομματιού πανιού διαποτισμένου με υγρό άζωτο. Αυτό γίνεται για την καλύτερη σύντηξη στο σημείο (α) η οποία θα γινόταν λιγότερο αποτελεσματικά αν το εξάνιο δεν παρέσυρε και τα τελευταία ίχνη *n*-βουτυλολιθίου σε αυτό. Στη συνέχεια, αποσπάζεται στη συσκευή διαλύτης εξάνιο ή βενζόλιο καθαρισμένος με τρόπο που έχουμε παρουσιάσει σε προηγούμενη σελίδα του πειραματικού μέρους, το διάλυμα ψύχεται και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Ακολουθώντας, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο (β). Το λίθιο μεταφέρεται στη φιάλη (γ) και ο υποδοχέας αποκόπτεται από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο (δ-heavy wall = γυαλί μεγαλύτερου πάχους από αυτό που συνήθως χρησιμοποιείται για τη διευκόλυνση της σύντηξης). Ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής 4-5 φορές με το διάλυμα του κανονικού βουτυλολιθίου προκειμένου να απομακρυνθούν οποιαδήποτε ίχνη υγρασίας ή προσμίξεων που τυχόν υπάρχουν στη συσκευή (το διάλυμα μεταφέρεται σε όλα τα σημεία της συσκευής). Η περίσσεια του *n*-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 αυτή ξεπλένεται με επαναλαμβανόμενη απόσταξη διαλύτη (με τη βοήθεια υγρού αζώτου) στο κύριο τμήμα της συσκευής για περίπου δύο ώρες, ενώ όλο το *n*-BuLi συγκεντρώνεται στο τμήμα καθαρισμού (purge section, το τμήμα από το σημείο (ε) και κάτω). Το εξάνιο αποσπάζεται στην κύρια φιάλη (γ) της συσκευής και το τμήμα καθαρισμού που περιέχει το *n*-BuLi καθώς και ίχνη διαλύτη που απέμειναν από την ήπια απόσταξη, απομακρύνονται με σύντηξη στο σημείο (ε), οπότε απομένει η κύρια συσκευή, καθαρή, απαλλαγμένη από ανεπιθύμητες προσμίξεις, στον κύριο αντιδραστήρα παρασκευής του απαρχητή ή του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου.



Εικόνα 29: Τμήμα της συσκευής που γίνεται η τελική αντίδραση προς παρασκευή δευτεροταγών βουτυλο-λιθίου και βουτοξειδίου του λιθίου.

Το μίγμα εξανίου-λιθίου ψύχεται στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ και με θραύση του γυάλινου υμένα (break seal) αποστάζεται το δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο ή η 2-βουτανόλη αντίστοιχα, σιγά-σιγά μέσα στο μίγμα που βρίσκεται στη φιάλη που είναι βυθισμένη στο λουτρό πάγου. Η θερμοκρασία πρέπει να παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε όλη τη διάρκεια των αντιδράσεων γιατί είναι εξώθερμες και γιατί το προϊόν δεν παραμένει σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου για μεγάλα χρονικά διαστήματα στην περίπτωση του βουτυλο-λιθίου. Έπειτα αφήνεται υπό ανάδευση για τέσσερις ώρες και αφού τοποθετηθεί σε λουτρό πάγου, ο αντιδραστήρας μένει για μία νύχτα στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Το διάλυμα που προκύπτει έχει έντονο μοβ χρώμα στην περίπτωση του απαρχητή και γαλάζιο στην περίπτωση του βουτοξειδίου του λιθίου. αφού διηθηθεί μέσω του γυάλινου ηθμού διαχωρίζεται σε αμπούλες. Είναι καλύτερο να περάσει το διάλυμα αργά μέσα από το φίλτρο για την αποφυγή μεταφοράς λιθίου που δεν έχει αντιδράσει στον κύριο αντιδραστήρα. Η απόδοση της αντίδρασης είναι της τάξης του 70% στην περίπτωση του απαρχητή. Η συγκέντρωσή (τίτλος) του προσδιορίζεται με εξουδετέρωση των δεσμών C-Li με H_2O και ογκομέτρηση του παραγόμενου LiOH με πρότυπο

διάλυμα HCl (παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης) σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

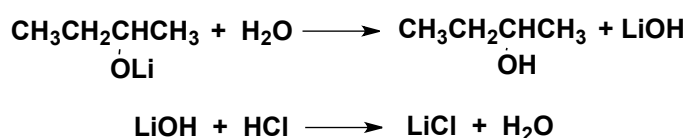


Η μέθοδος αυτή δίνει μία προσεγγιστική τιμή του τίτλου του διαλύματος του απαρχητή. Μεγαλύτερη ακρίβεια παρέχει ο πολυμερισμός γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρενίου, αφού τα όργανα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών του εργαστηρίου μας είναι βαθμονομημένα με πρότυπα διαλύματα πολυστυρενίου). Δεδομένου ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός, ως ζωντανός, έχει απόδοση 100%, τα γραμμάρια πολυμερούς που θα παρασκευαστεί θα είναι ίσα με αυτά του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και γνωρίζοντας την ακριβή ποσότητα μονομερούς αλλά και τον όγκο του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε, υπολογίζεται η συγκέντρωση του απαρχητή με βάση τη γνωστή σχέση:

$$M_n = g / C \times V$$

όπου **C** η ζητούμενη συγκέντρωση, **V** ο όγκος του διαλύματος απαρχητή, **g** τα γραμμάρια του μονομερούς και **M_n** το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό.

Στην περίπτωση του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης γίνεται με οπισθογομέτρηση του LiOH που παράγεται μετά από προσθήκη περίσσειας απεσταγμένου νερού με πρότυπο διάλυμα HCl παρουσία πάλι δείκτη φαινολοφθαλεΐνης σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



3.4.6 Παρασκευή διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθίου (DLI)

Η παρασκευή του διδραστικού απαρχητή (DLI) έλαβε χώρα με τιτλοδότηση του 1,3-δισ(1-φαινυλο-αιθενυλο) βενζολίου (PEB) με δευτεροταγές βουτυλο-λίθιο (αραιό διάλυμα σε εξάνιο, για καλύτερη στοιχειομετρική προσέγγιση) σε βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, κάνοντας χρήση των τεχνικών του υψηλού κενού για την αποφυγή παρουσίας πρωτικών προσμίξεων αλλά και διοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου, που προκαλούν τερματισμούς και οδηγούν στη δημιουργία παραπροϊόντων. Η σύνθεση του απαρχητή έγινε σε μία ειδικά κατασκευασμένη στο εργαστήριό μας γυάλινη συσκευή, η οποία διέθετε ειδικούς μεταλλικούς, προστατευμένους με γυαλί μαγνήτες, για την προσθήκη των αντιδραστηρίων, αλλά και ειδικές στενώσεις γυαλιού κατάλληλες προς τήξη υπό κενό, για την παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης αλλά και την λήψη του τελικού προϊόντος. Η όλη πορεία αντίδρασης παρακολουθήθηκε με GC-MS.

Πρώτα το PEB εισήχθη στο γυάλινο αντιδραστήρα. Η απουσία κόκκινου χρώματος κατέστησε σαφές ότι το πλύσιμο της συσκευής με κανονικό βουτυλο-λίθιο και βενζόλιο ήταν αποτελεσματικό, αφού δεν είχαν μείνει ίχνη του πρώτου, που αντιδρούν γρήγορα με το PEB δίνοντας έγχρωμα προϊόντα προσθήκης (βαθύ κόκκινο χρώμα). Έπειτα έγινε λήψη δείγματος υπό κενό, για την πιστοποίηση καθαρότητας του PEB πριν την έναρξη της αντίδρασης προσθήκης. Ακολούθησε η αργή προσθήκη του διαλύματος δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου στο κύριο μέρος του αντιδραστήρα. Αμέσως ένα έντονο σκοτεινό κόκκινο χρώμα εμφανίστηκε στο διάλυμα, αποτέλεσμα της αντίδρασης προσθήκης του πρώτου στους διπλούς δεσμούς του PEB. Κοντά στο τελικό σημείο, η προσθήκη έγινε πιο προσεχτικά και αργά με παράλληλη παρακολούθηση των προϊόντων με GC-MS. Κάθε προσθήκη χρειαζόταν περίπου 2-4 ώρες για να έρθει σε πέρας.

Τα αποτελέσματα θα αναλυθούν παρουσία χρωματογραφημάτων στο κεφάλαιο (αποτελέσματα-συζήτηση). Κατά την παρασκευή του απαρχητή, έλαβαν χώρα όλες οι απαραίτητες διαδικασίες και τα βήματα που

ακολουθούνται στις τεχνικές υψηλού κενού (έλεγχος για μικροοπές, πέρασμα της συσκευής με απαλή φλόγα για εκδίωξη της υγρασίας πάνω στη γραμμή κενού κ.α.λ) που έχουν προαναφερθεί στην υποενότητα 3.4.5 και για λόγους συντομίας εδώ παραλείπονται.

3.5 Σύνθεση πολυμερών

3.5.1 Σύνθεση διδραστικών πολυβουταδιενίων

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής έλαβαν χώρα πάνω από 20 πολυμερισμοί βουταδιενίου, σε υψηλό κενό, με το διδραστικό απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλίθιο πεντυλιδένιο, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας τη συσκευή πολυμερισμού τύπου Roovers¹. Τρεις διαφορετικές παρτίδες απαρχητή παρασκευάστηκαν. Οι δύο πρώτες, αποδείχτηκε τελικά ότι περιείχαν μονοδραστικά μόρια τα οποία οδήγησαν και στην παρασκευή πολυμερών με διμοριακές κατανομές. Σε αυτήν την υποενότητα θα παρουσιαστούν μόνο οι 10 από τους παραπάνω πολυμερισμούς, αφού αυτοί έλαβαν χώρα με την τρίτη παρτίδα απαρχητή, ο οποίος ήταν καθαρός από μονοδραστικά ενεργά κέντρα, και του οποίου η υψηλή καθαρότητα και ποιότητα επιβεβαιώθηκε με GC-MS και ¹H NMR. Αυτό θα γίνει για λόγους όχι μόνο συντομίας, αλλά και για την καλύτερη κατανόηση του συστήματος, αφού η καθαρότητα του απαρχητή αποτελεί προϋπόθεση για την εξαγωγή ασφαλών πειραματικών συμπερασμάτων. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα κάτω από παρόμοιες συνθήκες (διαλύτης, θερμοκρασία, καθαρισμοί αντιδραστηρίων). Οι παράμετροι που διέφεραν ήταν:

A) Η συγκέντρωση του απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού C_i (Initiator Concentration)

B) Η συγκέντρωση του μονομερούς C_M (Monomer Concentration)

Γ) Η αναλογία R (Ratio) = $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li}$

Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων κατά τον πολυμερισμό, δεν φάνηκε να παίζει κάποιο ιδιαίτερο ρόλο. Προτιμήθηκε πάντως, στις περισσότερες περιπτώσεις, η παρακάτω:

Πρώτο προστέθηκε το βουταδιένιο με ήπια απόσταξη, τοποθετώντας αρχικά λουτρό ισοπροπανόλης-ξηρού πάγου στο κάτω μέρος της αμπούλας και λουτρό νερού-πάγου στο κύριο τμήμα του αντιδραστήρα, για να υποβοηθήσει την απόσταξη. Το στάδιο αυτό θέλει ιδιαίτερη προσοχή, αφού το βουταδιένιο ως αέριο που είναι έχει μεγάλη τάση ατμών και με το σπάσιμο της αμπούλας εκτονώνεται απότομα, προς εξισορρόπηση της πίεσης της αμπούλας με την πίεση του κύριου αντιδραστήρα (αφού ακόμα και υπό κενό υπάρχει έστω και μικρή πίεση). Έπειτα γίνεται ταυτόχρονη προσθήκη βουτοξειδίου του λιθίου και διδραστικού απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού. Η συσκευή ανακινείται 4-5 φορές πολύ καλά, προς ομογενοποίηση του διαλύματος και γρήγορη έναρξη του πολυμερισμού. Είναι φρόνιμο, το διάλυμα πολυμερισμού να μην εισέλθει στην αμπούλα βουταδιενίου γιατί η τελευταία δεν είναι πλυμένη με *n*-BuLi και μπορεί να περιέχει ανεπιθύμητες προσμίξεις. Ο πολυμερισμός, ανάλογα και με το μοριακό βάρος, χρειάζεται περίπου 1-2 μέρες. Στα επιτυχημένα πειράματα πάντα υπήρχε ένα ανοιχτό πορτοκαλί χρώμα, και πάντα το ιξώδες του διαλύματος πολυμερισμού ήταν πολύ μεγάλο. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις μονομερούς και απαρχητή, αλλά και η αναλογία βουτοξειδίου του λιθίου ως προς τα ενεργά κέντρα, που χρησιμοποιήθηκαν στη σειρά αυτών των πειραμάτων. Η σημασία των ποσοτήτων αυτών θα αναλυθεί στο κεφάλαιο αποτελέσματα-συζήτηση.

Πείραμα 1

$$C_I = 6.73 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.370 \text{ M}$$

$$R = 1.66$$

Πείραμα 2

$$C_I = 2.76 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.285 \text{ M}$$

$$R = 1.02$$

Πείραμα 3

$$C_I = 4.07 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.151 \text{ M}$$

$$R = 1.10$$

Πείραμα 4

$$C_I = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.211 \text{ M}$$

$$R = 2.00$$

Πείραμα 5

$$C_I = 4.13 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.153 \text{ M}$$

$$R = 10.0$$

Πείραμα 6

$$C_I = 18.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.680 \text{ M}$$

$$R = 1.60$$

Πείραμα 7

$$C_I = 22.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.778 \text{ M}$$

$$R = 1.00$$

Πείραμα 8

$$C_I = 160 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 0.741 \text{ M}$$

$$R = 1.20$$

Πείραμα 9

$$C_I = 100 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 1.481$$

$$R = 1.00$$

Πείραμα 10

$$C_I = 77.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_M = 1.140 \text{ M}$$

$$R = 0 \text{ (χωρίς βουτοξείδιο του λιθίου)}$$

3.5.2 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων

Κατά τη σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές πειραματικές πορείες. Η μόνη διαφορά τους, ήταν στο τελευταίο στάδιο της σύνθεσης, δηλαδή στην πολυσυμπύκνωση του ζωντανού διδραστικού πολυβουταδιενίου με το αντιδραστήριο σύζευξης μεθυλοτριχλωρο σιλάνιο. Στην πρώτη πειραματική

πορεία η προσθήκη του σιλανίου έγινε με τη μορφή τιτλοδότησης (δηλαδή στάγδην), ενώ στη δεύτερη, έγινε ταυτόχρονα η εισαγωγή και των δύο αντιδραστηρίων στον γυάλινο αντιδραστήρα. Κατά τη διαδικασία εύρεσης των καταλληλότερων συνθηκών, χρησιμοποιήθηκαν επίσης διαφορετικές αναλογίες μεθυλο-τριχλωρο σιλάνιο / διδραστικό διλίθιο πολυβουταδιένιο. Σε αυτό το σημείο, κρίνουμε σκόπιμο να αναφέρουμε, ότι όλα τα πειράματα σύνθεσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών έλαβαν χώρα, με εξαίρεση ένα, χρησιμοποιώντας διδραστικά πολυβουταδιένια τα οποία είχαν κάποιο μικρό ποσοστό μονοδραστικού. Αυτό συνέβη, διότι την περίοδο παρασκευής αυτών των δομών, δεν είχε αποκαλυφθεί και εξιχνιαστεί πλήρως η συμπεριφορά του διδραστικού απαρχητή στον πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου. Επίσης, δεν είχε αναδειχθεί η μεγάλη εξάρτηση της τελικής μικροδομής του πολυβουταδιενίου από την ποσότητα του βουτοξειδίου του λιθίου, για αυτό το λόγο σε κάποια πειράματα οι αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές που παρουσιάστηκαν στα πειράματα της υποενότητας 3.5.1.

Μπορεί οι συνθέσεις των υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων να μην ήταν τόσο εξαιρετικές πειραματικά, άλλωστε ο στόχος ήταν η βιομηχανική εφαρμογή τους, βοήθησαν όμως στην καλύτερη κατανόηση του διδραστικού απαρχητή και αποτέλεσαν το έναυσμα για την καλύτερη μελέτη του, και τελικά για την αποκάλυψη της συμπεριφοράς του στον πολυμερισμό των διενίων.

3.5.2.1 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων με τιτλοδότηση

3.5.2.1.1 Χρήση ισομοριακών ποσοτήτων μεθυλο-τριχλωρο σιλανίου και διδραστικού πολυβουταδιενίου

0.00113 mol DLI, 7.1 mL βουταδιενίου (5.183 g, $d = 0.73 \text{ g / mL}$ στους -78°C) και 0.00882 mol βουτοξειδίου του λιθίου (3.9 / 1 ως προς τα C-Li), αφέθηκαν να αντιδράσουν σε βενζόλιο (6% w/v συγκέντρωση μονομερούς) σε

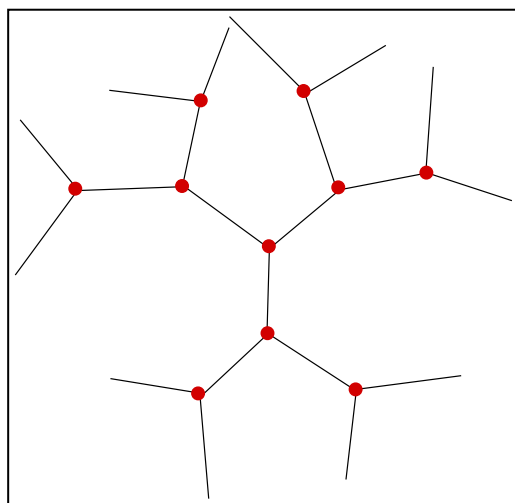
θερμοκρασία δωματίου. Ο πολυμερισμός τελείωσε ύστερα από πέντα ημέρες. Το ιξώδες του διαλύματος ήταν μέτριο και το χρώμα κίτρινο. Μικρή ποσότητα του διδραστικού πολυβουταδιενίου χρησιμοποιήθηκε για έλεγχο της ποιότητάς του με SEC. Το ζωντανό πολυβουταδιένιο προσαρμόστηκε σε νέα συσκευή. Στην ίδια συσκευή έλαβε χώρα απόσταξη νέας ποσότητας βενζολίου (τελική συγκέντρωση 1-2% w/v ως προς το πολυμερές) προς αποφυγή δημιουργίας gel. Έπειτα άρχισε να προστίθεται στάγδην ισομοριακή ποσότητα μεθυλοτριχλωροσιλανίου (0.00113 mol). Το χρώμα άρχισε σιγά-σιγά να εξαφανίζεται και το ιξώδες του διαλύματος να αυξάνεται. Η προσθήκη του σιλανίου τελείωσε την ίδια μέρα. Έλαβε χώρα σε μικρές ποσότητες ανά δύο περίπου ώρες με ταυτόχρονη παρακολούθηση με SEC. Κάθε προσθήκη σιλανίου χρειαζόταν περίπου δύο ώρες για να ολοκληρωθεί. Το τελικό πολυμερές καταβυθίστηκε σε παγωμένη μεθανόλη, αφού πρώτα συμπυκνώθηκε το πολυμερικό διάλυμα, προς εκδίωξη μεγάλης ποσότητας διαλύτη σε φιάλη ειδικά προσαρμοσμένη στη γραμμή κενού, για την επίτευξη καλύτερης-ποσοτικής καταβύθισης.

3.5.2.1.2 Χρήση 40% περίσσειας μεθυλο-τριχλωρο σιλανίου ως προς το διδραστικό πολυβουταδιένιο

Στη συγκεκριμένη πειραματική πορεία όλη η διαδικασία ήταν ίδια με αυτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη υποενότητα 3.5.2.1.1. Η μόνη διαφορά ήταν ότι χρησιμοποιήθηκε περίσσεια σιλανίου ως προς το διδραστικό πολυβουταδιένιο αφού στην προηγούμενη πορεία είχε μείνει αρκετή ποσότητα από το τελευταίο που δεν είχε αντιδράσει. Πάλι τα αποτελέσματα δεν ήταν και τόσο ικανοποιητικά οπότε αποφασίστηκε η ταυτόχρονη προσθήκη διδραστικού πολυβουταδιενίου και μεθυλο-τριχλωρο σιλανίου, η ποία παρουσιάζεται στην ενότητα που ακολουθεί.

3.5.2.2 Ταυτόχρονη προσθήκη διδραστικού πολυβουταδιενίου και μεθυλο-τριχλωρο σιλανίου

0.0007 mol DLI, 7 g βουταδιενίου και 0.007 mol βουτοξειδίου του λιθίου (5 /1 ως προς τα C-Li) αφέθηκαν να αντιδράσουν σε θερμοκρασία δωματίου σε διαλύτη βενζόλιο (10% w/v, ως προς το μονομερές). Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε ύστερα από 5 ημέρες. Ποσότητα του διδραστικού κλάδου χρησιμοποιήθηκε για SEC προς έλεγχο της αντίδρασης πολυμερισμού. Έπειτα ο κύλινδρος που περιείχε το ζωντανό κλάδο προσαρμόστηκε σε νέα συσκευή μέσω γυάλινου υμένα (breal-seal) υπό κενό, και αφού αποστάχθηκε η κατάλληλη ποσότητα βενζολίου ώστε στο διάλυμα σύζευξης η συγκέντρωση πολυμερούς να είναι 1-2% w/v, έγινε εισαγωγή του σιλανίου σε μία δόση, στο διάλυμα του ζωντανού πολυμερούς η οποία και συνοδεύτηκε από αύξηση του ιξώδους του διαλύματος αλλά και από μείωση της έντασης του χρώματος του διαλύματος. Στην προκειμένη περίπτωση η αναλογία διδραστικού πολυβουταδιενίου προς το μεθυλο-τριχλωρο σιλάνιο ήταν 2.1 / 1 προς παρασκευή δενδριτικών πολυβουταδιενίων τρίτης γενιάς (σχήμα). Στο σχήμα φαίνεται καθαρά, ότι για την παρασκευή δενδριτικών πολυβουταδιενίων τρίτης γενιάς χρειάζονται 21 μακρομόρια διδραστικού πολυβουταδιενίου και 10 μόρια σιλανίου (αναλογία 2.1 / 1). Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιήθηκαν 0.00033 mol μεθυλο-τριχλωρο σιλανίου.



Σχήμα 17: Απεικόνιση δένδριτών τρίτης γενιάς. Με κόκκινες κουκκίδες τα άτομα πυριτίου των μορίων σιλανίου, ενώ οι διδραστικοί κλάδοι απεικονίζονται με ευθείες μαύρες γραμμές.

Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ολοκληρώθηκε μέσα σε λιγότερο από τρεις ώρες. Το τελικό πολυμερές, αφού συμπυκνώθηκε στη γραμμή κενού, καταβυθίστηκε σε παγωμένη μεθανόλη και ακολούθησε κλασματοποίησή του προς εκδίωξη των παραπροϊόντων με μίγμα διαλυτών τολουόλιο-μεθανόλη, παρουσία 1% w/v αντιοξειδωτικού κρεσόλης, προς αποφυγή οξείδωσης α-C των διπλών δεσμών του πολυβουταδιενίου. Το προς κλασματοποίηση διάλυμα είχε συγκέντρωση 1% w/v σε πολυμερές. Το τελικό προϊόν χαρακτηρίστηκε τόσο με ρεολογία σε κατάσταση τήγματος, όσο και με ιξωδομετρία σε κυκλοεξάνιο, ενώ το μοριακό του βάρος προσδιορίστηκε με στατική σκέδαση φωτός σε μικρές γωνίες στον ίδιο διαλύτη.

3.5.3 Σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων

Κατά τη σύνθεση των κυκλικών πολυϊσοπρενίων, πρώτα το ισοπρένιο αφέθηκε να αντιδράσει με το διδραστικό απαρχητή παρουσία βουτοξειδίου του λιθίου σε αναλογίες (2.2-4 /1 ως προς τα C-Li) σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά το πέρας του πολυμερισμού (2-4 ημέρες), μικρή ποσότητα του διδραστικού προδρόμου αποσπάστηκε υπό κενό από τη συσκευή πολυμερισμού για επιβεβαίωση της ποιότητάς του με SEC αλλά και για τη διεξαγωγή ρεολογικών μετρήσεων για σύγκριση των ιδιοτήτων του σε

σχέση με το κυκλικό ομόλογό του. Έπειτα, η υπόλοιπη ποσότητα προσαρμόστηκε σε νέα συσκευή, στην οποία τοποθετήθηκε και μία αμπούλα από το αντιδραστήριο κυκλοποίησης 1,2-δισ (διχλωρο-διμεθυλο) βουτάνιο (διάλυμα βενζολίου) σε αυστηρά ισομοριακή ποσότητα με τα ενεργά κέντρα του κλάδου. Ακολούθησε απόσταξη βενζολίου ή εξανίου στη συσκευή κυκλοποίησης, σε ποσότητα έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνθήκη που προκύπτει από την εξίσωση Jacobson-Stockmayer. Ο όγκος στο διάλυμα κυκλοποίησης ήταν συνήθως μεταξύ 1.2-1.6 L. Και τα δύο αντιδραστήρια προστέθηκαν υπό μορφή τιτλοδότησης στον αντιδραστήρα κυκλοποίησης (γυάλινη συσκευή ειδικά κατασκευασμένη για την προκειμένη πορεία στο εργαστήριό μας). Ακολούθησε παρακολούθηση της αντίδρασης παίρνοντας δείγματα υπό κενό από ειδικούς γυάλινους δειγματολήπτες που είχαν τοποθετηθεί στη συσκευή.

Μετά το τέλος της αντίδρασης, ακολούθησε κλασματοποίηση του τελικού προϊόντος προς καθαρισμό του από πολυσυμπυκνώματα μεγάλου μοριακού βάρους αλλά και από τα γραμμικά πρόδρομα που δεν είχαν κυκλοποιηθεί, στο βαθμό που αυτό ήταν εφικτό. Τα μικρής ποσότητας και καθαρότητας δείγματα δόθηκαν στον κύριο Βλασσόπουλο για τη διεξαγωγή πειραμάτων ρεολογίας. Ακολούθησε ο καθαρισμός τους από τον Tailyun Chang, με χρωματογραφία αλληλεπίδρασης σε κρίσιμες συνθήκες, και έπειτα νέος χαρακτηρισμός τους ρεολογικά, προς σύγκριση των ρεολογικών τους ιδιοτήτων σε σχέση με τα γραμμικά πρόδρομα τους αλλά και σε σχέση με τα μη καθαρά κυκλικά (αυτά που περιείχαν δηλαδή ποσότητες γραμμικών ή λίγα πολυσυμπυκνώματα). Με αυτό τον τρόπο παρασκευάστηκαν 3 κυκλικά πολυμερή ισοπρενίου, με τα μοριακά βάρη να κυμαίνονται από 24-81 k.

3.6 Χαρακτηρισμός πολυμερών

3.6.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) πραγματοποιήθηκε σε συσκευή που διέθετε 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.

3.6.2 Υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC)

Κατά την υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες, χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός στηλών τύπου Lunasil C₁₈ 150 × 4.6mm (i.d.), 5 μm, 100 Å και Lunasil C₁₈ 150 × 4.6 mm (i.d.), 5 μm, 300Å. Το σύστημα διαλυτών αποτελούνταν από διχλωρομεθάνιο-ακετονιτρίλιο σε αναλογία 78-22%. Η ταχύτητα ροής ήταν 0.5 mL/min, η ποσότητα δείγματος που εισήχθη στον χρωματογράφο ήταν 100 μL και η θερμοκρασία στην οποία διενεργήθηκε η μέτρηση (ισοθερμικά) 44 °C. Ο χρωματογράφος για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων, ήταν συνδεδεμένος σε σειρά με ανιχνευτή σκέδασης τύπου Wyatt miniDAWN καθώς και με ανιχνευτή UV τύπου Younglin. Ανάλογα με την περίπτωση, τα ποσοστά διαλυτών μπορεί να άλλαζαν, όπως επίσης η θερμοκρασία ή και το μέγεθος πορώδους της στήλης σε συνδυασμό με την ταχύτητα ροής.

3.6.3 Φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού (NMR)

Τα φάσματα μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου (NMR) καταγράφηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C) σε φασματόμετρο τύπου Varian Unity Plus 300 / 54 NMR.

3.6.4 Διαφορική διαθλασιμετρία

Ο υπολογισμός της μεταβολής του διαφορικού δείκτη διάθλασης για τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, ως προς τη συγκέντρωση (dn/dc), έγινε με τη βοήθεια του διαφορικού διαθλασίμετρου KMX-16 Chromatix στους 25 °C. Το όργανο διέθετε laser He-Ne ισχύος 0.5 mW και μήκους κύματος 632.8 nm. Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε με υδατικά διαλύματα NaCl, και οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

3.6.5 Στατική σκέδαση φωτός σε μικρές γωνίες (LALLS)

Για τις μετρήσεις σκέδασης φωτός σε μικρές γωνίες, χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο Chromatix KMX-6, εφοδιασμένο με laser He-Ne, μήκους κύματος 633 nm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε γωνίες 6-7° και σε θερμοκρασία 22 °C. Τα πειράματα σκέδασης έλαβαν χώρα σε διαλύτη κυκλοεξάνιο.

3.6.6 Ιξωδομετρία

Οι μετρήσεις ιξώδους των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών έγινε με ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα τύπου O_a . Η επιλογή του ιξωδόμετρου γίνεται με βάση τον χρόνο ροής του διαλύτη στον οποίο γίνονται οι μετρήσεις. Για την λήψη αξιόπιστων μετρήσεων θα πρέπει ο χρόνος ροής του διαλύτη να είναι σχετικά μεγάλος, πάνω από 200 s, έτσι ώστε να μην απαιτούνται κινητικές διορθώσεις, αφού η μαθηματική σχέση που δίνει τις τελευταίες έχει τον χρόνο στον παρανομαστή. Με μεγάλο σχετικά χρόνο ροής, επιτυγχάνεται μικρό ρυθμός διάτμησης, με αποτέλεσμα το ιξώδες που προκύπτει να αντιστοιχεί στο ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης. Στα πειράματα ιξωδομετρίας των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το κυκλοεξάνιο. Η θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν 25 ± 0.01 °C.

3.6.7 Ρεολογία

3.6.7.1 Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων υπερδιακλαδισμένων δομών πολυβουταδιενίου σε κατάσταση τήγματος

Για τον προσδιορισμό των ρεολογικών ιδιοτήτων των υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων σε κατάσταση τήγματος, χρησιμοποιήθηκε δυναμικό ρεόμετρο τύπου ARES 2KFRTN1 με γεωμετρία παράλληλων δίσκων, διαμέτρου 8 mm, με ροή αερίου αζώτου N_2 για την επίτευξη αδρανών συνθηκών αλλά και υγρού αζώτου για τη διεξαγωγή των μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το δείγμα συμπίεστηκε με ειδικό τρόπο από ειδική σσυσκευή, και φυλλάχθηκε σε φούρνο κενού στους 70 °C για δύο ημέρες. Το εύρος θερμοκρασιών στις οποίες έλαβαν χώρα οι μετρήσεις ήταν μεταξύ -60 °C και 110 °C . Δεν παρατηρήθηκε αποσύνθεση του πολυβουταδιενίου. Έγινε τέλος εφαρμογή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας η οποία οδήγησε στη λήψη των τελικών διαγραμμάτων, χρησιμοποιώντας ως θερμοκρασία αναφοράς τους -75 °C.

3.6.7.2 Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων κυκλικών και γραμμικών πολυϊσοπρενίων και των μιγμάτων τους σε κατάσταση τήγματος

Για τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των παραπάνω δομών χρησιμοποιήθηκε δυναμικό ρεόμετρο τύπου (ARES-2KFRTN1, TA). Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -40 έως +30 (± 0.1) °C παρουσία αερίου αζώτου για την εξασφάλιση αδρανών συβθηκών (προστασία διπλών δεσμών πολυϊσοπρενίου) και υγρού αζώτου για τη λήψη μετρήσεων σε θερμοκρασίες μικρότερες από τους 25 °C. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε κυκλικά δίσκία ανοξειδωτου χάλυβα ή κράματος χάλυβα-νικελίου, διαμέτρου 4 ή 8 mm. Τα δείγματα των πολυϊσοπρενίων, τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού για μία ημέρα, ώστε να επιτευχθεί πλήρης εκδίωξη της υγρασίας. Τα μίγματα κυκλικών/γραμμικών παρασκευάστηκαν διαλύοντάς τα

σε κοινό συ-διαλύτη με ακόλουθη αργή εξάτμιση του τελευταίου. Έγινε τέλος εφαρμογή της υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας η οποία οδήγησε στη λήψη των τελικών διαγραμμάτων, χρησιμοποιώντας ως θερμοκρασία αναφοράς τους -30°C .

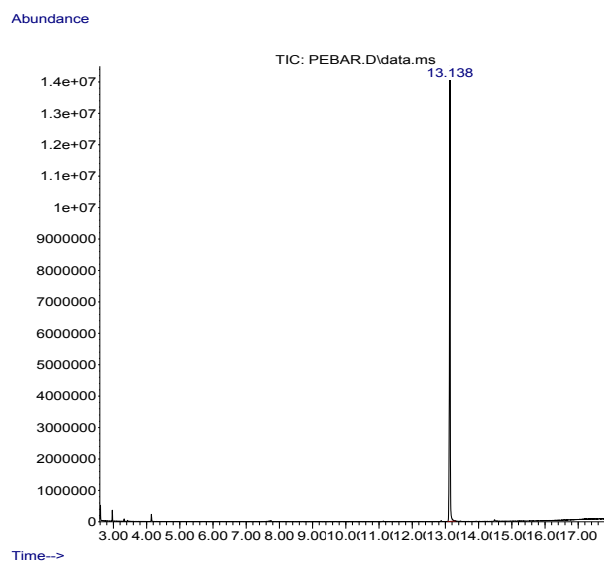
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

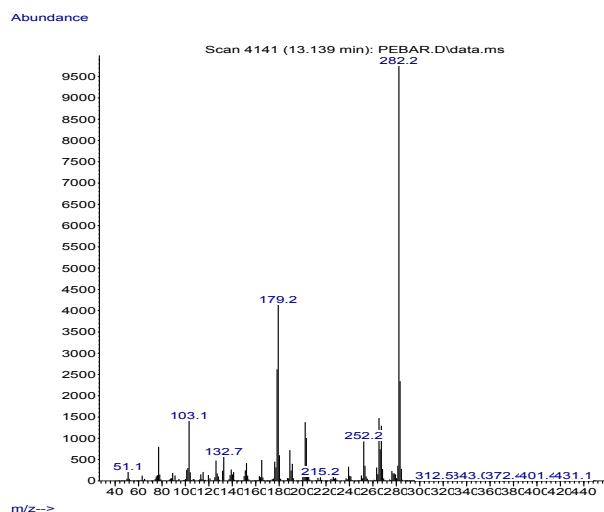
4.1 Σύνθεση του διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθιο πεντυλιδενίου

Η σύνθεση του διδραστικού απαρχητή περιλαμβάνει την αντίδραση αργής προσθήκης (υπό μορφή τιτλοδότησης) του δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου (*s*-BuLi, διάλυμα σε εξάνιο) στους διπλούς δεσμούς του PEB, σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, υπό συνθήκες υψηλού κενού, για την αποφυγή τερματισμών από πρωτικές προσμίξεις, CO₂ και O₂. Στόχος ήταν η παρασκευή καθαρού διδραστικού, απαλλαγμένου από: (i) παράγωγα προσθήκης στον ένα μόνο διπλό δεσμό του PEB, (ii) PEB που δεν έχει αντιδράσει και (iii) από περίσσεια βουτυλο-λιθίου, που οδηγούν στην παρασκευή πολυμερών με διμοριακές κατανομές και επομένως ανομοιογένεια στη σύσταση. Πριν την έναρξη της προσθήκης, το PEB πρώτο εισήχθη στον ειδικά κατασκευασμένο γυάλινο αντιδραστήρα, αφού πρώτα αυτός είχε πληθεί και καθαριστεί με διάλυμα κανονικού βουτυλο-λιθίου-βενζολίου. Άμεσα, δείγμα του διαλύματος ελήφθη υπό κενό, για να διενεργηθεί GC-MS προς επιβεβαίωση της καθαρότητας του PEB, σε διαλύτη τολουόλιο. Πράγματι, το αέριο χρωματογράφημα έδωσε μόνο μία κορυφή, η οποία ταυτοποιήθηκε από το φάσμα μάζας ως $m/z = 282.2$, που αντιστοιχούσε στο καθαρό PEB (εικόνα 29).

α)



β)

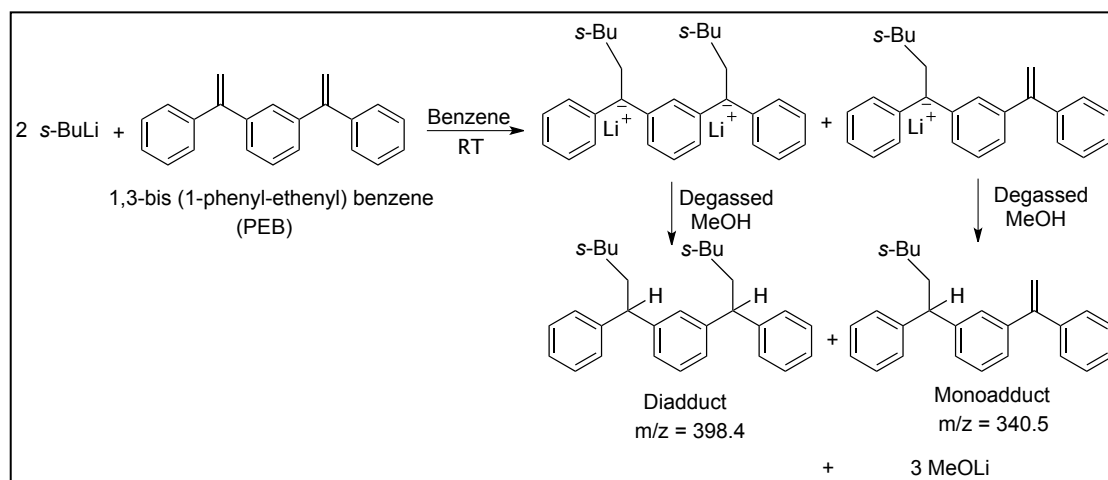


Εικόνα 30: (α): Χρωματογράφημα PEB. (β): Φάσμα μάζας PEB

Από το παραπάνω γράφημα γίνεται φανερή η απόλυτη καθαρότητα του PEB από μονο- και δικετόνες που θα μπορούσαν να έχουν απομείνει σε αυτό από τη διαδικασία παρασκευής του.

Έπειτα, άρχισε η τιτλοδότηση του PEB με δευτεροταγές βουτυλο-λίθιο, το οποίο ήταν διαλυμένο σε εξάνιο, σε σχετικά μικρή συγκέντρωση για τον πιο ακριβή έλεγχο της στοιχειομετρίας της αντίδρασης προσθήκης. Η προσθήκη του διαλύματος *s*-BuLi-εξανίου έγινε σε σταθερές μικρές δόσεις (5 mL ανά μία ώρα). Δείγματα λαμβάνονταν υπό κενό με τήξη ειδικών γυάλινων στενώσεων

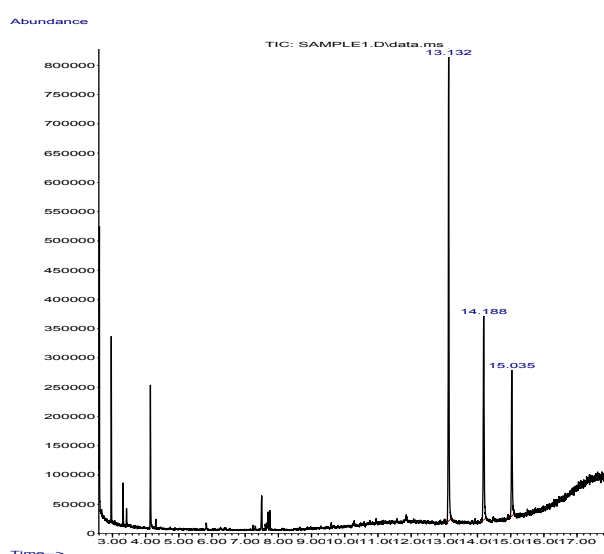
προς διεξαγωγή GC-MS για την καλύτερη παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης. Τα προϊόντα της αντίδρασης πριν και μετά τη μεθανόλυση φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



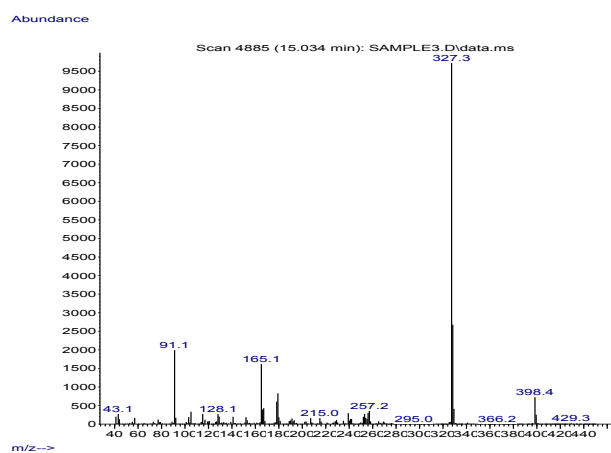
Σχήμα 18: Προϊόντα της αντίδρασης προσθήκης του καθαρού PEB με το $s\text{-BuLi}$.

Από τις μετρήσεις του GC-MS, αποδείχτηκε ότι κάθε προσθήκη $s\text{-BuLi}$ απαιτούσε 2 ως 4 ώρες για να ολοκληρωθεί. Όταν η αντίδραση προσθήκης έφτασε το 50% της θεωρητικής στοιχειομετρίας, σχεδόν το 52% του PEB είχε μείνει άθικτο (13.132 min, $m/z = 282.2$). Επίσης, στο αέριο χρωματογράφημα υπήρχαν 28% μονοδραστικό (προσθήκη στον ένα διπλό δεσμό, 14.188 min, $m/z = 340.3$) και 20% διδραστικό (15.035 min, $m/z = 398.4$) (εικόνα 30).

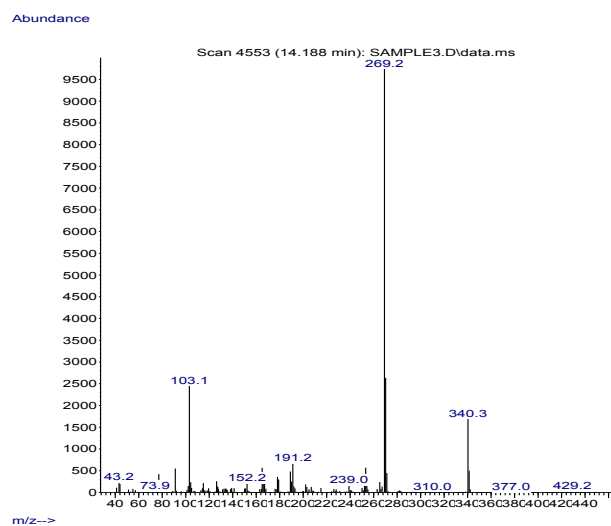
α)



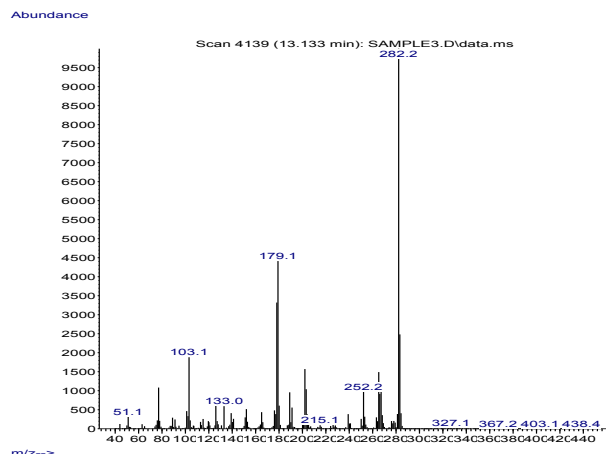
β)



γ)



δ)

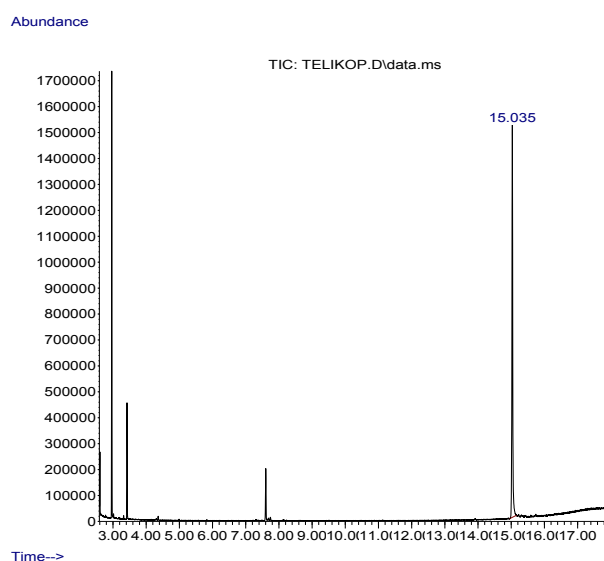


Εικόνα 31: (α) Χρωματογράφημα της πορείας αντίδρασης στο 50% της θεωρητικής στοιχειομετρίας. (β) Φάσμα μάζας του επιθυμητού προϊόντος. (γ) Φάσμα μάζας του μονοδραστικού παραγώγου προσθήκης. (δ) Φάσμα μάζας του άθικτου PEB.

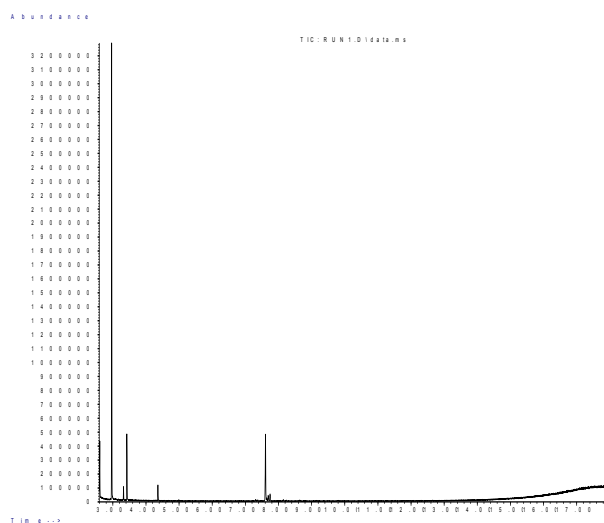
Τα αποτελέσματα αυτά, σε συμφωνία με παλαιότερες παρατηρήσεις⁷ υποδεικνύουν ότι η δεύτερη προσθήκη στο διπλό δεσμό του PEB είναι πιο γρήγορη από την πρώτη, αφού πάντα παρέμενε κάποια ποσότητα του τελευταίου στο αέριο χρωματογράφημα.

Όταν η απόδοση της αντίδρασης είχε φτάσει το 98%, στο αέριο χρωματογράφημα υπήρχαν: (i) PEB που δεν είχε αντιδράσει, σε ποσοστό 0.5 %, και ii) προϊόν μονομερούς προσθήκης, σε ποσοστό 1.5%, όπως επιβεβαιώθηκε και από τα φάσματα μάζας. Από εκείνο το σημείο, η προσθήκη του διαλύματος *s*-BuLi άρχισε να γίνεται όλο και πιο προσεκτικά αλλά και πιο αργά (2-3 σταγόνες ανά 2 ώρες) ώστε να αποφευχθεί η παρουσία περίσσειας βουτυλο-λιθίου στο τελικό διάλυμα του απαρχητή. Στο τελικό χρωματογράφημα υπήρχε μόνο μία κύρια κορυφή στα 15.035 min με λόγο $m/z = 398.4$, η οποία και αντιστοιχούσε στο επιθυμητό διδραστικό προϊόν. Οι υπόλοιπες μικρές κορυφές παρατηρήθηκαν και στο τυφλό τολουόλιο, κάτι που επιβεβαίωσε την υψηλή καθαρότητα του διδραστικού απαρχητή (εικόνα 31).

α)

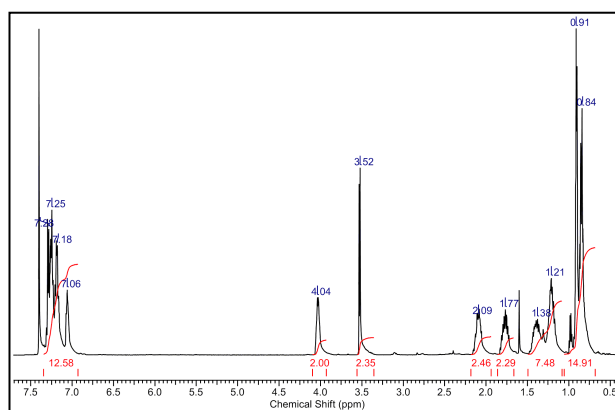


β)



Εικόνα 32 : Αέριο χρωματογράφημα (α) τελικού προϊόντος και (β) τυφλού τολουολίου.

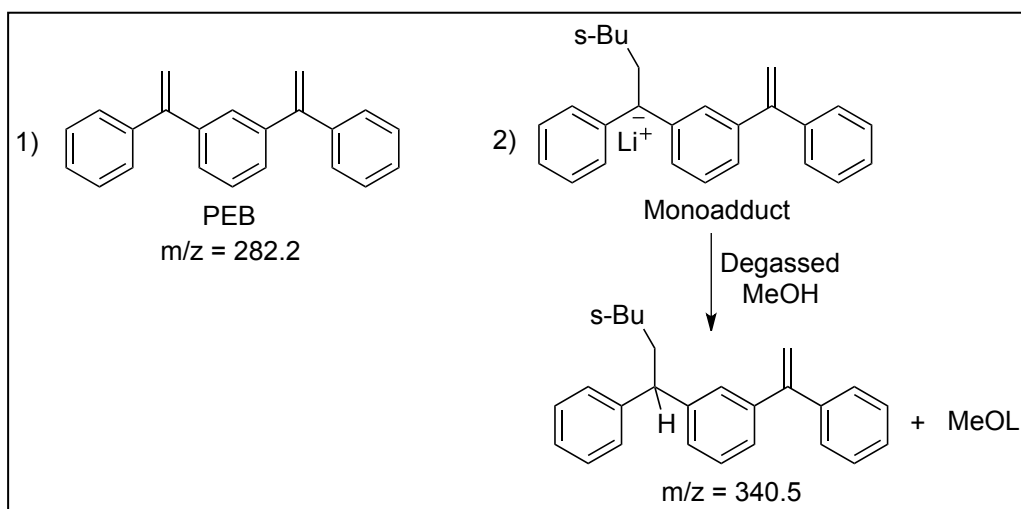
Η ποιότητα του διδραστικού απαρχητή επιβεβαιώθηκε και με ^1H NMR που έλαβε χώρα σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Οι κορυφές που εμφανίζονταν στο φάσμα, ήταν ακριβώς ίδιες με εκείνες που παρουσιάζονταν στο φάσμα που είχαν δημοσιεύσει ο Quirk και οι συνεργάτες του, εκτός από μία ($\delta = 3.52$ ppm), η οποία αντιστοιχούσε στη MeOH^{138} που είχε απομείνει στο διάλυμα από την αντίδραση μεθανόλυσης (εικόνα 32).



Εικόνα 33: Φάσμα ^1H NMR του διδραστικού απαρχητή μετά από μεθανόλυση.

Η συγκέντρωση του διδραστικού απαρχητή υπολογίστηκε 0.05 M με γνωστή μέθοδο τιτλοδότησης^{1,2}. Δεν υπήρχαν αδιάλυτα μόρια (μακροσκοπικά) στο διάλυμα του απαρχητή.

Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να αναφέρουμε, ότι μπορεί το GC-MS να αποτελεί ένα πολύ καλό εργαλείο στην προσπάθεια σύνθεσης του συγκεκριμένου απαρχητή, αφού μπορεί να ανιχνεύσει ανεπιθύμητα προϊόντα (σχήμα 18), δεν παύει όμως να εμφανίζει και κάποια μειονεκτήματα.



Σχήμα 19: Ανεπιθύμητα μόρια κατά την παρασκευή του διδραστικού απαρχητή. 1) PEB που δεν έχει αντιδράσει και 2) προϊόν μονομερούς προσθήκης (στον ένα μόνο διπλό δεσμό του PEB).

Για παράδειγμα, δεν μπορεί να ανιχνεύσει πιθανή περίσσεια $s\text{-BuLi}$ η οποία μπορεί να υπάρχει στο διάλυμα από λάθος εκτίμηση του τελικού σημείου τιτλοδότησης. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά τη μεθανόλυση το $s\text{-BuLi}$ μετατρέπεται σε BuH , το οποίο είναι αέριο και δεν μπορεί να ανιχνευθεί. Αυτό βέβαια, μπορεί να αποφευχθεί με πολύ προσεκτική και αργή τιτλοδότηση. Επίσης, το GC-MS δεν μπορεί να ανιχνεύσει μόρια διδραστικού απαρχητή που έχουν τερματιστεί μερικώς από πρωτικές προσμίξεις, αφού πριν τη διεξαγωγή του, λαμβάνει χώρα μεθανόλυση του προς εξάταση μορίου, η οποία ούτως ή άλλως το πρωτονιώνει.

4.2 Σύνθεση α,ω-διδραστικών πολυβουταδιενίων

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων για την παρασκευή διδραστικών πολυβουταδιενίων αναδείχθηκαν τόσο η σημασία της συγκέντρωσης του απαρχητή στην ποιότητα των τελικών πολυμερών (μονομοριακές ή διαμοριακές κατανομές) όσο και η μεγάλη επίδραση της ποσότητας του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου στην μικροδομή των τελικών πολυβουταδιενίων. Τα δύο αυτά φαινόμενα θα αναλυθούν σε δύο ξεχωριστές υποενότητες για καλύτερη ανάλυση και κατανόηση. Επίσης σε μια

τρίτη υποενότητα θα αναλυθεί η μεγάλη σημασία της παρουσίας του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου στον πολυμερισμό του βουταδιενίου με το διδραστικό απαρχητή, αφού χωρίς αυτό πάντα λαμβάνονται διαμοριακές κατανομές.

4.2.1 Επίδραση δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου στη μικροδομή των τελικών πολυβουταδιενίων

Κατά τη διάρκεια μιας σειράς πειραμάτων ανιοντικού πολυμερισμού του 1,3-βουταδιενίου με το διδραστικό απαρχητή DLI σε διαλύτη βενζόλιο στους 25 °C, αναδείχθηκε η μεγάλη εξάρτηση του ποσοστού της 1,2-βινυλικής μικροδομής των τελικών προϊόντων από την αναλογία του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου ως προς τα ενεργά κέντρα του απαρχητή (*s*-BuOLi / C-Li). Όπως φαίνεται και στον πίνακα που ακολουθεί, μικρή αύξηση της αναλογίας αυτής οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του ποσοστού του 1,2-πολυβουταδιενίου. Στην περίπτωση του ισοπρενίου δεν παρατηρήθηκε ίδια επίδραση. Ακόμη και σε σχετικά υψηλές αναλογίες *s*-BuOLi / C-Li , η 3,4 μικροδομή παρέμεινε σε χαμηλά ποσοστά, ενώ η 1,2 δεν παρατηρήθηκε καθόλου.

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων πολυμερισμών βουταδιενίου με το διδραστικό απαρχητή DLI, σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου.

Run	CBd (mol/L)	CDLI x 10 ⁻⁴ (mol/L)	M _{theor} x 10 ⁻⁴ (g/mol)	^a M _{exp} x 10 ⁻⁴ (g/mol)	R: s-BuOLi/C- Li	% 1,4 ^b	PDI ^c
1	0.370	6.73	2.97	3.33	1.66	81.7	1.13
2	0.285	2.76	5.58	6.41	1.02	85.6	1.22 ^d
3	0.151	4.07	2.00	-	1.10	82.1	Bimodal
4	0.211	5.67	2.01	-	2.00	77.0	Bimodal
5	0.153	4.13	2.00	-	10.0	42.2	Bimodal
6	0.680	18.3	2.01	2.02	1.60	82.0	1.04
7	0.868	22.0	2.13	2.29	1.00	84.0	1.07
8	0.741	160	0.25	0.28	1.20	79.0	1.08
9	1.481	100	0.80	0.76	1.00	82.0	1.07
10	1.080	71.4	0.80	-	0.00	88.0	Bimodal

^{a,c}SEC, ^b¹H NMR, ^dΔιακριτός ώμος στα μικρά μοριακά βάρη

Φαίνεται ότι η μεθυλική ομάδα του ισοπρενίου, η οποία είναι δότης ηλεκτρονίων, δεν μπορεί να σταθεροποιήσει το ανιόν στον επόμενο άνθρακα με αποτέλεσμα το ποσοστό της 3,4 μικροδομής να παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Κατά τη διάρκεια των παραπάνω πειραμάτων αποδείχτηκε επίσης η παρόμοια επίδραση της ποσότητας του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου με το τετραϋδροφουράνιο, στη μικροδομή των τελικών πολυμερών. Χρησιμοποιώντας αναλογία s-BuOLi / C-Li = 10 / 1, ελήφθη πολυβουταδιένιο με μικροδομή 1,2 περίπου 57.8%, ενώ ο Quirk και οι συνεργάτες του χρησιμοποιώντας αναλογία THF / C-Li = 14 / 1, παρήγαγαν πολυβουταδιένιο με μικροδομή 1,2 41%⁷. Είναι αλήθεια, ότι ο Quirk διεξήγαγε τον πολυμερισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που μειώνει τη 1,2 μικροδομή¹³⁹ και επίσης ότι χρησιμοποίησε άλλες μεθόδους εύρεσης της μικροδομής (IR αντί

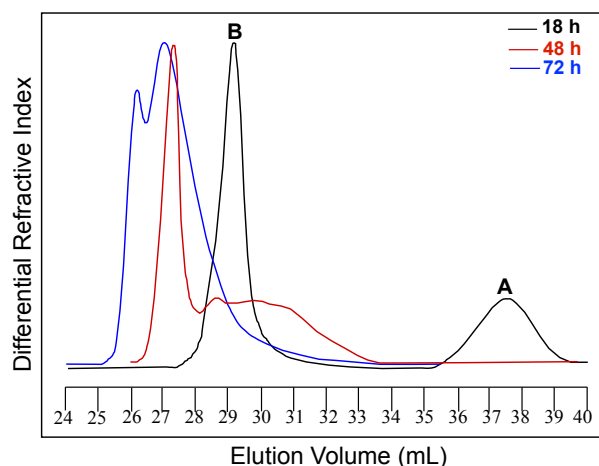
για ^1H NMR). Παρόλα αυτά δεν μπορούμε να παραβλέψουμε το γεγονός ότι η παρουσία του βουτοξειδίου του λιθίου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη μικροδομή των τελικών προϊόντων, επομένως σε πολυμερισμούς όπου απαιτούνται υψηλά ποσοστά 1,4 μικροδομής, για την επίτευξη καλύτερων ελαστομερικών ιδιοτήτων, μεγάλες αναλογίες $s\text{-BuOLi}$ / C-Li θα πρέπει να αποφεύγονται.

4.2.2 Πολυμερισμός βουταδιενίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις διδραστικού απαρχητή

Για τη μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του διδραστικού απαρχητή στην κατανομή μοριακών βαρών του πολυβουταδιενίου, μια σειρά πολυμερισμών έλαβαν χώρα, χρησιμοποιώντας την ίδια παρτίδα DLI και $s\text{-BuOLi}$, σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Για τη λήψη πολυμερών με μεγάλα ποσοστά 1,4 μικροδομής, άρα και καλύτερες ελαστομερικές ιδιότητες, η αναλογία $s\text{-BuOLi}$ / C-Li διατηρήθηκε σε σχετικά χαμηλά επίπεδα μεταξύ 1.00 και 1.66.

Το πρώτο πείραμα (run 1) έλαβε χώρα απλά και μόνο για την επιβεβαίωση της ποιότητας αλλά και της συγκέντρωσης του διδραστικού απαρχητή. Το δεύτερο πείραμα (run 2) πραγματοποιήθηκε για την επιβεβαίωση επαναληψιμότητας του πειράματος 1. Λίγο πριν τον τερματισμό του πολυμερισμού (run 2) με απαερωμένη μεθανόλη, παρατηρήθηκε μια απροσδόκητα μεγάλη αύξηση στο ιξώδες του διαλύματος. Αυτό αποτέλεσε μια καθαρή ένδειξη ότι ο πολυμερισμός ήταν σε εξέλιξη, οπότε μας οδήγησε σε περεταίρω έρευνα του φαινομένου, το οποίο πλέον αποκτούσε ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

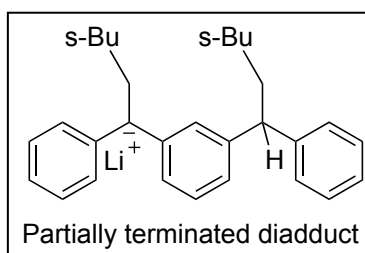
Στο πείραμα 3 (run 3), όπου η συγκέντρωση του διδραστικού απαρχητή ήταν $4.07 \times 10^{-4} \text{ M}$, ύστερα από 18 ώρες, εμφανίζονταν δύο διαφορετικοί πληθυσμοί στο χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών και καμία αλλαγή δεν είχε παρατηρηθεί στο ιξώδες του διαλύματος (εικόνα 33).



Εικόνα 34: Χρωματογράφημα πειράματος 3 ($C_{DLI} = 4.07 \times 10^{-4} \text{ M}$, s-BuOLi / C-Li = 1.1 / 1) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Το ποσοστό της κορυφής A, η οποία αντιστοιχούσε και στο πολυμερές με το μικρότερο μοριακό βάρος (646 g / mol), ήταν 23%, ενώ αυτό της κορυφής B (16 k g / mol) ήταν 77%. Επίσης η κορυφή B είχε πολύ μικρότερη κατανομή μοριακών βαρών.

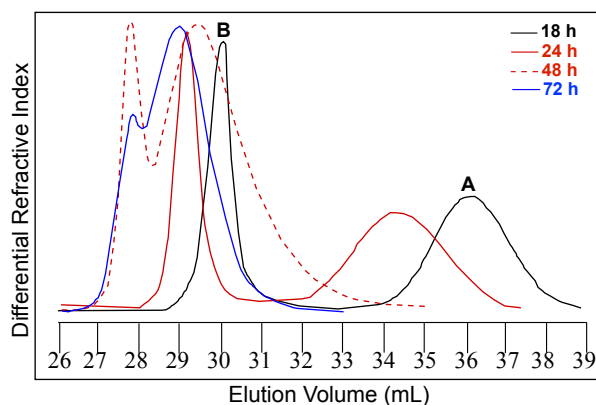
Στις 24 ώρες, το μοριακό βάρος της κορυφής B αυξήθηκε σε 20.8 k, πολύ κοντά δηλαδή στο θεωρητικό μοριακό βάρος πολυμερισμού του διδραστικού συστήματος (20 k). Στις 48 ώρες παρατηρήθηκε αύξηση στο ιξώδες του διαλύματος πολυμερισμού, συνοδευόμενη από μετακίνηση της κορυφής A προς την κορυφή B. Στο τέλος του πολυμερισμού (72 ώρες), υπήρχαν δύο πλήρως διακριτές κορυφές στο χρωματογράφημα. Το ιξώδες του διαλύματος είχε επιπλέον αυξηθεί ενώ το χρώμα του είχε εξαφανιστεί. Η κορυφή B αποδόθηκε σε μερικώς τερματισμένα διδραστικά μόρια απαρχητή (δηλαδή μονοδραστικά) κατά τη διάρκεια ή κατά την έναρξη του πολυμερισμού (σχήμα 19).



Σχήμα 20: Μερικώς τερματισμένα διδραστικά μόρια απαρχητή, εκκινητές μονοδραστικών αλυσίδων.

Η κορυφή A, αποδόθηκε σε επιτυχώς αναπτυσσόμενες αλυσίδες πολυβουταδιενίου από διδραστικά μόρια απαρχητή. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από το γεγονός ότι κατά τη μετακίνηση της κορυφής A προς τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη, παρατηρήθηκε αισθητή αύξηση του ιξώδους η οποία και αποδόθηκε στη μεγαλύτερη συσσωμάτωση των διδραστικών αλυσίδων.

Για να σιγουρευτούμε ότι η διμοριακή κατανομή του πολυβουταδιενίου δεν οφείλονταν απλά σε συσσωματώματα διαφορετικού τύπου αλλά κυρίως σε διαφορετικού είδους ενεργά κέντρα (μονο- και διδραστικά) από πρωτικές προσμίξεις οι οποίες δεν μπορούν να αποφευχθούν σε απόλυτο βαθμό μέσα στο διάλυμα πολυμερισμού, διεξαγάγαμε ακόμη ένα πείραμα, αυτήν την φορά χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη αναλογία *s*-BuOLi / C-Li, με το σκεπτικό, ότι το δευτεροταγές βουτοξείδιο του λιθίου θα μπορούσε να σπάσει τα διαφορετικού τύπου συσσωματώματα (αν αυτά ήταν η πραγματική αιτία παρουσίας διμοριακών κατανομών) αφού θα συμπλεκόταν μέσω του οξυγόνου με τα C-Li, θα επιτάχυνε την εκκίνηση του πολυμερισμού, κι έτσι θα λαμβάνονταν πολυμερή με στενή κατανομή μοριακών βαρών, χωρίς την παρουσία δύο πληθυσμών. Η εικόνα του χρωματογραφήματος ήταν παρόμοια με αυτή του πειράματος 3. Δύο κορυφές εμφανίζονταν από την έναρξη μέχρι το τέλος του πολυμερισμού στο χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών (εικόνα 34).

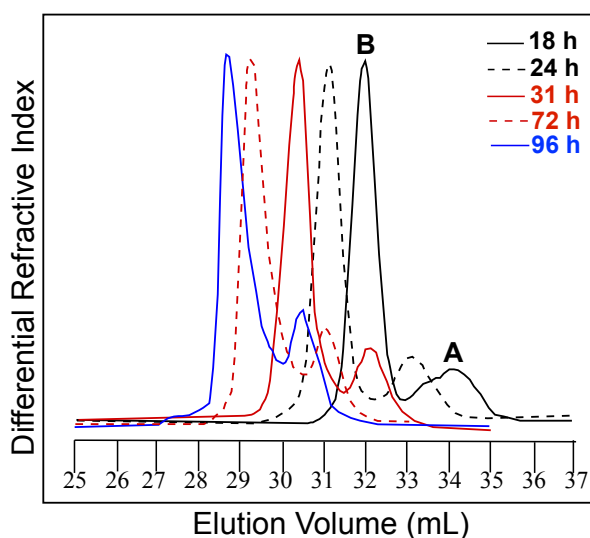


Εικόνα 35: Χρωματογράφημα πειράματος 4 ($C_{DLI} = 5.67 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 2 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Ύστερα από 18 ώρες, υπήρχαν δύο κορυφές στο χρωματογράφημα: η κορυφή A, με μοριακό βάρος 1 k και ποσοστό 54% και η κορυφή B, με μοριακό βάρος 13.4 k και ποσοστό 46%, αλλά πολύ στενότερη κατανομή μοριακών βαρών. Στις 24 ώρες, η κορυφή A αντιστοιχούσε σε πολυμερές μοριακού βάρους 2.1 k, ενώ η κορυφή B είχε μοριακό βάρος γύρω στα 20.1 k, πολύ κοντά δηλαδή στο θεωρητικά υπολογισμένο για το διδραστικό σύστημα. Το χρώμα του διαλύματος ήταν αχνό κίτρινο. Επίσης καμία αλλαγή στο ιξώδες δεν είχε παρατηρηθεί μέχρι τότε. Η μεγάλη αλλαγή στο ιξώδες του διαλύματος παρατηρήθηκε στις 48 ώρες αντίδρασης, όταν δηλαδή η κορυφή A άρχισε να προσεγγίζει την κορυφή B, στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Πιθανότατα, οι διδραστικές αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, σχημάτισαν μεγαλύτερα συσσωματώματα, με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους. Το χρώμα του διαλύματος εξαφανίστηκε τελείως. Στις 72 ώρες (τέλος πολυμερισμού) οι κορυφές είχαν προχωρήσει λίγο περισσότερο προς τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη αλλά χωρίς καμία αισθητή αλλαγή στο ιξώδες του διαλύματος. Η κορυφή A υπήρχε σε ποσοστό 75% και είχε μοριακό βάρος 28.6 k, ενώ η κορυφή B σε ποσοστό 25% και το μοριακό της βάρος ήταν 43 k. Παίρνοντας το άθροισμα των γινομένων των μοριακών βαρών με τα αντίστοιχα ποσοστά βάρους τους (από την ολοκλήρωση του GPC) βρέθηκε ότι το συνολικό μοριακό βάρος ήταν: $(25\% \times 43 \text{ k}) + (75\% \times 28.6 \text{ k}) = 10.75 \text{ k} + 21.45 \text{ k} = 32.2 \text{ k}$, πολύ μακριά από το θεωρητικό μοριακό βάρος του διδραστικού συστήματος που ήταν 20.1 k. Η μεγάλη αυτή διαφορά αποτέλεσε άλλη μία ισχυρή ένδειξη ότι

πιθανότητα η κορυφή Β αντιστοιχεί σε μονοδραστικές πολυμερικές αλυσίδες, που προέρχονται από μερικώς τερματισμένες διδραστικές.

Κάνοντας την υπόθεση ότι η ποσότητα του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα 4, δεν ήταν αρκετή για να εξαλείψει τη συσσωμάτωση των μορίων του απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού, ένα νέο πείραμα έλαβε χώρα (run 5) χρησιμοποιώντας αυτήν την φορά πολύ μεγάλη ποσότητα του τελευταίου ($s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 10 / 1$). Αν οι διμοριακές κατανομές που είχαν ληφθεί στα πειράματα 3 και 4 οφείλονταν στην ύπαρξη και μόνο διαφορετικών συσσωματωμάτων, τότε θα περίμενε κανείς ότι στο πείραμα 5, η κατανομή μοριακών βαρών θα ήταν μονομοριακή από την αρχή μέχρι το τέλος του πολυμερισμού, αφού η προσθήκη μιας τόσο μεγάλης ποσότητας ισχυρής και πολικής βάσης (όπως το βουτοξείδιο του λιθίου) δεν θα επέτρεπε τη δημιουργία συσσωματώσεων. Προς σύγκριση επιλέχθηκαν τα πειράματα 3 και 5 αφού σε αυτά οι συγκεντρώσεις μονομερούς και απαρχητή ήταν πρακτικά ίσες. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης του πειράματος 5 παρουσιάζονται στο παρακάτω χρωματογράφημα:



Εικόνα 36: Χρωματογράφημα πειράματος 5 ($C_{\text{DLi}} = 4.13 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 10 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

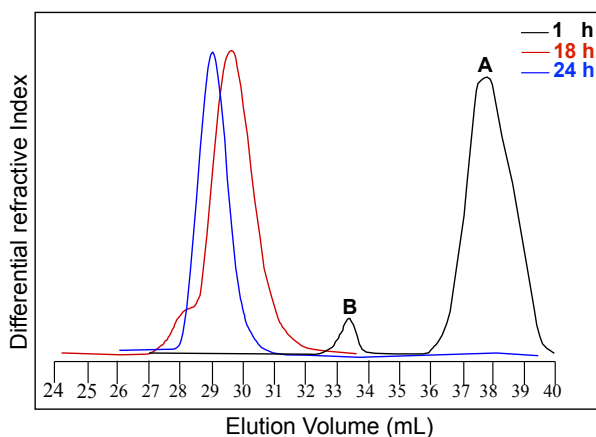
Έπειτα από 18 ώρες αντίδρασης πολυμερισμού, δύο διαφορετικές κορυφές παρουσιάζονταν στο χρωματογράφημα (A: 21.9%, 2.3 k; B: 78.1%, 6.1 k) (εικόνα 35). Και οι δύο κορυφές είχαν στενότερες κατανομές μοριακών βαρών και μάλιστα ήταν σε πιο κοντινή απόσταση μεταξύ τους σε σχέση με το Π3.

Πιθανότατα η μεγάλη ποσότητα του βουτοξειδίου του λιθίου οδήγησε στην έναρξη των διαφορετικών ανιοντικών κέντρων (μονοδραστικών και διδραστικών) με την ίδια ταχύτητα, με αποτέλεσμα να μην προλαβαίνουν οι δύο διαφορετικοί πληθυσμοί να απομακρυνθούν σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, όπως είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενα πειράματα (Π3, Π4).

Στις 24 ώρες, η κορυφή A είχε μοριακό βάρος 3.4 k, ενώ η κορυφή B 8.3 k, με τα ποσοστά τους να παραμένουν σταθερά, σε σχέση με τις 18 ώρες. Το διάλυμα πολυμερισμού δεν εμφάνιζε καθόλου ιξώδες, πράγμα που ήταν αναμενόμενο, αφού η ποσότητα του βουτοξειδίου του λιθίου ήταν αρκετά μεγάλη για να επιτρέψει τη δημιουργία συσσωμάτωσης και άρα την εμφάνιση ιξώδους. Στις 31 ώρες, και οι δύο κορυφές αυξήθηκαν σε μοριακό βάρος και ταυτόχρονα άλλαξαν τα σχετικά ποσοστά τους (A: 17%, 5.6k; B: 83%, 12.8 k). Η παρατήρηση αυτή αποδόθηκε στο γεγονός ότι οι μονοδραστικές αναπτυσσόμενες αλυσίδες που ήταν λιγότερο συσσωματωμένες από τις αντίστοιχες διαδραστικές (κατά μέσο όρο αφού τα συσσωματώματα δεν είναι αμιγώς διδραστικά ή μονοδραστικά), κατανάλωναν λίγο περισσότερο μονομερές, με αποτέλεσμα να αλλάζουν τα ποσοστά τους κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Μέχρι το τέλος του πολυμερισμού (96 ώρες) οι δύο κορυφές παρέμειναν διαχωρισμένες. Δεν παρατηρήθηκε αύξηση ιξώδους και το διάλυμα πολυμερισμού ήταν άχρωμο. Για άλλη μια φορά το άθροισμα των γινομένων των μοριακών βαρών με τα αντίστοιχα ποσοστά βάρους δεν έδωσε το θεωρητικά υπολογισμένο μοριακό βάρος, γεγονός που για άλλη μια φορά επιβεβαίωσε την αρχική υπόθεσή μας, ότι οι κορυφές A και B αντιστοιχούν σε διδραστικές και μονοδραστικές αλυσίδες αντίστοιχα.

Δεδομένου ότι οι τερματισμοί από πρωτικές προσμίξεις γίνονται πιο σημαντικές όσο μικραίνει η συγκέντρωση του απαρχητή (αφού μικραίνει ο αριθμός των ενεργών κέντρων), αποφασίστηκε η διεξαγωγή ενός πειράματος χρησιμοποιώντας αυτήν την φορά μεγάλη, σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, συγκέντρωση απαρχητή. Στο πείραμα 6, η συγκέντρωση του απαρχητή ήταν περίπου 5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του πειράματος 3, αλλά η συγκέντρωση του μονομερούς 5.7 φορές μικρότερη, αφού θέλαμε να κρατήσουμε την παράμετρο του μοριακού βάρους σταθερή σε αυτήν τη σύγκριση. Επίσης, οι αναλογίες $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li}$ ήταν σχεδόν ίσες για την

καλύτερη αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων. Στην 1 ώρα πολυμερισμού, δύο διακριτές κορυφές παρουσιάζονταν στο χρωματογράφημα του πειράματος 6 (εικόνα 36).

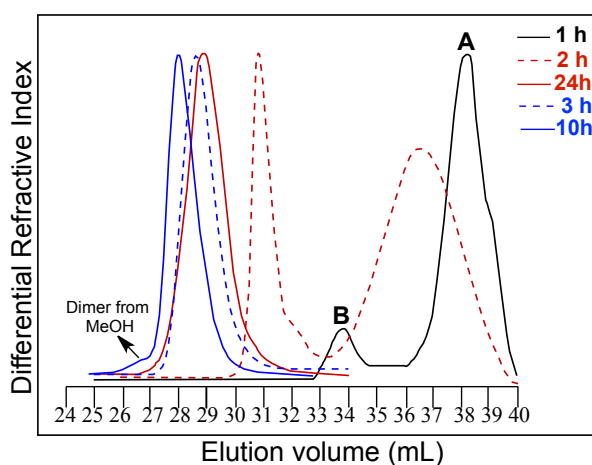


Εικόνα 37: Χρωματογράφημα Πειράματος 6 ($C_{DLI} = 18.3 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 1.6 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Ο ώμος που παρουσιάζεται στο κόκκινο χρωματογράφημα στα μεγάλα μοριακά βάρη οφείλεται σε τερματισμό του πολυμερισμού με μη απαερωμένη μεθανόλη.

Αυτήν την φορά όμως, το ποσοστό της κορυφής B ήταν πολύ μικρό σε σχέση με προηγούμενα πειράματα ($< 10\%$) πράγμα που σήμαινε ότι κάνοντας χρήση μεγαλύτερης συγκέντρωσης απαρχητή, λιγότεροι τερματισμοί λάμβαναν χώρα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Στις 18 ώρες, υπήρχε μόνο μία κορυφή στο χρωματογράφημα με πολύ στενή κατανομή μοριακών βαρών ($PDI = 1.06$). Επίσης το μοριακό βάρος ήταν πολύ κοντά στο θεωρητικό (19 k αντί για 20.1 k). Στις 24 ώρες, η κατανομή μοριακών βαρών είχε μειωθεί περεταίρω ($PDI = 1.04$) και το μοριακό βάρος είχε τιμή 20.1 k, δηλαδή ήταν σε πλήρη συμφωνία με το θεωρητικό. Το πορτοκαλί χρώμα, το οποίο παρουσιάζονταν σε όλα τα μονομοριακά πειράματα, αποδόθηκε σε φαινόμενα ισομερείωσης (1,4-1,2 μετάβαση) αλλά και σε αποσπάσεις Li-H και επαναλιθιώσεις. Επίσης, το γεγονός ότι ο διδραστικός απαρχητής είχε έντονο σκούρο κόκκινο χρώμα, παίζει κάποιο ρόλο στο ότι λαμβάνονται έγχρωμα πολυμερικά διαλύματα, τα οποία φυσικά μετά τον τερματισμό με απαερωμένη μεθανόλη αποχρωματίζονται. Εδώ πρέπει να τονίσουμε το γεγονός ότι τα διένια, κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό τους με μονοδραστικούς άχρωμους απαρχητές, δίνουν κάποιες φορές έγχρωμα διαλύματα, ειδικά όταν πρόκειται για μικρά μοριακά βάρη όπου η συγκέντρωση των C-Li είναι μεγάλη, με

αποτέλεσμα να καθιστά το περιβάλλον του πολυμερισμού σχετικά πολικό, επιτρέποντας τις επαναδιατάξεις ηλεκτρονίων που συνοδεύονται από εμφάνιση χρώματος.

Για να επιβεβαιώσουμε τα αποτελέσματά μας και να σιγουρευτούμε ότι πράγματι σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις απαρχητή οδηγούν σε μονομοριακές κατανομές, επαναλάβαμε το πείραμα 6, αλλά αυτήν την φορά χρησιμοποιώντας λίγο μεγαλύτερη συγκέντρωση απαρχητή αλλά και λίγο μικρότερη αναλογία *s*-BuOLi / C-Li (1.00 αντί για 1.60) έτσι ώστε η ανεπιθύμητη μικροδομή 1,2 να κρατηθεί σε χαμηλά αποδεκτά ποσοστά (< 15%) (run 7). Στην πρώτη ώρα αντίδρασης, δύο διαφορετικές κορυφές παρουσιάζονταν στο αντίστοιχο χρωματογράφημα (A: 90%, 2.0 k; B: 10%, 7 k) (εικόνα 37) αποδεικνύοντας ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις απαρχητή λιγότεροι τερματισμοί λαμβάνουν χώρα άρα τελικά λαμβάνονται πολυμερή με πολύ καλά χαρακτηριστικά.



Εικόνα 38: Χρωματογράφημα πειράματος 7 ($C_{DLI} = 22.0 \times 10^{-4} \text{ M}$, *s*-BuOLi / C-Li = 1 / 1) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Η μπλε διακεκομμένη και η μπλε συνεχής γραμμή αντιστοιχούν σε νέα προσθήκη μονομερούς για χρόνους πολυμερισμού 3 και 10 ώρες αντίστοιχα.

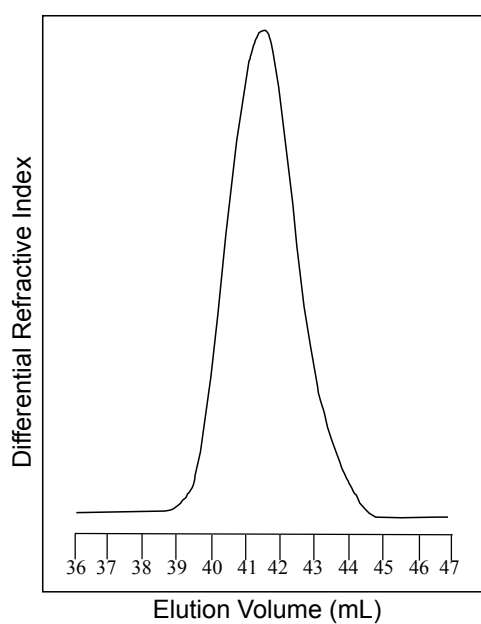
Για ακόμα μία φορά, το ίδιο συνέβη και στο πείραμα 6, οι δύο κορυφές βρίσκονταν πολύ κοντά η μία με την άλλη, λόγω του γεγονότος ότι οι μονοδραστικές αλυσίδες βρίσκονταν σε μικρό ποσοστό στο πολυμερικό διάλυμα, με αποτέλεσμα να μην καταναλώνουν πολύ μονομερές και άρα να

μην μπορούν να απομακρυνθούν αισθητά από τις αντίστοιχες διδραστικές αναπτυσσόμενες αλυσίδες. Μέσα σε 24 ώρες, η κορυφή B είχε τελικά κρυφτεί μέσα στην κορυφή A, δίνοντας μία πολύ στενή κορυφή με κατανομή $PDI = 1.07$. Το ποσοστό της 1,4 μικροδομής προσδιορίστηκε με 1H NMR και βρέθηκε 84%, πράγμα που ανέδειξε για ακόμα μία φορά τη μεγάλη εξάρτηση της μικροδομής των τελικών πολυβουταδιενίων από την αναλογία $s-BuOLi / C-Li$.

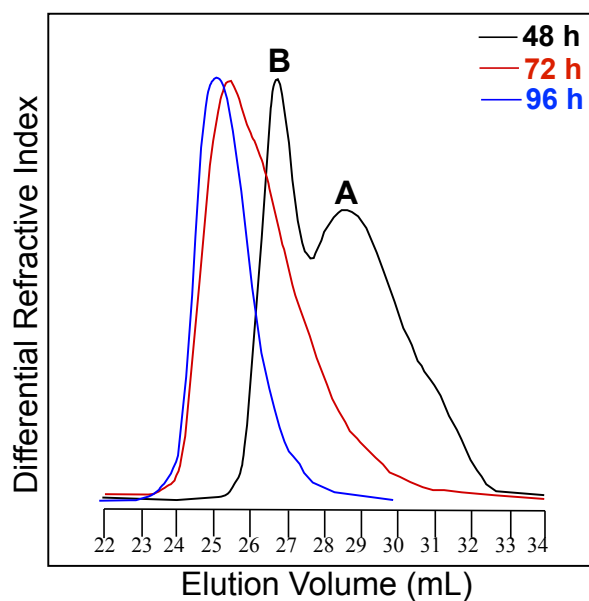
Για να εξετάσουμε το κατά πόσο το σύστημα του διδραστικού απαρχητή παραμένει ζωντανό μετά την κατανάλωση όλου του μονομερούς, έλαβε χώρα νέα προσθήκη βουταδιενίου, μετά το πέρας του Π7. Σκοπός του πειράματος ήταν η εξέταση της συμπεριφοράς των διαφορετικών ενεργών κέντρων σε νέα προσθήκη μονομερούς, αφού η κατάσταση συσσωμάτωσής τους θα ήταν αρκετά διαφορετική σε σχέση με την έναρξη πολυμερισμού της πρώτης προσθήκης μονομερούς. Παρατηρήθηκε, ότι ο πολυμερισμός προχώρησε και μάλιστα μίκρυνε η κατανομή της αρχικής κορυφής (PDI : από 1.07 σε 1.05). Φαίνεται, ότι μετά το τέλος του πρώτου πολυμερισμού, οι διδραστικές πολυμερικές αλυσίδες ήταν πιο συσσωματωμένες από τις αντίστοιχες μονοδραστικές, με αποτέλεσμα να καταναλώσουν λιγότερο αναλογικά μονομερές κι έτσι οι μικρότερου μοριακού βάρους μονοδραστικές αλυσίδες να αναπτυχθούν σε βαθμό που να μειώσουν μεν την κατανομή της τελικής κορυφής, χωρίς όμως να προκαλέσουν το διαχωρισμό της σε δύο νέες.

Άλλη μία ένδειξη ότι η συγκέντρωση του απαρχητή παίζει το σημαντικότερο ρόλο στην ποιότητα των πολυμερών που παράγονται, προκύπτει από τη σύγκριση των πειραμάτων run 1 και run 2. Στα πειράματα αυτά, οι συγκεντρώσεις απαρχητή διαφέρουν αρκετά (πίνακας 3), ενώ οι συγκεντρώσεις μονομερούς είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους (πίνακας 3). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα:

α)



β)

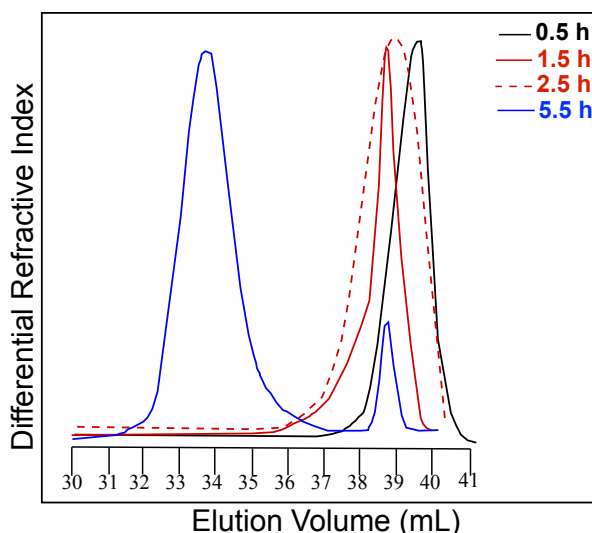


Εικόνα 39: α) Χρωματογράφημα πειράματος 1 (σε διαλύτη χλωροφόρμιο) και β) Χρωματογράφημα πειράματος 2 (σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Από το παραπάνω χρωματογράφημα, γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι παρά το γεγονός ότι στο πείραμα 1 η συγκέντρωση του μονομερούς ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με το πείραμα 2, άρα μεγαλύτερη πιθανότητα τερματισμού από

πιθανές προσμίξεις του βουταδιενίου, το πολυμερές που προέκυψε από το πείραμα 1 ήταν μονομοριακό, σχετικά στενής κατανομής μοριακών βαρών ($PDI = 1.13$) και καλής ομοιογένειας στη σύσταση. Αντιθέτως, στο πείραμα 2, στο οποίο χρησιμοποιήθηκε μικρότερη κατά τουλάχιστον δύο φορές συγκέντρωση απαρχητή, ελήφθη χειρότερης κατανομής πολυμερές ($PDI = 1.22$) με την ύπαρξη διακριτού ώμου στα μικρά μοριακά βάρη, που λογικά οφειλόταν σε μονοδραστικά αναπτυσσόμενες πολυμερικές αλυσίδες. Αποδείχτηκε λοιπόν ότι η συγκέντρωση του απαρχητή παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην ποιότητα των τελικών προϊόντων σε σχέση με τη συγκέντρωση μονομερούς. Επίσης, η μεγαλύτερη αναλογία βουτοξειδίου του λιθίου σε σχέση με τα ενεργά κέντρα που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα 1, φαίνεται να βοήθησε και αυτή με τη σειρά της στη λήψη πολυμερούς μικρότερης κατανομής μοριακών βαρών. οδήγησαν σε μονομοριακές κατανομές, από τον οποίο προκύπτει πολύ καλή συμφωνία μεταξύ θεωρητικού και πειραματικού μοριακού βάρους (πίνακας 3).

Το τελευταίο αυτής της σειράς πειραμάτων ήταν το πείραμα 8 (run 8). Στο πείραμα αυτό, οι διάφορες παράμετροι επιλέχθηκαν με τέτοιο σκεπτικό ώστε να εξεταστεί αν το μοριακό βάρος παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των τελικών πολυβουταδιενίων. Χρησιμοποιήθηκε πολύ υψηλή συγκέντρωση απαρχητή ($160 \times 10^{-4} \text{ M}$) και σχετικά χαμηλή αναλογία ($s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} \sim 1.2$) έτσι ώστε στο τελικό πολυμερές να διατηρηθεί υψηλό το ποσοστό της 1,4 μικροδομής. Τα αποτελέσματα του πειράματος Π8 παρουσιάζονται στο παρακάτω χρωματογράφημα (εικόνα 40):

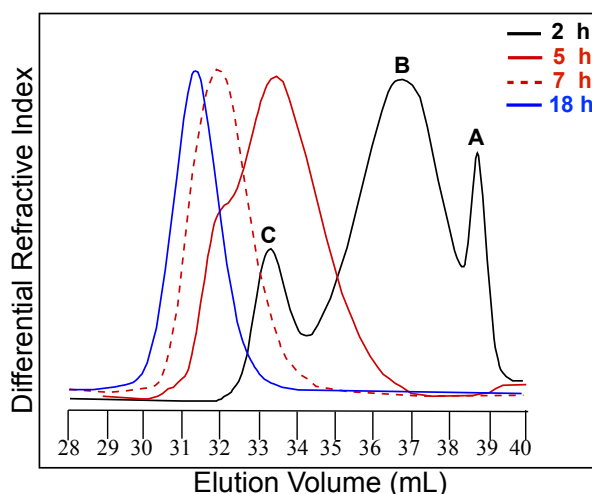


Εικόνα 40: Χρωματογράφημα πειράματος 8 (μικρού μοριακού βάρους ~2.5 k) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Όπως αναμενόταν, από την χρησιμοποίηση πολύ μεγάλης συγκέντρωσης απαρχητή, μία κορυφή μόνο εμφανίστηκε στο χρωματογράφημα μετά από μισή ώρα αντίδρασης. Στο τέλος του πολυμερισμού το μοριακό βάρος του πολυμερούς ήταν 2.7 k αντί για 2.5 k, που ήταν το θεωρητικά αναμενόμενο. Αυτή η διαφορά αποδόθηκε σε τερματισμούς που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια δειγματοληψίας, αφού δεν υπήρχε αρκετός διαλύτης για να πλυθεί η αντίστοιχη στένωση που επρόκειτο να τηχθεί υπό κενό, για λήψη δείγματος κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από την μικρή κορυφή που παρέμεινε στα μικρά μοριακά βάρη (μπλε γραμμή) το ποσοστό της οποίας αντιστοιχούσε στη διαφορά μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής τιμής του μοριακού βάρους. Για άλλη μια φορά λοιπόν αποδείχθηκε ότι ακόμα και σε πολύ μικρά μοριακά βάρη το σύστημα δουλεύει για αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις απαρχητή.

4.2.3 Πολυμερισμός βουταδιενίου με DLI παρουσία και απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου

Στα πειράματα 9 (παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου) και 10 (απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου), οι συγκεντρώσεις του διδραστικού απαραίτητη επιλέχθηκαν αρκετά μεγάλες έτσι ώστε να εξαλειφθεί, όσο αυτό ήταν εφικτό, η παράμετρος των αναπόφευκτων τερματισμών από προσμίξεις που υπάρχουν στο διάλυμα πολυμερισμού παρά την χρήση των τεχνικών υψηλού κενού. Για τα πειράματα αυτά, τα μοριακά βάρη επιλέχθηκαν σχεδόν ίδια, ίσα περίπου με 8 k, για καλύτερη σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 40, στο χρωματογράφημα του πειράματος 9, μετά από 2 ώρες πολυμερισμού, υπήρχαν τρεις διακριτές κορυφές:

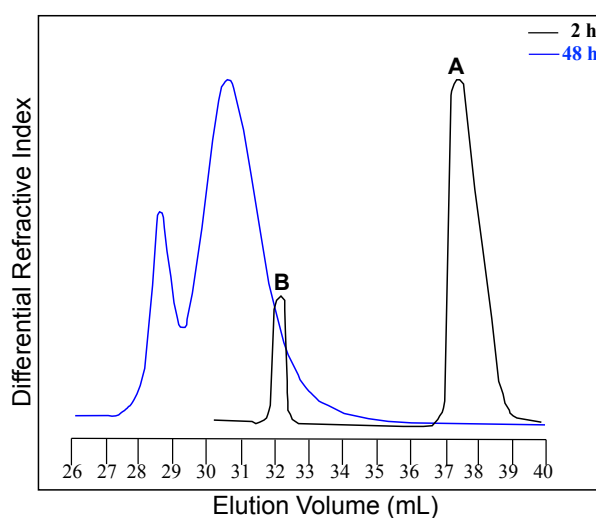


Εικόνα 40: Χρωματογράφημα πειράματος 9 ($C_{DLI} = 100 \times 10^{-4} \text{ M}$, $s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 1 / 1$) σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης.

Η κορυφή A ($V_e = 39 \text{ min}$, 25 %) αποδόθηκε σε διδραστικά ολιγομερή βουταδιενίου μικρού μοριακού βάρους, η κορυφή B ($V_e = 37 \text{ min}$, 65%) σε διδραστικές αλυσίδες πολυβουταδιενίου μικρού μοριακού βάρους, και η κορυφή C ($V_e = 32 \text{ min}$, 10 %) σε μονοδραστικές πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες είχαν προέλθει από διδραστικά μόρια απαραίτητη τα οποία όμως είχαν μερικώς τερματιστεί. Στις 4 ώρες, οι κορυφές B και C είχαν αυξηθεί εξίσου σε μοριακό βάρος και η κορυφή A είχε ήδη προλάβει να κρυφτεί μέσα στην κορυφή B. Μέχρι εκείνη τη στιγμή δεν είχε παρατηρηθεί αύξηση στο ιξώδες του διαλύματος. Η εμφανής αλλαγή στο ιξώδες έλαβε χώρα όταν οι κορυφές B και C συναντήθηκαν μετακινούμενες στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Επίσης ένα μικρό ίχνος της κορυφής A (κόκκινη γραμμή) αποτελούσε ένδειξη ότι

κάποια μόρια απαρχητή ή ολιγομερή δεν είχαν ακόμη προλάβει να αναπτυχθούν. Στις 7 ώρες, οι κορυφές B και C είχαν γίνει μία πολύ συμμετρική κορυφή, ενώ δεν υπήρχε πλέον ίχνος της κορυφής A. Στις 18 ώρες, όταν και έλειξε ο πολυμερισμός, υπήρχε μόνο μία πολύ συμμετρική κορυφή στο χρωματογράφημα, με πολύ στενή κατανομή μοριακών βαρών ($PDI = 1.06$) και μάλιστα με μοριακό βάρος σχεδόν ίσο με το θεωρητικά υπολογισμένο (~ 7.6 k αντί για 8 k). Το ποσοστό της 1,4 μικροδομής του πολυβουταδιενίου ήταν αρκετά υψηλό για τόσο μικρό μοριακό βάρος αλλά και για ένα τόσο πολικό σύστημα (παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου σε συνδυασμό με υψηλή συγκέντρωση DLI που αυξάνει με τη σειρά της την πολικότητα του περιβάλλοντος λόγω παρουσίας πολλών λιθίων).

Το ίδιο πείραμα έλαβε χώρα και απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου (run 10). Το αντίστοιχο χρωματογράφημα του πειράματος 10 παρουσιάζεται παρακάτω (εικόνα 41):



Εικόνα 41: Χρωματογράφημα πειράματος 10 (απουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου).

Στις 2 ώρες, η εικόνα ήταν παρόμοια με αυτή του πειράματος 9. Καμία αλλαγή δεν είχε παρατηρηθεί στο ιξώδες του διαλύματος. Η εικόνα άρχισε να διαφοροποιείται στις 5 ώρες, όπου το ιξώδες αυξήθηκε αισθητά παράλληλα με την έναρξη συγχώνευσης των δύο διαφορετικών κορυφών. Μέχρι το τέλος του πολυμερισμού οι δύο κορυφές παρέμειναν διαχωρισμένες. Το ποσοστό της κορυφής B ήταν περίπου 20%, ενώ αυτό της κορυφής A περίπου 80%.

Για ακόμη μία φορά η B κορυφή αποδόθηκε σε μονοδραστικές πολυμερικές αλυσίδες, ενώ η κορυφή A σε διδραστικές. Φαίνεται ότι απουσία του δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, η συσσωμάτωση ήταν αρκετά διαφορετική, με αποτέλεσμα να μην προλάβουν οι δύο κορυφές να συμπτυχθούν, όπως και συνέβη σε άλλα πειράματα παρουσία του πολικού πρόσθετου. Πάλι το άθροισμα των γινομένων μοριακών βαρών με τα αντίστοιχα ποσοστά τους υπολογίστηκε πολύ μεγαλύτερο από το θεωρητικό μοριακό βάρος του διδραστικού συστήματος: $(20 \% \times 25 \text{ k}) + (80 \% \times 11 \text{ k}) = 5 \text{ k} + 8.8 \text{ k} = 13.8 \text{ k}$ αντί για 8 k. Αυτό αποτέλεσε άλλη μία ένδειξη ότι η κορυφή B αντιστοιχεί σε μονοδραστικές ενώ η κορυφή A αντιστοιχεί σε διδραστικές αλυσίδες. Επιπροσθέτως, αποκλείστηκε η ταύτιση των μονοδραστικών αλυσίδων με έναρξη πολυμερισμού από ίχνη δευτεροταγούς βουτυλο-λιθίου που μπορεί να είχαν απομείνει από τη σύνθεση του απαρχητή για δύο λόγους: i) Η προσθήκη *s*-BuLi λίγο πριν από το τελικό σημείο έγινε πολύ προσεχτικά, ii) αν υπήρχε *s*-BuLi το ποσοστό της B κορυφής θα ήταν πάντως ίδιο αναλογικά με της A και δεν θα άλλαζε με αλλαγή της συγκέντρωσης του απαρχητή, κάτι που δεν παρατηρήθηκε σε κανένα πείραμα. Στην ίδια κατεύθυνση οδήγησαν και οι παρατηρήσεις ιζώδους οι οποίες αναλύθηκαν εκτενώς για όλα τα πειράματα που προαναφέρθηκαν. Τέλος, μεγάλη συνεισφορά στην εδραίωση της άποψης ότι οι διμοριακές κατανομές οφείλονται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα λόγω τερματισμών και όχι σε απλά διαφορετική συσσωμάτωση, προήλθε από το πείραμα 5, όπου και χρησιμοποιήθηκε πολύ μεγάλη αναλογία πολικού πρόσθετου. Ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση, λόγω χαμηλής συγκέντρωσης απαρχητή, ελήφθη πολυβουταδιένιο με δύο κορυφές, κάτι που δεν θα μπορούσε να αποδοθεί σε διαφορετική συσσωμάτωση, αφού η χρήση μιας τόσο μεγάλης ποσότητας πολικού συστατικού δεν άφηνε περιθώρια για τέτοιες υποθέσεις.

Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να τονιστεί η συμφωνία των πειραματικών παρατηρήσεών μας με προηγούμενα πειράματα που είχαν λάβει χώρα στο εργαστήριό μας από τους Χατζηχρηστίδη και συνεργάτες¹⁴. Στη συγκεκριμένη εργασία είχαν πολυμερίσει βουταδιένιο με DLI, σε διαλύτη βενζόλιο, στους 20°C, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου, σε αναλογία 4/1 ως προς τα C-Li. Τα μοριακά βάρη που ελήφθησαν ήταν μεταξύ 16 και 42 k. Όλοι

οι πολυμερισμοί έδωσαν μονομοριακά πολυμερή. Οι συγκεντρώσεις μονομερούς στο διάλυμα πολυμερισμού ήταν της τάξης του 5% w/v. Η συγκέντρωση αυτή, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές των μοριακών βαρών από SEC, έδωσαν συγκεντρώσεις απαρχητή πάνω από 10^{-3} M, επιβεβαιώνοντας τις δικές μας πειραματικές παρατηρήσεις, δεδομένου ότι η οριακή τιμή συγκέντρωσης απαρχητή που είχε δοθεί από εμάς για λήψη μονομοριακών πολυβουταδιενίων ήταν τάξης του 7×10^{-4} M.

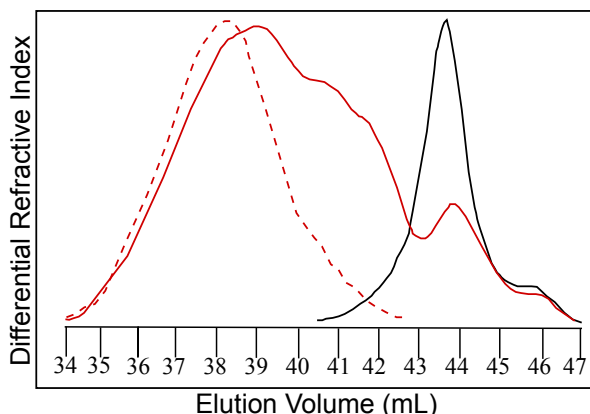
4.3 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων

Όπως είχαμε προαναφέρει σε προηγούμενη υποενότητα, τα υπερδιακλαδισμένα πολυβουταδιένια της συγκεκριμένης εργασίας προέκυψαν από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης α,ω-διδραστικών πολυβουταδιενίων με το μεθυλοτριχλωρο σιλάνιο. Δυστυχώς, την περίοδο σύνθεσής τους δεν είχε ακόμη εξιχνιαστεί η συμπεριφορά του διδραστικού απαρχητή στον πολυμερισμό του βουταδιενίου, με αποτέλεσμα τα πρόδρομα διδραστικά μόρια να εμφανίζουν διμοριακές κατανομές, αλλά και υψηλά ποσοστά 1,2 ανεπιθύμητης μικροδομής. Από τα περίπου δέκα πειράματα που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της σύνθεσης των υπερδιακλαδισμένων δομών ξεχώρισε αυτό που θα αναφερθεί αμέσως μετά.

4.3.1 Σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυβουταδιενίων με τη μέθοδο ταυτόχρονης προσθήκης σε ένα αντιδραστήρα (one-pot)

Κατά τη σύνθεση αυτή, πρώτα το 1,3-βουταδιένιο αφέθηκε να αντιδράσει παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου (σε αναλογία 5 / 1 ως προς τα C-Li) σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε σε περίπου 5 ημέρες, ίσως λόγω μεγάλης ποσότητας του πολικού πρόσθετου, που αρχικά αυξάνει την έναρξη πολυμερισμού, αλλά τελικά μειώνει τη διάδοση. Εκτός από την επιθυμητή κορυφή, στο

χρωματογράφημα (σχήμα) υπήρχε περίπου 4% μονοδραστικό πολυβουταδιένιο ($V_e = 46$ mL).

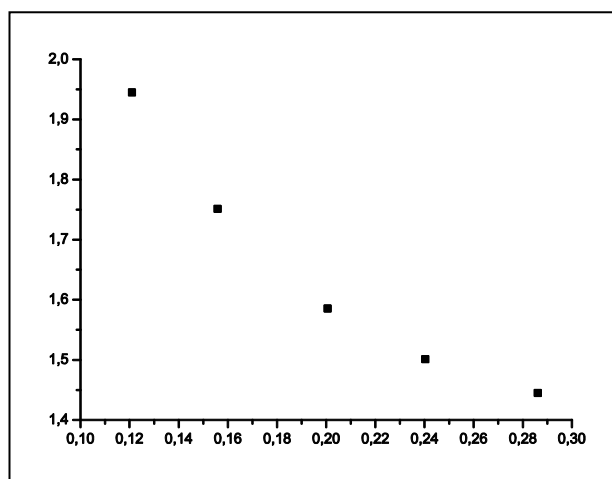


Εικόνα 42: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών: α) με μαύρη συνεχή γραμμή παρουσιάζεται το διδραστικό πρόδρομο πολυβουταδιένιο, β) με κόκκινη συνεχή γραμμή το προϊόν της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης ύστερα από περίπου 3 ώρες (τελικό) και γ) με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, το υπερδιακλαδισμένο πολυβουταδιένιο μεγάλου μοριακού βάρους, έπειτα από κλασματοποίηση με τολουόλιο-μεθανόλη

Το διάλυμα του διδραστικού πολυβουταδιενίου είχε κίτρινο χρώμα και εμφάνιζε μέτριο ιξώδες. Η συγκέντρωση του απαρχητή ήταν περίπου 78.7×10^{-4} M, δηλαδή κατά τύχη επιλέχθηκε σε περιοχή τιμών που αποδείξαμε αργότερα ότι αποδίδει καλύτερα ο απαρχητής. Για αυτόν το λόγο, το ποσοστό του μονοδραστικού πολυβουταδιενίου ήταν ελάχιστο ($< 4\%$). Μετά το πέρας της αντίδρασης παρασκευής του διδραστικού πολυβουταδιενίου, προστέθηκε στο διάλυμα μεθυλοτριχλωρο σιλάνιο σε αναλογία (διδραστικό πολυβουταδιένιο / μεθυλοτριχλωρο σιλάνιο = 2.1 / 1). Άμεσα άλλαξε το χρώμα του διαλύματος, από έντονο σε αχνό κίτρινο. Μετά από λίγη ώρα το διάλυμα σχεδόν αποχρωματίστηκε, αφού λόγω της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης δεν υπήρχαν ενεργά κέντρα ελεύθερα. Στο χρωματογράφημα του παραπάνω σχήματος, με κόκκινη συνεχή γραμμή, παρουσιάζεται το προϊόν της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης, από το οποίο φαίνεται ότι κάποια ποσότητα διδραστικού ή δεν αντέδρασε με το σιλάνιο λόγω σφάλματος στους υπολογισμούς, ή τερματίστηκε από πρωτικές προσμίξεις και έτσι δεν μπόρεσε να πολυσυμπυκνωθεί. Η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης διήρκησε περίπου 3 ώρες. Παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους του διαλύματος, κάτι που εξηγήθηκε από το μεγάλο μοριακό βάρος

του υπερδιακλαδισμένου μακρομορίου. Ακολούθησε κλασματοποίηση του προϊόντος πολυσυμπύκνωσης με σύστημα διαλύτη-μη διαλύτη (τολουόλιο-μεθανόλη), σε διάλυμα 1% w/v πολυμερούς, παρουσία αντιοξειδωτικού (κρεσόλη, 1% w/v). Το τελικό προϊόν (στο χρωματογράφημα φαίνεται με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή) εμφάνιζε σχετικά μικρή, για υπερδιακλαδισμένο, κατανομή μοριακών βαρών ($PDI = 1.67$). Το μοριακό του βάρος προσδιορίστηκε με στατική σκέδαση φωτός σε μικρές γωνίες, σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C , και υπολογίστηκε ίσο με 459 k.

Για τον προσδιορισμό του βαθμού διακλάδωσης, διενεργήθη ιξωδομετρία σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C . Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας τα οποία ήταν αρκετά περίεργα και ενδιαφέροντα, παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 43: Γραφική απεικόνιση του ανηγμένου ιξώδους του υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου (κάθετος άξονας), συναρτήσει της συγκέντρωσης (οριζόντιος άξονας) σε g/dL σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C .

Τα παραπάνω αποτελέσματα αρχικά εμφάνιζαν μία ιδιαιτερότητα, αφού το εσωτερικό ιξώδες μειώνονταν με αύξηση της συγκέντρωσης, κάτι που φάνταζε παράλογο, αφού σε καλούς διαλύτες όπως είναι το κυκλοεξάνιο για το πολυβουταδιένιο, συμβαίνει το αντίθετο, δηλαδή όσο αυξάνει η συγκέντρωση του διαλύματος τόσο αυξάνει και το ιξώδες, αφού αυξάνονται και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς διαλύτη. Οι σταθερές Kramer (K_K) και Huggins (K_H) επίσης εμφανίζαν παράξενες τιμές. Η K_H υπολογίστηκε -0.412 και η K_K ίση με -0.510 . Οι υπολογισμοί αυτοί έγιναν με βάση την αντίστοιχη

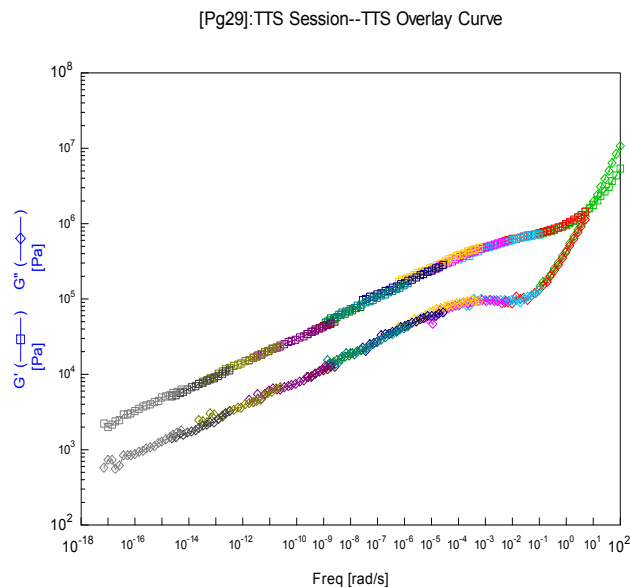
γενική εξίσωση γραμμικού πολυβουταδιενίου σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25 °C, η οποία και παρατίθεται παρακάτω:

$$[\eta] = 3.87 \times 10^{-2} M^{0.697}$$

Από την παραπάνω εξίσωση υπολογίστηκε το εσωτερικό ιξώδες για γραμμικό πολυβουταδιένιο μοριακού βάρους 459 k και βρέθηκε ίσο με 3.4197 dL/g. Από την εξίσωση Huggins, υπολογίστηκε το εσωτερικό ιξώδες για το υπερδιακλαδισμένο πολυβουταδιένιο και βρέθηκε ίσο με 2.4178 dL/g. Έτσι υπολογίστηκε ο λόγος εσωτερικού ιξώδους μεταξύ των δύο, ίσος με 0.707, τιμή που αναμενόταν για μακρομόριο με διακλαδώσεις, αφού τέτοιου είδους μακρομόρια εμφανίζουν μικρότερο εσωτερικό ιξώδες από τα γραμμικά ίδιου μοριακού βάρους¹⁴⁰.

Ακόμη περέμενε αμφίβολη η ασυνήθιστη εξάρτηση του εσωτερικού ιξώδους από τη συγκέντρωση. Μία πρώτη σκέψη που έγινε, ήταν ότι λόγω του υψηλού ποσοστού 1,2 πολυβουταδιενίου στο υπερδιακλαδισμένο μόριο, γεγονός που καθιστά τη χημική σχέση πολυβουταδιενίου-κυκλοεξανίου χειρότερη σε σχέση με το καθαρό 1,4 πολυβουταδιένιο¹⁴¹, σε συνδυασμό με τις πολλές διακλαδώσεις οι οποίες ίσως άφηναν λιγότερο διαλύτη να διαπεράσει το μόριο, οδήγησαν σε αυτήν την εικόνα, η οποία πιο πολύ έμοιαζε με πολυμερές διαλυμένο σε κακό και όχι σε καλό διαλύτη. Παρόμοιες γραφικές παραστάσεις έχουν παρατηρηθεί σε πειράματα ιξωδομετρίας ηλεκτρολυτών παρουσία αλάτων¹⁴².

Για την καλύτερη κατανόηση της δομής που είχε παρασκευαστεί, διενεργήθηκαν πειράματα ρεολογίας τα οποία ανέδειξαν την παράξενη ρεολογική συμπεριφορά του υπερδιακλαδισμένου αυτού πολυμερούς. Παρακάτω παρουσιάζεται το δυναμικό διάγραμμα που προέκυψε από τα πειράματα αυτά (εικόνα 44).



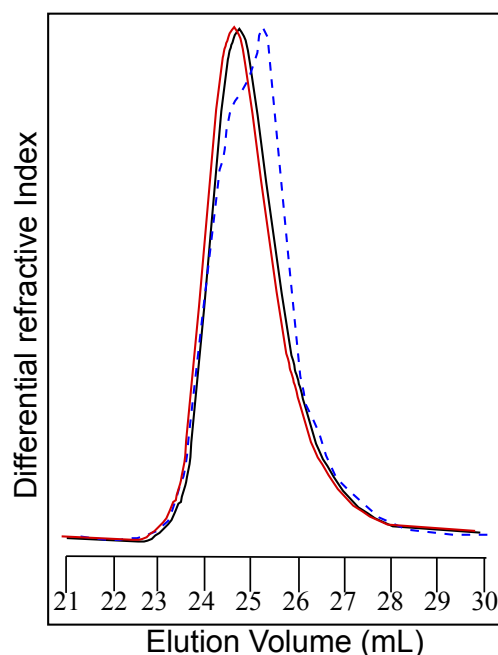
Εικόνα 44: Δυναμικό διάγραμμα υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου.

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το υπερδιακλαδισμένο πολυβουταδιένιο πιθανότατα έχει τη μορφή δικτύου, αφού σε μικρές συχνότητες, άρα σε μεγάλους χρόνους χαλάρωσης, δεν εμφανίζει χαλάρωση, γεγονός που υποδεικνύει την μη ύπαρξη αρκετών ελεύθερων άκρων τα οποία θα του επέτρεπαν να χαλαρώσει. Επιπροσθέτως, σε όλες τις συχνότητες μέτρησης, το G' με το G'' κινούνται σε παράλληλες τιμές και ποτέ δεν συναντιούνται, γεγονός που προδίδει δομή μακρομορίου που μοιάζει με gel (πήγμα) σε κατάσταση τήγματος. Ουσιαστικά, η συμπεριφορά αυτού του μακρομορίου μπορεί να χαρακτηριστεί με τον όρο gel-like response (συμπεριφορά παρόμοια με gel). Φαίνεται ότι η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης είναι τόσο γρήγορη και ανεξέλεγκτη που οδηγεί σε δομές σχεδόν δικτυωμένες. Βέβαια, το συγκεκριμένο πολυμερές εμφάνιζε πολύ καλή διαλυτότητα (μακροσκοπικά τουλάχιστον) σε διαλύτες όπως το τολουόλιο και το κυκλοεξάνιο, πράγμα που φανερώνει ότι αποτράπηκε κατά τη σύνθεση η παρασκευή αμιγούς gel. Ίσως ο όρος μερικώς δικτυωμένο φαντάζει πιο κατάλληλος για τον χαρακτηρισμό της δομής του υπερδιακλαδισμένου πολυβουταδιενίου που παρασκευάσαμε.

4.4 Σύνθεση και ρεολογία κυκλικών πολυϊσοπρενίων

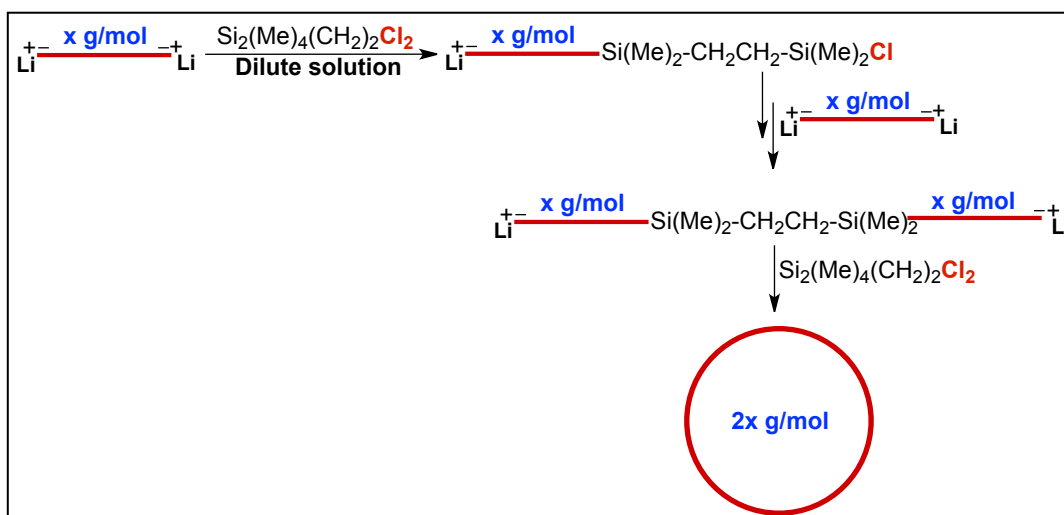
4.4.1 Σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων και καθαρισμός από τα γραμμικά πρόδρομά τους

Η σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων περιλαμβάνει τα εξής στάδια: Αρχικά το ισοπρένιο πολυμερίζεται με το διδραστικό απαρχητή DLI παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου ($s\text{-BuOLi} / \text{C-Li} = 2\text{-}2.2 / 1$), σε διαλύτη βενζόλιο, σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα σε ένα επόμενο στάδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση σύζευξης του διδραστικού κλάδου με το 1,2-δισ (διμεθυλοδιχλωρο) αιθάνιο (το οποίο προστίθεται σε αυστηρά ισομοριακή ποσότητα με τα ενεργά κέντρα του κλάδου) υπό τη μορφή τιτλοδότησης, και σε μεγάλη αραίωση έτσι ώστε να ικανοποιείται η εξίσωση Jacobson-Stockmayer. Το σιλάνιο βρίσκεται αραιωμένο σε αμπούλα (σε βενζόλιο ή εξάνιο) σε ποσότητα που να διευκολύνει την ελεγχόμενη στοιχειομετρική προσθήκη. Όση ποσότητα κλάδου (σε mol) εισάγεται στον γυάλινο αντιδραστήρα τόση θα πρέπει να είναι και η ποσότητα του σιλανίου. Κακή εκτίμηση της στοιχειομετρίας οδηγεί σε ανεπιθύμητες διαμοριακές αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, μειώνοντας την απόδοση σε κυκλικό πολυμερές, το οποίο προκύπτει μόνο από ενδομοριακή συμπύκνωση. Ο χρόνος που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί κάθε προσθήκη είναι μικρός (3-4 ώρες) αφού η αντίδραση συμπύκνωσης είναι γρήγορη. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν τρία δείγματα κυκλικών πολυϊσοπρενίων 24, 38 και 81 k. Μικρή ποσότητα των γραμμικών πρόδρομων διδραστικών πολυϊσοπρενίων, φυλάχθηκε προς χρήση τους σε ρεολογικές μετρήσεις και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα καθαρά κυκλικά. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το χρωματογράφημα SEC μίας εκ των συνθέσεων των κυκλικών πολυϊσοπρενίων:



Εικόνα 45: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών αντίδρασης κυκλοποίησης διδραστικού πολυϊσοπρενίου. Με μαύρη συνεχή γραμμή παριστάνεται το γραμμικό πρόδρομο, με μπλε διακεκομμένη το προϊόν κυκλοποίησης στα αρχικά στάδια προσθήκης και με κόκκινη συνεχή γραμμή το τελικό προϊόν.

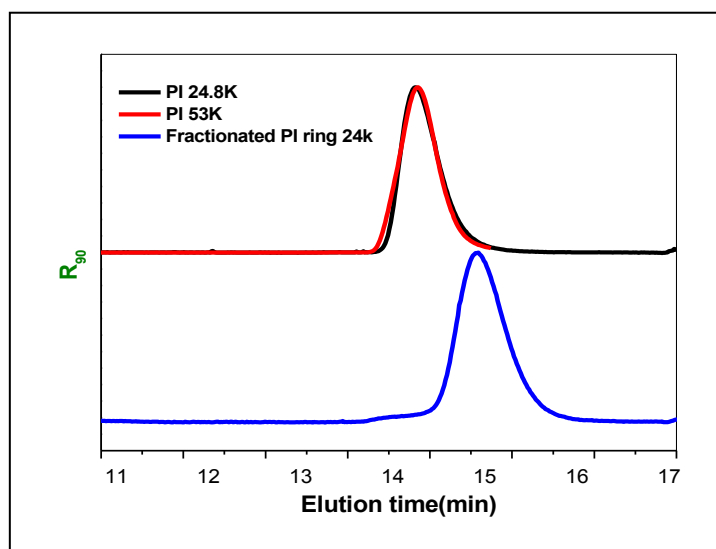
Όπως φαίνεται από το παραπάνω χρωματογράφημα, οι πρώτες προσθήκες σιλανίου και διδραστικού κλάδου οδηγούν σε ικανοποιητικές αποδόσεις κυκλικού πολυμερούς, κάτι που δεν συμβαίνει όσο προχωράμε προς τις τελευταίες δόσεις. Αυτό είναι λογικό, αφού σύμφωνα με την εξίσωση Jacombson-Stockmayer, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του προς κυκλοποίηση μορίου, τόσο μειώνεται η πιθανότητα κυκλοποίησης, ενώ αυξάνεται αυτή της δημιουργίας πολυσυμπυκνωμάτων. Καθώς προχωράει η αντίδραση παρατηρείται επίσης η εμφάνιση κύκλων διπλού μοριακού βάρους, που έχουν προέλθει από την κυκλοποίηση κλάδου, ο οποίος έχει προλάβει να πολυσυμπυκνωθεί στο ένα μόνο λίθιο πριν την κυκλοποίηση (σχήμα).



Σχήμα 21: Τυχαίος σχηματισμός κυκλικών πολυμερών διπλάσιου μοριακού βάρους σε σχέση με το γραμμικό πρόδρομο.

Από το παραπάνω χρωματογράφημα απουσιάζουν τα γραμμικά πολυσυμπυκνώματα μεγάλου μοριακού βάρους, κάτι που εξηγήθηκε από την επιτυχημένη συνθετική πορεία.

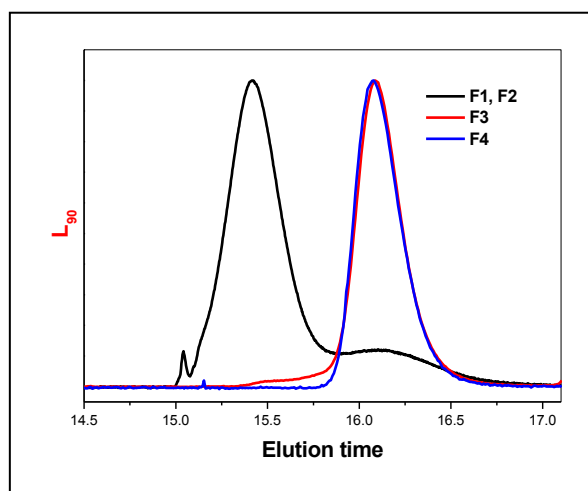
Αφού παρασκευάστηκαν τα κυκλικά πολυμερή, με τον τρόπο που προαναφέρθηκε, ακολούθησε κλασματοποίηση με σύστημα διαλύτη-μη διαλύτη (τολουόλιο-μεθανόλη) σε διάλυμα 1% w/v, ως προς το πολυμερές, προς εκδίωξη κυρίως των γραμμικών πολυσυμπυκνωμάτων. Έπειτα το κλάσμα που περιείχε τη μεγαλύτερη ποσότητα κυκλικού, εστάλη στον Taihyun Chang, ο οποίος και το καθάρισε σε πολύ πιο ικανοποιητικό βαθμό, κάνοντας χρήση της υγρής χρωματογραφίας σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC). Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του καθαρισμού αυτού για το κυκλικό πολυϊσοπρένιο μοριακού βάρους 24 k.



Εικόνα 46: Διαχωρισμός κυκλικού πολυϊσοπρενίου από το γραμμικό του πρόδρομο κάνοντας χρήση της LCCC. Με μπλε χρώμα, φαίνεται το κλασματοποιημένο κυκλικό μετά την πρώτη κλασματοποίηση.

Παρατηρούμε, ότι μετά την πρώτη κλασματοποίηση, το κυκλικό πολυϊσοπρένιο (μπλε γραμμή) έχει διαχωριστεί σε πολύ μεγάλο βαθμό από το αντίστοιχο γραμμικό πρόδρομό του. Μικρό ποσοστό γραμμικού ανιχνεύεται στο αριστερό μέρος του μπλε χρωματογραφήματος (περίπου στα 14 min).

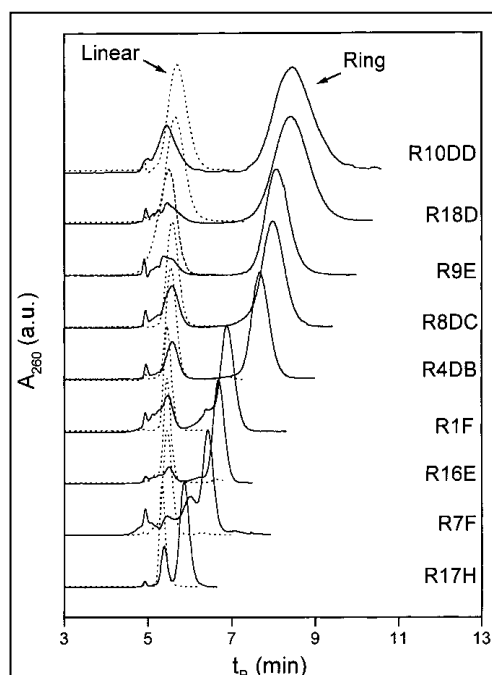
Ακολούθησαν άλλες τρεις κλασματοποιήσεις, κάνοντας χρήση της ίδιας τεχνικής, και τελικά ελήφθη καθαρό κυκλικό πολυϊσοπρένιο, απαλλαγμένο από γραμμικές προσμίξεις (εικόνα 47).



Εικόνα 47: Χρωματογράφημα καθαρού κυκλικού πολυϊσοπρενίου μετά την τέταρτη κλασματοποίηση F4 (μπλε γραμμή). Η πολύ μικρή κορυφή έχει εξαφανιστεί.

Ποιός είναι όμως ο τρόπος με τον οποίο η παραπάνω χρωματογραφική τεχνική μπορεί και διαχωρίζει τα κυκλικά πολυμερή από τα γραμμικά πρόδρομά τους;

Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα βρίσκεται στην αρχή που βασίζεται η LCCC. Τροποποιώντας το πακεταριστικό υλικό και προκαλώντας διακυμάνσεις στη σύσταση της κινητής φάσης (διαλύτης) αλλά και στη θερμοκρασία (TGIC), γίνεται εφικτή η εξουδετέρωση ενθαλπικών και εντροπικών αλληλεπιδράσεων στήλης διαχωρισμού και πολυμερούς, με αποτέλεσμα τα πολυμερή να εκλούνται πολύ κοντά στους χρόνους έκλουσης του διαλύτη ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος. Η κατάσταση αυτή ονομάζεται κρίσιμη χρωματογραφική συνθήκη. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, όλα τα γραμμικά πολυμερή εκλούνται σχεδόν στον ίδιο χρόνο, ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος, ενώ τα κυκλικά εκλούνται μετά από τα γραμμικά και μάλιστα παρατηρείται εξάρτηση του χρόνου έκλουσης των τελευταίων από το μοριακό βάρος. Παρακάτω παρουσιάζεται ο διαχωρισμός κυκλικών πολυστυρενίων από τα αντίστοιχα γραμμικά πρόδρομά τους (εικόνα 48):



Εικόνα 48: Χρωματογράφημα κυκλικών (Ring) και γραμμικών (Linear) πολυστυρενίων στο σημείο κρίσιμης χρωματογραφικής συνθήκης. Φαίνεται ξεκάθαρα η αποτελεσματικότητα της μεθόδου, αφού όλα τα γραμμικά εκλούνται σε χρόνο $t_R = 5.4$ min σχεδόν μαζί με το διαλύτη ($t_R = 5$ min).

Από το παραπάνω σχήμα, γίνεται αντιληπτό ότι τα γραμμικά πολυστυρένια εκλούνται στον ίδιο χρόνο ($t_R = 5.4$ min) ανεξάρτητα από το μοριακό τους βάρος, σε αντίθεση με τα κυκλικά που εκλούνται αργότερα και έτσι μπορούν και διαχωρίζονται. Συλλέγοντας τις ποσότητες των κυκλικών που προκύπτουν από κάθε διαχωρισμό, τελικά συγκεντρώνεται ποσότητα κυκλικού ικανοποιητική για χαρακτηρισμό και εξαγωγή συμπερασμάτων.

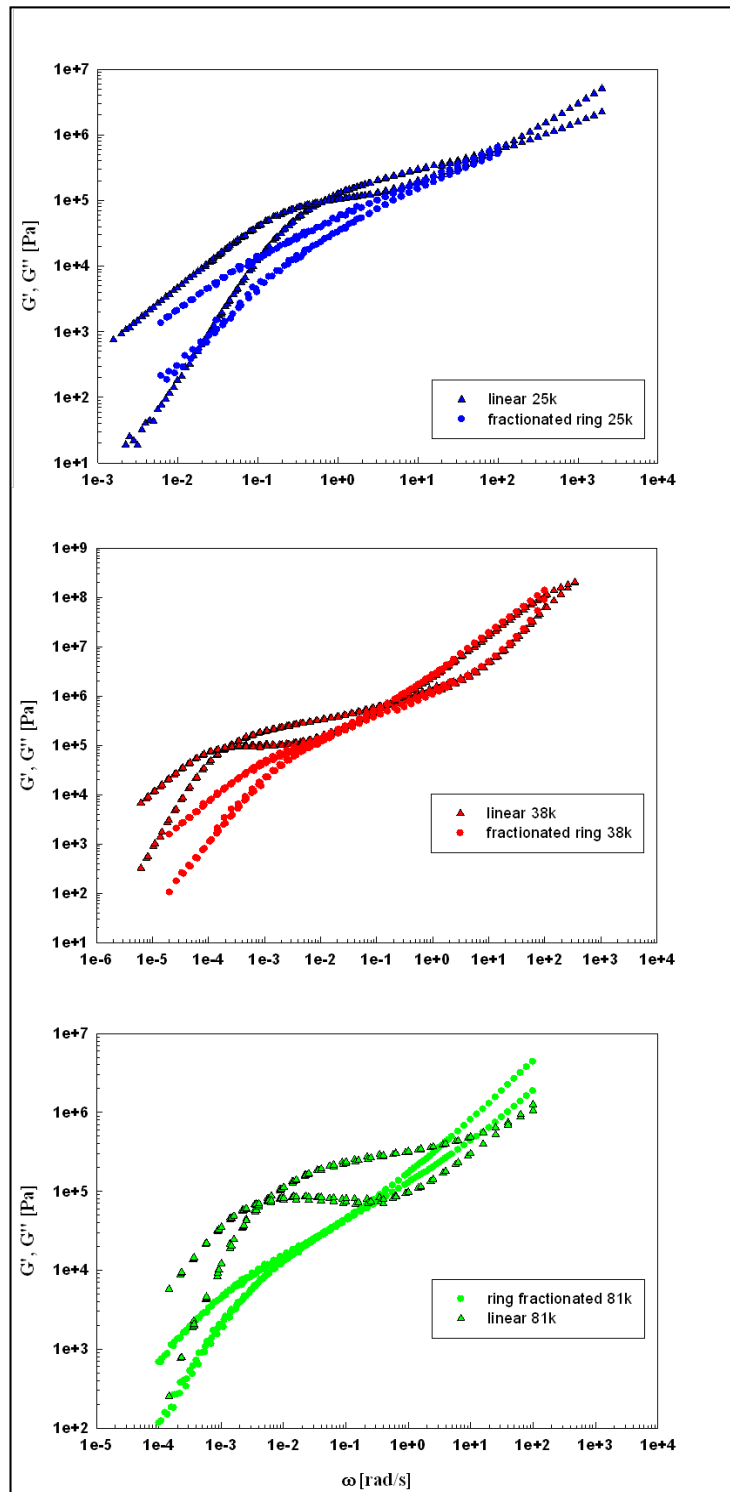
Εφαρμόζοντας την παραπάνω τεχνική στο κυκλικό πολυϊσοπρένιο μοριακού βάρους 24 k, ελήφθησαν τελικά 88.5 mg καθαρού κυκλικού.

4.4.2 Ρεολογικές μετρήσεις κυκλικών πολυϊσοπρενίων

4.4.2.1 Σύγκριση ρεολογικών ιδιοτήτων κυκλικών και γραμμικών πολυϊσοπρενίων ίδιου μοριακού βάρους

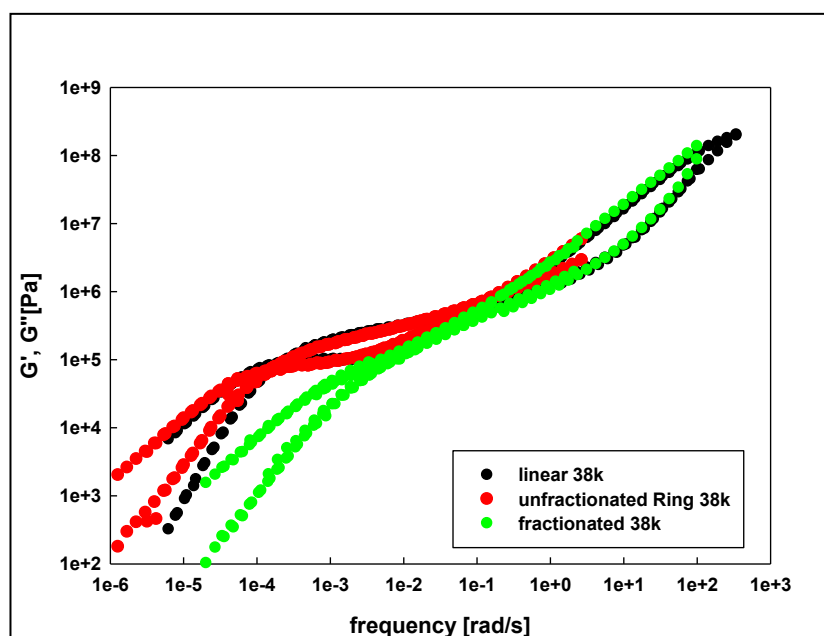
Το επόμενο βήμα, μετά τον επιτυχή διαχωρισμό του κυκλικού 24 k με την τεχνική της LCCC, ήταν η εξέταση της ρεολογικής συμπεριφοράς του και η σύγκριση αυτής με το αντίστοιχο γραμμικό πρόδρομο μόριο ίδιου μοριακού βάρους. Δεδομένου ότι η κυκλοποίηση έγινε σε καλό διαλύτη (εξάνιο) για το πολυϊσοπρένιο, αποκλείστηκε η πιθανότητα παρουσίας κυκλικών τα οποία θα ήταν μπλεγμένα μεταξύ τους (knots). Επίσης πλέον, λόγω της πολύ υψηλής αποτελεσματικότητας της LCCC, αποκλείστηκε η παρουσία γραμμικών προσμίξεων στο καθαρό κυκλικό. Αν αυτές υπήρχαν, θα υπήρχαν σε τόσο μικρό ποσοστό που δεν θα επηρέαζε τις ρεολογικές μετρήσεις.

Στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται το δυναμικό διάγραμμα των κυκλικών πολυϊσοπρενίων σε υπέρθεση με τα αντίστοιχα μοριακού βάρους γραμμικά πρόδρομα πριν και μετά τον καθαρισμό.



Εικόνα 49: Δυναμικά διαγράμματα κυκλικών πολυϊσοπρενίων 25 k (μπλε), 38 k (κόκκινο) και 81 k (πράσινο) πριν και μετά τον καθαρισμό τους από τα γραμμικά τους πρόδρομα με LCCC.

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. Αυτή μπορεί να εξαχθεί και από την παρακάτω εικόνα (εικόνα 50), όπου φαίνεται η ταύτιση της ρεολογικής συμπεριφοράς του καθαρού γραμμικού με το μολυσμένο κυκλικό ομόλογό του.



Εικόνα 50: 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.

Ρεολογικές μετρήσεις είχαν γίνει και παλαιότερα σε κυκλικά πολυστυρένια τα οποία είχαν παρασκευαστεί από τον J. Roovers, αλλά η περίεργη ρεολογική τους συμπεριφορά οδήγησε στο συμπέρασμα, ότι ήταν μολυσμένα με γραμμικά πρόδρομα τα οποία δεν μπορούσαν να κλασματοποιηθούν με συμβατικές μεθόδους χρωματογραφίας. Η LCCC λοιπόν έδωσε αυτήν τη δυνατότητα και μαζί με τη ρεολογία άνοιξαν το δρόμο για την καλύτερη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των κυκλικών πολυμερών αλλά και για την εξαγωγή

σχέσεων που είχαν γενική-καθολική ισχύ, ανεξάρτητα από τις δομικές μονάδες που επαναλαμβάνονταν στο κυκλικό μακρομόριο.

4.4.2.2 Ρεολογία μιγμάτων γραμμικών/κυκλικών πολυμερών.

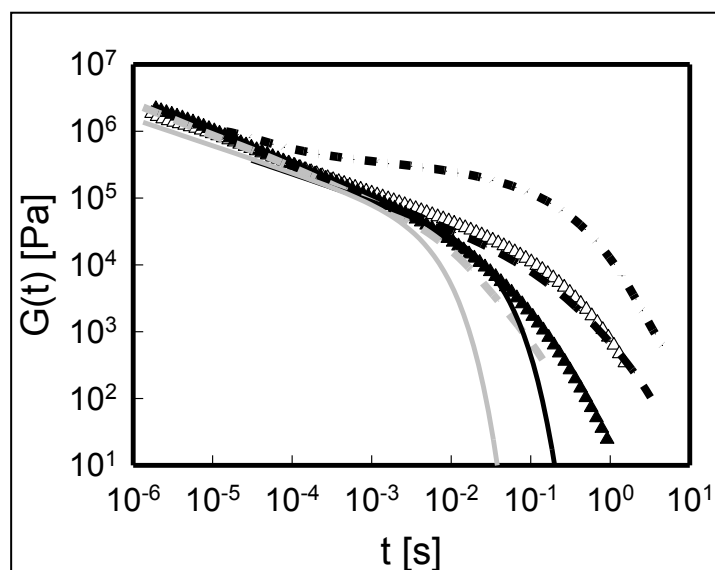
Σε αυτήν την υποενότητα θα παρουσιαστεί η ρεολογική συμπεριφορά γραμμικών και κυκλικών μιγμάτων, σε κατάσταση τήγματος, σε μοριακά βάρη μέτριας κατάστασης εμπλοκών (moderately entangled polymers). Εξετάζεται η επίδραση των γραμμικών προσμίξεων σε δύο περιοχές: στην πολύ αραιή περιοχή, σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από τη συγκέντρωση εμφάνισης εμπλοκών c^* , και στην περιοχή υψηλής συγκέντρωσης ($c > c^*$) όπου οι εμπλοκές αρχίζουν να γίνονται σημαντικές, αφού οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να μπλέκονται. Στην πρώτη περιοχή, γίνεται εμφανής η μεγάλη επίδραση της γραμμικής πρόσμιξης στο ιξώδες του καθαρού κυκλικού. Στη δεύτερη περιοχή, το ιξώδες του μίγματος υπερβαίνει αυτό του καθαρού γραμμικού¹⁴³.

Παρά τις μεγάλες προσπάθειες που έγιναν τη δεκαετία του 1980 προς την κατεύθυνση εξήγησης του τρόπου χαλάρωσης των κυκλικών πολυμερών, μόλις πρόσφατα αποκαλύφθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των καθαρών κυκλικών πολυμερών με εμπλοκές, στην περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Κάνοντας χρήση καθαρών κυκλικών πολυστυρενίων, απαλλαγμένων από γραμμικές προσμίξεις χάρη στην χρήση της LCCC, διαπιστώθηκε ότι αυτά τα μακρομόρια χαλαρώνουν με παρόμοιο τρόπο, ακολουθώντας νόμο δύναμης με εκθέτη κοντά στο 0.4, αποτέλεσμα το οποίο εκλογικεύτηκε θεωρητικά, με την εισαγωγή του μοντέλου πλέγματος ζώου (lattice animal), όσο αφορά στον τρόπο χαλάρωσης της τάσης αυτών των μακρομορίων¹⁴⁴.

Οι παλιές πειραματικές προσπάθειες μειονεκτούσαν στο γεγονός ότι δεν είχε βρεθεί ακόμα ο τρόπος για τον αποτελεσματικό καθαρισμό των κυκλικών μακρομορίων από τα γραμμικά πρόδρομά τους, γεγονός που οδηγούσε σε αντικρουόμενα πειραματικά αποτελέσματα, όσο αφορά στην εικόνα αλλά και στις τιμές του μέτρου αποθήκευσης ενέργειας G' , στην περιοχή του πλατό που εμφανίζονται οι εμπλοκές¹⁴⁵.

Δύο ήταν τα κύρια ζητήματα που έπρεπε να αντιμετωπιστούν για να μπορέσουν να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα, όσο αφορά στις παραπάνω πειραματικές αμφιβολίες. Το πρώτο, ήταν η εξασφάλιση του γεγονότος ότι κατά την κυκλοποίηση των γραμμικών προδρόμων, σε αραιό διάλυμα, δεν θα προέκυπταν κύκλοι μπλεγμένοι μεταξύ τους, υπό μορφή κόμπων (knots). Το δεύτερο, ήταν η λήψη καθαρών κυκλικών απαλλαγμένων όσο το δυνατόν περισσότερο από γραμμικές προσμίξεις, οι οποίες θα μπορούσαν να αλλοιώσουν τη ρεολογική τους συμπεριφορά. Τα δύο αυτά προβλήματα αντιμετωπίστηκαν σε πολύ ικανοποιητικό βαθμό. Το πρώτο, εξαλείφθηκε ως παράμετρος, διενεργώντας την αντίδραση κυκλοποίησης σε καλό για το γραμμικό πρόδρομο διαλύτη (στην περίπτωσή μας το διδραστικό πολυϊσοπρενίου κυκλοποιήθηκε σε διαλύτη εξάνιο), κάτι που θα μείωνε στο ελάχιστο την πιθανότητα παρασκευής μπλεγμένων-δεμένων κύκλων. Το δεύτερο πρόβλημα, ξεπεράστηκε με την χρήση της υγρής χρωματογραφίας σε κρίσιμες συνθήκες (LCCC), η οποία έδωσε τη δυνατότητα καθαρισμού των κυκλικών από τα γραμμικά τους πρόδρομα, σε βαθμό πάνω από 99% κατά βάρος. Έτσι άνοιξε ο δρόμος για την αποκάλυψη της ρεολογικής συμπεριφοράς των κυκλικών πολυμερών.

Στα συγκεκριμένα πειράματα, δύο δείγματα κυκλικών 1,4-πολυϊσοπρενίων 38 και 81 k, αριθμού εμπλοκών Z, περίπου 6 και 13 αντίστοιχα, τα οποία είχαν προέλθει από κυκλοποίηση διδραστικού πολυϊσοπρενίου σε καλό διαλύτη εξάνιο, χρησιμοποιήθηκαν κάνοντας χρήση της αρχής υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας (Time Temperature Superposition) για την εξέταση των δειγμάτων σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων, σε συνθήκες ίσης τριβής (isofrictional conditions) αφού η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης διέφερε από αυτήν των κυκλικών πολυστυρενίων με τα οποία και θα συγκρίνονταν. Έλαβε χώρα κάθετη μετατόπιση των αποτελεσμάτων των πολυϊσοπρενίων σε σχέση με αυτά των πολυστυρενίων, με σκοπό την εξισορρόπηση του παράγοντα “διαφορετικό μοριακό βάρος” εμφάνισης εμπλοκών (PI: $M_e = 6.3$ k, PS: $M_e = 18$ k). Στην παρακάτω εικόνα αντιπαραβολής κυκλικών πολυστυρενίων και πολυϊσοπρενίων είναι εμφανής η ταύτιση της συμπεριφοράς τους, αφού όλα τα δείγματα υπακούουν στο νόμο δύναμης χαλάρωσης τάσης με εκθέτη περίπου το 0.4 (εικόνα 51).



Εικόνα 51: Μέτρο χαλάρωσης τάσης κυκλικών πολυϊσοπρενίων και πολυστυρενίων σε θερμοκρασία $T-T_g = 65\text{ }^\circ\text{C}$. PI 81k (---); PI 38k (-.-); PS198k (Δ); PS160k ($\blacktriangle$). Οι μαύρες και γκρι γραμμές αντιστοιχούν σε θεωρητικές προβλέψεις των κυκλικών πολυϊσοπρενίων (PI) μοριακού βάρους 81 και 38 k αντίστοιχα. Η διακεκομμένη με τελείες γραμμή, αντιστοιχεί στο δυναμικό διάγραμμα του γραμμικού PI 81 k, που όπως αναμενόταν εμφανίζει πλατό εμπλοκών (χαλάρωσης).

Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται εμφανής η γενίκευση υπακοής των κυκλικών μακρομορίων, ανεξάρτητα από τη δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται, όσο αφορά στη σχέση που δίνει το μέτρο χαλάρωσης ελαστικότητας, η οποία και παρατίθεται παρακάτω:

$$G(t) = G_N \left(\frac{t}{\tau_e} \right)^{-2/5} \exp \left(-\frac{t}{\tau_{ring}} \right)$$

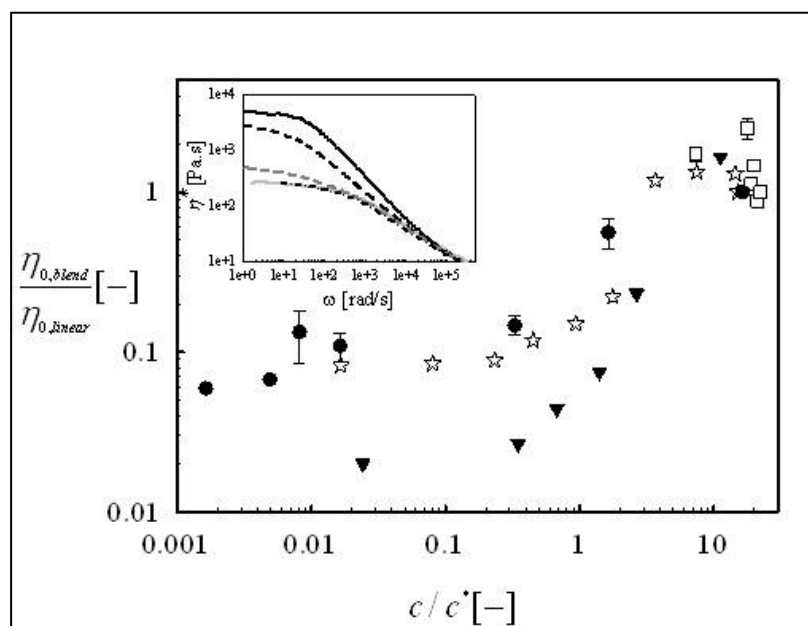
για $t > \tau_e$. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται το Z , τα κυκλικά πολυμερή χαλαρώνουν πιο αργά. Επίσης, δεν παρατηρείται τελική μονή εκθετική απόσβεση, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μικρών ποσοτήτων γραμμικών, που έχουν απομείνει στα δείγματα των κυκλικών ή ακόμη και σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κυκλικών αλυσίδων, αλλά η σημαντική παρατήρηση είναι ότι αυτό επηρεάζει ελάχιστα το ιξώδες μηδενικής διάτμησης, ζήτημα που θα μελετηθεί και θα εξηγηθεί παρακάτω.

Έπειτα από την εδραίωση του νόμου δύναμης ρεολογικής απόκρισης των κυκλικών πολυμερών, η προσοχή μας στράφηκε στα μίγματα, σε κατάσταση

τήγματος, των κυκλικών πολυμερών με γραμμικά ίσου μοριακού βάρους. Το ζήτημα αυτό είναι μεγάλης σημασίας στην προσπάθεια αποκάλυψης του ρόλου που διαδραματίζει η γραμμική πρόσμιξη στη ρεολογική συμπεριφορά των κυκλικών.

Η συγκέντρωση του γραμμικού c , διακυμάνθηκε σε τιμές που να καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων, ξεκινώντας από την πολύ αραιή και καταλήγοντας στην πυκνή περιοχή υψηλής συγκέντρωσης. Οι περιοχές αυτές χωρίστηκαν σε δύο. Το ζήτημα στο όριο αραιής συγκέντρωσης, για συγκεντρώσεις μικρότερες από τη συγκέντρωση εμφάνισης εμπλοκών, ήταν ο προσδιορισμός του ορίου συγκέντρωσης όπου το ιξώδες του μίγματος θα διέφερε αισθητά από το αντίστοιχο του καθαρού κυκλικού, ενώ από την άλλη, το ζήτημα στην περιοχή υψηλής συγκέντρωσης, πάνω από τη συγκέντρωση εμφάνισης εμπλοκών, θα ήταν η σύγκριση του ιξώδους του μίγματος με το καθαρό γραμμικό.

Για να ποσοτικοποιήσουμε την επίδραση του μίγματος, τα ιξώδη μηδενικού ρυθμού διάτμησης, τα οποία δεν ήταν εφικτό να ληφθούν στις περισσότερες περιπτώσεις, εξήχθησαν από τα σύνθετα ιξώδη η (βλέπε ένθετο εικόνας 52) χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές μεθόδους.



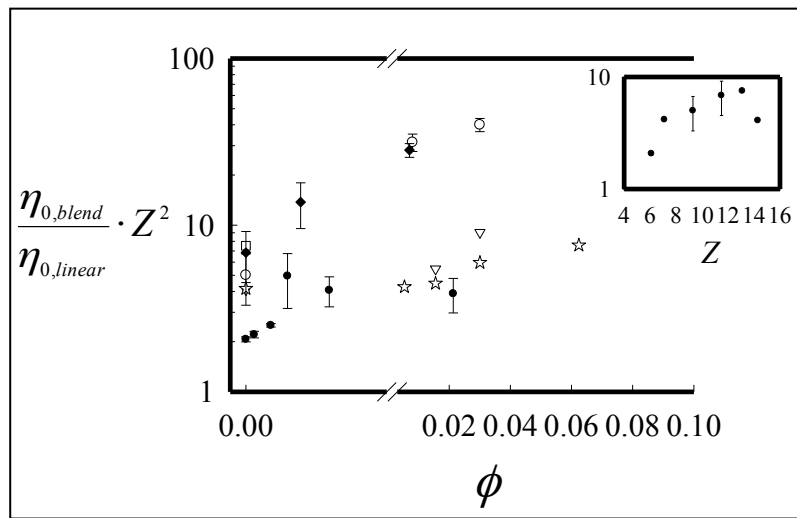
Εικόνα 52: Αναλογία μεταξύ ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης του μίγματος και του αντίστοιχου γραμμικού σε συνάρτηση με το λόγο συγκέντρωσης της γραμμικής πρόσμιξης και της συγκέντρωσης επικάλυψης γραμμικών πολυϊσοπρενίων.

Πειραματικά αποτελέσματα: PI 38k (●); PI 81k (□). Προσομοιώσεις: Z=7.1 (☆); Z=14.3 (▼). Ένθετο εικόνας: Σύνθετα ιξώδη πολυϊσοπρενίου 38 k κάνοντας χρήση της αρχής υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας, παίρνοντας ως θερμοκρασία αναφοράς T = -30°C. c=0 (—); c=0.0001 (---); c=0.001 (···); c=0.1 (---); c=1 (—).

Στο ένθετο της εικόνας 52, γίνεται αισθητή η μεγάλη ευαισθησία του ιξώδους παρουσία γραμμικών προσμίξεων. Παρά το γεγονός ότι η επίδραση στη ρεολογική συμπεριφορά των κυκλικών μακρομορίων είναι εύκολα ανιχνεύσιμη ακόμη και σε ποσοστό 0.1% γραμμικού ($c/c^*=0.016$), μεγάλη απόκλιση παρατηρείται από το ιξώδες του καθαρού κυκλικού στην περιοχή $0.1 < c/c^* < 1$. Για $c/c^* > 1$, ο λόγος του ιξώδους αυξάνει απότομα, περνάει από μία μέγιστη τιμή, περίπου 2 (για $c/c^* \sim 10$), και τελικά παίρνει την τιμή 1. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί με το μπλέξιμο των γραμμικών αλυσίδων στις κυκλικές διαμορφώσεις. Για να χαλαρώσουν λοιπόν τα κυκλικά μόρια, θα πρέπει πρώτα να χαλαρώσουν οι εμπλεκόμενες γραμμικές αλυσίδες, γεγονός που καθυστερεί αισθητά την χαλάρωση των πρώτων. Σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση αλυσίδων, η επίδραση είναι τόσο μεγάλη, που η καθυστέρηση χαλάρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερους τελικούς χρόνους των κυκλικών σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες.

Περνώντας τώρα σε μια πιο προσεκτική μελέτη των περιοχών $c < c^*$ and $c > c^*$, έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

Βασισμένοι σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MDS: Molecular Dynamic Simulations) οι οποίες υποδεικνύουν ότι $\eta_{0,\text{ring}} \sim Z^{1.4}$ ¹⁴⁶. Φαίνεται εφικτός ο προσδιορισμός της κλίμακας εξάρτησης του ιξώδους σε σχέση με τον αριθμό εμπλοκών Z , στις περιοχές που προαναφέραμε. Στο όριο της μηδενικής παρουσίας γραμμικής πρόσμιξης, $\eta_{0,\text{blend}}/\eta_{0,\text{linear}}$ γίνεται $\eta_{0,\text{ring}}/\eta_{0,\text{linear}}$ το οποίο είναι ανάλογο με το Z^2 . το οποίο γίνεται εμφανές από την εικόνα 53 για $c < c^*$.



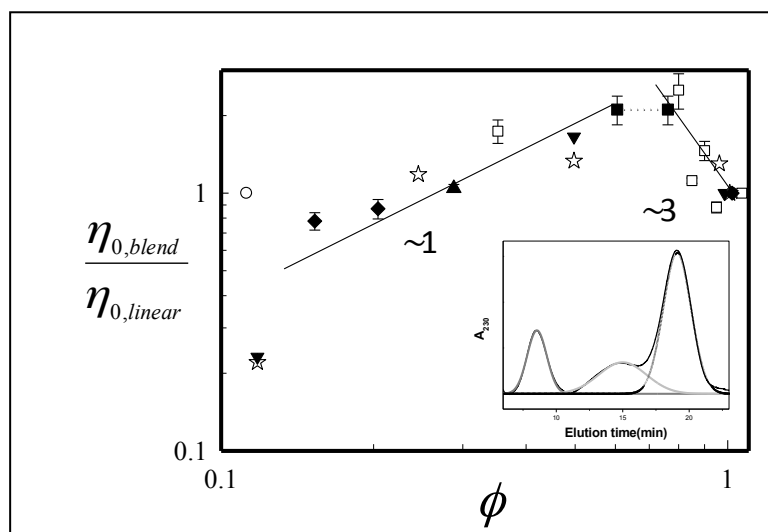
Εικόνα 53: Κανονικοποιημένος λόγος ιξώδους ως συνάρτηση του ποσοστού γραμμικής πρόσμιξης. Τα σύμβολα παραμένουν ίδια όπως και στην εικόνα 52.

Επιπρόσθετα σύμβολα: Ps 198k (♦) and Ps 160k (○). Οι τιμές για $\phi=0$ παρίστανται γραφικά σε συνάρτηση με τον αριθμό εμπλοκών Z , στο ένθετο της εικόνας.

Τόσο τα δείγματα πολυστυρενίου όσο και αυτά του πολυϊσοπρενίου αναπαρίστανται γραφικά στο διάγραμμα. Σε μηδενικό κλάσμα όγκου γραμμικής πρόσμιξης, αναμένεται τα δεδομένα να συναντιούνται στην ίδια τιμή. Το ένθετο της εικόνας 53, αναπαριστά την εξάρτηση του Z από το $(\eta_{0,\text{ring}}/\eta_{0,\text{linear}}) Z^2$. Δεδομένων των πειραματικών αβεβαιοτήτων (υπολογισμός η_0 και καθαρισμός κυκλικών από τις γραμμικές προσμίξεις) τα δεδομένα μπορούν να θεωρηθούν σχεδόν ως μη εξαρτόμενα από το Z , με κάποιες μικρές αποκλίσεις από τη μέση τιμή, άρα επιβεβαιώνεται η αρχική προαπάθεια αναζήτησης κλίμακας ποσοτικοποίησης αυτών. Επιπροσθέτως, τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 53, έρχονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

Αυξάνοντας το ποσοστό γραμμικής πρόσμιξης στα κυκλικά πολυστυρένια, παρατηρούνται αποκλίσεις από τα προηγούμενα δεδομένα, γεγονός που υποδηλώνει τη μεγαλύτερη ευαισθησία των δειγμάτων κυκλικών πολυστυρενίων σε σχέση με αυτά του πολυϊσοπρενίου, όσο αφορά στην παρουσία γραμμικών προσμίξεων. Η επίδραση τους γίνεται αισθητή σε πολύ μικρότερες από τις προαναφερθείσες τιμές ($c/c^*=0.007$, αντί για $0.1 < c/c^* < 1$). Δεν είναι απίθανο, η παρατεταμένη έκθεση των κυκλικών μακρομορίων σε θερμοκρασίες από 423 K ως και 453 K, να οδηγούν σε διάνοιξη κάποιων κύκλων, με αποτέλεσμα να υποτιμάται το ποσοστό γραμμικής πρόσμιξης κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Η εικόνα 54, απεικονίζει το λόγο ιξώδους $\eta_{0,blend}/\eta_{0,linear}$ στην περιοχή συγκεντρώσεων $c > c^*$, για κλάσμα όγκου γραμμικής πρόσμιξης $0.1 < \phi < 1$.



Εικόνα 54: Λόγοι ιξώδους των μιγμάτων κυκλικών-γραμμικών σε συνάρτηση με το κλάσμα όγκου της γραμμικής πρόσμιξης. Τα σύμβολα ίδια με την εικόνα 53. Τα γεμάτα τετράγωνα και τα όρθια τρίγωνα αντιστοιχούν στα μολυσμένα με γραμμική πρόσμιξη πολυϊσοπρένια μοριακού βάρους 81 και 38 k αντίστοιχα. Ένθετο εικόνας:

Παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα της TGIC για το πολυϊσοπρένιο μοριακού βάρους 38 k. Οι μικρές κορυφές αντιστοιχούν σε γραμμικές προσμίξεις, ενώ η μεγάλη κορυφή στο κυκλικό μακρομόριο.

Για τιμές ϕ μεταξύ 15 και 80%, ο λόγος $\eta_{0,blend}/\eta_{0,linear}$ υπακούουν σε νόμο δύναμης ίσο με τη μονάδα, υπερβαίνοντας το ιξώδες του γραμμικού πολυμερούς σε κλάσμα όγκου $\phi \approx 30\%$. Η μέγιστη τιμή που παίρνει ο λόγος αυτός είναι 2.5. Αυτή η τιμή έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε μετρήσεις που έλαβαν χώρα σε πολυμερή τα οποία δεν είχαν καθαριστεί αποτελεσματικά,

αφού δεν είχε χρησιμοποιηθεί η LCCC και μπορεί να εξηγηθεί με την ενίσχυση που προκαλείται στο ιξώδες του μίγματος λόγω παρουσίας της μήτρας που σχηματίζεται από τις γραμμικές προσμίξεις.

Για κλάσμα όγκου γραμμικής πρόσμιξης πάνω από 80%, ο λόγος πέφτει από τη μέγιστη τιμή του στη μονάδα με εξάρτηση δύναμης ίσης με -3 για $\phi=1$. Δεδομένου ότι η γραφική παράσταση που φαίνεται στην εικόνα 54 έχει παγκόσμια-γενική ισχύ, είναι εφικτός ο προσδιορισμός του ποσοστού μόλυνσης των κυκλικών πολυμερών. Για παράδειγμα το ποσοστό αυτό υπολογίζεται γύρω στο 30% για το πολυϊσοπρένιο μοριακού βάρους 38 k. Τα αποτελέσματα της TGIC το προσδιόρισαν γύρω στο 41%. Η πολύ καλή αυτή συμφωνία αποτελεσμάτων καθιστά έγκυρη την παραπάνω τεχνική στον υπολογισμό του ποσοστού των γραμμικών προσμίξεων στα κυκλικά πολυμερή σε κατάσταση τήγματος. Το αντίστοιχο ποσοστό του πολυϊσοπρενίου μοριακού βάρους 81 k, εκτιμάται μεταξύ 60-76%, γεγονός που καθαρά αποδεικνύει την ήδη γνωστή διαπίστωση ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του πρόδρομου γραμμικού μορίου δυσκολεύει περισσότερο την κυκλοποίησή του.

4.5 Συμπεράσματα

Φτάνοντας στα συμπεράσματα που εξήχθησαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης διατριβής, έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

1. Όσο αφορά στη σύνθεση πρότυπων πολυαιθυλενίων χαμηλής πυκνότητας, παρουσιάστηκε μία νέα μέθοδος παρασκευής, βασισμένη στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης του διδραστικού 1,4-πολυβουταδιενίου με το τριχλωρομεθυλο σιλάνιο, ακολουθούμενη από υδρογόνωση του παραγόμενου πολυμερούς με το καταλυτικό σύστημα Pd/CaCO_3 . Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν μπορεί να μην ήταν καλά καθορισμένα όσο αφορά στη δομή τους, όμως χρησιμοποιήθηκαν επιτυχώς σε βιομηχανικές εφαρμογές, για τη μείωση ιξώδους σε τήγματα γραμμικών πολυαιθυλενίων. Η πορεία παρασκευής αυτών των υπερδιακλαδισμένων μακρομορίων ήταν τύπου one-

ροτ, παρουσιάζοντας το πλεονέκτημα του γρήγορου χρόνου αντίδρασης αλλά και της αποφυγής ενδιάμεσων σταδίων καθαρισμού από παραπροϊόντα.

2. Έγινε εκτενής μελέτη της κινητικής του διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλο) διλιθιο πεντυλιθενίου στον πολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου, σε διαλύτη βενζόλιο, παρουσία δευτεροταγούς βουτοξειδίου του λιθίου σε θερμοκρασία δωματίου. Στηριζόμενοι σε μία σειρά πειραμάτων, καταλήξαμε στα παρακάτω συμπεράσματα:

A. Η πιο σημαντική παράμετρος που καθορίζει την ποιότητα των διδραστικών μακρομορίων που παράγονται είναι η συγκέντρωση του απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού. Η κρίσιμη τιμή, πάνω από την οποία λαμβάνονται μονομοριακά πολυβουταδιένια είναι η $c = 7 \times 10^{-4}$ M. Μάλιστα, όσο πλησιάζουμε την τιμή 10^{-3} M, τόσο πιο καλής ποιότητας είναι τα παραγόμενα μακρομόρια. Σε αυτήν τη συγκέντρωση, οι τερματισμοί από πιθανή παρουσία πρωτικών προσμίξεων γίνονται λιγότερο σημαντικοί, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μικρό ως ελάχιστο ποσοστό μονοδραστικών αλυσίδων στο τελικό χρωματογράφημα. Είναι τόσο μικρό το ποσοστό των μονοδραστικών αναπτυσσόμενων αλυσίδων, που κρύβεται μέσα στα διδραστικά μακρομόρια σε βαθμό που να μην είναι εμφανές με γυμνό μάτι στο τελικό χρωματογράφημα.

B. Το δευτεροταγές βουτοξειδίο του λιθίου επηρεάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη μικροδομή των πολυβουταδιενίων που λαμβάνονται και λιγότερο αυτήν των πολυϊσοπρενίων. Για τη λήψη πολυδιενίων με καλές ελαστομερικές ιδιότητες, η καλύτερη αναλογία ως προς τα ενεργά κέντρα είναι 1-1.6 για το βουταδιένιο και 2-2.2, για το ισοπρένιο.

Γ. Η τεχνική του υψηλού κενού είναι απαραίτητη για την λήψη πολυμερών καλής ποιότητας, αφού εξασφαλίζει τον καλύτερο καθαρισμό των αντιδραστηρίων, και μειώνει σε ελάχιστο ποσοστό τους τερματισμούς από πρωτικές προσμίξεις.

3. Τέλος, όσο αφορά στη σύνθεση κυκλικών πολυϊσοπρενίων αλλά και στη μελέτη των ρεολογικών τους ιδιοτήτων εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

A. Επιβεβαιώθηκε η εξίσωση Jacobson-Stockmayer, όσο αφορά στην εξάρτηση του ποσοστού κυκλοποίησης από ενδομοριακή συμπίκνωση, σε σχέση με αυτό της διαμοριακής πολυσυμπύκνωσης, από το μοριακό βάρος του πρόδρομου γραμμικού αλλά και από τη συγκέντρωση του διαλύματος κυκλοποίησης, αφού όσο αυξανόταν το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση, μικρότερα ποσοστά κυκλικού λαμβάνονταν.

B. Όσο αφορά τώρα στις ρεολογικές ιδιότητες παρατηρήθηκαν τα εξής:

α) Η TGIC αποτελεί μία πολύ αποτελεσματική μέθοδο στην προσπάθεια καθαρισμού των κυκλικών πολυμερών από τα γραμμικά τους πρόδρομα, δίνοντας τη δυνατότητα για την πιο ασφαλή σύγκριση των ρεολογικών ιδιοτήτων γραμμικών και κυκλικών.

β) Παρουσία πολύ μικρού ποσοστού γραμμικών προδρόμων επηρεάζει αισθητά το δυναμικό διάγραμμα των κυκλικών ομολόγων τους, κάτι που υποδηλώνεται από την εμφάνιση πλατό ελαστικότητας στην περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, σε περιοχές συγκέντρωσης κάτω από από την κρίσιμη συγκέντρωση εμπλοκών c^* .

γ) Όσο αφορά στα μίγματα κυκλικών-γραμμικών, σε συγκεντρώσεις πάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκών c^* , η χαλάρωση των γραμμικών αλυσίδων προηγείται αυτής των κυκλικών, με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγαλύτερων τελικών χρόνων των μιγμάτων σε σχέση με αυτούς, των καθαρά γραμμικών αλυσίδων.

δ) Η παρουσία γραμμικών αλυσίδων επηρεάζει τα μίγματα (κυκλικών-γραμμικών) πολυϊσοπρενίου λιγότερο από τα αντίστοιχα του πολυστυρενίου. Φαίνεται ότι λόγω του γεγονότος ότι το πολυστυρένιο διαθέτει πιο ογκώδη δομική μονάδα στο μακρομόριό του, χαλαρώνει πιο δύσκολα, κάτι που φαίνεται και από το γεγονός ότι διαθέτει μεγαλύτερο μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών σε σχέση με το πολυϊσοπρένιο.

ε) Τέλος, με την χρήση κυκλικών πολυστυρενίων και πολυϊσοπρενίων, σε συνδυασμό με τη ρεολογία αλλά και την TGIC, επετεύχθη η εξαγωγή νόμου γενικής ισχύς, όσο αφορά τη δυναμική συμπεριφορά των κυκλικών μακρομορίων, ανεξάρτητα από τη δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται στο κυκλικό μακρομόριο.

• ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 1: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
s-BuOLi	Δευτεροταγές βουτοξείδιο του λιθίου
Pd	Παλλάδιο
CaCO ₃	Ανθρακικό ασβέστιο
TGIC	Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης μέσω βαθμίδωσης της θερμοκρασίας
M _e	Μοριακό βάρος εμπλοκών
α	Βαθμός διακλάδωσης
ρ	Έκταση αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης
Ni	Νικέλιο
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
DMAC	Διμεθυλοακεταμίδιο
DMSO	Διμεθυλοσουλφοξείδιο
NMP	N-μεθυλο-2-πυρολιδόνη
CDI	1,1'-καρβονυλο-διϊμιδαζόλιο
TEMPO	2,2,6,6-Τετραμεθυλο-οξυλοπιπεριδίνιο
ATRP	Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου
$[\eta]$	Εσωτερικό ιξώδες
M _w	Μοριακό βάρος κατά βάρος
α	Σταθερά που εξαρτάται από τη σχέση πολυμερούς-διαλύτη

T_g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
PS	Πολυστυρένιο
SFM	Μικροσκοπία σάρωσης δύναμης
ROP	Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου
LDPE	Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας
IR	Υπέρρυθρο
Zr	Ζιρκόνιο
Hf	Άφνιο
$G'(\omega)$	Ελαστικό μέτρο αποθήκευσης ενέργειας
$G''(\omega)$	Μέτρο ιξώδους ροής
HDPE	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας
DNA	Δεοξυριβονουκλεϊνικό οξύ
v.p.c	Χρωματογραφία αέριας φάσης
gpc	Χρωματογραφία μέσω πηκτής
$\langle r^2 \rangle$	Μέσο τετράγωνο από άκρο σε άκρο απόστασης
THP	Τετραϋδροπυράνιο
V_e	Όγκος έκλουσης
Ru	Ρουθίνιο

R	Γυροσκοπική ακτίνα
LCCC	Υγρή χρωματογραφία σε κρίσιμες συνθήκες
PMDETA	NNN'N'N''-Πενταμεθυλο-διαιθυλο τριαμίνη
CuBr	Βρωμιούχος χαλκός
TMEDA	Τετραμεθυλο-αιθυλενο διαμίνη
TBAF	Τετραβουτυλο αμμωνιακό φθορίδιο
σ	Τάση
F	Δύναμη
A	Επιφάνεια στην οποία ασκείται δύναμη
τ	Διατμητική τάση
η_0	Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης
$\dot{\gamma}$	Ρυθμός διάτμησης
Pb	Μόλυβδος
τ	Χρόνος χαλάρωσης
t	Χρόνος πειραματικής παρατήρησης
D_e	Αριθμός Deborah
G	Μέτρο ελαστικότητας
G^*	Μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας
π	Σταθερά κύκλου

f	Συχνότητα
δ	Διαφορά φάσης
G_N	Μέτρο ελαστικού πλατό
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων
T	Απόλυτη θερμοκρασία
ρ	Πυκνότητα
ω	Γωνιακή συχνότητα
SEC	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
Φ_{linear}	Κλάσμα όγκου γραμμικής πρόσμιξης
M_n	Μοριακό βάρος κατά αριθμό
R_i	Ταχύτητα έναρξης πολυμερισμού
R_p	Ταχύτητα διάδοσης πολυμερισμού
<i>n</i> -BuLi	Κανονικό βουτυλολίθιο
<i>s</i> -BuLi	Δευτεροταγές βουτυλολίθιο
<i>t</i> -BuLi	Τριτοταγές βουτυλολίθιο
Cs	Κέσιο
ΔR_θ	Διαφορά συντελεστή Rayleigh
Na	Νάτριο
K	Κάλιο
Li	Λίθιο

PEB	1,3-δισ(αιθενυλο-φαινυλο) βενζόλιο
MPEB	1,3-δισ [1-μεθυλ-φαινυλ-αιθενυλο] βενζόλιο
NMR	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
HPLC	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης
V_h	Υδροδυναμικός όγκος
PDI	Δείκτης πολυδιασποράς
N_A	Αριθμός Avogadro
UV	Υπεριώδες
DRI	Διαφορικός δείκτης διάθλασης
A_2	Δεύτερος συντελεστής virial
A_3	Τρίτος συντελεστής virial
IC	Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης
SGIC	Χρωματογραφία αλληλεπίδρασης μέσω βαθμίδωσης της σύστασης του διαλύτη
ΔG^0	Ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs
ΔH^0	Ενθαλπικός όρος
ΔS^0	Εντροπικός όρος

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

TGIC	Temperature Gradient Interaction Chromatography
LCCC	Liquid Chromatography at Critical Condition
SGIC	Solvent Gradient Interaction Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
SEC	Size Exclusion Chromatography
V.P.C	Vapor Phase Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectroscopy
TEM	Transimition Electron Microscopy
SFM	Scanning Force Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
LALLS	Low Angle Laser Light Scattering
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SANS	Small Angle Neutron Scattering
IC	Interaction Chromatography
IBM	International Buseness Maschines
ICI	Imperial Chemical Indusrties
LDPE	Low Density Polyethylene
HDPE	High Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
PDI	Polydispersity Index
MWD	Molecular Weight Distribution
DRI	Differential Defractive Index
UV	Ultra Violet
IR	Infra Red

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, A. Pispas, M. Pitsikalis, *Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol. 38, 2000, pp. 3211-3224.
2. D. Uhrig, J. Mays, *Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, vol. 43, 2005, pp. 6179-6222.
3. P.J. Flory, *Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A—R—B f-1 Type Units*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 11, 1952, pp. 2718-2723.
4. H. Rachapudy, G. G. Smith, V. R. Raju, W. W. Graessley, *Properties of amorphous and crystallizable hydrocarbon polymers. III. Studies of the hydrogenation of polybutadiene*, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, vol. 17, 1979, pp. 1211-1222.
5. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *Intramolecular reaction in polycondensations. I. The theory of linear systems*, *J. Chem. Phys.*, vol. 18, 1950, pp.1600-1606.
6. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Synthesis of High Molecular Weight Polystyrenes*, *Macromolecules*, vol. 16, no. 6, 1983, pp. 843-849.
7. R. P. Quirk, J-J Ma, *Dilithium Initiators Based on 1,3-bis (1-Phenylethenyl) benzene. Tetrahydrofuran and Lithium sec-Butoxide Effects*, *Polymer International*, vol. 24, no. 4, 1991, pp. 197-206.
8. C. J. Bredeweg, A. L. Gazzke, G-Y. S. Lo, L. H. Tung, *Studies on Dilithium Initiators. The Bimodal Molecular Weight Distribution in Polyisoprene*, *Macromolecules*, vol. 27, 1994, pp. 2225-2232.
9. F. A. Bovey, F. C. Schilling, F. L. McCrackin, H. L. Wagner, *Short-Chain and Long-chain Branching in Low-Density Polyethylene*, *Macromolecules*, vol.1, no. 9, 1976, pp. 76-80.

10. D. E. Dorman, E. P. Otocka, F. A. Bovey, *Carbon-13 Observations of the Nature of the Short-Chain Branches in Low-Density Polyethylene, Macromolecules*, vol. 5, no. 5, 1972, pp. 574-577.
11. J. C. Randall, *Carbon-13 NMR of Ethylene-1-Olefin Copolymers: Extension to the Short-Chain Branch Distribution in a Low-Density Polyethylene, J. Polym. Sci. Part B: Phys. Ed.*, vol. 11, no. 2, 1973, pp. 275-287.
12. A. El Madani, P. Heremy, P. Sigwalt, *Synthesis of Ring-Shaped Polyisoprene, Polymer International*, vol. 27, 1992, pp. 353-357.
13. (a) D. Geisert, H. Höcker, *Synthesis and Investigation of Macrocyclic Polystyrene, Macromolecules*, vol. 13, 1980, pp. 653-656.
 (b) J. Roovers, P. M. Toporowski, *Synthesis of High Molecular Weight Polystyrenes, Macromolecules*, vol. 16, 1983, pp. 843-849.
14. H. Iatrou, N. Hadjichristidis, G. Meier, H. Frielinghaus, M. Monkenbusch, *Synthesis and Characterization of Model Cyclic Block Copolymers of Styrene and Butadiene. Comparison of the Aggregation Phenomena in Selective Solvents with Linear Diblock and Triblock Analogues, Macromolecules*, vol. 35, 2002, pp. 5426-5437.
15. T. Chang, H. C. Lee, W. Lee, S. Park, C. Ko, *Polymer characterization by temperature gradient interaction chromatography, Macromol. Chem. Phys.*, vol. 200, 1999, pp. 2188-2204.
16. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, R. B. Grubbs, J. Dao, *Preparation of Hyperbranched and Star Polymers by a Living, Self-Condensing Free Radical Polymerization, J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, 1995, pp. 10763-10764.
17. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *"Cascade"- and "Nonskid-Chain like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies, Synthesis*, vol. 2, 1978, pp. 155-158.
18. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewlad, M. Hall, G. Kallos, R. Martin, *A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules, Polym. J.*, vol. 17, no.1, 1985, pp. 117-132.

19. G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *Micelles. Part 1. Cascade molecules: A new approach to micelles. A [27]-arborol*, *J. Org. Chem.*, vol. 50, no.11, 1985, pp. 2003-2004.
20. C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *A new convergent approach to dendritic macromolecules*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 2, 1990, pp. 1010-1013.
21. B. Voit, *New Developments in Hyperbranched Polymers*, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, vol. 38, 2000, pp. 2505-2525.
22. K. Inoue, *Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 4, 2000, pp. 453-571.
23. H. Y. Kim, O. W. Webster, *Water soluble hyperbranched polyphenylene: A unimolecular micelle?"* *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, 1990, pp. 4592-4593.
24. J. M. Mitsutoshi, M. A. Kakimoto, *Hyperbranched polymers: a promising new class of materials*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 8, 2001, pp. 1233-1285.
25. B. R. Hayes, *Chiral dendrimers- from architecturally interesting hyperbranched macromolecules to functional materials*, *J. Matter. Chem.*, vol. 12, no. 4, 2002, pp. 767-799.
26. Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr.*, vol. 29, 1988, p. 310.
27. Y. H. Kim, O. W. Webster, *Water-soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle"?* *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, 1990, pp. 4592-4593.
28. Y. H. Kim, O. W. Webster, *Hyperbranched Polyphenylenes, Macromolecules*, vol. 25, 1992, pp. 5561-5572.
29. M. Jikei, S. H. Shon, M. A. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase, J. Watanabe, *Synthesis of Hyperbranched Aromatic Diamines and Trimesic Acid*, *Macromolecules*, vol. 32, no.6, 1999, pp. 2061-2064.
30. S. Rannard, N. Davis, *Polym. Mater. Sci. Eng., Low Density Polyethylene Branches*, vol. 84, 2001, p. 2.

31. R. M. Crooks, *Chem. Phys. Chem.*, *Patterning of hyperbranched polymer films*, vol. 2, no. 11, 2001, pp. 644-654.
32. D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferritto, *Comb-Burst Dendrimer Topology. New Macromolecular Architecture Derived from Dendritic Grafting*, *Macromolecules*, vol. 24, 1991, pp.1435-1438.
33. R. B. Grubbs, C. J. Hawker, J. Dao, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, abstracts, vol. 36, 1997, p. 270.
34. M. Jikei, M. A. Kakimoto, *Hyperbranched Polymers: a promising new class of materials*, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 26, 2001, pp.1233-1285.
35. E. Malmström, A. Hult, *J. Macromol. Sci-Rev Macromol. Chem. Phys.*, *Synthesis and Polymerization of Functional Monomer Precursors*, vol. 37, 1997, pp. 1-59.
36. D. J. Massa, K. A. Shriner, S. R. Turner, B. I. Voit, *Novel blends of Hyperbranched Polyesters and Linear Polymers*, *Macromolecules*, vol. 28, 1995, pp. 3214-3220.
37. S. S. Sheiko, M. Gauthier, M. Möller, *Macromolecular Films of Arborescent Graft Polystyrenes*, *Macromolecules*, vol. 30, 1997, pp. 2343-2349.
38. C. J. Hawker, F. K. Chu, P. J. Pomery, D. J. T. Hill, *Hyperbranched Poly (ethylene glycol)s: A New Class of Ion-Conducting Materials*, *Macromolecules*, vol. 29, 1996, pp. 3831-3838.
39. J. L. Hedrick, R. D. Miller, C. J. Hawker, K. R. Carter, W. Volksen, D. Y. Yo, *Templating Nanoporosity in Thin-Film Dielectric Insulators*, *Adv. Mater.*, vol. 10, 1998, p. 1049.
40. J. L. Hedrick, K. R. Carter, R. Richter, R. D. Miller, T. P. Russell, V. Flores, *Polyimide Nanofoams from Aliphatic Polyester-Based Copolymers*, *Chem. Mater*, vol. 10, 1998, p. 39.
41. K. R. Carter, R. A. DiPietro, M. I. Sanchez, T. P. Russell, P. Lakshmanan, J. E. McGarth, *Polyimide Nanofoams Based on Ordered Polyimides Derived from poly (amic alkyl esters): PMDA / t-BDAF*, *Chem. Matter.*, vol. 9, 1997, pp. 105-108.

42. M. J. Roedel, *The Molecular Structure of Polyethylene. I. Chain Branching in Polyethylene during Polymerization*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, 1953, pp. 6110-6112.
43. H. Staudinger, G. V. Schulz, *Ber.*, vol. 68, 1935, p. 2320.
44. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, *Comparative Osmotic and Viscosity Measurements with Polystyrene Fractions*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 65, 1943, pp. 2319-2323.
45. E. Buck, H. E. Thompson, A. J. Weith, I. Williams, *Polymerization*, A. C. S. Monograph Series, Reinhold Publ. Corp the New York 1937, p. 140.
46. P. J. Flory, *The Mechanism of Vinyl Polymerizations*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, 1937, pp. 241-253.
47. P. J. Flory, *Effect of Cross-linking and Branching on the Molecular Constitution of Diene Polymers*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, 1947, pp. 2893-2899.
48. J. J. Fox, A. E. Martin, *Investigations of infra-red spectra. Determination of C-H frequencies ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) in paraffins and olefins, with some observations on 'polythenes'*, *Proc. Royal Soc.*, A175, 1940, pp. 208-233.
49. E. Nordmeier, U. Lanver, M. D. Lechner, *The Molecular Structure of Low-Density Polyethylene 1. Long-Chain Branching and Solution Properties*, *Macromolecules*, vol. 23, 1990, pp. 1072-1076.
50. L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions and Melt Viscoelastic Properties*, *Macromolecules*, vol. 27, 1994, pp. 4639-4647.
51. D. E. Dorman, E. P. Otocka, F. A. Bovey, *Carbon-13 Observations of the Nature of the Short-Chain Branches in Low-Density Polyethylene*, *Macromolecules*, vol. 5, 1972, pp. 574-577.
52. K. Heiland, W. Kanminsky, *Comparison of zirconocene hafnocene catalysts for the polymerization of ethylene and 1-butene*, *Makromol. Chem.*, vol. 193, no. 3, 1992, pp. 601-610.

53. V. F. Mathot, R. L. Scherenberg, M. F. J. Pijpers, W. J. Bras, *Dynamic DSC, SAXS and WAXS on homogeneous ethylene-propylene and ethylene-octene copolymers with high comonomer contents*, *J. Therm. Anal.*, vol. 46, no 3-4, 1996, pp. 681-718.
54. T. Uozumi, T. Toneri, K. Soga, T. Shiono, *Structures of polyethylene and poly(ethylene-co-1-octene) produced with the Cp_2ZrCl_2 and $[(CsMe_4)SiMe_2N(t-Bu)]TiCl_2$* , *Polym. Prepr.*, vol. 37, no 1, 1996, pp. 268-269.
55. R. Quijada, R. Rojas, R. S. Mauler, *Study of the effect of the monomer pressure on the copolymerization of ethylene with 1-hexene*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 13, 1997, pp. 2567-2574.
56. N. Hadjichristidis, M. Xenidou, H. Iatrou, M. Pitsikalis, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, S. Sioula, S. Paraskeva, G. Velis, D. J. Lohse, D. N. Schulz, L. J. Fetters, P. J. Wright, R. A. Mendelson, G. Franco, A. César, T. Sun, C. J. Ruff, *Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 1. Synthesis and Characterization*, *Macromolecules*, vol. 33, 2000, pp. 2424-2436.
57. R. A. Mendelson, W. A. Bowles, F. L. Finger, *Effect of Molecular Structure on polyethylene Melt Rheology. I. Low-Shear Behavior*, *J. Polym. Sci. Part A-2*, vol. 8, no. 1, 1970, pp. 105-126.
58. Fiers, W., Sinsheimer, R. L., *The Structure of the DNA Bacteriophage ϕ X 174 III. Ultracentrifugal Evidence for a Ring Structure*, *J. Mol. Biol.*, vol. 5, 1962, pp. 424-434.
59. J. H. van den Hende, *Macrocyclic Polydimethylsiloxanes*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, no 4, 1965, pp. 931-932.
60. D. Geiser, H. Höcker, *Synthesis and Investigation of Macrocyclic Polystyrene*, *Macromolecules*, vol. 13, 1980, pp. 653-656.
61. G. Hild, A. Kohler, P. Rempp, *Synthesis of Ring-Shaped Macromolecules*, *Europ. Polym. J.*, vol. 16, 1980, pp. 525-527.
62. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Synthesis of High Molecular Weight Ring Polystyrenes*, *Macromolecules*, vol. 6, no. 6, 1983, pp. 843-849.

63. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Synthesis and Characterization of Ring Polybutadienes*, *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, vol. 26, 1988, pp. 1251-1259.
64. C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *An Endless Route to Cyclic Polymers*, *Science*, vol. 297, 2002, pp. 2041-2044.
65. D. Cho, K. Masuoka, K. Koguchi, T. Asari, D. Kawaguchi, A. Takano, Y. Matsushita, *Polymer J.*, vol. 37, no. 7, 2005, pp. 506-511.
66. D. E. Lonsdale, C. A. Bell, M. J. Monteiro, *Strategy of Rapid and High-Purity Monocyclic Polymers by CuAAC Click Reactions*, *Macromolecules*, vol. 43, 2010, pp. 3331-3339.
67. A. Touris, N. Hadjichristidis, *Cyclic and Multiblock Polystyrene-block-Polyisoprene Copolymers by Combining Anionic Polymerization and Azide/Alkyne Click Chemistry*, *Macromolecules*, vol. 44, 2011, pp.1969-1976.
68. J. W. Goodwin, R. W. Hughes, Introduction, Thomas Graham House (ed.) *Rheology for Chemists an Introduction*, Chapter 1, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000, pp. 1-14.
69. R. Hooke, *Lectures de "Potentia Restitution"*, John Martyn, London 1678, quoted in Macosko, C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, New York 1994, p. 5.
70. R.P. Chhabra, *Non Newtonian Fluids, an introduction*, p. 4.
71. R. B. Bird, R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymer Liquids, Fluid Mechanics* vol.1, Wiley & Sons, New York 1987, p. 145.
72. H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 118.
73. *Dairy Processing Handbook, Rheology*, Chapter 3, p.14.
74. J. W. Goodwin, R. W. Hughes, Chapter 4, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000, p. 107.

75. J. M. Dealy, R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers: From structure to flow behavior and back again*, Hanser publishers, Munich, 2006, p. 223.
76. Wiechert E., *Ueber elastische Nachwirkung*, dissertation, Königsberg University, Germany, 1889, p. 125.
77. G. Wiechert, *Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante temperature*, *Annalen der Physik* 1893, pp. 546-570.
78. P. E. Rouse, *A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers*, *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 7, 1953, pp. 1272-1280.
79. W. Kanzmann, H. Eyring, *The Viscous Flow of Large Molecules*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, 1940, pp. 3113-3125.
80. S. F. Edwards, *Statistical Mechanics of polymerized Material*, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 92, 1967, pp. 9-16.
81. L. R. G. Treolar, *The Physics of Rubber Elasticity 3rd ed.* Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 320.
82. Doi, M., Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, 1986, p. 200.
83. P. G. de Gennes, *Reptation of a Polymer Chain in the presence of Fixed Obstacles*, *J. Chem. Phys.*, vol. 55, 1971, pp. 572-579.
84. T. McLeish, *Floored by the Rings*, *Nature Mater.*, vol. 7, no. 12, 2008, pp. 933-935.
85. S. H. Maron, N. Nakajima, I. M. Krieger, *Study of Entanglement of Polymers in Solution by Viscosity Measurements*, *J. Polymer Sci. Chem. Ed.*, vol. 37, 1959, pp. 1-18.
86. T. Busse, *The Physical Structure of Elastic Colloids*, *J. Phys. Chem.*, vol. 36, 1932, pp. 2862-2879.
87. L. R. G. Treloar, *Elastic recovery and plastic flow in raw rubber*, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 36, 1940, pp. 538-549.

88. P. J. Flory, *Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber*, *Chem. Rev.*, vol. 35, 1944, pp. 51-75.
89. M. S. Green, A. V. Tobolsky, *A New Approach to the Theory of Relaxing Polymeric Media*, *J. Chem. Phys.*, vol. 14, 1946, pp. 80-92.
90. Buchdahl, R., *Rheology of Thermoplastic Materials. I. Polystyrene*, *J. Colloid Sci.* 1948, 3, 87-98.
91. L. E. Nielsen, R. Buchdahl, *Viscoelastic and Photoelastic Properties of Polystyrene Above its Softening Temperature*, *J. Colloid Sci.*, vol. 5, 1950, pp. 282-289.
92. F. Bueche, *Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers* *J. Chem. Phys.*, vol. 20, 1952, pp. 1959-1964.
93. S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, *Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene*, *J. Chem. Phys.*, vol. 25, 1956, pp. 549-563.
94. T. G. Fox, P. J. Flory, *Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene*, *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 55, no. 2, 1951, pp. 221-234.
95. T. G. Fox, S. Loshaek, *Isothermal Viscosity-Molecular Weight Dependence for Long Polymer Chains*, *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 9, 1955, pp. 1080-1082.
96. D. J. Ferry, R. F. Landel, M. L. Williams, *Extensions of the Rouse Theory of Viscoelastic Properties to Undiluted Linear Polymers*, *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 4, 1955, pp. 359-362.
97. A. S. Lodge, *A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymer solutions*, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, 1956, pp. 120-130.
98. S. P. Obukhov, M. Rubinstein, T. Duke, *Dynamics of a ring polymer in a gel*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, 1994, pp. 1263-1266.
99. M. Kapnistos, M. Lang, D. Vlassopoulos, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, D. Cho, T. Chang, M. Rubinstein, *Unexpected power-law stress*

- relaxation of entangled ring polymers, Nat. Mater.*, vol. 7, no. 12, pp. 997-1002.
100. N. X. Χατζηχρηστίδης, *Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών*, Αθήνα 1992, pp. 97-101.
 101. M. Szwarc, ' *Living Polymers* ', *Nature*, vol. 178, 1956, pp. 1168-1169.
 102. Bywater, S., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., Vol.2, Kroschwitz, I. J., Ed., *Wiley-Interscience*, New York 1985, p. 1.
 103. P. R. Quirk, L. H. Hsieh, *Anionic Polymerization-Principles and practical applications*, New York, 1996.
 104. S. Bywater, J. Roovers, A. Parry, *Anionic Polymerization of Styrene in Tetrahydropyran, Macromolecules*, vol. 3, 1970, pp. 355-357.
 105. M. Morton, L. Fetters, *Rubber Chem. Tech.*, *Anionic polymerization of vinyl monomers*, vol. 48, no. 3, 1975, pp. 359-409.
 106. S. Bywater, A. Garton, *Anionic Polymerization of Butadiene in Tetrahydrofuran. II. Ion Pair Propagation Rates, Macromolecules*, vol. 8, 1978, pp. 694-697.
 107. S. Bywater, D. J. Worsfold, *Alkylolithium Anionic Polymerization Initiators in Hydrocarbon Solvents, J. Organometal. Chem.*, vol. 10, 1967, pp. 1-6.
 108. R. P. Foss, H. W. Jacobson, Sharkey, *A New Difunctional Anionic Initiator, Macromolecules*, vol. 10, no. 2, 1977, pp. 287-291.
 109. L. J. Fetters, M. Morton, *Synthesis and Properties of Block Copolymers of Poly(α -methyl styrene-*b*-isoprene- α -methyl styrene)*, *Macromolecules*, vol. 2, 1969, pp. 453-458.
 110. T. Nugay, S. Kücükayaruz, *A new difunctional initiator soluble in hydrocarbon solvents, Polymer International*, vol. 29, no. 3, 1992, pp. 195-199.
 111. Z. Lu, H. Xu, Y. Li, Y. Hu, *Synthesis of a Difunctional Organolithium Compound as Initiator for the Polymerization of Styrene/Butadiene/*

- Isoprene-Styrene Triblock Copolymer*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, 2006, pp. 1395-1402.
112. L. H. Tung, Y. -S. Lo, D. E. Beyer, *Dilithium Anionic Initiators Based on Double 1,1-Diphenylethenyl Compounds*, *Macromolecules*, vol. 11, no. 3, 1978, pp. 616-617.
 113. L. H. Tung, G. Y. -S. Lo, J. A. Griggs, *Block Copolymer Preparation via Both Anionic and Free Radical Polymerization*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, no. 5, 1985, pp. 1551-1568.
 114. L. H. Tung, G. Y. -S. Lo, *In Advances in Elastomers and Rubber Elasticity* Lal, J., Mark, J. E., Eds., Plenum Press: New York 1986, p. 129.
 115. G. Schulz, H. Höcker, *1,3-Bis (1-lithio-3-methyl-1-phenylpentyl) benzene, an organodilithium compound soluble in aromatic hydrocarbons*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 19, no. 3, 1980, pp. 219-220.
 116. H. Höcker, T. Bastelberger, *Divinylidene compounds and their role as key compounds for the synthesis of blockcopolymers*, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 125, no. 1, 1984, pp. 53-67.
 117. A. El Madani, J. C. Favier, P. Hémerly, P. Sigwalt, *Kinetics of the polymerization of isoprene initiated by α , ω -dilithiopolyisoprene in hexane*, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, vol. 11, 1990, pp. 329-335.
 118. R. D. Sanderson, A. H. A. Roediger, G. J. Summers, *A hydrocarbon-soluble difunctional organolithium anionic initiator. Synthesis of 2,2-bis [3-(1-lithio-2,3-dimethylpentyl)-4-methoxyphenyl] propane*, *Polymer International*, vol. 34, 1994, pp. 163-171.
 119. H. Iatrou, W. J. Mays, N. Hadjichristidis, *Regular Comb Polystyrenes and Graft Polyisoprene/Polystyrene Copolymers with Double Branches ("Centipedes"). Quality of (1,3-Phenylene) bis (3-methyl-1-phenylpentylidene) dilithium Initiator in the Presence of Polar Additives*, *Macromolecules*, vol. 31, 1998, pp. 6697-6701.

120. Y. I. Estrin, *Bimodality of molecular mass distribution of polydienes obtained under the action of dilithium initiators in hydrocarbon media: the reasons, mathematical simulations, and their experimental testing*, *Central European Journal of Chemistry*, vol. 2, no. 1, 2004, pp. 52-81.
121. R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Non-Ionic Separations with Ion Exchange Resins*, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 57, 1953, pp. 159-176.
122. G. H. Lathe, C. R. Ruthven, *The Separation of Substances and Estimation of their Relative Molecular Sizes by the Use of Columns of Starch in Water*, *Biochem. J.*, vol. 62, 1956, pp. 665-674.
123. J. Porath, P. Flodin, *Gel Filtration: A Method for Desalting and Group Separation*, *Nature*, vol. 183, 1959, pp. 1657-1658.
124. D. J. Lea, A. H. Schon, *Preparation of Synthetic Gels for Chromatography of Macromolecules*, *Can. J. Chem.*, vol. 40, 1962, pp. 159-160.
125. B. Jones-Cortis, *Gel Filtration of Organic Compounds*, *Nature*, vol. 191, 1961, p. 272.
126. M. F. Vaughan, *Fractionation of Polystyrene by Gel Filtration*, *Nature*, vol. 188, 1960, p. 55.
127. J. C. Moore, *Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers*, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 2, 1964, pp. 835-843.
128. N. Hadjichristidis, S. Pispas, A. G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*, John Wiley & Sons, 2003, chapter 3.
129. Θ. Μαυρομούστακος, Ι. Μαρσούκας, *Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού*, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα 2006, κεφάλαιο 1.
130. T. Chang, H. C. Lee, W. Lee, S. Park, C. Ko, *Polymer characterization by temperature gradient interaction chromatography*, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 200, 1999, pp. 2188–2204.

131. C. H. Lee, H. Lee, W. Lee, T. Chang, J. Roovers, *Fractionation of Cyclic Polystyrene from the Linear Precursor by HPLC at the Chromatographic Critical Condition*, *Macromolecules*, vol. 33, 2000, pp. 8119-8121.
132. McMurry, J., *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998, κεφάλαιο 13.
133. R. S. Gohlke, *Time-of-flight mass spectrometry and gas-liquid partition chromatography*, *Anal. Chem.*, vol. 31, 1959, pp. 535-541.
134. R. S. Gohlke, F. W. McLafferty, *Early gas chromatography/mass spectrometry*, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 4, no. 5, 1993, pp. 367-371.
135. Θ. Π. Χατζηϊωάννου, *Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας*, Αθήνα, 2000, pp. 610-626.
136. J. McMurry, *Οργανική Χημεία*, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998, p.524.
137. A. R. Serway, *Physics for Scientists and Engineers*, 3rd Edition, 1990, p. 136.
138. H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*, *J. Org. Chem.*, vol. 62, 1967, pp. 7512-7515.
139. T. A. Antkowiak, A. E. Oberster, A. F. Halasa, D. P. Tate, *J. Polym. Sci. Part A-1*, vol. 10, 1972, pp. 1319-1334.
140. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Preparation and Characterization of H-Shaped Polystyrenes*, *Macromolecules*, vol. 14, 1981, pp. 1174-1178.
141. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1999, p. 499.
142. K. Nishida, K. Kaji, T. Kanaya, N. Fanjat, *Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions*, *Polymer*, vol. 43, 2002, pp. 1295-1300.

143. R. Pasquino, S. Rogers, T. Vasilakopoulos, Y. Cheol, G. Sakellariou, D. Vlassopoulos, N. Hadjichristidis, T. Chang, M. Rubinstein, *Rheology of linear/ring blends: universality, viscosity enhancement and sensitivity to linear contamination*, *Unpublished results*.
144. S. T. Milner, J. D. Newhall, *Stress Relaxation in Entangled Melts of Unlinked Ring Polymers*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 20, 2010, pp. 208302-208305.
145. B. G. Hostetter, G. B. McKenna, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, D. J. Plazek, *A Study of the Linear Viscoelastic Properties of Cyclic Polystyrenes Using Creep and Recovery Measurements*, *Macromolecules*, vol. 22, 1989, pp. 1834-1852.
146. J. D. Halverson, W. B. Lee, G. S. Grest, A. Y. Grosberg, K. Kremer, *Molecular dynamics simulation study of nonconcatenated ring polymers in a melt. I. Statics*, *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 20, 2011, pp. 204904-204913.

