

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΑΚΡΟΔΡΑΣΤΙΚΑ ΟΛΙΓΟΜΕΡΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΟΜΑΔΕΣ ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΥΝ ΔΕΣΜΟΥΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ, ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΣΕ ΚΑΛΟ ΔΙΑΛΥΤΗ ΚΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ-ΛΗΔΑ ΜΠΙΤΣΗ

AOHNA

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ακροδραστικά ολιγομερή και κατά συστάδες συμπολυμερή με ομάδες που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου Σύνθεση, χαρακτηρισμός, συσσωμάτωση σε κάλο διαλυτή και ρεολογική συμπεριφορά

ΣΠΥΡΙΔΟΥΛΑ-ΛΗΔΑ ΜΠΙΤΣΗ

A.M.: 131005

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ Γεώργιος Σακελλαρίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

> HMEPOMHNIA ΕΞΕΤΑΣΗΣ 28-09-2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, παρασκευάστηκαν ακροδραστικά ομοπολυμερή PS-OH και δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-OH και PI-b-PS-OH, με διαφορετικά μοριακά βάρη (ολιγομερή). Μέσω της ομάδας υδροξυλίου προσαρμόστηκε σε κάθε ολιγομερές η ομάδα 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη (UPy), η οποία αυτοδιμερίζεται με τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Κάθε ομάδα συμπολυμερών αποτελείται από το μη ακροδραστικό ανάλογο, το HO-ισοδύναμο και το UPy-ισοδύναμο. Όλα αυτά τα πολυμερή, τόσο τα αρχικά όσο και αυτά που προκύπτουν μετά τη μετατροπή, αποτελούν πρότυπα υλικά με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και υψηλή ομοιογένεια σύστασης.

Η νέα τάξη πολυμερών που συγκρατούνται μέσω διαμοριακών μηομοιοπολικών δεσμών (στην προκειμένη περίπτωση μέσω δεσμών υδρογόνου) είναι πολλά υποσχόμενη καθώς μπορεί να επιτευχθεί ρύθμιση των ιδιοτήτων τους ανάλογα με τις εξωτερικές συνθήκες (θερμοκρασία, διαλύτης, συγκέντρωση). Με την βοήθεια της μελέτης των ιδιοτήτων τους τόσο σε διάλυμα (δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)) όσο και στη στερεά κατάσταση (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και ρεολογία), παρατηρείται η συμπεριφορά των ενώσεων αυτών. Σε αραιά διαλύματα, πολικούς διαλύτες, υψηλές θερμοκρασίες και εφαρμογή διατμητικών δυνάμεων έχουμε σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου. Αντίθετα, σε πυκνά διαλύματα, άπολους διαλύτες και χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργούνται μεγάλα συσσωματώματα, λόγω της φύσης των ακραίων ομάδων και της δημιουργίας των δεσμών υδρογόνου.

ABSTRACT

Three different series of very low molecular weight ω -functionalized homopolymers PS-OH and diblock copolymers PS-b-PI-OH and PI-b-PS-OH were synthesized by living anionic polymerization techniques. Samples of different molecular weights, and/or compositions where obtain. Through the end-hydroxyl group the functional unit 2-ureido-4-pyrimidone (UPy) was introduced in each oligomer. The UPy group is strongly dimerized in a self-complementary array of four cooperative hydrogen bonds. Each one of these series is composed from the non functionalized copolymer, and the corresponding HO and the UPy-end functionalized samples. All these polymers are well defined materials with narrow molecular weight distribution and high homogeneity composition.

This new class of supramolecular, non-covalent polymers (in this case with hydrogen bonds) is promising as their properties can be manipulated upon changing the eternal conditions (temprature, solvent, shear forces and concentration). The solution properties were studied by dynamic light scattering (DLS), while the solid state properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric (TGA) analysis and reology. The hydrogen bonds dissociate in dilute solutions, polar solvents and/or high temperatures. In high concentrations, apolar solvents and/or low temperatures they form aggregates.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής αυτής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς τη πολύτιμη υποστήριξη του επιβλέποντα μου, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας, κ. Μαρίνο Πιτσικάλη. Του εκφράζω ένα βαθύ ευχαριστώ για όλη τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου προσέφερε, καθώς και για την άριστη μεταξύ μας συνεργασία.

Χρωστάω, επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Γιώργο Σακελλαρίου, Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας, για τον πολύτιμο χρόνο που διέθεσε για να μου δώσει σημαντικά στοιχεία και εξηγήσεις πάνω στο θέμα, αλλά και για την προθυμία του και τη βοήθεια, που ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει.

Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητη του Τμήματος κ. Ερμόλαο Ιατρού για τις γνώσεις που μου χάρισε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές τους».

Στον Καθηγητή του Τμήματος Επίστήμης και Τεχνολογίας Υλικών και μέλος ΔΕΠ του ΙΗΔΛ-ΙΤΕ, στο Ηράκλειο Κρήτη, κ. Δημήτρη Βλασσόπουλο, αλλά και στον Καθηγητή του τμήματος Χημείας στο Πανεπιστήμιο Κρήτης, κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο, αξίζουν ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθειά τους.

Ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας για την άριστη συνεργασία μας. Όλοι τους, ανεξαιρέτως, με βοήθησαν πολύ, στην κατανόηση του αντικειμένου αλλά μου έδωσαν και την ηθική υποστήριξή τους.

Τέλος ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους από το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας για τις γνώσεις που μου χάρισαν, και ιδιαίτερα τον Salvatore Constanzo, ο οποίος εκπονεί την διατριβή του στο ΙΤΕ και με βοήθησε να διεξάγουμε τα πειράματα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡ	ΟΛΟ	ΟΓΟΣ	23
EIΣ	ΈΑΓΩ	ΣΓΗ	24
ΘΕ	ΩΡΙ	ΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
1	۸N	ΙΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ	27
1	.1	Ανιοντικός πολυμερισμός μονομερών	27
1	.2	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμα	ó 31
1	.3	Σύνθεση ακροδραστικών πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό	33
2	MA	ΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΣΩ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΔΕΣΝ	IΩN
YΔ	ΡΟΓ	ΟΝΟΥ	34
2	.1	Εισαγωγή	34
2	2.2	Μη ομοιοπολικοί δεσμοί	36
2	.3	Ισχύς δεσμών υδρογόνου	38
2 U	2.4 Ιδρο	Σταθερές διμερισμού συστημάτων που συμμετέχουν πολλοί δεα γόνου	τμοί 42
2	2.5	Μελέτη της ένωσης 2–ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνη (UPy)	47
2	2.6	Υπερμοριακά πολυμερή με ακραία ομάδα την UPy	51
3	м	ΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ	56

3.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) 56

3.2 Φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (Matrix

Assis Mal I	ted ד ור	Laser D	esorption/	Ionization-	Time	Flight	Mass	Spectroscopy,
3 3	י -וכ תוח		Ιανινητικός	Συντονισμό		R)		62
3.4		αυικό σκ				(x)		66
0.4 0.5								70
3.5	13⊖ 13			υσης				72
3.5).1 	Εισαγωγ	/ŋ	· -·	,			72
3.5	o.2	Διαφοριι	κη Θερμιός	ομετρια Σαρι	υσης (DSC)		73
3.5	5.3	Θερμοσ	ταθμική Αν	άλυση (TGA	A)			77
3.6	Ρεσ	ολογία						79
ΠΕΙΡΑ	MAT	IKO MEF	ΡΟΣ					86
4 ΣΥ	'NΘE	ΣΗ ΚΑΙ Σ	ХАРАКТН	ΡΙΣΜΟΣ				87
4.1	Γρα	ιμμή υψη	λού κενού					87
4.2	Kα	θαρισμός	διαλυτών					90
4.2	2.1	Τετραϋδ	ροφουράνι	0				90
4.2	2.2	Βενζόλια)					91
4.2	2.3	Εξάνιο						91
4.2	2.4	Χλωροφ	όρμιο					92
4.2	2.5	Μεθανόλ	\ η					92
4.3	Kα	θαρισμός	μονομερώ	v				93
4.3	8.1	Στυρένια)					93
4.3	3.2	Ισοπρέν	10					94
4.3	3.3	Αιθυλενα	οξείδιο					94
4.4	Πα	οασκευή	απαρχητή					95
4.5	Πα	οασκευή ΄	πολυμερώ	v				98
4.5	5.1	Σύνθεση	ι των ομοπ	ολυμερών Ρ	PS-OH			98

4.	5.2	Σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PI-OH	102
4.	5.3	Σύνθεση των συμπολυμερών PI-b-PS-OH	104
4.8	5.4	Καθαρισμός των πολυμερών	105
4.6	Avć	άκτηση του πολυμερούς	106
4.7	Σύν	/θεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (UPy)	107
4.8	Аvт	ίδραση σύνθεσης της 2–ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνης	108
4.9	Мо	ριακός χαρακτηρισμός πολυμερών	109
4.9	9.1	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)	109
4.9	9.2	Φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσ	κευή
ατ	τοπρ	οσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθού	μενη
ατ	τό μή	τρα (MALDI-TOFMS)	110
4.9	9.3	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)	110
4.9	9.4	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	110
4.9	9.5	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	111
4.9	9.6	Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	112
4.9	9.7	Ρεολογία	112
5 AI	ΤΟΤΙ	ΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	113
5.1	Συ\	/θεση πολυμερών	113
5.1	1.1	Σύνθεση ομοπολυμερών στυρενίου με ακραία υδροξυλομάδα	PS-
Oł	H		113
5.′	1.2	Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ακραία υδροξυλοι	ιάδα
PS	S-b-P	I-OH	116
5.´	1.3 ⊾ Da	Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ακραία υδροξυλοι	μάδα
PI [,]	-0-P3		120
5.2 συμτ	Υπα τολυ	ολογισμός της κατά βάρος αναλογίας των συστάδων μερών	των 125
5.3	Σύ\	/θεση της 2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνης (UPy)	127

	5.4	Avt	ίδραση της υδροξυλομάδας των πολυμερών με την ομάδα UP	у
				130
	5.5	Мо	ριακός χαρακτηρισμός ακροδραστικών πολυμερών	131
	5.5	5.1	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	131
	5.5	5.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	140
	5.5	5.3	Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)	145
	5.5	5.4	Ρεολογία	149
6	Σγ	′МПЕ	ΕΡΑΣΜΑΤΑ	159
7	ΠΑ	APAF	PTHMA	162
	Φασι	ματον	γραφήματα Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	162
	Διαγρ	οάμμ	ατα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)	168
	Acou	ͷδον	οσφήματα Διαφορικής Θεριμδρικτρίας Σάρωσης (DSC)	193

Θερμιδογραφήματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)
Διαγράμματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης
186

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Στάδιο έναρξης και διάδοσης του ανιοντικού πολυμερισμού.	28
Σχήμα 1.2: Πιθανές μικροδομές πολυισοπρενίου.	31
Σχήμα 1.3: Αντίδραση εισαγωγής υδροξυλομάδας σε «ζωντανό» μακροανιά	óv.
	33
Σχήμα 2.1: Παραδείγματα δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ	
ενός ατόμου υδρογόνου, του δότη, με φαινομενικό φορτίο δ+ και ενός	
δέκτη με φιανομενικό φορτίο δ	39
Σχήμα 2.2: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμού υδρογόνου. Ενώ ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου είναι ο ίδιος,	iς
διαφέρουν ως προς τις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσει	ς
των κέντρων σύνδεσης (δότες και δέκτες υδρογόνου).	44
Σχήμα 2.3: Δευτεροταγείς αλληλεπιδράσεις συστήματος που δημιουργεί	
τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Διατάξεις DADA και DDAA.	46
Σχήμα 2.4: Σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης.	47
Σχήμα 2.5: Ισορροπία μεταξύ ταυτομερικών μορφών και διμερών της 2-	
ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης.	48
Σχήμα 2.6: Υπερμοριακά πολυμερή και εξάρτησή τους από το χημικό τους περιβάλλον.	52
Σχήμα 2.7: Αποπολυμερισμός υπερμοριακού πολυμερούς με προσθήκη	
μονοδραστικού παρεμποδιστή.	54
Σχήμα 3.1: Θερμιδογράφημα του DSC στο οποίο απεικονίζονται	
διαφορετικού τύπου θερμικές μεταπτώσεις.	73
Σχήμα 3.2: Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.	77
Σχήμα 3.3: Τυπικό διάγραμμα των μέτρων αποθήκευσης (G') απωλειών (G)")
για ένα πολυμερικό τήγμα.	84
Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού κενού.	88
Σχήμα 4.2: Αντλία διαχύσεως υδραργύρου.	89
Σχήμα 4.3: Ειδικές αμπούλες για τον καθαρισμό μεθανόλης.	92

Σχήμα 4.4: Βαθμονομημένες αμπούλες για τον καθαρισμό μονομερών.	93
Σχήμα 4.5: Συσκευή σύνθεσης απαρχητή sec-BuLi.	96
Σχήμα 4.6: Διάταξη απόσταξης διαλύτη (εξανίου) από το τμήμα καθαρισμ	IOÚ
στον κύριο αντιδραστήρα παρασκευής του απαρχητή.	97
Σχήμα 4.7: Αντιδραστήρας πολυμερισμού του ακροδραστικού	
ομοπολυμερούς PS-OH.	98
Σχήμα 4.8: Απόσταξη του διαλύτη στην κύρια φιάλη πολυμερισμού από τ	0
τμήμα καθαρισμού της συσκευής, μετά την ολοκλήρωση της διαδικαα	τίας
του πλυσίματος του αντιδραστήρα πολυμερισμού.	100
Σχήμα 4.9: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του PS-OH.	101
Σχήμα 4.10: Αντιδραστήρας πολυμερισμού του συμπολυμερούς PS-b-PI	-OH.
	102
Σχήμα 4.11: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του συμπολυμερούς	PS-
b-PI-OH.	103
Σχήμα 4.12: Συσκευή πολυμερισμού του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH.	104
Σχήμα 4.13: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του συμπολυμερούς	PI-
PS-OH συμπολυμερούς.	105
Σχήμα 4.14: Αντίδραση της υδροξυλομάδας των συμπολυμερών με τη 2-	
ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη.	108
Σχήμα 5.1: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών ομοπολυμερών PS	5-
OH.	113
Σχήμα 5.2: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθ) ών
για τα ακροδραστικά ομοπολυμερή PS-OH.	115
Σχήμα 5.3: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού	
ομοπολυμερούς PS-OH(738).	116
Σχήμα 5.4: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών δισυσταδικών	
συμπολυμερών PS-b-PI-OH.	117
Σχήμα 5.5: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθ	Эώv
για τα δισυσταδικά συμπολυμερές PS-b-PI.	119
Σχήμα 5.6: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού	
συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(1830).	120
Σχήμα 5.7: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών δισυσταδικών	
συμπολυμερών PI-b-PS-OH.	121

Σχήμα 5.8: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθ	ώv
για τα δισυσταδικά συμπολυμερές PI-b-PS.	123
Σχήμα 5.9: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού	
συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1340).	124
Σχήμα 5.10: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1340) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCl</i> ₃).	126
Σχήμα 5.11: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης σε <i>CDCI</i> ₃ .	128
Σχήμα 5.12: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της 2-ουρεϊδο-4-	
πυριμιδινόνης (UPy).	129
Σχήμα 5.13: Φάσμα ¹ Η-NMR του ακροδραστικού συμπολυμερούς PI-b-PS	S-
UPy σε <i>CDCI</i> ₃ .	131
Σχήμα 5.14: Συνάρτηση συσχετισμού του PS-UPy(738) σε T=30°C και σε	
γωνία 45°.	134
Σχήμα 5.15: Δομή που μπορεί να δημιουργούν τα ολιγομερή με ακραία	
ομάδα την UPy, σε διαλύτη τολουόλιο.	136
Σχήμα 5.16: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1 ^{ου} πληθυσμού του	ı Pl-
b-PS-UPy(1340) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° ι	και
150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η	
υδροδυναμική ακτίνα.	137
Σχήμα 5.17: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 2 ^{ου} πληθυσμού του	ı Pl-
b-PS-UPy(1340) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° ι	και
150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η	
υδροδυναμική ακτίνα.	137
Σχήμα 5.18: Θερμιδογραφήματα για τα ομοπολυμερή του PS με ακραίες	
ομάδες –ΟΗ και –UPy.	142
Σχήμα 5.19: Θερμιδογραφήματα για του συμπολυμερούς PS-b-PI σε όλα	тα
στάδια της προετοιμασίας του.	143
Σχήμα 5.20: Θερμιδογραφήματα για τα διδυσταδικά συμπολυμερή PS-b-F	ין א
ακραίες ομάδες –ΟΗ και –UPy.	144
Σχήμα 5.21: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης ακροδραστικών PS.	147
Σχήμα 5.22: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του διδραστικού	
συμπολυμερούς PS-b-PI 1830 σε όλα τα στάδια της σύνθεσης του	
πολυμερούς.	148
Σχήμα 5.23: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-UPy(738) στους T=40°C.	151

Σχήμα 5.24: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-UPy(507) στους T=50°C.	151
Σχήμα 5.25: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-OH(738) στους T=50°C.	152
Σχήμα 5.26: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-OH(507) στους T=50°C.	152
Σχήμα 5.27: Strain sweep tests στο PS-UPy(738).	153
Σχήμα 5.28: Mastercurve του PS-OH (507) σε T_{ref} =20°C.	154
Σχήμα 5.29: Mastercurve του PS-OH(738) σε T _{ref} = 50°C.	155
Σχήμα 5.30: Mastercurve του PS-UPy(507) σε T _{ref} =50°C.	155
Σχήμα 5.31: Mastercurve του PS-UPy(738) σε T _{ref} =30°C.	156
Σχήμα 5.32: Παράγοντας μετατόπισης των PS-OH(507) και PS-UPy(507)	σε
T _{ref} =40°C.	157
Σχήμα 5.33: Παράγοντας μετατόπισης των PS-OH(738) και PS-UPy(738).	158
Σχήμα 7.1: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-OH(507) σε διαλύτη	
δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	162
Σχήμα 7.2: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-UPy(507) σε διαλύτη	
δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	163
Σχήμα 7.3: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-OH(738) σε διαλύτη	
δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	164
Σχήμα 7.4: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-UPy(738) σε διαλύτη	
δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	164
Σχήμα 7.5: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(765) σε διαλ	\ύτη
δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	165
Σχήμα 7.6: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-UPy(765) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	165
Σχήμα 7.7: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(1830) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	166
Σχήμα 7.8: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-UPy(1830) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	166
Σχήμα 7.9: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1940) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	167
Σχήμα 7.10: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-UPy(1940) σε	
διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (<i>CDCI</i> ₃).	167
Σχήμα 7.11: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1 ^{ου} και 2 ^{ου} πληθυσμ	JOÚ

60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

- Σχήμα 7.12: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του PS-UPy(738, C=11.35g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.
 Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.13: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.14: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 30 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.15: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 40 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.16: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 50 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.17: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(765, C=10.65g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.18: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(1830, C=9.91g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.19: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(1830, C=5.05g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

- Σχήμα 7.20: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-OH(1340, C=22.5g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.
- Σχήμα 7.21: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-OH(1340, C=13.83g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Σχήμα 7.22: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-OH(1340, C=8.76g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Σχήμα 7.23: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-UPy(1340, C=18.87g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Σχήμα 7.24: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-UPy(1340, C=11.61g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Σχήμα 7.25: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-UPy(1940, C=11.11g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Σχήμα 7.26: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI με ακραία ομάδα την-OH. 183

Σχήμα 7.27: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI(765) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy. 183

Σχήμα 7.28: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI(1830) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy. 184

Σχήμα 7.29: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI με ακραία ομάδα την -UPy. 184

Σχήμα 7.30: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PI-b-PS με ακραία ομάδα την -OH.

Σχήμα 7.31: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PI-b-F	'S με
ακραία ομάδα την -UPy.	185
Σχήμα 7.32: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης ακροδραστικού	
PS(507) με ακραίες ομάδες τις -ΟΗ και -UPy.	186
Σχήμα 7.33: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-UPy.	187
Σχήμα 7.34: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-b-PI-OH.	188
Σχήμα 7.35: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού	
συμπολυμερούς PS-b-PI(765) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.	189
Σχήμα 7.36: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού	
συμπολυμερούς PS-b-PI(1830) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.	190
Σχήμα 7.37: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-b-PI-UPy.	191
Σχήμα 7.38: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PI-b-PS-OH.	192
Σχήμα 7.39: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού	
συμπολυμερούς PI-b-PS(1340) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.	193
Σχήμα 7.40: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού	
συμπολυμερούς PI-b-PS(1940) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.	194
Σχήμα 7.41: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PI-b-PS-UPy.	195

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Τυπικά μήκη δεσμών υδρογόνου.	39
Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά ομοπολυμερών PS-OH.	114
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών PS-b-PI-OH.	118
Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών PI-b-PS-OH.	122
Πίνακας 5.4: Μοριακά χαρακτηριστικά των ακροδραστικών συμπολυμερώ	V
από φασματοσκοπία ¹ Η-ΝΜR και χρωματογραφία αποκελεισμού	
μεγεθών (SEC).	127
Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικές κορυφές των πρωτονίων της2-ουρεϊδο-	
4πυριμιδινόνης (UPy).	128
Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα DLS για τα πολυμερή με ακραία ομάδα την –	
Upy, σε διαλύτη τολουόλιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε	
θερμοκρασία 20 °C και σε γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.	133
Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα DLS για τα πολυμερή με ακραία ομάδα –OH,	σε
διαλύτη τολουόλιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία	x 20
°C και σε γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.	138
Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα DLS για το PS-UPy(738), σε διαλύτη τολουόλ	\IO.
Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 20 °C, 30 °C, 40 '	°C
και 50 °C, και σε γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.	139
Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).	141
Πίνακας 5.10: Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).	146
Πίνακας 5.11: Ακροδραστικά δείγαμτα πολυστυρενίου για ρεολογία.	149
Πίνακας 5.12: Σταθερές της εξίσωσης WLF.	158

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Н εργασία εκπονήθηκε παρούσα ερευνητική στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας TOU Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

Η εργασία υποβλήθηκε στο Τμήμα Χημείας για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Τα πειράματα σύνθεσης των ομοπολυμερών και συμπολυμερών εκτελέστηκαν στις γραμμές υψηλού κενού και τις συσκευές ανιοντικού πολυμερισμού του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας. Η λήψη των φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πραγματοποιήθηκε στα Εργαστήρια Οργανικής και Ανόργανης Χημείας του Τμήματος, ενώ η λήψη των γραφημάτων της φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα, πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Τέλος οι ρεολογικές μετρήσεις έλαβαν χώρα στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηρακλείου Κρήτης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα υπερμοριακά πολυμερή είναι αλυσίδες μορίων που συνδέονται αντιστρεπτά μέσω διαμοριακών, μŋ ομοιοπολικών δεσμών. Н αντιστρεψιμότητα τους αυτή τους δίνει τη δυνατότητα να αλλάζουν ιδιότητες ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, συγκέντρωση, διαλύτης). Σε χαμηλές θερμοκρασίες, πυκνά διαλύματα και μη πολικούς διαλύτες οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μορίων διπλάσιου ή και πολλαπλάσιου μοριακού βάρους συγκριτικά με αυτά των αρχικών πολυμερών, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες αραιά διαλύματα και πολικούς διαλύτες, οι δεσμοί υδρογόνου σπάνε. Καταλαβαίνουμε, επομένως, ότι έχουν τη συμπεριφορά θερμοπλαστικών ελαστομερών.

Στην παρούσα εργασία οι δεσμοί υδρογόνου χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση ομοπολυμερών και συμπολυμερών, η οποία βασίζεται στη σχέση «κλειδί-κλειδαριά» που προτάθηκε από τον Emil Fischer το 1976^[37]. Ως αρχικές ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν ακροδραστικά ομοπολυμερή PS-OH και δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-OH και PI-b-PS-OH, μοριακού βάρους μικρότεορου των 10,000g/mol, που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού. Στα ολιγομερή αυτά προσαρμόζεται μέσω της ομάδας υδροξυλίου η δραστική ομάδα 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη (UPy), η

Η σύνθεση μικρών μοριακών βαρών έγινε ώστε να πραγματοποιηθεί μετέπειτα μοντελοποίηση των συγκεκριμένων ολιγομερών. Στην εργασία αυτή εκτός της σύνθεσης των πολυμερών αυτών, έγινε και εκτεταμένως χαρακτηρισμός τους, για την κατανόηση της δομής που δημιουργούν αυτά τα υπερμόρια σε διαλύματα (DLS) αλλά και σε τήγματα, για τις μηχανικές τους ιδιότητες, με τη βοήθεια της ρεολογίας.

Όπως προαναφέρθηκε, η χημεία χαρακτηρίζεται από έντονη "ελαστικότητα". Παρατηρεί τα φαινόμενα και βρίσκει τρόπους να επεμβαίνει σε αυτά. Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται το πεδίο της υπερμοριακής χημείας, το οποίο μας προϊδεάζει για το σχηματισμό δυναμικών συστημάτων με ιδιότητες που θα καθορίζονται τόσο από τα αρχικά μακρομόρια όσο και από το χημικό τους περιβάλλον.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

1.1 Ανιοντικός πολυμερισμός μονομερών

Ο έλεγχος της μακρομοριακής δομής έχει αποκτήσει εξαιρετικό ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον αυτό προέρχεται αφενός μεν από τη διερεύνηση των σχέσεων που συνδέουν τη μακρομοριακή δομή και τις ιδιότητες των πολυμερών, σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση, αφετέρου δε από τη συνειδητοποίηση, ότι η αλλαγή της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με νέες φυσικοχημικές ή και μηχανικές ιδιότητες^[1].

Η πορεία για τη σύνθεση ενός πολυμερούς με αλυσωτό πολυμερισμό έχει συνήθως τρία στάδια. Το στάδιο της έναρξης, όπου ο απαρχητής συμπλέκεται με την πρώτη μονομερική μονάδα, το στάδιο της διάδοσης, στο οποίο προστίθενται διαδοχικά μονομερή στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα του πολυμερούς και τέλος τον τερματισμό του πολυμερούς. Η κύρια διαφορά του ανιοντικού πολυμερισμού, που τον κάνει να ξεχωρίζει από τους άλλους είναι η απουσία, υπό κατάλληλες συνθήκες, αυτόματου τερματισμού (Σχήμα 1.1), γεγονός που τον έχει χαρακτηρίσει και ως «ζωντανό» πολυμερισμό. Ο πολυμερισμός^[2] αυτός πραγματοποιείται με οργανολιθιακούς απαρχητές και βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη σύνθεση πρότυπων πολυμερών.



Σχήμα 1.1: Στάδιο έναρξης και διάδοσης του ανιοντικού πολυμερισμού.

Η μέθοδος αυτή είναι πάρα πολύ ευαίσθητη στην παρουσία συστατικών του αέρα (O₂, CO₂, υγρασία), γιατι μπορούν να προκαλέσουν τερματισμό των μακροανιόντων. Αυτό αποφεύγεται με τη χρήση της τεχνικής του υψηλού κενού^[3]. Ένα ακόμα πρόβλημα του ανιοντικού πολυμερισμού είναι η εξάρτησή του και από άλλους παράγοντες, όπως είναι το είδος και η ποιότητα του διαλύτη, η παρουσία προσμίξεων στα αντιδραστήρια και η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός.

Η έλλειψη των αντιδράσεων τερματισμού αποτελεί και το κυριότερο πλεονέκτημα του πολυμερισμού αυτού, και λόγω αυτού μπορεί να χαρακτηριστεί ως «ζωντανός πολυμερισμός»^[2], γεγονός που παρέχει τη δυνατότητα πλήρους ελέγχου των προϊόντων, ως προς το μοριακό βάρος αλλά και την κατανομή μοριακών βαρών. Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών καθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή, σύμφωνα με τη σχέση:

$$\overline{M}_{n} = \frac{g \mu o v o \mu \varepsilon \rho o \dot{v} \varsigma}{moles \, \alpha \pi \alpha \rho \chi \eta \tau \dot{\eta}}$$
(1.1)

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών ($I = \overline{M_w} / \overline{M_n} < 1,1$) εξασφαλίζει την ομοιογένεια των μακρομορίων που συντίθενται με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού και διασφαλίζεται από την επιλογή του συστήματος διαλύτη, μονομερούς και απαρχητή, στο οποίο η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού

πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσής του. Αυτό συνεπάγεται ότι όλα τα μόρια απαρχητή ουσιαστικά θα ξεκινάνε ταυτόχρονα τον πολυμερισμό του και ότι ο ίδιος αριθμός μονομερικών μονάδων θα προστίθεται πάντα σε κάθε αναπτυσσόμενη αλυσίδα.

Τα μονομερή που πολυμερίζονται ανιοντικά είναι εκείνα, τα οποία μπορούν να σχηματίζουν σταθερά καρβανιόντα. Είναι δυνατόν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: βινυλικού τύπου, διενικού τύπου και κυκλικά μονομερή. Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται ολεφίνες με υποκαταστάτες που σταθεροποιούν αρνητικά φορτία, όπως είναι το στυρένιο, τα παράγωγα του στυρενίου^[4-8] και οι μεθακρυλικοί εστέρες^[9-12]. Στα μονομερή της δεύτερης κατηγορίας ανήκουν το ισοπρένιο^[13] και το βουταδιένιο^[14-15], ενώ από τα κυκλικά μονομερή, το αιθυλενοξείδιο^[16], το οποίο ήταν και ένα από τα πρώτα μονομερή που πολυμερίστηκαν ανιοντικά.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιούνται ως απαρχητές αλκυλολιθιακές ενώσεις, οι οποίες μπορούν να παρασκευασθούν με αντίδραση του καταλλήλου αλκυλοχλωριδίου με *Li*. Ο δεσμός *C–Li* συνδυάζει ιδιότητες ομοιοπολικού και ετεροπολικού χαρακτήρα. Ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού αυτού είναι, πιθανότατα, υπεύθυνος για την υψηλή διαλυτότητα των οργανολιθιακών ενώσεων σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες, οι οποίοι ευνοούν την ισχυρή συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών. Τα συσσωματώματα αυτα βρίσκονται σε ισορροπία με τη μη συσσωματωμένη μορφή τους^[17-18], η οποία και ευθύνεται για την έναρξη του πολυμερισμού.

Τόσο ο βαθμός συσσωμάτωσης όσο και η θέση ισορροπίας εξαρτώνται από τη φύση του διαλύτη και τη δομή της οργανολιθιακής ένωσης. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του οργανολιθιακού απαρχητή τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστικότητά του. Η σειρά δραστικότητας διάφορων οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό των διενίων, σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες (σε παρένθεση δίνεται ο βαθμός συσσωμάτωσής τους), είναι η παρακάτω^[17].

*CH*₃*Li* (2) > *sec* -*BuLi* (4) > *i*-*PrLi* (4-6) > *t*-*BuLi* (4) > *n*-*BuLi* (6)

(1.2)

Όμως, συσσωματώματα σχηματίζουν και τα μακροανιόντα κατά το στάδιο της διάδοσης. Ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε αρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες υπολογίστηκε ίσος με δύο. Αυτό σημαίνει ότι κατά το στάδιο της διάδοσης παρατηρείται ισορροπία μεταξύ των ελεύθερων και συσσωματωμένων αναπτυσσόμενων αλυσίδων.

$(PS^{-}Li^{+})_{2} \rightleftharpoons 2(PS^{-}Li^{+})$	(1.3)
Συσσωματωμένες Μη συσσωματωμένες αλυσίδες αλυσίδες	(1.3

Η διάδοση του πολυμερισμού γίνεται μόνο από τα ελεύθερα μακρομόρια και όχι από τα συσσωματωμένα. Για το λόγο αυτό και η παρατηρούμενη ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη τόσο της συγκέντρωσης TOU μονομερούς όσο και της συγκέντρωσης των μακροανιόντων. Ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυισοπρενυλολιθίου είναι τέσσερα με έξι.

Η πολικότητα του διαλύτη που χρησιμοποιείται στον πολυμερισμό έχει άμεση επίδραση στη συσσωμάτωση, στις ταχύτητες έναρξης και διάδοσης του πολυμερισμού, αλλά και στη μικροδομή των προϊόντων, κυρίως των διενίων.

Η προσθήκη πολικών μέσων κατά τον πολυμερισμό μειώνει τόσο το βαθμό συσσωμάτωσης του οργανολιθιακού απαρχητή όσο και των μακρομορίων. Η διαφορά αυτή είναι φανερή από το βαθμό συσσωμάτωσης που έχει το πολυστυρολίθιο σε διαλύτη τετραυδροφουράνιο, που βρέθηκε ότι είναι ίσος με ένα αντί για δύο, που είναι στους μη πολικούς διαλύτες. Το αποτέλεσμα της προσθήκης μικρής ποσότητας πολικού συστατικού είναι η μετακίνηση της ισορροπίας περισσότερο προς τις ελεύθερες αλυσίδες παρά στις συσσωματωμένες. Το μειονέκτημα στη χρήση πολικών διαλυτών είναι ότι αλλάζουν την μικροδομή των διενίων, μειώνοντας το ποσοστό της 1,4 μικροδομής.

Τα 1,3-διένια μπορούν κατά τον πολυμερισμό τους να σχηματίσουν διάφορες μικροδομές. Ένα τέτοιο διένιο είναι το ισοπρένιο, το οποίο έχει τη δυνατότητα σχηματισμού τεσσάρων διαφορετικών μικροδομών, όπως φαινεται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Πιθανές μικροδομές πολυισοπρενίου.

Έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με την αλλαγή της μικροδομής των πολυδιενίων ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται σε έναν πολυμερισμό. Έτσι βρέθηκε ότι σε μη πολικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο, και πάντα με τη χρησιμοποίηση του ίδιου οργανολιθιακού απαρχητή, προκύπτουν πολυδιένια με υψηλό ποσοστό 1,4 μικροδομής (>90%). Αντιθέτως με την προσθήκη μικρής ποσότητας πολικού διαλύτη στο διάλυμα του πολυμερισμού, όπως το τετραϋδροφουράνιο, το ποσοστό της 1,2 και 3,4 μικροδομής αυξάνεται δραστικά και φτάνει το 60%. Γενικά, είναι επιθυμητή η 1,4 μικροδομή γιατί τα παραγόμενα πολυδιένια χαρακτηρίζονται από καλές ελαστομερικές ιδιότητες.

1.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι μία από τις κυριότερες μεθόδους για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε αυτόν τον πολυμερισμό λείπει το στάδιο του τερματισμού, το οποίο επιτρέπει την διαδοχική προσθήκη ενός δεύτερου μονομερούς σε διάλυμα που περιέχει ζωντανά μακροανιόντα, δηλαδή μακρομοριακές αλυσίδες που διαθέτουν δραστικές οργανομεταλλικές ομάδες στο άκρο τους και οι οποίες έχουν προκύψει από τον ομοπολυμερισμό του πρώτου μονομερούς. Το ρόλο του απαρχητή για το δεύτερο μονομερές παίζει το καρβανιόν του πρώτου. Θα πρέπει, όμως, η σειρά προσθήκης των μονομερών να γίνεται με βάση τις σχετικές δραστικότητές τους, ώστε να εξασφαλιστεί μικρή κατανομή μοριακών βαρών και για τη δεύτερη συστάδα. Έτσι, η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς από το μακροανιόν του πρώτου, πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού της δεύτερης συστάδας.

Η σειρά της προσθήκης των μονομερών κατά την διάρκεια του πολυμερισμού έχει μεγάλη σημασία, λόγω των παραπάνω. Η διαφοροποίηση στη σειρά προσθήκης των μονομερών και τι μπορεί να δημιουργήσει αυτό μπορεί να φανεί στον πολυμερισμό PS-b-PI και στο αντίστροφο. Όταν ο πολυμερισμός ξεκινάει με το ισοπρένιο ως μονομερές, σε μη πολικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο, το στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού του στυρενίου από το πολυισοπρενυλολίθιο είναι πιο αργό από την ταχύτητα διάδοσής του. Σαν αποτέλεσμα, η κατανομή μοριακών βαρών είναι ευρεία για την δεύτερη συστάδα του πολυστυρενίου, όταν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Για την αποφυγή αυτής της μεγάλης κατανομής βοηθάει η προσθήκη μικρής ποσότητας πολικού συστατικού, παράδειγμα όπως για TOU τετραϋδροφουρανίου, το οποίο καταστρέφει τα συσσωματώματα του πολυισοπρενυλολιθίου και κάνει ταχύτερη την έναρξη του πολυμερισμού του στυρενίου. Για την αποφυγή της μικροδομής του πολυισοπρενίου, η προσθήκη του πολικού συστατικού πρέπει να γίνει μετά τον πολυμερισμό του ισοπρενίου. Στην αντίθετη περίπτωση η ταχύτητα έναρξης του ισοπρενίου από το πολυστυρολίθιο είναι υψηλή και σε μη πολικούς διαλύτες.

1.3 Σύνθεση ακροδραστικών πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό

Ο ανιοντικός πολυμερισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη σύνθεση πολυμερών με δραστικές ομάδες στα άκρα τους. Παραδείγματα τέτοιων ομάδων είναι οι υδροξυλομάδες, οι καρβονυλικές ομάδες και οι αμινομάδες. Έτσι μπορούν να παρασκευαστούν τόσο μονοδραστικά όσο και τηλεχηλικά πολυμερή. Η προσθήκη της δραστικής ομάδας γίνεται είτε μέσω του απαρχητή, όπου είναι προσαρμοσμένη και προστατεύεται από προστατευτική ομάδα, είτε με κατάλληλο αντιδραστήριο τερματισμού.

Η εισαγωγή υδροξυλομάδας στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας, το οποίο είναι αυτό που θα παρουσιαστεί στην παρούσα εργασία, γίνεται με αντίδραση του μακροανιόντος με αντισταθμιστικό μέταλλο *Li* με αιθυλενοξείδιο σε διαλύτη βενζόλιο, όπου μόνο μια ομάδα αιθυλενοξειδίου προστίθεται στο άκρο της αλυσίδας^[19-20] και στη συνέχεια με σολβόλυση παρασκευάζεται το επιθυμητό πολυμερές. Στη συνέχεια, με όξινη υδρόλυση (π.χ. όξινη *MeOH*) παρασκευάζεται το επιθυμητό ακροδραστικό πολυμερές, ενώ ο πολυμερισμός τερματίζεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3: Αντίδραση εισαγωγής υδροξυλομάδας σε «ζωντανό» μακροανιόν.

2 ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΣΩ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΔΕΣΜΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

2.1 Εισαγωγή

Η συνήθης σύνθεση μακρομορίων συμπεριλαμβάνει είτε σταδιακό είτε αλυσσωτό πολυμερισμό, ώστε να σχηματιστούν επαναλαμβανόμενες μονάδες που ενώνονται με μη αντιστρέψιμους σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα μεγάλα μοριακά βάρη των εν λόγω μη αντιστρεπτών συστημάτων βελτιστοποιούν τις φυσικές ιδιότητες και την βιομηχανική τους χρησιμότητα. Ωστόσο, καθώς το μοριακό βάρος αυξάνεται, το ιξώδες του πολυμερικού τήγματος αυξάνεται σύμφωνα με την σχέση $\eta \sim \overline{M_w^{3.4}}$. Η αύξηση αυτή όμως του ιξώδους δημιουργεί προβλήματα στη βιομηχανική παραγωγή, διότι τα δείγματα πλέον δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς διαλύτη, και αυτό κάνει τις ιδιότητες τους να αλλάζουν. Παρόλο που τα μεγάλα μοριακά βάρη είναι απαραίτητα για την παρατήρηση συγκεκριμένων φυσικών ιδιοτήτων, το αυξημένο ιξώδες του τήγματος καθιστά όλο και πιο δύσκολη την επεξεργασία τους καθώς αυξάνεται το μοριακό τους βάρος. Θερμοαναστρέψιμα πολυμερή παρουσιάζουν μία πιθανή λύση σε αυτό το δίλημμα. Ιδανικά, σε συνήθεις θερμοκρασίες, μέχρι 150 °C, η αντιστρεπτή αλληλεπίδραση παραμένη σταθερή, αλλά για τήγματα που η επεξεργασία τους πρέπει να γίνει σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπως οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια που η θερμοκρασία που χρειάζονται είναι 275°C, η αλληλεπίδραση είναι ασταθής, δηλαδή προκαλείται διάσπαση του πολυμερούς, οδηγώντας το σε χαμηλού μοριακού βάρους ολιγομερή. Σε αυτή την εξιδικευμένη περίπτωση, το μακρομόριο μπορεί να έχει τόσο τις επιθυμιτές φυσικές ιδιότητες που προέρχονται από το υψηλό μοριακό βάρος του πολυμερούς, αλλά και το χαμηλό ιξώδες κατά την επεξεργασία του και την παραγωγή του. Διάφορα συστήματα είναι επί του παρόντος υπό μελέτη, ώστε να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις σε αυτές μη αντιστρέψιμες συνθετικές οδούς, τις συμπεριλαμβανομένων δεσμών υδρογόνου, ιοντικών των των

αλληλεπιδράσεων, αλλά και συστημάτων που είναι ευαίσθητα στο φως και το pH. Η χρήση των δεσμών υδρογόνου στη σύνθεση πολυμερών θα αναπτυχθεί λεπτομερώς στη συνέχεια.

Η ιδέα της υπερμοριακής χημείας εμφανίστηκε πρώτη φορά από τον Lehn το 1973, όταν ο ίδιος την εξέφρασε ως «η χημεία πέρα από το μόριο», και περιγράφει τα υψηλής πολυπλοκότητας μόρια, που προκύπτουν από την σύνδεση δύο η περισσοτέρων ειδών διαμοριακών δυνάμεων^[22-23]. Το ενδιαφέρον του Lehn για την υπερμοριακή χημεία ξεκίνησε με την πολύπλοκη χημεία αλκαλικών κατιόντων, και πλέον παρέχει την βάση για ένα ευρύ φάσμα στην έρευνα της υπερμοριακής χημείας.

Τα τελευταία χρόνια, οι αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου έχουν μελετηθεί πολύ λόγω της αντιστρέψιμης φύσης τους και λόγω της δυσκολίας σύνθεσης πολυμερικών συστημάτων που έχουν τη δυνατότητα να αναπτύξουν αυτές τις αλληλεπιδράσεις^[24-30]. Αυτά τα συστήματα πολυμερών είναι διατάξεις μονομερικών μονάδων, οι οποίες συγκρατούνται με αντιστρεπτές και προσανατολισμένες δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις με αποτέλεσμα να έχουν πολυμερικές ιδιότητες τόσο σε αραιά όσο σε πυκνά διαλύματα, αλλά και σε στερεή κατάσταση. (Στη στερεά κατάσταση οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο σταθεροί)^[21]. Ενώ είναι γνωστό ότι οι δεσμοί υδρογόνου επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών, όπως των πολυουρεθανών^[31] και των πολυπεπτιδίων^[32], πιο πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην παράταξη των δεσμών υδρογόνου σε μακρομόρια με διαφορετικές αρχιτεκτονικές^[33]. Η αντιστρεψιμότητα των δεσμών αυτών σε συνδυασμό με τη σταθερότητα του ομοιοπολικού χαρακτήρα στη σύνδεση του πολυμερούς, απέφερε υλικά με νέες θερμικά αναστρέψιμες ιδιότητες. Η ισχύς και ο προσανατολισμός των αλληλεπιδράσεων αυτών μπορούν να συντονιστούν, ώστε να σχηματίσουν την επιθυμητή γεωμετρία της παράταξης των δεσμών υδρογόνου.

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες πολλαπλών αλληλεπιδράσεων μέσω δεσμών υδρογόνου στη βιβλιογραφία. Η πρώτη περιλαμβάνει τη σύνθεση μικρών μορίων με δύο η περισσότερους δεσμούς υδρογόνου. Τα μικρά αυτά μόρια αυτοοργανόνωνται σαν ένα πολυμερές, μόνο που η δομή τους

βασίζεται μόνο στους δεσμούς υδρογόνου και ονομάζονται υπερμοριακά πολυμερή^[26]. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία συντίθενται με ομοιοπολικούς δεσμούς, και έχουν ομάδες οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, έχοντας την δυνατότητα της αντιστρεψιμότητας. Η δεύτερη κατηγορία θα είναι και επίκεντρο αυτής της εργασίας. Ο συνδυασμός ομάδων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τη χημεία των πολυμερών αποδίδει μία μεγάλη και πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία πολυμερικών υλικών.

2.2 Μη ομοιοπολικοί δεσμοί

Οι κύριοι αντιπρόσωποι των διαμοριακών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, με σειρά ελαττούμενης ισχύος, είναι οι παρακάτω:

- ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (ιόντος ιόντος, ιόντος διπόλου ή διπόλου – διπόλου)
- σύμπλεξη μετάλλου–υποκαταστάτη
- δεσμοί υδρογόνου
- π π αλληλεπιδράσεις
- δυνάμεις van der Waals (ελκτικές και απωστικές)
- υδροφιλικές και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

Κάθε αλληλεπίδραση διαφέρει από τις άλλες ως προς τη διαμόρφωση, την ένταση και την εξειδίκευση. Στο πεδίο της υπερμοριακής χημείας, θα πρέπει οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί, που χρησιμοποιούνται, να είναι ταυτόχρονα αντιστρεπτοί και αρκετά ισχυροί, ώστε να είναι δυνατή η σύνθεση υπερμορίων και υπερμοριακών δομών με μεγάλους αριθμούς πολυμερισμού. Συγχρόνως, είναι απαραίτητη η ύπαρξη προσανατολισμού στους δεσμούς, για να είναι εφικτός ο έλεγχος της αρχιτεκτονικής των προϊόντων. Ο συνδυασμός των παραπάνω προϋποθέσεων είναι μία δύσκολη υπόθεση.
Η ισχύς ενός τυπικού ομοιοπολικού δεσμού είναι της τάξης των 350 KJ/mole, ενώ οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα. Η ισχύς τους καλύπτει ένα μεγάλο εύρος, από 2 KJ/mole, που είναι η ενέργεια του δεσμού van der Waals, έως τα 250 KJ/mole για την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ιόντος – ιόντος. Οι υπόλοιποι δεσμοί χαρακτηρίζονται από ενέργεια δεσμού ανάμεσα στα παραπάνω όρια, όπως για παράδειγμα τα 20 KJ/mole του δεσμού υδρογόνου.

Παρόλο που από πλευράς ισχύος, ικανοποιητικοί καθίστανται οι ηλεκτροστατικοί δεσμοί και οι δεσμοί σύμπλεξης μετάλλου–υποκαταστάτη, παρουσιάζουν τους δικούς τους περιορισμούς. Έτσι, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb δεν είναι κατευθυνόμενες, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο έλεγχος της αρχιτεκτονικής των παραγόμενων δομών. Επίσης, η ισχύς τους, όπως και αυτή των δεσμών σύμπλεξης μετάλλου–υποκαταστάτη (παρόλο που είναι κατευθυνόμενοι), περιορίζει την αναστρεψιμότητά τους, προϋπόθεση μεγίστης σημασίας για την υπερμοριακή χημεία.

Με μία πρώτη ανάλυση, καμία μη ομοιοπολική αλληλεπίδραση δε φαίνεται να πληροί τις παραπάνω προϋποθέσεις. Τη λύση δίνει η προσθετικότητα των αλληλεπιδράσεων. Ενώ ένας δεσμός υδρογόνου ή ένας δεσμός van der Waals χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια, πολλοί δεσμοί δημιουργούν μία ισχυρή σύνδεση, λόγω του αθροίσματος των επιμέρους ενεργειών τους. Η συνισταμένη αυτή δύναμη εξαρτάται από τη συμπληρωματικότητα των Επομένως, χώρο. είναι συγχρόνως κατευθυνόμενη, μορίων στο εξειδικευμένη, αντιστρεπτή και αρκετά ισχυρή. Υπερμοριακά πολυμερή που προκύπτουν από πολλαπλές αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου, έχει αναφερθεί ότι έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα πολυμερή που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα μεταξύ τους^[43]. Η ισχύς των δεσμών υδρογόνου συνήθως μετριέται χρησιμοποιώντας μία σταθερά ισορροπίας (ka), η οποία ορίζεται ως η ισορροπία μεταξύ συνδεδεμένων και ασύνδετων καταστάσεων. Για συστήματα με λίγους δεσμούς υδρογόνου είναι μικρή, ενώ αυξάνεται καθώς αυξάνονται και οι δεσμοί υδρογόνου.

Τέλος, η επιλογή μίας δραστικής ομάδας, η οποία μπορεί να δημιουργεί ένα πλήθος δεσμών υδρογόνου, φαντάζει ιδανική για τη σύνθεση

υπερμοριακών δομών^[34-36]. Η συγκεκριμένη κατεύθυνση των δεσμών υδρογόνου, η αυξημένη ισχύς τους, λόγω του πλήθους τους, η αντιστρεψιμότητά τους ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασία, διαλύτης, συγκέντρωση), σε συνεργασία με τη συμπληρωματικότητά τους, εφόσον χρησιμοποιηθεί ένα σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» που προτάθηκε από τον Emil Fischer^[37], τους καθιστά ιδανικούς για τη σύνθεση υπερμορίων και υπερμοριακών δομών.

2.3 Ισχύς δεσμών υδρογόνου

Γενικά, οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να υπάρξουν μεταξύ ενός δότη (donor D) και ενός δέκτη (acceptor A). Ο δέκτης είναι ένα ηλεκτραρνητικό άτομο, που έχει στην κατοχή του μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, όπως είναι το οξυγόνο, το άζωτο ή το φθόριο. Ο δότης είναι ένα άτομο υδρογόνου συνδεδεμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο (D-H). Η πολωμένη φύση μεταξύ του υδρογόνου και του ηλεκτραρνητικού ατόμου έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των φορτίων, και τη δημιουργία ενός ηλεκτροθετικού υδρογόνου (φαινομενικό δ+) και ενός φαινομενικού φορτίου για τον δότη. Αυτό το ηλεκτροθετικό υδρογόνο είναι συνδεδεμένο με το ηλεκτραρνητικό άτομο, το οποίο και προκαλεί τη δημιουργία των δεσμών υδρογόνου.

Η ασθενής έλξη Coulomb των δύο αντίθετα φορτισμένων ατόμων (Η^{δ+} και Ο^{δ-} ή Ν^{δ-}) αποτελεί την αιτία εμφάνισης των δεσμών υδρογόνου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Παραδείγματα δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, του δότη, με φαινομενικό φορτίο δ+ και ενός δέκτη με φιανομενικό φορτίο δ-.

Το κύριο χαρακτηριστικό των δεσμών υδρογόνου είναι ότι έχουν κατεύθυνση. Το μήκος τους κυμαίνεται μεταξύ αυτού του ομοιοπολικού δεσμού και ενός δεσμού van der Waals. Στον Πίνακα 2.1 δίνονται τα είδη των δεσμών υδρογόνου και το μήκος τους^[38]. Συγκριτικά, το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού Ν-Η είναι 1,01 Å και του Ο-Η 0,96 Å.

Πίνακας 2.1: Τυπικά μ	ιήκη δεσμών υδρογόνου.
Δεσμός	Μήκος (Å)
<u> </u>	

0 – H O	2,70	
0 – H O [–]	2,63	
0 – H N	2,88	
N – H O	3,04	
N ⁺ – H O	2,93	
$N - H^{\dots}N$	3,10	
		-

Από τα δεδομένα του Πίνακα 2.1, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα: Το μικρότερο μήκος δεσμού επιτυγχάνεται όταν ο δέκτης είναι φορτισμένος αρνητικά, όπως στην περίπτωση TOU O⁻. Στην περίπτωση αυτή, n έλξη

Coulomb είναι μεγαλύτερη, γιατί το φαινομενικό φορτίο δ- έχει αντικατασταθεί με πραγματικό αρνητικό φορτίο μεγαλύτερου μεγέθους. Ακόμα, η αντικατάσταση του ατόμου του οξυγόνου από άτομο αζώτου (στη θέση του δότη ή δέκτη) έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους του δεσμού, λόγω της μικρότερης ηλεκτραρνητικότητάς του (3,1 για το N αντί 3,5 για το Ο). Μικρότερη επίδραση παρατηρείται κατά την αντικατάσταση της θέσης του

δέκτη, γιατί στην περίπτωση αυτή δεν επηρεάζεται το φαινομενικό φορτίο (δ+) του ατόμου του υδρογόνου στο δεσμό Ο-Η. Τέλος, η ύπαρξη θετικού φορτίου στο άτομο του αζώτου (τεταρτοταγής αμίνη) μειώνει το μήκος του δεσμού, γεγονός που ενισχύει την άποψη για ισχυρότερη έλξη Coulomb, λόγω του αυξημένου φαινομενικού φορτίου του ατόμου υδρογόνου. Το ζεύγος των ηλεκτρονίων του δεσμού Ν⁺-Η έλκεται τώρα ισχυρότερα από το άζωτο, γιατί το άτομο του αζώτου είναι φορτισμένο με θετικό φορτίο. Επομένως, το άτομο του υδρογόνου εμφανίζεται με αυξημένο φαινομενικό φορτίο δ+ και ο δεσμός με μειωμένο μήκος. Επειδή η έννοια του μήκους ενός δεσμού συμβαδίζει με την ισχύ του, συμπεραίνουμε ότι μικρότερο μήκος δεσμού αντιστοιχεί σε

Επιπροσθέτως, ισχυρότεροι δεσμοί υδρογόνου είναι αυτοί που τα άτομα του δότη και του δέκτη υδρογόνου βρίσκονται στην ίδια ευθεία και δε δημιουργούν δεσμούς που να παρουσιάζουν γωνία, ωστόσο, οι αποκλίσεις από αυτή τη διαμόρφωση είναι συνήθεις, λόγω των περιορισμών που δημιουργούντα από τα μεγαλύτερα μοριακά συστήματα. Η προτιμώμενη διαμόρφωση για ένα δεσμό υδρογόνου, οδηγεί στην απόλυτη κατευθυντικότητα, η οποία σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των δεσμών υδρογόνου, οι οποίες με τη σειρά τους σχετίζονται με το ζεύγος δότηαποδοχέα που προτιμάει ένα συγκεκριμένο προσανατολισμό από κάποιον άλλο. Η παρουσία των συγκεκριμένων θέσεων για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς δεν πληρούν επακριβώς τις απαιτήσεις για απευθείας αυτοοργάνωση. Αυτό οδηγεί σε υλικά που σχηματίζουν μικροφάσεις ή ζελατινοειδείς δομές^[41]. Ωστόσο, όταν οι δεσμοί υδρογόνου, μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, οργανώνονται μόνο προς μία κατεύθυνση, η αυτοοργάνωση γίνεται με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζονται θερμικά αναστρέψιμα πολυμερή.

Η ισχύς των αλληλεπιδράσεων των δεσμών υδρογόνου και η ισορροπία των συνδεδεμένων και όχι καταστάσεων, μεταξύ των δεσμών υδρογόνου, επηρεάζεται πολύ και από το περιβάλλον που βρίσκονται. Η θερμότητα είναι ικανή να διαχωρίσει απλούς δεσμούς υδρογόνου και να δημιουργήσει μία θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ ασύνδετων και συνδεδεμένων καταστάσεων. Μία αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την

ισορροπία στον διαχωρισμό των δεσμών αυτών. Ένας ακόμα πολύ σημαντικός παράγοντας είναι η πολικότητα του διαλύτη. Ο Deans έδειξε ότι η πολικότητα του διαλύτη έχει μεγάλο αντίκτυπο στον υδροδυναμικό όγκο των πολυμερών που περιέχουν ομάδες που δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου^[41].

Σε γενικές γραμμές, οι δεσμοί υδρογόνου έχουν μεγάλες διαφορές ενέργειας διάστασης σε σχέση με τους ομοιοπολικούς δεσμούς^[42]. Λόγω αυτής της μεγάλης διαφοράς στην ισχύ των δεσμών, είναι πολύ εμφανείς οι διαφορετικές συμπεριφορές μεταξύ των δύο αυτών συστημάτων. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι δεσμοί υδρογόνου διασπώνται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι ομοιοπολικοί όμως δεσμοί, λόγω της μεγάλης ισχύς τους, δεν διασπώνται με την θερμότητα. Η στατική φύση των δεσμών αυτών, δεν ευνοούν θερμοδυναμικές δομές, όπως περιμένουμε σε τέτοια δυναμικά συστήματα που είναι θερμικά αναστρέψιμα.

Τέλος, στη στερεά κατάσταση οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο σταθεροί. Στην περίπτωση όπου η αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου λαμβάνει χώρα σε διάλυμα, η ισχύς και η σταθερότητά τους επηρεάζεται σημαντικά από τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, λόγω της ηλεκτροστατικής τους φύσης. Για παράδειγμα, το νερό είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για πολικά μόρια. Το νερό αποδυναμώνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πολικών μορίων, λόγω της ασυνήθιστα υψηλής του διηλεκτρικής σταθεράς (80 στους 25 °C) και λόγω του συναγωνισμού του στις θέσεις της μεταξύ τους έλξης. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στους υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Όσο μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά έχουν ή όσο περισσότερο ικανοί είναι στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου (π.χ. αλκοόλες), τόσο μειώνουν τη σταθερά σύνδεσης του συστήματος «κλειδίκλειδαριά» κατά τη μοριακή αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου^[39].

2.4 Σταθερές διμερισμού συστημάτων που συμμετέχουν πολλοί δεσμοί υδρογόνου

Στην προηγούμενη ενότητα, κατά την ανάπτυξη των χαρακτηριστικών των δεσμών υδρογόνου, τονίστηκε η αντιστρεψιμότητά τους και η εξάρτηση της ισχύος τους από το χημικό τους περιβάλλον, όπως είναι ο διαλύτης, η συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, επισημάνθηκε το κύριο μειονέκτημά τους που είναι η μειωμένη ισχύς τους σε πολικούς διαλύτες, λόγω της αύξησης του ανταγωνισμού επιδιαλύτωσης των κέντρων που συμμετέχουν στους δεσμούς (δότες ή δέκτες) από τα μόρια του διαλύτη. Για το λόγο αυτό, οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο σταθεροί σε μη πολικούς, απρωτικούς διαλύτες (δεκάνιο, εξάνιο, τολουόλιο κ.α.).

περίπτωση, όμως, που το σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» Στην αλληλεπιδρά με περισσότερους από ένα δεσμούς υδρογόνου, είναι δυνατό να σχηματιστούν σταθερές υπερμοριακές δομές ακόμα και σε πιο πολικούς διαλύτες, όπως είναι το χλωροφόρμιο και το ακετονιτρίλιο. Με τη χρησιμοποίηση πολλών δεσμών υδρογόνου αυξάνεται η ισχύς της σύνδεσης, αναφέρθηκε προηγουμένως, ενώ συγχρόνως. ενισχύεται ο όπως προσανατολισμός με κατάλληλη διάταξη των κέντρων που συμμετέχουν στο σχηματισμό των δεσμών. Η ισχύς σύνδεσης προκύπτει από το άθροισμα όλων των δεσμών, αφού όλοι οι δεσμοί συνεισφέρουν στη σταθερά διμερισμού του συστήματος. Θα πρέπει, όμως, να μελετηθεί η επίδραση που έχει η διάταξη των κέντρων σύνδεσης στη σταθερά διμερισμού, θέμα που διαπραγματεύεται η παρούσα ενότητα.

Μελέτη των σταθερών διμερισμού συστημάτων που αναπτύσσουν δύο, τρεις και τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου, έδειξε ότι η τιμή και η εκλεκτικότητά τους αυξάνεται με κατάλληλη διάταξη των κέντρων που δρουν ως δότες (D) ή ως δέκτες (A)^[46]. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των δεσμών τόσο πιο σταθερό γίνεται το διμερές. Αν υπολογιστούν, όμως, οι σταθερές διμερισμού ενώσεων με τον ίδιο αριθμό δεσμών, τότε προκύπτουν διαφορετικές τιμές.

Επειδή, η διαφορά στην ισχύ των δεσμών υδρογόνου, που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα, δε δικαιολογεί τις διαφορές αυτές στην τιμή των σταθερών διμερισμού, η ασυμφωνία προτάθηκε ότι προέρχεται από τη διαφορετική διευθέτηση των κέντρων που συμμετέχουν στους δεσμούς. ωνз έγινε λόνος νια **ΟΙЗУЗУОДЗТИЗ** ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ο Jørgensen^[47] ισχυρίστηκε ότι αυτές οι ασυνήθιστα μεγάλες διαφορές στις σταθερές διμερισμού οφείλονται σε δευτερογενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών κέντρων που δρουν ως δότες (D) ή δέκτες (A). Οι πρόσθετες αυτές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μεταξύ χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται διαγώνια τοποθετημένες στα παράγωγα διμερή. Δεν αντιτίθενται, όμως, πάντα στο διμερισμό του συστήματος "κλειδαριά – κλειδί", αλλά τον ευνοούν πολλές φορές. Έτσι, όταν τα διαγώνια τοποθετημένα κέντρα είναι του ίδιου είδους (δότης-δότης ή δέκτης-δέκτης, D-D ή A -A) απωθούνται, μειώνοντας τη σταθερά διμερισμού. Όταν το είδος είναι διαφορετικό (δότης–δέκτης, D–A) τότε έλκονται, συνεισφέροντας στην αύξηση της τιμής της σταθεράς διμερισμού και της σταθερότητας του διμερούς^[48].

Δευτερογενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις δεν εμφανίζονται μόνο μεταξύ κέντρων που συμμετέχουν σε δεσμούς υδρογόνου. Στις δραστικές ομάδες των συστημάτων υπάρχουν και κέντρα που δε λαμβάνουν μέρος στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Κάθε αλληλεπίδραση μεταξύ τέτοιων κέντρων αποσταθεροποιεί τη σύνδεση κατά έναν παράγοντα 11KJ/mole, σε αντίθεση με τα κέντρα των δεσμών υδρογόνου που ο παράγοντας αποσταθεροποίησης είναι 7KJ/mole για κάθε δευτερογενή αλληλεπίδραση^[49].

Ένα παράδειγμα των όσων έχουν ειπωθεί παραπάνω παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 2.2, όπου περιγράφονται συστήματα τύπου «κλειδίκλειδαριά» που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου^[50].



Σχήμα 2.2: Αλληλεπιδράσεις σε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου. Ενώ ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου είναι ο ίδιος, διαφέρουν ως προς τις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις των κέντρων σύνδεσης (δότες και δέκτες υδρογόνου).

Το σύστημα 1–2^[51] παρουσιάζει τη διάταξη ADA–DAD στα κέντρα σύνδεσης. Οι δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι όλες απωστικές και αποσταθεροποιούν το διμερές. Για τη σταθερά διμερισμού (*K*_{assoc}), που μετρήθηκε με φασματοσκοπία ¹H-NMR σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, ισχύει ότι *K*_{assoc}~10²M⁻¹. Στο σύστημα 3–4^[52] η διάταξη των κέντρων (ADD-DAA) είναι τέτοια ώστε να εμφανίζονται τόσο απωστικές όσο και ελκτικές δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το ζεύγος βάσεων του DNA κυτοσίνη-γουανίνη είναι γνωστό σύστημα «κλειδί-κλειδαριά» από τη φύση και έχει *K*_{assoc}~10⁴M⁻¹ μετρημένη στις ίδιες συνθήκες όπως και πριν. Βλέπουμε ότι η σταθερά διμερισμού αυξήθηκε σε σχέση με αυτή που παρουσιάζει η διάταξη ADA–DAD, λόγω των διαφορετικών δευτεροταγών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η διάταξη, τέλος, ΑΑΑ–DDD είναι πιο σπάνια και συντίθεται με πολύ μεγάλη δυσκολία, όπως αναφέρει ο Zimmerman^[50, 53 - 56] και οι συνεργάτες του. Έχει *K*_{assoc}≥10⁵M⁻¹ μετρημένη με τον ίδιο τρόπο, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Και σε αυτό το σύστημα (5–6), οι διαφορές στη σταθερά διμερισμού αποδίδονται στον τρόπο με τον οποίο διατάσσονται τα κέντρα σύνδεσης και στις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις^[47].

Συμπεραίνουμε ότι η σταθερά διμερισμού (*K*_{assoc}) εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις δευτεροταγείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κέντρων σύνδεσης των συστημάτων. Τη μικρότερη *K*_{assoc} παρουσιάζει η διάταξη ADA-DAD, όπου ο αριθμός των απωστικών δευτεροταγών αλληλεπιδράσεων είναι μέγιστος, ενώ η μεγαλύτερη *K*_{assoc} χαρακτηρίζει τη διάταξη AAA-DDD, όπου το πλήθος των ελκτικών δευτεροταγών αλληλεπιδράσεων μεγιστοποιείται^[48].

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί συστήματα, όπου οι δύο συμπληρωματικές ομάδες αλληλεπιδρούν με τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Ο παραπάνω αυτός δεσμός, οδηγεί σε σταθερότερα διμερή σε σχέση με αυτά που σχηματίζονται με τρεις δεσμούς. Οι διατάξεις DADA και DDAA είναι αυτές που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, κυρίως γιατί εμφανίζουν το φαινόμενο του ταυτομερισμού. Το φαινόμενο του ταυτομερισμού μπορεί να εμποδίσει τη δημιουργία διμερών, είτε γιατί οι πρόδρομες ενώσεις χάνουν τη συμπληρωματικότητά τους, είτε γιατί η διάταξη DDAA ταυτομερίζεται προς τη DADA, που συνοδεύεται από μεγαλύτερο αριθμό απωστικών δευτεροταγών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων^[48], όπως μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 2.3.

Σχήμα 2.3: Δευτεροταγείς αλληλεπιδράσεις συστήματος που δημιουργεί τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Διατάξεις DADA και DDAA.

Στη διάταξη DADA οι έξι απωστικές αλληλεπιδράσεις αποσταθεροποιούν το διμερές και η σταθερά διμερισμού του (*K*_{assoc}) είναι της τάξης του 10⁴-10⁵M⁻¹. Στη διάταξη DDAA υπάρχουν μόνο δύο τέτοιου



είδους αλληλεπιδράσεις και τέσσερεις ελκτικές. Η σταθερά διμερισμού αναμένεται αυξημένη^[56].

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί ότι σταθερά διμερή σχηματίζονται όταν τα κέντρα σύνδεσης είναι τοποθετημένα σε έναν άκαμπτο υποδοχέα και σε γειτονικές θέσεις. Η μοριακή αναγνώριση ενισχύεται όταν η γεωμετρία και η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας των μορίων του συστήματος «κλειδί-κλειδαριά» είναι δεδομένη και δε μεταβάλλεται. Οι ιδανικότερες ομάδες είναι αυτές που έχουν τα κέντρα σύνδεσης σε δακτύλιο. Επιπλέον, η παρουσία διπλών δεσμών ή και αρωματικού χαρακτήρα στο δακτύλιο ενισχύει ακόμα περισσότερο τη μοριακή αναγνώριση, γιατί αυτός καθίσταται επίπεδος και περισσότερο άκαμπτος. Επομένως, οι επιφάνειες που θα αναγνωριστούν θα πρέπει να είναι συμπληρωματικές τόσο στο σχήμα, όσο και στα κέντρα σύνδεσης, όπως φαίνεται στα παραδείγματα του Σχήματος 2.2.

Συνοψίζοντας, η μοριακή αναγνώριση μέσω δεσμών υδρογόνου ολοένα και γίνεται πιο δημοφιλής και η θεωρία που τη συνοδεύει πληρέστερη. Είναι λογικό, οι ερευνητές να πειραματίζονται πάνω σε συστήματα που να οδηγούν σε σταθερότερα διμερή με πρωτοποριακές ιδιότητες. Από τις αρχές του αιώνα που διανύουμε, έχουν στρέψει την προσοχή τους στην αναζήτηση συστημάτων που αναπτύσσουν περισσότερους από τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου. Ήδη στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις, όπου χρησιμοποιούνται έξι^[44] ακόμα και οκτώ^[45] δεσμοί υδρογόνου.

2.5 Μελέτη της ένωσης 2–ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνη (UPy)

Ο ισχυρός διμερισμός των 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινονών, UPy, τις καθιστά κατάλληλες ενώσεις για τη δημιουργία υπερμοριακών πολυμερών μέσω της μοριακής αναγνώρισης. Ο Meijer^[57-58] και οι συνεργάτες του μελέτησαν την ένωση αυτή και συνέθεσαν πλήθος μορίων εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητές της. Σε αυτό το μόριο χρησιμοποιούνται τέσσερις δεσμοί υδρογόνου, οι οποίοι κάνουν εφικτή τη σύνθεση αυτοσυμπληρωματικών μορίων, με διάταξη δεσμών υδρογόνου DDAA, το οποίο απλοποιεί τη σύνθεση (παρασκευάζεται ένα μόνο μόριο) και δεν απαιτείται ακριβής στοιχειομετρία, όπως στα ετεροδιμερή^[46]. Στην παρούσα εργασία οι μονάδες της Upy παρασκευάζονται με μια μονόδρομη αντίδραση από εμπορικά διαθέσιμες ενώσεις (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης.

Η χρήση, όμως, της ομάδας αυτής συνοδεύεται και από μειονεκτήματα. Το κύριο πρόβλημα είναι πως τόσο το μονομερές όσο και το διμερές της 2ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης βρίσκεται με τη μορφή ταυτομερών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Η ύπαρξη πολλών ταυτομερών, τα οποία συμμετέχουν σε πολύπλοκες ισορροπίες, εμποδίζει την αυτοσυγκρότηση μέσω μοριακής αναγνώρισης και μειώνει τη σταθερά διμερισμού του συστήματος^[59]. Η 2ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη εμφανίζεται με δύο διαφορετικές λακταμικές (κυκλικά αμίδια) μορφές, την 6[1H]-πυριμιδινόνη και την 4[1H]-πυριμιδινόνη, αλλά και μία αρωματική μορφή, την πυριμιδινο-4-όλη (Σχήμα 2.5). Από τις παραπάνω ταυτομερικές μορφές, σταθερότερη είναι η 6[1H]-πυριμιδινόνη. Λόγω των διαφορετικών διατάξεων των κέντρων που αναπτύσσουν τους δεσμούς υδρογόνου, μόνο η 4[1H]-πυριμιδινόνη και η πυριμιδινο-4-όλη μπορούν να αυτοδιμερίζονται.



Σχήμα 2.5: Ισορροπία μεταξύ ταυτομερικών μορφών και διμερών της 2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνης.

Η μορφή 6[1Η]-πυριμιδινόνη δε δημιουργεί διμερή. Το μονομερές της 4[1Η]-πυριμιδινόνης παρουσιάζει διάταξη DDAA των κέντρων σύνδεσης, ενώ το μονομερές της πυριμιδινο-4-όλης διάταξη DADA (Σχήμα 2.3). Όπως προαναφέρθηκε, επιθυμητό είναι το μοντέλο σύνδεσης DDAA-AADD, λόγω των ευνοϊκότερων δευτεροταγών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε σχέση με το μοντέλο DADA-ADAD. Διμερή, ωστόσο, δημιουργούν και οι δύο αυτές μορφές. Και στις δύο περιπτώσεις, τα υπερμόρια σταθεροποιούνται

περισσότερο από τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου που υφίστανται στα μονομερή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Οι επιπλέον αυτοί δεσμοί, συμβάλουν στη διαμόρφωση των μονομερών και σταθεροποιούν τις συμπληρωματικές διατάξεις που οδηγούν στο σχηματισμό διμερών μέσω μοριακής αναγνώρισης. Το επίπεδο στο οποίο περιέχονται τα κέντρα σύνδεσης καθίσταται άκαμπτο, η διαμόρφωση και η διάταξή τους είναι καθορισμένη, στοιχεία που ενισχύουν την τάση για αυτοσυγκρότηση των πρόδρομων ενώσεων προς διμερή.

Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν Jμ тη βοήθεια της φασματοσκοπίας ¹H–NMR, βρέθηκε ότι σε διάλυμα συνυπάρχουν και οι τρεις ταυτομερικές μορφές της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης. Oı σταθερές ταυτομερείωσης (K_{taut}), όπως και η αναλογία τους εξαρτάται από την πολικότητα του διαλύτη, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και από το είδος του υποκαταστάτη (R1) που βρίσκεται στη θέση έξι του πυριμιδινικού δακτυλίου^[56]. Έτσι, όταν στη θέση έξι του πυριμιδινικού δακτυλίου τοποθετηθεί ένας υποκαταστάτης που έλκει ηλεκτρόνια ευνοείται η μορφή της ενόλης σε σχέση με αυτή της κετόνης. Για παράδειγμα, όταν υποκαταστάτης είναι το *p*-νιτροφαινύλιο (*p*-NO₂C₆H₅) το ποσοστό της ενόλης σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο είναι 60%. Όταν τοποθετηθεί τριφθορομεθάνιο (CHF₃) ως υποκαταστάτης, το ποσοστό είναι μεγαλύτερο από 99%. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί από τη μειωμένη σταθερότητα της κετονικής μορφής του πυριμιδινικού δακτυλίου όταν ο υποκαταστάτης της θέσης έξι έλκει ηλεκτρόνια, με ταυτόχρονη εξασθένιση της δεκτικής ικανότητας του καρβονυλίου κατά τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου^[58]. Μέσω δομών συντονισμού, ο υποκαταστάτης της θέσης έξι μειώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα του οξυγόνου της καρβονυλικής ομάδας, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η ενολική μορφή του πυριμιδινικού δακτυλίου.

Στην παρούσα εργασία, ως υποκαταστάτης στη θέση έξι χρησιμοποιήθηκε το μεθύλιο (*CH*₃), το οποίο είναι δότης ηλεκτρονίων μέσω επαγωγικού φαινομένου. Με τη χρησιμοποίηση αυτού του υποκαταστάτη, το ποσοστό της κετονικής μορφής του πυριμιδινικού δακτυλίου είναι μεγαλύτερο από 99% σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, γεγονός που εδραιώνει την επιθυμητή διάταξη DDAA. Ο υποκαταστάτης R₂ της ουρεϊδομάδας δεν

επηρεάζει τα ποσοστά των ταυτομερικών μορφών σε τέτοιο βαθμό όπως ο R₁.

Το δεύτερο σημαντικό μειονέκτημα είναι η αδυναμία άμεσου προσδιορισμού των σταθερών διμερισμού (K_{assoc}) με φασματοσκοπία ¹H-NMR, λόγω του αυξημένου αριθμού χαρακτηριστικών ομάδων στο διάλυμα. Ακόμα και σε αραιά διαλύματα, με συγκεντρώσεις που πλησιάζουν το όριο ανίχνευσης φασματοφωτομέτρων υψηλού πεδίου (διαχωριστική ικανότητα μεγαλύτερη των 700 MHz), δεν παρατηρείται καμία αλλαγή στο φάσμα. Μόνο ένα κατώτατο όριο μπορεί να εκτιμηθεί για τις σταθερές διμερισμού, τα οποία είναι K_{assoc} =10⁵M⁻¹ για την ADAD–πυριμιδινόλη και K_{assoc} =10⁶M⁻¹ για την DDAA-πυριμιδινόνη.

Το πρόβλημα ξεπεράστηκε από την ερευνητική ομάδα του Meijer^[57]. Με μελέτες φασματοσκοπίας φθορισμού, αφού προσάρμοσαν στο μόριο μία φθορίζουσα ομάδα πυρενίου με κατάλληλο σύνδεσμο στον υποκαταστάτη R₂, υπολόγισαν τη σταθερά διμερισμού της DDAA-πυριμιδινόνης ίση με K_{assoc} =6×10⁷M⁻¹ σε χλωροφόρμιο. Ως υποκαταστάτη R₁ τοποθέτησαν ένα αλκύλιο ($C_{13}H_{27}$, δότης ηλεκτρονίων) για να ενισχύσουν τη διάταξη DDAA στο διάλυμα. Το όριο ανίχνευσης για αυτή τη μέθοδο είναι πολύ μικρότερο και ήταν δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων μετρώντας πολύ αραιά διαλύματα.

Η τιμή της *K*_{assoc} σε τολουόλιο βρέθηκε δεκαπλάσια της αντίστοιχης σε χλωροφόρμιο για τη διάταξη DDAA που αναφέρθηκε προηγουμένως, ένα αποτέλεσμα λογικό, αφού το τολουόλιο έχει πιο μικρή τιμή στη διηλεκτρική σταθερά και είναι λιγότερο πολικό από το χλωροφόρμιο. Αποτέλεσμα που δεν αναμενόταν προέκυψε από μετρήσεις σε διαλύτη χλωροφόρμιο κορεσμένο με νερό. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα ανάλυσης των δεσμών υδρογόνου, ένας ισχυρά πολικός διαλύτης επιδιαλυτώνει τα διμερή και ανταγωνίζεται τη διαδικασία δημιουργίας δεσμών, αλληλεπιδρώντας με τα κέντρα σύνδεσης. Η *K*_{assoc}, ωστόσο, υπολογίστηκε μόνο πέντε φορές μικρότερη από αυτή σε χλωροφόρμιο που είχε υποστεί ξήρανση. Αν και η έκταση του ανταγωνισμού αναμενόταν μεγαλύτερη, η *K*_{assoc} παραμένει υψηλή^[57, 60].

Σύμφωνα με το Hammes^[61], η *K*_{assoc} είναι μία παράμετρος καθοδηγούμενη από τη διάχυση των μορίων στο διάλυμα. Η μελέτη του αφορούσε συστήματα που δημιουργούν τρεις δεσμούς υδρογόνου. Στην περίπτωση, όμως, της 2–ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνης κάτι τέτοιο δε φαίνεται να

ισχύει. Οι θεωρητικές τιμές για τις σταθερές διμερισμού που προκύπτουν βασιζόμενες στο ιξώδες του διαλύτη^[62] με τη βοήθεια των εξισώσεων Stokes– Einstein και Debije^[63], είναι μεγαλύτερες από τις πειραματικά προσδιοριζόμενες, ειδικά για το διαλύτη τολουόλιο. Η διαφορά αυτή δικαιολογείται από την εμφάνιση πολλών ταυτομερικών μορφών.

Παρόλο που δεν είναι γνωστή η μορφή με την οποία βρίσκεται η 2ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, γνωρίζουμε ότι σε σύστημα διαλυτών *CDCl₃/DMSO* η μόνη ταυτομερική μορφή είναι αυτή της 6[1H]-πυριμιδινόνης, η οποία δεν αυτοδιμερίζεται^[58]. Θεωρείται ότι αυτή είναι η κύρια ταυτομερική μορφή τόσο σε διαλύτη *CDCl₃* όσο και σε τολουόλιο και αυτή είναι η αιτία της μειωμένης πειραματικής τιμής της *K*_{assoc} σε σχέση με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη. Η ανεπιθύμητη σταθερά ταυτομερείωσης (*K*_{taut}) μεταξύ 6[1H]-πυριμιδινόνης και 4[1H]-πυριμιδινόνης μειώνει τη διάταξη DDAA των κέντρων, από την οποία προκύπτουν τα διμερή. Στην περίπτωση απουσίας του φαινομένου ταυτομερισμού, οι τιμές των σταθερών διμερισμού θα πλησίαζαν τις θεωρητικά υπολογιζόμενες, δηλαδή 7×10⁸M⁻¹ για το *CDCl₃* και 10¹⁰M⁻¹ για το τολουόλιο, στους 25 °C.

Από την παραπάνω μελέτη προκύπτει ότι η 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνη επιδεικνύει υψηλή τάση για τη δημιουργία διμερών σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες. Το χαρακτηριστικό της αυτό, σε συνεργασία με την ευκολία στη σύνθεσή της, την καθιστά ιδανική ομάδα για την κατασκευή υπερμοριακών αρχιτεκτονικών σε διάλυμα, μέσω μοριακής αναγνώρισης.

2.6 Υπερμοριακά πολυμερή με ακραία ομάδα την UPy

Υπερμοριακά πολυμερή που στηρίζονται σε μη ομοιοπολικούς δεσμούς έχουν παρασκευαστεί από πλήθος ομάδων ερευνητών. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται ως «έξυπνα», λόγω της εξάρτησης των ιδιοτήτων τους από τις μεταβολές στο χημικό τους περιβάλλον και τις συνθήκες κατεργασίας. Σε αντίθεση με τον ομοιοπολικό δεσμό, η ισχύς των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, μεταξύ των μονομερών, εξαρτάται από εξωτερικούς παράγοντες και μπορεί να διαφοροποιηθεί με αλλαγή στο διαλύτη, το pH, τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία.

Τέτοιου είδους αντιστρεπτά πολυμερή που να βασίζονται στον αυτοδιμερισμό ομάδων 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης, μέσω τεσσάρων δεσμών υδρογόνου, παρασκευάστηκαν από την ομάδα του Meijer^[40,64]. Προσαρμόζοντας ομοιοπολικά δύο ομάδες 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης στα άκρα μίας υδρογονανθρακικής αλυσίδας δημιουργήθηκε ένα υπερμοριακό πολυμερές, με βαθμό πολυμερισμού που ξεπερνούσε το 500, σε διαλύτη χλωροφόρμιο. Μία γενική εικόνα του τρόπου με τον οποίο γίνεται ο πολυμερισμός μέσω μοριακής αναγνώρισης και η επίδραση του χημικού του περιβάλλοντος απεικονίζεται στο Σχήμα 2.6



Σχήμα 2.6: Υπερμοριακά πολυμερή και εξάρτησή τους από το χημικό τους περιβάλλον.

Διαλύματα υπερμοριακών πολυμερών έχουν υψηλό ιξώδες και επιδεικνύουν όλες τις ιδιότητες κλασσικών πολυμερών που προκύπτουν με πολυσυμπύκνωση. Συγχρόνως, παρατηρείται ισχυρή εξάρτηση των ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, γεγονός που δε χαρακτηρίζει διαλύματα ομοιοπολικά συνδεδεμένων πολυμερών. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από την επίδραση της θερμοκρασίας στους δεσμούς υδρογόνου. Αρχικά, οι δεσμοί υδρογόνου εξασθενούν με την αύξηση της θερμοκρασίας και, τελικά, καταστρέφονται. Για το λόγο αυτό, σε υψηλές θερμοκρασίες τα διαλύματα είναι περισσότερο ρευστά και λιγότερο ιξώδη, παρουσιάζοντας τις μοριακές ιδιότητες των μονομερικών μονάδων. Οι πολυμερικές ιδιότητες επανεμφανίζονται με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Η ίδια αντιστρεπτή διαδικασία ακολουθείται και με την αλλαγή του διαλύτη. Με την προσθήκη ενός πολικού, πρωτικού διαλύτη δεν παρατηρείται η συμπεριφορά πολυμερικού διαλύματος^[39]. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ανίκανοι να συντηρήσουν την υπερμοριακή δομή, γιατί τα κέντρα σύνδεσης επιδιαλυτώνονται από τα μόρια του διαλύτη. Επίσης, τα μόρια του διαλύτη ανταγωνίζονται το διμερισμό των χαρακτηριστικών ομάδων, αλληλεπιδρώντας με τα ενεργά κέντρα για τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι ακόμα και η προσθήκη μικρής ποσότητας τριφθοροξεικού οξέος προκαλεί δραματική μείωση στο ιξώδες του διαλύματος.

Η αντιστρεψιμότητα της διαδικασίας του υπερμοριακού πολυμερισμού μπορεί εύκολα να αποδειχθεί προσθέτοντας σε ένα υψηλού ιξώδους πολυμερικό διάλυμα (Σχήμα 2.6), μικρή ποσότητα μονοδραστικών ομάδων 2– ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνης. Οι ομάδες αυτές ανταγωνίζονται τα διδραστικά μονομερή στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, αλλά δεν οδηγούν στη δημιουργία υπερμοριακών αλυσίδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7: Αποπολυμερισμός υπερμοριακού πολυμερούς με προσθήκη μονοδραστικού παρεμποδιστή.

Η μονοδραστική ομάδα (παρεμποδιστής) διμερίζεται με τις δραστικές ομάδες των μονομερών χωρίς να διαδίδεται στη συνέχεια ο πολυμερισμός, με αποτέλεσμα να έχουμε αποπολυμερισμό του συστήματος. Το ιξώδες του διαλύματος μειώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του παρεμποδιστή, γιατί αυξάνεται η πιθανότητα σύμπλεξης ενός μορίου παρεμποδιστή με τα μονομερή. Το παραπάνω φαινόμενο αποδεικνύει τη δυναμική φύση του πολυμερούς, υπερμοριακού δηλαδή тŋ συνεχή εναλλαγή των χαρακτηριστικών ομάδων που διμερίζονται μέσω της διαδικασίας της μοριακής αναγνώρισης. Ο παρεμποδιστής, μπορούμε να πούμε ότι παίζει το ρόλο του αντιδραστηρίου τερματισμού, αφού καθιστά αδύνατη τη διάδοση του πολυμερισμού από το άκρο με το οποίο ενώνεται^[40].

Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια παρασκευής νέων υλικών με ενδιαφέρουσες μακροσκοπικές ιδιότητες μέσω ακροδραστικών πολυμερών με ομάδες 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης. Στα μακρομόρια αυτά, κάθε πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ενωθεί μη ομοιοπολικά με μία άλλη, και να δημιουργηθεί ένα νέο μακρομόριο που να υπόκειται στα χαρακτηριστικά που διέπουν την υπερμοριακή χημεία που να υπόκειται στα χαρακτηριστικά που διέπουν την υπερμοριακή χημεία. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η αλλαγή των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του τηλεχηλικού συμπολυμερούς κατά συστάδες πολύ(αιθυλένιο-b-βουτυλένιο)^[35]. Το αρχικό πολυμερές με δύο υδροξυλικές ομάδες στα άκρα του είχε τη μορφή ιξώδους ρευστού. Μετά την αντίδραση μετατροπής κάθε ακραίας υδροξυλομάδας σε 2-ουρεϊδο-4της

πυριμιδινόνη^[60], το υλικό απέκτησε μορφή ελαστικού στερεού, σαν αποτέλεσμα της υπερμοριακής σύνδεσης των αρχικών αλυσίδων μέσω μοριακής αναγνώρισης.

Ολοκληρώνοντας, θα πρέπει να γίνει μία σύγκριση των παραμέτρων των ομοιοπολικών και των μη ομοιοπολικών συνθέσεων. Ως προς τη φύση των δεσμών η διαφορά είναι προφανής. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι πιο ισχυροί και τα προϊόντα που παρασκευάζονται είναι κινητικώς σταθερά. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών χαρακτηρίζονται κυρίως από μεταβολές της ενθαλπίας και οι κύριοι παράγοντες, που καθορίζουν αν θα είναι αυθόρμητες, είναι η ενέργεια, η ισχύς των δεσμών και οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη, στις μη ομοιοπολικές συνθέσεις τα προϊόντα είναι κινητικώς αντιστρεπτά με διάφορες δομικές διαμορφώσεις σε ισορροπία μεταξύ τους. Επομένως οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατευθύνονται τόσο από ενθαλπικές όσο και εντροπικές παραμέτρους, με αποτέλεσμα να είναι δυνατός ο καθορισμός της θέσης ισορροπίας προς το επιθυμητό προϊόν. Τέλος, σημαντικό ρόλο κατέχει ο διαλύτης σε αντίθεση με τις ομοιοπολικές συνθέσεις, όπου ο ρόλος του είναι δευτερεύων.

Τα παραπάνω στοιχεία των μη ομοιοπολικών συνθέσεων προσπαθούν, τις τελευταίες δεκαετίες, να εκμεταλλευτούν οι συνθετικοί χημικοί για να παρασκευάσουν νέα υλικά, μιμούμενοι τα μη ομοιοπολικά οργανωμένα μόρια των βιολογικών συστημάτων.

3 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

3.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Μετά τις πρώτες προσπάθειες του Moore^[65-66] στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή αλλιώς χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC), η τεχνική αναπτύχθηκε σημαντικά και σήμερα αποτελεί την ευρύτερα αναγνωρισμένη μέθοδο^[67] για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους, αλλά κυρίως της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Πρόκειται για μια τεχνική υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, προσαρμοσμένης για την ανάλυση μεγαλομορίων, όπως τα πολυμερή^[68], η οποία παρέχει πληροφορίες ποιοτικές (καθαρότητα δείγματος), αλλά και ποσοτικές (μοριακό βάρος, κατανομή μοριακών βαρών). Η μέθοδος βασίζεται στο διαχωρισμό των μακρομορίων με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο.

Το δείγμα διοχετεύεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες, οι οποίες περιέχουν πορώδες υλικό συσκευασμένο καταλλήλως, το οποίο έχει μεγάλο εύρος πόρων (10²-10⁶ Å). Το υλικό πλήρωσης των στηλών μπορεί να είναι οργανικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) ή ανόργανο (silica ή πορώδης ύαλος). Συνήθως, προτιμάται πληρωτικό υλικό από πολυστυρένιο, επειδή δε δημιουργούνται δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις (όπως προσρόφηση ή ασυμβατότητα) που θα οδηγούσαν σε δευτερογενείς διαδικασίες κατανομής.

Τέτοιες διαδικασίες, αυξάνουν το χρόνο έκλουσης και οδηγούν στον προσδιορισμό μοριακού βάρους μικρότερου του πραγματικού για άγνωστο δείγμα. Σε ιδανικές στήλες, ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μοριακό μέγεθος^[69] (υδροδυναμικό όγκο), χωρίς κανενός άλλου είδους αλληλεπίδραση μεταξύ πορώδους υλικού και μακρομορίων. Ο μηχανισμός διαχωρισμού (αποκλεισμός λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης) επιτρέπει στα μεγαλύτερα μόρια να διέλθουν από ένα μικρό ποσοστό πόρων, ενώ τα μικρότερα μόρια εισέρχονται σε περισσότερους πόρους. Κατά συνέπεια, οι πολυμερικές αλυσίδες διαχωρίζονται αναλόγως του μεγέθους τους, αφού τα μεγαλύτερα

μακρομόρια διανύουν μικρότερη απόσταση και εκλούονται σε μικρότερους χρόνους συγκριτικώς με τα μικρότερα. Στην έξοδο των στηλών υπάρχει κατάλληλος ανιχνευτής, ο οποίος ελέγχει την τιμή μιας ιδιότητας, ανάλογης της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές βασίζονται σε διαφορές δείκτη διάθλασης μεταξύ διαλύτη και διαλύματος ή σε μεταβολές στην απορρόφηση των συστατικών του διαλύματος σε μήκη κύματος στη περιοχή του υπεριώδους (UV) και στη μέτρηση της σκέδασης φωτός σε μικρές γωνίες.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο χαρακτηρισμού, συνεπώς απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών με μέτρηση του χρόνου έκλουσης προτύπων δειγμάτων (δείγματα γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής μοριακών βαρών και ορισμένης αρχιτεκτονικής). Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς log*M*_w ως προς τον όγκο έκλουσης *V*_e [log*M*_w=f(*V*e)]. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να υπολογισθεί το μοριακό βάρος ενός άγνωστου πολυμερούς από τον όγκο έκλουσης, ενώ από το εύρος του χρωματογραφήματος υπολογίζεται ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών. Για να εφαρμοσθεί αυτή η μέθοδος θα πρέπει το άγνωστο δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης.

Κατά τη μελέτη μειγμάτων ομοπολυμερών, συμπολυμερών και διακλαδισμένων ή αστεροειδών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι, για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από τον όγκο του αντίστοιχου γραμμικού και ότι, σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος Μ_i/V_h είναι διαφορετικός για καθεμία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης log[n] M_w =f(V_e)^[70], όπου [η] το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου με μοριακό βάρος M και V_e ο όγκος έκλουσής του στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας της συσκευής SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις, διότι το γινόμενο [η]× \overline{M}_w είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς.

Συγκεκριμένα, λόγω της διαφοροποίησης στον υδροδυναμικό όγκο είναι αναγκαία η μετατροπή του «φαινόμενου» μοριακού βάρους, που λαμβάνεται από την καμπύλη βαθμονόμησης, μέσω κατάλληλων συντελεστών. Για παράδειγμα, το πραγματικό μοριακό βάρος των γραμμικών πολυισοπρενίων, για μικροδομή που προκύπτει από ανιοντικό πολυμερισμό (~7% 3,4 και ~93% 1,4), προκύπτει με πολλαπλασιασμό του «φαινόμενου» μοριακού βάρους με το συντελεστή μετατροπής 0,625 αν η βαθμονόμηση έχει γίνει με πρότυπα πολυστυρένια. Για ορισμένες πολύπλοκες αρχιτεκτονικές (όπως είναι τα μεικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή), δεν καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός του ακριβούς μοριακού βάρους και τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τη παρακολούθηση της πορείας αντιδράσεων που σχετίζονται με τη σύνθεση, όπως οι αντιδράσεις σύζευξης.

Συμπεραίνουμε ότι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μία εύχρηστη και γρήγορη μέθοδο με τη βοήθεια της οποίας μπορεί να σχηματιστεί μία πρώτη εικόνα για το πολυμερές που παρασκευάστηκε, ως προς το μέσο μοριακό του βάρος, αλλά κυρίως προς την κατανομή μοριακών βαρών του και να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίτευξη ή όχι της σύνθεσης του επιθυμητού μακρομορίου.

Στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού, τα μόρια παρουσιάζουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών και, συνεπώς, διαχωρίζονται με ευκολία. Ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, το εύρος του πορώδους των στηλών, τη θερμοκρασία και την ποιότητα του διαλύτη σε σχέση με τα διαχωριζόμενα μόρια.

3.2 Φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (Matrix Assisted Laser Desorption/ Ionization- Time Flight Mass Spectroscopy, MALDI- TOFMS

Η μέθοδος αποπροσρόφησης/ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI), συζευγμένη με αναλυτή χρόνου πτήσης (TOFMS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής των μοριακών βαρών πολυμερών, γιατί παράγει κυρίως απλά φορτισμένα είδη, τα οποία είναι εύκολο να διαχωριστούν.

Η τεχνική MALDI έχει πολλά πλεονεκτήματα:

- μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον προσδιορισμό μεγάλων μοριακών
 βαρών χωρίς να διασπάται το αρχικό μόριο,
- έχει μικρές απαιτήσεις σε δείγμα και ο χρόνος ανάλυσης είναι μικρός,
- είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η σύσταση μονομερικών μονάδων,
 αλλά και ακραίων ομάδων, εφ' όσον οι πολυμερικές αλυσίδες
 μπορούν να διαχωριστούν. Ο διαχωρισμός των ανεξάρτητων
 αλυσίδων είναι δυνατός για μοριακά βάρη μικρότερα του 10000 και
- μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματική τεχνική των μεθόδων ωσμωμετρίας και σκέδασης φωτός για τον απόλυτο προσδιορισμό του μοριακού βάρους.

Το βασικότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής όταν εφαρμόζεται στα πολυμερή είναι η πολυμοριακότητα των δειγμάτων. Το σήμα το οποίο λαμβάνεται δεν είναι τόσο ισχυρό, λόγω του μεγάλου θορύβου, γιατί η ολική ένταση του σήματος που λαμβάνεται διαιρείται με τον αριθμό των διαφορετικών βαθμών πολυμερισμού του δείγματος.

Η διαδικασία αποπροσρόφησης του δείγματος είναι το καθοριστικό στάδιο της ανάλυσης και για την επιτυχία του πρέπει να γίνει σωστή επιλογή της μήτρας.

Οι ιδιότητες, τις οποίες πρέπει να πληροί μία μήτρα είναι:

- να είναι σταθερή στο κενό,
- να είναι διαλυτή στους διαλύτες του πολυμερούς,
- να γίνεται καλή διασπορά του πολυμερούς στη μήτρα και
- να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρονική απορρόφηση στο μήκος κύματος του laser.

Η ίδια μήτρα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα πολυμερή. Η διαδικασία επιλογής της κατάλληλης μήτρας για το δεδομένο πολυμερές αποτελεί μία διαδικασία δοκιμής και λάθους.

Η σωστή προετοιμασία του δείγματος είναι αυτή που εξασφαλίζει την καλή ποιότητα των φασμάτων. Η μήτρα και το πολυμερές διαλύονται σε έναν κοινό διαλύτη και αναμιγνύονται με αναλογία moles 500:1 έως και 10⁶:1 (μήτρα: αναλυόμενη ουσία). Για τον ιοντισμό του πολυμερούς συνήθως απαιτούνται κάποια μεταλλικά ιόντα, ώστε να το ιονίσουν και να του προκαλέσουν την επιτάχυνση στο φούρνο. Αυτά προστίθενται με τη μορφή οργανικών και ανόργανων αλάτων ανάλογα με τη διαλυτότητά τους. 1μΙ από το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε δειγματολήπτη από ανοξείδωτο χάλυβα και αφήνεται να ξηραθεί.

Το ομογενές στερεό δείγμα που προκύπτει τοποθετείται στην πηγή ιόντων του φασματογράφου μάζας και ακτινοβολείται από ένα παλμικό laser που λειτουργεί στην περιοχή UV.

Όταν σχηματιστούν τα ιόντα, μετά από ένα παλμό του laser, επιταχύνονται από ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο. Ο διαφορετικός λόγος m/z των ιόντων είναι αυτός που προκαλεί τις διαφορετικές ταχύτητες, όταν αυτά διαφεύγουν από τη ζώνη επιτάχυνσης και διανύουν το μήκος του σωλήνα, που βρίσκεται εκτός του ηλεκτρικού πεδίου, σε διαφορετικούς χρόνους πτήσης. Στη συνέχεια μετράται ο χρόνος πτήσης για κάθε ιόν, ο οποίος είναι ίσος με τη διαφορά του χρόνου εφαρμογής του παλμού και του χρόνου που φτάνουν τα ιόντα στον ανιχνευτή.

Από την εξίσωση (3.1) προκύπτει ότι το τετράγωνο του χρόνου πτήσης είναι ανάλογο του *m/z*.

$$\frac{m}{z} = \frac{2Ut^2}{s^2} \tag{3.1}$$

όπου *m* η μάζα του ιόντος, *z* το φορτίο του, *U* το δυναμικό επιτάχυνσης και s το μήκος πτήσης.

Από την εξίσωση (3.1) μπορεί να υπολογιστεί η μάζα του ιόντος, αφού το δυναμικό επιτάχυνσης και το μήκος του σωλήνα είναι γνωστά, ενώ το *z* είναι ίσο με ένα αφού έγινε κατάλληλη επιλογή του άλατος.

Στην πράξη πιο ακριβείς μετρήσεις, για την εύρεση του *m/z* μπορούν να εξαχθούν από την εξίσωση (3.2). Λόγω της μικρής αυτής καθυστέρησης ο πραγματικός χρόνος έναρξης δεν είναι ο ίδιος με το χρόνο εφαρμογής του παλμού.

$$\frac{m}{z} = at^2 + b \tag{3.2}$$

Τα *a, b* είναι σταθερές οι οποίες μετρώνται από τους χρόνους πτήσης δύο ιόντων με γνωστές μάζες, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του οργάνου.

Τα ιόντα που έχουν επιταχυνθεί μπορούν να ανιχνευθούν είτε με τη γραμμική διάταξη είτε με τη διάταξη ανάκλασης. Η πρώτη έχει μεγαλύτερη ευαισθησία στα μεγαλύτερα μόρια, ενώ η δεύτερη έχει υψηλότερη διακριτική ικανότητα (διαχωριστότητα). Η μεγαλύτερη διαχωριστότητα στη διάταξη ανάκλασης επιτυγχάνεται με ένα πεδίο ανάκλασης στο τέλος του σωλήνα πτήσης με υψηλότερο δυναμικό και την ίδια πολικότητα, όπως το πεδίο επιτάχυνσης. Ιόντα με το ίδιο m/z και διαφορετικές ταχύτητες μπορούν να δημιουργήσουν πλατιές κορυφές στη γραμμική διάταξη. (Οι διαφορετικές ταχύτητες για το ίδιο m/z οφείλονται στο ότι το ένα ιόν μπορεί να προήλθε από την επιφάνεια του δείγματος, ενώ το άλλο από το εσωτερικό του, για αυτό και το δεύτερο θα έχει μικρότερη ταχύτητα από το πρώτο.)

Όσα ιόντα έχουν μεγαλύτερη ταχύτητα διανύουν μεγαλύτερη απόσταση μέσα στο πεδίο ανάκλασης. Αυτά με μικρότερες ταχύτητες διανύουν

μικρότερες αποστάσεις, άρα μικραίνει το εύρος και εξαλείφονται οι διαφορές στις ταχύτητες. Θα πρέπει, όμως, να αναφέρουμε ότι η τεχνική MALDI-TOFMS περιορίζεται κυρίως από τη διαδικασία ιοντισμού λόγω του χρόνου που απαιτείται για το σχηματισμό των ιόντων, αλλά και γιατί παρουσιάζουν μία κατανομή στο χώρο και μία κατανομή κινητικών ενεργειών.

Και οι δύο μέθοδοι ανίχνευσης έχουν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Στην περίπτωση που θέλουμε να προσδιορίσουμε κατανομή μοριακών βαρών για μοριακά βάρη μεγαλύτερα του 10000 χρησιμοποιείται η γραμμική διάταξη. Όταν, όμως, θέλουμε να προσδιορίσουμε απόλυτα μοριακά βάρη χρησιμοποιείται η διάταξη ανάκλασης.

3.3 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)^[71-74] αντιπροσωπεύει μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται εκτενώς σε όλους σχεδόν τους κλάδους της χημείας. Είναι η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων, προς την οποία στρέφονται για την άντληση πληροφοριών, γιατί παρέχει ένα «χάρτη» του όλου ανθρακικού σκελετού με τα άτομα υδρογόνου σε ένα μόριο. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί μια τεχνική προσδιορισμού της στερεοχημικής απεικόνισης (τακτικότητας) του πολυμερούς, της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού προτάθηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος είπε ότι ο πυρήνας ενός ατόμου πρέπει να έχει spin και μαγνητική ροπή, ώστε με έκθεση του σε μαγνητικό πεδίο να υποστούν διάσχιση οι ενεργειακές του στάθμες. Κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας αποδείχθηκε πειραματικά η ορθότητα των παραπάνω προτάσεων. Το 1946 ο Bloch στο Stanford και ο Purcell στο Harvard εργαζόμενοι ανεξαρτήτως απέδειξαν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως αποτέλεσμα της διάσχισης των ενεργειακών τους επιπέδων, εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου.

Στα επόμενα πέντε χρόνια που ακολουθούν της ανακάλυψης του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, οι χημικοί είδαν ότι το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 600 MHz) ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο και ότι αυτή η επιρροή μπορεί να συσχετισθεί με τη χημική δομή. Το 1953 κατασκευάστηκε το πρώτο φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τη μελέτη της δομής χημικών ενώσεων.

Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εκδηλώνουν όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων. Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό νετρονίων και πρωτονίων δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα (1=0). Έτσι, οι πυρήνες πολλών ατόμων (¹H, ¹³C) συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα (πυρηνικό spin, I=1/2). Δεδομένου ότι είναι θετικά φορτισμένοι, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο Η₀. Τα πυρηνικά spin των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κατά τυχαίο τρόπο. Όταν, όμως, ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ο πυρήνας μπορεί να διαταχθεί έτσι ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο να είναι είτε παράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με κβαντικό μαγνητικό αριθμό spin, $m_{l}=1/2$) είτε αντιπαράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με m₁=-1/2) προς το εξωτερικό πεδίο. Οι δύο προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού.

Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν τώρα με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και μεταβάλλονται οι πληθυσμοί πυρήνων στις δύο καταστάσεις (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία. Η

ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα.

Όλοι οι πυρήνες στα μόρια περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό.

$$H_{\pi\rho\alpha\gamma\mu\alpha\tau\iota\kappa\delta} = H_{\varepsilon\varphi\alpha\rho\mu\sigma\zeta\delta\mu\varepsilon\nu\sigma} - H_{\tau\sigma\tau\iota\kappa\delta}$$
(3.3)

Περιγράφοντας αυτό το φαινόμενο, μπορούμε να πούμε ότι οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου, λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε συγκεκριμένος πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε κάπως διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα και έτσι να απορροφούν διαφορετικής συχνότητας (ενέργειας) ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία.

Σήμερα, υπάρχουν ένα είδος φασματοφωτόμετρου, τα παλμικά ή με μετασχηματισμό Fourier. Στα παλμικά το δείγμα δέχεται περιοδικά ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ένα σήμα στη περιοχή του χρόνου το οποίο φθίνει. Αυτό το σήμα μετατρέπεται, στη συνέχεια, με μετασχηματισμό Fourier σε σήμα στην περιοχή των συχνοτήτων, με αποτέλεσμα ένα φάσμα ανάλογο με το λαμβανόμενο από τα φασματοφωτόμετρα συνεχούς κύματος.

Το φάσμα πρωτονίου ¹Η NMR, το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών που οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Από ένα φάσμα λαμβάνονται τρεις βασικές πληροφορίες, η θέση της φασματικής γραμμής ή χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων, το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο του αριθμού των σωματιδίων που υπάρχουν στο δείγμα και, τέλος, το εύρος της φασματικής γραμμής το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται πεδίο Β_{loc} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο Β.

$$B_{loc} = B (1 - \sigma) \tag{3.4}$$

όπου σ, η σταθερά προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και, άρα, το βαθμό προάσπισής του.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο (*Si(CH*₃)₄), TMS, που διαθέτει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρώς προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_{\alpha} - B_{\delta}}{B_{\alpha}} \times 10^{6} \, ppm$$

$$\delta = \frac{v_{\alpha} - v_{\delta}}{v_{\alpha}} \times 10^{6} \, ppm$$
(3.5)

όπου B_α και B_δ, τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος, αντιστοίχως, *u*_α και *u*_δ, οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος, αντιστοίχως. Όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ), τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη του αριθμού των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Από το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιορισθεί η σύσταση των συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής επιτρέπει την ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που λαμβάνονται είναι $2n_xI_x + 1$, όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και I_x το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του ¹*H* και του ¹³*C*, όπου το spin είναι *I*=1/2, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$. Ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς πυρήνες, για παράδειγμα, θα δίνει μια τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1 : 2 : 1.

3.4 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Για τον προσδιορισμό των διαστάσεων ενός πολυμερούς χρησιμοποιείται η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)^[75-79].

Σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση που προκαλείται από τη θερμική ενέργεια που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Εξαιτίας των συγκρούσεων τα μόρια του πολυμερούς εκτελούν μεταφορική, αλλά και περιστροφική κίνηση. Η πιθανότητα *P(x,t)* να βρεθεί ένα μόριο στη θέση *χ* στη χρονική στιγμή *t*, αν υποτεθεί ότι βρισκόταν στην αρχή των αξόνων τη χρονική στιγμή *t=0* δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{D_t \partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}$$
(3.6)

όπου *D*_t είναι ο συντελεστής διάχυσης μεταφορικής κίνησης του μορίου. Αντίστοιχα αν ένα μόριο κυλινδρικού σχήματος υπόκειται σε κίνηση Brown η πιθανότητα να βρεθεί στις σφαιρικές συντεταγμένες *θ*, *φ* στο χρόνο *t* είναι *P*(*θφ*/*θ*_o*φ*_o, *t*) με *θ*_o, *φ*₀ τις συντεταγμένες σε *t*=0 και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(\frac{\Omega}{\sin^2\theta}\right) \times \left[\left(\frac{\partial \sin\theta}{\partial\theta}\right)^2 + \left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\right] \times P$$
(3.7)

με Ω το συντελεστή διάχυσης περιστροφικής κίνησης. Από τις Σχέσεις 3.6 και 3.7 φαίνεται ότι οι συντελεστές διάχυσης των μακρομορίων συνδέονται άμεσα με την κίνησή τους. Αφού τα κινούμενα μόρια σκεδάζουν φως με τρόπο που συνδέεται ποσοτικά με την κίνησή τους, είναι δυνατόν, χρησιμοποιώντας πειράματα σκέδασης φωτός, να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης των μορίων. Οι συντελεστές αυτοί συνδέονται άμεσα με χαρακτηριστικές ιδιότητες των μορίων, όπως το μοριακό βάρος, το σχήμα και το μέγεθός τους καθώς και με αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη.

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία στο ορατό φάσμα προσπίπτει σε ένα διαυγές υγρό το φως σκεδάζεται, λόγω διακυμάνσεων πυκνότητας. Στην περίπτωση διαλυμάτων η σκέδαση φωτός οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις συγκέντρωσης. Οι διακυμάνσεις αυτές συνδέονται με την κίνηση Brown. Αν δεν υπάρχει αλλαγή συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με αυτή της προσπίπτουσας, η σκέδαση ονομάζεται ελαστική. Αν οι διακυμάνσεις (πυκνότητας και συγκέντρωσης) δεν αλλάζουν πολύ με το χρόνο ή εάν η ένταση σκεδάσεως μετράται για μία χρονική περίοδο που είναι μεγάλη σε σχέση με το χρόνο μεταβολής των διακυμάνσεων, δεν παρατηρείται αλλαγή στη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός. Παρ' όλα αυτά οι διακυμάνσεις σε διαλύματα εξαρτώνται από το χρόνο εξαιτίας της κίνησης Brown. Έτσι η συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός θα έχει ένα φάσμα χαρακτηριστικό της χρονικής εξάρτησης των διακυμάνσεων και της κίνησης των μακρομορίων (φαινόμενο Doppler). Επειδή η διαφορά συχνότητας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μικρή, το είδος αυτό της σκέδασης καλείται ημιελαστική σκέδαση φωτός.

Τα σκεδάζοντα μακρομόρια σε ένα διάλυμα κινούνται με παρόμοιες ταχύτητες, αλλά σε τυχαίες κατευθύνσεις. Εξαιτίας της ομοιότητας στην κίνησή τους το σκεδαζόμενο φως από τα μόρια αυτά λέγεται ότι έχει συσχέτιση στο χρόνο. Γενικά μία συνάρτηση συσχέτισης χρόνου (time correlation function) μεταξύ δύο σημάτων *A* και *B* έχει την μορφή:

$$g(\tau) = \lim_{T \to \infty} \left(\frac{1}{T}\right) \times \int_{t_0}^{t_0 + T} A(t) \times B(t - \tau) dt$$
(3.8)

όπου *τ* ο χρόνος καθυστέρησης (ή χρόνος δειγματοληψίας, delay time or sample time), *t*_o ο αρχικός χρόνος και *T* ο χρόνος διεξαγωγής της μέτρησης. Αν το *B* είναι μία «αργοπορημένη» μορφή του *A* τότε η Σχέση 3.8 ισοδυναμεί με μία συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης αποτελεί πραγματική ποσότητα και μπορεί να μετρηθεί με κατάλληλες διατάξεις.

Μία στενά συνδεδεμένη με την *g*(*τ*) συνάρτηση είναι το φάσμα ισχύος (power spectrum) *I(ω)* που δίνεται από τη σχέση:

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \times \pi \times \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A(t) \times A(t-\tau) \rangle dt$$
(3.9)

Η Σχέση 3.9 αποτελεί το μετασχηματισμό Fourier της *g*(*τ*), οπότε ο πειραματικός προσδιορισμός της μίας οδηγεί στην άλλη. Η μέθοδος σκεδάσεως φωτός που περιγράφεται παραπάνω ονομάζεται φασματοσκοπία συσχετισμού φωτονίων ή δυναμική σκέδαση φωτός.

Στην απλή περίπτωση ενός συνόλου από σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα μεταξύ τους ομοειδή σωματίδια που κινούνται μέσα σε ένα υγρό (διάλυμα) η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης γράφεται:

$$g(\tau) = A_o + A \times e^{-\Gamma t}$$
(3.10)

με Γ=D_tq² τη σταθερά παρακμής της συνάρτησης και q=(4πn/λ)sin(θ/2) το άνυσμα σκέδασης, όπου n ο δείκτης διάθλασης του μέσου, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και θ η γωνία παρατήρησης. Αφού το Γ μπορεί να προσδιοριστεί με κατάλληλη ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και εφόσον είναι γνωστές οι παράμετροι που υπεισέρχονται στην τιμή του *q* μπορεί να υπολογιστεί ο *D_t*. Η αντίστοιχη συνάρτηση του φάσματος ισχύος γράφεται:

$$I(\omega) = \frac{(2D_t q^2)/\omega}{[\omega^2 + (2D_t q^2)^2]}$$
(3.11)

Με τη βοήθεια του *D*_t μπορούν να προσδιοριστούν κάποιες μοριακές ιδιότητες του πολυμερούς, αλλά και θερμοδυναμικές ιδιότητες του διαλύματος. Γενικά ο *D*_t εξαρτάται από τη συγκέντρωση, όταν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων:

$$D_t = D_{t,o}(k_D c + \dots)$$
 (3.12)

όπου *D*_{t,0} ο συντελεστής διάχυσης σε άπειρη αραίωση και k_D σταθερά που περιέχει θερμοδυναμικές και υδροδυναμικές παραμέτρους του συστήματος που μελετάται. Η k_D εξαρτάται από το πολυμερές και το διαλύτη που χρησιμοποιούμε, όπως και τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα:

$$k_D = 2A_2M - k_f - \frac{N_A V_2}{M} = 2A_2M - k_f - u_2$$
(3.13)

όπου A_2 ο δεύτερος συντελεστής virial, M το μοριακό βάρος, N_A η σταθερά του Avogadro, V_2 ο όγκος του μορίου του πολυμερούς, u_2 ο ειδικός γραμμομοριακός όγκος του πολυμερούς και k_f ο συντελεστής αναλογίας στη σχέση που δίνει την εξάρτηση του μοριακού συντελεστή τριβής f του πολυμερούς από τη συγκέντρωση, $f=f_0(1+k_f c)$ στο συγκεκριμένο διαλύτη. Γενικά ο D_t δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein:

$$D_t = \frac{kT}{f} \tag{3.14}$$

με *k* τη σταθερά Boltzmann και *T* την απόλυτη θερμοκρασία. Για σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια:

$$f = 3\pi\eta d \tag{3.15}$$

όπου η το ιξώδες του ρευστού σε θερμοκρασία T και d η διάμετρος του σωματιδίου. Έτσι για την πιο απλή περίπτωση είναι δυνατόν με τη δυναμική σκέδαση φωτός να εξαχθεί το μέγεθος των σωματιδίων-μορίων στο διάλυμα. Για μη σφαιρικά σωματίδια, το d από τη Σχέση 3.15 γίνεται μία μέση τιμή. Στη γενική περίπτωση:

$$f = 6\pi\eta F(r^2)^{1/2}$$
(3.16)

όπου η $F(r^2)^{1/2}$ αποτελεί έναν παράγοντα δομής και $(r^2)^{1/2}$ είναι η τετραγωνική ρίζα του τετραγώνου της μέσης από άκρο σε άκρο απόστασης για το μόριο που εξετάζεται. Για τις περισσότερες εφαρμογές είναι αρκετό να υπολογιστεί μία υδροδυναμική ακτίνα $R_h(=d/2)$ ισοδύναμης σφαίρας από τη σχέση:

$$R_{h} = \frac{kT}{6\pi\eta D_{t,o}}$$
(3.17)

Η *R_h* αποτελεί ένα μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς στο διάλυμα, όπως αυτός καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς– διαλύτη, θερμοκρασία κ.λ.π.

Για ομόλογα πολυμερή ο συντελεστής διάχυσης συνδέεται με το μοριακό βάρος μέσω της σχέσης:

$$D_{t,o} = KM^{-b} aga{3.18}$$

που είναι ανάλογη της σχέσης Mark-Houwink-Sakurada για το εσωτερικό ιξώδες. Οι σταθερές *K*, *b* έχουν συγκεκριμένες τιμές για δεδομένο σύστημα πολυμερούς–διαλύτη – θερμοκρασίας. Για εύκαμπτα μακρομόρια σε θ διαλύτες *b=0,5*, ενώ για καλούς διαλύτες *b=0,55-0,58*.

Όλα τα πολυμερή που εξετάζονται αποτελούνται συνήθως από μόρια με μία κατανομή μοριακών βαρών με αποτέλεσμα οι μετρούμενες συναρτήσεις συσχετισμού να αποτελούν άθροισμα εκθετικών όρων:

$$g(\tau) = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma$$
(3.19)

όπου *G*(*Γ*) η κατανομή των χρόνων παρακμής. Η *G*(*Γ*) εξαρτάται από την κατανομή μοριακών βαρών, αλλά και από τους παράγοντες σκέδασης των μορίων *P*(*q*,*M*). Γενικά *Γ/q²=σταθερό* και $\mu_2/\Gamma^2 < 0,1$ [μ_2 είναι η δεύτερη ροπή της κατανομής *G*(*Γ*)] αποτελούν κριτήρια σχεδόν μονομοριακής κατανομής και μικρού μεγέθους σκεδαστών. Αν *Γ/q²=σταθερό* και $\mu_2/\Gamma^2 > 0,2$ έχουμε πλατιά κατανομή και μικρό μέγεθος, ενώ όταν *Γ/q²=f*(*q*) οι σκεδαστές είναι μεγάλοι και έχουμε πιθανές συνεισφορές στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από ενδομοριακές κινήσεις. Επομένως, αν τα δεδομένα αναλυθούν με κάποια μαθηματική διαδικασία, μπορούν να αποκτηθούν πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων στο διάλυμα. Πολλές μαθηματικές διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος της πολυδιασποράς. Οι δύο πιο διαδεδομένες μέθοδοι ανάλυσης συναρτήσεων συσχέτισης είναι αυτές των αθροισμάτων (cumulants method) και οι τεχνικές κανονικοποιήσεως (regularization methods) με χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο

το πρόγραμμα CONTIN. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων από την εργασία αυτή, έγινε με το πρόγραμμα Stretched Exronential (KWW).

3.5 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

3.5.1 Εισαγωγή

Ιδιαίτερα σημαντικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών είναι οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης^[80-81], με τις οποίες προσδιορίζεται το πως μεταβάλλεται μια φυσική ιδιότητα της ουσίας που μελετάται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε μια καθορισμένη θερμική κατεργασία, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Τα πλεονεκτήματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης είναι τα εξής

- παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια,
- δεν έχουν ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες,
- είναι ευρέως διαδεδομένες με αποτέλεσμα να υπάρχει στο εμπόριο κατάλληλη οργανολογία με ποικιλία μοντέλων,
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος (της τάξεως των mg) και τέλος
- παρέχουν πολλές και σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες του δείγματος, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g, η θερμοκρασία τήξεως T_m και κρυστάλλωσης T_c, το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p, η θερμοκρασία αποικοδόμησης κ.α.

Οι πιο διαδεδομένες θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η θερμική οπτική ανάλυση (TOA).
3.5.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis, DTA) ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης. Στη μέθοδο αυτή καθώς το δείγμα θερμαίνεται ή ψύχεται με ελεγχόμενο τρόπο, η θερμοκρασία του παρακολουθείται σε σχέση με τη θερμοκρασία μίας ουσίας αναφοράς, η οποία παραμένει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια της θερμικής μεταβολής. Αν δε συμβαίνει καμία θερμική μετάπτωση στο δείγμα, τότε η θερμοκρασία του θα είναι ίση με αυτή της ουσίας αναφοράς και θα ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Αντιθέτως, η θερμοκρασία του θα μεταβληθεί με διαφορετικό ρυθμό αν λάβει μέρος μία αντίδραση ή αλλαγή φάσης στο δείγμα. Έτσι αν η θερμοκρασία αυξάνεται (θέρμανση) και συμβεί μία ενδόθερμη μεταβολή στο δείγμα τότε ο ρυθμός θέρμανσής του θα μειωθεί, ενώ αν η μεταβολή είναι εξώθερμη, ο ρυθμός θέρμανσής του θα αυξηθεί. Η παρατηρούμενη διαφορά στη θερμοκρασία ΔΤ υπολογίζεται με τη βοήθεια θερμοζεύγους και το σήμα καταγράφεται ως συνάρτηση ηλεκτρικό TOU χρόνου. Ένα χαρακτηριστικό θερμιδογράφημα δίνεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Θερμιδογράφημα του DSC στο οποίο απεικονίζονται διαφορετικού τύπου θερμικές μεταπτώσεις.

Στη διαφορική θερμική ανάλυση για την επίτευξη των μετρήσεων χρησιμοποιούνται δύο κάψουλες (συνήθως από Al₂O₃) οι οποίες τοποθετούνται σε ειδικά σημεία που συνδέονται με θερμοζεύγη στη θερμικά μονωμένη κυψελίδα του οργάνου. Οι δύο κάψουλες θερμαίνονται από την ίδια πηγή θερμότητας με προγραμματισμένο ρυθμό και με τη βοήθεια του θερμοζεύγους καταγράφεται η διαφορά στη θερμοκρασία ανάμεσα στο δείγμα και την ουσία αναφοράς. Η μία κάψουλα είναι κενή (ουσία αναφοράς ο αέρας) και αποτελεί την κάψουλα αναφοράς. Η δεύτερη κάψουλα είναι αυτή του δείγματος. Στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), αντίθετα με τη διαφορική θερμική ανάλυση, οι δύο κάψουλες θερμαίνονται ανεξάρτητα, έτσι ώστε η θερμοκρασία και στις δύο να είναι η ίδια. Για να είναι εφικτό κάτι τέτοιο θα πρέπει οι κάψουλες να δέχονται διαφορετική ροή θερμότητας. Έτσι το σήμα που καταγράφεται είναι η διαφορά στη ροή θερμότητας που παρέχεται στο δείγμα και την ουσία αναφοράς.

Εκτός από την κλασσική διάταξη της DSC που αναπτύχθηκε παραπάνω είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί έμμεσα και η διάταξη της DTA ως θερμιδόμετρο. Για να πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο πρέπει η μετρούμενη διαφορά στη θερμοκρασία Δ*T* μεταξύ του δείγματος και της ουσίας αναφοράς να μετατραπεί με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία σε ροή θερμότητας. Συγκεκριμένα η Δ*T* δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta T = K\Delta(mC_p)R \tag{3.20}$$

όπου *K* η σταθερά βαθμονόμησης του οργάνου, Δ(*mC_p*) η διαφορά στην ολική θερμοχωρητικότητα μεταξύ δείγματος και της ουσίας αναφοράς και *R* η ταχύτητα θέρμανσης (°C·min⁻¹).

Επειδή η ουσία αναφοράς είναι ο αέρας έχουμε:

$$\Delta T = KmC_p R \tag{3.21}$$

και αυτή είναι η εξίσωση που χρησιμοποιείται στις μετρήσεις. Επειδή η μέθοδος δεν είναι άμεση απαιτείται βαθμονόμηση της γραμμής βάσης, της

κλίμακας θερμοκρασιών και προσδιορισμός της σταθεράς και της θερμοχωρητικότητας της κυψελίδας που επιτυγχάνονται με κατάλληλες διαδικασίες. Με τον τρόπο αυτό η διαφορά θερμοκρασίας μετατρέπεται σε ροή θερμότητας *dQ/dT* μεταξύ των δειγμάτων και καταγράφεται στο θερμιδογράφημα. Η μετατροπή γίνεται με βάση τη σχέση:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R_D}$$
(3.22)

όπου *R*_D η θερμική αντίσταση της πλάκας κωνσταντανίου, το οποίο χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευής της κυψελίδας του οργάνου.

Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται σε ένα θερμιδογράφημα διακρίνονται σε:

- Πρώτης τάξης (π.χ. τήξη, κρυστάλλωση), δηλαδή μεγέθη που δίνονται από την πρώτη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας. Σε αυτές τις μεταπτώσεις εμφανίζεται ασυνεχής μεταβολή που μεταφράζεται στο θερμιδογράφημα σαν ενδόθερμη (τήξη) ή εξώθερμη μεταβολή (κρυστάλλωση).
- Δεύτερης τάξης (π.χ. υαλώδης μετάπτωση) που σχετίζεται με μεταβολές σε μεγέθη που δίνονται από τη δεύτερη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας (π.χ. C_p). Η ασυνεχής μεταβολή που εμφανίζεται στα μεγέθη αυτά μεταφράζεται στο θερμιδογράφημα ως απότομη ενδόθερμη ή εξώθερμη μεταβολή της γραμμής βάσης.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) αναφέρεται σε άμορφα πολυμερή και είναι η θερμοκρασία μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή. Η μετάβαση των πολυμερών από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή είναι μία ενδόθερμη διαδικασία. Στην υαλώδη περιοχή δε μπορούμε να έχουμε κίνηση τμημάτων των μακρομορίων σε μεγάλη κλίμακα. Κατά τη θέρμανση όμως του άμορφου πολυμερούς στη θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις της μακρομοριακής αλυσίδας. Όπως εμφανίζεται στη βιβλιογραφία οι τιμές της T_g για το ίδιο δείγμα εμφανίζουν διαφορές της τάξης των 5–10 ⁰C, αφού η

κατάσταση της υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε κάποια συγκεκριμένη καλά προσδιορισμένη θερμοκρασία (για το λόγο αυτό αναφέρουμε και το εύρος των θερμοκρασιών που παρατηρείται η υαλώδης μετάπτωση). Επίσης η T_g που παρατηρείται εξαρτάται από τη θερμική προϊστορία του δείγματος, το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, αλλά και από τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περιγράφεται ως θερμοδυναμική μετάπτωση, γιατί παρατηρείται, κατά τη διάρκεια αυτής, ασυνέχεια όχι στην ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση (C_p), αλλά και σαν κινητικό φαινόμενο, εφόσον εξαρτάται ισχυρά από το ρυθμό ψύξης. Γενικά γρήγορη ψύξη οδηγεί

Πολύ χρήσιμες πληροφορίες δίνει η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης για το διαχωρισμό μικροφάσεων σε κατά συστάδες συμπολυμερή. Γενικά, αν οι δύο συστάδες είναι μεταξύ τους ασύμβατες τότε το σύστημα οδηγείται σε μικροφασικό διαχωρισμό, δηλαδή σχηματίζονται ξεχωριστές φάσεις και εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης που αντιστοιχούν στις τιμές των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Στην περίπτωση που το σύστημα εμφανίζει ασθενή ή ενδιάμεσο διαχωρισμό παρατηρούνται τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης, τα δύο αντιστοιχούν στα δύο συστατικά και είναι περίπου ίδια με αυτά που αναμένονται για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή και το τρίτο εμφανίζεται σε ενδιάμεση περιοχή και αναφέρεται στη μεσεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων που συμπεριφέρεται σαν τρίτη φάση αν έχει μεγάλο μέγεθος. Όταν στα συμπολυμερή τα συστατικά εμφανίζουν μικρά μοριακά βάρη παρατηρείται μετατόπιση της T_g της μίας φάσης προς τη T_g της άλλης (μερική ανάμειξη). Τέλος, αν οι δύο συστάδες είναι συμβατές, δηλαδή αναμιγνύονται σε μοριακή κλίμακα και σχηματίζουν μία φάση, το συμπολυμερές θα εμφανίζει μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μέσο όρο των τιμών των δύο αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Τεχνολογική εξέλιξη της DSC αποτελεί η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC), η οποία προκύπτει με το συνδυασμό μίας γραμμικής και μίας ημιτονοειδούς μεταβολής της θερμοκρασίας. Με τη MDSC μπορούμε να διαχωρίσουμε τα αντιστρεπτά από τα μη αντιστρεπτά φαινόμενα και να τα εξετάσουμε ξεχωριστά. Επομένως, με τη MDSC είναι εύκολο να διακρίνουμε

αλληλεπικαλυπτόμενες μεταπτώσεις, εφόσον η μία είναι αντιστρεπτή (π.χ. υαλώδης μετάπτωση) και η άλλη μη αντιστρεπτή (π.χ. ψυχρή κρυστάλλωση).

3.5.3 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση^[82-83] είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία μετράται η μεταβολή της μάζας δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, αλλαγές στην κρυσταλλική δομή ή μεταβολή μορίων λόγω διάσπασης. Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 η ευθεία είναι σιγμοειδής και η απώλεια μάζας διακρίνεται μεταξύ των 480 και 500 °C.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης και σε συνδυασμό με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Από το συνδυασμό αυτό η καμπύλη του θερμοδιαγράμματος DSC δίνει πληροφορίες για τα διάφορα θερμικά φαινόμενα (φυσικά ή χημικά) και για τις θερμοκρασίες, στις οποίες αυτά λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή. Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό, ή συνδυασμός των δύο προηγούμενων καταστάσεων. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, *T_g*, είναι η θερμοκρασία μετάβασης των πολυμερών από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή, που σημαίνει πως, κατά την μετάβαση αυτή, τα σκληρά πολυμερή μετατρέπονται σε μαλακά και εύκαμπτα.

Στην ελαστομερή κατάσταση, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ενεργοποιημένες τμηματικές κινήσεις ενώ οι μοριακές κινήσεις, διατηρούνται «παγωμένες». Κατά τη θέρμανση ενός δείγματος στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις της μακρομοριακής αλυσίδας. Για να μελετηθεί το φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης καθώς και οι αλλαγές που συμβαίνουν στις ιδιότητες του δείγματος κατά τη μετάπτωση αυτή έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες. Κατά τους Fox και Flory^[84] όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δε μεταβάλλεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωση.

Γενικά, η υαλώδης μετάπτωση είναι μια διαδικασία χαλάρωσης που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Στην υαλώδη περιοχή δεν μπορεί να υπάρξει κίνηση τμημάτων των μακρομορίων σε μεγάλη κλίμακα, διότι η διαθέσιμη θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή για την περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς. Όμως, καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται επαρκώς, ώστε η κίνηση των τμημάτων του μορίου να είναι δυνατή. Αυτή η μετάπτωση λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών, η οποία είναι το όριο μεταξύ υαλώδους και ελαστομερούς κατάστασης. Γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μερικές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως ο όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία.

Όσον αφορά στα συμπολυμερή, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, *T_g*, επηρεάζεται από τη χημική δομή, τη σύστασή τους και την αλληλουχία των μονομερικών μονάδων^[85].

Η εξίσωση DiMarzio και Gibbs^[86] είναι η απλούστερη εξίσωση που περιγράφει την επίδραση της σύστασης των συμπολυμερών στον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης:

$$T_g = \varphi_A T_{gA} + \varphi_B T_{gB} \tag{3.23}$$

όπου *φ_A*, *φ_B*, τα γραμμομοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερών και *T_{gA}*, *T_{gB}*, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών^[87–91].

3.6 Ρεολογία

Η ιξωδοελαστικότητα αποτελεί πλέον ένα από τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των πολυμερών. Καθώς σχεδόν όλες οι διεργασίες επεξεργασίας πολυμερών πραγματοποιούνται στην υγρή κατάσταση, η ιξωδοελαστικότητα παίζει κεντρικό ρόλο στη βελτιστοποίηση και στον έλεγχο των διεργασιών αυτών. Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των πολυμερών μπορούν να μετρηθούν συνεπώς παρέχουν μία πρόσθετη άμεσα και πορεία μοριακού χαρακτηρισμού, ιδιαίτερα για πολυμερή που είναι δυσδιάλυτα στους συνήθεις διαλύτες. Εν τέλει, η μέτρηση της ιξωδοελαστικής απόκρισης ενός πολυμερικού υλικού παρέχει άμεση και λεπτομερή πληροφόρηση σχετικά με το χρόνο που απαιτείται για την απόκρισή του σε οποιοδήποτε είδος διαταραχής.

Η ρεόλογία^[92] εξετάζει την απόκριση των πολυμερικών υγρών σε μία επιβαλλόμενη δύναμη ή παραμόρφωση, μηχανική τάση, και την εξάρτησή της από το χρόνο ή τη συχνότητα. Η τάση (*τ*) είναι η δύναμη ανά μονάδα επιφανείας, η οποία μεταδίδεται με την επαφή μεταξύ των συνεχόμενων στρωμάτων των σωματιδίων, ενώ η παραμόρφωση (*γ*) είναι το μέτρο της αλλαγής του σχήματος των υλικών. Η μεταβολή της παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου είναι ο ρυθμός διάτμησης (*γ*). Την απόκριση αυτή μπορεί κάποιος να χαρακτηρίσει μέσω ποικίλων ιδιοτήτων των υλικών, όπως

το ιξώδες, το μέτρο ελαστικότητας και την ενδοτικότητα. Εν γένει, τα πολυμερικά υγρά είναι ιξωδοελαστικά , δηλαδή η συμπεριφορά τους είναι ενδιάμεση μεταξύ (ελαστικών) στερεών και (ιξωδών) υγρών.

Οι όροι οι οποίοι συνδέουν την επιβαλλόμενη παραμόρφωση (γ) ή το ρυθμό χρονικής μεταβολής της, ($\dot{\gamma}$), με τη μηχανική απόκριση σ (διατμητική τάση), είναι η ελαστικότητα (elasticity) και το ιξώδες (viscosity), αντίστοιχα. Η ελαστικότητα έχει να κάνει με την ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει την ενέργεια, λόγω της παραμόρφωσης, ενώ το ιξώδες είναι το μέτρο αντίστασης του υλικού στη ροή. Τα πιο απλά συστήματα που υπάρχουν είναι το στερεό του Hooke για το οποίο ισχύει η σχέση $\sigma=G\gamma$ και το Νευτωνικό υγρό, στο οποίο η τάση και η παραμόρφωση συνδέονται με τη σχέση $\sigma=\eta(d\gamma/dt)=\eta \dot{\gamma}$, αντίστοιχα. Ο νόμος του Hooke έχει εφαρμογή για πολλά ιδανικά στερεά (όπως είναι κάποια μέταλλα και κεραμικά). Το Νευτωνικό υγρό χρησιμοποιείται στη μηχανική των ιδανικών ρευστών, όπως είναι το νερό και τα λάδια.

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

Η ρεολογική μελέτη ενός υλικού περιλαμβάνει πειράματα χαλάρωσης, ερπυσμού και δυναμικές μετρήσεις ιξωδοελαστικότητας^[93]. Τα πειράματα χαλάρωσης τάσης περιλαμβάνουν μετρήσεις τάσης σαν συνάρτηση του χρόνου, μετά την εφαρμογή μιας σταθερής παραμόρφωσης (strain). Από αυτά τα πειράματα ορίζεται το μέτρο χαλάρωσης *G(t)* σαν αναλογία της μετρούμενης τάσης *σ(t)* με την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση *γ*. Όταν πραγματοποιούνται μικρές παραμορφώσεις, η αναλογία τάσηςπαραμόρφωσης είναι συνάρτηση μόνο του χρόνου. Αυτή η συνάρτηση είναι μία ιδιότητα του υλικού και δίνεται από τη σχέση (3.27).

$$\sigma(t) = G \times \gamma(t) \tag{3.27}$$

όπου σ η διατμητική τάση (shear stress), (dyne/cm²), γ η διατμητική παραμόρφωση (αδιάστατο μέγεθος) και G το διατμητικό μέτρο (shear modulus), (dyne/cm²).

Σε ένα πείραμα έρπυσμου^[94] επιβάλλεται σταθερή τάση και μετράται η παραμόρφωση σαν συνάρτηση του χρόνου. Τα πειράματα χαλάρωσης τάσης και ερπισμού που χρησιμοποιούνται εκτεταμένα δεν έχουν μεγάλη εφαρμογή στην περίπτωση των γραμμικών ιξωδοελαστικών πολυμερών. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των πολυμερών είναι οι δυναμικές μετρήσεις ιξωδοελαστικότητας. Αυτές οι μετρήσεις στηρίζονται σε μετρήσεις τάσεως που προκαλούνται από την εφαρμογή ελεγχόμενων περιοδικών παραμορφώσεων σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων.

Για να μπορέσουμε να εξερευνήσουμε τους ρυθμούς με τους οποίους πραγματοποιούνται οι δομικές ανακατατάξεις μέσα σε ένα πολυμερικό υλικό, του οποίου η μικροδομή δεν αλλάζει σημαντικά από τη θέση ισορροπίας πρέπει να επιβάλλουμε μια μικρού πλάτους περιοδικά μεταβαλλόμενη ημιτονοειδή παραμόρφωση. Αυτό επιτυγχάνεται με τη γεωμετρία παράλληλων πλακών κατά την οποία γίνεται περιστροφή της πάνω πλάκας γύρω από τον άξονά της. Η γωνιακή ταχύτητα αυτής της περιστροφής είναι $\Omega(t) = \left(\frac{\Omega_o}{\omega}\right) \times$ συνωt όπου ω η συχνότητα της ταλάντωσης. Άρα ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ είναι συνημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου $\dot{\gamma} = \frac{r \times \Omega}{h}$ με τη διάσταση γ να είναι ίση με $\gamma = \frac{\Omega_o \times r}{\omega h} \times \eta \mu \omega t = \gamma_o \eta \mu \omega t$, όπου το γ_o είναι το πλάτος της διατμητικής παραμόρφωσης που υπόκεινται το υπό μελέτη υλικό.

Η τάση δεν είναι απαραίτητο να είναι κατά ανάγκη σε φάση με την παλινδρομική παραμόρφωση. Από το μέρος της τάσης, που βρίσκεται σε φάση με την παλινδρομική παραμόρφωση, μπορεί να εξαχθεί το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (dynamic storage modulus) *G'*(*ω*), ενώ από το μέρος της τάσης που βρίσκεται εκτός φάσης και σε γωνία 90⁰ με την παραμόρφωση εξάγεται το δυναμικό μέτρο απωλειών (dynamic loss modulus) *G*''(ω).

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

$$\sigma(t) = \gamma_o[G'(\omega)\eta\mu\omega t + G''(\omega)\sigma\upsilon\nu\omega t]$$
(3.28)

όπου γ_0 το εύρος της παραμόρφωσης, $G'(\omega)$ το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, $G''(\omega)$. το δυναμικό μέτρο απωλειών και ω η συχνότητα (radian/sec).

Το μέτρο αποθήκευσης σχετίζεται με την αποθήκευση της ελαστικής ενέργειας, ενώ το μέτρο απώλειας με την απώλεια της μηχανικής ενέργειας με την μορφή θερμότητας. Η μιγαδική σταθερά G^* ορίζεται σαν $G^* = G' + iG''$. Το λεγόμενο μιγαδικό ιξώδες ορίζεται από τη σχέση $\eta' - i\eta'' = \eta^* = \frac{G^*(\omega)}{i\omega}$. Επομένως, σε ένα ιξωδοελαστικό ρευστό, το μέτρο G' αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού, ενώ το G'' αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του.

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

Στο Σχήμα 3.3, δίνονται τυπικές καμπύλες των μέτρων αποθήκευσης *G'*(*ω*), και απωλειών *G''*(*ω*), για ένα μεγάλου μοριακού βάρους τήγμα πολυμερούς. Από τη μελέτη ενός τέτοιου διαγράμματος μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες ρεολογικές παράμετροι, όπως το ιξώδες, το ελαστικό μέτρο ενδοτικότητας (recoverable compliance J_e^o) και το μέτρο ελαστικότητας που αντιστοιχεί στο πλατώ της καμπύλης $G'(\omega)$, (plateau modulus, G_N^o . Σε αρκετά χαμηλές συχνότητες το $G'(\omega)$, είναι ανάλογο του τετραγώνου της συχνότητας (ω^2) και το $G'(\omega)$, ανάλογο της συχνότητας (ω) (κλίσεις 1 και 2 στο Σχήμα 3.3) και το σύστημά μας συμπεριφέρεται σαν ένα τυπικό ρευστό. Το ιξώδες και το ελαστικό μέτρο ενδοτικότητας εξάγονται από τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας σε χαμηλές συχνότητες και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$n = \lim_{\omega \to 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$J_e^o = \frac{1}{n^2} \lim_{\omega \to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}$$
(3.29)

Επίσης από το διάγραμμα παρατηρείται ότι στην περιοχή ενδιάμεσων συχνοτήτων το μέτρο αποθήκευσης ($G'(\omega)$) είναι σχετικά σταθερό. Στο σημείο αυτό μπορεί να εξαχθεί το plateau modulus G_N^o , το οποίο είναι ένα μέτρο της πυκνότητας του δικτύου των μακρομοριακών εμπλοκών.



Σχήμα 3.3: Τυπικό διάγραμμα των μέτρων αποθήκευσης (G') απωλειών (G'') για ένα πολυμερικό τήγμα.

Σε μεγάλες συχνότητες το μέτρο αποθήκευσης $G'(\omega)$ είναι πολύ μεγάλο. Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή αυτή το σύστημα είναι «παγωμένο» και οι μόνες κινήσεις που παρατηρούνται είναι οι τοπικές (γρήγορες). Σε χαμηλότερες συχνότητες παρατηρείται μια απότομη μείωση στο $G'(\omega)$. Στην περιοχή αυτή λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάπτωση του πολυμερούς. Το σύστημα πλέον αρχίζει να ξεπαγώνει και εμφανίζονται οι τμηματικές κινήσεις των αλυσίδων (πιο αργές). Στη συνέχεια αρχίζει η διάδοση της διαδικασίας χαλάρωσης σε ολοένα και μεγαλύτερα κομμάτια των αλυσίδων με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πλατώ σύμφωνα με το μοντέλο Rouse. Στη ζώνη του πλατώ γίνονται κινήσεις που περιγράφονται με το μοντέλο των «πολλαπλών αλτήρων» του Rouse. Σε αυτήν την περιοχή των συχνοτήτων το μέτρο αποθήκευσης παραμένει σχεδόν σταθερό με μια κλίση στο διάγραμμα της τάξης του ½ ($G' \sim ω^{1/2}$). Τέλος σε πολύ μικρές συχνότητες και μετά από μια κρίσιμη συχνότητα $ω_c$, βρισκόμαστε στην περιοχή που υπάρχει ροή στο σύστημα. Στην περιοχή αυτή έχουμε κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας και παρατηρείται μείωση του *G* (*ω*) με κλίση 2×(*G* ~*ω*²)^[95].

Μια άλλη χρήσιμη ρεολογική παράμετρος είναι ο χρόνος χαλάρωσης, ο οποίος είναι το γινόμενο του ιξώδους με το μέτρο ελαστικότητας. Ο χρόνος χαλάρωσης είναι ένα μέτρο του χρόνου που απαιτείται για την αναδιοργάνωση του προσωρινού μακρομοριακού δικτύου.

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

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από ρεολογικές μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας και μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας είναι δυνατόν να απεικονιστούν σε ένα διάγραμμα του G´ συναρτήσει του γινομένου $a_T \omega$ με βάση την αρχή της ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας. Το διάγραμμα αυτό (master curve) προκύπτει από την μετατόπιση των φασμάτων G´(ω) σε διάφορες θερμοκρασίες, ως προς μια θερμοκρασία αναφοράς. Για να προκύψει χρησιμοποιείται η υπέρθεση χρόνου- θερμοκρασίας ^[96]. Ο συντελεστής μετατόπισης των φασμάτων a_T σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο υάλου και σε θερμοκρασίες ροής είναι ο ίδιος που περιγράφει η θεωρία των William-Landel-Ferry (WLF):

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{n_T}{n_{T_o}}\right) = -\frac{C_1 \times (T - T_o)}{C_2 + (T - T_o)}$$
(3.30)

όπου ο παράγοντας μετατόπισης *α*₇ δίνεται από το λόγο των ιξωδών σε θερμοκρασία *T* και στη θερμοκρασία αναφοράς και *C*₁, *C*₂ σταθερές ^[97].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

4.1 Γραμμή υψηλού κενού

Η σύνθεση των πολυμερών, που αποτελούν το αντικείμενο στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό^[1]. Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ιδανική μέθοδο για τη σύνθεση πρότυπων μακρομορίων με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα όμως, απαιτούνται αυστηρά καθορισμένες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, ειδικά σχεδιασμένες συσκευές πολυμερισμού και κατάλληλες τεχνικές υψηλού κενού χρησιμοποιούνται για να απομακρυνθούν από το περιβάλλον της αντίδρασης όλες εκείνες οι ανεπιθύμητες προσμίξεις που μπορούν να αντιδράσουν με τα ανιοντικά κέντρα. Αρχικά, με την επίτευξη υψηλού κενού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού απομακρύνεται ο ατμοσφαιρικός αέρας που περιέχει πλήθος ανεπιθύμητων προσμίξεων, όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το ζωντανό πολυμερές:

Αντιδράσεις απαρχητή sec-BuLi με O₂, CO₂ και H₂O

 $sec - BuLi + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow sec - BuOLi$ $2sec - BuLi + CO_2 \rightarrow (sec - Bu)_2C = O + Li_2O$ $sec - BuLi + H_2O \rightarrow sec - BuH + LiOH$

Αντιδράσεις του «ζωντανού» μακροανιόντος με O₂, CO₂ και H₂O

 $\cdots^{-}Li^{+} + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow \cdots OLi$ $2\cdots^{-}Li^{+} + CO_{2} \rightarrow (\cdots)_{2}C(OLi)_{2}$

Όπου παρουσία CO₂ οδηγεί στον σχηματισμό παραπροϊόντων διπλάσιου μοριακού βάρους (διμερή)

 $\mathcal{M}^{-}Li^{+} + H_2O \rightarrow \mathcal{M}H + LiOH$

Στη συνέχεια, με κατάλληλες τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων και διαλυτών επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως αλκοόλες και οξέα, δραστικές προσμίξεις περιεχόμενες στα αντιδραστήρια που διατίθενται στο εμπόριο.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού κενού.

Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων, διαλυτών, σύνθεσης του απαρχητή και των πολυμερών έγιναν με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού, σχηματική αναπαράσταση της οποίας φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού (Rotaflon HP 10 mm, 10⁻⁸ mm Hg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου. Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξης των 10⁻²-10⁻³ mm Hg. Το προκαταρκτικό αυτό κενό είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως (Σχήμα 4.2), σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους με ταυτόχρονη ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli.

Σχήμα 4.2: Αντλία διαχύσεως υδραργύρου.

Σύμφωνα με тпу αρχή TOU Bernoulli, όταν ένα ασυμπίεστο ρευστό ρέει κατά μήκος ενός σωλήνα ροής δεν που ĺ3χŝ σταθερή διατομή, η ταχύτητά του δεν πρέπει να αλλάζει. Όταν ένα στοιχείο ασυμπίεστου του ρευστού



επιταχύνεται, θα πρέπει να κινείται από μία περιοχή υψηλής πίεσης προς μία άλλη χαμηλής πίεσης, ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Όταν η διατομή του σωλήνα ροής μεταβάλλεται, θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και αν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι, κατά τη δίοδο των μορίων του υδραργύρου μέσα από τη στένωση προκαλείται αύξηση της ταχύτητάς τους και λόγω της μείωσης της πίεσης που αυτό προκαλεί, δημιουργείται διαφορά πίεσης (υποπίεση) στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι επιτυγχάνεται το τελικό κενό που είναι της τάξης των 10⁻⁶ mmHg, ίσο με την τάση των ατμών του υδραργύρου.

Οι αντλίες ελαίου και διαχύσεως προστατεύονται από πτητικά συστατικά με παγίδες υγρού αζώτου. Με τις στρόφιγγες, το κενό εφαρμόζεται στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, ενώ τα υπόλοιπα τμήματα μένουν απομονωμένα. Η γραμμή κενού περιλαμβάνει πολλές εξόδους με εσμυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές και γίνεται η εισαγωγή και η απόσταξη των αντιδραστηρίων (διαλύτες, μονομερή). Πριν

χρησιμοποιηθεί η γραμμή κενού για απαέρωση, πρέπει να τεθεί σε λειτουργία η αντλία ελαίου, να προσαρμοστεί σ' αυτήν η κενή συσκευή πολυμερισμού και να ανιχνευθεί τυχόν ύπαρξη μικροοπών με τη βοήθεια του σπινθηριστή Tesla. Μόνο όταν εξασφαλιστεί απόλυτη στεγανότητα η γραμμή είναι έτοιμη για τη διεξαγωγή της διαδικασίας απομάκρυνσης του ατμοσφαιρικού αέρα από οποιοδήποτε προς πολυμερισμό σύστημα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα, θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο (–196 °C) ή λουτρό ισοπροπανόλης – ξηρού πάγου (–78 °C). Ο χειρισμός της γραμμής κενού και οι απαραίτητες προφυλάξεις αναφέρονται εκτενώς στη βιβλιογραφία^[1, 3].

4.2 Καθαρισμός διαλυτών

4.2.1 Τετραϋδροφουράνιο

Το τετραϋδροφουράνιο (*THF*) αφήνεται υπό επαναρροή, παρουσία μεταλλικού νατρίου για χρόνο 3 h, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και οι κατώτερες αλκοόλες και, στη συνέχεια, μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου (*CaH*₂). Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και μεταφέρεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3 : 1, όπου αφήνεται υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του *THF*. Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο *THF* και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστική κυανή απόχρωση. Έχει προταθεί ότι η απόχρωση αυτή προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του *THF* (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια)

$$2K \xrightarrow{THF} K^+ + K^-$$

4.2.2 Βενζόλιο

Εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο τελείως, καθαρό και χωρίς ίχνη θειοφαινίου, μεταφέρεται σε μία σφαιρική φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) το οποίο αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας που μπορεί να περιέχει. Το στάδιο αυτό διαρκεί 24 ώρες και αφού ολοκληρωθεί, η φιάλη συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού, όπου γίνεται η απαέρωση του βενζολίου μέσω τριών κύκλων παγώματος με υγρό άζωτο, απαέρωσης, και επανυγροποίησης με υδατόλουτρο. Αυτό γίνεται γιατί καθώς ένα υγρό στερεοποιείται, η ικανότητά του να διαλύει αέρια μειώνεται δραματικά, ενώ παράλληλα η τάση ατμών του προσεγγίζει πρακτικά το μηδέν. Έτσι μπορεί να γίνει η απαέρωση πολύ αποτελεσματικά. Τέλος, το βενζόλιο αποστάζεται σε βαθμονομημένη φιάλη, η οποία σφραγίζει με στρόφιγγα υψηλού κενού αφού πρώτα έχουμε εισάγει κανονικό βουτυλολίθιο. Το βουτυλολίθιο όντας απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού, θα αντιδράσει με την όποια υγρασία έχει παραμείνει στο βενζόλιο, αλλά και με κάθε άλλη πρόσμιξη που θα μπορούσε να προκαλέσει μία αντίδραση τερματισμού σε ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού. Το βενζόλιο απαερώνεται για μία ακόμη φορά, απομακρύνεται από τη γραμμή αφού πρώτα σφραγιστεί με τη στρόφιγγα και φυλάσσεται σε ασφαλές μέρος.

4.2.3 Εξάνιο

Το εξάνιο χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης απαρχητών ανιοντικού πολυμερισμού. Η διαδικασία καθαρισμού του είναι παρεμφερής με αυτή του βενζολίου. Αρχικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη μαζί με υδρίδιο του ασβεστίου υπό ανάδευση για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια γίνεται απαέρωση του εξανίου στη γραμμή κενού όπως περιγράφηκε παραπάνω και αποστάζεται σε φιάλη με στρόφιγγα στην οποία έχει τοποθετηθεί κανονικό βουτυλολίθιο, απαερώνεται μία ακόμη φορά και αποθηκεύεται σε ασφαλές μέρος.

4.2.4 Χλωροφόρμιο

Η διαδικασία καθαρισμού του χλωροφορμίου είναι πολύ πιο απλή, και χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή της UPy ομάδας και την αντίδρασή της με τα πολυμερή. Αρχικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και απαερώνεται πάνω στην γραμμή, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τρεις φορές. Σε μία άλλη φιάλη με στρόφυγγα, έχουν προστεθεί μοριακά κόσκινα. Τα μοριακά κόσκινα ενεργοποιούνται σε φούρνο στους 350 °C για 3h και φυλάσσονται σε αδρανή ατμόσφαιρα (glove box). Στη συνέχεια αποστάζεται στη φιάλη με τα μοριακά κόσκινα το χλωροφόρμιο, το οποίο απαερώνεται για τελευταία φορά. Όπως γίνεται με όλους τους διαλύτες, η φιάλη αυτή αποθηκεύεται σε ασφαλές μέρος.

4.2.5 Μεθανόλη

Σχήμα 4.3: Ειδικές αμπούλες για τον καθαρισμό μεθανόλης.

Ποσότητα μεθανόλης απαερώνεται τουλάχιστον δύο φορές στη γραμμή κενού και, στη συνέχεια, αποστάζεται σε γυάλινες αμπούλες (Σχήμα 4.3).

Η απαέρωση είναι απαραίτητη, επειδή η ύπαρξη στη μεθανόλη ανεπιθύμητων προσμίξεων



οδηγεί, κατά μεγάλο ποσοστό, σε διπλασιασμό μοριακού βάρους του τερματιζόμενου μακροανιόντος. Η παραγόμενη μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού:

 $\mathcal{N}^{-}Li^{+} + CH_{3}OH \rightarrow \mathcal{N}H + CH_{3}OLi$

4.3 Καθαρισμός μονομερών

4.3.1 Στυρένιο

Το στυρένιο (St, σ.ζ 145 °C) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα μέσα σε απαγωγό. Στη συνέχεια, μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα διβουτυλομαγνησίου (*n–Bu*)(*i–Bu*)Mg σε επτάνιο από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης ώστε η αναλογία συγκεντρώσεων στυρενίου : διαλύματος διβουτυλομαγνησίου να είναι 20 : 1. Η ένωση αυτή προτιμάται σε σχέση με το κανονικό διβουτυλομαγνήσιο (*n–Bu*)₂Mg, διότι έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για μία νύχτα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 4.4) και φυλάσσεται στους -20 °C.

Σχήμα 4.4: Βαθμονομημένες αμπούλες για τον καθαρισμό μονομερών.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει κίνδυνος πολυμερισμού ύστερα από παρατεταμένη (πάνω από έξι μήνες) παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία. Επιπλέον, για τον καθαρισμό του στυρενίου δε χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στις περιπτώσεις των διενίων και του αιθυλενοξειδίου, γιατί αυτές πολυμερίζουν το



στυρένιο ταχύτατα, ενώ η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

4.3.2 Ισοπρένιο

Το ισοπρένιο (Is, σ.ζ. 34 °C) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα μέσα σε απαγωγό. Στη συνέχεια, μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει n-BuLi, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης (εξάνιο) και αφήνεται υπό ανάδευση να αντιδράσει για μία ώρα σε θερμοκρασία 0 °C. Απαιτείται μεγάλη προσοχή στο στάδιο αυτό, γιατί αύξηση της θερμοκρασίας θα προκαλέσει πολυμερισμό του ισοπρενίου, δεδομένου ότι το n-BuLi αποτελεί απαρχητή πολυμερισμού. Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται με την ίδια προσοχή άλλη μία φορά. Η διατήρηση του κίτρινου χρώματος του *n*-BuLi στη σφαιρική φιάλη, κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου του καθαρισμού, πιστοποιεί την καθαρότητα του ισοπρενίου. Τελικά το ισοπρένιο αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 4.4), οι οποίες φυλάσσονται στους -20 °C μέχρι την ημέρα χρησιμοποίησής τους. Σημειώνεται ότι, αντίθετα από το στυρένιο, για τον καθαρισμό των διενίων χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, αφού ο πολυμερισμός τους από τις ενώσεις αυτές δεν είναι τόσο ταχύς και εξώθερμος, όπως αυτός του στυρενίου.

4.3.3 Αιθυλενοξείδιο

Ο καθαρισμός του αιθυλενοξειδίου (ΕΟ, σ.ζ. 10 °C)^[98] παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες γιατί το αντιδραστήριο αυτό είναι αέριο στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το αιθυλενοξείδιο υγροποιείται, μέσω της γραμμής κενού, σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου, στους -78 °C, με τη βοήθεια λουτρού ισοπροπανόληςξηρού πάγου. Η φιάλη απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 2-3 h στους 0 °C με τη βοήθεια λουτρού νερού-πάγου. Στη συνέχεια αποστάζεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει *n*-BuLi από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης (εξάνιο). Το αιθυλενοξείδιο αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα στους 0°C. Παρατηρείται η εμφάνιση μικρής ποσότητας λευκού

στερεού που προέρχεται από την αντίδραση του αιθυλενοξειδίου με το *n*-BuLi και όχι από κάποια πρόσμιξη. Το καθαρό αιθυλενοξείδιο αποστάζεται τελικά σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 4.4), οι οποίες μπορούν να διατηρηθούν στους -20 °C μέχρι την ημέρα που θα χρησιμοποιηθούν.

4.4 Παρασκευή απαρχητή

Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi). Η ένωση του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου παρασκευάζεται, υπό κενό, από την αντίδραση του αντίστοιχου δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου (sec-BuCl) με μεταλλικό λίθιο, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \downarrow \\ CH_3CH_2CHCl + 2 Li^0 \longrightarrow CH_3CH_2CH^-Li^+ + LiCl \end{array}$$

Η συσκευή σύνθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5. Το μεταλλικό λίθιο εισάγεται από τον υποδοχέα Li. Στη συνέχεια, η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και εισάγεται από το ελαστικό πώμα, με σύριγγα, ποσότητα διαλύματος *n-BuLi* σε εξάνιο 0,16 M (3-4 ml).Με σύντηξη στο σημείο (A) απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και μέσω της γραμμής αποστάζεται μέσα στη συσκευή διαλύτης εξάνιο. Το εξάνιο ψύχεται και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Στη συνέχεια, απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο (B). Το λίθιο μεταφέρεται μέσω του εσμυρίσματος στη φιάλη (C) και ο υποδοχέας αποκόπτεται από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο (D).



Σχήμα 4.5: Συσκευή σύνθεσης απαρχητή sec-BuLi.

Ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής με το διάλυμα του *n-BuLi* προκειμένου να απομακρυνθεί οποιαδήποτε δραστική πρόσμιξη υπάρχει στην επιφάνειά της. 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 ξεπλένεται με επανειλημμένη απόσταξη του διαλύτη στο κύριο μέρος της συσκευής ενώ, τελικά, όλο το *n-BuLi* συγκεντρώνεται στο τμήμα καθαρισμού. Το εξάνιο αποστάζεται (Σχήμα 4.6) στην κύρια φιάλη (C) της συσκευής και το τμήμα καθαρισμού με το *n-BuLi* απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο (E), οπότε απομένει η κυρίως συσκευή αντίδρασης καθαρή και απαλλαγμένη από δραστικές προσμίξεις.



Σχήμα 4.6: Διάταξη απόσταξης διαλύτη (εξανίου) από το τμήμα καθαρισμού στον κύριο αντιδραστήρα παρασκευής του απαρχητή.

Το μίγμα εξανίου-λιθίου ψύχεται στους 0 °C και με θραύση του γυάλινου υμένα (F) αποστάζεται το *sec-BuCl*. Το δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο αποστάζεται αργά μέσα στο μίγμα εξανίου-λιθίου, το οποίο υφίσταται συνεχή ανάδευση και αφήνεται στους 0 °C για μία νύχτα. Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται μέσω του γυάλινου ηθμού και το διαυγές πλέον διάλυμα διαμοιράζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες, οι οποίες διατηρούνται στους -20 °C, διότι σε θερμοκρασία δωματίου το *sec-BuLi* είναι ασταθές.

Η συγκέντρωση (τίτλος) του διαλύματος υπολογίζεται με εξουδετέρωση των ανιοντικών κέντρων με H₂O, οπότε παράγεται LiOH, που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCI (παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης). Η μέθοδος αυτή δίνει μία προσεγγιστική τιμή του τίτλου του διαλύματος. Μεγαλύτερη ακρίβεια παρέχει ο πολυμερισμός γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρενίου). Με βάση το γεγονός ότι η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με αυτή του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος (GPC) και γνωρίζοντας την ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε, υπολογίζονται τα moles του απαρχητή με βάση την εξίσωση:

moles_{απαρχητή} =
$$\frac{g_{μονομερούς}}{\overline{M_n}}$$

Με αναγωγή στον όγκο που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του απαρχητή.

4.5 Παρασκευή πολυμερών

4.5.1 Σύνθεση των ομοπολυμερών PS-OH

Σχήμα 4.7: Αντιδραστήρας πολυμερισμού του ακροδραστικού ομοπολυμερούς PS-OH.

Oı συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων πολυμερών των είναι κατασκευασμένες από γυαλί Pyrex. Ο αντιδραστήρας πολυμερισμού του ομοπολυμερούς PS-OH απεικονίζεται στο Σχήμα 4.7. Οι αμπούλες του απαρχητή, των μονομερών και του αντιδραστηρίου (MeOH) τερματισμού προσαρμόζονται κυρίως στην



συσκευή την ημέρα που γίνεται ο πολυμερισμός, επειδή είναι ουσίες ευαίσθητες στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αφού ολοκληρωθεί η κατασκευή της συσκευής πολυμερισμού, προσαρμόζεται στη γραμμή κενού σε ειδική υποδοχή μέσω του εσμυρίσματος (Α). Αφήνεται λίγη ώρα για να απομακρυνθεί ο αέρας και με τη βοήθεια σπινθηριστή Tesla ελέγχεται η συσκευή για πιθανή ύπαρξη οπών. Εφόσον δεν ανιχνευθούν οπές, μέσω του ελαστικού πώματος (Β) και με τη βοήθεια σύριγγας εισάγεται μικρή ποσότητα διαλύματος *n*–*BuLi* σε εξάνιο (6–7 ml). Κατόπιν, κόβεται ο σωλήνας που βρισκόταν το πώμα με σύντηξη και εκδιώχνεται το εξάνιο και ο αέρας στην παγίδα αζώτου με τη βοήθεια της γραμμής κενού (~30 min).

Όταν ολοκληρωθεί η απαέρωση της συσκευής, παγώνεται η φιάλη του τμήματος καθαρισμού (B) με υγρό άζωτο, ώστε να αποσταχθεί ποσότητα βενζολίου που αποτελεί το διαλύτη πολυμερισμού. Προστίθεται τόση ποσότητα διαλύτη, έτσι ώστε το τελικό διάλυμα να έχει περιεκτικότητα σε μονομερή 10% (w/v). Το βενζόλιο αποστάζεται από ογκομετρικό κύλινδρο που βρίσκεται προσαρμοσμένος σε άλλο εσμύρισμα της γραμμής κενού. Αφού ολοκληρωθεί η απόσταξη, το βενζόλιο παραμένει στερεοποιημένο με τη βοήθεια του υγρού αζώτου και η συσκευή πολυμερισμού απαερώνεται εκ νέου (~30 min). Τέλος η συσκευή απομακρύνεται με τη βοήθεια νερού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια, ανακινείται η συσκευή, έτσι ώστε το διάλυμα του n–BuLi σε βενζόλιο να διοχετευθεί σε κάθε σημείο του αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή αποτελεί το πλύσιμο της συσκευής και έχει σαν σκοπό την απομάκρυνση όλων των προσμίξεων, που υπάρχουν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, αντιδρώντας με την οργανολιθιακή ένωση. Η διαδικασία πλυσίματος εκτελείται τρεις φορές, όλο το διάλυμα μεταφέρεται στη φιάλη καθαρισμού (B) και η συσκευή τοποθετείται όρθια σε λουτρό νερού 40–50 °C. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η απόσταξη με επαναρροή του διαλύτη σε όλο τον όγκο της συσκευής, παρασύροντας έτσι τα ίχνη του *n–BuLi* και τα προϊόντα της αντίδρασής του με τις προσμίξεις, στη φιάλη καθαρισμού. Μετά τη διαδικασία πλυσίματος, πραγματοποιείται η απόσταξη του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού (Β) στην κύρια φιάλη πολυμερισμού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8.

Το βενζόλιο αποστάζει εύκολα, λόγω της ύπαρξης του κενού και της διαφοράς θερμοκρασίας στα δύο λουτρά. Αφού αποστάξει όλη η ποσότητα του βενζολίου, το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο (D), (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.8: Απόσταξη του διαλύτη στην κύρια φιάλη πολυμερισμού από το τμήμα καθαρισμού της συσκευής, μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας του πλυσίματος του αντιδραστήρα πολυμερισμού.

Σχήμα 4.9: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του PS-OH.

Τελικά, παραμένει το τμήμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.9. Η διαδικασία του πολυμερισμού ξεκινάει με τη θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας στυρενίου (*St*). TOU Ανακινείται το διάλυμα που παραμένει άχρωμο, εφόσον η διαδικασία του πλυσίματος ήταν επιτυχής. Κατόπιν, προστίθεται ο απαρχητής. Το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί, χαρακτηριστικό χρώμα TOU πολυστυρυλολιθίου. Ανακινείται καλά



το διάλυμα για να γίνει ομοιογενές και αφήνεται 18-24 h, για να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός.

μονομερές Τελικά. προστίθεται και то (EO). То διάλυμα αποχρωματίζεται. Στο ζωντανό πολυμερές προστίθεται μόνο μία μονομερική μονάδα αιθυλενοξειδίου και αυτό γιατί το ανιοντικό κέντρο που προκύπτει $\sim CH_2CH_2O^-Li^+$ είναι σταθερό και δεν προσβάλει και δεύτερο μονομερές, λόγω συσσωμάτωσης παρουσία μη πολικού διαλύτη, όπως είναι το βενζόλιο. Ο δεσμός Ο-Li έχει αυξημένο ομοιοπολικό χαρακτήρα με αποτέλεσμα να είναι σταθερός και να παρατηρείται μόνο το στάδιο της έναρξης και όχι αυτό της διάδοσης, στις παραπάνω συνθήκες. Για να παρατηρηθεί το στάδιο της διάδοσης, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα διαφορετικό αντισταθμιστικό ιόν (Να ή Κ), παράλληλα με τον υδρογονανθρακικό διαλύτη.

Μετά την πάροδο 1h τερματίζεται ο πολυμερισμός, προσθέτοντας στο διάλυμα τη *MeOH*. Ο πολυμερισμός έχει ολοκληρωθεί και παραμένει η ανάκτηση του πολυμερούς.

4.5.2 Σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PI-OH



Σχήμα 4.10: Αντιδραστήρας πολυμερισμού του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH.

Н συσκευή νια тην σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PI-OH απεικονίζεται στο Σχήμα 4.10. Ουσιαστικά η διαφορά στη σύνθεση αυτού του πολυμερούς, από то προηγούμενο, ξεκινάει μετά TOV πολυμερισμό TOU στυρενίου.

Το τμήμα που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.11, είναι αυτό που τελικά παίρνει

μέρος ο πολυμερισμός. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η διαδικασία του πολυμερισμού ξεκινάει με τη θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας του στυρενίου (St). Ανακινείται το διάλυμα που παραμένει άχρωμο, εφόσον η διαδικασία του πλυσίματος ήταν επιτυχής. Κατόπιν, προστίθεται ο απαρχητής. То διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί, χαρακτηριστικό χρώμα TOU πολυστυρυλολιθίου. Ανακινείται καλά το διάλυμα για να γίνει ομοιογενές και αφήνεται 18-24 h, για να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του πρώτου μονομερούς, συλλέγεται στην άδεια βαθμονομημένη αμπούλα του στυρενίου κατάλληλη ποσότητα διαλύματος (είναι γνωστή η % κ.β. περιεκτικότητά του) έτσι ώστε να ρυθμιστεί και η αναλογία του βάρους των συστάδων στο τελικό συμπολυμερές, αφού είναι γνωστά τα g κάθε μονομερούς. Με σύντηξη στο (Ε) απομακρύνεται η ποσότητα του ζωντανού πολυστυρυλολιθίου και μέσω της εύρεσης του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό (GPC), θα υπολογιστεί η αναλογία των συστάδων στο τελικό συμπολυμερές. Το ζωντανό πολυστυρολίθιο με την

προσθήκη μικρής ποσότητας MeOH αποχρωματίζεται, η οποία τερματίζει τον πολυμερισμό.



Σχήμα 4.11: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH.

Στη συνέχεια, προστίθεται το δεύτερο μονομερές (Is). Αφήνεται και αυτό να αντιδράσει για 18-24 h. Το χρώμα του διαλύματος γίνεται από πορτοκαλί ασθενές κίτρινο.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού και του δεύτερου μονομερούς,

συλλέγεται ποσότητα διαλύματος στον ογκομετρικό κύλινδρο και απομακρύνεται με σύντηξη στο (F). Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται το συμπολυμερές PS-PI, χωρίς το υδροξύλιο στην άκρη. Το ζωντανό πολυμερές που απομακρύνθηκε απενεργοποιείται με την προσθήκη της MeOH στο διάλυμα.

Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη και του αιθυλενοξειδίου (ΕΟ) και ακολουθείται η ίδια διαδικασία της σύνθεσης των ομοπολυμερών PS-OH.

4.5.3 Σύνθεση των συμπολυμερών PI-b-PS-OH



Σχήμα 4.12: Συσκευή πολυμερισμού του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH.

Σε γενικές γραμμές, η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PI-b-PS-OH δεν παρουσιάζει διαφορές από τη διαδικασία που αναπτύχθηκε παραπάνω. Н πιο σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται στη σειρά προσθήκης των μονομερών. Στην περίπτωση αυτή, πρώτα πολυμερίζεται το ισοπρένιο και δεύτερο το στυρένιο. Όμως, η μετάβασης αντίδραση από то πολυισοπρενυλολίθιο στο πολυστυρυλολίθιο είναι εξαιρετικά

αργή.

Σχήμα 4.13: Τελικός αντιδραστήρας για τη σύνθεση του συμπολυμερούς PI-PS-ΟΗ συμπολυμερούς.

То γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη μεγάλη ταχύτητα διάδοσης του στυρενίου, οδηγεί σε προϊόντα με αυξημένη τόσο την κατανομή μοριακών βαρών, όσο και την ετερογένεια ως προς τη σύσταση του συμπολυμερούς. Το πρόβλημα αντιμετωπίζεται αυτό зц тην προσθήκη στο διάλυμα ενός πολικού συστατικού (THF), πριν τnv



προσθήκη του στυρενίου και μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του ισοπρενίου, ώστε να μην επηρεαστεί η μικροδομή του. Με τον τρόπο αυτό, επιταχύνεται η αντίδραση έναρξης του πολυμερισμού του στυρενίου, με αποτέλεσμα τη σύνθεση προτύπων δισυσταδικών συμπολυμερών.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αφού απομακρυνθεί με σύντηξη στο (Ε) ο κλάδος του πολυισοπρενυλολιθίου, προστίθεται στο διάλυμα μικρή ποσότητα THF (~1 ml) με θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας (Σχήμα 4.12 και 4.13).

Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη και του στυρενίου, και ακολουθείται η ίδια διαδικασία με αυτή της σύνθεσης των PS-b-PI-OH συμπολυμερών.

4.5.4 Καθαρισμός των πολυμερών

Σε αυτή την εργασία συνθέθηκαν πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος. Ένα μειονέκτημα αυτών των πολυμερών είναι η ανάγκη καθαρισμού τους. Επειδή η συγκέντρωση που πρέπει να έχει ο απαρχητής, για τα ολιγομερή, πρέπει να είναι πολύ υψηλή, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μεγάλη ποσότητα αλάτων (*CH*₃*OLi*) στο διάλυμα, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν.

Όταν παίρνουμε το διάλυμα, μετά το τέλος του πολυμερισμού, το αφήνουμε στον απαγωγό για κάποιες μέρες ώστε να φύγει ο διαλύτης και να μείνει μόνο το πολυμερές. Η αφαίρεση των αλάτων γίνεται μέσω εκχύλισης με Η₂Ο και διαχωρισμού φάσεων, υδατικής και οργανικής. Το νερό είναι καλός διαλύτης για τα άλατα και το διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) είναι καλός διαλύτης για τα πολυμερή. Σε διαχωριστική χωάνη προσθέτουμε διαλυμένο το πολυμερές σε διχλωρομεθάνιο και ποσότητα απιοντισμένου νερού, ανακινούμε καλά την διαχωριστική χωάνη και αφήνουμε το διάλυμα να ηρεμίσει, μέχρις ότου να φαίνονται τελείως διαχωρισμένες οι δύο φάσεις. Με αυτόν τον τρόπο τα άλατα πηγαίνουν στην υδάτινη φάση και το πολυμερές μένει στην οργανική. Επαναλαμβάνουμε την ίδια διαδικασία τέσσερεις φορές ώστε να δούμε ότι το διάλυμα του πολυμερούς είναι διαυγές. Η πυκνότητα του διχλωρομεθανίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του νερού και για τον λόγο αυτό η φάση που συλλέγουμε είναι η κάτω. Τέλος στο διάλυμα που έχουμε ανακτήσει προσθέτουμε ποσότητα κρεσόλης [2,6-δι(tert-βούτυλο)-4μεθυλοφαινόλη], για τη σταθεροποίηση των διενίων. Αυτή η διαδικασία γίνεται μόνο για τα συμπολυμερή που περιέχουν συστάδα πολυισοπρενίου και είναι δυνατόν να οξειδωθούν. Το πολυστυρένιο δεν μπορεί να οξειδωθεί.

4.6 Ανάκτηση του πολυμερούς

Για την ανάκτηση του πολυμερούς ως στερεού, μετά τον καθαρισμό του, χρησιμοποιείται η τεχνική της καταβύθισης σε μη διαλύτη. Το πολυμερές, μετά το πέρας του πολυμερισμού, βρίσκεται σε κατάσταση διάλυσης σε διχλωρομεθάνιο (καλός διαλύτης για το πολυμερές). Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με δεκαπλάσια ποσότητα σταθεροποιημένης μεθανόλης. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να πάρουμε στερεό το πολυμερές.

Η διαδικασία αυτή όμως δεν μπορεί να επιτευχθεί για τα ολιγομερή, τα οποία συντέθηκαν, γιατί είναι τόσο μικρά μόρια που τελικά διαλύονται στην μεθανόλη. Για τον λόγο αυτό για την ανάκτηση των πολυμερών αυτών, μετά τον καθαρισμό τους τα αφήνουμε στον απαγωγό ώστε να φύγει ο διαλύτης, που είναι πολύ πτητικός (*CH*₂*Cl*₂), και τέλος τοποθετείται στο φούρνο κενού για ξήρανση (~1 εβδομάδα).

4.7 Σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (UPy)

Η σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης^[56, 60] επιτυγχάνεται μέσω της μονόδρομης αντίδρασης μίας ισοκυανικής ομάδας με μία πρωτοταγή αμίνη. Οι πρόδρομες ενώσεις αποτελούν εμπορικά διαθέσιμες πρώτες ύλες, ενώ η αντίδραση παρασκευής χαρακτηρίζεται από υψηλές αποδόσεις. Η αντίδραση που πραγματοποιείται αποδίδεται στο Σχήμα 2.4.

Η διαδικασία έχει ως εξής: Σε περίσσεια (1 προς 7 moles) 1,6– εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα προστίθεται ποσότητα 2–αμινο–4–υδροξυ–6– μεθυλοπυριδίνης. Το διάλυμα θερμαίνεται με επαναρροή στους 100 °C σε ελαιόλουτρο για 16 h. Στη σφαιρική φιάλη έχει προσαρμοστεί ειδικό επίθεμα, με τη βοήθεια του οποίου διοχετεύεται αργό, ώστε η αντίδραση να διεξάγεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Μετά το πέρας των 16 h, προστίθεται στο διάλυμα εξάνιο και διηθείται με ηθμό Buchner. Το λευκό στερεό που κατακρατείται στο διηθητικό χαρτί εκπλένεται με διαδοχικές προσθήκες εξανίου και στη συνέχεια αφήνεται για ξήρανση.

Μετά το τέλος της διαδικασίας της διήθησης και ξήρανσης του λευκού στερεού, ακολουθεί η απομάκρυνση της περίσσειας του 1,6εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα. Λόγω του υψηλού σημείου ζέσεώς του, ο εστέρας αποστάζει δύσκολα. Για το λόγο αυτό, το λευκό στερεό μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη πάνω στη γραμμή, στην οποία υπάρχει κενή φιάλη, η οποία ψύχεται με υγρό άζωτο. Το στερεό θερμαίνεται στους 50 °C με τη βοήθεια υδρόλουτρου και υπό ελαττωμένη πίεση ο 1,6-εξυλοδιϊσοκυανικός εστέρας αποστάζει (~2 βδομάδες).

Με την απομάκρυνση της περίσσειας του 1,6–εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα με απόσταξη στην γραμμή υψηλού κενού, ολοκληρώθηκε η σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (UPy). Το λευκό στερεό φυλάσσεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό αδρανή ατμόσφαιρα (glove box).

4.8 Αντίδραση σύνθεσης της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης

Το μόριο της 2–ουρεϊδο–4–πυριμιδινόνης περιέχει μία ελεύθερη ισοκυανική ομάδα, το άτομο άνθρακα της οποίας παρουσιάζει αυξημένο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα. Το κέντρο αυτό υπόκειται σε πυρηνόφιλη προσβολή από διάφορα συνήθη πυρηνόφιλα, όπως είναι η ακραία υδροξυλομάδα των πολυμερών που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία. Η αντίδραση^[56, 60] που λαμβάνει μέρος απεικονίζεται στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.14: Αντίδραση της υδροξυλομάδας των συμπολυμερών με τη 2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνη.

Η διαδικασία έχει ως εξής: Σε διαλύτη χλωροφόρμιο (έχει υποστεί ξήρανση με μοριακά κόσκινα) προστίθεται ποσότητα πολυμερούς, περίσσεια της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (1 προς 5 moles) και 2 σταγόνες διβουτυλοδιλαυρικού κασσιτέρου Ο διβουτυλοδιλαυρικός κασσίτερος δρα καταλυτικά και αυξάνει τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του καρβονυλίου της ισοκυανικής ομάδας, λόγω της ασθενούς του σύμπλεξης με το άτομο του οξυγόνου.

Στη σφαιρική φιάλη που περιέχει το παραπάνω διάλυμα, έχει προσαρμοστεί κάθετος ψυκτήρας, ενώ με ειδικό επίθεμα διαβιβάζεται αργό για να επιτευχθεί αδρανής ατμόσφαιρα. Το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει, υπό ανάδευση, για 16 h στους 60 °C.
Στη συνέχεια, προστίθεται εκ νέου ποσότητα χλωροφορμίου και το διάλυμα διηθείται με πτυχωτό ηθμό. Μετά τη διήθηση στο διάλυμα προστίθεται μικρή ποσότητα silica (0,2-0,5 mm), σταγόνες διβουτυλοδιλαυρικού κασσιτέρου και αφήνεται να αντιδράσει ακόμα 1 h, κάτω από τις ίδιες συνθήκες που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους. Κατόπιν, το διάλυμα διηθείται με πτυχωτό ηθμό, ώστε να απομακρυνθεί η silica. Τέλος το πολυμερές αφήνεται στον απαγωγό να φύγει ο διαλύτης και κατόπιν στο φούρνο κενού, όπως και αναφέρθηκε και παραπάνω.

Ένα μειονέκτημα στην παραπάνω διαδικασία είναι ότι η silica μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στο χαρακτηρισμό των πολυμερών. Οι περισσότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού των πολυμερών επηρεάζονται από την παρουσία σκόνης στα δείγματα. Με την προσθήκη της λεπτόκοκκης silica μπορεί να εισαχθεί σκόνη στα δείγματα, ενώ συγχρόνως είναι δύσκολη η απομάκρυνσή της.

4.9 Μοριακός χαρακτηρισμός πολυμερών

4.9.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η μελέτη της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση αντλίας Waters 610 και ενός διαφορικού διαθλασιμέτρου Waters 410 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερεις στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγέθους πόρων από 10² ως 10⁶ Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο και χλωροφόρμιο, με παροχή 1mL/min σε θερμοκρασία 40 °C.

4.9.2 Φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI-TOFMS)

Η φασματοσκοπία μάζας MALDI-TOF χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των ακραίων ομάδων κάποιων γραμμικών πολυμερών, όπως και για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους συστάδων πολυστυρενίου μικρού μοριακού βάρους. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν χρησιμοποιώντας ένα φασματογράφο μάζας UltrafleXtreme (Bruker). Το όργανο ήταν εφοδιασμένο με ένα laser N₂ στα 337 nm. Η τάση στη σχάρα και στον «οδηγό» της δέσμης επιλέχθηκαν έτσι ώστε να επιτευχθεί ο μέγιστος δυνατός λόγος σήματος προς θόρυβο. Η βαθμονόμηση ως προς τη μάζα έγινε με τη βοήθεια μείγματος εννέα πρωτεϊνών. Σε όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η ίδια μήτρα, η οποία ήταν διθρανόλη. Για τον ιοντισμό του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε ένα άλας αργύρου (TFA-Ag), ώστε να ιονίσουν και να προκαλέσουν στο πολυμερές την επιτάχυνση στο φούρνο.

4.9.3 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR)

Για την ταυτοποίηση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών με διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃), σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα ¹Η NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.9.4 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα γωνιόμετρο ALV και ένα ADLAS ND-YAD λέιζερ, που λειτουργούσε στα 532nm. Η κίνηση Brown των πολυμερών ανιχνεύτηκε μέσω διακύμανσης συγκέντρωσης των διαλυμάτων σε διαφορετικούς φορείς σκέδασης των κυμάτων, wavevectors = $\frac{4\pi\eta}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, όπου η είναι ο δείκτης διάθλασης σε διαλύτη και θ είναι η σκεδαζόμενη γωνία. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης χρόνου της σκεδαζόμενης έντασης G(q, t), προσδιορίστηκε με τη βοήθεια ενός ALV-5,000/Ε γρήγορο συσχετιστή χρόνου χαλάρωσης για ένα εύρος χρόνου 10⁻⁷-10³s. Οι μετρήσεις συνίστατο στην απόκτηση ενδιάμεσης συνάρτησης σκέδασης (πεδίο) $C(q,t) = \left[\frac{G(q,t)-1}{f^*}\right]^{\frac{1}{2}}$ σε πολωμένη γεωμετρία (*VV*), όπου f^* είναι μία καθοριστικής σημασίας παράγοντας, που αφορά το χώρο της συνοχής ($f^*=0.6$). Τα δεδομένα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο 2KWW. Από την εξάρτηση του q των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης στην κορυφή της κατανομής κάθε πληθυσμού, εξήχθησαν οι συντελεστές διάχυσης D. Η υδροδυναμική ακτίνα R_h υπολογίστηκε από το μετρούμενο συντελεστή διάχυσης χρησιμοποιώντας τη σχέση Stokes-Einstein-Sutherland, $R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$, όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και η είναι το ιξώδες του διαλύτη.

4.9.5 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (*T_g*) των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης του οίκου TA Instruments 2910. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 120 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Στη θερμοκρασία αυτή παρέμειναν 10 min για να ολοκληρωθεί η ανόπτησή (annealing) τους. Στη συνέχεια, ψύχθηκαν μέχρι τους -140 °C με τη χρησιμοποίηση υγρού αζώτου. Τελικά, επαναθερμάνθηκαν έως τους 150 °C με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν από τη δεύτερη θέρμανση.

4.9.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Για τη θερμοσταθμική ανάλυση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q50 της TA Instruments. Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι τους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.

4.9.7 Ρεολογία

Οι ρεολογικες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα Antoon Paar MCR702 εξοπλισμένο με μία 8mm παράλληλη πλάκα γεωμετρία. Τον έλεγχος της θερμοκρασίας παρείχε μια υβριδική μονάδα convection-peltier, η CTD180, η οποία είχε εύρος θερμοκρασιών από -10 °C μέχρι 180 °C. Για την αποφυγή διάσπασης των δειγμάτων, οι ρεολογικές μετρήσεις έγιναν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N₂).

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Συνθεση πολυμερών

Στην παρούσα εργασία, όλα τα πολυμερή παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό. Οι τεχνικές υψηλού κενού χρησιμοποιήθηκαν για το καθαρισμό αντιδραστηρίων, διαλυτών και για τη διεξαγωγή του πολυμερισμού. Ο αποκλεισμός των μειονεκτημάτων του ανιοντικού πολυμερισμού (Κεφάλαιο 1), με τη χρήση της τεχνικής υψηλού κενού, οδηγεί στη σύνθεση πρότυπων πολυμερών, με καλά καθορισμένα μοριακά βάρη και μικρή κατανομή μοριακών βαρών.

5.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερών στυρενίου με ακραία υδροξυλομάδα PS-OH

Η πορεία σύνθεσης των ομοπολυμερών PS με ακραία υδροξυλομάδα περιγράφεται αναλυτικά στην Υποενότητα 4.5.1. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.

$$sec - Bu^{-}Li^{+} + St \rightarrow sec - Bu \cdots Li^{+}$$
$$sec - Bu \cdots Li^{+} + EO \rightarrow sec - Bu \cdots CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+}$$
$$sec - Bu \cdots CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+} + MeOH \rightarrow sec - Bu \cdots CH_{2}CH_{2}OH$$

Σχήμα 5.1: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών ομοπολυμερών PS-OH.

Παρασκευάστηκαν δύο είδη ακροδραστικών ομοπολυμερών PS-OH που διαφέρουν στα μοριακά τους βάρη.

Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των ομοπολυμερών από μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και από φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI-TOFMS).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	$\overline{M_n}^a$	$\overline{M_n}^b$	$\overline{M_n}^c$	$\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}^b$
PS-OH	500	507	730	1.03
PS-OH	1000	738	1040	1.09

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά ομοπολυμερών PS-OH.

^аΘεωρητικά υπολογιζόμενο

^bΥπολογιζόμενο από χρωματογραφία SEC [°]Υπολογιζόμενο από MALDI-TOFMS

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.1 προκύπτει ότι οι τιμές των μοριακών βαρών των πολυμερών που συντέθηκαν συμφωνούν με τις θεωρητικά υπολογιζόμενες. Επιπλέον, οι τιμές των κατανομών μοριακών βαρών $\frac{M_w}{M_m}$ είναι πολύ μικρές, γενονός που αποδεικνύει το «ζωντανό» χαρακτήρα του ανιοντικού πολυμερισμού. Θα πρέπει να τονιστεί σε αυτό το σημείο, ότι απαιτούνται και περεταίρω μετρήσεις για τον υπολογισμό των πραγματικών μοριακών βαρών των ομοπολυμερών. Για το λόγο αυτό έγιναν μετρήσεις φασματοσκοπίας μάζας (MALDI-TOFMS), όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.1. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) αποτελεί έμμεση μέθοδο και χρησιμοποιείται αποκλειστικά για τον προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών. Η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων της μεθόδου SEC σε σχέση με τη μέθοδο MALDI-TOFMS ήταν αναμενόμενη, εφόσον στη SEC χρωματογραφία, τα τόσο μικρά μοριακά βάρη βρίσκονται εκτός της καμπύλης βαθμονόμησης και έτσι ο διαχωρισμός τους δεν μπορεί να επιτευχθεί σωστά.

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζονται χρωματογραφήματα από тα χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, για ολιγομερή PS-OH. тα

Παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών με μικρό εύρος, κάτι που δικαιολογεί τις χαμηλές τιμές των κατανομών μοριακών βαρών για τα παραγόμενα πολυμερή (Πίνακας 5.1).



Σχήμα 5.2: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για τα ακροδραστικά ομοπολυμερή PS-OH.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3, στα πολυμερή που φέρουν υδροξυλομάδα, ο προσδιορισμός του μοριακού τους βάρους, είναι γενικά εύκολος με τη χρήση του MALDI-TOFMS. Στην περίπτωση όμως που έχουμε πολυμερή με μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 15K, τότε η ακρίβεια της μεθόδου αρχίζει να μειώνεται.



Σχήμα 5.3: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού ομοπολυμερούς PS-OH(738).

Στο Σχήμα 5.3, φαίνεται το ένα φασματογραφήματα MALDI-TOFMS του PS-OH(738). Κάθε κορυφή απέχει από την επόμενη 104 m/z, το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη του πολυστυρενίου εφόσον το μοριακό βάρος κάθε μονάδας στυρενίου είναι 104 g/mol. Το χρωματογράφημα του άλλου πολυμερούς της σειράς αυτής είναι παρόμοιο.

5.1.2 Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ακραία υδροξυλομάδα PS-b-PI-OH

Η πορεία σύνθεσης των δισυσταδικών συμπολυμερών PS-b-PI με ακραία υδροξυλομάδα είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθείται στα ομοπολυμερή PS. Η διαφοροποίηση έγκειται σε ένα ακόμα στάδιο, της προσθήκης της συστάδας του PI, η οποία γίνεται μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου και πριν το στάδιο τερματισμού με το αιθυλενοξείδιο, όπως αναφέρθηκε στην Υποενότητα 4.5.2. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος απεικονίζονται στο Σχήμα 5.4.

$$PS$$

$$sec - Bu^{-}Li^{+} + St \rightarrow sec - Bu^{-}Li^{+}$$

$$PS-b-PI$$

$$sec - Bu^{-}Li^{+} + Is \rightarrow sec - Bu^{-}Li^{+}$$

$$sec - Bu^{-}Li^{+} + EO \rightarrow sec - Bu^{-}CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+}$$

$$PS-b-PI-OH$$

$$sec - Bu^{-}CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+} + MeOH \rightarrow sec - Bu^{-}CH_{2}CH_{2}OH$$

Σχήμα 5.4: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών δισυσταδικών συμπολυμερών PS-b-PI-OH.

Παρασκευάστηκαν πάλι δύο δισυσταδικά συμπολυμερη PS-b-PI. Συγχρόνως, απομονώθηκε και μέρος της συστάδας του PS, έτσι ώστε να μπορέσει να γίνει χαρακτηρισμός και στη πρώτη συστάδα και να μπορέσει να διακριθεί ποιο είναι το μοριακό βάρος της. Τα δισυσταδικά συμπολυμερή PSb-PI διαφέρουν στα μοριακά βάρη, ενώ στη σύσταση κατά βάρος (wt%) είναι παρόμοια. Τα αναμενόμενα ποσοστά κατά βάρος (wt%) της συστάδας του PS ήταν 50%. Τα πραγματικά ποσοστά υπολογίστηκαν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ¹H–NMR, όπως θα αναφερθεί παρακάτω. Στον Πίνακα 5.2 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των συμπολυμερών από μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και από φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI-TOFMS).

	Δισυσταδικό συμπολυμερές				Συστάδα PS		
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	$\overline{M_n}^a$	$\overline{M_n}^b$	$\overline{M_n}^c$	$\frac{\overline{M_w}^b}{\overline{M_n}}$	$\overline{M_n}^b$	$\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}^b$	
PS-b-PI-OH	1000	765	1000	1.13	358	1.06	
PS-b-PI-OH	2000	1830	1790	1.1	906	1.04	

Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών PS-b-PI-OH.

^аΘεωρητικά υπολογιζόμενο

[▶]Υπολογιζόμενο από χρωματογραφία SEC

°Υπολογιζόμενο από MALDI-TOFMS

Στο Σχήμα 5.5 απεικονίζονται τα χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, για τα συμπολυμερή PS-b-PI. Οι τιμές των κατανομών μοριακών βαρών για τα παραγόμενα πολυμερή (Πίνακας 5.2) είναι σχετικά μεγάλες, το οποίο είναι κάτι αναμενόμενο για πολυμερή με τόσο μικρό μοριακό βάρος. Επίσης διακρίνεται η διαφορά στους χρόνους έκλουσης του PS(906), πρώτης συστάδας, και του δισυσταδικού PS-b-PI(1830). Ενώ οι χρόνοι έκλουσης του PS-b-PI(1830) και του PS-b-PI-OH(1830) είναι ίδιοι (~37 min), γεγονός που πιστοποιεί ότι έχουν το ίδιο μοριακό βάρος, ο χρόνος έκλουσης της συστάδας PS είναι μεγαλύτερος (~38,5 min). Αντίστοιχα συμβαίνει και στο PS-b-PI(765). Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.2, το μοριακό βάρος της συστάδας του πολυστυρενίου είναι μικρότερο. Το ίδιο συμβαίνει και με τον υδροδυναμικό της όγκο, με αποτέλεσμα να είναι μεγαλύτερη η διαδρομή που διανύει το πολυμερές ανάμεσα στους πόρους του υλικού της στήλης και, ως συνέπεια, να αυξάνεται ο χρόνος έκλουσης.



Σχήμα 5.5: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για τα δισυσταδικά συμπολυμερές PS-b-PI.

Είναι φανερό, ότι το χρωματογράφημα του PS-b-PI(1830) υπάρχει ένας ώμος σε μικρότερο χρόνο έκλουσης, που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Αυτό έχει συμβεί γιατί ο δειγματολήπτης που παραλήφθηκε το πολυμερές αυτό, κατά τον τερματισμό του, πήρε οξυγόνο και διαμερίστηκε. Στο τελικό προϊόν, όμως επειδή υπήρχε αμπούλα μεθανόλης, τερματικού αντιδραστηρίου, δεν δημιουργήθηκε τέτοιο πρόβλημα.

Για τον ακριβή προσδιορισμό των μοριακών βαρών, έγινε χρωματογραφία μάζας (MALDI-TOFMS), Σχήμα 5.6, γιατί όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών δεν μπορεί να προσδιορίσει τόσο μικρά μοριακά βάρη.



Σχήμα 5.6: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(1830).

Από Σχήμα 5.6 μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για το μοριακό βάρος του πολυμερούς, έχουμε όμως και μία ακόμα απόδειξη ότι το πολυμερές είναι δισυσταδικό. Αν ήταν ομοπολυμερές στυρενίου, οι κορυφές θα διέφεραν η μία με την άλλη 104 m/z, ενώ αν ήταν ομοπολυμερές ισοπρενίου 68 m/z. Η διαφορά μάζας στις κορυφές που φαίνονται στο χρωματογράφημα αυτό είναι 36m/z, δηλαδή η αφαίρεση του 104 με το 68, άρα είναι δισυσταδικό. Το χρωματογράφημα του άλλου πολυμερούς της σειράς αυτής είναι παρόμοιο.

5.1.3 Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ακραία υδροξυλομάδα PI-b-PS-OH

Η πορεία σύνθεσης των δισυσταδικών συμπολυμερών PI-b-PS-OH με ακραία υδροξυλομάδα είναι η ίδια με αυτή που ακολουθείται για τα συμπολυμερή PS-b-PI. Η κύρια διαφορά είναι η προσθήκη μικρής ποσότητας THF μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού της συστάδας του ισοπρενίου και πριν την έναρξη του πολυμερισμού της συστάδας του στυρενίου, όπως αναφέρθηκε στην Υποενότητα 4.5.3. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος απεικονίζονται στο Σχήμα 5.7.

PI

$$sec - Bu^{-}Li^{+} + Is \rightarrow sec - Bu \cdots^{-}Li^{+}$$

PI-b-PS
 $sec - Bu \cdots^{-}Li^{+} + St \xrightarrow{THF} sec - Bu \cdots^{-}Li^{+}$
 $sec - Bu \cdots^{-}Li^{+} + EO \rightarrow sec - Bu \cdots^{-}CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+}$
PI-b-PS-OH
 $sec - Bu \cdots^{-}CH_{2}CH_{2}O^{-}Li^{+} + MeOH \rightarrow sec - Bu \cdots^{-}CH_{2}CH_{2}OH$

Σχήμα 5.7: Αντιδράσεις σχηματισμού ακροδραστικών δισυσταδικών συμπολυμερών PI-b-PS-OH.

Παρασκευάστηκαν πάλι δύο είδη δισυσταδικών συμπολυμερών PI-b-PS-OH που διαφέρουν στο μοριακό βάρος, ενώ στη σύσταση κατά βάρος (wt%) είναι παρόμοια. Τα αναμενόμενα ποσοστά κατά βάρος (wt%) της συστάδας του PS ήταν και σε αυτή την περίπτωση 50%. Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται τα χαρακτηριστικά των συμπολυμερών από μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και από φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI-TOFMS).

	Δισι	ισταδικό α	Συστάδα ΡΙ			
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	$\overline{M_n}^a$	$\overline{M_n}^b$	$\overline{M_n}^c$	$\frac{\overline{M_w}^b}{\overline{M_n}}$	$\overline{M_n}^d$	$\frac{\overline{M_w}^b}{\overline{M_n}}$
PI-b-PS-OH	1000	1340	1655	1.14	472	1.14
PI-b-PS-OH	2000	1940	-	1.09	1040	1.04

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικά συμπολυμερών PI-b-PS-OH.

^аΘεωρητικά υπολογιζόμενο

^bΥπολογιζόμενο από χρωματογραφία SEC

Υπολογιζόμενο από MALDI-TOFMS

^αΔιορθωμένη τιμή για τη συστάδα PI, λόγω του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου από τα πρότυπα PS, με τα οποία έχει γίνει η βαθμονόμηση του οργάνου.

Στα Σχήματα 5.8 5.9, φαινονται τα γραφήματα των συμπολυμερών από μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και από φασματοσκοπία μάζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ ιοντισμού δείγματος με χρήση laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI-TOFMS) αντίστοιχα.



Σχήμα 5.8: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για τα δισυσταδικά συμπολυμερές PI-b-PS.



Σχήμα 5.9: Χρωματογράφημα MALDI-TOFMS του ακροδραστικού συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1340).

Στο Σχήμα 5,8, από τα γραφήματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών φαίνεται η μετατόπιση της κορυφής της πρώτης συστάδας του πολυμερούς (PI) σε σχέση με το συμπολυμερές (PI-b-PI-OH) και στις δύο περιπτώσεις.

Όπως και παραπάνω, από το φασματογράφημα στο Σχήμα 5.9 αποδεικνύεται η ύπαρξη του συμπολυμερούς, καθώς κάθε κορυφή από την επόμενη έχει διαφορά μάζας 36m/z. Για το PI-b-PS-OH(1940) δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί φασματοσκοπία μάζας, και ο λόγος δεν είναι γνωστός, μιας και είναι ίδιες οι συστάδες του πολυμερούς, έχει μικρό μοριακό βάρος και η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε θα έπρεπε να έδινε αποτελέσματα.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονιστεί ότι, ενώ δεν υπάρχει καμία απολύτως διαφορά μεταξύ των συμπολυμερών PS-b-PI-OH και PI-b-PS-OH (εκτός από τα μοριακά τους χαρακτηριστικά), διαφορά παρατηρείται στα ακροδραστικά δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-OH και PI-b-PS-OH. Η υδροξυλομάδα συνδέεται με διαφορετική συστάδα σε κάθε περίπτωση. Αυτός είναι και ο λόγος που παρασκευάστηκαν αυτά τα συμπολυμερή, διότι η προσθήκη και της ομάδας της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης θα κάνει ακόμα πιο αισθητή τη διαφορά αυτή, όπως θα δούμε στη συνέχεια.

5.2 Υπολογισμός της κατά βάρος αναλογίας των συστάδων των συμπολυμερών

Ο υπολογισμός της κατά βάρος αναλογίας των δύο συστάδων των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ¹H-NMR. Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζεται το φάσμα ¹H-NMR του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH, με αναμενόμενη κατά βάρος αναλογία συστάδων 50–50%, σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCI*₃). Από τις χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος ¹H-NMR μπορούμε να υπολογίσουμε την ακριβή κατά βάρος αναλογία των συστάδων και τη σύσταση, σε κάθε μικροδομή, της συστάδας του πολυισοπρενίου.

Οι χημικές μετατοπίσεις στα 7.2 και 6.9 ppm αντιστοιχούν στα πέντε αρωματικά υδρογόνα της συστάδας του πολυστυρενίου. Η χημική μετατόπιση στα 5.2 ppm αναφέρεται στο ένα ολεφινικό υδρογόνο της *cis* ή *trans*-1,4 μικροδομής του πολυισοπρενίου. Εφόσον δεν παρατηρείται χημική μετατόπιση στα 5.8 ppm (ένα πρωτόνιο της 1,2 μικροδομής του πολυισοπρενίου), η χημική μετατόπιση των 4.8–5.0 ppm αντιστοιχεί στα δύο ολεφινικά υδρογόνα της 3.4 μικροδομής της συστάδας του πολυισοπρενίου. Τέλος οι χημικές μετατοπίσεις στα 3.4-4.0 ppm αντιστοιχούν στα υδρογόνα δίπλα από την υδροξυλομάδα. Όλες αυτές οι χημικές μετατοπίσεις των χαρακτηριστικών υδρογόνων επισημαίνονται και στο Σχήμα 5.10. Από τα φάσματα ¹Η-NMR όλων των συμπολυμερών απουσίαζε η χημική μετατόπιση στα 5.8 ppm, γεγονός που οφείλεται στις συνθήκες πολυμερισμού του ισοπρενίου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία (Ενότητες 1.1 και 4.5). Τα φάσματα για τα υπόλοιπα πολυμερή παρατίθενται στο παράρτημα.



Σχήμα 5.10: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1340) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).

Ολοκληρώνοντας τις κορυφές του φάσματος προκύπτει η αναλογία των moles των συστάδων και στη συνέχεια, μέσω του μοριακού βάρους της κάθε μονομερικής μονάδας, η κατά βάρος αναλογία τους. Στο συγκεντρωτικό Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα τέσσερα ακροδραστικά συμπολυμερή με τις ακριβείς αναλογίες κατά βάρος των συστάδων τους και τα μοριακά χαρακτηριστικά που προκύπτουν από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	%mol PS ^a	%mol 1,4 Pl ^a	$\overline{M_n}^b$	$\frac{\overline{M_w}^b}{\overline{M_n}}$
PS-b-PI-OH	34.2	67.5	765	1.13
PS-b-PI-OH	39.6	72.1	1830	1.1
PI-b-PS-OH	35.1	89.2	1340	1.14
PI-b-PS-OH	37.4	89.6	1940	1,09

Πίνακας 5.4: Μοριακά χαρακτηριστικά των ακροδραστικών συμπολυμερών από φασματοσκοπία ¹H-NMR και χρωματογραφία αποκελεισμού μεγεθών (SEC).

^aΥπολογιζόμενο από ¹Η-ΝΜR

^ьΥπολογιζόμενο από χρωματογραφία SEC

Στον πίνακα 5.4 παρατηρείται ότι η αναλογία του PI μικροδομής1,4 δεν είναι η αναμενόμενη. Στην Υποενότητα 1.1, αναφέρεται αναλυτικά ποιες είναι οι μικροδομές που μπορεί να πάρει το πολυισοπρένιο ανάλογα τους διαλύτες κατά τον πολυμερισμό. Για μη πολικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο, το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για τους πολυμερισμούς στην εργασία αυτή, η μικροδομή 1,4 πρέπει να κατέχει ποσοστό μεγαλύτερο του 90%, το οποίο στα δύο PS-b-PI-OH δεν συμβαίνει. Αυτό μπορεί να έχει προκληθεί λόγο του απαρχητή και του τρόπου παρασκευής του. Μεγάλες ποσότητες βουτοξειδίου του λιθίου έχουν την δυνατότητα να αλλάζουν τη μικροδομή των διενίων, το οποίο και μάλλον έγινε. Στα δύο PI-b-PS-OH χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός απαρχητής και αυτός είναι μάλλον ο λόγος που τα αποτελέσματα στη μικροδομή του πολυισοπρενίου είναι καλύτερα.

5.3 Σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνης (UPy)

Η σύνθεση της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (UPy), όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 4.7, πραγματοποιείται με πυρηνόφιλη προσβολή της αμινομάδας της 2- αμινο-4-υδροξυ-6-μεθυλοπυριδίνης στη μία ισοκυανική ομάδα του 1,6-εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης και η επιτυχημένη απομάκρυνση της περίσσειας του 1,6-εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα διαπιστώθηκε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ¹H-NMR. Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζεται το φάσμα ¹H-NMR της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃), ενώ στον Πίνακα 5.5 αποδίδονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των πρωτονίων της^[60].



Σχήμα 5.11: Φάσμα ¹Η-NMR της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης σε *CDCI*₃.

	ΑΡΙΘΜΟΣ		
ppm	ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ	ΕΚΦΥΛΙΣΜΟΣ	ΕΙΔΟΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ
1,4	4H	Πολλαπλή	$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$
1,6	4H	Πολλαπλή	NCH ₂ CH ₂
2,2	3H	Απλή	C <mark>H</mark> ₃C=CH
3,3	4H	Πολλαπλή	NH(C=O)NHCH ₂
			CH ₂ NCO
5,8	1H	Απλή	CH=CCH ₃
10,2	1H	Απλή	CH ₂ NH(C=O)NH
11,9	1H	Απλή	CH ₂ NH(C=O)NH
13,1	1H	Απλή	CH₃CNH

Πίνακας 5.5: Χαρακτηριστικές κορυφές των πρωτονίων της2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνης (UPy).

Οι θεωρητικές τιμές χημικών μεταπτώσεων που φαίνονται στον Πίνακα 5.5 αντιστοιχούν πλήρως με τις τιμές, αλλά και με τις αναλογίες των υδρογόνων που φαίνονται στο Σχήμα 5.11, το οποίο αποδεικνύει την ύπαρξη της UPy και την πλήρη απομάκρυνση του αντιδραστηρίου 1,6εξυλοδιϊσοκυανικού εστέρα. Η χημική μετατόπιση στα 7.25ppm αντιστοιχεί στα υδρογόνα του δευτεριομένου χλωροφορμίου.



Σχήμα 5.12: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης (UPy).

Στο Σχήμα 5.12 φαίνεται η θερμική αποικοδόμηση της ομάδας UPy. Η ομάδα αυτή ξεκινάει να αποικοδομείται στους 160 °C και έχει αποικοδομηθεί στους 511 °C, αφήνοντας μεγάλο υπόλειμμα. Το μεγάλο εύρος της αποικοδόμησης της οφείλεται στην ικανότητά της να δημιουργεί τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου με τον εαυτό της. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μεγάλα συσσωματώμα από UPy. Τα συσσωματώματα αυτά αποκαλούνται και «πολυμερή», εφόσον ενώνονται πολλές ίδιες μονάδες η μία δίπλα στην άλλη. Για να καταστραφεί αυτό το πλέγμα από UPy χρειάζεται μεγάλη θερμοκρασία, και αρκετά στάδια, μιας και η πολυδιασπορά των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται είναι μεγάλη.

5.4 Αντίδραση της υδροξυλομάδας των πολυμερών με την ομάδαUPy

Στην Ενότητα 4.8 αναπτύχθηκε αναλυτικά η πορεία μετατροπής των ακροδραστικών ΟΗ-πολυμερών, στα αντίστοιχα UPy-πολυμερή. Η αντίδραση μετατροπής πραγματοποιήθηκε και στα έξι ακροδραστικά συμπολυμερή.

Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας ¹Η-ΝΜR έγινε προσπάθεια πιστοποίησης της επίτευξης της αντίδρασης. Οι τρεις χαρακτηριστικές κορυφές των πρωτονίων της 2-ουρεϊδο-4-πυριμιδινόνης που εμφανίζονται σε περιοχές χαμηλών πεδίων (>10 ppm, Πίνακας 5.5) δεν επικαλύπτονται από τις κορυφές των πρωτονίων των συμπολυμερών και μέσω αυτών μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα.

Στο σχήμα 5.13 φαίνεται το φάσμα ¹H-NMR του PI-b-PS-UPy(1340). Από το μοριακό βάρος του πολυμερούς μπορούν να εξαχθούν τα υδρογόνα που υπάρχουν στη μία πολυμερική αλυσίδα και προέρχονται από το πολυισοπρένιο, του οποίου το μοριακό βάρος είναι 472g/mol. Αυτό σημαίνει ότι είναι περίπου επτά μονομερικές μονάδες ισοπρενίου στο πολυμερές. Λόγω αυτού η αναλογία που πρέπει να έχουν τα υδρογόνα του

πολυισοπρενίου της 3,4 μικροδομής, μ της υΡγ είναι 7:1, για να έχει γίνει πλήρως η αντίδραση της –ΟΗ ομάδας του πολυμερούς με την UPy, η οποία φαίνεται στο σχήμα 5.13 ότι είναι περίπου ίδια. Τα αποτελέσματα από το περεταίρω χαρακτηρισμό των πολυμερών, που παρουσιάζονται στη συνέχεια, συνηγορούν και αυτά στην άποψη της επιτυχημένης αντίδρασης μετατροπής των ακροδραστικών πολυμερών.



Σχήμα 5.13: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του ακροδραστικού συμπολυμερούς PI-b-PS-UPy σε *CDCI*₃.

Τα φάσματα για τα υπόλοιπα πολυμερή με ακραία ομάδα την UPy παρατίθενται στο παραρτημα, και είναι παρόμοια.

5.5 Μοριακός χαρακτηρισμός ακροδραστικών πολυμερών

Στις επόμενες σελίδες παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, ενώ γίνεται προσπάθεια εξαγωγής συμπερασμάτων για την επίδραση των δεσμών υδρογόνου στη μικκυλίωση των μακρομοριακών αλυσίδων και στις μηχανικές ιδιότητες τους.

5.5.1 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Με τη βοήθεια της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) υπολογίστηκαν οι γεωμετρικές παράμετροι των αλυσίδων των πολυμερών, αλλά και των δομών που σχηματίζονται στο τολουόλιο. Το τολουόλιο είναι καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες των πολυμερών που έχουν συντεθεί σε αυτή την εργασία, αλλά είναι κακός διαλύτης για τις ακραίες ομάδες των πολυμερών (-OH και - UPy), καθότι είναι μη πολικός διαλύτης. Όλα τα ακροδραστικά πολυμερή μετρήθηκαν σε διαφορετικές γωνίες (30°, 45°, 60°, 90° και 150°), ώστε να φανεί αν έχουν γωνιακή εξάρτηση. Στον Πίνακα 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις DLS που πραγματοποιήθηκαν στα διαλύματα των ακροδραστικών ολιγομερών σε διαλύτη τολουόλιο. Η θερμοκρασία μέτρησης ήταν 20°C.

Από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, δεν είναι δυνατόν να βγουν συγκριτικά συμπεράσματα για τα πολυμερή. Για όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό πρωτόκολλο, αλλά και οι μετρήσεις δεν έγιναν σε αρκετές συγκεντρώσεις για κάθε δείγμα, ώστε να μπορέσει να εξαχθεί το k_D και το D_o. Τα διαλύματα που φτιάχτηκαν με αυτά τα πολυμερή έπρεπε να γίνονται από το ίδιο διάλυμα, με αραίωση ή συμπύκνωση, για να μετρηθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις, το οποίο δεν έχει γίνει στη συγκεκριμένη εργασία. Επίσης, εφόσον τα πολυμερή αυτά έχουν σαν ακραία ομάδα την UPy, που μπορεί να διμεριστεί με 4 δεσμούς υδρογόνου, θα έπρεπε στα διαλύματα, πριν την μέτρηση, να γίνει καλή ανόπτηση ώστε οι ελεύθερες αλυσίδες με τις συνδεδεμένες να βρεθούν σε δυναμική ισορροπία, και αυτό όμως δεν έγινε. Λόγω των παραπάνω, τα συμπεράσματα για αυτές μετρήσεις δεν είναι αξιόπιστα. Καταδεικνύουν όμως εμφάνιση TIC συσσωματωμάτων εξαιτίας των ακραίων ομάδων –UPy.

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα DLS για τα πολυμερή με ακραία ομάδα την –UPy, σε διαλύτη τολουόλιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 20 °C και σε γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.

Δείγματα	Μ _n της PS Αλυσίδας	Συγκέντρωση [g/L]	R _h [nm] 1 ^{ου}	R _h [nm] 2 ^{ov}
	[g/mol]		πληθυσμού	πληθυσμού
PS-UPy	507	8.52	14	548
	738	11.37	-	221
		5.08	1	57
PS-b-PI-UPy	765	10.65	2	419
	1830	9.91	2	76
		5.05	3	259
PI-b-PS-UPy	1340	18.87	1.5	231
		11.61	0.5	214
		8.38	6	349
	1940	11.11	100	921

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι οι υδροδυναμικές ακτίνες (*R_h*) είναι αρκετά μεγάλες σε σχέση με τα αποτελέσματα που ήταν αναμενόμενα. Ευθύνη έχει το μικρό μοριακό βάρος των ακροδραστικών πολυμερών. Σε τόσο μικρά μοριακά βάρη, η ακραία ομάδα συνεισφέρει πολύ παραπάνω σε σχέση με πολυμερή με μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

Το Σχήμα 5.14 είναι ένα ενδεικτικό διάγραμμα C(q, t)=f(t) ώστε να γίνει φανερό πόσοι πληθυσμοί βρέθηκαν να υπάρχουν στα διαλύματα των πολυμερών που μελετήθηκαν με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός.



Σχήμα 5.14: Συνάρτηση συσχετισμού του PS-UPy(738) σε T=30°C και σε γωνία 45°.

Σε όλες τις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, βρέθηκαν να υπάρχουν τρεις διαφορετικοί πληθυσμοί, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.14. Ο πρώτος, τα πιο γρήγορα μόρια, που έχουν μέγεθος 1-2nm, τα λίγο πιο μεγάλα, που το μέγεθός τους κυμαίνεται από 100 μέχρι 300nm και τέλος τα πολύ μεγαλύτερα, τα οποία δεν είναι δυνατόν να μελετηθούν με αυτή τη μέθοδο, καθώς το μέγεθός τους μάλλον φτάνει περίπου τα 10μm. Για τα συγκεκριμένα συσσωματώματα καλό θα ήταν να γίνουν διαφορετικές μετρήσεις. Για να μπορούμε να διακρίνουμε ταυτόχρονα τόσο μεγάλες δομές αλλά και τις πολύ μικρές, θα πρέπει οι μικρές δομές να βρίσκονται σε μεγάλη αναλογία, διότι αλλιώς δεν θα ήταν δυνατό να παρατηρηθούν.

Ο πρώτος πληθυσμός, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω βρίσκεται και στο μεγαλύτερο ποσοστό είναι οι ελεύθερες αλυσίδες, μιας και τα πολυμερή έχουν μοριακό βάρος από 500g/mol μέχρι 2000g/mol. Αυτές οι αλυσίδες είναι φανερές σχεδόν σε όλα τα ακροδραστικά πολυμερή. Τα PS-UPy(738, C=11.37g/mol) και PI-b-PS-UPy(1940, C=11.11g/mol) είναι τα μόνα που δεν φάνηκαν οι ελεύθερες αλυσίδες. Η διαφορά έγκειται στις υψηλές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, καθώς όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση τόσο πιο έντονα γίνονται τα συσσωματώματα.

Για τον δεύτερο πληθυσμό δεν γνωρίζουμε πολλά για τη δομή του, λόγω έλλειψης πληροφοριών, αλλά μπορούμε να εικάσουμε. Άμα η δομή που σχηματιζόταν στα διαλύματα ήταν μικκύλια, η υδροδυναμική ακτίνα τους θα ήταν γύρω στα 10nm, λόγω του μικρού μοριακού βάρους των πολυμερών, μέγεθος που δεν το βλέπουμε, οπότε κάτι άλλο θα είναι. Επειδή για τη UPy το τολουόλιο είναι κακός διαλύτης δημιουργούνται μικκύλια, που στον πυρήνα βρίσκεται η ακραία ομάδα. Τα μικκύλια αυτά, μέσω ενδομικκυλιακών δεσμών υδρογόνου, στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο, αφού η UPy έχει τη δυνατότητα να σχηματίσει τέσσερεις δεσμούς υδρογόνου με τον εαυτό της, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.15. Τέτοιες δομές ονομάζονται σκωληκοειδείς αλυσίδες (worm like polymers) και είναι δυνατό αυτά τα υπερμοριακά πολυμερή να σχηματίζουν τέτοιες δομές.



Σχήμα 5.15: Δομή που μπορεί να δημιουργούν τα ολιγομερή με ακραία ομάδα την UPy, σε διαλύτη τολουόλιο.

Σε κάθε πολυμερές έγιναν δύο με τρείς διαφορετικές συγκεντρώσεις. Μπορούμε να διακρίνουμε από τις *R_h* (Πίνακας 5.6) ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμάτων, η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνεται, το οποίο είναι και λογικό, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Στο μόνο πολυμερές που δεν το βλέπουμε ακριβώς αυτό είναι στο PI-b-PS-UPy(1340), αλλά δεν έχουν πολύ μεγάλη διαφορά, και οφείλεται μάλλον στο ότι τα δείγματα για την μέτρηση ήταν διαφορετικά κάθε φορά, άρα και όχι συγκρίσιμα.

Στα Σχήματα 5.16 και 5.17 φαίνονται τα διαγράμματα *D=f(q²)*,του PI-b-PS-UPy(1340), από τα οποία μέσω της εξίσωσης Stokes-Einstein-Sutherland εξήχθη η υδροδυναμική ακτίνα.







Σχήμα 5.17: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 2^{ου} πληθυσμού του PI-b-PS-UPy(1340) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Για τα υπόλοιπα πολυμερή τα διαγράμματα *D*=*f*(*q*²), βρίσκονται στο παράρτημα, καθώς είναι παρόμοια.

Στον πίνακα 5.7 φαίνονται τα αποτελέσματα DLS για ένα OHισοδύναμο (PI-b-PS-OH1340).

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα DLS για τα πολυμερή με ακραία ομάδα –OH, σε διαλύτη τολουόλιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 20 °C και σε γωνίες 30° 45° 60° 90° και 150°

Δείγματα	M _n της PS Αλυσίδας [g/mol]	Συγκέντρωση [g/L]	R _h [nm] 1 ^{ου} πληθυσμού	R _h [nm] 2 ^{ου} πληθυσμού
PI-b-PS-OH	1340	22.50	1	56
		13.83	0.7	77
		8.76	0.9	45

Από τον Πίνακα 5.7, παρατηρείται συρρίκνωση υδροδυναμικών ακτινών στις περιπτώσεις των πολυμερών με ακραία ομάδα την –ΟΗ σε σχέση με αυτές που είχαν ακραία ομάδα την -UPy, και για τους δύο πληθυσμούς. Η υδροξυλομάδα όσο και η UPy ομάδα δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου και βρίσκονται στο εσωτερικό των συσσωματωμάτων. Πρωτεύοντα ρόλο στη μείωση αυτή, δεν παίζει η ισχύς των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (η UPy ομάδα διμερίζεται μέσω τεσσάρων δεσμών υδρογόνου), αλλά η ευελιξία της ακραίας ομάδας. Η υδροξυλομάδα μπορεί και δημιουργεί δύο δεσμούς υδρογόνου με άλλες δύο αντίστοιχες ομάδες, ενώ το μέγεθός της είναι πολύ μικρότερο από αυτό της UPy ομάδας.

Σε ένα από τα ακροδραστικά πολυμερή που αναλύθηκαν, το PS-UPy(738), πραγματοποιήθηκε και μελέτη της συσσωμάτωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μία συγκέντρωση μετρήθηκε σε τέσσερεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20, 30, 40 και 50°C). Η θερμοστάτηση του κάθε διαλύματος στη νέα θερμοκρασία διήρκησε 30 min.

Πίνακας 5.8: Αποτελέσματα DLS για το PS-UPy(738), σε διαλύτη τολουόλιο. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 20 °C, 30 °C, 40 °C και 50 °C, και σε γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°.

Δείγματα	M _n της PS Αλυσίδας [g/mol]	Συγκέντρωση [g/L]	Θερμοκρασία	R _h [nm] 1 ^{ου} πληθυσμο ύ	R _h [nm] 2 ^{ου} πληθυσμού
PS-UPy	738	5.08	20	1	57
			30	2	107
			40	1	111
			50	2	126

Με αύξηση της θερμοκρασίας οι μεγαλύτερες δομές, οι οποίες υφίστανται κυρίως λόγω των δεσμών υδρογόνου, κανονικά καταστρέφονται με ταυτόχρονη μετάβαση σε απλά μικκύλια ή και σε ελεύθερες αλυσίδες. Δηλαδή, ενώ στην αρχή συνυπάρχουν ελεύθερες αλυσίδες και μεγάλες δομές, με την αύξηση της θερμοκρασίας η μόνη δομή που θα έπρεπε να υφίσταται είναι αυτή των ελεύθερων αλυσίδων. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως, οι υπερμοριακές δομές δεν καταστρέφονται, με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά αυξάνουν το μέγεθός τους. Αρχικά, η θερμοκρασία δεν είναι αρκετά υψηλή για να σπάσουν οι δεσμοί υδρογόνου. Επίσης, όπως αναφέρθηκε, οι δομές αυτές αποτελούν ενδομικκυλιακούς σχηματισμούς και κάθε παράγοντας που σταθεροποιεί τα μικκύλια θα επιφέρει σταθερότητα και στα συμπλέγματα αυτά. Τέλος, η προσφερόμενη ενέργεια, που προέρχεται από τη θερμότητα, καταναλώνεται για να αποκτήσουν οι αλυσίδες την απαιτούμενη κινητική ενέργεια, ώστε οι ακραίες ομάδες να λάβουν τη θέση τους στον πυρήνα των υπερμοριακών δομών. Στη συνέχεια, μέσω ενδομικκυλιακών διαμοριακών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, σχηματίζονται μεγαλύτερες υπερμοριακές δομές.

5.5.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (*T_g*) των πολυμερών.

Οι τιμές των T_g για για μία συστάδα αλλάζουν όσο αλλάζει το μοριακό βάρος αυτής. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος τόσο μεγαλύτερο είναι και το T_g, μέχρι μία τιμή μοριακού βάρους.

Στην περίπτωση των υπερμοριακών πολυμερών αναμένουμε το T_g τους να είναι μεγαλύτερο από το T_g των αρχικών πολυμερών, λόγω της δημιουργίας των δεσμών υδρογόνου. Τα υπερμοριακά πολυμερή που σχηματίζονται, αναμένεται να συμπεριφέρονται ως πολυμερή με διπλάσιο μοριακό βάρος, εφόσον είναι μονοδραστικά. Η αλλαγή αυτή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης οφείλεται στην μεγάλη συνεισφορά που προσφέρει η UPy ομάδα στα ολιγομερή, καθώς το μοριακό βάρος της είναι 293g/mol, πολύ μεγάλο σε σύγκριση με τα μοριακά βάρη πολυμερών τα οποία κυμαίνονται από 500g/mol μέχρι 2000g/mol. Η αύξηση αυτή στο T_g για τα υπερμοριακά πολυμερή δείχνει ότι υπάρχει μεγαλύτερη δυσκολία στις τμηματικές κινήσεις, γεγονός το οποίο είναι απόρροια της ύπαρξης δεσμών υδρογόνου και συσσωμάτωσης.

Στον Πίνακα 5.9 περιέχονται τα T_g των αρχικών ομοπολυμερών με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες και των αντίστοιχων υπερμοριακών πολυμερών που προκύπτουν μετά τη μετατροπή των ακραίων ομάδων τους.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	T (otal	°(g		Reve	Reverse T _g [°C]	
PS-OH(738)				24.60	30.91		
PS-UPy(738)				8.60			14.24
PS-OH(507)				0.07			-3.05
PS-UPy(507)				20.87			20.47
PS(906)				3.61		7.3	
PS-b-PI(1830)	-35.53		-35.19				
PS-b-PI-OH(1830)	-26.21		-28.34				
PS-b-PI-UPy(1830)	-26.83		-21.82				
PS-b-PI-OH(765)				-29.72		-22.59	
PS-b-PI-UPy(765)				-19.35 -16		-16.51	
PI-b-PS-OH(1940)	-53.13		-46.56				
PI-b-PS-UPy(1940)	-54.80 -35.05 -5.13		-49.48 -813				
PI-b-PS-OH(1340)	-46.60		-39.80		-39.80		
PI-b-PS-UPy(1340)	-49	9.36		-18.72	-49.3	36	-14.80

Πίνακας 5.9: Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

Στο Σχήμα 5.18 φαίνονται τα θερμιδογραφήματα των ομοπολυμερών πολυστυρενίου με ακραίες ομάδες -OH και -UPy. Παρατηρείται όμως μία ιδιάζουσα συμπεριφορά στα PS(507) και PS(738). Αν και το PS-OH μεγαλύτερου μοριακού βάρους έχει μεγαλύτερο T_g, στα αντίστοιχα πολυμερή με ακραία ομάδα την -UPy δεν συμβαίνει το ίδιο. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η ύπαρξη της ομάδας UPy και των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στα πολυμερή που είναι συνδεδεμένη, θα έπρεπε να έχουν μεγαλύτερες τιμές στα T_g σε σχέση με τα πολυμερή που είναι συνδεδεμένα με υδροξυλομάδα. Αυτό συμβαίνει μόνο στο πολυμερή που είναι συνδεδεμένα με υδροξυλομάδα. Αυτό συμβαίνει μόνο στο πολυμερές με το μικρότερο μοριακό βάρος. Τα PS-OH/UPy(738) εμφανίζουν αντίθετη συμπεριφορά. Από τον Πίνακα 5.9, αν συγκρίνουμε τα τρία διαφορετικά πολυστυρένια που δεν φέρουν την -Upy, τα PS(906) και PS-OH(507) έχουν φυσιολογικές τιμές, όμως το PS-OH(738) διαφέρει κατά πολύ, αν και το μοριακό του βάρος δεν διαφέρει πολύ από τα άλλα δύο. Η ανωμαλία αυτή του PS(738) θα παρατηρηθεί και στους παρακάτω χαρακτηρισμούς.



Σχήμα 5.18: Θερμιδογραφήματα για τα ομοπολυμερή του PS με ακραίες ομάδες – ΟΗ και –UPy.

Ο λόγος που έχουν αυτή τη διαφορά τα δύο πολυστυρένια δεν είναι κατανοητή. Φαίνεται το PS-OH(738) σαν να είναι πολύ μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ενώ και από το MALDI-TOF η διαφορά τους είναι μικρή. Για τα πολυμερή με τη UPy, θα μπορούσαμε να πούμε ότι στο PS-UPy(738) δεν έχει ολοκληρωθεί πλήρως η αντίδραση αντικατάστασης της -OH και ότι έχει μείνει περίσσεια από την –Upy. Η περίσσεια UPy, δρα ως παρεμποδιστής και δεν αφήνει τα πολυμερή με την ομάδα αυτή να ενωθούν μεταξύ τους, παρά μονάδες UPy ενώνονται με αυτά και έτσι οι τμηματικές κινήσεις γίνονται πιο εύκολες, οπότε και το T_g μειώνεται.

Στα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI παρατηρείται η ύπαρξη μίας τιμής Τ_{g.} Το φαινόμενο εμφανίζεται, διότι τα μοριακά βάρη των συστάδων του συμπολυμερούς είναι πολύ μικρά και έχουν πλήρη ανάμειξη οι δύο διαφορετικές συστάδες.



Σχήμα 5.19: Θερμιδογραφήματα για του συμπολυμερούς PS-b-PI σε όλα τα στάδια της προετοιμασίας του.

Στο Σχήμα 5.19 βλέπουμε τα θερμιδογραφήματα του PS, πριν μπει η συστάδα του ισοπρενίου, του PS-b-PI, πριν μπει η ακραία υδροξυλομάδα, του PS-b-PI-OH(1830), και του PS-b-PI-UPy, μετά δηλαδή της αντίδρασης μετατροπής του ακροδραστικού με υδροξυλομάδα πολυμερούς, στο αντίστοιχο UPy-πολυμερές. Και σε αυτό το πολυμερές, αλλά και στο αντίστοιχο PS-b-PI-OH/UPy(765), είναι όλα όπως τα περιμέναμε. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος τόσο μεγαλύτερο είναι και T_g των πολυμερών, αλλά και τα πολυμερή που είναι συνδεδεμένα με την –UPy έχουν αυξημένα T_g καθώς απαιτείται επιπλέον ενέργεια για την ενεργοποίηση των τμηματικών κινήσεων, λόγω της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου.



Σχήμα 5.20: Θερμιδογραφήματα για τα διδυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI με ακραίες ομάδες –OH και –UPy.

δισυσταδικά Στα συμπολυμερή PI-b-PS υπάρχει πλήρη ανάμειξη των δύο συστάδων όταν αυτά φέρουν ως ακραία ομάδα την υδροξυλομάδα, όπως και тα προηγούμενα, αλλά μερική μόνο ανάμειξη όσο αναφορά αυτά που φέρουν την -UPy ομάδα. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.9. στο PI-b-PS-UPy(1940) υπάρχει και μεσόφαση, κάτι που μάλλον υπάρχει και στο PI-b-PS-UPy(1340) αλλα

δεν είναι εύκολο να διακριθεί. Και σε αυτά, τα πολυμερή που σαν ακραία ομάδα έχουν την UPy έχουν μικρότερο T_g από εκείνα που έχουν ακραία ομάδα την –OH, το οποίο έγκειται μάλλον σε περίσσεια UPy, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Τα υπόλοιπα θερμιδογραφήματα φαίνονται στο παράρτημα.
5.5.3 Θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

Από τις μετρήσεις τις θερμοσταθμικής ανάλυσης μπορούμε να δούμε την θερμική σταθερότητα των πολυμερών. Είναι επομένως λογικό, ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος των πολυμερών τόσο μεγαλύτερη θα είναι και τη θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσής τους, αλλά και η τελική θερμοκρασία αποικοδόμησης πρέπει να είναι μεγαλύτερη. Παράλληλα, και η εισαγωγή δραστικών ομάδων (-OH και -UPy) στα πολυμερή μεταβάλλει το εύρος των θερμοκρασιών διάσπασης των πολυμερών. Η θερμοκρασιακή περιοχή μετάπτωσης αυξάνεται με την εμφάνιση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, φαινόμενο που μεγιστοποιείται στην περίπτωση των UPyισοδυνάμων. Όσο ισχυρότερες είναι οι διαμοριακές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις τόσο μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται για την αποικοδόμηση των δειγμάτων. Η επιπλέον αυτή ενέργεια καταστρέφει τους δεσμούς υδρογόνου.

Από τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.10, εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα που συνηγορούν υπέρ της παρουσίας ακραίων ομάδων στα συμπολυμερή.

	Μέγιστη θερμοκρασία αποικοδόμησης [°C]				Θερμοκρασιακή		
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ					περιοχή μετάπτωσης		
					[°C]		
PS-OH(507)	345.45		323.57		137.00-426.06		
PS-UPy(507)	358.12	358.12 30		460.04	227.98-501.50		
			9				
PS-OH(738)	43			438.33	233.34-481.33		
PS-UPy(738)	380.00			268.29	225.10-460.61		
PS-b-PI-OH(765)				384.03	237.77-471.55		
PS-b-PI-UPy(765)	378.85			281.53	222.80-472.13		
PS(906)				404.61	169.11-453.90		
PS-b-PI(1830)	389.04		404.93		236.21-481.51		
PS-b-PI-OH(1830)				391.60	296.88-472.22		
PS-b-PI-UPy(1830)	392.09		271.17		233.16-481.92		
PI-b-PS-OH(1340)			384.60		308.59-476.74		
PI-b-PS-UPy(1340)	388.06		267.13		225.67-480.19		
PI-b-PS-OH(1940)	385.76		409.94		310.90-484.80		
PI-b-PS-UPy(1940)	389.21		253.31		194.00-477.31		

Πίνακας 5.10: Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

Στην θερμιδομετρική ανάλυση παρατηρήθηκε μία ανωμαλία μεταξύ των δύο PS-OH η οποία και φαίνεται και στην θερμοσταθμική ανάλυση (Σχήμα 5.21).



Σχήμα 5.21: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης ακροδραστικών PS.

Тα δυο αυτά ακροδραστικά πολυμερή αν και έχουν διαφορά μοριακού βάρους μόλις 300g/mol, η θερμική διάσπασή τους ξεκινάει σε πολύ διαφορετικές θερμοκρασίες, με διαφορά 96°C. Φαίνεται το PS-OH(738) να είναι πολύ μεγαλύτερου μοριακού βάρους από αυτό που είναι και ο λόγος δεν είναι σαφής. Μπορεί επειδή τα πολυμερή αυτά έχουν γίνει Jμ απαρχητή ο οποίος περιείχε μεγάλη ποσότητα βουτοξειδίου λιθίου, TOU όπως προαναφέρθηκε στο

Κεφάλαιο 5.2, να έχουν διαφορετική τακτικότητα και αυτό να δημιουργεί αυτές τις ανωμαλίες. Το πρόβλημα αυτό δεν θα μπορούσε να λείπει και από το ίδιο πολυμερές μετά την μετατροπή της υδροξυλομάδας σε 2-ουρεϊδο-4πυριμιδινόνη.

Είναι φανερό από τον Πίνακα 5.10 και από το Σχήμα 5.22, ότι ενώ θα έπρεπε η τελική θερμοκρασία του PS-UPy(738) να είναι μεγαλύτερη από αυτή του PS-OH(738), συμβαίνει το αντίθετο. Το πολυμερές αυτό είναι το μόνο που έχει αυτό το πρόβλημα, σε όλα τα άλλα, και το εύρος θερμοκρασιών, αλλά και η τελική θερμοκρασία, είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση που το πολυμερές είναι συνδεδεμένο με την UPy σε σχέση με το πολυμερές που συνδέεται με την –OH. Στο Σχήμα 5.22, φαίνεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα, όπου φαίνονται οι περιοχές θερμικής διάσπασης ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-PI 1830) σε όλα τα στάδια της σύνθεσης του πολυμερούς.



Σχήμα 5.22: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης του διδραστικού συμπολυμερούς PS-b-PI 1830 σε όλα τα στάδια της σύνθεσης του πολυμερούς.

Η θερμική διάσπαση του πολυμερούς με τη UPy ομάδα ξεκινάει στους 83°C και φαίνεται να έχει τρία στάδια. Το πρώτο βήμα στάδιο αντιστοιχεί στη διάσπαση των δεσμών υδρογόνου μιας και αυτή είναι η θερμοκρασία που σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου. Το ίδιο όμως δεν παρουσιάζεται στη θερμική διάσπαση της UPy ομάδας σαν μονάδα (Σχήμα 5.12), και είναι λογικό, γιατί χωρίς πολυμερή γύρω της η UPy είναι ακόμα πιο εύκολο να βρει η μία την άλλη και έτσι να δημιουργηθεί ένα μεγάλο συσσωμάτωμα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι το PS-b-PI-OH δεν είναι όσο θερμικά σταθερό είναι το PS-b-PI, χωρίς την υδροξυλομάδα, λόγω της αφυδάτωσης της *–CH*2-*CH*2-*OH* τελικής ομάδας. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω φαίνεται μία αύξηση στην

περιοχή θερμικής διάσπασης για τα UPy-ισοδύναμα, γεγονός που οφείλεται στην ισχύ των δεσμών υδρογόνου, ίσως και σε φαινόμενα συσσωμάτωσης.

Τα υπόλοιπα διαγράμματα των υπόλοιπων πολυμερών είναι παρόμοια και παρατίθενται στο παράρτημα.

5.5.4 Ρεολογία

Ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μόνο στα ομοπολυμερή στυρενίου τόσο στα πρόδρομα γραμμικά ομοπολυμερή που φέρουν τις -OH ομάδες, όσο και στα υπερμοριακά πολυμερή που προκύπτουν μετά την μετατροπή των ομάδων αυτών σε -Upy ομάδες (Πίνακας 5.11). Για τα δισυσταδικά πολυμερή δεν έγιναν μετρήσεις, διότι το ρεόμετρο που έπρεπε να χρησιμοποιηθεί για αυτά τα πολυμερή, μιας και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι πολύ χαμηλή, δεν μπορούσε να σταθεροποιήσει τη θερμοκρασία.

Ακραίες Ομάδες	M _n της PS Αλυσίδας [g/mol]	Tg [°C]		
ОН	507	0,07		
UPy	507	20.87		
ОН	738	24.60		
UPy	738	8.60		

Πίνα κας 5.11: Ακροδραστικά δείγαμτα πολυστυρενίου για ρεολογία.

Τα δείγματα PS-OH(507) και PS-UPy(738) έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χαμηλότερη από τη θερμοκρασία δωματίου, ως εκ τούτου είναι υγρά σε συνθήκες περιβάλλοντος και για τον λόγο αυτό τοποθετήθηκαν ως έχουν στο ρεόμετρο. Τα δείγματα PS-UPy(507) και PS-UPy(738) έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περίπου ίση με τη θερμοκρασία δωματίου και χρειάστηκε, για να τοποθετηθούν στο ρεόμετρο να

μορφοποιηθούν σε δισκία 8mm, χρησιμοποιώντας πρέσα κενού με ελεγχόμενη θερμοκρασία.

Τα τηλεχηλικά πολυμερή όταν τοποθετήθηκαν στο ρεόμετρο δεν ήταν σε κατάσταση ισορροπίας. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (G') και το δυναμικό μέτρο απώλειας (G'') εξελισσόταν με τον χρόνο, λόγω της παρουσίας διαλύτη, αλλά και λόγω του ότι οι υπερμοριακές δομές δεν είχαν αναπτυχθεί πλήρως. Για τον λόγο αυτό, στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν time sweep tests, στα οποία φαίνεται πως μεταβάλλονται τα δύο αυτά μέτρα σε συνάρτηση με τον χρόνο, στην γραμμική περιοχή μέχρι τα μέτρα αυτά να φτάσουν σε μία τιμή ισορροπίας (πλαττώ).

Στο Σήμα 5.23, φαίνεται ο χρόνος που χρειάστηκε το PS-UPy(738) να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας στην θερμοκρασία των 40°C ((T=T_a+32°C). Τελικά η διαδικασία αυτή διήρκησε 100 ώρες, κατά της οποίες τα μέτρα αποθήκευσης και απώλειας αυξήθηκαν μία δεκάδα, σε σχέση με τις αρχικές τιμές του. Οι αιχμές των καμπυλών οφείλονται σε μικρές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά την αντικατάσταση φιάλης αζώτου. Για εξικονόμηση χρόνου, μιας και τα δείγματα χρειάζονταν πολύ χρόνο για να φτάσουν σε κατάσταση ισορροπίας, έγινε ανόπτηση τους σε φούρνο κενού. Η διαδικασία αυτή βοήθησε στην ώρα εξισορρόπησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.24, το οποίο δείχνει το time sweep test του δείγματος PS-UPy(507) στους 50°C $(T=T_{a}+27^{\circ}C, n)$ ανόπτηση του πραγματοποιήθηκε για 10 μέρες στους 50°C). Για το PS-OH(738), η ανόπτηση που έγινε στον φούρνο κενού (15 μέρες στους 50°C) και ήταν πολύ αποτελεσματική (Σχήμα 5.25). Αντιθέτως, στο PS-ΟΗ(507), δεν έγινε ανόπτηση σε φούρνο κενού, πριν τοποθετηθεί στο ρεόμετρο, και χρειάστηκε 60 ώρες για να εξισορροπηθεί σε θερμοκρασία T_a+50°C (Σχήμα 5.26).



Σχήμα 5.23: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-UPy(738) στους T=40°C.



Σχήμα 5.24: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-Upy(507) στους T=50°C.



Σχήμα 5.25: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-OH(738) στους T=50°C.



Σχήμα 5.26: Εξισορρόπηση του δείγματος PS-OH(507) στους T=50°C.

Πριν από τη μέτρηση του φάσματος συχνοτήτων των δειγμάτων, εκτελέστηκαν strain sweep test (SST) για να εξατομικεύσουμε τα όρια γραμμικότητας. Οι μετρήσεις αυτές δείχνουν πως μεταβάλλεται το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, G΄, και απώλειας, G΄΄, συναρτήσει της παραμόρφωσης. Οι μετρήσεις SST διεξήχθησαν σε συχνότητα 100 rad/s, δηλαδή το ανώτερο όριο των frequency sweep test (FST), στα οποία τα G΄ και G΄΄ μεταβάλλονται σε συνάρτηση με την συχνότητα. Στο Σχήμα 5.26 παρατίθεται ένα ενδεικτικό SST, σαν παράδειγμα, για το PS-UPy(738), σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.27: Strain sweep tests στο PS-Upy(738).

Από τις μετρήσεις SST παρατηρήθηκε μία strain softening behavior. Τα όρια της γραμμικότητας εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τα δείγματα και την τιμή της συχνότητας, και κυμαίνονται μεταξύ 10⁻²% έως 10²%.

Με μετρήσεις ρεολογίας σε μία μόνο θερμοκρασία δεν μπορούμε να λάβουμε πολλές πληροφορίες για το δείγμα μας για αυτό το λόγω γίνονται μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στη συνέχεια χρησιμοποιώντας μια θερμοκρασία ως αναφορά με τη χρήση της υπέρθεσης χρόνουθερμοκρασίας προκύπτει μία καμπύλη (master curve) στην οποία περιέχονται πολλές πληροφορίες για το δείγμα μας. Η υπέρθεση χρόνου-θερμοκρασίας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για τα γραμμικά πολυμερή εξαιτίας του ότι με μεταβολή της θερμοκρασίας δεν αλλάζει η μορφή της καμπύλης, αλλά μετατοπίζεται ως προς το μέτρο των G΄ και G΄΄ και του χρόνου (ή της συχνότητας). Με αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μετατοπίζονται σε μικρότερους χρόνους (μεγαλύτερες συχνότητες). Στα Σχήματα 5.28-5.31, παρατίθενται οι master curves των δειγμάτων



Σχήμα 5.28: Mastercurve του PS-OH (507) σε T_{ref}=20°C.



Σχήμα 5.29: Mastercurve του PS-OH(738) σε T_{ref} = 50°C.



Σχήμα 5.30: Mastercurve του PS-UPy(507) σε T_{ref}=50°C.



Σχήμα 5.31: Mastercurve του PS-UPy(738) σε T_{ref} =30°C.

Όπως φαίνεται στα σχήματα 5.28 και 5.29, τα πολυστυρένια που ως ακραία ομάδα έχουν την υδροξυλομάδα, εμφανίζουν συμπεριφορά υγρού. Το μέτρο ιξώδους είναι μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας. Επιπλέον, το μέτρο ελαστικότητας σκεδάζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και η τιμή του πέφτει χαμηλότερα από τα όρια ευαισθησίας του οργάνου (ω<10rad/s). Το δείγμα PS-UPy(507), εμφανίζει μία παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με αυτό που σαν ακραία ομάδα έχει την -ΟΗ. Δείχνει συμπεριφορά υγρού σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Εντούτοις, σε μεγάλες συχνότητες, φαίνεται να πλησιάζει μία κατάσταση παραλληλισμού (ανάλογη με κρίσιμη συμπεριφορά πηκτής), ακόμα και αν το μέτρο ιξώδους είναι μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας. Αντιθέτως, το PS-UPy(738) εμφανίζει κρίσιμη συμπεριφορά πηκτής σε όλο το εύρος συχνοτήτων που διερευνήθηκε, με εκθέτη 0.33. Η mastercurve αυτού του πολυμερούς χτίστηκε χειροκίνητα, με βάση την επικάλυψη του μέτρου ελαστικότητας. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η υπέρθεση θερμοκρασία-χρόνου (TTS) δεν λειτουργεί με αυτό το δείγμα (το μέτρο ιξώδους σε διαφορετικές θερμοκρασία δεν εμπίπτουν στην ίδια καμπύλη). Η αναντιστοιχία είναι ακόμη πιο εμφανής στους 40 ° C. Η εξήγηση για τη διαφορετική συμπεριφορά των δειγμάτων PS-UPy(507) και PS-UPy(738) δεν

είναι δυνατό να βγει. Το πιο πιθανό, είναι ότι η αντίφαση αυτή στην ρεολογική συμπεριφορά αντικατοπτρίζεται στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, και ειδικότερα στο PS-OH/UPy(738), που όπως έχει αναφερθεί και στα παραπάνω κεφάλαια, εντοπίζονται προβλήματα και σε άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού.

Το Σχήμα 5.32 δείχνει τους παράγοντες μετατόπισης των PS-OH(507) και PS-UPy(507) στην ίδια θερμοκρασία αναφοράς (40°C), μέσω της εξίσωσης William-Landel-Ferry (WLF). Η διαφορά στις καμπύλες για τα δύο αυτά πολυμερή έγκειται στα διαφορετικά T_g των δειγμάτων. Ωστόσο, οι σταθερές C₁ και C₂ βρίσκονται σε καλή συμφωνία. Ένα καλό ταίριασμα βρέθηκε επίσης μεταξύ των τιμών των σταθερών αυτών για το PS-OH(738) και τα προηγούμενα πολυμερή (Πίνακας 5.12). Όσον αφορά το δείγμα PS-UPy(738), η εφαρμογή της εξίσωσης WLF των παραγόντων μετατόπισης δεν έχει νόημα, δεδομένου ότι η αρχή TTS δεν λειτουργεί σε αυτή τη περίπτωση (Σχήμα 5.33).



Σχήμα 5.32: Παράγοντας μετατόπισης των PS-OH(507) και PS-UPy(507) σε T_{ref}=40°C.



Σχήμα 5.33: Παράγοντας μετατόπισης των PS-OH(738) και PS-UPy(738).

ΠΟΛΥΜΕΡΗ	C ₁	C ₂	C _{1g}	C _{2g}	T _{ref}	Tg
PS-OH(507)	8.1658	82.27	15.89	42.27	40	0
PS-UPy(507)	11.86	65.09	16.05	48.09	40	23
PS-OH(738)	12.30	84.53	17.76	58.53	50	24
PS-UPy(738)	-	-	-	-	30	8

Πίνακας 5.12: Σταθερές της εξίσωσης WLF.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε αυτήν την ερευνητική εργασία έγινε σύνθεση και μελέτη πολυμερών, που έχουν την ιδιότητα να οργανώνονται σε υπερμοριακές δομές. Παρασκευάστηκαν ακροδραστικά ομοπολυμερή στυρενίου με ακραία υδροξυλομάδα και δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-OH και PI-b-PS-OH. Στη συνέχεια έγινε μετατροπή της ακραίας –OH ομάδας σε 2–ουρεϊδο–4– πυριμιδινόνη. Όλα αυτά τα πολυμερή, τόσο τα αρχικά όσο και αυτά που προκύπτουν μετά τη μετατροπή, αποτελούν πρότυπα υλικά με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και υψηλή ομοιογένεια σύστασης.

Αρχικά, διαπιστώθηκε ότι όλες οι ομάδες πολυμερών σχηματίζουν μεγάλα συσσωματώματα στον καλό, και για τις δυο συστάδες, διαλύτη τολουόλιο. Στη μελέτη με DLS η επίδραση των ακραίων ομάδων στα πολυμερή είναι εμφανής.

Οι μετρήσεις DLS έδειξαν, ότι τα ολιγομερή με τις δραστικές ομάδες δεν σχηματίζουν απλά μικκύλια αλλά μεγάλα συσσωματώματα για τα οποία δεν είναι δυνατό να γνωρίζουμε ακριβώς τη δομή τους. Σε όλα τα διαλύματα, οι ακραίες ομάδες βρίσκονται στον πυρήνα (ενωμένες ομοιοπολικά με τη συστάδα PS ή PI ανάλογα το πολυμερές) και επιφέρουν οργάνωση σκωληκοειδών αλυσίδων. Πρωτεύοντα ρόλο στο φαινόμενο αυτό παίζει η συνεισφορά της ακραίας ομάδας –UPy, η οποία έχει πολύ μεγάλο μοριακό βάρος συγκριτικά με τα ολιγομερή. Παρατηρήθηκε επίσης η διαφοροποίηση ανάλογα την ακραία ομάδα, -OH ή –UPy. Η ευελιξία και το μέγεθος των ακραίων ομάδων και όχι η ισχύς των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, δίνουν τη δυνατότητα στα πολυμερή με την –UPy να έχουν μεγαλύτερη υδροδυναμική ακτίνα. Επομένως, η ομάδα του υδροξυλίου, λόγω του μικρού της μεγέθους και της ικανότητάς της να αλληλεπιδρά με άλλες δύο διαφορετικές υδροξυλομάδες, φτιάχνει μικρότερα συσσωματώματα σε σχέση με την ογκωδέστερη UPy ομάδα.

Το δυναμικό σύστημα μεταξύ ελεύθερων αλυσίδων και υπερμοριακών δομών εμφανίζει και θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η συμπεριφορά του συστήματος είναι διαφορετική από την αναμενώμενη. Οι δομές διογκώνονται, αυξάνοντας την υδροδυναμική τους ακτίνα με αύξηση της θερμοκρασίας στην UPy ακροδραστικών πολυμερών. περίπτωση των Oı δομές που ενδομικκυλιακούς σχηματισμούς σχηματίζονται, αποτελούν και κάθε παράγοντας που σταθεροποιεί τα μικκύλια θα επιφέρει σταθερότητα και στα συμπλέγματα αυτά. Επίσης, η προσφερόμενη ενέργεια, που προέρχεται από τη θερμότητα, καταναλώνεται για να αποκτήσουν οι αλυσίδες την απαιτούμενη κινητική ενέργεια, ώστε οι ακραίες ομάδες να λάβουν τη θέση τους στον πυρήνα των υπερμορικών δομών. Στη συνέχεια, μέσω ενδομικκυλιακών διαμοριακών μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, σχηματίζονται μεγαλύτερες υπερμοριακές δομές.

Με μετρήσεις των δειγμάτων στη στερεά κατάσταση με DSC και TGA ενισχύθηκε η άποψη της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων.

Τέλος μελετήθηκαν οι ρεολογικές τους ιδιότητες. Τα συμπεράσματα τα οποία γενικά εξάγονται είναι αρχικά ότι στα ολιγομερή που φέρουν την -Upy ομάδα η αποκατάσταση της ισορροπίας γίνεται πολύ αργά. Στην περίπτωση των πειραμάτων strain sweep παρατηρείται ότι επικρατεί μία strain softening συμπεριφορά, τόσο στα πολυμερή με ακραία ομάδα την –ΟΗ όσο και σε αυτά με την – UPy. Τα δύο OH ακροδραστικά πολυμερή που μελετήθηκαν εμφανίζουν συμπεριφορά υγρού. Το μέτρο ιξώδους (G') είναι μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας (G'). Το δείγμα PS-UPy(507), εμφανίζει μία παρόμοια συμπεριφορά σε σχέση με αυτό που σαν ακραία ομάδα έχει την -ΟΗ. Δείχνει συμπεριφορά υγρού σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Εντούτοις, σε μεγάλες συχνότητες, φαίνεται να πλησιάζει μία κατάσταση παραλληλισμού (ανάλογη με κρίσιμη συμπεριφορά πηκτής), ακόμα και αν το μέτρο ιξώδους είναι μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας. Αντιθέτως, το PS-UPy(738) εμφανίζει κρίσιμη συμπεριφορά πηκτής σε όλο το εύρος συχνοτήτων που διερευνήθηκε, με εκθέτη 0.33 Η υπέρθεση χρόνουθερμοκρασίας στην περίπτωση των ομοπολυμερών είτε φέρουν -ΟΗ ομάδα

είτε –UPy ομάδα είναι εφικτή και οι τιμές που λαμβάνονται από την WLF εξίσωση είναι λογικές και όμοιες για όλα τα δείγματα.

7 ПАРАРТНМА





Σχήμα 7.1: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-OH(507) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.2: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-UPy(507) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.3: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-OH(738) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.4: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-UPy(738) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.5: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(765) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.6: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-UPy(765) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCI*₃).



Σχήμα 7.7: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-OH(1830) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCI*₃).



Σχήμα 7.8: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PS-b-PI-UPy(1830) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCI*₃).



Σχήμα 7.9: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-OH(1940) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCI*₃).



Σχήμα 7.10: Φάσμα ¹Η-ΝΜR του συμπολυμερούς PI-b-PS-UPy(1940) σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*CDCl*₃).



Σχήμα 7.11: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(507, C=8.52g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.12: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του PS-UPy(738, C=11.35g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.13: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.







Σχήμα 7.15: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 40 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.16: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-UPy(738, C=5.08g/L) σε 50 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.17: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(765, C=10.65g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.18: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(1830, C=9.91g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.19: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PS-b-PI-UPy(1830, C=5.05g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.20: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του Plb-PS-OH(1340, C=22.5g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.21: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του Plb-PS-OH(1340, C=13.83g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.22: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του Plb-PS-OH(1340, C=8.76g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.23: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PIb-PS-UPy(1340, C=18.87g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.


Σχήμα 7.24: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του Plb-PS-UPy(1340, C=11.61g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 7.25: Μετρήσεις DLS σε διαλύτη τολουόλιο του 1^{ου} και 2^{ου} πληθυσμού του PIb-PS-UPy(1940, C=11.11g/L) σε 20 °C θερμοκρασία και γωνίες 30°, 45°, 60°, 90° και 150°. Από την ευθεία προκύπτει ο συντελεστής διάχυσης και η υδροδυναμική ακτίνα.

Θερμιδογραφήματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)



Σχήμα 7.26: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI με ακραία ομάδα την-OH.



Σχήμα 7.27: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI(765) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.28: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI(1830) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.29: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI με ακραία ομάδα την -UPy.



Σχήμα 7.30: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PI-b-PS με ακραία ομάδα την -OH.



Σχήμα 7.31: Θερμιδογραφήματα για τα δισυσταδικά συμπολυμερή PI-b-PS με ακραία ομάδα την -UPy.

Διαγράμματα Θερμοσταθμικής Ανάλυσης



Σχήμα 7.32: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης ακροδραστικού PS(507) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.33: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-UPy.



Σχήμα 7.34: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-b-PI-OH.



Σχήμα 7.35: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI(765) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.36: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI(1830) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.37: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PS-b-PI-UPy.



Σχήμα 7.38: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PI-b-PS-OH.



Σχήμα 7.39: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-b-PS(1340) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.40: Διαγράμματα θερμοσταθμικής ανάλυσης δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-b-PS(1940) με ακραίες ομάδες τις -OH και -UPy.



Σχήμα 7.41: Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης PI-b-PS-UPy.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- N. Hadjichristidis, H. latrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques, *J. Polym. Sci.*, *A*, 2000, <u>38</u>, 3211
- 2. Szwarc, M., Block Copolymers, Nature, 1956, <u>178</u>, 1168
- D. Uhrig, J. W. Mays, Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization, *J. Polym. Sci.*, *A*, 2005, <u>43</u>, 6179
- L. J. Fetters, M. Morton, Synthesis and Properties of Block Polymers. I. Poly-α-methylstyrene–Polyisoprene–Poly-α-methylstyrene, *Macromolecules*, **1969**, <u>2</u>,453
- J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Synthesis of High Molecular Weight Near-Monodisperse Poly(4-Methystyrene) by Anionic Polymerization, *Polym. Bull.*,1989, <u>22</u>, 71
- D. A. Conlon, J. V. Crivello, J. L. Lee, M. J. O'Brien, Synthesis, Characterization and Deblocking of Poly(4-*tert*-butoxystyrene) and Poly(4*tert*-butoxy-α-methylstyrene), *Macromolecules*, **1989**, <u>22</u>, 509
- O. Okay, W. Funke, Anionic Dispersion Polymerization of 1,4-Divinylbenzene, *Macromolecules*, 1990, <u>23</u>, 2623
- G. Sakellariou, D. Baskaran, N. Hadjichristidis, J. W. Mays, Well-Defined Poly(4-vinylbenzocyclobutene): Synthesis by Living Anionic Polymerization and Characterization, *Macromolecules*, 2006, <u>39</u>, 3525
- R. D. Allen, T. E. Long, J. E. McGrath, Preparation of High Purity, Anionic Polymerization Grade Alkyl Methacrylate Monomers, *Polym. Bull.*, 1986,15, 127
- **10.** K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Stereoregular Polymerization of *α*-Substituted Acrylates, *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, <u>13</u>, 189
- S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P.Teyssié, Anionic Polymerization of Acrylic Monomers. 6. Synthesis, Characterization, and Modification of Poly(methylmethacrylate)-Poly(*tert*-butyl acrylate) Di- and Triblock Copolymers, *Macromolecules*, 1991, <u>24</u>, 4997

- H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 11. Anionic Living Polymerization of 3-(Tri-2-propoxysilyl)propyl Methacrylate, *Macromolecules*, 1992, <u>25</u>, 1391
- A. Tran, J. Prud'homme, Microstructure and Physical Properties of Hydrochlorinated 1,4-Polyisoprene Prepared by Butyllithium in Nonpolar Solvent, *Macromolecules*, 1977, <u>10</u>, 149
- A. F. Halasa, D. F. Lohr, J. E. Hall, Anionic Polymerization to High Vinyl Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 1357
- M. Pitsikalis, S. Pispas, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Nonlinear Block Copolymer Architectures, *Adv. Polym. Sci.*, 1998, <u>135</u>, 1
- L. V. Vinogradova, V. N. Sgonnik, A. A. Ilina, D. T. Dotcheva, Ch. B. Tsvetanov, Anionic Polymerization in Oxiranes. Polymerization of Methyl Methacrylate and 2-Vinylpyridine in Ethylene Oxide, *Macromolecules*, 1992, <u>25</u>, 6733
- Young, R. N., Quirk, R. P., and Fetters, L. J., Anionic Polymerizations of Non-Polar Monomers Involving Lithium, *Adv. Polym. Sci.*, 1984, <u>56</u>, 1
- 18. Odian, G. Principles of Polymerization, 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., 1981, p. 373
- Reed, S. F. Jr, Telechelic diene prepolymers. IV: Anionic polymerization studies, *Polym. Sci. Part A 1*, **1972**, <u>10</u>, 1187
- Morton, M., Fetters, L. J., Inomata, J., Rubio D. C., and Young, R. N., Synthesis and Properties of Uniform Poly-Isoprene Networks. I. Synthesis and Characterization of a,ω-Dihydroxy-Polyisoprene, *Rubber Chem. Tech.*, **1976**, <u>49</u>, 303
- Billmeyer, F. W. J. "*Textbook of Polymer Science*"; John Wiley & Sons: New York, 1984
- Lehn, J. M. "Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, <u>27</u>, 89-112
- 23. Lehn, J. M. "Design to organic complexing agents. Strategies towards properties." *Structure and Bonding* **1973**, <u>16</u>, 1-69
- 24. Brunsveld, L., B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma "Supramolecular Polymers." *Chem. Rev.* 2001, <u>101</u>, 4071-4097

- Lehn, J. M., M. Mascal, A. DeCian and J. Fischer "Molecular recognition directed self-assembly of ordered supramolecular strands by cocrystallization of complementary molecular components." *Chem. Commun.* 1990, 6, 479-481
- Lehn, J. M. "Perspectives in Supramolecular Chemistry-From Molecular Recognition towards Molecluar Informoation Processing and Self-Organization." *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1304-1319
- Sherrington, D. C. and K. A. Taskinen "Self-assembly in synthetic macromolecular systems via multiple hydrogen bonding interactions." *Chem. Soc. Rev.* 2001, <u>30</u>, 83-93
- 28. Ciferri, A. "Supramolecular Polymers"; Marcel Dekker: New York, 2000
- 29. Bong, D. T., T. D. Clark, J. R. Granje and M. R. Ghadiri "Self-assembling organic nanotubes." *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, <u>40</u>, 988-1011
- **30.** Rowan, A. E. and R. J. M. Nolte "Helical molecular programming." *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, <u>37</u>, 63-68
- McKeirnan, R. L., A. M. Heintz, S. L. Hsu, E. D. T. Atkins, J. Pennelle and S. P. Gido "Influence of Hydrogen Bonding on the Crystallization Behavior of Semicrystalline Polyurethanes." *Macromolecules* 2002, <u>35</u>, 6970-6974
- Aggeli, A., M. Bell, N. Boden, J. N. Keen, P. F. Knowles, T. C. B. McLeish, M. Pitkeathly and S. E. Radford "Responsive gels formed by the spontaneous self-assembly of peptides into polymeric beta-sheet tapes." *Nature* 1997, <u>386</u>, 259-262
- **33.** Brunsveld, L., B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma "Supramolecular Polymers." *Chem. Rev.* **2001**, <u>101</u>, 4071-4097
- **34.** Sijbesma, R. P., and Meijer, E. W., Self-assembly of well-defined structures by hydrogen bonding, *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.*, **1999**, <u>4</u>, 24
- **35.** Cate, A. T. ten, R. P. Sijbesma, Coils, rods and ring in hydrogen-bonded supramolecular polymers, *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, <u>23</u>, 1094
- **36.** Sijbesma, R. P., and Meijer, E. W., Quadruple hydrogen bonded systems, *Chem. Commun.*, **2003**, 5 16
- Fischer, E., Influence of configuration on the action of enzymes, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 1894, <u>27</u>, 2985

- 38. Stryer, L., Βιοχημεία Ι, 3^η έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1997
- Kelly, T. R., and Maguire, M. P., A Receptor for the Oriented Binding of Uric Acid Type Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, <u>109</u>, 6549
- 40. Sijbesma, R. P., F. H. Beijer, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe and E. W. Meijer "Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding." *Science* 1997, <u>278</u>, 1601-1604
- 41. Lange, R. F. M., M. van Gurp and E. W. Meijer "Hydrogen-Bonded Supramolecular Polymer Networks." *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1999, <u>37</u>, 3657-3670
- 42. Coleman, M. M., J. F. Graf and P. C. Painter "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends"; Technomic Pub. Co.: Lancaster, PA, 1991; 495
- **43.** Brunsveld, L., B. J. B. Folmer, E. W. Meijer and R. P. Sijbesma "Supramolecular Polymers." *Chem. Rev.* **2001**, <u>101</u>, 4071-4097
- Zeng, H., R. S. Miller, R. A. Flowers, II and B. Gong "A highly stable, sixhydrogen-bonded molecular duplex." *J. Am. Chem. Soc.* 2000, <u>122</u>, 2635-2644
- 45. Folmer, B. J. B., R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek and E. W. Meijer "Cooperative Dynamics in Duplexes of Stacked Hydrogen-Bonded Moieties." Ibid. 1999, <u>121</u>, 9001-9007
- Beijer, F. H., Kooijiman, H., Spek, A. L., Sijbesma, R. P., and Meijer, E.W., Self-complementarity archieved through quadruple hydrogen bonding, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1998, <u>37</u>, 75
- Jørgensen, W. L., and Pranata, J., Importance of Secondary Interactions in Triply Hydrogen Bonded Complexes: Guanine-Cytosine vs Uracil-2,6-Diaminopyridine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, <u>112</u>, 2008
- **48.** Brunsveld, L., Folmer, J. B., Meijer, E. W., and Sijbesma, R. P., Supramolecular polymers, *Chem. Rev.*, **2001**, <u>101</u>, 4071
- Beijer, F. H., Sijbesma, R. P., Vekemans, J. A. J. M., Meijer, E. W., Kooijiman, H., and Spek, A. L., Hydrogen bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities, *J. Org. Chem.*, 1996, <u>61</u>, 6371

- **50.** Murray, T. J., and Zimmerman, New Triply Hydrogen Bonded Complexes with Highly Variable Stabilities, S. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, <u>114</u>, 4010
- 51. Hamilton, A. D., and Van Engen, D., Induced Fit in Synthetic Receptors: Nucleotide Base Recognition by a "Molecular Hinge", *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, <u>109</u>, 5035
- Kyogoku, Y., Lord, R. C., and Rich, A., An infrared study of the hydrogenbonding specificity of hypoxanthine and other nucleic acid derivatives, *Biochim. Biophys. Acta*, **1969**, <u>179</u>, 10
- Fenlon, E. E., Murray, T. J., Baloga, M. H., and Zimmerman, S. C., Convenient Synthesis of 2-Amino- I&naphthyridines, Building Blocks for Host-Guest and Self-Assembling Systems, *J. Org. Chem.*, **1993**, <u>58</u>, 6625
- Murray, T. J., Zimmerman, S. C., and Kolotuchin, S. V., Synthesis of Heterocyclic Compounds Containing Three Contiguous Hydrogen Bonding Sites in All Possible Arrangements, *Tetrahedron*, 1995, <u>51</u>, 635
- Zimmerman, S. C., and Murray, T. J., 7-Amido-1,8-Naphthyridines as hydrogen bonding units for the complexation of guanine derivatives: The role of 2-alkoxyl groups in decreasing binding affinity, *Tetrahedron Lett.*, 1995, <u>36</u>, 7627
- 56. Schmuck, C., and Wienand, W., Self-Complementary Quadruple Hydrogen-Bonding Motifs as a Functional Principle: From Dimeric Supramolecules to Supramolecular Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, <u>40</u>, 4363
- 57. Söntjens, S. H. M., Sijbesma, R. P., van Genderen, M. H. P., and Meijer,
 E. W., Stability and Lifetime of Quadruply Hydrogen Bonded 2-Ureido-4[1H]-pyrimidinone Dimers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, <u>122</u>, 7487
- 58. Beijer, F. H., Sijbesma, R. P., Kooijiman, H., Spek, A. L., and Meijer, E. W., Strong Dimerization of Ureidopyrimidones via Quadruple Hydrogen Bonding, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, <u>120</u>, 6761
- Corbin, P. S., and Zimmerman, S. C., Self-Association without Regard to Prototropy. A Heterocycle That Forms Extremely Stable Quadruply Hydrogen-Bonded Dimers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, <u>120</u>, 9710
- **60.** Folmer, B. J. B., Sijbesma, R. P., Versteegen, R. M., van der Rijt, J. A. J., and Meijer, E. W., Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of

Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthon, *Adv. Mater.*, **2000**, <u>12</u>, 874

- **61.** Hammes, G. G., and Park, A. C., Kinetic Studies of Hydrogen Bonding. 1-Cyclohexyluracil and 9-Ethyladenine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, <u>90</u>, 4151
- **62.** Weast, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 64 ed., *Chemical Rubber Company Press: Boca Raton, FL*, **1983**
- **63.** Amdur, I., and Hammes, G. G., Chemicals Kinetics: Principles and Selected Topics, *McGraw Hill Book Co., New York*, 1963
- 64. Söntjens, S. H. M., Sijbesma, R. P., van Genderen, M. H. P., and Meijer,
 E. W., Selective Formation of Cyclic Dimers in Solutions of Reversible Supramolecular Polymers, *Macromolecules*, 2001, <u>34</u>, 3815
- Moore, J. C., Gel permeation chromatography. I. A new methodfor molecular weight distribution of high polymers, *J. Polym. Sci.*, 1964 <u>A2</u>, 835
- **66.** Moore, J. C., and Hendrickson, J. G., Gel permeation chromatography. II. The nature of separation, *J. Polym. Sci.*, **1965**, <u>C8</u>, 233
- Balke, S. T., Modern Methods Of Polymer Characterization, John Wiley & Sons Inc., New York, 1991
- 68. Χατζηχρηστίδης, Ν. Χ., Χημεία Πολυμερών, Αθήνα, 1983
- **69.** McCaffery, E. L., Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry, McGraw – Hill Book Co., New York, **1970**
- **70.** Grubisic, Z., Rempp, P., and Benoit, H., A universal calibration for gel permeation chromatography, *J. Polym Sci. Phys. Ed.*, **1967**, <u>5</u>, 753
- **71.** McMurry, J., Οργανική Χημεία Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998, ch. 13
- 72. Yalcin, T., and Li, L., Matrix-assisted laser desorption/ionization time-offlight mass spectrometry for polymer analysis: solvent effect in samples preparation, *J. Am. Soc. Mass Specrom.*, **1998**, <u>9</u>, 1303
- **73.** Barth, H. G., and Mays, J. W., Modern Methods of Polymer Characterization, *J. Willey & Sons Ed.*, **1991**, ch. 11, p. 408-485
- **74.** Martin, M. L., Delpuech, J. J., and Martin, G. J., Practical NMR Spectroscopy, *Heyden & Son ed.*, **1980**
- **75.** Χατζηχρηστίδης, Ν., Βύρας, Κ., Ιατρού, Ε., Πίσπας, Σ., Πιτσικάλης, Μ., Πίσσης, Π., Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών, Αθήνα, **1998**

- **76.** Berne, B. J., and Pecora, R., Dynamic Light Scattering, *Wiley Interscience, New York,* **1976**
- 77. Chu, B., Laser Light Scattering, Academic Press, New York, 1983
- 78. Koppel, D. E., Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants, *J. Chem. Phys.* 1972, <u>57</u>, 4814
- 79. Provencher, S. W., Inverse problems in polymers characterization: direct analysis of polydispersity with proton correlation spectroscopy, *Makromol. Chem.*, 1979, <u>180</u>, 201
- 80. Πιτσικάλης, Μ., Τεχνολογία Ινών και άλλων Πολυμερικών Υλικών, Αθήνα,
 2000
- 81. Πιτσικάλης, Μ., Εργαστηριακές Σημειώσεις Τεχνολογίας Ινών και άλλων
 Πολυμερικών Υλικών, Αθήνα, 2001
- 82. G. R. Heal, Thermogravimetry & Derivative Thermogravimetry, στο Principles of Thermal Analysis & Calorimetry, P. J. Haines, Ed., *Royal* Society of Chemistry, Cambridge, 2002, σ. 10
- 83. D. M. Price, D. J. Hourston, F. Dumont, Thermogravimetry of Polymers, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, Ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, σ. 8094
- T. G. Fox, Jr., P. J. Flory, Second-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J. Appl. Phys.*, **1950**, <u>21</u>, 581
- A. Wood, Glass Transition Temperatures of Copolymers, J. Polym. Sci., 1958, 28, 319
- 86. E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, Glass Temperature of Copolymers, *J. Polym. Sci.*, 1959, <u>40</u>, 121
- **87.** E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, Molecular Interpretation of Glass Temperature Depression by Plasticizers, *J. Polym. Sci.*, *A*, **1963**, <u>1</u>, 141
- M. Barton, Relation of Glass Transition Temperature to Molecular Structure of Addition Copolymers, *J. Polym. Sci.*, *C*, **1970**, <u>30</u>, 573
- N. W. Johnston, Sequence Distribution–Glass Transition Effects, J. Macromol. Sci., C, 1976, <u>14</u>, 215

- 90. P. R. Couchman, F. E. Karasz, A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-transition Temperatures, *Macromolecules*, 1978, <u>11</u>, 117
- I. Havliček, N. Coseglia, C. Migliaresi, Approach to the Glass Transition Temperature of Random Copolymers Using the Gibbs–DiMarzio Theory, *Polym. Bull.*, 1985, <u>14</u>, 455
- Nagarajan, R., and Ganesh, Block copolymer selfassembly in selective solvents: Spherical micelles with segregated cores, *J. Phys. Chem.*, 1989, <u>90</u>, 5843
- 93. Elias, H. G., Nonionic micelles, J. Macromol. Sci. Chem. A, 1973, 7, 601
- 94. Elias, H. G., "Light Scattering From Polymer Solutions", ed. Huglin M. B. London, 1972, pp 397
- 95. Hamley, I. W., "The Physics of Block Copolymers", Oxford University Press, 1998
- **96.** Macosko, C. W., "*Reology Principles, Measurements and Applications,* VCH Publishers, New York
- 97. Gedde, U. W., "Polymer Physics", Kluwer Academic Publishers, Dordrech, 1999
- 98. T. G. Fox, Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Transition Temperature of a Polymer System, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, <u>1</u>, 123