

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση αστεροειδών μονομερών ουρεθάνηςνορβορνενίου. Σύνθεση αεροπηκτωμάτων μέσω μεταθετικού πολυμερισμού αυτών με διάνοιξη δακτυλίου

> ΑΣΠΑΣΙΑ ΚΑΝΕΛΛΟΥ ΧΗΜΙΚΟΣ

> > ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση αστεροειδών μονομερών ουρεθάνης-νορβορνενίου. Σύνθεση αεροπηκτωμάτων μέσω μεταθετικού πολυμερισμού αυτών με διάνοιξη δακτυλίου

ΑΣΠΑΣΙΑ ΚΑΝΕΛΛΟΥ

A.M.: 151002

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κωνσταντίνος Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Ημερομηνια Εξετασης

09/03/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αυτή η μελέτη ερευνά τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό συνθετικών πολυμερικών αεροπηκτωμάτων βασισμένων σε αστεροειδή μονομερή ουρεθάνης-νορβορνενίου. Ο πυρήνας αυτών των μονομερών αποτελείται είτε από από ένα αρωματικό/άκαμπτο (TIPM/Desmodur RE), ń ένα αλειφατικό/εύκαμπτο (Desmodur N3300) τριισοκυανικό εστέρα. Στα άκρα των μονομερών αυτών, υπάρχουν ομάδες νορβορνενίου (NBE) (3 ομάδες NBE σε κάθε έναν από τους 3 κλάδους του αστεροειδούς μονομερούς), οι οποίες πολυμερίστηκαν με μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) χρησιμοποιώντας καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς. Οι βέλτιστες συνθήκες πολυμερισμού βρέθηκαν μέσω πειραμάτων με διαφορετικές ποσότητες καταλύτη. Μελετήθηκαν διαφορετικές συνθήκες ξήρανσης (από πεντάνιο στους 50 °C, λυοφιλίωση από t-βουτανόλη, ξήρανση με υπερκρίσιμο CO₂). Τα μονομερή χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ESI-MS και ¹H NMR. Τα αεροπηκτώματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ATR-FTIR και ¹³C NMR στερεάς κατάστασης. Το πορώδες δίκτυο διερευνήθηκε μέσω ρόφησης N₂ και SEM. Η θερμική σταθερότητα των μονομερών και των αεροπηκτωμάτων μελετήθηκε με TGA, το οποίο επίσης παρέχει στοιχεία για το βαθμό δικτύωσης. Σε χαμηλές πυκνότητες (<0,1 gcm⁻³) όλα τα αεροπηκτώματα είναι εξαιρετικά πορώδη (>90%) και κυρίως μακροπορώδη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γενονός ότι τα αεροπηκτώματα με τον αλειφατικό/εύκαμπτο πυρήνα είναι εύθραυστα, ενώ τα αεροπηκτώματα με τον αρωματικό/άκαμπτο πυρήνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη πλαστικότητα και σε χαμηλές πυκνότητες $(0,03 \text{ gcm}^{-3})$ είναι αφρώδη. Σε μεγάλες πυκνότητες $(0,2-0,7 \text{ gcm}^{-3})$ τα υλικά είναι άκαμπτα, δυνατά και σκληρά. Όλα τα αεροπηκτώματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία αποτελούνται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων, των οποίων το μέγεθος ποικίλει ανάλογα με την πυκνότητα και εξαρτάται από το είδος και την περιεκτικότητα του μονομερούς και την ακαμψία ή ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Συνθετικά πολυμερικά αεροπηκτώματα ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:αεροπηκτώματα, αστεροειδή μονομερή, μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), πολυμερικά υλικά, ρουθήνιο

ABSTRACT

This study investigates the synthesis and characterization of synthetic polymer aerogels based on star-shaped urethane-norbornene monomers. The core of those monomers is based either on an aromatic/rigid (TIPM/Desmodur RE), or an aliphatic/flexible (Desmodur N3300) triisocyanate. Terminal norbornene (NBE) groups (3 at each of the 3 star branches) were polymerized via ROMP using the 1st generation Grubbs' catalyst. The polymerization conditions were optimized by varying the amount of catalyst. Different drying conditions (from pentane at 50 °C, freeze-drying from t-butanol, SCF CO₂ drying) were studied. Monomers were characterized with ESI-MS and ¹H NMR. Aerogels were characterized with ATR-FTIR and solid-state ¹³C NMR. The porous network was probed with N2-sorption and SEM. The thermal stability of monomers and aerogels has been studied with TGA, which also provides evidence for the degree of crosslinking. At low densities (< 0.1 g cm^{-3}) all aerogels are highly porous (porosity > 90%) and mostly macroporous. Interestingly, aerogels containing the aliphatic/flexible core are fragile, whereas aerogels containing the aromatic/rigid core are plastic, and at low densities (0.03 g cm⁻³) foamy. At higher densities (0.2–0.7 g cm⁻³) all materials are stiff, strong, and hard. All aerogels of this study consist of aggregates of nanoparticles, the size of which varies with density and depends on the content and nature of the monomer and the rigidity/flexibility of the polymeric backbone.

SUBJECTAREA:Synthetic polymer aerogels KEYWORDS: aerogels, star monomers, ring opening metathesis polymerization (ROMP), polymeric materials, ruthenium

Αφιερωμένη στην οικογένειά μου

&

Στο Γιώργο

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, που εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της. Συγκεκριμένα την επιβλέπουσα μου, Επίκουρη Καθηγήτρια κα Πατρίνα Παρασκευοπούλου για την ανάθεση του θέματος, τη συνεργασία και την συμβολή της στην ολοκλήρωση της εργασίας μου.

Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κο Μαρίνο Πιτσικάλη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κο Κωνσταντίνο Μεθενίτη για τη βοήθειά τους.

Ιδιαίτερα, τον Καθηγητή κο Μαρίνο Πιτσικάλη και την υποψήφια διδάκτορα κα Λήδα Μπίτση, από το Εργαστήριο Πολυμερών του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για τις μετρήσεις TGA των πολυμερών.

Τον Καθηγητή κο Νικόλαο Λεβέντη, από το Τμήμα Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη βοήθειά του.

Τον Δρα Βασίλειο Σκουνάκη, από το Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη λήψη SEM.

Τη Δρα Εσθήρ Σακκή, από το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για τη λήψη των φασμάτων μάζας ESI-MS.

Τον Δρα Γ. Δ. Χρυσικό και τον Δρα Κ. Τσιάντο, από το Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, για την παραχώρηση του οργάνου FTIR-ATR.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους στο εργαστήριο για την καλή συνεργασία και κυρίως τον Δρα Γιώργο Ανυφαντή, τον Δρα Γρηγόρη Ραπτόπουλο και την υποψήφια διδάκτορα κα Δέσποινα Χρίτη. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου, τον πατέρα μου και την αδερφή μου για την ηθική και συναισθηματική στήριξη που μου επιδεικνύουν όλα αυτά τα χρόνια, καθώς και στους φίλους μου και όσους ήταν κοντά μου στηρίζοντάς με.

Αθήνα,2017 Ασπασία Κανέλλου

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από το ερευνητικό πρόγραμμα:

NanoHybrids: New generation of nanoporous organic and hybrid aerogels for industrial applications: from laboratory to pilot scale production

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 685648. This publication reflects the views only of the author, and the Commission cannot be held responsible for any use, which may be made of the information contained therein.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦ ΔΑΚΤΥΛ	ΟΑΛΑΙΟ 1 ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΝΟΥ (ROMP)	ΔIANOIΞH 23
1.1	Εισαγωγή	23
1.1.1	Γενικά για την αντίδραση ROMP	23
1.2 M	ηχανισμός Αντίδρασης ROMP	26
1.2.1	Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP	26
1.3 N	αράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP	34
1.4 M	ονομερή για την αντίδραση ROMP	36
1.4.1	Μονοκυκλικές Ολεφίνες για ROMP	36
1.4.2	Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες για ROMP	37
1.4.3	Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες	
1.5 Ko	αταλυτικά συστήματα για την αντίδραση ROMP	43
1.5.1	Γενικά για τους καταλύτες στη ROMP	43
1.5.2	Καταλύτες Schrock	45
1.5.3.	Καταλύτες Grubbs	46
1.5.4	Άλλοι Καταλύτες για την αντίδραση ROMP	49
2. KE¢	ΑΛΑΙΟ 2 ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ	50
2.1.	Γενικά για τα αεροπηκτώματα	50
2.1.1.	Ιστορική αναδρομή	50
2.2.	Ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων	52
2.3.	Ανόργανα και Οργανικά αεροπηκτώματα	55
2.3.1	Γενικά	55
2.3.2	Αεροπηκτώματα πυριτίας, "Silica aerogels"	55
2.3.3 crossli	Αεροπηκτώματα δικτυωμένα με οργανικά πολυμερή, inked aerogels"	"Polymer- 59

	2.3.4	Οργανικά αεροπηκτώματα, "Organic aerogels"	61
	2.3.5	Εφαρμογές αεροπηκτωμάτων	65
3.	ΚΕΦΑ	ΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ	68
	3.1.	Γενικά	68
	3.2.	Τεχνικές και όργανα	68
	3.2.1.	Γραμμή κενού-αργού	68
	3.2.2.	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR	69
	3.2.3.	Υπέρυθρη φασματοσκοπία, FT-IR	70
	3.2.4.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM	70
	3.2.5.	Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος, TGA	71
	3.2.6.	Φασματοσκοπία μάζας, Mass Spectrometry – MS	72
	3.2.7.	Πορομετρίας με άζωτο, Nitrogen Porosimetry	72
	3.2.8.	Πυκνομετρία, Pycnometry	73
	3.3.	Καθαρισμός διαλυτών	74
	3.3.1.	Καθαρισμός τολουολίου (PhCH₃)	74
	3.3.2.	Καθαρισμός ακετόνης (C₃H₀O)	74
	3.4	Παρασκευή κυκλοπενταδιενίου (cyclopentadiene, CPD)	75
	3.5. (pentae	Σύνθεση του Τρινορβορνιλεστέρα της πενταερυθριτά erythritol-norbornene-carboxylate, PETNC)	όλης 76
	3.6.	Σύνθεση μονομερών aL- και aR-star-9-NBE	78
	3.7.	Πορεία πολυμερισμού	80
	3.8.	Τρόποι ξήρανσης για αεροπηκτώματα	81
	3.8.1.	Λυοφιλίωση, Freeze-drying	81
	3.8.2.	Υπερκρίσιμη ξήρανση, Supercritical fluid drying (SCF drying)	83
4.	ΚΕΦΑ	ΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	84
	4.1 aR-star	Σύνθεση και χαρακτηρισμός των αστεροειδών μονομερών al	& 84

4.2 (ROMF	Αντιδράσεις Μεταθετικού Πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου ?)93
4.2.1. (aL-sta	Αντιδράσεις πολυμερισμού με το αλειφατικό αστεροειδές μονομερές r-9-NBE)95
4.2.2. NBE)	Αντιδράσεις πολυμερισμού με το αρωματικό μονομερές (aR-star-9- 97
4.2.3.	Χαρακτηρισμός αλειφατικών και αρωματικών αεροπηκτωμάτων99
5. КЕФ/	ΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ113
6. ΔOM	ΕΣ114
7. Συντμ	ιήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια115
8. Παρό	ιρτημα Ι116
9. ANA	ΦΟΡΕΣ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Γενική αντίδραση μετάθεσης ολεφινών23
Σχήμα 2: Κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες24
Σχήμα 3: Η αντίδραση ROMP για το NBE24
Σχήμα 4: Μηχανισμός μετάθεσης ολεφινών26
Σχήμα 5: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον W. L. Truett
Σχήμα 6:Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον Ν. Calderon
Σχήμα 7: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP από τους J. L. Herisson και Y. Chauvin29
Σχήμα 8: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP30
Σχήμα 9: Μηχανισμός με διβουτυλολίθιο για την αντίδραση ROMP30
Σχήμα10: Ενδομοριακή μετανάστευση του ατόμου του υδρογόνου31
Σχήμα 11: Μηχανισμός με μεταλλοϋδρίδια31
Σχήμα12: Το οξυγόνο ως ενεργοποιητής στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου
Σχήμα 13: Σταθερά καρβένια για αντίδραση ROMP32
Σχήμα 14: Μονομερή με δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανά μόριο.36
Σχήμα 15: Μονομερή στα οποία οι υποκαταστάτες συνδέονται σε μακρινή θέση από το διπλό δεσμό37
Σχήμα 16: Νορβορνένιο και μερικά από τα παράγωγά του
Σχήμα 17: Μονομερή που προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες38
Σχήμα 18: Το δικυκλοπενταδιένιο και παράγωγά του
Σχήμα 19: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες40

Σχήμα20: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές φθορο-ομάδες40
Σχήμα 21: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές χλωρο-ομάδες41
Σχήμα 22: Μονομερή που φέρουν οξυγονούχες ομάδες41
Σχήμα 23: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές θειούχες ομάδες42
Σχήμα24: Μονομερή που φέρουν αζωτούχες ομάδες42
Σχήμα25: Παραδείγματα μεταλλοκαρβενίων τύπου Schrock46
Σχήμα26: Καταλύτες Grubbs, 1 ^{ης} , 2 ^{ης} και 3 ^{ης} γενιάς47
Σχήμα 27: Καταλύτες τύπου Hoveyda-Grubbs47
Σχήμα28: Καταλύτες με κεντρικό μέταλλο το ταντάλιο49
Σχήμα 29: Οι τρεις κύριες αντιδράσεις κατά το σχηματισμό πηκτώματος πυριτίας
Σχήμα30: Ένας δι-ισοκυανικός και ένας τρι-ισοκυανικός εστέρας για δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinker)60
Σχήμα 31: ROMP του DCPD64
Σχήμα 32 : Εξίσωση ισορροπίας Washburn73
Σχήμα 33: Πορεία παρασκευής ΡΕΤΝΟ76
Σχήμα 34: Πορεία παρασκευής aL- ή aR-star-9-NBE78
Σχήμα 35: Πορεία παρασκευής αεροπηκτωμάτων aL- ή aR-Nor-xx80
Σχήμα 36: Τυπικό διάγραμμα φάσεων. Το όριο μεταξύ αερίου και υγρού εκτείνεται από το τριπλό σημείο έως το κρίσιμο σημείο. Το μπλε βέλος (Freeze-drying) φέρνει το σύστημα γύρω από το τριπλό σημείο, αποφεύγοντας την άμεση μετάβαση υγρού-αερίου όπως στη εξάτμιση
(πράσινο βέλος). Το κοκκινο βέλος (SCF CO ₂ drying) φέρνει το σύστημα σε υψηλότερη θερμοκρασία και σε υψηλότερη πίεση (πέρα από το κρίσιμο σημείο)82
(πράσινο βέλος). Το κοκκινο βέλος (SCF CO ₂ drying) φέρνει το σύστημα σε υψηλότερη θερμοκρασία και σε υψηλότερη πίεση (πέρα από το κρίσιμο σημείο)82 Σχήμα 37: Μεταβατική κατάσταση στον μηχανισμό του S.G. Entelis87

15

Σχήμα 39: Ο μεταθετικός πολυμερισμός του aL- ή aR- star-9-NBE μονομερούς, καταλυόμενος από καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (GC-I)......93 Σχήμα 40 : Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο (NBE)93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αεροπήκτωμα διοξειδίου του πυριτίου, (Silica Aerogel)56
Εικόνα 2: Πολυμερή με διαφορετικές τοπολογίες: γραμμικό (linear), διακλαδισμένο (branched), μακροσκοπικού δίκτυου (macroscopic network) και μικροπήκτωμα (microgel)59
Εικόνα 3: Πολυμερικό αεροπήκτωμα ρεσορκινόλης-φορμαλδεΰδης, (RF Aerogel)62
Εικόνα 4: Γραμμή κενού-αργού69
Εικόνα 5: Διάταξη συσκευής για τη θερμική διάσπαση (cracking) του DCPD.75
Εικόνα 6: Διάταξη συσκευής για την αντίδραση παρασκευής PETNC76
Εικόνα 7: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του ΡΕΤΑ σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη (acetone-d ⁶)
Εικόνα 8: Φάσμα ¹ Η-ΝΜR του ΡΕΤΝC σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη (acetone-d ⁶)
Εικόνα 9: Φάσμα ¹ Η-NMR του aL-star-9-NBE σε CD ₃ COCD ₃ 88
Εικόνα10: Φάσμα ¹ Η-NMR του aR-star-9-NBE σε CD ₃ COCD ₃ 88
Εικόνα 11: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aL-star-9-NBE μονομερές.
Εικόνα 12: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aL- star-9-NBE μονομερές90
Εικόνα 13: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aR-star-9-NBE μονομερές91
Εικόνα 14: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aR-star-9-NBE μονομερές91
Εικόνα 15: aLNor-xx πρίν και μετά την υπερκρίσιμη ξήρανση96

Εικόνα 16: aRNor-xx πρίν και μετά την υπερκρίσιμη ξήρανση98
Εικόνα 17: Φάσματα ATR-FTIR για τα αεροπηκτώματα aRNor-xx και aLNor- xx
Εικόνα 18: ¹³ C CPMAS NMR των αλειφατικών (aLNor) και αρωματικών (aRNor) αεροπηκτωμάτων100
Εικόνα 19: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aLNor-xx αεροπηκτώματα
Εικόνα 20: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aLNor-xx αεροπηκτώματα101
Εικόνα 21: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aRNor-xx αεροπηκτώματα
Εικόνα 22: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aRNor-xx αεροπηκτώματα102
Εικόνα 23: Γράφημα πορομετρίας ροφήσεως Ν₂ για το aLNor-xx και το aRNor-xx106
Εικόνα 24: Γράφημα σύγκρισης δεδομένων πορομετρίας ροφήσεως Ν ₂ 108
Εικόνα 25: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM για το αρωματικό πολυμερές aRNor-15 και aRNor-1.5110
Εικόνα 26: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM για τα αλειφατικά πολυμερή aLNor-15 και aLNor-1.5111

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας.1 : Συγκριτικός πίνακας με δραστικότητες και ανοχές σε λειτουργικές ομάδες
Πίνακα 2: Κύριες ιδιότητες αεροπηκτωμάτων54
Πίνακας 3: Αλειφατικό και Αρωματικό αστεροειδές μονομερές
Πίνακας 4: Σύνθεση μονομερούς aL-star-9-NBE86
Πίνακας 5: Σύνθεση μονομερούς aR-star-9-NBE86
Πίνακας 6: Αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης των μονομερών aL- star-9-NBE και aR-star-9-NBE92
Πίνακας 7: Σύγκριση πηκτωμάτων από διαφορετικό τρόπο ξήρανσης94
Πίνακας 8: Αντιδράσεις πολυμερισμού του aL-star-9-NBE με διαφορετικές ποσότητες καταλύτη95
Πίνακας 9: Αντιδράσεις πολυμερισμού του aL-star-9-NBE96
Πίνακας 10: Αντιδράσεις πολυμερισμού του aR-star-9-NBE97
Πίνακας 11: Υπολογισμός ομάδων ΝΒΕ που δεν αντέδρασαν μέσω ROMP 103
Πίνακας 12 : Οι ιδιότητες των πολυμερών (aLNor-xx) που παρασκευάζονται από το αντίστοιχο αλειφατικό αστεροειδές μονομερές (aL-star-9-NBE)105
Πίνακας 13: Οι ιδιότητες των πολυμερών (aRNor-xx) που παρασκευάζεται από το αντίστοιχο αρωματικό αστεροειδές μονομερές (aR-star-9-NBE)105
Πίνακας 14: Ακτίνες σωματιδίων για aRNor-xx και aLNor-xx αεροπηκτώματα.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP)

1.1 Εισαγωγή

1.1.1 Γενικά για την αντίδραση ROMP

Με τον όρο πολυμερισμό αναφερόμαστε στις χημικές αντιδράσεις που οδηγούν σε πολυμερείς ενώσεις, δηλάδη ενώσεις με μακρομόρια και μεγάλο μοριακό βάρος. Ανάλογα με την προέλευση των αντιδράσεων πολυμερισμού, μπορούμε να τις διακρίνουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες: σε αυτές που προέρχονται από "αλυσωτό πολυμερισμό" και σε αυτές από "σταδιακό πολυμερισμό". Στις πρώτες συναντάμε τους μηχανισμούς «πολυπροσθήκης» και «κυκλοπροσθήκης» (π.χ.ROMP), ενώ στις δεύτερες το μηχανισμό «πολυσυμπύκνωσης» (π.χ. ADMET).

Το 1950 κατά την μελέτη του πολυμερισμού ολεφινών ανακαλύφθηκε η ολεφινική μετάθεση, η οποία και χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή πολυμερών από την επιστήμη πολυμερών, αλλά και στην οργανική για σύνθεση φαρμακευτικών και βιομηχανικών ειδών. Η γενική αντίδραση (Σχήμα 1) σχετίζεται με την ήπια διάσπαση και "ανακατανομή" των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα [1,2].



Σχήμα 1: Γενική αντίδραση μετάθεσης ολεφινών

Κύρια κατηγορία της ολεφινικής μετάθεσης για κυκλοολεφίνες είναι ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization), ο οποίος βασίζεται στη διάνοιξη δακτυλίου μονοκυκλικών ή πολυκυκλικών ολεφινών και τον ταυτόχρονο πολυμερισμό

τους για το σχηματισμό πολυμερικών αλυσίδων. Άλλες κατηγορίες είναι η μετάθεση με κλείσιμο δακτυλίου (RCM: Ring Closing Metathesis), η μετάθεση με άνοιγμα δακτυλίου (ROM: Ring Opening Metathesis), η διασταυρωμένη μετάθεση (CM: Cross Metathesis) και η μετάθεση μη κυκλικών διενίων (ADMET: Acyclic Diene Metathesis) (Σχήμα 2) [3–5].



Σχήμα 2: Κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες

Η αντίδραση ROMP πραγματοποιήθηκε πρώτη φορά στις αρχές του 1960 με μονομερή όπως το νορβορνένιο (NBE, Σχήμα 3) και καταλυτικά συστήματα MoO₃/Al₂O₃, TiCl₄/LiAlR₄ και [WCl₆]/Et₃Al, σε θερμοκρασία δωματίου [6,7].



Σχήμα 3: Η αντίδραση ROMP για το NBE

Τόσο λόγω της μεγάλης αφθονίας, όσο και λόγωτης ποικιλίας των μονομερών, η ROMP έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής πλήθους πολυμερών και συμπολυμερών με ποικίλες ιδιότητες και εφαρμογές, που τους προσφέρουν οι χαρακτηριστικές ομάδες που μπορούν να φέρουν και η συγκεκριμένη δομή τους. Γι'αυτό τα προϊόντα της ROMP παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς και για το γεγονός ότι ο διπλός δεσμός διατηρείται και μετά τον πολυμερισμό.

1.2 Μηχανισμός Αντίδρασης ROMP

Η αντίδραση ROMP περιλαμβάνει την ενεργοποίηση μεταλλο-αλκυλιδενίου στην οποία κυκλοολεφίνες, μονοκυκλικές, δικυκλικές ή πολυκυκλικές, υποβάλλονται σε διάνοιξη δακτυλίου και ταυτόχρονα ενώνονται μεταξύ τους για σχηματισμό πολυμερικής αλυσίδας. Η διαδικασία διάνοιξης δακτυλίου λαμβάνει χώρα στο διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, όπου η διάσπαση του γίνεται μέσω σχηματισμού ενδιαμέσου μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου. Ουσιαστικά η αντίδραση ROMP όπως και η ολεφινική μετάθεση είναι μια θερμοδυναμικά ελεγχόμενη αντίδραση που χαρακτηρίζεται από την αντιστεψιμότητα των αντιδράσεων της. Ο μηχανισμός της μετάθεσης ολεφινών φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 4).



Σχήμα 4: Μηχανισμός μετάθεσης ολεφινών

Ο καταλυτικός κύκλος ξεκινάει όταν ένα 14-ηλεκτρονίων μεταλλοαλκυλιδενικό ενδιάμεσο συμπλέκεται με μία ολεφίνη. Η δέσμευση αυτή οδηγεί στη δημιουργία μεταλλοκυκλοβουτανικού ενδιαμέσου, το οποίο μέσω αντιστρεπτών [2+2] κυκλοπροσθηκών δίνει το τελικό προϊόν [3,5,8].

1.2.1 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP

Το 1960 μια ερευνητική ομάδα στη Du Pont ανέφερε τον πολυμερισμό του νορβορνενίου (NBE) προς πολυνορβορνένιο (PNBE) με χρήση τετραχλωριούχου τιτανίου. Έτσι, ο W. L. Truett πρότεινε έναν μηχανισμό όπου το NBE πολυμερίζεται μέσω αντίδρασης διάνοιξης δακτυλίου που περιλαμβάνει την διάσπαση του δεσμού C—C σε α-θέση ως προς το διπλό δεσμό και την προσθήκη του καταλύτη σε εκείνο το σημείο (Σχήμα 5). Οι καταλύτες ήταν ενώσεις του τιτανίου του τύπου RtiX (R = C_nH_{2n+1} , X = Cl) [7]. Συγκεκριμένα, ο διπλός δεσμός του νορβορνενίου συμλέκεται στο Τί και στην συνέχεια πραγματοποιείται το σπάσιμο του δεσμού C-C (SN1). Έτσι με την διάνοιξή του σχηματίζονται δύο νέοι δεσμοί Ti-C και R-C. Η επανάληψη της διαδικασίας οδηγεί στην αύξηση πολυμερικής αλυσίδας. της Αν και οι καταλύτες με κεντρικό μέταλλο το Τί (οι πρώτοι καταλύτες με καλά καθορισμένη δομή για αυτή την αντίδραση, (αντιδραστήριο Tebbe με ολεφίνες παρουσία πυριδίνης, ~1978) [9]) δεν ήταν εξερετικά δραστικοί, έδιναν την αντίδραση ROMP του NBE χωρίς ένδειξη για αντιδράσεις ανταλλαγήςμεταφοράς της αλυσίδας. Πρέπει να σημειωθεί ότι αυτοί οι καταλύτες εδίναν πολυμερή με μικρή κατανομή (I<1,2) και μοριακά βάρη που κλιμακώνονταν γραμμικά με την καταναλούμενη ποσότητα μονομερούς [9,10].



Σχήμα 5: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον W. L. Truett Κάποια χρόνια μετά, οι G. Natta και G. Dall'Asta χρησιμοποίησαν τον συγκεκριμένο μηχανισμό για αντιδράσεις ROMP μικρών αλλά και μεγάλων κυκλοολεφινικών μορίων για παραγωγή ομοπολυμερών ή συμπολυμερών υψηλού μοριακού βάρους, που μέχρι πριν από λίγα χρόνια, δεν είχε επιτευχθεί [6]. Μέσω αυτού του μηχανισμού, το 1968, εξηγήθηκαν αντιδράσεις ROMP για το NBE και το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) από τους T. Oshika και Η. Tabuchi [11]. Το 1967 ο Ν. Calderon πρότεινε έναν μηχανισμό, που παλαιότερα είχε κληθεί «δυσαναλόγιση ολεφινών» (olefin disproportionation), κατά τον οποίο ανοίγει ο διπλός δεσμός της ολεφίνης και σχηματίζονται κυκλικά διμερή ή ολιγομερή. Υπάρχει ανταλλαγή (διαμοριακές ανταλλαγές) αλκυλομάδας από τον ένα άνθρακα του διπλού δεσμού ενός μορίου ολεφίνης, με παρόμοια τοποθετημένη αλκυλομάδα ενός δεύτερου μορίου ολεφίνης. Από αυτές τις ενώσεις μπορούν να σχηματιστούν γραμμικά μακροπολυμερή (Σχήμα 6), ή να πραγματοποιηθεί αντίδραση τερματισμού, ή και διάσπαση κάποιου δεσμού του ολιγομερούς [12,13]. Δηλαδή, ο μηχανισμός που πρότείνε ο Calderon περιλάμβανε ένα είδος π-μεταλλο-κυκλοβουτανικού ενδιαμέσου, αλλά η μεταθετική αντίδραση δεν έδινε κυκλοβουτάνιο και ο μεταθετικός καταλύτης δεν οδηγούσε σε ολεφίνες μέσω αντίδρασης με παράγωγα κυκλοβουτανίου.



Σχήμα 6:Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον Ν. Calderon

Το 1970-1971 οι J. L. Herisson και Υ. Chauvin πρότειναν για πρώτη φορά περιλαμβάνει έναν μηχανισμό που TOV σχηματισμό ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού ενδιαμέσου, για να εξηγήσουν τη στατιστική κατανομή των προϊόντων που βρέθηκαν σε κάποιες αντιδράσεις μετάθεσης (Σχήμα 7). Αυτός ο μηχανισμός έχει αποδειχθεί ότι είναι ο πραγματικός μηχανισμός που λαμβάνει χώρα σε μετάθεση ολεφινών. Ο σχηματισμός ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου είναι αποτέλεσμα μίας [2+2] κυκλοπροσθήκης μεταξύ του μεταλλο-καρβενίου και της ολεφίνης. Το μεταλλοαλυλιδενικό ενδιάμεσο επανέρχεται είτε στο αρχικό μεταλλο-καρβένιο είτε μέσω νέας [2+2] κυκλοπροσθήκης δίνει ένα νέο μεταλλοκαρβένιο στην άκρη της πολυμερικής αλυσίδας [14,15].



Σχήμα 7: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP από τους J. L. Herisson και Y. Chauvin

Η κινητήρια δύναμη αυτής της αντίδρασης μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου είναι η τάση δακτυλίου που εμφανίζουν τα κυκλικα αλκένια, ώστε να διευκολυνθεί το άνοιγμά τους και να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανές αντιδράσεις κλεισίματος του δακτυλίου της κυκλοολεφίνης. Συνεπώς ολεφίνες με μεγάλη τάση δακτυλίου, όπως το NBE, δίνουν πιο εύκολα ποσοτικές αντιδράσεις πολυμερισμού. Ωστόσο με χρήση πολύ δραστικού καταλύτη, μπορούν να πολυμεριστούν και λιγότερο δραστικές κυκλοολεφίνες [16].

Στην αρχή οι J. L. Herisson και Υ. Chauvin δεν ήταν σίγουροι ότι ο μηχανισμός που πρότειναν όπου περιλάμβανε το σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου, πρόκειται για έναν μεταθετικό μηχανισμό. Αρκετά χρόνια μετά και ύστερα από πολλά πειράματα με επισημασμένες κυκλοολεφίνες ο G. Dall'Asta έδειξε στοιχεία υπέρ του μεταθετικού μηχανισμού [14,17].

Τρία είναι τα διακριτά στάδια αυτού του μηχανισμού (Σχήμα 8): [8]

- Η έναρξητου πολυμερισμού και ο σχηματισμός του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου,
- 2. Η διάδοση του πολυμερισμού
- 3. Ο τερματισμός του πολυμερισμού.

29

• Έναρξη-Σχηματισμός μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου:



Σχήμα 8: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP

Το 1972 ενεπλάκη στη μετάθεση και ο Robert H. Grubbs προτείνοντας ένα μεταλλο-κυκλο-ενδιάμεσο με τέσσερα άτομα άνθρακα στον δακτύλιο. Η ομάδα του μελέτησε την αντίδραση (Σχήμα 9) του 1,4-διβουτυλολίθιο με εξαχλωριούχο βολφράμιο, ώστε να πάρουν άμεσα ένα μέταλλο-κυκλοπεντάνιο από ένα ενδιάμεσο, του οποίου τα προϊόντα μοιάζαν με αυτά τα προϊόντα που δίνει το ενδιάμεσο σε μια αντίδραση μετάθεσης ολεφίνης [18].



Σχήμα 9: Μηχανισμός με διβουτυλολίθιο για την αντίδραση ROMP

To 1973 o R. H. Grubbs περαιτέρω αποδείξεις για τον μηχανισμό αυτό απομονώνοντας ένα τέτοιο μεταλλο-κυκλικό ενδιάμεσο, όχι με βολφράμιο αλλά με πλατίνα.

Το 1974 ο C. P. Casey ήταν ο πρώτος που εφάρμοσε καρβένια στο μηχανισμό της αντίδρασης μετάθεσης. Ένω ταυτόχρονα ο πρώτος μηχανισμός για το σχηματισμό καρβενίου αναφέρθηκε το ίδιο έτος από τον B. A. Dolgoplosk. Στην πραγματικότητα, πρότεινε την ενδομοριακή μετακίνηση ενός ατόμου υδρογόνου μέσα στο μόριο της ολεφίνης, όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 10) [19].



Σχήμα10: Ενδομοριακή μετανάστευση του ατόμου του υδρογόνου

Το 1976 ο J. J. Rooney ανέφερε ότι ενώσεις του εξαχλωριούχου βολφραμίου [WCl₆] μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό καρβενίων εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου. Έτσι, στην περίπτωση του WCl₆, σαν υδριδική θέση θα μπορούσε να προκύψει από την αντίδραση HCl ή H₂O με W^{IV}, μετά την αναγωγή του από το NBE. Αυτές οι θέσεις καταλύουν το διμερισμό ή των πολυμερισμό όπως φαινεται παρακάτω (Σχήμα 11) [20].



Σχήμα 11: Μηχανισμός με μεταλλοϋδρίδια

Το 1980, Τ. Α. McGourtey ανέφερε ότι το οξυγόνο μπορεί να δράσει ως ενεργοποιητής για τον σχηματισμό καρβενικού δεσμού στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου (Σχήμα 12). Το καταλυτικά ενεργό είδος προκύπτει από την αντίδραση του [WCl₆] με το κυκλοπεντένιο [21].



Σχήμα12: Το οξυγόνο ως ενεργοποιητής στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου Την ίδια περίοδο αναφέρθηκε ο πολυμερισμός ολεφινών με σταθερά καρβένια, όπως [Ph(MeO)C=W(CO)5]. Ενώ διαπιστώθηκε και ότι αν αντιδράσει κάποιο σταθερό μεταλλοκαρβένιο με αλκίνια, σχηματίζονται πιο

δραστικά μεταλλοκαρβένια για την αντίδραση ROMP (Σχήμα 13) [22].



Σχήμα 13: Σταθερά καρβένια για αντίδραση ROMP

Ο Ε. Ο. Fischer απομόνωσε το 1964 το πρώτο μεταλλοκαρβένιο, το οποίο όμως ήταν πολύ σταθερό για να προκαλέσει αντιδράσεις όπως η μετάθεση των ολεφινών [23]. Σύντομα τα επόμενα χρόνια, προτάθηκαν ως ενεργά ενδιάμεσα για την αντίδραση μετάθεσης ολεφινών, τα μεταλλοκαρβένια που σχηματίζονταν από συστήματα καταλύτη-συγκαταλύτη [14]. Σήμερα, πολλοί τύποι μεταλλοκαρβενίων χρησιμοποιούνται ως απαρχητές σε διαφορες αντιδράσεις. Τα σύμπλοκα που δεν έχουν κενές θέσεις σύμπλεξης πρέπει πρώτα να χάσουν έναν τουλάχιστον υποκαταστάτη, ώστε να γίνουν ενεργοί καταλύτες. Αυτό επιτυγχάνεται είτε θερμικά, είτε φωτοχημικά, είτε με κάποιο συστατικό του συστήματος (π.χ. EtAICl₂, Me₄Sn). Ακόμα και σύμπλοκα με

κενές θέσεις σύμπλεξης όμως, όπως το [(CH₃)₃CCH=W(OCH₂C(CH₃)₃)Br₂], γίνονται πολύ πιο δραστικά παρουσία AlBr₃ ή GaBr₃ [24,25]. Τα περισσότερα καταλυτικά συστήματα βασίζονται σε μεταλλο-καρβένια που σχηματίζονται in situ.

1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP

Όπως είναι γνωστό, όλα τα βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP είναι αντιστρεπτά. Η αντίδραση ROMP ευνοείται από θερμοδυναμικούς παράγοντες, οι οποίοι αφορούν κυρίως στη μείωση της τάσης του δακτυλίου κατά τη διάρκεια της ενσωμάτωσης του μονομερούς στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα. Γενικότερα, η διάνοιξη τετραμελών, πενταμελών, επταμελών, οκταμελών και μεγαλυτέρων δακτυλίων είναι πιο ευνοημένη-ενεργειακά συμφέρουσα.

Συνεπώς ο πρωταρχικός παράγοντας που επηρεάζει την αντίδραση ROMP είναι η τάση του δακτυλίου, ωστόσο επηρεάζεται και απο άλλους παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι η θερμοκρασία, ο διαλύτης, η συγκέντρωση του μονομερούς, η ενδεχόμενη στερεοχημική παρεμπόδιση που μπορεί να παρουσιάζει το μονομερές που χρησιμοποιείται, η *cis/trans* διαμόρφωση των διπλών δεσμών μέσα στην πολυμερική αλυσίδα αλλά και ο χρόνος αντίδρασης.

Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης ROMP, λόγω της αύξησης τόσο της σταθεράς της ταχύτητας έναρξης (*k_i*), όσο και της σταθεράς της ταχύτητας διάδοσης (*k_p*). Όμως σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες έχουμε μεγάλη αύξηση παράπλευρων αντιδράσεων [ενδομοριακές ("backbiting") ή διαμοριακες ("chain-transfer")], ειδικά αν το μονομερές είναι κυκλοοκτένιο ή μη υποκατεστημένο NBE [26]. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την απόδοση, αλλά μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς (αντιδράσεις τερματισμού). Συνεπώς μεγάλη προσοχή απαιτεί η επιλογήτης θερμοκρασίας, ώστε ναι μεν να έχουμε την καλύτερη δυνατή απόδοση αλλά και το υψηλότερο μοριακό βάρος.

Επίδραση του Διαλύτη

Η αντίδραση ROMP μπορεί να λάβει χώρα ομογενώς σε διάλυμα, ή ετερογενώς (είτε με απευθείας προσθήκη του μονομερούς στον στερεό καταλύτη είτε σε διαλύτη στον οποίο δεν διαλύεται ο καταλύτης) [27,28]. Πολλοί διαλύτες όπως το τολουόλιο, το διχλωρομεθάνιο, η ακετόνη, το νερό,

έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών. Το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι η διαλυτότητα του συστήματος καταλύτη-μονομερούς σε αυτόν, αλλά και του πολυμερούς. Συχνά, η αλλαγή του διαλύτη έχει παρατηρηθεί από πειραματικά αποτελέσματα ότι μπορεί να επιφέρει αλλαγή στην ταχύτητα της αντίδρασης αλλά και μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς (είτε αύξηση ή μείωση) [29]. Ο Hamilton ακόμα αναφέρει ότι αλλάγη του διαλύτη σε καταλυτικά συστήματα «μεταλλικού-άλατος» επιφέρουν δραστικές αλλαγές στο μικροπεριβάλλον του συστήματος και αυτές οι αλλαγές επηρεάζουν την τακτικότητα του πολυμερούς αλλά και την αναλογία cis-trans [30].

Επίδραση άλλων παραγόντων

Αλλοί πιθανοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αντίδραση ROMP είναι η αναλογία μονομερούς/διαλύτη ([monomer]/[solvent]), αλλά τόσο και η ποσότητα του καταλύτη, όσο και το είδος του. Για παράδειγμα αύξηση της ποσότητας του καταλύτη θα αυξήσει την ταχύτητα της αντίδρασης, όμως ταυτόχρονα μπορεί να ευνοήσει παράπλευρες αντιδράσεις. Άλλο ενα παράδειγμα αποτελεί η τιμή Δ*G* για την αντίδραση ROMP επταμελών κυρίως δακτυλίων (πενταμελών και εξαμελών), η οποία μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική και εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μονομερούς και τους υποκαταστάτες που μπορεί να συνδέονται στο δακτύλιο.
1.4 Μονομερή για την αντίδραση ROMP

Όπως έχουμε μέχρι τώρα αναφέρει κατάλληλα μονομερή για την αντίδραση ROMP είναι μη υποκατεστημένες και υποκατεστημένες κυκλοολεφίνες (κυρίως 5-, 7- και 8-μελείς δακτύλιοιόπου υποβάλλονται σε ROMP σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ αντίστοιχα 6-μελείς δακτύλιοι δεν αντιδρούν) [31] με ένα ευρύ φάσμα αυτών να έχει χρησιμοποιηθεί. Οι κυκλολεφίνες έχουν έναν ή περισσότερους βαθμούς ακορεστότητας και μπορεί να είναι μονοκυκλικές, δικυκλικές ή πολυκυκλικές [32]. Ως υποκαταστάτες των κυκλοολεφινών μπορούν να είναι είτε μία ομάδα υδρογονάνθρακα, όπως αλκύλιο, κυκλοαλκύλιο ή αρύλιο είτε μια λειτουργική ομάδα. Μπορούμε να χωρίσουμε τα μονομερή για την αντίδραση ROMP με βάση τη φύση των κυκλοολεφινών και τον τύπο των υποκαταστατών, στις ακόλουθες ομάδες: (i) μονοκυκλικές ολεφίνες, (ii) δικυκλικές και πολυκυκλικές ολεφίνες και (iii)

1.4.1 Μονοκυκλικές Ολεφίνες για ROMP

Οι μη υποκατεστημένες μονοκυκλικές ολεφίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μονομερή για αντιδράσεις ROMP παρουσία πολλών καταλυτικών συστημάτων, λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους [34–37]. Από αυτά τα μονομερή κυρίως το κυκλοβουτένιο, το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτένιο, το κυκλοδεκένιο και το κυκλοδωδεκένιο έχουν πολυμεριστεί κάτω από διάφορες συνθήκες αντίδρασης, και τα πολυμερή τους χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των ιδιοτήτων τους [8,34–36,38,39].

Ομοίως έχουν χρήσιμοποίηθεί και μονομερή με μεγαλύτερο βαθμό ακορεστότητας για παραγωγή αντίστοιχων πολυμερών, όπως το 1,5κυκλοοκταδιένιο, το 1,5,9-κυκλοδωδεκατριένιο, το κυκλοοκτατετρένιο και το κυκλοοκτατριένιο ή άλλες κυκλικές δομές (Σχήμα 14) [40–42].



Σχήμα 14: Μονομερή με δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανά μόριο

Ωστόσο και οι υποκατεστημένες μονοκυκλικές ολεφίνες, από γραμμικά ή διακλαδισμένα αλκύλια ή και αρύλια, έχουν χρησιμοποιηθεί ως μονομερή για την αντίδραση ROMP, παράγοντας μάλλιστα πολυμερή με ιδιαίτερες δομές και ιδιότητες. Σημαντικό κριτήριο για τα υποκατεστημένα αυτά μονομερή είναι η θέση των υποκαταστατών, η οποία πρέπει να είναι σε μακρινή θέση σε σχέση με το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, ώστε να αποφευχθούν όσο το δυνατόν περισσότερο προβλήματα στερεοχημικής παρεμπόδισης στο στάδιο της έναρξης αλλά και της διάδοσης του πολυμερισμού (ROMP) (Σχήμα 15). Ενδιαφέροντα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα 3μεθυλοκυκλοβουτένιο, 4-μεθυλοκυκλοπεντένιο, 4-ισοπροπυλοκυκλοπεντένιο και αρκετές άλλες αλκυλο- και αρυλο-υποκατεστημένες κυκλοολεφίνες [40,41].



Σχήμα 15: Μονομερή στα οποία οι υποκαταστάτες συνδέονται σε μακρινή θέση από το διπλό δεσμό

1.4.2 Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες για ROMP

Μια μεγάλη ομάδα δικυκλικών ολεφινών που έχουν χρησιμοποιηθείστην αντίδραση ROMP αντιπροσωπεύει το NBE και τα παράγωγά του λόγω της υψηλής δραστικότητάς τους [7]. Διάφορες αλκυλο-ομάδες, όπως μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο, βουτύλιο, κ.ά., οι οποίες μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες θέσεις του σκελετού του NBE οδηγούν σε πολυμερή με διαφορετικές δομές και ιδιότητες, ανάλογα με τον υποκαταστάτη (Σχήμα 16). Η δραστικότητα του υποκατεστημένου νορβορνενίου επηρεάζεται σημαντικά από τη φύση και τη θέση του υποκαταστάτη [43,44]. Όμοια και το νορβορναδιένιο με τα υποκατεστημένα νορβορναδιένια, δίνουν μια νέα ομάδα μονομερών για την αντίδραση ROMP, για την παραγωγή πολυμερών με υψηλότερο βαθμό ακορεστότητας αλλά και διαφορετικές ιδιότητες [45,46].



Σχήμα 16: Νορβορνένιο και μερικά από τα παράγωγά του

Άλλα ενδιαφέροντα μονομερή προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, όπως το δικυκλοεπτένιο, το δικυκλοεπταδιένιο, το δικυκλοοκτένιο, το δικυκλοοκταδιένιο, το ινδένιο, κ.λ.π. (Σχήμα 17). Πολλά παράγωγα πολυμερή τέτοιου τύπου έχουν επαναλαμβανόμενα βενζολικά τμήματα και παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως. αντοχή στη θερμότητα [46,47].



Σχήμα 17: Μονομερή που προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες

Συγκεκριμένα όμως το DCPD μπορεί να χαρακτηριστεί ένα από τα πιο διαδεδομένα μονομερή για την αντίδραση ROMP, το οποίο παράγει τόσο γραμμικά όσο και διακλαδισμένα προϊόντα (Σχήμα 18) [48,49]. Στη βιομηχανιά υπάρχει ενδιαφέρον για την παρασκευή πολυδικυκλοπενταδιενίου, ξεκινώντας από το μονομερές, με πιο γνωστά εμπορικά προϊόντα να είναι τα Telene® και

Metton®., αφού τα παραγώμενα πολυμερή είναι σκληρά, άκαμπτα, με εξαιρετική μηχανική αντοχή [50,51]. Το διϋδροδικυκλοπενταδιένιο είναι επίσης ένα κατάλληλο μονομερές για την αντίδραση ROMP προς γραμμικά πολυμερή. Λόγω της απουσίας της ακορεστότητας, δεν παράγονται διακλαδισμένα προϊόντα, άρα η γραμμικότητα της αλυσίδας του πολυμερούς μπορεί να ελέγχεται εύκολα. Το επόμενο ολιγομερές αυτής της σειράς, το τρικυκλοπενταδιένιο, παρουσιάζει επίσης παρόμοια ακορεστότητα με αυτή του δικυκλοπενταδιενίου και οδηγεί σε διακλαδισμένα προϊόντα μέσω ROMP.



Σχήμα 18: Το δικυκλοπενταδιένιο και παράγωγά του

1.4.3 Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες

Όταν μία κυκλοολεφίνη φέρει λειτουργικές ομάδες, δίνει τη δυνατότητα νέας θέσης σύμπλεξης του καταλύτη. Αυτό το γεγονός καθιστά περιορισμένο τον αριθμό των καταλυτών που θα επιτρέψουν την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Ωστόσο η αντίδραση ROMP έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πολλά από τα μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες, όπως εστέρες, νιτρίλια, αλογόνα, κ.λ.π. (Σχήμα 19) [52].

Το νορβορνένιο ως μονομερές υποκατεστημένο με ομάδες εστέρα, νιτριλίου ή αλογόνα στη θέση 5 ή 7, έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά παρουσία διαφόρων καταλυτικών συστημάτων. Έχει παρατηρηθεί ότι μονοκυκλικές ολεφίνες που περιέχουν λειτουργικές ομάδες σε μακρινές θέσεις από το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα δεν εμποδίζουν την πρόσβαση του διπλού δεσμού στο ενεργό κέντρο. Έτσι, μονομερή όπως το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτένιο, το κυκλοδεκένιο με υποκαταστάτες εστέρες, νιτρίλια, ομάδες αλογόνου, σε απομακρυσμένες θέσεις, πολυμερίζονται πλήρως από κατάλληλα καταλυτικά συστήματα και η αντίδραση ROMP επεκτείνεταισε ένα ευρύ φάσμα μονομερών που φέρουν λειτουργικές ομάδες [52]. Αυτές οι κυκλοολεφίνες αποτελούν μια ειδική κατηγορία μονομερών και η πλειοψηφία τους έχουν δομή που μοιάζει με αυτή του νορβορνενίου. Αν η εκάστοτε λειτουργική ομάδα δεν επηρεάζει το καταλυτικό κέντρο ή το διπλό δεσμό C-C (χαμηλή στερεοχημική παρεμπόδιση), τότε η αντίδραση πραγματοποιείται. Παραδείγματα κυκλοολεφινών φαίνονται παρακάτω (Σχήμα 19).



Σχήμα 19: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες

Μία ευρεία σειρά μονομερών που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP μπορούμε να πούμε ότι είναι αυτή των υποκατεστημένων νορβορνενίων με φθορο-ομάδες, από τα οποία παράγονται φθοριωμένα πολυμερή με καλές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες (Σχήμα 20) [53–55].



Σχήμα20: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές φθορο-ομάδες

Μία άλλη κατηγορία υποκατεστημένων κυκλοολεφινών είναι αυτή με υποκαταστάτες άτομα χλωρίου (Σχήμα 21), από τα οποία παράγονται εξαιρετικά προϊόντα, όπως θερμοπλαστικά φιλμ ρητίνης [56,57].



Σχήμα 21: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές χλωρο-ομάδες

Ακόμα μονομερή που περιέχουν οξυγόνο έχουν χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις ROMP (Σχήμα 22), δίνοντας πολυμερή με εφαρμογές στην ιατρική/βιοϊατρικές εφαρμογές, κ.ά. [58–61]



Σχήμα 22: Μονομερή που φέρουν οξυγονούχες ομάδες

Μία μικρότερη κατηγορία αποτελούν τα μονομερή με υποκαταστάτη θείο, στα οποία ανήκουν τα αλκυλοθειοκυκλοοκτένια και ένας αριθμός παραγώγων του NBE. Αυτά τα μονομερή πραγματοποίουν αντίδραση ROMP μόνο με χρήση ειδικών καταλυτών, όπως αρυλο-υποκατεστημένοι καταλύτες βολφραμίου (Σχήμα 23) [62,63]. Στα αλκυλοθειοκυκλοοκτένια η δραστικότητα επηρεάζεται από τη στερεοχημική παρεμπόδιση στο ετεροάτομο (R= "Hex, "Bu, "Bu, Et).



Σχήμα 23: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές θειούχες ομάδες

Τέλος ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μονομερή με άζωτο ως υποκαταστάτη, που έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκέτα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων ROMP, δίνοντας πολυμερή με καλές μηχανικές ιδιότητες [64,65]. Τέτοια μονομερή απεικονίζονται στο Σχήμα 24.



Σχήμα24: Μονομερή που φέρουν αζωτούχες ομάδες

1.5 Καταλυτικά συστήματα για την αντίδραση ROMP

1.5.1 Γενικά για τους καταλύτες στη ROMP

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η ROMP χρησιμοποιείται για την παρασκευή ακόρεστων πολυμερών από μονομερή ολεφινών, συνήθως κυκλοαλκένια ή δικυκλοαλκένια. 0 πολυμερισμός αυτός περιλαμβάνει тп χρήση οργανομεταλλικών καταλυτών σχεδόν όλων των μετάλλων μετάπτωσης όπως W, Mo, Re, Ru, Ir, V, Ta και Τί [66]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά την διαδικασία έναρξης πραγματοποιείται σύμπλεξη του μονομερούς κυκλοαλκενίου σύμπλοκο στο TOU μεταλλοαλκυλιδενίου και ακολουθεί η [2+2] κυκλοπροσθήκη για το σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανικού ενδιαμέσου και στη συνέχεια ένα νέο είδος αλκυλιδενίου. Όμοια πραγματοποιείται η διάδοση και η αυξανόμενη αλυσίδα τερματίζεται με προσθήκη αλκενίου, ώστε να απομακρυνθεί το πολυμερές από το μέταλλο [8].

Έτσι η επιλογή των καταλυτών για την αντίδραση ROMP εξαρτάται από τις ιδιότητές του κάθε καταλύτη. Η δυνατότητα ελέγχου του πολυμερικού μοριακού βάρους αλλά και της κατανομής μοριακών βαρών, η ανοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες και υγρασία, η δυνατότητα να πολυμερίζουν μονομερή με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες, να εμφανίζει καλή διαλυτότητα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες και η δραστικότητα του καταλύτη ώστε να διατηρεί έναν ζωντανό πολυμερισμό, είναι από τις κυριότερες ιδιότητες που απασχολούν για την επιλογή τους [67]. Διαφορετικοί καταλύτες έχουν διαφορετικές ιδιότητες, γι'αυτό η επιλογή του πιο κατάλληλου καταλύτη εξαρτάται από τα επιδιωκόμενα επιθυμητά χαρακτηριστικά του προκύπτοντος πολυμερούς κάθε φορά. Ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών συστημάτων που αποτελούνται από ένα, δύο ή και περισσότερα συστατικά, τα οποία βασίζονται σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru, Os) καταλύουν την αντίδραση ROMP. Δύο από τις κυριότερες κατηγορίες καταλυτών πλέον είναι αυτές των Schrock και Grubbs (δηλαδή σύμπλοκα του βολφραμίου, του μολυβδαινίου και του ρουθηνίου) που παίρνουν τα ονόματα τους από τους επιστήμονες "R. R. Schrock" [68] και "R. H. Grubbs" [69], οι οποίοι μαζί με τον Υ. Chauvin βραβεύτηκαν με το Nobel Χημείας το 2005.

43

- Καταλύτες Schrock: Ομογενείς καταλύτες βολφραμίου (W) και μολυβδαινίου (Mo) που προσφέρουν ταχεία έναρξη πολυμερισμού, καλό έλεγχο κατανομής (*I*= M_W/M_n) και τακτικότητα στην πολυμερική αλυσίδα, όμως περιορίζονται από τους τύπους των λειτουργικών ομάδων και κατά συνέπεια των διαθέσιμων μονομερών [70].
- Καταλύτες Grubbs: Καταλύτες βασισμένοι στο ρουθήνο (Ru).
 Έχουν πίο αργή έναρξη και δίνουν πολυμερή με υψηλότερες κατανομές, αλλά είναι πίο σταθεροί στο οξυγόνο και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρύτερο φάσμα λειτουργικών ομάδων [70].

Ωστόσο οι πρώτοι ενεργοί καταλύτες για την αντίδραση ROMP, είχαν προταθει από τον Η. S. Eleuterio το 1957 [2].

Οι δακτύλιοι με μεγάλη τάση δίνουν μεταθετικό πολυμερισμό με καταλυτικά συστήματα των συμπλόκων του τιτανίου, του βαναδίου, του ρουθηνίου, του οσμίου και του ιριδίου, ενώ δακτύλιοι με μικρότερη τάση απαιτούν περισσότερο δραστικά καταλυτικά συστήματα (ρουθηνίου, μολυβδαινίου, βολφραμίου). Η δραστικότητα των καταλυτικών συστημάτων όμως εξαρτάται τις περισσότερες φορές και από την αναλογία των συστατικών, αλλά και τη σειρά ανάμιξής τους (αν το μονομερές προστεθεί στο τέλος ή στην αρχή).

Μεταξύ των καλώς χαρακτηρισμένων καρβένιων των μετάλλων μετάπτωσης ξεχωρίζουν αυτά των R. H. Grubbs και R. R. Schrock και γι'αύτο το λόγο υπερισχύουν έναντι των άλλων. Συνεπώς, αναλυτικότερα θα αναφερθούν οι καταλύτες Schrock και Grubbs.

1.5.2 Καταλύτες Schrock

To 1990 αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον R. R. Schrock και τους συνεργάτες του η σύνθεση καλώς χαρακτηρισμένων καρβενίων μολυβδαινίου [71]. Τόσο τα καρβένια μολυβδαινίου, όσο και τα ανάλογα καρβένια του βολφραμίου, είναι γνωστά σήμερα ως καταλύτες Schrock, με γενικό τύπο [M(NAr')(OR')₂(CHR)L], (Σχήμα 25) όπου M = Mo ή W, Ar = Ph ή υποκατεστημένη φαινυλική ομάδα, R = Et, Ph, SiMe₃, CMe₂Ph ή *t*-Bu, R'= CMe₃, CMe₂CF₃, CMe(CF₃)₂, C(CF₃)₂ ή αρύλια, ενώ L= κουνικλιδίνη, τριαλκυλοφωσφίνη ή τετραϋδροφουράνιο (THF).

Ο Schrock και οι συνεργάτες του συνέθεσαν τόσο αλκυλιδένια βολφραμίου (W), όσο και μολυβδαινίου (Mo). Αν και δομικά παρόμοια, τα αλκυλιδένια του μολυβδαινίου ανέχονται ένα μεγαλύτερο εύρος λειτουργικών ομάδων, συμπεριλαμβανομένων μονομερών που περιέχουν εστέρες, αμίδια, ιμίδια, κετάλες, αιθέρες, κυανικές και τριφθορομέθυλο ομάδες. Επίσης τα σύμπλοκα του μολυβδαινίου είναι πιο ανεκτικά απέναντι στο οξυγόνο, το νερό, άλλες προσμίξεις και είναι πιο σταθερά απέναντι στην αποσύνθεση και τις παράπλευρες αντιδράσεις. Οι καταλύτες Schrock έδωσαν την δυνατότητα πολυμερισμού σε μονομερή με ισχυρά ηλεκτρονιοελκτικές ομάδες (όπως φθοριωμένες ομάδες) και παράγωγα νορβορνενίου, όπου μέχρι τότε ήταν αδύνατο να πολυμεριστούν ή συμπλέκονταν με μη παραγωγικό τρόπο στον καταλύτη. Ακόμα τροποποίηση του αλκοξειδικού υποκαταστάτη σε αυτά τα σύμπλοκα, μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη δραστικότητα τους.

Αν και η σύνθεση των καταλύτων τύπου Schrock είναι αρκετά δύσκολη, πράγμα που αποτελεί ένα πολύ σοβαρό μειονέκτημα σε σχέση με άλλα καταλυτικά συστήματα, η χρήση τους δίνει πολυμερή με ελεγχόμενα μοριακά βάρη, καλές κατανομές και ελεγχόμενη τακτικότητα [72–75].

45



Σχήμα25: Παραδείγματα μεταλλοκαρβενίων τύπου Schrock

1.5.3. Καταλύτες Grubbs

Οι καταλύτες ρουθηνίου αναπτύχθηκαν από τον R. H. Grubbs, από τον οποίον και πήραν το ονομά τους, και την ομάδα του. Πρώτη αναφορά χρήσης συμπλόκων ρουθηνίου έγινε το 1960 (μη καλώς καθορισμένοι καταλύτες RuCl₃(H₂O)_n) [76] ενώ από τις πρώτες συνθέσεις καλά χαρακτηρισμένου αλκυλιδενικού συμπλόκου του Ru αναφέρεται το 1992 (παρασκευή από RuCl₂(PPh₃)₄ και διφαινυλ-κυκλοπροπένιο [77]). Λόγω της σταθερότητας τους ως προς το οξυγόνο, την υγρασία και τις περισσότερες λειτουργικές ομάδες έδωσαν τεράστια δυναμική στην ολεφινική μετάθεση σε σύγκριση με τους καταλύτες βολφραμίου και μολυβδαινίου που αν και αρκετά δραστικοί, ο χειρισμός τους πρέπει να γίνεται υπό αυστηρά αδρανείς συνθήκες.

Οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι και εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες ρουθηνίου για ολεφινική μετάθεση είναι οι καταλύτες Grubbs 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς, οι οποίοι φαίνονται και παρακάτω στο Σχήμα 26 [78–80].



Σχήμα26: Καταλύτες Grubbs, 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς

Η υποκατάσταση μίας τρικυκλοεξυλοφωσφίνης με ένα στερεοχημικά ογκώδες Ν-ετεροκυκλικό καρβένιο στον καταλύτη 1^{ης} γενιάς δίνει τον καταλύτη 2^{ης} γενιάς, ενισχύοντας έτσι κατά πολύ την καταλυτική του δράση, αλλά και διατηρώντας την ανεκτικότητα σε οξυγόνο, υγρασία και λειτουργικές ομάδες. Ενώ όμοια αντικατάσταση της φωσφίνης με πιο ευκίνητο υποκαταστάτη (π.χ. πυριδίνη) προσφέρει πιο γρήγορη εκκίνηση. Ακόμα αν χρησιμοποιηθεί το ορθο-ισοπροπόξυ βενζυλιδένιο, δημιουργούνται πιο σταθεροί θερμικά καταλύτες, με αργή όμως εκκίνηση. Αυτοί οι καταλύτες ειναι γνωστοί ως καταλύτες 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς Hoveyda-Grubbs (Σχήμα 27) [81,82].



Σχήμα 27: Καταλύτες τύπου Hoveyda-Grubbs

Γενικά έχουν συντεθεί αρκετοί καταλύτες τύπου Grubbs που πραγματοποιούν την αντίδραση ROMP, με την δομή τους να μοιάζει με το πρώτο σύμπλοκο του Grubbs. Αποτελούνται από ένα άτομο ρουθηνίου, δύο αλογονίδια, και δύο ουδέτερα μόρια. Οι σύγχρονοι αυτοί καταλύτες είναι αρκετά πιο δραστικοί, πιο σταθεροί στον αέρα και διαλυτοί σε περισσότερους οργανικούς διαλύτες [3,5,83].

Ο μηχανισμός ολεφινικής μετάθεσης των καταλυτών 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς Grubbs είναι αφαιτεριστικός. Όμοια ισχύει και για την αντίδραση ROMP: ένας φωσφινικός υποκαταστάτης φεύγει από τον καταλύτη και μένει μια κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, έτσι αυτό παίρνει τη δομή 14ηλεκτρονίων, η οποία είναι υπεύθυνη για την καταλυτική του δράση. Ο καταλύτης Grubbs 1^{ης} γενιάς εκκινεί πολύ πιο γρήγορα από τον 2^{ης} γενιάς (για τον καταλύτη απαιτείται U_{εν}>U_{διαδ}), όμως ο 2^{ης} γενιάς έχει κατά πολύ πιο μεγάλη τάση να συναρμόζεται με ολεφίνες. Σημαντικό ρόλο για τη δράση του καταλύτη έχει όμως και η ανεκτικότητα του μεταλλικού κέντρου σε λειτουργικές ομάδες. Το ρουθήνιο είναι μαλακό μέταλλο και προτιμάει μαλακές βάσεις κατά Lewis (π.χ. φωσφίνες) ή π-οξέα (π.χ. οξυγόνο σαν υποκαταστάτης). Παρακάτω δίνεται πίνακας (Πίνακας 1) με τις σχετικές δραστικότητες και την ανοχή σε λειτουργικές ομάδες για τους καταλύτες βολφραμίου, μολυβδαινίου και ρουθηνίου [3].

Καταλύτες	Βολφραμίου	Μολυβδαινίου	Ρουθηνίου (1 ^{ης} και 2 ^{ης} γενιάς)			
Ť	Οξέα	Οξέα	Ολεφίνες			
	Αλκοόλες, νερό	Αλκοόλες, νερό	Οξέα			
τητας	Αλδεΰδες	Αλδεΰδες	Αλκοόλες, νερό			
αστικό	Κετόνες	Ολεφίνες	Αλδεΰδες			
չորց շրո	Ολεφίνες	Κετόνες	Κετόνες			
	Εστέρες, Αμίνες	Εστέρες, Αμίνες	Εστέρες, Αμίνες			
ΑÚ	Ανεκτικότητα σε δραστικές ομάδες					
	Δραστικότητα Καταλύτη ◄					

Πίνακαα	.1 : Σuv	κοιτικός	πίνακας	υε δ	οαστικότητα	ες και	ανογές	σε λειτου	ονικές	ουάδες.
Invaraç	5. I. I. 2 . U Y	κριτικός	, invaras	pe o	puolikoiiji	s nui	a voxes		princs	, ομασες.

1.5.4 Άλλοι Καταλύτες για την αντίδραση ROMP

Άλλοι καταλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ROMP είναι σύμπλοκα του ρουθηνίου, του οσμίου, του ιριδίου, του τιτανίου, του τανταλίου αλλά και πολλών άλλων μετάλλων μετάπτωσης. Τα άλατα RuCl₃, OsCl₃ και IrCl₃, είναι από τους πρώτους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν πριν από περίπου 50 χρόνια και θεωρούνται πολύ δραστικά συστήματα (δρουν υπό βρασμό σε αλκοολικά διαλύματα) [24,84]. Για τον επιτυχή πολυμερισμό μονομερών που περιέχουν δραστικές λειτουργικές ομάδες όπως αλκοόλες ή καρβονυλομάδες αναφέρεται καλύτερα η χρήση καταλυτών που βασίζονται σε μέταλλα της 8^{ης} ομάδας όπως το ρουθήνιο και το όσμιο [85].

Από τους πρώτους καλά καθορισμένους καταλύτες για την ROMP ήταν αυτοί με κεντρικό μέταλλο το τιτάνιο. Αν και δεν ήταν εξαιρετικά δραστικοί, παρείχαν πολυμερή με στενές κατανομές (I<1.2) [9]. Όμοια καλώς καθορισμένα σύμπλοκα για αυτή την αντίδραση ήταν και τα βασισμένα στο ταντάλιο (Σχήμα 28), τα οποία παρουσίαζαν άκομα μεγαλύτερες δραστικότητες από του τιτανίου (αύξηση δευτερογενών αντιδράσεων), ενώ ο μηχανισμός του χαρακτηρίζεται παρόμοιος [86].



Ar = 2,6 diisopropylbenzene (διισοπροπυλοβενζολιο)



Ar = 2,4,6 triisopropylbenzene (τριισοπροπυλοβενζολιο)

Σχήμα28: Καταλύτες με κεντρικό μέταλλο το ταντάλιο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΕΡΟΠΗΚΤΩΜΑΤΑ

2.1. Γενικά για τα αεροπηκτώματα

Αεροπηκτώματα (Aerogels) αποκαλούνται тα συνθετικά πορώδη υπερελαφρά υλικά που προέρχονται πηκτώματα, από κατά τηv αντικατάσταση του υγρού συστατικού του πηκτώματος από ένα αέριο [87]. Το αποτέλεσμα είναι ένα στερεό υλικό με εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα [88], και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Άλλες καταγεγραμμένες ονομασίες για τα αεροπηκτώματα είναι παγωμένος καπνός, [89] στερεός καπνός, στερεός αέρας, ή μπλε καπνός λόγω της σύνηθους ημιδιαφανούς φύσης των αεροπηκτωμάτων πυριτίας (που είναι τα πρώτα καλά μελετημένα), αλλά και του τρόπου που σκεδάζεται το φώς στο υλικό. Ο τρόπος παρασκευής και ο τρόπος ξήρανσης του υλικού καθορίζουν τόσο την ονομασία (όπως xerogels, x-aerogels, alcogels) όσο και τις ιδιότητες του. Αεροπηκτώματα μπορούν να προκύψουν από μια ευρεία ποικιλία χημικών ενώσεων [90].

2.1.1. Ιστορική αναδρομή

Τα αεροπηκτώματα δημιουργήθηκαν για πρώτη φορά από τον S. S. Kistler το 1931 στο Stockton της Καλιφόρνια, ως αποτέλεσμα ενός στοιχήματος που είχαν βάλει με τον C. Learned για το ποιός θα μπορέσει να αντικαταστήσει το υγρό συστατικό του πηκτώματος με αέριο χωρίς να προκαλέσει συρρίκνωση του [91,92]. Αυτό το κατάφερε με εκχύλιση του υγρού συστατικού ενός πηκτώματος μέσω ξήρανσης με υπερκρίσιμο υγρό (μέθοδος Kistler). Με αυτό τον τρόπο επιτρέπεται στο υγρό να ξηραίνεται αργά χωρίς να προκαλεί την κατάρρευση της στερεάς μήτρας του πηκτώματος, όπως θα συνέβαινε με τη συμβατική εξάτμιση του διαλύτη. Η μέθοδος αυτή βελτιώθηκε πολύ αργότερα από τον Teichner και την ομάδα του [93].

Τα πρώτα αεροπηκτώματα παρήχθησαν από πηκτώματα πυριτίας. Μια τέτοια μορφή σκόνης αεροπηκτώματος πυριτίας βγήκε στο εμπόριο το 1940 από την "Monsanto Corporation" με την ονομασία "SANTOCEL" (χρήση ως παράγοντα πήξης για χρώματα, μακιγιάζ ή ως φίλτρα τσιγάρων) [94,95]. Αργότερα ο S. S. Kistler επεκτάθηκε σε αεροπηκτώματα με βάση την αλούμινα, το χρώμιο και το διοξείδιο του κασσιτέρου. Το 1980 έφερε στο προσκήνιο ασφαλέστερες τεχνικές για την παραγωγή αεροπηκτωμάτων, τα οπόια ήταν 30 φορές ελαφρύτερα από ό, τι είχε επιτευχθεί μέχρι τότε. Μεγάλα κομμάτια αεροπηκτωμάτων πυριτίας κάνουν και τότε την εμφάνιση τους στο εμπόριο (Αμβούργο/DESY και Lund) για εφαρμογή σε ανιχνευτές υψηλής ενέργειας "Cerenkov" [96].

Μόλις στα τέλη της δεκαετίας του 1980 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η ανάπτυξημίας νέας τάξης οργανικών αεροπηκτωμάτων και αεροπηκτωμάτων άνθρακα. Σημαντικές εξελίξεις πάνω στα αεροπηκτώματα άνθρακα υπήρξαν την δεκαετία του 1990 όπου επέφεραν την δημιουργία των "υπερπυκνωτών" (πυκνωτές που αποθηκεύουν μεγάλη ποσότητα ενέργειας, όπως ηλεκτρικό φορτίο, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη θέση μπαταριών), αλλά και επέκταση στην παραγωγή αεροπηκτωμάτων από οξείδια μετάλλων. Αυτή η εξέλιξη ανοίξε δρόμους για παραγωγή υβριδικών και ηλεκτρικών οχημάτων τον 21 αιώνα, με εξίσου σημαντική ανάπτυξη στα μηχανικά ισχυρά αεροπηκτώματα [94,97]. Η επεξεργασία αεροπηκτωμάτων με υπερκρίσιμη ξήρανση παραμένει μέχρι και σήμερα η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη και αξιόλογη προσέγγιση για την παρασκευή αυτών των υλικών, με τον παράγοντα της συρρίκνωσης να προσπαθεί να αποφευχθεί (αφού αυτός επηρεάζει την ειδική επιφάνεια (surface area), τη μορφολογία και το πορώδες του αεροπηκτώματος) [98].

2.2. Ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει αεροπήκτωμα είναι ένας πορώδες, στερεός "αφρός" που αποτελείται από δίκτυο διασυνδεδεμένων νανοδομών και παρουσιάζει πορώδες (μη-στερεό όγκο) μεγαλύτερο από 50%. Με τον όρο "μεσοπορώδη" χαρακτηρίζεται ένα υλικό με πόρους διαμέτρου απο 2 ως 50 nm. Σε γενικές γραμμές οι περισσότεροι από τους πόρους ενός αεροπηκτώματος βρίσκονται σε αυτή την περιοχή μεγέθους, με μια μικρή ποσότητα όμως να είναι μικροπορώδη (πόροι μικρότεροι από 2 nm διάμετρο). Τα περισσότερα από τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν πορώδες 90-99%. Η έλλειψη στερεού υλικού επιτρέπει στα αεροπηκτώματανα είναι σχεδόν αβαρή [97,99,100].

Ο όρος αεροπήκτωμα λοιπόν δεν αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη ουσία, αλλά στην μορφολογία την οποία η ουσία μπορεί να πάρει. Αεροπηκτώματα προκύπτουν από ένα ευρεία ποικιλία ουσιών, όπως:

- Οξείδιο του πυριτίου
- Οξείδια μετάλλων μετάπτωσης (π.χ. οξείδιο του σιδήρου)
- Οξείδια λανθανιδών και ακτινιδών, αλλά και κάποια οξείδια της κύριας ομάδας μετάλλων (π.χ. οξείδιο κασσιτέρου)
- Οργανικά πολυμερή (όπως φαινόλης-φορμαλδεΰδης, πολυακρυλικά, πολυστυρένια, πολυουρεθάνες, πολυαμίδια, πολυιμίδια και εποξικά)
- Βιολογικά πολυμερή (όπως ζελατίνη, πηκτίνη, κυτταρίνη κ.α.)
- Νανοδομές άνθρακα
- Μέταλλα (όπως χαλκός, χρυσός κ.α.)

Πολλά από τα αεροπηκτώματα διαθέτουν έναν συνδυασμό από εντυπωσιακές ιδιότητες. Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν ιδιότητες που άλλα υλικά δεν διαθέτουν. Η σύσταση των αεροπηκτωμάτων ευθύνεται για την εμφάνιση της χαμηλότερης πυκνότητας από οποιοδήποτε μέχρι τώρα γνωστό υλικό, την χαμηλότερη διηλεκτρική σταθερά από οποιαδήποτε στερεό υλικό, την υψηλότερη ειδική επιφάνεια (specific surface area), αλλά και την πιο αργή διάδοση ήχου μέσα από οποιοδήποτε άλλο στερεό υλικό. Ακόμα τα αεροπηκτώματα θεωρούνται καλοί θερμικοί μονωτές, αφού σχεδόν αποτρέπουν δύο από τις τρεις μεθόδους μεταφοράς θερμότητας [100,101].

Αποτελούνται σχεδόν εξ ολοκλήρου από αέριο, το οποίο είναι αρκετά φτωχός αγωγός θερμότητας, και γι'αυτό να αποτελέσουν καλά μονωτικά υλικά αγωγιμότητας. Ο αέρας δεν μπορεί να κυκλοφορήσει μέσα από το πλέγμα τους και γι'αυτό χρησιμοποιούνται και ως αναστολείς μεταφοράς του, ενώ σε αντίθεση η υπέρυθρη ακτινοβολία το διαπερνά καθιστώντας τα αεροπηκτώματα φτωχούς μονωτές της.

Όσο αφορά στα αεροπηκτώματα πυριτίας, το ελαφρύ τους χρώμα οφείλεται στην σκέδαση σε μικρότερα μήκη κύματος του ορατού φωτός από την νανομεγέθους δενδριτική δομή τους. Αν και σχετικά διαφανή, αυτό προκαλεί χρωματική εμφάνιση σαν μπλέ "καπνού" σε σκοτεινό φόντο και κιτρινωπό σε φωτεινό φόντο [102]. Κάποια από τα αεροπηκτώματα είναι υδρόφιλα, όμως μέσω χημικής επεξεργασίας τους μπορεί να γίνουν υδρόφοβα. Κατά την απορρόφηση της υγρασίας υφίστανται διαρθρωτικές αλλαγές, όπως η συστολή-διόγκωση. Ενώ αεροπηκτώματα με υδρόφοβα χαρακτηριστικά είναι λιγότερο ευάλωτα σε αποικοδόμηση. Γενικά ακόμα, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των πόρων τόσο πιο επιρρεπές είναι το αεροπήκτωμα σε θραύση [97,101].

Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι προσαρμόζοντας τη διαδικασία παραγωγής των αεροπηκτωμάτων, μπορούν να ρυθμιστούν πολλές από τις ιδιότητες τους. Για παράδειγμα η πυκνότητα τους μπορεί να ρυθμιστεί κάνοντας ένα περισσότερο ή λιγότερο πυκνό αρχικό πήκτωμα-γέλη. Όμοια και η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να ρυθμιστεί με αυτόν τον τρόπο, αφού σχετίζεται με την πυκνότητα. Τυπικά τα αεροπηκτώματα εμφανίζουν πυκνότητες από 0,5 έως 0,01 g cm⁻³ και "surfaceareas" από 100 έως 1000 m² g⁻¹. Και άλλες ιδιότητες όπως είναι η διαφάνεια, το χρώμα, η μηχανική αντοχή, και η ευαισθησία σε νερό εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τη σύνθεση του αεροπηκτώματος.

Για παράδειγμα, τα αεροπηκτώματα πυριτίας, που είναι από τους πιο ευρέως γνωστούς τύπους αεροπηκτωμάτων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω Rayleigh σκέδαση είναι διαφανή με χαρακτηριστική μπλε χροιά ενώ από την άλλη πλευρά, αεροπηκτώματα άνθρακα είναι τελείως αδιαφανή και μαύρα. Άλλο παράδειγμα αποτελούν τα ανόργανα αεροπηκτώματα χαμηλής πυκνότητας (<0,1 g cm⁻³) που είναι εξαιρετικά θερμομονωτικά και άριστα διηλεκτρικά υλικά, ενώ τα περισσότερα αεροπηκτώματα άνθρακα είναι, μπορεί κανείς να δει ότι με

53

την προσαρμογή διαφόρων παραμέτρων επεξεργασίας και την αναζήτηση νέων συνθέσεων, μπορούν να κατασκευάστουν υλικά με ένα ευέλικτο εύρος ιδιοτήτων και δυνατοτήτων. Οι κυριότερες ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων φαίνονται συνοπτικά στον Πίνακα 2 παρακάτω.

Κύριες ιδιότητες αεροπηκτωμάτων				
Χαμηλές πυκνότητες				
Χαμηλός δείκτη διάθλασης, n				
Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα	(Κυρίως σε αεροπηκτώματα πυριτίας)			
Χαμηλή ταχύτητα διάδοσης του ήχου				
μέσα από το υλικό				
Χαμηλή διηλεκτρική σταθερά				
Υψηλή ειδική επιφάνεια				
specific surface area	(Κυρίως σε αεροπηκτώματα άνθρακα ή οργανικά αεροπηκτώματα)			
Μηχανική ανοχή, ελαστικότητα				

Πίνακα 2: Κύριες ιδιότητες αεροπηκτωμάτων.

2.3. Ανόργανα και Οργανικά αεροπηκτώματα

2.3.1 Γενικά

Όπως έχει ήδη αναφέρθει τα αεροπηκτώματα υπάρχουν εδώ και 60 χρόνια και το ενδιαφέρον που επιδεικνύεται γι' αύτα τα χαμηλής πυκνότητας υλικά, τόσο από την φυσική, την χημεία αλλά και την επιστήμη των υλικών αποδεικνύεται από τα περίπου 200 επιστημονικά άρθρα σχετικά με τα αεροπηκτώματα που δημοσιεύονται κάθε χρόνο. Τα αεροπηκτώματα διαφέρουν σημαντικά ως προς τη δομή και την εμφάνιση τους με άλλα υλικά πυκνότητας και αυτό οφείλεται κυρίως στο νανοπορώδες μικρής (nanoporosity) (πορώδες στην περιοχή των νανομέτρων) [102]. Το πιο γνωστό είδος αεροπηκτωμάτων είναι αυτό που στηρίζεται στο διοξείδιο του πυριτίου (silica aerogels, SiO₂), το οποίο όμως έχει περιορισμένες εφαρμογές λόγω της ευθραυστότητας του υλικού, πράγμα που έχει διορθωθεί με την προσθήκη πολυμερών για ισχυρότερη δυκτύωση (polymer-crosslinked aerogels) [103]. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία οργανικών αεροπηκτωμάτων (με σταυροδεσμούς), που βασίζονται κυρίως σε συνθετικά οργανικά πολυμερή πολυουρίες, όπως φαινολικές ρητίνες, πολυϊμίδια, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες, πολυνορβορνένια που παρασκευάζονται μέσω μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου κ.α.[104–109].

2.3.2 Αεροπηκτώματα πυριτίας, "Silica aerogels"

Το πυρίτιο είναι ένας μεταλλοειδής ημιαγωγός που χρησιμοποιείται σε μικροτσίπ, ενώ το οξείδιο του πυριτίου (πυριτία) είναι ένα μονωτικό υαλώδες υλικό. Η ονομασία Silica αναφέρεται στο οξείδιο του πυριτίου, με εμπειρικό τύπο SiO₂ και όχι στο πυρίτιο [110]. Τα τελευταία χρόνια, τα αεροπηκτώματα πυριτίας (silica aerogels) έχουν τραβήξει όλο και περισσότερο την προσοχή λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους και των ήδη υπάρχόντων αλλά και δυνητικών εφαρμογών τους σε ευρεία ποικιλία τεχνολογικών περιοχών. Το αεροπήκτωμα πυριτίας είναι ένα υλικό με νανοδομή, υψηλή ειδική επιφάνεια (specific surface area) (500-1200 m²/g), μεγάλο πορώδες (80-99.8%), χαμηλή πυκνότητα (~0.003 g/cm³), μικρή σχετικά διηλεκτρική σταθερά και εξαιρετικές θερμομονωτικές ιδιότητες (0.005 W/m K) [111–113]. Μέχρι το 2011, τα

αεροπηκτώματα πυριτίας κατείχαν ήδη 15 καταχωρήσεις στο «Guinness World Records» για τις εξαιρετικές ιδιότητες του υλικού.



Εικόνα 1: Αεροπήκτωμα διοξειδίου του πυριτίου, (Silica Aerogel)

Η σύνθεση των αεροπηκτωμάτων πυριτίας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί απο 3 γενικά στάδια. Αρχικά η παρασκευή του πηκτώματος μέσω διαδικασίας sol-gel. κυρίως σε θερμοκρασία δωματίου. Το κολλειδές προϊόν παρασκευάζεται κατά την αντίδραση κάποιου καταλύτη με διάλυμα που είναι πηγή πυριτίου (SiO₂), ώστε να επέλθει η ζελατινοποίηση. Συνήθως χρησιμοποιείται ένα αλκοξείδιο του πυριτίου (π.χ. TMOS ή TEOS) με νερό διαλυμένο σε διαλύτη όπως αιθανόλη ή ακετόνη σε βασικό, ή όξινο περιβάλλον, ή παρουσία καταλύτη που περιέχει φθόριο (όπως το υδροξείδιο του αμμωνίου ή το φθοριούχο αμμώνιο). Το πήκτωμα πυριτίας θα αποτελείται από δύο συστατικά, ένα στερεό, νανοπορώδες βασισμένο στο πυρίτιο που θα δίνει στο πήκτωμα την ακαμψία και τη στερεά μορφή και ένα υγρό το οποίο θα διαπερνά τους πόρους του πηκτώματος. Στην συνέχεια ακολουθεί η ωρίμανση του πηκτώματος (aging). Αυτή η διαδικασία βοηθάει στην ενίσχυση του πηκτώματος ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συρρίκνωση κατά το στάδιο της ξήρανσης όσο το δυνατό πιο πολυ. Τέλος γίνεται η ξήρανση του πηκτώματος, όπου οι πόροι του υλικού απελευθερώνονται από το υγρό δίνοντας το αεροπήκτωμα. Η ξήρανση πραγματοποιείται κάτω από ειδικές συνθήκες ώστε να αποφευχθεί η κατάρρευση της δομής του αεροπηκτώματος [110,111]. Πρέπει να διατηρείται τουλάχιστον το 50% (τυπικά το 90-99%) του αρχικού όγκου του πηκτώματος.

Στην πραγματικότητα, κατά τον σχηματισμό του πηκτώματος (πρώτο στάδιο, το αλκοξείδιο αντιδρά με το νερό), γίνονται τρείς τύποι αντιδράσεων έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων πυριτίας (αυτό βοηθάει για το σχηματισμό του πηκτώματος), όπως φαίνεται και παρακάτω (Σχήμα 29). Η πρώτη αντίδραση είναι η υδρόλυση, και από αυτή προκύπτει ο σχηματισμός ομάδων σιλανόλης (Si-OH). Αυτές οι ομάδες μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν είτε με μια άλλη ίδια ομάδα ή με μια αλκοξείδοομάδα (Si-OR) ώστε να σχηματιστείμια γέφυρα σιλοξανίου (Si-O-Si) και κατά συνέπεια την ένωση δύο μορίων σε ένα μεγαλύτερο. Κάθε άτομο πυριτίου μπορεί να σχηματίσει μέχρι τέσσερις γέφυρες, επιτρέποντας σε πολλά μικρά μόρια να συνδεθούν μαζί σε μεγαλύτερα περιέχοντας πολλές γέφυρες πυριτίου-οξυγόνου [110].



Σχήμα 29: Οι τρεις κύριες αντιδράσεις κατά το σχηματισμό πηκτώματος πυριτίας

Ένα καλοφτιαγμένο πήκτωμα πυριτίας είναι γενικά διαφανές χωρίς να εμφανίζει χρώμα. Τα μεγάλης πυκνότητας πηκτώματα (0,1-0,5 g/cm³) είναι πολύ σκληρά και εμφανίζουν μία μικρή ελαστικότητα, όταν στεγνώσουν (αεροπηκτώματα) μοιάζουν με κομμάτι από γυαλί ή ακρυλικό. Χαμηλότερης πυκνότητας πηκτώματα (0,01-0,1 g/cm³) μοιάζουν εμφανισιακά με τα επιδόρπια ζελατίνης, αλλά δεν λυγίζουν-κάμπτονται. Τέλος πάρα πολύ μικρής πυκνότητας πηκτώματα (0,001-0,01 g/cm³) είναι πολύ ευαίσθητες και δεν διατηρούν το σχήμα τους χωρίς καλούπι, είναι σπογγώδη όταν στεγνώσουν. Γενικά όλα τα πηκτώματα πυριτίας εμφανίζουν την τάση να σπάνε ή να θρυμματίζονται όταν ασκείται σε αυτα πιεση ή όταν τα κοπούν. Τα προκύπτοντα αεροπηκτώματα πυριτίας είναι πολύ υδρόφιλα και απορροφούν νερό τοσό από την ατμόσφαιρα όσο και αν έρθουν σε επαφή με αυτό και αυτό οφείλεται στην παρουσία ομάδων σιλανόλης (Si-OH) στην επιφάνεια του αεροπηκτώματος του διοξειδίου του πυριτίου, οι οποίες πιθανών δεν αντέδρασαν κατά τον σχηματισμό του. Αυτό μπορεί να προκαλέσει στο αεροπήκτωμα θόλωμα, συρρίκνωση ή ακόμη και ραγίσματα.

Από την άλλη πλευρά, τα αεροπηκτώματα αυτά απωθούν πολύ αποτελεσματικά μη-πολικά υγρά, όπως το βενζόλιο, το εξάνιο και βενζίνη. Τα αεροπηκτώματα πυριτίας μπορούν ωστόσο εύκολα να γίνουν υδρόφοβα εύκολα μέσα από μια διαδικασία απομάκρυνσης των ομάδων αυτών από την επιφάνεια τους.

Τα αεροπηκτώματα πυριτίας έχουν βρει ευρύ φάσμα χρήσεων, κυρίως στον τομέα της τεχνολογικής επιστήμης και της μηχανικής. Μια από τις πιθανές εφαρμογές τους είναι στο πεδίο της θερμομόνωσης. Τα ορυκτά καύσιμα που καίγονται στις αστικές περιοχές, οδηγούν στη μείωση των φυσικών ενεργειακών πόρων και ενισχύουν την ρύπανση του περιβάλλοντος. Αυτό βελτιώνεταιμε πιο αποτελεσματική θερμομόνωση ωστε να μειωθούν οι θερμικές απώλειες [114]. Άλλη χρήση των αεροπηκτωμάτων πυριτίας είναι ως απορροφητικά. Τα ευέλικτα και υδρόφοβα αεροπηκτώματα μελετήθηκαν απο τον A. Venkateshwara Rao για την απορροφητικότητα τους σε οργανικούς διαλύτες και λάδια [115]. Τα αεροπηκτώματα πυριτίας έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα και στο διάστημα. Η NASA χρησιμοποιήσε αεροπηκτώματα για να παγιδεύσει σωματίδια σκόνης πάνω στο διαστημικό σκάφος, ώστε να μην περάσουν στον αέρα, αλλά και ως μονωτικά στα διαστημικά κοστουμια [116,117]. Αλλά και άλλες πολλές χρήσεις υπάρχουν για τα αεροπηκτώματα πυριτίας όπως κουβέρτες-αεροπηκτώματα, ενισχυτικά στην ένδυση, στην στέγαση (παράθυρα, ψυγεία), ως αισθητήρες, ως καταλύτες κ.α.[113]

2.3.3 Αεροπηκτώματα δικτυωμένα με οργανικά πολυμερή, "Polymer-crosslinked aerogels"

Πρίν κάποια χρόνια οι περισσότεροι πολυμερισμοί αναφέρονταν στην ανάπτυξη πολυμερών που προέρχονταν από μονομερή με μία μόνο δραστική ομάδα πολυμερισμού, τα λεγόμενα ως μονο-λειτουργικά μονομερή που δίνουν συνήθως γραμμικά μακρομόρια διαλυτά σε κοινούς χημικούς διαλύτες. Αργότερα αναπτύχθηκαν πολυμερή, από πολυ-λειτουργικά μονομερή, δηλ μονομερή με δύο ή περισσότερες δραστικές ομάδες, με μη-γραμμική αρχιτεκτονική και μεγάλη εμπορική αξία. Αυτά τα υλικά είναι είτε διαλυτά είτε αδιάλυτα, και μπορούν να ταξινομηθούν εύκολα σε διακλαδισμένα μακρομόρια (branched macromolecules), μικροπηκτώματα (microgels) και μακροσκοπικά δίκτυα (macroscopic networks) (Εικόνα 2) [118]. Αυτά τα πολυλειτουργικά μονομερή συχνά αναφέρονται ως διασταυρωτές (cross-linkers) και χρησιμεύουν για τη σύνδεση δύο ή περισσοτέρων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων.



Εικόνα 2: Πολυμερή με διαφορετικές τοπολογίες: γραμμικό (linear), διακλαδισμένο (branched), μακροσκοπικού δίκτυου (macroscopic network) και μικροπήκτωμα (microgel).

Στα αεροπηκτώματα που προκύπτουν από πολυμερή με σταυροδεσμούς μπορούν να συνδυαστούν διαφορετικοί τύποι πολυμερών και το νέο προϊόν να εμφανίζει βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα αρχικά. Έχει σημειωθεί ότι, στα προκύπτοντα αυτά υλικά, η πυκνότητα (bulk density) τους παραμένει χαμηλή, η ειδική αντοχή τους στη συμπίεση αυξάνεται σημαντικά και η ικανότητα τους να αποθηκεύουν ενέργεια μπορεί να ξεπεράσει την ποιότητα των κεραμικών [90].

Ένα από τα πρώτα παραδείγματα οργανικών πολυμερικών αεροπηκτωμάτων με σταυροδεσμούς προέκυψαν με χρήση δύο ισοκυανικών εστέρων και πιο συγκεκριμένα οι ισοκυανικοί αυτοί εστέρες ήταν το Desmodur N3200 (διισοκυανικός εστέρας) και το Desmodur N3300 (τρι-ισοκυανικός εστέρας), προϊόντα της εταιρίας Covestro (πρώηνBayer) (Σχήμα 30) από τον Ν. Leventis και την ομάδα του [103]. Ξεκίνησε με ένα προσχηματισμένο πήκτωμα διοξειδίου του πυριτίου, που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του αντίστοιχου αεροπηκτώματος. Το πήκτωμα εμποτίστηκε σε διάλυμα που περιείχε δι-ισοκυανικά μονομερή και στη συνέχεια θερμάνθηκε ώστε να συνδεθεί το πήκτωμα με τους δι-ισοκυανικούς εστέρες. Μετά την ξήρανσημε υπερκρίσιμο CO₂, το αεροπήκτωμα πυριτίας εμφάνισε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Μπορούσε να λυγίσει-καμφθεί, σε αντίθεση με ένα συνηθισμένο αεροπήκτωμα πυριτίας, χωρίς να σπάσει. Κατά το μηχανισμό σχηματισμού σταυροειδών δεσμών πραγματοποιείται η αντίδραση των ισοκυανικών ομάδων με τις υδροξυλομάδες του διοξειδίου του πυριτίου στην επιφάνεια, σχηματίζοντας έτσι δεσμούς ουρεθάνης.



Σχήμα30: Ένας δι-ισοκυανικός και ένας τρι-ισοκυανικός εστέρας για δημιουργία σταυροδεσμών (crosslinker).

2.3.4Οργανικά αεροπηκτώματα, "Organic aerogels"

Τα οργανικά αεροπηκτώματα στην πραγματικότητα υπάρχουν στο προσκήνιο όσο και οποιαδήποτε άλλο αεροπήκτωμα. Το πρώτο οργανικό αεροπήκτωμα, που είχε παρασκευαστεί από τον S. Kistler, ήταν φτιαγμένο απο πήκτωμα που αποτελούταν από οργανικό ετεροπολυσακχαρίτη πηκτίνης. Ο S.Kistler είχε επίσης παρασκευάσει αεροπηκτώματα ζελατίνης και ελαστικών, που αποτελούνταν από οργανικά πολυμερή. Ουσιαστικά, οργανικό αεροπήκτωμα μπορεί να θεωρηθεί οποιοδήποτε αεροπήκτωμα που αποτελείται από κάποιο οργανικό πολυμερές. Τα οργανικά αεροπηκτώματα έχουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες από τα ανόργανα αεροπηκτώματα (όπως αεροπήκτωμα πυριτίας και αεροπήκτωμα οξειδίων των μετάλλων). Γενικά αυτά τα αεροπηκτώματα σπάνε και θρυματίζονται πολύ πιο δύσκολα από τα ανόργανα. Είναι λιγότερο [119]. δηλαδή εύθραυστα όταν συμπιέζονται Όπως είπαμε οργανικά αεροπηκτώματα μπορούν να αποτελέσουν πόλλα αεροπηκτώματα, συνεπώς ο όρος «οργανικό αεροπήκτωμα" αναφέρεται σε πολλά διαφορετικά είδη αεροπηκτωμάτων, όπου το καθένα έχει τις ιδιότητες που προκύπτουν από το πολυμερές από το οποίο έχει συντεθεί. Για παράδειγμα οργανικά αεροπηκτώματα μπορούν να προκύψουν από πολυακρυλονιτρίλια, πολυακρυλαμίδια, πολυακρυλικά, πολυιμίδια, πολυστυρένια, ρητίνη μελαμίνη-φορμαλδεΰδη, πολυουρεθάνες, εποξικά, φαινόλης-φορμαλδεΰδης (RF) κ.α.. Av ρητίνες και тα οργανικά αεροπηκτώματα λοιπόν υπήρχαν από όταν πρωτοδημιουργήθηκε το πρώτο αεροπήκτωμα, δεν είχαν αναπτυχθεί μέχρι την δεκαετία του 1980 όπου το εργαστήριο του L. Livermore άρχισε να παράγει οργανικά αεροπηκτώματα από ρητίνη φαινόλης. Βασικά οι επιστήμονες Dr. R. Pekala και Dr. J. Satcher, συνέθεσαν тα πρώτα πολυμερικά αεροπηκτώματα ρεσορκινόληςφορμαλδεΰδης (αεροπηκτώματα RF, resorcinol-formaldehydeaerogels), τα οποία ανάλογα με την πυκνότητα τους, έχουν από ανοιχτό πορτοκαλί έως σκούρο κόκκινο-μαύρο χρώμα και είναι ημιδιαφανή ή εντελώς αδιαφανή. Η μικροδομή αυτών των πολυμερικών αεροπηκτωμάτων RF, ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία [ρεσορκινόλης]/[καταλύτης] [119–122].

61



Εικόνα 3: Πολυμερικό αεροπήκτωμα ρεσορκινόλης-φορμαλδεΰδης, (RF Aerogel) Τα χαμηλής πυκνότητας οργανικά αεροπηκτώματα (<0.020 g/cm⁻³) μπορούν να "συμπιεστούν" μη αναστρέψιμα όμως, ενώ τα υψηλής πυκνότητας (>0,5 g/cm⁻³) είναι εξαιρετικά ισχυρά και σκληρά και δεν συμπιέζονται.

Όπως όλα τα αεροπηκτώματα, έτσι και τα οργανικά (π.χ. αεροπηκτώματα RF) παρασκευάζονται μέσω μιας διεργασίας «sol-gel». Ξεκινάνε από ένα διάλυμα που περιέχει μικρά μόρια τα οποία θα συνδεθούν μεταξύ τους (θα πολυμεριστούν) και θα σχηματίσουν μεγαλύτερα μοριακά συμπλέγματα τα οπόια θα εξελιχθούν σε νανοσωματίδια μέσα σε όλο το διάλυμα. Αυτά τα νανοσωματίδια στη συνέχεια θα σχηματίσουν ένα συνεχές δίκτυο διασυνδεδεμένων νανοσωματιδίων σε όλο τον όγκο του υγρού, δηλαδή ένα πήκτωμα, το οποίο στη συνέχεια θα καθαριστεί με εκπλύσεις και θα ξηρανθεί με υπερκρίσιμη ξήρανση για να δώσει το αντίστοιχο αεροπήκτωμα [119,121].

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλά ακόμα παραδείγματα οργανικών αεροπηκτωμάτων κάποια από τα οποία υπάρχουν και βιολογικά στη φύση. Τα βιολογικά αυτά όμως υλικά (για παράδειγμα πηκτώματα βασισμένα στο κολλαγόνο) έχουν το νανοπορώδες τους γεμάτο με νερό, πράγμα που προκαλεί την συρρίκνωση τους κατά την αφυδάτωση του. Αυτό το γεγονός λύνεται με την αντικατάσταση του νερού πρώτα με αιθανόλη, για παράδειγμα, και μετά με υγρό διοξειδιο του ανθρακα ώστε να υποβληθεί σε υπερκρίσιμη ξήρανση. Ένα τέτοιο παράδειγμα μπορεί να αποτελούντα αεροπηκτώματα κυτταρίνης όπου αποδίδουν υλικά με εξαιρετικά χαμηλές πυκνότητες. Προκύπτουν από υπερκρίσιμη ξήρανση του πηκτώματος κυτταρίνης και μπορούν να αποδοθούν για παράδειγμα σε μορφή νήματος για εφαρμογές στην ύφανση ή ως συστατικό σε χαρτί καθιστώντας το πιο ανθεκτικό [90]. Γενικά τα οργανικά αεροπηκτώματα είναι γνωστά για τις μοναδικές φυσικές, χημικές αλλά και ηλεκτροχημικές ιδιοτητές τους. Οργανικά αεροτζέλ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πυκνωτές, σε μπαταρίες, για θερμική μόνωση, για ακουστική μόνωση, ως προσροφητικά/διηθητικά μέσα, στα πλαστικά κ.α. Όπως έχει αναφερθεί τα αεροπηκτώματα είναι εξαιρετικά πορώδη υλικά, σαν αφρωδή με ανοικτές κυψελίδες. Οι πόροι νανομεγέθους και τα σωματίδια που απαρτίζουν τα αεροπηκτώματα, ευθύνονται για την πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα τους. Έτσι τα οργανικά αεροπηκτώματα παρουσιάζουν χαμηλότερη αγωγιμότητακαι υψηλότερο συντελεστή αποσβέσεως υπερύθρου (IR) (καλό υλικό σκέδασης υπέρυθρης ακτινοβολίας, 80-90%) από ότι τα αεροπηκτώματα πυριτίας, με αποτέλεσμα να έχουν χαμηλότερη συνολική θερμική αγωγιμότητα (~0.012 W/m*K) [123].

Άλλο γνωστό είδος οργανικών αεροπηκτωμάτων είναι αυτά тα αεροπηκτώματα που βασίζονται σε ισοκυανικούς εστέρες και πολυουρεθανές. Αναφέρθηκαν για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1990 από τον R. Tabor [90], τον G. Biesman, τον Μ. Perrut και τους συναδέλφους τους [124]. Αναπτύχθηκαν αρχικά για εφαρμογές στη θερμομόνωση, όμως στη συνέχεια βρήκαν σταδιακά μεγαλύτερη άνθηση. Για παράδειγμα ως αεροπηκτώματα καθαρισμού (π.χ. απορρόφηση πετρελαιοκηλίδων), στην αυτοκινητοβιομηχανία, στα υποδήματα, σε τεχνητά άκρα, στην ηλεκτρονική κ.α. Κάποια αεροπηκτώματα ουρεθάνης έχει παρατηρηθεί ότι έχουν εντυπωσιακά όμοια μορφολογια με τα αεροπηκτώματα διοξειδίου του πυριτίου, με τη διαφορά ότι τα αεροπηκτώματα ουρεθάνης είναι πολυ ισχυρότερα υλικά με συντελεστή συμπίεσης έως 650 MPa και απορρόφηση ενέργειας> 100 J g⁻¹.

Υπάρχουν όμοια πολλές ακόμα υποκατηγορίες οργανικών αεροπηκτωμάτων που παρουσιάζουν εκτεταμένο ενδιαφέρον. Αξίζει να γίνει γι'αυτό μια αναφορά στα αεροπηκτώματα που προέρχονται από ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization). Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται κυρίως τα αεροπηκτώματα που βασίζονται στο πολυδικυκλοπενταδιένιο (PDCPD) και πολυνορβορνένιο (PNBE) [125], καθώς και σε παράγωγα νορβορνενίου όπως αστεροειδή μονομερή με ακροδραστικές ομάδες νορβορνενίου [126]. Τα υλικά που προκύπτουν από αυτά τα δύο χαρακτηρίζονται εξαιρετικά ανθεκτικά και επίσης άκρως υδρόφοβα αφού είναι καθαροί υδρογονάνθρακες.

63

Παρασκευάζονται πολύ εύκολα από τα αντίστοιχα μονομερή μέσω μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROMP), μίας σχετικά απλής μεθόδου δηλαδή για παραλαβή υδρογονανθρακικών πολυμερών υπό ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Ανάλογα με την χρήση του καταλύτη, για παράδειγμα, πρώτης ή δεύτερης γενιάς καταλύτες Grubbs (GC-I ή GC-II αντίστοιχα), οι ολεφίνες κατά μήκος του πολυμερικού σκελετού μπορούν να πάρουν είτε trans διαμόρφωση, είτε μίγμα cis και trans ,όπως φαίνεται στο σχήμα 31 παρακάτω [108,125,127].



Σχήμα 31: ROMP του DCPD.

Τέτοια πορώδη πολυμερή, τα οποία διαθέτουν εξίσου πολυ χαμηλές πυκνότητες, έχουν ανοίξει τον δρόμο για πολλές ενδιαφέρουσες νέες εφαρμογές όπως για υπερυδρόφοβες επιφάνειες, στήλες για χρωματογραφίας, για πορώδεις πολυμερικες μεμβράνες κ.α. [125] Γενικότερα δικτύο σταυροδεσμών επιδεικνύουν όλα τα πολυμερή aμ αρκετή ανθεκτικότητα-ισχύ.

2.3.5 Εφαρμογές αεροπηκτωμάτων

Όπως έχει ήδη σημειώθει τα αεροπηκτώματα χρόνο με τον χρόνο βρίσκουν όλο και περισσότερες εφαρμογές στη σημερινή «βιομηχανία». Παρακάτω θα αναφερθούν κάποιες από τις εφαρμογές των αεροπηκτωμάτων ως σήμερα!

Πολλά από τα παραγόμενα αεροπηκτώματα εμφανίζουν σημαντικές θερμομονωτικές και ηχο-μονωτικές ιδιότητες. Τα αεροπηκτώματα αυτά δίνουν έτσι τη δυνατότητα να αντικατασταθούν τα συμβατικά μονωτικά υλικά από αεροπηκτώματα, πράγμα που διευκολύνει πολύ τον τομέα της οικοδομής και των κατασκευών, καθώς και γενικότερα στη βιομηχανική μόνωση. Μόνο από το 2013 τα αεροπηκτώματα που πουλήθηκαν για μόνωση ανέρχονταν περίπου στα 500 εκατομμύρια \$ (σημαντικό το οικονομικό αντίκτυπο αυτών των υλικών) [128].

Λόγω της υψηλής τους επιφάνειας και του πορώδους τους, πολλά από αυτά τα υλικά έχουν επίσης χρησημοποιηθεί ως διηθητικά μέσα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ή ως προσροφητικά μέσα για τον καθαρισμό διαφόρων διαρροών [129]. Για παράδειγμα αεροπηκτώματα χαλκογόνων (chalcogel ή metal chalcogenide aerogel), δηλαδή αεροπηκτώματα που έχουν προκύψει από χαλκογενίδια όπως θείο, σελήνιο, τελλούριο κ.α., έχουν δείξει ελπιδοφόρα στοιχεία για την απορρόφηση ρύπων βαρέων μετάλλων, μολύβδου και καδμίου από το νερό [130].

Το 2000 ξεκίνησε μια εμπορική παραγωγή από «κουβέρτες αεροπηκτωμάτων» που περιείχαν αεροπηκτώματα πυριτίας και ενίσχυση από ίνες, ώστε να κάνουν το υλικό πιο ανθεκτικό. Το προϊόν αυτό είχε ποικίλες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες ανάλογα με την επιλογή των ενισχυτικών ινών. Κάτι παρόμοιο χρησιμοποιήθηκε και από το Πολεμικό Ναυτικό των ΗΠΑ στις στολές των δυτών ως παθητική θερμική προστασία [131].

Πολλά αεροπηκτώματα έχουν χρησιμοποιηθεί και για ιατρικές εφαρμογές. Έχουν εφαρμοστεί ως σύστηματα παροχής φαρμάκων λόγω της βιοσυμβατότητάς τους. Η υψηλή επιφάνεια (surface area) και η πορώδης δομή του αεροπηκτώματος, επιτρέπει στα φάρμακα να προσροφούνται, ενώ ο ρυθμός απελευθέρωσης των φαρμάκων στην συνέχεια, μπορεί να προσαρμοστεί με μεταβολές στις ιδιότητες των αεροπηκτωμάτων αυτών [132].

65

ΣΚΟΠΟΣ

Τα αεροπηκτώματα (aerogels) είναι συνθετικά πορώδη υπερελαφρά υλικά που προέρχονται από πηκτώματα, κατά την αντικατάσταση του υγρού συστατικού του πηκτώματος από ένα αέριο. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους είναι το μεγάλο πορώδες και η χαμηλή πυκνότητα. Έχουν παρασκευασθεί αεροπηκτώματα ανόργανα, οργανικά (από συνθετικά ή φυσικά πολυμερή) και υβριδικά. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται όχι μόνο από τη χημική σύσταση, αλλά και από τη μορφολογία και το πορώδες τους.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση νέων συνθετικών πολυμερικών αεροπηκτωμάτων με μεγάλο βαθμό δικτύωσης, μεγάλο πορώδες και υψηλή θερμική σταθερότητα, με προοπτική την ανάπτυξη συστημάτων προσρόφησης αερίων. Για το σκοπό αυτό συνετέθησαν νέα αστεροειδή μονομερή ουρεθάνης-νορβορνενίου με αρωματικό/άκαμπτο (TIPM/Desmodur RE), ή αλειφατικό/εύκαμπτο (Desmodur N3300) τριισοκυανικό πυρήνα και 3 ομάδες νορβορνενίου (NBE) στα άκρα κάθε ενός από τους 3 κλάδους του αστεροειδούς μονομερούς. Ο πολυμερισμός των μονομερών αυτών έγινε με μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) χρησιμοποιώντας καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

3.1. Γενικά

Όλα τα πειράματα έγιναν σε αδρανείς συνθήκες, σε γραμμές κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας και πολλά από τα αντιδρώντα μας φυλάσσονταν σε ξηρό κιβώτιο (glovebox, O₂, H₂O< 1ppm). Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι Ar και διαβιβάζεται διαμέσου καταλύτη BASF R-3-11 για να απομακρυνθούν ίχνη οξυγόνου και υγρασίας. Οι διαλύτες και οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν αγοραστεί από τη Sigma-Aldrich, ενώ οι ισοκυανικοί εστέρες (Desmodur N3300 και Desmodur RE) και η τριακρυλική πενταερυθριτόλη (PETA) ήταν ευγενική προσφορά των εταιρειών Covestro και Sartomer Arkema, αντίστοιχα.

3.2. Τεχνικές και όργανα

3.2.1. Γραμμή κενού-αργού

Η γραμμή αυτή καθιστά δυνατό όλοι οι απαραίτητοι χειρισμοί (σε αντιδραστήρια – αντιδράσεις) να γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk, κατάλληλα για την προσαρμογή τους στο υψηλό κενό, από τα οποία πρώτα όμως έχει γίνει αποκλεισμός της υγρασίας μέσω διεργασίας με φλόγα (flamedry). Η αντλία κενού, είναι μια αντλία λαδιού η οποία πετυχαίνει ελαττωμένη πίεση ~10⁻⁴ atm. Έτσι μπορεί εύκολα να επιτευχθεί η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες (απαέρωση). Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι Ar υψηλής καθαρότητας. Το αέριο πρώτα διαβιβάζεται σε στήλη που περιέχει μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη, ο οποίος με αλλαγή χρώματος επιδεικνύει την παρουσία υγρασίας (Εικόνα 4). Αναπτύχθηκε από τον W. Schlenk και ουσιαστικά αποτελείται από δύο σωλήνες-κανάλια, όπου η μία συνδέεται με την πηγή αδρανούς αερίου, ενώ η άλλη είναι συνδεδεμένη με την αντλία κενού. Οι ατμοί του εκάστοτε διαλύτη ή τα αέρια προϊόντα αντίδρασης παγιδεύονται σε ψυχρή παγίδα από υγρό άζωτο ή ξηρό πάγο, εμποδίζοντας έτσι τη μόλυνση της αντλίας κενού, καθώς

και το κενό ή το αδρανές αέριο διαβιβάζεται στις φιάλες αντίδρασης ελεγχόμενα από ειδικές στρόφιγγες ή κρούνους Teflon.



Εικόνα 4: Γραμμή κενού-αργού

3.2.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι ένα φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο οι πυρήνες εντός μαγνητικού πεδίου απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (σε συχνότητες που χαρακτηρίζουν κάθε δείγμα) και την επανα-εκπέμπουν δίνοντας έτσι μία απεικόνιση του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα (χαρτογράφηση ενώσεων μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους) [133]. Η μέθοδος αυτή ανακαλύφθηκε το 1945 από τους Bloch στο Stanford και Purcell στο MIT, στους οποίους και απενεμήθη το βραβείο Νόμπελ. Η απορρόφηση ακτινοβολίας εξαρτάται από τον πυρήνα, έτσι ο πυρήνας για να ανιχνεύεται από το πεδίο πρέπει να έχει ατομικό ή μαζικό αριθμό περιττό (αυτοστροφορμή spin). Πυρήνες λοιπόν που μπορούν να μελετηθούν με αυτή την μέθοδο είναι όπως : ¹1H, ¹³6C κ.α.

Η χρήση αυτής της μεθόδου έγινε για την ταυτοποίηση των αστεροειδών μονομερών μέσω φασματοσκοπίας ¹Η NMR και των αεροπηκτωμάτων μέσω φασματοσκοπίας ¹³C CPMAS NMR.

Τα φάσματα ¹Η NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus χρησιμοποιώντας ως διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη (acetone-d⁶) και ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα φάσματα ¹³C CPMAS NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Bruker Avance III 400 MHz με συχνότητα άνθρακα στα 100 MHz και μαγική γωνία περιστροφής 5 kHz, σε θερμοκρασία δωματίου.

3.2.3. Υπέρυθρη φασματοσκοπία, FT-IR

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για τη λήψη υπέρυθρου φάσματος μελετώντας την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας ενός στερεού, υγρού ή αερίου συναρτήσει της συχνότητας. Το φασματόμετρο FT-IR δίνει την δυνατότητα λήψης φασμάτων υψηλής ποιότητας αφού συλλέγει ταυτόχρονα δεδομένα φασματικής ανάλυσης σε ευρύα φασματική περιοχή σε αντίθεση με το φασματόμετρο διασποράς [134]. Το 1957 η Perkin-Elmer Infracord παρήγαγε το πρώτο φασματοφωτόμετρο χαμηλού κόστους, με εύρος μήκους κύματος από 2,5 μm έως 15 μm [135]. Στην τεχνική FTIR-ATR χρησιμοποιείται ολική εσωτερική ανάκλαση δημιουργώντας ένα παροδικό κύμα. Ουσιαστικά, μία δέσμη υπέρυθρου φωτός διέρχεται μέσω του κρυστάλλου ATR με τρόπο ώστε να αντικατοπτρίζει έστω μία φορά πιο μακριά από την εσωτερική επιφάνεια του δείγματος. Με αυτό τον τρόπο το παροδικό κύμα εκτείνεται μέσα σε όλο το δείγμα [136].

Χρήση αυτής της μεθόδου έγινε για την ταυτοποίηση τών μονομερών μέσω απόδοσης των ταινιών απορρόφησης στις αντίστοιχες δονήσεις και κατά συνέπεια στις χαρακτηριστικές ομάδες.

Τα φάσματα FTIR-ATR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Equinox 55 από την εταιρία Bruker Optics, εξοπλισμένο με ένα διαμάντι ATR μονήςανάκλασης DuraSamplIR II από την SensIR Technologies.

3.2.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, με το οποίο εξετάζεται η επιφάνεια αντικειμένων με χρήση ηλεκτρονικής δέσμης. Μέσω χρήσης ηλεκτρονίων και ηλεκτρομαγνητικών φακών έχουμε τη δημιουργία ειδώλου της επιφάνειας του αναλυόμενου αντικειμένου στην οθόνη υπολογιστή. Για τη λειτουργία του οργάνου είναι απαραίτητη η δημιουργία "κενού" μετά την εισαγωγή του προς εξέταση δείγματος [137]. Ο δημιουργός του SEM ήταν ο M. von Ardenne λίγο πρίν τον B' Παγκόσμιο πόλεμο [138], ο οποίος διαμόρφωσε αρχικά τις θεωρητικές βάσεις του και σύντομα ακολούθησε η περιγραφή της πρακτικής εκτέλεσης. To SEM αναπτύχθηκε περαιτέρω από τον V. A. Zworykin και από τις ερευνητικές ομάδες στο Cambridge το 1950 και στις αρχές του 1960 από τον C. Oatley [139–141].

Τα αποτελέσματα-εικόνες SEM ελήφθηκαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκπομπής Hitachi Model S-4700 και από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL JSM-5600, συνδυασμένο με μικροαναλυτή διασποράς ενέργειας OXFORD LINK ISIS 300.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τα πολυμερικά δείγματα, επειδή είναι μη αγώγημα, επικαλύπτονται πρώτα με Au.

3.2.5. Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος, TGA

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μια θερμική μέθοδος κατά την οποία σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα καταγράφεται το βάρος μιας ουσίας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, ενώ ταυτόχρονα η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται με συγκεκριμένο ρυθμό. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου παρέχονται πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα του δείγματος, την αποικοδόμηση, την περιεκτικότητα σε πτητικές ουσίες, την δραστικότητα αλλά και την δομή της ένωσης [142]. Το προκύπτον διάγραμμα της μάζας συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας ονομάζεται θερμογράφημα ή καμπλύλη θερμικής αποικοδόμησης (thermal decompositioncurve). Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1912 και ως σήμερα θεωρείται μια από τις σημαντικότερες τεχνικές μελέτης των αντιδράσεων θερμικής αποικοδόμησης. Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ποσοτική τεχνική, στην οποία αρκετοι παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν τη μορφή της καμπύλης αποικοδόμησης, όπως η βαθμίδωση της θερμοκρασίας (όχι σταθερή θ), η "άνωση" του αέρα κ.α..

Τα βήματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν τα εξής: Αρχικά τοποθετήθηκε το δείγμα σε δισκίο πλατίνας, το οποίο είχε προηγουμένως καεί για την απομάκρυνση υπολειμμάτων. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε στην συσκευή, όπου και θερμάνθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα ως τους 800 °C.

Οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν σε συσκευή Thermogravimetric Analyzer Q-50 (της εταιρίας TAinstruments).

71
3.2.6. Φασματοσκοπία μάζας, Mass Spectrometry – MS

Φασματοσκοπία μάζας (MS) είναι μια μέθοδος ανάλυσης μάζας των χημικών ενώσεων. Μέσω ακτινοβόλησης οργανικών δειγμάτων μικρής μάζας με παλμούς ακτίνων λέιζερ μεγάλης έντασης, παράγονται ιόντα των οποίων η μάζα μπορεί να αναλυθεί. Ουσιαστικά είναι μια τεχνική ταυτοποίησης, ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων ή/και στοιχείων η οποία βασίζεται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή/και στην παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων, καταγράφοντας την σχετική ένταση του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στο λόγο μάζα προς φορτίο (m/z). Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές όπως, ηλεκτρονιακή πρόσκρουση (Electron impact ionization, EI), φωτοϊονισμό (Photoionization, PI) και χημικό ιονισμό (Chemical ionization, CI). O Wilhelm Wien είχε διαπιστώσει ότι ισχυρά ηλεκτρικά ή μαγνητικά πεδία εκτρέπουν τις ακτίνες, έτσι το 1899 κατασκευάστηκε η πρώτη συσκευή με παράλληλη ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, οποίο διαχώριζε τις θετικές ακτίνες με βάση την αναλογία του φορτίου τους προς τη μάζα (Q/m). Αργότερα ο Wien διαπίστωσε ότι η αναλογία αυτή εξαρτάται από την φύση του αερίου μέσα στο σωλήνα εκκένωσης. Έτσι ο J. J. Thomson αργότερα δημιούργησε βελτιωμένο φασματογράφο μάζας μειώνοντας την πίεση στο εσωτερικό του. Τα φασματόμετρα μαζών λειτουργούν πάντα κάτω από υψηλό κενό [143,144].

Μικρή ποσότητα των δειγμάτων διαλύθηκε σε μίγμα MeOH-CH₃CN. Τα φάσματα μάζας ESI-MS μετρήθηκαν με φασματόμετρο Surveyor MSQ της εταιρείας ThermoFinnigan, *τεχνική ESI (Electrospray Ionization).*

3.2.7. Πορομετρίας με άζωτο, Nitrogen Porosimetry

Η πορομετρία με άζωτο είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό διαφόρων μετρήσιμων παραμέτρων πορώδων υλικών, όπως η διάμετρος των πόρων, ο συνολικός όγκος των πόρων, το εμβαδόν επιφανείας, και η φαινομενική και την απόλυτη πυκνότητα του. Η τεχνική αύτη περιλαμβάνει την παρείσφρηση ενός υγρού μη-διαβροχής υπό υψηλή πίεση μέσα στο υλικό (με τη χρήση ποροσιμέτρου). Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζεται με βάση την εξωτερική πίεση που απαιτείται ώστε να εξαναγκάσει το υγρό να μπεί μέσα σε ένα πόρο έναντι στην αντιτιθέμενη δύναμη της επιφανειακής τάσης του υγρού. Η εξίσωση ισορροπίας που ισχύει είναι γνωστή ως εξίσωση Washburn και δίνεται ως εξής (Σχήμα 32) [145]:

$$P_{\rm L}-P_{\rm G}=-\frac{4\sigma\cos\theta}{D_{\rm P}}$$

 P_L = pressure of liquid P_G = pressure of gas σ = surface tension of liquid θ = contact angle of intrusion liquid D_P = pore diameter

Σχήμα 32 : Εξίσωση ισορροπίας Washburn

Οι μετρήσεις ποροσιμετρίας ελήφθησαν με πορομετρία N2-προσρόφησης, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Micromeritics TristarII 3020 surface area and porosity analyzer.

3.2.8. Πυκνομετρία, Pycnometry

Η πυκνομετρία είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πυκνότητας, συνήθως με χρήση πυκνομέτρου He. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται σε ένα κύλινδρο με γνωστό όγκο το οποίο στη συνέχεια υφίσταται πίεση με ένα αδρανές αέριο (συνήθως He). Το όργανο παίρνει επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μέχρι το σύστημα να ισορροπήσει. Η τελική πυκνότητα υπολογίζεται αγνοώντας τις πρώτες περίπου 15 μετρήσεις οι οποίες είναι εντός δεδομένου σφάλματος.

Οι φαινομενικές πυκνότητες (*ρ*_b) των δειγμάτων υπολογίστηκαν από το βάρος και τις φυσικές διαστάσεις τους, ενώ οι απόλυτες πυκνότητες (*ρ*_s) προσδιορίστηκαν με πυκνομετρία He (He pycnometry), χρησιμοποιώντας το Micromeritics AccuPycII 1340.

3.3. Καθαρισμός διαλυτών

3.3.1. Καθαρισμός τολουολίου (PhCH₃)

Το τολουόλιο είναι άχρωμο υγρό με σημείο ζέσεως στους 111 °C και χαρακτηριστική οσμή. Απομονώθηκε για πρώτη φορά το 1837, από τον χημικό F. Walter. Η δομή του μοιάζει με το βενζόλιο, όμως δεν είναι καρκινογόνο όσο αυτό. Ο καθαρισμός του περιλαμβάνει την εξής διαδικασία : Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει PhCH₃ προστίθενται μικρές ποσότητες βενζοφαινόνης (Ph₂CO) και νατρίου (Na). Το μίγμα βράζεται μέχρι να αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα (ένδειξη ότι δεν υπάρχει υγρασία) και στην συνέχεια αποστάζεται και συλλέγεται σε αποξυγωνομένο Schlenk που είναι γεμάτο με αέριο Ar.

3.3.2. Καθαρισμός ακετόνης (C₃H₆O)

Η ακετόνη είναι όμοια ένα άχρωμο, εύφλεκτο υγρό με σημείο ζέσεως στους 58,08 °C. Παράχθηκε για πρώτη φορά από αλχημιστές κατά τα τέλη του Μεσαίωνα, με ξηρή απόσταξη αλάτων του αιθανικού οξέος. Αργότερα το 1832, ο Γάλλος χημικός *J. B. Dumas* και ο Γερμανός *J. von Liebig* καθώρησαν τον εμπειρικό τύπο της προπανόνης, ενώ το 1833, ο Γάλλος *Α. Bussy* την ονόμασε «ακετόνη» (*acetone*). Η ακετόνη είναι αναμείξιμη με το νερό και εξυπηρετεί ως σημαντικός διαλύτης αλλά και τυπικό καθαριστικό σκευών για χημικά εργαστήρια. Ο καθαρισμός της περιλαμβάνει την εξής διαδικασία : Αρχικά ποσότητα ακετόνης περνάει από μοριακά κόσκινα (molecular sieves) ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στην συνέχεια, μέσα σε μια σφαιρική φιάλη που περιέχει ακέτονη (C₃H₆O) (η οποία έχει ξηρανθεί από molecular sieves) προστίθεται κάποια ποσότητα πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅). Το μίγμα βράζεται ήπια μέχρι να αποκτήσει βαθύ μπλε-κόκκινο χρώμα και στην συνέχεια αποστάζεται και συλλέγεται σε αποξυγωνομένο Schlenk που είναι γεμάτο με αέριο Αr.

3.4 Παρασκευή κυκλοπενταδιενίου (cyclopentadiene, CPD)

Για την παραλαβή του μονομερούς κυκλοπενταδιενίου (CPD) ακολουθείται η διαδικασία "cracking" του διμερούς δικυκλοπενταδιενίου DCPD, μέσω πραγματοποίησης μιας αντίστροφης Diels-Alder. Η διαδικασία έχει ως εξής : Μέσα σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται DCPD και πέτρες βρασμού και θερμαίνεται στους ~180-200°C σε ελαιόλουτρο ή με μανδύα θέρμανσης. Στη συσκευή υπάρχει προσαρμοσμένος ψυκτήρας, έτσι ώστε να γίνεται η απόσταξη του CPD στους 40-42 °C. Η συλλογή του πραγματοποιείται σε "schlenk" με τη βοήθεια ψυχρής παγίδας (υγρού αζώτου). Το παραγόμενο CPD είναι ευαίσθητο στο φώς και μπορεί εύκολα να διμεριστεί πάλι σε DCPD ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Γι'αυτό το λόγο φυλλάσεται στο φως. Μέσω ¹Η NMR έχει παρατηρήθει ότι ο μέσος όρος που διατηρείται καθαρό το CPD είναι 2-3 μέρες, μετά τις 3 ημέρες παρατηρείται η εμφάνιση και του DCPD [146–148].



Εικόνα 5: Διάταξη συσκευής για τη θερμική διάσπαση (cracking) του DCPD.

3.5. Σύνθεση του Τρινορβορνιλεστέρα της πενταερυθριτόλης (pentaerythritol-norbornene-carboxylate, PETNC)

Αντιδραστήρια:

- Τριακρυλική πενταερυθριτόλη (PETA)
- Κυκλοπενταδιένιο (CPD)
- Τολουόλιο

Αντίδραση :



Σχήμα 33: Πορεία παρασκευής PETNC.

Πορεία σύνθεσης :

Σε αποξυγονωμένη φιάλη schlenk 250 mL, υπό ροή Ar εισάγονται PETA (0.76 mL, 3 mmol) και CPD (2.3 mL, 27 mmol)(αναλογία mol PETA/CPD:1/9) τα οποία διαλύονται σε τολουόλιο (90 mL, 77.6 g), σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα το μίγμα θερμαίνεται ώστε να κάνει βρασμό με επαναροή (reflux) για 3h σε θερμαντικό μανδύα, υπό συνεχή ανάδευση και με παροχή Ar (Εικόνα 6). Αφού πραγματοποιηθεί η παραπάνω διαδικασία, το διάλυμα, αφού πρώτα έρθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, συμπυκνώνεται και ο διαλύτης συλλεγεται με απόσταξη υπό κενό σε ψυχρή παγίδα (trap to trap), αφήνοντας πίσω το καθαρό PETNC.



Εικόνα 6: Διάταξη συσκευής για την αντίδραση παρασκευής PETNC.

Η απόδοση της αντίδρασης αυτής είναι ~97% και λαμβάνεται ως δεδομένο στα επόμενα στάδια καθώς η φύση του προϊόντος (κολλώδης υφή) καθιστούσε αδύνατη την με ακρίβεια μέτρηση της μάζας του. Η επίτευξη αυτού του σταδίου επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (¹Η NMR) που ελήφθη από το προϊόν, αλλά και με σύγκριση αυτού με το φάσμα ¹Η NMR της αρχικής ουσίας PETA, επιδίδοντας την ταυτοποίηση του PETNC, όπως φαίνεται παρακάτω στο κεφάλαιο 4.1.

3.6. Σύνθεση μονομερών aL- και aR-star-9-NBE

Αντιδραστήρια:

- Τρινορβορνυλεστέρας της πενταερυθριτόλης (PETNC)
- Τριισοκυανικό Desmodur N3300 ή RE (TIPM, 27%w/w διάλυμα σε οξικό αιθυλεστέρα)
- Ακετόνη
- Διαλουρικός διβουτυλοκασσίτερος, DBTDL

Αντίδραση :



Σχήμα 34: Πορεία παρασκευής aL- ή aR-star-9-NBE.

Πορεία σύνθεσης :

Η σύνθεση των αστεροειδών μονομερών πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης των τριισοκυανικών εστέρων Desmodur N3300 ή Desmodur RE (TIPM διάλυμα σε οξικό αιθυλεστέρα) (1 g ή 2.72 g αντίστοιχα, 2 mol) με PETNC (3 g, 6 mol), με τη χρήση DBTDL (10 μL) ως καταλύτη (αναλογία mol triisocyanate/DBTDL = ~120), σε ακετόνη (12 mL).Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 40-45min, υπό Ar. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται υπό κενό. Το ακάθαρτο προϊόν επαναδιαλύεται σε CH_2Cl_2 και προστίθεται εξάνιο για την καταβύθιση του. Στο σχηματιζόμενο αστεροειδές μονομερές εμφανίζονται δύο ξεχωριστά στρώματα, από τα οποία η άνω στρώση διαλύτη αποχύνεται υπό κενό. Το παραγρώντα) και το υποκείμενο διάλυμα (παχύρρευστο έλαιο) ξηραίνεται υπό κενό. Το παραγόμενο προϊόν αποτελεί το αντίστοιχο αρωματικό ή αλειφατικό αστεροειδές μονομερές (Πίνακας 3).

aLiphatic: aL-star-9-NBE	aRomatic: aR-star-9-NBE
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} $ } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \end{array} } \\ \end{array}

Πίνακας 3: Αλειφατικό και Αρωματικό αστεροειδές μονομερές.

3.7. Πορεία πολυμερισμού

Αντιδραστήρια:

- Movoμερές aL- ή aR-star-9-NBE
- Καταλύτης Grubbs 1^{ης} γενιάς (GC-I)
- Τολουόλιο

Αντίδραση :



Πορεία πολυμερισμού :

Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με την προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (GC-I) διαλυμένο σε συγκεκριμένη ποσότητα τολουολίου και μεταβλητή ποσότητα μονομερούς, ανάλογα με την επιθυμητή συγκέντρωση (% w/w) του μονομερούς στο διάλυμα. Το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για 2-3min υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα έπειτα μεταφέρεται σε καλούπια και αφήνεται για ωρίμανση 24h. Στη συνέχεια τα παραγόμενα πηκτώματα μεταφέρονται σε ακετόνη και εκπλένονται ανά τακτά διαστήματα (~4×8h) εως ότου απομακρυνθεί ο διαλύτης. Αφού τα πηκτώματα είναι έτοιμα το επόμενο βήμα είναι η ξήρανση τους.

Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται κάθε φορά σε φιάλη schlenk υπό Ar.

3.8. Τρόποι ξήρανσης για αεροπηκτώματα

3.8.1. Λυοφιλίωση, Freeze-drying

To «Freeze-drying» (ξήρανση με κατάψυξη) είναι μια τεχνική-διαδικασία αφυδάτωσης, γνωστή και ως λυοφιλίωση (lyophilisation), ή κρύα αποξήρανση (cryodesiccation). Κατά τη λυοφιλίωση γίνεται αρχικά η κατάψυξη του υλικού και στη συνέχεια μειώνεται η περιβάλλουσα πίεση, έτσι ώστε να μπορέσει το παγωμένο νερό-διαλύτης μέσα στο υλικό να εξαχνωθεί (κατευθείαν από τη στερεά φάση στην αέρια). Η μέθοδος της ξήρανσης με κατάψυξη εφευρέθηκε για πρώτη φορά το 1906 από τον Α. d'Arsonval και τον βοηθό του F. Bordasστο Παρίσι [149]. Κατά τη διάρκεια του Β Παγκοσμίου Πολέμου αναπτύχθηκε μια σύγχρονη λυοφιλίωση για την μεταφορά του ορού αίματος για την ιατρική περίθαλψη των τραυματιών. Αργότερα χρησιμοποιήθηκε και για την διατήρηση της πενικιλίνης και των οστών. Από τότε η λυοφιλίωση έχει χρησιμοποιηθεί ως τεχνική συντήρησης και επεξεργασίας ποικίλων προϊόντων όπως φαρμακευτικών προϊόντων, τροφίμων, σε κεραμικούς ημιαγωγούς για την βιομηχανία κ.α.[150,151]. Η διαδικασία της λυοφιλίωσης αποτελειται από τα εξής στάδια: Αρχικά τοποθετείται το υλικό σε μία φιάλη (schlenk) και ψύχεται σε λουτρό, που ονομάζεται κέλυφος καταψύκτη, από ξηρό πάγο σε μεθανόλη ή από υγρό άζωτο. Στο στάδιο αυτό, σημαντικό είναι να ψυχθεί το υλικό κάτω από τριπλό σημείο του. Έτσι εξασφαλίζεται ότι στα επόμενα βήματα θα συμβεί εξάχνωση αντί για τήξη. Οι θερμοκρασίες ψύξης είναι συνήθως μεταξύ -50 °C και -80 °C και απαιτείται προσοχή, αφού το πάγωμα είναι η πιο κρίσιμη φάση στην όλη διαδικασία της λυοφιλίωσης, διότι το προϊόν μπορεί να αλλοιωθεί, αν γίνει ακατάλληλα. Στη συνέχεια ξεκινάει η πρώτη φάση της ξήρανσης, όπου η πίεση μειώνεται (μέσω της εφαρμογής κενού) και ποσό θερμότητας παρέχεται στο υλικό ώστε ο πάγος να εξαχνωθεί. Στην αρχική αυτή φάση στεγνώματος, περίπου το 95% του διαλύτη στο υλικό εξαχνώνεται. Η διαδικασία αυτή είναι σχετικά αργή, διότι, εάν προστεθεί μεγάλο ποσό θερμότητας, η δομή του υλικού πιθανόν να μεταβληθεί. Παράλληλα μια άλλη φιάλη λειτουργεί ως κρύος θάλαμος συμπύκνωσης για την εκ νέου στερεοποίηση των υδρατμών. Στην δεύτερη φάση ξήρανσης, αφού έχει απομακρυνθεί η μεγαλύτερη ποσότητα παγωμένου διαλύτη στην πρωτογενή ξήρανση, σκοπός είναι να εξαλειφθούν μη παγωμένα μόρια υγρού από το υλικό. Για να γίνει αυτό η θερμοκρασία ανυψώνεται υψηλότερα από

81

αυτή του πρώτου σταδίου ξήρανσης, και μπορεί να φτάσει και πάνω από 0 °C. Αφού ολοκληρωθεί και αυτή η φάση η διαδικασία «Freeze-drying» είναι πλήρης, το κενό στη φιάλη σπάει και συνήθως ένα αδρανές αέριο, όπως άζωτο, διαβιβάζεται στο υλικό. Υπάρχει πιθανότητα μετά την περάτωση της διαδικασίας να έχει μείνει ένα 1-4% διαλύτη στο υλικό [152–154] (Σχήμα 36).



Σχήμα 36: Τυπικό διάγραμμα φάσεων. Το όριο μεταξύ αερίου και υγρού εκτείνεται από το τριπλό σημείο έως το κρίσιμο σημείο. Το μπλε βέλος (Freeze-drying) φέρνει το σύστημα γύρω από το τριπλό σημείο, αποφεύγοντας την άμεση μετάβαση υγρούαερίου όπως στη εξάτμιση (πράσινο βέλος). Το κοκκινο βέλος (SCF CO₂ drying) φέρνει το σύστημα σε υψηλότερη θερμοκρασία και σε υψηλότερη πίεση (πέρα από το κρίσιμο σημείο).

3.8.2. Υπερκρίσιμη ξήρανση, Supercritical fluid drying (SCF drying)

Υπερκρίσιμη ξήρανση (SCF) είναι μια διαδικασία για την αφαίρεση του υγρού ενός υλικού με ακριβή και ελεγχόμενο τρόπο μέσω χρήσης υπερκρίσιμων ρευστών. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Kistler στη δεκαετία του 1930 και ήταν πολύ χρήσιμη για την επεξεργασία των άκρως πορωδών αεροπηκτώματων [155]. Στην πραγματικότητα γίνεται η μετατροπή μιας ουσίας από την υγρή στην αέρια φάση, απουσία επιφανειακής τάσης, έτσι ώστε να μην καταστραφεί το ευαίσθητο δίκτυο της νανοπορώδους δομής του υλικού. Πραγματοποιείται δηλαδή απομάκρυνση του διαλύτη, χωρίς να υπάρχει κατάρρευση των πόρων του υλικού. Ένα από τα καταλληλότερα υγρά που χρησιμοποιείται για την υπερκρίσιμη ξήρανση είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO2 με κρίσιμο σημείο 31,1 °C στα 7,39 MPa (1072 psi)). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ακετόνη είναι αυτή που χρησιμοποιείται για την έκπλυση του υλικού, λόγω της πλήρους αναμιξιμότητας των δύο αυτών υγρών. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνονται διαλύτες με μικρή διαλυτότητα σε CO₂, που θα μπορούσαν να παραμείνουν στους πόρους του υλικού και μετα την ξήρανση. Η ακετόνη λοιπόν μπορεί εύκολα στην συνέχεια να απομακρυνθεί με πλύσεις από το υγρό διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή πίεση. Έπειτα το υγρό διοξείδιο του άνθρακα θερμαίνεται μέχρις ότου η θερμοκρασία υπερβεί το κρίσιμο σημείο. Εκεί η πίεση μπορεί να απελευθερωθεί σταδιακά, επιτρέποντας τη διαφύγη του αερίου, αφήνοντας τελικά ένα ξηρό προϊόν [122,156,157]. Η απομάκρυνση του διαλύτη με ξήρανση υπό υπερκρίσιμες συνθήκες καταστέλλει συνεπώς το σχηματισμό διεπιφανειών υγρού-αερίου μέσα στους πόρους του υλικού μειώνοντας την καταπόνηση των επιφανειών των πόρων. Επιτυγχάνεται έτσι σε μεγάλο βαθμό η διατήρηση της αρχικής δομής των πόρων, με αποτέλεσμα τα αεροπηκτώματα να έχουν ιδιαίτερες ιδιότητες.

Αν και η υπεκρίσιμη ξήρανση είναι δαπανηρή και πιο περίπλοκη στην εφαρμογή σε σχέση με άλλες μεθόδους ξήρανσης που χρησιμοποιούνται, αυτή η τεχνική θεωρείται μια από τις πιο ή και η πιο αποτελεσματική μέθοδος ξήρανσης για παροχή υλικών με μεγάλο πορώδες [155].

83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός των αστεροειδών μονομερών aL- & aR-star-9-NBE

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τέτοιου είδους αστεροειδών μονομερών πρόσφατα αναφέρθηκε για τη σύνθεση πολυμερικών αεροπηκτωμάτων [126]. Ο πυρήνας αυτών των μονομερών βασίζεται είτε σε ένα αρωματικό/άκαμπτο (TIPM), ή σε ένα αλειφατικό/εύκαμπτο (Desmodur N3300) τριισοκυανικό εστέρα, με ακροδραστικές ομάδες νορβορνενίου (NBE) (1 για κάθε έναν από τους 3 κλάδους του αστεριού).

Στην παρούσα εργασία συνετέθησαν παρόμοια αστεροειδή μονομερή (aLstar-9-NBE και aR-star-9-NBE), τα οποία φέρουν τον ίδιο πυρήνα (αλειφατικό ή αρωματικό), αλλά περισσότερες λειτουργικές ομάδες νορβορνενίου (3 ομάδες NBE για κάθε έναν από τους 3 κλάδους του αστεριού).

Το πρώτο στάδιο για την σύνθεση αστεροειδών μονομερών με νορβορνένια στα άκρα ήταν η σύνθεση του PETNC από PETA όπως έχει ήδη αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 3.5 και ο χαρακτηρισμός του όπως φαίνεται παρακάτω στις εικόνες 7 και 8.

Στην εικόνα 7 στα 6.01, 6.24 και 6.50 ppm εμφανίζονται οι τρείς πολλαπλές κορυφές που αντιστοιχούν στα υδρογόνα του διπλού δεσμού C-C. Ενώ στην εικόνα 8 στο φάσμα του PETNC, οι κορυφές αυτές έχουν εξαφανιστεί και δύο νέες μονές κορυφές έχουν εμφάνιστει στα 5.88 και 6.11, οι οποίες αντιστοιχούν στα υδρογόνα του διπλού δεσμού του νορβορνενίου, πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη νορβορνενίου στα άκρα και κατά συνέπεια την επίτευξη της αντίδρασης. Ακόμα οι κορυφές 1, 2 και 3 της εικόνας 7 παραμένουν και στο φάσμα του PETNC όπως ήταν αναμενόμενο, με μια μόνο μικρή μετατόπιση. Στην εικόνα 8 εμφανίζονται επιπλέον και άλλες κορυφές οι οποίες έχουν αντιστοιχηθεί όμοια με άλλα υδρογόνα που ανήκουν στο νορβορνένιο, όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 7: Φάσμα ¹Η-NMR του ΡΕΤΑ σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη (acetone-d⁶).



Εικόνα 8: Φάσμα ¹Η-NMR του ΡΕΤΝC σε διαλύτη δευτεριωμένη ακετόνη (acetone-d⁶).

Τα αστεροειδή μονομερή (aL-star-9-NBE και aR-star-9-NBE), παρασκευάστηκαν από τον αλειφατικό ή τον αρωματικό τριισοκυανικό εστέρα, αντίστοιχα, με χρήση οργανομεταλλικού καταλύτη κασσιτέρου (DBTDL) σε συνθήκες Ar, σύμφωνα με τη σύνθεση των αντίστοιχων aL- ή aR-star-3-NBE [126]. Ενδεικτικα παραδείγματα της σύνθεσής τους φαίνονται στους πίνακες 4 και 5. Χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπεία ¹Η NMR, θερμοσταθμική ανάλυση TGA και φασματοσκοπία μάζας ESI-MS (Παράρτημα I).

		aL-star-9-NBE									
Δείγμα Ι.D.	PE	TNC	Desmodur N3300		Ακετόνη		DBTDL		μονομερούς (q)		
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mL)	(g)	(µL)			
A58	3.0	6.0	1.0	2.0	9.5	12	0.0107	10	3.3		

Πίνακας 4: Σύνθεση μονομερούς aL-star-9-NBE.

Η μέτρηση της τελικής μάζας κάθε φορά πραγματοποιήθηκε με ζύγιση του προϊόντος σε ζυγό ακριβείας.

		aR-star-9-NBE										
Δείγμα Ι.D.	PETNC		Desmodur RE		Ακετόνη		DBTD	L	μονομερούς (g)			
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mL)	(g)	(µL)				
A51	3.0	6.0	2.7	2.0	9.5	12	0.0107	10	2.2			

Πίνακας 5: Σύνθεση μονομερούς aR-star-9-NBE.

Ο οργανοκασσιτερικός καταλύτης DBTDL θεωρείται σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές από τους πιο δραστικούς καταλύτες για αντιδράσεις με ισοκυανικούς εστέρες [158]. Πολλοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για να εξηγήσουν την καταλυτική επίδραση οργανοκασσιτερικών καταλυτών στην αντίδραση ισοκυανικών εστέρων με αλκοόλη. Ο αποδεκτός μηχανισμός της αντίδρασης είναι αυτός όπου ο καταλύτης ενεργοποιεί τόσο τον ισοκυανικό εστέρα όσο και την αλκοόλη. Ο πρώτος μηχανισμός προτάθηκε από τον S.G. Entelis και αναφερόταν στην ενεργοποίηση της αλκοόλης μέσω σύμπλεξης αυτής στον κασσίτερο. Η σύμπλεξη αυξάνει την πόλωση του δεσμού Ο-Η, επιτρέποντας έτσι στην αλκοόλη να αντιδράσει με τον ισοκυανικό εστέρα μέσω ενός τετραμελούς δακτυλίου (μεταβατική κατάσταση) Σχήμα 37 [159].



Σχήμα 37: Μεταβατική κατάσταση στον μηχανισμό του S.G. Entelis

Αργότερα προτάθηκε μια τροποποιημένη μορφή του μηχανισμού του S.G. Entelis όπου οι ισοκυανικοί εστέρες αντιδρούν με ένα αλκοξείδιο του κασσιτέρου. Πιο συγκεκριμένα ο καταλυτικός κύκλος για τον καταλύτη DBTDL περιλαμβάνει τη σύμπλεξη του ισοκυανικού εστέρα με το αλκοξείδιο του κασσιτέρου, το οποίο έχει σχηματιστεί με αλκοόλυση της αρχικής ένωσης κασσιτέρου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 38 [159].



Σχήμα 38: Καταλυτική κύκλος καταλύτη DBTDL για σχηματισμό ουρεθάνης

Στις Εικόνες 9 και 10 φαίνονται τα φάσματα ¹Η NMR των **aL-star-9-NBE** και **aR-star-9-NBE**, ενώ στις Εικόνες 11-12 και 13-14τα αντίστοιχα γράφηματα από την θερμοσταθμική ανάλυσή τους.



Εικόνα10: Φάσμα ¹H-NMR του aR-star-9-NBE σε CD₃COCD₃.

Οι κορυφές που παρατηρούνται στα παραπάνω φάσματα έρχονται σε συμφωνία με αυτές της βιβλιογραφίας και για τα δύο μονομερή [126]. Πάνω

στα φάσματα φαίνεται η αντιστοίχιση της κάθε κορυφής με το υδρογόνο στο οποίο οφείλεται. Χαρακτηριστικές είναι οι κορυφές 12, 13 στο φάσμα του aLstar-9-NBE και 9, 10 στο αντίστοιχο του aR-star-9-NBE που αντιστοιχούν στο διπλό δεσμό του νορβορνενίου.

Πιο συγκεκριμένα: για το φάσμα ¹H NMR του aL-star-9-NBE (300 MHz, acetone-d⁶): δ (ppm) 6.42 (s, 3H), 6.15 (s, 9H), 5.91 (s, 9H), 3.90- 4.4 (m, 27H), 3.83 (s, 6H), 3.21-2.78 (m, 30H), 1.90 (m, 9H), 1.64 (b, 6H), 1.49 (m, 6H), 1.43-1.20 (m, 39H).

Avτίστοιχα για το φάσμα ¹H NMR του aR-star-9-NBE (300 MHz, acetone-d⁶): δ (ppm) 8.87 (s, 3H), 7.48 (d, 6H),7.06 (m, 6H), 6.15 (m, 9H), 5.91 (s, 9H), 5.54 (m, 1H), 4.0-4.48 (m, 27H), 3.21 (s, 6H), 2.90-3.13 (s, 9H), 2.88 (s, 9H), 1.91 (m, 9H), 1.09-1.51 (m, 27H).



Εικόνα 11: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aL-star-9-NBE μονομερές.



Εικόνα 12: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aL-star-9-NBE μονομερές.



Εικόνα 13: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aR-star-9-NBE μονομερές.



Εικόνα 14: Γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για το aR-star-9-NBE μονομερές.

Από τα γραφήματα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο κύριες κορυφές αποικοδόμησης του αλειφατικού αστεροειδούς μονομερούς (aL-star-9-NBE) (238,8 °C και 454,2 °C), πράγμα που υποδεικνύει έναν πιο σύνθετο μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης. Στην δεύτερη κορυφή διακρίνεται επίσης ένας ώμος στους 379,2 °C. Όμοια και το αρωματικό αστεροειδές μονομερές (aR-star-9-NBE) έχει διτροπική κορυφή αποσύνθεσης (254,9 °C και 456,1 °C) και συνεπώς σύνθετο μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης. Ένας ώμος φαίνεται στους 409,6 °C. Τα δεδομένα αυτά συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης των μονομερών aL-star-9-NBE και aR-star-9-NBE.

Δείγμα	Αρχή (°C)	Τέλος (°C)	1 ^η Κορυφή (°C)	2 ^η Κορυφή (°C)
aL-star-9-NBE	star-9-NBE 166,6		238,8	454,2
aR-star-9-NBE	156,3	628,9	254,9	456,1

Και στα δύο μονομερή, οι κορυφές στους 238,8 °C και 254,9 °C που εμφανίζονται στα θερμογραφήματα, πιθανόν υποδεικνύουν αντίστροφη αντίδραση Diels-Alder που οφείλεται στις ομάδες νορβορνενίου (NBE). Στις εικόνες 11 και 13 παρατηρείται ότι για το aL-star-9-NBE υπάρχει μια αρχική μεταβολή του βάρους από το 100% στο 78,5% (δηλαδή αποσύνθεση 21,5%) και για το aR-star-9-NBE από το 100% στο 64,8% (δηλαδή αποσύνθεση 35,2%). Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος του CPD είναι 66,1 g mol⁻¹ και τα μοριακά βάρη των μονομερών είναι 1994,36 g mol⁻¹ και 1857,13 g mol⁻¹, αντίστοιχα, μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός mol των ομάδων CPD που απομακρύνθηκαν, όπως φαίνεται παρακάτω:

Στα 100 g (0,0501 mol) aL-star-9-NBE, έχουμε 22,2/66,1 mol CPD, δηλαδή 0,336 mol CPD, άρα ~ 6,7 mol CPD / mol aL-star-9-NBE.

Όμοια, στα 100 g (0,0538 mol) aR-star-9-NBE, έχουμε 35,2/66,1 mol CPD, δηλαδή 0,532 mol CPD, άρα ~ 9,8 mol CPD / mol aR-star-9-NBE.

Για το αρωματικό μονομερές η πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή συμφωνεί με τη θεωρητική, ενώ για το αλειφατικό μονομερές η πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή αποκλίνει (είναι μικρότερη), πιθανότατα λόγω της διαφορας στον πυρήνα των δυο μονομερών (αρωματικός/άκαμπτος ή αλειφατικός/εύκαμπτος πυρήνας).

4.2 Αντιδράσεις Μεταθετικού Πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)



Σχήμα 39: Ο μεταθετικός πολυμερισμός του aL- ή aR- star-9-NBE μονομερούς, καταλυόμενος από καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (GC-I).

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι αντιδράσεις ROMP των παραπάνω μονομερών, που ουσιαστικά αποτελούν παράγωγα του νορβορνενίου (NBE). Γενικά το νορβορνένιο είναι ένα από τα πρώτα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ROMP (Σχήμα 40), λόγω της μεγάλης τάσης δακτυλίου που έχει. Το παραγόμενο πολυνορβορνένιο (PNBE) αποτελεί ένα σπουδαίο βιομηχανικό πολυμερές (εμπορικά ονομαζόμενο Norsorex®) με πολλαπλές εφαρμογές. Χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην αυτοκινητοβιομηχανία για μείωση θορύβου των ντιζελομηχανών, στις βιομηχανίες υποδημάτων για αποφυγή κραδασμών καθώς και στον έλεγχο των πετρελαιοκηλίδων, αφού απορροφά γρήγορα μεγάλες ποσότητες πετρελαίου [1,160].



Σχήμα 40 : Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο (NBE)

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο Grubbs 1^{ης} γενιάς (GC-I) είναι ένας από τους πλέον δραστικούς καταλύτες για την αντίδραση ROMP. Ως διαλύτης για τις

αντιδράσεις ROMP χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο, στο οποίο ήταν διαλυτά τόσο τα μονομερή όσο και ο καταλύτης. Πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί με διάφορες αναλογίες %w/w ως προς το αστεροειδές μονομερές.

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των αντιδράσεων πολυμερισμού για κάθε ένα από τα δύο μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και ο χαρακτηρισμός των αντίστοιχων αεροπηκτωμάτων.

Σε αυτο το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι από τους τρείς τρόπους ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκαν (λυοφιλίωση, υπερκτίσιμη ξήρανση και ξήρανση από πεντάνιο στους 50 °C), τελικά επιλέχθηκε αυτός της υπερκρίσιμης ξήρανσης, αφού μετά από πειράματα, τα προκύπτοντα αεροπηκτώματα είχαν μικρότερη πυκνότητα και μικρότερο βαθμό συρρίκνωσης, όπως φαίνεται συγκριτικά στον πίνακα 7.

Δείγμα	aL-star-9-NBE (% w/w)	GC-I / Al-star-9-NBE (mol/mol)	γραμμική συρρίκνωση (%)	φαινομενική πυκνότητα <i>ρ</i> _b (g cm⁻³)
aLNor-12-SCF∝	12.2	0.012/0.6	33±5	0.5 ± 0.1
aLNor-12-FD ^β	12.2	0.012/0.6	40±1	0.8 ±0.1
aLNor-12-PENT ^y	12.2	0.012/0.6	53.45 ±0.04	1.10±0.02

Πίνακας 7: Σύγκριση πηκτωμάτων από διαφορετικό τρόπο ξήρανσης.

^αΞήρανση μέσω υπερκρίσιμου CO₂. ^βΞήρανση μέσω λυοφιλίωσης (Freeze-drying). ^γΞήρανση από πεντάνιο στους 50 °C.

4.2.1. Αντιδράσεις πολυμερισμού με το αλειφατικό αστεροειδές μονομερές (aL-star-9-NBE)

Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις πολυμερισμού με 1.5, 3, 6,12,15 % w/w ως προς το αστεροειδές μονομερές, με σταθερή ποσότητα καταλύτη GC-I (10 mg) και διαλύτη τολουόλιο (10 mL), αφού πρώτα όμως είχαν δοκιμαστεί διαφορετικές αναλογίες καταλύτη και διαλύτη έχοντας σταθερή την %w/w περιεκτικότητα μονομερούς. Τα αποτελέσματα αυτών των αντιδράσεων με σταθερή την %w/w περιεκτικότητα φαίνονται στον Πίνακας 8, ενώ των αντιδράσεων με διαφορετικό %w/w συνοψίζονται στον Πίνακα 9.

Είναι φανερό ότι η αντίδραση ROMP του μονομερούς (λόγω του NBE) επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του μονομερούς, την ποσότητα καταλύτη κλπ. Τα παραγόμενα αεροπηκτώματα ονομάζονται aLNor-xx, όπου –xx είναι η %w/w περιεκτικότητα μονομερούς.

Πίνακας 8: Αντιδράσεις πολυμερισμού του aL-star-9-NBE με διαφορετικές ποσότητες
καταλύτη.

α/α Δείγμα	Δείνουσ	aL-star-9-NBE			Τολουόλιο	GC-I		GC-I /	Χρόνος
	Δειγμα	(g)	(mmol)	% w/w	(mL)	(mg)	(mol)	μονομερές	(min)
1	aLNor-12	1.2	0.6	12.2	10	20	0.024	0.04	15
2	aLNor-12	1.2	0.6	12.2	10	10	0.012	0.02	60
3	aLNor-12	1.2	0.6	12.2	10	5	0.006	0.01	140
4	aLNor-12	1.2	0.6	12.2	10	1	0.0012	0.002	-

Παρατηρήθηκε ότι όσο μειωνόταν η ποσότητα του καταλύτη (πίνακας 8, πείραμα 1-4) τόσο πιο μεγάλος ήταν ο χρόνος πολυμερισμού και τόσο πιο εύθραυστα τα προκύπτοντα πηκτώματα. Συγκεκριμένα, όταν η ποσότητα του GC-I ήταν 1 mg (πείραμα 4) δεν παρατηρήθηκε πολυμερισμός του μίγματος (σχηματισμός πηκτώματος), ενώ στα 5 mg (πείραμα 3) το πήκτωμα κατέρρεε με το που έβγαινε από το καλούπι του. Στην περίπτωση όπου ο καταλύτης ήταν 20 mg (πείραμα 1) το παραγόμενο πήκτωμα ήταν εξαιρετικά στητό χωρίς να επιδεικνύει καμία ελαστικότητα και ο χρόνος πολυμερισμού ήταν σχετικά μικρός. Ενδιάμεση συμπεριφορά έδειχναν τα πηκτώματα με ποσοτήτα καταλύτη 10 mg (πείραμα 2), έτσι η ποσότητα αυτή διατηρήθηκε και στη συνέχεια.

		aL-star-9-NBE				GC	:-I			
α/α	Δείγμα	(g)	(mmol)	% w/w	Τολουόλιο (mL)	(mg)	(mol)	GC-l / μονομερές	Χρονος πολυμερισμού (min)	
1	aLNor-1.5	0.13	0.065	1.5	10	10	0.012	0.171	110	
2	aLNor-3	0.3	0.15	3.4	10	10	0.012	0.080	65	
3	aLNor-6	0.6	0.3	6.5	10	10	0.012	0.040	25	
4	aLNor-12	1.2	0.6	12.2	10	10	0.012	0.020	20	
5	aLNor-15	1.5	0.76	15	10	10	0.012	0.016	23	

Με μια πρώτη ματία μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο χρόνος πολυμερισμού του αλειφατικού μονομερούς επηρεάζεται από την συγκέντρωση του (κυρίως στις χαμηλές συγκεντρώσεις, πίνακας 9, πειράματα 1-3). Όσο μικρότερη είναι η % w/w περιεκτικότητα του, τόσο μεγαλύτερο χρόνο χρειάζεται για τον πολυμερισμό του.



Εικόνα 15: aLNor-xx πρίν και μετά την υπερκρίσιμη ξήρανση.

Πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω του ότι τα αεροπηκτώματα είναι αδιάλυτα στους κοινούς διαλύτες δε μετρήθηκαν φάσματα ¹Η NMR. Τα παραγόμενα πολυμερή μελετήθηκαν με φασματοσκοπία ¹³C CPMAS NMR, με θερμοσταθμική ανάλυση TGA, με υπέρυθρη φασματοσκοπία ATR-FTIR, με ηλεκτρονική μικροσκόπια σάρωσης SEM, με ποροσιμετρίας και με πυκνομετρία. Αναλυτικά αναφέρονται σε επόμενο υποκεφάλαιο του κεφαλαίου 4.

4.2.2. Αντιδράσεις πολυμερισμού με το αρωματικό μονομερές (aR-star-9-NBE)

Πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχα αντιδράσεις πολυμερισμού με 1.5, 3, 6 ,12 ,15 % w/w ως προς το αστεροειδές μονομερές, με σταθερή ποσότητα καταλύτη GC-I (10 mg) και διαλύτη τολουόλιο (10 mL).Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 10.

Τα παραγόμενα αεροπηκτώματα ονομάζονται aRNor-xx, όπου –xx είναι η %w/w περιεκτικότητα μονομερούς.

α/α Δείγμα	aR-star-9-NBE			Τολουόλιο	G	C-I	GC-I /	Χρόνος	
	(g)	(mmol)	% w/w	(mL)	(mg)	(mol)	μονομερές	(min)	
1	aRNor-1.5	0.125	0.065	1.5	10	10	0.012	0.171	10
2	aRNor-3	0.28	0.15	3.1	10	10	0.012	0.080	12
3	aRNor-6	0.6	0.30	6.5	10	10	0.012	0.040	35
4	aRNor-12	1.1	0.59	11.3	10	10	0.012	0.020	30
5	aRNor-15	1.42	0.76	14.3	10	10	0.012	0.016	15

Πίνακας 10: Αντιδράσεις πολυμερισμού του aR-star-9-NBE

Σε αντίθεση με τον πολυμερισμό του αλειφατικού μονομερούς, στο αρωματικό δεν μπορεί να συσχετιστεί ιδιαίτερα ο χρόνος πολυμερισμού με την % w/w περιεκτικότητά του αφού πιθανόν λόγω της ακαμψίας του μορίου σε πολύ πυκνά ή αραια διαλύματα τα μόρια αλληλεπιδρούν πιο γρήγορα (πίνακας 10, πειράματα 1-5). Ωστόσο μπορεί να σημειωθεί ότι παρατηρώντας και συγκρίνοντας πια τους χρόνους πολυμερισμού των δύο αυτών αστεροειδών μονομερών (πίνακας 9 και 10, πειράματα 1-5), συμπεραίνεται ότι το αρωματικό μονομερές (aR-star-9-NBE) ζελατινοποιείται πιο γρήγορα από το αντίστοιχο αλειφατικό (aL-star-9-NBE).



wet-gel in acetone aerogel Εικόνα 16: aRNor-xx πρίν και μετά την υπερκρίσιμη ξήρανση.

Όμοια και αυτά τα πολυμερικά αεροπηκτώματα είναι αδιάλυτα στους κοινούς διαλύτες και για τον λόγο αυτό δε μετρήθηκαν φάσματα ¹Η NMR. Ωστόσο, μελετήθηκαν αντίστοιχα με φασματοσκοποία ¹³C CPMAS NMR, με θερμοσταθμική ανάλυση TGA, με υπέρυθρη φασματοσκοπία ATR-FTIR, με ηλεκτρονική μικροσκόπια σάρωσης SEM, με ποροσιμετρία και με πυκνομετρία. Αναφέρονται αναλυτικά σε παρακάτω υποκεφάλαιο.

4.2.3. Χαρακτηρισμός αλειφατικών και αρωματικών αεροπηκτωμάτων

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρατίθεται ο χημικός χαρακτηρισμός των αεροπηκτωμάτων (με ATR-FTIR και ¹³C CPMAS NMR), η μελέτη της θερμικής τους σταθερότητας (με TGA) καθώς και ο δομικός τους χαρακτηρισμός (ιδιότητες των υλικών, όπως γραμμική συρρίκνωση-linear shrinkage, πυκνότητες (bulk, skeletal densities), πορώδες-porosity και η νανοδομή SEM).

Ο χημικός χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των αεροπηκτωμάτων έγινε με ATR-FTIR και ¹³C CPMAS NMR επειδή τα υλικά αυτά είναι αδιάλυτα. Στην εικόνα 17, απεικονίζονται τα ATR-FTIR φάσματα των aRNor-xx και aLNor-xx και η απόδοση των κύριων κορυφών. Τα φάσματα είναι αναμενόμενο να συμπίπτουν για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αεροπηκτωμάτων από το ίδιο μονομερές, αφού έχουν την ίδια χημική σύσταση.



Εικόνα 17: Φάσματα ATR-FTIR για τα αεροπηκτώματα aRNor-xx και aLNor-xx. Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος των αρωματικών αεροπηκτωμάτων (aRNor) είναι η δόνηση τάσης του δεσμού C-N (ουρεθάνης) στα 1210 cm⁻¹ και του δεσμού NH στα 3336 cm⁻¹. Ο δεσμός NH εμφανίζει δόνηση κάμψης συζευγμένη με την δόνηση τάσης του δεσμού O-N στα 1514 cm⁻¹. Η δόνηση τάσης του αρωματικού C-C είναι στα 1596 cm⁻¹ και του καρβονυλίου της ουρεθάνηςστα 1729 cm⁻¹. Ομοίως, για τα πολυμερή από το αλειφατικό αστεροειδές μονομερές (aLNor) παρατηρούνται σχεδόν όλες οι ίδιες κορυφές, με μόνο κάποιες διαφορές. Η δόνηση τάσης του καρβονυλίου του ισοκυανουρικού εμφανίζεται στα 1689 cm⁻¹, ενώ η δόνηση τάσης του δεσμού C-N της ουρεθάνης μετατοπίζεται στα 1233 cm⁻¹. Η δόνηση τάσης του NH με ή/και χωρίς δεσμό υδρογόνου εμφανίζεται στα 3384cm⁻¹.

Τα φάσματα ATR-FTIR βρίσκονται σε συμφωνία με τις αναμενόμενες δομές των αεροπηκτωμάτων.

Στην εικόνα 18 παρατίθενται τα φάσματα στερεάς κατάστασης ¹³C CPMAS NMR των αλειφατικών (aLNor) και των αρωματικών (aRNor) αεροπηκτωμάτων.



Εικόνα 18: ¹³C CPMAS NMR των αλειφατικών (aLNor) και αρωματικών (aRNor) αεροπηκτωμάτων

Στα φάσματα του ¹³C CPMAS NMR η μετατόπισητου καρβονυλίου ουρεθάνης είναι ίδια στα 154 ppm για τα αρωματικά (aRNor) δείγματα και στα 156 ppm για τα αλειφατικά (aLNor) δείγματα. Ο διπλός δεσμός του νορβορνενίου C=C που συμμετέχει στην αντίδραση ROMP εμφανίζεται στα ~133 ppm. Τα φάσματα ¹³C CPMAS NMR είναι σύμφωναμε τις αναμενόμενες δομές των πολυμερών. Στη συνέχεια μέσω του θερμικού χαρακτηρισμού παρατηρείται ότι η θερμική αποικοδόμηση των αεροπηκτωμάτων, για όλα τα δείγματα, ξεκινάει μετά τους ~150 °C (Εικόνες 19 και 21). Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο για τα μονομερή, έτσι και για τα πολυμερή φαίνονται δύο κορυφές αποικοδόμησης. Έτσι υποδεικνύεται ένας πιο σύνθετος μηχανισμός θερμικής αποσύνθεσης.



Εικόνα 19: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aLNor-xx αεροπηκτώματα.



Εικόνα 20: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aLNor-xx αεροπηκτώματα.



Εικόνα 21: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή της πρώτης παραγώγου του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aRNor-xx αεροπηκτώματα.



Εικόνα 22: Γράφημα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Μεταβολή του βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για τα aRNor-xx αεροπηκτώματα.

Οι κορυφές γύρω στους 240-250 °C υποδεικνύουν μια αντίστροφη Diels-Alder αντίδραση, όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων μονομερών, που οφείλεται σε ομάδες νορβορνενίου (NBE) που δεν αντέδρασαν μέσω ROMP. Έτσι η θερμική ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση των ομάδων NBE που συμμετείχαν στην αντίδραση ROMP Για τα αρωματικά αεροπηκτώματα (aRNor), μικρότερη κορυφή εμφανίζουν τα μεσαίας εως μεγάλης περιεκτικότητας aRNor-xx (xx: 6.5, 12, 15), ενώ πολύ πιο μικρή τα αραιά aRNor-1.5 και aRNor-3 (δηλαδή οι περισσότερες ομάδες NBE έχουν αντιδράσει). Αντίθετα για τα αλειφατικά αεροπηκτώματα δεν είναι τόσο ξεκάθαρο. Μεσαίας % περιεκτικότητας aLNor-xx (xx: 3, 6.5, 12) έχουν μικρότερη κορυφή από το αντίστοιχο αστεροειδές μονομερές, ενώ το αραιό aLNor-1.5 και το πυκνό aLNor-15 έχουν αντιδράσει).

Με αυτό το τρόπο μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των ομάδων NBE που δεν έχουν αντιδράσεις μέσω ROMP σε κάθε περίπτωση (διαφορετικές περιεκτικότητες των αεροπηκτωμάτων), όπως φαίνεται παρακάτω στον πίνακα 11. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 11 προκύπτει ότι στην περίπτωση του αρωματικού μονομερούς δεν πολυμερίζονται 3 έως 5 από τα 9 ομάδες NBE του μονομερούς, ενώ στην περίπτωση του αλειφατικού μονομερούς δεν πολυμερίζονται τουλάχιστον 1 έως 3 από τις 9 ομάδες NBE.

Δείγμα	aLIN					
-xx	CPD (mol)	mol CPD / mol aL-star-9-NBE	CPD (mol)	mol CPD / mol aR-star-9-NBE		
μονομερές	0,336	~6,7	0,532	~9,8		
1.5	0,094	~1,9	0,113	~2,5		
3	0,087	~1,7	0,113	~2,5		
6	0,125	~2,5	0,218	~4,1		
12	0,150	~3,0	0,248	~4,6		
15	0,021	~0,4	0,209	~3,9		

Πίνακας 11: Υπολογισμός ομάδων NBE που δεν αντέδρασαν μέσω ROMP

al Nor-vy

2 DNor-VV

Παρακάτω στον πίνακα 12 δίνονται οι πυκνότητες (φαινομενική πυκνότητα (bulk densities), απόλυτη πυκνότητα (skeletal densities)), το πορώδες (porosity), η ειδική επιφάνεια (BET surface area) και η συρρίκνωση (shrinkage) για όλα τα αλειφατικά δείγματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως (aLNor-xx). Αντίστοιχα στον πίνακα 13 φαίνονται οι πυκνότητες (φαινομενική πυκνότητα (bulk densities), απόλυτη πυκνότητα (skeletal densities)), το

πορώδες (porosity) και η συρρίκνωση (shrinkage) για όλα τα αρωματικά δείγματα (aRNor-xx).

Συγκρίνοντας τους δύο παρακάτω πίνακες παρατηρείται, λόγω της υψηλότερης μοριακής ακαμψίας του αρωματικού αστεροειδούς μονομερούς, ότι τα αρωματικά πολυμερικά αεροπηκτώματα (aRNor-xx) εμφανίζουν μικρότερη γραμμική συρρίκνωση από αλειφατικά (aLNor-xx) тα αεροπηκτώματα (aRNor-xx ~12-18% συρρίκνωση, ένω aLNor-xx ~27-35%). Ακόμα μετά την ξήρανση τα αρωματικά αεροπηκτώματα είναι υλικά χαμηλότερης πυκνότητας από τα αντίστοιχα αλειφατικά αεροπηκτώματα, ωστόσο και στα δύο υλικά η φαινομενική πυκνότητα (bulk density) μικραίνει καθώς μικραίνει και η συγκέντρωσή τους. Εξίσου μεγάλο πορώδες έχουν και τα δύο υλικά (Π_{aRNor}> 86%, Π_{aLNor}> 68%) με αυτή των αραιών αρωματικών αεροπηκτωμάτων (aRNor-1.5) να φτάνει το 98%και των αλειφατικών (aLNor-1.5) то 95%.

Δείγμα	Μονομερές (% w/w)	Γραμμική συρρίκνωση ^α (%)	Φαινομενική πυκνότητα ρ _b (gcm ⁻³)	Απόλυτη πυκνότητα ρ _s (g cm ⁻³)	Πορώδες ^β Π (% v/v)	ΒΕΤ επιφάνεια ^ν σ (m²g ⁻¹)	V Total (V _{1.7-300nm}) (cm ³ g ⁻¹)	Μέση διάμετρος πόρων. (nm)
aLNor-1.5	1.5	27±3	0.070±0.001	1.61±0.08	95	270	13.66 (0.58)	88
aLNor-3	3.4	30±1	0.125±0.003	1.38±0.03	91	302	6.91 (0.82)	13
aLNor-6	6.5	34±8	0.24±0.05	1.274±0.009	81	191	3.37 (0.77)	13
aLNor-12	12.2	33±5	0.47±0.12	1.242±0.005	68	164	1.32 (0.87)	22
aLNor-15	15	35±1	0.676±0.002	1.229±0.005	45	31	0.67 (0.09)	108

Πίνακας 12 : Οι ιδιότητες των πολυμερών (aLNor-xx) που παρασκευάζονται από το αντίστοιχο αλειφατικό αστεροειδές μονομερές (aL-star-9-NBE)

Πίνακας 13: Οι ιδιότητες των πολυμερών (aRNor-xx) που παρασκευάζεται από το αντίστοιχο αρωματικό αστεροειδές μονομερές (aR-star-9-NBE).

Δείγμα	Movoμερές (% w/w)	Γραμμική συρρίκνωση ^α (%)	Φαινομενική πυκνότητα ρ _ь (gcm ⁻³)	Απόλυτη πυκνότητα ρ _ς (g cm⁻³)	Πορώδες ^β Π (% v/v)	ΒΕΤ επιφάνεια ^ν σ(m²g ⁻¹)	δ V Total (V _{1.7-300nm}) (cm ³ g ⁻¹)	Μέση διάμετρος πόρων. (nm)
aRNor-1.5	1.5	14±1	0.032±0.004	1.8±0.1	98	188	30.69 (0.58)	123
aRNor-3	3.1	15±2	0.0455±0.0007	1.7±0.1	97	294	21.15 (0.65)	88
aRNor-6	6.5	18±2	0.10±0.02	1.42±0.02	92	221	9.30 (0.42)	78
aRNor-12	11.3	18±1	0.17±0.01	1.43 ± 0.04	89	211	5.18 (0.59)	11
aRNor-15	14.3	12±1	0.195±0.008	1.31 ± 0.01	86	148	4.36 (0.43)	116

^α Η γραμμική συρρίκνωση υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο: (y₁+y₂)/2:y₁ = 100– [(h_{fin}/h_{st})×100] και y₂ = 100–[(d_{fin}/d_{st})×100]; h: ύψος, d: διάμετρος. ^β Το πορώδες υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο: 100×[(ρ_s-ρ_b)/ρ_s]:ρ_s : απόλυτη πυκνότητα, ρ_b: φαινομενική πυκνότητα. ^γ Υπολογίζεται με την μέθοδο 4*V*/σ, *V* ορίστηκε ίσο με το μέγιστο όγκο αζώτου (N₂) που προσροφάται κατά μήκος της ισόθερμης καθώς *P*/*P*^ο → 1.0. ^δ Ο όγκος *V*_{total} υπολογίστηκε σύμφωνα με τον τύπο: 1/ρ_b–1/ρ_s



Εικόνα 23: Γράφημα πορομετρίας ροφήσεως Ν₂ για το aLNor-xx και το aRNor-xx.

Το πορώδες δίκτυο των υλικών διερευνήθηκε με ποροσιμετρία προσρόφησης αζώτου (N₂). Σύμφωνα με τα σχήματα (Εικόνες 23) οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης N2, τόσο για το αλειφατικό (aLNor-xx) όσο και για το αρωματικό (aRNor-xx) αυξάνονται πάνω από το P/Po=0,9. Τα δέιγματα παρουσιάζουν στενή καμπύλη υστέρησης (narrow hysteresis), πράγμα που υποδεικνύει ότι ως επί το πλείστον πρόκειται για μακροπορώδη υλικά (διάμετρος πόρων > 50 nm) με εμφάνιση κάποιον μεσοπόρων (2 nm< διάμετρος πόρων < 50 nm). Κατά κύριο λόγο, μικρής πυκνότητας υλικά είναι μακροπορώδη, ενώ όσο η πυκνότητα αυξάνεται, τόσο το μέγεθος των πόρων μειώνεται και υπάρχει εμφάνιση μεσοπορώδους (2-50 nm). Ακόμα όπως φαίνεται και στους πίνακες 12 & 13, το V_{Total}>>V_{1.7-300nm}, πράγμα που υποδεικνύει επίσης ότι τα υλικά είναι μακροπορώδη. Η διάμετρος των πόρων δίνεται από την σχέση 4* V_{Total}/σ, έτσι όσο μεγαλύτερο το V_{Total}, τόσο πιο μεγάλο και το μέγεθος των πόρων. Τα παραπάνω γίνονται καλύτερα αντιληπτά συγκριτικά στην Εικόνα 24. Παρατηρείται ότι ο λόγος VTotal/V1.7-300nm μικραίνει καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μονομερούς, καθώς και ότι η επιφάνεια BET των aRNor-xx είναι αρκετά μεγαλύτερη απ' αυτή των aLNor-xx για μεγάλες συγκεντρώσεις (6-15%).


Εικόνα 24: Γράφημα σύγκρισης δεδομένων πορομετρίας ροφήσεως Ν₂.

Στην εικόνα 25 απεικονίζονται οι φωτογραφίες SEM για τα χαμηλής και υψηλής περιεκτικότητας αρωματικά δείγματα, σε διάφορες μεγεθύνσεις. Όμοια στην εικόνα 26 φαίνονται οι αντίστοιχες φωτογραφίες SEM για τα αλειφατικά δείγματα. Σε όλα τα δείγματα τα σωματίδια εμφανίζουν σφαιρική δομή με τα μεγέθη τους να ποικίλουν ανάλογα με την πυκνότητα τους (όπως παρουσιάστηκε και στον πίνακα 13). Στα SEM των αεροπηκτωμάτων μικρής περιεκτικότητας (aLNor-1.5, aRNor-1.5) διακρίνονται οι πόροι που σχηματίζουν μεταξύ τους τα σωματίδια, πράγμα που δεν παρατηρείται στα αντίστοιχα SEM των μεγάλης περιεκτικότητας αεροπηκτωμάτων (aLNor-15, aRNor-15), όπου μεταξύ των σωματιδίων δεν φαίνεται να υπάρχει κενός χώρος.



Εικόνα 25: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM για το αρωματικό πολυμερές aRNor-15 και aRNor-1.5



Εικόνα 26: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM για τα αλειφατικά πολυμερή aLNor-15 και aLNor-1.5

Σημαντικό είναι να ληφθεί υπόψη και η ακτίνα των σωματιδίων, η οποία υπολογίζεται με βάση τον τύπο $r = 3/\rho_s^* \sigma$ (Πίνακας 14).

Δείγματα -xx	Ακτίνα σωματιδίων, <i>r</i> (nm)	
	aLNor-xx	aRNor-xx
1.5	8,9	6,9
3	6,0	7,2
6	9,6	12,3
12	9,9	14,7
15	15,5	78,7

Πίνακας 14: Ακτίνες σωματιδίων για aRNor-xx και aLNor-xx αεροπηκτώματα.

Παρατηρείται ότι αύξηση της πυκνότητας (ρs) οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Κατά συνέπεια η μείωση της ακτίνας (r) συμπίπτει με μείωση του μεγέθους των πόρων, αλλά και αύξηση του συνολικού όγκου αζώτου που προσροφά το υλικό και της επιφάνειας του (surface area).

Σε αυτό το σημείο, αφού έχει ολοκληρωθεί ο χαρακτηρισμός των αεροπηκτωμάτων από τα aL- και aR-star-9-NBE μονομερή, μπορεί να πραγματοποιηθεί μια πρώτη σύγκριση με τα αεροπηκτώματα της βιβλιογραφίας που προέρχονται από τα aL- και aR-star-3-NBE μονομερή, τα οποία φέρουν από μία ομάδα NBE ανά κλάδο. Στη περίπτωση των aL- και aR-star-9-NBE μονομερών οι χρόνοι πολυμερισμού (με καταλύτη GC-I) του αρωματικού μονομερούς ήταν μικρότεροι από αυτούς του αλειφατικού, ενώ στη βιβλιογραφία συμβαίνει το αντίστροφο (με καταλύτη GC-II). Η πιο σημαντική παρατήρηση είναι ότι οι ειδικές επιφάνειες (BET) για τα νέα αεροπηκτώματα είναι μεγαλύτερες από 150 m² g⁻¹, ενώ οι ειδικές επιφάνειες (BET) της βιβλιογραφίας ήταν μικρότερες από 60 m² g⁻¹. Υψηλό πορώδες και σφαιρική δομή σωματιδίων εμφανίζεται εξίσου στα δύο είδη, ωστόσο μεγαλύτερο είναι στη περίπτωση των νέων αεροπηκτώματων (πορώδες 68-98% για τα νέα υλικά και 44-89% για τα υλικά της βιβλιογραφίας). Συνεπώς σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες παρουσιάζουν тα νέα αεροπηκτώματα, καθώς διαθέτουν μεγαλύτερο βαθμό δικτύωσης και χαμηλότερες πυκνότητες από αυτά της βιβλιογραφίας.

112

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκε μία σειρά συνθετικών πολυμερικών αεροπηκτωμάτων βασισμένων σε αστεροειδή μονομερή ουρεθάνης-νορβορνενίου. Ο πυρήνας αυτών των μονομερών αποτελείται είτε από ένα αρωματικό/άκαμπτο (TIPM/Desmodur RE), ή από ένα αλειφατικό/εύκαμπτο (Desmodur N3300) τριισοκυανικό εστέρα. Στα άκρα των μονομερών αυτών, υπάρχουν ομάδες νορβορνενίου (NBE) (3 ομάδες NBE σε κάθε έναν από τους 3 κλάδους του αστεροειδούς μονομερούς), οι οποίες πολυμερίστηκαν με μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) χρησιμοποιώντας καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς.

Από τις διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης που μελετήθηκαν, από πεντάνιο στους 50 °C, λυοφιλίωση από *t*-βουτανόλη και ξήρανση με υπερκρίσιμο CO₂, η τελευταία έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα (μικρότερη συρρίκνωση και μικρότερη πυκνότητα του υλικού).

Σε χαμηλές πυκνότητες (<0,1 g cm⁻³) όλα τα αεροπηκτώματα είναι εξαιρετικά πορώδη (> 90%) και κυρίως μακροπορώδη. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι τα αεροπηκτώματα με τον αλειφατικό/εύκαμπτο πυρήνα είναι εύθραυστα, ενώ τα αεροπηκτώματα με τον αρωματικό/άκαμπτο πυρήνα παρουσιάζουν μεγαλύτερη πλαστικότητα και σε χαμηλές πυκνότητες (0.03 g cm⁻³) είναι αφρώδη. Σε μεγάλες πυκνότητες (0.2–0.7 g cm⁻³) τα υλικά είναι άκαμπτα, δυνατά και σκληρά. Ο βαθμός δικτύωσης εκτιμήθηκε με δεδομένα από τη θερμική αποικοδόμηση των υλικών.

Όλα τα αεροπηκτώματα που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία αποτελούνται από συσσωματώματα νανοσωματιδίων, των οποίων το μέγεθος ποικίλει ανάλογα με την πυκνότητα και εξαρτάται από το είδος (αλειφατικό ή αρωματικό) και την περιεκτικότητατου μονομερούς και την ακαμψία ή ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας.

113



ΔΟΜΕΣ

Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

Συντομογραφίες:

CPD Cyclopentadiene Κυκλοπενταδιένιο		
DCPD	D i c yclo p enta d iene Δικυκλοπενταδιένιο	
MS	Mass Spectrometry Φασματομετρία μάζας	
NBE	N or b orn e ne Νορβορνένιο	
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός	
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared spectroscopy Φασματομετρία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση	
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization Μεταθετικός Πολυμερισμός με Διάνοιξη Δακτυλίου	
SEM	Scanning Electron Microscope Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	
TGA	Thermo g ravimetric A nalysis Θερμοσταθμική Ανάλυση	

Παράρτημα Ι



Εικόνα i: Φάσμα ESI-MS για το αλειφατικό μονομερές aL-star-9-NBE.



Εικόνα ii: Φάσμα ESI-MS για το αρωμαικό μονομερές aR-star-9-NBE.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- J.C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 213, 2004,pp. 39–45.
- [2] H.S. Eleuterio, Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared, *J. Mol. Catal.*, vol. 65, 1991.
- [3] R.H. Grubbs, Frontmatter, in: Handb. Metathesis, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003: pp. i–xxviii.
- [4] A. Fürstner, Olefin Metathesis and Beyond A list of abbreviations can be found at the end of this article, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, vol. 39, 2000, pp. 3012–3043.
- [5] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs, Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts, *Chem. Rev.*, vol. 110, 2010, pp. 1746–1787.
- [6] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 3, 1964, pp. 723–729.
- [7] W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson, B.A. Montague, Polynorbornene by Coördination Polymerization1, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, 1960, pp. 2337–2340.
- [8] S. Sutthasupa, M. Shiotsuki, F. Sanda, Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials, *Polym. J.*, vol. 42, 2010, pp. 905–915.
- [9] F.N. Tebbe, G.W. Parshall, G.S. Reddy, Olefin homologation with titanium methylene compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, 1978, pp. 3611– 3613.
- [10] T.R. Howard, J.B. Lee, R.H. Grubbs, Titanium metallacarbenemetallacyclobutane reactions: stepwise metathesis, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 1980, pp. 6876–6878.
- [11] T. Oshika, H. Tabuchi, Ring-opening Polymerization of Norbornene and Its Derivatives by MoCl5, WCl6 and ReCl5 Catalysts, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 41, 1968, pp. 211–217.

- [12] N. Calderon, H.Y. Chen, K.W. Scott, Olefin metathesis A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetrahedron Lett.*, vol. 8, 1967, pp. 3327–3329.
- [13] K.W. Scott, N. Calderon, E.A. Ofstead, W.A. Judy, J.P. Ward, Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins, in: Addit. Condens. Polym. Process., *American Chemical Society*, 1969: pp. 399–418.
- [14] P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène II Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques, *Makromol. Chem.*, vol. 141, 1971, pp. 161–176.
- [15] D. Astruc, The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments, *New J. Chem.*, vol. 29, 2005, pp. 42–56.
- [16] P. Hammond, Synthesis of Polymers materials, MIT OpenCourseWare, 2006.
- [17] G. Dall'Asta, Studies on the mechanism of the ring opening polymerization of cycloolefins with particular reference to cycloolefin copolymerizations, *Makromol. Chem.*, vol. 154, 1972, pp. 1–19.
- [18] R.H. Grubbs, T.K. Brunck, Possible intermediate in the tungstencatalyzed olefin metathesis reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 94, 1972, pp. 2538–2540.
- [19] B.A. Dolgoplosk, K.L. Makovetsky, T.G. Golenko, Y.V. Korshak, E.I. Tinyakova, On the mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins, *Eur. Polym. J.*, vol. 10, 1974, pp. 901–904.
- [20] D.T. Laverty, M.A. McKervey, J.J. Rooney, A. Stewart, Mechanism of initiation of ring-opening polymerization of norbornene catalysed by transition-metal halides, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, pp. 193– 194.
- [21] A.J. Amass, T.A. McGourtey, The mono-metallic initiation of the metathesis polymerization of cyclopentene—I Effect of oxygen on the activity of the catalyst, *Eur. Polym. J.*, vol. 16, 1980, pp. 235–240.
- [22] T.J. Katz, S.J. Lee, M. Nair, E.B. Savage, Induction of olefin metathesis by acetylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 1980, pp. 7940–7942.

- [23] E.O. Fischer, A. Maasböl, On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., vol. 3, 1964, pp. 580– 581.
- [24] J. Kress, J.A. Osborn, R.M.E. Greene, K.J. Ivin, J.J. Rooney, First direct observation of the simultaneous presence and of the of interconversion chain-propagating metal-carbene metalland acyclobutane complexes in a catalytic olefin metathesis reaction: the ringopening polymerization of norbornene, J. Am. Chem. Soc., vol. 109, 1987, pp. 899-901.
- [25] T. Masuda, T. Higashimura, Polyacetylenes with substituents: Their synthesis and properties, in: Catal. Radic. Polym., Springer Berlin Heidelberg, 1987: pp. 121–165.
- [26] S. Demel, W. Schoefberger, C. Slugovc, F. Stelzer, Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornenedicarboxylic acid ester, *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 200, 2003, pp. 11–19.
- [27] B.S. Lee, S. Mahajan, B. Clapham, K.D. Janda, Suspension Ring-Opening Metathesis Polymerization: The Preparation of Norbornene-Based Resins for Application in Organic Synthesis, *J. Org. Chem.*, vol. 69, 2004, pp. 3319–3329.
- [28] A. Chemtob, V. Héroguez, Y. Gnanou, Dispersion Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Using PEO-Based Stabilizers, *Macromolecules*, vol. 35, 2002, pp. 9262–9269.
- [29] A. Mutch, M. Leconte, F. Lefebvre, J.-M. Basset, Effect of alcohols and epoxides on the rate of ROMP of norbornene by a ruthenium trichloride catalyst, *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 133, 1998, pp. 191–199.
- [30] B. Al Samak, V. Amir-Ebrahimi, D.G. Corry, J.G. Hamilton, S. Rigby, J.J. Rooney, J.M. Thompson, Dramatic solvent effects on ring-opening metathesis polymerization of cycloalkenes, *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 160, 2000, pp. 13–21.
- [31] O. Nuyken, S.D. Pask, Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review, *Polymers*, vol. 5, 2013, pp. 361–403.

- [32] The Terpenes . Second Edition Revised by J L Simonsen . and L N Owen (vol 3 By Sir J Simonsen and D H R Barton With Addenda to Volumes I and II by Sir J Simonsen and Dr L N Owen Vol 4, 5 By Sir J Simonsen and W C J Ross-With Addenda to Volume III by Sir J Simonsen and P de Mayo), University Press, 1947.
- [33] V. Dragutan, R. Streck, Catalytic Polymerization of Cycloolefins: Ionic, Ziegler-Natta and ring-opening metathesis polymerization, Elsevier, 2000.
- [34] A. Hejl, O.A. Scherman, R.H. Grubbs, Ring-Opening Metathesis Polymerization of Functionalized Low-Strain Monomers with Ruthenium-Based Catalysts, *Macromolecules*, vol. 38, 2005, pp. 7214–7218.
- [35] N. Platzer, V. Dragutan, A. T. Balaban, M. Dimonie, Olefin metathesis and ring-opening polymerization of cycloolefins, by V Dragutan, A T Balaban, and M Dimonie, Wiley-Interscience, New York, 1986, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.*, vol. 25,1987, pp. 84–85.
- [36] C. Vasile, Handbook of Polyolefins, Second Edition, CRC Press, 2000.
- [37] K.J. Ivin, J.C. Mol, Olefin metathesis and metathesis polymerization, Academic Press, San Diego, 1997.
- [38] S. Eleuterio Herbert, Polymerization of cyclic olefins, US 3074918 A, 1957.
- [39] V.P. Günther, F. Haas, G. Marwede, K. Nützel, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Witte, Ringöffnende polymerisation des cyclopentens (katalysatoren, polymerisation, produkteigenschaften), *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 16, 1971, pp. 27–49.
- [40] F.L. Klavetter, R.H. Grubbs, Polycyclooctatetraene (polyacetylene): synthesis and properties, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, 1988, pp. 7807– 7813.
- [41] N. Calderon, Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins, J. Macromol. Sci. Part C, vol. 7, 1972, pp. 105–159.
- [42] G. Dall'Asta, Preparation and Properties of Polyalkenamers, *Rubber Chem. Technol.*, vol. 47, 1974, pp. 511–596.

- [43] K.J. Ivin, D.T. Laverty, J.J. Rooney, The ¹³C NMR spectra of poly(1pentenylene) and poly(1,3-cyclopentylenevinylene), *Makromol. Chem.*, vol. 178, 1977, pp. 1545–1560.
- [44] L.E. Rosebrugh, T.S. Ahmed, V.M. Marx, J. Hartung, P. Liu, J.G. López, K.N. Houk, R.H. Grubbs, Probing Stereoselectivity in Ring-Opening Metathesis Polymerization Mediated by Cyclometalated Ruthenium-Based Catalysts: A Combined Experimental and Computational Study, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, 2016, pp. 1394–1405.
- [45] K.J. Ivin, D.T. Laverty, J.H. O'Donnell, J.J. Rooney, C.D. Stewart, Cistrans double bond distribution in poly(1,3-cyclopentylenevinylene); dependence on metathesis catalyst, cocatalyst, and additives, *Makromol. Chem.*, vol. 180, 1979, pp. 1989–2000.
- [46] K.J. Ivin, D.T. Laverty, J.J. Rooney, The ring-opening polymerization of three cycloalkenes: Random and blocky distribution of cis and trans double bonds in the chains, *Makromol. Chem.*, vol. 179, 1978, pp. 253– 258.
- [47] N. Zhang, S.R. Schricker, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, A New C₆₀ Polymer via Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Chem. Mater.*, vol. 7, 1995, pp. 441–442.
- [48] Y. Nakayama, K. Katsuda, H. Yasuda, Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene with Catecholato Complexes of Tungsten(VI) as Effective Catalyst Precursors, *Polym. J.*, vol. 35, 2003, pp. 896–900.
- [49] D.A. Rusakov, A.A. Lyapkov, E.I. Korotkova, N.V. Thanh, T.Q. Cuong, M.K. Zamanova, Correlation between Temperature Setting and DCS Complex Peak Energy and in ROMP of Dicyclopentadiene, *Procedia Chem.*, vol. 10, 2014, pp. 490–493.
- [50] E.D. Weil, Reaction polymers, Wilson F Gum, Henri Ulrich, and Wolfram Riese, eds, Hanser Publishers, Munich, Germany, 1992, 838 pp price: \$16300 (Distributed in the US and Canada by Oxford University Press, New York), *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, vol. 31, 1992, pp. 1097– 1097.

- [51] L. Matějka, C. Houtman, C.W. Macosko, Polymerization of dicyclopentadiene: A new reaction injection molding system, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, 1985, pp. 2787–2803.
- [52] Kirk-Othmer, J. F. Holohan, J. Y. Penn, W. A. Vredenburgh, Encyclopedia of Chemical Technology, Gravity Concentration to Hydrogen Energy, Volume 12 edition 3, Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [53] N. Seehof, W. Risse, Ring-opening olefin metathesis polymerization of spiro(bicyclo[221]hept-2-ene-7,1'-cyclopropane), *Macromolecules*, vol. 26, 1993, pp. 5971–5975.
- [54] N. Seehof, S. Grutke, W. Risse, Selective reaction with exo-isomers in ring-opening olefin metathesis polymerization (ROMP) of fluoroalkylsubstituted norbornene derivatives, *Macromolecules*, vol. 26, 1993, pp. 695–700.
- P.M. W.J. P.C. [55] Blackmore, Feast, Taylor, Stereoregular fluoropolymers: 5 The ring-opening 2polymerization of trifluoromethylbicyclo-[221]hepta-2,5-diene, Br. Polym. J., vol. 19, 1987, pp. 205-209.
- [56] W.J. Feast, K. Harper, Metathesis polymerisation of some heteropolycyclic alkenes, J. Mol. Catal., vol. 28, 1985, pp. 293–311.
- [57] T. Sugawara, Process for continuous production of cycloolefin resins, and sheets or films thereof, using ring opening metathesis polymerization, US 8722828 B2, n.d.
- [58] F. Stelzer, Trends in Ring-Opening Metathesis Polymerization, J. Macromol. Sci. Part A, vol. 33, 1996, pp. 941–952.
- [59] A.L. Joshi, Synthesis of new photocurable polymers as biomaterials for artificial bones, Phd, University of Florida, 2004.
- [60] W.J. Feast, D.B. Harrison, Poly(2,5-(3,4-bis(methoxymethyl) furanylene)vinylene)s prepared by aqueous ring opening metathesis polymerisation, *Polym. Bull.*, vol. 25, 1991, pp. 343–350.
- [61] W.J. Feast, D.B. Harrison, Aqueous metathesis polymerisations of heteropolycyclic alkenes using transition metal chloride catalysts, *J. Mol. Catal.*, vol. 65, 1991, pp. 63–72.

- [62] J.-L. Couturier, K. Tanaka, M. Leconte, J.-M. Basset, J. Ollivier, Metathese schwefelhaltiger Olefine mit einem metallacyclischen Aryloxo(chloro)neopentyliden-wolfram-Komplex, *Angew. Chem.*, vol. 105, 1993, pp. 99–102.
- [63] J.-L. Couturier, M. Leconte, J.-M. Basset, J. Ollivier, Influence of steric crowding at the heteroatom on the metathesis of functionalized olefins: the polymerization of alkylthiocyclooctenes catalyzed by a metallacyclic aryloxo(chloro)neopentylidenetungsten complex, *J. Organomet. Chem.*, vol. 451, 1993, C7–C9.
- [64] J. Asrar, Metathesis polymerization of N-phenylnorbornenedicarboximide, *Macromolecules*, vol. 25, 1992, pp. 5150–5156.
- [65] N. Watkins, P. Quigley, M. Orton, Ring opening metathesis polymerization of cyclic alkenes containing heteroatoms, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 195, 1994, pp. 1147–1164.
- [66] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Third Edition, CRC Press, 2007.
- [67] J. Hartwig, Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis, 1 edition, University Science books, Sausalito, Calif, 2010.
- [68] R.R. Schrock, Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture), Angew. Chem. Int. Ed., vol. 45, 2006, pp. 3748–3759.
- [69] R.H. Grubbs, Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, 2006, pp. 3760–3765.
- [70] P. Boothe, Ring-opening Metathesis Polymerization, Things Metathesis, (2009).
- [71] R.R. Schrock, Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes, *Acc. Chem. Res.*, vol. 23, 1990, pp. 158–165.
- [72] R.R. Schrock, High Oxidation State Multiple Metal-Carbon Bonds, *Chem. Rev.*, vol. 102, 2002, p. 179.

- [73] R.R. Schrock, R.T. DePue, J. Feldman, C.J. Schaverien, J.C. Dewan, A.H. Liu, Preparation and reactivity of several alkylidene complexes of the type W(CHR')(N-2,6-C6H3-iso-Pr2)(OR)2 and related tungstacyclobutane complexes Controlling metathesis activity through the choice of alkoxide ligand, J. Am. Chem. Soc., vol. 110, 1988, pp. 1423–1435.
- [74] R.R. Schrock, Transition metal–carbon multiple bonds, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans., 2001, pp. 2541–2550.
- [75] R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, 1990, pp. 3875–3886.
- [76] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Anionic-coordinated polymerization of cyclobutene, *Makromol. Chem.*, vol. 56, 1962, pp. 224– 227.
- [77] S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, 1992, pp. 3974– 3975.
- [78] P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Synthesis and Applications of RuCl2(CHR')(PR3)2: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, 1996, p.100.
- [79] M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs, Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands, *Org. Lett.*, vol. 1, 1999, pp. 953–956.
- [80] M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, A Versatile Precursor for the Synthesis of New Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, *Organometallics*, vol. 20, 2001, pp. 5314–5318.
- [81] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus, A.H. Hoveyda, A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, 1999, pp. 791–799.

- [82] S.B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A.H. Hoveyda, Efficient and Recyclable Monomeric and Dendritic Ru-Based Metathesis Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, 2000, pp. 8168–8179.
- [83] G.C. Vougioukalakis, Removing Ruthenium Residues from Olefin Metathesis Reaction Products, *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, 2012, pp. 8868– 8880.
- [84] R.E. Rinehart, H.P. Smith, The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds, *J. Polym. Sci.* [*B*], vol. 3, 1965, pp. 1049–1052.
- [85] H. Huu Thoi, K.J. Ivin, J.J. Rooney, Tactiticy and stereochemistry in the ring-opening polymerization of 5,5-dimethylbicyclo[221]hept-2-ene initiated by metathesis catalysts, *J. Mol. Catal.*, vol. 15, 1982, pp. 245–270.
- [86] G.A. Rupprecht, L.W. Messerle, J.D. Fellmann, R.R. Schrock, Multiple metal-carbon bonds 15 Octahedral alkylidene complexes of niobium and tantalum by ligand-promoted .alpha abstraction, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 1980, pp. 6236–6244.
- [87] J.V. Alemán, A.V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kratochvíl, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure Appl. Chem.*, vol. 79, 2007, pp. 1801–1829.
- [88] News Releases Guinness Records Names JPL's Aerogel World's Lightest Solid, 2002.
- [89] A. Taher, Scientists hail "frozen smoke" as material that will change world | The Sunday Times, 2007.
- [90] M. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel, Aerogels Handbook, Springer Science & Business Media, 2011.
- [91] S.S. Kistler, Coherent Expanded-Aerogels, J. Phys. Chem., vol. 36, 1931, pp. 52–64.
- [92] S.S.Kistler, Coherent Expanded Aerogels and Jellies: Abstract: Nature, 1931.

- [93] N.G. Andre, T.S. Jean, Method of preparing inorganic aerogels, US3672833 A, 1972.
- [94] M.Ayers, At Elevated Pressures: The Life and Science of Samuel S Kistler, 2000.
- [95] A. Hunt, M. Ayers, A Brief History of Silica Aerogels, Norris Res. Group, 2010.
- [96] G. Poelz, R. Riethmüller, Preparation of silica aerogel for Cherenkov counters, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, vol. 195, 1982, pp. 491– 503.
- [97] Aerogel.org.
- [98] D.M. Smith, D. Stein, J.M. Anderson, W. Ackerman, Preparation of lowdensity xerogels at ambient pressure, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 186, 1995,pp. 104–112.
- [99] G.P. Thomas, What is Aerogel? Theory, Properties and Applications, AZoM.com, 2012.
- [100] S.M. Jones, Aerogel: Space exploration applications, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 40, 2006, pp. 351–357.
- [101] N. Gupta, W. Ricci, Processing and compressive properties of aerogel/epoxy composites, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 198, 2008, pp. 178–182.
- [102] J. Fricke, Aerogels and their applications, J. Non-Cryst. Solids, vol. 147, 1992, pp. 356–362.
- [103] N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A.-M.M. Rawashdeh, Nanoengineering Strong Silica Aerogels, *Nano Lett.*, vol. 2, 2002, pp. 957–960.
- [104] S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol–Formaldehyde Aerogels, *Chem. Mater.*, vol. 19, 2007, pp. 6138–6144.
- [105] N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, N. Chandrasekaran, S. Mulik, Z.J. Larimore, H. Lu, G. Churu, J.T. Mang, Multifunctional Polyurea Aerogels from Isocyanates and Water A Structure-Property Case Study, *Chem. Mater.*, vol. 22, 2010, pp. 6692–6710.

- [106] C. Chidambareswarapattar, L. Xu, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Robust monolithic multiscale nanoporous polyimides and conversion to isomorphic carbons, *RSC Adv.*, vol. 3, 2013, pp. 26459–26469.
- [107] N. Leventis, C. Chidambareswarapattar, D.P. Mohite, Z.J. Larimore, H. Lu, C. Sotiriou-Leventis, Multifunctional porous aramids (aerogels) by efficient reaction of carboxylic acids and isocyanates, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, 2011, pp. 11981–11986.
- [108] C. Chidambareswarapattar, P.M. McCarver, H. Luo, H. Lu, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Fractal Multiscale Nanoporous Polyurethanes: Flexible to Extremely Rigid Aerogels from Multifunctional Small Molecules, *Chem. Mater.*, vol. 25, 2013, pp. 3205–3224.
- [109] D.P. Mohite, S. Mahadik-Khanolkar, H. Luo, H. Lu, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Polydicyclopentadiene aerogels grafted with PMMA:
 I Molecular and interparticle crosslinking, *Soft Matter*, vol. 9, 2013, pp. 1516–1530.
- [110] Aerogel.org » Silica Aerogel.
- [111] A. Soleimani Dorcheh, M.H. Abbasi, Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *J. Mater. Process. Technol.*,vol. 199, 2008, pp. 10–26.
- [112] Aspen Aerogels, Inc Prices Initial Public Offering, 2014.
- [113] J.L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E.S. Kang, D.Y. Nadargi, Silica Aerogel: Synthesis and Applications, *J. Nanomater.*, 2010,pp.1–11.
- [114] M. Schmidt, F. Schwertfeger, Applications for silica aerogel products, J. Non-Cryst. Solids, vol. 225, 1998, pp. 364–368.
- [115] A. Venkateswara Rao, N.D. Hegde, H. Hirashima, Absorption and desorption of organic liquids in elastic superhydrophobic silica aerogels, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305, 2007, pp. 124–132.
- [116] Preventing heat escape through insulation called "aerogel," Mars Explor. Rover Mission Mission.
- [117] Down-to-Earth Uses for Space Materials, Aerosp. Corp., 2006.
- [118] W. Funke, Reactive microgels—polymers intermediate in size between single molecules and particles, *Br. Polym. J.*, vol. 21, 1989, pp. 107–115.

- [119] Aerogel.org » Organic and Carbon Aerogels.
- S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, Resorcinol–Formaldehyde Aerogels, in:
 M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel (Eds.), Aerogels Handb., Springer New York, 2011: pp. 215–234.
- [121] R.W. Pekala, C.T. Alviso, J.D. LeMay, Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 125, 1990, pp. 67–75.
- [122] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels, *Adv. Mater.*, vol. 15, 2003, pp. 101–114.
- [123] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, Thermal properties of organic and inorganic aerogels, *J. Mater. Res.*, vol. 9, 1994, pp. 731–738.
- [124] R.L. Tabor, Microporous isocyanate-based polymer compositions and method of preparation, US 5478867 A, 1995.
- [125] S.H. Kim, M.A. Worsley, C.A. Valdez, S.J. Shin, C. Dawedeit, T. Braun, T.F. Baumann, S.A. Letts, S.O. Kucheyev, K.J.J. Wu, J. Biener, J.H. Satcher, A.V. Hamza, Exploration of the versatility of ring opening metathesis polymerization: an approach for gaining access to low density polymeric aerogels, *RSC Adv.*, vol. 2, 2012, pp. 8672–8680.
- [126] A. Bang, C. Buback, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, Flexible Aerogels from Hyperbranched Polyurethanes: Probing the Role of Molecular Rigidity with Poly(Urethane Acrylates) Versus Poly(Urethane Norbornenes), *Chem. Mater.*, vol. 26, 2014, pp. 6979–6993.
- [127] G. Raptopoulos, G.C. Anyfantis, D. Chriti, P. Paraskevopoulou, Synthesis and structural characterization of poly(dicyclopentadiene) gels obtained with a novel ditungsten versus conventional W and Ru mononuclear catalysts, *Inorganica Chim. Acta*, 2016.
- [128] M. Koebel, A. Rigacci, P. Achard, Aerogel-based thermal superinsulation: an overview, J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 63, 2012, pp. 315–339.
- [129] M. English Spoon, "Greener" aerogel technology holds potential for oil and chemical clean-up, 2014.

- [130] M.Carmichael, Weird Stuff That Could Save the World (First Prize for Weird: A bizarre substance, like "frozen smoke," may clean up rivers, run cell phones and power spaceships), Newsweek, 2007.
- [131] M. Nuckols, J. Henkener, J. Chao, C. Shaffer, M. Swiergosz, Manned Evaluation of a Prototype Cold Water Diving Garment Using Superinsulation Aerogel Materials, 2006, pp. 27–34.
- [132] I. Smirnova, S. Suttiruengwong, W. Arlt, Feasibility study of hydrophilic and hydrophobic silica aerogels as drug delivery systems, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 350, 2004, pp. 54–60.
- [133] J.D. Roberts, Nuclear Magnetic Resonance: Applications to Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc, 1959.
- [134] P.R Griffiths Wiley: Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition, James A De Haseth, James D Winefordner, 2007.
- [135] The Infracord® Double Beam Spectrophotometer, *Chem. Eng. News Arch.*, vol. 35, 1957, p. 74.
- [136] F.M. Mirabella, Internal Reflection Spectroscopy: Theory and Applications, 1 edition, CRC Press, New York, 1992.
- [137] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer, 2013.
- [138] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop, Z. Für Phys., vol. 109, 1938, pp. 553–572.
- [139] C.W. Oatley, W.C. Nixon, R.F.W. Pease, Scanning Electron Microscopy, in: L. Marton (Ed.), Adv. Electron. Electron Phys., Academic Press, 1966, pp. 181–247.
- [140] D. McMullan, An improved scanning electron microscope for opaque specimens, J. Inst. Electr. Eng., 1953, pp. 230–231.
- [141] V.K.Zworykin, J.Hillier, R.L.Snyder, A scanning electron microscope, ASTM Bull., vol. 117, 1942, pp. 15–23.
- [142] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis A review, *Analyst*, vol. 88, 1963, pp. 906–924.

- [143] O.D. Sparkman, Mass spectrometry desk reference, Global View Pub., Pittsburgh, Pa., 2000.
- [144] L.A. McDonnell, R.M.A. Heeren, Imaging mass spectrometry, Mass Spectrom. Rev., vol. 26, 2007, pp. 606–643.
- [145] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 211, 1999, pp. 39–44.
- [146] J.M. Birmingham, Dicyclopentadiene cracking process, US 5877366 A, 1999.
- [147] Z. Cai, B. Shen, W. Liu, Z. Xin, H. Ling, Liquid-Phase Cracking of Dicyclopentadiene by Reactive Distillation, *Energy Fuels*, vol. 23, 2009, pp. 4077–4081.
- [148] Robert Bruce Moffett, Cyclopentadiene And 3-Chlorocyclopentene, Org. Synth., vol. 32, 1952, p. 41.
- [149] P. Vayre, Docteur Jacques Arsène d'Arsonval (1851-1940): De la biophysique à l'Académie de chirurgie, *E-Mém. Académie Natl. Chir.*, vol. 6, 2007, pp. 62–67.
- [150] Fundamentals of Pharmaceutical Freeze Drying, GEA Eng. Better World.
- [151] B.L. Garrett, An In-depth look at the freeze drying process and its origins, 2012.
- [152] J. Barley, Freeze Drying / Lyophilization Information: Basic Principles, 2012.
- [153] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, H. Fessi, Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 58, 2006, pp. 1688–1713.
- [154] J.D. Mellor, Fundamentals of freeze-drying, 1978.
- [155] M. Bouchaour, N. Diaf, N-E. Chabane-Sari, M. Benosman, L. Merad, A. Ould-Abbas, The Role of Supercritical CO2 in the Drying of Porous Silicon, *Rev Energ Ren ICPWE*, 2003, pp. 99–102.

- [156] C.A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova, Supercritical drying of aerogels using CO2: Effect of extraction time on the end material textural properties, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 66, 2012, pp. 297–306.
- [157] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Carbon*, vol. 35, 1997, pp. 791–796.
- [158] H. Ni, H.A. Nash, J.G. Worden, M.D. Soucek, Effect of catalysts on the reaction of an aliphatic isocyanate and water, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 40, 2002, pp. 1677–1688.
- [159] R.P. Houghton, A.W. Mulvaney, Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation, *J. Organomet. Chem.*, vol. 518, 1996, pp. 21–27.
- [160] S.C. Glander, U. Frenzel, O. Nuyken, W.C. Schattenmann, W.A. Herrmann, Synthesis of polymers with a controlled molecular weight via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with a ruthenium-based catalyst, *Des. Monomers Polym.*, vol. 2, 1999, pp. 69–77.