



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Ανάπτυξη μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών για
εφαρμογές σε αισθητήρες χωρητικότητας.**

**ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΑ Α. ΣΠΗΛΙΩΤΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ
ΜΑΡΤΙΟΣ 2017**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Ανάπτυξη μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών για εφαρμογές σε αισθητήρες χωρητικότητας.

ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΑ Α. ΣΠΗΛΙΩΤΗ

A.M.: 151009

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Χατζηχρηστίδη Μαργαρίτα ,
Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιατρού Ερμόλαος

Καθηγητής, ΕΚΠΑ

Σανοπούλου Μερóπη

Ερευνήτρια Α', Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος

Χατζηχρηστίδη Μαργαρίτα

Επίκουρη Καθηγήτρια, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 15/03/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μία από τις εφαρμογές των πολυμερών είναι η χρήση τους ως αισθητήρια υμένα σε χημικούς αισθητήρες αερίων, για την ανίχνευση οργανικών πτητικών ουσιών και υγρασίας. Ωστόσο, κατά την λειτουργία τους σε πραγματικά, σύνθετα αέρια περιβάλλοντα, έχουν χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς μίγματα οργανικών ατμών ή/και παρουσία υγρασίας. Μια μέθοδος για την αύξηση της εκλεκτικότητας στην ρόφηση συγκεκριμένου αερίου αναλύτη είναι η «αποτύπωση» του μορίου του αναλύτη στην μήτρα του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό, ώστε το υμένιο που θα εναποτεθεί στον αισθητήρα να διαθέτει μια μόνιμη «μνήμη» για το συγκεκριμένο μόριο. Για την σταθεροποίηση των θέσεων αποτύπωσης, το τελικό πολυμερές είναι δικτυωμένο.

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η σύνθεση μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς στυρενίου-διβινυλοβενζολίου με μοριακή αποτύπωση του μορίου του οξικού αιθυλεστέρα, με βάση την μέθοδο των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών. Συντέθηκαν διάφορες αναλογίες και τα δικτυωμένα πολυμερή μετά την απομάκρυνση του εστέρα χαρακτηρίστηκαν (i) ως προς την ροφητική τους ικανότητα και (ii) ως προς την μορφολογία τους με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Με βάση τα αποτελέσματα για το πολυμερές που επιλέχθηκε, προσδιορίστηκε η σκελετική πυκνότητα και ελέγχθηκε η πιθανή ύπαρξη πορώδους στη δομή του με ποροσιμετρία N_2 . Στη συνέχεια, παρασκευαστήκαν διαλύματα εμπορικού πολυστυρενίου με διάφορες συγκεντρώσεις κόκκων του δικτυωμένου πολυμερούς και εξετάστηκαν ως προς την διασπορά των κόκκων σε οπτικό μικροσκόπιο. Η καταλληλότερη συγκέντρωση εναποτέθηκε σε χημειοπυκνωτές και ελέγχθηκε ως προς τις αποκρίσεις αερίου οξικού αιθυλεστέρα και υγρασία.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ριζικός πολυμερισμός, χημικοί αισθητήρες, μη ομοιοπολική προσέγγιση, στυρένιο, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

ABSTRACT

One of the applications of the polymers is their use as sensing films in chemical gas sensors to detect volatile organic substances and moisture. However during operation in real, complex gaseous environments having low selectivity to mixtures of organic vapors and / or presence of moisture. A process for increasing the selectivity of the sorption of this gas analyzer is the "mapping" of the analyte molecule in the polymer matrix during the polymerization, so that the film which, will be deposited on the sensor has a permanent "memory" for that particular molecule. To stabilize the stent posts, the final polymer must be cross-linked, and the polymerization is carried out in the presence of the molecule, which will be imprinted, and then removed from the crosslinked polymer.

In this work we attempted synthesis of molecularly imprinted polymers of styrene-divinylbenzene with molecular imprinting of the ethyl acetate molecule, based on the method of non-covalent interactions between the template and the functional monomers. After synthesizing various analogs of cross-linked polymers and after the ester removal they were characterized as to their (i) sorption capacity and (ii) morphology by SEM Based on the results, the skeletal density and the possible presence of porosity of the selected polymer, were determined by He pycnometry and N₂ porosimetry, respectively. Then, various concentrations of the reticulated polymer granules were dispersed in commercial polystyrene solutions and examined in an optical microscope. The most suitable concentration was deposited on chemocapacitive gas sensors and tested for responses to gaseous ethyl acetate and moisture.

SUBJECT AREA: Molecular imprinted polymers

KEYWORDS: radical polymerization, chemical gas sensors, non-covalent approach, styrene, Scanning Electron Microscopy

Στους ανθρώπους που είναι δίπλα μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Την άμεση καθοδήγηση κατά την εκπόνηση και την συγγραφή της διπλωματικής εργασίας είχαν η Ερευνήτρια Α' Μ. Σανοπούλου και η Ερευνήτρια Α' Κ. Παπαδοκωστάκη του Εργαστηρίου Μελέτης Φαινομένων Μεταφοράς Ύλης του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και ο Ερευνητής Α' Ι. Ράπτης του Εργαστηρίου Αισθητήρων του ίδιου Ινστιτούτου προς τους οποίους επιθυμώ να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες.

Για τα πειράματα Ηλεκτρονικής Φασματοσκοπίας Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο S.E.M. του INN, όπου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Σκουλίδου Χριστίνα για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Για τις μετρήσεις των αισθητήρων, οι οποίες διεξάχθηκαν στο INN, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μποτσιαάλα Αθανάσιο, για την πολύτιμη βοήθεια του. Τέλος, για τα πειράματα πυκνομετρίας και ποροσιμετρίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Σαπαλίδη Αντρέα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	19
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	21
1.1 Εισαγωγή	21
1.2 Μηχανισμός πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες	21
1.3 Κινητική πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες	24
1.4 Συμπολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες	25
1.4.1 Συμπολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες	27
1.4.2 Λόγοι δραστικότητας	29
1.5 Πολυμερισμός δικτύωσης	30
1.5.1 Πολυμερή τύπου τζελ, μακροσκοπικά πολυμερή και μικροπηκτώματα σε μορφή σκόνης	31
1.5.2 Κινητική του πολυμερισμού	33
1.5.3 Λόγοι δραστικότητας για τον συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου	34
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	35
2.1 Κατηγορίες των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	36
2.1.1 Ομοιοπολική προσέγγιση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	37
2.1.2 Μη ομοιοπολική προσέγγιση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	38
2.2 Σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	39
2.2.1 Απαρχητής	39
2.2.2 Πρότυπο	40
2.2.3 Λειτουργικά μονομερή	41

2.2.4	Μόρια δικτύωσης (Cross-linkers)	43
2.2.5	Διαλύτης (πορογόνο)	44
2.2.6	Συνθήκες πολυμερισμού	45
2.2.7	Χαρακτηρισμός μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	46
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	47
3.1	Αρχή Λειτουργίας	47
3.2	Εφαρμογές	49
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	52
4.1	Υλικά	52
4.2	Πορεία πολυμερισμού	56
4.3	Παρασκευή διαλύματος πολυστυρενίου	56
4.4	Παρασκευή διαλύματος πολυστυρενίου με διασπορά κόκκων δικτυωμένου πολυμερούς	57
4.5	Τεχνικές και όργανα	57
4.5.1	Ρόφηση σε οξικό αιθυλεστέρα	57
4.5.2	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)	58
4.5.3	Πυκνομετρία	59
4.5.4	Ποροσιμετρία αζώτου	59
4.5.4.1	Προσρόφηση σε στερεή επιφάνεια - Εξίσωση Langmuir για μονοστοιβάδα	61
4.5.4.2	Εξίσωση BET	62
4.5.5	Μετρήσεις αισθητήρων	62
4.5.5.1	Διάταξη αξιολόγησης αισθητήρων χωρητικότητας	62
4.5.5.2	Πειραματική διαδικασία	64
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	66

5.1	Σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών	66
5.2	Πειράματα διόγκωσης σε οξικό αιθυλεστέρα.....	67
5.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM) 70	
5.4	Πυκνομετρία ηλίου (He)	75
5.5	Ποροσιμετρία αζώτου (N ₂)	78
5.6	Οπτικό μικροσκόπιο.....	81
5.7	Μετρήσεις χημικών αισθητήρων	84
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
7.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	95
8.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	96
9.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Διάγραμμα ψευδοφάσεων που απεικονίζονται τρεις διαφορετικές περιοχές δικτύωσης.	32
Σχήμα 2: Ισόθερμη προσροφήσεως αζώτου σε δείγμα 2-3-10 στους 77 Κ. ..	79
Σχήμα 3: Επεξεργασία αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας N ₂ για την περιοχή πιέσεων $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$	79
Σχήμα 4: Μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει του χρόνου, $C = f(t)$, όπου με πορτοκαλί χρώμα απεικονίζεται ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP 25% w/w και με μπλε χρώμα το καθαρό PS κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων. Οι αισθητήρες εκτίθενται αρχικά σε N ₂ , κατόπιν σε διαδοχικές συγκεντρώσεις ατμών EtOAc (12000, 9000, 6000 και 3000 ppm) και τέλος, μετά από ξήρανση με N ₂ σε διαδοχικές συγκεντρώσεις υγρασίας (40, 35, 30, 25, 20 και 10 %RH).....	84
Σχήμα 5: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP συναρτήσει του χρόνου, $DC/C_0 = f(t)$, κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.	85
Σχήμα 6: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο καθαρό PS συναρτήσει του χρόνου, $DC/C_0 = f(t)$, κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.....	86
Σχήμα 7: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με υμένιο PS-MIP συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας, $DC/C_0 = f(C)$, όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.	87
Σχήμα 8: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με υμένιο καθαρό PS συναρτήσει της συγκέντρωσης της υγρασίας, $DC/C_0 = f(C)$, όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.	87
Σχήμα 9: Μεταβολή της χωρητικότητας των αισθητήρων συναρτήσει του χρόνου, $C = f(t)$, κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων, όπου με πορτοκαλί χρώμα απεικονίζεται ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS-MIP και με μπλε χρώμα το καθαρό PS. Οι αισθητήρες εκτίθενται αρχικά σε N ₂ , κατόπιν σε διαδοχικές συγκεντρώσεις ατμών EtOAc (24000, 12000, 9000, 6000 και 3000 ppm), κατόπιν, μετά από ξήρανση με N ₂ σε διαδοχικές συγκεντρώσεις υγρασίας (40, 35, 30, 25, 20 και 10 %RH) και τέλος σε 30% RH, μίγματα εστέρα-υγρασία.	88

Σχήμα 10: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει του χρόνου, $DC/C_0 = f(t)$, για τον αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.89

Σχήμα 11: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο PS-MIP συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας, $DC/C_0 = f(C)$, όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Διάφορες δομές πολυμερών: γραμμικά, διακλαδισμένα και δικτυωμένα πολυμερή.....	31
Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της ομοιοπολικής και μη-ομοιοπολικής μοριακής αποτύπωσης.....	37
Εικόνα 3: Παραδείγματα μορίων απαρχητών ριζικού πολυμερισμού.....	40
Εικόνα 4: Λειτουργικά μονομερή που χρησιμοποιούνται στην μη ομοιοπολική προσέγγιση	43
Εικόνα 5: Μόρια δικτύωσης στην μη ομοιοπολική προσέγγιση.....	44
Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση πλάγιας όψης και κάτοψης ενός αισθητήρα χωρητικότητας αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων με πολυμερικό υμένιο ως αισθητήριο υλικό. E1 και E2 αναφέρονται στα δύο ηλεκτρόδια και ΔC στη μεταβολή χωρητικότητας λόγω ρόφησης μορίων του αναλύτη στο πολυμερές.	47
Εικόνα 7: Συντακτικός τύπος στυρενίου	52
Εικόνα 8: Συντακτικός τύπος διβινυλοβενζολίου	53
Εικόνα 9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	58
Εικόνα 10: Ποροσίμετρο αερίων Autosorb-1.....	60
Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη αξιολόγηση αισθητήρων χωρητικότητας....	63
Εικόνα 12: Φωτογραφία SEM μεμβράνης εμπορικού πολυστυρενίου (PS), όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.....	71
Εικόνα 13: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-0 μετά την ρόφηση σε διαλύτη και ξήρανση, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.	71
Εικόνα 14: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10 πριν τη ρόφηση σε διαλύτη, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.....	72
Εικόνα 15: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10 μετά τη ρόφηση σε διαλύτη και ξήρανση, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.	72
Εικόνα 16: Φωτογραφία SEM μεμβράνης εμπορικού πολυστυρενίου (PS), όπου απεικονίζεται η τομή.....	73
Εικόνα 17: Φωτογραφία S.E.M. St-DVB-EtOAc 2-3-0, όπου απεικονίζεται η τομή.....	73
Εικόνα 18: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-18, όπου απεικονίζεται η τομή.....	74
Εικόνα 19: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10, όπου απεικονίζεται η τομή.....	74
Εικόνα 20: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 45% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.....	81

Εικόνα 21: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 35% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.	81
Εικόνα 22: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 25% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.	82
Εικόνα 23: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ καθαρού πολυστυρενίου πάνω στον αισθητήρα. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.	82
Εικόνα 24: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP 25% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.	83
Εικόνα 25: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP 35% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.	83

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το στυρένιο.....	53
Πίνακας 2: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το διβίνυλοβενζόλιο.....	54
Πίνακας 3: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το πολυστυρένιο.	55
Πίνακας 4: Πρωτόκολλο μέτρησης των αισθητήρων	64
Πίνακας 5: Σύσταση δειγμάτων πολυμερισμού St-DVB-EtOAc.....	66
Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-0.....	68
Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-18.....	68
Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-10.....	69
Πίνακας 9: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για την κενή κυψελίδα.	76
Πίνακας 10: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για το δείγμα St-DVB-EtOAc 2-3-10.	76
Πίνακας 11: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για το δείγμα St-DVB-EtOAc 2-3-0.	77
Πίνακας 12: Αποτελέσματα πυκνομετρίας ηλίου.	78
Πίνακας 13: Ευαισθησία αισθητήρων (S) για την πρώτη σειρά μετρήσεων..	91
Πίνακας 14: Ευαισθησία αισθητήρα (S) για την δεύτερη σειρά μετρήσεων. .	91

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μελέτης Φαινομένων Μεταφοράς Ύλης του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της». Την επίβλεψη της εργασίας την είχε η Επίκουρη Καθηγήτρια του Πανεπιστημίου Αθηνών κ. Μ. Χατζηχρηστίδη.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

1.1 Εισαγωγή

Ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών [1-3] είναι μια από τις πιο σημαντικές συνθετικές μεθόδους για την μετατροπή ενός μονομερούς σε πολυμερές και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή μεγάλου αριθμού πλαστικών και όχι μόνο. Τα περισσότερα βινυλικά μονομερή, όπως το αιθυλένιο, το στυρένιο και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας μπορούν να πολυμεριστούν πολύ αποτελεσματικά δίνοντας εξαιρετικές αποδόσεις. Επίσης, πραγματοποιείται υπό ήπιες συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση), σε διάλυμα ή κύρια μάζα και είναι πολύ ανεκτικός σε λειτουργικές ομάδες των μονομερών και τυχόν ακαθαρσίες στο σύστημα (π.χ. νερό). Για τους παραπάνω λόγους και επειδή τα βινυλικά μονομερή είναι εμπορικά διαθέσιμα σε χαμηλές τιμές ο ελεύθερος ριζικός πολυμερισμός είναι η πιο συχνή μέθοδος που εφαρμόζεται και για τη δημιουργία πολυμερών μοριακής αποτύπωσης.

1.2 Μηχανισμός πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

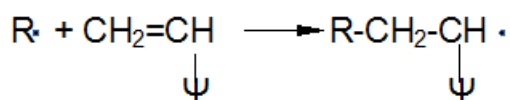
Ο μηχανισμός του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών[4] αποτελείται από τρία στάδια:

- 1) Έναρξη
- 2) Διάδοση
- 3) Τερματισμός

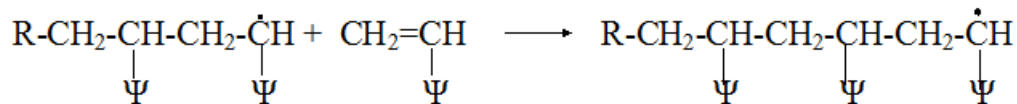
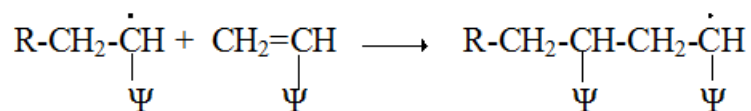
Πρώτα από όλα, σε έναν κλασικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών ο ρυθμός ανάπτυξης των πολυμερικών αλυσίδων κατά την διάδοση είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερος από αυτόν κατά την έναρξη. Δεύτερον, οι ενεργές ρίζες είναι ενεργές καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι ανά πάσα στιγμή μέσα στο διάλυμα υπάρχει μέρος του

μονομερούς που δεν έχει αντιδράσει, απαρχητής, αναπτυσσόμενες αλυσίδες και υψηλού μοριακού βάρους πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες έχουν τερματιστεί.

Στο στάδιο της έναρξης χρησιμοποιούνται χημικές ενώσεις που παράγουν ελεύθερες ρίζες, με επίδραση θερμότητας ή φωτός, οι οποίες ονομάζονται “απαρχητής”. Τέτοιες ενώσεις είναι κυρίως τα οργανικά υπεροξειδία (οργανικές ενώσεις με ομάδα -O-O-), οι αζωενώσεις, όπως το αζω-διϊσοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) και τα υπερθειικά Συνήθως, χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες συγκριτικά με το μονομερές. Ο ρυθμός και ο τρόπος με τον οποίο διασπάται ένας απαρχητής σε ρίζες μπορεί να ελεγχθεί με ποικίλους τρόπους, δηλαδή με τη θερμοκρασία, το φως ή με χημικά/ηλεκτροχημικά μέσα, ανάλογα με τη χημική φύση τους. Για παράδειγμα, το αζω-διισοβουτύλιο νιτρίλιο (AIBN) μπορεί εύκολα να διασπαστεί με τη βοήθεια είτε υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) είτε με αύξηση της θερμοκρασίας και να δώσει σταθερές ρίζες, ικανές να εκκινήσουν πολυμερισμό πολλών βινυλικών μονομερών.



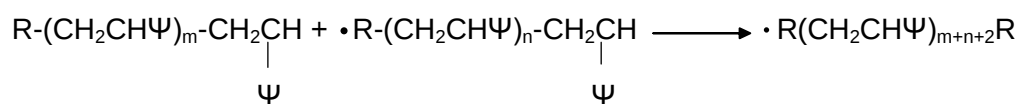
Στη συνέχεια, στο στάδιο διάδοσης, [5] σε κάθε βήμα το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρονιακό νέφος του π-δεσμού ενός άλλου μονομερούς. Ο διπλός δεσμός του μονομερούς ανοίγει ομολυτικά. Ένα από τα π-ηλεκτρόνια του μονομερούς ενώνεται με το ελεύθερο $e^\cdot$ της προηγούμενης δομικής μονάδας σχηματίζοντας σ-δεσμό και αυξάνοντας έτσι την αλυσίδα. Η μια άκρη της αλυσίδας διατηρεί ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, με το οποίο μπορεί να ενωθεί ένα άλλο μόριο μονομερούς κατά το στάδιο της διάδοσης.



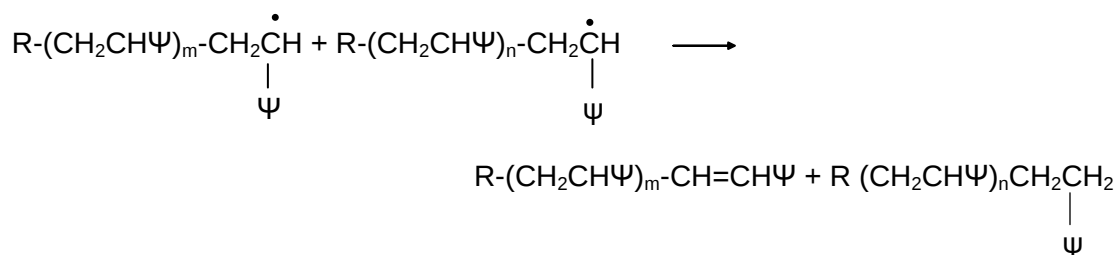
Κ.Ο.Κ.

Η αντίδραση ολοκληρώνεται στο στάδιο τερματισμού όταν το ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο άκρο της αλυσίδας, αντιδράσει με μια άλλη μακρόριζα (τερματισμός συνένωσης) ή όταν η μακρόριζα διαθέτει ένα υδρογόνο της σε μία άλλη μακρόριζα, αποκτώντας έτσι η πρώτη ένα διπλό δεσμό ανθράκων στην άκρη της αλυσίδας και η δεύτερη γίνεται κορεσμένη μακρομοριακή αλυσίδα (τερματισμός με ανακατανομή). [6]

Τερματισμός με συνένωση:



Τερματισμός με ανακατανομή:



Αφού οι ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μοριακό βάρος και την δομή τους, καθίσταται αναγκαίο να ελέγχονται οι συνθήκες, ώστε κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, να επιλέγονται οι καταλληλότερες κάθε φορά.

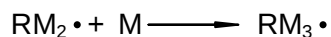
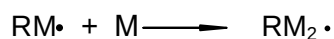
1.3 Κινητική πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

Εξετάζοντας την κινητική του ριζικού πολυμερισμού μπορούμε να διαπιστώσουμε την επίδραση του μονομερούς και του απαρχητή στην ταχύτητα πολυμερισμού. Τα τρία λοιπόν στάδια που ακολουθεί η αντίδραση πολυμερισμού περιλαμβάνουν τις εξής γενικές αντιδράσεις:

Στάδιο έναρξης: Κατά τη φάση αυτή έχουμε μετατροπή του μονομερούς M σε ελεύθερη ρίζα M από τον απαρχητή I. Οι ελεύθερες ρίζες προκύπτουν από την διάσπαση ενός ππ-δεσμού.(αντίδραση 2)



Στάδιο διάδοσης: Κατά τη φάση αυτή έχουμε τη δημιουργία των αλυσίδων με προσθήκη μονομερών στοιχείων πάνω στα ενεργά κέντρα του προϊόντος της αντίδρασης (κάθε φορά)



.....

.....



Στάδιο τερματισμού:



Αν υποθέσουμε ότι οι αντιδράσεις τερματισμού είναι κινητικά ισοδύναμες και ($k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$) τότε:



Για να προκύψει λοιπόν απλή εξίσωση ταχύτητας πολυμερισμού, θα πρέπει να ισχύουν οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- η ταχύτητα σχηματισμού ελευθέρων ριζών να είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους
- η δραστηριότητα των μακροριζών, ανεξάρτητη από το μήκος τους
- η ταχύτητα πολυμερισμού να είναι ίση με την ταχύτητα διάδοσης
- η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών να είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους
- ($d[M]/dt = 0$)

Με βάση λοιπόν αυτά προκύπτει ότι

$$R_i = R_d \quad \text{ή} \quad R_i = 2k_d f[I] \quad \text{και} \quad R_i = R_t \quad \text{ή} \quad 2k_d f[I] = 2k_t[M^\bullet]^2$$

Έτσι: $[M^\bullet] = (k_d f/k_t)^{1/2} * [I]^{1/2}$ και με αντικατάσταση στην (3) δίνει

$$R_p = (k_p^2 k_d f/k_t)^{1/2} * [M] * [I]^{1/2}$$

Παρατηρούμε έτσι ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση του μονομερούς και την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης του απαρχητή. [2]

1.4 Συμπολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

Ο συμπολυμερισμός ελευθέρων ριζών αναφέρεται στη σύνθεση των πολυμερών που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες δομικές μονάδες συνδεδεμένες μεταξύ τους με διάφορους τρόπους.

Ο συμπολυμερισμός έχει μεγάλη βιομηχανική σημασία, αφού μέσω αυτού μπορούμε να κατασκευάσουμε πολυμερικά προϊόντα με προκαθορισμένες ιδιότητες. Επίσης, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη δομή της πολυμερικής αλυσίδας και να ρυθμιστούν κατάλληλα οι ενδομοριακές και διαμοριακές δυνάμεις, έτσι ώστε το σημείο τήξεως, η θερμοκρασία της υάλου, η κρυσταλλικότητα, η ελαστικότητα, η διαπερατότητα και η χημική δραστηριότητα να βρίσκονται εντός συγκεκριμένων ορίων. Ο συμπολυμερισμός ελευθέρων ριζών επιτρέπει τη σύνθεση ενός θεωρητικά άπειρου αριθμού διαφορετικών προϊόντων ανάλογα με τη φύση και τη σύσταση των δύο μονομερών στο συμπολυμερές. Καθώς τα συμπολυμερή αποτελούνται από δύο δομικές μονάδες γίνεται φανερό πως μια αλυσίδα συμπολυμερούς μπορεί να παρουσιάζει μεγάλο αριθμό δομών, οι οποίες να διαφέρουν μεταξύ τους στη σειρά (ακολουθία) των μονομερών που την αποτελούν.

Ανάλογα λοιπόν με τον τρόπο που συνδέονται τα διάφορα μονομερή μεταξύ τους στην πολυμερική αλυσίδα, διακρίνονται στις εξής κατηγορίες [7]:

- Τυχαία (random) ή Στατιστικά (statistical) συμπολυμερή, στα οποία η επανάληψη των δομικών μονάδων Α και Β είναι τυχαία ή ακολουθεί κάποιο στατιστικό κανόνα, αντίστοιχα.

~~~~~AABBBBABBAABAAAABB~~~~~

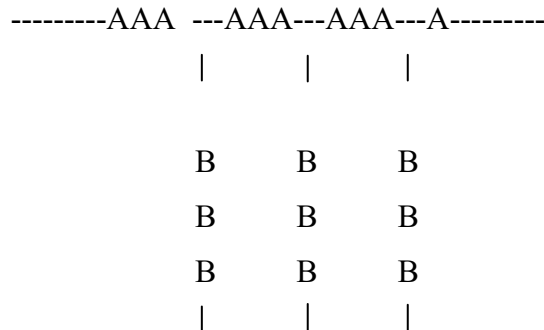
- Εναλλασσόμενα (alternating) συμπολυμερή, στα οποία τα Α και Β εναλλάσσονται.

~~~~~ABABABABABABABAB~~~~~

- Κατά συστάδες (block) συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από δύο, τρεις ή και περισσότερες συστάδες δομικών μονάδων.

~~~~~AAAAAAABBBBBBBBBB~~~~~

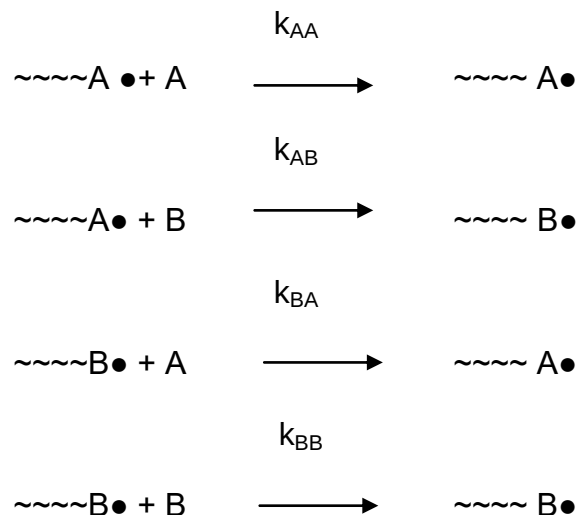
- Εμβολιασμένα (graft) συμπολυμερή, στα οποία η κύρια αλυσίδα αποτελείται από μία δομική μονάδα και οι πλευρικές από μία άλλη δομική μονάδα.



#### 1.4.1 Συμπολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

Τα βασικά χαρακτηριστικά της ανάλυσης ενός συμπολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες ισχύουν για κάθε αλυσωτό συμπολυμερισμό. [8] Το πρώτο ζητούμενο είναι η σχέση μεταξύ της σύστασης του αντιδρώντος μείγματος και της σύστασης του παραγόμενου συμπολυμερούς.

Για το συμπολυμερισμό δύο μονομερών A και B, οι αντιδράσεις προόδου είναι οι ακόλουθες:



Όπου,  $k_{AA}$  και  $k_{BB}$  είναι οι σταθερές των ταχυτήτων αυτοδιάδοσης (ομοπολυμερισμού) και  $k_{AB}$  και  $k_{BA}$  οι αντίστοιχες σταθερές για τις αντιδράσεις ετεροδιάδοσης.

### Εξίσωση συμπολυμερισμού:

Για την εξαγωγή της εξίσωσης συμπολυμερισμού γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

- Για μικρό χρονικό διάστημα μετά την έναρξη της αντίδρασης ισχύει μια ψευδομόνιμη κατάσταση, όπου ο ρυθμός παραγωγής του κάθε είδους ρίζας είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσής της, δηλαδή:

$$\left\{ \frac{\partial [A\bullet]}{\partial t} \right\}_{[A][B]} = \left\{ \frac{\partial [B\bullet]}{\partial t} \right\}_{[A][B]} = 0 \quad (1)$$

Για τη συνθήκη αυτή δεν πρέπει να θεωρηθεί ότι όλες οι συγκεντρώσεις είναι σταθερές σε όλη την πορεία της αντίδρασης. Στην πραγματικότητα οι συγκεντρώσεις αυτές αλλάζουν συνεχώς, λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης των αντίστοιχων μονομερών.

- Η δραστηριότητα μιας αυξανόμενης αλυσίδας καθορίζεται μόνο από την τελευταία μονάδα του μονομερούς που προστέθηκε στην αλυσίδα. Η δραστηριότητα αυτή είναι ανεξάρτητη του μήκους της.
- Οι παραπάνω τέσσερις αντιδράσεις προόδου είναι οι κύριες αντιδράσεις, κατά τις οποίες κυρίως καταναλώνονται τα μονομερή.

Με βάση τις υποθέσεις αυτές μπορούμε να γράψουμε για τα ισοζύγια μάζας των μονομερών A και B τις ακόλουθες εξισώσεις:

- 1) Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς A:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{AA} [A\bullet][B] + k_{BA} [B\bullet][A] \quad (2)$$

- 2) Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{BB} [B\bullet][A] + k_{AB} [A\bullet][B] \quad (3)$$

3) Ρυθμός παραγωγής ριζών (πρώτη υπόθεση, εξίσωση 1)

$$\frac{d[A\bullet]}{dt} = + k_{BA} [B\bullet][A] - k_{AB} [A\bullet][B] = 0 \quad \text{ή} \quad \frac{[A\bullet]}{[B\bullet]} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]} \quad (4)$$

Οι λόγοι δραστηριότητας ή οι σχετικές δραστηριότητες ορίζονται ως εξής:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad , \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (5)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις (2) και (3) και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4) παίρνουμε:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{r_A [A] + [B]}{r_B [B] + [A]} \right\} \quad (6)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση συμπολυμερισμού. [9]

#### 1.4.2 Λόγοι δραστηριότητας

Η σύσταση του συμπολυμερούς εξαρτάται από την αναλογία του μίγματος των μονομερών, αλλά και από τη διαφορετική δραστηριότητα των μονομερών. Στα πρώτα στάδια συμπολυμερισμού, το πιο δραστικό μονομερές είναι εκείνο που ενσωματώνεται περισσότερο στη μακρομοριακή αλυσίδα του συμπολυμερούς. Έτσι το συμπολυμερές παράγεται κάθε φορά με διαφορετική σύσταση ανάλογα με την αναλογία των μονομερών, ενώ η τροφοδοτούμενη σύσταση των μονομερών έχει την δυνατότητα να αλλάζει συνεχώς από την αρχή ως το τέλος της αντίδρασης. Προκύπτει λοιπόν, στην θεωρία του συμπολυμερισμού, ένα πρόβλημα που αφορά στην πρόβλεψη της σύστασης του τελικού προϊόντος.

Απάντηση σε αυτό το πρόβλημα δίνεται μέσω της κινητικής της αντίδρασης. Τα προϊόντα του συμπολυμερισμού καθορίζονται κυρίως κινητικά, άρα οι στιγμιαίες συνθέσεις του συμπολυμερούς προβλέπονται από μία ομάδα διαφορετικών εξισώσεων, που περιγράφουν τον τρόπο κατανάλωσης των μονομερών. Είναι φανερό πως η ανάπτυξη τέτοιων εξισώσεων απαιτεί κατάλληλο κινητικό μοντέλο για τη διαδικασία που ακολουθεί ο συμπολυμερισμός. Τα πιο πολλά κινητικά μοντέλα που υπάρχουν αναφέρονται στο συμπολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες. [10,11]

Οι «παράμετροι συμπολυμερισμού» ή «λόγοι δραστικότητας» ορίζονται ως λόγοι σταθερών ταχύτητας:

$$r_1 = k_{AA}/k_{AB} \quad \text{και} \quad r_2 = k_{BB}/k_{AB}$$

Ακόμα, είναι γνωστό ότι όσο μεγαλύτερος ο λόγος δραστικότητας ενός μονομερούς, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η αναλογία του μονομερούς αυτού στην αυξανόμενη αλυσίδα κατά τα πρώτα στάδια του συμπολυμερισμού. Δηλαδή, οι λόγοι δραστικότητας εξαρτώνται από την πιθανότητα προσθήκης. Ο υπολογισμός των λόγων δραστικότητας καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό της δομής των πολυμερών.

### 1.5 Πολυμερισμός δικτύωσης

Οι πολυμερισμοί, οι οποίοι αναφέρθηκαν πιο πάνω έχουν το χαρακτηριστικό ότι το στάδιο της διάδοσης αποτελείται από τον πολυμερισμό μονομερών με μόνο μια βινυλική ομάδα. Γι' αυτό το λόγο ονομάζονται μόνο-λειτουργικά μονομερή και συνήθως δίνουν γραμμικά μακρομόρια, τα οποία είναι διαλυτά σε συμβατικούς χημικά διαλύτες.

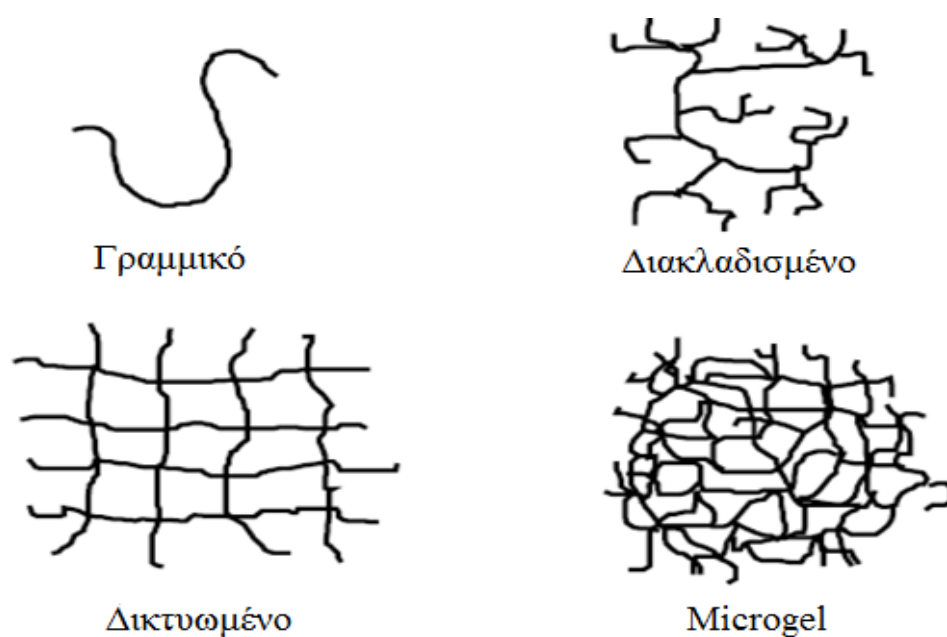
Από την άλλη πλευρά όταν πολυμεριστούν πολυ-λειτουργικά μονομερή – μονομερή με δύο ή περισσότερες βινυλικές ομάδες- είτε μεταξύ τους, είτε σε συνδυασμό με κάποιο άλλο μονομερές ή μονομερή, τότε το αποτέλεσμα, το οποίο προκύπτει από τον πολυμερισμό είναι πολύ διαφορετικό και επιτρέπει τον σχηματισμό πολλών μη γραμμικών δομών. Αυτά τα συμπολυμερή μπορεί να είναι διαλυτά ή μη διαλυτά και ταξινομούνται ως διακλαδισμένα μακρομόρια, μικροπηκτώματα και μακροσκοπικά δίκτυα. [12] Τα πολυ-λειτουργικά μονομερή είναι ευρέως γνωστά ως μόρια δικτύωσης, και οδηγούν στην χημική ένωση δύο ή περισσότερων γραμμικών πολυμερών. Διακλαδισμένα πολυμερή, μικροπηκτώματα και μακροσκοπικά δικτυωμένα πολυμερή είναι δυνατόν να παρασκευάσουν εύκολα με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και για την σύνθεση μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα του Mosbach [13-15], έχει παρουσιάσει διάφορα παραδείγματα μοριακά αποτυπωμένων

πολυμερών, τα οποία παρασκευάζονται από διαφορετικά λειτουργικά μονομερή (π.χ. μεθακρυλικό οξύ (MAA) και ακρυλαμίδιο (AM)) με μόρια δικτύωσης (π.χ. διμεθακρυλικός εστέρας της αιθυλενογλυκόλης (EDMA)) εντός πορογόνων διαλυτών όπως χλωροφόρμιο, τολουόλιο, τετραϋδροφουράνιο και ακετονιτρίλιο.

### 1.5.1 Πολυμερή τύπου τζελ, μακροσκοπικά πολυμερή και μικροπηκτώματα σε μορφή σκόνης

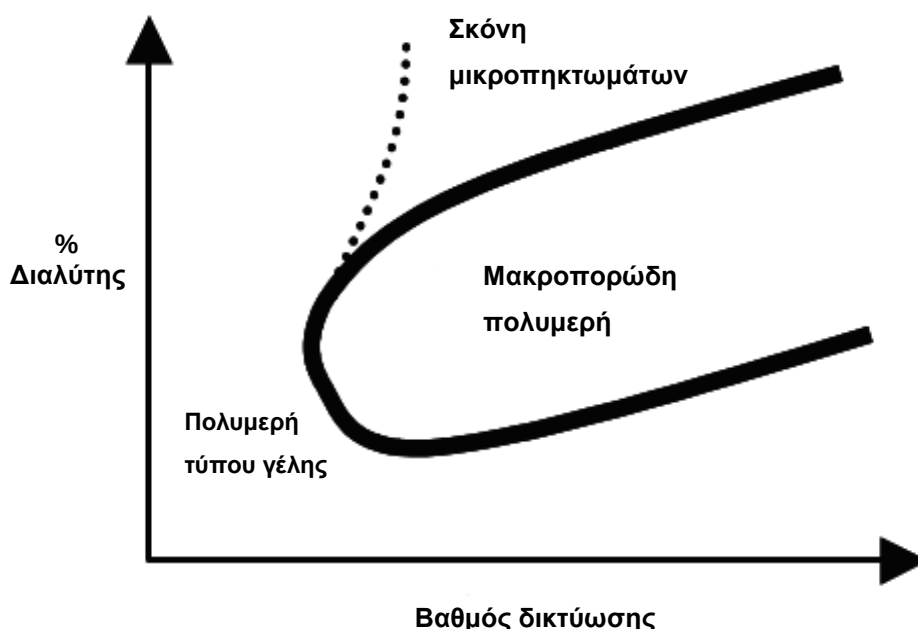
Σε έναν πολυμερισμό, κατά τον οποίο παίρνουν μέρος ένα μόνο-λειτουργικό και ένα πολύ-λειτουργικό μονομερές, δύο από τις πιο σημαντικές πειραματικές παραμέτρους που καθορίζουν τη φύση του προϊόντος είναι ο ονομαστικός λόγος δικτύωσης, ο οποίος ορίζεται ως το ποσοστό του μορίου δικτύωσης προς τον ολικό αριθμό των γραμμομορίων του μονομερούς και ο όγκος (και η φύση) του διαλύτη, στον οποίο πραγματοποιείται ο πολυμερισμός.



Εικόνα 1: Διάφορες δομές πολυμερών: γραμμικά, διακλαδισμένα και δικτυωμένα πολυμερή.

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη χρήση διάφορων διασταυρωτών σε πολυμερισμούς οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι, όπου τα επίπεδα του

διασταυρωτή και ο όγκος του διαλύτη ποικίλλουν συστηματικά, τότε μπορεί να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα ψευδοφάσεων, μέσω του οποίου μπορεί να προβλεφθεί η φυσική κατάσταση του πολυμερούς που θα προκύψει από έναν συγκεκριμένο πολυμερισμό.



**Σχήμα 1: Διάγραμμα ψευδοφάσεων που απεικονίζονται τρεις διαφορετικές περιοχές δικτύωσης.**

Επίσης, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι τα όρια μεταξύ των διάφορων τύπων πολυμερών στο διάγραμμα των ψευδοφάσεων είναι αρκετά πολύπλοκα αφού εκτός από τις ελεύθερες ρίζες του διασταυρωτή και τη φύση του διαλύτη επηρεάζονται (αν και λιγότερο) και από κάποιους άλλους παράγοντες. Για αυτό το λόγο υπάρχουν διαφοροποιήσεις στην συμπεριφορά που έχει η κάθε ομάδα πολυμερών (π.χ. στυρενικά και μεθακρυλικά).

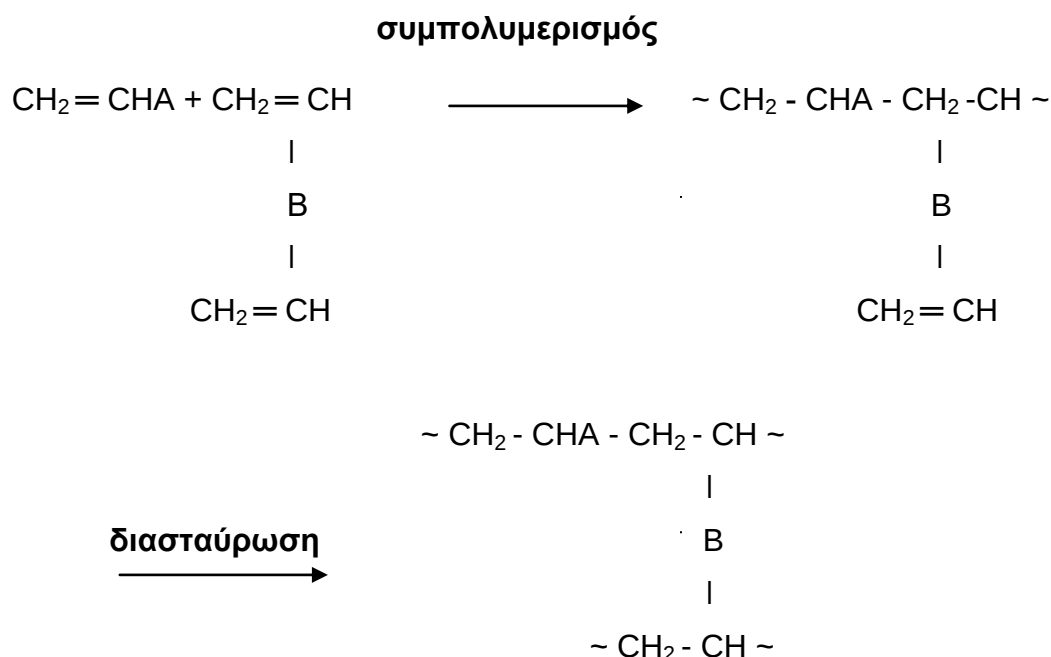
Σε σχετικά χαμηλό αριθμό ελευθέρων ριζών του μορίου δικτύωσης, π.χ.  $<5\%$  w/w, ή μεγαλύτερο αριθμό ελευθέρων ριζών παρουσία μικρού όγκου διαλύτη, το προϊόν που προκύπτει είναι ένα ελαφρώς διαλυμένο τύπου γέλης πολυμερές, το οποίο κατά τη διάρκεια της ξήρανσης μετατρέπεται σε ένα άμορφο, υαλώδες πολυμερές. Από την άλλη πλευρά, μεγαλύτερος αριθμός

ελευθέρων ριζών παρουσία μεγαλύτερου όγκου διαλύτη οδηγεί στην σύνθεση μέσο- ή μακροπορώδων πολυμερών. (εικόνα 1)

Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι σε ακόμα μεγαλύτερους όγκους διαλύτη, όπου το διάλυμα είναι αρκετά αραιό, τα σχηματιζόμενα σωματίδια του πολυμερούς παραμένουν διάσπαρτα με αποτέλεσμα το προϊόν που παράγεται να είναι υπό μορφή σκόνης. [15]

### 1.5.2 Κινητική του πολυμερισμού

Ο μηχανισμός του συμπολυμερισμού για μόνοβινυλ-δίβινυλο αντιδράσεις περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και διασύνδεση, τον τερματισμό και την μεταφορά αλυσίδας στο μονομερές. Κατά την ανάπτυξη της κινητικής του μηχανισμού θεωρείται ότι όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι μη αναστρέψιμες, οι αντιδράσεις διασταύρωσης είναι ενδομοριακές και η τελική ομάδα του ζωντανού πολυμερούς προσδιορίζει την δραστηριότητά του. [17]



### 1.5.3 Λόγοι δραστηριότητας για τον συμπολυμερισμό στυρενίου και διβινυλοβενζολίου

Το διβινυλοβενζόλιο (DVB) διαθέτει δύο ομάδες βινυλίου, οι οποίες είναι ισοδύναμες στον τρόπο που αντιδρούν, αλλά μόλις μια από αυτές αντιδράσει, η άλλη (σχηματίζοντας ένα διπλό δεσμό πλευρικής αλυσίδας) δεν είναι πλέον ισοδύναμη με αυτές του αρχικού μονομερούς. [18,19]

Συνεπώς, ο συμπολυμερισμός στυρενίου (St) και διβινυλοβενζολίου πρέπει να θεωρηθεί ως ένα σύστημα τριών συστατικών (το τρίτο συστατικό αφορά στον διπλό δεσμό της πλευρικής αλυσίδας που σχηματίζεται με τον πολυμερισμό του DVB). [20] Σε πολύ μικρούς βαθμούς μετατροπής (κοντά στο μηδέν) η συγκέντρωση αυτού του τρίτου συστατικού είναι ασήμαντη και το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως δισυσταδικό.

Για τον συμπολυμερισμό του στυρενίου με τα ισομερή του DVB έχουν βρεθεί οι ακόλουθοι λόγοι δραστηριότητας: [21]

- $r_1 = 0,65$ ,  $r_2 = 0,6$  (m-DVB)
- $r = -0,5$  (p-DVB)
- $r_1 = 0,92-0,94$ ,  $r_2 = 1,00$  έως  $0,99$  (o-DVB)

Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνουν ότι στην τελευταία περίπτωση προκύπτει ένα διαλυτό προϊόν. Επίσης, το στυρένιο και το p-DVB τείνουν να σχηματίσουν συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers). Μέσω μιας άλλης μελέτης συμπολυμερισμού μεταξύ του στυρενίου και του DVB διαπιστώθηκε ότι οι λόγοι δραστηριότητας  $r_1$  και  $r_2$  εξαρτώνται από τις πειραματικές συνθήκες (μετατροπή του μονομερούς, τη θερμοκρασία, τον τύπο και την συγκέντρωση του εκκινήτη κ.λ.π.) και μπορεί να ποικίλει σημαντικά. [23] Για παράδειγμα, στο σύστημα St-m-DVB, σε μετατροπές 1,8-3,7 %  $r_1 = 0,605$  και  $r_2 = 0,88$ , αλλά σε υψηλότερες μετατροπές (2,7-7,5%)  $r_1 = 1,27$  και  $r_2 = 1,08$ . Από την άλλη πλευρά το σύστημα St-p-DVB για μετατροπές 0,5-2,1% δίνει τα ακόλουθα αποτελέσματα για τους λόγους δραστηριότητας  $r_1 = 0,77$  και  $r_2 = 2,08$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΜΟΡΙΑΚΑ ΑΠΟΤΥΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (MIP)

Η τεχνολογία της μοριακής αποτύπωσης είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνική για την παρασκευή πολυμερών που έχουν ειδικές ιδιότητες μοριακής αναγνώρισης για μία δοθείσα ένωση, τα ανάλογά της ή για ένα μόνο εναντιομερές. [25]

Η σύνθεση των MIP είναι μια σχετικά απλή και ανέξοδη διαδικασία. Πιο αναλυτικά, το μοριακά αποτυπωμένο πολυμερές παρασκευάζεται με ανάμιξη του προτύπου με λειτουργικά μονομερή, μόρια διασταύρωσης και ενός απαρχητή σε ένα κατάλληλο διαλύτη, συνήθως απρωτικό και μη πολικό. Στη συνέχεια, αυτό το μίγμα ακτινοβολείται με υπεριώδες φως ή υποβάλλεται σε θερμότητα για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, τα σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών σταθεροποιούνται με τη βοήθεια του διασταυρωτή. Μετά τον πολυμερισμό προκύπτει ένα πολυμερές, το οποίο διαθέτει μια μόνιμη μνήμη για τα αποτυπώματα που έχουν σχηματιστεί, επιτρέποντας του να επανασυνδέεται επιλεκτικά σε ένα μίγμα ενώσεων που είναι παρόμοιες με αυτό. Οι τρισδιάστατες κοιλότητες που είναι συμπληρωματικές τόσο στο σχήμα όσο και στη χημική λειτουργικότητα με εκείνες του προτύπου που έχει απομείνει στην μήτρα του πολυμερούς και ο υψηλός βαθμός εγκάρσιας σύνδεσης επιτρέπει στις μικροκοιλότητες να διατηρούν το σχήμα τους και μετά την αφαίρεση του προτύπου, επιτρέποντας στον υποδοχέα να «αναγνωρίζει» το αρχικό υπόστρωμα. [28]

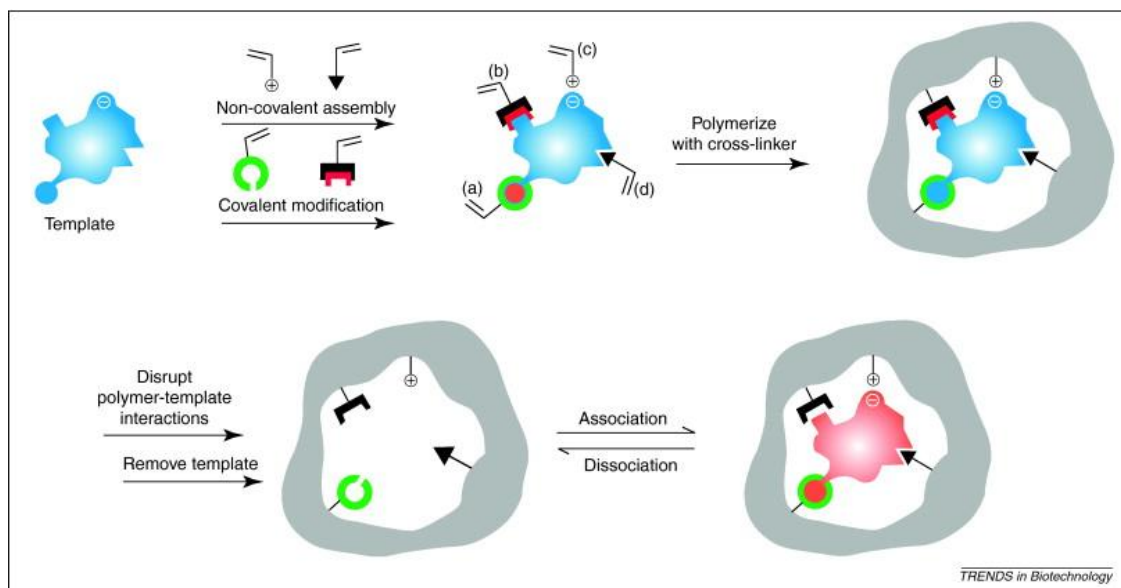
Τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή επιδεικνύουν πολύ καλή θερμική και χημική σταθερότητα γι'αυτό έχουν ποικίλες εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, με την μέθοδο της μοριακής αποτύπωσης είναι εφικτή η δημιουργία επιλεκτικών θέσεων αναγνώρισης σε συνθετικά πολυμερή που μιμούνται τις θέσεις πρόσδεσης βιολογικών ουσιών όπως των αντισωμάτων και ενζύμων. [30] Τα πολυμερή αυτά έχουν αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των βιολογικών ομόλογών τους, συμπεριλαμβανομένων των χαμηλού κόστους, της ευκολίας παρασκευής, την αντοχή κατά την αποθήκευση, τις επαναλαμβανόμενες

λειτουργίες χωρίς απώλεια δραστηριότητας, την υψηλή μηχανική αντοχή, την ανθεκτικότητα σε θερμότητα και πίεση. Ακόμα, με την χρήση μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών είναι δυνατή η ποσοτική παρακολούθηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) που εκπέμπονται σε κάδους κομποστοποίησης καθώς και παρακολούθηση των διεργασιών που συμβαίνουν. Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται, επίσης, για την ανίχνευση και διάκριση τερπενίων στην ατμόσφαιρα. [30-32]

## **2.1 Κατηγορίες των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών**

Ουσιαστικά έχουν καθοριστεί δύο μέθοδοι μοριακής αποτύπωσης, με βάση τους ομοιοπολικούς δεσμούς ή τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών. Και στις δύο περιπτώσεις, τα λειτουργικά μονομερή επιλέγονται έτσι ώστε να επιτρέπονται οι αλληλεπιδράσεις με τις λειτουργικές ομάδες του μορίου που αποτυπώνεται. Οι ειδικές θέσεις σύνδεσης σχηματίζονται με ομοιοπολική ή, συχνότερα, με μη-ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ της λειτουργικής ομάδας του προτύπου και του μονομερούς, και στη συνέχεια ακολουθεί πολυμερισμός παρουσία διασταυρωτή. [34] Από τις δύο μεθόδους, η μη-ομοιοπολική προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως λόγω των ακόλουθων λόγων:

- i. Είναι ευκολότερη μέθοδος, επειδή δεν απαιτεί συνθετικά βήματα για την προετοιμασία του συμπλόκου πριν τον πολυμερισμό, αφού οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών και του προτύπου γίνονται απευθείας όταν όλα τα συστατικά αναμειχθούν.
- ii. Η απομάκρυνση του προτύπου είναι αρκετά εύκολη διαδικασία και συνήθως επιτυγχάνεται με συνεχή εκχύλιση.
- iii. Χρησιμοποιώντας μη-ομοιοπολικές μεθόδους μπορούν να εισαχθούν περισσότερες δυνατότητες εντός της θέσης πρόσδεσης των MIP.



**Εικόνα 2: Σχηματική αναπαράσταση της ομοιοπολικής και μη-ομοιοπολικής μοριακής αποτύπωσης.**

### **2.1.1 Ομοιοπολική προσέγγιση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών**

Στην ομοιοπολική προσέγγιση το μόριο προς αποτύπωση (μόριο-οδηγός) είναι ομοιοπολικά συζευγμένο με ένα μόριο που έχει πολυμεριστεί. Η σύνδεση αυτού του τύπου βασίζεται σε ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι αναστρέψιμοι, δηλαδή έχουν την δυνατότητα να σπάνε και να ξαναδημιουργούνται. Μετά τον συμπολυμερισμό το αποτυπωμένο μόριο αποκόπτεται χημικά από το μόριο δικτύωσης. Οι απαιτήσεις της ομοιοπολικής αποτύπωσης είναι διαφορετικές από εκείνες της μη ομοιοπολικής, κυρίως όσον αφορά τις αναλογίες μεταξύ του λειτουργικού μονομερούς, του διασταυρωτή και του προτύπου. Επίσης, η δυνατότητα επιλογής των αναστρέψιμων ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και ο αριθμός των πιθανών προτύπων περιορίζονται σημαντικά. Έτσι, λοιπόν, εξηγείται το γεγονός ότι η σύνθεση των MIPs με ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις είναι περίπλοκη και αυτό γιατί όχι μόνο ο αριθμός των μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν είναι περιορισμένος αλλά συχνά απαιτείται μια διαδικασία όξινης υδρόλυσης για την αποκοπή των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ του προτύπου και του λειτουργικού μονομερούς. [34,35]

### **2.1.2 Μη ομοιοπολική προσέγγιση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών**

Η μη ομοιοπολική προσέγγιση χρησιμοποιείται πιο συχνά καθώς είναι πιο απλή μέθοδος για την σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών. Πιο αναλυτικά, σχηματίζονται ειδικές θέσεις δέσμευσης από την αυτο-ένταξη του προτύπου και του μονομερούς και έπειτα ακολουθεί ο ομοπολυμερισμός του διασταυρωτή. [37] Τα αποτυπωμένα μόρια αλληλεπιδρούν, τόσο κατά την διαδικασία αποτύπωσης, όσο και κατά την επανασύνδεση, με το πολυμερές μέσω μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, π.χ. ιονικές, υδρόφοβες ή δεσμοί υδρογόνου. Η μη ομοιοπολική αποτύπωση παρουσιάζει περισσότερες δυνατότητες για μοριακή αποτύπωση, λόγω του μεγάλου αριθμού ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των βιολογικών ενώσεων, οι οποίες είναι ικανές να αλληλεπιδράσουν μη ομοιοπολικά με λειτουργικά μονομερή. [38,39] Αξίζει να αναφερθεί, επίσης, ότι ο σχηματισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μονομερών και του προτύπου είναι σταθεροποιημένος υπό υδρόφοβο περιβάλλον, ενώ υπό πολικό υφίσταται διαταράξεις. Ακόμα, ορισμένα μόρια διαθέτουν μόνο μια ομάδα που μπορεί να αλληλεπιδράσει, π.χ. ένα απομονωμένο καρβοξύλιο, με αποτέλεσμα να δίνουν γενικά αποτυπωμένα πολυμερή με πολύ περιορισμένες ιδιότητες μοριακής αναγνώρισης, οι οποίες έχουν μικρό ενδιαφέρον για πρακτικές εφαρμογές.

Η βελτιστοποίηση των μη ομοιοπολικών μεθόδων σύνθεσης είναι σημαντική για δύο λόγους: η μεθοδολογία είναι πολύ πιο εύκολη και συγχρόνως παράγονται θέσεις πρόσδεσης με μεγαλύτερη συγγένεια, σε αντίθεση με την ομοιοπολική μέθοδο. Η τάση που έχουν τα μη ομοιοπολικά πολυμερή να είναι εκλεκτικά και να συνδέονται, εξηγείται καλύτερα ενσωματώνοντας πολλαπλά λειτουργικά μονομερή για μεγαλύτερη συγγένεια στις θέσεις πρόσδεσης. Ο αυξημένος αριθμός αλληλεπιδράσεων στην θέση δέσμευσης του πολυμερούς μπορεί να ευθύνεται για την μεγαλύτερη συγγένεια του χώρου και κατ' επέκταση τη μεγαλύτερη συγγένεια και εκλεκτικότητα στην περιοχή. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των λειτουργικών ομάδων στις θέσεις πρόσδεσης του πολυμερούς δεν καθορίζονται άμεσα από το σύμπλοκο που έχει

δημιουργηθεί πριν τον πολυμερισμό αλλά πιθανότατα, προσδιορίζονται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

## **2.2 Σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών**

Η σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών είναι μια σύνθετη χημική διαδικασία, γι' αυτό απαιτείται καλή κατανόηση της χημικής ισορροπίας, της θερμοδυναμικής και της χημείας των πολυμερών, προκειμένου να εξασφαλιστεί ένα υψηλό επίπεδο μοριακής αναγνώρισης. [41] Τα πολυμερή θα πρέπει να είναι άκαμπτα ώστε να διατηρείται η δομή της κοιλότητας μετά το διαχωρισμό από το πρότυπο. Από την άλλη πλευρά όμως, χρειάζεται να είναι ευέλικτα προκειμένου να επέρχεται γρήγορα η ισορροπία κατά την απελευθέρωση και την επανατοποθέτηση του προτύπου στην κοιλότητα της πολυμερικής μήτρας. Η σύνθεση τελικά, ενός μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς μπορεί να χαρακτηριστεί μάλλον, ως μια απαιτητική πειραματική διαδικασία λόγω του μεγάλου αριθμού των μεταβλητών που εμπλέκονται, π.χ. το πρότυπο, το λειτουργικό μονομερές, ο διασταυρωτής, ο διαλύτης, ο απαρχητής καθώς και η μέθοδος για την έναρξη και τη διάρκεια του πολυμερισμού. Επιπλέον, η βελτιστοποίηση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών γίνεται πιο δύσκολη εξαιτίας των πολλών μεταβλητών που χρειάζεται να εξεταστούν, και οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν την δομή και τις χημικές ιδιότητες των αποτυπωμένων υλικών.

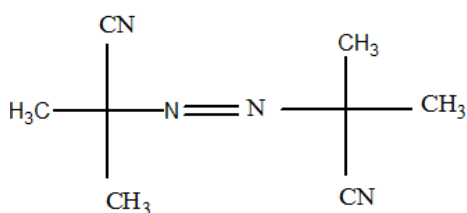
Ευτυχώς, σε μερικές περιπτώσεις είναι δυνατόν να προβλεφθεί λογικά ότι η αλλαγή οποιασδήποτε μεταβλητής, π.χ. η ποσότητα του διασταυρωτή, είναι πιθανό να έχει επιπτώσεις στο τελικό αποτέλεσμα. [44]

### **2.2.1 Απαρχητής**

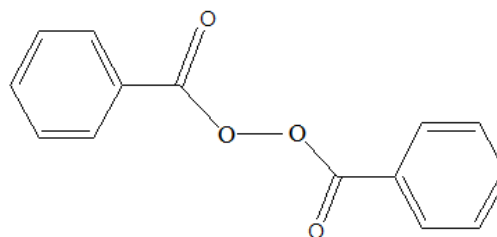
Πολλοί απαρχητές, με διαφορετικές ιδιότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πηγή ελευθέρων ριζών. Συνήθως, χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες σε σχέση με το μονομερές. Ο ρυθμός και ο τρόπος διάσπασης ενός εκκινήτη σε ρίζες μπορεί να προκληθεί και να ελέγχεται με διάφορους τρόπους, όπως με τη θερμοκρασία, το φως ή με χημικά/ηλεκτροχημικά μέσα, ανάλογα με τη χημικές του ιδιότητες. Για παράδειγμα, το αζω-δισοβούτυρο νιτρίλιο (AIBN)

μπορεί να διασπαστεί εύκολα με φωτόλυση (UV) ή θερμόλυση και να δώσει σταθερές ρίζες με κέντρο τον άνθρακα, ικανές να εκκινήσουν την ανάπτυξη ενός αριθμού μονομερών βινυλίου.

Θεωρητικά, όλες οι μέθοδοι έναρξης ενός πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την έναρξη ενός ριζικού πολυμερισμού παρουσία προτύπου. Παρόλα αυτά όμως, θα πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος απαρχητής προκειμένου να οδηγήσει στον επιθυμητό πολυμερισμό. Για παράδειγμα, αν το πρότυπο είναι φωτοχημικά ή θερμικά ασταθές, τότε δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί απαρχητής, ο οποίος να ενεργοποιείται φωτοχημικά ή θερμικά, αντίστοιχα. Επίσης, εάν η συμπλοκοποίηση πραγματοποιείται με τη βοήθεια δεσμών υδρογόνου και απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες πολυμερισμού, τότε οι φωτοχημικώς δραστικοί εκκινητές είναι οι πιο κατάλληλοι αφού λειτουργούν αποτελεσματικά σε χαμηλή θερμοκρασία. [49]



αζω-δισοβούτυρο νιτρίλιο (AIBN)



υπεροξείδιο του βενζολίου (BPO)

Εικόνα 3: Παραδείγματα μορίων απαρχητών ριζικού πολυμερισμού.

### 2.2.2 Πρότυπο

Σε όλες τις διαδικασίες που αφορούν σε πολυμερή μοριακής αποτύπωσης, το πρότυπο έχει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς είναι αυτό που κατευθύνει την οργάνωση των λειτουργικών ομάδων. Για ποικίλους λόγους όμως, δεν έχουν όλα τα πρότυπα την ικανότητα να δρουν ως πρότυπα ευθέως. Προκειμένου τα πρότυπα να είναι συμβατά με τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, θα πρέπει ιδανικά να είναι χημικά αδρανή υπό τις συνθήκες [50]. Παρακάτω παρατίθενται μερικές ερωτήσεις που αφορούν στην καταλληλότητα του προτύπου:

- Φέρει το πρότυπο κάποια ομάδα που να μπορεί να πολυμεριστεί;
- Φέρει το πρότυπο κάποια ομάδα που να αναστέλλει ή καθυστερεί έναν ριζικό πολυμερισμό;
- Μπορεί το πρότυπο να είναι σταθερό σε μέτριες θερμοκρασίες ή κατά την έκθεση του σε υπεριώδεις ακτινοβολίες; [51]

Ένα από τα χαρακτηριστικά της μεθόδου της μοριακής αποτύπωσης είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα πειραματικών διεργασιών, ωστόσο, δεν μπορούν όλα τα πρότυπα να χρησιμοποιηθούν χωρίς επεξεργασία. Κατά την σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών συνήθως επιλέγονται ως πρότυπα μικρά οργανικά μόρια. Παρά το γεγονός ότι έχουν προταθεί και μεγαλύτερες οργανικές ενώσεις για τον ρόλο του προτύπου, π.χ. πρωτεΐνες ή κύτταρα, η αποτύπωση πολύ μεγαλύτερων δομών εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση. Ο κύριος λόγος είναι το γεγονός ότι τα μεγαλύτερα πρότυπα είναι λιγότερο άκαμπτα και έτσι δεν διευκολύνουν τη δημιουργία των σαφώς καθορισμένων δομών κατά τη διαδικασία της αποτύπωσης. [52]

### **2.2.3 Λειτουργικά μονομερή**

Η επιλογή των λειτουργικών μονομερών πρέπει να γίνεται προσεκτικά, προκειμένου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προτύπου και του υποστρώματος να είναι συμπληρωματικές. Για την ομοιοπολική μοριακή αποτύπωση, ο λόγος του προτύπου προς το λειτουργικό μονομερές δεν είναι απαραίτητο να είναι ακριβής, διότι το πρότυπο έχει την δυνατότητα να προσαρμόζει τον αριθμό των λειτουργικών μονομερών που μπορούν να προσκολληθούν ομοιοπολικά.

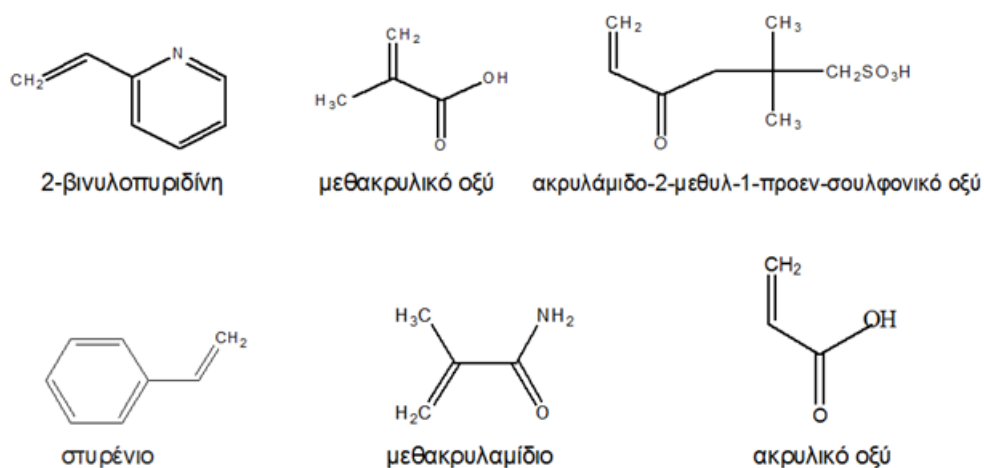
Επιπλέον, τα λειτουργικά μονομερή συνδέονται με στοιχειομετρικό τρόπο. Για την μη ομοιοπολική αποτύπωση, η βέλτιστη αναλογία προτύπου/μονομερούς μπορεί να προσδιοριστεί με εμπειρικό τρόπο πειραματικά. [53] Η εξήγηση προέρχεται από την αρχή του Le Chatelier, αφού εφαρμόζοντάς την για το σύμπλοκο που σχηματίστηκε πριν από τον πολυμερισμό μεταξύ προτύπου και μονομερούς, για αύξηση της συγκέντρωσης των συστατικών ή συγγένεια

δέσμευσης του συμπλόκου στο μίγμα πριν τον πολυμερισμό, προβλέπει αύξηση του συμπλόκου στο προ πολυμερισμού μίγμα. Αντίστοιχα, θα υπάρχει αύξηση του αριθμού των τελικών θέσεων πρόσδεσης στο αποτυπωμένο πολυμερές, με αποτέλεσμα να υπάρχει αυξημένο δεσμευτικό ή εκλεκτικό ποσοστό ανά γραμμάριο πολυμερούς.

Τα λειτουργικά μονομερή είναι υπεύθυνα για τις αλληλεπιδράσεις δέσμευσης στις θέσεις αποτύπωσης και όσο αφορά τα μη ομοιοπολικά πρωτόκολλα μοριακής αποτύπωσης, χρησιμοποιούνται συνήθως σε περίσσεια σε σχέση με τον αριθμό των γραμμομορίων του προτύπου. Είναι επίσης, πολύ σημαντικό να ταιριάζει η λειτουργικότητα του προτύπου με αυτή του μονομερούς με συμπληρωματικό τρόπο, προκειμένου να ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκου και κατ' επέκταση η αποτύπωση. Όταν σε έναν πολυμερισμό χρησιμοποιούνται δύο ή περισσότερα λειτουργικά μονομερή ταυτόχρονα, είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη οι λόγοι δραστηριότητας τους, ώστε να ελεγχθεί εάν ο συμπολυμερισμός είναι εφικτός. [54]

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι η συμπλοκοποίηση ενός προτύπου από ένα μονομερές μπορεί να επηρεάσει -σε κάποιο βαθμό- την δραστηριότητα του μονομερούς, ως αποτέλεσμα της ύπαρξης διαταράξεων στην ηλεκτρονιακή δομή και / ή στην στερεοχημεία του μονομερούς.

Εμπορικά διατίθεται μεγάλη ποικιλία λειτουργικών μονομερών με διαφορετικές χημικές δομές και πολικότητες. Εκτός απ' αυτά όμως υπάρχει και η δυνατότητα σχηματισμού πολλών μονομερών σε εργαστηριακό επίπεδο.



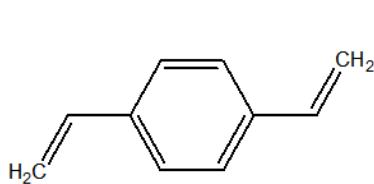
**Εικόνα 4:** Λειτουργικά μονομερή που χρησιμοποιούνται στην μη ομοιοπολική προσέγγιση

#### 2.2.4 Μόρια δικτύωσης (Cross-linkers)

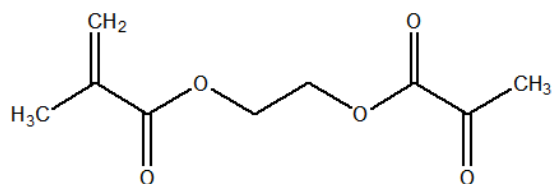
Σε ένα πολυμερές μοριακής δικτύωσης το μόριο διασταύρωσης έχει τριπλό ρόλο. Καταρχάς, έχει την ικανότητα να ελέγχει την μορφολογία του πολυμερούς, είτε πρόκειται για πολυμερές τύπου τζελ, είτε μακροπορώδες πολυμερές, είτε για σκόνη μικροπηκτωμάτων. [55] Δεύτερον, έχει την ικανότητα να σταθεροποιεί τις θέσεις αποτύπωσης και τρίτον προσδίδει σταθερότητα στην πολυμερική μήτρα. Τα υψηλά ποσοστά σταυροδεσμών προτιμώνται προκειμένου να καθίσταται εφικτή η δημιουργία πορωδών υλικών και να συντίθενται υλικά με επαρκή μηχανική σταθερότητα. Συνήθως χρησιμοποιούνται πολυμερή με αναλογίες διασταυρωτή άνω του 80%.

Στη συνέχεια, όπως κρίνεται απαραίτητη η μελέτη των λόγων δραστηριότητας των λειτουργικών μονομερών σε έναν συμπολυμερισμό, έτσι χρειάζεται να ελεγχθούν και οι λόγοι δραστηριότητας των μορίων δικτύωσης προκειμένου να είναι συμβατοί με αυτούς των μονομερών.

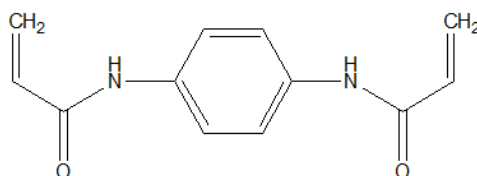
Αρκετοί διασταυρωτές, οι οποίοι είναι συμβατοί με τη μέθοδο της μοριακής αποτύπωσης είναι γνωστοί και εμπορικά διαθέσιμοι. Μερικοί από αυτούς μπορούν συγχρόνως να συμπλοκοποιηθούν με το πρότυπο, λειτουργώντας έτσι ως λειτουργικά μονομερή. [49,52]



διβύνιλο βενζόλιο



διμεθακρυλική αιθυλενογλυκόλη



N,N-1,4-φαινυλένιο διακρυλαμίδιο

Εικόνα 5: Μόρια δικτύωσης στην μη ομοιοπολική προσέγγιση.

### 2.2.5 Διαλύτης (πορογόνο)

Ο ρόλος του διαλύτη είναι να ομογενοποιεί όλα τα συστατικά κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού π.χ. πρότυπο, λειτουργικά μονομερή, μόριο δικτύωσης και απαρχητή. Παρόλα αυτά έχει και μια δεύτερη πολύ σημαντική λειτουργία. Πιο συγκεκριμένα είναι υπεύθυνος για την δημιουργία των πόρων στα μακροπορώδη πολυμερή, γι' αυτό είναι ευρέως γνωστός και ως πορογόνο. Είναι γνωστό ότι η φύση του διαλύτη καθορίζει την ισχύ των μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και επηρεάζει την μορφολογία του πολυμερούς, η οποία επηρεάζει άμεσα την απόδοση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών.

Επίσης για να είναι δυνατή η παρασκευή των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών είναι απαραίτητο να πληρούνται ορισμένοι κανόνες. Πρώτον, το πρότυπο, ο απαρχητής, το μονομερές και διασταυρωτής πρέπει να είναι διαλυτοί στους πορογόνους διαλύτες. Δεύτερον, οι διαλύτες θα πρέπει να παράγουν μεγάλους πόρους, ώστε το πολυμερές που προκύπτει να έχει καλές ιδιότητες. Τρίτον, χρειάζεται να έχουν σχετικά χαμηλή πολικότητα, προκειμένου να μειώνονται οι παρεμβολές κατά τη διάρκεια του σχηματισμού συμπλόκου μεταξύ του μορίου προς αποτύπωση και το μονομερούς.

Οι διαλύτες με μικρή διαλυτότητα διαχωρίζονται νωρίς με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγαλύτερων πόρων και υλικών με μικρότερη ειδική επιφάνεια.

Αντίθετα, οι διαλύτες με μεγάλη διαλυτότητα διαχωρίζονται πιο αργά, συνθέτοντας υλικά των οποίων οι πόροι έχουν μικρό μέγεθος και μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Πιο αναλυτικά, η χρήση ενός θερμοδυναμικά καλού διαλύτη οδηγεί στην σύνθεση πολυμερών με καλά ανεπτυγμένες δομές πόρου, ενώ η χρήση ενός θερμοδυναμικά κακού διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα τη σύνθεση πολυμερών με χαμηλή περιεκτικότητα πόρων. Συνεπώς, αυξάνοντας τον όγκο του πορογόνου, αυξάνεται και το ποσοστό των πόρων. [56,57]

Αν και το ποσοστό της μοριακής αποτύπωσης μικραίνει όσο αυξάνεται η πολικότητα του διαλύτη, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι, σε ορισμένες περιπτώσεις, επιτυγχάνονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πρότυπου και του μονομερούς σε μάλλον πολικούς διαλύτες (π.χ. μεθανόλη / νερό). Ο διαλύτης έχει και έναν επιπλέον ρόλο, δηλαδή σε έναν μη ομοιοπολικό πολυμερισμό αποτύπωσης, όταν επιλέγεται με σύνεση, έχει τη δυνατότητα να μεγιστοποιήσει την πιθανότητα το πρότυπο να σχηματίσει σύμπλοκο με το λειτουργικό μονομερές. Αυτό σημαίνει ότι οι μη πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, π.χ. τολουόλιο, προτιμώνται για την σταθεροποίηση των δεσμών υδρογόνου, ωστόσο, εάν οι υδρόφοβες δυνάμεις χρησιμοποιούνται για την δημιουργία συμπλόκου, τότε το νερό θα μπορούσε κάλλιστα να είναι ο κατάλληλος διαλύτης. [48]

## **2.2.6 Συνθήκες πολυμερισμού**

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι ο πολυμερισμός των MIP σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα πολυμερή με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε αντίθεση με αυτά, τα οποία συντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως, επιλέγονται θερμοκρασίες περίπου 60 °C. Ωστόσο εάν η έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού είναι γρήγορη, είναι δύσκολο να ελεγχθεί σε αυτή τη θερμοκρασία γι' αυτό παράγονται πολυμερή με χαμηλό ποσοστό μοριακής αποτύπωσης. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες δεν είναι επιθυμητές, διότι δεν συμβάλλουν στη σταθερότητα του συμπλόκου. Επίσης, όταν η συμπλοκοποίηση πραγματοποιείται με δεσμούς υδρογόνου προτιμώνται χαμηλές θερμοκρασίες πολυμερισμού και κατ' επέκταση εκκινήτες, οι οποίοι

είναι φωτοχημικώς δραστικοί, δηλαδή να λειτουργούν αποτελεσματικά σε χαμηλή θερμοκρασία. [56]

### **2.2.7 Χαρακτηρισμός μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών**

Τα δικτυωμένα πολυμερή, επειδή είναι αδιάλυτα, είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν εκτενώς με συνήθεις μεθόδους δεδομένης της αδιάλυτης φύσης τους. Το ίδιο ισχύει και για μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή, τα οποία δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ούτε με τις πιο κοινές μεθόδους που απαιτούν διάλυμα πολυμερούς π.χ. χρωματογραφία διείσδυσης γέλης, μετρήσεις υπεριώδους ακτινοβολίας απευθείας στο πολυμερές. Επίσης, επειδή τα MIPS είναι άμορφα, οι κρυσταλλογραφικές και μικροσκοπικές μέθοδοι δεν έχουν τη δυνατότητα να προσδιορίσουν τη δομή των θέσεων πρόσδεσης. [52] Παρόλα αυτά με τη βοήθεια της μικροσκοπίας καθίσταται δυνατή η κατανόηση της μορφολογίας των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών. Ως ένα βαθμό, λοιπόν, ο χαρακτηρισμός τους είναι εφικτός με χημικές ή φυσικές μεθόδους. [58]

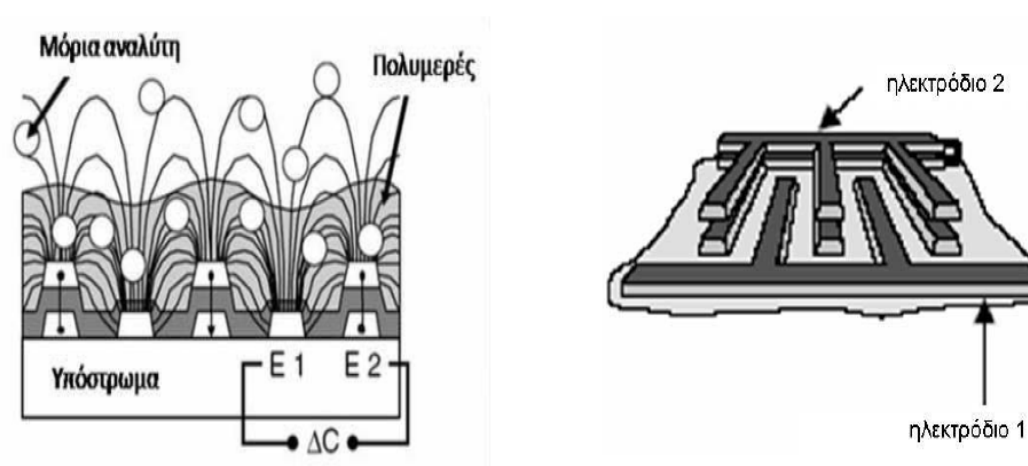
Στον μορφολογικό χαρακτηρισμό ανήκουν τεχνικές όπως η ηλεκτρονική μικροσκόπια σάρωσης και μέθοδοι όπως η πυκνομετρία, η ποροσιμετρία κ.τ.λ. Επίσης, τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή είναι δυνατόν να χαρακτηριστούν χημικά με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό στερεάς κατάστασης (solid-state NMR), με τη βοήθεια του οποίου λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με τα διάφορα χημικά περιβάλλοντα που υπάρχουν στο δείγμα και εξάγονται πληροφορίες που αφορούν στο βαθμό της χημικής δικτύωσης του δείγματος. Ακόμα, με στοιχειακή μικρο-ανάλυση μπορεί να προσδιορισθεί το ποσοστό άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου, χλώριου, κ.λ.π. εντός των δειγμάτων και τέλος με φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εξάγονται πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση του πολυμερούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Ή ΧΗΜΕΙΟΠΥΚΝΩΤΕΣ

#### 3.1 Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων χωρητικότητας βασίζεται σε μεταβολές των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του αισθητήριου υμενίου λόγω αλληλεπιδράσεων με τα μόρια του αναλύτη. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η χημική διαμόρφωση ενός ισοδύναμου- κυκλώματος πυκνωτών σε μεταβολές της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητήριου υμενίου. Συνήθως, οι χρησιμοποιούμενοι πυκνωτές έχουν την δομή αλληλεπικαλυπτομένων ηλεκτροδίων. Οι μετρήσεις χωρητικότητας πραγματοποιούνται σε εναλλασσόμενη συχνότητα στην κλίμακα KHz-MHz. Η ρόφηση των μορίων αναλύτη στο ευαίσθητο υμένιο, που τοποθετείται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων προκαλεί μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του υμενίου, η οποία μεταφράζεται σε μεταβολή της χωρητικότητας. Η μεταβολή της χωρητικότητας αποτελεί το σήμα εξόδου του αισθητήρα.



Εικόνα 6: Σχηματική αναπαράσταση πλάγιας όψης και κάτοψης ενός αισθητήρα χωρητικότητας αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων με πολυμερικό υμένιο ως αισθητήριο υλικό. E1 και E2 αναφέρονται στα δύο ηλεκτρόδια και  $\Delta C$  στη μεταβολή χωρητικότητας λόγω ρόφησης μορίων του αναλύτη στο πολυμερές.

Το πιο διαδεδομένο πεδίο εφαρμογών των συγκεκριμένων αισθητήρων είναι η χρήση τους ως υγρασιόμετρα με πολυμερικά υμένια πολυιμιδίου. [59] Μία

παραλλαγή είναι η χρήση πολυιμιδίου ως αισθητήριο υμένιο σε μορφή κολώνας μεταξύ μεταλλικών ηλεκτροδίων [60]. Επίσης, έχουν αναφερθεί διάφορες εφαρμογές για την ανίχνευση οργανικών συστατικών στην αέρια φάση (υδρογονανθράκων, αλκοολών κ.α.) με την χρήση πολυμερικών υμενίων, [61,62] καθώς και για την ανίχνευση ανόργανων αερίων όπως SO<sub>2</sub>. [63]

Η χωρητικότητα C, αποτελεί μέτρο της ποσότητας του αποθηκευμένου φορτίου, q, και για δεδομένη τάση, V. Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων και από το διηλεκτρικό υλικό που υπάρχει μεταξύ τους. Κάθε φαινόμενο που μεταβάλλει τη διηλεκτρική σταθερά, το εμβαδόν ή την απόσταση των οπλισμών του πυκνωτή θα προκαλέσει μια μεταβολή στη χωρητικότητα ( $\Delta C$ ). Οι αλλαγές στη χωρητικότητα λόγω ρόφησης μορίων αναλύτη σε ένα πολυμερές (διηλεκτρικό υλικό) είναι αποτέλεσμα τριών παραγόντων:

- 1) προσρόφηση στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα επιπλέον στρώμα διαλύτη,
- 2) ρόφηση στο εσωτερικό (κύρια μάζα) του πολυμερούς οδηγώντας σε μεταβολές της διηλεκτρικής σταθεράς και τέλος
- 3) στη διόγκωση του πολυμερικού υμενίου αλλάζοντας το αρχικό πάχος του.

Ισχύει λοιπόν η σχέση:

$$\Delta C = \Delta C_{ad} + \Delta C_{\epsilon} + \Delta C_h,$$

όπου τα  $\Delta C_{ad}$ ,  $\Delta C_{\epsilon}$  και  $\Delta C_h$  αντιστοιχούν στις μεταβολές λόγω προσρόφησης, διηλεκτρικής σταθεράς και διόγκωσης. Οι δύο τελευταίοι όροι της παραπάνω εξίσωσης είναι άμεσα συνδεδεμένοι καθώς η διόγκωση είναι αποτέλεσμα της ποσότητας των μορίων του αναλύτη που διαχέονται μέσα στην πολυμερική μήτρα και μεταβάλλουν τη διηλεκτρική της σταθερά. Οι μεταβολές της χωρητικότητας που οφείλονται τόσο στην προσρόφηση ( $\Delta C_{ad}$ ) όσο και στη διόγκωση ( $\Delta C_h$ ) είναι θετικές ενώ στην περίπτωση της ρόφησης στο εσωτερικό του πολυμερούς ( $\Delta C_{\epsilon}$ ) το πρόσημο της μεταβολής

εξαρτάται από τη διηλεκτρική σταθερά του σύνθετου υλικού (πολυμερούς με ροφούμενα μόρια αναλύτη), και την δημιουργία νέου τύπου φορέων φορτίων (σύμπλοκα μεταφοράς φορτίου). Η προσρόφηση και η μεταβολή του πάχους του υμενίου συμβάλλουν σημαντικά στην απόκριση του χημειοπυκνωτή όταν τα υμένια είναι πολύ λεπτά ώστε αρχικά δεν καλύπτονται πλήρως οι δυναμικές γραμμές του πυκνωτή.

### **3.2 Εφαρμογές**

Η χρήση ηλεκτροδίων αλληλεπικαλυπτομένης δομής έχει βρει διάφορες εφαρμογές όπως σε ολοκληρωμένα κυκλώματα μικροκυμάτων [64], οπτικές συσκευές και συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, οπτικά ελεγχόμενες συσκευές μικροκυμάτων [65], και σε διάφορες μελέτες της διηλεκτρικής συμπεριφοράς λεπτών υμενίων [66,67]. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται η ευρεία χρήση τους ως αισθητήρες υγρασίας [68,69] αλλά και ως χημικοί αισθητήρες [70-72]. Ένας συνηθισμένος χημειοπυκνωτής αποτελείται από ένα αδρανές υπόστρωμα στο οποίο κατασκευάζονται δύο αλληλεπικαλυπτόμενα ηλεκτρόδια. Ένα ευαίσθητο στρώμα, συνήθως ένα πολυμερές, καλύπτει την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Η κατηγορία των χημειοπυκνωτών, οι όποιοι βασίζονται στην μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερικού υμενίου λόγω ρόφησης του αερίου, είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής κατανάλωσης ενεργείας κατά την λειτουργία τους. [73]

Χημειοπυκνωτές με αισθητήρια υμένια διαφόρων πολυμερών [πολυ (δίμεθυλο σιλοξάνη) (PDMS), πολυ (μεθακρυλικός βουτυλεστέρας) (PBMA), πολυ (βίνυλο πυρρολιδόνη) (PVP) κ.α.] [74,75] έχουν μελετηθεί για την ανίχνευση οργανικών πτητικών ουσιών (αλκοόλες, εστέρες, τολουόλιο, κ.α.) και υγρασίας για την παρακολούθηση διεργασιών π.χ. αλκοολική ζύμωση. [76,77] Ωστόσο, αν εφαρμοστούν σε πραγματικά, σύνθετα αέρια περιβάλλοντα, έχουν χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς μίγματα οργανικών ατμών ή/και παρούσα υγρασίας

Μια μέθοδος για την αύξηση της εκλεκτικότητας ενός πολυμερικού υλικού στην ρόφηση συγκεκριμένου αερίου αναλύτη είναι η «αποτύπωση» του

μορίου του αναλύτη στην μήτρα του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό, ώστε το υμένιο που θα εναποτεθεί στον αισθητήρα να διαθέτει μια μόνιμη «μνήμη» για το συγκεκριμένο μόριο, και να το ροφά επιλεκτικά παρουσία μίγματος αέριων ενώσεων. Για την σταθεροποίηση των θέσεων αποτύπωσης, το τελικό πολυμερές πρέπει να είναι δικτυωμένο, και ο πολυμερισμός να πραγματοποιείται παρουσία του πρότυπου προς αποτύπωση, το οποίο εν συνεχεία απομακρύνεται από το δικτυωμένο πολυμερές. Για παράδειγμα, έχουν χρησιμοποιηθεί πολυμερικά υμένια, τα οποία αποτελούνται από σκέτα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή όπως πολυ (βινυλική αλκοόλη) (PVA)-ακρυλικό οξύ (AA), αλλά και από μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή αναμιγμένα με μη δικτυωμένο πολυμερές, π.χ. μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA)-διβινυλοβενζόλιο (DVB) σε μίγμα με PMMA, MMA-Τριμεθακρυλικό τριμεθυλολοπροπάνιο (TRIM) σε μίγμα με πολυσουλφόνης (PSF). [78,79]

Στην παρούσα εργασία, με οδηγό παλιότερες έρευνες, [80,81] επιχειρήθηκε η σύνθεση μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς με λειτουργικό μονομερές το στυρένιο, μόριο δικτύωσης το διβινυλοβενζόλιο, πρότυπο/διαλύτη τον οξικό αιθυλεστέρα και απαραίτητη το άζω-δισ-ισοβούτυρο νιτρίλιο, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για εναπόθεση σε χημειοπυκνωτές για την αύξηση της ευαισθησίας και της εκλεκτικότητας ως προς τον συγκεκριμένο αναλύτη.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

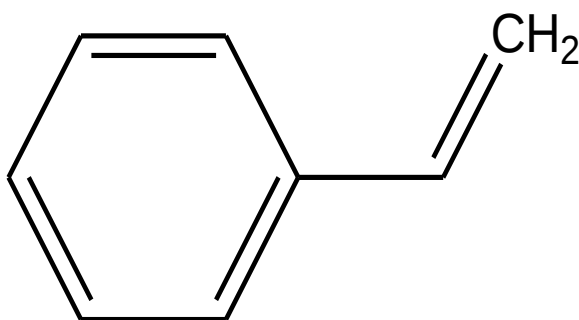
### ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 4.1 Υλικά

Για την σύνθεση δικτυωμένου συμπολυμερούς με μοριακή αποτύπωση του μορίου του οξικού αιθυλεστέρα, με βάση την μέθοδο των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών χρησιμοποιήθηκαν:

- Ως λειτουργικό μονομερές το στυρένιο

Το 1839, ο Γερμανός φαρμακοποιός Eduard Simon απομόνωσε ένα πτητικό έλαιο από τη ρητίνη (που ονομάζεται "στόραξ" ή *Styrax* (Λατινικά) ενός αμερικάνικου δέντρου (*Liquidambar styraciflua*) και το ονόμασε "styrol", δηλαδή, στυρόλιο ή στυρένιο. [83]



Εικόνα 7: Συντακτικός τύπος στυρενίου

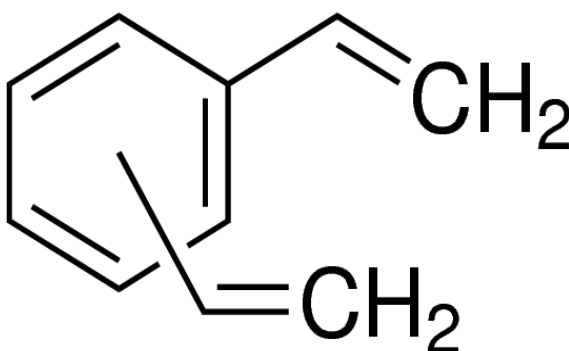
Το στυρένιο είναι μια οργανική ένωση που ανήκει στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες με συντακτικό τύπο  $C_8H_8$ , ο οποίος καθορίστηκε το 1845 από τον August Hofmann και τον μαθητή του John Blyth. [83] Έχει μοριακό βάρος 104.15 g/mol και πυκνότητα 0.909 g/cm<sup>3</sup>. Εμφανίζει σημείο βρασμού στους 145 °C και σημείο τήξης στους -30°C. Είναι επίσης, γνωστό ως αιθενυλοβενζόλιο, βινυλοβενζόλιο, και φαινυλαιθένιο. Αυτό το παράγωγο του βενζολίου είναι ένα άχρωμο, ελαιώδες, τοξικό και εύφλεκτο υγρό που εξατμίζεται εύκολα και έχει γλυκιά μυρωδιά. Επίσης, λόγω της βινυλικής ομάδας που διαθέτει μπορεί να πολυμεριστεί και μάλιστα με όλα τα είδη

πολυμερισμού, π.χ. ανιοντικό, ριζικό και είναι η δομική μονάδα για το πολυστυρένιο και διάφορα συμπολυμερή.

**Πίνακας 1: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το στυρένιο.**

|                                 |                       |
|---------------------------------|-----------------------|
| Αριθμός προϊόντος Sigma-Aldrich | S4972                 |
| Μοριακό βάρος                   | 104.15 g/mol          |
| Θερμοκρασία αποθήκευσης         | 2 - 8 °C              |
| Φυσική κατάσταση                | Υγρό                  |
| Σταθεροποιητής                  | 4-τρι-βουτυλοκατεχόλη |

- Ως διασταυρωτής (cross-linker) το διβινυλοβενζόλιο 80%



**Εικόνα 8: Συντακτικός τύπος διβινυλοβενζολίου**

Το διβινυλοβενζόλιο (DVB) είναι μια οργανική ένωση, η οποία αποτελείται από ένα δακτύλιο βενζολίου συνδεδεμένο σε δύο ομάδες βινυλίου και έχει συντακτικό τύπο  $C_{10}H_{10}$ , έχει μοριακό βάρος 130.19 g/mol και πυκνότητα 0.914g/ml. Σχετίζεται με το στυρένιο (βινυλοβενζόλιο) με την προσθήκη μιας δεύτερης ομάδας βινυλίου. Είναι επίσης, γνωστό ως βινυλοστυρένιο. Πρόκειται για ένα άχρωμο υγρό που παρασκευάζεται από την αφυδρογόνωση του διαιθυλβενζολίου. Έμφανίζει σημείο βρασμού στους 195°C και σημείο τήξης από -66.9°C μέχρι -52°C. [85]

Το DVB που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τα ισομερή πάρα- και μέτα-διβιβυλοβενζόλιο, αιθυλ-βινυλοβενζόλιο, διαιθυλ-βινυλοβενζόλιο και ναφθαλένιο. Επιπλέον, είναι ένα δις ακόρεστο μονομερές, το οποίο μαζί με το πολυστυρένιο ως μονομερές χρησιμοποιούνται στην παρασκευή διασταυρωμένων πολυμερών.

**Πίνακας 2: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το διβίνυλοβενζόλιο**

|                                 |                        |
|---------------------------------|------------------------|
| Αριθμός προϊόντος Sigma-Aldrich | 414565                 |
| Μοριακό βάρος                   | 130.19 g/mol           |
| Θερμοκρασία αποθήκευσης         | 2 - 8 °C               |
| Φυσική κατάσταση                | Υγρό                   |
| Σταθεροποιητής                  | 4-τριπ-βουτυλοκατεχόλη |

- Ως εκκινητής το αζω-διισοβούτυρο νιτρίλιο (AIBN)

Το AIBN είναι κατάλληλος απαρχητής για ριζικό πολυμερισμό, διαθέσιμο εμπορικά και εύκολο στη χρήση. Είναι απαραίτητο να φυλάσσεται μακριά από ηλιακή ακτινοβολία σε θερμοκρασίες 2-8 °C και σε μεγάλες ποσότητες είναι εκρηκτικό.

- Ως πρότυπο/διαλύτης ο οξικός αιθυλεστέρας (EtOAc)

Ο οξικός αιθυλεστέρας επιλέχθηκε κυρίως λόγω των αισθητήρων επειδή έχουν πραγματοποιηθεί παλιότερες μελέτες στο εργαστήριο και είναι ένας διαλύτης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Στόχος ήταν η σύνθεση ενός συμπολυμερούς, το οποίο να έχει την ικανότητα να ανταποκρίνεται εκλεκτικά στον οξικό αιθυλεστέρα κατά τη μέτρηση των αισθητήρων. Πιο αναλυτικά, μετά την τελική ξήρανση του πολυμερούς, βασική προϋπόθεση για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν η αναγνώριση του οξικού αιθυλεστέρα από το πολυμερές. Αυτό σημαίνει ότι, παρόλο που θα

έχει φύγει όλος ο διαλύτης από το συμπολυμερές, όταν ο αισθητήρας εκτεθεί στον συγκεκριμένο αναλύτη θα παρουσιάσει πολύ μεγαλύτερη αύξηση της χωρητικότητας σε σύγκριση με άλλους αναλύτες. (π.χ. υγρασία)

- Ως πορογόνο το τολουόλιο

Το τολουόλιο έχει την ικανότητα να δημιουργεί πόρους, οπότε σε ορισμένα δείγματα εκτός από οξικό αιθυλεστέρα ως διαλύτη, προστέθηκε και τολουόλιο ως πορογόνο προκειμένου να γίνει σύγκριση με αυτά που συντέθηκαν μόνο με οξικό αιθυλεστέρα.

- Ως διαλύτης για την παρασκευή φιλμ πολυστυρενίου η μέθυλο-ισοβούτυλο κετόνη (MIBK)
- Ως προσροφητικό το οξείδιο του αργιλίου ή αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Είναι γνωστό ότι οι βινυλικές αρωματικές ενώσεις, όπως το στυρένιο και άλλα υποκατεστημένα βινυλικά βενζόλια (π.χ. DVB), έχουν μια ισχυρή τάση να ομοπολυμερίζονται όταν υποβληθούν σε αυξημένες θερμοκρασίες. Προκειμένου, λοιπόν, να αποφευχθεί ο πρόωρος πολυμερισμός τους, χρησιμοποιούνται διάφορες ενώσεις ως αναστολείς του ομοπολυμερισμού. Στην συγκεκριμένη περίπτωση για να καθαριστεί ο διασταυρωτής από την 4-τριτ-βουτυλοκατεχόλη που περιείχε ως σταθεροποιητή χρησιμοποιήθηκε η αλουμίνα, η οποία έχει την ικανότητα να συγκρατεί την κατεχόλη.

- Για την παρασκευή των φιλμ χρησιμοποιήθηκε πολυστυρένιο.

**Πίνακας 3: Πληροφορίες Sigma-Aldrich για το πολυστυρένιο.**

|                                 |                    |
|---------------------------------|--------------------|
| Αριθμός προϊόντος Sigma-Aldrich | 182427             |
| Μοριακό βάρος                   | $M_w = 280K$       |
| Θερμοκρασία αποθήκευσης         | 25 °C              |
| Φυσική κατάσταση                | σφαιρίδια ή σβώλοι |

## **4.2 Πορεία πολυμερισμού**

Με οδηγό μελέτες που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν [80,81], η σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων μορίων πραγματοποιήθηκε με ριζικό συμπολυμερισμό με βάση τη μέθοδο των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών, όχι όμως υπό αδρανείς συνθήκες διότι δεν θα ήταν εφικτή η σύνθεση πάνω στους αισθητήρες. Συνεπώς, δεν αναμένεται να προκύψουν πολυμερή με υψηλές αποδόσεις (α) και κατανομές (I).

Αρχικά, καθαρίστηκαν το μονομερές και ο διασταυρωτής, με τη βοήθεια μιας στήλης που περιείχε αλουμίνα προκειμένου να κατακρατηθεί η κατεχόλη – ένωση, η οποία εμποδίζει τον ομοπολυμερισμό των αντιδραστηρίων-. Στη συνέχεια, σε ποτήρι ζέσεως των 100ml προστέθηκαν ο απαρχητής και ο διαλύτης και αμέσως μετά το διβινυλοβενζόλιο και το στυρένιο. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε υπό ανάδευση στους 70 °C και διήρκεσε μία ώρα. Μετά το τέλος της αντίδρασης, το πολυμερές έμεινε στο φούρνο κενού για δύο μέρες προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Παρασκευάστηκαν, λοιπόν, μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή με διάφορες αναλογίες στυρενίου-διβινυλοβενζολίου και οξικού αιθυλεστέρα. Συντέθηκαν, επίσης δείγματα, τα οποία περιείχαν και τολουόλιο ως πορογόνο. Τα δικτυωμένα συμπολυμερή πρώτα κονιορτοποιήθηκαν με ειδικό μίξερ και στη συνέχεια κοσκινίστηκαν σε κόσκινο διαμέτρου 32nm.

## **4.3 Παρασκευή διαλύματος πολυστυρενίου**

Για τις μετρήσεις στους αισθητήρες παρασκευάστηκε διάλυμα εμπορικού πολυστυρενίου 15% w/w με διαλύτη μέθυλο-ισοβούτυλο κετόνη (MIBK), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για εναπόθεση φιλμ καθαρού πολυστυρενίου σε χημικό αισθητήρα, προκειμένου να συγκριθούν οι αποκρίσεις χωρητικότητας με εκείνες αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο μίγματος πολυστυρενίου-δικτυωμένου συμπολυμερούς.

#### **4.4 Παρασκευή διαλύματος πολυστυρενίου με διασπορά κόκκων δικτυωμένου πολυμερούς**

Εξαιτίας της δυσκολίας ολοκληρωμένου πολυμερισμού πάνω στους αισθητήρες, ήταν απαραίτητη η εναπόθεση διαλύματος, το οποίο περιείχε εμπορικό πολυστυρένιο διαλυμένο σε διαλύτη μέθυλ-ισοβούτυλο κετόνη (MIBK) και ποσοστό κόκκων του μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς. Έγιναν δοκιμές, ώστε να επιλεγεί το κατάλληλο ποσοστό που θα εναποτεθεί. Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν περιεκτικότητα 25% w/w, 35% w/w και 45% w/w σε δικτυωμένο συμπολυμερές. Έπειτα από μελέτη σε οπτικό μικροσκόπιο και δοκιμές σε χημειοπυκνωτές επελέγη η μικρότερη κατηγορία (25%) ως καταλληλότερη.

#### **4.5 Τεχνικές και όργανα**

##### **4.5.1 Ρόφηση σε οξικό αιθυλεστέρα**

Τα δικτυωμένα πολυμερή έχουν τη δυνατότητα να διογκώνονται όταν εμβαπτιστούν σε διαλύτη, χωρίς όμως να διαλύονται. Με μέτρηση της ποσότητας του διαλύτη που προσλαμβάνουν είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού. Τα πειράματα ρόφησης σε διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα (EtOAc) διήρκησαν περίπου επτά μέρες για το κάθε δείγμα. Μετά την πρώτη ξήρανση σε φούρνο κενού, τα πολυμερή ζυγίστηκαν για τον προσδιορισμό του αρχικού τους βάρους και έπειτα εμβαπτίστηκαν σε οξικό αιθυλεστέρα για τουλάχιστον τέσσερις μέρες. Προκειμένου να υπολογιστεί με ακρίβεια το ποσοστό του προσροφόμενου διαλύτη, τα δείγματα στυπώνονταν και ζυγίζονταν σε ειδικό φιαλίδιο ζυγίσεως μέχρι να παρατηρηθεί σταθεροποίηση στο βάρος τους. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν εκ νέου σε φούρνο κενού, ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του οξικού αιθυλεστέρα που είχε ροφηθεί. Τέλος, ζυγίστηκαν ξανά, για να ληφθεί η τελική τιμή του βάρους τους.

#### 4.5.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρέχει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση μιας επιφανείας και χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλής ευκρίνειας.

Πιο συγκεκριμένα, είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο με τη διαφορά ότι η λειτουργία του στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως για να εξετάσει τα υλικά σε λεπτομερή κλίμακα. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού. [85]



**Εικόνα 9: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης**

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μια δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού.

2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.

3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. [86-89]

Ορισμένα από τα δείγματα εξετάσθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία τους. Το μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου JOEL JSM 7401FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope).

#### **4.5.3 Πυκνομετρία**

Η πυκνότητα των πυρήνων των κόκκων είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την σκληρότητα του πυρήνα, την ευαισθησία στην θραύση, την ταχύτητα ξήρανσης κτλ. Η πραγματική πυκνότητα του πυρήνα προσδιορίζεται με τη βοήθεια ενός πυκνόμετρου αερίου και το αέριο είναι συνήθως το ήλιο, το οποίο λόγω του μικρού του μοριακού μεγέθους, μπορεί να εισχωρήσει στα διάκενα των κόκκων. Έτσι προσδιορίζεται η λεγόμενη σκελετική πυκνότητα του υλικού. [90] Τα δείγματα μπορεί να είναι σε μορφή κόκκων, σκόνης, πορώδη ή μη.

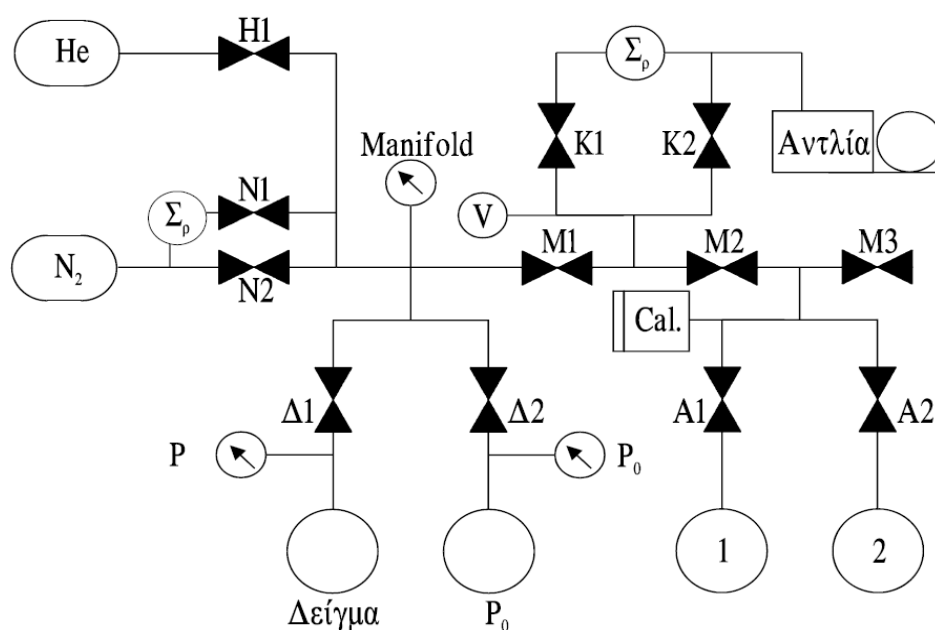
Οι μετρήσεις για την ευρεση της σκελετικής πυκνότητας του δείγματος πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autosorb-1. Το προς ανάλυση δείγμα τοποθετείται σε ένα κύλινδρο με γνωστό όγκο το οποίο στη συνέχεια υφίσταται πίεση με ένα αδρανές αέριο (συνήθως He). Το όργανο παίρνει επαναλαμβανόμενες μετρήσεις μέχρι το σύστημα να ισορροπήσει.

#### **4.5.4 Ποροσιμετρία αζώτου**

Στην ποροσιμετρία με ρόφηση αζώτου μία σταθερή μάζα του ξηρού πολυμερούς εκτίθεται σε άζωτο στους 77 K και προσδιορίζεται η προσροφόμενη ποσότητα αερίου σε κάθε πίεση. Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την λεπτομερή ανάλυση μεσαίου και μικρού μεγέθους πόρων. (Οι

πόροι σύμφωνα με το μέγεθός τους κατανέμονται ως εξής: μικροπόροι  $< 2\text{nm}$ ,  $2\text{nm} < \text{μεσοπόροι} < 50\text{nm}$ , μακροπόροι  $> 50\text{nm}$ ). [91,92]

Ποροσιμετρία  $\text{N}_2$  χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας ορισμένων από τα υλικά που παρασκευασθηκαν. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αυτόματο ποροσίμετρο αερίων του οίκου Quantachrome τύπου Autosorb-1.



Εικόνα 10: Ποροσίμετρο αερίων Autosorb-1.

**He:** φιάλη ηλίου, **N<sub>2</sub>:** φιάλη αζώτου, **Δ-Δείγμα,** **M-Manifold** (Κεντρικό τμήμα συσκευής), **Cal.-Calibration** (Χώρος ογκομετρήσεως), **A-Απαέρωση,** **Σρ-Ρυθμιστική στρόφιγγα,** **V-Μετρητής κενού (Pirani),** **P-Μέτρηση πίεσεως,** **P<sub>0</sub>-Μέτρηση τάσεως ατμών.**

Με τον παραπάνω πρόσθετο εξοπλισμό μπορούν να επιτευχθούν μετρήσεις σε πολύ χαμηλούς λόγους  $P/P_0$  ( $1 \times 10^{-5}$ ), που απαιτούνται συνήθως για τη μελέτη μικροπορώδων υλικών. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικώς την τοποθέτηση των δειγμάτων σε κατάλληλες γυάλινες κυψελίδες και στην συνέχεια την απαέρωσή τους στους αντίστοιχους σταθμούς, υπό υψηλό κενό ( $10^{-5}$  Torr). Έπειτα το δείγμα υποβάλλεται σε διάφορες πιέσεις  $\text{N}_2$  στους 77 K.

Η πραγματοποίηση μίας μέτρησης σε ένα συγκεκριμένο σημείο  $P/P_0$  πραγματοποιείται ως εξής: αρχικώς μετράται η πίεση  $P$  στο χώρο του δείγματος και ακολούθως η πίεση στο manifold αυξάνεται σε μία τέτοια τιμή έτσι ώστε όταν η βαλβίδα  $\Delta 1$  ανοίξει η σχετική πίεση στο χώρο του δείγματος να γίνει ίση με την επιθυμητή τιμή  $P/P_0$  συν το άνω όριο ανοχής, που έχει καθοριστεί για το συγκεκριμένο σημείο, με την προϋπόθεση ότι δεν συμβαίνει ρόφηση. Όταν η πίεση στο manifold φθάσει στο καθορισμένο επίπεδο, ανοίγει η βαλβίδα  $\Delta 1$  για 8 sec επιτρέποντας το δείγμα να ροφήσει από το συνδυσμένο όγκο δείγματος – manifold. Στην συνέχεια, ο χώρος του δείγματος απομονώνεται και μετράται η πίεση του μετά από 15 sec. Αν η σχετική πίεση έχει πέσει κάτω από την καθορισμένη τιμή τότε προγραμματίζεται νέα δόση στο manifold με βάση τα παραπάνω. Σε αντίθετη περίπτωση, και αφού παρέλθει 1 min, η συσκευή περνά σε κατάσταση ελέγχου ισορροπίας, διαφορετικά επαναπρογραμματίζεται νέα δόση. Σε αντίθετη περίπτωση το δείγμα θεωρείται ισορροπημένο και το όργανο προχωράει για τον προσδιορισμό του επόμενου σημείου της ισόθερμου. Από την μεταβολή της πίεσεως στο χώρο του δείγματος, υπολογίζεται ο όγκος του ροφήμενου αερίου στην συγκεκριμένη τιμή  $P/P_0$ .

#### 4.5.4.1 Προσρόφηση σε στερεή επιφάνεια - Εξίσωση Langmuir για μονοστοιβάδα

Η εξαγωγή της εξίσωσης Langmuir βασίζεται σε τρεις παραδοχές:

- 1) Η προσρόφηση δεν μπορεί να προχωρήσει πέρα από το επίπεδο της μονοστοιβάδας.
- 2) Όλες οι θέσεις είναι ισοδύναμες και η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη.
- 3) Η ικανότητα ενός μορίου να προσροφηθεί σε μια δεδομένη θέση είναι ανεξάρτητη από αυτή των γειτονικών.

Το ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας δίνεται από τον τύπο:

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_{mono}} \quad (1) \quad \text{και} \quad \theta = \frac{k P}{1+k P} \quad (2)$$

όπου  $n_{ads}$  είναι η προσροφημένη ποσότητα αερίου σε κάθε  $P/P_0$  και  $n_{mono}$  είναι η ποσότητα που αντιστοιχεί στην πλήρη κάλυψη μονοστοιβάδας (εκφρασμένες συνήθως σε mol/gr ή cc/gr) και  $k$  σταθερά.

Από τις (1) και (2) προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{P}{n_{ads}} = \frac{1}{n_{mono} k} + \frac{P}{n_{mono}} \quad (3)$$

#### 4.5.4.2 Εξίσωση BET

Η θεωρία των Brunauer–Emmett–Teller (BET) [93] βασίζεται στο μοντέλο που αναπτύχθηκε από τον Langmuir [94] και στο οποίο η επιφάνεια ενός στερεού εκλαμβάνεται σαν ένα σύνολο θέσεων ρόφησης. Το φαινόμενο της ρόφησης αντιμετωπίζεται ως μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας κατά την οποία ο ρυθμός συμπύκνωσης των μορίων από την αέρια φάση πάνω σε κενές θέσεις ρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό με τον οποίο τα μόρια εξατμίζονται από κατειλημμένες θέσεις της επιφάνειας του στερεού.

Για πολυστοιβαδική προσρόφηση προκύπτει ότι:

$$\frac{n_{ads}}{n_{mono}} = \frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)^C}{1 - \left(\frac{P}{P_0}\right) \left[1 - (1 - C)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad (1)$$

δηλαδή,

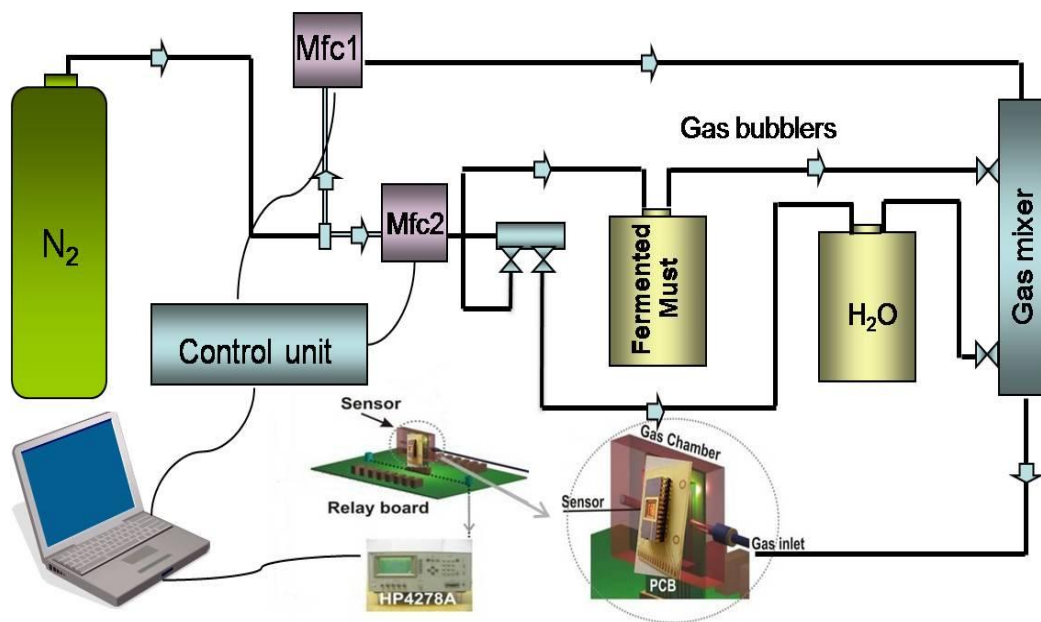
$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)n_{ads}} = \frac{1}{C n_{mono}} + \frac{(C - 1) \left(\frac{P}{P_0}\right)}{C n_{mono}} \quad (2)$$

Όπου,  $C$  σταθερά.

#### 4.5.5 Μετρήσεις αισθητήρων

##### 4.5.5.1 Διάταξη αξιολόγησης αισθητήρων χωρητικότητας

Οι μετρήσεις των αισθητήρων, -οι οποίοι κατασκευάστηκαν με την τεχνική της λιθογραφίας- πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αισθητήρων του



**Εικόνα 11: Πειραματική διάταξη αξιολόγηση αισθητήρων χωρητικότητας**

Χρησιμοποιήθηκαν δυο αισθητήρες αλληλοεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων με κρίσιμη διάσταση πλάτος ηλεκτροδίων και πλάτος του κενού μεταξύ των ηλεκτροδίων  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  και επιφάνεια περίπου  $1\text{mm}^2$ , οι οποίοι αξιολογήθηκαν ταυτόχρονα κατά την έκθεσή τους σε ατμούς οξικού αιθυλεστέρα και υγρασίας. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία ανεξάρτητα μέρη:

- 1) Το θάλαμο δημιουργίας ατμών σταθερής συγκέντρωσης που περιέχει: τα δοχεία με τους διαλύτες, τους διαφορετικούς ρυθμιστές ροής μάζας αερίων και ένα μεταλλικό θάλαμο στον οποίο αναμιγνύεται το μίγμα αζώτου και πτητικής ένωσης. Για την παρασκευή της επιθυμητής συγκέντρωσης των πτητικών ατμών του κάθε διαλύτη, αέριο άζωτο διοχετεύεται στα δοχεία που περιέχουν κορεσμένους ατμούς των διαλυτών σε θερμοκρασίες  $24\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ανάλογα με το αέριο προς

εξέταση. Η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση.

2) Τον θάλαμο τοποθέτησης της συστοιχίας των αισθητήρων

3) Τον μετρητή χωρητικότητας

#### 4.5.5.2 Πειραματική διαδικασία

Στους αισθητήρες εναποτέθηκαν δυο αισθητήρια υμένα, με ενστάλαξη διαλύματος και εξάτμιση του διαλύτη MIBK. Το ένα αποτελείτο από μίγμα εμπορικού πολυστυρενίου και μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς (MIP 25%w/w), ενώ το άλλο μόνο από καθαρό πολυστυρενίο. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων, στη συσκευή της εικόνας 11 που έχει την ικανότητα να παράγει καθορισμένες συγκεντρώσεις αέριων οργανικών διαλυτών και υγρασίας. Και στις δύο πειραματικές διαδικασίες, οι αισθητήρες εκτίθενται, σε θερμοκρασία 27°C, αρχικά σε άζωτο, μετά σε διαδοχικές συγκεντρώσεις οξικού αιθυλεστέρα και τέλος σε διαδοχικά ποσοστά υγρασίας.

Για να ελεγχθεί η σταθερότητα των αισθητήριων υμενίων στην δεύτερη σειρά πειραμάτων η συγκέντρωση του αναλύτη έφτασε σε διπλάσια τιμή απ' ότι στην πρώτη (24.000 ppm). Επίσης, στο ίδιο πείραμα μετά το τέλος των μετρήσεων σε υγρασία, έγιναν και μετρήσεις σε μίγμα οξικού αιθυλεστέρα-υγρασίας.

Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε:

**Πίνακας 4: Πρωτόκολλο μέτρησης των αισθητήρων**

|   | 1 <sup>ο</sup> πείραμα | 2 <sup>ο</sup> πείραμα |    | 1 <sup>ο</sup> πείραμα | 2 <sup>ο</sup> πείραμα |
|---|------------------------|------------------------|----|------------------------|------------------------|
| 1 | Άζωτο                  | Άζωτο                  | 8  | 40% RH                 | 40% RH                 |
| 2 | -                      | 24000 ppm EtOAc        | 9  | 35% RH                 | 35% RH                 |
| 3 | 12000 ppm EtOAc        | 12000 ppm EtOAc        | 10 | 30% RH                 | 30% RH                 |
| 4 | 9000 ppm EtOAc         | 9000 ppm EtOAc         | 11 | 25% RH                 | 25% RH                 |

|          |                |                |           |        |                            |
|----------|----------------|----------------|-----------|--------|----------------------------|
| <b>5</b> | 6000 ppm EtOAc | 6000 ppm EtOAc | <b>12</b> | 20% RH | 20% RH                     |
| <b>6</b> | 3000 ppm EtOAc | 3000 ppm EtOAc | <b>13</b> | 10% RH | 10% RH                     |
| <b>7</b> | Άζωτο          | Άζωτο          | <b>14</b> | άζωτο  | Άζωτο                      |
|          |                |                | <b>15</b> |        | 30% RH                     |
|          |                |                | <b>16</b> |        | 30% RH -<br>12000ppm EtOAc |
|          |                |                | <b>17</b> |        | 30% RH - 6000ppm<br>EtOAc  |
|          |                |                | <b>18</b> |        | 30% RH                     |
|          |                |                | <b>19</b> |        | Άζωτο                      |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 5.1 Σύνθεση των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών

Στο εργαστήριο συντέθηκαν μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή με σταθερή αναλογία St-DVB (2ml-3ml αντίστοιχα) και διάφορες αναλογίες EtOAc, προκειμένου να εξεταστεί η μορφολογία τους και η ροφητική τους ικανότητα, ώστε να επιλεγθεί το καταλληλότερο για εναπόθεση στους χημικούς αισθητήρες. Επίσης, συντέθηκαν πολυμερή με την ίδια αναλογία St-DVB, τα οποία περιείχαν και τολουόλιο ως πορογόνο, ώστε να συγκριθούν με τα δείγματα που συντέθηκαν μόνο με οξικό αιθυλεστέρα ως πρότυπο. Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται η σύσταση των δειγμάτων των πολυμερών που συντέθηκαν.

**Πίνακας 5: Σύσταση δειγμάτων πολυμερισμού St-DVB-EtOAc**

| Δείγμα | Στυρένιο (ml) | DVB (ml) | Οξικός Αιθυλεστέρας (ml) | Τολουόλιο (ml) |
|--------|---------------|----------|--------------------------|----------------|
| 1      | 2             | 3        | 0                        | 0              |
| 2      | 2             | 3        | 0                        | 0              |
| 3      | 2             | 3        | 0                        | 0              |
| 4      | 2             | 3        | 18                       | 0              |
| 5      | 2             | 3        | 18                       | 0              |
| 6      | 2             | 3        | 18                       | 0              |
| 7      | 2             | 3        | 18                       | 0              |
| 8      | 2             | 3        | 10                       | 0              |
| 9      | 2             | 3        | 10                       | 0              |
| 10     | 2             | 3        | 10                       | 0              |
| 11     | 4             | 6        | 20                       | 0              |
| 12     | 6             | 9        | 30                       | 0              |

|    |   |   |    |    |
|----|---|---|----|----|
| 13 | 6 | 9 | 30 | 0  |
| 14 | 2 | 3 | 10 | 8  |
| 15 | 4 | 6 | 20 | 16 |

Η αναλογία στυρενίου-διβινυλοβενζολίου επιλέχθηκε με βάση προηγούμενες μελέτες της ομάδας του Dickert [80,81], η οποία χρησιμοποίησε αυτή την αναλογία, παρουσία οξικού αιθυλεστέρα, για τον συμπολυμερισμό και εναπόθεση φιλμ σε αισθητήρα μικροζυγού κρυστάλλου χαλάζια (QCM) με στόχο την εφαρμογή τους για ανίχνευση του οξικού αιθυλεστέρα σε διαδικασίες κομποστοποίησης, αλλά και για την ανίχνευση τερπενίων σε βότανα. [95-98]

## 5.2 Πειράματα διόγκωσης σε οξικό αιθυλεστέρα

Με τη βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων υπολογίστηκαν το ποσοστό της διόγκωσης και της απώλειας βάρους των δειγμάτων.

$$\% \text{ Διόγκωση} = \frac{m_1(\text{g}) - m_2(\text{g})}{m_2(\text{g})} \times 100$$

$$\% \text{ Απώλεια βάρους} = \frac{m_0(\text{g}) - m_2(\text{g})}{m_0(\text{g})} \times 100$$

Όπου,  $m_0$  το αρχικό βάρος των πολυμερών μετά την πρώτη ξήρανση,  $m_1$  το βάρος μετά την διόγκωση και  $m_2$  το τελικό βάρος μετά την ξήρανση.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν είναι τα εξής :

**Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-0.**

| Δείγμα            | $m_0$ (g) | Διόγκωση σε EtOAc $m_1$ (g) | Ξήρανση $m_2$ (g) | % Διόγκωση      | % Απώλεια βάρους |
|-------------------|-----------|-----------------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 1                 | 0.1319    | 0.1518                      | 0.1213            | 25.1%           | 8.0%             |
| 2                 | 1.3562    | 1.6786                      | 1.2941            | 29.7%           | 4.6%             |
| 3                 | 1.1400    | 1.3650                      | 0.9867            | 19.7%           | 13.4%            |
| <b>Μέσος όρος</b> |           |                             |                   | <b>24,8±5,0</b> | <b>8,7±4,4</b>   |

**Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-18.**

| Δείγμα            | $m_0$ (g) | Διόγκωση σε EtOAc $m_1$ (g) | Ξήρανση $m_2$ (g) | % Διόγκωση      | % Απώλεια βάρους |
|-------------------|-----------|-----------------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 4                 | 0.0771    | 0.0838                      | 0.0697            | 20.2%           | 9.6%             |
| 5                 | 0.3400    | 0.3688                      | 0.2704            | 36.4%           | 20.5%            |
| 6                 | 1.2069    | 1.4810                      | 0.0852            | 36.4%           | 18.0%            |
| 7                 | 0.5817    | 0.6679                      | 0.5031            | 32.7%           | 13.5%            |
| <b>Μέσος όρος</b> |           |                             |                   | <b>35,2±2,1</b> | <b>17,3±3,5</b>  |

- ✓ Στον μέσο όρο της απώλειας βάρους δεν συμπεριλαμβάνεται το δείγμα 1 επειδή παρατηρήθηκε μεγάλη απόκλιση, που αποδίδεται στο μικρό βάρος του δείγματος και συνεπώς στην μικρή ακρίβεια της μέτρησης.

**Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειραμάτων διόγκωσης σε EtOAc δικτυωμένων  
συμπολυμερών St-DVB-EtOAc: 2-3-10.**

| Δείγμα            | $m_0$ (g) | Διόγκωση σε<br>EtOAc $m_1$ (g) | Ξήρανση<br>$m_2$ (g) | %<br>Διόγκωση    | % Απώλεια<br>βάρους |
|-------------------|-----------|--------------------------------|----------------------|------------------|---------------------|
| 8                 | 0.1971    | 0.2644                         | 0.1800               | 46.9%            | 8.7%                |
| 9                 | 0.8800    | 1.0853                         | 0.7010               | 54.9%            | 20.7%               |
| 10                | 0.7150    | 0.9892                         | 0.5936               | 66.6%            | 17.1%               |
| 11                | 1.3377    | 1.8292                         | 1,3298               | 37.5%            | 0,60%               |
| 12                | 7.3127    | 9.5246                         | 6.6230               | 43.8%            | 30.4%               |
| 13                | 9.7076    | 13.4456                        | 8.9002               | 51.1%            | 34.0%               |
| <b>Μέσος όρος</b> |           |                                |                      | <b>50,1±10,0</b> | <b>22,2±10,2</b>    |
| 2-3-10+8*         | 3.8503    | 5.2698                         | 2.9186               | 80.5%            | 24.2%               |
| 4-6-20+16*        | 6,4638    | 8.900                          | 5.0808               | 75.2%            | 21.4%               |

\*Προστέθηκαν 8ml τολουόλιο μισή ώρα αργότερα από την έναρξη του πολυμερισμού

- ✓ Στον μέσο όρο της απώλειας βάρους δεν συμπεριλαμβάνεται το δείγμα 1 επειδή παρατηρήθηκε μεγάλη απόκλιση, που αποδίδεται στο μικρό βάρος του δείγματος και συνεπώς στην μικρή ακρίβεια της μέτρησης.

Από τους παραπάνω πίνακες γίνεται φανερό ότι τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή με αναλογίες St-DVB-EtOAc 2-3-0, δηλαδή σε αυτά που ο πολυμερισμός έγινε απουσία διαλύτη, οδήγησαν σε πολύ μικρά ποσοστά διόγκωσης, ακόμα και μετά την κονιορτοποίησή τους μετά την πρώτη ξήρανση. Ακόμα, τα δείγματα 2-3-18, παρόλο που είχαν ποσοστό διόγκωσης ( $35.2 \pm 2.1$ )% w/w ήταν λιγότερο ικανοποιητικά σε σχέση με τα 2-3-10, τα οποία προσροφούσαν ( $50.1 \pm 10.0$ )% w/w. Συνεπώς, τα μοριακά

αποτυπωμένα πολυμερή που τελικώς επιλέχθηκαν ήταν αυτά με αναλογίες St-DVB-EtOAc 2-3-10, εφόσον παρατηρήθηκε μεγάλη αλλαγή στο βάρος τους έπειτα από την ρόφηση στον οξικό αιθυλεστέρα.

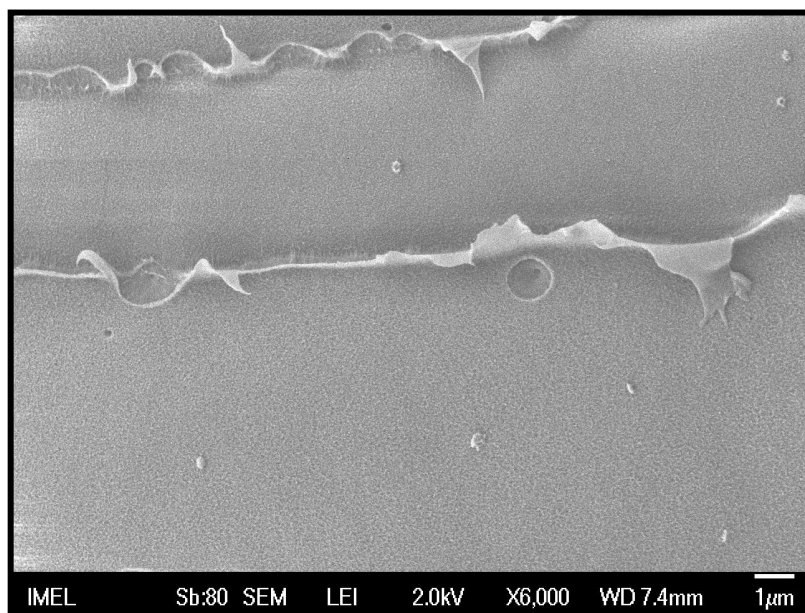
Τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή, τα οποία εκτός από οξικό αιθυλεστέρα περιείχαν τολουόλιο ως πορογόνο, οδήγησαν σε ακόμα μεγαλύτερα ποσοστά διόγκωσης.

Κατά τους Millar, Smith, Maw και Kressmaiz, [99] όταν ο πολυμερισμός πραγματοποιείται παρουσία διαλύτη, τότε οι αναπτυσσόμενες αλυσίδες του πολυμερούς εμπλέκονται (entangled) πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα ένα πολύ συμπαγές υλικό, που όταν επαναβαπτισθεί στο διαλύτη δεν έχει ικανότητα μεγάλης διόγκωσης. Από την άλλη πλευρά, όταν ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία ενός καλού διαλύτη, τότε καθώς αναπτύσσονται οι αλυσίδες του πολυμερούς είναι επιδιαλυτομένες και διατηρούνται σε μια εκτεταμένη κατάσταση. Κατά την απομάκρυνση του διαλύτη το υλικό αποκτά πιο πυκνή δομή αλλά, όταν εμβαπτιστεί ξανά στον ίδιο διαλύτη μπορεί να διογκωθεί σε μεγάλο βαθμό. Υπό ορισμένες συνθήκες, εάν έχει χρησιμοποιηθεί αυξημένη ποσότητα DVB και διαλύτη, είναι πιθανή η σύνθεση πορωδών υλικών, δηλαδή υλικών των οποίων οι πόροι διατηρούνται και σε ξηρή κατάσταση. Έτσι, λοιπόν, μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός ότι τα δείγματα St-DVB-EtOAc 2-3-0 είχαν πολύ μικρά ποσοστά διόγκωσης σε αντίθεση με τα 2-3-10 και τα 2-3-18.

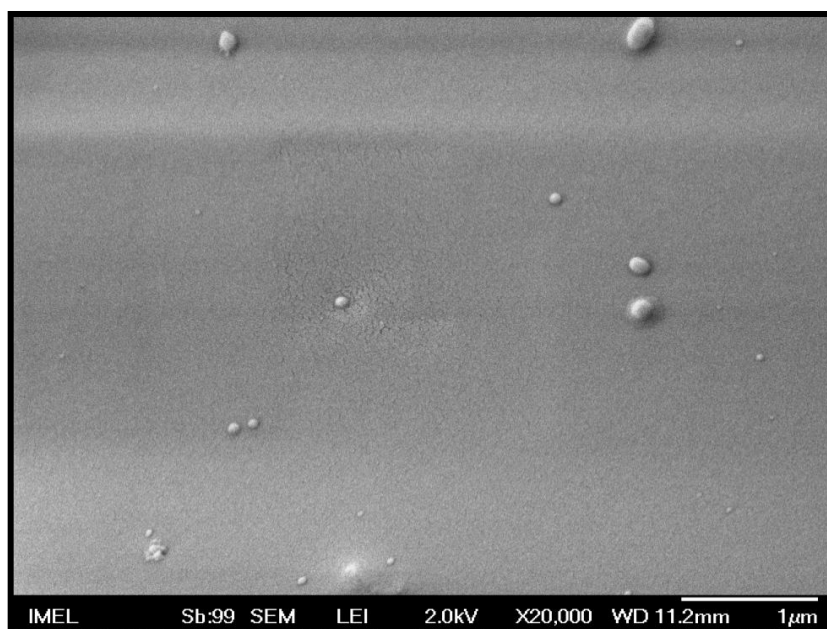
### **5.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning electron microscopy, SEM)**

Τα πολυμερή κολλήθηκαν με αγωγή κόλλα άνθρακα σε βάση στήριξης και επιστρώθηκαν με πλατίνα, ώστε να καταστεί το υλικό (συμπολυμερές) αγωγίμο στην προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Οι ξηρές μορφές των προς εξέταση δειγμάτων ήταν είτε κόκκοι, είτε κομμάτια, τα οποία προήλθαν μετά από απότομη θραύση του πολυμερούς, είτε μεμβράνες, οι οποίες προήλθαν από απότομη θραύση αμέσως μετά την εξαγωγή τους από υγρό άζωτο, όπου είχαν προηγουμένως τοποθετηθεί.

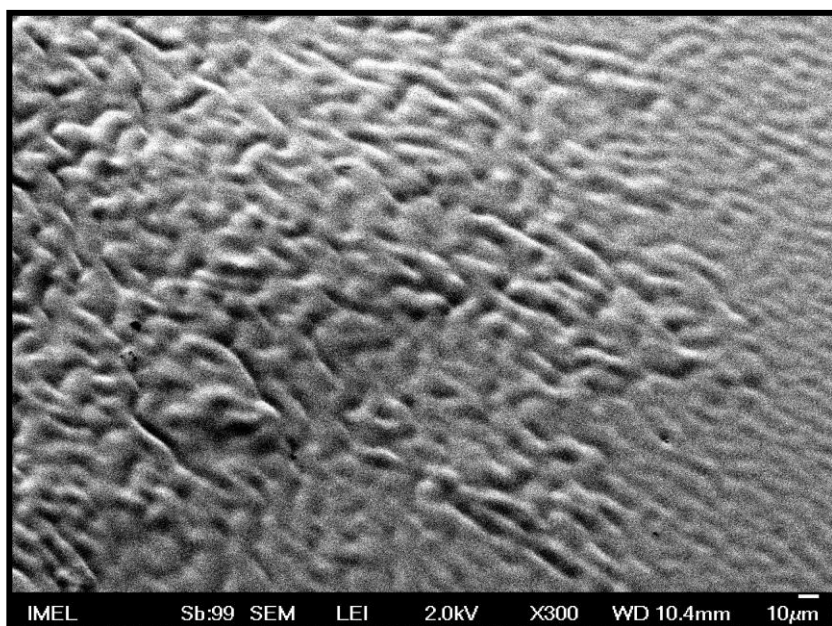
Παρακάτω παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του καθαρού πολυστυρενίου και των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών με αναλογίες St-DVB-EtOAc 2-3-0 και 2-3-10.



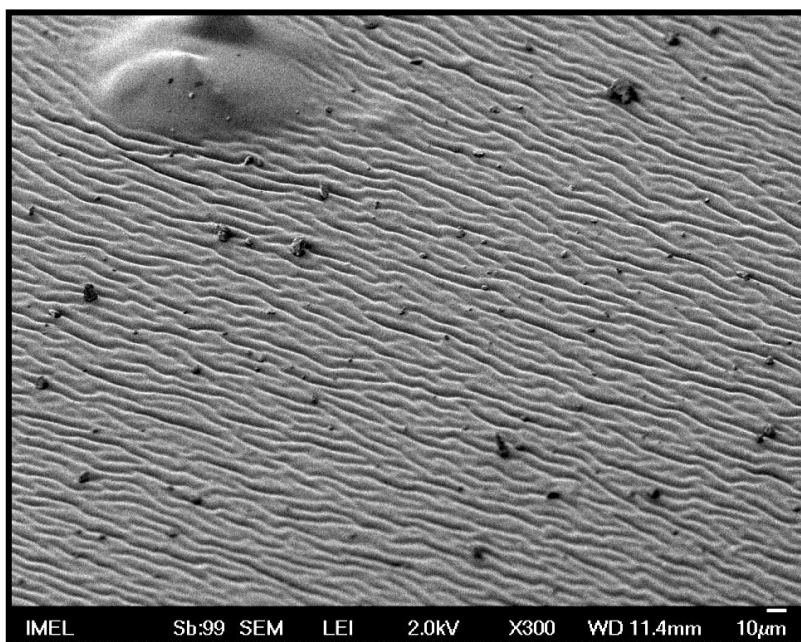
**Εικόνα 12: Φωτογραφία SEM μεμβράνης εμπορικού πολυστυρενίου (PS), όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.**



**Εικόνα 13: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-0 μετά την ρόφηση σε διαλύτη και ξήρανση, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.**



**Εικόνα 14: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10 πριν τη ρόφηση σε διαλύτη, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.**

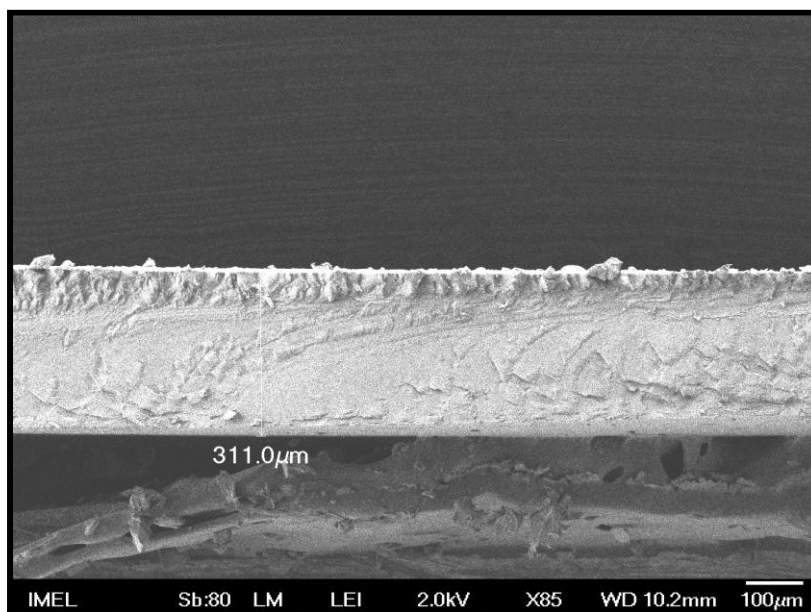


**Εικόνα 15: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10 μετά τη ρόφηση σε διαλύτη και ξήρανση, όπου απεικονίζεται η επιφάνεια.**

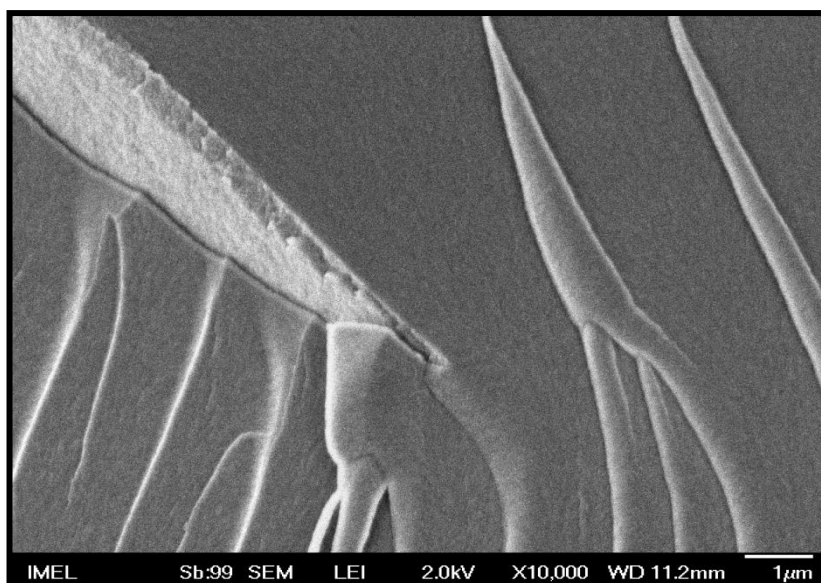
Παρατηρώντας τις εικόνες 12, 13, 14 και 15 γίνεται αντιληπτό ότι οι επιφάνειες της μεμβράνης του καθαρού πολυστυρενίου και του δείγματος 2-3-0 είναι λείες, σε αντίθεση με την επιφάνεια του μοριακά αποτυπωμένου

πολυμερούς, στην οποία διακρίνονται έντονες κοιλότητες πριν και μετά τη ρόφηση σε διαλύτη.

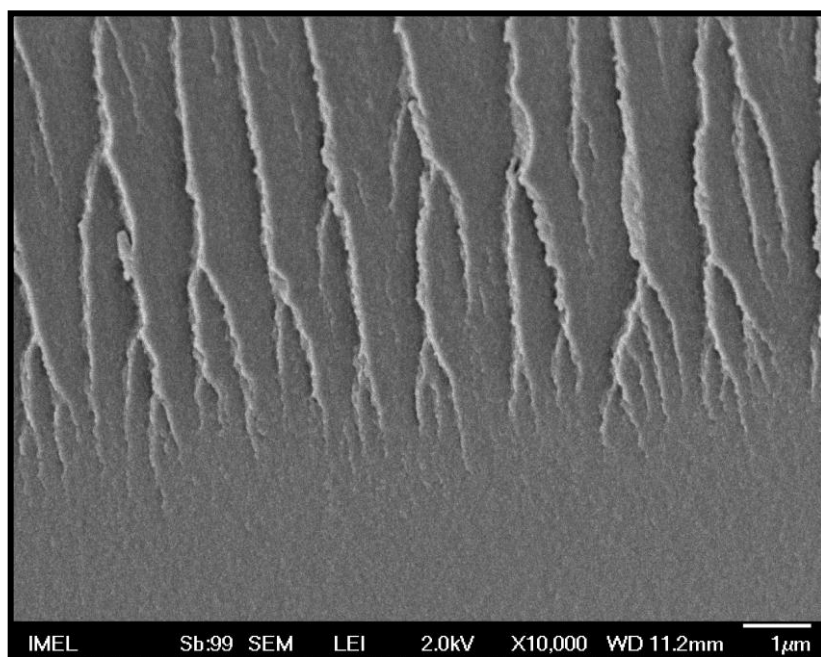
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM, στις οποίες φαίνονται οι τομές του εμπορικού πολυστυρενίου και των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών μετά τη ρόφηση στον οξικό αιθυλεστέρα με αναλογίες St-DVB-EtOAc 2-3-0, 2-3-18 και 2-3-10.



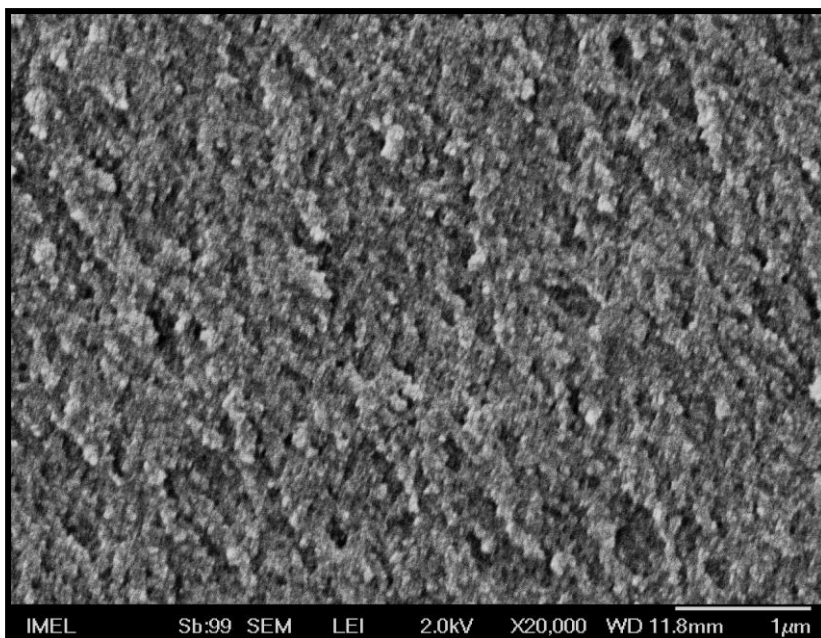
**Εικόνα 16: Φωτογραφία SEM μεμβράνης εμπορικού πολυστυρενίου (PS), όπου απεικονίζεται η τομή.**



**Εικόνα 17: Φωτογραφία S.E.M. St-DVB-EtOAc 2-3-0, όπου απεικονίζεται η τομή.**



**Εικόνα 18: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-18, όπου απεικονίζεται η τομή.**



**Εικόνα 19: Φωτογραφία SEM St-DVB-EtOAc 2-3-10, όπου απεικονίζεται η τομή.**

Από τις εικόνες 16, 17, 18, και 19 φαίνεται ότι η τομή του εμπορικού πολυστυρενίου, καθώς και οι τομές των δειγμάτων St-DVB-EtOAc 2-3-0 και 2-3-18 δεν παρουσιάζουν καμία ένδειξη πορώδους. Αντιθέτως, η εικόνα 19, στην οποία απεικονίζεται το μοριακά αποτυπωμένο πολυμερές St-DVB-EtOAc 2-3-10 παρουσιάζει ενδείξεις πορώδους.

Συνεπώς, με βάση το μεγάλο ποσοστό ρόφησης του δείγματος St-DVB-EtOAc 2-3-10, καθώς και τις ευδιάκριτες διαφορές στην μορφολογία του παραπάνω πολυμερούς σε σύγκριση με τα υπόλοιπα, επιλέχθηκε για αξιολόγηση σε χημειοπυκνωτές.

#### 5.4 Πυκνομετρία ηλίου (He)

Με την πυκνομετρία ήλιου χαρακτηρίστηκαν τα υλικά St-DVB-EtOAc 2-3-0 και 2-3-10. Αρχικά, στο πυκνόμετρο δεν διαρρέει καθόλου αέριο και η βαλβίδα του δείγματος είναι κλειστή. Ανοίγοντας τη βαλβίδα του αερίου προς το Manifold, το σύστημα υποβάλλεται σε μία πίεση  $P_{initial}$  ( $P_{in}$ ). Ισχύει λοιπόν η καταστατική εξίσωση,

$$P_{in} V = n R T \quad (1)$$

όπου  $n$  τα γραμμομόρια του αερίου στον όγκο  $V$ .

Ανοίγοντας τώρα τη βαλβίδα που περιέχεται το δείγμα άγνωστου όγκου, η εξίσωση θα πάρει την μορφή

$$P_{final} (V+V') = n R T \quad (2)$$

Γνωρίζοντας τα  $P_{initial}$  και  $P_{final}$  μπορεί να βρεθεί ο όγκος  $V'$  μέσω των εξισώσεων (1), (2) και τον βαθμονομημένο τον όγκο  $V=21.55$  cc.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για την κενή κυψελίδα.

| Αδεια κυψελίδα |                    |                    |              |            |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------|------------|
| Po<br>(mm Hg)  | Ραρχική<br>(mm Hg) | Ρτελική<br>(mm Hg) | V+V'<br>(cc) | V'<br>(cc) |
| 0,28           | 112,62             | 71,33              | 34,02441     | 12,4744077 |
| 0,5            | 215,7              | 136,342            | 34,0932      | 12,5431995 |
| 0,5            | 312,85             | 197,83             | 34,07935     | 12,5293484 |
| 0,53           | 463,87             | 293,22             | 34,0918      | 12,5418031 |
| 0,53           | 698,41             | 441,57             | 34,0846      | 12,534597  |
|                |                    | Average            | 34,07467     | 12,525     |

Πίνακας 10: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για το δείγμα St-DVB-EtOAc 2-3-10.

| 2-3-10        |                    |                    |              |            |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------|------------|
| Po<br>(mm Hg) | Ραρχική<br>(mm Hg) | Ρτελική<br>(mm Hg) | V+V'<br>(cc) | V'<br>(cc) |
| 0,16          | 94,99              | 60,27              | 33,9644      | 12,4144019 |
| 0,14          | 188,76             | 119,69             | 33,98595     | 12,435947  |
| 0,17          | 233,93             | 148,28             | 33,99778     | 12,4477846 |
| 0,2           | 318,65             | 201,94             | 34,00469     | 12,454692  |

|     |        |                |                 |               |
|-----|--------|----------------|-----------------|---------------|
| 0,2 | 462,5  | 293,05         | 34,01083        | 12,4608343    |
| 0,2 | 117,86 | 74,75          | 33,97837        | 12,4283679    |
| 0,2 | 93,81  | 59,5           | 33,97656        | 12,426563     |
| 0,2 | 208,53 | 132,17         | 34,00031        | 12,450314     |
|     |        | <b>Average</b> | <b>33,98986</b> | <b>12,440</b> |

**Πίνακας 11: Αποτελέσματα πυκνομετρίας για το δείγμα St-DVB-EtOAc 2-3-0.**

| <b>2-3-0</b>          |                            |                            |                      |                    |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|
| <b>Po<br/>(mm Hg)</b> | <b>Ραρχική<br/>(mm Hg)</b> | <b>Ρτελική<br/>(mm Hg)</b> | <b>V+V'<br/>(cc)</b> | <b>V'<br/>(cc)</b> |
| 0,6                   | 238,95                     | 151,57                     | 33,97356             | 12,4235601         |
| 0,63                  | 445,22                     | 282,29                     | 33,98807             | 12,4380655         |
| 0,11                  | 95,2                       | 60,4                       | 33,96623             | 12,4162252         |
| 0,63                  | 628,21                     | 398,35                     | 33,985               | 12,4350019         |
| 0,12                  | 164,89                     | 104,58                     | 33,97762             | 12,42762           |
| 0,14                  | 187,91                     | 118,46                     | 34,1842              | 12,6342014         |
|                       |                            | <b>Average</b>             | <b>34,01245</b>      | <b>12,462</b>      |

Έπειτα, για το κάθε δείγμα ξεχωριστά υπολογίστηκε η πυκνότητα ως εξής:

Εφόσον ο όγκος V και το βάρος κάθε δείγματος είναι γνωστά, είναι εύκολο βρίσκοντας τον άγνωστο όγκο V' να υπολογιστεί η πυκνότητα για το κάθε πολυμερές. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 6.1.3 με την πυκνόμετρα ήλιου

προσδιορίζεται η λεγόμενη σκελετική πυκνότητα του υλικού και στην συγκεκριμένη περίπτωση αναμένεται να είναι μεγαλύτερη από αυτήν που προσδιορίζεται με μεθόδους που δεν λαμβάνουν υπόψιν την συνεισφορά των διάκενων στην πυκνότητα. Συγκρίνοντας την πυκνότητα της κυρίας μάζας του πολυστυρενίου ( $1,04 \text{ g/cm}^3$ ) με τις πειραματικές τιμές του Πίνακα 8, γίνεται αντιληπτό ότι η σκελετική πυκνότητα και των δύο δειγμάτων είναι μεγαλύτερη, όπως αναμένεται.

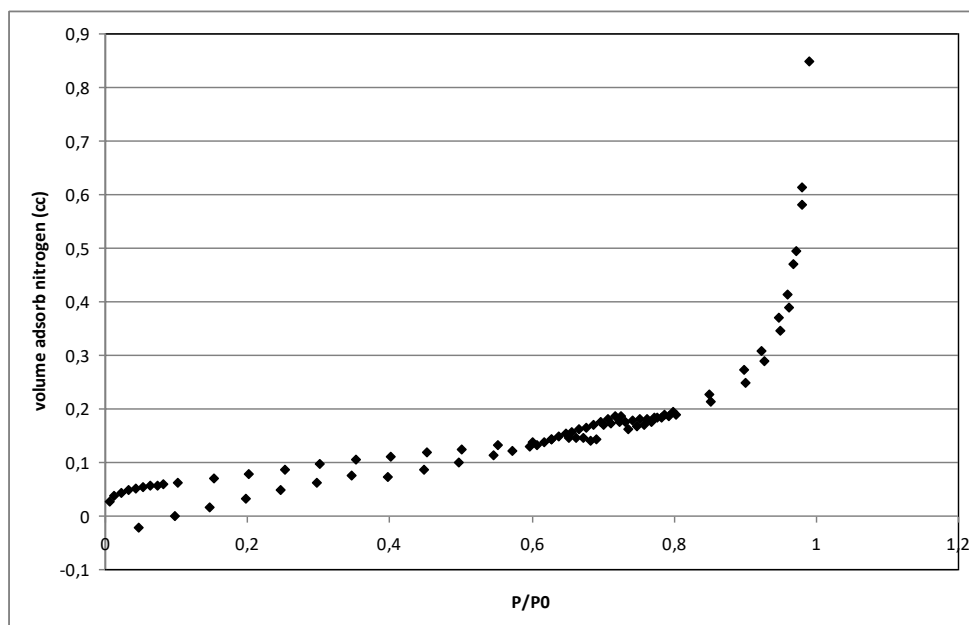
**Πίνακας 12: Αποτελέσματα πυκνομετρίας ηλίου.**

| Δείγμα              | Πυκνότητα d (g/cc) |
|---------------------|--------------------|
| St-DVB-EtOAc 2-3-10 | 1.575              |
| St-DVB-EtOAc 2-3-0  | 1.259              |

### 5.5 Ποροσιμετρία αζώτου ( $\text{N}_2$ )

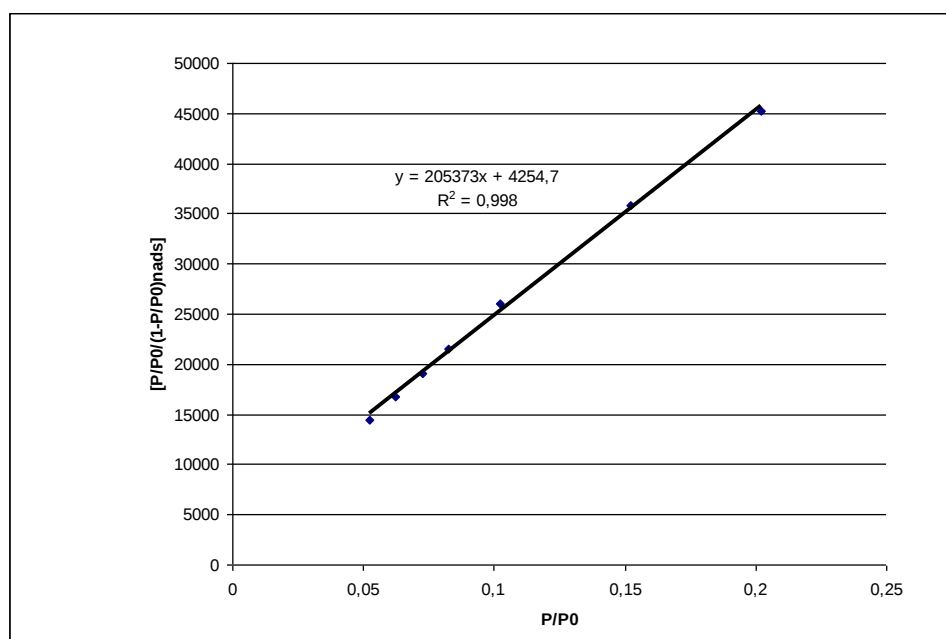
Εφόσον από τις φωτογραφίες του S.E.M. για το δείγμα St-DVB-EtOAc 2-3-10 διαπιστώθηκε η πιθανή ύπαρξη πορώδους και επειδή από την πυκνομετρία ηλίου βγήκε το συμπέρασμα ότι η σκελετική πυκνότητα του μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς είναι μεγαλύτερη από αυτήν του πολυστυρενίου, πραγματοποιήθηκε ποροσιμετρία αζώτου προκειμένου να ελεγχθεί εάν το υλικό είναι πορώδες.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα της ισόθερμης προσροφήσεως του αζώτου σε διάφορες τιμές  $P/P_0$ .



**Σχήμα 2: Ισόθερμη προσροφήσεως αζώτου σε δείγμα 2-3-10 στους 77 Κ.**

Με επεξεργασία των δεδομένων του γραφήματος και με βάση την θεωρία BET κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση  $[P/P_0/(1 - P/P_0)]n_{ads}$  ως προς  $P/P_0$  για την περιοχή  $0,05 < P/P_0 < 0,3$ .



**Σχήμα 3: Επεξεργασία αποτελεσμάτων ποροσιμετρίας N<sub>2</sub> για την περιοχή πιέσεων  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ .**

Με βάση την εξίσωση 2 (4.5.4.2) η κλίση της ευθείας του διαγράμματος είναι  $S_i = (C-1)n_{\text{mono}} C$  και η αποτέμνουσα  $i = 1/ n_{\text{mono}} C$ . Η ταυτόχρονη επίλυση αυτών των δύο εξισώσεων δίνει τις τιμές της χωρητικότητας της μονοστοιβάδας και της σταθεράς  $C$ .

Έτσι, λοιπόν, είναι δυνατή η εύρεση της επιφάνειας του πορώδους:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = n_{\text{mono}} \text{ (mol/g)} A \text{ (m}^2\text{/mol)} N \text{ (molecules/mol)} \quad (1)$$

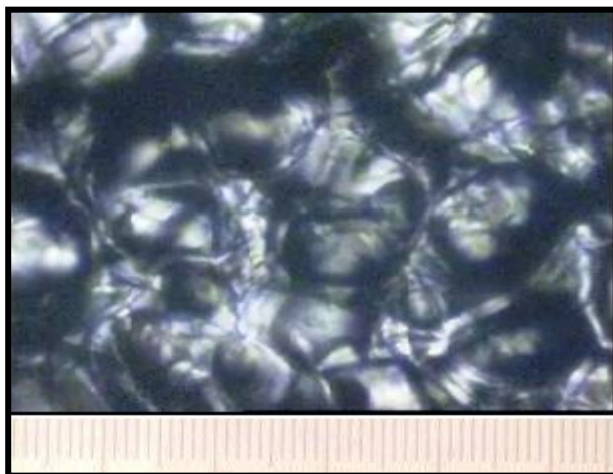
Όπου,  $A$  η επιφάνεια της διατομής του μορίου του  $N_2$  ( $=0,162 \text{ nm}^2$ ) και  $N$  ο αριθμός του Avogadro. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων του σχήματος 2 έδωσε  $S_i = 205.373$  και  $i = 4254,7$  και με βάση την εξίσωση (1)  $S_i = 0,4 \text{ m}^2\text{/g}$ , τιμή η οποία οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το δείγμα δεν είναι πορώδες. Παρόλα αυτά όμως, λόγω του πολύ υψηλού κενού ( $10^{-5} \text{ Torr}$ ) και της χαμηλής θερμοκρασίας ( $77\text{K}$ ), υπάρχει το ενδεχόμενο το πολυμερές να έχει καταρρεύσει.

Επίσης, με ποροσιμετρία  $N_2$  χαρακτηρίστηκε και το υλικό St-DVB-EtOAc 2-3-10 που συντέθηκε παρουσία τολουολίου, το οποίο είχε παρουσιάσει σημαντική αύξηση της ροφητικής ικανότητας σε οξικό αιθυλεστέρα (πίνακας 8). Αντίστοιχη επεξεργασία με αυτήν του σχήματος 2, έδωσε τιμή  $S = 6 \text{ m}^2\text{/g}$ .

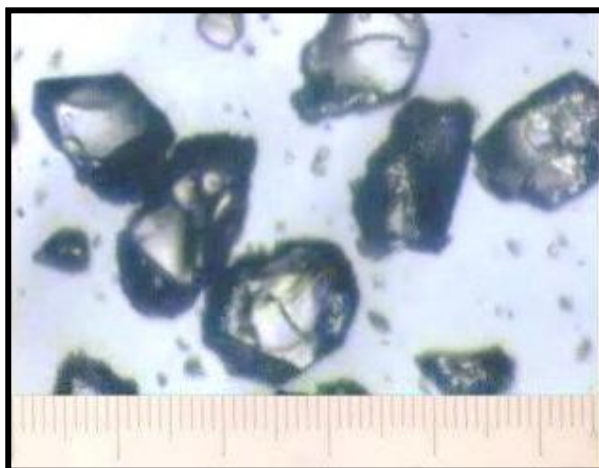
Τιμές  $S$  μικρότερες του  $10 \text{ m}^2\text{/g}$  έχουν προσδιοριστεί και σε άλλα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή. Οι Matsuguchi et al [79] κατά την σύνθεση δικτυωμένων πολυμερών MMA και DVB παρουσία τολουολίου ή ξυλολίου ως πορογόνων παρατήρησε ότι τα υλικά παρουσίαζαν αυξημένη ρόφηση στο διαλύτη όπου έγινε ο πολυμερισμός, ενώ η ειδική επιφάνεια ήταν σε όλα τα υλικά μεταξύ  $6-11 \text{ m}^2\text{/g}$ . Οι τιμές αυτές είναι πολύ μικρότερες από αυτές των συνηθισμένων πορωδών υλικών όπως η μεσοπορώδης σίλικα και απέδωσαν την σχετικά πυκνή δομή του μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς στο μικρό μήκος αλυσίδας του MMA και του DVB. Έτσι, ο βασικός παράγοντας ενίσχυσης της ροφητικής ικανότητας φαίνεται να είναι η αλλαγή στην δομή των διασταυρωμένων πολυμερών σε μοριακό επίπεδο, δηλαδή η παρουσία των μορίων του προτύπου μπορεί να έχει οδηγήσει στον σχηματισμό μικροκοιλοτήτων γύρω από το πρότυπο, με διαστάσεις ελαφρώς μόνο μεγαλύτερες από τις διαστάσεις του προτύπου.

## 5.6 Οπτικό μικροσκόπιο

Προκειμένου να μελετηθεί η ομοιομορφία και η διασπορά των κόκκων του μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς μέσα στο φιλμ προτού εναποτεθούν στους αισθητήρες, τα διαλύματα πολυστυρενίου με διάφορες συγκεντρώσεις κόκκων (25% w/w, 35% w/w και 45% w/w), εναποτέθηκαν σε γυάλινες πλάκες μικροσκοπίου και μελετήθηκαν σε οπτικό μικροσκόπιο κλίμακας 10μm.



Εικόνα 20: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 45% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.



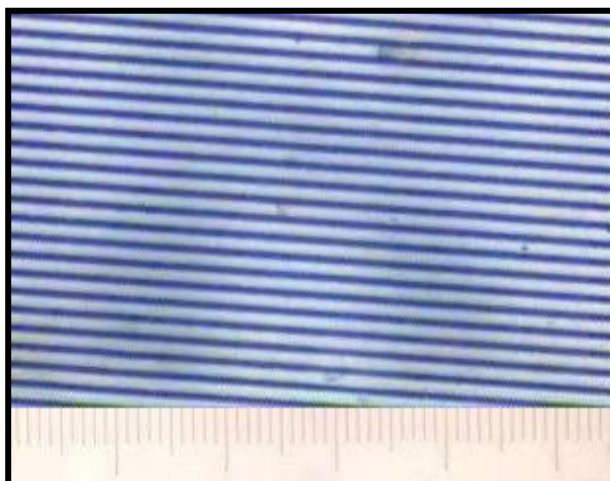
Εικόνα 21: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 35% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.



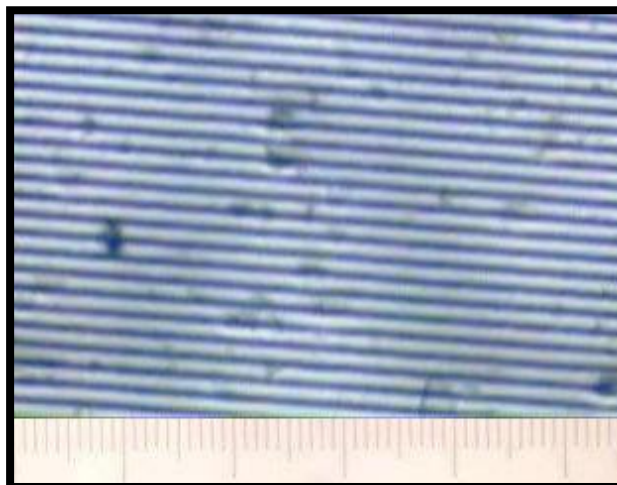
**Εικόνα 22:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστυρενίου-MIP με ποσοστό κόκκων MIP 25% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.

Παρατηρώντας τις φωτογραφίες και την διασπορά των κόκκων στους αισθητήρες αποφασίστηκε ότι καταλληλότερο διάλυμα ήταν αυτό, στο οποίο το ποσοστό των κόκκων ήταν 25% w/w, εφόσον υπήρχε μικρή συσσωμάτωση και συγχρόνως επαρκής ποσότητα πολυμερούς για την αποτελεσματική διεξαγωγή των μετρήσεων.

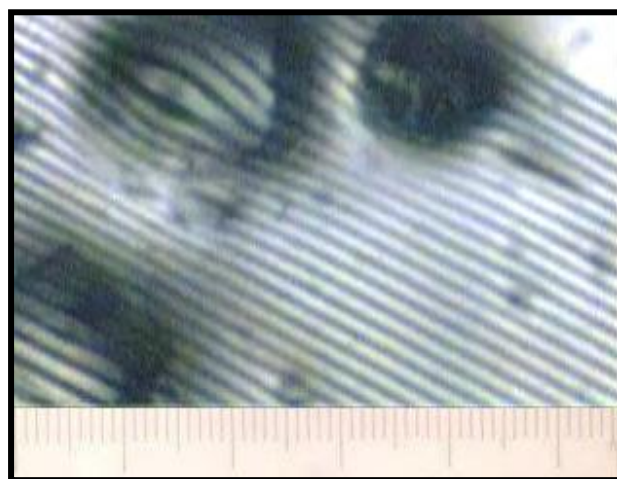
Επίσης, λήφθηκαν φωτογραφίες των αντίστοιχων φιλμ αφού είχαν εναποτεθεί στους αισθητήρες. Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες των αισθητήρων, όπου φαίνονται και τα ηλεκτρόδια του αισθητήρα κάτω από το διαφανές φιλμ πολυστυρενίου με κόκκους μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς.



**Εικόνα 23:** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ καθαρού πολυστυρενίου πάνω στον αισθητήρα. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.



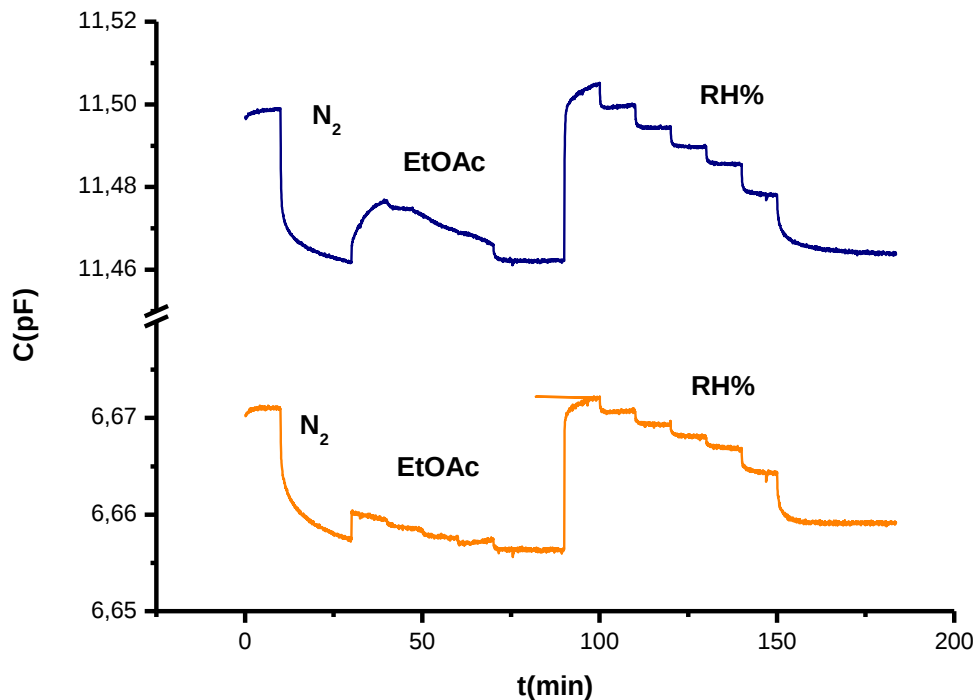
**Εικόνα 24: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστενίου-MIP 25% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.**



**Εικόνα 25: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ πολυστενίου-MIP 35% w/w. Κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας είναι 0,01mm.**

## 5.7 Μετρήσεις χημικών αισθητήρων

Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται το γράφημα της πρώτης σειράς μετρήσεων της χωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου δυο αισθητήρων στους οποίους το αισθητήριο υμένιο ήταν καθαρό πολυστυρένιο και μίγμα καθαρού πολυστυρενίου-μοριακά αποτυπωμένου πολυμερούς 25% w/w αντίστοιχα.

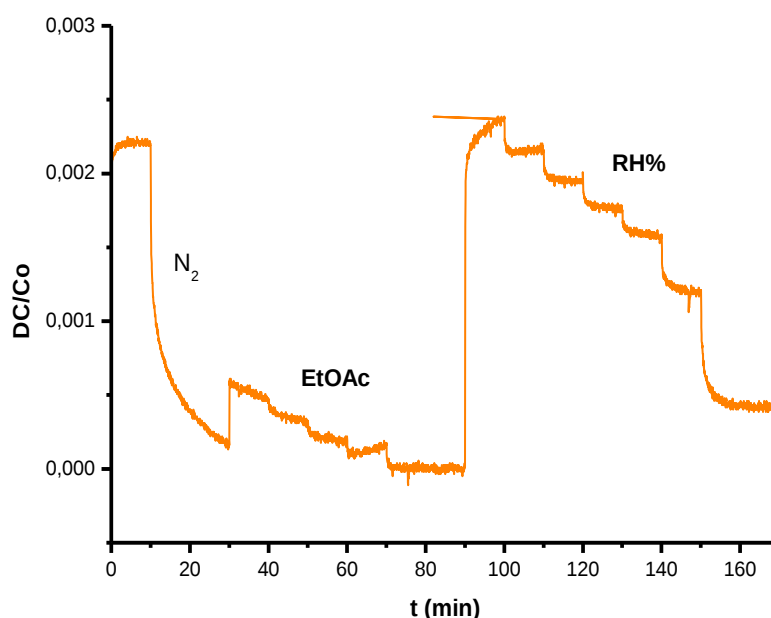


**Σχήμα 4:** Μεταβολή της χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει του χρόνου,  $C = f(t)$ , όπου με πορτοκαλί χρώμα απεικονίζεται ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP 25% w/w και με μπλε χρώμα το καθαρό PS κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων. Οι αισθητήρες εκτίθενται αρχικά σε  $N_2$ , κατόπιν σε διαδοχικές συγκεντρώσεις ατμών EtOAc (12000, 9000, 6000 και 3000 ppm) και τέλος, μετά από ξήρανση με  $N_2$  σε διαδοχικές συγκεντρώσεις υγρασίας (40, 35, 30, 25, 20 και 10 %RH).

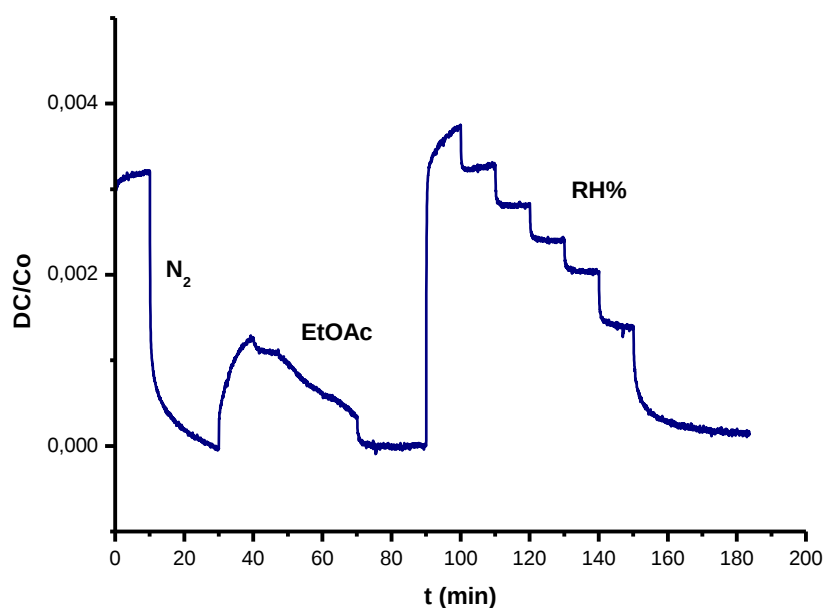
Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται φανερό ότι εξαιτίας της υγρασίας, η αρχική χωρητικότητα και των δύο δειγμάτων είναι αυξημένη. Έπειτα όμως, με την ροή του αζώτου προσεγγίζεται η αρχική χωρητικότητα που αντιστοιχεί στα ξηρά πολυμερή. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα ο αισθητήρας με

πολυμερικό υμένιο το πολυστυρένιο έχει αυξημένη αρχική χωρητικότητα ( $C_0=11.4622\text{pF}$ ) και δεδομένου ότι οι δυναμικές γραμμές του αισθητήρα υπερκαλύπτονται από το πολυστυρένιο, η μικρή αρχική χωρητικότητα του μίγματος PS-MIP ( $C_0=6.6563\text{pF}$ ) ίσως οφείλεται στην ύπαρξη μικροκοιλοτήτων, οι οποίες περιέχουν αέρα (διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon=1$ ), ενώ η τιμή για την διηλεκτρική σταθερά για το PS είναι 2.6.

Εφόσον, λοιπόν, τα δύο δείγματα έχουν διαφορετική αρχική χωρητικότητα, για να είναι δυνατή η σύγκρισή τους κατασκευάστηκαν τα γραφήματα  $DC/C_0 = f(t)$  για το κάθε ένα.



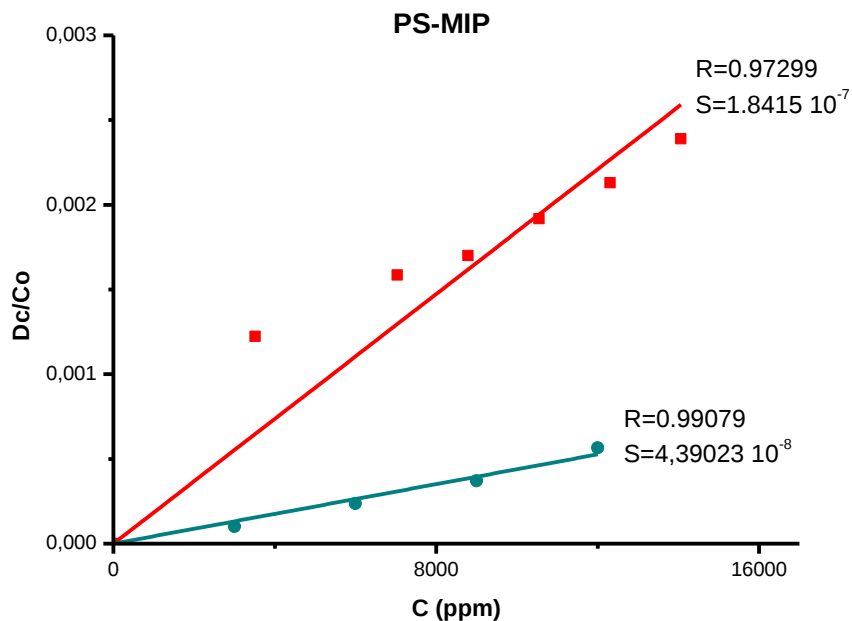
**Σχήμα 5: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP συναρτήσει του χρόνου,  $DC/C_0 = f(t)$ , κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.**



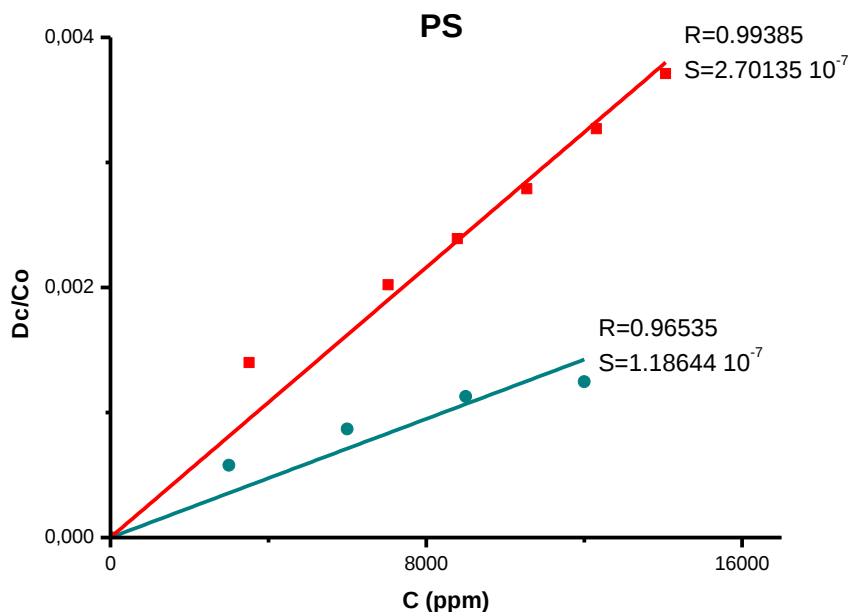
**Σχήμα 6: Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο καθαρό PS συναρτήσει του χρόνου,  $DC/C_0 = f(t)$ , κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.**

Από τα σχήματα 5 και 6 συμπεραίνεται ότι και οι δύο αισθητήρες αποκρίνονται στις μεταβολές του οξικού αιθυλεστέρα και της υγρασίας, αλλά οι αποκρίσεις του MIP-PS στον εστέρα είναι πιο ευδιάκριτες και ταχύτερες.

Από τις τιμές ισορροπίας σε κάθε συγκέντρωση αερίου των παραπάνω σχημάτων κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $DC/C_0 = f(C)$  για τον κάθε αισθητήρα, όπου φαίνεται η μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης του αερίου EtOAc και της υγρασίας (σχ. 7 και 8). Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα τα ποσοστά υγρασίας (%RH) έχουν μετατραπεί σε συγκεντρώσεις ppm.

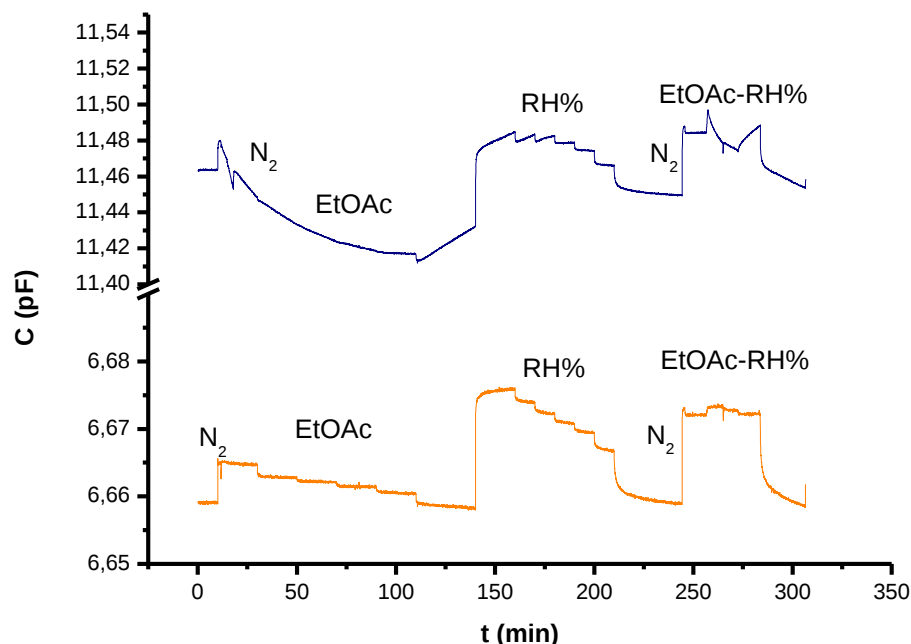


**Σχήμα 7:** Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με υμένιο PS-MIP συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας,  $DC/C_0 = f(C)$ , όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.



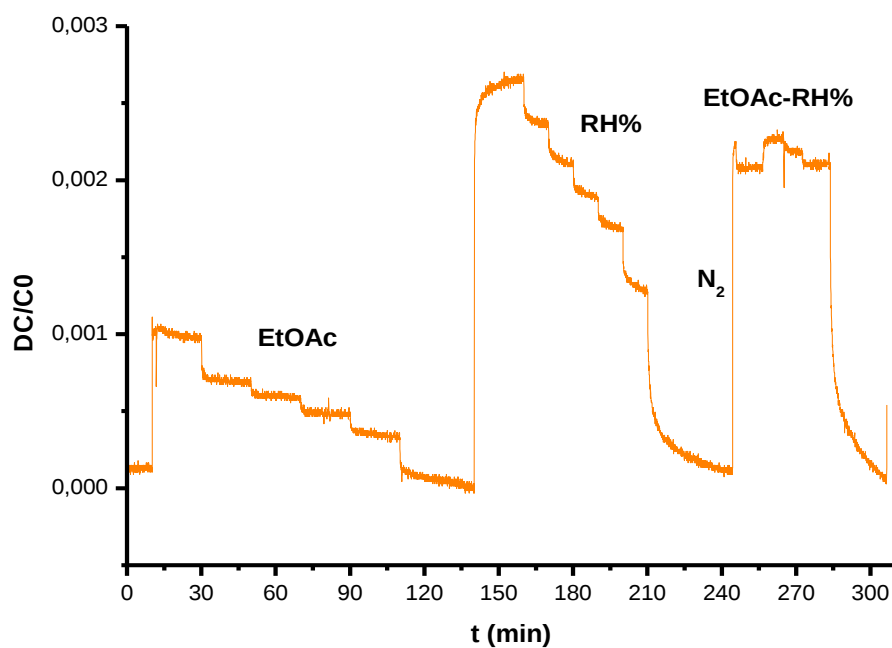
**Σχήμα 8:** Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με υμένιο καθαρό PS συναρτήσει της συγκέντρωσης της υγρασίας,  $DC/C_0 = f(C)$ , όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά την πρώτη σειρά πειραμάτων.

Στο σχήμα 9 παρουσιάζεται το γράφημα της δεύτερης σειράς μετρήσεων της χωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου.



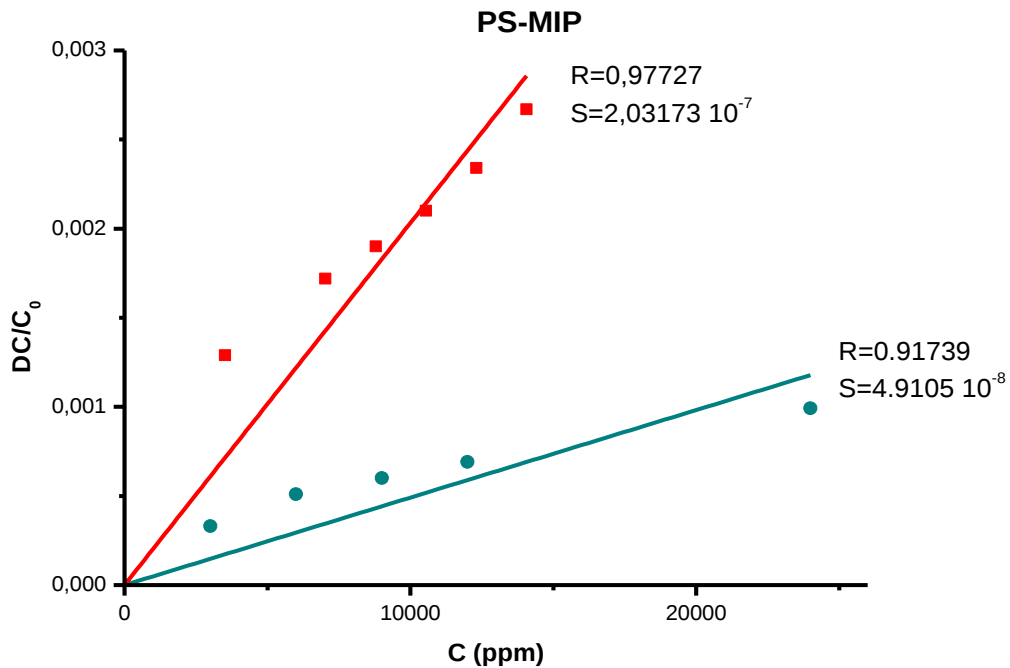
**Σχήμα 9: Μεταβολή της χωρητικότητας των αισθητήρων συναρτήσει του χρόνου,  $C = f(t)$ , κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων, όπου με πορτοκαλί χρώμα απεικονίζεται ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS-MIP και με μπλε χρώμα το καθαρό PS. Οι αισθητήρες εκτίθενται αρχικά σε  $N_2$ , κατόπιν σε διαδοχικές συγκεντρώσεις ατμών EtOAc (24000, 12000, 9000, 6000 και 3000 ppm), κατόπιν, μετά από ξήρανση με  $N_2$  σε διαδοχικές συγκεντρώσεις υγρασίας ( 40, 35, 30, 25, 20 και 10 %RH) και τέλος σε 30% RH, μίγματα εστέρα-υγρασία.**

Παρατηρώντας το διάγραμμα του σχήματος 9 γίνεται φανερό ότι ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο το καθαρό πολυστυρενίου κατέρρευσε όταν η συγκέντρωση του οξικού αιθυλεστέρα έγινε 24.000 ppm, οπότε δεν ήταν δυνατό να ληφθούν αποτελέσματα για αυτό το δείγμα, ενώ ο άλλος αισθητήρας αποκρίνεται και σε αυτή την συγκέντρωση του εστέρα. Επίσης, η αρχική χωρητικότητα του MIP-PS ( $C_0 = 6.6562\text{pF}$ ) είναι περίπου ίση με αυτή της πρώτης σειράς μετρήσεων.



**Σχήμα 10:** Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει του χρόνου,  $DC/C_0 = f(t)$ , για τον αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο μίγματος PS-MIP κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Το διάγραμμα μεταβολής της ανηγμένης χωρητικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας  $DC/C_0 = f(C)$  για τον αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο MIP-PS, φαίνεται στο σχήμα 11.



**Σχήμα 11:** Μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα με αισθητήριο υμένιο PS-MIP συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας,  $DC/C_0 = f(C)$ , όπου με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η απόκριση στον εστέρα και με κόκκινο χρώμα η απόκριση στην υγρασία κατά τη δεύτερη σειρά πειραμάτων.

Κατά την δεύτερη σειρά μετρήσεων μετά την τελική έκθεση σε  $N_2$ , ο αισθητήρας εκτίθεται εκ νέου σε RH 30%, μίγμα RH 30%-12.000 ppm EtOAc, σε RH 30%-6.000 ppm EtOAc και στη συνέχεια RH 30%. Όπως φαίνεται στα σχήματα 9 και 10 παρουσία 30% υγρασίας ο αισθητήρας αντιλαμβάνεται τις μεταβολές στην συγκέντρωση του εστέρα.

Στους πίνακες 13 και 14 παρουσιάζονται οι κλίσεις των σχημάτων 7, 8 και 11. Οι κλίσεις αυτές (μεταβολή της ανηγμένης χωρητικότητας του αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου EtOAc και της υγρασίας,  $[(DC/C_0)/c]$  αποτελούν την ευαισθησία του κάθε αισθητήρα σε κάθε αέριο,  $S$ , εκφρασμένη σε  $\text{ppm}^{-1}$  για τους δυο αισθητήρες.

**Πίνακας 13: Ευαισθησία αισθητήρων (S) για την πρώτη σειρά μετρήσεων.**

|       | <b>PS - MIP<br/>S (ppm<sup>-1</sup>)</b> | <b>καθαρό PS<br/>S (ppm<sup>-1</sup>)</b> |
|-------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| EtOAc | $4.39 \cdot 10^{-8}$                     | $1.19 \cdot 10^{-7}$                      |
| RH    | $1.84 \cdot 10^{-7}$                     | $2.70 \cdot 10^{-7}$                      |

**Πίνακας 14: Ευαισθησία αισθητήρα (S) για την δεύτερη σειρά μετρήσεων.**

|       | <b>PS-MIP<br/>S (ppm<sup>-1</sup>)</b> |
|-------|----------------------------------------|
| EtOAc | $4.918 \cdot 10^{-8}$                  |
| RH    | $2.0310^{-7}$                          |

Από τους πίνακες 13 και 14 εξάγονται τα παρακάτω:

- Και οι δυο αισθητήρες έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην υγρασία απ' ότι στον εστέρα. Όσον αφορά το καθαρό πολυστυρένιο, έχει βρεθεί ότι, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα του, η διόγκωση υμένων PS είναι πολύ μεγαλύτερη σε ατμούς EtOAc παρά σε υγρασία [100]. Ωστόσο, επειδή το νερό έχει διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon=80$  και ο οξικός αιθυλεστέρας περίπου 6, η απόκριση του χημειοπυκνωτή παρουσία υγρασίας είναι μεγάλη, αφού ακόμα και πολύ μικρά ποσοστά υγρασίας προκαλούν μεγάλες μεταβολές στην χωρητικότητα.
- Οι τιμές της ευαισθησίας του PS-MIP είναι παρόμοιες στην 1<sup>η</sup> και στην 2<sup>η</sup> σειρά μετρήσεων, πράγμα το οποίο ενισχύει την ορθότητα των επαναλήψεων.

- Κατά την δεύτερη σειρά μετρήσεων, όπου οι αισθητήρες υποβλήθηκαν σε συγκέντρωση αέριου οξικού αιθυλεστέρα 24.000 ppm παρατηρήθηκε κατάρρευση μόνο του καθαρού πολυστυρενίου, γεγονός δείχνει ότι ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS-MIP ανταποκρίνεται και είναι πιο σταθερός στις υψηλές συγκεντρώσεις του αέριου οξικού αιθυλεστέρα.
- Η ευαισθησία του αισθητήρα με το PS-MIP τόσο στην υγρασία όσο και στον εστέρα είναι μικρότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες του PS (πίνακας 13). Οι διαφορές είναι μεγαλύτερες για τον εστέρα, πιθανόν διότι το δικτυωμένο πολυμερές έχει μικρότερη ικανότητα διόγκωσης απ' ότι το μη δικτυωμένο πολυστυρένιο.

Όπως, λοιπόν, φαίνεται από τους πίνακες 13 και 14 αλλά και από τα σχήματα 7 και 8 ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS-MIP έχει μικρότερη ευαισθησία στον εστέρα και στην υγρασία απ' ότι ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS αλλά πλεονεκτεί στο γεγονός ότι έχει πιο ταχείες αποκρίσεις στον οξικό αιθυλεστέρα, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι ο αισθητήρας με το σύνθετο διάλυμα ανταποκρίνεται άμεσα στον αέριο αναλύτη και στο ότι έχει μεγαλύτερο εύρος λειτουργίας όσον αφορά τον εστέρα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως αναφέρθηκε, τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως αισθητήρια υμένα σε χημικούς αισθητήρες αέριων, για την ανίχνευση οργανικών πτητικών ουσιών και υγρασία. Η κατηγορία των χημειοπυκνωτών, οι οποίοι βασίζονται στην μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερικού υμενίου λόγω ρόφησης του αερίου, είναι ιδιαίτερα ελκυστική λόγω του χαμηλού κόστους και της χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας κατά την λειτουργία τους. Ωστόσο, αν εφαρμοστούν σε πραγματικά, σύνθετα αέρια περιβάλλοντα, έχουν χαμηλή εκλεκτικότητα ως προς μίγματα οργανικών ατμών ή/και παρούσα υγρασίας. Μια μέθοδος για την αύξηση της εκλεκτικότητας ενός πολυμερικού υλικού στην ρόφηση συγκεκριμένου αερίου αναλύτη είναι η «αποτύπωση» του μορίου του αναλύτη στην μήτρα του πολυμερούς κατά τον πολυμερισμό, ώστε το υμένιο που θα εναποτεθεί στον αισθητήρα να διαθέτει μια μόνιμη «μνήμη» για το συγκεκριμένο μόριο, και να το ροφά επιλεκτικά παρουσία μάγματος αέριων ενώσεων. Για την σταθεροποίηση των θέσεων αποτύπωσης, το τελικό πολυμερές πρέπει να είναι δικτυωμένο, και ο πολυμερισμός να πραγματοποιείται παρουσία του πρότυπου προς αποτύπωση, το οποίο εν συνεχεία απομακρύνεται από το δικτυωμένο πολυμερές.

Στην παρούσα εργασία, επιχειρήθηκε η σύνθεση συμπολυμερούς με λειτουργικό μονομερές το στυρένιο και μόριο δικτύωσης το διβινυλοβενζόλιο με μοριακή αποτύπωση του μορίου του οξικού αιθυλεστέρα, με βάση την μέθοδο των μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προτύπου και των λειτουργικών μονομερών. Αρχικά έγιναν δοκιμές με διαφορές αναλογίες St-DVB- EtOAc. Έπειτα, τα πειράματα ρόφησης σε οργανικό διαλύτη, ο οποίος ήταν ο οξικός αιθυλεστέρας έδειξαν ότι τα δείγματα St-DVB- EtOAc με αναλογία 2-3-10 είχαν τα μεγαλύτερα ποσοστά διόγκωσης. Στη συνέχεια, χαρακτηρίστηκαν μορφολογικά με S.E.M και διαπιστώθηκε ότι το πολυμερές με αναλογίες 2-3-10 είχε σαφείς διαφορές σε σχέση, όχι μόνο με τα υπόλοιπα δείγματα, αλλά και με το φιλμ του εμπορικού πολυστυρενίου. Επίσης, η σκελετική πυκνότητα του δείγματος St-DVB-EtOAc 2-3-10, που μετρήθηκε με

πυκνομετρία ηλίου, βρέθηκε σημαντικά μεγαλύτερη από την πυκνότητα κύριας μάζας πολυστυρενίου. Η ποροσιμετρία αζώτου έδειξε ότι το υλικό δεν είναι πορώδες στις συνθήκες του πειράματος (υψηλό κενό και χαμηλή θερμοκρασία), με τιμή ειδικής επιφάνειας  $S=0,4\text{m}^2/\text{g}$ . Ακόμα, με ποροσιμετρία  $\text{N}_2$  χαρακτηρίστηκε και το υλικό St-DVB-EtOAc 2-3-10 που συντέθηκε παρουσία τολουολίου, το οποίο είχε παρουσιάσει σημαντική αύξηση της ροφητικής ικανότητας σε οξικό αιθυλεστέρα και παρουσίασε σχετικά μεγαλύτερη τιμή  $S= 6\text{m}^2/\text{g}$ .

Οι πρώτες δοκιμές σε αισθητήρες χωρητικότητας με αισθητήριο υμένιο φιλμ πολυστυρενίου με ενσωματωμένο με 25%w/w δικτυωμένο συμπολυμερές υπό μορφή κόκκων, και ταυτόχρονη σύγκριση με αισθητήρα καθαρού πολυστυρενίου έδειξαν ότι ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS-MIP, παρότι έχει μικρότερη ευαισθησία στον εστέρα απ ότι ο αισθητήρας με αισθητήριο υμένιο PS, ωστόσο παρουσιάζει πιο ταχείες αποκρίσεις και έχει μεγαλύτερο εύρος λειτουργίας στον οξικό αιθυλεστέρα. Επίσης αναγνωρίζει μεταβολές στην συγκέντρωση του εστέρα παρουσία υγρασίας.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

|                              |                                                     |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Cross-linkers                | Μόρια δικτύωσης                                     |
| Porosity                     | Ποροσιμετρία                                        |
| Pycnometry                   | Πυκνομετρία                                         |
| Scanning electron microscopy | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης                     |
| solid-state NMR              | Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός στερεάς κατάστασης |

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

|       |                                                    |
|-------|----------------------------------------------------|
| AA    | Ακρυλικό οξύ                                       |
| AIBN  | Αζω-διισοβουτυρο νιτρίλιο                          |
| AM    | Ακρυλαμίδιο                                        |
| BPO   | Υπεροξείδιο του βενζολίου                          |
| DVB   | Διβινυλοβενζόλιο                                   |
| EDMA  | Διμεθακρυλικός εστέρας της αιθυλενογλυκόλης        |
| ΕΚΠΑ  | Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών       |
| EtOAc | Οξικός αιθυλεστέρας                                |
| FTIR  | Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού<br>Fourier |
| MAA   | Μεθακρυλικό οξύ                                    |
| MIBK  | Μέθυλο-ισοβούτυλο κετόνη                           |
| MIP   | Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή                       |
| MMA   | Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας                          |
| NMR   | Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός                   |
| PBMA  | Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)                    |
| PDMS  | Πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη)                            |
| PSF   | Πολυσουλφόνη                                       |
| PVA   | Πολυ(βινυλική αλκοόλη)                             |
| PVP   | Πολυ(βινυλο πυρρολιδόνη)                           |
| SEM   | Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης                    |
| St    | Στυρένιο                                           |
| TRIM  | Τριμεθακρυλικό τριμεθυλολοπτροπάνιο                |
| VOCs  | Πτητικές οργανικές ενώσεις                         |

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca and London, 1953
- [2] Ν. Χατζηχρηστίδης, Μ. Πιτσικάλης, Ε. Ιατρού, "Φάκελος Μαθήματος: Βιομηχανική", ΕΚΠΑ, Αθήνα 2011.
- [3] Π. Ταραντίλη, "Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων: *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II*", εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2008.
- [4] G. Moad, D.H. Solomon, "*The Chemistry of Free Radical Polymerization*", Pergamon Press, Oxford, 1995.
- [5] Pojman, A. John, J. Willis, D. Fortenberry, V. Ilyashenko; A. M. Khan "Factors affecting propagating fronts of addition polymerization: Velocity, front curvature, temperature profile, conversion, and molecular weight distribution", *J. Polymer Sci. A* 33 (4), 1995, pp. 643–652.
- [6] J. M. G. Cowie, Arrighi, Valeria, *Polymers: "Chemistry and Physics of Modern Materials (3rd ed.)"*, Scotland: CRC Press, 2008
- [7] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U.W. Suter, "Glossary of Basic Terms in Polymer Science", *Pure Appl. Chem.* 68 (12), 1996, pp. 2287–2311.
- [8] P.C. Hiemenz, "*Polymer Chemistry: The Basic Concepts*", Marcel Dekker, Inc., 1984, p. 738.
- [9] Mayo, R. Frank, M. Lewis, M. Frederick, "Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate", *J. Am. Chem. Soc.* 66 (9), 1944, pp. 1594–160.
- [10] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, "*in: Polymer Handbook*", fourth ed., Wiley, New York, 1999.
- [11] R.Z. Greenley, "Recalculation of Some Reactivity Ratios", *J. Macromol. Sci. Chem.* A14, 1980, p. 445.

- [12] W. Funke, "Reactive microgels—polymers intermediate in size between single molecules and particles", *Br. Polym. J.* 21, 1989, pp. 107-105.
- [13] A. G. Mayes, K. Mosbach, "Molecularly imprinted polymers: useful materials for analytical chemistry", *Trends in Anal. Chem.* 16, 1997, pp. 321-332.
- [14] O. Brüggemann, K. Haupt, L. Ye, E. Yilmaz, K. Mosbach, "New configurations and applications of molecularly imprinted polymers". *J. Chromatog. A* 889, 2000, pp. 15-24.
- [15] K. Mosbach, "Toward the next generation of molecular imprinting with emphasis on the formation, by direct molding, of compounds with biological activity (biomimetics) ", *Anal. Chim. Acta.*, 435, 2001, pp. 3-8.
- [16] J.F. Wang, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, E. Khoshdel, Angew, Monodisperse, "Molecularly Imprinted Polymer Microspheres Prepared by Precipitation Polymerization for Affinity Separation Applications", *Chem. Int. Ed. Engel.*, 42, 2003, p. 5336.
- [17] A. G. Mikos, C. G. Takoudis, N. A. Peppas, "Evidence of unequal vinyl group reactivity in copolymerization/crosslinking reactions of mono- and divinyl comonomers", *Polymer*, 28, 1987, pp. 998-1004.
- [18] B. T. Storey, "Copolymerization of styrene and p-divinylbenzene. Initial rates and gel points", *J. Polym. Sci. A-3*, 1965, 265.
- [19] O. Okay, M. Manfred, W. Karin, W. Funke, "Cyclization and reduced pendant vinyl group reactivity during the free-radical cross-linking polymerization of 1,4-divinylbenzene", *Macromolecules*, 28 (8), 1995, pp. 2728-2737

- [20] T. A. Aptova, Yu. Ya. Babushkin, Ye. A. Gukasova, Ye. V. Ye. Gegorov, G. V. Korolev, S. B. Makarova, B. R. Smirnov and T. M. Cherbyavskaya. "The Homopolymerization and Copolymerization with Styrene and Divinylbenzene Isomers". *Vysokomol. Soyed. A* 12 (6), 1970, pp. 1246-1253.
- [21] R. H. Wiley and E. E. Sale, "Tracer techniques for the determination of monomer reactivity ratios. II. Monomer reactivity ratios in copolymerizations with divinyl monomers", *J. Polymer Sci.* 42, 1960, pp. 491-500.
- [22] R. H. Wiley and B. Davis, "Monomer reactivity ratios for the styrene/o-divinylbenzene copolymerization", *J. Polymer Sci.* B1, 1963, p. 463.
- [23] R. H. Wiley, W. K. Mathews, K. F. O'Driscolk, "Monomer Reactivity Ratios for the Copolymerization of Styrene with Pure Meta-and Pure Para-Divinylbenzenes", *J. Macromoleck. Chem. A-I*, 1967, p. 503.
- [24] R. H. Wiley et al., *J. Macromol. Sci.* A1, 1967, p. 503.
- [25] F.H. Dickey, "The preparation of specific adsorbents", *Proc. Natl. Acad. Sci.* 35, 1949, pp. 227-229.
- [26] P. K. Owens, L. Karlsson, E. S. M. Lutz, L. I. Andersson, "Molecular Imprinting for Pharmaceutical Analysis", *Trend. Anal. Chem.* 18, 1999, pp. 146-154.
- [27] J. Yin, G. Yang, Y. Chen, "Rapid and efficient chiral separation of nateglinide and its 1-enantiomer on monolithic molecularly imprinted polymers", *J. Chromatogr. A* 1060, 2005, pp. 68-75.
- [28] K.J. Shea, D.Y. Sasaki, "On the control of microenvironment shape of functionalized network polymers prepared by template polymerization", *J. Am. Chem. Soc.* 111, 1989, pp. 3442-3444.
- [29] S.Rimmer, "Synthesis of molecular imprinted polymer networks". *Chromatogr.* 46, 1998, pp. 470-474.

- [30] G. Vlatakis, L.I. Andersson, R. Miller, K. Mosbach, "Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting". *Nature*, 361, 1993, pp. 645-647.
- [31] G. Wulff and K. Knorr, "Stoichiometric noncovalent interaction in molecular imprinting", *Bioseparation*, 10, 2001, p. 257.
- [32] G. Wulff, "Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates— A Way towards Artificial Antibodies", *Angew. Chem. Int. Ed. In English*, 34, 1995, p. 1812.
- [33] M. Kikuchi, N. Tsuru, S. Shiratori, "Recognition of terpenes using molecular imprinted polymer coated quartz crystal microbalance in air phase", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 7, 2006, pp. 156–161.
- [34] K. Takeda, T. Kobayashi, A. Bisphenol, "Imprinted polymer adsorbents with selective recognition and binding characteristics", *Sci. Tech. Adv. Mater.*, 6, 2005, pp. 165-171.
- [35] G. Wulff, A. Sharhan, K. Zabrocki, "Enzyme analogue built polymers and their use for the resolution of racements", *Tetrahedron Lett.*, 14, 1973, pp. 4329-4332.
- [36] G. Wulff, R. Vesper, E. Grobe, A. Sarhan, "Enzyme-analogue built polymers, on the synthesis of polymers containing chiral cavities and their use for the resolution of racemates", *Makromol. Chem.*, 178, 1977, pp. 2799-2816.
- [37] J. Svenson, J.G. Karlsson,; I.A. Nicholls, "<sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance study of the molecular imprinting of ( )-nicotine: template self-association, a molecular basis for cooperative ligand binding", *J. Chromatogr. A*, 1024, 2004, pp. 39–44.
- [38] B. Ekberg, K. Mosbach, "Molecular imprinting: A technique for producing specific separation materials", *Trends in Biotechnolog.*, 7, 1989, pp. 92-96.
- [39] J. Michael, M. Whitecom, E. Rodrigue, P.A. Villar, "New method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by

- molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol", *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1995, pp. 7105-711
- [40] B. Sellergren, J.S. Kenneth, "Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to resolve enantiomers", *J. Chromatogr.*, 635, 1993, pp. 31-49.
- [41] L.I. Andersson, I.A. Nicholls, K. Mosbach, "Molecular imprinting: the current status and future development of polymer-based recognition systems", *Adv. Molec. Cell Biol.* 15, 1996, pp. 647-666.
- [42] K. Mosbach, "Molecular imprinting", *Trends in Biochemic. Sci.* 19, 1994, 9-14.
- [43] K. Haupt, K. Mosbach, "Plastic antibodies: developments and applications". *Trends in Biotechnolog.*, 16, 1998, pp. 468-475.
- [44] A. Katz, M.E. Davis, "Investigations into the mechanisms of molecular recognition with imprinted polymers", *Macromolecules*, 32, 1999, pp. 4113–4121.
- [45] C. Lübke, M. Lübke, M. J. Whitcombe, E. N. Vulfson, "Imprinted polymers prepared with stoichiometric template–monomer complexes: efficient binding of ampicillin from aqueous solutions", *Macromolecules*, 33, 2000, pp. 5098-5105.
- [46] N.W. Turner, E.V. Piletska, K. Karim, M. Whitcombe, M. Malecha, N. Magan, C. Baggiani, S.A. Piletsky, "Effect of the solvent on recognition properties of molecularly imprinted polymer specific for ochratoxin", *Biosens. and Bioelectron.*, 20, 2004, pp. 1060-1067.
- [47] E. Oral, N.A. Peppas, "Dynamic studies of molecular imprinting polymerizations", *Polymer*, 45, 2004, pp. 6163-6173.
- [48] Z.S. Liu, Y.L. Xu, C. Yan, R.Y. Gao, "Mechanism of molecular recognition on molecular imprinted monolith by capillary electrochromatography", *J.Chromatogr. A* 1087, 2005, pp. 20-28.
- [49] H. Yan, K. H. Row, "Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer". *Int. J. Sci.* 7, 2006, pp. 155-178.

- [50] P. AG. Cormack, A. Z. Elorza, "Molecularly imprinted polymers: synthesis and characteristion". *J. Chromatog. B* 804, 2004, 173-182.
- [51] Y. Yu, L. Ye, K. Haupt and K. Mosbach, "Formation of a Class of Enzyme Inhibitors (Drugs), Including a Chiral Compound, by Using Imprinted Polymers or Biomolecules as Molecular-Scale Reaction Vessels", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41, 2002, p. 4460.
- [52] J.L. Morrison, M. Worsley, D. R. Shaw, G.W. Hodgson, "The Nature of the Specifity of Adsorption of Alkyl Orange Dyes on Silical Gel", *Can. J. Chem.*, 37 (12), 1959, p. 1986.
- [53] H. Kim, D. A. Spivak, "New insight into modeling non-covalently imprinted polymers". *J. Am. Chem. Soc.* 125, 2003, pp. 11269-11275.
- [54] O. Ramström, L.I. Andersson, K. Mosbach, "Recognition sites incorporating both pyridinyl and carboxy functionalities prepared by molecular imprinting", *J. Org. Chem.* 58, 1993, p. 7562.
- [55] D.A. Spivak, "Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers", *Advanced Drug Delivery Reviews* 2005, 57, pp. 1779-1794.
- [56] D.C. Sherrington, "Preparation, structure and morphology of polymer supports", *Chem. Commun.* 1998, p. 2275
- [57] L. Lloyd, "Rigid macroporous copolymers as stationary phases in high-performance liquid chromatography ", *J. Chromatogr.* 544, 1991, p. 201.
- [58] A. Guyot, in: D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds.), "*Synthesis and Separations Using Functional Polymers*", John Wiley & Sons, New York, 1989, pp. 1 – 36.
- [59] B. Sellergren, K.J. Shea, "Influence of polymer morphology on the ability of imprinted network polymers to resolve enantiomers", *J. Chromatogr.* 635, 1993, pp. 31 – 49.
- [60] G. Delapierre, et al., "Polymer-based capacitive humidity sensor: characteristics and experimental results", *Sens. Actuat.*, 4, 1983, pp. 97-104.

- [61] A. Hierlemann, Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology. *Springer*, 2005.
- [62] H. E. Endres, S. Drost, "Optimization of the geometry of gas-sensitive interdigital capacitors", *Sens Actuat B*, 4, 1991, pp. 95-98.
- [63] C. Cornila, et al., "Capacitive sensors in CMOS technology with polymer coating", *Sens Actuat B*, 24-25 1995, 357-361.
- [64] Ch. Ketthanom, et al., Capacitance Simulation of Interdigitated Metallic Towers for Humidity Sensing Applications. Proc. 27th Electrical Eng. Conf. (EECON-27), Khonkaen, Thailand, 11-12 November 2004. II, 297-300.
- [65] G. D. Alley, "Interdigital capacitors and their application to lumped-element microwave integrated circuits", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* MTT, 18, 1970, pp. 1028-1033.
- [66] R. K. Hoffman, Handbook of Microwave Integrated Circuits, *Artech, Norwell, MA*, 1987.
- [67] H. D. Wu, et al., Voltage tunable capacitors using high temperature superconductors and ferroelectrics. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 4, 1994, pp. 156-160.
- [68] K. Kotani, I. Kawayama, and M. Tonouchi, "Dielectric response of c-oriented SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films observed with interdigital electrodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 2002, pp. 6790-6792.
- [69] W. Qu, W. Wlodarski, "A thin-film sensing element for ozone", *Sens Actuat B*, 64, 2000, pp. 42-48.
- [70] M. C. Zaratsky, J.R. Melcher, C.M. Cooke, "Moisture sensing in transformer oil using thin-film microdielectrometry", *IEEE Trans. Electron. Insul.*, 24, 1989, pp. 1167- 1176.
- [71] C. Hagleitner, et al., "Smart single-chip gas sensor microsystems", *Nature* 414, 2001, 293-296.
- [72] R. Zhou, et al., "Gravimetric, dielectric and calorimetric methods for the detection of organic solvent vapours using poly(ether urethane) coatings", *Sens. Actuat B*, 34, 1996, pp. 356-360.

- [73] R. Casalini, et al., "Sensitivity of the electrical admittance of a polysiloxane film to organic vapours", *Sens. Actuat. B*, 56, 1999, pp. 37-44.
- [74] K. D. Schierbaum, et al., "Selective detection of organic molecules with polymers and supramolecular compounds: application of capacitance, quartz microbalance and calorimetric transducer", *Sens. Actuat. A*, 31, 1992, pp. 130-137.
- [75] A. Botsiala, P. Oikonomou, D. Goustouridis, Th. Ganetsos, I. Raptis, M. Sanopoulou, "A miniaturized chemocapacitor system for the detection of volatile organic compounds", *Sens. Actuat. B Chemical*, 177, 2013, pp. 776-784.
- [76] P. Oikonomou, A. Botsialas, A. Olziersky, D. Goustouridis, A. Speliotis, I. Raptis, M. Sanopoulou, "Chemocapacitive sensor arrays on Si substrate: Towards the hybrid integration with read-out electronics", *Microelectronic Engineering* 119, 2014, pp. 11–15.
- [77] P. Oikonomou, et al., Poster- 8th IEEE Conference on Sensors, October 25-28, 2009, Christchurch- New Zealand.
- [78] R. Igreja, J. N. Marat-Mendes, C. J. Dias, "Dielectric characterization of PEBA and PDMS for capacitive interdigital vapour sensors", *Proceedings of the 11th International Symposium on Electrets (ISE11)* Melbourne, Australia, 2002, pp. 283-286.
- [79] W. Liu, B. Wang, "Preparation and Application of Norfloxacin-MIP/ Polysulfone Blending Molecular Imprinted Polymer Membrane", *J. Applied Polymer Sci.*, 113, 2009, 1125–1132.
- [80] M. Matsuguchi, Toshiyuki Uno, "Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing", *Sens. and Actuat. B*, 113, 2006, pp. 94–99.
- [81] N. Iqbal, G. Mustafa, A. Rehman, A. Biedermann, B. Najafi, P. A. Lieberzeitand, F. L. Dickert, "QCM, Arrays for Sensing Terpenes in Fresh and Dried Herbs via Bio-Mimetic MIP Layers", *J. Sensors*, 10, 2010, pp. 6361-6376.

- [82] P. A. Lieberzeitand, A. Rehman, B. Najafi, F. L. Dickert, Real-Life application of a QCM-based e-nose: quantitive characterization of different plant-degradation processes, *Anal Bioanal. Chem.* 391, 2008, pp. 2897-2903.
- [83] Simon, E. "Ueber den flüssigen Storax (*Styrax liquidus*)" (On liquid storax (*Styrax liquidus*), *Annalen der Chemie*, 1839, 31, pp. 265–277.
- [84] <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene>
- [85] Denis H. James William M. Castor, "Styrene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [86] L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, *Springer*, 2013.
- [87] M. von Ardenne, Das Elektronen-Rastermikroskop, *Z. Für Phys.*, vol. 109, 1938, pp. 553–572.
- [88] 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.
- [89] D. McMullan, An improved scanning electron microscope for opaque specimens, *J. Inst. Electr. Eng.*, 1953, pp. 230–231.
- [90] V.K. Zworykin, J. Hillier, R.L. Snyder, *A scanning electron microscope*, *ASTM Bull.*, vol. 117, 1942, pp. 15–23.
- [91] C.S. Chang, Measuring Density and Porosity of Grain Kernels Using a Gas Pycnometer, *Cereal. Chem.*, 65 (I), 1988, 13-15.
- [92] A.B. Abell, K.L. Willis, D.A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *J. Colloid Interface Sci.*, 211, 1999, pp. 39–44.
- [93] Y. Tominaga, T. Kubo, K. Yasuda, K. Kato, K. Hosoya, "Development of molecularly imprinted porous polymers for selective adsorption of gaseous compounds", *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, 2012, pp. 161-165.

- [94] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, p. 309.
- [95] I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, 38, p. 2221.
- [96] M. Kikuchi, N. Tsuru, S. Shiratori, "Recognition of terpenes using molecular imprinted polymer coated quartz crystal microbalance in air phase", *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7, 2006, pp. 156-161.
- [97] C. J. Percival, S. Stanley, M. Galle, A. Braithwaite, M. I. Newton, G. McHale, W. Hayes, "Molecular-imprinted, polymer-coated quartz crystal microbalances for the detection of terpenes", *Anal. Chem.*, 73, 2001, pp. 4225-4228.
- [98] F. L. Dickert, P. A. Lieberzeit, P. Achatz, C. Palfinger, M. Fassnauer, E. Schmid, W. Werthera and G. Hornerb, "QCM array for on-line-monitoring of composting procedures", *Analyst*, 129, 2004, pp. 432-437.
- [99] R. Blue, D. Uttamchandani, "Chemicapacitors as a versatile platform for miniature gas and vapor sensors", *Meas. Sci. Technol.* 28, 2017, p. 23.
- [100] J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, and T. R. E. Kressman, "Solvent-modified Polymer Networks. Part I. The Preparation and Characterisation of Expanded-network and Macroporous Styrene Divinylbenzene Copolymers and their Sulphonates", *J. Chem. Soc.* 33, 1963, pp. 218-225.
- [101] Τελική Έκθεση Προόδου- Πρόγραμμα, «Αυτόνομη ολοκληρώμενη διάταξη Επιτόπιας και συνεχούς Παρακολούθησης αερίων ρύπων σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις»- ΑΛΕΠΟΥ - ΕΣΠΑ 2007-2013, Πράξη «Υποστήριξη Ομάδων Μικρομεσαίων Επιχειρήσεων για Δραστηριότητες Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης».