



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

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

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Εμβολιασμός Πολυστυρενίου με Ακραία Ομάδα σε
Νανοσωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος και Σύνθεση
Πολυθειοφαινίου με Πολυσυμπύκνωση Kumada**

**ΣΤΑΘΟΥΡΑΚΗ ΜΑΡΙΑ-ΜΑΛΒΙΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Εμβολιασμός Πολυστυρενίου με Ακραία Ομάδα σε Νανοσωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος και Σύνθεση Πολυθειοφαινίου με Πολυσυμπύκνωση Kumada

ΣΤΑΘΟΥΡΑΚΗ ΜΑΡΙΑ-ΜΑΛΒΙΝΑ

A.M.: 131003

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ
ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 28/09/2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές και άλλες ιδιότητες. Παρόλα αυτά η μη ικανότητα των νανοσωλήνων να διαλυθούν σε κοινούς διαλύτες, αλλά και η περιορισμένη διασπορά τους σε στερεή φάση αρχικά απέκλειε την χρήση τους σε κάποιους τομείς. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε με το χημικό και φυσικό εμβολιασμό μικρών οργανικών ενώσεων αλλά και μεγαλύτερων όπως πολυμερών, αυξάνοντας έτσι τις εφαρμογές τους. Έτσι εδώ παρουσιάζεται μια διαδικασία «εμβολιασμού σε» πολυστυρενίου-1-βενζοκυκλοβουτένο-1-φαινελαιθυλενίου (PS-DPE-CB), που συντέθηκε μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWNTs) μέσω κυκλοπροσθήκης [4+2] Diels-Alder. Η αντίδραση αυτή γίνεται μεταξύ του DPE-CB (λειτουργεί ως διένιο) και των νανοσωλήνων (δρουν ως διενόφιλοι), η οποία αποτελεί δυνατό εργαλείο για ομοιοπολική προσθήκη πολυμερών σε CNTs καθώς είναι μια αποτελεσματική και εύκολη διεργασία που δεν καταστρέφει τα νανοϋλικά.

Επίσης, έγινε μια προσπάθεια σύνθεσης πολύ(3-έξυλοθειοφαινίου) (P3HT) μέσω πολυσυμπύκνωσης Kumada στην οποία χρησιμοποιήθηκε βενζοκυκλοβουτένιο ως απαρχητής. Ο απαρχητής αυτός μπορεί να εμβολιαστεί σε οξειδίο του γραφενίου (GO) με κυκλοπροσθήκη [4+2] Diels-Alder και μετέπειτα να ακολουθήσει «εμβολιασμός από» του P3HT με χρήση καταλύτη νικελίου. Αυτό το υλικό θα μπορούσε να βρει χρήση σε οργανικά φωτοβολταϊκά, των οποίων τα ενεργά στρώματα ημιαγωγών δημιουργούν μια μορφολογία τύπου «βέλτιστης ετεροεπαφής» και ταυτοχρόνως ρυθμιζόμενο ενεργειακό χάσμα. Με αυτό τον τρόπο, το βασικό πρόβλημα της χαμηλής αποδοτικότητας μετατροπής που παρουσιάζεται στα κλασσικά φωτοβολταϊκά «δισπαρμένης ετεροεπαφής» ενδεχομένως θα ξεπεραστεί.

Όλα τα νέα μονομερή και πολυμερή που συντέθηκαν έχουν χαρακτηριστεί εκτενώς ως προς τη χημική τους δομή, καθώς και τις οπτικές και μορφολογικές τους ιδιότητες μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR), θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Εμβολιασμός νανοϋλικών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Νανοσωλήνες άνθρακα, Diels-Alder, Εμβολιασμός «σε», Πολυσυμπύκνωση Kumada

ABSTRACT

Carbon nanotubes have excellent electrical, optical, mechanical and other properties. However, the inability of nanotubes to dissolve in common solvents and their limited dispersion in the solid phase initially precluded their use in some areas. This problem solved by the chemical and physical grafting of small organic compounds and larger as polymers, thereby increasing their applications. So here we present a “grafting to” process of Polystyrene-1-benzocyclobutene-phenylethylene (PS-DPE-CB), synthesized by anionic polymerization, to Single Wall Nanotubes (SWNTs) via [4 + 2] Diels-Alder cycloaddition, between the DPE-CB (acts as diene) and the nanotubes (acts as dienophiles), which is a powerful tool for covalent functionalization of polymers to CNTs as an effective and convenient process which does not destroy the nanomaterials.

Also, we tried to synthesize poly(3-hexylthiophene) (P3HT) through polycondensation Kumada wherein benzocyclobutene used as initiator. This initiator could be grafted to graphene oxide (GO) by cycloaddition [4 + 2] Diels-Alder and thereafter be followed by “grafting from” of P3HT using a nickel catalyst. This material could find use in organic photovoltaics uses mainly, where the active layers of the semiconductors producing a morphology of “optimal heterojunction” type, with a simultaneously tuneable band gap. In this way, the main problem of low conversion efficiency presented by the classical “bulk heterojunction” photovoltaics will be hopefully overcome.

All novel monomeric and polymeric materials synthesized have been extensively characterized with regards to their chemical structure, as well as optical and morphological properties via SEC, NMR, IR, UV-Vis, TGA and AFM techniques.

SUBJECT AREA: Grafting on nanomaterials

KEYWORDS: Carbon Nanotubes, Diels Alder cycloaddition, Grafting “to”, Kumada polycondensation

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για τη συνεργασία, την καθοδήγηση και την πολύτιμη συμβολή του στην ολοκλήρωση της.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή και διευθυντή του τομέα κ. Ερμόλαο Ιατρού καθώς και τον Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για την υποστήριξή τους.

Τέλος, ευχαριστώ όλους τους υποψήφιους διδάκτορες και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου και ειδικότερα την υποψήφια διδάκτωρ Αλκμήνη Νέγκα καθώς και τον υποψήφιο διδάκτωρ Ιωάννη Χοινόπουλο, για την βοήθειά τους, τις συμβουλές και τη συνδρομή τους στην πειραματική διαδικασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	20
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 [ΕΙΣΑΓΩΓΗ]	22
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 [ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ]	24
2.1 Νανοδομές άνθρακα	24
2.1.1 Φυσικά αλλότροπα.....	24
2.1.2 Τεχνητά αλλότροπα.....	27
2.2 Ανιοντικός πολυμερισμός	42
2.3 Πολυσυμπύκνωση Kumada.....	45
2.4 Χημική υποκατάσταση νανοσωλήνων με πολυμερή.....	54
2.4.1 Ομοιοπολική υποκατάσταση νανοσωλήνων	55
2.4.2 Μη ομοιοπολική υποκατάσταση νανοσωλήνων	56
2.5 Τεχνικές εμβολιασμού.....	56
2.5.1 «Εμβολιασμός σε» σε νανοσωλήνες άνθρακα	56
2.5.2 «Εμβολιασμός από».....	64
2.5.2.1 «Εμβολιασμός από» σε νανουλικά μέσω πολυσυμπύκνωσης Kumada ...	65
2.6 Αντίδραση Diels-Alder σε νανοσωλήνες	71
2.6.1 Σύνδεση νανοσωλήνων με μικρά μόρια μέσω αντίδρασης Diels-Alder	72
2.6.2 Σύνδεση νανοσωλήνων με πολυμερή μέσω αντίδρασης Diels-Alder.....	76
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 [ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ]	85
3.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).....	85
3.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹ H-NMR)	86
3.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	88
3.4 Φασματοσκοπία Raman	92

3.5	Φασματοσκοπία μαζας συζευγμένη με συσκευή αποπροσρόφησης/ιονισμού δείγματος με χρήση λέιζερ υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI)	94
3.6	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	102
3.7	Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)	103
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 [ΣΥΝΘΕΣΗ].....	111
4.1	Γραμμή υψηλού κενού	111
4.2	Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων	114
4.3	Σύνθεση αντιδραστηρίων	118
4.4	Πολυμερισμοί PS και P3HT	126
4.4.1	Πολυμερισμός PS-DPE-CB.....	126
4.4.2	Πολυμερισμός P3HT	129
4.5	Εμβολιασμός πολυμερούς σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	129
4.6	Μοριακός Χαρακτηρισμός.....	130
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 [ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ]	133
5.1	Πολυμερισμός πολυστυρενίου με τελική ομάδα DPE-CB	133
5.2	Εμβολιασμός πολυστυρενίου σε SWNTs	137
5.3	Σύνθεση καταλυτών για πολυσυμπύκνωση Kumada	142
5.4	Σύνθεση P3HT μέσω πολυσυμπύκνωσης Kumada.....	145
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 [ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ]	152
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ		153
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		155

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1: Οξειδίο του γραφενίου	30
Σχήμα 2.2: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού	43
Σχήμα 2.3: Πιθανά ισομερή από πολυμερισμό 3-άλκυλοθειοφαινίου	46
Σχήμα 2.4: Καταλυτικός κύκλος σύζευξης Kumada	47
Σχήμα 2.5: Μετάθεση Grignard (Grim).....	48
Σχήμα 2.6: Χημειοεκλεκτικότητα θειόνυλ-Grignard και πολυμερισμός τους.....	49
Σχήμα 2.7: Προτεινόμενος μηχανισμός πολυμερισμού P3HT με νικέλιο	51
Σχήμα 2.8: Προετοιμασία εξωτερικού απαρχητή και πολυμερισμός P3HT	52
Σχήμα 2.9: Σύνθεση καταλύτη με ένα δισχιδή υποκαταστάτη φωσφίνης.....	53
Σχήμα 2.10: Εμβολιασμός "σε" πολυμερών με τελική αλκοξυσίλιανο ομάδα.....	57
Σχήμα 2.11: Εμβολιασμός "σε" πολυουρεθάνης σε CNTs.....	58
Σχήμα 2.12: Εμβολιασμός "σε" πολύ(ακρυλοχλωριδίου) σε CNTs.....	59
Σχήμα 2.13: Μετατροπή καρβοξυλομάδων σε άλλες δραστικές ομάδες	60
Σχήμα 2.14: Παραδείγματα πολυμερισμού "σε" πολυμερών σε CNTs-NH ₂	61
Σχήμα 2.15: Εμβολιασμός "σε" πολυστυρενίου και PS-SO ₃ H σε CNTs	62
Σχήμα 2.16: Εμβολιασμός "σε" μέσω ριζικού πολυμερισμού.....	62
Σχήμα 2.17: Εμβολιασμός "σε" ζωντανού PS ⁻ σε CNTs	62
Σχήμα 2.18: Εμβολιασμός "σε" PS-N ₃ σε CNTs	63
Σχήμα 2.19: Σύνθεση SiO ₂ -P3HT	66
Σχήμα 2.20: Προτεινόμενος μηχανισμός για πολυμερισμό από επιφάνεια χρυσού	67
Σχήμα 2.21: Αντίδραση Diels-Alder	71
Σχήμα 2.22: Ηλεκτροκυκλική αντίδραση βουταδιενίου.....	75
Σχήμα 2.23: DA διαφόρων βενζοκυκλοβουτενίων σε CNTs	75
Σχήμα 2.24: Σύνθεση P(S-co-FMA-co-BODIPYMA)	77
Σχήμα 2.25: Τροποποίηση MWNT με P(S-co-FMA-co-BODIPYMA).....	77

Σχήμα 2.26: Σύνθεση PNIPAM-Cp	79
Σχήμα 2.27: Σύνθεση PMMA-Cp-SWNTs.....	80
Σχήμα 2.28: Προσθήκη πολυμερών σε νανουλικά άνθρακα μέσω εμβολιασμού "από" και εμβολιασμού "σε"	82
Σχήμα 2.29: Προσθήκη PMMA-Cp σε SWNTs	84
Σχήμα 4.1: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού	111
Σχήμα 4.2: Καθαρισμός βενζολίου.....	115
Σχήμα 5.1: Σύνθεση DPE-CB	133
Σχήμα 5.2: Πορεία σύνθεσης PS-DPE-CB	134
Σχήμα 5.3: Εμβολιασμένο PS σε SWNT.....	137
Σχήμα 5.4: Σύνθεση Et ₂ Ni(bipy).....	143
Σχήμα 5.5: Σύνθεση PhNi(dppp)Br	144
Σχήμα 5.6: Σύνθεση Ni(IPr)(acac) ₂	144
Σχήμα 5.7: Αντίδραση βρωμίωσης 3HT.....	146
Σχήμα 5.8: Σύνθεση P3HT με καταλύτες Et ₂ Ni(bipy) και Ni(IPr)(acac) ₂	147

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Διάταξη αδάμα	25
Εικόνα 2.2: Διάταξη γραφίτη	25
Εικόνα 2.3: Διαμόρφωση φουλερενίου C ₆₀	28
Εικόνα 2.4: Μορφή γραφενίου	29
Εικόνα 2.5: Διάφορες νανοδομές άνθρακα	29
Εικόνα 2.6: Αναπαράσταση CNT.....	33
Εικόνα 2.7: MWNT.....	35
Εικόνα 2.8: Διαφορετικές μορφές των SWNTs	36
Εικόνα 2.9: Εμβολιασμός "από".....	65
Εικόνα 2.10: Θραύσμα από (5,5) SWNT	73
Εικόνα 2.11: Διένια που αντιδρούν μέσω DA με νανουλικά	74
Εικόνα 3.1: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson.....	90
Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων Raman	92
Εικόνα 3.3: Διάγραμμα συσκευής MALDI-TOFMS	98
Εικόνα 3.4: MALDI-TOFMs φάσμα πολυστυρενίου	101
Εικόνα 3.5: Μεγέθυνση σχήματος 2.4.....	102
Εικόνα 3.6: Διάγραμμα TGA	103
Εικόνα 3.7: Διάγραμμα διάταξης AFM	105
Εικόνα 3.8: Διάγραμμα δύναμης-απόστασης.....	107
Εικόνα 3.9: Λειτουργία tapping-mode AFM.....	109
Εικόνα 4.1: Γραμμή υψηλού κενού	112
Εικόνα 4.2: Αντλία διαχύσεως ατμών υδραργύρου.....	112
Εικόνα 4.3: Βαθμονομημένες αμπούλες για καθαρισμό μονομερών	117
Εικόνα 4.4: Συσκευή καθαρισμού 1,1 διφαινυλοαιθυλενίου	118

Εικόνα 4.5: Συσκευή παρασκευής <i>sec</i> -BuLi	120
Εικόνα 4.6: Τελική συσκευή παρασκευής <i>sec</i> -BuLi	120
Εικόνα 4.7: Συσκευή αραίωσης απαρχητή.....	121
Εικόνα 4.8: Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου.....	123
Εικόνα 4.9: Στήλη καθαρισμού μονομερούς από προϊόντα βρωμίωσης.....	124
Εικόνα 4.10: Τυπική συσκευή ανιοντικού πολυμερισμού.....	127
Εικόνα 4.11: Ήπια απόσταξη βενζολίου	128
Εικόνα 4.12: Τμήμα πολυμερισμού.....	128
Εικόνα 4.13: Διάταξη αντίδρασης κυκλοπροσθήκης	130
Εικόνα 5.1: ¹ HNMR DPE-CB	134
Εικόνα 5.2: Χρωματογράφημα SEC για PS-DPE-CB	135
Εικόνα 5.3: MALDI-TOFMS για PS-DPE-CB	136
Εικόνα 5.4: ¹ HNMR για PS-DPE-CB.....	136
Εικόνα 5.5: TGA για SWNTs-PS-DPE-CB 3K	138
Εικόνα 5.6: TGA για SWNTs-PS-DPE-CB 500K.....	138
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα FTIR για SWNTs-PS-DPE-CB 3K.....	139
Εικόνα 5.8: Διάγραμμα FTIR για SWNTs-PS-DPE-CB 500K.....	140
Εικόνα 5.9: Διάγραμμα Raman εμβολιασμένων SWNTs.....	140
Εικόνα 5.10: Διάγραμμα AFM εμβολιασμένων SWNTs με PS.....	141
Εικόνα 5.11: Φωτογραφία από AFM από εμβολιασμένους SWNTs	141
Εικόνα 5.12: Διάγραμμα ¹ HNMR για Et ₂ Ni(bipy).....	143
Εικόνα 5.13: Διάγραμμα ¹ HNMR για Ni(IPr)(acac) ₂	144
Εικόνα 5.14: Διάγραμμα FTIR για Ni(IPr)(acac) ₂	145
Εικόνα 5.15: Διάγραμμα ¹ HNMR για DBHT	146
Εικόνα 5.16: Χρωματογράφημα SEC για P3HT από Et ₂ Ni(bipy)	148
Εικόνα 5.17: Διάγραμμα ¹ HNMR για P3HT από Et ₂ Ni(bipy)	148

Εικόνα 5.18: Διάγραμμα FTIR για P3HT από Et ₂ Ni(bipy)	149
Εικόνα 5.19: Χρωματογράφημα SEC για P3HT από Ni(IPr)(acac) ₂	150
Εικόνα 5.20: Διάγραμμα ¹ HNMR για P3HT από Ni(IPr)(acac) ₂	150
Εικόνα 5.21: Διάγραμμα FTIR για P3HT από Ni(IPr)(acac) ₂	151
Εικόνα 5.22: Διάγραμμα TGA για P3HT	151

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ζεύγη δραστικών ομάδων επιφάνειας CNTs και πολυμερών για «εμβολιασμό σε»	58
Πίνακας 2: Αποτελέσματα πολυμερισμών Ρ3ΗΤ από διάφορους καταλύτες	69

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών στη σχολή Θετικών Επιστημών, στο τμήμα Χημείας, στον τομέα της Βιομηχανικής Χημείας, για της παραλαβή μεταπτυχιακού διπλώματος υπό την επίβλεψη του Επίκουρου καθηγητή κ. Γεώργιου Σακελλαρίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία είναι ένας όρος ο οποίος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 nm. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας. Κατά παρόμοιο τρόπο ορίζεται και ο όρος νανοεπιστήμες αναφερόμενος σε επιστήμες οι οποίες μελετούν φαινόμενα στην κλίμακα αυτή. Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η σημαντική βελτίωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ενώ σταθμοί μπορούν να θεωρηθούν οι ανακαλύψεις δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας γνωστές ως φουλερένια, καθώς και σε μορφή σωλήνα γνωστές ως νανοσωλήνες άνθρακα με ιδιαίτερες ιδιότητες το καθένα.

Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανόμετρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωρισθεί σε επιμέρους τομείς όπως αυτόν της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών και άλλων. Επομένως, η μελέτη των διεργασιών και η κατανόηση τους σε αυτό το επίπεδο μας ενδιαφέρει άμεσα. Αυτό δικαιολογεί τη μεγάλη πειραματική δραστηριότητα στον τομέα αυτόν.

Εξαιτίας την μοναδικής δομής τους τόσο οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) όσο και οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs) έχει αποδειχτεί ότι παρουσιάζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές, μηχανικές και άλλες ιδιότητες. Από την ανακάλυψη τους μέχρι σήμερα, η παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα έχει αυξηθεί ραγδαία ενώ έχουν αρχίσει να μελετούνται οι εφαρμογές τους σε πάρα πολλούς ερευνητικούς τομείς. Εφαρμογές των νανοσωλήνων εμφανίζονται σε νανοηλεκτρόδια μπαταριών, ακίδες μικροσκοπίων AFM, νανοδοχεία για αποθήκευση υδρογόνου κ.α. Παρόλα αυτά η μη ικανότητα των νανοσωλήνων να διαλυθούν σε κοινούς διαλύτες, αλλά και η περιορισμένη διασπορά τους σε στερεή φάση αρχικά απέκλειε την χρήση τους σε κάποιους τομείς. Το πρόβλημα αυτό

αντιμετωπίστηκε με το χημικό και φυσικό εμβολιασμό μικρών οργανικών ενώσεων αλλά και μεγαλύτερων όπως πολυμερών, αυξάνοντας έτσι τις εφαρμογές τους. Έτσι για παράδειγμα στον βιοϊατρικό τομέα οι νανοσωλήνες χρησιμοποιούνται κυρίως για δημιουργία βιοαισθητήρων ενώ σήμερα αρκετές έρευνες αποδεικνύουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν μεταφορείς φαρμάκων.

Λόγω της περιορισμένης διαλυτότητάς τους, τα νανοϋλικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσια σε πολλούς τομείς της νανοεπιστήμης. Έτσι, έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προσθήκης μικρών μορίων και πολυμερών σε νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένια και φουλερένια, ώστε να εισαχθούν νέες ιδιότητες σε αυτά. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται «εμβολιασμός σε» πολυστυρενίου σε νανοσωλήνες άνθρακα. Το πολυμερές αυτό περιέχει ένα μόριο διφαινυλοαιθυλένο-κυκλοβουτενίου (DPE-CB), ώστε αυτό να λειτουργήσει ως διένιο στην αντίδραση κυκλοπροσθήκης Diels-Alder. Επίσης, στο πλαίσιο της προσπάθειας πραγματοποίησης «εμβολιασμού από» πολυθειοφαινίου σε οξειδίο του γραφενίου, έγινε σύνθεση πολυθειοφαινίων με δύο διαφορετικούς καταλύτες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Νανοδομές άνθρακα

Όλες οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα είναι πολύ σταθερές χημικά και απαιτούν υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσουν με το οξυγόνο ή άλλα στοιχεία και ενώσεις. Οι sp^3 και sp^2 υβριδισμοί του C είναι υπεύθυνοι για τις αλλοτροπικές μορφές του που παρατηρούνται στην κρυσταλλική μορφή του. Είναι το μόνο στοιχείο που παρουσιάζει αλλότροπα και αυτά χωρίζονται σε φυσικά, όπως ο γραφίτης και το διαμάντι, και τεχνητά, όπως οι ίνες άνθρακα και τα φουλερένια.

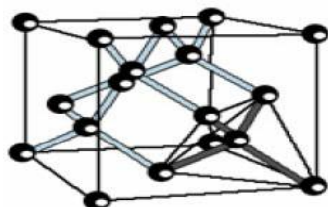
2.1.1 Φυσικά αλλότροπα

Αδάμας

Ο αδάμας(=αήττητος, ακατανίκητος, λόγω της μεγάλης σκληρότητάς του) ή κοινώς διαμάντι είναι από τα πιο γνωστά αλλότροπα του άνθρακα και είναι ένας διαφανής κρύσταλλος που αποτελείται από άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^3 που σχηματίζουν ένα τετράεδρο (Εικόνα 2.1) όπου στις κορυφές και στο κέντρο του βρίσκονται άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά τα τετράεδρα σχηματίζουν τρισδιάστατα δίκτυα από εξαγωνικούς δακτυλίους άνθρακα (που μοιάζουν με το κυκλοεξάνιο) σε διαμόρφωση ανακλίντρου με μηδενική τάση στρέψης και αυτός είναι ο λόγος που το διαμάντι είναι τόσο σκληρό.

Χαρακτηρίζεται από μεγάλη σκληρότητα (10/10), μεγάλη διασπορά του φωτός ενώ είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Είναι διαφανή ή μη διαφανή ενώ οι χρωματισμοί τους ποικίλουν. Είναι αδιάλυτο σε διάφορα οξέα, προσβάλλεται όμως από μίγμα θειικού οξέος και διχρωμικού καλίου. Σε υψηλή θερμοκρασία αναφλέγεται και, ως καθαρός άνθρακας, καίεται εντελώς προς διοξείδιο του άνθρακα, χωρίς υπολείμματα στάχτης. Οι μοναδικές αυτές ιδιότητες του αδάμαντα το καθιστούν χρήσιμο σε βιομηχανικές εφαρμογές και σε κοσμήματα. Επίσης χρησιμοποιούνται και ως εργαλεία κοπής και λείανσης άλλων σκληρών υλικών και ορισμένα είδη διαμαντιών χρησιμοποιούνται για

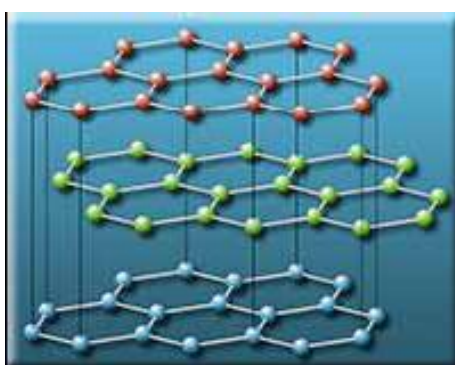
την κατασκευή οπτικών οργάνων λόγω της αντανακλαστικότητας τους. Σήμερα κατασκευάζονται και σύνθετα διαμάντια που χρησιμοποιούνται κυρίως ως εργαλεία.



Εικόνα 2.1: Διάταξη αδάμα

Γραφίτης

Το όνομά του προέρχεται από την αρχαία ελληνική λέξη «γράφειν» λόγω της ιδιότητάς του να αποβάφει όταν τρίβεται σε μαλακή επιφάνεια. Παρά το ότι χημικά είναι όμοιος σε σύσταση με το διαμάντι, οι διαφορές τους είναι αξιοσημείωτες και οφείλονται στην διαφορετική διάταξη των ατόμων του άνθρακα (Εικόνα 2.2). Αποτελείται από άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 δημιουργώντας στρώματα εξαγωνικά διατεταγμένων ατόμων άνθρακα τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals ενώ τα εξάγωνα συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτό κάνει τον γραφίτη μαλακό υλικό καθώς τα στρώματα μπορούν να γλιστρούν μεταξύ τους^[1].



Εικόνα 2.2: Διάταξη γραφίτη

Στο γραφίτη κάθε άνθρακας χρησιμοποιεί 3 από τα 4 ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας σε ομοιοπολικούς δεσμούς με 3 άλλα άτομα C στο

επίπεδο ενώ το 4^ο ηλεκτρόνιο συζευγνύεται πλευρικά με το αντίστοιχο του διπλανού άνθρακα για το σχηματισμό διπλού δεσμού. Η ύπαρξη συζυγίας (εναλλαγή απλού-διπλού δεσμού) οδηγεί στον απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους των π-ηλεκτρονίων, τα οποία είναι κάθετα στο επίπεδο του εξαγωνικού δικτύου, στον οποίο οφείλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Γι αυτό το λόγο το ηλεκτρικό ρεύμα άγεται κατά μήκος των επιπέδων και όχι σε διαφορετική κατεύθυνση.

Άλλη ιδιότητα του γραφίτη είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει ενώσεις παρεμβολής, με την είσοδο μορίων ή ιόντων μεταξύ των επιπέδων (που συνδέονται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals). Οι ενώσεις αυτές μπορούν να είναι αγωγιμες, όταν διατηρείται η επιπεδότητα των στρωμάτων ή και μη αγωγιμες, όταν καταστρέφεται η επιπεδότητα.

Οι 2 πιο γνωστές μορφές γραφίτη είναι η «Α» (εξαγωνικός) και η «Β» (ρομβοεδρικός) οι οποίες έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες αλλά διαφέρουν στο ότι τα στρώματα γραφενίου συσσωματώνονται ελαφρώς διαφορετικά^[2]. Ο εξαγωνικός γραφίτης μπορεί να είναι είτε επίπεδος είτε καμπύλος^[3]. Η μορφή άλφα μπορεί να μετατραπεί στη μορφή βήτα μέσω μηχανικής επεξεργασίας και η μορφή βήτα επανέρχεται στην μορφή άλφα όταν θερμαίνεται πάνω από 1300°C^[4].

Ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα σε πρότυπες συνθήκες και έτσι χρησιμοποιείται στη θερμοχημεία ως πρότυπο για να προσδιοριστεί η ενθαλπία ενώσεων του άνθρακα. Επίσης η σκόνη γραφίτη χρησιμοποιείται ως λιπαντικό. Η λιπαντική ιδιότητα του γραφίτη οφείλεται στην απορρόφηση αέρα και νερού μεταξύ των στρωμάτων. Χρησιμοποιείται, υπό μορφή παχέων πλακών, στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, ως επιβραδυντής νετρονίων. Είναι, επίσης, το βασικό συστατικό για την κατασκευή των κοινών μολυβιών. Σημαντικές χρήσεις του είναι, επίσης, η κατασκευή ηλεκτροδίων (η ηλεκτρόλυση αλουμίνης για την παρασκευή αργιλίου πραγματοποιείται με ηλεκτρόδια από γραφίτη), στην βιομηχανία χάλυβα και ορειχάλκου, στην κατασκευή μπαταριών (οι κοινές μπαταρίες έχουν ηλεκτρόδιο ανόδου από γραφίτη) και στην κατασκευή πυρίμαχων υλικών. Η μετατροπή του γραφίτη σε

αδάμαντα μπορεί να επιτευχθεί με συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία (αφού ο αδάμας είναι πυκνότερος από το διαμάντι).

Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας είναι η μορφή άνθρακα που δεν έχει οποιαδήποτε κρυσταλλική δομή. Όπως με όλα τα υαλώδη υλικά, μπορεί να παρατηρηθεί κάποια περιορισμένου εύρους περιοδική δομή, αλλά δεν υπάρχει κάποια μεγάλης εμβέλειας διάταξη των ατομικών θέσεων. Παρόλο που μπορεί να παραχθεί εξ' ολοκλήρου άμορφος άνθρακας, τις περισσότερες φορές στη φύση περιέχει μικροσκοπικούς κρυστάλλους που μοιάζουν με γραφίτη, ή ακόμα και κρυστάλλους αδαμαντοειδούς άνθρακα.

2.1.2. Τεχνητά αλλότροπα

Ίνες άνθρακα

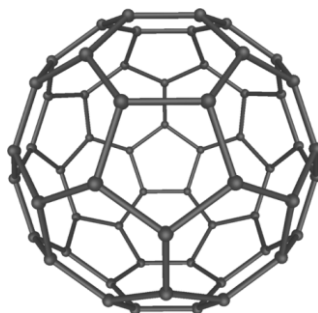
Οι ίνες άνθρακα είναι γραφίτικού τύπου μικροδομές με περίπου 5-10 μm διάμετρο. Τα άτομα άνθρακα συνδέονται μαζί σε μικροσκοπικούς κρυστάλλους που είναι λίγο πολύ ευθυγραμμισμένοι παράλληλα στο διαμήκη άξονα της ίνας.

Η ευθυγράμμιση κρυστάλλου καθιστά την ίνα πολύ ισχυρή για το μέγεθός της. Αρκετές χιλιάδες ίνες άνθρακα μπορούν να περιελιχθούν μαζί για να διαμορφώσουν ένα νήμα, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι ή να υφανθεί σε ύφασμα. Οι ίνες άνθρακα ειδικότερα χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν σύνθετα υλικά, ιδιαίτερα αυτά με πολυμερική μήτρα. Τα μη-πολυμερή υλικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως μήτρα για τις ίνες άνθρακα. Λόγω σχηματισμού των καρβιδίων μετάλλων και των εκτιμήσεων διάβρωσης, ο άνθρακας έχει περιορισμένη επιτυχία στις εφαρμογές συνθέτων με μεταλλική μήτρα.

Φουλερένια

Τα φουλερένια είναι μόρια που αποτελούνται εξ' ολοκλήρου από άτομα άνθρακα, υπό μορφή κοίλου σφαίρας ή ελλειψοειδούς (Εικόνα 2.3). Τα σφαιρικά φουλερένια καλούνται επίσης buckyballs. Περιέχουν και πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους στη σφαιρική δομή τους^[5]. Είναι μόρια με μορφή

κλωβού που αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα και με γενικό τύπο C_n όπου $n = 44, 50, 58, 60, 70, \dots, 350$. Ο υβριδισμός των ατόμων άνθρακα είναι sp^2 . Για να δημιουργηθεί η απαραίτητη καμπυλότητα από μία ευθύγραμμη δομή, όπως ο γραφίτης απαιτείται η δημιουργία πενταγώνων μέσα στο εξαγωνικό πλέγμα. Το φουλερένιο ακολουθεί την σχέση του Euler $V - E + F = 2$ (όπου V ο αριθμός των vertices, E ο αριθμός των edges και F ο αριθμός των faces, άρα έχουμε 12 πεντάγωνα και $(V/2) - 10$ εξάγωνα). Σύμφωνα με το νόμο του Euler απαιτούνται 12 πεντάγωνα μέσα σε ένα εξαγωνικό δίκτυο ανθράκων όπως του γραφίτη για να κλείσει και να δημιουργηθεί το φουλερένιο. Επομένως κάθε φουλερένιο αποτελείται από $n - 12$ εξάγωνα και 12 πεντάγωνα^[6]. Το φουλερένιο μπορεί να λάβει δομή κλειστής σφαίρας, ελλειψοειδή ή σωλήνα.



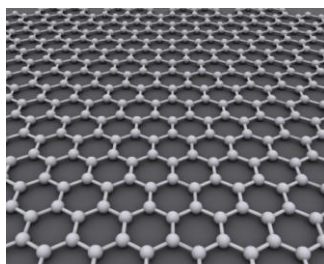
Εικόνα 2.3: Διαμόρφωση φουλερενίου C_{60}

Τα φουλερένια είναι χημικά δραστικά, λόγω της κυρτότητας του συστήματος. Τα sp^2 άτομα άνθρακα, που είναι στην ελάχιστη δυνατή ενέργειά τους ομοεπίπεδα, πρέπει να καμφθούν ώστε να διαμορφώσουν την κλειστή σφαίρα. Στο φουλερένιο παρουσιάζονται 2 είδη δεσμών: οι [6,6] δεσμοί με χαρακτήρα διπλού δεσμού που συνδέουν 2 εξάγωνα και οι [5,6] δεσμοί που έχουν χαρακτήρα απλού δεσμού και συνδέουν ένα πεντάγωνο και ένα εξάγωνο στη σφαίρα του φουλερενίου^[7]. Διάφορες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των φουλερενίων για την τροποποίησή τους όπως αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης, πυρηνόφιλης προσθήκης και ριζικής τροποποίησης, κυρίως στους [6,6] διπλούς δεσμούς, οι οποίες μειώνουν την τάση της γωνίας με την αλλαγή των sp^2 ανθράκων σε sp^3 . Η αλλαγή στα τροχιακά αναγκάζει τις γωνίες δεσμών να μειωθούν από περίπου 120° στα sp^2 τροχιακά σε περίπου $109,5^\circ$ στα sp^3 τροχιακά. Αυτή η μείωση στις γωνίες

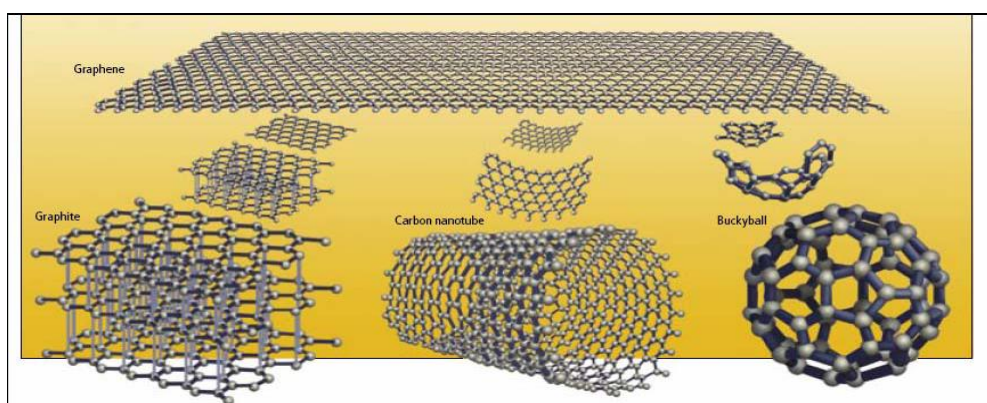
δεσμών επιτρέπει τους δεσμούς να καμφθούν λιγότερο κατά το σχηματισμό της σφαίρας δίνοντας έτσι μεγαλύτερη σταθερότητα στο μόριο.

Γραφένιο

Το γραφένιο είναι ένα λεπτό επίπεδο φύλλο sp^2 συνδεδεμένων ατόμων άνθρακα πάχους ενός ατόμου (Εικόνα 2.4). Για περισσότερα από 60 χρόνια και μέχρι την απομόνωσή του το 2004 υπήρξαν μόνο θεωρητικές μελέτες, ενώ πολλοί επιστήμονες δεν πίστευαν στην ύπαρξή του. Από τότε, πολλές επιστημονικές ομάδες επικέντρωσαν την προσοχή τους στο νέο αυτό υλικό. Το όνομά του προέρχεται από το γραφίτη και την κατάληξη –ένιο (που παραπέμπει σε αλκένιο)^[8]. Ο γραφίτης αποτελείται από πολλά στρώματα γραφενίου που συσσωρεύονται από κοινού, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Το μήκος δεσμών C-C στο γραφένιο είναι περίπου $0,142 \text{ nm}$ ^[9]. Το γραφένιο είναι το βασικό δομικό στοιχείο μερικών αλλότροπων του άνθρακα συμπεριλαμβανομένου του γραφίτη, των νανοσωλήνων άνθρακα και των φουλερενίων (Εικόνα 2.5).



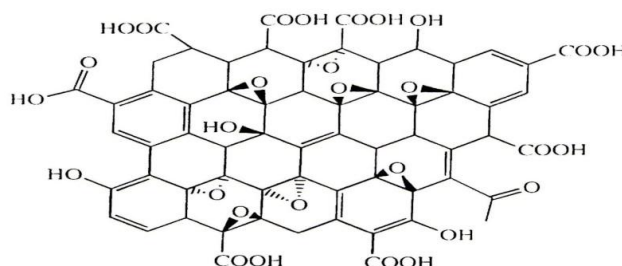
Εικόνα 2.4: Μορφή Γραφενίου



Εικόνα 2.5: Γραφένιο (πάνω), Γραφίτης (αριστερά), νανοσωλήνας άνθρακα (κέντρο), φουλερένιο(δεξιά)

Το εγγενές γραφένιο είναι ημιμεταλλικό ή ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Εμφανίζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες όπως μέτρο ελαστικότητας περίπου ίσο με 1 TPa και εφελκυστική δύναμη περίπου 130GPa. Το γραφένιο, επίσης, εμφανίζει υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η παρασκευή του γραφενίου μπορεί να γίνει είτε με μηχανική αποφλοίωση του γραφίτη είτε με χημική εναπόθεση ατμού. Όμως η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος παρασκευής του είναι η χημική οξείδωση του γραφίτη με ισχυρά οξέα παράγοντας οξείδιο του γραφενίου (GO). Σε αντίθεση με τον γραφίτη, ο οποίος δεν έχει ατέλειες στο γραφιτικό δίκτυο, τα παραγόμενα φύλλα γραφενίου του GO περιέχουν άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό, τα οποία είναι τροποποιημένα με υδροξυλικές και εποξειδικές ομάδες. Επίσης, τα άτομα άνθρακα στην περιφέρεια του φύλλου είναι τροποποιημένα με καρβοξυλικές και καρβονυλικές ομάδες (Σχήμα 1.1). Ως εκ τούτου, το οξείδιο του γραφενίου (GO) είναι υδρόφιλο και εύκολα διασπείρεται στο νερό.



Σχήμα 2.1: Οξείδιο του γραφενίου

Το οξείδιο του γραφενίου παράγεται με την οξειδωτική επεξεργασία του γραφίτη με μια εκ των τριών κύριων μεθόδων που ανέπτυξαν οι Brodie^[10], Hummers^[11] και Staudenmeier^[12]. Στο τελικό προϊόν όμως έχουν εισαχθεί διάφορες οξυγονούχες χαρακτηριστικές ομάδες, διακόπτοντας έτσι το συνεχές π-συζευγμένο sp^2 δίκτυο και επηρεάζοντας τις ηλεκτρονιακές ιδιότητες του γραφενίου. Γι' αυτό το λόγο η μέθοδος ακολουθείται από αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου που οδηγεί σε ελαχιστοποίηση των ατελειών στο πλέγμα (όχι όμως ολοκληρωτικά). Για την αναγωγή του γραφενίου, έχουν αναπτυχθεί τέσσερις διαφορετικές μέθοδοι: χημική αναγωγή, θερμική ανόπτηση, φωτοκατάλυση και αναγωγή με ηλεκτροχημικές διαδικασίες. Παρ'

όλα αυτά, οι ηλεκτρονικές ιδιότητες του παραγόμενου από αναγωγή γραφενίου δεν συγκρίνονται με αυτές του παρθένου γραφενίου, καθώς ένα ποσοστό των χαρακτηριστικών ομάδων παραμένουν στο πλέγμα και μετά την αναγωγή του.

Σύνδεση γραφενίου με πολυμερή

Ερευνώντας, λοιπόν, τις πιθανές εφαρμογές του γραφενίου, βάσει των εξαιρετικών φυσικών ιδιοτήτων του, οι επιστήμονες, κάνοντας ένα βήμα παραπάνω, διερεύνησαν και τη σύνθεση υβριδικών υλικών αναμειγνύοντας πολυμερή και γραφένιο. Τρεις τρόποι αναπτύχθηκαν ώστε να φτάσουν στο επιθυμητό αποτέλεσμα: εν τη γενέσει πολυμερισμό (*in situ*), με ανάμειξη τηγμάτων καθώς και με ανάμειξη διαλυμάτων.

Σύμφωνα με τη μέθοδο του εν τη γενέσει πολυμερισμού (*in situ*), ένα διάλυμα μονομερούς αναμειγνύεται με υλικά που βασίζονται στο γραφένιο, παρουσία καταλυτών στις κατάλληλες συνθήκες. Η πολυανιλίνη είναι ένα πολυμερές από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για πολυμερισμό σε γραφένιο^[14]. Προσφάτως παρασκευάστηκε μείγμα γραφενίου, μετά από κατεργασία υπερήχων μείγματος γραφίτη σε στυρένιο. Οι αλυσίδες πολυστυρενίου προέκυψαν μετά από ριζικό πολυμερισμό του στυρενίου εξαιτίας των υπερήχων^[15].

Μια δημοφιλής μέθοδος για την παρασκευή σύνθετων υλικών με βάση το γραφένιο είναι η ανάμειξη τηγμάτων, κατά την οποία η πολυμερική μήτρα και τα υλικά ενίσχυσης αναμειγνύονται χρησιμοποιώντας ισχυρές διατμητικές δυνάμεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι έχουν παρασκευαστεί σύνθετα υλικά ενισχυμένα με αποφλοιωμένο γραφίτη σε μήτρα πολυλακτιδίου ή πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα, PET)^[16].

Η μέθοδος της ανάμειξης διαλυμάτων είναι απλή αφού δεν προϋποθέτει ειδικό εξοπλισμό και επιτρέπει παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων. Ένα από τα εμπόδια του πρέπει να ξεπεραστεί είναι η διαλυτότητα του γραφενίου στα αντίστοιχα διαλύματα πολυμερών. Το οξείδιο του γραφενίου διαλύεται στο H₂O και σε άλλους πρωτικούς πολικούς διαλύτες λόγω δεσμών υδρογόνου. Για παράδειγμα, είναι εύκολη η ανάμειξη υδατικού διαλύματος πολυβινυλικής

αλκοόλης ή πολυ(αιθυλενοξειδίου, PEO) και οξειδίου του γραφενίου^{[17][18]}. Είναι όμως μια πρόκληση η ανάμιξη οξειδίου του γραφενίου με πολυμερή που διαλύονται μόνο σε οργανικούς διαλύτες, καθώς είναι αδιάλυτο σε αυτούς. Έπειτα, όμως, από χημική τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου παρασκευάστηκαν υβριδικά υλικά σε απρωτικούς διαλύτες και υδρόφοβα πολυμερή. Για παράδειγμα, πολυμερή όπως το πολυστυρένιο αναμείχθηκαν με διάλυμα οξειδίου του γραφενίου το οποίο παρασκευάστηκε μετά από αποφλοίωση οξειδωμένου γραφίτη με ισοκυανικές ομάδες^[19]. Επίσης, δενδριμερή πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν ώστε να τροποποιήσουν φύλλα γραφενίου μέσω π-π αλληλεπιδράσεων^[20]. Πάντως οι τεχνικές ανάμειξης διαλυμάτων, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε γραφένιο και πολυμερές, δημιουργούν συσσωματώματα γραφενίου-πολυμερούς, που αποτελεί εμπόδιο στην ομοιογένεια του διαλύματος.

Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, υδροφιλικά και υδροφοβικά πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί ώστε να γίνει καλύτερη αποφλοίωση των φύλλων γραφενίου από γραφίτη.

Εφαρμογές

Όπως προαναφέρθηκε, το γραφένιο παρουσιάζει εξαιρετικές οπτικές, μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Το γεγονός αυτό το έχει κάνει ιδιαίτερος γνωστό στην επιστημονική κοινότητα καθώς όλο και περισσότερες ερευνητικές ομάδες ανακαλύπτουν νέες εφαρμογές του γραφενίου σε διαφορετικά επιστημονικά πεδία.

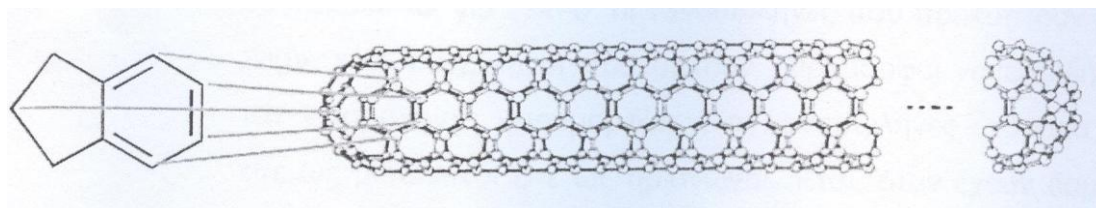
Συγκεκριμένα, ταυτόχρονα με την απομόνωση του γραφενίου από τον γραφίτη, η ομάδα των Geim και Novoselov έκανε λόγο για τις εξαιρετικές ηλεκτρικές του ιδιότητες υπογραμμίζοντας την τεράστια ηλεκτρική του αγωγιμότητα^[13]. Γι' αυτό το γεγονός ευθύνεται το δισδιάστατο πλέγμα του, πάνω στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να ταξιδέψουν ακόμα και αποστάσεις μικρομέτρων αν δεν παρεμποδίζονται από ελαττώματα του πλέγματος.

Με βάση αυτά, το γραφένιο χρησιμοποιήθηκε ερευνητικά στην μικροηλεκτρονική σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistor, FET), σε υπερπυκνωτές, σε φωτοβολταϊκά (είτε ως διαφανή ηλεκτρόδια, είτε

ως δέκτης ηλεκτρονίων σε συσκευές αποθήκευσης μνήμης). Με χρήση των οπτικών, των μηχανικών και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων παρασκευάστηκαν διαφανή, ευλύγιστα αγώγιμα ηλεκτρόδια βασισμένα στο γραφένιο, χημικοί αισθητήρες (αερίων, ιόντων μετάλλων κ.α.) και βιοαισθητήρες (DNA, γλυκόζη, πρωτεΐνες, αντιγόνα κ.α.).

Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό επίπεδο sp^2 τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα μήκους έως και 10 μm και διαμέτρου 1-100 nm και τα δύο άκρα τους είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια που προκύπτουν από συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον 6 πενταγώνων (Εικόνα 2.6). Ο τερματισμός μπορεί να γίνει με καπάκι κωνικής μορφής ή και ημιδακτυλιοειδές καπάκι. Τα φύλλα αυτά τυλίγονται σε συγκεκριμένες διακριτές γωνίες.



Εικόνα 2.6: Αναπαράσταση CNT

Είναι ισχυροί και ευέλικτοι, αλλά πολύ συνεκτικοί. Είναι δύσκολο να διασπαρθούν σε υγρά, όπως νερό, αιθανόλη, έλαια, πολυμερή ή εποξική ρητίνη. Ο υπέρηχος είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για τη λήψη διακριτών – μονών διασκορπισμένων - νανοσωλήνων.

Την ανακάλυψη των νανοσωλήνων έκανε το 1991 ο Sumio Iijima^[21] όταν παρατήρησε τέτοιους σωλήνες άνθρακα διαφορετικών διαμέτρων με κοινό άξονα που ονομάστηκαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (multi walled-carbon nanotubes, MWCNTs). Η απόσταση των σωλήνων αυτών ήταν πολύ κοντά στην απόσταση των φύλλων του γραφίτη (0.34 nm) ενώ η διάμετρος και το μήκος τους δεν ξεπερνούσε τα 30 nm και 1 μm αντίστοιχα. Το 1992 οι Ebbesen και Ajayan κατάφεραν να παρασκευάσουν MWNTs σε ποσότητες γραμμαρίων^[22] ενώ το 1993 ταυτόχρονα οι Sumio Iijima^[23] και Donald Bethune^[24] απομόνωσαν νανοσωλήνες με ένα μόνο

τοίχωμα (single walled-carbon nanotubes, SWCNTs) και πολύ μικρότερη διάμετρο (1-3 nm), δίνοντας έτσι τους δύο τύπους νανοσωλήνων τους MWCNTs και τους SWCNTs:

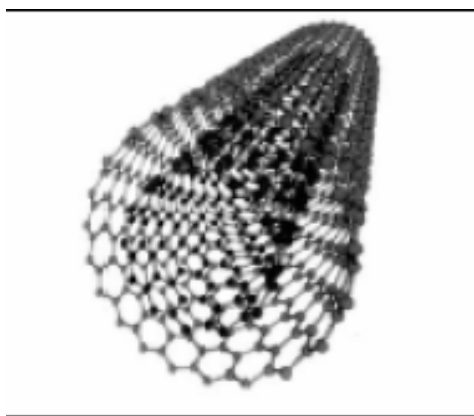
A) *SWCNTs*: Ουσιαστικά είναι μονοφλοιικοί σωλήνες¹⁻² γραφίτη διπλωμένοι σε κυλινδρική μορφή ώστε να ενωθούν τα δύο άκρα. Οι περισσότεροι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν διάμετρο διατομής περίπου στο 1 nm, την ώρα που ο σωλήνας μπορεί να είναι χιλιάδες φορές μακρύτερος. Μάλιστα, έχουν παραχθεί νανοσωλήνες μήκους μερικών εκατοστών. Η διάμετρος ενός ιδανικού νανοσωλήνα υπολογίζεται από τους δείκτες (n,m) από τη σχέση:

$$d = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \text{ όπου } \alpha = 0.246\text{nm}.$$

Οι SWCNTs έχουν σημαντικές ιδιότητες που αλλάζουν ραγδαία ανάλογα με την τιμή που λαμβάνουν οι δείκτες (n,m). Το ενεργειακό τους χάσμα κυμαίνεται μεταξύ 0 και 2eV και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα παρουσιάζει μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Είναι λιγότερο δραστικά από τα φουλερένια λόγω της λιγότερο κοίλης δομής αλλά περισσότερο από το γραφένιο εξαιτίας της πυραμιδοποίησης και της αποδιάταξης των p-τροχιακών. Σε αυτήν την εργασία χρησιμοποιήθηκε αυτό το είδος νανοσωλήνων και γι' αυτόν τον λόγο θα επανέλθουμε σε αυτούς σε επόμενο κεφάλαιο.

B) *MWCNTs*: Είναι πολυτοιχωματικοί σωλήνες άνθρακα (Εικόνα 2.7) που αποτελούνται από πολλούς σωλήνες γραφίτη που βρίσκονται ο ένας μέσα στον άλλον διπλωμένοι με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω. Υπάρχουν δύο διαφορετικά μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τη δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων, το μοντέλο «*Russian Dolls*» και το μοντέλο «*Parchment*». Στο πρώτο μοντέλο, πλέγματα-στρώσεις γραφίτη είναι τυλιγμένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους. Στο μοντέλο «*Parchment*» (*Περγαμηνή*) ένα πλέγμα γραφίτη αρχίζει και τυλίγεται γύρω από τον εαυτό του προσομοιώνοντας μια τυλιγμένη εφημερίδα ή ένα ρολό περγαμηνής. Η εσωτερική απόσταση που απέχουν οι νανοσωλήνες μεταξύ τους (η μία επιφάνεια από την άλλη) υπολογίζεται στα 3.4 Å (0.34 nm).

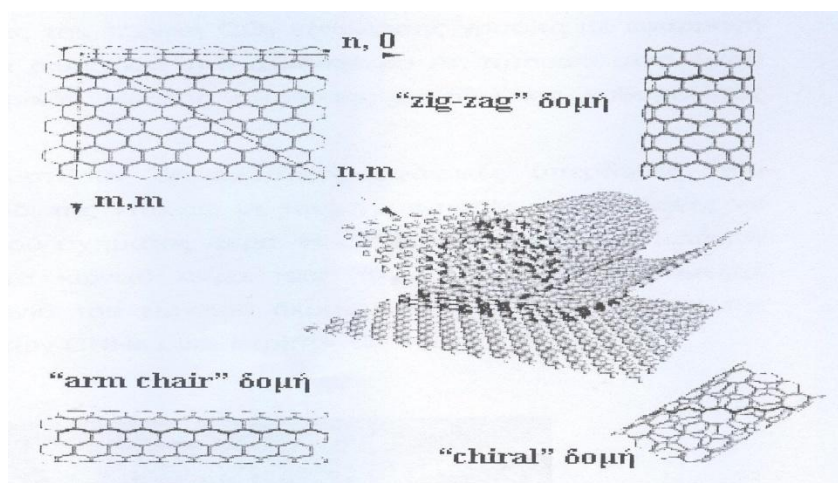
Η απόσταση αυτή καθορίζεται από τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals, δυνάμεις στις οποίες οφείλεται και η συγκράτηση των νανοσωλήνων μεταξύ τους. Η δομή που παρατηρείται και εξετάζεται πιο συχνά είναι αυτή του Russian Doll. Κάθε ατομικό κέλυφος θεωρείται SWCNT και είναι είτε μεταλλικό είτε ημιαγωγίμο.



Εικόνα 2.7: MWNT

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (SWCNTs) χωρίζονται σε 2 κατηγορίες ανάλογα με τις φυσικές τους ιδιότητες. Μπορεί λοιπόν να είναι ημιαγωγοί ή μεταλλικοί αγωγοί με ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειρομορφία του γραφίτικού πλέγματος. Αναλυτικότερα, ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα γραφενίου «τυλίγονται», ερμηνεύεται με τη βοήθεια του «παράγοντα χειρομορφίας», ο οποίος εξαρτάται από 2 δείκτες (n και m) και εκφράζεται με την εξίσωση: $Ch=na_1+na_2$ ^[25-28].. Για διαφορετικά n και m , προκύπτουν διαφορετικά είδη νανοσωλήνων άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, για $m=0$ οι νανοσωλήνες που προκύπτουν έχουν δομή «zig-zag», ενώ για $m=n$ προκύπτουν «arm-chair» νανοσωλήνες. Για $m \neq n$ οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται ως «chiral» (Εικόνα 2.8). Ανάλογα τον παράγοντα χειρομορφίας, οι νανοσωλήνες χαρακτηρίζονται είτε ως μεταλλικοί είτε ως ημιαγωγοί. Όταν έχουν δομή «arm-chair» έχουν μεταλλική συμπεριφορά ενώ στη «zig-zag» μορφή έχουν χαρακτήρα ημιαγωγού. Γενικά όταν $n=m=\pm 3$, οι

νανοσωλήνες είναι μεταλλικοί ενώ για οποιοδήποτε άλλο συνδυασμό n και m είναι ημιαγωγοί.



Εικόνα 2.8: Διαφορετικές μορφές των SWNTs

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (Double-Wall Carbon Nanotubes, DWCNTs), εξαιτίας των ομοιοτήτων τους στη δομή και τις ιδιότητες με τους μονοφλοιικούς. Οι παραπάνω αποτελούν μία ενδιάμεση κατάσταση των μονοτοιχωματικών και των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων. Παρουσιάζουν πολύ κοντινή μορφολογία και ιδιότητες με τους μονοτοιχωματικούς αλλά η αντοχή τους είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν απαιτείται προσθήκη άλλων ομάδων στον νανοσωλήνα για να προσθέσουν νέες ιδιότητες στο CNT. Στην περίπτωση των SWNT, με ομοιοπολική προσθήκη θα σπάσουν κάποιοι $C = C$ διπλοί δεσμοί, αφήνοντας «οπές» στη δομή του νανοσωλήνα και, επομένως, τροποποιούνται τόσο οι μηχανικές όσο και οι ηλεκτρικές ιδιότητες. Στην περίπτωση της DWNT, μόνο το εξωτερικό τοίχωμα είναι τροποποιημένο.

Η γενική μέθοδος παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα περιλαμβάνει την εξάτμιση και συμπύκνωση του άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία ή όχι καταλύτη. Οι ατμοί του άνθρακα αντιδρούν και γρήγορα συγκεντρώνονται για να σχηματίσουν το κυλινδρικό sp^2 δίκτυο. Με την ίδια τεχνική και την επιλογή συγκεκριμένων ειδικών συνθηκών μπορούν να παρασκευαστούν τόσο νανοσωλήνες απλού όσο και πολλαπλού τοιχώματος. Ο μηχανισμός

δημιουργίας των νανοσωλήνων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος και μεγάλο μέρος του παραμένει μέχρι και σήμερα άγνωστο. Η παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να διαχωριστεί με βάση το είδος του άνθρακα και την μέθοδο εξάτμισης σε τέσσερις βασικές τεχνικές: α) ηλεκτρικής εκκένωσης (arc-discharge), β) λέιζερ εξάτμισης (laser-*varorization*) και γ) χημικής-εξάτμισης εναπόθεσης (chemical-*varor* deposition).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρασκευάζονται με τις μεθόδους που περιγράφηκαν παραπάνω περιέχουν συχνά υπολείμματα από την διαδικασία που ακολουθήθηκε. Αυτά είναι κυρίως μέταλλα ή σε ορισμένες περιπτώσεις παραπροϊόντα όπως φουλερένια, γραφίτης και άμορφος άνθρακας^[29]. Τα ποσοστά των υπολειμμάτων εξαρτώνται κυρίως από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των νανοσωλήνων και μπορεί να κυμαίνεται από 10% μέχρι και 70%. Η απομάκρυνση τους πραγματοποιείται με υποβολή των νανοσωλήνων σε επαναλαμβανόμενες οξειδώσεις^[30-33]. Τα παραπροϊόντα και τα υπολείμματα καταλύτη απομακρύνονται πρώτα με οξείδωση με νιτρικό οξύ, στη συνέχεια με οξείδωση σε αέρα σε υψηλές θερμοκρασίες και τέλος τα οξειδία των μετάλλων απομακρύνονται με διάλυση σε ανόργανο οξύ. Η διαδικασία καθαρισμού σε κάθε περίπτωση επηρεάζει τους νανοσωλήνες δημιουργώντας ατέλειες-ελαττώματα στο πλέγμα, χημική υποκατάσταση, άνοιγμα των άκρων, μείωση του μήκους κ.α. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα υπολείμματα και οι νανοσωλήνες έχουν πολύ μικρή διαφορά στο πόσο ενεργά είναι απέναντι στην οξείδωση. Είναι λοιπόν κατανοητό ότι η επιλογή των συνθηκών καθαρισμού είναι πολύ σημαντική.

Ιδιότητες

Οπτικές ιδιότητες

Όπως αναφέρθηκε οι ιδιότητες των νανοσωλήνων εξαρτώνται άμεσα από την συμμετρία τους και την διάμετρο τους. Πειράματα φασματοσκοπίας Raman σε κρυσταλλικούς νανοσωλήνες μονού τοιχώματος έχουν επισημάνει την ύπαρξη αρκετών δονήσεων που έχουν άμεση εξάρτηση από την διάμετρο των νανοσωλήνων^[34]. Τα φάσματα Raman των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος

εμφανίζουν έναν αριθμό δονήσεων (radical breathing, RBM) στην περιοχή των 180 cm^{-1} , μικρές δονήσεις (disorder band, D-band) στην περιοχή των $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ και πρώτης τάξεως δονήσεις (tangential, G-band) ανάμεσα στα $1500\text{ με }1600\text{ cm}^{-1}$ μαζί με δεύτερης τάξης δονήσεις στα 2700 cm^{-1} [35]. Οι G-band δονήσεις αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης και κάμψης του δεσμού C-C στο επίπεδο προς τον άξονα του νανοσωλήνα ενώ οι D-band αντιστοιχούν σε παρόμοιες δονητικές κινήσεις στο επίπεδο προς και από το κέντρο των εξαγώνων.

Η συχνότητα των φασμάτων Raman αυξάνει με μείωση της διαμέτρου των νανοσωλήνων και ειδικά στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων ($\omega \leq 500\text{ cm}^{-1}$) [36]. Οι G-band δονήσεις των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος επιδεικνύουν μια αύξηση στο εύρος της κορυφής και μετατοπίζονται σε μικρότερες συχνότητες σε συγκεκριμένο εύρος ενεργειών λέιζερ ($1,7\text{ eV} \leq E_{\text{λείζερ}} \leq 2,2\text{ eV}$) [37]. Αυτή η ασυνήθιστη συμπεριφορά αποδίδεται σε μεταλλικούς νανοσωλήνες. Οι διαφορές στην ηλεκτρονική πυκνότητα στους μεταλλικούς και ημιαγωγίμους νανοσωλήνες προκαλούν διακριτές αλλαγές στις G-band δονήσεις [38]. Οι συχνότητες των D-band δονήσεων νανοσωλήνων μονού τοιχώματος μπορούν να ταξινομηθούν σε ανάλογα με την δομή των νανοσωλήνων [39]. Η κορυφή στα 1591 cm^{-1} είναι ανεξάρτητη από την διάμετρο ενώ κορυφές στα $1554\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ εξαρτώνται από αυτή και μετατοπίζονται σε μικρότερες συχνότητες τόσο στους μεταλλικούς όσο και στους ημιαγωγίμους νανοσωλήνες.

Σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος οι νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων δεν εμφανίζουν τόσο καλά καθορισμένες δονητικές συχνότητες εξαιτίας της μεγαλύτερης διαμέτρου και κατανομής τους. Έτσι τόσο οι D-band όσο και οι G-band δονήσεις είναι ευρείες [40]. Επίσης μελέτες με φασματοσκοπία Raman σε νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος έχουν δείξει ότι οι συχνότητες των RBM δονήσεων του εξωτερικού νανοσωλήνα δεν επηρεάζονται από την παρουσία του εσωτερικού [41].

Πρόσφατα έχει βρεθεί ότι οι συχνότητες τόσο των RBM όσο και των D-band και G-band δονήσεων των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί μια γραμμική μείωση στις

τιμές των συχνοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας^[42]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της δόνησης (ω_D band) στα 1565 cm^{-1} για ημιαγωγίμους νανοσωλήνες είναι $\sim -0,0226 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Μικρότερη φαίνεται να παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συχνότητες των RBM δονήσεων. Η αιτία της εξάρτησης αυτής είναι η αποδυνάμωση των διασωληνιακών δεσμών C-C από την θερμοκρασία και τις ενδοσωληνιακές van der Waals αλληλεπιδράσεις.

Ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα επιδεικνύει παρόμοιες κβαντισμένες ιδιότητες με μονοδιάστατο και εξαιρετικά λεπτό σύρμα. Έτσι η αγωγιμότητα των νανοσωλήνων είναι βαλλιστική και παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι η έκλυση θερμότητας είναι μηδαμινή κατά την μετάδοση του ηλεκτρισμού^[43-44]. Συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων σαν ακίδες σε μικροσκόπιο, που έρχονταν σε επαφή με υγρό μέταλλο, δημιούργησαν ηλεκτρική επαφή η οποία έδειξε κβαντική αγωγιμότητα ($G_0 = 2 e^2/h \sim 12,9 \text{ kilo ohms}^{-1}$) χωρίς διάδοση θερμότητας^[45]. Η αντίσταση ενός μεμονωμένου νανοσωλήνα μονού τοιχώματος μειώνεται με την θερμοκρασία και φτάνει την υπεραγωγιμότητα κάτω του ενός βαθμού Kelvin. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων εξαρτάται επίσης από τα χημικό περιβάλλον κάτι που φαίνεται και από την διαφορά στις τιμές της όταν οι νανοσωλήνες βρίσκονται σε ατμόσφαιρα αέρα ή οξυγόνου^[46].

Η θερμική ιδιότητα αλλά και η ιδιότητα αποθήκευσης θερμότητας θεωρούνται από τις πλέον σημαντικές αφού προσδιορίζουν τους περιορισμούς πολλών εφαρμογών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν την μεγαλύτερη ειδική θερμότητα και θερμική αγωγιμότητα από κάθε άλλο γνωστό υλικό^[47-49]. Είναι γνωστό ότι η διάδοση θερμότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα γίνεται μέσω φωτονίων^[50-51]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος έχουν μεγαλύτερη ειδική θερμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες η οποία ακολουθεί μια εξίσωση δευτέρου βαθμού.

Οι τιμές της ειδικής θερμότητας των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων που έχουν προσδιοριστεί για θερμοκρασίες από 1-200 βαθμούς Kelvin είναι παρόμοιες με αυτές του γραφίτη. Σε θερμοκρασίες $> 50 \text{ K}$ η

σχέση μεταξύ ειδικής θερμότητας και θερμοκρασίας είναι γραμμική μέχρι τους 300 K. Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος μειώνεται βαθμιαία με μείωση της θερμοκρασίας από 350 σε 40 K και γραμμικά από < 30 K μέχρι τους 0 K. Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος είναι πολύ διαφορετική από αυτή του γραφίτη επιδεικνύοντας μείωση σε βαθμούς Kelvin με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλύτερης των 150 K. Παρόλα αυτά η θερμική αγωγιμότητα ενός μεμονωμένου νανοσωλήνα είναι συγκρίσιμη με αυτή του διαμαντιού ή του γραφίτη^[51]. Τέλος η θερμική αγωγιμότητα νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων είναι ανεξάρτητη του μήκους του σωλήνα και μικρότερη του διαμαντιού και του γραφίτη.

Μηχανικές ιδιότητες

Θεωρητικές προβλέψεις έχουν δείξει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εξαιτίας της δομικής τους τελειότητας και της μονοδιάστατης τοπολογίας τους είναι τα ισχυρότερα υλικά με μεγάλη μηχανική αντοχή^[52-54]. Οι νανοσωλήνες με το μεγάλο λόγο διαστάσεων και την μικρή πυκνότητα τους είναι υλικά κατάλληλα για την δημιουργία ενισχυμένων και εξαιρετικά ισχυρών νανοσύνθετων υλικών. Θεωρητικοί υπολογισμοί έχουν προβλέψει ότι ο συντελεστής Young στους νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να φτάσει ακόμα και τα 5,5 TPa^[53], παρόλα αυτά πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι είναι περίπου 1,2-1,8 TPa^[55-57]. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν σε νανοσωλήνες με διάμετρο 26 με 76 nm και αποδείχθηκε ότι ο συντελεστής Young δεν έχει σχέση με την διάμετρο του νανοσωλήνα. Επίσης πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας ατομικής δύναμης έχουν δείξει ότι η δύναμη κάμψης των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων είναι 28,5 GPa^[58]. Γενικά οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται το ισχυρότερο γνωστό υλικό με εξαιρετική ικανότητα επιμήκυνσης και υψηλότερη αντοχή τάνυσης (περίπου 100 GPa). Αξίζει να σημειωθεί ότι το ασάλι έχει συντελεστή Young 200 GPa και αντοχή τάνυσης 1-2 GPa.

Οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος κάτω από υδροστατική πίεση μπορούν να υποστούν μεταβάσεις στο σχήμα διαδοχικά από κύκλο σε οβάλ και από εκεί σε φυστικοειδές με συγκεκριμένες γεωμετρικές σταθερές^[59]. Οι νανοσωλήνες

άνθρακα μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και μπορούν να ανεχτούν μεγάλες εξωτερικές επιδράσεις χωρίς μη αναστρέψιμες ατομικές ανακατατάξεις. Η ελαστικότητα τους είναι τόσο αξιοσημείωτη που μπορούν να σχηματίσουν σπειρώματα ή ταινίες με συμπίεση και στρέψη και να επανακτήσουν το αρχικό τους σχήμα μόλις η δύναμη σταματήσει να ασκείται. Επίσης η παρουσία λιγότερο ισχυρών δυνάμεων τριβής ανάμεσα στα τοιχώματα των νανοσωλήνων έχει αποδειχθεί^[60]. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μπορούν να συγχωνευτούν με νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων σε θερμοκρασίες εξαιρετικά υψηλές (2200-2400 °C)^[61].

Ευθυγράμμιση και πλήρωση νανοσωλήνων

Η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων, καθώς και ο έλεγχος αυτής της διαδικασίας, είναι πολύ σημαντική ιδιότητα εξαιτίας της οποίας οι νανοσωλήνες βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές ως αγωγίμα σύρματα ή ηλεκτρόδια. Όμως η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων δεν είναι εύκολη εξαιτίας της ευρείας κατανομής του μεγέθους τους και τις van der Waals αλληλεπιδράσεις. Παρόλα αυτά η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων έχει επιτευχθεί κατά την διάρκεια παρασκευής τους με την μέθοδο CVD^[62]. Επίσης νανοσωλήνες έχουν ευθυγραμμιστεί ευρισκόμενοι σε διασπορά^[63-64].

Είναι κατανοητό ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εξαιτίας της δομής τους διαθέτουν ένα ελεύθερο όγκο στο εσωτερικό τους διαθέσιμο για πλήρωση με διάφορα μέταλλα ή αέρια. Οι νανοσωλήνες αυτοί παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Η πλήρωση έχει πραγματοποιηθεί με πειράματα τόσο σε διάλυμα όσο και σε τήγμα παρουσία χημικών αντιδραστηρίων^[65-68]. Η διαδικασία καθαρισμού των νανοσωλήνων με οξέα μπορεί επίσης να καταλήξει σε πλήρωση των νανοσωλήνων με μεταλλικά άλατα (< 20%)^[69]. Με παρατεταμένη θέρμανση τα άλατα μετατρέπονται σε αντίστοιχα οξειδία των μετάλλων αλλάζοντας το υλικό πλήρωσης των νανοσωλήνων. Διάφορα μέταλλα και οξειδία μετάλλων μεταπτώσεως έχουν χρησιμοποιηθεί όπως και άλατα μερικά εκ των οποίων είναι KI, KCl, UCl₄, CuCl₄ κ.α.

Όλα τα παραπάνω καθιστούν τους νανοσωλήνες ιδιαίτερα χρήσιμους, παρέχοντας μια μεγάλη και ευρεία ποικιλία εφαρμογών. Με το πέρασμα των χρόνων ολοένα και ανακαλύπτονται καινούριες και καινοτόμες ιδέες για εφαρμογή τους, εισάγοντας ένα νέο πεδίο τεχνολογικών ερευνών, αυτό της νανοτεχνολογίας. Ως αποτέλεσμα αυτών των πολύ σημαντικών ανακαλύψεων, μέσα σε δύο μόλις δεκαετίες η παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα έχει αυξηθεί ραγδαία ενώ έχουν αρχίσει να μελετούνται οι εφαρμογές τους σε πάρα πολλούς ερευνητικούς τομείς. Χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική και στην οπτική, στην ιατρική, στη λιθογραφία, στην παρασκευή χημικών αντιδραστηρίων. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται σαν νανοηλεκτρόδια σε μπαταρίες^[70], σαν ακίδες σε μικροσκόπια AFM^[71], σαν νανοδοχεία για αποθήκευση υδρογόνου^[72] κ.α.. Επίσης βρίσκουν εφαρμογές ως πρόσθετα σε διάφορα δομικά υλικά. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες αποτελούν ένα μικρό τμήμα σε κάποια ρόπαλα του μπέιζμπολ, μπαστούνια του γκολφ, ή ανταλλακτικά αυτοκινήτων. Παρόλα αυτά η μη ικανότητα των νανοσωλήνων να διαλυθούν σε κοινούς διαλύτες αρχικά απέκλειε την χρήση του σε κάποιους τομείς. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίστηκε πρόσφατα με την πρόσδεση μικρών οργανικών ενώσεων αλλά και μεγαλύτερων όπως πολυμερών πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα, αυξάνοντας ακόμα περισσότερες τις εφαρμογές τους. Έτσι για παράδειγμα στον βιοϊατρικό τομέα οι νανοσωλήνες χρησιμοποιούνταν κυρίως για δημιουργία βιοαισθητήρων^[73] ενώ σήμερα αρκετές έρευνες αποδεικνύουν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν μεταφορείς φαρμάκων όταν σε αυτούς έχουν προσκολληθεί κατάλληλα πολυμερή^[74].

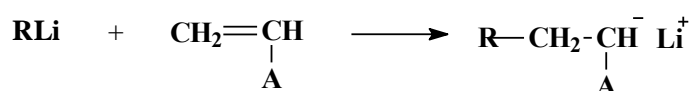
2.2 Ανιοντικός Πολυμερισμός

Στον ανιοντικό πολυμερισμό η τελική μονομερική μονάδα του πολυμερούς είναι φορτισμένη αρνητικά και φέρει αντισταθμιστικό ιόν μετάλλου που ανήκει στα αλκάλια. Ιδιαίτερα η χρησιμοποίηση οργανολιθιακών απαρχητών, λόγω της διαλυτότητας τους σε οργανικούς διαλύτες, αποτέλεσε ένα σπουδαίο εργαλείο στον ανιοντικό πολυμερισμό και έδωσε τη δυνατότητα παρασκευής πρότυπων πολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών ($I = M_w/M_n < 1,1$) όταν η ταχύτητα έναρξης είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης και

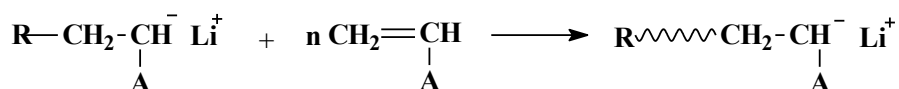
προβλέψιμα μοριακά βάρη. Επίσης η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένη μοριακή αρχιτεκτονική, εξουδετερώνοντας τα ενεργά κέντρα με κατάλληλα αντιδραστήρια σύζευξης. Για να επωφεληθούμε από όλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα του ανιοντικού πολυμερισμού, στο εργαστήριό μας χρησιμοποιείται η τεχνική του υψηλού κενού. Με την τεχνική αυτή αποφεύγεται πλήρως ο τερματισμός των μακροανιόντων από τα συστατικά του αέρα (O₂, CO₂, H₂O) και τις προσμίξεις των αντιδραστηρίων (μονομερή, διαλύτες, μέσα σύζευξης κλπ).

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελείται από δύο στάδια, την έναρξη και τη διάδοση (Σχήμα 2.2):

Έναρξη



Διάδοση



Σχήμα 2.2: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού

όπου A κατάλληλη πλευρική ομάδα που σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο.

Αντίθετα με τα πιο πολλά είδη πολυμερισμού, στον ανιοντικό απουσιάζει το στάδιο του αυτόματου τερματισμού, με αποτέλεσμα τη διατήρηση, ακόμα και μετά το τέλος του πολυμερισμού, του ανιοντικού κέντρου, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω αντιδράσεις, όπως τον πολυμερισμό ενός δεύτερου μονομερούς προς σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών ή τη σύζευξη των μακροανιόντων με κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης προς σύνθεση μη γραμμικών πολυμερών.

Αποδεικνύεται εύκολα ότι το μοριακό βάρος των πολυμερών μπορεί να καθοριστεί από το λόγο της ποσότητας του μονομερούς προς τα mol του απαρχητή (Σχέση 1.1).

$$\bar{M}_n = \frac{\text{g μονομερούς}}{\text{mol απαρχητή}} \quad (1.1)$$

Τα μονομερή τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό είναι αυτά που μπορούν να σχηματίσουν σταθερά καρβοανιόντα στις συνθήκες πολυμερισμού. Μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: βινυλικού τύπου, διενικού τύπου και κυκλικά μονομερή. Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται ολεφίνες με υποκαταστάτες που σταθεροποιούν αρνητικά φορτία όπως είναι το στυρένιο (και στυρενικά παράγωγα)^[75-76], η βινυλοπυριδίνες^[77], οι ακρυλικοί (και μεθακρυλικοί) εστέρες^[78-79]. Στα μονομερή διενικού τύπου ανήκουν το ισοπρένιο^[80], το βουταδιένιο^[81], το κυκλοεξαδιένιο^[82] και το 2-μεθυλο-1,3-πενταδιένιο^[83], ενώ από τα κυκλικά μονομερή, το αιθυλενοξειδίο^[84] ήταν ένα από τα πρώτα μονομερή που πολυμερίστηκαν ανιοντικά. Τέλος κυκλικά σουλφίδια^[85], λακτόνες^[86], και κυκλοσιλοξάνες^[87] μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά.

Ο απαρχητής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό ενός βινυλικού μονομερούς εξαρτάται από τη δραστικότητα του τελευταίου στην πυρηνόφιλη προσθήκη. Η δραστικότητα του μονομερούς αυξάνει με την αύξηση της ικανότητάς του να σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο. Μονομερή όπως το στυρένιο που είναι σχετικά ασθενείς ηλεκτρονιοδέκτες μπορούν να πολυμεριστούν μόνο από πολύ ισχυρά πυρηνόφιλα όπως είναι τα αλκυλοκαρβανιόντα.

Κατά τον πολυμερισμό των διενίων μπορούν να παρασκευαστούν πολυδιένια με διαφορετική μικροδομή^[88] μεταβάλλοντας την πολικότητα του διαλύτη^[89], καθώς επίσης και με την προσθήκη πολικών ενώσεων^[90] σε διαφορετικές ποσότητες. Έτσι, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες (βενζόλιο, κυκλοεξάνιο) λαμβάνονται πολυδιένια με υψηλά ποσοστά 1,4-μικροδομής, παρουσία πολικού διαλύτη (π.χ. τετραϋδροφουράνιο) ή με προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας πολικών ενώσεων στο διάλυμα (π.χ. τριαιθυλαμίνη, 1,2-διπιπεριδινιοαιθάνιο) τα ποσοστά της 1,2- και 3,4- μικροδομής αυξάνονται σημαντικά. Το φαινόμενο αυτό έχει να κάνει με τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού άνθρακα-μετάλλου στο άκρο της μακρομοριακής αλυσίδας όπου εισέρχονται τα μονομερή. Σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες σχηματίζονται συσσωματώματα, με διαφορετικό αριθμό συσσωμάτωσης ανάλογα με το μονομερές που πολυμερίζεται και το είδος του μετάλλου που χρησιμοποιείται

στον απαρχητή, με αποτέλεσμα τον εντοπισμό του αρνητικού φορτίου στον C₄ της δομικής μονάδας και την αύξηση του ποσοστού της 1,4-μικροδομής. Όμως με την προσθήκη πολικών συστατικών παρατηρείται διάσπαση των συσσωματωμάτων, οδηγώντας σε απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου, που αυξάνει τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού άνθρακα-μετάλλου, κάνοντας εφικτό το σχηματισμό των 1,2 και 3,4 μικροδομών^[91].

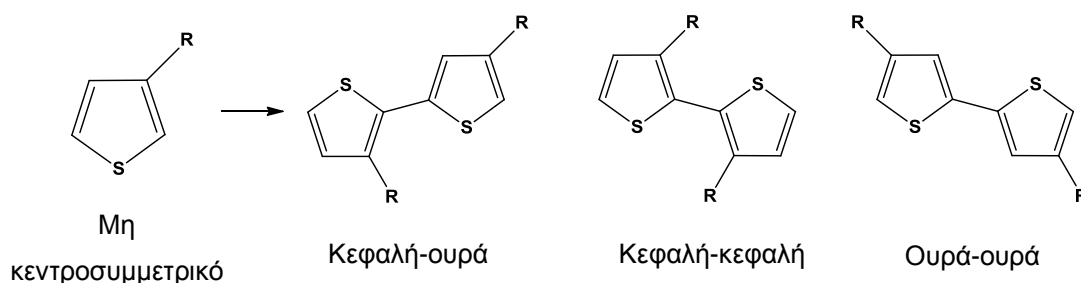
2.3 Πολυσυμπύκνωση Kumada

Η αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυσυμπύκνωση Kumada είναι μια νέα μέθοδος για τη σύνθεση καλώς καθορισμένων συζυγιακών πολυμερών. Τα συζυγιακά πολυμερή έχουν αποτελέσει αντικείμενο εντατικών ερευνητικών προσπαθειών κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών καθώς τα υλικά αυτά ενσωματώνουν δυνατότητες επεξεργασίας και αυξημένες μηχανικές αντοχές, αλλά και ηλεκτρονικές ιδιότητες πιο τυπικά σχετίζονται με ανόργανους ημιαγωγούς. Έτσι, τέτοια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή ηλεκτρονικών συσκευών και σε μια ποικιλία εύκαμπτων επιφανειών. Πιθανές εφαρμογές περιλαμβάνουν φωτοβολταϊκά^[92], χημικούς αισθητήρες^[93], πολυμερικές διόδους εκπομπής φωτός^[94] και τρανζίστορ επίδρασης πεδίου^[95-96].

Από τα υλικά αυτά, τα πιο εκτενώς μελετημένα είναι αυτά που περιέχουν θειοφένιο^[97-98]. Το θειοφαίνιο είναι οικονομικό και εκτενώς διαθέσιμο μονομερές, πλούσιο σε ηλεκτρόνια, επίπεδο, αρωματικό ετεροκυκλικό μόριο, το οποίο αποτελεί επιλογή για τις παραπάνω εφαρμογές. Έχει τη δυνατότητα να πολυμερίζεται και να συμπολυμερίζεται με πλήθος αρωματικών μονομερών, ώστε να προκύπτουν πολυμερή με εκτεταμένο π- σύστημα ηλεκτρονίων μη εντοπισμένο κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Η εναλλαγή διπλών και απλών δεσμών του απεντοπισμένου συζυγιακού μη εκφυλισμένου συστήματος οδηγεί σε ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO). Τα απόλυτα επίπεδα ενέργειας του

HOMO και LUMO, καθώς και το χάσμα μεταξύ τους είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της συσκευής^[99].

Μια ιδιαίτερος μελετημένη κατηγορία πολυμερών θειοφαινίου είναι τα πολυ(3-αλκυλο-θειοφαινία) και, ειδικότερα, το εξυλο-υποκατεστημένο πολυμερές πολυ(3-εξυλο-θειοφαινίο), διότι η εξυλο-ομάδα προσδίδει καλή διαλυτότητα στο πολυμερές χωρίς να επηρεάζει τη συζυγία της κύριας αλυσίδας. Το 3-εξυλο-θειοφαινίο είναι μη συμμετρικό μονομερές, το οποίο διαθέτει τρεις θέσεις για έναρξη του πολυμερισμού, ώστε να προκύψουν οι τρεις στερεοχημικές διαμορφώσεις κεφαλή–κεφαλή(HH), κεφαλή–ουρά(HT) και ουρά–ουρά(TT) (Σχήμα 2.3).



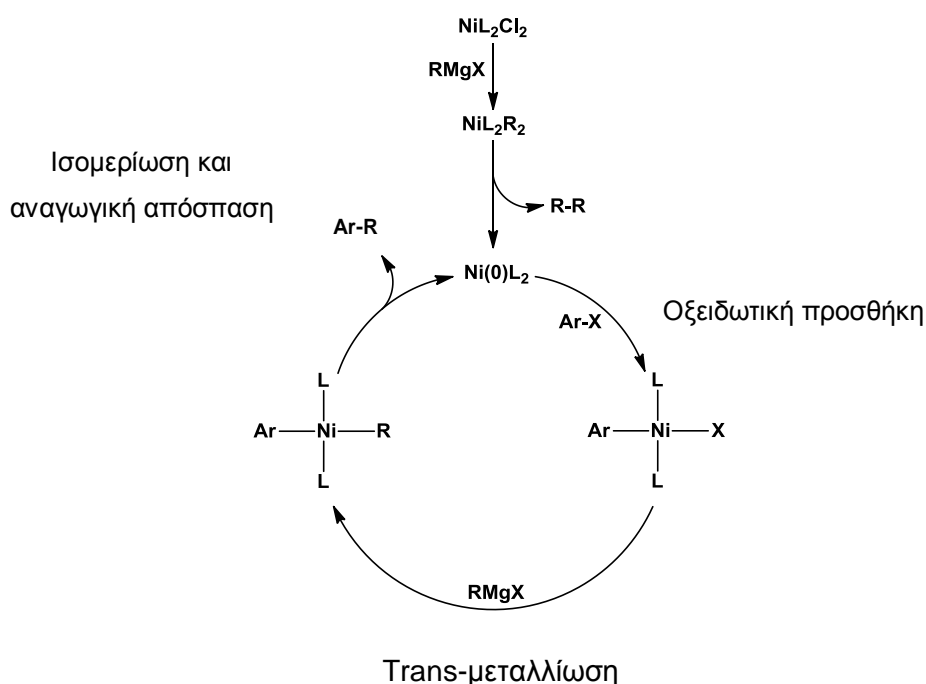
Σχήμα 2.3: Πιθανά ισομερή από τον πολυμερισμό του 3-αλκυλοθειοφαινίου

Το ποσοστό της διαμόρφωσης κεφαλή–ουρά, καλείται τοποκανονικότητα (regioregularity, RR) του πολυμερούς και μπορεί, με ολοκλήρωση των αρωματικών και μεθυλενικών πρωτονίων, να προσδιοριστεί μέσω Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (¹H NMR)^[100].

Συνεπώς, η σύνθεση του rr P3AT προσφέρει εξαιρετικό δείγμα για συνθετική χρησιμότητα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι οι HH-συνδέσεις οδηγούν σε ισχυρότερες στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών δακτυλίων θειοφαινίου, οι οποίες οδηγούν σε συστρόφη του σκελετού του πολυμερούς, διακόπτοντας τη συζυγία. Επίσης οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μειώνονται στις δομές TT και HT και έτσι διατηρείται η επιπεδότητα του κορμού^[99]. Γι αυτό το λόγο παρουσιάζονται διαφορές στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ανάλογα την τοποκανονικότητα του πολυμερούς^[101] καθώς και σε διάφορες ιδιότητες τους όπως το μήκος κύματος απορρόφησης^[100, 102], η αγωγιμότητα^[103] και η φωτοβολταϊκή απόδοση^[102, 104].

Όλες επηρεάζονται καθοριστικά από το ποσοστό των HT δομών στο σκελετό του πολυμερούς, με τις καλύτερες επιδόσεις συχνά, αλλά όχι πάντα^[104] να παρατηρούνται για το υψηλότερο ποσοστό HT δομών.

Ο βασικός μηχανισμός της σύζευξης Kumada παρουσιάζεται στο σχήμα 2.4. Ο καταλυτικός κύκλος των αντιδράσεων περιλαμβάνει συνήθως τρία βήματα, την οξειδωτική προσθήκη, την trans-μεταλλείωση και την αναγωγική απόσπαση. Συχνά, το βήμα της trans-μεταλλείωσης είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα του πολυμερισμού.

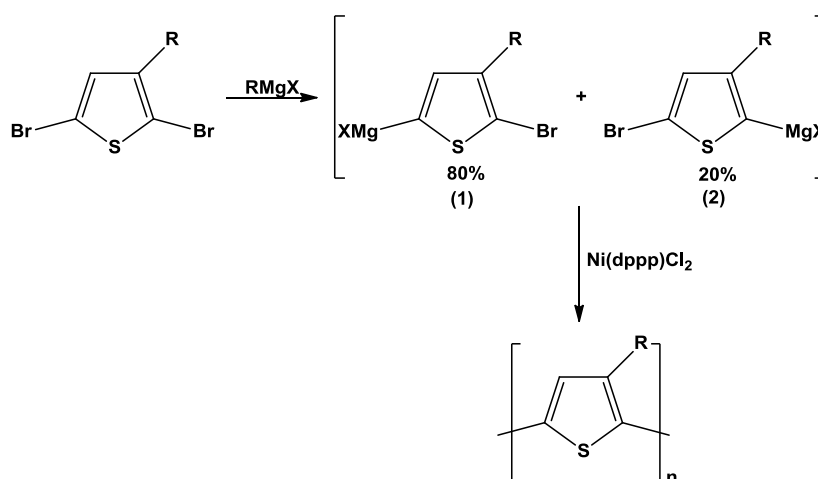


Σχήμα 2.4: Καταλυτικός κύκλος σύζευξης Kumada

Συνήθως, τα σταθερά στον ατμοσφαιρικό αέρα σύμπλοκα $Ni(II)$ χρησιμοποιούνται ως προκαταλύτες και τα υψηλής ευαισθησίας στον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία σύμπλοκα $Ni(0)$ παρασκευάζονται *in situ* με αναγωγικό διμερισμό δύο ισοδύναμων αντιδραστηρίων Grignard. Οι πιο χαρακτηριστικοί καταλύτες που παρουσιάζουν βέλτιστη δραστικότητα είναι καταλύτες νικελίου όπως το 1,3-δι(δифαινυλοφωσφίνο)-προπανοδιχλωρονικέλιο ($Ni(dppp)Cl_2$) και το 1,3-δι(δифαινυλοφωσφίνο)-αιθανοδιχλωρονικέλιο ($Ni(dpppe)Cl_2$)^[99]. Οι καταλύτες παλλαδίου είναι σπάνιοι.

Το 1999 δημοσιεύθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος σύνθεσης πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων), P3AT, γνωστή ως μετάθεση Grignard (GRIM)^[105], μέσω

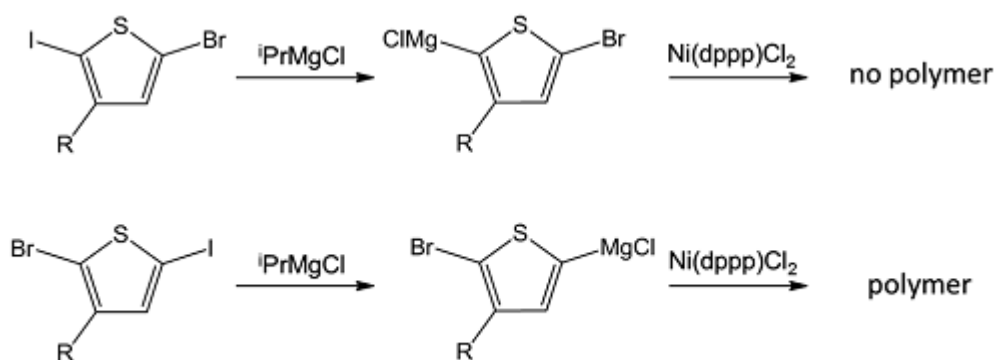
της οποίας μπορεί να συντεθούν τοποκανονικά (τύπου κεφαλή–ουρά) πολυ(αλκυλοθειοφαίνια). Πραγματοποιήθηκε η αντίδραση χρησιμοποιώντας, αρχικά, το μονομερές 2,5-διβρωμο-3-αλκυλοθειοφαίνιο σε διαλύτη άνυδρο τετραϋδροφουράνιο με ένα κοινό διάλυμα αντιδραστήριου Grignard σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησε ο πολυμερισμός του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Μετάθεση Grignard (Grim)

Αυτό οδήγησε σε μίγμα από 2-βρωμο-3-αλκυλο-5-θειενυλ βρωμιούχο μαγνήσιο (1) και 5-βρωμο-3-αλκυλο-2-θειενυλ βρωμιούχο μαγνήσιο (2) σε μία κατά προσέγγιση αναλογία 4:1, ανεξάρτητη της θερμοκρασίας αντίδρασης και της φύσης του αντιδραστήριου Grignard που χρησιμοποιείται^[106]. Ο Luscombe και η ομάδα του έδειξαν ότι το ισοδύναμο που προκύπτει σε μικρότερο ποσοστό δεν μπορεί να εκκινήσει πολυμερισμό μετά την προσθήκη καταλύτη (Σχήμα 2.6)^[107]. Αυτό συμβαίνει καθώς το ενδιάμεσο Ni(II) σύμπλοκο είναι σταθερό έναντι της αναγωγικής απόσπασης καθώς υπάρχει μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση στη δημιουργία HH διμερούς.

Η αντίδραση GRIM καθιερώθηκε ταχύτατα ως μέθοδος πολυμερισμού τοποκανονικών πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων), λόγω της απλότητας και του παράγοντα κόστους–αποδοτικότητας που προσφέρει.



Σχήμα 2.6: Χημειοεκλεκτικότητα σχηματισμού θειένυλ-Grignard και πολυμερισμός τους

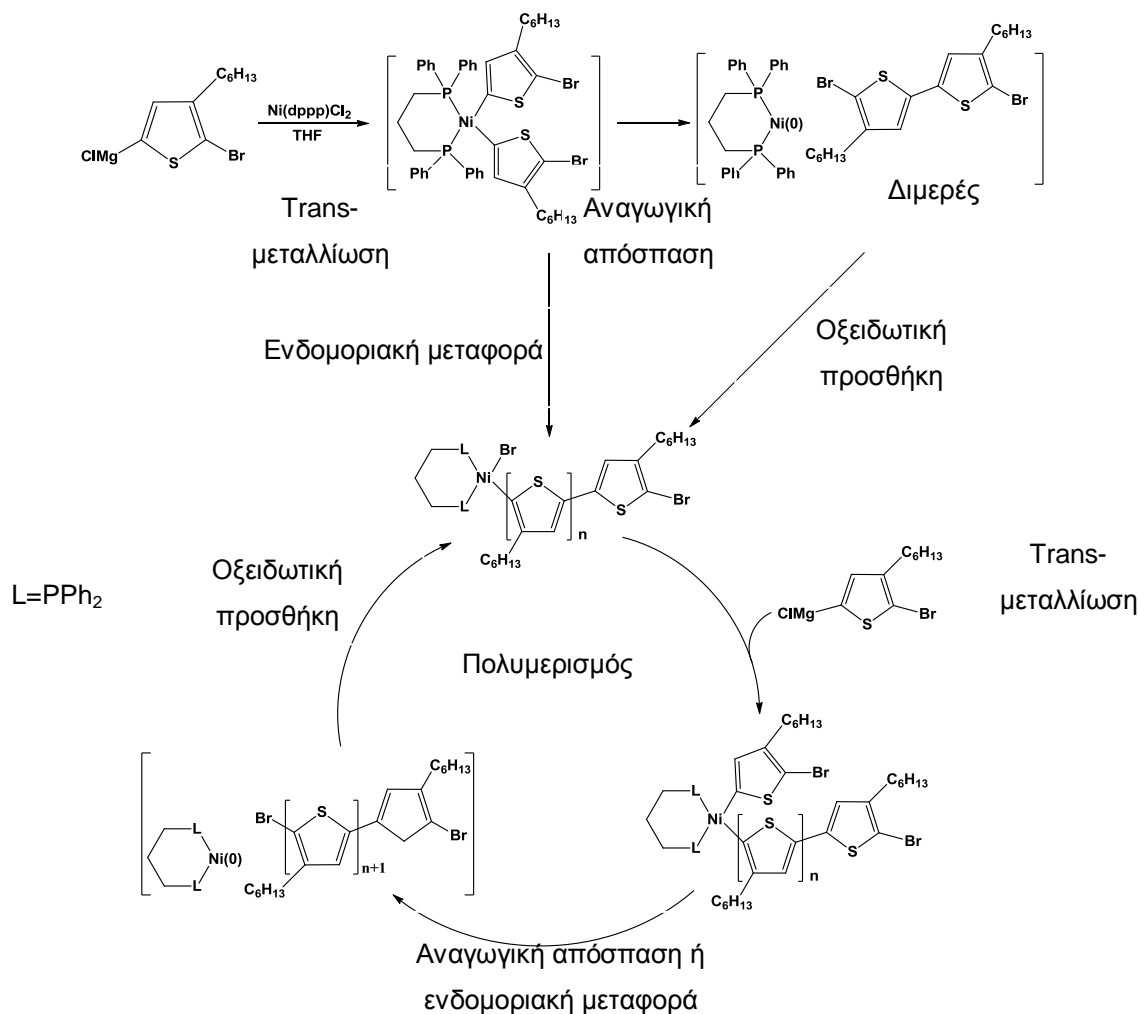
Οι ομάδες των Yokozawa και McCullough ανέφεραν ότι ο πολυμερισμός GRIM παρουσιάζει χαρακτηριστικά μηχανισμού αναπτυσσόμενης αλυσίδας^[108-109]. Αυτό αποτέλεσε ενδιαφέρον αποτέλεσμα αφού η αντίδραση σύζευξης Kumada που ουσιαστικά πρόκειται για αντίδραση συμπύκνωσης, συνδεόταν με τα χαρακτηριστικά μηχανισμού σταδιακής ανάπτυξης αλυσίδας, η οποία απαιτούσε μονομερές υψηλής καθαρότητας και παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό μοριακό βάρος, αν και το μεγαλύτερο μειονέκτημα πολυμερισμού αυτού του είδους επικεντρώνεται στην αδυναμία ελέγχου του. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι το μοριακό βάρος των πολυμερών εξαρτιόταν γραμμικά από τη συγκέντρωση των μονομερών και η κατανομή ήταν μικρότερη από 1,4. Με την επιπλέον προσθήκη μονομερούς μετά την κατανάλωση του 1^{ου} κατά 90%, το μοριακό βάρος αυξήθηκε ενώ η κατανομή παρέμεινε μικρή. Αυτά ήταν στοιχεία που οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η πολυσυμπύκνωση αυτή έχει στοιχεία ζωντανού πολυμερισμού αναπτυσσόμενης αλυσίδας^[110].

Σε μεταγενέστερες έρευνες, με χρησιμοποίηση μείγματος μονομερών (1) και (2) που προέκυψαν από την αντίδραση Grignard και Ni(dppp)Cl_2 ως καταλύτη, επιβεβαιώθηκε ότι ο πολυμερισμός παρουσιάζει τυπικά χαρακτηριστικά αναπτυσσόμενης αλυσίδας^[111], ενώ επιτρέπει τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη διαφορετικών μονομερών 3-αλκυλοθειοφαινίου. Η αντίδραση ονομάστηκε «σχεδόν ζωντανός» πολυμερισμός καθώς λαμβάνουν χώρα και κάποιες ανεπιθύμητες αντιδράσεις (όπως αντιδράσεις τερματισμού ή μεταφοράς αλυσίδας)^[112].

Ο μηχανισμός πολυμερισμού αναπτυσσόμενης αλυσίδας όπως προτάθηκε από τους Yokozawa και McCullough παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7. Στο πρώτο βήμα η αντίδραση εκκινεί με trans-μεταλλείωση των δύο ισοδύναμων 2-βρωμο-3-εξυλο-5-θειενυλο μαγνησιοχλωριδίων με χρήση $Ni(dppp)Cl_2$, από όπου προκύπτει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο δι(θειένυλο) $Ni(II)$, το οποίο υποβάλλεται σε αναγωγική απόσπαση, με αποτέλεσμα ένα συζευγμένο ζεύγος 5,5'-διβρωμοδιθειενυλίου (σύζευξη τύπου ουράς–ουράς) και το μεταλλικό κέντρο μεταβαίνει σε οξειδωτική βαθμίδα μειωμένη κατά 2, δηλαδή σε μορφή $Ni(0)$.

Το διμερές υφίσταται ταχεία οξειδωτική προσθήκη στο μεταλλικό ($Ni(0)$) κέντρο δημιουργώντας μια νέα οργανομεταλλική^[112] ένωση. Η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας προκύπτει μέσω της εισαγωγής κάθε φορά μιας μονομερικής μονάδας. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου δημιουργείται μόνο ένα δομικό ελάττωμα ανά πολυμερική αλυσίδα, η σύζευξη τύπου ουράς–ουράς.

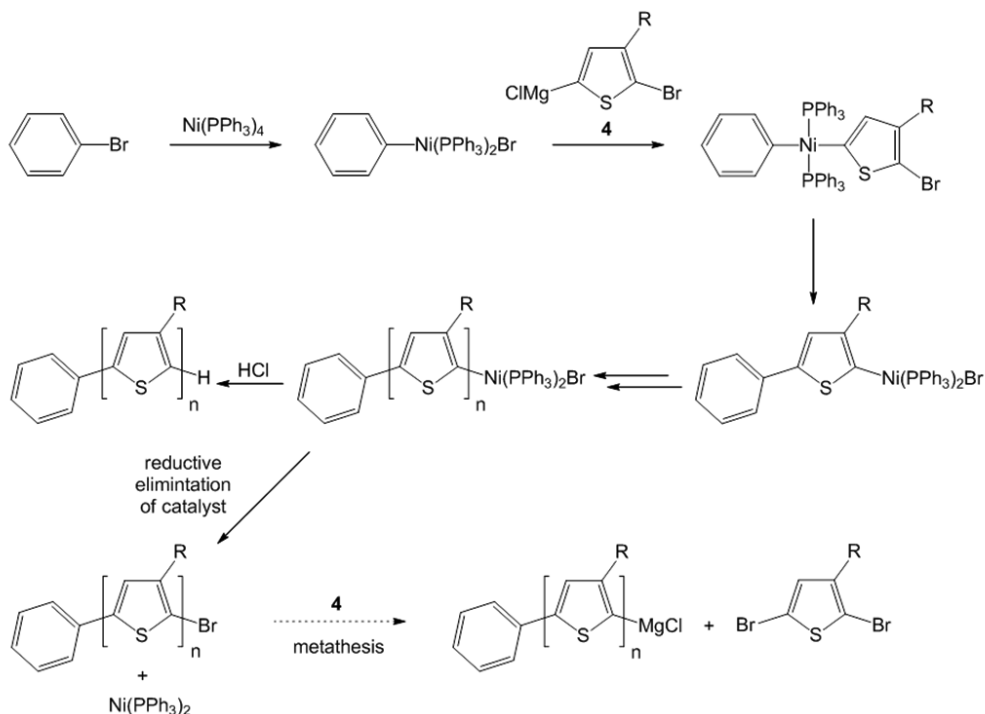
Κινητικές μελέτες και υπολογιστικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης νικελίου δρα ως εκκινήτης^[113] και παραμένει συνδεδεμένος με την αναπτυσσόμενη αλυσίδα (Σχήμα 2.7) του πολυμερούς (φαινόμενο που δεν παρατηρείται στους καταλύτες παλλαδίου οι οποίοι απομακρύνονται από τη μακρομοριακή αλυσίδα). Για το λόγο αυτό, ο πολυμερισμός ονομάστηκε Καταλυτική Μεταφορά Πολυσυμπύκνωσης Kumada^[114].



Σχήμα 2.7: Προτεινόμενος μηχανισμός πολυμερισμού P3HT με καταλύτη νικελίου

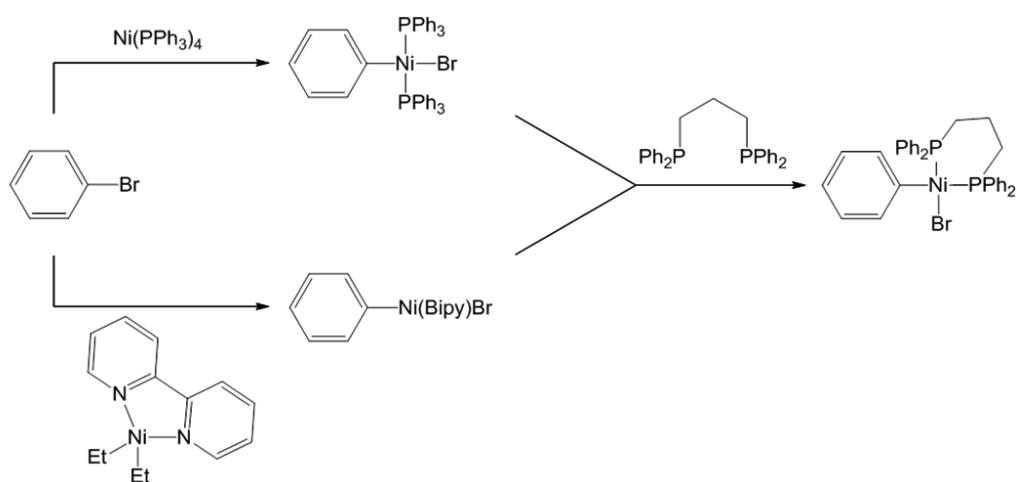
Η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να τερματιστεί με πρωτόνιο στο ένα άκρο και βρώμιο στο άλλο (H/Br), με πρωτόνιο και στα δυο άκρα (H/H) ή με βρώμιο και στα δυο άκρα (Br/Br)^[115]. Τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας σχηματίζονται από την περρίσεια του εκάστοτε αντιδραστήριου Grignard. Προκειμένου να επιτευχθεί πολύ καλός έλεγχος των ακραίων ομάδων χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια τερματισμού πρόσθετα LiCl. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνονται P3HT με 100% H/Br ως ακραίες ομάδες και συνεπώς χαμηλή πολυδιασπορά. Οι προσμείξεις στο μονομερές 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου, όπως ίχνη 3-εξυλοθειοφαινίου μπορούν να συμβάλουν σημαντικά στη δημιουργία H/H αλυσίδων^[115]. Ως εκ τούτου, πολύ καθαρό DBHT (ποσοστό που αγγίζει το 100%) μπορεί να εξαλείψει το πρόβλημα.

Η ομάδα του Kirky πρώτη φορά έκανε χρήση ενός εξωτερικού εκκινήτη, αντί το διμερές TT 5, που δημιουργείται *in situ*^[116]. Φαινυλοβρωμίδιο αντέδρασε με $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ για να δημιουργήσει $\text{PhNi}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για να αρχίσει ο πολυμερισμός του 2-βρωμο-3-εξυλ-5-θειενυλ χλωριούχο μαγνήσιο 4 (Σχήμα 1.15). Ανάλυση των ακραίων ομάδων αποκάλυψε ότι ο πολυμερισμός σε θερμοκρασία δωματίου με αυτόν τον απαρχητή ήταν σχετικά μη ελεγχόμενος καθώς η φαινυλομάδα ενσωματώνεται μόνο κατά 80% στα άκρα των αλυσίδων P3HT. Η ομάδα Br πιθανό να συμβάλει σε μία αντίδραση τερματισμού αλυσίδας όπου ο Ni (II) καταλύτης αποσπάται αναγωγικά (Σχήμα 2.8). Το προκύπτον πολυμερές μπορεί τότε ενδεχομένως να υποβληθεί σε μια αντίδραση μετάθεσης με το μονομερές 4, υπό την προϋπόθεση ότι τα προϊόντα έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτό θα δώσει 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαίνιο το οποίο μπορεί να αντιδράσει με τον ελεύθερο καταλύτη και να εκκινήσει μια άλλη αλυσίδα πολυμερούς, χωρίς τελική φαινυλ- ομάδα. Το υπόλοιπο 20% του πολυμερούς είχε H/H ως τελική ομάδα.



Σχήμα 2.8: Προετοιμασία εξωτερικού απαρχητή και πολυμερισμός P3HT

Οι Kiriya και Luscombe ανεξάρτητα ανέφεραν ότι απαρχητές με έναν δισχιδή υποκαταστάτη φωσφίνης (dppp) προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους προηγούμενους απαρχητές^[117, 118]. Ο Kiriya παρασκεύασε PhNi(dppp)Br μέσω ενός ενδιάμεσου νικελίου-διπυριδίνης, ενώ οι Luscombe και Bronstein μέσω του συμπλόκου τριφαινυλοφωσφίνης (Σχήμα 2.9). Και οι δύο μελέτες ανέφεραν άριστο έλεγχο μοριακού βάρους (μέχρι και Mn = 10 kg / mol, με PDI <1,2), και ο Kiriya ανέφερε ότι το πολυμερές περιείχε μόνο Ph / H ακραίες ομάδες.



Σχήμα 2.9: Σύνθεση καταλύτη που φέρει δισχιδή υποκαταστάτη φωσφίνης

Εν κατακλείδι, οι καταλύτες νικελίου οδηγούν σε τοποκανονικά πολυμερή και με στενή κατανομή μοριακών βαρών P3HT, με καλώς καθορισμένα μοριακά βάρη σύμφωνα με το «ζωντανό» μηχανισμό αναπτυσσόμενης αλυσίδας. Αντιθέτως, ο πολυμερισμός με καταλύτες παλλαδίου ακολουθεί σταδιακό μηχανισμό αναπτυσσόμενης αλυσίδας με αποτέλεσμα να παράγονται πολυμερή με ποσοστό συζεύξεων μεγάλης-ουράς μικρότερο από 80%^[119, 120] ενώ οι καταλύτες λευκοχρύσου δίνουν προϊόντα με πολύ μικρά μοριακά βάρη. Θεωρητικές μελέτες από την ομάδα του Yoshikai επιβεβαιώνουν την ισχυρότερη τάση του νικελίου για π-συμπλοκοποίηση πριν την οξειδωτική προσθήκη με αρυλοαλογονίδια σε σύγκριση με τους καταλύτες παλλαδίου^[121]. Πολύ σημαντικό ρόλο έχουν και οι υποκαταστάτες αφού καταλύτες με στερεοχημικώς ογκώδεις υποκαταστάτες (όπως dppp και dppe) και μικρά μεταλλικά κέντρα, όπως αυτό του Ni, δίνουν υψηλού ποσοστού

στερεοεκλεκτικότητα^[122]. Αντιθέτως, υποκαταστάτες όπως PPh_3 , οδηγούν σε τοποτυχαία (regiorandom) πολυμερή, με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, μη ομοιόμορφες ακραίες ομάδες γεγονός που δημιουργεί πρόβληματα στη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερη.

2.4 Χημική υποκατάσταση νανοσωλήνων άνθρακα με πολυμερή

Η ύπαρξη έντονων van der Waals αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στους νανοσωλήνες καθιστά την διασπορά και διάλυση τους σε οργανικούς διαλύτες εξαιρετικά δύσκολη^[123]. Η επίδραση των αλληλεπιδράσεων αυτών σε μια επιφάνεια τόσο μεγάλη και με τέτοιο λόγο διαστάσεων αναγκάζει τους νανοσωλήνες να δημιουργούν συσσωματώματα. Έτσι περιορίζονται σε μεγάλο βαθμό οι πιθανές εφαρμογές που απαιτούν την ύπαρξη μεμονωμένων νανοσωλήνων ή σε αλληλεπίδραση με άλλα υλικά. Η τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων μέσω της χημικής υποκατάστασης με οργανικά μόρια αποτελεί τον πλέον ενδεδειγμένο τρόπο για την εξουδετέρωση αυτών των αλληλεπιδράσεων και την χρησιμοποίηση των νανοσωλήνων μεμονωμένα ή διαλυμένων ομογενώς σε διάφορα μέσα ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή^[123].

Το πρόβλημα με τις οργανικές αντιδράσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι ο σχηματισμός προϊόντων με διαφορετικό βαθμό υποκατάστασης που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία υποκατεστημένων νανοσωλήνων με διαφορετική δυνατότητα διαλυτοποίησης^[123]. Ο έλεγχος μιας οργανικής αντίδρασης σε ετερογενές σύστημα είναι εξαιρετικά δύσκολος και κυρίως όσον αφορά την περιοχή και το ποσοστό που γίνεται η υποκατάσταση. Εξάλλου οι νανοσωλήνες έχουν και διαφορετικές κατανομές λόγω του μήκους και της διαμέτρου τους που καθιστά την υποκατάσταση ακόμα πιο ανεξέλεγκτη.

Παρόλα αυτά οποιαδήποτε προσθήκη οργανικών μορίων στην επιφάνεια του νανοσωλήνα, ανεξάρτητα από τον τρόπο που πραγματοποιείται, προκαλεί αλλαγή στην συμπεριφορά του και βοηθά στην αλληλεπίδραση του με άλλες ουσίες^[123]. Έτσι προσθήκη συγκεκριμένων ομάδων καθιστά τους νανοσωλήνες χρήσιμους για την δημιουργία νανοσυσκευών. Μάλιστα όταν σε

αυτούς προσδεθούν μεγάλα μόρια όπως τα πολυμερή οι πιθανές εφαρμογές αυξάνονται πολύ αφού τα τελικά νανοσύνθετα υλικά συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο των πολυμερών όσο και των νανοσωλήνων. Γενικά η τροποποίηση των νανοσωλήνων^[124-126] μπορεί να χωριστεί σε δύο γενικές κατηγορίες: α) σε ομοιοπολική προσθήκη οργανικών μορίων, όπως με αντιδράσεις με τον π-συζυγιακό σκελετό του νανοσωλήνα ή με αντιδράσεις ακραίων ομάδων του και σε β) μη ομοιοπολική προσθήκη όπως με προσρόφηση.

2.4.1 Ομοιοπολική υποκατάσταση νανοσωλήνων

Η ομοιοπολική υποκατάσταση των νανοσωλήνων μπορεί να προκαλέσει ανωμαλίες στην επιφάνεια της δομής γι αυτό και απαιτείται κυρίως όταν ενδιαφέρει η μεταφορά φορτίου του υλικού. Αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μεθόδους^[123]. Η πρώτη περιλαμβάνει την εκμετάλλευση των καρβοξυλικών ομάδων που σχηματίζονται στους νανοσωλήνες κατά την διαδικασία καθαρισμού τους ενώ δεύτερη περιλαμβάνει απευθείας αντιδράσεις με το sp^2 δίκτυο των νανοσωλήνων. Στην πρώτη περίπτωση η υποκατάσταση περιορίζεται στα άκρα και στις ατέλειες του νανοσωλήνα και δεν μπορεί να προχωρήσει πέρα ενός σημείου ενώ στην δεύτερη προχωράει μεν πιο ελεγχόμενα αλλά μπορεί να επηρεάσει και τις ιδιότητες του νανοσωλήνα ,αφού αλλάζει το πλέγμα του χαλώντας το sp^2 δίκτυό του με αποτέλεσμα τη μείωση της μηχανικής του αντοχής.

Η ομοιοπολική πρόσδεση πολυμερών σε νανοσωλήνες είναι πολύ σημαντική αφού οι μακριές πολυμερικές αλυσίδες βοηθούν τους νανοσωλήνες να διαλυθούν σε μεγάλος εύρος διαλυτών, ακόμα και όταν το ποσοστό υποκατάστασης είναι μικρό^[123]. Επιπλέον οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων ενισχύουν τις επιδόσεις νανοσύνθετων υλικών από πολυμερή και νανοσωλήνες. Για παράδειγμα η προσθήκη νανοσωλήνων σε πολυμερή μπορεί να παράγει αγώγιμα νανοσύνθετα υλικά με βελτιωμένες αντιστατικές, ηλεκτρομαγνητικές και άλλες ιδιότητες. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι οι εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων αλλά και η τεράστια ποικιλία πολυμερών επιτρέπουν την δημιουργία μεγάλου εύρους νανοσύνθετων υλικών με ακόμα μεγαλύτερες δυνατότητες^[123].

2.4.2 Μη ομοιοπολική υποκατάσταση νανοσωλήνων

Εξαιτίας του σχηματισμού συσσωματωμάτων οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ενωμένοι μεταξύ τους και δεν μπορούν να διαλυθούν ομογενώς σε οργανικούς διαλύτες^[123]. Άλλος ένας τρόπος για την διάσπαση αυτών των συσσωματωμάτων και την δημιουργία μεμονωμένων νανοσωλήνων είναι με μη ομοιοπολική υποκατάσταση των νανοσωλήνων με πολυαρωματικές ή επιφανειοδραστικές ενώσεις, με υποκατεστημένα πολυμερή ή με βιομόρια. Η υποκατάσταση αυτού του τύπου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι προσφέρει την δυνατότητα διαλυτότητας χωρίς να επηρεάζει το πλέγμα των νανοσωλήνων. Οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις βασίζονται στις δυνάμεις van der Waals ή στις π-π αλληλεπιδράσεις.

2.5 Τεχνικές Εμβολιασμού

Η ομοιοπολική υποκατάσταση των νανοϋλικών με πολυμερή μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τεχνικές. Η πρώτη ονομάζεται “εμβολιασμός σε”^[127-131] ενώ η δεύτερη “εμβολιασμός από”^[128, 132-135].

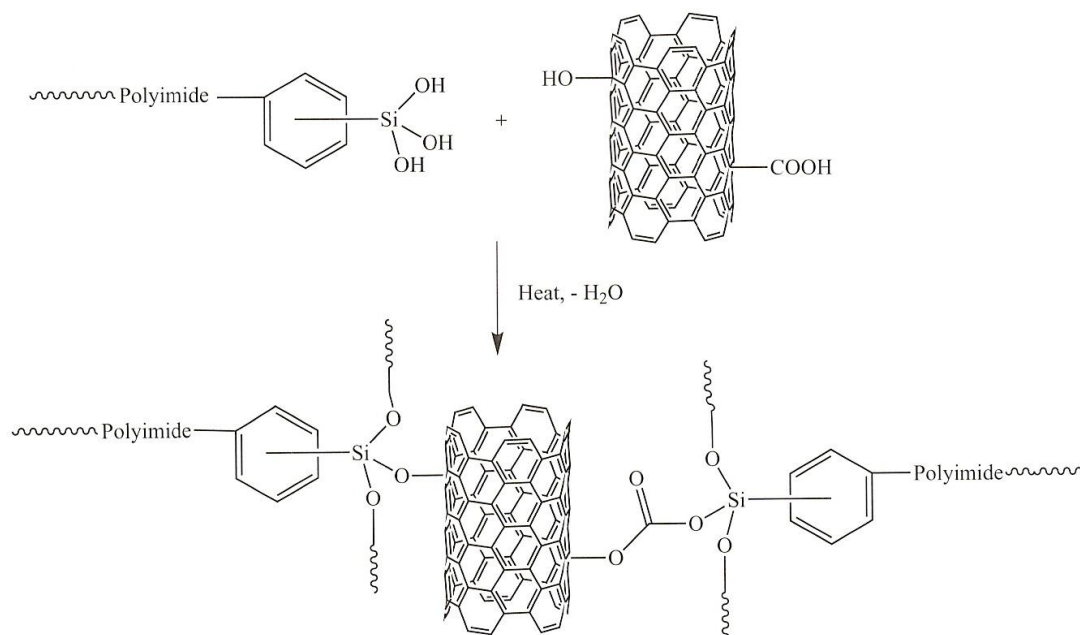
2.5.1 “Εμβολιασμός σε” σε νανοσωλήνες άνθρακα

Η μέθοδος «εμβολιασμού σε» (grafting to) επιτρέπει πρώτα τον ακριβή χαρακτηρισμό του συνθετικού πολυμερούς πριν να εισαχθεί στο υλικό άνθρακα. Η γνώση αυτών των χαρακτηριστικών των πολυμερών αλυσίδων επιτρέπει τον αποτελεσματικό έλεγχο της πυκνότητας του εμβολιασμού. Χρησιμοποιούνται προ-συντεθειμένες και καλά καθορισμένες πολυμερικές αλυσίδες για την ενεργοποίηση της επιφάνειας. Στις περισσότερες περιπτώσεις όπου εφαρμόζεται «εμβολιασμός σε», σύνθεση των καλά καθορισμένων πολυμερών ακολουθείται από έναν μετασχηματισμό στην τελική ομάδα.

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην σύνθεση πολυμερών που διαθέτουν συγκεκριμένες ακραίες χαρακτηριστικές ομάδες. Ανάλογα με την ακραία αυτή ομάδα, τα πολυμερή αυτά θα μπορούν να υποκαταστήσουν νανοσωλήνες άνθρακα είτε μετά από χημική επεξεργασία του τελευταίου που θα έχει ως

αποτέλεσμα να εισαχθούν σε αυτόν δραστικές ομάδες, είτε απευθείας σ' αυτόν δρώντας με το sp^2 δίκτυό του^[136].

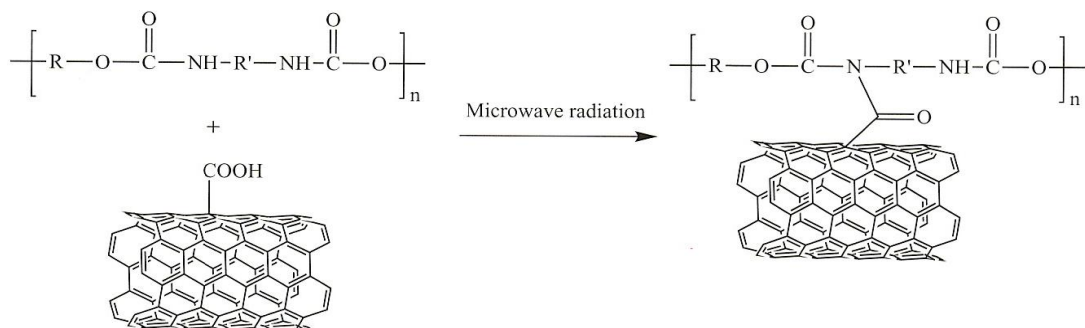
Στην πρώτη περίπτωση οι νανοσωλήνες οξειδώνονται συνήθως με μίγμα $H_2SO_4-HNO_3$ οδηγώντας σε υδροξύ- και καρβόξυ- υποκατεστημένους νανοσωλήνες. Όμως, η μέθοδος αυτή είναι επιθετική και οδηγεί σε δημιουργία ατελειών στο sp^2 πλέγμα των CNs (μετατροπή κάποιων ανθράκων σε sp^3), και μείωση του μέσου μήκους τους^[137]. Οι καρβοξυλομάδες αυτές είναι διαθέσιμες για εστεροποιήσεις και αμιδοποιήσεις με πολυμερή που διαθέτουν $-OH$, οξαζολίνη, $-NH_2$ ή NHR και $-Si(OEt)_3$ (Πίνακας 1). Πολυαιθυλενοξειδίο^[138], πολυ(βινυλοαλκοόλη)^[139, 140], κιτοσάνη^[141] και άλλα πολυμερή με υδροξυλομάδες έχουν εμβολιαστεί σε νανοσωλήνες δίνοντάς τους βελτιωμένες ιδιότητες όπως καλύτερη διασπορά, μηχανικές ιδιότητες, κ.α.. Πολυμερή με τελική αλκοξυσιλανο ομάδα μπορούν να δημιουργήσουν sol-gels (Σχήμα 2.10)^[142, 143]. Επίσης, πολυουρεθάνες μπορούν να αντιδράσουν με τις καρβοξυλομάδες οδηγώντας σε εμβολιασμένους CNTs (Σχήμα 2.11)^[144].



Σχήμα 2.10: Εμβολιασμός «σε» πολυμερών με τελική αλκοξυσιλανο ομάδα

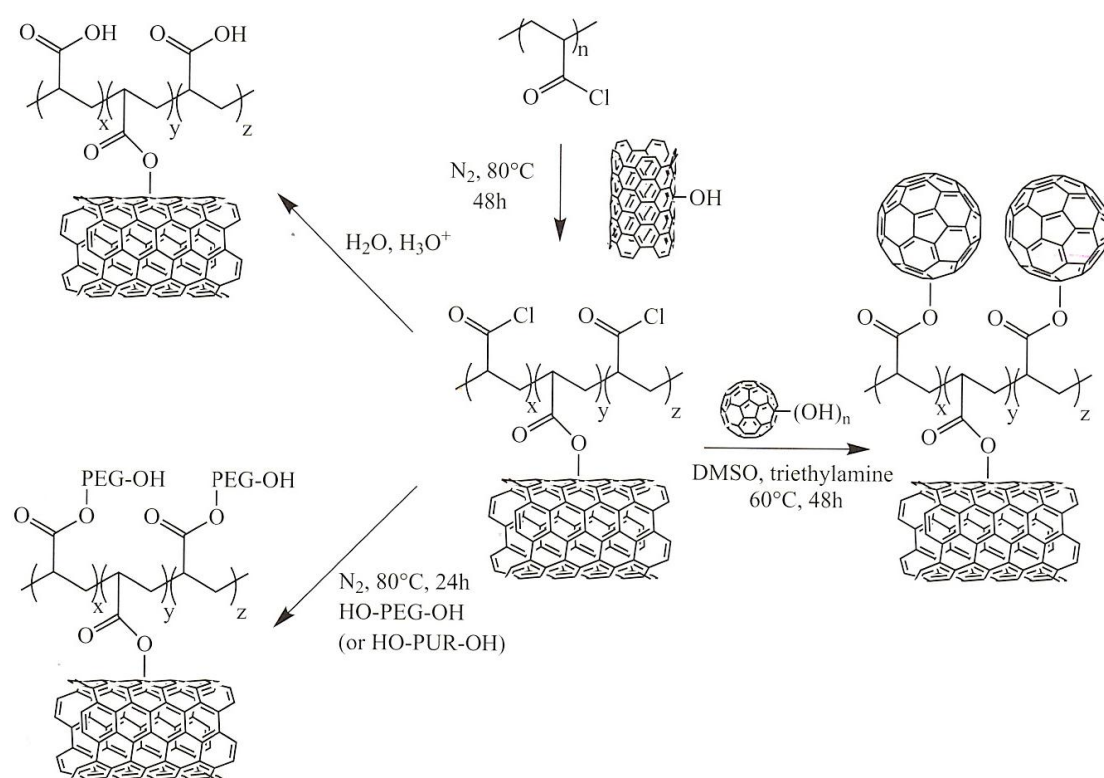
Δραστικές ομάδες στην επιφάνεια των CNTs	Δραστικές ομάδες στα πολυμερή	Τύπος πολυμερούς
COOH	OH	PEG, PVA, PIPA
COOH	NH ₂ ή NHR	Κιτοσάνη, PUR, PI
COOH	Οξαζολίνη	SAN
COOH	Si(OEt) ₃	PI
COCl	OH	PEG, PLLA, PMMA, PS, Πολυεστέρες, PVA, PHEMA, PHET
COCl	NH ₂ ή NHR	PEG, Κιτοσάνη, PPEIEI, PABS
COCl	Ανιόν	PS, PBD
OH	COOH	PCL, PLA
OH	COCl	PAC
OH	Ανυδρίτης	SMA
OH	Si(OEt) ₃	PI
NH ₂	COOH	Pthio, PA6
NH ₂	Ανυδρίτης	PE-g-MA, PP-g-MA
NH ₂	Καρβονύλιο	PC
Αλκύνιο	N ₃	PS, SPS, PDMA-PNIPAM, P(BrAzPMA)
Μηλεινικός ανυδρίτης	OH ή NH ₂	PUU
NCO	OH	PEG
S-S-πυριδίνη	SH	PHPMMA
Ανιόν	Cl	CPP

Πίνακας 1: Ζεύγη δραστικών ομάδων επιφάνειας CNTs και πολυμερών για «εμβολιασμό σε»



Σχήμα 2.11: Εμβολιασμός «σε» πολυουρεθάνης σε CNTs

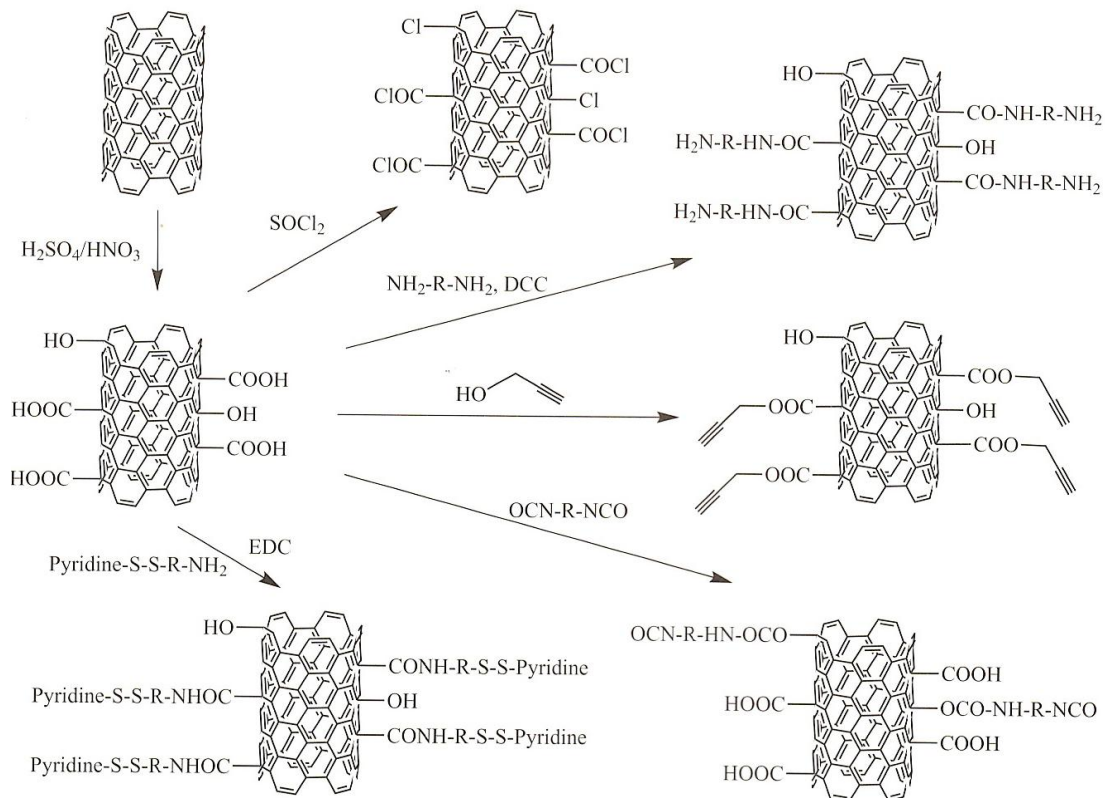
Οι υδροξυλομάδες μπορούν να αντιδράσουν με καρβοξύλια καθώς και με ανυδρίτες ή ομάδες $-\text{COCl}$ και $-\text{Si}(\text{OEt})_3$. Αλκοφατικοί πολυεστέρες όπως η πολυ(ε-καπρολακτόνη)^[145] και πολυλακτίδια^[146] που φέρουν $-\text{COOH}$ ομάδες στην αλυσίδα τους έχουν εισαχθεί με επιτυχία σε νανοσωλήνες μέσω εστεροποίησης. Επίσης, πολυ(ακρυλοχλωρίδιο) χρησιμοποιήθηκε για “εμβολιασμό σε” σε νανοσωλήνες άνθρακα δίνοντας δυνατότητα περαιτέρω επεξεργασίας των ακυλοχλωριδίων που δεν έχουν αντιδράσει (Σχήμα 2.12)^[147-150].



Σχήμα 2.12: Εμβολιασμός «σε» πολυ(ακρυλοχλωριδίου) σε CNTs και περαιτέρω επεξεργασίες

Οι καρβοξυλομάδες αυτές βέβαια μπορούν να μετατραπούν σε διάφορες άλλες δραστικές ομάδες, όπως ακυλοχλωρίδια, αμινομάδες^[151-155], αλκύνια^[156, 159], ομάδες πυριδίνης^[160] κ.α. ενώ οι υδροξυλομάδες σε ισοκυανικές ομάδες^[161]. Οι μετατροπές αυτές φαίνονται στο σχήμα 2.13. Με αυτόν τον τρόπο μια μεγάλη γκάμα πολυμερών με διάφορες ακραίες δραστικές ομάδες

μπορούν να εμβολιαστούν πάνω στους νανοσωλήνες με μεγάλη επιτυχία (Πίνακας 1).

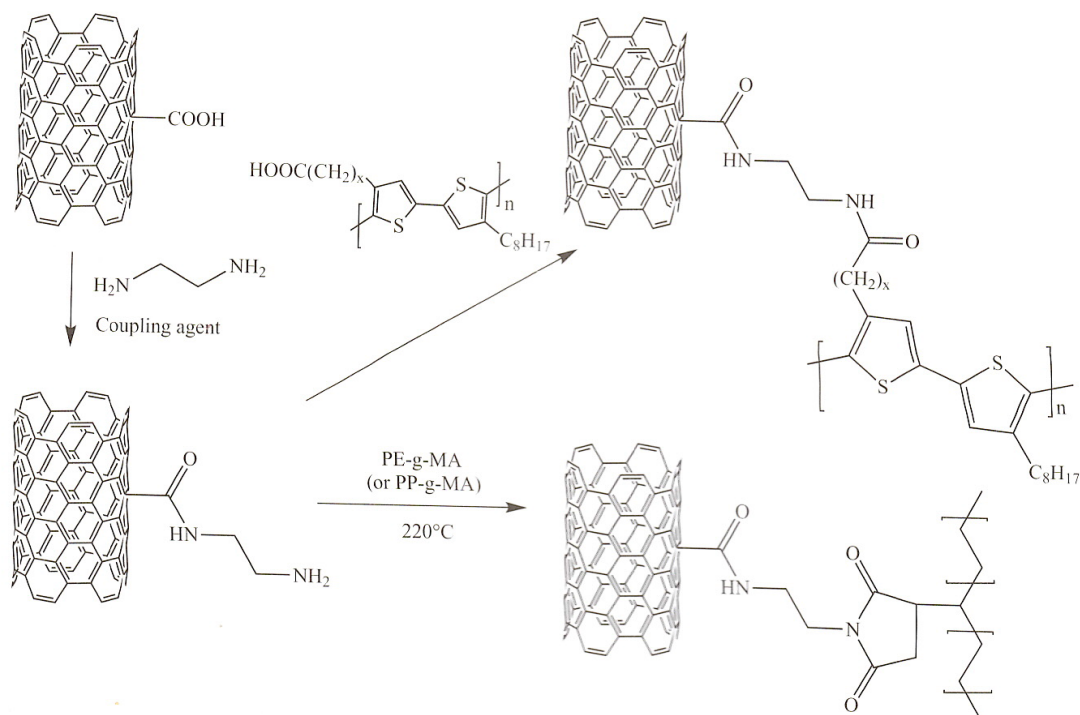


Σχήμα 2.13: Μετατροπή καρβοξυλομάδων σε άλλες δραστικές ομάδες

Τα ακυλοχλωρίδια συντέθηκαν μετά από αντίδραση των καρβοξυλομάδων με θειονυλοχλωρίδιο και είναι πιο δραστικά από τις καρβοξυλομάδες στις εστεροποιήσεις και τις αμιδοποιήσεις. Έτσι, υδατοδιαλυτά πολυμερή όπως πολύ-(αιθυλενοξειδίο)^[162-164] και πολυ(αμινοβενζολικό θειικό οξύ)^[165, 166] εμβολιάστηκαν στους νανοσωλήνες μέσω των υδροξυλομάδων και των αμινομάδων τους. Ακόμα, πολυστύρυλ- και πολυβουταδιένυλ- ανιόντα που παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό, αντέδρασαν επιτυχώς με τις ακυλοχλωρικές ομάδες των νανοσωλήνων^[165, 166].

Οι CNTs-NH₂ μπορούν να προκύψουν μετά από αμιδοποίηση των καρβοξυλομάδων με 1,2-διαμιναιθάνιο παρουσία N,N' δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο (DCC). PE-g-MA^[167] και PP-g-MA^[153, 154] (MA=

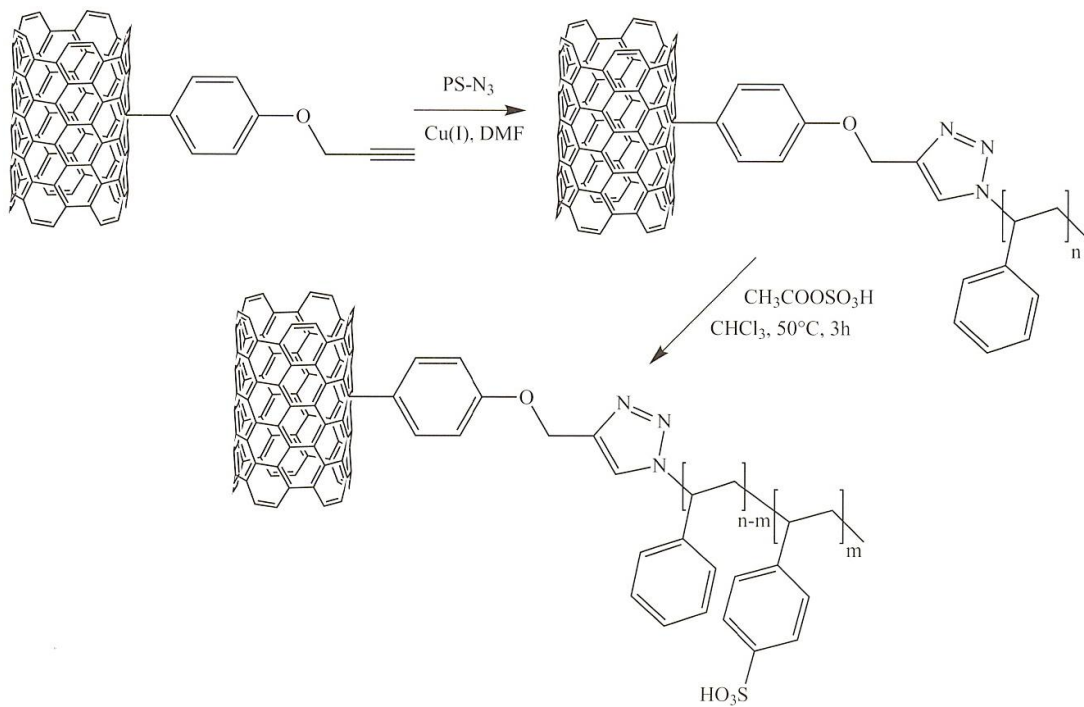
μηλεϊνικός ανυδρίτης) ενσωματώθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα μέσω αντίδρασης της ομάδας $-NH_2$ των τελευταίων και του μηλεϊνικού ανυδρίτη (Σχήμα 2.14). Επίσης, πολυθειοφαίνιο με ακραία καρβοξυλομάδα εμβολιάστηκε σε νανοσωλήνες οδηγώντας σε διαταραχή της π-συζυγίας του πολυμερούς και κατ'επέκταση σε δυσμενή επιρροή στις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες^[151] (Σχήμα 2.14).



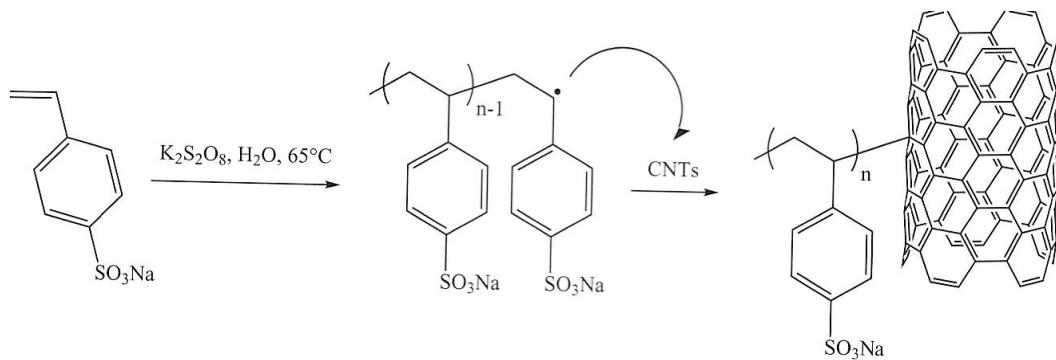
Σχήμα 2.14: Παραδείγματα εμβολιασμού «σε» πολυμερών σε CNTs-NH₂

Αν οι CNTs εμπλουτιστούν με ομάδες με ακραίο τριπλό δεσμό μπορούν πολύ εύκολα μέσω της κυκλοαντίδρασης “κλικ”^[168] να εμβολιαστούν με πολυμερή που περιέχουν αζίδιο στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας όπως το PS-N₃ (Σχήμα 2.15).

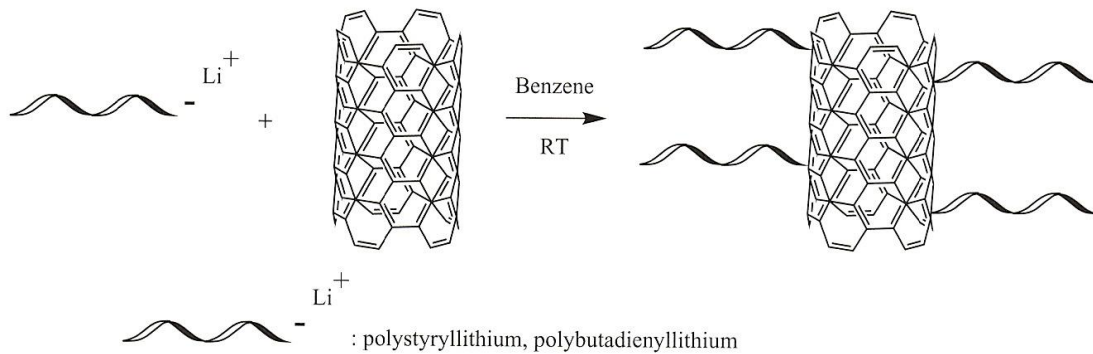
Στην περίπτωση της απευθείας σύνδεσης των πολυμερών στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυνατόν ζωντανά πολυμερή από ριζικό ή ανιοντικό πολυμερισμό να αναμιχθούν με νανοσωλήνες πριν τον τερματισμό τους οδηγώντας σε “εμβολιασμό σε” (Σχήματα 2.16 και 2.17)^[165, 169, 170].



Σχήμα 2.15: Εμβολιασμός «σε» πολυστερενίου και πολυστερενίου με ακραία ομάδα θειικού οξέως σε CNTs

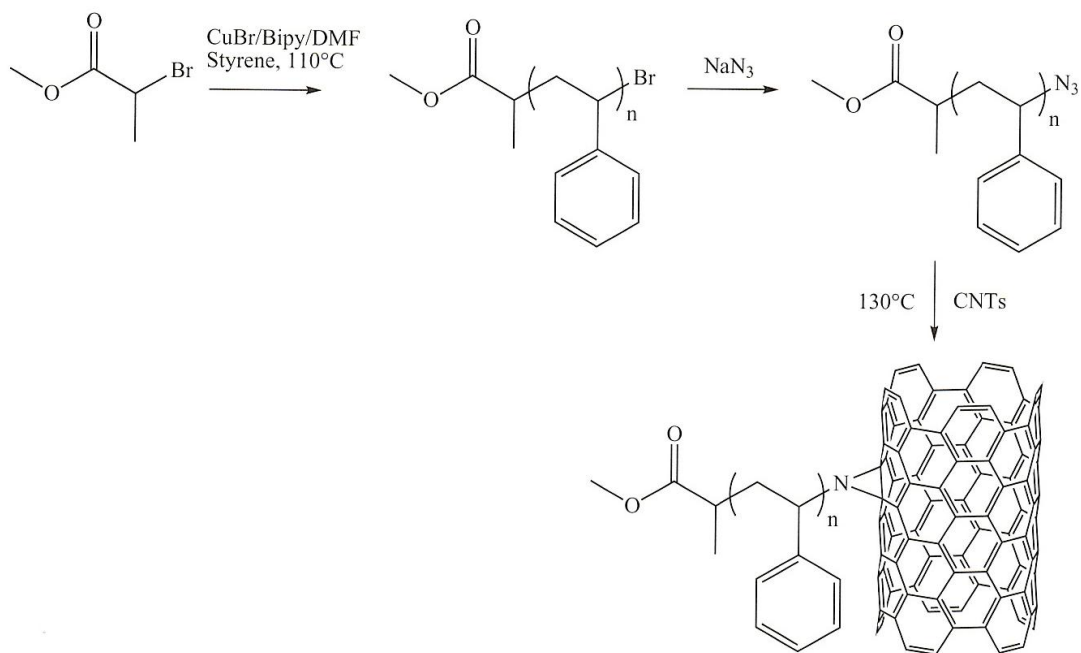


Σχήμα 2.16: Εμβολιασμός «σε» μέσω ριζικού πολυμερισμού



Σχήμα 2.17: Εμβολιασμός «σε» ζωντανών αλυσίδων PS σε CNTs

Επίσης, πολυμερή με ακραία ομάδα το αζίδιο συμμετέχουν σε αντίδραση κυκλοπροσθήκης με το sp^2 δίκτυο των CNTs (Σχήμα 2.18)^[171, 172]. Αυτό που θα μας απασχολήσει σε αυτήν την εργασία όμως είναι η κυκλοπροσθήκη Diels Alder μεταξύ του sp^2 δικτύου και ενός πολυμερούς με κυκλοβουτένιο στην άκρη. Θα αναφερθούμε εκτενέστερα στην αντίδραση αυτή σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 2.18: Εμβολιασμός «σε» PS-N₃ σε CNTs

Τα μειονεκτήματα του “εμβολιασμού σε” είναι αφενός ότι δεν μπορεί να δημιουργηθεί μεγάλος αριθμός των απαραίτητων καρβοξυλομάδων και αφετέρου ότι δεν μπορούν να προσκολληθούν πολυμερή σε μεγάλο ποσοστό. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι καρβοξυλομάδες που προκύπτουν κατά την διάρκεια οξειδωσης των νανοσωλήνων και των γραφενίων εμφανίζονται κυρίως στα άκρα αυτών, ενώ οποιαδήποτε προσπάθεια δημιουργίας περισσότερων τέτοιων ομάδων προϋποθέτει την επεξεργασία τους για μεγάλα χρονικά διαστήματα με οξέα, που οδηγούν στο σπάσιμο των νανοσωλήνων και στην καταστροφή του πλέγματος του^[173]. Ακόμα και στις περιπτώσεις που η προσκόλληση πραγματοποιείται με διαφορετικό τρόπο η ομοιοπολική προσθήκη πολυμερών σε νανοσωλήνες με την μέθοδο

‘εμβολιασμού σε’ έχει προβλήματα που σχετίζονται με την προσρόφηση και την αναδίπλωση^[127, 128]. Μάλιστα η αποτελεσματικότητα της πρόσδεσης είναι αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης του μοριακού βάρους του πολυμερούς^[127-129]. Αυτό οφείλεται στον στερεοχημικό παρεμποδισμό και στην αναδίπλωση των πρώτων πολυμερικών αλυσίδων που προσκολλούνται και οι οποίες εξαιτίας του μεγέθους τους εμποδίζουν την προσκόλληση νέων. Επιπλέον σε ορισμένες περιπτώσεις πολυμερών ένα μέρος των αλυσίδων αυτών προσροφάται στην επιφάνεια του νανοσωλήνα δημιουργώντας ένα στρώμα πολυμερούς γύρω του^[129]. Το μη ομοιοπολικά προσδεμένο στρώμα καθιστά την πρόσδεση επιπλέον αλυσίδων αδύνατη. Αποδεικνύεται λοιπόν ότι η μέθοδος του ‘εμβολιασμού σε’, παρότι επιτρέπει τον πολύ καλό χαρακτηρισμό των πολυμερών πριν προσκολληθούν, είναι πιο αποτελεσματική για μικρότερα μόρια.

2.5.2 Εμβολιασμός “από”

Αυτή περιλαμβάνει δύο στάδια. Αρχικά μικρές οργανικές ενώσεις προσκολλούνται ομοιοπολικά σε νανοσωλήνες, με αντιδράσεις όπως αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Στο δεύτερο στάδιο οι ενώσεις αυτές λειτουργούν ως απαρχητές άμεσα ή μετά από κατάλληλες τροποποιήσεις και παρουσία μονομερούς επιτρέπουν την ανάπτυξη αλυσίδων από την επιφάνεια των νανοσωλήνων. (Εικόνα 2.9). Είναι προφανές ότι με την μέθοδο αυτή δεν προκύπτουν προβλήματα στερεοχημικής παρεμπόδισης αφού οι αλυσίδες αναπτύσσονται ταυτόχρονα και δεν προϋπάρχουν. Έτσι ο «εμβολιασμός από» μπορεί να προσφέρει υψηλότερες πυκνότητες εμβολιασμού, ωστόσο σπάνια αναφέρονται οι πυκνότητες που προκύπτουν από τον εμβολιασμό αυτό. Η συχνά εμφανής έλλειψη ακριβών πληροφοριών σχετικά με το μήκος της αλυσίδας των πολυμερών που εμβολιάζονται στην επιφάνεια των υλικών καθιστά δύσκολο να υπολογιστούν οι τιμές πυκνότητας στην περίπτωση του «εμβολιασμό από». Επιπλέον, μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν νανοσωλήνες με πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους προσκολλημένα σε αυτούς. Και σε αυτήν την περίπτωση οι απαρχητές μπορούν να προκύψουν με αντιδράσεις στις χαρακτηριστικές ομάδες που διαθέτουν οι νανοσωλήνες από τον καθαρισμό τους ή με προσκόλληση των

έτοιμων απαρχητών με αντιδράσεις προσκόλλησης. Η μεγάλη ποικιλία των τελευταίων και ο καλύτερος έλεγχος της σύνθεσης των απαρχητών, σε σχέση με την εισαγωγή χαρακτηριστικών ομάδων στο άκρο πολυμερικών αλυσίδων στην περίπτωση της τεχνικής ‘εμβολιασμός σε’, έχουν κάνει εφικτή την χρήση όλων των μεθόδων πολυμερισμού.

Παρόλα αυτά όμως ο έλεγχος των πολυμερισμών αυτών δεν μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητικός αφού μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερή δεν ήταν ικανό να παρασκευαστούν. Αυτό οφείλεται στην μικρή συγκέντρωση απαρχητή στην επιφάνεια του νανοσωλήνα που οδηγούσε στον τερματισμό της ανάπτυξης των αλυσίδων μέσω ριζών σε ετερογενές μέσο. Αντίθετα από τον «εμβολιασμό σε» λεπτομερής προ-χαρακτηρισμός δεν είναι δυνατός όταν χρησιμοποιείται «εμβολιασμός από» δεδομένου ότι τα πολυμερή που έχουν εμβολιαστεί παραμένουν απρόσιτα για λεπτομερή μοριακή ανάλυση (εκτός αν είναι διασπασμένα) και μπορεί ακόμη και να διασυνδέονται και να σχηματίζουν ένα δίκτυο, όταν εμπλέκεται πολυμερισμός ελευθέρων ριζών.



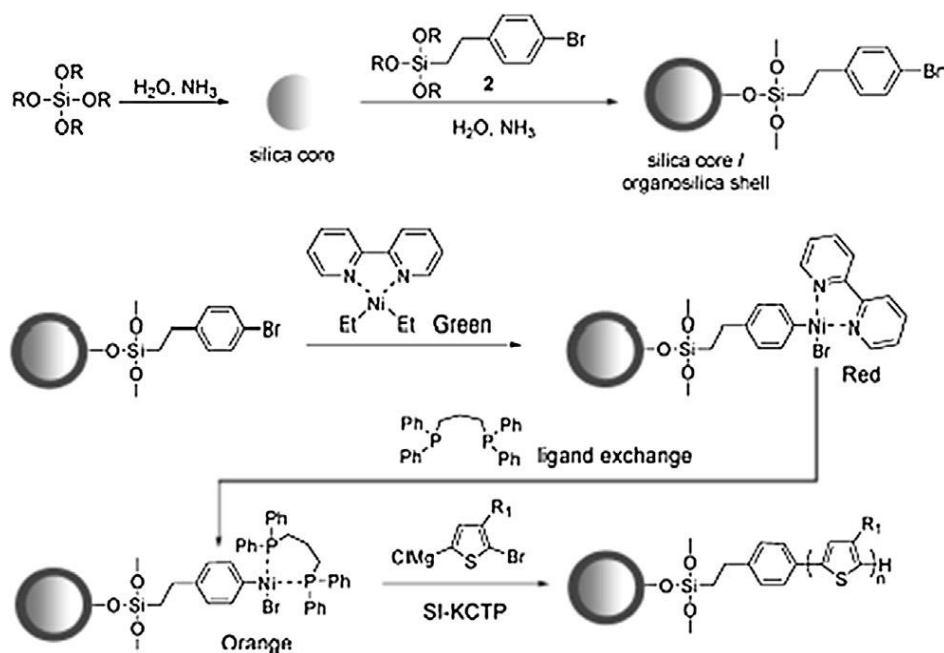
Εικόνα 2.9: Εμβολιασμός “από”

2.5.2.1 Εμβολιασμός “από” σε νανοϋλικά μέσω πολυσυμπύκνωσης Kumada

Ομάδα του Locklin ανέπτυξε την πολυσυμπύκνωση μεταφοράς καταλύτη Kumada εκκινούμενη από επιφάνεια (SI-KCTP) για να εμβολιάσει πολυθειοφαίνιο και πολυ(π-φαινυλένιο) επάνω σε πλακέτες χρυσού^[174]. Αρχικά, το υπόστρωμα ενεργοποιήθηκε με ένα αρυλοβρωμίδιο μέσω αναγωγής μίας ομάδας θειόλης στην επιφάνεια χρυσού. Στη συνέχεια, ένα

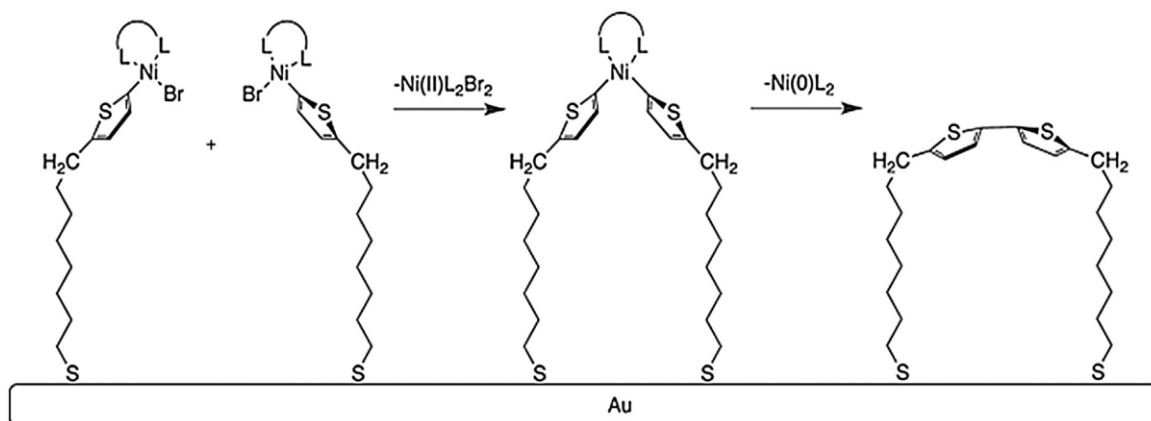
σύμπλοκο νικελίου (με έναν υποκαταστάτη 1,5 κυκλοοκταδιένιο, COD) $\text{Ni}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2$, το οποίο είναι πιο δραστικό από το $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, προς την ικανότητα μεταφοράς του στην επιφάνεια.

Για να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα του καταλύτη αυτού, η ομάδα του Kiriy χρησιμοποίησε χημεία αλλαγής υποκαταστάτη^[175]. Ένα τροποποιημένο σιλάνιο με λειτουργική ομάδα βρωμοβενζολίου εμβολιάστηκε σε σωματίδια 460nm με διαμετρο 4nm. Μετά από μια αποτυχημένη απόπειρα με χρήση $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ (τριφαινυλοφώσφινο, PPh_3), χρησιμοποίησαν το $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$ (2,2 διπυριδίνη, bipy) ως καταλύτη, αλλά μόνο μια πολύ μικρή ποσότητα του P3HT εμβολιάστηκε στα νανουλικά (δεν ανιχνεύθηκε με TGA) ενώ μια μεγάλη ποσότητα ελεύθερου πολυμερούς ήταν παρούσα στο διάλυμα. Η τρίτη μέθοδος περιλαμβάνει την εισαγωγή του $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$ στο βρωμοβενζολιο και, στη συνέχεια, με μια ανταλλαγή υποκαταστάτη, η bipy εκτοπίζεται από το διφαινυλοφωσφινοπροπάνιο (dppp) ή το διφαινυλοφωσφιναιθάνιο (dppf) ώστε να σχηματιστούν τα σύμπλοκα $\text{Ar-Ni}(\text{dppp})\text{-Br}$ ή $\text{Ar-Ni}(\text{dppf})\text{-Br}$ αντίστοιχα (Σχήμα 2.19). Σε αυτήν την περίπτωση, μετά την αποδέσμευση του καταλύτη και ελευθέρωση του πολυμερούς (10% κ.β.), το ποσοστό του εμβολιασμού ήταν σαφώς μεγαλύτερο όπως φάνηκε από εικόνες SEM και από ανάλυση TGA.



Σχήμα 2.19: Σύνθεση SiO₂-P3HT νανούλικών

Σε μια μελέτη, ο Sontag χρησιμοποίησε κυκλική βολταμετρία για να αξιολογήσει την εισαγωγή και την αποτελεσματικότητα του εμβολιασμένου Ag-Ni-Br ως προς σύζευξη Kumada χρησιμοποιώντας αντιδραστήριο Grignard που φέρει ένα ηλεκτροχημικό ανιχνευτή (φερροκενίου)^[176]. Το δραστικό σύμπλοκο Ni(COD)₂ χρησιμοποιήθηκε λόγω της εμπορικής διαθεσιμότητάς του και της εύκολης απόσπασής του υποκαταστάτη με την παρουσία του άλλων υποκαταστατών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ανάμιξη Ni(COD)₂ με bipy (1/1 ισοδύναμα) είναι πιο αποτελεσματική στην πρόσδεση του συμπλόκου στην επιφάνεια απ' ό,τι το Ni(COD)₂ με drpe ή drppr (1/1 ισοδύναμα). Παρ' όλα αυτά, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χρήση της bipy ως υποκαταστάτη οδηγεί σε πολυμερισμό προσθήκης^[175]. Ως εκ τούτου, το σύμπλοκο που χρησιμοποιήθηκε άλλαξε από Ni(bipy)Br σε Ag-Ni(drppr)Br, προκειμένου να δημιουργηθεί ένας αποτελεσματικός απαρηχτής πολυμερισμού. Οι ίδιοι πρότειναν ότι η ανταλλαγή υποκαταστάτη δεν ήταν πολύ αποτελεσματική για πολυμερισμούς από την επιφάνεια χρυσού λόγω ανταλλαγής υποκαταστατών των δύο γειτονικών συμπλόκων νικελίου (Σχήμα 2.20). Με οξειδίο ινδίου-κασσιτέρου (ITO) και πλακέτες SiO₂, όπου η πυκνότητα εμβολιασμού του πρώτου στρώματος είναι χαμηλότερη από ότι στο χρυσό, το φαινόμενο αυτό αποτράπηκε και παρήχθησαν φιλμ 30-60 nm.



Σχήμα 2.20: Προτεινόμενος μηχανισμός για πολυμερισμό από επιφάνεια χρυσού

Σε μια προσπάθεια να αυξηθεί το ποσοστό του εμβολιασμού, ο Huddleston και η ομάδα του ανέφεραν τη χρήση παλλαδίου ως καταλύτη μέσω SI-KCTP^[177]. Οι καταλύτες παλλαδίου αποτελούν ασθενέστερους δότες ηλεκτρονίων και ένα πιο σταθεροί στις μηδενικού σθένους καταστάσεις οξειδωσης^[178]. (4-Βρωμοβενζυλ) Φωσφονικό οξύ στην επιφάνεια του ΙΤΟ αντέδρασε με $\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2$ (τρι-τρι-βουτυλοφωσφίνη, PtBu_3) και μετά την προσθήκη μονομερούς ξεκίνησε ο πολυμερισμός. Στην περίπτωση αυτή φάνηκε ότι η επιφανειακή πυκνότητα του πολυμερούς ήταν δύο φορές υψηλότερη στην περίπτωση του συμπλόκου του Pd από ότι αυτό του Ni. Πολυμερισμός 2-βρωμο-5-χλωρομαγνήσιο-3-μεθυλο θειοφαίνιο διεξήχθη από την επιφάνεια του ΙΤΟ σε THF στους 40°C.

Ο Πίνακας 2 συνοψίζει τα αποτελέσματα από τους διάφορους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Ο σχηματισμός των εκκινητών έγινε μέσω της οξειδωτικής προσθήκης των συμπλόκων Ni ή Pd (0) σε ένα μόριο αρύλο-αλογόνου δεσμευμένου στην επιφάνεια, ώστε να δημιουργηθούν ενεργές αρυλ-μεταλλικές (II) δομές. Τα σύμπλοκα $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ και $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ δεν παρέχουν καλά αποτελέσματα καθώς αντιδρούν αργά με τα μη ενεργοποιημένα αρυλαλογονίδια. Η χρήση της biry ως υποκαταστάτη οδηγεί σε πολυμερισμό προσθήκης, έτσι η προσαρμογή του στην SI-KCTP είναι ανεπιθύμητη. Ως εκ τούτου εφαρμόστηκαν τεχνικές αλλαγής υποκαταστάτη για την εισαγωγή dppp ή dppe υποκαταστατών (που παρουσιάζουν υψηλή απόδοση ως προς τον πολυμερισμό Kumada).

Χρησιμοποιώντας την ίδια ακριβώς μεθοδολογία αλλαγής υποκαταστάτη, η ομάδα του Kiriy διερεύνησε το πεδίο εφαρμογής της SI-KCTP μεταβάλλοντας το μονομερές. Πολυ(9,9-δίοκτυλ-φλουορένιο) εισήχθη σε σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (880 nm σε διάμετρο) μέσω “εμβολιασμού από”. Η πυκνότητα εμβολιασμού ήταν μεγάλη. Τα ίδια σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου τροποποιήθηκαν επίσης με ένα υδατοδιαλυτό συζυγιακό πολυμερές^[179].

Καταλύτης	Ακίνητοποίηση επιφάνειας*	Ανταλλαγή υποκαταστάτη	Πολυμερισμός στην επιφάνεια	Αναφορές
Ni(dppp)Cl ₂	Όχι	Όχι	Όχι	185
Ni(PPh ₃) ₄	Ναι	Όχι	Ναι P3HT από PS-Br or PS-I	184, 185, 186
	Όχι	Όχι	Όχι	174, 175
Ni(COD) ₂ + PPh ₃ (1/4 eq)	Ναι	Όχι	Ναι PT και PP από Au	174
	Ναι	Ναι με dppe	Ναι P3MT από ITO	181
Ni(COD) ₂ + Bipy (1/1 eq)	Ναι	Ναι με dppe ή dppp	Ναι P3MT από SiO ₂ , ITO	176, 182
Ni(COD) ₂ + dppe (1/1 eq)	Ναι	Όχι	Ναι PP από SiO ₂	180
NiEt ₂ (Bipy)	Ναι	Όχι	Ναι αλλά χωρίς καλό έλεγχο	175
	Ναι	Ναι με dppe	Ναι PF, P3HT and P3(NH ₂)HT από SiO ₂	175, 179
Pd(PtBu ₃) ₂	Ναι	Όχι	Ναι P3MT από ITO	177

* Αναφέρεται στο αν το σύμπλοκο αντιδρά με την ομάδα αρυλ-αλογόνου της επιφάνειας ή όχι

Πίνακας 2: Αποτελέσματα πολυμερισμών P3HT από διάφορους καταλύτες

Το μονομερές 3-βρωμοεξυλθειοφενίου πολυμερίστηκε από βρωμοβενζόλιο που υπήρχε στην επιφάνεια των σφαιρών. Σε ένα δεύτερο στάδιο, τροποποίησαν το πολυμερές αυτό με χρήση φθαλιμιδίου του καλίου και ένυδρη υδραζίνη, για να αντικαθιστούν τις ομάδες βρωμίου από μία αμίνη, σχεδόν ποσοτικά. Οι ιονισμένες ομάδες αμίνης, κάνουν σωματίδια διαλυτά στο νερό (σε pH <9).

Ο Marshall ανέπτυξε τη μέθοδο SI-KCTP με άλλα μονομερή, όπως αυτά της οικογένειας 1,4-διαλογονο-2,5-διάλκοξυβενζολίου^[180]. Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της στερεοχημικής παρεμπόδισης των πλευρικών αλυσίδων επί του μονομερούς, συνέθεσε διάφορα αρυλο μονομερή με πλευρικές ομάδες υδρογόνου, μεθυλίου, αιθυλίου και εξυλίου. Πραγματοποίησαν πολυμερισμό από πλάκες πυριτίου και γυάλινες πλάκες και έδειξαν ότι μια μικρότερη πλευρική αλυσίδα οδήγησε σε ένα παχύτερο στρώμα. Επιπλέον, παρατήρησε μη πραγματοποίηση πολυμερισμού όταν

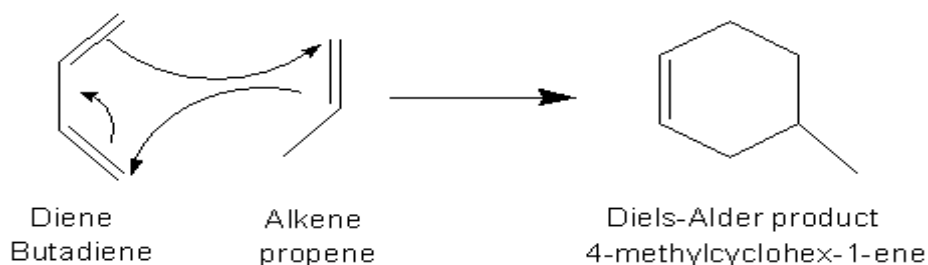
βρωμιωμένα μονομερή χρησιμοποιήθηκαν αντί των μονομερών υποκατεστημένων με ιώδιο.

Πρόσφατα, εμβολιάστηκαν ITO επιφάνειες με το πολυμερές του 5-χλωρομαγνήσιο-3-μεθυλοθειοφαινίου από ένα μόριο Ag-Ni(dprpe)Br ως απαρχητή^[181]. Σημειώνεται ότι σε έναν τυπικό πολυμερισμό η πλήρης μετατροπή του μονομερούς πραγματοποιείται σε 2 ώρες. Αυτό οφείλεται στο στάδιο της τρανσμεταλλείωσης η οποία είναι αργή λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης τόσο της επιφάνειας και του ογκώδη dprpe υποκαταστάτη. Εμβολιασμός “από” σε υποστρώματα ITO πραγματοποίησε η ομάδα του Yang ώστε να αντικαταστήσει τις συσκευές φωτοβολταϊκών με PEDOT: PSS ως στρώμα μεταφοράς οπών^[182] καθώς υποστηρίζεται ότι η όξινη φύση του PEDOT: PSS μπορεί να διαβρώσει το ηλεκτρόδιο ITO, κάθε ανομοιογενές αγωγιμότητα οδηγεί σε άνιση εξαγωγή φορτίου και ότι η ανεπαρκής δέσμευση ηλεκτρονίων ενισχύει ανασυνδυασμό φορτίου^[183]. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι επιδόσεις είναι ελαφρώς χαμηλότερες από αυτά των PEDOT: PSS, λόγω του χαμηλότερου φορτίου μεταφοράς. Παρ 'όλα αυτά, η κινητικότητα των οπών μπορεί να ενισχυθεί με προσμίξεις στο P3MT και οι επιφάνειες είναι σταθερές και επαναχρησιμοποιήσιμες.

Τέλος, τεχνική SI-KCTP έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μικροδομών επιφάνειας^[184]. Ο σχηματισμός τους διεξήχθη χρησιμοποιώντας μονοστρωματικές μικροσφαίρες πολυ (N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου) (PNIPAM). Ο χώρος μεταξύ των σωματιδίων υδροφοβοποιήθηκε με ένα σιλάνιο και μετά την απομάκρυνση των σωματιδίων πολυ (4-βινυλοπυριδίνη)-b πολύ(στυρένιο) προσροφήθηκε στις υδρόφιλες περιοχές. Το πολυμερές τροποποιήθηκε με ομάδα ιωδίου που τοποθετήθηκε στις μονομερικές μονάδες στυρενίου και ύστερα χρησιμοποιήθηκε $\text{Ni(PPh}_3)_4$ για το σχηματισμό των πλευρικών αλυσίδων P3HT.

2.6 Αντίδραση Diels-Alder σε νανοσωλήνες

Απευθείας αντιδράσεις με το sp^2 δίκτυο των νανοϋλικών αποτελούν οι αντιδράσεις **Diels-Alder** (DA) και αυτές θα μας απασχολήσουν στην παρούσα εργασία. Η αντίδραση Diels Alder είναι μια αντίδραση [4+2] κυκλοπροσθήκης και περιλαμβάνει την αντίδραση μεταξύ ενός συζυγιακού διενίου και ενός διενόφιλου (αλκένιο ή αλκύνιο). Συνήθως, αυτές οι αντιδράσεις ευνοούνται θερμοδυναμικώς λόγω του σχηματισμού των δύο σ -δεσμών. Για τη δημιουργία ενός σ -δεσμού χρησιμοποιούνται 4 π ηλεκτρόνια από το διένιο και 2 π ηλεκτρόνια από το διενόφιλο. Στη μεταβατική κατάσταση την αντίδρασης αυτής, οι δύο άνθρακες του αλκενίου και οι άνθρακες 1 4 του διενίου επαναυβριδοποιούνται από sp^2 σε sp^3 , για να σχηματίσουν δύο νέους απλούς δεσμούς. Οι άνθρακες 2 και 3 του διενίου παραμένουν σε υβριδισμό sp^2 , σχηματίζοντας τον νέο διπλό δεσμό στο προκύπτον κυκλοεξένιο (Σχήμα 2.21). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται ταχύτατα όταν το διενόφιλο διαθέτει έναν υποκαταστάτη που έλκει ηλεκτρόνια, ενώ το διένιο θα πρέπει να υιοθετήσει την καλούμενη «διαμόρφωση s-cis» ώστε οι άνθρακες 1 και 4 να βρίσκονται αρκετά κοντά για να αντιδράσουν μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης.



Σχήμα 2.21: Αντίδραση Diels-Alder

Η κυκλοαντίδραση DA είναι μια ελεγχόμενη θερμικά αντίδραση, η οποία μπορεί, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες συνθήκες, να λειτουργήσει με αντίστροφο τρόπο μέσω μιας ρετρό-DA διαδικασίας (RDA). Στη χημεία πολυμερών, η θερμικώς οδηγούμενη RDA αντίδραση χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή υλικών αυτό-ίασης. Πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι η αντίδραση είναι εύκολα αντιστρέψιμη και δεν δημιουργούνται παραπροϊόντα. Το κύριο, όμως, πλεονέκτημα της αντίδρασης Diels-Alder

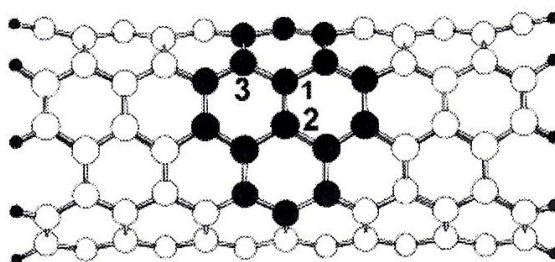
έγκειται στο ότι χρησιμοποιούνται νανοϋλικά άνθρακα, χωρίς καμία προεπεξεργασία. Οι προεπεξεργασίες με οξέα είναι συχνά ιδιαίτερα επιζήμιες για τις ιδιότητες των CNTs στους οποίους επιθυμείται η ενσωμάτωση πολυμερούς. Ένα ακόμα όφελος που αφορά την Diels-Alder αντίδραση σε σχέση με άλλες αντιδράσεις, έγκειται στην καλοήγη φύση των χρησιμοποιούμενων υλικών: δεν υπάρχει κίνδυνος διάβρωσης ή έκρηξης, δεν απαιτείται καταλύτης, και η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αποτρέποντας της αποικοδόμηση του πολυμερούς. Τέλος, η απλότητα της αντίδρασης προσφέρει άμεσα αποτελέσματα.

Ενώ το πιο απλό παράδειγμα για μία [4 + 2] κυκλοπροσθήκη μεταξύ μορίων αιθυλενίου και βουταδιενίου περιλαμβάνει πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες, ανακαλύφθηκαν πιο κατάλληλα συστήματα τα οποία αναπτύχθηκαν για να εκτοπίσουν τη θερμοδυναμική ισορροπία προς την πλευρά των προϊόντων σε ηπιότερες συνθήκες (π.χ., σε πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος).

2.6.1 Σύνδεση νανοσωλήνων με μικρά μόρια μέσω αντίδρασης Diels-Alder

Όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρος των SWCNTs, τόσο λιγότερο δραστικοί είναι^[187]. Ανεξάρτητα από τη χειρικότητά τους, οι SWCNTs αντιδρούν ως διενόφιλα^[188]. Η ομοιοπολική υποκατάσταση των νανοσωλήνων είτε αυτή γίνει με μικρά μόρια είτε με μεγαλομόρια όπως πολυμερή μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μεθόδους. Η πρώτη περιλαμβάνει την εκμετάλλευση των καρβοξυλικών ομάδων που σχηματίζονται στους νανοσωλήνες κατά την διαδικασία καθαρισμού τους ενώ δεύτερη περιλαμβάνει απευθείας αντιδράσεις με το sp^2 δίκτυο των νανοσωλήνων. Στην πρώτη περίπτωση η υποκατάσταση περιορίζεται στα άκρα και στις ατέλειες του νανοσωλήνα και δεν μπορεί να προχωρήσει πέρα ενός σημείου ενώ στην δεύτερη προχωράει μεν πιο ελεγχόμενα αλλά μπορεί να επηρεάσει και τις ιδιότητες του νανοσωλήνα, αφού αλλάζει το πλέγμα του. *Η τελευταία μέθοδος εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία.*

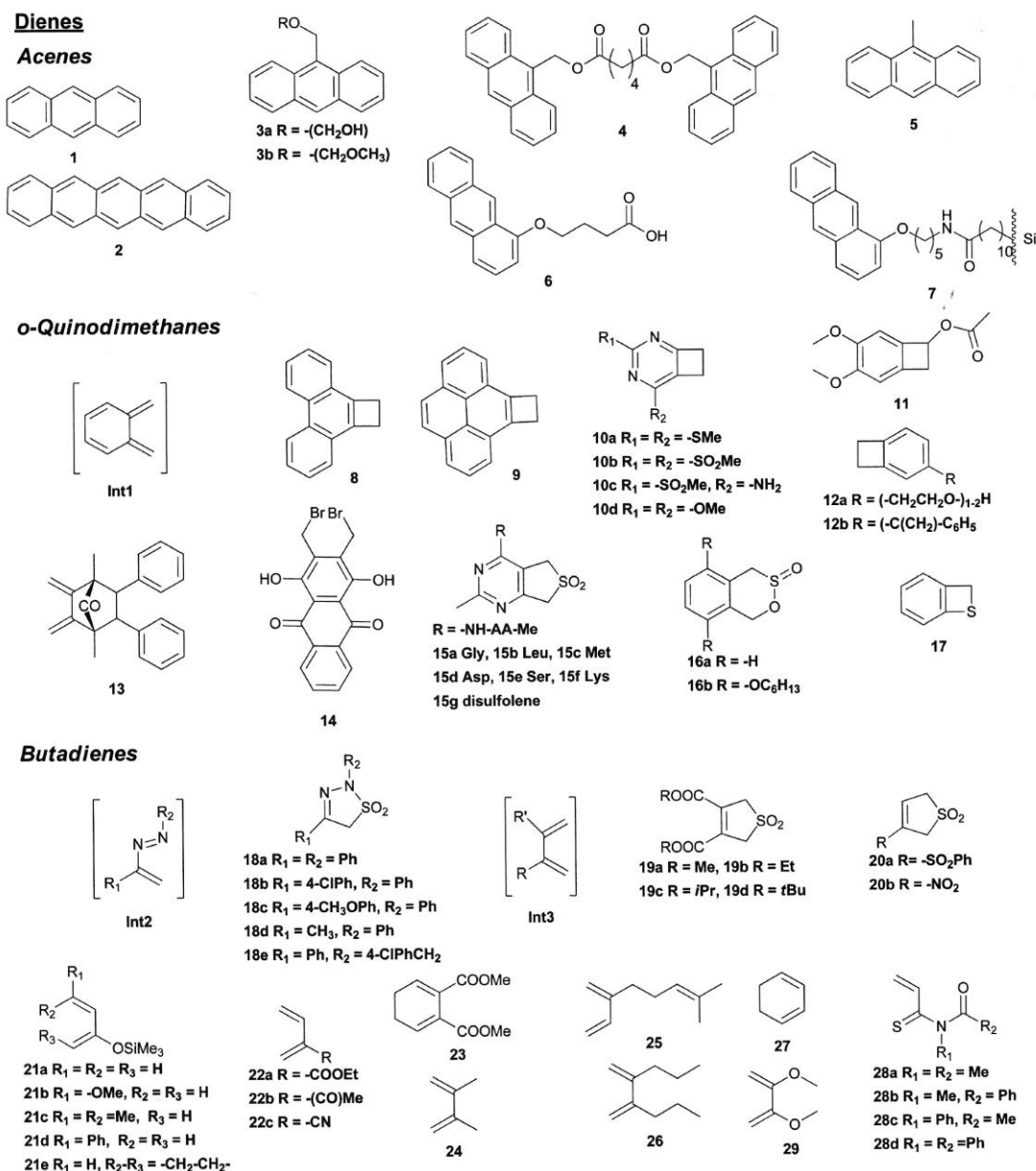
Στην εικόνα 2.10 παριστάνεται ένας νανοσωλήνας $C_{130}H_{20}$ με δομή (5,5) ανακλίντρου, στην οποία το μεγάλο επιπέδου σύμπλεγμα είναι το C_{16} μαζί με 10 άτομα H ως γειτονικά άτομα^[189]. Όπως φαίνεται στο σχήμα, υπάρχουν 2 τύποι μη-ισότιμων δεσμών C-C, ο 1,2 δεσμός και ο 1,3 δεσμός. Έχει αποδειχθεί ότι ο δεσμός 1,2 λειτουργεί καλύτερα ως διενόφιλο σε σχέση με το δεσμό 1,3 και έτσι μας απασχολεί μόνο η DA αντίδραση στο δεσμό 1,2.



Εικόνα 2.10: Θραύσμα από (5,5) SWNT

Έχει εκτιμηθεί η δραστηριότητα των CNTs με ενώσεις με βάση το βουταδιένιο^[190] (Σχήμα 1.31). Όμως απαιτείται υψηλή πίεση (1,3 GPa) και $Cr(CO)_6$ ως καταλύτης προς την ενίσχυση της δραστηριότητας των SWCNTs. Εκεί που η DA αντίδραση του 1,3-βουταδιενίου στη δομή ανακλίντρου του νανοσωλήνα δεν ήταν συμφέρουσα, η κυκλοπροσθήκη των quinodimethiane, μέσω κβαντικών υπολογισμών, φαίνεται να είναι ευνοϊκή λόγω της αρωματικής σταθεροποίησης των προϊόντων και αυτό οδηγεί σε χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης απ' ό,τι για το 1,3-βουταδιένιο. Επίσης έχει δειχθεί ότι η DA κυκλοαντίδραση του κινωδιμεθανίου είναι εξώθερμη.

Με βάση αυτή την πρόβλεψη, διεξήχθησαν περαιτέρω αντιδράσεις Diels-Alder που περιλαμβάνουν SWCNTs και διένια^[190]. Η αποικοδόμηση των σουλτινών (4,5-βενζο-1,2-οξαθειίν-2-οξείδιο, 16α) με μικροκύματα^[191] ή τη θερμική αποικοδόμηση των βενζοκυκλοβουτενίων (12α, β)^[192] στους 235°C υπό αδρανή ατμόσφαιρα παράγει δραστικά ενδιάμεσα, Ο-κινωδιμεθάνια, τα οποία αντιδρούν ως διένια στην επιφάνεια των SWCNTs και των MWCNTs (Εικόνα 2.11).

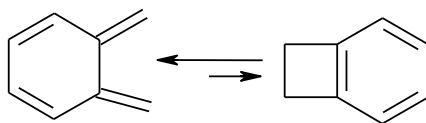


Εικόνα 2.11: Διένια (ακένια, O-quinodimethanes, βουταδιένια) που αντιδρούν μέσω αντίδρασης Diels-Alder με νανοϋλικά άνθρακα.

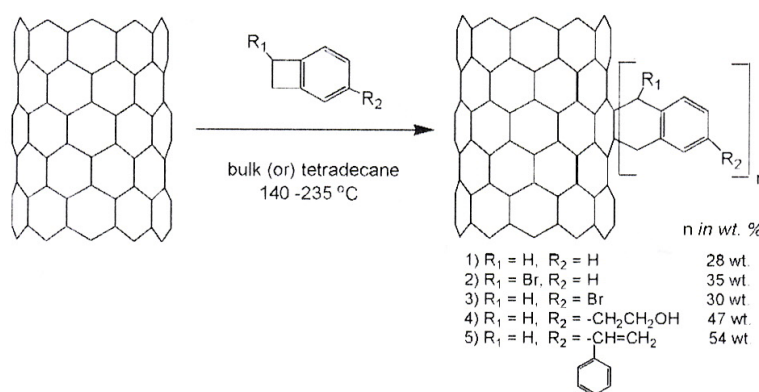
Με την εισαγωγή ατόμων φθορίου (ενεργοποιώντας τα τοιχώματα), η ομάδα του Zhang αύξησε το χαρακτήρα διενοφιλίας των SWNTs και η αντίδραση Diels-Alder ήταν δυνατό να γίνει πλέον και με ανθρακένιο (1), 2,3-διμεθυλοβουταδιένιο (24) και 2-τριμεθυλοσιλοξυ-1,3-βουταδιένιο (21a) (Σχήμα 1.31)^[193]. Είναι δυνατή η υποκατάσταση των SWCNTs με αρίνια ωστόσο, προς το παρόν δεν είναι σαφές κατά πόσον λαμβάνει χώρα μια [2 + 2] κυκλοπροσθήκη στην επιφάνεια των SWCNTs οδηγώντας σε χαρακτηριστική ομάδα κυκλοβουτενίου, ή μία [4 + 2] κυκλοπροσθήκη που οδηγεί σε μια

χαρακτηριστική ομάδα νορβορνοδιενίου^[190]. Η διάμετρος των SWCNTs (περισσότερο ή λιγότερο έντονη καμπυλότητα) επηρεάζει το είδος της κυκλοπροσθήκης^[194].

Το βενζοκυκλοβουτενίου είναι μια τάξη διενίου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην DA αντίδραση με το sp^2 αρωματικό σύστημα των νανοσωλήνων μέσω ενός ενδιάμεσου ο-κινوديμεθανίου. Ο δακτύλιος του βενζοκυκλοβουτενίου είναι ευαίσθητος στη θερμική διάνοιξη δακτυλίου ώστε να σχηματιστεί ο-κινوديμεθάνιο (Σχήμα 2.22) το οποίο μπορεί να υποστεί [4+2] DA κυκλοαντίδραση αποκλειστικά στους δεσμούς 6-6 των συγχωνευμένων αρωματικών δακτυλίων (Σχήμα 2.23)^[195]. Το μέγεθος της υποκατάστασης μπορεί να ελεγχθεί με τη χρήση κατάλληλης θερμοκρασίας, του τρόπου προσθήκης του αντιδραστήριου και από τον έλεγχο της διάρκειας της αντιδράσεως.



Σχήμα 2.22: Ηλεκτροκυκλική αντίδραση κυκλοβουτενίου



Σχήμα 2.23: Diels-Alder αντίδραση διαφόρων βενζοκυκλοβουτενίων με CNTs

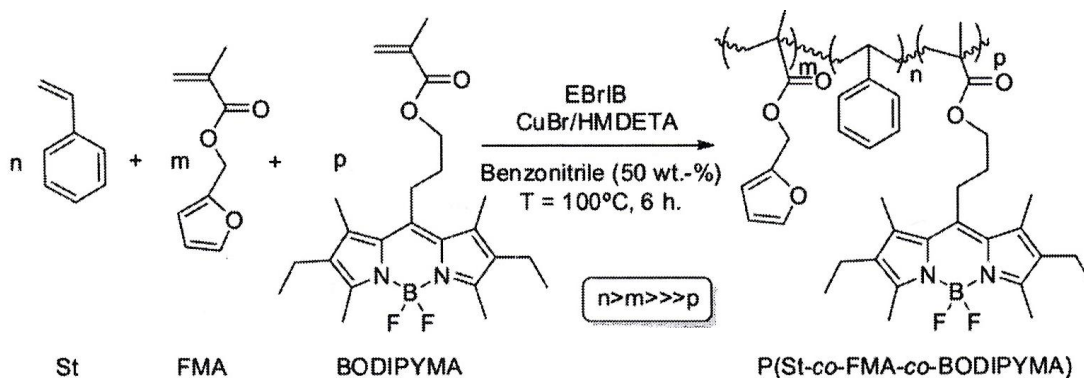
2.6.2 Σύνδεση νανοσωλήνων με πολυμερή μέσω αντίδρασης Diels-Alder

Σε γενικές γραμμές, όταν αναμιγνύονται CNTs με το πολυμερικό υλικό, παρατηρείται συχνά διαχωρισμός φάσης που δεν οδηγεί σε επιθυμητά αποτελέσματα. Έτσι, απαιτούνται πιο αποτελεσματικές και εύκολες στρατηγικές για την ομοιοπολική τροποποίηση των CNTs με κατάλληλα σκέλη πολυμερούς και για την καλή ενσωμάτωση των CNTs εντός της μήτρας του πολυμερούς^[196-199]. Στο παρελθόν, έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές για την ομοιοπολική προσθήκη σε CNTs. Αυτές οι στρατηγικές που περιγράφονται σε αρκετές αναφορές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, οξειδωση, φθορίωση ή ελεύθερες ρίζες. Επιπλέον, μπορεί να περιλαμβάνουν προσθήκη καρβενίων, νιτρενίων ή αλκυλίωση^[200]. Όλες αυτές οι στρατηγικές απαιτούν σχετικά απαιτητικές συνθήκες αντίδρασης όπως εμπλεκόμενες χημικές ουσίες ή μπορεί να είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην ατμοσφαιρική έκθεση (υγρασία, αέρας), καθώς και αρκετές απαιτούν περίπλοκα βήματα για την υποκατάσταση των νανοσωλήνων.

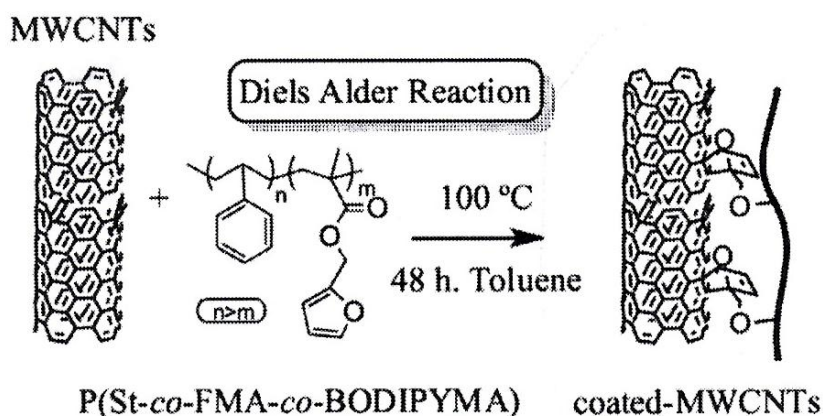
Οι ενώσεις φουρανίου, λόγω της ιδιότητας τους να λειτουργούν ως απενεργοποιητές υποκαταστάτες, αποτελούν ιδιαίτερα χρήσιμα αντιδραστήρια για την ολοκλήρωση της DA αντίδρασης. Ακολουθώντας αυτήν την ιδέα, η ομάδα του Munirasu κατόρθωσε να σχηματίσει MWCNTs οι οποίοι είχαν περιτυλιχθεί με πολυστυρένιο^[201]. Για τη σύνδεση του στυρενίου στην επιφάνεια του MWCNT εφάρμοσαν τη μέθοδο «εμβολιασμού από» χρησιμοποιώντας ως απαραίτητη μια ένωση παράγωγο φουρφουριλίου και ακολουθώντας αρχές πολυμερισμού μεταφοράς ρίζας (ATRP).

Όμως, έχει πραγματοποιηθεί και «εμβολιασμός σε» για την εισαγωγή πολυστυρενίου ενεργοποιημένου με παράγωγο φουρφουριλίου σε MWNTs μέσω DA αντίδρασης^[202]. Συνεπώς, διατηρείται η δομική ακεραιότητα των νανοσωλήνων και επιτυγχάνεται μεγαλύτερος έλεγχος του μοριακού βάρους των πολυμερών. Έτσι, συντέθηκαν διάφορα ολιγομερή στυρενίου με ελεγχόμενες δομές μέσω ATRP χρησιμοποιώντας διαφορετικές αναλογίες μεθακρυλικού φουρφουριλρεστέρα ως συν-μονομερές (Σχήμα 2.24). Ως εκ τούτου, αυτά τα πολυμερή περιέχουν «κρεμαστές ομάδες» φουρφουριλίου οι

οποίες εκτελούν DA αντίδραση στους MWNTs (Σχήμα 2.25). Ακόμα, ένα φοριζόν BODIPY- μεθακρυλικό μονομερές έχει χρησιμοποιηθεί ως συν-μονομερές σε ένα πολύ μικρό ποσοστό ώστε να σημάνει τις αλυσίδες κατά την ανάλυση.



Σχήμα 2.24: Σύνθεση P(St-co-FMA-co-BODIPYMA)



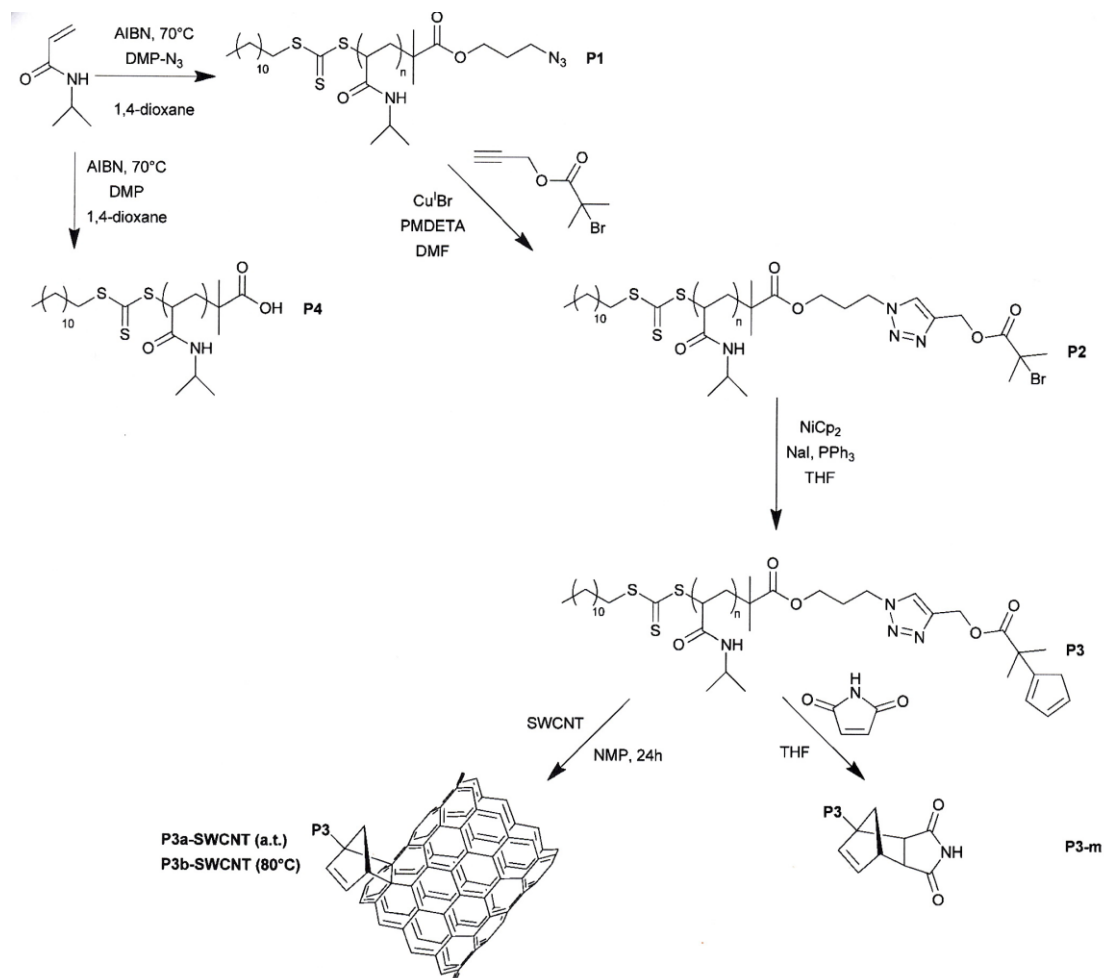
Σχήμα 2.25: Τροποποίηση MWNTs με P(St-co-FMA-co-BODIPYMA) μέσω αντίδρασης DA

Πολυ (N-ισοπρωπυλακρυλαμίδιο) με τελική ομάδα κυκλοπενταδιενύλου (Cp) (PNIPAM-Cp) συντέθηκε μέσω ενός συνδυασμού RAFT (αναστρέψιμη μεταφορά (προσθήκη -θρυμματισμός) αλυσίδων) πολυμερισμού και αρθρωτής σύζευξης, και αντέδρασε ως διένιο με μη επεξεργασμένους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) που λειτούργησαν ως διενόφιλοι μέσω μιας Diels-Alder αντίδρασης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

απουσία οποιοδήποτε καταλύτη (Σχήμα 2.26)^[203]. Τα λαμβανόμενα υβριδικά υλικά εμφανίζουν θερμό-ευαίσθητη συμπεριφορά η οποία αποδεικνύεται μέσω UV-VIS φασματοσκοπίας και Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS). Ο εμβολιασμός αυτός πραγματοποιείται ώστε να δημιουργηθούν νανοσωλήνες άνθρακα που μπορούν να διασπείρονται στο νερό και να έχουν με θερμοαποκρινόμενες ιδιότητες και ενδεχομένως να διασπείρονται σε άκρως πολικές μήτρες πολυμερών.

Η παρασκευή του PNIPAM με ένα δραστικό διένιο ως ακραία ομάδα, π.χ. το κυκλοπενταδιένιο, απαιτεί εξαιρετικό έλεγχο του πολυμερισμού και αποτελεσματικές διαδοχικές αντιδράσεις που οδηγούν στο επιθυμητό άκρο της αλυσίδας. Η σύνθεσή του πραγματοποιήθηκε με επιτυχία μέσω του συνδυασμού μιας διαδικασίας RAFT και μιας αντίδρασης συνδέσεως αλκυνίου-αζιδίου καταλυόμενη από χαλκό. Όσον αφορά την παροχή σαφώς καθορισμένων πολυμερικών δομών, ο RAFT πολυμερισμός έχει πλεονεκτήματα. Η κύρια δυσκολία στη διατήρηση του ζωντανού χαρακτήρα του πολυμερισμού του NIPAM μέσω ATRP σχετίζεται με μια αντίδραση κυκλοποίησης που οφείλεται στην εξάλειψη του το βρωμίου της τελικής ομάδας.

Πολλές στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για ξεπεραστεί το θέμα αυτής της αποβολής. Μια αφορά την αλλαγή του αλογονιδίου η οποία επιτρέπει την ενσωμάτωση ενός ατόμου χλωρίου αντί για ένα άτομο βρωμίου, οδηγώντας σε ένα ισχυρότερο δεσμό αλογόνου-άνθρακα ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο της κυκλοποίησης^[204]. Μια άλλη επιτρέπει τη χρήση ενός εναλλακτικού συνδέτη όπως το Me₆TREN που επιτρέπει τον έλεγχο του πολυμερισμού. Η πιο αποτελεσματική διαδρομή για την εισαγωγή Cr στο άκρο μιας αλυσίδας πολυμερούς είναι μέσω της υποκατάστασης ενός ατόμου βρωμίου χρησιμοποιώντας νικελοκένιο^[204]. Άτομο χλωρίου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτή τη διαδικασία. Αν και αλογονίδια δεν εισάγονται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, η διαδικασία RAFT έχει αναπτυχθεί αρκετά και επιτρέπει την τροποποίηση της τελικής ομάδας.

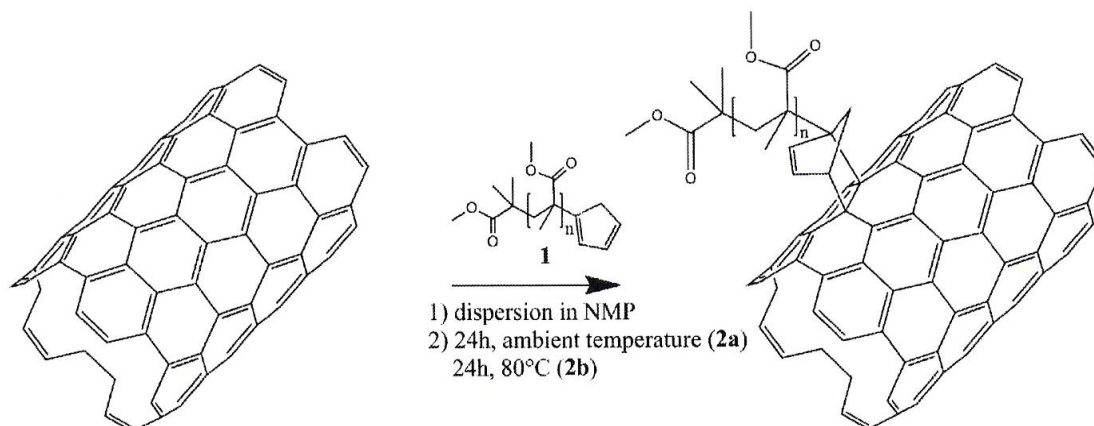


Σχήμα 2.26: Διαδικασία σύνθεσης PNIPAM-Cr (P3). Αναφέρεται επίσης το PNIPAM με όξινο τελικό άκρο (P4). Η δραστηριότητα του P3 ελέγχθηκε με την αντίδραση με N-maleimide οδηγώντας στο P3-m.

Αυτά τα πλεονεκτήματα οδήγησαν στην εκτέλεση της αλληλουχίας που περιγράφεται στο Σχήμα 1.36 για τη σύνθεση PNIPAM με Cr^[203]. Αρχικά, συντίθεται το PNIPAM με ένα αζίδιο ως τελική ομάδα (P1) και στη συνέχεια συζευγνύεται με βρωμιούχο αλκύνιο (2-προπυνυλο 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπανοεστέρας) για να δώσει το βρωμιωμένο πολυμερές (P2). Στη συνέχεια, το P2 υποβάλλεται σε πυρηνόφιλη υποκατάσταση μέσω της προσθήκης νικελοκενίου^[207] για να δώσει το επιθυμητό PNIPAM-Cr (P3). Η αντίδραση μεταξύ του PNIPAM-Cr (P3) και των SWCNTs διεξήχθη μετά από διασπορά των SWCNTs σε N-μεθυλοπυρρολιδόνη, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 80°C και τα προϊόντα ήταν τα P3A-SWCNT και P3B-SWCNT αντιστοίχως. Οι ενεργοποιημένοι SWCNTs εμφανίζουν μια θερμό-

ευαίσθητη συμπεριφορά και καταβυθίστηκαν στους 20°C με υδατική διασπορά.

Ακόμα, πολυ (μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) με τελική ομάδα το κυκλοπενταδιένιο ($M_n = 2900 \text{ g/mol}$, $PDI = 1.2$) μεταμοσχεύθηκε σε SWCNTs υπό ήπιες συνθήκες παρουσία NMP, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καθώς και σε 80°C απουσία οποιουδήποτε καταλύτη (Σχήμα 2.27)^[208]. Θερμοσταθμική ανάλυση, στοιχειακή ανάλυση, και X-ray φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων επιβεβαιώνουν την επιτυχία της αντιδράσεως και επιτρέπουν να εκτιμηθεί η πυκνότητα των πολυμερικών αλυσίδων που εισήχθη στους SWCNTs (μέσος όρος πυκνότητας $0,064 \text{ mmol gr}^{-1}$ ($0,029 \text{ nm}^{-2}$ αλυσίδες) για τα δείγματα αντιδρούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και $0.086 \text{ mmol gr}^{-1}$ ($0,039 \text{ nm}^{-2}$ αλυσίδες) για τα δείγματα αντέδρασαν στους 80°C.

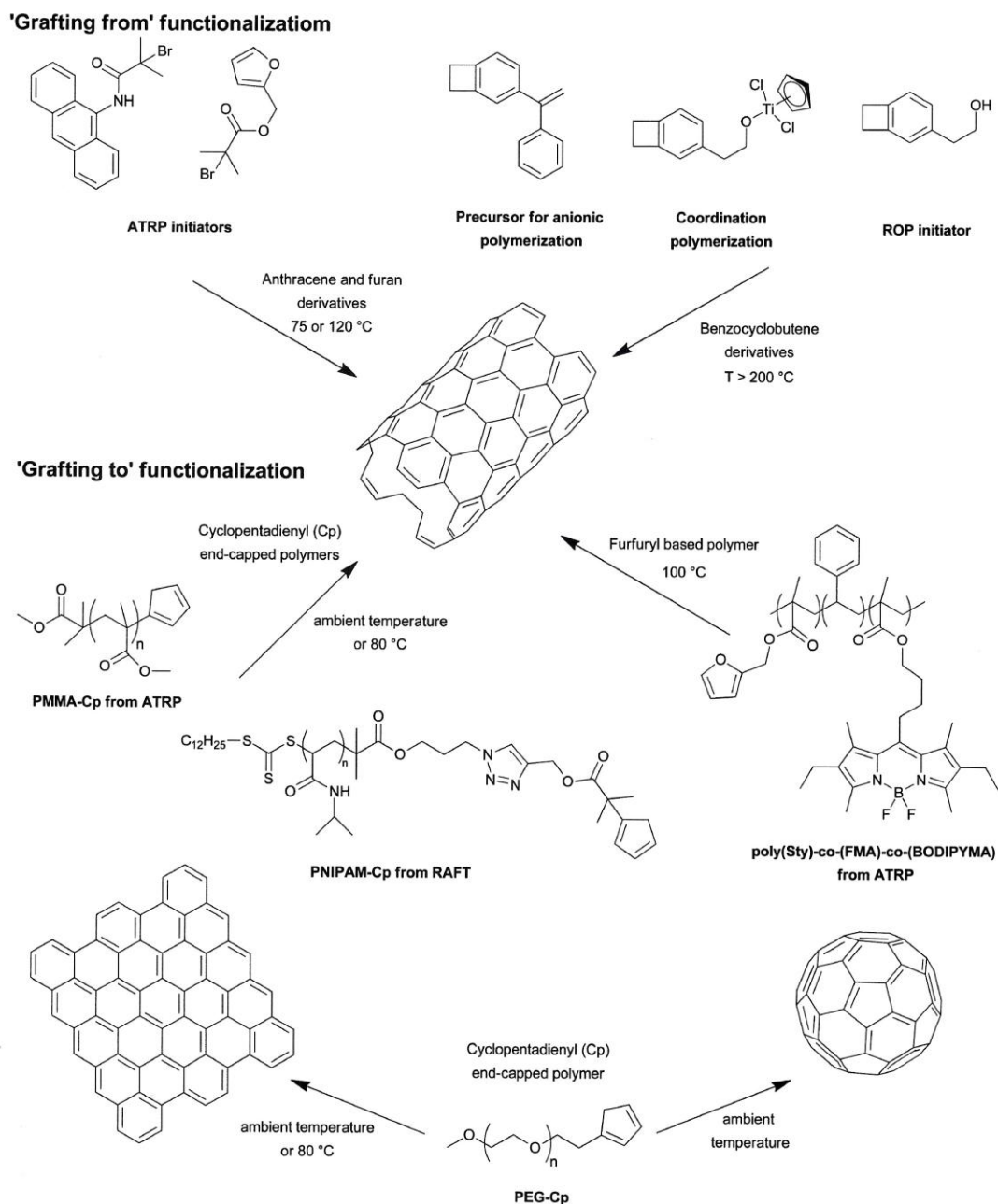


Σχήμα 2.27: Διαδικασία σύνθεσης PMMA-Cp-SWNTs

Σε μια πρόσφατη έρευνα από τον Σακελλαρίου και τους συνεργάτες του που ασχολήθηκαν με τον πολυμερισμό που εκκινεί από την επιφάνεια των CNTs, αναφέρθηκαν τρεις κύριες κατηγορίες διενίων που υποβάλλονται σε Diels-Alder κυκλοπροσθήκη (Σχήμα 2.28)^[209]. Ένα ακένιο, ακριβέστερα το 1-αμινοανθρακένιο, θερμάνθηκε με SWCNTs στους 120°C και στη συνέχεια αντέδρασε με 2-βρωμομεθυλοπροπιόνικο οξύ οδηγώντας σε ενεργοποιημένους SWCNTs λειτουργώντας ως εκκινητής ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (ATRP)^[210]. Σε μια άλλη έκθεση της ίδιας ομάδας, η επιφάνεια των MWCNTs είχε ενεργοποιηθεί με 4-υδροξυαιθυλο

βενζοκυκλοβουτένιο και με 10-φαινυλαιθυλενο-βενζοκυκλοβουτένιο μέσω Diels-Alder κυκλοπροσθήκης στους 235° C^[211]. Στην αντίδραση εμπλέκεται η in situ παραγωγή του O-quinodimethane μέσω της θερμικής αποικοδόμησης των κυκλοβουτενίων και έπειτα ακολουθεί η αντίδραση Diels-Alder με MWCNTs. Η υδροξυ ομάδα του 4-υδροξυαιθυλο βενζοκυκλοβουτενίου χρησιμοποιήθηκε για την εκκίνηση της ROP (πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου) του οξειδίου του αιθυλενίου από την επιφάνεια των MWCNTs. Το 1-φαινυλαιθυλενοβενζοκυκλοβουτένιο χρησιμοποιήθηκε για την εκκίνηση του ανιοντικού πολυμερισμού του στυρενίου με δευτεροταγές.-BuLi. Και στις δύο περιπτώσεις, ο «εμβολιασμός από» πραγματοποιήθηκε μετά την επιβολή των βενζοκυκλοβουτενίων σε υψηλή θερμοκρασία ώστε να αντιδράσει με την επιφάνεια των MWCNTs. Με παρόμοιο τρόπο, οι MWCNTs ενεργοποιήθηκαν με ROP και ATRP εκκινητές μαζί. Αυτοί οι CNTs υπέστησαν προσθήκη ταυτόχρονα δύο πολυμερών (πολυ (3-καπρολακτόνη) και πολυστυρένιο) μέσω ROP και ATRP^[212]. Ηπιότερες συνθήκες (75°C), που αφορούν παράγωγα φουρανίου δημοσιεύθηκαν από τον Abetz και τους συνεργάτες του.

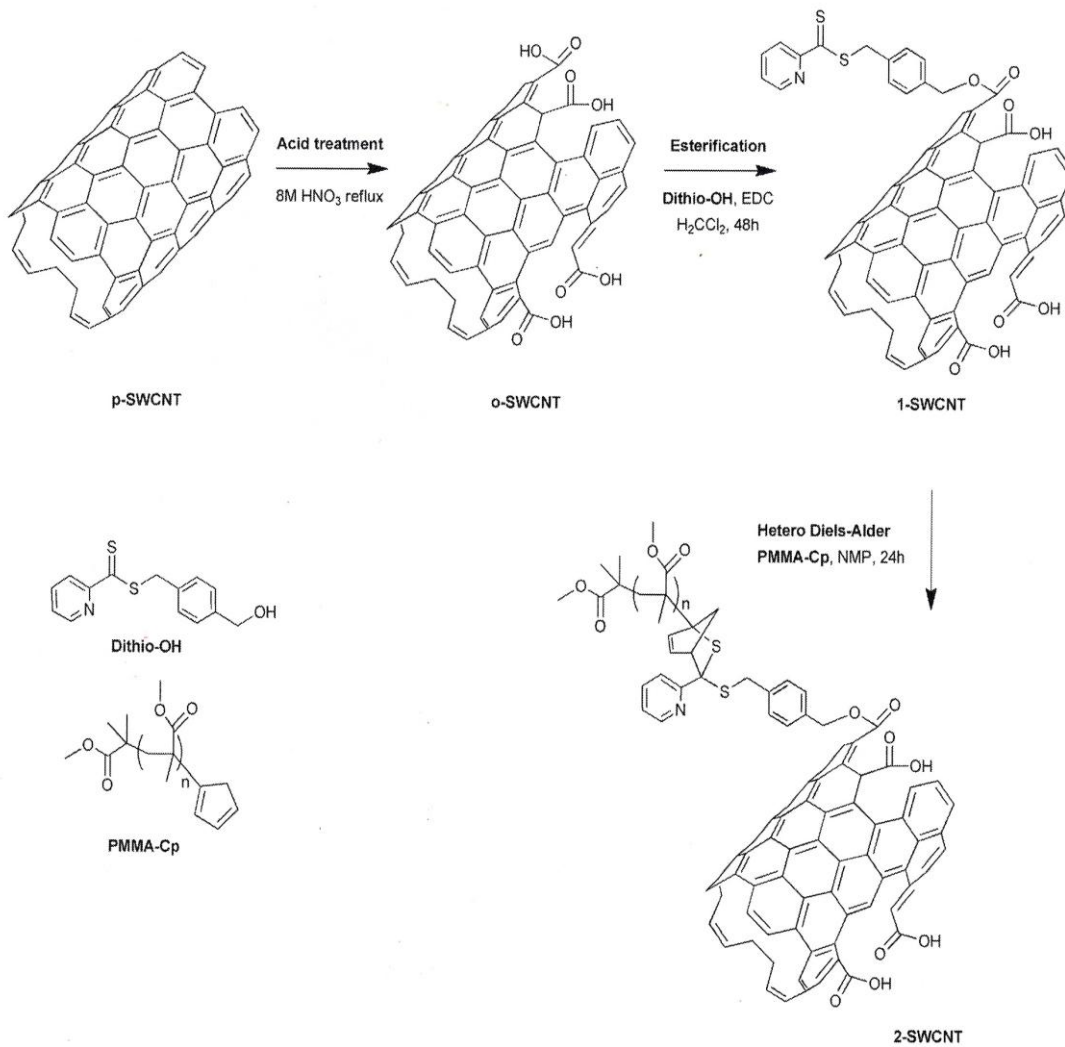
Αντιδράσεις DA που περιλαμβάνουν ετεροάτομα, όπως άζωτο, οξυγόνο, ή θείο, αναφέρονται ως έτερο-DA αντιδράσεις (HDA). Στο πλαίσιο της χημεία πολυμερών, η πρόσφατη ανάπτυξη των HDA αντιδράσεων αφορά κυρίως συγκεκριμένα RAFT παράγωγα που λειτουργούν ως διενόφιλα (έχουν σουλφόνυλο-, πυριδίνυλο, ή φωσφόρυλο ομάδες) όταν βρίσκονται με εξαιρετικά αντιδραστικά διένια όπως κυκλοπενταδιένιο ή το σορβικό οξύ^[213, 214]. Η χρήση αυτών των RAFT παραγόντων (ελεύθερα ή στο άκρο μιας αλυσίδας πολυμερούς) και ενός κυκλοπενταδιενίου (που βρίσκεται στο άκρο μιας αλυσίδας πολυμερούς ή σε μια επιφάνεια) προσδίδει χαρακτήρα αντίδρασης HDA.



Σχήμα 2.28: Προσθήκη πολυμερών σε CNTs, γραφένιο και φουλερένια μέσω DA αντιδράσεων μέσω «εμβολιασμού από» και «εμβολιασμού σε»

Σε σύγκριση με το προηγούμενο σύστημα προσθήκης PMMA σε SCNTs, στο οποίο αντέδρασαν μη προ-επεξεργασμένοι SWCNTs με τα πολυμερή αυτά μέσω άμεσης αντίδρασης DA σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η εισαγωγή δραστικών ομάδων βοηθά την αποτελεσματικότητα του εμβολιασμού. Ωστόσο μια τέτοια στρατηγική είναι τουλάχιστον μερικώς καταστρεπτική σε σύγκριση

με τη χρήση μη προ-επεξεργασμένων SWNTs. Για την πραγματοποίηση της HDA αντίδρασης ακολουθήθηκε η συνθετική οδός που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.29, στην οποία οι πολυμερικές αλυσίδες αντιδρούν με προ-επεξεργασμένους SWCNTs μέσω μιας αντίδρασης HDA^[215]. Είχε χρησιμοποιηθεί ήπιο όξινο περιβάλλον για τον καθαρισμό και την ενεργοποίηση των SWCNTs για την καλύτερη διασπορά τους σε διαλύτες. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημα μιας τέτοιας διαδικασίας εξακολουθεί να είναι η καταστροφή των SWCNTs, η απώλεια των εγγενών ιδιοτήτων των SWCNTs (μηχανικών και ηλεκτρικών) και η δυσκολία εφαρμογής της (πολλαπλές φυγοκεντρήσεις-κύκλοι εξουδετέρωσης). Εδώ, οι οξειδωμένοι SWCNTs (O-SWCNTs) που είναι εστεροποιημένοι με διθειοεστέρα (Δίθειο-OH) με βάση τη πυριδίνη χρησιμοποιούνται ως διενόφιλοι. Η αντίδραση του διθειοεστέρα με (PMMA-Cp) διεξήχθη πρώτα αποτελώντας πρότυπο, και στη συνέχεια εφαρμόστηκε στους εστεροποιημένους SWCNTs (1-SWCNT) για να οδηγήσει σε SWNTs ενεργοποιημένους με πολυμερή μέσω μιας HDA-αντίδρασης (2-SWCNT) μετά την προσθήκη του PMMA-Cp.



Σχήμα 2.29: Προσθήκη PMMA-Cp σε SWNTs (p-SWNTs). Οξινισμένοι SWNTs (o-SWNTs) εστεροποιήθηκαν με διθειοεστέρα με βάση πυριδίνης (διενοφιλο, Δίθειο-OH) δίνοντας 1-SWNTs και αντέδρασαν μέσω HDA αντίδρασης με PMMA-Cp (διένιο) δίνοντας 2-SWNTs

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

3.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγάλου εύρους πόρων ($500-10^6 \text{ \AA}$). Μέσα στις στήλες τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας αρκετά σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία εκλούνται νωρίτερα, αφού αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους. Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές βασίζονται σε μεταβολές του δείκτη διάθλασης ή σε μεταβολές στην απορρόφηση του διαλύματος σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (SEC-UV).

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Αποτελεί έμμεση μέθοδο γι' αυτό απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, που γίνεται μετρώντας το χρόνο έκλυσης προτύπων δειγμάτων (δείγματα γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής μοριακών βαρών και ορισμένης αρχιτεκτονικής). Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς $\log M_w$ ως προς το όγκο έκλυσης V_e [$\log M_w = f(V_e)$]. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να βρούμε το μοριακό βάρος ενός άγνωστου πολυμερούς από τον όγκο έκλυσης. Για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος θα πρέπει το άγνωστο δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα δείγματα με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση. Για παράδειγμα στην περίπτωση των μιγμάτων ομοπολυμερών, συμπολυμερών και διακλαδισμένων ή αστεροειδών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι:

- Για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού.
- Σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος M_i/V_h είναι διαφορετικός για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης $\log[\eta]M_w=f(V_e)$ όπου $[\eta]$ το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου της SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις, γιατί το γινόμενο $[\eta]M_w$ είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς.

3.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H-NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)²⁹⁰ αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, εφόσον με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ τελευταία έχει αναπτυχθεί και τεχνική για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Το φάσμα πρωτονίου ¹H NMR, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα:

1. Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους.

2. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.
3. Το εύρος της φασματικής γραμμής, το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

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

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

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

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ($Si(CH_3)_4$), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

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

$$\delta = \frac{\nu_\alpha - \nu_\delta}{\nu_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm}$$

όπου B_α και B_δ τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_α και ν_δ οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής

ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πυρήνων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που παίρνουμε δίνεται από τον τύπο $(2n_x l_x + 1)$, όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και l_x το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του ^1H και του ^{13}C , όπου το spin τους είναι $l = \frac{1}{2}$, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$. Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διασχίζεται από δύο άλλους γειτονικούς, θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

3.3 Φασματοσκοπία υπερόθρου (IR)

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές (E_{nucl}) και ηλεκτρονιακές (E_{elec}) συνεισφορές και δίδεται από τη σχέση:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nucl}} + E_{\text{elec}}$$

Η ενεργειακή αυτή διάκριση βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των πυρήνων. Η E_{nucl} απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες:

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

όπου E_{trans} είναι η ενέργεια παραλλήλου μετακινήσεως του μορίου, E_{rot} η ενέργεια περιστροφής και E_{vib} η ενέργεια ταλαντώσεως (δονήσεως).

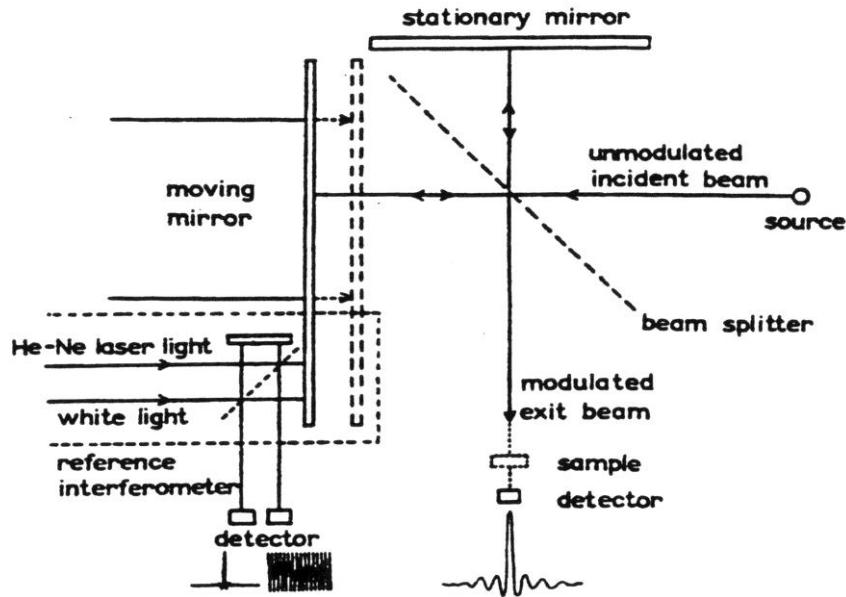
Όταν ένα μόριο τίθεται σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr, $\Delta E = h\nu$, όπου ΔE η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου, h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεων, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό u , ενώ κάθε στάθμη ταλαντώσεως υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό J .

Οι ενεργειακές στάθμες, λόγω περιστροφής, ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες. Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα περιστροφής τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του άπυ υπερύθρου, δηλαδή 1 cm^{-1} έως 10^2 cm^{-1} . Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες από ότι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα μετρώνται συνήθως στη περιοχή 10^2 cm^{-1} έως 10^4 cm^{-1} (περιοχή υπερύθρου, IR). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονικά φάσματα να μετρώνται στη περιοχή 10^4 cm^{-1} έως 10^5 cm^{-1} (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

Τα φάσματα ταλαντώσεως ή δονητικά φάσματα συνήθως μετρώνται πειραματικά ως φάσματα υπερύθρου και φάσματα Raman. Οι δύο αυτοί τύποι των δονητικών φασμάτων έχουν διαφορετική φυσική προέλευση. Δηλαδή, ενώ τα φάσματα υπερύθρου προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο γειτονικών ενεργειακών σταθμών του μορίου λόγω απορρόφησης ή εκπομπής υπερύθρου ακτινοβολίας, τα φάσματα Raman οφείλονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας λόγω ηλεκτρονιακής πόλωσης του μορίου.

Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότητα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτορα και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson

Για τη κατανόηση της λειτουργίας του συμβολομέτρου ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η πηγή εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία ν_0 και ο διαιρέτης δέσμης χωρίζει την αρχική δέσμη σε δύο δέσμες ίσης έντασης, $I(\nu_0)$. Όταν μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίνουν συνολική ένταση:

$$I(\varphi) = I(\nu_0) (1 + \cos\varphi)$$

όπου φ είναι η διαφορά φάσης των δύο δεσμών. Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών, s , και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας,

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0) = 2\pi\nu_0 s$$

Συνεπώς, ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή γίνεται,

$$I(s) = I(\nu_0) (1 + \cos 2\pi\nu_0 s)$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή όταν,

$$s = n \lambda_0 = n/v_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

ενώ, αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν,

$$s = (n + 1/2) \lambda_0 = (n + 1/2)/v_0$$

Στη πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν και επομένως η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή είναι:

$$I(s) = \int_0^\infty I(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu s) d\nu = \int_0^\infty I(\nu) d\nu + \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu = I_\infty + \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu$$

Συνεπώς, η ένταση $I(s)$ αποτελείται από ένα σταθερό μέρος, I , και ένα μεταβαλλόμενο: $\int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu$. Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για τη χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολομέτρου:

$$F(s) = \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi\nu s d\nu$$

Από τη μετρούμενη συνάρτηση $F(s)$, δηλαδή ένταση ακτινοβολίας σαν συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερύθρου $I(\nu)$, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία Fourier transform spectroscopy,

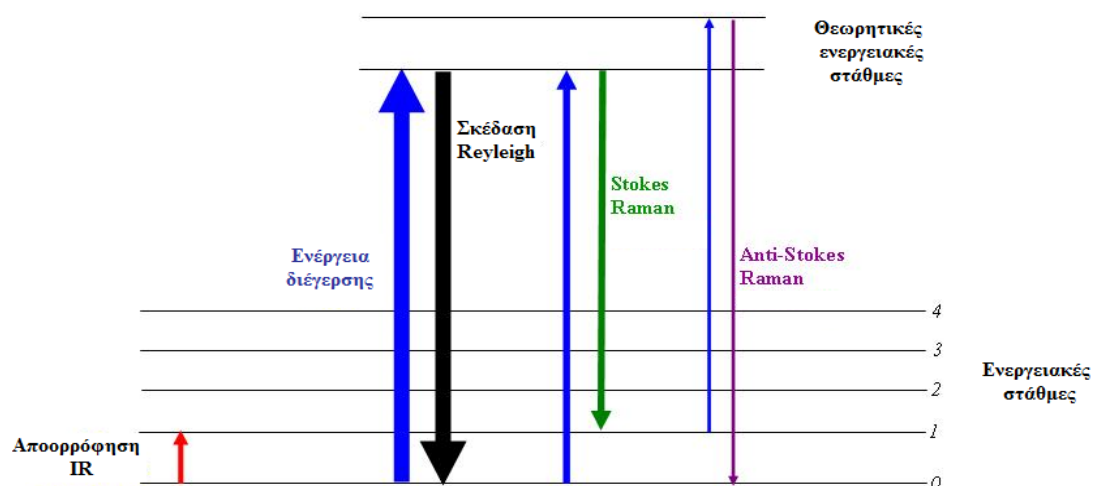
$$I(\nu) = \int_0^\infty F(s) \cos 2\pi\nu s ds$$

Όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα το κινητό κάτοπτρο του συμβολομέτρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολομέτρου (συμβολόμετρο αναφοράς), όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι $\nu(\text{He-Ne}) = 15802, 4117 \text{ cm}^{-1}$. Το συμβολόγραμμα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων. Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολομέτρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν το s τείνει στο s_{max} για το συμβολόμετρο.

Τα συνήθη φωτόμετρα υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier λειτουργούν ως φωτόμετρα απλής δέσμης, και συνεπώς μετρώνται χωριστά τα συμβολογράμματα $F(s)$ του δείγματος και της αναφοράς. Ως αναφορά θεωρείται η οπτική διαδρομή του φωτομέτρου πριν την τοποθέτηση του δείγματος.

3.4 Φασματοσκοπία Raman

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα μόριο τότε η ακτινοβολία αυτή μπορεί να απορροφηθεί ή να σκεδαστεί. Στο φαινόμενο Tyndall, η ακτινοβολία σκεδάζεται από σωματίδια ενώ στην περίπτωση Rayleigh, μόρια σκεδάζουν το φως. Στις δύο αυτές περιπτώσεις όμως δεν παρατηρείται αλλαγή στην συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων. Το 1928 ο Raman περιέγραψε ένα άλλο είδος σκέδασης όπου παρατηρείται μεταβολή στη συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων.



Εικόνα 3.2: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που παρουσιάζει τις ενεργειακές στάθμες που σχετίζονται με το φάσμα Raman. Το πάχος της κάθε γραμμής είναι ανάλογο της έντασης του σήματος από τις διάφορες μεταπτώσεις.

Η εξήγηση του φαινομένου κβαντικά έχει ως εξής: όταν ακτινοβολία συχνότητας ν_i και ενέργειας $h\nu_i$ πέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης, τότε υπόκεινται ελαστικές σκεδάσεις δηλαδή η δονητική και περιστροφική ενέργεια του μορίου δεν μεταβάλλεται και ένας ανιχνευτής σε ορθή γωνία ως προς τη

διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί σκεδαζόμενα φωτόνια ενέργειας $h\nu_i$ και συχνότητας ν_i . Αυτή θα είναι και το ισχυρότερο συστατικό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Αν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια ανελαστικών συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν ενέργεια. Η διαφορά ενέργειας ΔE_m μεταξύ δύο επιτρεπτών καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και περιστροφική ενέργεια του μορίου. Η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου $h\nu_s$ διαφέρει από την ενέργεια του αρχικού φωτονίου κατά το ποσό ΔE_m ώστε η ενέργεια να διατηρείται ($\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s$). Αν το μόριο κερδίζει ενέργεια τότε το ΔE_m είναι θετικό και $\nu_s < \nu_i$ δίνοντας τις γραμμές Stokes στο φάσμα Raman. Αν το μόριο χάνει ενέργεια τότε το ΔE_m είναι αρνητικό και $\nu_s > \nu_i$ δίνοντας τις γραμμές anti-Stokes στο φάσμα Raman. Στην εικόνα 3.2 οι στάθμες $n = 0, 1, 2, \dots$ παριστάνουν δονητικές ενεργειακές στάθμες. Η ενεργειακή διαφορά αυτών των σταθμών δίνεται σαν $\Delta E_m = h\nu_m$. Με απορρόφηση ενός φωτονίου στην υπέρυθρο περιοχή του οποίου η συχνότητα είναι ίση με τη μοριακή συχνότητα ν_m λαμβάνει χώρα μια μετάπτωση μεταξύ δυο ενεργειακών σταθμών. Όταν το προσπίπτον φωτόνιο αλληλεπιδράσει με ένα μόριο στη θεμελιώδη δονητική κατάσταση, το μόριο απορροφά την ενέργεια του φωτονίου και ανεβαίνει σε κάποια υψηλότερη στάθμη ενέργειας για μικρό χρονικό διάστημα, η οποία δεν είναι σταθερή κατάσταση. Ως εκ τούτου, το μόριο χάνει τελικά ενέργεια και επιστρέφει στην θεμελιώδη δονητική στάθμη εκπέμποντας ένα φωτόνιο (σκέδαση Rayleigh). Ένα μικρό ποσοστό μορίων στην ασταθή, υψηλής ενέργεια στάθμη, μπορεί να μεταπέσει όχι στην θεμελιώδη αλλά στη $n = 1$ δονητική στάθμη. Το σκεδαζόμενο φωτόνιο σε αυτή τη περίπτωση έχει μικρότερη ενέργεια από αυτή του προσπίπτοντος ($\Delta E_m = h\nu_i - h\nu_s = h\nu_m$).

Έτσι $\nu_i - \nu_s = \nu_m$ όταν $\Delta n = +1$. Αυτό το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα δώσει τις γραμμές anti-Stokes στο φάσμα Raman. Βάσει της κβαντικής μηχανικής οι επιτρεπόμενες μεταβολές στο δονητικό κβαντικό αριθμό για μια μετάπτωση Raman, είναι $\Delta n = \pm 1$ για μια αρμονική δόνηση. Το τελευταίο δυνατό ενδεχόμενο είναι το μόριο να βρίσκεται αρχικά στη $n = 1$ διεγερμένη στάθμη και απορροφώντας την ενέργεια του φωτονίου να φτάσει σε υψηλότερη,

ασταθή ενεργειακή στάθμη. Όταν το μόριο μεταπέσει στη θεμελιώδη δονητική στάθμη ($n = 0$), εκπέμπεται φωτόνιο με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του προσπίπτοντος φωτονίου κατά $h\nu_m$. Αυτό το σκεδαζόμενο φωτόνιο δίνει τις anti-Stokes γραμμές.

Λαμβάνοντας υπόψη στη συνάρτηση κατανομής Boltzmann, το λόγο του αριθμού των μορίων στη κατάσταση $n = 1$ προς τον αριθμό στη κατάσταση $n = 0$ για μια δεδομένη δόνηση έχουμε: $n_1/n_0 = e^{-(h\nu_m/kT)}$. Σε συνήθεις θερμοκρασίες το μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση οπότε οι γραμμές Stokes έχουν μεγαλύτερες εντάσεις από τις anti-Stokes γραμμές, οι οποίες προέρχονται από μια διεγερμένη στάθμη με μικρότερο πληθυσμό. Αυτή η διαφορά αυξάνεται όσο αυξάνεται η ενέργεια στάθμης.

Στο φαινόμενο Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πολωσιμότητας του μορίου, δηλαδή στην ικανότητα του μορίου ή ατόμου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο.

Η διαφορά των φασμάτων Raman από τα φάσματα υπερύθρου και μικροκυμάτων είναι ότι στα τελευταία η μοριακή δόνηση παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού διπόλου και όχι της πολωσιμότητας. Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά και δονητικά φάσματα.

3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΜΑΖΑΣ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΗ ΜΕ ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΠΟΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ/ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΛΕΙΖΕΡ ΥΠΟΒΟΗΘΟΥΜΕΝΗ ΑΠΟ ΜΗΤΡΑ (MALDI-TOFMS)

Η μέθοδος αποπροσρόφησης/ιονισμού δείγματος με χρήση λέιζερ υποβοηθούμενη από μήτρα (MALDI), συζευγμένη με φασματοσκοπία μάζας εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια με επιτυχία στην ανάλυση συνθετικών πολυμερών. Η φασματοσκοπία μάζας (mass spectroscopy, MS) αποτελεί ιδανική μέθοδο για τον προσδιορισμό μοριακών βαρών εξαιτίας της δυνατότητας απολύτου υπολογισμού του μοριακού βάρους ανεξάρτητα από τη δομή, των μικρών απαιτήσεων σε δείγμα και του μικρού χρόνου ανάλυσης. Μετά από την ανάπτυξη κάποιων μεθόδων ιονισμού στερεών δειγμάτων,

έγινε δυνατός ο προσδιορισμός μοριακού βάρους της τάξης των μερικών χιλιάδων Dalton. Ειδικότερα η τεχνική της αποπροσρόφησης/ιονισμού δείγματος με τη χρήση παλμού λέιζερ και με την υποβοήθηση από μήτρα (MALDI) μπορεί να παράγει αυτούσια πολυμερικά ιόντα με μοριακό βάρος της τάξης των 100000Da και ακόμα μεγαλύτερα. Η τεχνική MALDI σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας με αναλυτή χρόνου πτήσης (TOFMS) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατανομής μοριακών βαρών πολυμερών γιατί παράγει κυρίως απλά φορτισμένα είδη τα οποία είναι εύκολο να διαχωριστούν. Άλλα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι:

- i) Η MALDI-TOFMS επιτρέπει τον προσδιορισμό μεγάλων μοριακών βαρών με σχεδόν καθόλου διάσπαση των αρχικών μορίων.
- ii) Στην περιοχή μοριακών βαρών όπου ανεξάρτητες πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να διαχωριστούν, η τεχνική MALDI-TOFMS δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της σύστασης των μονομερικών μονάδων καθώς και των ακραίων ομάδων.
- iii) Στην περιοχή κάτω από 20000Da η MALDI-TOFMS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν συμπληρωματική τεχνική των μεθόδων ωσμωμετρίας και σκέδασης φωτός για τον απόλυτο προσδιορισμό του μοριακού βάρους.

Το βασικό πρόβλημα που προκύπτει από την εφαρμογή της MALDI-TOFMS σε συνθετικά πολυμερή είναι το ότι αυτά είναι πολυμοριακά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα χειρότερο λόγο σήματος προς θόρυβο, γιατί η ολική ένταση του σήματος που προστίθεται για να δώσει ένα και μόνο σήμα (κορυφή) στην περίπτωση των μονομοριακών βιοπολυμερών, διαιρείται με τον αριθμό των διαφορετικών βαθμών πολυμερισμού στο δείγμα.

Βασικές αρχές μεθόδου

Διαδικασία αποπροσρόφησης/ιονισμού με χρήση λέιζερ υποβοηθούμενη από μήτρα

Η διαδικασία αυτή αποτελεί τον παράγοντα κλειδί για την επιτυχία της ανάλυσης. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποια μήτρα υποτίθεται ότι

η προσδιοριζόμενη ουσία βρίσκεται ομογενώς διασκορπισμένη σ' αυτή. Το υλικό της μήτρας απορροφά την ενέργεια του λέιζερ και μεταφέρει τα μόρια του πολυμερούς στην αέρια φάση χωρίς ιδιαίτερη θερμική καταπόνηση. Η μήτρα και το πολυμερές αναμιγνύονται σε μοριακές αναλογίες 500:1 έως 10⁶:1. Η μήτρα πρέπει να πληρεί κάποιες προϋποθέσεις:

- i) Να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρονική απορρόφηση στο μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου λέιζερ (συνήθως λέιζερ αζώτου με μήκος κύματος 337nm
- ii) Να έχει καλή σταθερότητα στο κενό
- iii) Να είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες που διαλύουν το πολυμερές
- iv) Να είναι αναμίξιμη με το πολυμερές στη στερεή φάση

Στην περίπτωση των συνθετικών πολυμερών ο ιονισμός επιτυγχάνεται με τη σύνδεση κατιόντος, η οποία αποτελεί διαδικασία ανεξάρτητη της μήτρας. Μερικές συχνά χρησιμοποιούμενες μήτρες είναι η διθρανόλη, το 2,5-διυδροξυβενζοϊκό οξύ, το 3-β-ινδολοακρυλικό οξύ, το σιναπτικό οξύ και το 5-χλωροσαλικυλικό οξύ. Δεν υπάρχει ένας γενικός κανόνας για την επιλογή της ιδανικής μήτρας για δεδομένο πολυμερές. Η διαδικασία επιλογής αποτελεί μια διαδικασία δοκιμής και λάθους.

Η διαδικασία MALDI μπορεί να περιγραφεί επιγραμματικά ως εξής: Το στερεό μίγμα της μήτρας, του πολυμερούς και των πρόσθετων τοποθετημένο σε κατάλληλη πλάκα από ανοξείδωτο χάλυβα εισάγεται σε θάλαμο κενού (περίπου 10⁻⁷ mbar). Εκεί δέχεται την ακτινοβολία παλμού λέιζερ, κατάλληλου μήκους κύματος, με ισχύ περίπου 10⁷ W/cm². Σαν αποτέλεσμα επιτυγχάνεται ταχύτατη αλλαγή φάσης (από στερεά σε αέρια) σε έναν πολύ μικρό όγκο δείγματος. Το υλικό που εισέρχεται στην αέρια φάση αποτελείται από ουδέτερη και φορτισμένη μήτρα καθώς και μόρια του αναλυόμενου πολυμερούς.

Προετοιμασία δείγματος

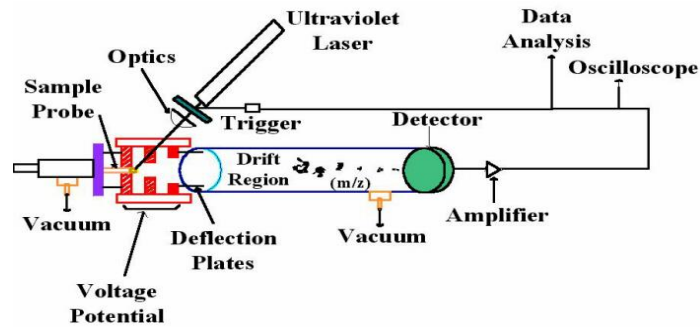
Η προετοιμασία του δείγματος είναι το κρίσιμότερο σημείο στη μέθοδο MALDI-TOFMS γιατί αυτή ουσιαστικά καθορίζει την ποιότητα των

λαμβανόμενων φασμάτων. Οι κατάλληλες ποσότητες της μήτρας και του πολυμερούς διαλυμένες σε ένα κοινό, κατά προτίμηση διαλύτη, αναμιγνύονται σε αναλογία moles 1000:1 (μήτρα:αναλυόμενη ουσία). Τα μεταλλικά ιόντα που συνήθως χρειάζονται για τον ιονισμό του πολυμερούς προστίθεται με τη μορφή οργανικών και ανόργανων αλάτων, ανάλογα με τη διαλυτότητά τους. 1μl από το τελικό διάλυμα τοποθετείται σε δειγματολήπτη από ανοξείδωτο χάλυβα και αφήνεται να ξηραθεί. Το ομογενές στερεό μίγμα που προκύπτει, το οποίο στην ιδανική περίπτωση αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα μικροκρυστάλλων, τοποθετείται στην πηγή ιόντων του φασματογράφου μάζας και ακτινοβολείται με ένα παλμικό λέιζερ που λειτουργεί στην περιοχή του UV. Επειδή όπως επώθησε τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν κάποια κατανομή μοριακών βαρών ειδικές τεχνικές προετοιμασίας του δείγματος είναι πολλές φορές αναγκαίες, κυρίως γιατί ο λόγος σήματος προς θόρυβο μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ειδών με διαφορετικούς λόγους μάζας/φορτίο (m/z).

Επειδή πάντοτε υποτίθεται ότι η κατανομή των ιόντων στην αέρια φάση είναι αντιπροσωπευτική του αριθμού των ιόντων στην στερεή φάση, η πολυμοριακότητα των συνθετικών πολυμερών εμπεριέχει το πρόβλημα φαινομένων διαχωριστότητας, τα οποία μπορούν να αλλοιώσουν το σχήμα της κατανομής και να οδηγήσουν σε λάθος υπολογισμούς των μέσων μοριακών βαρών. Έτσι πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή ώστε να μην χάνονται κάποια κλάσματα του αναλυόμενου πολυμερούς κατά την προετοιμασία του δείγματος.

Αναλυτής χρόνου πτήσης

Η τεχνική MALDI συνδυάζεται ιδανικά με αναλυτή χρόνου πτήσης ιόντων εξαιτίας της παλμικής φύσης του λέιζερ που χρησιμοποιείται για την αποπροσρόφηση. Επίσης ο αναλυτής αυτός παρουσιάζει κάποια μοναδικά χαρακτηριστικά, όπως υψηλή ευαισθησία και θεωρητικά απεριόριστο όριο προσδιοριζόμενης μάζας που τον κάνουν ιδανικό για την ανάλυση μακρομοριακών ενώσεων. Ένα σχηματικό διάγραμμα της συσκευής δίνεται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα συσκευής MALDI-TOFMS

Τα ιόντα, στα πιο πολλά εμπορικά διαθέσιμα όργανα, παράγονται με ακτινοβολία του δείγματος με ακτινοβολία UV από ένα παλμικό λέιζερ αζώτου. Η ένταση της δέσμης λέιζερ μπορεί να ρυθμιστεί με έναν μεταβλητό μειωτήρα σε μια τιμή λίγο πιο πάνω από το όριο για παραγωγή ιόντων στο συγκεκριμένο δείγμα. Η δέσμη επικεντρώνεται στην επιφάνεια του δείγματος στην πηγή ιόντων. Όταν σχηματιστούν τα ιόντα, μετά από ένα παλμό λέιζερ, επιταχύνονται με ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο εντάσεων 35kV. Ανάλογα με το λόγο m/z αποκτούν διαφορετικές ταχύτητες όταν διαφεύγουν από τη ζώνη επιτάχυνσης και διανύουν το μήκος του ελεύθερου από πεδίο σωλήνα σε διαφορετικούς χρόνους πτήσης. Κατόπιν μετράται ο χρόνος πτήσης για κάθε ιόν σαν η διαφορά μεταξύ του χρόνου εφαρμογής του παλμού και του χρόνου που φτάνουν τα ιόντα στον ανιχνευτή.

Το τετράγωνο του χρόνου πτήσης είναι ανάλογο του λόγου m/z σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m/z = 2Ut^2/s^2$$

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

Αφού το δυναμικό επιτάχυνσης και το μήκος του ελεύθερου σωλήνα είναι γνωστά, ο λόγος m/z μπορεί να υπολογιστεί από την παραπάνω εξίσωση. Στην πράξη, πιο ακριβείς μετρήσεις για την κλίμακα m/z μπορούν να εξαχθούν από την παρακάτω εμπειρική εξίσωση εξαιτίας απροσδιοριστιών στη μέτρηση του χρόνου πτήσης:

$$m/z = at^2 + b$$

με a , b σταθερές οι οποίες μετρώνται από τους χρόνους πτήσης δυο ιόντων με γνωστές μάζες, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Οι απροσδιοριστίες αυτές οφείλονται σε μια μικρή καθυστέρηση στο σχηματισμό ιόντων μετά τον παλμό λέιζερ, οπότε ο πραγματικός χρόνος έναρξης δεν είναι ίδιος με τον χρόνο εφαρμογής του παλμού.

Τα ιόντα που έχουν επιταχυνθεί μπορούν να ανιχνευθούν με δύο διαφορετικούς τρόπους, τη γραμμική διάταξη και την διάταξη ανάκλασης. Οι βασικές διαφορές των δύο διατάξεων είναι η υψηλότερη διαχωριστικότητα στη διάταξη ανάκλασης και η υψηλότερη ευαισθησία για μεγαλύτερα μόρια στη γραμμική διάταξη. Η υψηλότερη διαχωριστικότητα στη διάταξη ανάκλασης επιτυγχάνεται με ένα πεδίο ανάκλασης στο τέλος του σωλήνα πτήσης με υψηλότερο δυναμικό και την ίδια πολικότητα όπως το πεδίο επιτάχυνσης. Ιόντα με ίδιο m/z αλλά διαφορετικές ταχύτητες, τα οποία μπορεί να δημιουργήσουν πλατιές κορυφές στη γραμμική διάταξη, μπορούν να εστιαστούν χρονικά με τον ανακλαστήρα, γιατί τα πιο γρήγορα ιόντα εισέρχονται πιο βαθιά στο πεδίο ανάκλασης και έτσι έχουν να διανύσουν μεγαλύτερη απόσταση. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η διαχωριστικότητα στην τεχνική MALDI-TOFMS περιορίζεται κυρίως από την διαδικασία ιονισμού παρά από οργανολογικούς παράγοντες, γιατί τα ιόντα έχουν ένα εύρος χρόνων σχηματισμού, μια κατανομή στο χώρο καθώς και μια κατανομή κινητικών ενεργειών. Η γραμμική διάταξη απαιτεί ένα χρόνο ζωής των ιόντων περίπου $1\mu s$ για την ανίχνευση των μοριακών ιόντων ακόμα και αν ένας μετασταθής μετασχηματισμός του ιόντος λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της πτήσης. Τα κομμάτια μορίων που προέρχονται από την αποικοδόμηση των μακρομορίων μετά τη ζώνη επιτάχυνσης εξακολουθούν να έχουν ίδια ταχύτητα με τα αρχικά μοριακά ιόντα και δίνουν κορυφή με τον ίδιο χρόνο εκτός από μια μικρή αύξηση του εύρους της. Μόρια μεγάλου μοριακού βάρους τείνουν να αποικοδομηθούν κατά τη διάρκεια της πτήσης, εξαιτίας της μεγάλης αρχικά προσδιοριζόμενης ενέργειας που είναι απαραίτητη για την αποπροσρόφηση. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η τεχνική MALDI-TOFMS μπορεί να ανταπεξέλθει στη μέτρηση μεγάλων μοριακών βαρών.

Και οι δύο παραπάνω μέθοδοι ανίχνευσης έχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και πρέπει να επιλεγούν σύμφωνα με το είδος της πληροφορίας που ενδιαφέρει. Στην περίπτωση που μετρώνται κατανομές μοριακών βαρών πάνω από 10000Da, χρησιμοποιείται η γραμμική διάταξη. Η διάταξη ανάκλασης χρησιμοποιείται στην περίπτωση προσδιορισμού απόλυτων μοριακών βαρών μεμονωμένων μακρομοριακών αλυσίδων στο ίδιο μείγμα, δεδομένο που είναι απαραίτητο για τον προσδιορισμό ακραίων ομάδων καθώς και παραπροϊόντων αντίδρασης.

Αποτίμηση των φασμάτων μάζας συνθετικών πολυμερών

Τα φάσματα παρέχουν μια πληθώρα πληροφοριών, ειδικά στην περιοχή μαζών όπου ανεξάρτητες μακρομοριακές αλυσίδες μπορούν να διαχωριστούν. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι η μάζα της μονομερικής μονάδας, η μάζα της ακραίας ομάδας και τα μέσα μοριακά βάρη M_w , M_n . Στην εικόνα 3.4 δίνεται ένα MALDI-TOFMS φάσμα πολυστυρενίου από ανιοντικό πολυμερισμό με μοριακό βάρος κορυφής M_p περίπου 8800Da ενώ στην εικόνα 3.5 φαίνεται μια μεγεθυμένη περιοχή του αρχικού φάσματος. Κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε αλυσίδες με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού. Η διαφορά μάζας μεταξύ των κορυφών αντιστοιχεί σε 104,15Da (Σχήμα 2.6) και αντικατοπτρίζει τη μάζα του μονομερούς. Αφού διαφορετικά πολυμερή έχουν γενικά μονομερικές μονάδες με διαφορετική μάζα, η απόσταση από κορυφή σε κορυφή μπορεί θεωρητικά να χρησιμοποιηθεί για να αναγνωρισθεί χημικά ένα άγνωστο πολυμερές. Από την απόλυτη τιμή μάζας που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή μπορεί να υπολογιστεί η μάζα της ακραίας ομάδας και να ταυτοποιηθεί. Για το λόγο αυτό πρέπει να είναι γνωστά η διαδικασία ιονισμού. Στο παράδειγμα του σχήματος 2.4 χρησιμοποιήθηκε Ag για την κατιοντοποίηση του δείγματος. Επομένως, κάθε κορυφή πρέπει να διορθωθεί για τη μάζα του Ag. Άρα το μοριακό βάρος του μακρομορίου που δίνει κορυφή στα 8706Da είναι στην πραγματικότητα 8598Da.

Η μάζα αυτή αποτελείται από n επαναλαμβανόμενες μονάδες μοριακού βάρους 104,15Da συν τις μάζες των δύο ακραίων ομάδων. Το n υπολογίζεται από το λόγο $8598/104,15 = 82,554$. Η συνολική μάζα των δύο ακραίων ομάδων δίνεται από την $0,55 \times 104,15 = 57,7\text{Da}$. Έχοντας υπ' όψιν την

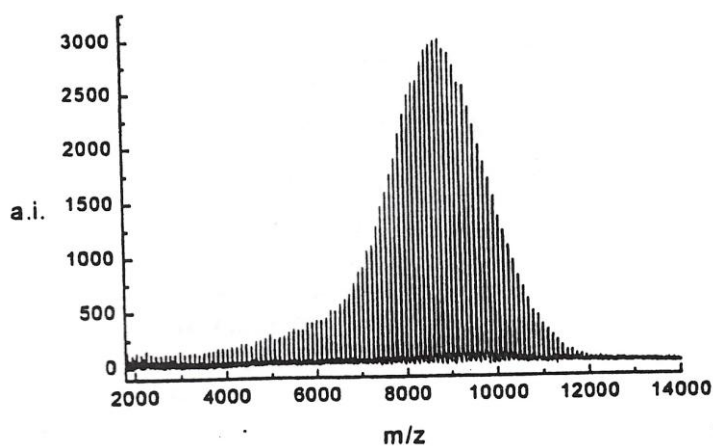
αντίδραση έναρξης και τερματισμού στον ανιοντικό πολυμερισμό, οι πιο πιθανές ακραίες ομάδες είναι η βουτυλομάδα και το άτομο υδρογόνου ($57 + 1\text{Da}$). Η MALDI-TOFMS δίνει ακόμα πληροφορίες για την κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς. Τα μέσα μοριακά βάρη M_w , M_n και η πολυδιασπορά I μπορούν να υπολογιστούν από τις σχέσεις:

$$M_n = \sum N_i M_i / M_i$$

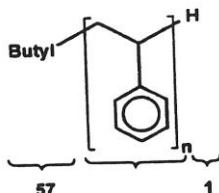
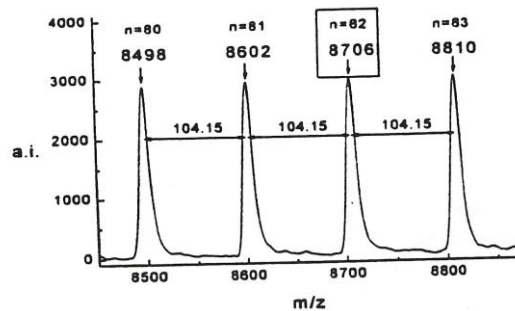
$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

$$I = M_w / M_n$$

όπου N_i η ένταση του σήματος στο σημείο i και M_i η μάζα στο σημείο i . Ο υπολογισμός του N_i προϋποθέτει την ολοκλήρωση του σήματος και απαιτεί μια ποσοτική εκτίμηση ολόκληρης της κατανομής. Η ποσοτική ανάλυση με φασματοσκοπία μάζας δεν είναι μια εύκολη διαδικασία και όπως έχει αποδειχτεί και πειραματικά η μέθοδος MALDI-TOFMS μπορεί να θεωρηθεί σαν απόλυτη μέθοδος μόνο για κατανομές μικρότερες από 1,1. Σε αυτήν την περιοχή τιμών κατανομής, η MALDI-TOFMS είναι ίσως η πιο ακριβής αναλυτική τεχνική. Για $I > 1,1$ τα αποτελέσματα δείχνουν συνεχώς αυξανόμενες διαφοροποιήσεις από εκείνα των συμβατικών μεθόδων όπως η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).



Εικόνα 3.4: MALDI-TOFMS φάσμα πολυστυρενίου



Εικόνα 3.5: Μεγεθυμένη περιοχή εικόνα 3.4

Για να υπολογιστούν απόλυτες τιμές πιο ευρέων κατανομών η MALDI-TOFMS πρέπει να συζευχθεί με SEC. Με τον διαχωρισμό, στη SEC, του αρχικού πολυμερούς σε κλάσματα με μικρότερη κατανομή μοριακών βαρών, λαμβάνονται δείγματα με στενές κατανομές που μπορούν να αναλυθούν με ακρίβεια από την MALDI-TOFMS. Τα απόλυτα μοριακά βάρη μπορούν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν για τη βαθμονόμηση της SEC. Έτσι, σε αυτήν την περίπτωση η MALDI-TOFMS χρησιμοποιείται ουσιαστικά ως ανιχνευτής της SEC.

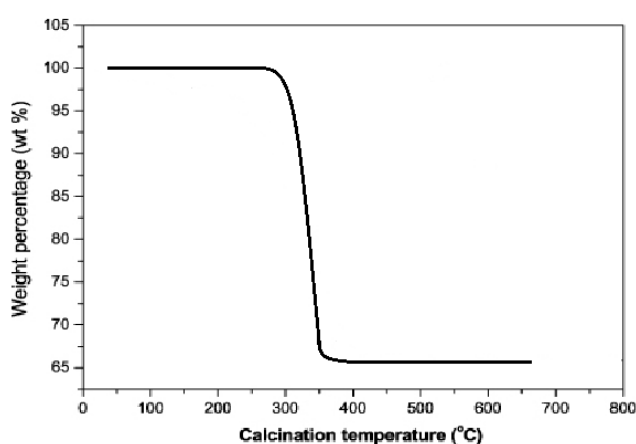
3.6 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση ανήκει και αυτή στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης. Στην μέθοδο αυτή γίνεται μέτρηση της μεταβολής του βάρους δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρακολουθείται η θερμική σταθερότητα και η διαδικασία της αποικοδόμησης του δείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες μέχρι την καύση του. Κατά την μέθοδο αυτή γνωστή ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε προζυγισμένο μικρό μεταλλικό δοχείο από πλατίνα ή αλουμίνιο και κρεμιέται σε ευαίσθητο θερμοζυγό. Το όλο σύστημα τοποθετείται σε φούρνο ελεγχόμενης θερμοκρασίας με δυνατότητα μεταβολής της θερμοκρασίας από 0,1-500°C. Η θέρμανση γίνεται είτε με την βοήθεια αντιστάσεων είτε στα πιο σύγχρονα μοντέλα με λάμπες φθορίου που φτάνουν

σε θερμοκρασίες ως 1200⁰C. Η θέρμανση γίνεται πάντοτε υπό αδρανή ατμόσφαιρα για την αποφυγή οξειδωσης του δείγματος από την ατμόσφαιρα.

Για την βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιούνται μέταλλα και κράματα με γνωστές θερμοκρασίες αποικοδόμησης (curie points) όπως Ni 358,2 ⁰C, Co 554,7 ⁰C, Co 1116,0 ⁰C. Από την θερμοσταθμική ανάλυση μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, για την θερμική συμπεριφορά του, για την σύσταση του και την περιεκτικότητά του σε μέταλλα. Συνήθως η θερμοσταθμική ανάλυση προηγείται της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για την εύρεση του εύρους της θερμοκρασίας που μπορεί το δείγμα να εξεταστεί για τις θερμοδυναμικές του μεταπτώσεις χωρίς την καταστροφή ή την αλλοίωση του.

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6: Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας

3.7 Ηλεκτρονική μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM) ή αλλιώς σαρωτική μικροσκοπία δυνάμεων (Scanning Force Microscopy, SFM) ανήκει σε μια ευρεία οικογένεια τεχνικών μικροσκοπίας η οποία ονομάζεται σαρωτική μικροσκοπία ακίδας (Scanning Probe Microscopy, SPM). Το κοινό χαρακτηριστικό των τεχνικών αυτών είναι ότι η εικόνα παράγεται με σάρωση της επιφάνειας, με στερεά ακίδα και ανίχνευση μεταβολών στην αλληλεπίδραση ακίδας –επιφάνειας, οι οποίες μέσω κατάλληλου λογισμικού

αναπαράγουν τρισδιάστατη τοπογραφία της επιφάνειας. Η διακριτική ικανότητα της μεθόδου εξαρτάται από τη διάμετρο της άκρης της ακίδας.

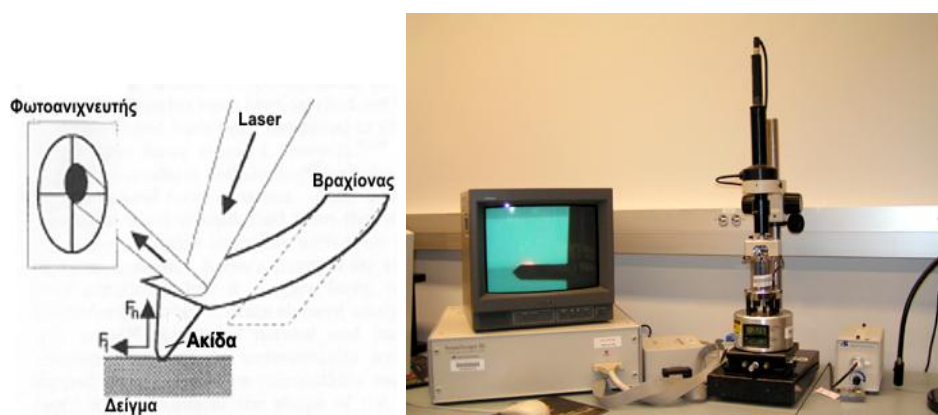
Στο AFM η ακίδα είναι στερεωμένη σε λεπτό βραχίονα. Το μετρούμενο μέγεθος είναι η απόκλιση του βραχίονα από θέση ισορροπίας καθώς η ακίδα έρχεται σε επαφή ή σχεδόν επαφή με την επιφάνεια. Σαρώνοντας το δείγμα μετρώνται οι ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις, οι οποίες μεταφράζονται σε απόσταση και προκύπτει η τοπογραφία της επιφάνειας.

Το AFM δεν απεικονίζει μόνο την επιφάνεια σε ατομικό επίπεδο, αλλά μετράει και τη δύναμη μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας σε κλίμακα nano-Newton, επεκτείνοντας το φάσμα των πληροφοριών που λαμβάνονται. Δηλαδή, η χρήση του επεκτείνεται πέρα από τα όρια της μικροσκοπίας. Μεγάλη ποικιλία διαφορετικών τρόπων λειτουργίας της τεχνικής έχουν αναπτυχθεί, με τους οποίους μπορούμε να μετρήσουμε, συχνά ταυτοχρόνως, διάφορες ιδιότητες του δείγματος, αλλά και της ακίδας. Η μελέτη σε ατομική κλίμακα των αλληλεπιδράσεων αυτών μπορεί, να μας δώσει πληροφορίες για την τριβή, την πρόσφυση, τη λίπανση, τις ελαστικές και άλλες ιδιότητες του δείγματος. Επίσης λειτουργεί και σε υγρά υμένα, σε αέρα αλλά και υπό ελεγχόμενη πίεση. Αυτές οι ιδιότητες το καθιστούν αναπόσπαστο εργαλείο της χημείας, της φυσικής, αλλά και της βιολογίας, ενώ παράλληλα επωφελούνται ιδιαίτερα και οι κλάδοι της μικροηλεκτρονικής, των τηλεπικοινωνιών, της αεροναυπηγικής, της νανοτεχνολογίας. Τα προς μέτρηση υλικά περιλαμβάνουν πολυμερή, λεπτά και χοντρά υμένα, κεραμικά υλικά, συνθετικά υλικά, γυαλιά, βιολογικές μεμβράνες, μέταλλα και ημιαγωγούς.

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM) ελαφρού χτυπήματος (tapping-mode), επιτρέπει τη λήψη φωτογραφικών απεικονίσεων φυσικών και τεχνητών μακρομορίων ή συσσωματωμάτων αυτών, σε κλίμακα 100nm. Το AFM χρησιμοποιείται συνήθως για τη μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερών σε στερεά κατάσταση, καθώς είναι μία μέθοδος μελέτης επιφανειών. Επίσης είναι μια μέθοδος σχετικά απλή και γρήγορη. Το μειονέκτημα της είναι ότι είναι μια μέθοδος επαφής. Η ακίδα του οργάνου μπορεί συνεπώς να παραμορφώσει το δείγμα δίνοντας πλασματικά αποτελέσματα, ειδικά για μαλακά υλικά. Από τη φύση του το AFM, δεν είναι η πλέον κατάλληλη

μέθοδος διερεύνησης της δομής των μικκυλίων, καθώς τα μικκύλια υφίστανται σε διάλυμα, ενώ η μελέτη με AFM πραγματοποιείται σε στερεά κατάσταση. Πολλές φορές όμως, η μελέτη με AFM μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την προίσορία των μικκυλίων στο διάλυμα, αρκεί βέβαια να τηρούνται κάποιες βασικές προϋποθέσεις.

Η βασική διάταξη ενός μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων αποτελείται από μια ακίδα μοριακών διαστάσεων (με ακτίνα από 10-100nm), η οποία είναι προσαρμοσμένη στο άκρο ενός βραχίονα. (Εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7: Διάγραμμα μιας διάταξης μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων AFM (αριστερά) και φωτογραφία του (δεξιά).

Η ακίδα φέρεται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος με ευαίσθητο πιεζοηλεκτρικό κινητήρα ο οποίος έχει ακρίβεια $\sim 1\text{nm}$. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του δείγματος και αυτών της ακίδας θα έχουν ως αποτέλεσμα απόκλιση του βραχίονα. Για να είναι αισθητές δυνάμεις που προκαλούνται από ένα άτομο (ή ομάδα ατόμων) ο βραχίονας έχει τυπικά σταθερά ελατηρίου $0,5\text{ N/m}$. Οι βραχίονες κατασκευάζονται με μικρολιθογραφικές μεθόδους από πυρίτιο ή πυριτικό νιτρίδιο και είναι εμπορικά διαθέσιμοι. Είναι κατασκευασμένοι, έχοντας μια ποικιλία σταθερών δύναμης από $0.01\text{-}100\text{ N/m}$, υψηλές συχνότητες συντονισμού και πολύ μικρές, αλλά ανθεκτικές ακίδες στο άκρο τους.

Ο βραχίονας λυγίζει κατακόρυφα (πλησιάζει ή απομακρύνεται από το δείγμα) ανταποκρινόμενος έτσι στις ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις που εφαρμόζονται

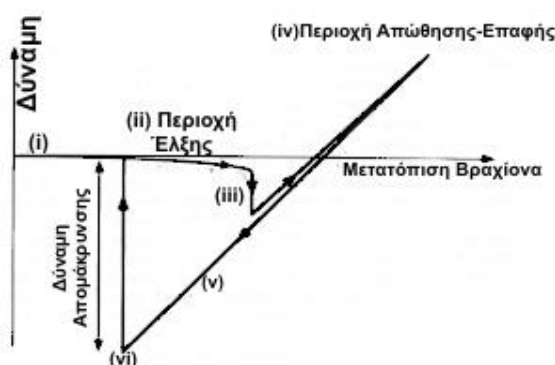
στην ακίδα. Όταν η ακίδα βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα η απόκλιση του βραχίονα από τη θέση ισορροπίας είναι ανάλογη με το κανονικό φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα από αυτόν. Πλάγιες δυνάμεις έχουν ως αποτέλεσμα στρίψιμο (μετατόπιση) του βραχίονα από τη θέση ισορροπίας.

Για να μετρηθούν ταυτόχρονα κάθετες και πλάγιες αποκλίσεις, χρησιμοποιείται η μέθοδος της εκτροπής της οπτικής ακτίνας, που έχει αποδειχτεί ότι είναι η πιο απλή μέθοδος και για αυτόν το λόγο εφαρμόζεται σήμερα σε όλα τα εμπορικά διαθέσιμα όργανα. Η ακίδα σε αυτήν την περίπτωση βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος. Μια ακτίνα laser εστιάζεται στο πίσω μέρος του βραχίονα όπως φαίνεται και στο σχήμα και ανακλάται σε ένα φωτοανιχνευτή. Οι κάθετες δυνάμεις εκτρέπουν το μοχλό πάνω ή κάτω και οι πλάγιες το μετατοπίζουν αριστερά ή δεξιά. Αυτές οι εκτροπές συμβαίνουν ταυτόχρονα και μετρώνται ανεξάρτητα, παρακολουθώντας την εκτροπή της ανακλώμενης ακτίνας laser. Η μέθοδος στην πραγματικότητα μετράει τις γωνίες κάμψης του βραχίονα, εξαιτίας των εφαρμοζόμενων δυνάμεων, οι οποίες για μικρές γωνίες είναι γραμμικώς ανάλογες με τις αποκλίσεις της ακίδας. Εξωτερικές ρυθμίσεις της οπτικής ευθυγράμμισης, είναι δύσκολες, αλλά συχνά αναγκαίες, εξαιτίας του ότι η θέση του βραχίονα μπορεί να μετακινηθεί ουσιαστικά με αλλαγές στη θερμοκρασία, την πίεση και την υγρασία. Κάτι που επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι μια δύναμη (π.χ. τριβή) που εφαρμόζεται στην ακίδα παράλληλα στο διαμήκη άξονα του βραχίονα θα προκαλέσει διαμήκη κάμψη, η οποία όμως δε διακρίνεται από αυτή που προκαλείται από μια κάθετη δύναμη. Επίσης ανάμιξη ανακλώμενης ακτίνας και σκεδαζόμενου φωτός από την επιφάνεια του δείγματος (εξαιτίας ατελής εστίασης) μπορεί να προκαλέσει μια αισθητή διακύμανση στο σήμα και να οδηγήσει σε παραπλανητικά αποτελέσματα, εάν δεν ελεγχθεί.

Στην εικόνα 3.8 αναπαρίσταται η καμπύλη δύναμης σε συνάρτηση με την απόσταση, όπου επιδεικνύεται η κατακόρυφη κάμψη του βραχίονα σε συνάρτηση με τη μετατόπιση βραχίονα-δείγματος.

Η μετατόπιση αυτή μετράται μεταξύ του δείγματος και του άκαμπτου πίσω ακραίου μέρους του βραχίονα (κατά αντίθεση με το μπροστινό ακραίο μέρος

της ακίδας η οποία θα καμφθεί ανταποκρινόμενη στις δυνάμεις αλληλεπίδρασης). Έτσι στην περιοχή i) Ο βραχίονας και το δείγμα είναι αρχικά μακριά και δεν αναπτύσσονται μεταξύ τους δυνάμεις. ii) Ο βραχίονας πλησιάζει προς το δείγμα, η ακίδα αισθάνεται ελκτικές δυνάμεις που έχουν ως αποτέλεσμα την κάμψη του άκρου του βραχίονα προς τα κάτω (έτσι εκφράζεται μια αρνητική ελκτική δύναμη). iii) Το μέτρο της ελκτικής δύναμης υπερβαίνει τη σταθερά του ελατηρίου του βραχίονα σε αυτό το σημείο και αυτή η αστάθεια έχει ως αποτέλεσμα η ακίδα να έρχεται στιγμιαία σε επαφή με το δείγμα. iv) Η μετατόπιση του βραχίονα-δείγματος μπορεί να συνεχίσει να μειώνεται αφού η ακίδα βρίσκεται σε απωστική επαφή με το δείγμα, το μπροστινό άκρο του βραχίονα σπρώχνεται όλο και πιο μακριά με κατεύθυνση προς τα πάνω. Η δύναμη αντιστοιχεί στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο φορτίο. v) Η κίνηση αντιστρέφεται. Πρόσφυση μεταξύ της ακίδας και του δείγματος διατηρεί την επαφή αν και υπάρχει τώρα μια αρνητική δύναμη (εφελκυσμός). vi) Τελικά η δύναμη (εφελκυσμός) υπερνικά την πρόσφυση ή αφαιρεί τη δύναμη και η ακίδα χάνει στιγμιαία την επαφή με το δείγμα.



Εικόνα 3.8: Διάγραμμα δύναμης-απόστασης (εκτόπισμα μεταξύ δείγματος-ελατηρίου).

Μέθοδοι Λειτουργίας Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων

Το AFM μπορεί να λειτουργήσει με δύο βασικές μεθόδους: α) ως στατικό (static) και β) ως δυναμικό (dynamic) ή διαμορφούμενο (modulated). Στις δυναμικές μεθόδους η ακίδα εξαναγκάζεται σε ταλάντωση από εξωτερική δύναμη (αν και πρέπει να σημειωθεί ότι και στις στατικές μεθόδους η ακίδα ταλαντώνεται φυσικά προς όλες τις κατευθύνσεις σε συχνότητες των μερικών KHz).

Στις στατικές μεθόδους μετρούμενη παράμετρος είναι η μεταβολή του ύψους της ακίδας καθώς δέχεται ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις από την επιφάνεια, ενώ ο βραχίονας κινείται σε σταθερό ύψος. Μεγάλη δύναμη μπορεί να απομακρύνει εντελώς την ακίδα από την επιφάνεια, επίσης μοριακές ελκτικές δυνάμεις μπορούν να την κρατήσουν “κολλημένη” στην επιφάνεια. Γενικά οι στατικές μέθοδοι δίνουν περιορισμένες πληροφορίες για το δείγμα, είναι ασταθείς και υπάρχει κίνδυνος να τραυματίσουν μαλακά ή ευαίσθητα δείγματα, γι’ αυτό σπάνια χρησιμοποιούνται πλέον.

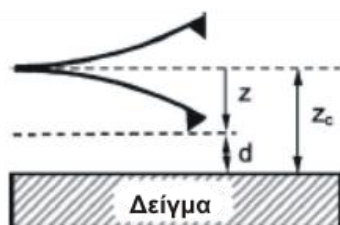
Στις διαμορφούμενες μεθόδους AFM ως μετρούμενη παράμετρος μπορεί να επιλεγεί το πλάτος της ταλάντωσης, η συχνότητα συντονισμού ή η μεταβολή της φάσης της ταλάντωσης. Όλες αυτές οι παράμετροι συνδέονται με τις αλληλεπιδράσεις ακίδας-επιφάνειας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χαρτογράφηση της τοπογραφίας μιας επιφάνειας. Δύο κυρίως δυναμικές μέθοδοι AFM χρησιμοποιούνται σήμερα: α) η διαμορφούμενης συχνότητας (Frequency modulated, FM-AFM) και β) η διαμόρφωσης κατά πλάτος (Amplitude Modulated, AM-AFM).

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων διαμορφούμενης συχνότητας ονομάζεται επίσης Μέθοδος Μη-Επαφής (Non-contact mode), διότι χρησιμοποιήθηκε σε υπερυψηλό κενό για τη λήψη εικόνων ατομικής ανάλυσης χωρίς τη μηχανική επαφή ακίδας-επιφάνειας. Στη μέθοδο FM-AFM ο βραχίονας εξαναγκάζεται σε ταλάντωση με σταθερό πλάτος A_0 και το σήμα που χρησιμοποιείται για την παραγωγή εικόνας είναι η απευθείας μέτρηση συχνότητας ταλάντωσης του βραχίονα, η οποία μεταβάλλεται με την αλληλεπίδραση ακίδας-επιφάνειας. Το FM-AFM χρησιμοποιείται κυρίως σε μετρήσεις που γίνονται σε υπερυψηλό κενό.

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων διαμόρφωσης κατά πλάτος, ονομάζεται επίσης μέθοδος Επαφής (contact mode) ή Μέθοδος Ελαφρού Χτυπήματος (Tapping mode). Στην Tapping mode AFM ένας άκαμπτος μικροβραχίονας με αιχμηρή ακίδα στην άκρη εξαναγκάζεται σε ταλάντωση σε συχνότητα ίση (ή κοντά) στη συχνότητα ελεύθερης ταλάντωσης του. Η συχνότητα διατηρείται σταθερή και οι μεταβολές στο πλάτος της ταλάντωσης αποτελούν το σήμα για την απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας. Επιπλέον, μεταβολές στις

ελαστικές ιδιότητες των υλικών καταγράφονται με μεταβολές στη φάση της ταλάντωσης. Το tapping mode AFM χρησιμοποιείται στις περισσότερες μετρήσεις που γίνονται στον αέρα ή σε διαλύματα και στην παρούσα εργασία.

Το tapping mode AFM αποτελεί μια ισχυρή τεχνική η οποία επιτρέπει τη λήψη τοπογραφικών δεδομένων με μεγάλη ανάλυση και αξιοπιστία σε δείγματα ευαίσθητα και επιρρεπή στην καταστροφή. Κατά τη μέθοδο αυτή η ακίδα πλησιάζει το δείγμα έως ότου έρθει σε φυσική επαφή με αυτό, όπως ακριβώς στην περίπτωση του AFM επαφής. Αμέσως μετά απομακρύνεται από την επιφάνεια και με τη βοήθεια κατάλληλου πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου ταλαντώνεται με μεγάλο πλάτος (συνήθως από 20 – 100 nm). Η συχνότητα της ταλάντωσης είναι συνήθως ίση με την ιδιοσυχνότητα του συστήματος βραχίονα – ακίδας και καθώς ο βραχίονας ταλαντώνεται, η ακίδα έρχεται σε φυσική επαφή με το δείγμα για ένα μικρό κλάσμα μόνο της περιόδου. Καθώς ο ταλαντούμενος βραχίονας αρχίζει να αλληλεπιδρά με την επιφάνεια, το πλάτος της ταλάντωσης μειώνεται, λόγω απώλειας ενέργειας κατά την επαφή. Η μείωση αυτή ανιχνεύεται και μέσω αυτής γίνονται αντιληπτές οι μεταβολές στα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας (Εικόνα 3.9).



Εικόνα 3.9: Λειτουργία tapping-mode AFM. Το πλάτος ταλάντωσης είναι αρχικά είναι Z_c . Ανάλογα με την απόσταση d μετατρέπεται σε z .

Συνήθως, κατά τη διάρκεια αυτής της μέτρησης, το πλάτος της ταλάντωσης διατηρείται σταθερό, καθώς ένα κατάλληλο σύστημα ανάδρασης προσφέρει σε κάθε περίοδο την απαιτούμενη ενέργεια. Όταν η ακίδα συναντήσει ένα εμπόδιο, τότε έχει λιγότερο χώρο για να ταλαντώνεται και κατά συνέπεια, το πλάτος της ταλάντωσης μειώνεται. Αντίστοιχα, όταν συναντήσει ένα βαθούλωμα, το πλάτος της ταλάντωσης αυξάνεται. Σε κάθε περίπτωση, κατάλληλο σύστημα ανιχνεύει τις μεταβολές του πλάτους και προσφέρει διορθωτική ενέργεια στο σύστημα.

Το μικροσκόπιο μεγεθύνει σε τρεις διαστάσεις. Η μέγιστη ανάλυση σε καθέναν από αυτούς τους άξονες καθορίζεται από διαφορετικούς παράγοντες.

Ανάλυση στο Z άξονα: περιορίζεται από το επίπεδο των δονήσεων μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, τον ηλεκτρονικό θόρυβο και την ευαισθησία του αισθητήρα. Είναι εφικτό να κατασκευαστούν μηχανισμοί που να σταθεροποιούν τις δονήσεις αυτές σε κλίμακες της τάξεως στο κλάσμα του Å. Όσον αφορά στον ηλεκτρονικό θόρυβο, η τυπική τιμή του είναι 1 mV. Τέλος οι αισθητήρες των σύγχρονων AFM έχουν ευαισθησία στον κάθετο άξονα της τάξεως του κλάσματος του Å.

Ανάλυση στο X και Y άξονα: Η μέγιστη δυνατή ανάλυση καθορίζεται από τη γεωμετρία της ακίδας. Όταν απεικονίζουμε εξαιρετικά επίπεδες επιφάνειες, η ακρίβεια στις μετρήσεις καθορίζεται από τη διάμετρο των ατόμων στην άκρη της ακίδας. Συνεπώς, η μακροσκοπική γεωμετρία της ακίδας δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις μετρήσεις. Όταν όμως προσπαθούμε να απεικονίσουμε επιφάνειες με έντονο ανάγλυφο, η γεωμετρία της ακίδας είναι καθοριστική. Όταν γίνεται αναφορά στη γεωμετρία της ακίδας, εννοείται ο λόγος L/W , όπου L το ύψος της ακίδας και W το πλάτος της. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει το φάρδος της μύτης της ακίδας d .

Εκτός της γεωμετρίας της ακίδας, σημαντικό ρόλο παίζει και η φθορά που αυτή έχει υποστεί με την πάροδο του χρόνου. Ακόμα, καταλυτική είναι και η ταχύτητα της σάρωσης. Πράγματι, αν η ταχύτητα είναι μεγάλη, η ακίδα ίσως δεν προλαβαίνει να ακολουθήσει τις μεταβολές στο ανάγλυφο.

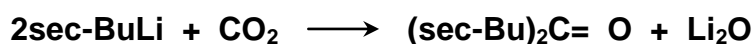
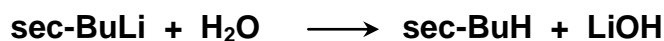
Γενικά η tapping mode είναι μια αξιόπιστη μέθοδος για τη λήψη εικόνων σε μοριακό επίπεδο. Είναι όμως μια μέθοδος η οποία είναι ακόμα νέα και αναπτυσσόμενη και υπάρχουν ακόμα προβλήματα τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν σφάλματα στις εικόνες που λαμβάνονται. Ένα βασικό πρόβλημα είναι ότι ακόμα και η μέθοδος ελαφρού χτυπήματος είναι μια μέθοδος επαφής. Μαλακά ή ευαίσθητα δείγματα μπορούν να παραμορφωθούν ή και να καταστραφούν από την ακίδα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

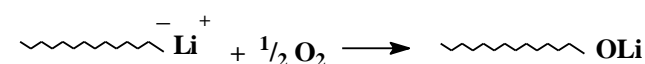
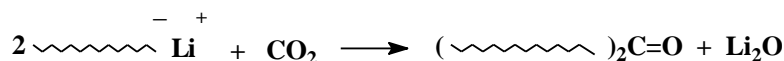
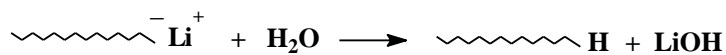
ΣΥΝΘΕΣΗ

4.1 Γραμμή Υψηλού Κενού

Για την επίτευξη των αυστηρά καθορισμένων συνθηκών που απαιτούνται για τη σύνθεση των πολυμερών της συγκεκριμένης εργασίας με ανιοντικό πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε γραμμή υψηλού κενού, κατάλληλη τεχνική που ονομάζεται τεχνική υψηλού κενού και οι γνωστές τεχνικές καθαρισμού αντιδραστηρίων³¹⁰. Με την τεχνική του καθαρισμού αντιδραστηρίων επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το σύστημα ανεπιθύμητων ουσιών, όπως είναι κάποιες δραστικές προσμίξεις που περιέχονται στα αντιδραστήρια, όπως αλκοόλες, οξέα. Σκοπός της τεχνικής του υψηλού κενού είναι ο αποκλεισμός από το σύστημα ανεπιθύμητων προσμίξεων, όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με τον απαραίτητο και τα ζωντανά μακρο-ανιόντα.



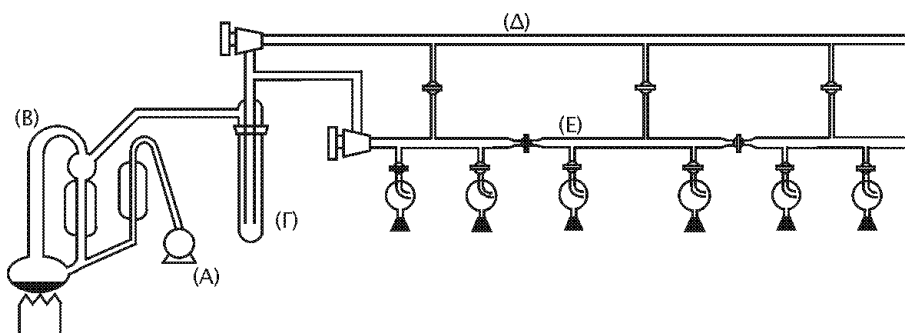
Ανεπιθύμητες αντιδράσεις του απαραίτητου *s*-BuLi με υδρατμούς, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα που περιέχει ο ατμοσφαιρικός αέρας.



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

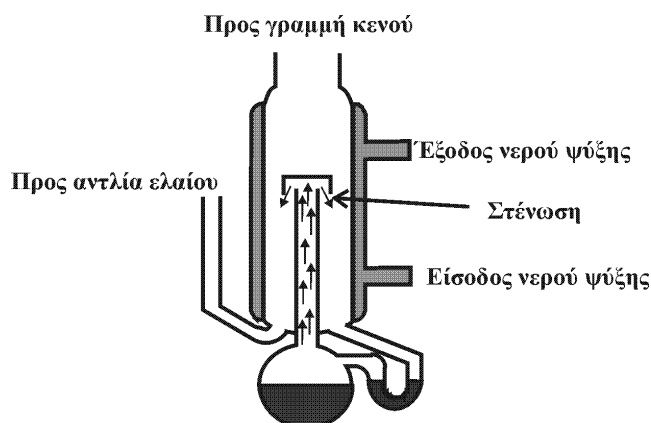
Σχήμα 4.1: Ανεπιθύμητες αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού

Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων σύνθεσης πολυμερών και έγιναν με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού, σχηματική αναπαράσταση της οποίας φαίνεται στην εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex) (Δ), στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflon HP 10mm, 10^{-8} mmHg) (E), μία αντλία ελαίου (A) και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου (B) η οποία φαίνεται στην εικόνα 4.2.



Εικόνα 4.2: Σχεδιάγραμμα αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.

Η αντλία ελαίου (A) δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10^{-2} - 10^{-3} mmHg το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα

μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους και κατά επέκταση ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli. Η διατύπωση της αρχής αυτής είναι η εξής: όταν ένα ασυμπίεστο ρευστό ρέει κατά μήκος ενός σωλήνα ροής που δεν έχει σταθερή διατομή η ταχύτητά του πρέπει να αλλάζει. Όταν ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού επιταχύνεται, θα πρέπει να κινείται από μία περιοχή υψηλής πίεσης προς άλλη χαμηλής πίεσης για να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Όταν η διατομή του σωλήνα ροής μεταβάλλεται θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και αν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι, κατά τη δίοδο των μορίων του υδραργύρου μέσα από τη στένωση προκαλείται αύξηση της ταχύτητάς τους και λόγω της μείωσης της πίεσης που αυτό προκαλεί, δημιουργείται διαφορά πίεσης (υποπίεση) στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι δημιουργείται ένα κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg, ίσο με την τάση των ατμών του υδραργύρου.

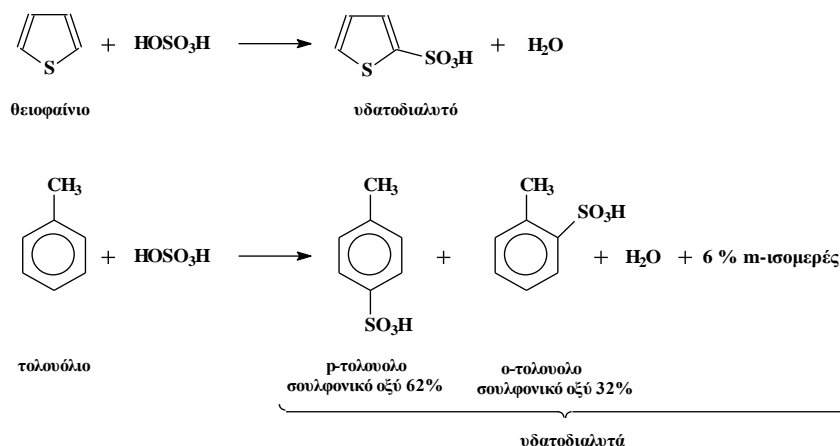
Για την προστασία της αντλίας διαχύσεως και ελαίου από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Με τις στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταση των διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, κλπ.) στις συγκεκριμένες συσκευές. Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερα μέτρα ασφαλείας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.2 Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων

Καθαρισμός βενζολίου

Το βενζόλιο (σ.ζ. 80 °C) αφήνεται τουλάχιστον μια εβδομάδα υπό ανάδευση με πυκνό H₂SO₄ για την απομάκρυνση ακόρεστων ενώσεων, όπως είναι το πολικό θειοφαίνιο (σ.ζ. 84 °C) και το τολουόλιο, τα οποία περιέχονται σαν παραπροϊόντα στο εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο (~0,5% θειοφαίνιο). Η απομάκρυνσή τους είναι απαραίτητη διότι επηρεάζουν τον ανιοντικό πολυμερισμό μειώνοντας την επιθυμητή 1,4 μικροδομή των πολυδιενίων. Η απομάκρυνση του θειοφαινίου και του τολουολίου γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 4.2.

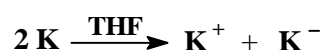
Στη συνέχεια το βενζόλιο μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο σε λεπτό διαμερισμό υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂), όπου αφήνεται υπό ανάδευση για μια ημέρα, για την απομάκρυνση ιχνών νερού και υγρασίας. Ακολούθως η φιάλη συνδέεται με τη γραμμή κενού, απασερώνεται, και το βενζόλιο μεταφέρεται με απόσταξη σε άλλη φιάλη που περιέχει n-BuLi, όπου αφήνεται υπό ανάδευση για ακόμη ημέρα, ώστε να αντιδράσουν και τα τελευταία ίχνη δραστικών προσμίξεων. Τέλος, το βενζόλιο, αφού απασερωθεί, αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει πολυστυρυλολίθιο και παραμένει πάντα επάνω στη γραμμή κενού. Το ανιόν του πολυστυρυλολιθίου έχει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα, η διατήρηση του οποίου μετά την προσθήκη του βενζολίου δείχνει ότι στο διαλύτη δεν υπάρχουν προσμίξεις που μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα των μακροανιόντων. Το βενζόλιο θεωρείται καθαρό για όσο διάστημα το παραπάνω διάλυμα παραμένει χρωματισμένο. Από τον κύλινδρο αποστάζεται, όποτε χρειαστεί, ένας ορισμένος όγκος βενζολίου στη συσκευή πολυμερισμού.



Σχήμα 4.2: Απομάκρυνση του θειοφαίνιου και του τολουολίου από το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο με αντίδρασή του με πυκνό H_2SO_4 .

Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου

Το τετραϋδροφουράνιο (THF), αφήνεται υπό επαναρροή παρουσία μεταλλικού νατρίου, για τρεις ώρες και μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο σε λεπτό διαμερισμό υδρίδιο του ασβεστίου. Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και μεταφέρεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3 : 1, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του τετραϋδροφουρανίου. Όπως είναι γνωστό, το K επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό κυανό χρώμα. Προτάθηκε ότι το χρώμα αυτό προέρχεται από σύμπλοκα του διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, αφού πιστεύεται¹⁶⁶ ότι γίνεται μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια), σύμφωνα με την αντίδραση:



Καθαρισμός τολουολίου

Το τολουόλιο αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα σε φιάλη που περιέχει λεπτότατα διαμερισμένο CaH_2 για την απομάκρυνση ιχνών νερού και υγρασίας. Κατόπιν η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε μία άλλη φιάλη που περιέχει $n\text{-BuLi}$, όπου αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα, ώστε να αντιδράσουν και τα τελευταία ίχνη προσμίξεων με αυτό.

Καθαρισμός εξανίου

Το εξάνιο αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ σε σφαιρική φιάλη παρουσία ποσότητας λεπτά διαμερισμένου υδριδίου του ασβεστίου και την επόμενη ημέρα απαερώνεται στη γραμμή κενού και αποστάζεται σε δεύτερη σφαιρική που περιέχει ποσότητα $n\text{-BuLi}$. Απαερώνεται ξανά και αφήνεται τουλάχιστον για τρεις ώρες υπό ανάδευση, ώστε να αντιδράσουν με το κανονικό βουτυλολίθιο όλες οι ακαθαρσίες που περιέχονται στον διαλύτη. Η διατήρηση του κίτρινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του εξανίου. Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στη σύνθεση του απαραίτητη sec-BuLi .

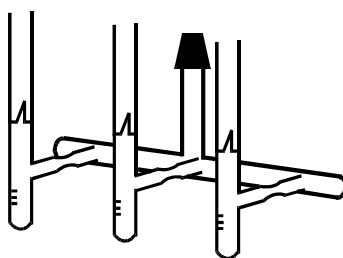
Καθαρισμός μεθανόλης

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης του πολυμερισμού. Τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη και στη συνέχεια στη γραμμή κενού. Αφού απαερωθεί 3 φορές, αποστάζεται υπό κενό σε αμπούλες. Η απαέρωση γίνεται για να αποφευχθεί, κατά τη διάρκεια του σταδίου τερματισμού, η αντίδραση του μακροανιόντος με CO_2 και O_2 που διπλασιάζουν το μοριακό βάρος του μακροανιόντος.

Καθαρισμός στυρενίου

Το στυρένιο (σ.ζ $145\text{ }^\circ\text{C}$) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου CaH_2 και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ σε επτάνιο, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλύτης. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για μια νύχτα, σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Ακολούθως αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Εικόνα 4.3) και φυλάσσεται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ για περίπου έξι μήνες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει κίνδυνος πολυμερισμού ύστερα από παρατεταμένη παραμονή του σε αυτή τη θερμοκρασία, $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$, αν και αργό, μπορεί να αποτελέσει απαρχηγή για τον ανιοντικό πολυμερισμό του στυρενίου. Επιπλέον, για τον καθαρισμό του στυρενίου δε χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις, όπως στις περιπτώσεις των διενίων και του αιθυλενοξειδίου, γιατί αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα και παράλληλα η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη και υπάρχει κίνδυνος έκρηξης.

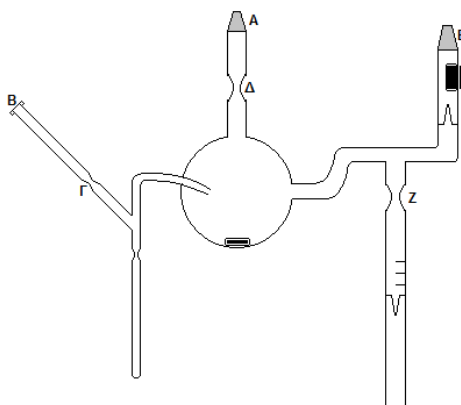


Εικόνα 4.3: Βαθμονομημένες “αμπούλες” για τον καθαρισμό μονομερών.

Καθαρισμός 1,1 Διφαινυλοαιθυλενίου (DPE)

Για τον καθαρισμό του διφαινυλοαιθυλενίου χρησιμοποιείται συσκευή ανάλογη με αυτή που απεικονίζεται στην εικόνα 4.4.

Στη συσκευή προστίθεται ποσότητα DPE και προσαρμόζεται στη γραμμή κενού από το σημείο A. Με υγρό άζωτο πλένεται εσωτερικά η σθένωση (σημείο Δ) και αποστάζεται στην παγίδα της γραμμής κενού το εξάνιο που περιέχει το DPE. Μέσω του ελαστικού πώματος (σημείο B) και με τη βοήθεια σύριγγας προστίθεται $n\text{-BuLi}$ ($\sim 1,5\text{ mL}$) και το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Γ. Ακολουθεί σύντηξη στο σημείο Δ και τότε πραγματοποιείται στάγδην προσθήκη διαλύματος κανονικού βουτυλολιθίου σε εξάνιο στη σφαιρική φιάλη υπό συνεχή ανάδευση μέχρις ότου το διάλυμα αποκτήσει μόνιμο έντονο κόκκινο χρώμα.



Εικόνα 4.4: Συσκευή καθαρισμού του 1,1 διφαινυλοαιθυλενίου

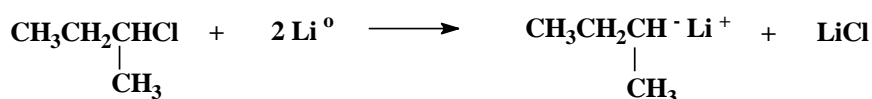
Η συσκευή επανατοποθετείται στη γραμμή κενού από το σημείο E, θραύεται ο υάλινος υμένας και το εξάνιο απομακρύνεται στη γραμμή κενού. Με τη βοήθεια ελαιόλουτρου η φιάλη θερμαίνεται στους 85 °C και το DPE αποστάζεται στην αμπούλα της συσκευής. Η αμπούλα απομακρύνεται από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο Z και φυλάσσεται στους -20 °C μέχρι να προσαρμοστεί στη συσκευή αραίωσης.

4.3 Σύνθεση αντιδραστηρίων

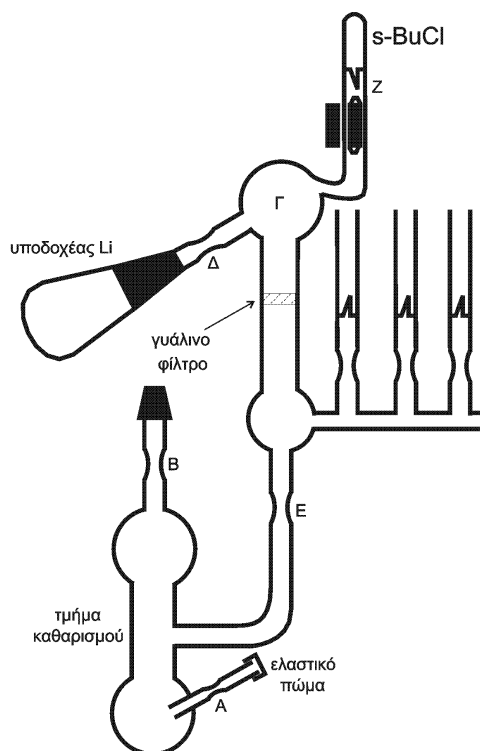
Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*sec*-BuLi)

Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής για την διάνοιξη των διπλών δεσμών του πρόδρομου απαχητή. Η ένωση αυτή αντιδρά με το O₂, το CO₂, ενώσεις με πρωτικά υδρογόνα και διπλούς δεσμούς, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα ευπαθή. Επίσης, προκειμένου να έχουμε έλεγχο των μοριακών βαρών των συντιθέμενων πολυμερών, θα πρέπει να είναι επακριβώς γνωστή η συγκέντρωση του διαλύματος του *s*-BuLi που θα χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής του πολυμερισμού. Συνεπώς η διαδικασία που ακολουθείται είναι σύνθεση του απαρχητή, αραίωση του κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, προσδιορισμός του ακριβούς τίτλου και φύλαξη του σε γυάλινες αμπούλες υπό κενό, σε χαμηλή θερμοκρασία και για μικρό χρονικό διάστημα.

Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο παρασκευάζεται από το αντίστοιχο δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο (s-BuCl) με περίσσεια μεταλλικού λιθίου υπό κενό, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

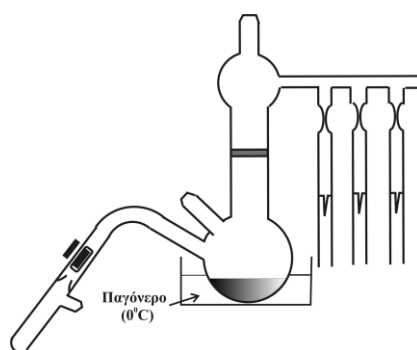


Η συσκευή για τη σύνθεση του απαραίτητη φαίνεται στην εικόνα 4.5. Το μεταλλικό λίθιο με τη μορφή αιωρήματος σε εξάνιο (περιέχει επίσης 2% Na) εισάγεται στη συσκευή από τον υποδοχέα λιθίου. Στη συνέχεια η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και εισάγεται από το ελαστικό πώμα με σύριγγα n-BuLi. Με σύντηξη στο σημείο A απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και αποσπάζεται μέσω της γραμμής εξάνιο. Η συσκευή απαερώνεται εκ νέου και με σύντηξη στο σημείο B απομακρύνεται από τη γραμμή κενού. Το λίθιο μεταφέρεται από το εσμύρισμα στη φιάλη και το εσμύρισμα απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Δ. Στη συνέχεια όλη η συσκευή πλένεται με το διάλυμα του n-BuLi μέχρι να απομακρυνθεί οποιαδήποτε πρόσμιξη. Κατόπιν ξεπλένεται με επανειλημμένη απόσταξη του διαλύτη στο κύριο μέρος της συσκευής, οπότε και λαμβάνει χώρα η συγκέντρωση όλου του n-BuLi που δεν αντέδρασε με τις προσμίξεις στο τμήμα καθαρισμού της συσκευής (purge section). Μετά γίνεται απόσταξη του εξανίου στο κύριο μέρος της συσκευής (φιάλη Γ) και το τμήμα καθαρισμού με το n-BuLi απομακρύνεται με σύντηξη στο E.



Εικόνα 4.5 Συσκευή παρασκευής s-BuLi.

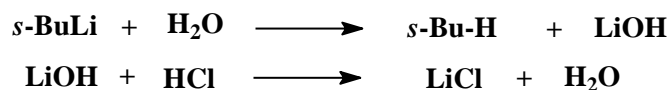
Το αιώρημα του λιθίου ψύχεται στους 0°C και ανοίγεται η αμπούλα του s-BuCl με θραύση του κατάλληλου γυάλινου υμένα όπως φαίνεται στην εικόνα 4.6. Το χλωρίδιο αποστάζεται αργά μέσα στο μίγμα λιθίου-εξανίου, το οποίο είναι υπό συνεχή ανάδευση και αφήνεται να αντιδράσει στους 0°C για μία νύχτα. Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται μέσω του γυάλινου φίλτρου και το διαυγές διάλυμα μοιράζεται σε αμπούλες.



Εικόνα 4.6: Τελική συσκευή παρασκευής του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (s-BuLi)

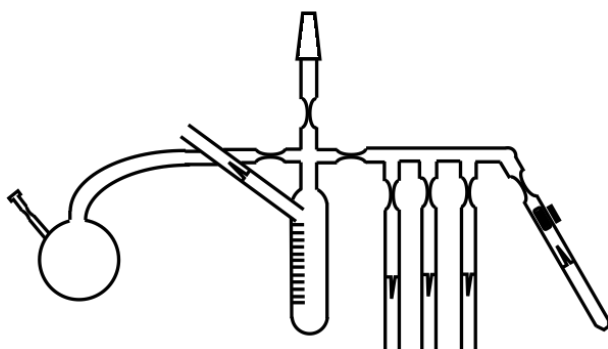
Η απόδοση της αντίδρασης είναι περίπου 70%. Η συγκέντρωση (τίτλος) του διαλύματος προσδιορίζεται με εξουδετέρωση των δεσμών C-Li με H_2O και

ογκομέτρηση του παραγόμενου LiOH με πρότυπο διάλυμα HCl σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η μέθοδος αυτή δίνει μια προσεγγιστική τιμή του τίτλου του διαλύματος του s-BuLi, διότι με αυτό το τρόπο βρίσκεται ο συνολικός τίτλος ως προς λίθιο. Ενδέχεται όμως το λίθιο να βρίσκεται στο διάλυμα με άλλη μορφή (π.χ. BuOLi) που δεν αποτελεί απαρχητή πολυμερισμού και αυτό δε μπορεί να διαχωριστεί με τον παραπάνω τρόπο. Γι' αυτό λοιπόν η εύρεση του ακριβή τίτλου γίνεται με ανιοντικό πολυμερισμό κάποιου μονομερούς (συνήθως στυρενίου), όπως θα περιγραφεί παρακάτω.

Το πυκνό διάλυμα του s-BuLi που παράχθηκε με την παραπάνω μέθοδο, αραιώνεται με εξάνιο μέσα σε συσκευή όμοια με αυτή που φαίνεται στην εικόνα 4.7 και διαχωρίζεται σε αμπούλες.



Εικόνα 4.7: Συσκευή αραιώσης απαρχητή

Το αραιωμένο αυτό διάλυμα είναι ο τελικός απαρχητής του πολυμερισμού και ο ακριβής τίτλος του προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως χρησιμοποιείται στυρένιο). Επειδή η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του παραγόμενου πολυστυρενίου και γνωρίζοντας την ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό, υπολογίζονται τα mol του απαρχητή με βάση τη σχέση :

$$\overline{M}_n = \frac{\text{g μονομερούς}}{\text{mol απαρχητή}}$$

Με αναγωγή υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος του αραιωμένου πλέον απαρχητή (s-BuLi) με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Σύνθεση διφαινυλαιθυλενο-κυκλοβουτενίου (DPE-CB)

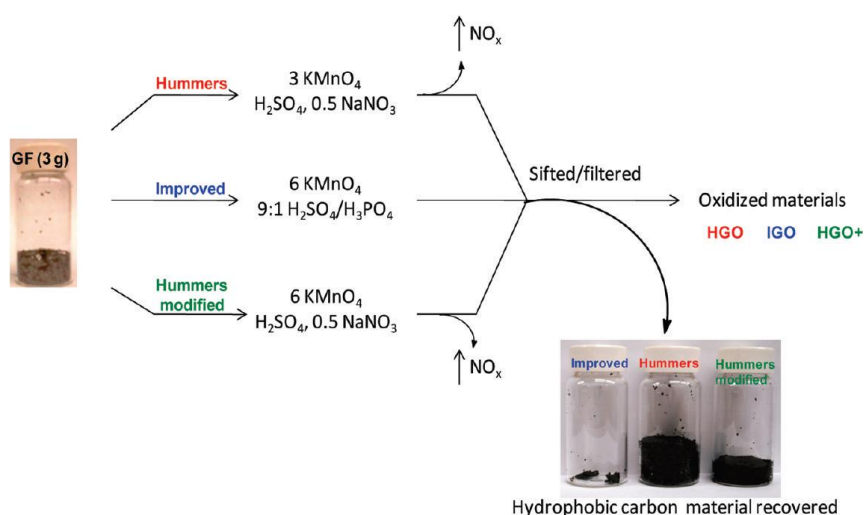
Αρχικά παρασκευάστηκε ένα αντιδραστήριο Grignard από 4-βρωμοβένζο-κυκλοβουτένιο και αυτό αντέδρασε με ακετοφαινόνη^[216]. Κατά συνέπεια, μία απαιτούμενη ποσότητα ακετοφαινόνης (25.2 g, 210 mmol) σε 50 mL ξηρού THF προστέθηκε στάγδην στο αντιδραστήριο Grignard στους 0°C και το μίγμα της αντίδρασης θερμάνθηκε υπό κάθετο ψυκτήρα για 15 λεπτά. Το μίγμα της αντίδρασης χύθηκε εντός 150 γραμμαρίων πάγου, οξινίστηκε σε pH=4, και επανήλθε σε ουδέτερο pH με κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃. Το σκούρο κίτρινο-πράσινο υπόλειμμα διαλύθηκε σε οξικό ανυδρίτη (150 ml) και προστέθηκε πυκνό H₂SO₄ (2 σταγόνες). Το μίγμα θερμάνθηκε υπό αναρροή (100 ° C, για 2 ½ ώρες). Μετά από την ψύξη του, το κίτρινο-πράσινο προϊόν συλλέχθηκε και καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης με ένα μίγμα διαλυτών από εξάνιο-τολουόλιο ως μέσον έκλουσης. 1,1' φαινυλβένζο-κυκλοβουτένο αιθυλένιο (DPE-CB) ελήφθη με απόδοση 60%.

Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

Χρησιμοποιήθηκε μία βελτιωμένη μέθοδος για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου (GO). Η Μέθοδος Hummers (KMnO₄, NaNO₃, H₂SO₄) είναι η πιο κοινή μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου. Όμως, διαπιστώθηκε ότι ο αποκλεισμός του NaNO₃, αυξάνοντας την ποσότητα των KMnO₄, η εκτέλεση της αντίδρασης H₂SO₄/H₃PO₄ σε αναλογία 9:1 βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας οξειδωσης (Εικόνα 4.8)^[217]. Αυτή η βελτιωμένη μέθοδος παρέχει μεγαλύτερη ποσότητα του υδρόφιλου οξειδωμένου γραφενίου σε σύγκριση με τη «μέθοδο Hummers» αλλά και πιο οξειδωμένο υλικό. Σε αντίθεση με τη μέθοδο Hummers, αυτή η νέα μέθοδος δεν παράγει τοξικά αέρια και η θερμοκρασία ελέγχεται εύκολα. Αυτή η βελτιωμένη σύνθεση GO μπορεί να είναι σημαντική

για μεγάλης κλίμακας παραγωγή GO. Για λόγους σαφήνειας, IGO και HGO λέγονται τα GO που παράγονται από την βελτιωμένη μέθοδο και την μέθοδο Hummers αντίστοιχα.

Για την παραγωγή του GO προστέθηκε μίγμα 9:1 H_2SO_4/H_3PO_4 360:40 ml σε μίγμα από νιφάδες γραφίτη 3,0664g και 18,06g $KMnO_4$ και παράγεται μια ελαφρά εξώθερμη αντίδραση στους 35-40 °C. Γι αυτό το λόγο έγινε εφαρμογή ψυκτήρα στη φιάλη αντίδρασης. Ακολουθήθηκε θέρμανση στους 50 °C για 12h και μετά το μίγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, χύθηκε πάνω σε πάγο (400ml) με 3ml H_2O_2 (30%). Για την παραλαβή του προϊόντος, το μίγμα φυγοκεντρήθηκε. Ακολούθησε έκπλυση του IGO διαδοχικά με 200ml H_2O , 200ml HCl 30% και δύο φορές με 200ml CH_3CH_2OH .



Εικόνα 4.8: Διαδικασίες που ακολουθούνται ξεκινώντας με νιφάδες γραφίτη (GF). Υπό-οξειδωμένα υδρόφοβα υλικά άνθρακα ανακτώνται κατά τον καθαρισμό του IGO, HGO και HGO. Η αυξημένη αποδοτικότητα της μεθόδου IGO ενδείκνυται από το πολύ μικρό ποσό υπό οξειδωμένου υλικό που παράγεται.

Σύνθεση 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου

Η αντίδραση βρωμίωσης πραγματοποιείται απουσία φωτός, σε θερμοκρασία δωματίου, μείγμα διαλυτών διμέθυλοφορμαμίδιου και χλωροφορμίου, υπό ανάδευση, σε αδρανή ατμόσφαιρα για 20-22 h.

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL η οποία έχει υποστεί ξήρανση προστίθεται την επιθυμητή ποσότητα 3-εξυλοθειοφαινίου (4.38 g, 2.7810^{-2} mol) και χλωροφορμίου (25 mL) και προσαρμόζεται στη γραμμή αργού όπου αφήνεται υπό ανάδευση για 5 λεπτά. Στη φιάλη προσαρμόζεται σταγονομετρική συσκευή με στρόφιγγα όπου περιέχει N-βρωμοσουκινιμίδιο (10.394 g, 0.058 mol) διαλυμένο σε διμέθυλοφορμαμίδιο (25 mL) το οποίο προστίθεται στάγδην στη σφαιρική. Η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 20-22 ώρες, απουσία φωτός. Στο μείγμα της αντίδρασης προστίθεται θειοθειικό νάτριο (1M) προς απενεργοποίηση του βρωμίου που δεν έχει αντιδράσει. Ακολουθούν τρεις εκχυλίσεις με χλωροφόρμιο, η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται με $MgSO_4$ και ο διαλύτης απομακρύνεται με τη βοήθεια ενός περιστροφικού συμπυκνωτή

Το κατάλοιπό (υποκίτρινο έλαιο) καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης (Εικόνα 4.9) silica gel χρησιμοποιώντας εξάνιο ως διαλύτη έκλουσης ενώ ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιείται χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) ώστε να είναι ελεγχόμενη η απομόνωση μόνο του 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου (DBHT). Το τελικό προϊόν που λαμβάνεται είναι 8,5 g.



Εικόνα 4.9: Στήλη καθαρισμού του μονομερούς από τα παραπροϊόντα της βρωμίωσης

Σύνθεση συμπλόκων Kumada

Όλες οι διεργασίες πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες κενού ή υπό ατμόσφαιρα αργού ή αζώτου σε glovebox.

Σύνθεση διαιθυλοδιπυρίδινο νικελίου

Σε φιάλη Schlenk εισήχθησαν 2g ακέτυλοακετονάτονικελίου, 3g 2,2' διπυριδίνης και 25ml διαιθυλαιθέρα. Σε σταγονομετρικό κύλινδρο προστέθηκαν 14,4ml αιθοξειδίου του διαιθυλαλουμινίου διαλυμένου σε τολουόλιο. Μετά από συμπύκνωση του διαλύματος αυτού έως τα 4ml, εφαρμόζουμε τον κύλινδρο στη Schlenk και το αιθοξείδιο του διαιθυλαλουμινίου ρίχνεται στάγδην στο μίγμα της Schlenk υπό ανάδευση και σε θερμοκρασία -25°C (μίγμα αιθανόλης-αιθυλενογλυκόλης). Μετά την προσθήκη η ανάδευση συνεχίστηκε έως την πλήρη διάλυση των αντιδραστηρίων στους -20°C . Έπειτα, αφέθηκε χωρίς ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου όλη τη νύχτα και την επόμενη μέρα έγινε διήθηση υπό αδρανείς συνθήκες παράγοντας σκούρο πράσινο προϊόν. Η αντίδραση είναι η εξής^[218]:



Σύνθεση Ph-Ni(dppp)-Br

Βρωμοβενζόλιο (100mg) προστέθηκε σε διάλυμα διαιθυλοδιπυρίδινο νικελίου (10mg) σε 5ml ξηρού THF σε θερμοκρασία δωματίου υπό ανάδευση έως εξαφανιστεί το σκούρο πράσινο χρώμα του διαλύματος. Έπειτα προστέθηκε ξηρό εξάνιο στο διάλυμα, και το προϊόν λήφθηκε με διήθηση και έγινε έκπλυση με εξάνιο. Μετά από ξήρανση το προκύπτον προϊόν ήταν σκούρο κόκκινο^[175]. Ph-Ni(bipy)-Br διαλύθηκε σε 10ml THF και διάλυμα διφαινυλοπροπανο-φωσφίνης προστέθηκε σε αυτό υπό ανάδευση. Το διάλυμα έμεινε over night υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και την επόμενη μέρα 30ml διαιθυλαιθέρα προστέθηκε στο μίγμα και αυτό ψύχθηκε στους -20°C . Το προϊόν λήφθηκε με διήθηση και έγινε έκπλυση με εξάνιο.

Σύνθεση $Ni(IPr)(acac)_2$

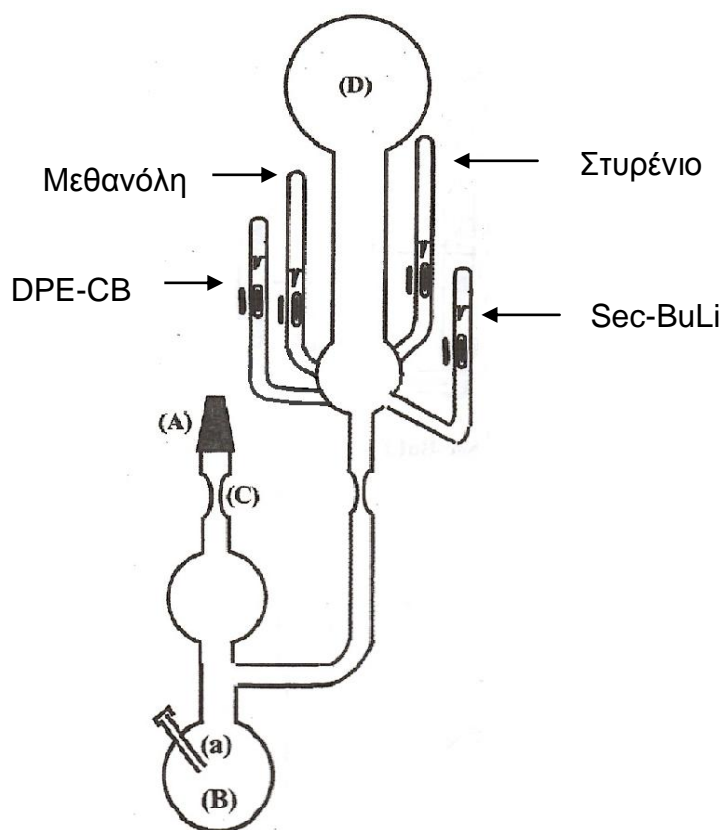
Bis(2,6-δισοπροπυλοφαινυλο)ιμιδαζολοχλωρίδιο (470mg), NaO^tBu (115mg) και THF (15ml) εισήχθησαν σε Schlenk των 50ml και αναδεύθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά και ακολουθήθηκε προσθήκη διαλύματος $Ni(acac)_2$ (260mg) σε THF (5ml). Μετά από ανάδευση 2 ωρών, το προκύπτον προϊόν διηθήθηκε και συμπυκνώθηκε. Εκπλύθηκε με εξάνιο και μετά από ξήρανση προέκυψε ένα ανοιχτόχρωμο πράσινο στερεό (510mg, 80% απόδοση).

4.4 Πολυμερισμοί PS και P3HT

4.4.1 Πολυμερισμός PS-DPE-CB

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 4.10. Η συσκευή αποτελείται από το κύριο μέρος, στο οποίο λαμβάνει χώρα η σύνθεση (D), και από το τμήμα καθαρισμού (B). Οι αμπούλες που περιέχουν τα απαιτούμενα αντιδραστήρια βρίσκονται στο κύριο μέρος της συσκευής. Η συσκευή πολυμερισμού προσαρμόζεται στη γραμμή κενού με τη βοήθεια του εσφυρίσματος (A), ελέγχεται για την ύπαρξη οπών και απαερώνεται για περισσότερο από μια ώρα. Κατά τη διάρκεια της απαέρωσης και με τη βοήθεια φλόγας απομακρύνεται η υγρασία που υπάρχει στο εσωτερικό των τοιχωμάτων της συσκευής. Έπειτα, 2-3ml διαλύματος $n-BuLi$ σε εξάνιο εισάγεται με ένεση στο τμήμα καθαρισμού μέσω septum (a). Μετά την απομάκρυνση του σωλήνα αυτού η συσκευή απαερώνεται ξανά για την απομάκρυνση του εξανίου. Στη συνέχεια, αποστάζεται μέσω της γραμμής στο τμήμα καθαρισμού ποσότητα βενζολίου τέτοια ώστε το τελικό διάλυμα πολυμερισμού να είναι από 20% έως 80%. Η συσκευή απαερώνεται εκ νέου και απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στο σημείο (C). Μόλις υγροποιηθεί ο διαλύτης, τα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής πλένονται με το διάλυμα του $sec-BuLi$, έτσι ώστε όλες οι δραστικές προσμίξεις, που είναι πιθανό να υπάρχουν και να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα που βρίσκονται

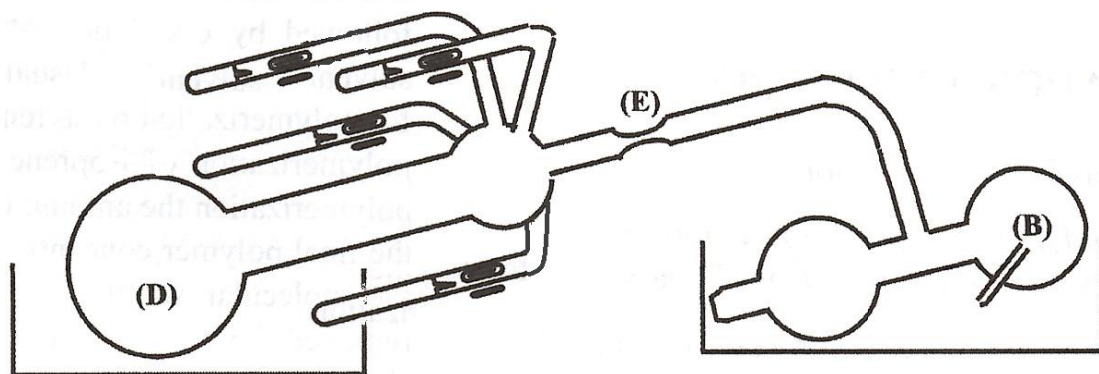
σταθεροποιημένα στην επιφάνεια, να αντιδράσουν με το *sec*-BuLi. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τρεις φορές.



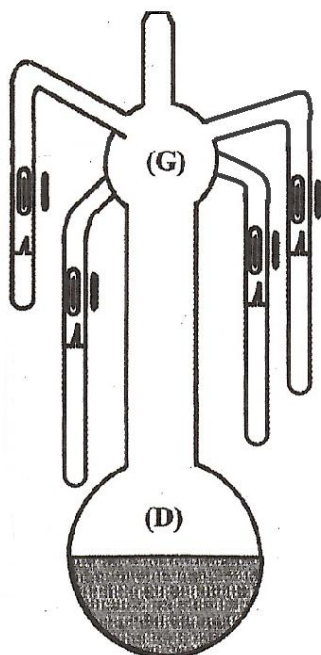
Εικόνα 4.10: Τυπική συσκευή ανιοντικού πολυμερισμού

Μόλις καθαριστεί καλά η συσκευή, το διάλυμα μεταφέρεται πίσω στο τμήμα καθαρισμού και ακολουθεί απόσταση από το τμήμα καθαρισμού στο κύριο μέρος της συσκευής. Αυτό γίνεται τοποθετώντας τη φιάλη του κυρίου μέρους της συσκευής μέσα λουτρό νερού – πάγου και τη φιάλη του τμήματος καθαρισμού σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας δωματίου (Εικόνα 4.11). Μετά την απόσταση της επιθυμητής ποσότητας διαλύτη στο κύριο μέρος της συσκευής, το τμήμα καθαρισμού, το οποίο περιέχει όλη τη ποσότητα του *s*-BuLi και τις προσμίξεις, απομακρύνεται από το υπόλοιπο της συσκευής με σύντηξη του στενώματος (E). Το τμήμα πολυμερισμού που απομένει φαίνεται στην εικόνα 4.12.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του γυάλινου μαγνήτη θραύεται αρχικά, ο γυάλινος υμένας της αμπούλας του μονομερούς και αναμιγνύεται στη φιάλη του πολυμερισμού με το διαλύτη και στη συνέχεια η αμπούλα του απαρχητή. Ο πολυμερισμός του μονομερούς αφήνεται να λάβει χώρα 24 h. Μετά το πέρας των 24h, μια μικρή ποσότητα πολυμερούς συλλέγεται σε δειγματολήπτη και τερματίζεται με μεθανόλη για χαρακτηρισμό του πολυμερούς πριν την προσθήκη DPE-CB. Μετά, θραύεται η αμπούλα που περιέχει διάλυμα DPE-CB (σε περίσσεια σε σχέση με τα ενεργά κέντρα) το οποίο αφήνεται να αντιδράσει για 2 h. Τέλος, θραύεται η αμπούλα της μεθανόλης για τερματισμό του πολυμερούς. Ακολουθεί καταβύθιση σε παγωμένη MeOH, διήθηση και ξήρανση στον κλίβανο κενού.



Εικόνα 4.11: Ήπια απόσταση βενζολίου



Εικόνα 4.12: Τμήμα πολυμερισμού

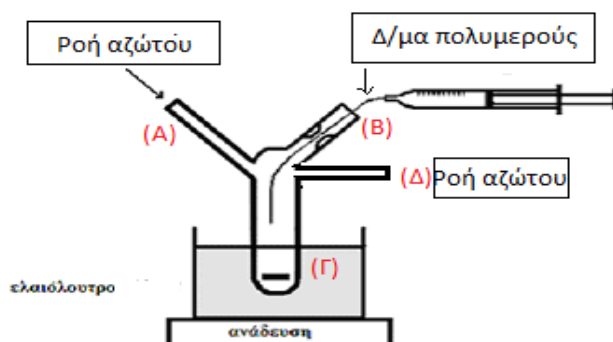
4.4.2 Πολυμερισμός πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου)

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 50 mL απαλλαγμένη από υγρασία προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου (200 mg, 0.62 mmol) και THF (5 mL) και αφήνεται υπό ανάδευση και ροή αργού (Ar) για 15 λεπτά. Στη συνέχεια, διάλυμα 1M του τριτοταγούς βουτυλομαγνησίου χλωριδίου (0.62 mL, 0,62 mmol) προστίθεται και αφήνεται να αντιδράσει 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα, και προστίθενται καταλυτική ποσότητα $\text{PhNi}(\text{dppp})\text{Br}^{[175]}$ ή $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$ στο μείγμα της αντίδρασης (Σχήμα 3.19). Μετά από 10 λεπτά η αντίδραση τερματίζεται με λίγες σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέως. Το προϊόν της αντίδρασης καθαρίζεται με διαδοχικές εκχυλίσεις στη συσκευή Soxhlet χρησιμοποιώντας μεθανόλη, εξάνιο και χλωροφόρμιο για διαλύτες. Το διάλυμα πολυμερούς-χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στη γραμμή κενού και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανολή. Τελικώς, διηθείται και ξεραίνεται στο κλίβανο κενού και λαμβάνονται 40 mg P3HT (απόδοση 20%).

4.5 Εμβολιασμός πολυμερούς σε νανοσωλήνες άνθρακα

Για την παρασκευή των διαλυμάτων των πολυμερών, διαλύθηκαν περίπου 500 mg του κάθε πολυμερούς σε 10ml διβενζυλαιθέρα. Για να διευκολυνθεί η διάλυση κάποιων πολυμερών χρησιμοποιήθηκε υδρόλουτρο, ώστε να σπάσουν τυχόν συσσωματώματα.

Έπειτα, για την εκτέλεση της κυκλοπροσθήκης, χρησιμοποιήθηκε η συσκευή που φαίνεται στην εικόνα 4.13. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (20mg) εισήχθησαν από το σωλήνα (Α) στο σημείο (Γ). Στη συνέχεια, εισήχθει διβενζυλαιθέρας στη συσκευή απ' το ίδιο σημείο. Για την διασπορά των νανοσωλήνων στο διβενζυλαιθέρα, τοποθετήθηκε η συσκευή στους υπερήχους για περίπου 10'. Μετά, η συσκευή τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο Silicon oil, υπό ροή αζώτου ((Α) είσοδος, (Δ) έξοδος) για αδρανή ατμόσφαιρα και υπό ανάδευση, ώστε το εναιώρημα των νανοϋλικών να φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία (περίπου 210 °C). Όταν το σύστημα φτάσει σε κατάλληλη θερμοκρασία, το διάλυμα του πολυμερούς μεταφέρεται σε μια σύριγγα, η οποία εφαρμόζεται στη συσκευή μέσω ενός ειδικού πώματος (Σημείο (Β)).



Εικόνα 4.13: Διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση κυκλοπροσθήκης

Η ροή του πολυμερούς (10ml/h) ρυθμίζεται μέσω μιας συσκευής στην οποία πάνω τοποθετείται η σύριγγα. Μετά την προσθήκη όλης της ποσότητας του πολυμερούς, το διάλυμα αφηνόταν στο ελαιόλουτρο για 40' ακόμα. Αφότου έφθανε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος γινόταν διήθηση του προϊόντος σε Buchner και έκπλυση με τουλάχιστον 450ml THF. Μετά τη μερική ξήρανση

του προϊόντος υπό αέρα, τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 2h για την πλήρη ξήρανσή του. Τέλος, για τον χαρακτηρισμό τους, τα προϊόντα αναλύθηκαν με τις μεθόδους TGA και IR.

4.6 Μοριακός χαρακτηρισμός

Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών και των κατανομών των μοριακών βαρών (M_w/M_n) σε σχέση με πρότυπα δείγματα πολυστυρενίων (PSS, Γερμανία). Η μονάδα ήταν εξοπλισμένη με ισοακτική αντλία (Knauer K-501), ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV Knauer-K2501), και ανιχνευτή RI (Knauer RI-K2301). Χρησιμοποιήθηκαν στήλες τύπου SDV 5 μm (60 εκατοστά), είτε στήλες Polymer Laboratories 2 x στήλες πηκτώματος μικτή BSDV (30 εκατοστά). Ως κινητή φάση έγινε χρήση THF ή χλωροφόρμιο (CHCl_3) με ταχύτητα ροής 1 mL/min στους 30 ° C. Έγινε χρήση Λογισμικού PSS WinGPC για την λήψη και την ανάλυση των χρωματογραφημάτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η SEC διεξήχθη σε ένα σύστημα SEC-LS το οποίο αποτελούνταν από έναν ανιχνευτή RI (Polymer Laboratories), σκέδαση φωτός 15° και 90° (Ανιχνευτές Precision, $\lambda = 685 \text{ nm}$, 30 M_w), και ανιχνευτές ιξώδους (Viscotec).

Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR)

Ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54 ή σε Bruker AC-400 (400MHz). Τα φάσματα ^1H NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

MALDI-TOFMS

Οι μετρήσεις καταγράφηκαν σε φασματόμετρο μάζας Bruker Autoflex II (Bruker Daltonics, Billerica, MA) εξοπλισμένο με λέιζερ αζώτου που λειτουργεί στα 337 nm, με συχνότητα 25 Hz, και μια τάση επιτάχυνσης 20 kV. Ως μήτρα

χρησιμοποιήθηκε trans-2-[3-(4-τριπ-βουτυλφαινυλ)-2-μεθυλ-2-προπενυλιδενο] μηλονονιτρίλιο (DCTB) (> 99%, Fluka) και ως μέσο για δημιουργία κατιόντος ο τριφθοροξικός άργυρος (AgTFA). Τα διαλύματα DCTB (20 mg/mL), το δείγμα (10 mg/mL) και ο AgTFA (10 mg/mL) παρασκευάστηκαν σε THF και στη συνέχεια αναμίχτηκαν σε αναλογία 10:2:1. Εφαρμόστηκε όγκος 0,5 μ L για ανάλυση, μέσω της μεθόδου ξήρανσης σταγόνας. Τα φάσματα μάζας συνελέγησαν με τη μέθοδο του ανακλαστήρα, και το όργανο βαθμονομήθηκε με πρότυπα πολυστυρενίου.

Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

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

Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Για τις μετρήσεις FTIR χρησιμοποιήθηκε όργανο Bio-Red Win-IR με ανάλυση 2cm^{-1} . Για την παρασκευή των δειγμάτων έγινε χρήση βρωμιούχου καλίου (KBr).

Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)

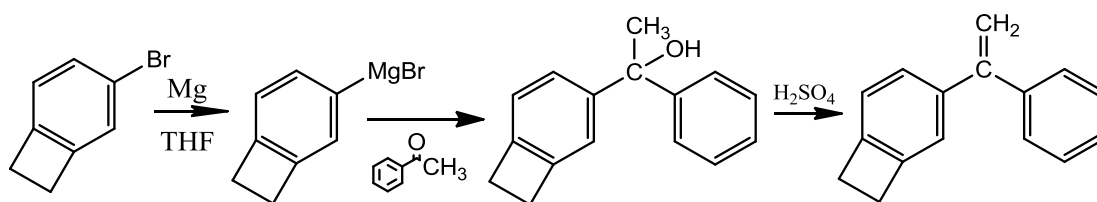
Οι εικόνες AFM αποκτήθηκαν στον ατμοσφαιρικό αέρα, κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο Asylum Research MFP-3D™ σε λειτουργία tapping (χωρίς επαφή). Για την απεικόνιση έγινε χρήση Ανιχνευτών πυριτίου (Olympus) με ακτίνα άκρης 10 nm, σταθερά ελατηρίου 42 N/m και συχνότητα συντονισμού 300 kHz. Ο ρυθμός σάρωσης κυμαινόταν μεταξύ 0,6 και 1 Hz. Οι γραμμές σάρωσης και τα σημεία σάρωσης ποίκιλαν μεταξύ 256 και 512. Η Τυπική προετοιμασία του δείγματος για την απεικόνιση AFM περιλαμβάνει τη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα σε χλωροφόρμιο (σε συγκεντρώσεις 0,5 mg CNTs ή λιγότερο ανά ml διαλύτη), **spin-επίστρωση** σε υποστρώματα πυριτίου και επακόλουθη ξήρανση για 2 ώρες σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι διάμετροι των καθαρών ή των εμβολιασμένων CNTs προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας μετρήσεις ύψους AFM και τμηματική ανάλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

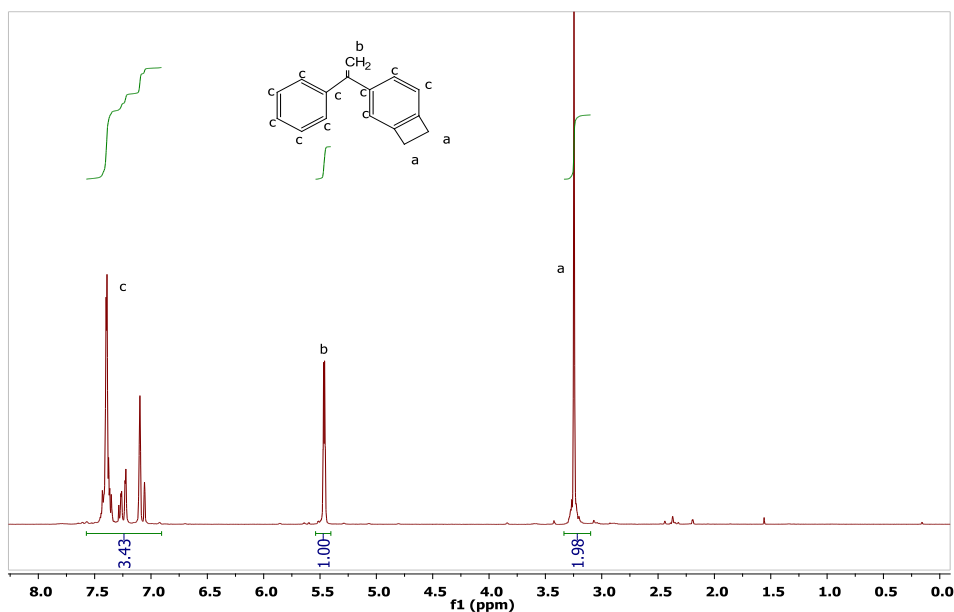
5.1 Πολυμερισμός πολυστυρενίου με τελική ομάδα DPE-CB

Χρησιμοποιώντας σαν αρχική ένωση το 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτάνιο και μέσω μιας αντίδρασης Grignard με ακετοφαινόνη παρασκευάστηκε η οργανική ένωση διφαινυλαιθυλενοκυκλοβουτένιο (DPE-CB) (Σχήμα 5.1). Η ένωση αυτή είναι παραπλήσια του διφαινυλοαιθυλενίου (DPE) που αποτελεί συνήθη απαραίτητη ανιοντικού πολυμερισμού έπειτα από προσθήκη BuLi. Διαθέτει όμως επιπλέον ένα κυκλικό δακτύλιο που επιτρέπει την ομοιοπολική πρόσδεση του σε νανοσωλήνες μέσω αντίδρασης κυκλοπροσθήκης.



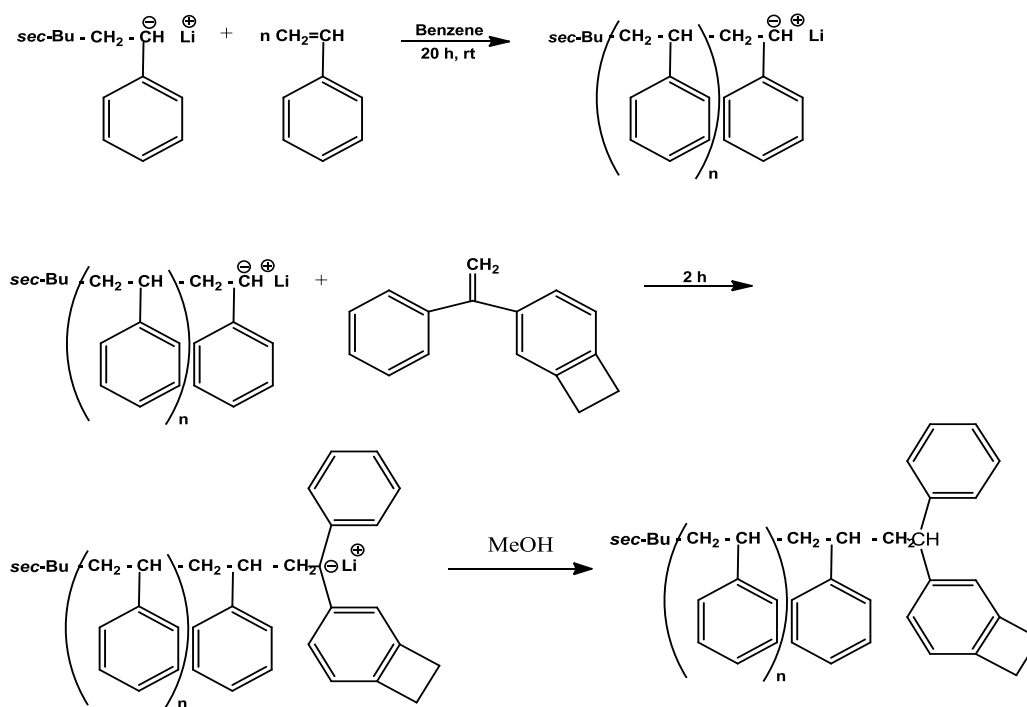
Σχήμα 5.1: Σύνθεση DPE-CB

Η φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση της επιτυχούς οργανικής σύνθεσης (Εικόνα 5.1). Η ολεφινική κορυφή στα 5.2 ppm, αλλά και οι κορυφές στα 7 ppm και 3,22 ppm των υδρογόνων των αρωματικών και μεθυλενικών ανθράκων αποδεικνύουν την ύπαρξη του επιθυμητού προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές που φαίνονται είναι: 7.27 (d, 1H, ArH), 7.2 (s, 1H, ArH), 7.05 (d, 1H, ArH), 6.73 (dd, 1H, CH), 5.7 (d, 1H, CH₂), 5.2 (d, 1H, CH₂), 3.22 (s, 4H, CH₂)



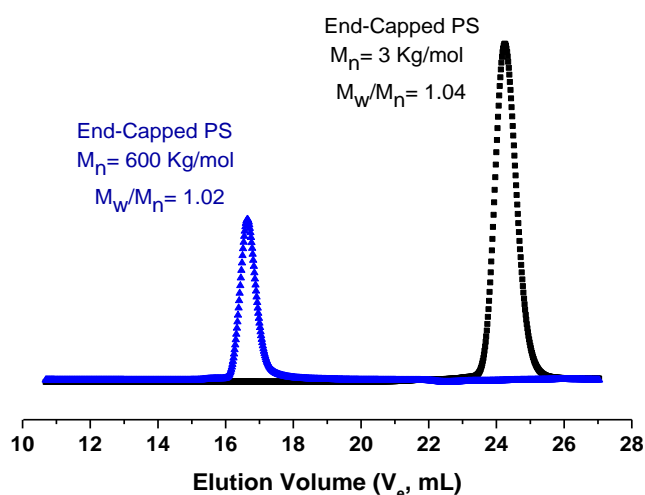
Εικόνα 5.1: $^1\text{H NMR}$ DPE-CB

Έπειτα, λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός του στυρενίου χρησιμοποιώντας ως απαρχητή *sec*-BuLi. Μόλις ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός ακολουθεί προσθήκη του DPE-CB στο ζωντανό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας για τη δυνατή προσκόλλησή του στους νανοσωλήνες άνθρακα (Σχήμα 5.2).



Σχήμα 5.2: Πορεία σύνθεσης PS-DPE-CB

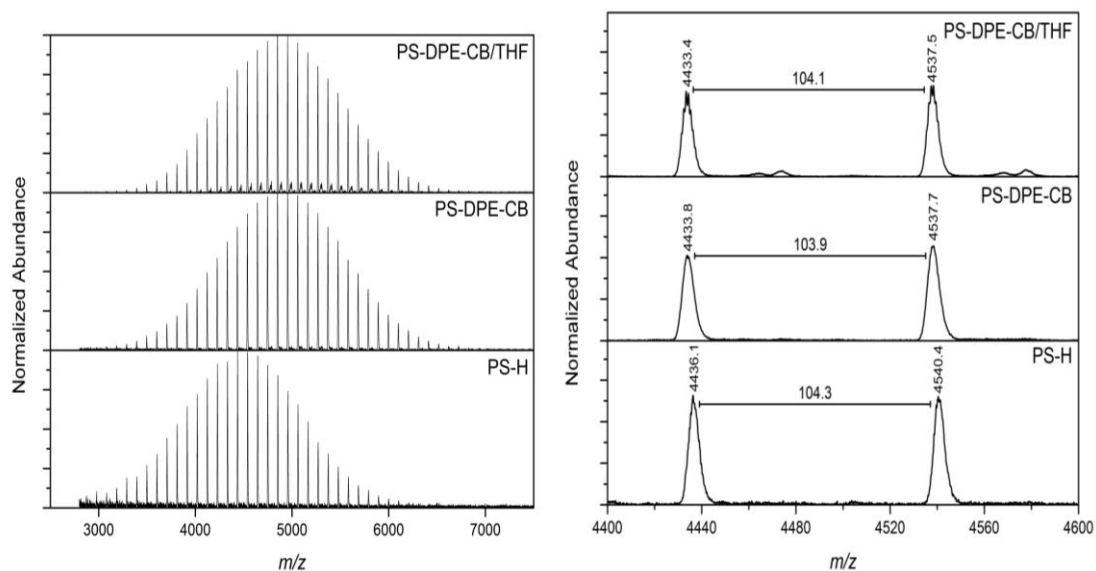
Τα μέσα κατ' αριθμό μοριακά βάρη των πολυμερών που συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό είναι 600 Kg/mol και 3kg/mol και η μοριακή κατανομή τους 1,02 και 1,04 αντίστοιχα (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2: Χρωματογράφημα SEC για PS

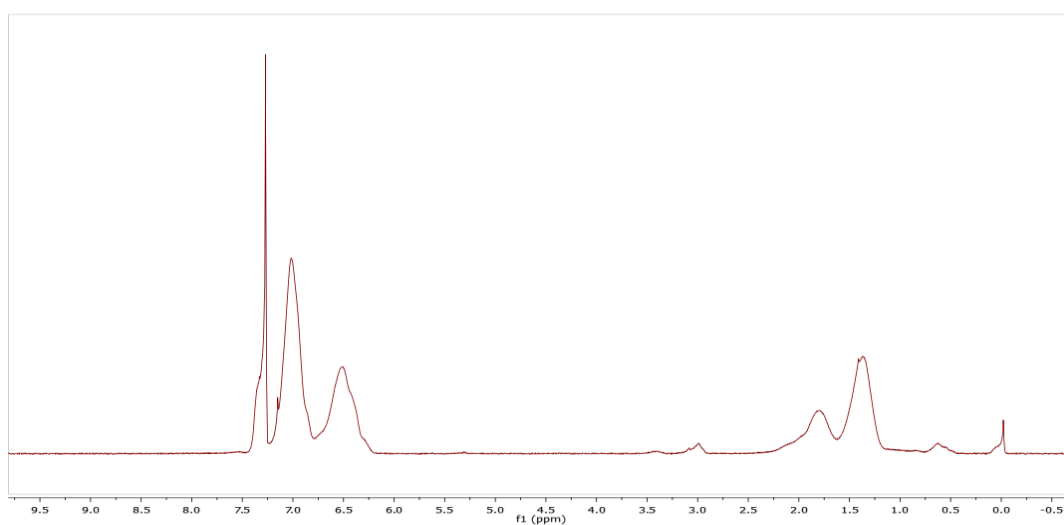
Ο χαρακτηρισμός με MALDI-TOF MS επιβεβαιώνει την ποσοτική προσθήκη του DPE-CB στο PS^-Li^+ , όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3. Το φάσμα MALDI-TOF MS του PS περιέχει μια κατανομή που αποδίδεται στο μη ενεργοποιημένο PS (PS-H), όπου η μάζα $m/z = 4436.1$ που παρατηρήθηκε συμφωνεί με την υπολογισμένη μέση μάζα των 4436,1Da για το $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_8\text{H}_8)_{41}\text{H} \cdot \text{Ag}]^+$ και η διαφορά μεταξύ των κορυφών αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος της μονομερικής μονάδας. Μετά την αντίδραση με το DPE-CB το μοριακό βάρος του προϊόντος μετατοπίστηκε σε υψηλότερο μοριακό βάρος, γεγονός που συμφωνεί με την προσθήκη της μονάδας DPE-CB (υπολογιζόμενη μάζα = 207.3Da). Στην περίπτωση του PS-DPE-CB, παρατηρείται μια κατανομή και η κορυφή που παρατηρείται στα 4433,8 είναι σε καλή συμφωνία με την υπολογισμένη μέση μάζα των 4434,2Da για $[\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_8\text{H}_8)_{39}\text{C}_{16}\text{H}_{15} \cdot \text{Ag}]^+$. Η ίδια μετατόπιση παρατηρείται όταν το PS^-Li^+

αντιδρά με το PS-DPE-CB παρουσία THF. Παρατηρήθηκαν αρκετά μικρότερες κατανομές επίσης, αλλά δεν αναγνωρίστηκαν.



Εικόνα 5.3: MALDI-TOFMS για PS-DPE-CB

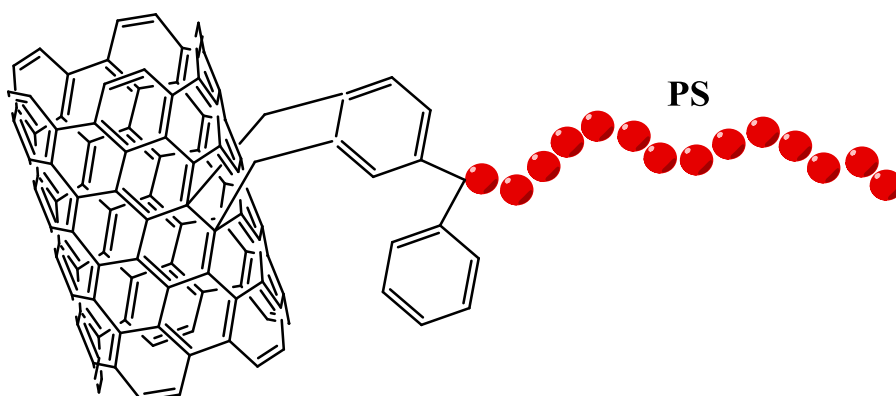
Το φάσμα ^1H NMR επιβεβαιώνει τη σύνθεση πολυστυρενίου, αφού υπάρχουν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του στα αναμενόμενα ppm: 7,06 (s, 2H), 6,57 (t, 2H), 1,84 (m 2H), 1,66(m, 2H) ενώ φαίνεται και η χαρακτηριστική κορυφή των υδρογόνων του κυκλοβουτενίου στα 3,15ppm (Εικόνα 5.4).



Εικόνα 5.4: ^1H NMR PS-DPE-CB

5.2 Εμβολιασμός πολυστυρενίου σε SWNTs

Ο εμβολιασμός του πολυστυρενίου στους νανοσωλήνες έγινε μέσω απλής αντίδρασης DA στους 210°C (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.3: Σύνθεση νανοδομών άνθρακα εμβολιασμένων με PS μέσω κυκλοπροσθήκης Diels-Alder

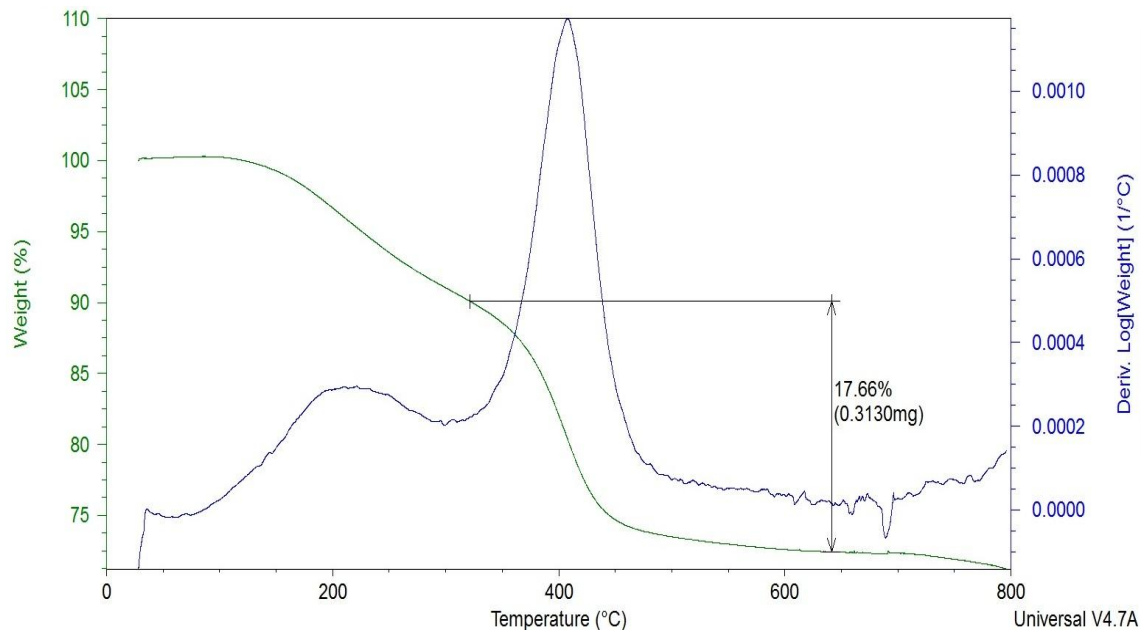
Στην εικόνα 5.5 φαίνεται η αποικοδόμηση του PS-BCB 3K στους περίπου 425°C. Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι περίπου 18% του υλικού αυτού αποτελείται από πολυμερές, ενώ η μετάπτωση πριν τους 200°C είναι ένδειξη ατελούς ξήρανσης του υλικού. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παραμένουν έως τους 800°C όταν η καύση πραγματοποιείται υπό ατμόσφαιρα αζώτου.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούμε και στη θερμοστατική ανάλυση των SWNTs-PS-BCB 500K (Εικόνα 5.6). Περίπου 12% πολυμερούς προσκολλήθηκε στους νανοσωλήνες άνθρακα ενώ και πάλι παρατηρούμε παρουσία διαλύτη.

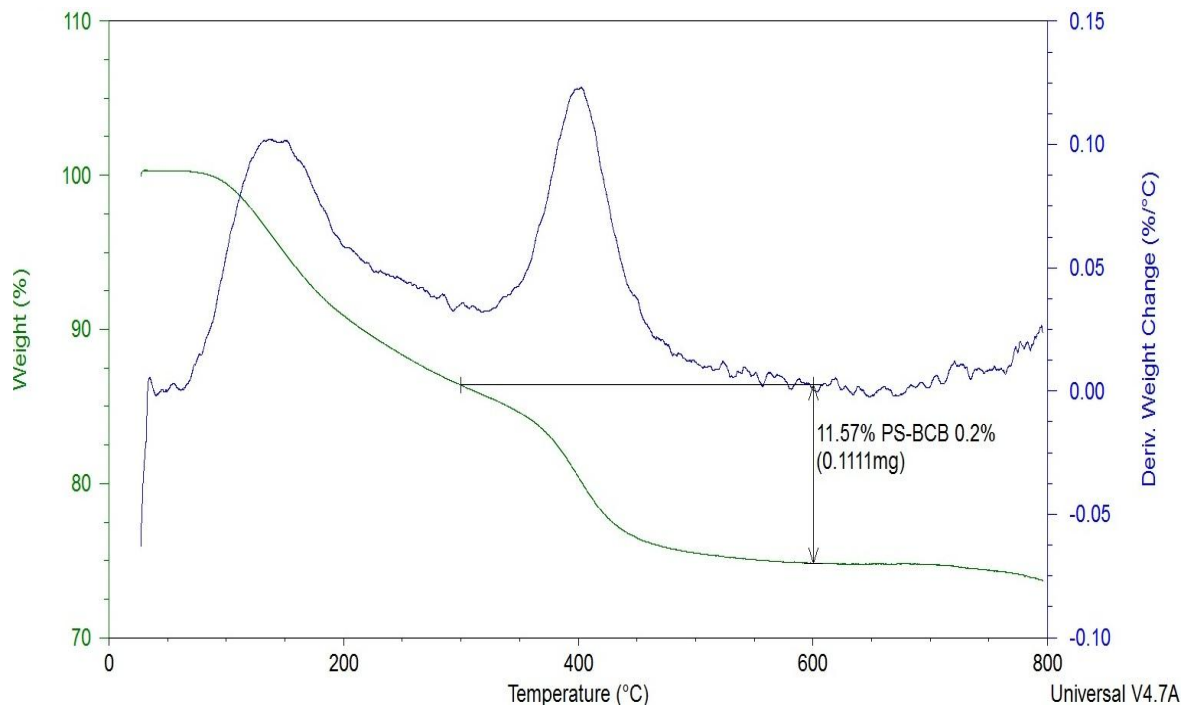
Η πυκνότητα του εμβολιασμού υπολογίζεται από τους παρακάτω τύπους^[208, 220] (για συγκεκριμένο μήκος νανοσωλήνα):

$$\sigma_1 = \frac{\%wt \text{ πολυμερούς}}{M_n(100-\%wt \text{ που κάηκε})} \text{ (mol/g)} \quad \sigma_2 = \frac{\sigma_1 N_A}{1315} \text{ (chain/m}^2\text{)}$$

$$\sigma_3 = \frac{2}{A_{\text{hexagon}} \sigma_2} \text{ (carbon atoms)}$$



Εικόνα 5.5: Διάγραμμα TGA για SWNTs-PS-DPE-CB 3K

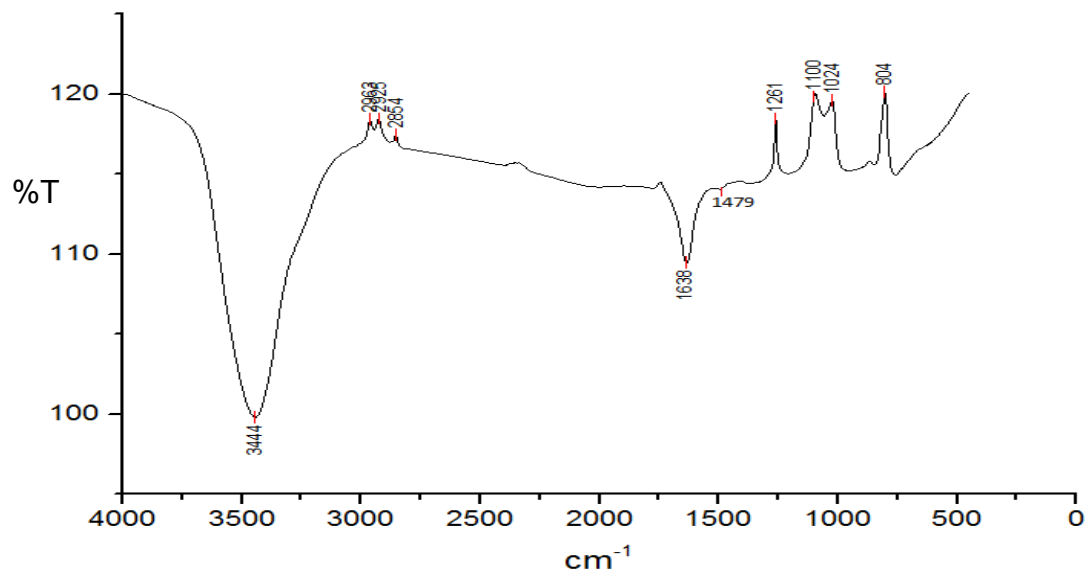


Εικόνα 5.6: TGA για SWNTs-PS-DPE-CB 500K

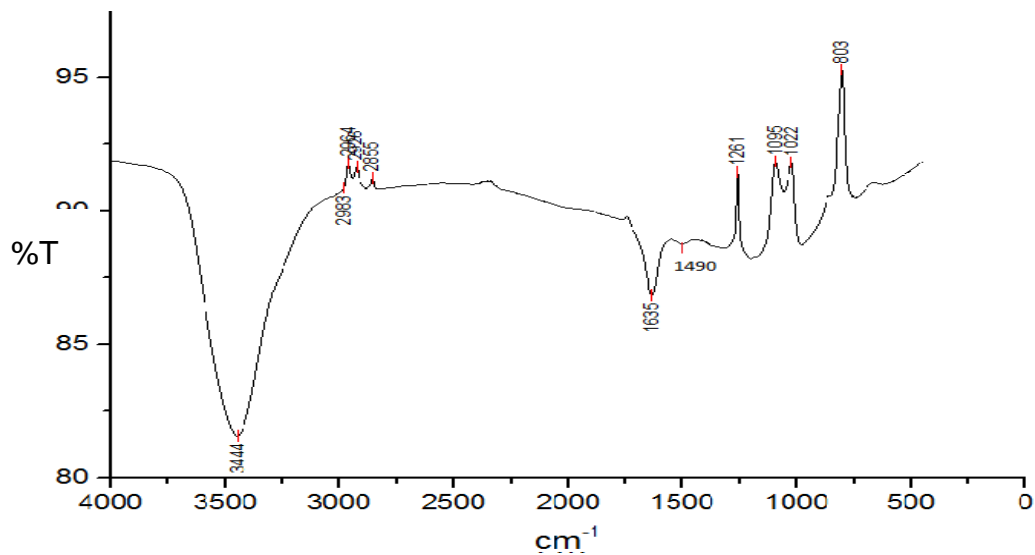
Η πυκνότητα που υπολογίστηκε για τους SWNTs-PS-DPE-CB 3kg/mol είναι $8,1 \times 10^{-5}$ mol/g, $0,037$ chain/nm² και $1,031 \times 10^{-7}$ carbon atoms. Για τους SWNTs-PS-DPE-CB βρέθηκε $3,1 \times 10^{-7}$ mol/g, $0,014 \times 10^{-2}$ chain/nm² και $2,72 \times 10^{-5}$ carbon atoms.

Συνήθως το ποσοστό εμβολιασμού κατά βάρος (%wt) των πολυμερών που έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος είναι μεγαλύτερο από αυτό εκείνων με μικρότερο MB. Ωστόσο, το ποσοστό κατά mole (%mole) είναι μικρότερο. Αυτό συμβαίνει καθώς στην περίπτωση μεγάλου μοριακού βάρους, η ακραία ομάδα χάνεται και είναι δυσκολότερο να γίνει η αντίδραση.

Στις εικόνα 5.7 και 5.8 φαίνονται τα διαγράμματα FTIR των νανοϋλικών αυτών. Η κορυφή κοντά στα 3100 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-H του αρωματικού δακτυλίου. Επίσης, η κορυφή κοντά στα 1600 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης C-C του αρωματικού δακτυλίου. Οι κορυφές στα $2840\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης C-H των υδρογόνων εκτός αρωματικού δακτυλίου. Τέλος, οι ασθενείς κορυφές στα 1470 cm^{-1} αφορούν τις δονήσεις κάμψης C-H των $-\text{CH}_2-$ στο κυκλοβουτένιο.

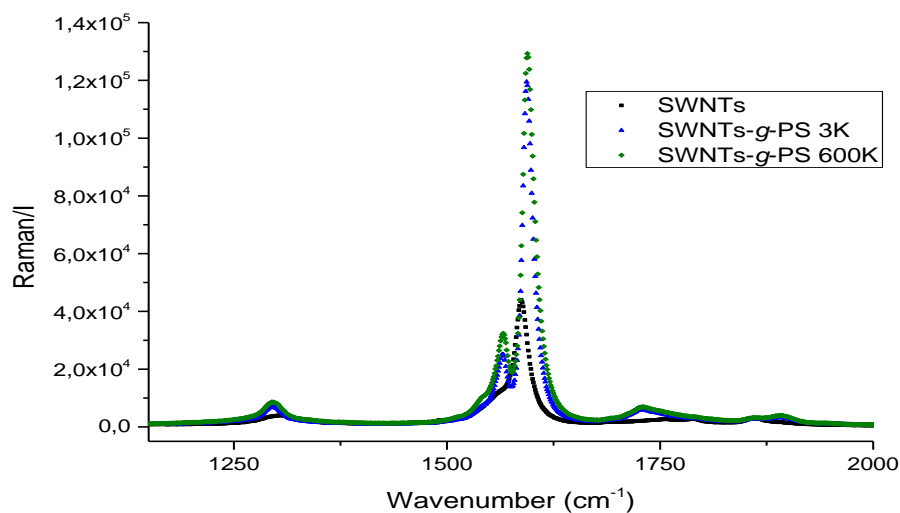


Εικόνα 5.7: Διάγραμμα FTIR για SWNTs-PS-DPE-CB 3K



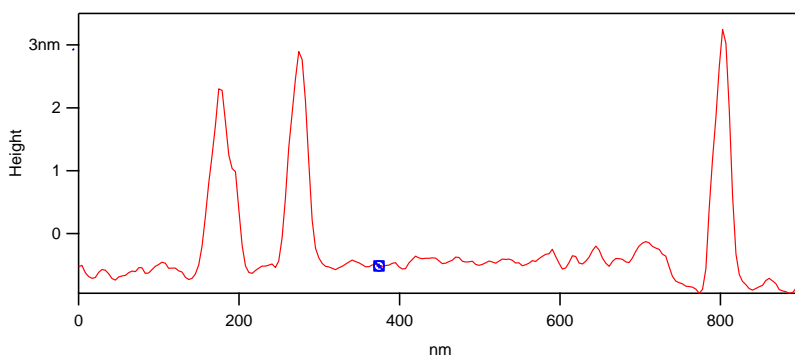
Εικόνα 5.8: Διάγραμμα FTIR SWNTs-PS-DPE-CB 500K

Στην εικόνα 5.9 διακρίνονται οι D(1530) και G band (1550 cm^{-1}) των εμβολιασμένων νανοσωλήνων καθώς και των καθαρών νανοσωλήνων. Στην περίπτωση των καθαρών νανοσωλήνων (SWNTs), λόγω του ενιαίου sp^2 δικτύου, η D band είναι ασθενής συγκριτικά με την G. Μετά την προσθήκη πολυστυρενίου στους νανοσωλήνες η D band είναι εμφανώς ισχυρότερη, καθώς ο εμβολιασμός «σε» προκαλεί ατέλειες στο sp^2 δίκτυο του νανοσωλήνα με την παρουσία sp^3 ανθράκων .

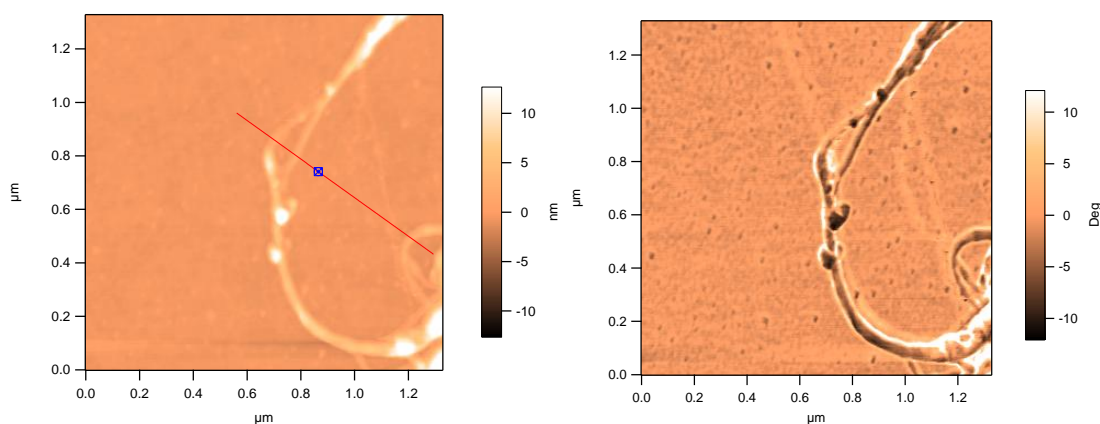


Εικόνα 5.9: Διάγραμμα Raman εμβολιασμένων SWNTs

Στην εικόνα 5.10 φαίνεται το διάγραμμα AFM των SWNTs-g-PS. Το ύψος των κορυφών δείχνει την ύπαρξη πολυστυρενίου στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Σε έναν καθαρό νανοσωλήνα το ύψος δεν ξεπερνάει τα 2nm. Στο παρακάτω σχήμα όμως, παρατηρείται ύψος άνω των 2,5nm, πράγμα που δείχνει την πιθανή ύπαρξη πολυμερούς στην επιφάνεια των SWNTs. Η εικόνα 5.11 αποτελεί φωτογραφία από το AFM του ίδιου υλικού. Οι λιγότερο φωτεινές περιοχές απεικονίζουν τμήματα του νανοσωλήνα που δεν έχουν πολυμερές στην επιφάνειά τους. Οι φωτεινές περιοχές κεντρικά της εικόνας πιθανών αντιπροσωπεύουν τμήματα τα οποία έχουν προσκολλημένο πολυστυρένιο στην επιφάνειά τους ενώ η φωτεινότερη περιοχή στο πάνω μέρος της φωτογραφίας απεικονίζει συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 5.10: Διάγραμμα AFM εμβολιασμένων νανοσωλήνων με PS

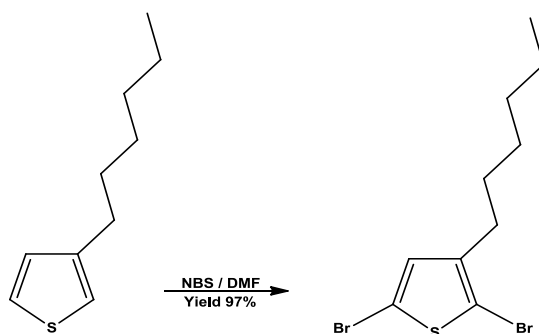


Εικόνα 5.11: Φωτογραφία από AFM εμβολιασμένων νανοσωλήνων

5.3 Σύνθεση πολύ(3-εξυλοθειοφαινίου)

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η βρωμίωση του 3-εξυλοθειοφαινίου. Η αντίδραση βρωμίωσης πραγματοποιείται με προσθήκη του αντιδραστήριου *N*-βρωμοσουκινιμίδιο (NBS) στο διάλυμα 3-εξυλοθειοφαινίου απουσία φωτός (Σχήμα 5.4). Τα προϊόντα της αντίδρασης προκύπτουν μέσω της υποκατάστασης του υδρογόνου από βρώμιο στην αλλυλική θέση.

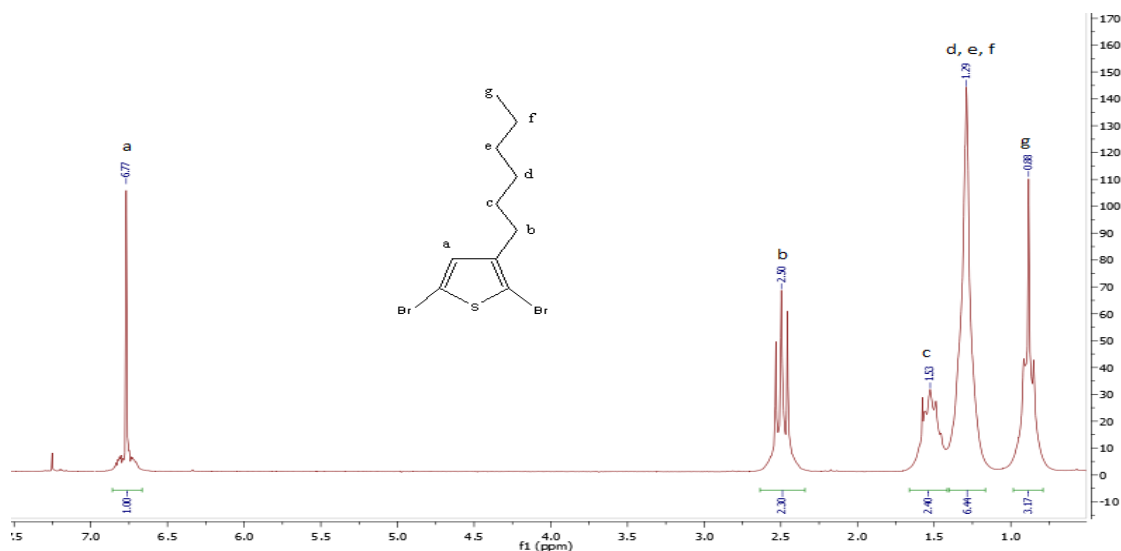
Κατά τη βρωμίωση δεσμοί C–H ένας κορεσμένος άνθρακας διασπάται και το υδρογόνο αντικαθίσταται από αλογόνο. Από μελέτες προκύπτει ότι οι αλλυλικές βρωμιώσεις με NBS πραγματοποιούνται μέσω ενός αλυσωτού μηχανισμού ριζών δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο, που προσδιορίζει το προϊόν, περιλαμβάνει την απόσπαση ενός αλλυλικού υδρογόνου και του Br• και το σχηματισμό της αντίστοιχης αλλυλικής ρίζας.



Σχήμα 5.4: Αντίδραση βρωμίωσης 3-εξυλοθειοφαινίου

Στη συνέχεια, η αλλυλική ρίζα αντιδρά με το Br₂ σχηματίζοντας το προϊόν και μια ρίζα Br•, η οποία ανακυκλώνεται επιστρέφοντας στο πρώτο στάδιο για να συνεχίσει την αλυσωτή αντίδραση.

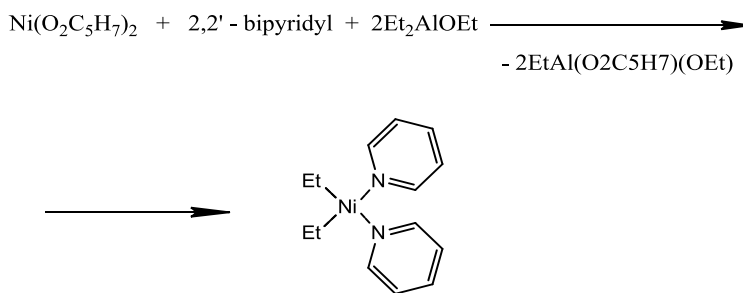
Η απόδοση της αντίδρασης βρωμίωσης είναι σχεδόν 70%. Το ποσοστό της υπολογίζεται μετά τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος. Η πιστοποίηση του τελικού προϊόντος 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου (DBHT) επιτυγχάνεται με λήψη φάσματος ¹H NMR (Εικόνα 5.12). ¹H NMR (300 MHz) 6,77 (s, 1 H), 2,50 (t, 2 H), 1,53 (pentet, 2 H), 1,30 (m, 6 H), 0,89 (t, 3 H).



Εικόνα 5.12: Διάγραμμα ^1H NMR για DBHT

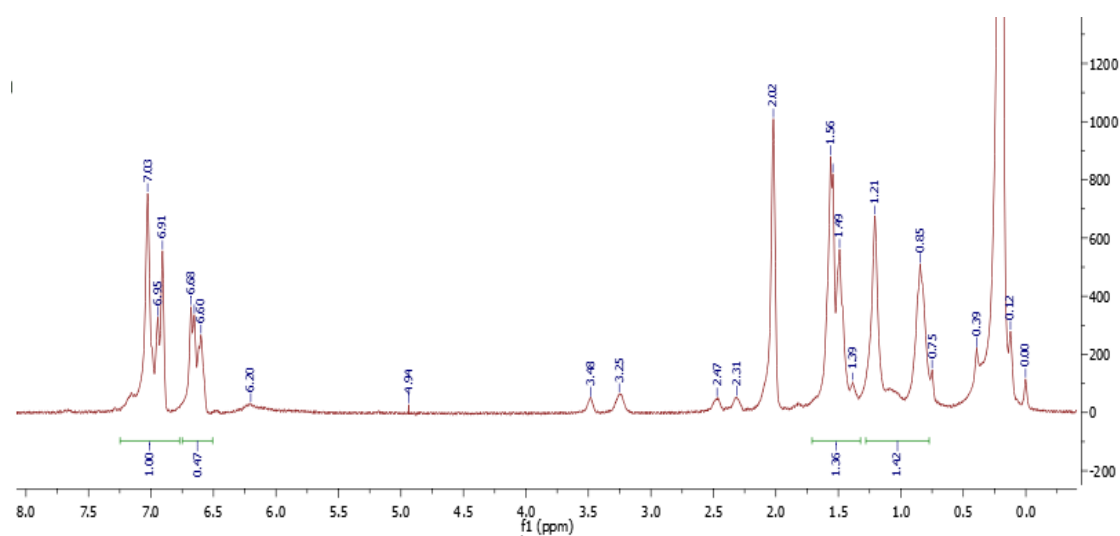
Σύνθεση P3HT από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

Η σύνθεση συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης από άλατα του μετάλλου και οργανομεταλλικές ενώσεις παρουσία μορίων-δότες ηλεκτρονίων αποτυγχάνει αν το συνήθως ασταθές ενδιάμεσο σταθεροποιείται από το μόριο-δότη ηλεκτρονίων^[218]. Τέτοια σταθεροποίηση έχει παρατηρηθεί μόνο με αρυλομέταλλα. Η 2,2'-διπυριδίνη μπορεί να σταθεροποιήσει στο δεσμό Ni-C. Ωστόσο, με τη χρήση αιθοξυ(διαιθυλο)αλουμινίου, το οποίο δε δημιουργεί σταθερές ενώσεις με τη διπυριδίνη, επιτυγχάνεται η μεταφορά των αιθυλομάδων. Έτσι παράγεται η σκούρα πράσινη ένωση διαιθυλ-(2,2'-διπυριδυλ)νικέλιο σε καλή απόδοση (περίπου 70%) σύμφωνα με την αντίδραση του σχήματος 5.5.



Σχήμα 5.5: Σύνθεση $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

Ο καταλύτης αυτός χρησιμοποιείται για σύνθεση rr-P3HT σε μεγάλα ποσοστά. Επίσης έχει την ικανότητα να παράγει $\text{ArNi}(\text{biary})\text{Br}$ παράγωγα σε μεγάλες αποδόσεις μετά από αντίδρασή του με αρυλοβρωμίδια. Όμως, δεν είναι εμπορικά διαθέσιμος, είναι ασταθής και δύσκολος στο χειρισμό, καθώς αντιδρά αμέσως με το οξυγόνο και την υγρασία. Έτσι δεν ήταν δυνατός ο πλήρης καθαρισμός του από τα υπολείμματα της αντίδρασης καθώς δεν διαθέταμε καθαρό και ξηρό διαιθυλαιθέρα.

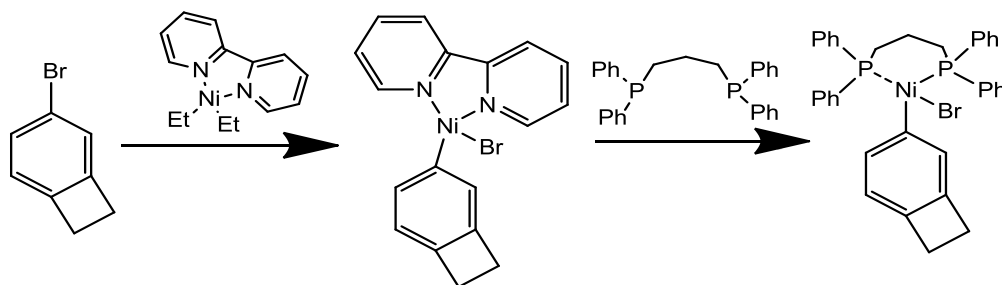


Εικόνα 5.13: Διάγραμμα ^1H NMR του καταλύτη $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{biary})$

Στην εικόνα 5.13 φαίνεται το διάγραμμα ^1H NMR του καταλύτη αυτού. Στα 6,6-7,03 ppm φαίνονται τα αρωματικά υδρογόνα της διπυριδίνης. Τα μεθυλινικά και τα μεθυλικά υδρογόνα φαίνονται στο στα 0,8-1,5 ppm. Η κορυφή κοντά στα 5ppm οφείλεται στο αιθοξείδιο του Et_2AlOEt που έμεινε ως υπόλειμμα. Επίσης, η κορυφή στα 2,02 οφείλεται στα α -καρβονυλικά πρωτόνια της ακετυλακετόνης. Τα πρωτόνια του διαιθυλαιθέρα που χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης φαίνονται κοντά στα 3,5ppm.

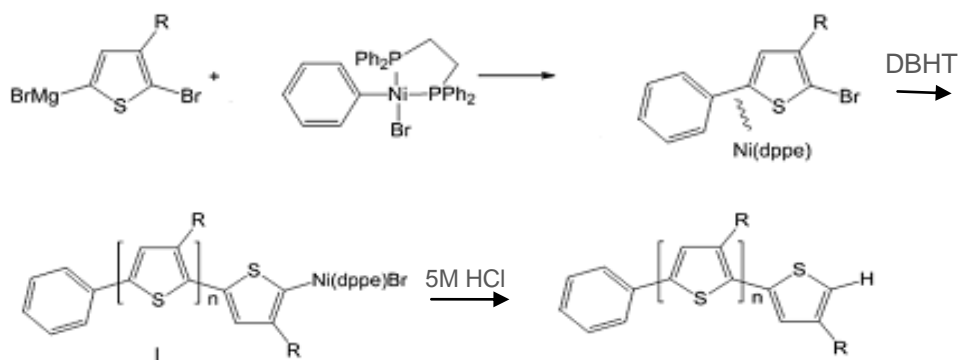
Με την προσθήκη βρωμιούχου βενζοκυκλοβουτενίου, ο καταλύτης κάνει οξειδωτική προσθήκη στο δεσμό Br-C και η οξειδωτική του βαθμίδα αυξάνεται κατά 2 (εφόσον οι αιθυλομάδες έχουν αποσπαστεί). Στο στάδιο αυτό το διάλυμα μετατρέπεται από σκούρο πράσινο σε σκούρο κόκκινο. Έπειτα, ακολουθεί αλλαγή υποκαταστάτη με την προσθήκη dppp καθώς οι ογκώδεις

αυτοί υποκαταστάτες δίνουν εξίσου υψηλού ποσοστού στερεοεκλεκτικότητα^[122] χωρίς αντιδράσεις τερματισμού και επανέναρξης όπως στην περίπτωση της διπυριδίνης^[175]. Στο σχήμα 5.6 φαίνεται η πειραματική διαδικασία^[175].



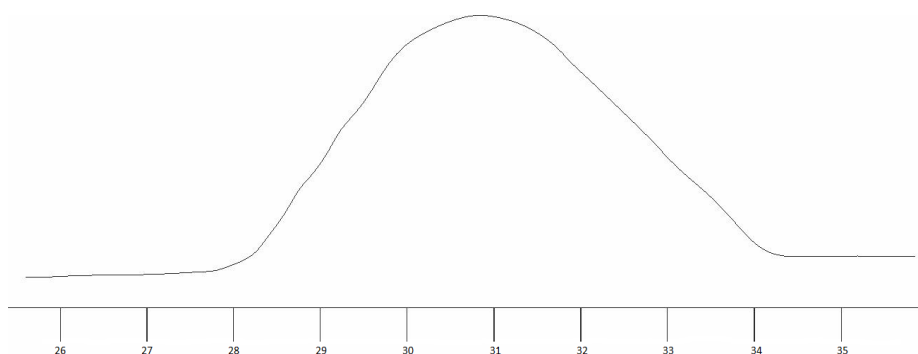
Σχήμα 5.6: Σύνθεση Ph-Ni(dppp)-Br

Η πορεία σύνθεσης πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) παρουσιάζεται στο σχήμα 5.8. Στο βρωμιωμένο μονομερές προστίθεται αντιδραστήριο Grignard, με το οποίο υποκαθίσταται σε μεγαλύτερο ποσοστό (80%) το Br της θέσης 5 με χλωριούχο μαγνήσιο. Στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$, ακολουθεί προσθήκη καταλύτη νικελίου, στον οποίο συνδέεται μια μονομερική μονάδα στη θέση του Br μέσω αντίδρασης Grignard (trans-μεταλλίωση). Μέσω αναγωγικής απόσπασης ενώνεται η μονομερική μονάδα με το βενζοκυκλοβουτένιο, ο καταλύτης επαναδημιουργείται και έτσι αναπτύσσεται η πολυμερική αλυσίδα μετά από σειρά καταλυτικών κύκλων.



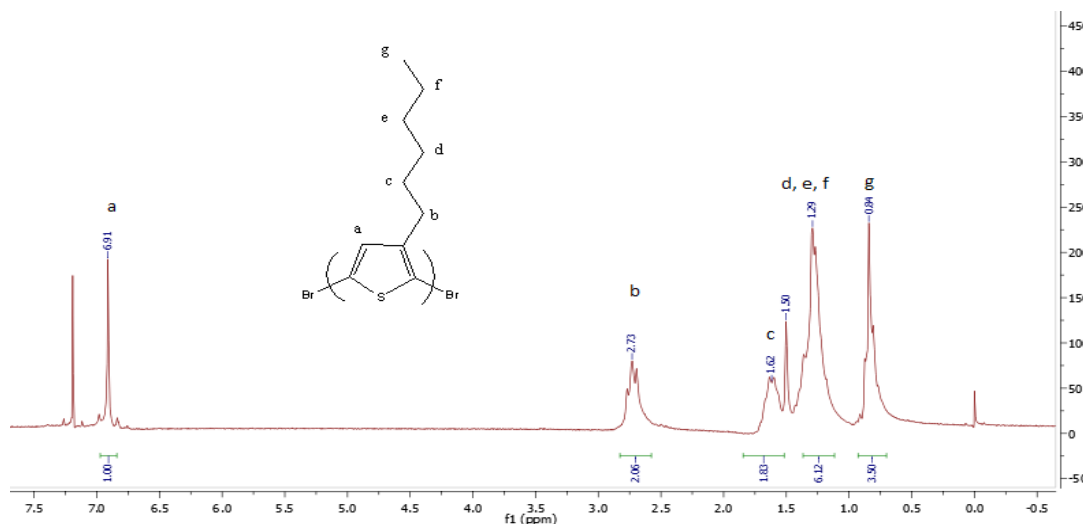
Σχήμα 5.7: Πορεία σύνθεσης P3HT από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

Το P3HT που συντέθηκε με καταλύτη το $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$ έχει κατ' αριθμόν μοριακό βάρος, σύμφωνα με το χρωματογράφημα (Εικόνα 5.14), 17 kg/mol και κατανομή μοριακών βαρών 1,3. Η σύζευξη του σκελετού του P3HT πιστεύεται ότι δημιουργεί ένα δύσκαμπτο με ραβδοειδή εμφάνιση μόριο, γεγονός που αυξάνει την υδροδυναμική ακτίνα και, ως εκ τούτου, υπερεκτιμάται το μοριακό βάρος που υπολογίζεται μέσω GPC κατά 1,6–2 φορές παραπάνω, σε σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου. Επομένως, το πραγματικό μοριακό βάρος είναι περίπου ίσο με 9000 kg/mol.



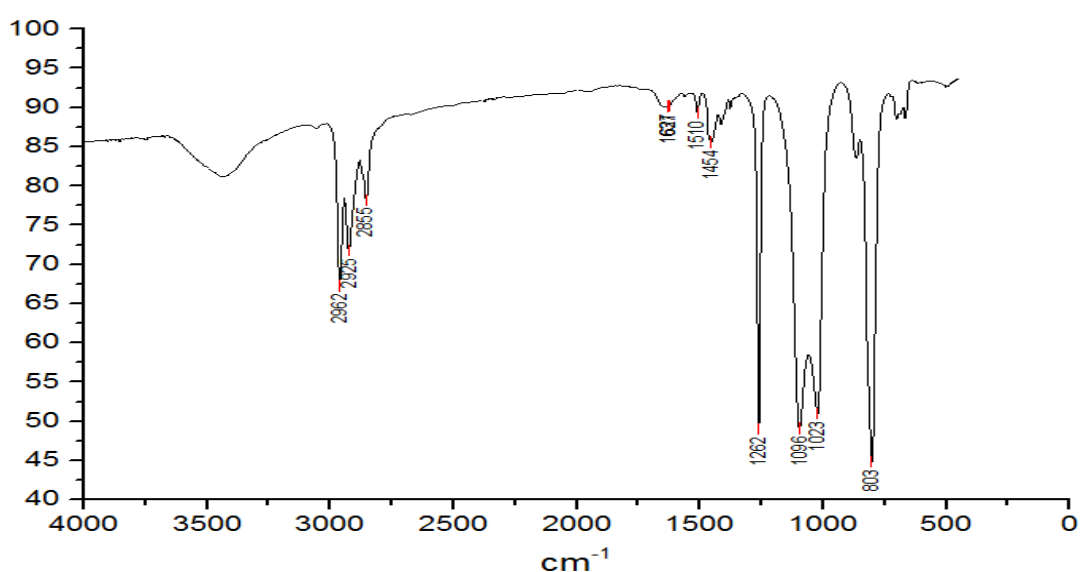
Εικόνα 5.14: Χρωματογράφημα SEC για P3HT από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

Το πολυμερές αυτό έχει διαμόρφωση HT-HT και αυτό φαίνεται από τη χαρακτηριστική κορυφή στα 6,9ppm στο διάγραμμα ^1H NMR της εικόνας 5.15. ^1H NMR (300 MHz) 6,91 (s, 1 H), 2,73 (s, 2 H), 1,64 (m, 2 H), 1,28 (m, 2 H), 0,84 (s, 3 H).



Εικόνα 5.15: Διάγραμμα ^1H NMR για P3HT από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

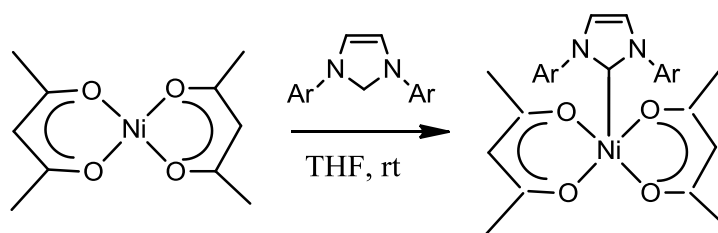
Στην εικόνα 5.16 φαίνεται το διάγραμμα FTIR του P3HT. Η κορυφή στα 3050 cm^{-1} καθώς και αυτές στα 1510-1430 και στα 832 cm^{-1} σχετίζονται με τις δονήσεις στον θειοφαινικό δακτύλιο. Αυτή στα 3050 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των C-H δεσμών. Η κορυφή στα 1456 cm^{-1} οφείλεται σε συμμετρική δόνηση τάσης των δεσμών C=C στο δακτύλιο ενώ αυτή στα 1510 cm^{-1} σε μη συμμετρική δόνηση τάσης των C=C δεσμών. Κορυφές στα 1430-1470 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις κάμψης C-H των ομάδων της 3-εξυλο-ομάδας.



Εικόνα 5.16: Διάγραμμα FTIR για P3HT από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$

Σύνθεση P3HT από $\text{Ni}(\text{lpr})(\text{acac})_2$

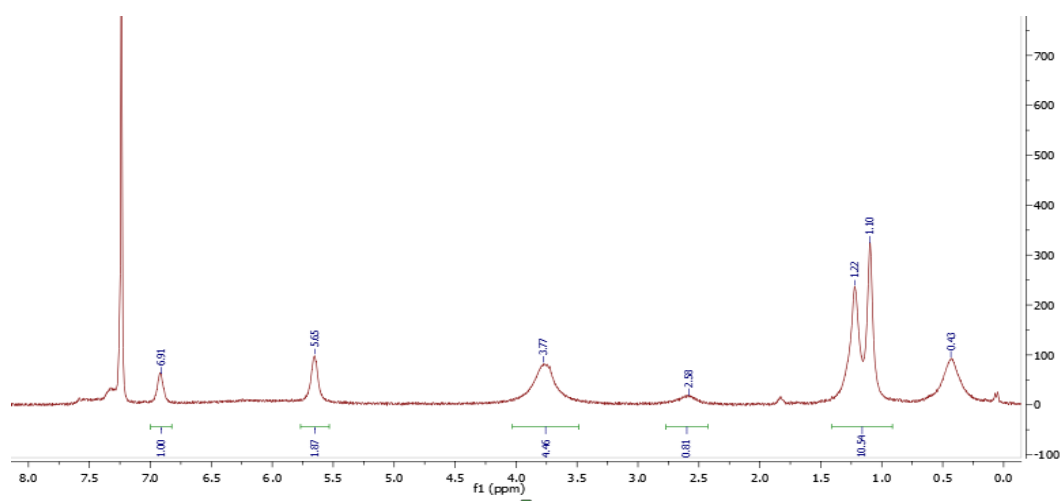
Η αντίδραση που έλαβε χώρα φαίνεται στο σχήμα 5.8^[219]. Η οξειδωτική βαθμίδα του Ni από 0 αυξάνεται κατά 2 καθώς λαμβάνει χώρα οξειδωτική προσθήκη. Οι υποκαταστάτες τύπου NHC δίνουν ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο μέσω σ-δεσμού και διαθέτουν ένα κενό p τροχιακό που δέχεται π-ηλεκτρονική πυκνότητα από το μέταλλο (π back-donation) και τους υποκαταστάτες-δότες (N). Η σχετικά μεγάλη σταθερότητα τους οφείλεται στην προσφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από τους δύο υποκαταστάτες-δότες. Τα N-ετεροκυκλικά καρβένια είναι ισχυρότεροι σ-δότες απ' ότι οι φωσφίνες.



Ar: 2,6-diisopropylphenyl

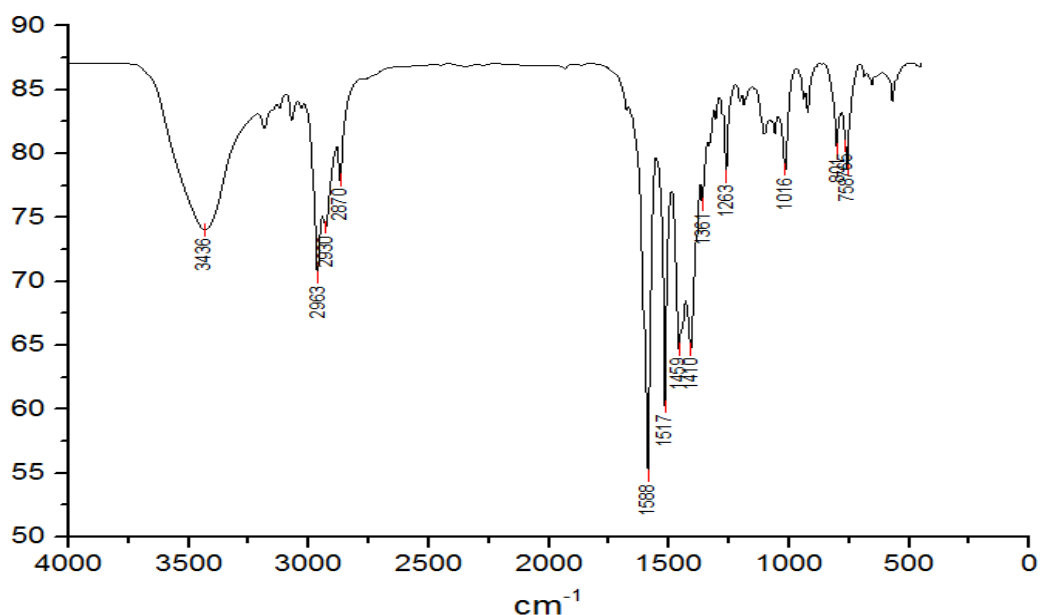
Σχήμα 5.8: Σύνθεση Ni(IPr)(acac)₂

Στο διάγραμμα 5.17 πιστοποιείται η σύνθεση του εν λόγω καταλύτη. Τα αρωματικά υδρογόνα φαίνονται στα 6.9 ppm. Οι κορυφές που φαίνονται στην εικόνα, καθώς και οι αναλογίες τους συμφωνούν με τη βιβλιογραφία^[219].



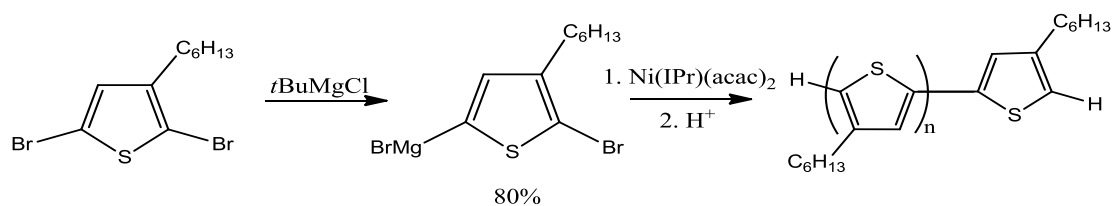
Εικόνα 5.17 Διάγραμμα ¹HNMR για Ni(IPr)(acac)₂

Στο διάγραμμα FTIR πιστοποιείται η σύνθεση του καταλύτη αυτού (Εικόνα 5.18). Στα 3000-3050 cm⁻¹ φαίνονται οι δονήσεις τάσης C-H στο τμήμα των αρωματικών δακτυλίων. Στα 1030-1230 cm⁻¹ φαίνονται οι τάσεις C-N στην ομάδα ιμιδαζολίου. Στα 1450 cm⁻¹ φαίνονται οι C-H δονήσεις των μεθυλίων. Τέλος στα 1265 cm⁻¹ φαίνονται οι τάσεις C-O στις ακετυλακετονάτο ομάδες. Συνολικά οι κορυφές (ν, cm⁻¹): 3182, 3073, 2963, 2870, 1585, 1515, 1404, 1262, 1014, 922, 801, 757, 654, 569, 416 συμφωνούν με τη βιβλιογραφία^[219].



Εικόνα 5.18: Διάγραμμα FTIR του καταλύτη $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$

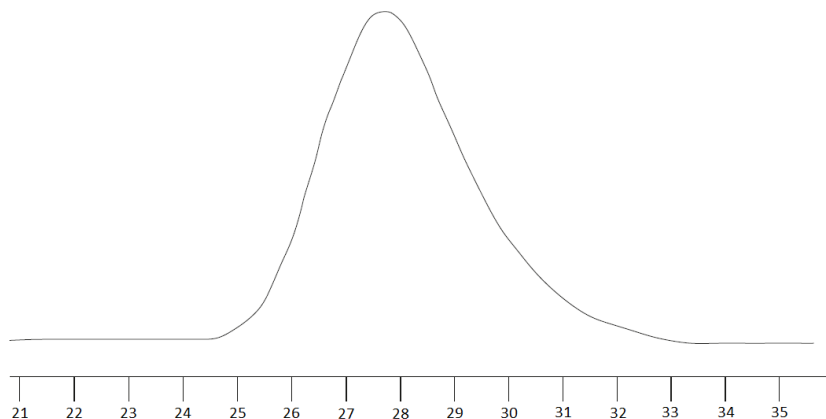
Στην περίπτωση του $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$, ακολουθεί πάλι προσθήκη καταλύτη νικελίου, στον οποίο συνδέονται δυο μονομερικές μονάδες στη θέση της ακετυλοακετονάτο- ομάδας και η οξειδωτική βαθμίδα του Ni αυξάνεται κατά 2. Μέσω αναγωγικής απόσπασης δημιουργείται ένα διμερές, ο καταλύτης επαναδημιουργείται και αναπτύσσεται η πολυμερική αλυσίδα με τον ίδιο τρόπο (Σχήμα 5.9).



Σχήμα 5.9: Σύνθεση P3HT με $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$

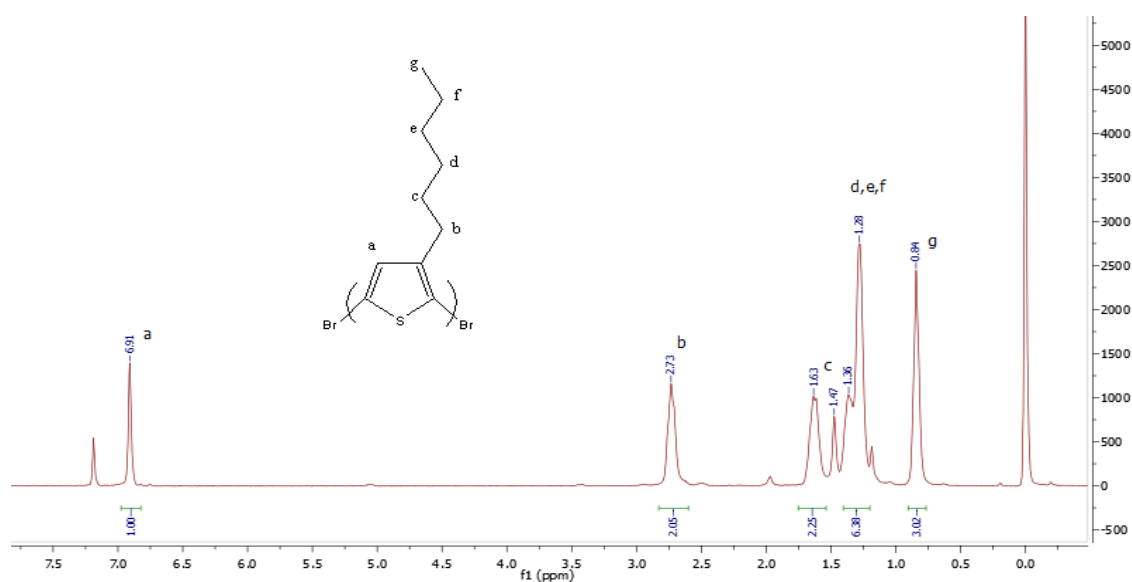
Ο καταλύτης που προαναφέρθηκε μπορεί να συνθέσει πολυθειοφαίνιο HT-HT αλλά σε μικρά μοριακά βάρη. Ωστόσο, ο καταλύτης $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$ οδηγεί στη σύνθεση P3HT με μεγαλύτερα μοριακά βάρη καθώς τα N-ετεροκυκλικά καρβένια (NHCs) που δρουν ως υποκαταστάτες (στην προκειμένη περίπτωση το IPr) είναι ισχυροί σ -δότες από τις φωσφίνες. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύεται ο π -δεσμός μετάλλου-πολυμερούς και η ταχύτητα διάδοσης είναι

πλέον μεγαλύτερη από αυτήν της αναγωγικής απόσπασης. Στην εικόνα 5.19 φαίνεται ότι το μοριακό βάρος του P3HT είναι περίπου 25000 kg/mol με χρήση ίσων ποσοτήτων μονομερούς και καταλύτη και η πολυδιασπορά υπολογίζεται στο 1,3.



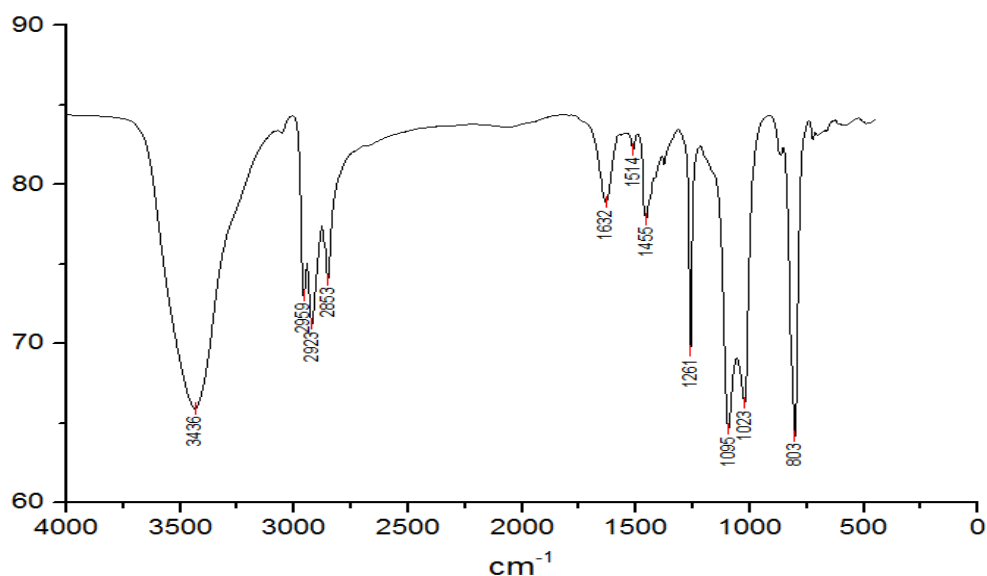
Εικόνα 5.19: Χρωματογράφημα SEC για P3HT από Ni(IPr)(acac)₂

Η επιτυχημένη σύνθεση του πολυθειοφαινίου φαίνεται στο διάγραμμα ¹H NMR 5.20. ¹H NMR (300 MHz) 6,91 (s, 1 H), 2,73 (s, 2 H), 1,64 (m, 2 H), 1,28 (m, 2 H), 0,84 (s, 3 H).



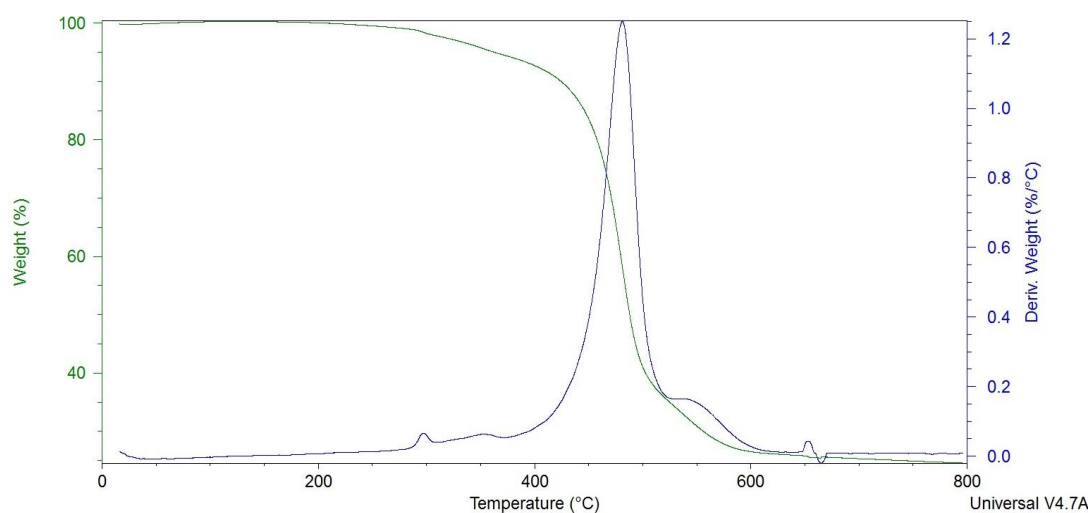
Εικόνα 5.20: Διάγραμμα ¹H NMR για P3HT από Ni(IPr)(acac)₂

Στην εικόνα 5.21 φαίνεται το διάγραμμα FTIR του P3HT. Οι κορυφές είναι παρόμοιες με αυτές του διαγράμματος FTIR για τον πολυμερισμό από $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$.



Εικόνα 5.21: Διάγραμμα FTIR για P3HT από $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$

Τέλος, δίνεται το διάγραμμα TGA για το πολυμερές αυτό (Εικόνα 5.22). Η θερμική αποικοδόμηση του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) εκκινεί στη θερμοκρασία των 450 °C και ακολουθεί μια απότομη μετάπτωση στους 490 °C. Η ολική απώλεια βάρους πραγματοποιείται στους 570 °C, όπου το πολυμερές αποικοδομείται πλήρως.



Εικόνα 5.2: Διάγραμμα TGA για P3HT

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευάστηκε πολυστυρένιο με ακραία ομάδα διφαινυλοαιθυλενοκυκλοβουτενίου (DPE-CB) με μοριακά βάρη 3000g/mol και 500.000g/mol μέσω ανιοντικού πολυμερισμού. Έπειτα, η ομάδα του DPE-CB λειτουργεί ως διένιο σε μια αντίδραση Diels-Alder με νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWNTs). Με τον τρόπο αυτό παράγονται υποκατεστημένοι νανοσωλήνες μέσω της τεχνικής «εμβολιασμού σε». Το πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι επιτρέπει τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό καλά καθορισμένων πολυμερών πριν τον εμβολιασμό. Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του πολυστυρενίου με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, η πυκνότητα υποκατάστασης ήταν μικρότερη λόγω μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης.

Έγινε επίσης σύνθεση πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) μέσω πολυσυμπύκνωσης Kumada με δυο διαφορετικούς καταλύτες. Ο καταλύτης $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bi}py)$ επιτρέπει την σύνθεση *rr*-P3HT σε μεγάλο ποσοστό με μικρή σχετικά πολυδιασπορά. Όμως το μοριακό βάρος παραμένει μικρό. Αντίθετα ο καταλύτης $\text{Ni}(\text{IPr})(\text{acac})_2$ επιτρέπει τη σύνθεση πολυθειοφαινίου με μεγαλύτερα μοριακά βάρη καθώς είναι σταθερότερος και ο υποκαταστάτης του είναι καλύτερος σ-δότης. Έγινε προσπάθεια «εμβολιασμού από» πολυθειοφαινίου σε οξειδίο του γραφενίου που περιείχε βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο στην επιφάνειά του. Όμως, πιθανώς λόγω χαμηλής απόδοσης των πολυμερισμών αυτών και έλλειψης αρκετής ποσότητας μονομερούς αυτό στάθηκε αδύνατον. Μελλοντικός στόχος είναι η σύνθεση νέων υλικών μέσω «εμβολιασμού από» γραφενίου-P3HT για χρήση σε οργανικά φωτοβολταϊκά.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

PAT	Poly(alkylthiophene)
P3AT	Poly(3-alkylthiophene)
P3OT	Poly(3-octylthiophene)
GO	Graphene Oxide
CNTs	Carbon Nanotubes
SWNTs	Single Wall Nanotubes
MWNTs	Multi Wall Nanotubes
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
rr-P3HT	regioregular poly-3-hexyl thiophene
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethane
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propane
bipy	2,2'-Bipyridine
DOD	Cyclooctadiene
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Ni(dppp)Cl ₂	1,3- <i>bis</i> (diphenylphosphino)-propane dichloronickel
Ni(dppe)Cl ₂	1,3- <i>bis</i> (diphenylphosphino)-ethane dichloronickel
GRIM	Grignard Metathesis
BHJ	Bulk Heterojunction
LDA	<i>Lithium</i> Diisopropylamide
SEC	Size-exclusion Chromatography
TLC	Thin Layer Chromatography

NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscope
AFM	Atomic Force Microscopy
PMDETA	Pentamethyldiethylenetriamine
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethyl Sulfoxide
THF	Tetrahydrofurane
PS	Polystyrene
IR	Infrared Spectroscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis
DPE	Diphenylethylene
DPE-CB	Diphenylethelene-cyclobutene
DBHT	2,5-dibromo-3-hexylthiophene
NBS	N-Bromosuccinimide
DA	Diels-Alder
RDA	Retro-Diels-Alder
NHCs	N-Hetero Carbenes
IPr	Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-ylidene)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P. Delhaes, Graphite and Precursors, World of carbon, **2001**, ISBN 90-5699-228-7.
2. H. Lipson, A. R. Stokes, A New Structure of carbon, Nature **1942**, 149, 328
3. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, New York, London: John Wiley & Sons **1963**, ISBN 0-88275-800-4
4. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. the "Gold Book" **1997**
5. D. R. M. Walton, H. W. Kroto, Fullerene, Encyclopædia Britannica on-line **2005**
6. T. Doslic, Cyclical Edge – Connectivity of Fullerene Graphs and (k, 6) - Cages, J. Math.Chem. **2003**, 33, 103-112
7. E. Μπαμπαμβέα, Σ. Μπιμπλή, Α. Τσαντίλη, PHARMAKEFTIKI 21 **2008**, 1, 10-21
8. H.P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds, International Union of Pure and Applied Chemistry **1994**, 66, 1893–1901
9. D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, ISRN Condensed Matter Physics (International Scholarly Research Network) **2012**, 1-56
10. B. C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, Philos. Trans. R. Soc. London **1859**, 149, 249-259
11. W. S. Hummers, R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J.Am.Chem. Soc. **1958**, 80, 1339
12. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1898**, 31, 1481-1487
13. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The Rise of Graphene, Nature Materials **2007**, 6, 183-191
14. X. Chen, F. Meng, Z. Zhou, X. Tian, L. Shan, S. Zhu, X. Xu, M. Jiang, L. Wang, D. Hui, Y. Wang, J. Lu, J. Gou, One-step Synthesis of Graphene/Polyaniline Hybrids by in situ Intercalation Polymerization and their Electromagnetic Properties, Nanoscale **2014**, 6, 8140-8148
15. J. Tolasz, V. Stengl, P. Ecorchard, 3rd International Conference on Environment, Chemistry and Biology **2014**, 78, 46-50
16. A. P. Bell, J. N. Coleman, Reinforcement in Melt-processed Polymer-graphene Composites at Extremely low Graphene Load Leven, Carbon **2014**, 78, 243-249
17. L. Jiajie, H. Yi, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, Chen, Y., Molecular-level Dispersion of Graphene Into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites, Advanced Functional Materials **2009**, 19, 2297–2302
18. X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, Nano Res **2008**, 1, 203-212

19. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nquyer, R. S. Ruoff, Graphene-Based Composite Materials, *Nature Letters* **2006**, 442, 282-286
20. Y. Q. He, F. Wu, D. Wu, Y. L. Zhang, Y. P. Gao, J. Yan, Stable Reduced Graphene Oxide Suspension Modified By PAMAM, *Applied Mechanics and Materials* **2013**, 341-342, 213-216
21. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature* **1991**, 354, 56-58
22. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature* **1992**, 358, 220
23. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter, *Nature*, **1993**, 363, 603
24. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vrles, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer-Walls, *Nature* **1993**, 363, 605-607
25. J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Electron Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes, *Nature* **1997**, 391, 59-62
26. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon Fibers Based on C₆₀ and their Symmetry, *Phys. Rev. B.* **1992**, 45, 6234-6242
27. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, New York **1996**
28. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 2794-2809
29. O. Zhou, R. M. Fleming, D.W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, Defects in Carbon Nanostructures, *Science* **1994**, 263, 1744-1747
30. S. Huang, L. Dai, Plasma Etching for Purification and Controlled Opening of Aligned Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 3543-3545
31. P. Hou, C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu, H. Cheng, *J. Mater. Reseach* **2001**, 16, 2526-2529
32. I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiProProcess), *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 8297-8301
33. M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, W. K. Maser, Modifications of Single-Wall Carbon Nanotubes upon Oxidative Purification Treatments, *Nanotechnology* **2003**, 14, 691-695
34. A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Frang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, *Science* **1997**, 275, 187-191

35. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Fullerene Science and Technology **1997**, 5, 627-628
36. G. Chen, G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, R. Gupta, P. C. Eklund, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, Raman Active Modes of Single Walled Carbon Nanotubes Derived from the Gas-Phase Decomposition of CO, J. Nanosci. Nanotech. **2002**, 2, 621-626
37. M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman Modes of Metallic Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **1998**, 58, R16016
38. S. D. M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M. S. Dresselhaus, Anti-Stokes Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **2000**, 61, R5137
39. A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G-band Resonant Raman Study of 62 Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **2002**, 65, 155412/1-155412/9
40. X. Zhao, Y. Ando, L. C. Qin, H. Kataura, Y. Maniwa, R., Saito, R., Radical Breathing Modes of Multiwalled Carbon Nanotubes, Chem. Phys. Lett., **2002**, 361, 169
41. S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, P. C. Eklund, Diameter-Selective Resonant Raman Scattering in Double-Wall Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **2002**, 66, 075416
42. N. R. Raravikar, P. Keblinski, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Temperature Dependence of Radial Breathing Mode Raman Frequency of Single-Walled Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **2002**, 66, 235424
43. C. T. White, T. N. Todorov, Carbon Nanotubes as Long Ballistic Conductors, Nature **1998**, 393, 240
44. T. Ando, H. Matsumura, T. Nakanishi, Theory of Ballistic Transport in Carbon Nanotubes, Physica B. **2002**, 323, 44-50
45. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, Carbon Nanotube Quantum Resistors, Science **1998**, 280, 1744-1746
46. P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes, Science **2000**, 287, 1801-1804
47. S. Zhang, M. Xia, S. Zhao, T. Xu, E. Zhang, Specific Heat of Single-Walled Carbon Nanotubes, Phys. Rev. B. **2003**, 68, 075415
48. A. Mizel, L. X. Benedict, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, A., N. K. Budraa, W. P. Beyermann, Analysis of the Low-Temperature Specific Heat of Multiwalled Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Ropes, Phys. Rev. B. **1999**, 60, 3264
49. J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, Quantized Phonon Spectrum of Single-Wall Carbon Nanotubes, Science, **2000**, 289, 1730-1733

50. D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, J. Q. Li, Thermal Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B.* **2002**, 66, 165440
51. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. B.* **1999**, 59, R2514
52. D. H. Robertson, D. W. Brenner, J. W. Mintmire, Energetics of Nanoscale Graphitic Tubules, *Phys. Rev. B.* **1992**, 45, 12592
53. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities Beyond Linear Response, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 2511
54. B. I. Yakobson, P. Avouris, Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, *Carbon Nanotubes* **2001**, 80, 287-327
55. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, Young's Modulus of Single-Walled Nanotubes, *Phys. Rev. B.* **1998**, 58, 14013
56. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual carbon Nanotubes, *Nature* **1996**, 381, 678-680
57. M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, Tensile Loading of Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, 84, 5552-5555
58. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* **1997**, 277, 1971-1975
59. J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, F. Liu, Geometric Constant Defining Shape Transitions of Carbon Nanotubes Under Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 105501
60. J. Cumings, A. Zettl, Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized From Multiwall Carbon Nanotubes, *Science* **2000**, 289, 602-604
61. M. J. Lopez, A. Rubio, J. A. Alonso, S. Lefrant, K. Metenier, S. Bonnamy, Patching and Tearing Single-Wall Carbon Nanotubes Ropes into Multiwall Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 255501
62. Y. Chen, L. Guo, S. Patel, D. T. Shaw, Aligned Conical Carbon Nanotubes, *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 5517-5521
63. H. Garmestani, M. S. Al-Haik, K. Dahmen, R. Tannenbaum, D. Li, S. S. Sablin, M. Y. Hussaini, Polymer-Mediated Alignment of Carbon Nanotubes under High Magnetic Fields, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1918-1921
64. J. Tang, B. Gao, H. Geng, O. D. Velev, L. C. Qin, O. Zhou, Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils with Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1352-1355
65. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, A Simple Chemical Method of Opening and Filling Carbon Nanotubes, *Nature* **1994**, 372, 159-162
66. D. Ugarte, A. Chatelain, W. A. de Heer, Nanocapillarity and Chemistry in Carbon Nanotubes, *Science* **1996**, 274, 1897-1899

67. Z. Mao, S. B. Sinnott, Predictions of a Spiral Diffusion Path for Nonspherical Organic Molecules in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 278301
68. Y. K. Chen, C. J. Cook, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S. C. Tsang, J. F. C. Turner, Synthesis of Carbon Nanotubes Containing Metal Oxides and Metals of the d-block and f-block Transition Metals and Related Studies, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 545
69. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbana, C. N. R. Rao, Novel Experiments with Carbon Nanotubes: Opening, Filling, Closing, and Functionalizing Nanotubes, *J. Phys. B.* **1996**, 29, 4925
70. P. Avouris, Molecular Electronics with Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1026-1034
71. T. Wu, Y. Lin, Doped Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites: Preparation Characterization and Properties, *Polymer* **2006**, 47, 3576-3582
72. J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai, Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors, *J. Adv. Mater.* **2001**, 13, 1384-1386
73. H. Dai, Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1035-1044
74. A. Bianco, M. Prato, Can Carbon Nanotubes be Considered Useful Tools for Biological Applications, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1765-1768
75. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Synthesis of High Molecular Weight Near-Monodisperse Poly(4-methylstyrene) by Anionic Polymerization, *Polym. Bull.* **1989**, 22, 471
76. D. A. Conlon, J. V. Crivello, J. L. Lee, M. J. O' Brien, The Synthesis, Characterization, and Deblocking of Poly(4-tert-butoxystyrene) and poly(4-tert-butoxy-alpha-methylstyrene), *Macromolecules* **1989**, 22, 509-516
77. M. Muller, R. W. Lenz, Poly(2-vinylpyridine) Block Copolymers. Phase Separation and Electric Conductivity of Iodine Complexes, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1153-1168
78. K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Stereoregular Polymerization of α -substituted Acrylates, *Progr Polym Sci* **1988**, 13, 189-276
79. H. Yuki, K. Hatada, Stereospecific Polymerization of Alpha-Substituted Acrylic Acid Ester Polymerization, *Adv Polym Sci* **1979**, 31, 1-45
80. X. Zhongde, J.W. Mays, N. Xuexin, N. Hadjichristidis, F. C. Schilling, H. E. Bair, D. S. Pearson, L. J. Fetters, Molecular Characterization of Poly(2-methyl-1,3-pentadiene) and its Hydrogenated Derivative, Atactic Polypropylene, *Macromolecules* **1985**, 18, 2560-1566
81. M. Pitsicalis, S. Pispas, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 135, 1
82. P. E. Cassidy, C. S. Marvel, S. Ray, Preparation and Aromatization of Poly(1,3-cyclohexadiene) and Subsequent Crosslinking, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* **1965**, 3, 1553-1565
83. M. Morton, L. A. Falvo, Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Propagating Chain End in the Organolithium Polymerization of dienes. III. 1,3-Pentadienes and 2,4-Hexadiene, *Macromolecules* **1973**, 6, 190

84. S. Inoue, T. G. Aida, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering **1990**, Kroschwitz, J.I. Ed. Wiley, New York, Supplement, 412
85. M. Morton, R. F. Kammereck, L. J. Br. Fetters, Polymerization and Block Copolymerization of Cyclic Sulfides, Polym. J. **1971**, 3, 120-128
86. P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, Aluminium Alkoxides: A Family of Versatile Initiators for the Ring Opening Polymerization of Lactones and Lactides, Makromol. Chem. Macromol. Symp. **1991**, 42/43, 103-116
87. D. Fisch, I. M. Khan, J. Smid, Anionic Ring-Opening Polymerization of Cyclotetrasiloxanes with Large Substituents, Makromol. Chem. Macromol. Symp. **1990**, 32, 241-253
88. A. D. Halasa, D. F. Lohr, J. E. Hall, Anionic Polymerization to High Vinyl Polybutadiene, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1981**, 19, 1357-1360
89. S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsworth, Structure of Oligomeric Polybutadienyllithium and Polybutadiene, Macromolecules **1972**, 5, 389-393
90. T. A. Antikowiak, A. E. Oberster, A. E. Halasa, Temperature and concentration effects on Polar-Modified alkyllithium Polymerizations and Copolymerizations, Polym. Sci. **1972**, 10, 1319-1334
91. S. Bywater, A. F. Johnson, D. J. Worsfold, The Electronic Spectra of Some Anionic Polymerization Systems, Can. J. Chem. **1964**, 42, 1255-1260
92. M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, Adv. Mater. **2011**, 23, 3597-3602
93. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, Light-Emitting Polythiophenes, Adv. Mater. **2005**, 17, 2281-2305
94. H. A. Ho, M. Leclerc, Handbook of Thiophene-Based Materials (Eds.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), John Wiley & Sons, Chichester, UK **2009**, 22, 813
95. A. Facchetti, Handbook of Thiophene-Based Materials (Eds.: I. F. Perepichka, D. F. Perepichka), John Wiley & Sons, Chichester, UK **2009**, 16, 595
96. J. Sun, B. Zhang, H. E. Katz, Materials for Printable, Transparent, and Low-Voltage Transistors, Adv. Funct. Mater. **2011**, 21, 29-45
97. G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, The Versatile Thiophene: An Overview of Recent Research on Thiophene-Based Materials, Adv. Mater. **2005**, 17, 1581-1593
98. A. Mishra, C. Ma, P. Bäuerle, Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multi-Dimensional Nanoarchitectures and their Applications, Chem. Rev. **2009**, 109, 1141-1278
99. F. P. V. Koch, Synthesis and Physical Chemistry of Poly(3-hexylthiophene), a "Monomer-up Approach" for the degree of Doctor of Sciences, Philipps-Universität Marburg, **2013**
100. T. A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties, J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 233-244
101. S. Pal, A. K. Nandi, Cococrystallization Behavior of Poly(3-alkylthiophenes): Influence of Alkyl Chain Length and Head to Tail Regioregularity, Macromolecules **2003**, 36, 8426-8432

102. Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, M. A. Ree, Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene: Fullerene Solar Cells, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 197-203
103. R. D. McCullough, S. P. Williams, Toward Tuning Electrical and Optical Properties in Conjugated Polymers Using Side-Chains: Highly Conductive Head-to-Tail, Heteroatom Functionalized Polythiophenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11608-11609
104. C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, The Influence of Poly(3-hexylthiophene) Regioregularity on Fullerene Composite Solar Cell Performance, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16324-16329
105. R. S. Loewe, S. M. Khersonsky, R. D. McCullough, A Simple Method to Prepare Head-to-Tail Coupled, Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) Using Grignard Materials, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 250-253
106. R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity, *Macromolecules* **2001**, 34, 4324-4333
107. S. D. Boyd, A. K. Y. Jen, C. K. Luscombe, Steric Stabilization Effects in Nickel-Catalyzed Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Synthesis, *Macromolecules* **2009**, 42, 9387-9389
108. A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, Chain-Growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a defined Molecular Weight and a Low Polydispersity, *Macromolecules* **2004**, 37, 1169-1171
109. E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-Initiated Cross-Coupling Polymerizations, *Macromolecules* **2004**, 37, 3526-3528
110. M. Szwarc, "Living" Polymers, *Nature* **1956**, 178, 1168-1169
111. E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-Initiated Cross-Coupling Polymerizations *Macromolecules* **2004**, 37, 3526-3528
112. M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, Experimental Evidence for the Quasi-"Living" Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes), *Macromolecules* **2005**, 38, 8649-8656
113. N. Yoshikai, H. Matsuda, E. Nakamura, Ligand Exchange as the First Irreversible Step in the Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15258-15259
114. R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, Catalyst-Transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(p-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16012-16013
115. Α. Νέγκα, Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοπολυμερών και δισυσταδικών συμπολυμερών πολύ (3-έξυλοθειοφαινίου) για οργανικά φωτοβολταϊκά βέλτιστης ετεροεπαφής, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Ε.Κ.Π.Α., **2014**

116. V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiriya, Conductive Polymer Brushes of Regioregular Head-to-Tail Poly(3alkylthiophenes) via Catalyst Transfer Surface-Initiated Polycondensation, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6626-6632
117. H. A. Bronstein, C. K. Luscombe, Externally Initiated Regioregular P3HT with Controlled Molecular Weight and Narrow Polydispersity, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12894-12895
118. V. Senkovskyy, R. Tkachov, T. Beryozkina, H. Komber, U. Oertel, M. Horecha, V. Bocharova, M. Stamm, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiriya, "Hairy" Poly(3-hexylthiophene) Particles Prepared via Surface-Initiated Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16445-16453
119. Y. Mao, Y. Wang, B. L. Lucht, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) by Grignard Metathesis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 5538-5547
120. R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, Development of Catalyst-Transfer Condensation Polymerization. Synthesis of π -conjugated Polymers with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 753-765
121. N. Yoshikai, H. Matsuda, E. Nakamura, Ligand Exchange as the First Irreversible Step in Nickel-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Grignard Reagents, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15258-15259
122. P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, Ligand Bite Angle Effects in Metal-Catalyzed C-C Bond Formation, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741-2769
123. Δ. Πρίφτης, Εμβολιασμός πολυμερών σε νανοσωλήνες άνθρακα, Διδακτορική διατριβή, **2010**
124. A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853-1859
125. D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1105-1136
126. D. Baskaran, Carbon: Nanotubes. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Second Edition, King, B. R., Ed., John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, **2005**, 11, 730-764
127. D. Baskaran, G. Sakellariou, J. Mays, M. S. Bratcher, Grafting Reactions of Living Microanions with Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 1560-1567.
128. D. Baskaran, J. R. Dunlap, J. M. Mays, M. S. Bratcher, Grafting Efficiency of Hydroxy-Terminated Poly(methyl methacrylate) with Multiwalled Carbon Nanotubes, *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, 26, 481-486
129. D. Baskaran, G. Sakellariou, J. Mays, M. S. Bratcher Polymer Adsorption in the Grafting Reactions of Hydroxyl Terminal Polymers with Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Polymer*, **2005**, 46, 5050-5057
130. X. Long, X. Feng, Q. Feng, L. Hongbin, Y. Yuliang, Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with High Bonding Density of Polymer Layers and Enhanced Mechanical Properties of Composites, *Macromolecules* **2007**, 40, 3296-3305

131. X. Yan, D. Zhong, L. Yan, Z. Chen, L. Cong, Y. Xiao, Q. Hang, Surface Covalent Encapsulation of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly(alcohol chloride) Grafted Poly(ethylene glycol), *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6880-6887
132. S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, J. E. Herrera, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting To and Grafting From Methods, *Macromolecules* **2004**, 37, 752-757
133. H. Kong, C. Gao, D. Yan, Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 412-413
134. Y. Xu, C. Gao, H. Kong, D. Yan, Y. Z. Jin, P. C. P. Watts, Growing Multihydroxyl Hyperbranched Polymers on the Surfaces of Carbon Nanotubes by in situ Ring-Opening Polymerization, *Macromolecules* **2004**, 37, 8846-8853
135. F. J. Gomez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth, H. Dai, Ring Opening Metathesis Polymerization on Non-Covalently Functionalized Single Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Commun.* **2003**, 190-191
136. M. Vikas, Surface Modification of Nanotube Fillers. Vol1, ISSN 2191-0421, 258-259
137. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y. S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Fullerene Pipes, *Science* **1998**, 280, 1253-1256
138. I. Niu, Y. Luo, Z. Li, A Highly Selective Chemical Gas Sensor Based on Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Poly(ethelene glycol), *Sens. Actuators B.* **2007**, B126, 361-367
139. M. C. Paiva, B. Zhou, K. A. S. Fernando, Y. Lin, J. M. Kennedy, Y. P. Sun, Mechanical and Morphological Characterization of Polymer-Carbon Nanocomposites from Functionalized Carbon Nanotubes, *Carbon* **2004**, 42, 2849-2854
140. P. Vandervorst, C. H. Lei, Y. Lin, O. Dupont, A. B. Dalton, Y. P. Sun, J. L. Keddie, The Fine Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Acrylic Latex Coatings, *Prog. Org. Coat.* **2006**, 57, 91-97
141. Y. T. Shieh, Y. F. Yang, Significant Improvements in Mechanical Property and Water Stability of Chitosan by Carbon Nanotubes, *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 3162-3170
142. J. G. Jr. Smith, J. W. Connell, D. M. Delozier, P. T. Lillehei, K. A. Watson, Y. Lin, B. Zhou, Y. P. Sun, Space Durable Polymer/Carbon nanotube Films for Electrostatic Charge Mitigation, *Polymer* **2004**, 45, 825-836
143. J. G. Smith, D. M. Delozier, J. W. Connell, K. A. Watson, Carbon Nanotube-Conductive Additive-Space Durable Polymer Nanocomposite Films for Electrostatic Charge Dissipation, *Polymer* **2004**, 45, 6133-6142
144. Y. Chen, V. Muthukumar, Y. Wang, C. Li, S. Sivarama Krishnan, S. Siva, Sankara Sai, K. Venkataramaniah, S. Mitra, Microwave-Assisted Solid-State Grafting of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Polyurethane for

- the Synthesis of a Composite with Optical Limiting Properties, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 6568-6572
145. J. T. Yeh, M. C. Yang, C. J. Wu, C. S. Wu, Preparation and Characterization of Biodegradable Polycaprolactone/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 660-668
 146. C. S. Wu, H. T. Liao, Study on the Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactide/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Polymer* **2007**, 48, 4449-4458
 147. Y. X. Liu, Z. J. Du, Y. Li, C. Zhang, C. J. Li, X. P. Yang, H. Q. Li, Surface Covalent Encapsulation of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly(alcohol chloride) Grafted Poly(ethelene glycol), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6880-6887
 148. Y. X. Liu, Z. J. Du, Y. Li, C. Zhang, H. Q. Li, Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Poly(acrylic acid), *Chin. J. Chem.* **2006**, 24, 563-568
 149. X. Wang, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, H. Li, Multi-Walled Carbon Nanotubes Encapsulated with Polyurethane and its Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4857-4865
 150. W. Wei, C. Zhang, Z. Du, Y. Liu, C. Li, H. Li, Assembly of Fullerene Particles on Carbon Nanotubes through Poly(acryloyl chloride), *Mater. Lett.* **2008**, 62, 4167-4169
 151. R. Pokrop, I. Kulszewicz, -Bajer, I. Wielgus, M. Zagorska, D. Albertini, S. Lefrant, G. Louarn, A. Pron, Electrochemical and Raman Spectroelectrochemical Investigation of Single-Wall Carbon Nanotubes-Polythiophene Hybrid Materials, *Synth. Met.* **2009**, 159, 919-924
 152. G. X. Chen, H. S. Kim, B. H. Park, J. S. Yoon, Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon 6 Composites, *Polymer* **2006**, 47, 4760-4767
 153. V. Causin, B. X. Yang, C. Marega, S. H. Goh, A. Marigo, Nucleation, Structure and Lamellar Morphology of Isotactic Polypropylene Filled with Polypropylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes, *Eur. Polym.* **2009**, 45, 2155-2163
 154. B. X. Yang, J. H. Shi, K. P. Pramoda, S. H. Goh, Enhancement of the Mechanical Properties of Polypropylene Using Polypropylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 2490-2497
 155. W. Mormann, Y. Lu, X. Zou, R. Berger, Assembled Structures and Chiroptical Properties of Amphiphilic Block Copolymers Synthesized by RAFT Polymerization of N-Acryloyl-L-Aniline, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 2113-2121
 156. P. Zhang, D. B. Henthorn, Fabrication of High-Capacity Biomolecular Carriers from Dispersible Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Langmuir* **2009**, 25, 12308-12314
 157. B. X. Yang, J. H. Shi, K. P. Pramoda, S. H. Goh, Enhancement of the Mechanical Properties of Polypropylene Using Polypropylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 2490-2497

158. Y. Z. You, C. Y. Hong, C. -Y. Pan, Functionalization of Carbon Nanotubes with Well-Defined Functional Polymers via Thiol-Coupling Reaction, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 2001-2006
159. Y. Wang, H. Xiong, Y. Gao, H. Li, Synthesis of Poly(ethylene glycol) Functionalized MWNTs and their Inclusion Complexes with α -cyclodextrin, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5609-5617
160. D. H. Jung, Y. Koan Ko, H. T. Jung, Aggregation Behavior of of Chemically Attached Poly(ethelene glycol) to Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs), *Mater. Sci. Eng. C.* **2004**, 24, 117-121
161. E. B. Malarkey, R. C. Reyes, B. Zhao, R. C. Haddon, V. Parpua, Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes Inhibit Stimulated Endocytosis in Neurons, *Nano Lett.* **2008**, 8, 3538-3542
162. E. Menna, G. Scorrano, M. Maggini, M. Cavalaro, F. Della Negra, M. Battagliarin, R. Bozio, F. Fantinel, M. Maneghetti, Shortened Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Poly(ethylene glycol): Preparation and Properties, *ARKIVOC* **2003**, 12, 64-73
163. B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea, R. C. Haddon, Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes Graft Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8197-8203
164. B. Zhao, H. Hu, . C. Haddon, Synthesis and Properties of a Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotube-Poly(m-aminobenzene sulfonic acid) Graft Copolymer, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 71-76
165. D. Baskaran, G. Sakellariou, J. W. Mays, M. S. Bratcher, Grafting Reactions of Living Macroanions with Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 1560-1567
166. H. M. Huang, I. C. Liu, C. Y. Chang, H. C. Tsai, C. H. Hsu., R. C. C. Tsiang, Preparing a Polystyrene-Functionalized Multiple-Walled Carbon Nanotubes via Covalently Linking Acyl Chloride Functionalities with Living Polystyryllithium, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 5802-5810
167. B. X. Yang, J. H. Shi, X. Li, Pramoda, K. P., Goh, S. H., Mechanical Reinforcement of Poly(1-butene) Using Polypropylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 113, 1165-1172
168. H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, A., Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Well-Defined Polystyrene by "Click" Coupling, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14518-14524
169. S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, J. E. Herrera, D. E. Resarco, Solubilization and Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes in Water by in situ Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate, *Macromolecules* **2004**, 37, 3965-3967
170. G. Mountrichas, S. Pispas, N. Tagmatarchis, Grafting-To Approach for the Functionalization of Carbon Nanotubes with Polystyrene, *Mater Sci. Eng. B.* **2008**, 152, 40-43
171. S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, J. E. Herrera, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting To and Grafting From Methods, *Macromolecules* **2004**, 37, 752-757

172. G. Wang, Y. Dong, L. Liu, C. Zhao, Preparation and Characterization of Polystyrene Modified Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 1385-1390
173. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbana, C. N. R. Rao, Novel Experiments with Carbon Nanotubes: Opening Filling, Closing and Functionalizing Nanotubes, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1996**, 29, 4925
174. S. K. Sontag, N. Marshall, J. Locklin, Formation of Conjugated Brushes by Surface-Initiated Catalyst-Transfer Polycondensation, *Chem. Commun.* **2009**, 3354-3356
175. V. Senkovskyy, R. Tkachov, T. Beryozkina, H. Komber, U. Oertel, M. Horecha, V. Bocharova, M. Stamm, S. A. Gevorgyan, F. C. Krebs, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16645-16653
176. S. K. Sontag, G. R. Sheppard, N. M. Usselman, N. Marshall, J. Locklin, Surface-Cofined Nickel Mediated Cross-Coupling Reactions: Characterization of Initiator Environment in Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation, *Langmuir* **2011**, 27, 12033-12041
177. N. E. Huddleston, S. K. Sontag, J.A. Bilbrey, G. R. Sheppard, J. Locklin, Palladium-Mediated Surface-Initiated Kumada Catalyst Polycondensation: A Facile Route Towards Oriented Conjugated Polymers, *Macromol. Rapid. Commun.* **2012**, 33, 2115-2120
178. Z. J. Bryan, M. L. Smith, A. J. McNeil, Chain-Growth Polymerization of Aryl Grignards Initiated by a Stabilized NHC-Pd Precatalyst, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 842-847
179. R. Tkachov, V. Senkovskyy, U. Oertel, A. Synytska, M. Horecha, A. Kiriy, Microparticle-Supported Conjugated Polyelectrolyte Brushes Prepared by Surface-Initiated Kumada Catalyst Transfer Polycondensation for Sensor Applications, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 2146-2150
180. N. Marshall, S. K. Sontag, J. Locklin, Substituted Poly(p-phenylene) Thin Films via Surface Initiated Kumada-Type Catalyst Transfer Polycondensation, *Macromolecules* **2010**, 43, 2137-2144
181. N. Doubina, J. L. Jenkins, S. A. Paniagua, K. A. Mazzio, G. A. MacDonald, A. K. Y. Jen, Armstrong, N. R., Marder, S. R., Luscombe, C. K., Surface-Initiated Synthesis of Poly(3-methylthiophene) from Indium Tin Oxide and its Electrochemical Properties, *Langmuir* **2012**, 28, 1900-1908
182. L. Yang, S. K. Sontag, T. W. Lajoie, W. Li, N. E. Huddleston, J. Locklin, W. You, Surface-Initiated Poly(3-methylthiophene) as a Hole-Transport Layer for Polymer Solar Cells with High Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5069-5073
183. H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, G. A., P. Dutta, High-Performance Hole-Transport Layers for Polymer Light-Emitting Diodes. Implementation of Organosiloxane Cross-Linking Chemistry in Polymeric Electroluminescent Devices, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3172-3183
184. N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, M. Horecha, M. Stamm, C. Uhrich, M. Riede, K. Leo, A. Kiriy, Surface Engineering Using

- Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation (KCTP): Preparation and Structuring of Poly(3-hexylthiophene)-Based Graft Polymer Brushes, *J. Am Chem Soc.* **2009**, 131, 153-161
185. V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiriy, Conductive Polymer Brushes of Regioregular Head-to-Tail Poly(3-alkylthiophenes) via Catalyst-Transfer Surface-Initiated Polycondensation, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6626-6632
186. N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, V. Bocharova, F. Simon, M. Nitschke, M. Stamm, R. Grotzschel, A. Kiriy, Grafting of Poly(3-hexylthiophene) from Poly(4-bromostyrene) Films by Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation: Revealing of the Composite Films Structure, *Macromolecules* **2008**, 41, 7383-7389
187. S. Osuna, K. N. Houk, Cycloaddition Reactions of Butadiene and 1,3-Dipoles to Curved Arenes, Fullerenes, and Nanotubes: Theoretical Evaluation of the Role of Distortion Energies on Activation Barriers, *Chem.-Eur. J.* **2009**, 15, 13219-13231
188. F. Mercuri, A. Sgamellotti, First-Principles Investigations on the Functionalization of Chiral and Non-Chiral Carbon Nanotubes by Diels-Alder Cycloaddition Reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 563-567
189. X. Lu, F. Tian, N. Wang, Q. Zhang, Organic Functionalization of the Sidewalls of Carbon Nanotubes by Diels-Alder Reactions: A Theoretical Prediction, *Organic Letters* **2002**, 4, 4313-4315
190. N. Zydziak, B. Yameen, C. Barner-Kowollik, Organic Functionalization of the Sidewalls of Carbon Nanotubes by Diels-Alder Reactions: A Theoretical Prediction, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4072-4086
191. J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J. T. Lopez Navarrete, Microwave-Assisted Sidewall Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes by Diels-Alder Cycloaddition, *Chem. Commun.* **2004**, 1734-1735
192. G. Sakellariou, H. Ji, J. W. Mays, D. Baskaran, Enhanced Polymer Grafting from Multiwalled Carbon Nanotubes through Living Anionic Surface-Initiated Polymerization, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6217-6230
193. L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. N. Khabashesku, A. R. Barron, Diels-Alder Addition to Fluorinated Single Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Commun.* **2005**, 3265-3267
194. A. Criado, M. J. Gomez-Escalonilla, J. L. G. Fierro, A. Urbina, D. Pena, E. Guitian F. Langa, Cycloaddition of Benzyne to SWNT: Towards CNT-Based Paddle Wheels, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7028-7030
195. G. Sakellariou, H. Ji, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, D. Baskaran, Controlled Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using [4+2] Cycloaddition of Benzocyclobutenes, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 6370-6372
196. T. Fujigaya, T. Fukumaru, N. Nakashima, Evaluation of Dispersion State and Thermal Conductivity Measurement of Carbon Nanotubes, /UV-Curable Resin Nanocomposites, *Synth. Met.* **2009**, 159, 827-830
197. X. Li, H. Gao, W. A. Scrivens, D. Fei, X. Xu, M. A. Sutton, A. P. Reynolds, M. L. Myrick, Reinforcing Mechanisms, of Single-Walled

- Carbon Nanotubes-Reinforced Polymer Composites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 2309-2317
198. T. Kashiwagi, J. Fegan, J. F. Douglas, K. Yamamoto, A. N. Heckert, S. D. Leigh, J. Obrzut, F. Du, S. Lin-Gibson, M. Mu, K. L. Winey, R. Haggemueller, Relationship Between Dispersion Metric and Properties of PMMA/SWNT, *Polymer* **2007**, 48, 4855-4866
 199. T. Uchida, S. J. Kumar, Single Wall Carbon Nanotube Dispersion and Exfoliation in Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 98, 985-989
 200. N. Zydziak, C. Hubner, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, One-Step Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels-Alder Chemistry, *Macromolecules* **2011**, 44, 3374-3380
 201. S. Munirasu, J. Albuerno, A. Boschetti de Fierro, V. Abetz, Functionalization of Carbon Materials Using the Diels-Alder Reaction, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 574-579
 202. M. Bernal, M. Liras, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, I. Quijada-Garrido, R. Paris, Modification of Carbon Nanotubes with Well-Controlled Fluorescent Styrene-Based Polymers Using Diels-Alder Reaction, *Polymer* **2011**, 52, 5739-5745
 203. N. Zydziak, C. Hubner, M. Bruns, A. P. Vogta, C. Barner-Kowollik, Modular Ambient Temperature Functionalization of Carbon Nanotubes with Stimuli-Responsive Polymer Stands, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 1525-1537
 204. K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, J. L. Wang, T. Grimaud, T. E. Patten, Utilizing Halide Exchange to Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **1998**, 31, 6836-6840
 205. J. T. Rademacher, M. Baum, M. E. Pallack, W. J. Brittain, W. J. Simonsick Jr, Atom Transfer Radical Polymerization of N,N-Dimethylacrylamide, *Macromolecules* **2000**, 33, 284-288
 206. G. Masci, L. Giacomelli, V. Creczenci, Atom Transfer Radical Polymerization of N,N-Isopropylacrylamide, *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, 25, 559-564
 207. A. J. Inglis, T. Paulohrl, C. Barner-Kowollik, Ambient Temperature Synthesis of a Versatile Macromolecular Building Block: Cyclopentadienyl-Capped Polymers, *Macromolecules* **2010**, 43, 33-36
 208. N. Zydziak, C. Hubner, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, One-Step Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) with Cyclopentadienyl-Capped Macromolecules via Diels-Alder Chemistry, *Macromolecules* **2011**, 44, 3374-3380
 209. G. Sakellariou, D. Priftis, D. Baskaran, Surface-Initiated Polymerization from Carbon Nanotubes: Strategies and Perspectives, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 677-704
 210. J. T. Sun, L. Y. Zhao, H. and C. Y. Pan, Selective Diels-Alder Cycloaddition in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes for Potential Separation Application, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10704-10706

211. G. Sakellariou, H. Ji, J. W. Mays, D. Baskaran, Enhanced Polymer Grafting from Multiwalled Carbon Nanotubes through Living Anionic Surface-Initiating Polymerization, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6217-6230
212. D. Priftis, G. Sakellariou, D. Baskaran, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Polymer Grafted Janus Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Soft Matter.* **2009**, 5, 4272-4278
213. L. Nebhani, S. Sinnwell, C. Y. Lin, M. L. Coote, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, Strongly Electron Deficient Sulfonyldithiophosphate Based RAFT Agents for Hetero Diels-Alder Conjugation: Computational Design and Experimental Evaluation, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, 47, 6053-6071
214. S. Sinnwell, A. J. Inglis, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, An Atom-Efficient Conjugation Approach to well-Defined Block Copolymers Using RAFT Chemistry and Hetero Diels-Alder Cycloaddition, *Chem. Commun.* **2008**, 2052-2054
215. N. Zydziak , C. M. Preuss , V. Winkler , M. Bruns , C. Hóbnér , C. Barner-Kowollik, Hetero Diels-Alder Chemistry for the Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Cyclopentadienyl End-Capped Polymer Stands, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 672-680
216. G. Sakellariou, H. Ji, J. W. Mays, D. Baskaran, Enhanced Polymer Grafting from Multiwalled Carbon Nanotubes through Living Anionic Surface-Initiated Polymerization, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6217-6230
217. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano.* **2010**, 4, 4806-4814
218. T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, Diethyldipyridylnickel. Preparation, Characterization and Reactions, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88:22, 5198-5201
219. K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, An Unsaturated Nickel(0)NHC Catalyst: Facile Preparation and Structure of Ni(0)(NHC)₂, Featuring a Reduction Process from Ni(II)(NHC)(acac)₂, *Organometallics* **2008**, 27, 6020-6024
220. A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes, *Carbon* 2001, 39, 507-514