

Διδακτορική διατριβή

**ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ
ΜΕ ΒΑΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΥΛΙΚΑ**

Κατερίνα Δημ. Γατσούλη

Διπλ. Χημικός Μηχανικός

Πολυτεχνικής σχολής, Πανεπιστημίου Πατρών

Ινστιτούτο Θεωρητικής και φυσικής χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών

&

Εργαστήριο Πολυμερών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ

Αθήνα 2010

**«Η ΕΓΚΡΙΣΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ΥΠΟ ΤΗΣ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΜΕΤΣΟΒΙΟΥ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΔΕΝ ΥΠΟΔΗΛΩΝΕΙ ΑΠΟΔΟΧΗ
ΤΩΝ ΓΝΩΜΩΝ ΤΟΥ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ»**

(N. 5343/1932, Αρθρ. 202)

Αφιερωμένο
στις εργαζόμενες μητέρες

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (ΙΘΦΧ) του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών (ΕΙΕ), σε συνεργασία με το Εργαστήριο Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Το εν λόγω πόνημα δύσκολα θα ολοκληρωνόταν χωρίς την αμέριστη συνδρομή και συμπαράσταση των έγκριτων καθηγητών και ερευνητών που με συνέδραμαν καθ' όλη την πορεία της έρευνάς μου.

Οφείλω καταρχήν να ευχαριστήσω τον Δρ. Ευστράτιο Ι. Καμίτσο, ερευνητή Α' και πρόεδρο του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του ΕΙΕ, τον Δρ. Στέργιο Πίσπα, ερευνητή Β' του ΙΘΦΧ/ΕΙΕ και φυσικά τον καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ Δρ. Ανδρέα Γ. Ανδρεόπουλο, για την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλαν και για την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση που μου παρείχαν. Χωρίς την δική τους συμπαράσταση, το αποτέλεσμα αναμφίβολα θα υπολείπεται κατά πολύ του παρόντος.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα επίσης να εκφράσω την ιδιαίτερη χαρά που αισθάνομαι για το γεγονός ότι είχα την τύχη να συνεργαστώ με ανθρώπους εγνωσμένου επιστημονικού κύρους αλλά ταυτοχρόνως και παιδαγωγούς. Στις μέρες μας, οι άνθρωποι που συνδυάζουν τις δύο αυτές αρετές του διδασκάλου Ανωτάτης Σχολής σπανίζουν.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους κ. Γ. Παπαβασιλείου, Γ. Χρυσικό και Β. Γκιώνη, ερευνητές του ΙΘΦΧ του ΕΙΕ και την Επίκουρη καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κα. Π. Ταραντίλη. Μου προσέφεραν ακούραστα την πολύτιμη βοήθειά τους όποτε αυτή τους ζητήθηκε. Αφιέρωσαν αρκετό από τον πολύτιμο χρόνο τους, ενώ οι συμβουλές και οι παρατηρήσεις τους συνέβαλαν καθοριστικά στην βελτίωση της παρούσας εργασίας.

Εκτείνω επίσης τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στους ερευνητές του ΕΙΕ κ. Χρ. Βαρσάμη και Γ. Μούσδη, οι οποίοι ήταν πάντοτε πρόθυμοι να επιλύουν κάθε είδους απορία ή δυσκολία που δημιουργούνταν.

Επίσης, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ και στους κ. Βάινο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών και συνεργάτη του ΙΦΘΧ/ΕΙΕ, καθώς και στον κ. Γ. Φλούδα, καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Με τις γνώσεις τους και τις τεχνικές που εφαρμόζουν, επεξέτειναν τις προοπτικές της συγκεκριμένης έρευνας, μελετώντας τα συγκεκριμένα συστήματα πολυμερών ως προς τις εφαρμογές τους.

Ευχαριστώ επίσης όλα τα υπόλοιπα μέλη, επιστημονικούς συνεργάτες, διδακτορικούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (ΙΘΦΧ) του ΕΙΕ για την άριστη συνεργασία, το συναδελφικό και φιλικό κλίμα. Σε δύσκολες στιγμές στην μακρόχρονη αυτή προσπάθεια μου έδωσαν την δύναμη να συνεχίσω με προσήλωση στον στόχο μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συγγενείς που με στήριξαν ψυχολογικά και υλικά ώστε να ολοκληρωθεί η μακρόχρονη έρευνα αλλά και η απαιτητική συγγραφή της παρούσας διατριβής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον σύζυγό μου, Νίκο, και την κόρη μου, Μαρία. Παρότι οι οικογενειακές υποχρεώσεις αναπόφευκτα καθυστέρησαν την συγγραφή της διατριβής μου, είναι τα άτομα που μου έδιναν ενέργεια και θέληση να συνεχίσω το μακρινό αυτό ταξίδι προς την δική μου 'Ιθάκη'.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά που αποτελούνται από πολυμερή, που χρησιμοποιούνται ως μήτρα για διάφορα ανόργανα υλικά, έχουν τύχει έντονου ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια. Τα υβριδικά αυτά υλικά οδηγούν σε μια ευρεία κλίμακα νέων συστημάτων με ακαδημαϊκό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού μπορούν να συνδυάσουν τις καταλυτικές, μαγνητικές, οπτικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των ανόργανων συστατικών και τις μηχανικές ιδιότητες (σχηματισμός φιλμ, ελαστικότητα, κ.α.) των οργανικών καθώς και την ιδιότητα των μακρομορίων αυτών να διαχωρίζονται σε μικροφάσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στην σύνθεση νανοδομημένων υβριδικών υλικών.

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως για τέτοιες εφαρμογές, παίζοντας το ρόλο της οργανικής φάσης, λόγω της ιδιότητάς τους να αυτό-οργανώνονται σε μικροφάσεις και να σταθεροποιούν το ανόργανο υλικό μέσα σε αυτές. Λόγω της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας των διαφορετικών συστάδων, τα συμπολυμερή αυτά σχηματίζουν μικροφάσεις σε κλίμακα νανομέτρων και έχουν πολύ καλά καθορισμένη νανοδομή σε στερεά μορφή. Η τελική μορφολογία του υβριδικού υλικού εξαρτάται από την σύσταση και την αρχιτεκτονική του κατά συστάδες συμπολυμερούς.

Στην παρούσα εργασία μικροφασικά διαχωρισμένα συμπολυμερή κατά συστάδες πολυστυρενίου-πολυαιθυλενοξειδίου με ποικιλία συστάσεων, που συντέθηκαν με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνθήκες υπερυψηλού κενού, χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες για την παρασκευή νανοδομημένων υβριδικών στερεών ηλεκτρολυτών. Ιόντα λιθίου, προερχόμενα από το υπερχλωρικό άλας, αποτελούν το ενεργό συστατικό που συντελεί στην ιοντική αγωγιμότητα των υβριδικών αυτών υλικών. Για την καλύτερη κατανόηση της ιοντικής συμπεριφοράς παρασκευάστηκαν επίσης αντίστοιχοι υβριδικοί στερεοί ηλεκτρολύτες ιόντων νατρίου, καλίου και ρουβιδίου με μεθόδους υγρής χημείας που περιλαμβάνουν συνδιάλυση των ανόργανων και οργανικών συστατικών σε κοινό διαλύτη και τελική απομάκρυνσή του. Ανάλογα με την μικροδομή του κάθε συμπολυμερούς τα υπερχλωρικά άλατα θα βρίσκονται στη φάση του αιθυλενοξειδίου και τα ιόντα λιθίου θα κινούνται μέσα στα κανάλια που έχουν δημιουργηθεί στην φάση αυτή. Βρέθηκε ότι στα συμπολυμερή με χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος λιθίου βελτιώνεται η οργάνωση του συστήματος και μικραίνουν οι χαρακτηριστικές διαστάσεις αυτού, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υποβαθμίζεται η οργάνωση των νανοδομών. Διεξήχθη έρευνα για την εύρεση του

καλύτερου υλικού για την επίτευξη καλύτερη ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σε συνδυασμό με την κρυσταλλικότητα και την μορφολογία του κάθε συστήματος.

Επίσης, συμπολυμερή κατά συστάδες σουλφωνομένου πολυστυρενίου-πολυ(τριτοταγούς βουτυλοστυρενίου) και σουλφωνομένου πολυισοπρενίου-πολυστυρενίου χρησιμοποιήθηκαν ως νανοσκοπικές μήτρες για την παρασκευή νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Έτσι, νανοσωματίδια CdS και CdSe παρασκευάστηκαν *in situ* σε διάλυμα της πολυμερικής μήτρας. Τα δείγματα του υβριδικού υλικού αναπτύχθηκαν σε στερεό υπόστρωμα με εξάτμιση του διαλύτη. Η συνολική φυσικοχημική έρευνα έδειξε ότι μπορούν να παρασκευαστούν υβριδικά υλικά με ελεγχόμενη δομή και οπτικές ιδιότητες. Η συνολική φυσικοχημική έρευνα έδειξε ότι μπορούν να παρασκευαστούν νανοσωματίδια ημιαγωγών μέσα σε «επαγόμενες» αυτοοργανωμένες νανοδομές συμπολυμερών κατά συστάδες σε διαλύματα καθώς και υβριδικά υλικά με ελεγχόμενη δομή και οπτικές ιδιότητες που προέρχονται από συμπολυμερή κατά συστάδες και νανοσωματίδια ημιαγωγών.

Πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση και ο φασματογραφικός χαρακτηρισμός μιας σειράς νανοδομημένων οργανικών / ανόργανων υλικών βασισμένων σε δισυσταδικά συμπολυμερή κατά συστάδες και άλατα ευρωπίου. Στόχος είναι η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας και η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα των λανθανιδών παρουσιάζουν μεγάλη ένταση εκπομπής με διέγερση στο υπέρυθρο, αλλά έχουν εξαιρεθεί από πρακτικές εφαρμογές σε λέιζερ στερεάς κατάστασης ή συσκευές φωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας λόγω των φτωχών θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Μια ενσωμάτωσή τους σε νανοδομημένες πολυμερικές μήτρες αναμένεται να βοηθήσει στην εξάλειψη αυτών των μειονεκτημάτων τους. Το τελικό υλικό διατηρεί τις οπτικές ιδιότητες του ιόντος λανθανίου, όπως αποδεικνύεται από μετρήσεις φθορισμού, και αποκτά την μηχανική σταθερότητα και την ευκολία στην παρασκευή, ιδιότητες που οφείλονται στην πολυμερική φύση των δομημένων συμπολυμερών μητρών.

Τέλος, παρασκευάστηκαν οπτικοί ανιχνευτές σχετικής υγρασίας βασισμένοι σε υβριδικά πολυμερικά/ανόργανα υλικά οι οποίοι λειτουργούσαν με την μέθοδο της οπτικής διάθλασης. Ως ανόργανο υλικό χρησιμοποιήθηκε το χλωριούχο κοβάλτιο. Η σύμπλεξη των νανοκρυστάλλων χλωριούχου κοβαλτίου και της πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενοξειδίου εξασφαλίζει την λειτουργικότητα αυτών των δομών. Η ευαισθησία εξαρτάται από την σύσταση του υβριδικού υλικού και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δομών που σχηματίζονται. Συνεπώς, η μελέτη τέτοιων παραμέτρων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη μεγάλης ευαισθησίας

ανάλογα με τις ανάγκες. Οι σχηματιζόμενες δομές έδειξαν ότι λειτουργούν για ένα μεγάλο φάσμα σχετικής υγρασίας με γρήγορη απόκριση και πλήρως αντιστρέψιμη συμπεριφορά μετά την απομάκρυνση της υγρασίας. Τα χαρακτηριστικά ανίχνευσης αυτών των συστημάτων εξαρτώνται από την σύσταση του υβριδικού υλικού και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής που δημιουργείται. Έτσι, η μελέτη των παραμέτρων αυτών μπορεί να στοχεύσει στην αύξηση της ευαισθησίας ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζεται το κάθε υλικό.

SUMMARY

In organic – inorganic hybrid materials based of polymers the polymeric component plays the role of the matrix for a number of inorganic components. These hybrid materials provide an extensive gamut of novel materials presenting academic and technological interest. This is because they can combine the catalytic, magnetic, optical or electrical properties of the inorganic substances and the mechanical properties (film construction, elasticity etc) of the organic polymeric materials, along with the capacity of certain macromolecules like block copolymers to microphase separate into nanophases. During the last few years there is extensive interest in the synthesis and production of nanocomposite hybrid materials.

Diblock copolymers are extensively used for such applications, comprising the organic phase, due to their property to self-organize into nanophases and to stabilize the inorganic material within them. Due to the thermodynamic incompatibility of the two chemically different blocks, these copolymers form microphases in the nanoscale, having a very stable, periodic nanostructure in the solid phase. The final morphology of the hybrid material essentially depends on the composition and the architecture of the block copolymer.

Microphase separated block copolymers of various compositions, synthesized by anionic polymerization under high vacuum conditions were utilized as organic matrices for the formation of nanostructured hybrid solid electrolytes. Lithium ions, produced from lithium perchlorate, comprise the effective substance which provides the ionic conductivity of these hybrid nanpmaterials. To establish a better understanding of the ionic behavior of these materials, sodium, potassium and rubidium ion based solid hybrid electrolytes were produced by wet chemistry methods, such as dilution of the inorganic and organic substances into a common solvent. According to each copolymer's composition, the perchlorate salts are met in the poly(ethylene oxide) phase and the lithium ions will be moving inside the channels which have been established in this phase. It was observed that in the copolymers with low lithium salts concentrations the structure of the whole system is enhanced and its characteristic dimensions are lowered, whereas in larger concentrations the nanostructure is deteriorated. Research was conducted for the establishment of the material with the best electric conductivity in relation to crystallinity and the morphology of each nanosystem.

Furthermore, diblock copolymers were used as nanoreactors and nanotemplates for the formation of metal / semiconductor nanocomposites. So, CdS and CdSe / block copolymer nanocomposites were produced in situ into the polymeric matrix (in solution). The samples of the hybrid materials were deposited onto solid substrate after the evaporation of the solvent. Experimental results proved that hybrid materials with controlled structure and optical properties can be prepared. . The overall physicochemical research proved the ability of preparing semiconductor nanoparticles within “induced” block copolymer self-assembled nanostructures in solution, as well as hybrid materials of controlled nanostructure and optical properties, based on block copolymers and semiconductor nanoparticles.

This thesis also includes the synthesis and spectroscopic characterization of a series of organic / inorganic nanocomposite materials based on diblock copolymers and europium salts. The aim was to enhance thermal stability and mechanical properties of the comprising inorganic material. The lanthanide complexes exhibit great IR transmission, but have been excluded from solid state laser, chemiluminescent & electroluminescent applications due to their poor thermal and mechanical properties. Their incorporation into block copolymer matrices is expected to diminish these disadvantages. . The end product retains the optical properties of the lanthanide ion, as proved by fluorescence measurements, and acquires mechanical stability and processability, properties attributed to the polymeric nature of the block copolymer matrices.

Finally, relative humidity optical sensors were produced, based on hybrid polymeric / inorganic materials using the method of optical diffraction. The inorganic substance was cobalt chloride while poly(ethylene oxide) was used as the polymeric component. The engagement of cobalt chloride nanocrystals within the polymeric matrix ensures the functionality of those structures. The sensitivity depends on the composition of the hybrid material and on the geometric characteristics of the newly formed structures. Consequently, the study of these parameters may lead to the attainment of high sensitivity, according to needs. The produced structures were found to operate for a large relative humidity range, with quick response and totally reversible behaviour after lowering humidity levels. The detection characteristics of these systems are dependent upon the composition of the hybrid material and the geometric characteristics of the produced structure. As a consequence, research related to these parameters may aim at the increase of sensitivity, depending on each material’s proposed applications.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	18
2.1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΟ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	18
2.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	19
2.1.3 ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ	21
2.1.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ	24
2.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	27
2.2.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ	27
2.2.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ 28	
2.2.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ31	
2.2.3.1 Εισαγωγή προδρόμου ενώσεως.....	36
2.2.3.2 Σύνδεση με το μονομερές	36
2.2.3.3 Σύνδεση με τα κατά συστάδες συμπολυμερή	36
2.2.3.4 Εισαγωγή σε πυρήνες μικκυλίων	37
2.2.3.5 Προσθήκη στην μικροφάση των συμπολυμερών κατά συστάδες.....	38
2.2.3.6 Χημικός μετασχηματισμός	39
2.3 ΣΤΕΡΕΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	41
2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ.....	44
2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	45
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	50
3.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ	50
3.2 ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ	52
3.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	53
3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	55

3.5	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ	57
3.6	ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ	60
3.7	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ.....	63
3.8	ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ	65
3.9	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	67
3.10	ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ	69
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	73
4.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ	73
4.1.1	ΓΡΑΜΜΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ	73
4.1.2	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ	75
4.1.2.1	Απαέρωση	75
4.1.2.2	Απόσταξη	75
4.1.2.3	Καθαρισμός διαλυτών.....	77
4.1.2.4	Καθαρισμός μονομερών.....	78
4.1.2.	Αραίωση απαρχητών.....	81
4.1.2.6	Αραίωση φωσφαζίνης	83
4.1.2.7	Καθαρισμός αντιδραστηρίου τερματισμού	83
4.1.3	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	84
4.1.3.1	Πολυ(ισοπρένιο) (PI)	84
4.1.3.2	Πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (PtBuSt).....	85
4.1.3.3	Πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(στυρένιο) (PI-b-PS)	86
4.1.3.4	Πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (PS-b-PtBuSt) 87	
4.1.3.5	Πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PS-b-PEO)	87
4.1.3.6	Πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PI-b-PEO)	88
4.2	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ	89
4.2.1	ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ.....	89
4.2.2	ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ.....	90

4.3	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ/ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ.....	90
4.3.1	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΘΕΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CDS)	90
4.3.2	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CDSE).....	91
4.3.3	ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ	91
4.3.4	ΆΛΑΤΑ ΕΥΡΩΠΙΟΥ	92
4.3.5	ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ.....	92
4.4	ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	92
4.4.1	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC)	92
4.4.2	ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NMR).....	93
4.4.3	ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)	93
4.4.4	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR)	93
4.4.5	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-VIS)	94
4.4.6	ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ (FLUORESCENCE)	94
4.4.7	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (TEM)	94
4.4.8	ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΑΛΕΣ ΓΩΝΙΕΣ (SAXS AND WAXS)	95
4.4.9	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	95
4.4.10	ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (LIGHT SCATTERING)	95
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	97
5.1	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ	97
5.1.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	97
5.1.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ.....	105
5.1.3	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	107
5.1.4	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ	112
5.1.5	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	121
5.1.6	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (TEM)	122
5.1.7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	124

5.2	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ 126	
5.2.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	126
5.2.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ 131	
5.2.3	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ..	139
5.2.4	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ SAXS – WAXS	146
5.2.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	155
5.3	ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΑ ΕΥΡΩΠΙΟΥ.....	160
5.3.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	160
5.3.2	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	161
5.3.3	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ	164
5.3.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	167
5.4	ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ	168
5.4.1	ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	169
5.4.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΩ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	171
5.4.3	ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΙΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ	172
5.4.4	ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΠΡΟΦΙΛΟΜΕΤΡΙΑ	179
5.4.5	ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ SEM	182
5.4.6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	183
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	184

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί τα τελευταία χρόνια στην σύνθεση νανοδομημένων υβριδικών υλικών, με δομές που έχουν χαρακτηριστικές διαστάσεις μεταξύ 1 και 100nm. Η σύνθεση αυτών των υλικών μπορεί να επιτευχθεί μέσω της αυτο-οργάνωσης και της χρήσης νανοσκοπικών καλουπιών (templating). Η τελική μορφολογία του υβριδικού υλικού καθορίζεται από την οργάνωση των οργανικών και ανόργανων συστατικών του στις τρεις διαστάσεις.

Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως οργανική μήτρα για την ένθεση διαφόρων ανόργανων υλικών και για τη δημιουργία λειτουργικών οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών. Ειδικότερα, τα κατά συστάδες συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως για τέτοιες εφαρμογές, παίζοντας το ρόλο της οργανικής φάσης, λόγω της ιδιότητάς τους να αυτο-οργανώνονται σε μικροφάσεις και να σταθεροποιούν το ανόργανο υλικό μέσα σε αυτές. Λόγω της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας των διαφορετικών συστάδων, τα συμπολυμερή αυτά σχηματίζουν μικροφάσεις σε κλίμακα νανομέτρων και έχουν πολύ καλά καθορισμένη νανοδομή σε στερεά κατάσταση. Η τελική μορφολογία του υβριδικού υλικού εξαρτάται από την σύσταση και την αρχιτεκτονική του κατά συστάδες συμπολυμερούς. Η πληθώρα των διαγραμμάτων φάσεων των κατά συστάδες συμπολυμερών καθιστά αυτά τα πολυμερή ιδιαίτερα ενδιαφέροντα για την σύνθεση οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών καθώς η χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε μια μεγάλη γκάμα υβριδικών υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η μορφολογία τους σε στερεά μορφή μπορεί να καθοριστεί από τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς (μοριακό βάρος, σύσταση, αρχιτεκτονική, θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων).

Τα νανოსωματίδια ημιαγωγών εκπληρώνουν σύγχρονες τεχνολογικές απαιτήσεις λόγω των οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες εξαρτώνται και από το μέγεθος των νανოსωματιδίων. Μπορούν να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες των υλικών αυτών ρυθμίζοντας το μέγεθός τους, το οποίο ελέγχει θεμελιώδεις ιδιότητες, όπως το χαρακτηριστικό διαχωρισμό ηλεκτρονιακών καταστάσεων (μεταξύ της στοιβάδας σθένους και της στοιβάδας αγωγιμότητας, band gap) και την ενέργεια εξιτωνίου του συστήματος. Λαμβάνοντας αυτά υπόψη υπάρχει ένα ενδιαφέρον για την έρευνα που επικεντρώνεται στην διασαφήνιση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων που εμπεριέχουν συμπολυμερή κατά συστάδες και νανοϋλικά ημιαγωγών. Πιο συγκεκριμένα, στις επιδράσεις της χημικής φύσης και της νανοδομής των συμπολυμερών κατά συστάδες στις ιδιότητες τέτοιων υλικών, αλλά και στη χρήση συμπολυμερών για την παρασκευή νανοςωματιδίων

συγκεκριμένου μεγέθους και οπτικών ιδιοτήτων. Σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται μια εναλλακτική μέθοδος για την *in situ* παρασκευή ημιαγωγών θείουχου και σελιניούχου καδμίου (CdS, CdSe) σε κolloειδή διαλύματα αμφιφιλικών συμπολυμερών κατά συστάδες.

Επιπρόσθετα, τα υβριδικά υλικά πολυμερών/ανόργανων αλάτων συγκεντρώνουν έντονο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια καθώς αρχίζουν να βρίσκουν εφαρμογή ως στερεοί πολυηλεκτρολύτες σε προηγμένες ηλεκτροχημικές συσκευές (μπαταρίες, κελιά καυσίμου, φωτοηλεκτροχημικά ηλιακά κελιά, χημικοί αισθητήρες κ.α). Τα υβριδικά αυτά υλικά οδηγούν σε μια ευρεία κλίμακα νέων συστημάτων με ακαδημαϊκό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού μπορούν να συνδυάσουν τις καταλυτικές, μαγνητικές, οπτικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των ανόργανων συστατικών και τις μηχανικές ιδιότητες των οργανικών (σχηματισμός φιλμ, ελαστικότητα, κ.α.), καθώς και την ιδιότητα των μακρομορίων αυτών να διαχωρίζονται σε μικροφάσεις.

Στην παρούσα εργασία, μικροφασικά διαχωρισμένα συμπολυμερή κατά συστάδες με ποικιλία συστάσεων χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες για την παρασκευή νανοδομημένων υβριδικών στερεών ηλεκτρολυτών. Ιόντα λιθίου, νατρίου, καλίου και ρουβιδίου αποτελούν το ενεργό συστατικό που συντελεί στην ιοντική αγωγιμότητα των υβριδικών αυτών υλικών. Με αυτό τον τρόπο δημιουργούνται στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες με ιοντική αγωγιμότητα. Η πληθώρα των εφαρμογών τους οδηγεί στην ανάγκη για θεμελιώδη κατανόηση των παραγόντων που ελέγχουν την ιοντική αγωγιμότητα, με στόχο την ανάπτυξη στερεών ηλεκτρολυτών με υψηλή ιοντική κινητικότητα. Είναι γνωστό ότι η αγωγιμότητα εμφανίζεται κυρίως στην άμορφη φάση των πολυμερικών ηλεκτρολυτών, με τις αλληλεπιδράσεις κατιόντος-ανιόντος και κατιόντος-πολυμερούς να διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο στο μηχανισμό μεταφοράς των ιόντων-φορέων φορτίου. Επίσης, η μεταφορά των ιόντων συνδέεται άμεσα με τις τοπικές κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας και συνεπώς η υψηλή τοπική ευκινησία αποτελεί βασική απαίτηση. Ο στόχος αυτός επιτυγχάνεται με την χρήση πολυμερών με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Σε αυτή τη μελέτη πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση και ο φασματογραφικός χαρακτηρισμός μιας σειράς νανοδομημένων οργανικών / ανόργανων υλικών βασισμένων σε δισυσταδικά συμπολυμερή κατά συστάδες και άλατα ευρωπίου. Στόχος είναι η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας και η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συμπλόκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα των λανθανιδών παρουσιάζουν μεγάλη ένταση εκπομπής με διέγερση στο υπέρυθρο, αλλά έχουν εξαιρεθεί από πρακτικές εφαρμογές σε λέιζερ στερεάς κατάστασης ή συσκευές φωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας λόγω των φτωχών θερμικών και μηχανικών

ιδιοτήτων τους. Μια ενσωμάτωσή τους σε νανοδομημένες πολυμερικές μήτρες αναμένεται να βοηθήσει στην εξάλειψη αυτών των μειονεκτημάτων τους.

Τέλος, έγιναν προσπάθειες ανάπτυξης υβριδικών υλικών για εφαρμογή ως ενεργά υλικά αισθητήρων υγρασίας. Μετά από την θερμοκρασία, η υγρασία είναι η δεύτερη πιο σημαντική περιβαλλοντική παράμετρος για την αποθήκευση, την προστασία και τις διαδικασίες μεταφοράς εμπορευμάτων και υλικών. Η ανίχνευση της υγρασίας είναι επίσης πολύ σημαντική στην γεωργία, στα τρόφιμα, στα φάρμακα και άλλα προϊόντα βιομηχανικής παραγωγής, καθώς επηρεάζει κατευθείαν την ποιότητα του τελικού προϊόντος και την λειτουργικότητα του εξοπλισμού. Οι πιο κοινές συσκευές μέτρησης της σχετικής υγρασίας (RH) έχουν υγρασιμετρικές υπεριώδους ακτινοβολίας, ψυχομετρικές ατμών και ανιχνευτές αγωγιμομετρικού τύπου που βασίζονται σε μετρήσεις χωρητικότητας ή αντίστασης του ενεργού υλικού. Η χημική και φυσική απορρόφηση μορίων νερού σχετίζεται με τις επιφανειακές ιδιότητες και επηρεάζει την ανίχνευση της σχετικής υγρασίας. Συνεπώς, η ευαισθησία των υλικών στην υγρασία εξαρτάται από την μορφολογία της επιφάνειάς τους, το μέγεθος των πόρων τους και την διασπορά αυτών, η οποία στη συνέχεια επηρεάζει την σταθερότητα, τον χρόνο απόκρισης και το εύρος λειτουργίας ενός ανιχνευτή υγρασίας. Οι πολυμερικοί ανιχνευτές συνήθως παρέχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, ευκολία στην λειτουργία τους και υψηλή ευαισθησία, αλλά υστερούν στην απόκριση, έχουν μικρή ακρίβεια σε υψηλές τιμές υγρασίας και στερούνται παρατεταμένης σταθερότητας. Σε αυτή την εργασία μελετάται ένας φωτονικός ανιχνευτής σχετικής υγρασίας βασισμένος σε υβριδικά υλικά πολυμερούς πολυαιθυλενοξειδίου με χλωριούχο κοβάλτιο, όπου η ανίχνευση της υγρασίας βασίζεται στις αλλαγές της οπτικής διάθλασης του υβριδικού υλικού.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΟ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Το 1861 ο Σκωτσέζος χημικός Graham πρότεινε την κατάταξη των χημικών ουσιών σε δύο ομάδες. Την ομάδα των «κρυσταλλοειδών» και την ομάδα των «κολλοειδών». Οι ουσίες οι οποίες ανήκαν στην πρώτη ομάδα εύκολα σχημάτιζαν κρυστάλλους και έδιναν διαλύματα όπου το προσπίπτον φως διαχεόταν πολύ λίγο όταν έπεφτε σε αυτά. Οι ουσίες οι οποίες ανήκαν στην δεύτερη ομάδα είχαν την μορφή κόλλας, δεν μπορούσαν να κρυσταλλωθούν και έδιναν διαλύματα που δεν υπάκουαν στο φαινόμενο του κορεσμού και το προσπίπταν φως διαχεόταν έντονα όταν έπεφτε σε αυτά. Σήμερα είναι γνωστό ότι οι περισσότερες ουσίες της κατηγορίας των «κολλοειδών» είναι μακρομοριακές ενώσεις. Η έννοια του μακρομορίου προτάθηκε για πρώτη φορά το 1922 από τον H. Staudinger, αμέσως μετά την απόδειξη της υπάρχουσας συνέχειας στις ιδιότητες και την δομή η οποία παρουσιαζόταν σε μια σειρά γραμμικών μακρομορίων. Η διάκριση μεταξύ των «κλασικών» ενώσεων μικρού μοριακού βάρους και των μακρομορίων δεν είναι σαφής και υπάρχει συνήθως μια ενδιάμεση περιοχή μοριακών βαρών μεταξύ των μικρού μοριακού βάρους ενώσεων και των μακρομορίων. Συνήθως θεωρείται ότι η περιοχή των μακρομορίων, για μια ομόλογο σειρά χημικών ενώσεων, αρχίζει από εκείνο το μοριακό βάρος πάνω από το οποίο δεν έχουμε σημαντική αύξηση του σημείου τήξεως με την αύξηση του μοριακού βάρους.

Ένα μακρομόριο-πολυμερές είναι ένα μεγάλο μόριο το οποίο έχει «οικοδομηθεί» από την επανάληψη μικρών χημικών ενώσεων ή ομάδων (μονομερή στοιχεία). Οι δομικές μονάδες του μακρομορίου συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Τα πολυμερή τα οποία αποτελούνται από ένα μονομερές στοιχείο (ονομαζόμενα ως ομοπολυμερή) μπορούμε να τα διακρίνουμε σε τρία είδη, τα οποία διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη μορφή ή την δομή της μακρομοριακής αλυσίδας. Έτσι, έχουμε τα γραμμικά πολυμερή, τα διακλαδισμένα και τα δικτυωμένα. Όταν η αλυσίδα ενός πολυμερούς αποτελείται από περισσότερα του ενός μονομερή στοιχεία το μακρομόριο ονομάζεται συμπολυμερές. Τα συμπολυμερή που έχουν στην αλυσίδα τους 2 είδη μονομερών διακρίνονται μεταξύ τους από την σχετική τοποθέτηση του ενός είδους των μονομερών ως προς το άλλο. Οπότε διακρίνονται τέσσερα είδη: τα στατιστικά συμπολυμερή, τα εναλλασσόμενα, τα κατά συστάδες και τα εμβολιασμένα.^{1,2}

Σχεδόν όλα τα συνθετικά μακρομόρια αποτελούνται από ένα μίγμα αλυσίδων διαφορετικού μήκους. Οι αλυσίδες δηλαδή του δείγματος ενός πολυμερούς δεν περιέχουν τον ίδιο αριθμό μονομερών στοιχείων. Ο αριθμός των μονομερών στοιχείων από τα οποία αποτελείται μια αλυσίδα, ο οποίος καθορίζει το μήκος και την μοριακή της μάζα, ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού της αλυσίδας. Ο διαφορετικός βαθμός πολυμερισμού των αλυσίδων ονομάζεται μοριακή διασπορά των μακρομορίων. Η μοριακή διασπορά, δηλαδή η ανομοιογένεια των αλυσίδων ως προς το μήκος τους, εξαρτάται, για το ίδιο πολυμερές, από τον τρόπο παρασκευής του. Όσο περισσότερο ανομοιογενές είναι ένα δείγμα πολυμερούς, ως προς το μήκος των αλυσίδων του, τόσο μεγαλύτερη η τιμή του συντελεστή διασποράς. Ο συντελεστής διασποράς ή πολυμοριακότητα (I) εκφράζεται από τον λόγο της μέσης μοριακής μάζας κατά βάρος προς τη μέση μοριακή μάζα κατά αριθμό.

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

2.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Κατά τα πρώτα στάδια της χημείας των μακρομορίων ο Carothers, το 1922, διέκρινε δύο μεγάλες ομάδες ή τάξεις αντιδράσεων πολυμερισμού: την τάξη των αντιδράσεων συμπύκνωσης και την τάξη των αντιδράσεων προσθήκης. Εκείνη την εποχή ο διαχωρισμός αυτός ήταν ικανοποιητικός, όμως σύντομα διαπιστώθηκε ότι δεν κάλυπτε όλες τις πιθανές αντιδράσεις πολυμερισμού. Έτσι, το 1937, ο Flory ταξινόμησε τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ανάλογα με τον μηχανισμό τους, σε σταδιακές και σε αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού. Στις σταδιακές το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων, ενώ στις αλυσωτές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με την βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων. Στη συνέχεια δίνονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά γνωρίσματα του μηχανισμού των σταδιακών και αλυσωτών αντιδράσεων.

Σταδιακές αντιδράσεις:

- Όλα τα μοριακά είδη που βρίσκονται στο χώρο της αντιδράσεως μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους.
- Το μονομερές ή τα μονομερή εξαφανίζονται σχεδόν αμέσως όταν αρχίσει η αντίδραση.
- Το μοριακό βάρος των μακρομορίων συνεχώς αυξάνει κατά την διάρκεια της αντιδράσεως.

- Για την λήψη μεγάλου μοριακού βάρους η αντίδραση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε αρκετό χρονικό διάστημα.

Αλυσωτές αντιδράσεις:

- Το μοναδικό είδος που αντιδρά είναι το μονομερές, το οποίο προστίθεται στο ενεργό άκρο της αυξανόμενης σε μήκος αλυσίδας.
- Η ποσότητα του μονομερούς συνεχώς ελαττώνεται κατά την διάρκεια της αντίδρασης.
- Οι μακρομοριακές αλυσίδες σχηματίζονται σχεδόν αμέσως και ελάχιστα αυξάνει το μοριακό βάρος με το χρόνο (στον ανιοντικό πολυμερισμό αυξάνεται το βάρος με τον χρόνο).
- Ο μεγάλος χρόνος πολυμερισμού δεν συντελεί στην αύξηση του μοριακού βάρους του λαμβανόμενου προϊόντος, συντελεί όμως στην αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Γεγονός που δεν ισχύει για τον ανιοντικό πολυμερισμό.

Οι σταδιακές αντιδράσεις χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος δύο μονομερή, που το καθένα διαθέτει δύο όμοιες δραστικές ομάδες. Στη δεύτερη κατηγορία σταδιακών αντιδράσεων τα μονομερή έχουν δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες.

Οι περισσότερες από τις αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού λαμβάνουν χώρα με προσθήκη των μονομερών στον καταλύτη ή στο άκρο της αυξανόμενης σε μήκος αλυσίδας. Η προσθήκη αυτή επιτυγχάνεται με διάνοιξη του διπλού ή τριπλού δεσμού των μονομερών. Ένα άλλο τμήμα αλυσωτών αντιδράσεων, σχετικώς μικρότερο, λαμβάνει χώρα με προσθήκη και διάνοιξη των δακτυλίων. Η αρχική διάνοιξη του διπλού δεσμού και του δακτυλίου προκαλείται από τον καταλύτη της αλυσωτής αντίδρασης, η φύση του οποίου διακρίνει τις αλυσωτές αντιδράσεις σε τρεις κατηγορίες:

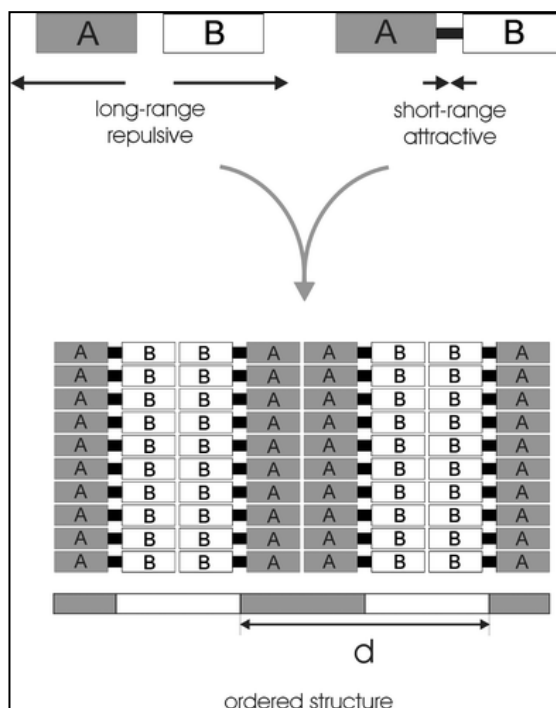
- Αντιδράσεις μέσω ελευθέρων ριζών: η ουσία η οποία προκαλεί την διάνοιξη του πρώτου διπλού δεσμού είναι μια ελεύθερη ρίζα.
 - Ανιοντικές αντιδράσεις: η διάνοιξη του διπλού δεσμού επιτυγχάνεται με την βοήθεια ενός ανιόντος.
 - Κατιονικές αντιδράσεις: ο καταλύτης είναι μια ουσία η οποία φέρει ένα κατιόν.
- Ο μηχανισμός έναρξης της αλυσωτής αντίδρασης (ανιοντικός, κατιονικός ή μέσω ελευθέρων ριζών) διατηρείται και κατά την συνέχεια της δημιουργίας της αλυσίδας.

2.1.3 ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ

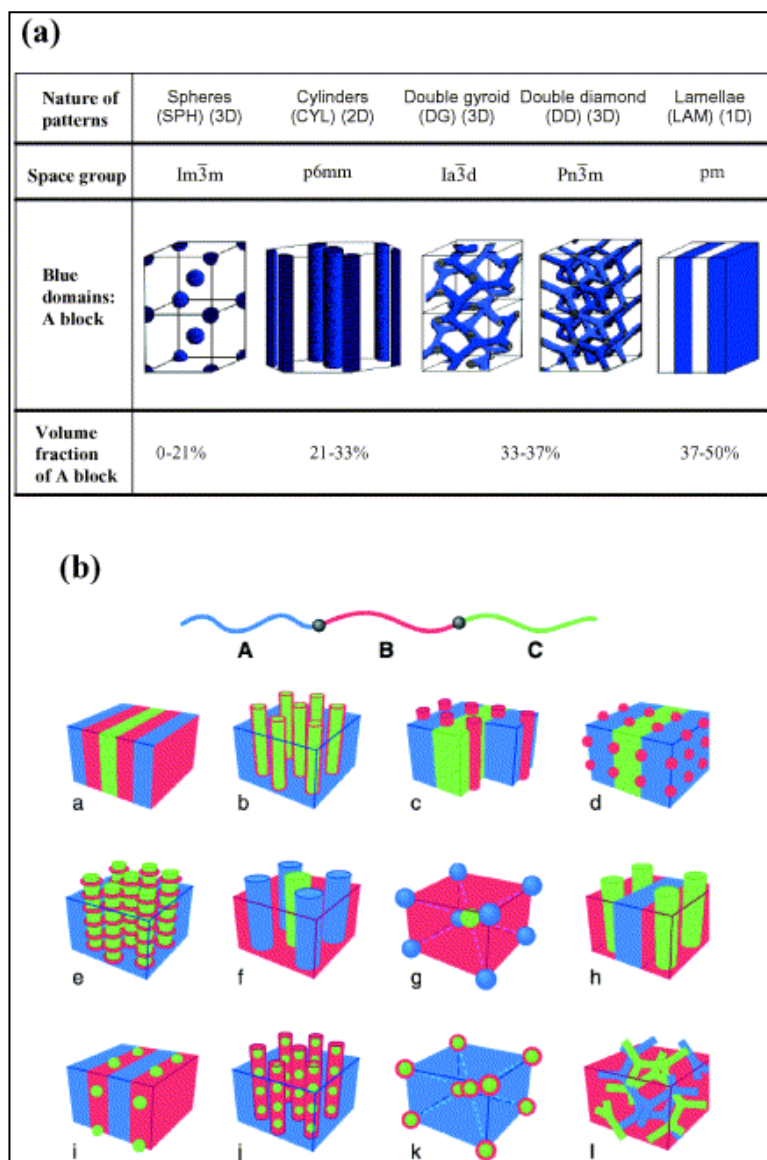
Τα πολυμερή συχνά χρησιμοποιούνται ως μήτρες για την κατασκευή υβριδικών υλικών και συσκευών, λόγω των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, καθώς και λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζουν με το πέρασ του χρόνου³⁻⁵. Τα κατά συστάδες συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως για τέτοιες εφαρμογές, παίζοντας το ρόλο της οργανικής φάσης, λόγω της ιδιότητάς τους να αυτο-οργανώνονται σε μικροφάσεις και να σταθεροποιούν το ανόργανο υλικό μέσα σε αυτές. Εκτός από την συμμετοχή της στο σχηματισμό της μικροδομής ενός υβριδικού υλικού, η ουδέτερη συστάδα μπορεί μεταγενέστερα να χρησιμοποιηθεί σαν σταθεροποιητής της τελικής υβριδικής δομής και να δώσει ελαστομερικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή είναι μακρομόρια όπου οι συστάδες βρίσκονται γραμμικά παρατεταγμένες, μπορούν να θεωρηθούν ως συνδυασμός από δύο ή περισσότερα μακρομόρια που είναι ενωμένα στην άκρη της αλυσίδας τους. Η σειρά οργάνωσης των κατά συστάδες συμπολυμερών με δύο συστάδες έχει την παρακάτω μορφή AAAAAA-BBBBBB, όπου AAAAAA και BBBBBB είναι οι συστάδες κατά IUPAC. Η σειρά των συστάδων συμβολίζεται ως A_n -block- B_m , όπου n και m είναι ο βαθμός πολυμερισμού της αντίστοιχης συστάδας, και ονομάζεται πολύ A-block-πολύ B.⁷

Η αυτοοργάνωση των συμπολυμερών κατά συστάδες πραγματοποιείται μέσα από μια συνύπαρξη δυνάμεων: από την μια, σε μεγάλη κλίμακα, απωστικές δυνάμεις μεταξύ των δύο ασύμβατων συστάδων, και από την άλλη, σε μικρή κλίμακα, ελκτικές δυνάμεις λόγω του ομοιοπολικού δεσμού που ενώνει τις δύο συστάδες μεταξύ τους. Λόγω της θερμοδυναμικής ασυμβατότητας των διαφορετικών συστάδων (σχήμα 2.1), τα συμπολυμερή αυτά σχηματίζουν μικροφάσεις σε κλίμακα νανομέτρων και έχουν πολύ καλά καθορισμένη νανοδομή σε στερεά μορφή⁶. Η τελική μορφολογία του υβριδικού υλικού εξαρτάται από την σύσταση και την αρχιτεκτονική του κατά συστάδες συμπολυμερούς (σχήμα 2.2). Η πληθώρα των διαγραμμάτων φάσεων (σχήμα 2.3) των κατά συστάδες συμπολυμερών καθιστά αυτά τα πολυμερή ιδιαίτερος ενδιαφέροντα για την σύνθεση των οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών καθώς η χρήση τους μπορεί να οδηγήσει σε μια μεγάλη γκάμα νανοδομημένων υβριδικών υλικών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η μορφολογία τους σε στερεά μορφή μπορεί να καθοριστεί από τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς (μοριακό βάρος, σύσταση, αρχιτεκτονική, θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων).

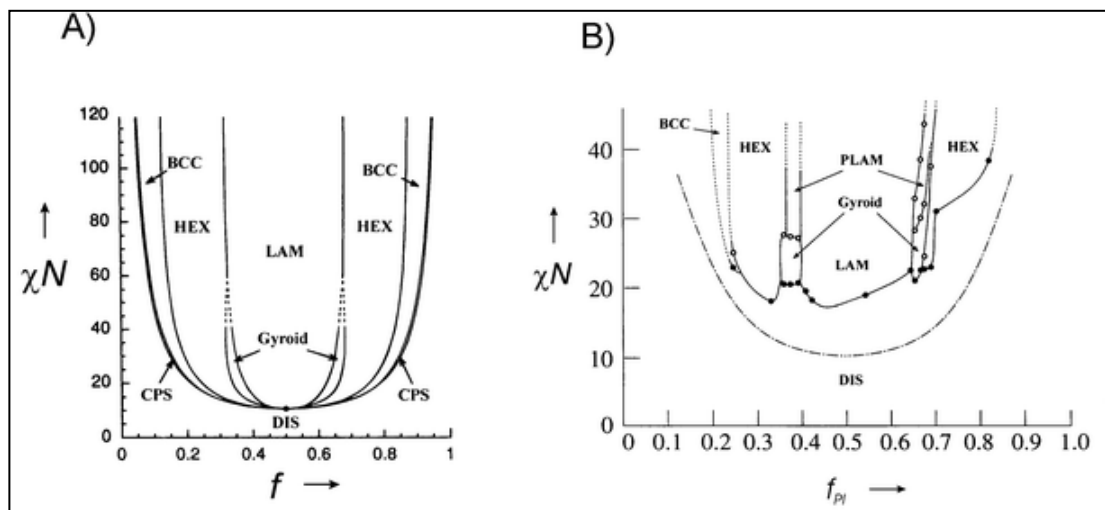


Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση αυτοοργάνωσης δισυσταδικού συμπολυμερούς κατά συστάδες.



Σχήμα 2.2: Μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες, (a) για συμπολυμερές με δύο συστάδες και (b) για συμπολυμερές με τρεις συστάδες.

Η μορφολογία των κατά συστάδες συμπολυμερών εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το κατά όγκο ποσοστό της κάθε συστάδας στο πολυμερές. Για παράδειγμα, ένα κατά συστάδες συμπολυμερές AB μπορεί να έχει τις παρακάτω γεωμετρικές δομές στην στερεά αμιγή κατάσταση ανάλογα με το ποσοστό % του ομοπολυμερούς A που περιέχει: μορφή σφαιρών για $0 \leq f \leq 21$, κυλίνδρων για $21 \leq f \leq 33$, διπλό γυροειδές ή διπλό διαμάντι (double gyroid ή double diamond) για $33 \leq f \leq 37$ και φύλλων για $37 \leq f \leq 50$, όπου f το κλάσμα όγκου του ομοπολυμερούς.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα φάσεων των κατά συστάδες συμπολυμερών.

2.1.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ

Μια από τις πιο σημαντικές συνθετικές εφαρμογές του ζωντανού πολυμερισμού είναι η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Ο ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός δε είναι η καλύτερη τεχνική για την παρασκευή καλά καθορισμένων κατά συστάδες συμπολυμερών.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι γνωστός για περίπου πενήντα χρόνια (1950) και βρήκε τεράστια εφαρμογή τα τελευταία χρόνια, κυρίως στα ερευνητικά εργαστήρια, μετά την διαλεύκανση του μηχανισμού του από τον M. Szwarc. Αυτό το είδος πολυμερισμού έχει αναδειχθεί ως το πιο ισχυρό συνθετικό εργαλείο για την σύνθεση καλά καθορισμένων πολυμερών, πχ. στενές κατανομές μοριακών βαρών, σύσταση, μικροδομή και αρχιτεκτονική. Η ικανότητα της μεθόδου να σχηματίζει καλά καθορισμένα πολυμερή οφείλεται στην απουσία στάδιου τερματισμού και αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδων, κάτω από κατάλληλες συνθήκες.

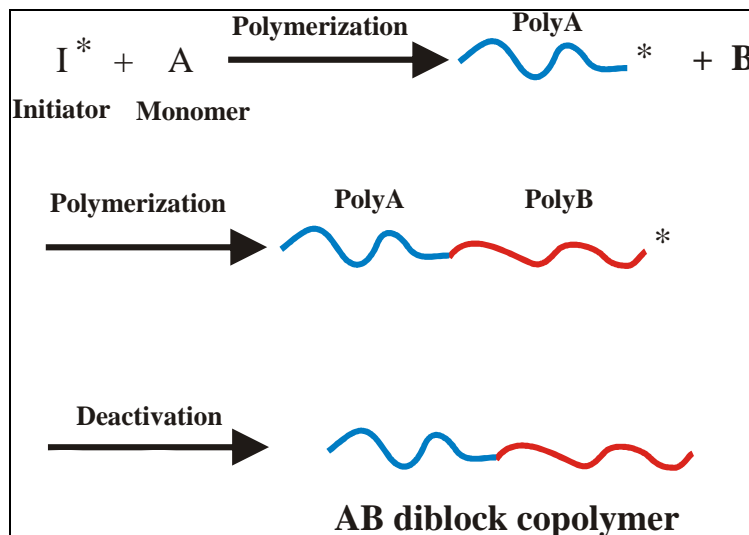
Ο ανιοντικός πολυμερισμός πραγματοποιείται μέσω οργανομεταλλικών ενώσεων, καρβανιόντων ή οξοανιόντων με μεταλλικά κατιόντα. Τα καρβανιόντα είναι νουκλεόφιλα, συνεπώς τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό είναι αυτά που φέρουν ως υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων στον πολικό διπλό δεσμό. Η έναρξη του πολυμερισμού πραγματοποιείται με την χρήση των ανάλογων μικρού μοριακού βάρους οργανομεταλλικών ενώσεων (απαρχητές). Μια μεγάλη ποικιλία απαρχητών έχει χρησιμοποιηθεί έως σήμερα προκειμένου να παραχθούν ζωντανά πολυμερή. Ανάμεσα σε αυτούς είναι εκείνοι που φέρουν ως κατιόν το λίθιο, πχ. BuLi. Η κύρια απαίτηση για την επιλογή μιας οργανομεταλλικής ένωσης ως απαρχητή είναι η γρήγορη αντίδρασή της με το μονομερές στο αρχικό

στάδιο της αντίδρασης πολυμερισμού και πιο συγκεκριμένα η ταχύτητα αντίδρασης πρέπει να είναι μεγαλύτερη από εκείνη της αντίδρασης διάδοσης του πολυμερισμού. Με αυτό τον τρόπο σχηματίζονται πολυμερή με στενή κατανομή μοριακών βαρών, αφού όλα τα ενεργά κέντρα αρχίζουν τον πολυμερισμό των μονομερών την ίδια χρονική στιγμή. Η διάδοση προχωράει με την πυρηνόφιλη αντίδραση του καρβανιόντος με το μόριο του μονομερούς με σχηματισμό του πρώτου ανιοντικού ενεργού κέντρου. Ο ρόλος των αντιδρώντων και των διαλυτών στο μηχανισμό του πολυμερισμού είναι πολύ σημαντικός και έχει μελετηθεί εκτεταμένα σε πολλές περιπτώσεις.⁵⁸

Λόγω της απουσίας του τερματισμού και των αντιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων, τα καρβανιόντα παραμένουν ενεργά και μετά την κατανάλωση όλων των μονομερών. Το γεγονός αυτό δίνει την δυνατότητα σχηματισμού συμπολυμερούς κατά συστάδες, στην απλούστερη των περιπτώσεων, προσθέτοντας ένα δεύτερο μονομερές στο μίγμα πολυμερισμού. Ωστόσο, έχει δημοσιευτεί μια ποικιλία διαφορετικών τεχνικών για τον σχηματισμό γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού.⁹

Τα γραμμικά AB κατά συστάδες συμπολυμερή είναι οι πιο απλές δομές των κατά συστάδες συμπολυμερών, όπου δύο συστάδες διαφορετικής χημικής δομής ενώνονται μέσω ενός κοινού σημείου με ομοιοπολικό δεσμό.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την σύνθεση ενός AB συμπολυμερούς κατά συστάδες είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών. Με αυτή τη μέθοδο ένα από τα μονομερή πολυμερίζεται πρώτο. Όταν καταναλωθεί όλη η ποσότητα μονομερούς που υπάρχει στο διάλυμα προστίθεται το δεύτερο μονομερές και ο πολυμερισμός αρχίζει πάλι μέχρι την ολοκλήρωσή του. Σε αυτή τη φάση προστίθεται μια ένωση τερματισμού (πρωτική ένωση, συνήθως μεθανόλη) και το δισυσταδικό συμπολυμερές μπορεί να απομονωθεί (συνήθως με καθίζηση σε ένα διαλύτη που δεν διαλύεται το σχηματιζόμενο συμπολυμερές) (σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς

Οι πιο σημαντικές συνθήκες (μηχανιστικά και πειραματικά χαρακτηριστικά) που πρέπει να ικανοποιηθούν προκειμένου να συντεθούν καλά καθορισμένα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι:

Το καρβανιον που σχηματίζεται με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς πρέπει να είναι μεγαλύτερης, ή τουλάχιστον ίσης, σταθερότητας με αυτό που προήλθε από το πρώτο μονομερές. Με άλλα λόγια το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι ικανό να ξεκινήσει τον πολυμερισμό του δεύτερου, π.χ. το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι ισχυρότερο πυρηνόφιλο (περισσότερο βασικό).

Ο ρυθμός αντίδρασης για την δημιουργία του δεύτερου καρβανιόντος, από το πρώτο ανιόν, πρέπει να είναι πιο γρήγορος από το ρυθμό διάδοσης του πολυμερισμού του B μονομερούς. Αυτό εξασφαλίζει στενή κατανομή μοριακών βαρών για τη δεύτερη συστάδα και απουσία ομοπολυμερούς του A μονομερούς στο τελικό προϊόν του συμπολυμερούς κατά συστάδες, γεγονός που μπορεί να προκύψει από ατελή έναρξη.

Η καθαρότητα του δεύτερου μονομερούς πρέπει να είναι πολύ υψηλή. Σε αντίθετη περίπτωση, θα λάβει χώρα, μερικώς, τερματισμός του ζωντανού ανιόντος A οδηγώντας στην παρουσία του ομοπολυμερούς A στο τελικό προϊόν του συμπολυμερούς. Επιπρόσθετα, θα χαθεί ο έλεγχος του μοριακού βάρους και της σύστασης της δεύτερης συστάδας και του συμπολυμερούς που θα δημιουργηθεί, αφού η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων θα μειωθεί.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτές της μηχανιστικές και πειραματικές παραμέτρους μπορεί να παρασκευαστεί μια μεγάλη ποικιλία AB συμπολυμερών κατά συστάδες με διαδοχική προσθήκη των δύο μονομερών.

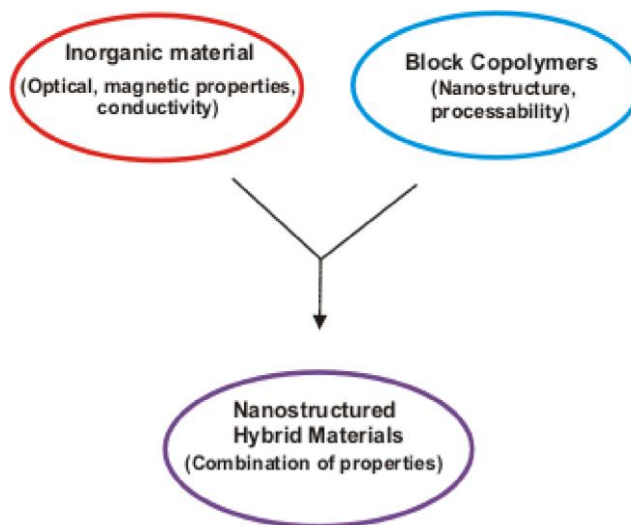
2.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

2.2.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ

Τα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά είναι συστήματα πολλών συστατικών αποτελούμενα από διαφορετικές κατηγορίες υλικών. Τα υβριδικά αυτά υλικά είναι συστήματα πολυφασικά που παρουσιάζουν τουλάχιστον δύο διακριτές φάσεις, οι οποίες είναι της κλίμακας των μικρομέτρων (μικροδομημένα) ή των νανομέτρων (νανοδομημένα). Η ανόργανη φάση μπορεί να είναι ανόργανα άλατα, νανοσωματίδια μετάλλων, ημιαγωγών ή οξειδίων, άμορφοι ύαλοι, πηλοί ή/και διάφορες μορφές άνθρακα (γραφίτης, φουλερένια, CNTs). Η οργανική φάση ενδέχεται να αποτελείται από πολυμερή, επιφανειοδραστικές ενώσεις, οργανικές χρωστικές, κλπ.

Η παρασκευή των υβριδικών υλικών γίνεται με δύο κυρίως τρόπους. Ο πρώτος είναι η ανάμιξη των συστατικών από τα οποία θα αποτελείται το υβριδικό υλικό. Η ανάμιξη αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε στερεά φάση είτε μέσω συνδιάλυσης των υλικών. Ο δεύτερος τρόπος παρασκευής των υβριδικών υλικών είναι η δημιουργία της μιας φάσης μέσα σε μήτρα της άλλης (templating). Η δημιουργία υβριδικών υλικών μπορεί να επιτευχθεί και με μεθόδους συνδυασμού των δύο παραπάνω μεθόδων.

Τα υβριδικά αυτά υλικά οδηγούν σε μια ευρεία κλίμακα νέων συστημάτων με ακαδημαϊκό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού μπορούν να συνδυάσουν τις καταλυτικές, μαγνητικές, οπτικές ή ηλεκτρικές ιδιότητες των ανόργανων συστατικών και τις μηχανικές ιδιότητες (σχηματισμός υμενίων, ελαστικότητα, κ.α.) των οργανικών καθώς και την ιδιότητα των μακρομορίων αυτών να διαχωρίζονται σε μικροφάσεις (σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Υβριδικά υλικά: συνδυασμός ιδιοτήτων ανόργανων-οργανικών υλικών.

Υπάρχει πληθώρα πλεονεκτημάτων οφειλόμενη στην ύπαρξη νανοδομής στα υβριδικά υλικά βασισμένα σε συμπολυμερή κατά συστάδες:

- Περιοδικότητα δομής σε ευρεία κλίμακα
- Ασυμμετρία ιδιοτήτων σε τρισδιάστατο χώρο και σε νανοκλίμακα
- Μηχανικές ιδιότητες, π.χ. κατεργασία σε λεπτά υμένα
- Βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του υλικού
- Νέες εφαρμογές λόγω της ύπαρξης περιοδικών νανοδομών ευρείας κλίμακας.

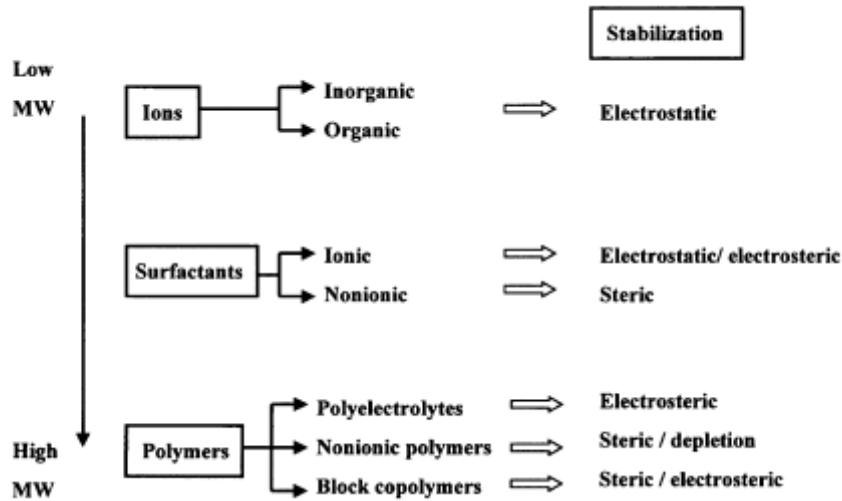
2.2.2 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΙΑΣΚΟΡΠΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Η έρευνα πάνω στα μεταλλικά νανοσωματίδια που βρίσκονται διασκορπισμένα σε πολυμερική μήτρα είναι ενδιαφέρουσα, διότι τα υλικά αυτά προσφέρουν τεράστιες επιλογές συνδυασμού ιδιοτήτων που πηγάζουν τόσο από τα ανόργανα συστατικά όσο και από τα πολυμερή⁵¹⁻⁵⁶. Τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν από αυτές των μακροσκοπικών υλικών, εξαιτίας των επιδράσεων κβαντικού μεγέθους και του μεγάλου αριθμού μη κορεσμένων επιφανειακών ατόμων. Η πολυμερική μήτρα προσφέρει επιπλέον ιδιότητες, όπως η επεξεργασιμότητα, η διαλυτότητα ή η θερμική σταθερότητα των

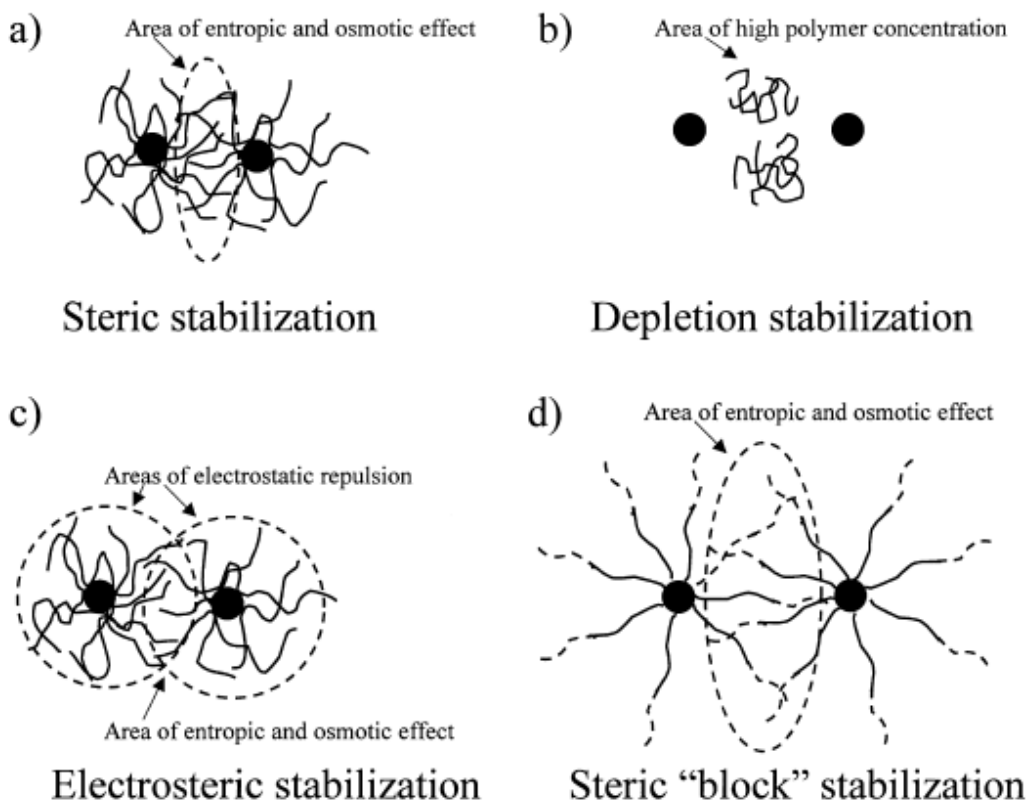
συστημάτων. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατή η παραγωγή σύνθετων υλικών με καινοτόμες καταλυτικές, αγωγιμες, μαγνητικές ή οπτικές ιδιότητες.

Η επιλογή της πολυμερικής μήτρας είναι καθοριστική για την αριστοποίηση των συστημάτων. Συχνά, τα πολυμερή δεν αξιοποιούνται απλά ως «προστατευτικά πολυμερή», δηλαδή ως μέσα διασποράς και σταθεροποίησης των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Σε πολλές περιπτώσεις, τα πολυμερή που περιβάλλουν τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν επίσης να ασκήσουν ευθεία επίδραση στα σωματίδια και στις ιδιότητες του υλικού. Κατ' αυτόν τον τρόπο λειτουργούν ως «δραστικά πολυμερή» και προσφέρουν έναν τρόπο ρύθμισης της σύνθεσης των υλικών για συγκεκριμένες ανάγκες και εφαρμογές. Συνήθως, πολλές ακόμα προϋποθέσεις πρέπει να πληρούνται από το πολυμερές, όπως φερ' ειπείν συγκεκριμένες διαλυτότητες και θερμική σταθερότητα, απαραίτητες για επιλεγμένα περιβάλλοντα και εφαρμογές. Ειδικά, όταν χρησιμοποιούνται διαλύματα απαιτείται από το πολυμερές να έχει καλή προστατευτική συμπεριφορά για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων ώστε να αποφευχθεί συσσωμάτωση και καθίζηση.

Μέχρι σήμερα έχουν ερευνηθεί εκτενώς πολλοί τύποι σταθεροποιητικών και προστατευτικών ενώσεων κατάλληλων για μεταλλικά σωματίδια. Μία σύνοψη αυτών δίνεται στο Σχήμα 2.6, μαζί με τους αντίστοιχους μηχανισμούς σταθεροποίησης. Ενώ για ενώσεις χαμηλού MB, όπως ανόργανα ή οργανικά ιόντα και επιφανειοδραστικές ενώσεις, η σταθεροποίηση συνήθως είναι ηλεκτροστατική, όταν εμπλέκονται ενώσεις υψηλότερου MB και πολυμερή υπεισέρχονται και άλλα φαινόμενα. Το σχήμα 2.7 απεικονίζει σχηματικές αναπαραστάσεις σταθεροποίησης μεταλλικών νανοσωματιδίων από πολυμερικές προστατευτικές μήτρες. Στερική σταθεροποίηση (steric stabilization) μπορεί να παρασχεθεί από ομοπολυμερή και τυχαία συμπολυμερή, όπως και από συμπολυμερή κατά συστάδες και βασίζεται σε 2 φαινόμενα: (i) στο «εντροπικό φαινόμενο» το οποίο οφείλεται στην μειωμένη δυνατότητα διάταξης των πολυμερών αλυσίδων στην περιοχή μεταξύ των σωματιδίων, που οδηγεί στην μείωση της εντροπίας^{51,57} και (ii) στο «οσμωτικό φαινόμενο» το οποίο οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση των πολυμερών στην περιοχή μεταξύ των σωματιδίων. Αυτό οδηγεί σε τοπικά αυξημένη δραστηριότητα, η οποία αντιμετωπίζεται με διαλυτοποίηση^{51,57}. Στην περίπτωση φορτισμένων επιφανειοδραστικών ενώσεων και πολυμερών, εμπλέκεται επίσης η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση, η οποία οδηγεί σε ηλεκτροστερική σταθεροποίηση των μεταλλικών κolloειδών. Η σταθεροποίηση είναι αποτελεσματική σε ασθενώς ή λιγότερο ισχυρά προσροφημένα πολυμερή σε υψηλή συγκέντρωση, παρεμποδίζοντας την προσέγγιση των μεταλλικών νανοσωματιδίων και την συσσωμάτωσή τους.



Σχήμα 2.6: Προστατευτικές ομάδες για μεταλλικά κολλοειδή με τους μηχανισμούς σταθεροποίησής τους.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών σταθεροποίησης που παρέχουν οι πολυμερικές αλυσίδες: α) steric stabilization από μη ιοντικά όμο- και τυχαία συμπολυμερή, β) depletion stabilization, γ) electrosteric stabilization και δ) steric stabilization από αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες.

Τα αμφίφιλα συμπολυμερή έχουν τύχει ιδιαίτερης προσοχής καθόσον προσφέρουν έναν αριθμό πλεονεκτημάτων και επιλογών για την ρύθμιση των ιδιοτήτων των υλικών. Συνήθως είναι υδατοδιαλυτά, κάτι που έχει μεγάλη εμπορική και περιβαλλοντική σημασία, περιέχοντας ταυτοχρόνως υδρόφιλα και υδρόφοβα συστατικά. Μέσω ενδομοριακών ή διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των υδρόφοβων συστατικών τα πολυμερή αυτά μπορούν να δημιουργήσουν συσσωματώματα, ενώ τα υδρόφιλα συστατικά παρέχουν διαλυτότητα σε πολικά μέσα ή στο νερό. Πολλά είδη αμφίφιλων πολυμερών παρουσιάζουν ενδιαφέρον, για παράδειγμα, δισυσταδικά συμπολυμερή και ποικίλα μη ιοντικά, κατιοντικά ή ανιοντικά ομοπολυμερή και τυχαία συμπολυμερή. Εξαιτίας του αμφίφιλου χαρακτήρα τους η λειτουργία τους ως σταθεροποιητών έχει εξηγηθεί με την αλληλεπίδραση των υδρόφοβων συστατικών με την επιφάνεια των μεταλλικών κolloειδών, ενώ οι υδρόφιλες πλευρικές ομάδες αλληλεπιδρούν με το πολικό μέσο διάλυσης⁵⁴ ή και αντίστροφα ανάλογα με το περιβάλλον. Με αυτήν την έννοια, η συμπεριφορά των πολυμερών αυτών είναι συγκρίσιμη κατά κάποιον τρόπο με αυτή των επιφανειοδραστικών ενώσεων. Επιπλέον, ο αμφίφιλος χαρακτήρας όχι μόνο προσδίδει διαλυτότητα στο νερό και σε πολικά μέσα αλλά επιτρέπει αλληλεπιδράσεις και με τα κοινά υδατοδιαλυτά άλατα του μετάλλου (προδρόμου ενώσεως) και με τα προκύπτοντα μεταλλικά κolloειδή.

2.2.3 ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ

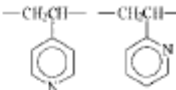

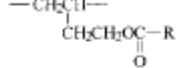

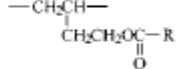
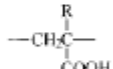
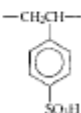
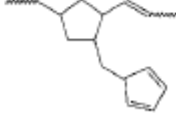
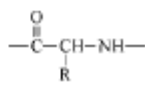
Σε γενικές γραμμές, πολυμερή και ανόργανα υλικά είναι αμοιβαία μη συμβατά. Για να παρασκευαστούν σταθερά πολυμερικά / ανόργανα υβριδικά υλικά πρέπει η διεπιφάνεια πολυμερούς / ανόργανου να σταθεροποιηθεί επαρκώς. Αυτή η απαίτηση αποκτά ιδιαίτερη σημασία όταν παρασκευάζονται νανοδομημένα υβριδικά υλικά με μεγάλες διεπιφάνειες. Η χρήση συμπολυμερών κατά συστάδες καθιστά την παραγωγή τέτοιων υλικών εφικτή.

Για να παρασκευαστούν σταθερά πολυμερικά / ανόργανα υβριδικά υλικά, πρέπει να υφίσταται επαρκής πρόσφυση μεταξύ των μικροφάσεων του πολυμερούς και του ανόργανου υλικού. Η πρόσφυση μπορεί να προκύψει από πολυμερικά δεσμευμένες ενεργά συστάδες (F συστάδες) που ενώνονται με το ανόργανο υλικό. Σχετικά παραδείγματα τέτοιων ενεργών συστάδων εκθέτονται στον πίνακα 2.1.

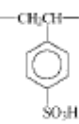
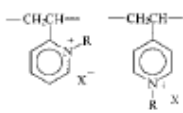
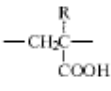
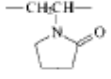
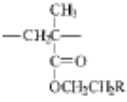
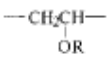
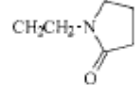
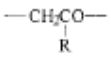
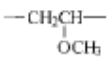
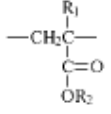
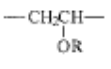
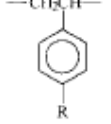
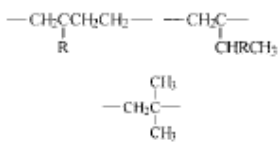
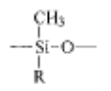
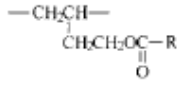
Οι μηχανικές ιδιότητες και οι ιδιότητες διάλυσης πολυμερικών / ανόργανων υβριδικών υλικών εξαρτώνται κυρίως από τις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας. Οι ιδιότητες αυτές προκύπτουν από τη δεύτερη συστάδα (S συστάδα) η οποία είναι

ομοιοπολικά συνδεδεμένη με την ενεργή συστάδα. Τέτοιες συστάδες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.1: Συνήθεις λειτουργικές συστάδες (F – συστάδες) για την σύμπλεξη ανόργανων υλικών στις πολυμερικές μικρομονάδες.

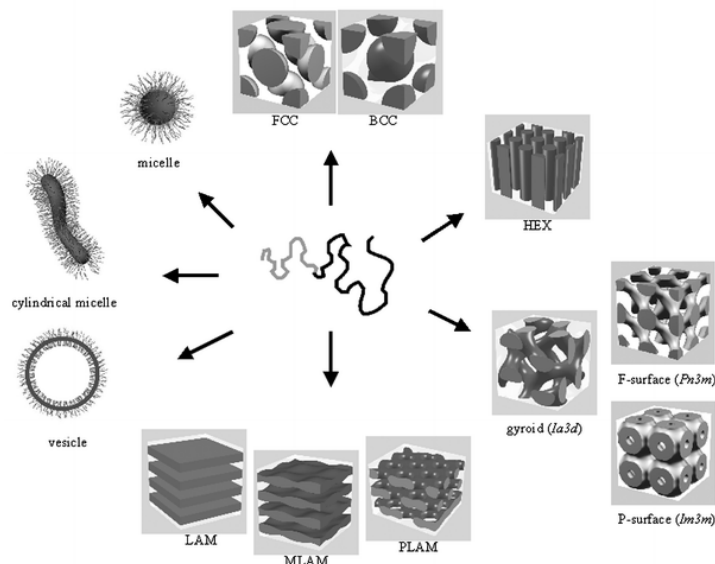
F-Block	Structure	Remarks
P2VP, P4VP poly(vinylpyridine)s		ligand, acid-base reactions
PDMS poly(dimethylsiloxane)		gas separation, low energy surfaces, biocompatible; R = Me
PF partially fluorinated blocks		gas separation, low energy surfaces, emulsion polymerization in sc-CO ₂
PEO poly(ethylene oxide)		ion binding, biocompatible
PL specific ligand-containing blocks		R = 2-mercaptopyridine, 2-mercaptobenzothiazole: selective binding of transition metals, stabilization of metal surfaces; R = benzoic acid: binding to ceramic surfaces and alkaline earth salts (biomineralization); R = cholesterol: coupling to lipid membranes
PMAc poly((meth)acrylic acid)		ion binding, biomineralization
PSSH poly(styrene sulfonic acid)		ion binding, ion exchange
PCp poly(cyclopentadienylmethyl norbornene)		binding of transition metals via metallocene complexes
PA poly(amino acid) blocks		R = (CH ₂) ₄ NH ₂ (lysine); R = CH ₂ COOH (aspartic acid); site-specific drug delivery, biomineralization

Πίνακας 2.2: Συνήθεις διαλυτές συστάδες (S – συστάδες) που καλύπτουν το εύρος από διαλύματα υδατικά έως διαλύματα φθοριούχα.

S-Block	Structure	Remarks
PSSH poly(styrene sulfonic acid)		strong polyelectrolyte, very hydrophilic (hygroscopic); also Na, K salts
PQ2VP, PQ4VP poly(<i>N</i> -alkylvinylpyridinium halide)		strong polyelectrolyte, very hydrophilic (hygroscopic); R = H, Me, Et, Bz; X = Br, I
PMAc, PAAc poly((meth)acrylic acid)		polyelectrolyte, hydrophilic; R = H, Me; also Na salts
PVP poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidone)		hydrophilic
PHEMA poly(hydroxyethylmethacrylate)		hydrophilic; R = OH, NMe2
PVE poly(vinyl ether)s	 	hydrophilic; R = CH2CH2OH, (CH2CH2O)3CH3
PEO, PPO poly(ethylene oxide), poly(propylene oxide)		amphiphilic; R = H, Me; PEO hydrophilic up to 80°C, PPO hydrophilic up to 20°C
PVME poly(vinyl methyl ether)		amphiphilic; hydrophilic up to 70°C
PMA poly((meth)acrylate)s		hydrophobic; R1 = H, Me; R2 = Me, <i>n</i> -Bu
PVBE poly(vinyl butyl ether)		hydrophobic; R = <i>i</i> -Bu
PS polystyrenes		hydrophobic; R = H, <i>t</i> -Bu, CH(SiMe3)2
PEP, PEF, PIB poly(ethylenepropylene), poly(ethylethylene), poly(isobutylene)		hydrophobic; R = H, Me
PDMS poly(dimethylsiloxane)		very hydrophobic; (silicon oil) R = Me, Et, Ph
PF partially fluorinated blocks		very hydrophobic; (Freon, sc-CO2) R = C4F9, C8F17

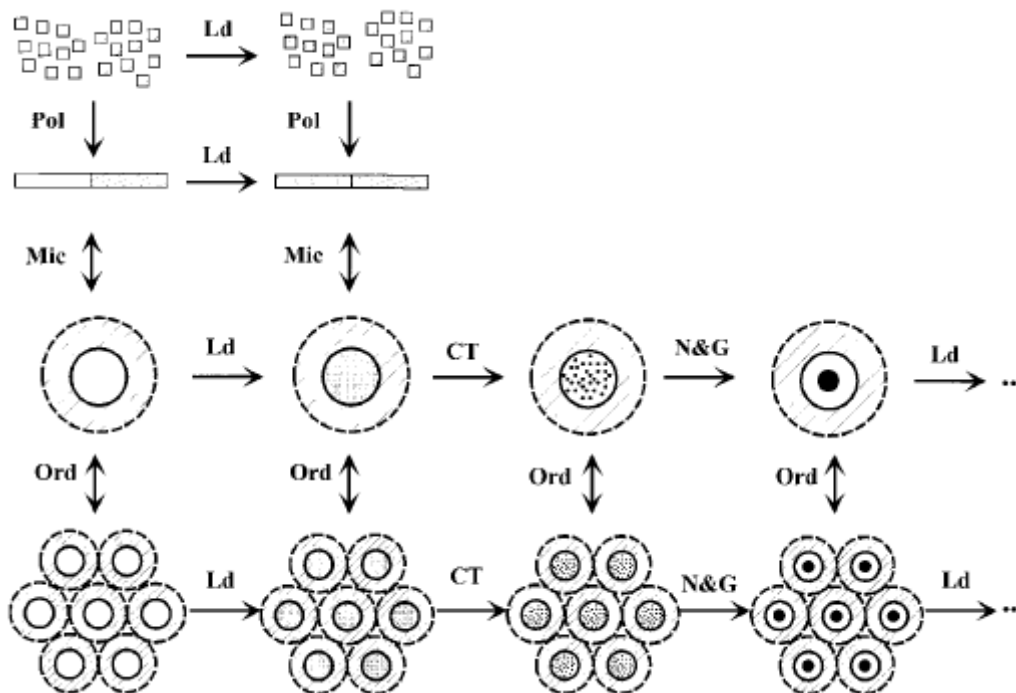
Τα συμπολυμερή κατά συστάδες δίνουν έναν μεγάλο αριθμό μικροδομών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μικροδομημένων υβριδικών υλικών. Οι μικροδομές αυτές εκθέτονται στο σχήμα 2.8.

Η ρύθμιση του μεγέθους και του σχήματος των μεταλλικών κolloειδών εντός πολυμερικών υλικών μπορεί να επιτευχθεί αναπτύσσοντας τα επιθυμητά κolloειδή εντός μικροδομών κατάλληλου μεγέθους και σχήματος.



Σχήμα 2.8: Μορφολογίες των μικροφασικά διαχωρισμένων κατά συστάδες συμπολυμερών: γεωμετρία χωροκεντρωμένων σφαιρών (body centered cubic packed spheres (BCC)), εξαγωνικά διευθετημένοι κύλινδροι (hexagonally ordered cylinders (HEX)), γυροειδές (gyroid ($Ia3d$)), φύλλα με εξαγωνικές διατρήσεις (hexagonally perforated layers (HPL)), διαμορφωμένα φύλλα (modulated lamellae (MLAM)), φυλλοειδής γεωμετρία (lamellae (LAM)), κυλινδρικά και σφαιρικά μικκύλια (cylindrical micelles (CYL), and spherical micelles (MIC)).

Εντός των τελευταίων ετών αναπτύχθηκαν μία σειρά συνθετικών τεχνικών ελεγχόμενου σχηματισμού νανοσωματιδίων σε συστήματα συμπολυμερών κατά συστάδες. Αυτές φαίνονται σχηματικά στο σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Διάφορα σχήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ανόργανων κολλοειδών σε νανομονάδες συμπολυμερών κατά συστάδες. Τα διάφορα βήματα περιλαμβάνουν πολυμερισμό (Pol), δημιουργία μικκυλίων (Mic), εισαγωγή της πρόδρομης ουσίας (Ld), οργάνωση (Ord), χημικός μετασχηματισμός (CT), και πυρινοποίηση και ανάπτυξη (N & G). Οι μονάδες μπορούν να επανατροφοδοτούνται προκειμένου να σχηματιστούν δυαδικά ανόργανα κολλοειδή.

Μία τέτοια σύνθεση βασικά ακολουθεί πέντε στάδια. Προετοιμασία του κατά συστάδες συμπολυμερούς (Pol), εισαγωγή του εναρχητή/προδρόμου (Ld), μικκυλοποίηση (Mic), χημική αντίδραση ακολουθούμενη από πυρήνωση και φάση ανάπτυξης των νανοσωματιδίων (CT, N & G) και τέλος οργάνωση (Ord). Η διαδοχή των σταδίων μπορεί να ποικίλει. Διαφορετικές ερευνητικές ομάδες πρότειναν και βελτιστοποίησαν διαφορετικές αλληλουχίες με αποτέλεσμα μία ποικιλία συνθέσεων να έχει μελετηθεί επαρκώς. Ο κύκλος εισαγωγής εναρχητή/προδρόμου ενώσεως (Ld) – χημικής αντίδρασης (CT) μπορεί να πραγματοποιηθεί αρκετές φορές ώστε να παραχθούν κολλοειδή με πυρηνόμορφη ή κρεμμυδόμορφη δομή.

Η σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες (Pol), σχηματισμού μικκυλίων (Mic) και ο σχηματισμός δομημένων μορφών συμπολυμερών κατά συστάδες (Ord) έχουν ήδη αναλυθεί παραπάνω. Ακολούθως αναλύονται σύντομα τα εναπομείναντα στάδια στην παρασκευή υβριδικών υλικών.

2.2.3.1 Εισαγωγή προδρόμου ενώσεως

Ως αρχή για τη βελτιστοποίηση της αλληλεπίδρασης εναρχητών και συστάδων μικκυλιακών πυρήνων μπορεί να ακολουθηθεί η αρχή HSAB. Η γενική στρατηγική είναι η έναρξη από ασθενώς συμπλοκοποιούμενα μέταλλα, πχ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ή $\text{Pd}(\text{ClO}_4)$, τα οποία είναι σύμπλοκα ασθενούς οξέος (το ιόν ενός μετάλλου μετάπτωσης) και ισχυρής βάσης (οξικά, υπερχλωρικά κλπ άλατα). Ο σχηματισμός ενός σταθερότερου συμπλόκου με μία πιο ασθενή βάση, (πχ. πολυβινυλοπυριδίνη), αποτελεί έπειτα τη δύναμη εκείνη που επιτρέπει την εισαγωγή του εναρχητή/προδρόμου. Ωστόσο, το πολυμερικό σύμπλοκο θα πρέπει να μην είναι πολύ σταθερό διότι κάτι τέτοιο εμποδίζει τον σχηματισμό του επιθυμητού κολλοειδούς στην επερχόμενη χημική αντίδραση (CT). Οι χημικές αντιδράσεις συνήθως είναι αναγωγές προς σχηματισμό κολλοειδών ευγενών μετάλλων ή παρασκευές σουλφιδίων ή οξειδίων για την παρασκευή κολλοειδών ημιαγωγών.

Τα άλατα των εναρχητών/προδρόμων μπορούν να εισαχθούν στο μονομερές, στο πολυμερές, σε μικκύλια ή σε δομημένες δομές σε στερεή φάση, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9.

2.2.3.2 Σύνδεση με το μονομερές

Σε συγκεκριμένες περιπτώσεις είναι δυνατός ο δεσμός ιόντων μετάλλων μετάπτωσης με μονομερή τα οποία μπορούν ακολούθως να πολυμεριστούν μέσω ζωντανού μηχανισμού προς σχηματισμό του επιθυμητού συμπολυμερούς κατά συστάδες. Ο Cohen και οι συνεργάτες του συνδύασαν Pd^{2+} και Pt^{2+} σε βορνεϊκά μονομερή που περιείχαν κυκλοπενταδιενικές ομάδες, οι οποίες σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα των μετάλλων μετάπτωσης⁸. Τα μονομερή αυτά υφίστανται πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου (ROMP), με μεθυλ-τετρα-κυκλοδεκάνιο (methyltetracyclodecene, MTD) ως δεύτερο μονομερές για τον σχηματισμό της δεύτερης συστάδας.

2.2.3.3 Σύνδεση με τα κατά συστάδες συμπολυμερή

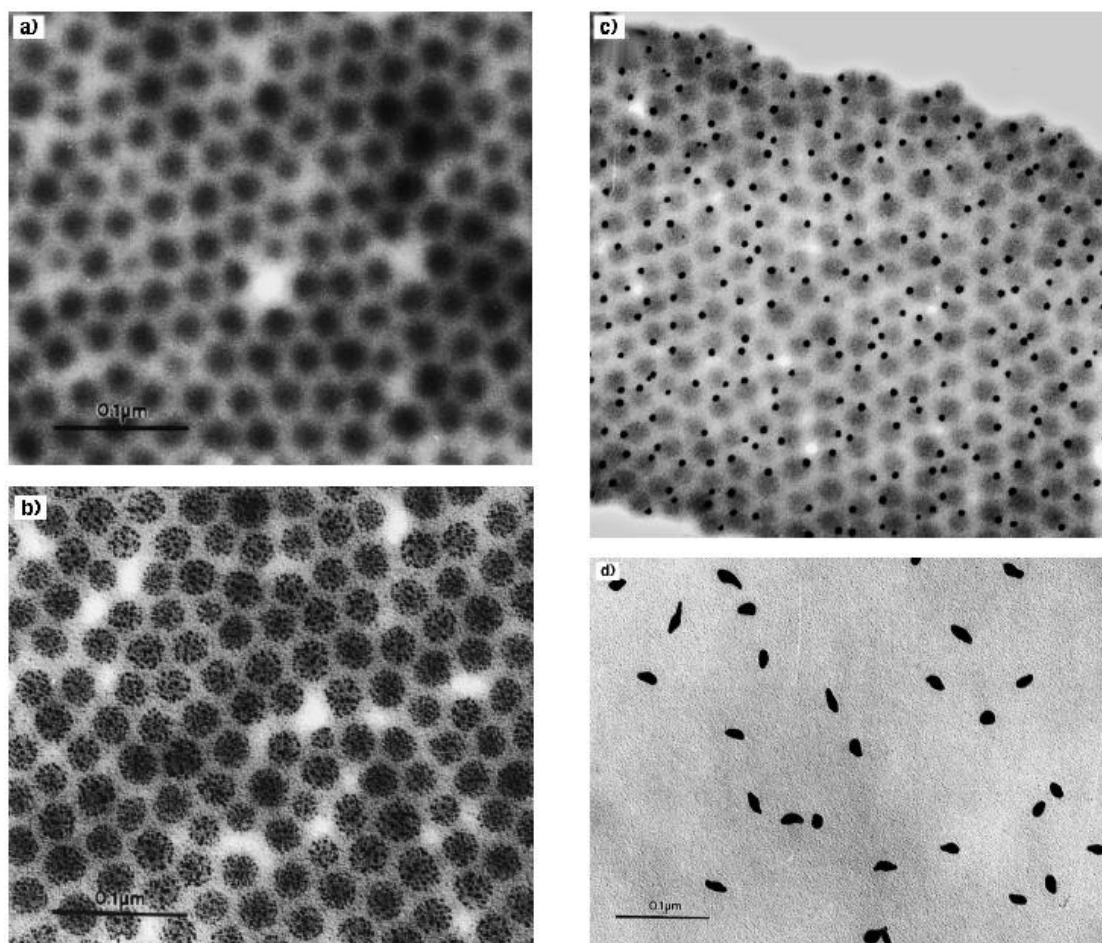
Εφόσον λίγα μόνο μονομερή-σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης υφίστανται ζωντανό πολυμερισμό, είναι περισσότερο σύνθητες να συνδέονται οι εναρχητές σε προπαρασκευασμένα συμπολυμερή κατά συστάδες. Είναι δυνατή η ένωση Zn^{2+} (ως ZnO) σε PS-PMAc (PMAc = poly(methacrylic acid)) συμπολυμερή κατά συστάδες σε THF, το οποίο είναι κοινός διαλύτης τόσο για τη PS όσο και για τη PMAc συστάδα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η δέσμευση του εναρχητή καθιστά την ενεργή

συστάδα αδιάλυτη και οδηγεί σε μικκυλοποίηση. Το ίδιο φαίνεται πως συμβαίνει και στην περίπτωση της εισαγωγής Ca^{2+} σε PMAc-PEO συμπολυμερή κατά συστάδες σε νερό, προκαταρκτικό στάδιο στην ελεγχόμενη βιο-κρυστάλλωση (biomineralization) του CaCO_3 ¹⁰.

2.2.3.4 Εισαγωγή σε πυρήνες μικκυλίων

Για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με ελεγχόμενο μέγεθος είναι απαραίτητος ο έλεγχος του μεγέθους του μικροδιαμερίσματος. Είναι δυνατή η ρύθμιση του αριθμού συσσωμάτωσης και του μεγέθους του μικκυλίου του συμπολυμερούς κατά συστάδες σε μεγάλο εύρος. Καθόσον η προσθήκη ανόργανων εναρχητών δύναται να μεταβάλλει τους αριθμούς συσσωμάτωσης, αποτελεί πλεονέκτημα η διασταύρωση του πυρήνα των μικκυλίων ώστε να μείνει σταθερός ο αριθμός συσσωμάτωσης. Ο εναρχητής μπορεί ακολούθως να εισαχθεί στον μικκυλιακό πυρήνα, κάτι που συνήθως επιτυγχάνεται αναδεύοντας απλά το άλας του εναρχητή στο διάλυμα του μικκυλίου. Τα μέταλλα μετάπτωσης είτε συνδέονται κατευθείαν στον πολυμερικό υποκαταστάτη στον πυρήνα του μικκυλίου, πχ $\text{Pd}(\text{AcO})_2$ ¹¹, $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ ¹², είτε έμμεσα ως αντισταθμιστικά ιόντα. Για παράδειγμα, το HAuCl_4 πρωτονιώνει την πολύ(4-βινυλοπυριδίνη) (P4VP) στον πυρήνα μικκυλίου PS-b-P4VP, ενώνοντας έτσι το AuCl_4^- ως αντισταθμιστικό^{12,13}. Ακόμα και αν το άλας του εναρχητή είναι ευδιάλυτο στον διαλύτη, πχ για το σύστημα PS-b-P4VP / THF, η κατανομή των μεταλλοϊόντων σε ισορροπία μεταβάλλεται ισχυρά προς τους μικκυλιακούς πυρήνες (>98%)¹², εξαιτίας της πολύ καλύτερης συναρμογής προς την ασθενή βάση P4VP σε σχέση με την ισχυρή βάση THF.

Η εισαγωγή αλάτων εναρχητών σε προπαρασκευασμένα μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες έχει καταστεί η πλέον διαδεδομένη μέθοδος προσθήκης εναρχητών σε μικροδιαμερίσματα συμπολυμερών κατά συστάδες. Συνδυάζει τον έλεγχο της προσθήκης του εναρχητή με ανεκτό χρόνο πλήρωσης. Είναι μέθοδος αρκετά ευπροσάρμοστη και μπορεί να φανεί χρήσιμη σε μεγάλο αριθμό συστημάτων εναρχητή / συμπολυμερούς κατά συστάδες / διαλύτη¹¹. Το σχήμα 2.10 δείχνει μικκύλια PS-b-P4VP που έχουν ενωθεί με HAuCl_4 . Ο εναρχητής είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος εντός του πυρήνα του μικκυλίου.



Σχήμα 2.10: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας των μικκυλίων του συμπολυμερούς κατά συστάδες: πολυ (στυρένιο-b-4 βινυλοπυριδίνη) που περιέχει: a) διαλελυμένο εναρχητή (HAuCl_4), b) μικρά κολλοειδή Au μετά από γρήγορη αναγωγή με LiAlH_4 (υψηλός υπερκορεσμός), c) ένα κολλοειδές Au μετά από αργή αναγωγή με Et_3SiH (χαμηλός υπερκορεσμός), και d) ανισόμετρα Au κολλοειδή μετά από αναγωγή με υδατική υδραζίνη (ενδομικυλλιακή συσσωμάτωση).

2.2.3.5 Προσθήκη στην μικροφάση των συμπολυμερών κατά συστάδες

Εναρχητές έχουν επίσης εισαχθεί στην μάζα δειγμάτων συμπολυμερών κατά συστάδες. Διάφορα άλατα μετάλλων (Ag^+ , Au^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) έχουν διαλυτοποιηθεί με καταβύθιση κομματιών του στερεού πολυμερούς (μικροτομημένα κομμάτια για 20 – 50 ώρες, μακροσκοπικά υμένια για 2 εβδομάδες) σε υδατικά διαλύματα μετάλλου – άλατος¹⁴. Ομοίως, Cd^{2+} και Pb^{2+} έχουν ενσωματωθεί σε λεπτά φιλμ συμπολυμερών κατά συστάδες για την προετοιμασία κολλοειδών ημιαγωγών^{15,16}. Αλκυλο μεταλλικές ενώσεις (ZnEt_2 , CdMe_2) που παρήχθησαν από την αέρια φάση έχουν επίσης ενσωματωθεί στη μάζα συμπολυμερών κατά συστάδες.

Ο χρόνος που απαιτείται για την εισαγωγή των εναρχητών είναι προφανώς πολύ μεγαλύτερος από ότι στις διαδικασίες που εμπλέκουν μόνο διαλύματα και εξαρτάται επίσης ισχυρά από το πάχος των δειγμάτων.

2.2.3.6 Χημικός μετασχηματισμός

Αναγωγή προς παραγωγή κολλοειδών ευγενών μετάλλων

Η αναγωγή αλάτων ευγενών μετάλλων απαιτεί ρύθμιση της δραστηρότητας του αναγωγικού αντιδραστήριου στο δυναμικό οξειδωσης του μετάλλου. Το δυναμικό οξειδωσης ενός δεδομένου μετάλλου μετάπτωσης μπορεί να εξαρτάται ισχυρά από τον συναρμοσμένο υποκαταστάτη. Σύμπλοκα ασθενών υποκαταστατών με πολλά μέταλλα μετάπτωσης (Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}) παρουσιάζουν χαμηλά δυναμικά οξειδωσης εξαιτίας της μερικής μεταφοράς φορτίου από τους δυνάμενους να πολωθούν υποκαταστάτες στο θετικά φορτισμένο μέταλλο. Συχνά είναι εκπληκτικά δύσκολο να αναχθούν άλατα ευγενών μετάλλων σε τέτοιες πολυμερικές μήτρες-υποκαταστάτες. Για παράδειγμα, το AuCl_4^- είναι ισχυρό οξειδωτικό με κανονικό δυναμικό +1.00 V σε αντίθεση με το $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, το οποίο έχει κανονικό δυναμικό - 0,6 V. Συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να αναχθεί το $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ με υδρογόνο ακόμα και σε υψηλή πίεση, μία συνήθη μέθοδο προετοιμασίας κολλοειδών ευγενών μετάλλων. Συνηθισμένα αναγωγικά είναι τα LiAlH_4 , NaBH_4 , LiBEt_3H , αλκυλοσιλάνια, υδραζίνη και υδρογόνο.

Προετοιμασία κολλοειδών ημιαγωγών

Οι περισσότερες μέθοδοι προετοιμασίας κολλοειδών ημιαγωγών εμπεριέχουν την προσθήκη H_2S στους μεταλλικούς εναρχητές προς σχηματισμό των αντιστοίχων μεταλλικών σουλφιδίων¹⁵⁻²⁰. Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν εντός διαλυμάτων μικκυλίων αλλά και εντός της μάζας των δειγμάτων, οδηγώντας στον σχηματισμό σωματιδίων κβαντικού μεγέθους. Μία ενδιαφέρουσα πορεία σύνθεσης σωματιδίων ZnF_2 κβαντικού μεγέθους περιγράφεται από τον Cohen και τους συνεργάτες του¹⁷. Το ZnF_2 παρήχθη από πολυμερές που περιείχε Zn^{2+} μετά από κατεργασία με σύμπλοκο υδροφθορίου-πυριδίνης (HF-Py) σε θερμοκρασία δωματίου. Κατεργασία με H_2S σε υψηλές θερμοκρασίες οδήγησε στον σχηματισμό του σταθερότερου ZnS . Σε θερμοκρασία δωματίου το ZnF_2 θα μπορούσε να αναγεννηθεί. Σωματίδια ZnO κβαντικού μεγέθους μπορούν να παραχθούν με προσθήκη κάποιας οργανικής βάσης (υδροξείδιο του τετραβουτυλο-αμμωνίου) σε μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες με ενσωματωμένα ιόντα Zn^{2+} ⁹.

Πυρήνωση και ανάπτυξη

Η χημική αντίδραση (CT) αρχικά οδηγεί σε σχηματισμό πρωτογενών μεταλλικών ατόμων ή σωματιδίων ημιαγωγών $(X)_1$. Τα σωματίδια αυτά εν συνεχεία συσσωματώνονται για να σχηματίσουν μεγαλύτερα σωματίδια με τις διαδικασίες της πυρήνωσης και ανάπτυξης. Για ορισμένες εφαρμογές (πχ ηλεκτρο-οπτικές), είναι επιθυμητή η λήψη ενός μεμονωμένου κolloειδούς για κάθε μικροδομή, για άλλες εφαρμογές (πχ κατάλυση) είναι πλεονέκτημα η ύπαρξη μεγάλου αριθμού μικρών ανόργανων νανοσωματιδίων εντός μίας μικροδομής. Ο αριθμός των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται σε ένα μικροδιαμέρισμα εξαρτάται από τον βαθμό υπερκορεσμού c / c_0 με πρωτογενή σωματίδια, από την διεπιφανειακή τάση γ της διεπιφάνειας σωματιδίου / πολυμερούς και τη διαχυτότητα D των σωματιδίων.

Το σημαντικό βήμα στην πυρήνωση είναι ο σχηματισμός συσσωματωμάτων $(X)_{N_c}$ κρίσιμης ακτίνας R_c , η οποία είναι ανάλογη της διεπιφανειακής τάσης γ και του βαθμού υπερκορεσμού c / c_0 , όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.1.

$$R_c \sim \gamma / \ln(c / c_0) \quad (\text{Εξίσωση 2.1})$$

Μικρό γ και μεγάλος λόγος c / c_0 οδηγούν στον σχηματισμό μεγάλου αριθμού μικρών νανοσωματιδίων εντός μίας μικροδομής. Τα νανοσωματίδια αυτά μπορούν ακολούθως να ενωθούν σε μεγαλύτερα κolloειδή μέσω διεργασίας Ostwald-ripening. Αυτή προϋποθέτει ότι η διαλυτότητα και η διαχυτότητα των πρωτογενών σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη για να διατηρήσει διαχυτική ροή από τα μικρά στα μεγάλα. Και οι δύο προϋποθέσεις πρέπει να πληρούνται, αν όχι, κάτι που είναι και το πιο συνηθισμένο, τα μικρά σωματίδια θα είναι σταθερά ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες^{21,22}. Αν συμβεί μία τέτοια διαδικασία Ostwald-ripening, τελικά οδηγεί στον σχηματισμό ενός νανοσωματιδίου ανά μικροδομή. Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί εναλλακτικά να επιτευχθεί σε συνθήκες χαμηλού υπερκορεσμού και υψηλής διεπιφανειακής τάσης, συνθήκες που οδηγούν σε υψηλές τιμές της κρίσιμης ακτίνας R_c . Υπό ευνοϊκές συνθήκες, μετά από κάποιο χρόνο (κρίσιμος χρόνος πυρήνωσης), ένα μόνο σωματίδιο σε κάθε μικροδομή ξεπερνά την κρίσιμη ακτίνα. Αν υπάρχει επαρκής διαχυτική ροή πρωτογενών σωματιδίων, αυτό οδηγεί στον σχηματισμό ενός μεμονωμένου νανοσωματιδίου για κάθε μικροδομή προτού ένα δεύτερο σωματίδιο ξεπεράσει την ακτίνα R_c .

Πρόσφατες πειραματικές μελέτες διαφορετικών ερευνητικών ομάδων έχουν καταδείξει πώς ελέγχονται οι παράμετροι που επηρεάζουν τις διαδικασίες της

πυρήνωσης και της ανάπτυξης σε πολυμερικές μικροδομές. Ο βαθμός υπερκορεσμού εξαρτάται από την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης (CT). Ταχείες χημικές αντιδράσεις οδηγούν σε υψηλό υπερκορεσμό και αντιστρόφως. Η διεπιφανειακή τάση γ εξαρτάται από τη σταθεροποίηση της διεπιφάνειας πολυμερούς / ανόργανου υλικού. Με τη χρήση κατάλληλων δραστικών συστάδων που σταθεροποιούν τη διεπιφάνεια πολυμερούς / ανόργανου, η τιμή του γ μπορεί να γίνει πολύ μικρή. Μικρές τιμές γ οδηγούν σε καλή διαλυτότητα των πρωτογενών σωματιδίων. Πέραν της χρήσης δραστικών συστάδων, η προσθήκη διαλυτών ή η διόγκωση με διαλύτες που είναι καλοί υποκαταστάτες για τα ανόργανα σωματίδια επίσης σταθεροποιούν τη διεπιφάνεια των σωματιδίων. Η διαχυτότητα σε πολυμερικές μήτρες είναι γενικώς μικρή. Μπορεί να αυξηθεί με διόγκωση με διαλύτες ή με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς.

2.3 ΣΤΕΡΕΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Πολύ ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στα πολυμερή που περιέχουν ιόντα (στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες), λόγω της ανάγκης για θεμελιώδη κατανόηση του μηχανισμού μετακίνησης των ιόντων μέσα στα πολυμερή και λόγω της δυνητικής εφαρμογής τους ως στερεούς ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες. Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες σχηματίζονται με την διάλυση αλάτων σε πολυμερή που περιέχουν ομάδες δότες ηλεκτρονίων, όπως οι οξυγονούχες, οι νιτρικές ή οι θειικές ομάδες. Αλληλεπιδράσεις των κατιόντων των αλάτων με τα ετεροάτομα της πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να οδηγήσει σε κρυσταλλικά σύνθετα υλικά (με σημαντικά μεγαλύτερα σημεία τήξης από αυτά του πολυμερούς) ή σε άμορφα διαλύματα πολυμερών/αλάτων. Το μεγαλύτερο μέρος της γνώσης των συστημάτων PEO/αλάτων βασίζεται στην πρωταρχική δουλειά των Wright^{24,25} και Armand²⁶. Έτσι με κατιόντα Li και Na το PEO σχηματίζει μια έλικα μέσα στην οποία βρίσκονται τα κατιόντα και σταθεροποιούνται με τα άτομα οξυγόνου που έχουν κατεύθυνση προς το κέντρο της έλικας²⁷.

Καθώς είναι γνωστό ότι τα κανάλια της αγωγιμότητας βρίσκονται μέσα στην άμορφη φάση του πολυμερούς²⁸, βοηθούμενα από την τμηματική κίνηση της αλυσίδας, θα ήταν χρήσιμο να μειωθεί η κρυσταλλικότητα και να δημιουργηθεί ένα άμορφο σύστημα με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πιθανοί τρόποι επίτευξης αυτού του στόχου είναι α) η επιλογή αλάτων μεταλλικών αλκαλίων με μεγάλο μονοσθενές ανιόν το οποίο έχει το πλεονέκτημα ότι πολώνεται εύκολα και έχει χαμηλή ενέργεια πλέγματος²⁹, όπως για παράδειγμα I^- , SCN^- , ClO_4^- ή $CF_3SO_3^-$,

και β) η χρήση του PEO, το οποίο είναι το πιο επιθυμητό πολυμερές διότι έχει μεγάλη πυκνότητα ατόμων που συμπλέκονται ως δότες ηλεκτρονίων (άτομα οξυγόνου) και οι χωρικές τους συντεταγμένες ευνοούν τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-διπόλου. Παρόλα αυτά υπάρχουν αρκετά μειονεκτήματα για τη χρήση ενός τέτοιου συστήματος. Το μεγαλύτερο από αυτά είναι ότι το PEO αρέσκεται να είναι κρυσταλλικό ή να σχηματίζει κρυσταλλίτες. Η αντικατάστασή του με ένα κατά συστάδες συμπολυμερές μπορεί να βελτιώσει αυτή τη κατάσταση ή και να αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα.

Η ολοκλήρωση πολυμερών και ανόργανων υλικών, τα οποία εθεωρούντο χωριστές κατηγορίες υλικών αρκετά χρόνια πριν, έχει δημιουργήσει ένα ελκυστικό πεδίο στην επιστήμη των υλικών. Η έρευνα σε αυτό το πεδίο εδώ και μερικά χρόνια έχει κάνει σημαντική πρόοδο. Μια ποικιλία πολυμερών – ανόργανων νανοσυνθέτων τα οποία έχουν ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές³¹, οπτικές³² και μαγνητικές³³ ιδιότητες, συνήθως καλύτερες από αυτές των πολυμερών ή των ανόργανων υλικών από μόνα τους, έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

Τα σύνθετα του PEO με άλατα του λιθίου συνίστανται για βασική έρευνα αλλά και ως στερεοί ηλεκτρολύτες για μελλοντικές μπαταρίες λιθίου, παρόλο που οι αγωγιμότητές τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πολύ μικρές για μια τέτοια εφαρμογή. Υπάρχουν δύο κύριοι λόγοι για αυτό. Ο πρώτος είναι ότι το PEO είναι ημικρυσταλλικό και οι φορείς φορτίου μπορούν να μεταφερθούν μόνο μέσα στην άμορφη φάση. Ο άλλος λόγος είναι ότι η αγωγιμότητα καθορίζεται από την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων, ενώ ο βαθμός διάλυσης των ιοντικών ζευγών μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος και η σύμπλεξη του PEO με τα ιόντα λιθίου εμποδίζει την μετακίνηση αυτών των ιόντων.

Προκειμένου να αυξηθούν οι αγωγιμότητες του φιλμ μπορεί να γίνει η χρήση διαφόρων πλαστικοποιητών³⁴, όπως ethylene carbonate, propylene carbonate και τετρααιθυλενογλυκόλης. Επίσης, μπορούν να προστεθούν ανόργανα υλικά, όπως φερροηλεκτρικό $BaTiO_3$ ³⁵, ζεόλιθοι³⁶ και διάφορες κεραμικές ουσίες³⁷. Αυτές οι ουσίες είναι ικανές να αυξήσουν την αγωγιμότητα αλλά και την μηχανική σταθερότητα. Αυτά τα πρόσθετα δημιουργούν αλληλεπιδράσεις με το PEO, με αποτέλεσμα να ελευθερώνονται περισσότερα ιόντα λιθίου και να δημιουργούνται περισσότερες άμορφες περιοχές για τους φορείς φορτίων. Ένα τέτοιο σύστημα είναι το PEO-ZnO-LiClO₄, όπου με την προσθήκη νανοσωματιδίων ZnO αυξάνεται σημαντικά η αγωγιμότητα του συστήματος μειώνοντας την κρυσταλλικότητά του³⁸.

Προκειμένου να μειωθεί η κρυσταλλική φάση μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυμερή PEO με μικρές παράπλευρες αλυσίδες από ένα άλλο πολυμερές, όπως π.χ. το πολυ(προπυλενοξειδίο)³⁹. Με τον τρόπο αυτό ελαττώνεται ή και εξαφανίζεται

(για σχετικά μεγάλη αναλογία ΕΟ/ΡΟ) η κρυσταλλικότητα και αυξάνεται η αγωγιμότητα του υβριδικού υλικού.

Αλλαγές στην αγωγιμότητα παρατηρούνται και ανάλογα με τον αριθμό συναρμογής του κατιόντος. Η μειωμένη σταθερότητα του δεσμού του κατιόντος με το πολυμερές για μεγαλύτερα κατιόντα οδηγεί σε υψηλότερη αγωγιμότητα, ενώ αύξηση του αριθμού συναρμογής οδηγεί στη μείωση της κίνησης τμημάτων της αλυσίδας και συνεπώς σε μείωση της αγωγιμότητας³⁹.

Μεταξύ των πιο ελπιδοφόρων υλικών είναι τα αλκαλικά άλατα διαλυμένα σε πολυ(αιθέρες), όπου ο πιο κοινός συνδυασμός είναι το ΡΕΟ με άλατα λιθίου. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας σε αυτά τα συστήματα δεν έχει κατανοηθεί πλήρως, παρά τις εντυπωσιακές προσπάθειες. Παρόλα αυτά υπάρχουν πειστικές ενδείξεις ότι η αγωγιμότητα σχετίζεται στενά με την ευκινησία των τμημάτων της αλυσίδας του πολυμερούς^{40,41}.

Τα σύνθετα πολυμερών με άλατα ανάμεσα σε ποικιλία υλικών ιοντικής αγωγιμότητας είναι από τα πιο ενδιαφέροντα, λόγω των πολλών εφαρμογών τους σε μορφολογίες λεπτών υμενίων, διεπιφανειακές επαφές επιθυμητών μεγεθών, κλπ, ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε σύγχρονες ηλεκτροχημικές διατάξεις υψηλής ενέργειας, όπως μπαταρίες, κελιά καυσίμου ή φωτο-ηλεκτροχημικά ηλιακά κελιά.

Το ΡΕΟ είναι ένα ιδιαίτερο πολυμερές το οποίο διαλύει μια μεγάλη ποικιλία αλάτων για τον σχηματισμό πολυμερικών ηλεκτρολυτών και η χημική σταθερότητα της αιθερικής λειτουργικής ομάδας ισχυροποιεί την ανωτερότητα του ΡΕΟ ως μήτρα για στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες για τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, όπως η αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα, οι άμορφες φάσεις, το μειωμένο ιξώδες ή ο σταθερός χρόνος αποφόρτισης ενός κελιού, μια νέα τάση είναι η προσθήκη πλαστικοποιητών.

Η προσθήκη πλαστικοποιητών (PEG, PC and DMF) ενεργοποιεί τη χαλάρωση της αλυσίδας του πολυμερούς η οποία είναι υπεύθυνη για την κίνηση των ιόντων μέσα στο πολυμερές. Οι πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται κυρίως για να αυξήσουν την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.⁴²

Το ΡΕΟ σε θερμοκρασίες πάνω από τους 333K σχηματίζει συστήματα αλάτων με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα. Αυτή η αγωγιμότητα μειώνεται δραστικά για χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω του σχηματισμού κρυσταλλικών φάσεων. Συνεπώς, η χρησιμότητα αυτών των συστημάτων ως ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος λόγω του σχηματισμού κρυσταλλικών φάσεων είναι περιορισμένη εκτός και αν βρεθούν τρόποι υπερκέρρασης του συγκεκριμένου προβλήματος.

Από την πειραματική ανακάλυψη ότι ένας αριθμός συστημάτων πολυμερών με άλατα έχουν αυξημένες αγωγιμότητες το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην αναζήτηση του βέλτιστου συνδυασμού πολυμερούς και άλατος για γρήγορη μεταφορά των ιόντων. Οι ιδιότητες ενός στερεού ηλεκτρολύτη πρέπει να επιτρέπουν την υψηλή ιοντική κίνηση. Η ιοντική μεταφορά σχετίζεται με τις τμηματικές κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας και συνεπώς υψηλή τοπική ευκινησία είναι το πρωταρχικό ζητούμενο.

2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ο δομικός χαρακτηρισμός των υβριδικών ανόργανων-οργανικών υλικών είναι δύσκολος λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων αυτών. Απαιτείται μια πληθώρα τεχνικών που να δίνουν πληροφορίες για τη δομή των υλικών σε ατομικό, μοριακό και υπερμοριακό επίπεδο. Για τον ολοκληρωμένο χαρακτηρισμό των υβριδικών υλικών είναι σημαντική η μελέτη της δυναμικής τους καθώς και των μακροσκοπικών τους ιδιοτήτων, καθώς τέτοια υλικά προορίζονται για τεχνολογικές εφαρμογές. Ο χαρακτηρισμός των υβριδικών υλικών διακρίνεται από την πολυεπιστημονικότητα που απαιτείται για την πλήρη κατανόησή τους. Κάποιες από τις τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, για την πολυμερική μήτρα και το τελικό υβριδικό υλικό, είναι:

1. χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)
2. φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)
3. διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)
4. υπέρυθη φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR)
5. φασματοφωτομετρία στο υπεριώδες - ορατό (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis)
6. φθορισμομετρία
7. ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).
8. σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)
9. φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy)
10. σκέδαση φωτός (Light Scattering)

2.5 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η έρευνα νέων ανόργανων και ανόργανων / οργανικών σύνθετων νανοϋλικών και νανοδομών είναι ένας γοργά αναπτυσσόμενος ερευνητικός τομέας με τεράστιες δυνατότητες βιομηχανικών εφαρμογών. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτών των νανοϋλικών είναι οι συγκεκριμένες φυσικές (οπτικές, μηχανικές, μαγνητικές), χημικές (δυνατότητα αντίδρασης, κατάλυση) και βιοχημικές (αλληλεπίδραση με βιομόρια, διανομή-αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών) ιδιότητες. Για την σύνθεση υλικών σε νανοκλίμακα έχουν ακολουθηθεί διαφορετικές προσεγγίσεις, βασισμένες στην εκμετάλλευση αρχών της φυσικής ή της χημείας (για παράδειγμα υγρή σύνθεση⁴⁵, εξάτμιση⁴⁶, λιθογραφία⁴⁷). Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες και πολύπλοκες μεθόδους είναι η μίμηση διεργασιών βιοκρυστάλλωσης, ειδικά για την σύνθεση πολύπλοκων ανόργανων νανοϋλικών με διαστασιακή, δομική και μορφολογική ιδιαιτερότητα εντός όγκων κυβικού μικρομέτρου ή διαιρέσεων αυτού, αλλά και με καθορισμένο σχήμα. Ένα οργανωμένο περιβάλλον αντίδρασης δημιουργείται για να περιορίσει και να διαμορφώσει τους ανόργανους εναρχητές/προδρόμους ενώσεις και για να επιτύχει την σύνθεση ανόργανων νανοσυνθέτων υλικών με ελεγχόμενο και προκαθορισμένο τρόπο. Τα πλεονεκτήματα της συνθετικής προσέγγισης είναι:

- Ο περιορισμένος όγκος, της τάξης κυβικού μικρομέτρου ή διαιρέσεων αυτού, επιτρέπει την χημική σύνθεση εντός καλά οργανωμένων δομικά μητρών, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε νέα σύνθετα νανοϋλικά τα οποία είναι αδύνατο ή δύσκολο να συντεθούν σε συνήθη, μακροσκοπικά μέσα.
- Η in-situ δημιουργία νανοαντιδραστήρων γεμάτων με καταλυτικά ενεργά συστατικά.
- Η μείωση του φαινομένου της συσσωμάτωσης και υπερθέρμανσης στον αντιδραστήρα με την προσθήκη αντιδραστηρίων.
- Η δυνατότητα διαφορετικών χρήσεων στο μικροπεριβάλλον ως αποτέλεσμα σύνθεσης σε μία αντίδραση.
- Η μοντελοποίηση και προσομοίωση (μίμηση) βιοχημικών (ειδικά βιοκρυστάλλωσης) διεργασιών σε ζωντανά κύτταρα και στα τμήματά τους με μεθόδους χημείας σε νανοκλίμακα.

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι αντιδραστήρων κλίμακας μικρομέτρων ή διαιρέσεων αυτών, οι οποίοι είναι είτε μεμονωμένοι / ξεχωριστοί (κυστοειδείς, μικκύλια, σταγονίδια γαλακτώματος, λιποσώματα, κάψουλες) ή συνδεδεμένοι με

γειτονικούς («ανοιχτοί» ή «κλειστοί» μικρο- και μέσο-πορώδεις υποδοχείς, lab-on-a-chip προσέγγιση). Ο τελευταίος τύπος μικροαντιδραστήρα έχει μελετηθεί εκτενώς και υπάρχει άφθονη δημοσιευμένη ερευνητική δουλειά επ' αυτού. Για περισσότερες πληροφορίες στην νανοσύνθεση εντός μικρο- και μέσο-πορωδών υποδοχέων συμπολυμερών κατά συστάδες⁴⁸, πολυμερών gel⁴⁹ κλπ και των εφαρμογών τους παραπέμπουμε σε πρόσφατες δημοσιεύσεις⁵⁰. Ωστόσο, λίγες μελέτες σχετίζονται με την ιδέα αντιδράσεων σύνθεσης εντός μεμονωμένων, χωρικά περιορισμένων, μικρο- και/ή νανο-αντιδραστήρων μέχρι στιγμής. Συστηματικές, συνεχείς μελέτες των μηχανισμών και της κινητικής των αντιδράσεων, η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων (μέγεθος μικροαντιδραστήρα, δομή διαλύτη κλπ) στις διεργασίες σύνθεσης, αλλά και σύγκριση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο, σε σχέση με εκείνα που παράγονται από παραδοσιακές μεθόδους διάλυσης, δεν έχουν πραγματοποιηθεί. Τέτοιες λεπτομερείς έρευνες θα συμβάλουν, όχι μόνο στην σύνθεση νέων ανόργανων σύνθετων υλικών και στην ανάπτυξη των χωρικά περιορισμένων συνθετικών προσεγγίσεων, αλλά και στην απόκτηση περαιτέρω γνώσεων των χημικών, φυσικοχημικών και βιοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα περιορισμένο περιβάλλον στην κλίμακα των υπομικρομέτρων. Παρά το γεγονός ότι απαιτείται μέγεθος της τάξης των 100 φορές μικρότερο από το εύρος που συζητείται εδώ για να ασκηθεί επίδραση στις βασικές χημικές κινητικές (1 nm), η επίδραση της περιορισμένης γεωμετρίας, μαζί με την ελεγχόμενη διάχυση των αντιδραστηρίων, θα μπορούσε να οδηγήσει σε αποτελέσματα που είναι αδύνατον να επιτευχθούν με την κλασική σύνθεση σε μακροκλίμακα. Η εργασία αυτή αποτελεί μια απόπειρα να συνοψίσει την υφιστάμενη γνώση στο πεδίο της χωρικά περιορισμένης νανοσύνθεσης εντός μεμονωμένων μικρο(υπομικρο) αντιδραστήρων (μικρογαλακτώματα, μικκύλια, λιπώματα, δομημένα λεπτά φιλμ, πολυηλεκτρολυτικές κάψουλες) και να φωτίσει τα κυριότερα εμπόδια σε αυτό το νέο και ενδιαφέρον πεδίο της συνθετικής νανοχημείας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Συνθετικά μακρομόρια, Α. Δ. Ντόντος, εκδόσεις πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα 1998.
2. Σημειώσεις χημείας πολυμερών, Ν. Χρ. Χατζηχρηστίδης, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
3. Shenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. *Adv. Mater.* 2005, 17, 657.
4. Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* 2005, 17, 1331.
5. Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A. *Adv. Mater.* 2003, 15, 1583.

6. a) Hamley, I. A. *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press: Oxford, 1998. b) Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*, Wiley Interscience: New York, 2002.
7. Πολυμερή, Ι. Χρ. Σιμπιζής, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1994
8. Y. Ng, C. Chan, G. S. W. Craig, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* 1992, 4, 885.
9. N. Hadjichristidis, S. Pispas and G. A. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N. J., 2003, chapter 1
10. H. Colfen, M. Antonietti, *Langmuir*, 1998, 14, 582-589.
11. M. Antonietti, S. Forster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* 1996, 29, 3800
12. E. Wenz, PhD Thesis, Freie Universitat, Berlin, 1996
13. M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* 1995, 174, 795
14. R. T Clay, R.E. Cohen, *Supramol. Sci.* 1995, 2 183.
15. M. Moffitt, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* 1995, 7, 1178.
16. M. Moffitt, L. McMahon, V. Pessel, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* 1995, 7, 1185.
17. J. Yue, V. Sankaran, R. E. Cohen, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4409.
18. J. Yue, R. E. Cohen, *Supramol. Sci.* 1994, 1, 117.
19. R.S. Kane, R.E. Cohen, R. Silbey, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1919.
20. M. Moller, J.P. Spatz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997, 2, 177.
21. V. Sankaran, J. Yue, R.E. Cohen, R.R. Schrock, R.J. Silbey, *Chem. Mater.* 1993, 5, 1133.
22. S. Klingelhofer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Forster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10116.
23. B. L. Papke, M. A. Patner and D. F. Shriver, *J. Phys. Chem. Solids* 1981, 42, 493
24. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer* 1973, 14, 589
25. P. V. Wright, *Br. Polymer J.* 1975, 7, 319
26. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, in *Proceedings of 2nd International Conference on Solid Electrolytes*, St. Andrews, Scotland, Sept. 1978, paper 6.5
27. Y. Chatani, Y. Fujii, T. Takayanagi, A. Homma, *Polymer* 1990, 31, 2238
28. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and D. Rigaud, *Solid State Ionics* 1983, 11, 91

29. P. V. Wright, *Polymer* 1989, 30, 1179
30. M. Melchior, H. Keul and H. Hocker, *Polymer* 1996, 37, 1519
31. F. Croce, G. B. Appetacchi, L. Persi and B. Scrosati, *Nature* 1998, 394, 456
32. W. U. Huynh, X. Peng and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* 1999, 11, 923
33. P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino and B. Chu, *Langmuir* 1999, 15, 1945
34. S. Chintapalli and R. Frech, *Macromolecules* 1996, 29, 3499
35. H. Y. Sun, H. J. Sohn, O. Yamamoto, Y. Takeda and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 1672
36. N. Munichandraiah, L. G. Scanlon, R. A. Marsh, B. Kumar and A. K. Sircar, *J. Appl. Electrochem.* 1995, 25, 857
37. E. Quartarone, P. Mustarelli and A. Magistris, *Solid State Ionics* 1998, 110, 1
38. H. M. Xiong, X. Zhao and J. S. Chen, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 10169
39. A. Bakker, J. Lindgren and K. Hermansson, *Polymer* 1996, 37, 1871
40. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997
41. R. Bergman, L. Borjesson, G. Fytas and L. M. Torell, *J. Non-Cryst. Solids* 1994, 172-174, 830
42. R. Chandrasekaran, S. Selladurai, *J. Solid State Electrochem* 2001, 5, 355
43. B. Yang, L.-X. Zeng, L. Wang, X.-Z. Tang, G.-H. Tian, B. Zhang, *J. Appl. Polymer Sci.* 2001, 80, 2502
44. A. Eisenberg, F. E. Bailey, "Coulombic Interactions in Macromolecular Systems", ACS Symposium Series, Washington, DC 1986
45. a) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757. b) *Chem. Mater.* 2001, 13. c) *MRS Bull.* 2001, 26. d) L. N. Lewis, *Chem. Rev.* 1993, 93, 2693. e) S. K. Poznyak, A. I. Kokorin, A. I. Kulak, *J. Electroanal. Chem.* 1998, 442, 99.
46. a) P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1787. b) C. Renard, C. Ricolleau, E. Fort, S. Besson, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 300. c) C.N. Alfonso, J. Gonzalo, R. Serna, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 1999, 69, S201.
47. Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1823.
48. a) S. R. Ahmed, P. Kofinas, *Macromolecules* 2002. 35. 3338. b) Y. Boontongkong, R. E. Cohen, *Macromolecules* 2002. 35, 3647. c) R. S. Kane, R. E. Cohen, R. Silbey, *Chem. Mater.* 1999. 11. 90. d) R. E. Cohen, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999, 4, 587.
49. a) J. H. Schattka, D. Shchukin, J. Jia, R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* 2002, 14, 5103. b) D. G. Shchukin, J. H. Schattka, M. Antonietti, R. A. Caruso, *J.*

- Phys. Chem. B 2003, 107, 952. c) R. A. Caruso, M. Giersig, F. Willig, M. Antonietti, Langmuir 1998, 14, 6333.
50. A) G. A. Ozin, S. Oliver, Adv. Mater. 1995, 7, 943. B) G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chem. Rev. 2002, 102, 4093. C) M. Vettrano, B. Ye, X. He, D. M. Antonietti, Aust. J. Chem. 2001, 54, 85. D) M. Wark, M. Ganschow, Y. Rohlfing, G. Schulz-Ekl-off, D. Wohrle, Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 135, 160. E) S. Mann, D. D. Archibald, T. D. Didymus, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, Science 1993, 261, 1286. F) S. Forster, M. Antonietti, Adv. Mater. 1998, 10, 195. G) R.A. Caruso, Top. Curr. Chem. 2003, 226, 91. H) B. H. Han, M. Antonietti, J. Mater. Chem. 2003 13, 1793. I) M. Moffit, A. Eisenberg, Chem. Mater. 1995, 7, 1178. K) H. G. Graighead, Nature 2002, 6911, 20. L) S. M. Yang, G. A. Ozin, Chem. Commun. 2000, 24, 2507. M) C. Schmidt, M. Mayer, H. Vogel, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 3137.
51. J. S. Bradley, Clusters and Colloids. From theory to Applications, Schmid D. (ed). VCH: Weinheim, 1994
52. L. M. Bronstein, p. m. Valetsky, M. Antonietti, Nanoparticles and Nanostructured Films. Preparation, Characterization and Applications, Fendler J. (ed.). Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
53. U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series in Material Science. Springer: Berlin, 1995.
54. H. Hirai, N. Toshima, Catalysis by Metal Complexes, Tailored Metal Catalysts, Iwasawa Y (ed.). Reidel Published Company: Dordrecht, 1986
55. A. D. Pomogailo, Platinum Metals Rev. 1994, 38, 60.
56. S. C. Davies, K. J. Klabunde, Chem. Rev. 1982, 82, 153.
57. T. Sato, R. Ruch, Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Surfactant Science Series, Vol. 9. Marcel Dekker: New York, 1980.
58. H. L. Hsieh and R. P. Quirk, Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications, Marcel & Dekker Inc., N. Y. 1996.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

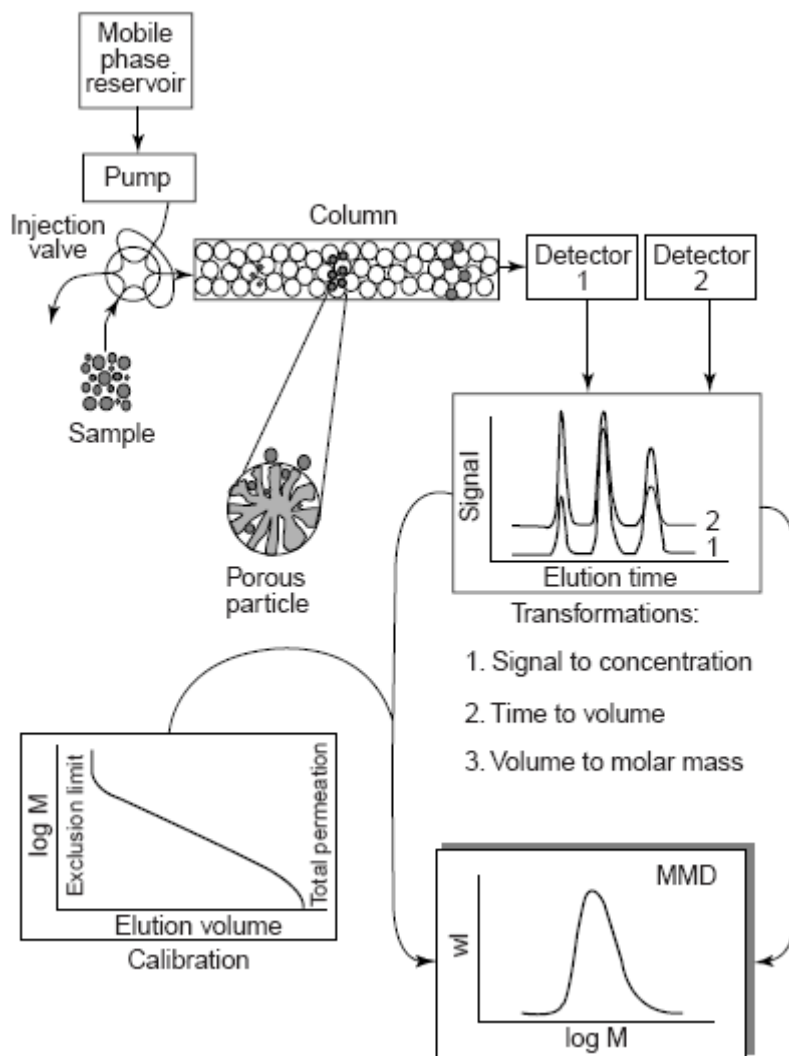
3.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) είναι μια εδραιωμένη τεχνική για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Κατά την SEC μόρια πολυμερών διαχωρίζονται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, ο οποίος μπορεί να συσχετιστεί με την μοριακή μάζα. Οι στήλες του χρωματογράφου περιέχουν ένα πληρωτικό υλικό με πόρους ελεγχόμενου και προκαθορισμένου μεγέθους. Έτσι το πολυμερικό δείγμα, που στην ουσία είναι ένα μίγμα από μακρομόρια με διαφορετικό μήκος, μπορεί να διαχωριστεί/αναλυθεί με βάση τον βαθμό εισχώρησής του στους πόρους του πληρωτικού αυτού υλικού που εξαρτάται από το μέγεθος του μακρομορίου. Το προς εξέταση διάλυμα πολυμερούς διέρχεται μέσα από αυτές τις στήλες με συγκεκριμένη ροή διαλύτη. Τα μεγάλα μόρια που δεν μπορούν να εισχωρήσουν στους πόρους παραμένουν στην κινητή φάση και εξέρχονται πρώτα από τις στήλες. Τα μικρότερα ανάλογα με το μέγεθός τους εισέρχονται σε περισσότερους πόρους και καθυστερεί η έκλουσή τους (σχήμα 3.1). Ο χρόνος παραμονής του κάθε πολυμερούς στις στήλες μπορεί να συσχετιστεί με το μέγεθός του. Ο συσχετισμός που επιτυγχάνεται με αυτό τον τρόπο εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς. Η ανίχνευση των μορίων που εκλούνται γίνεται με μεγάλης ευαισθησίας ανιχνευτές που τοποθετούνται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής δείκτη διάθλασης, ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας, ο ανιχνευτής σκέδασης του φωτός, ο ανιχνευτής υπέρυθρης ακτινοβολίας, κ.α.

Παρόλο που η μέθοδος κρίνεται ως η πλέον αξιόπιστη, η μετατροπή του χρόνου έκλουσης σε μοριακή μάζα καθώς και η ανταπόκριση του ανιχνευτή ανάλογα με την συγκέντρωση του πολυμερούς είναι πιθανό να εμπεριέχουν σφάλματα. Επίσης, δεν συνιστάται η ανάλυση πολυμερών που αλληλεπιδρούν με το πληρωτικό υλικό των στηλών καθώς αυτό αποφέρει λάθος αποτελέσματα και μακροχρόνια φθορά των στηλών.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μια έμμεση μέθοδο για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών. Για το λόγο αυτό απαιτείται και η βαθμονόμηση των στηλών, η οποία γίνεται μετρώντας τον χρόνο έκλουσης πρότυπων δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος (π.χ. πρότυπα πολυστυρενίου). Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μια καμπύλη βαθμονόμησης²⁸ η οποία δίνει το μοριακό βάρος ως

συνάρτηση του όγκου έκλουσης του πολυμερούς. Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους πολυμερών με διαφορετική χημική σύσταση ή αρχιτεκτονική από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση απαιτεί τη χρησιμοποίηση της παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς, η οποία είναι της μορφής $\log([n]M) = f(V_e)$ ¹. Όπου $[n]$ είναι το ιξώδες του πολυμερούς με μοριακό βάρος M και όγκο έκλουσης V_e .



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας SEC.

Στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού τα μόρια που παρασκευάζονται έχουν μικρές κατανομές μοριακών βαρών και συνεπώς αναλύονται εύκολα. Ο διαχωρισμός εξαρτάται από την ταχύτητα του διαλύτη, το εύρος του πορώδους των στηλών, τη θερμοκρασία και την ποιότητα του διαλύτη σε σχέση με τα διαχωριζόμενα μόρια.^{1-5, 7, 10, 22, 23}

Τα κύρια συστατικά/εξαρτήματα που απαρτίζουν ένα όργανο SEC είναι η κινητή φάση (που περιέχει το διάλυμα του προς ανάλυση πολυμερούς), η αντλία, οι στήλες (όπου το υλικό πλήρωσης είναι περίπου το 60% του συνολικού όγκου, το υπόλοιπο είναι οι οπές ή κενός όγκος), οι ανιχνευτές και τέλος το λογισμικό για την ανάλυση των δεδομένων.

3.2 ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την οργανική χημεία από την δεκαετία του '50. Το NMR παρέχει τόσο ποσοτικές όσο και ποιοτικές πληροφορίες ανάλογα με την σύσταση και την στερεοχημική διάταξη των πολυμερικών μορίων. Αυτό οφείλεται στην αναλογική σχέση που υπάρχει ανάμεσα στην παρατηρούμενη ένταση των κορυφών του NMR φάσματος και του αριθμού των πυρήνων που παράγουν αυτό το σήμα. Η τεχνική είναι εφαρμόσιμη μόνο σε εκείνους τους πυρήνες που έχουν κβαντικό αριθμό σπιν μεγαλύτερο του μηδενός. Οι πιο σημαντικοί πυρήνες όσον αφορά την οργανική χημεία είναι αυτοί του ^1H και του ^{13}C , όπου και οι δύο έχουν κβαντικό αριθμό σπιν $\frac{1}{2}$. Κατά την απουσία μαγνητικού πεδίου οι πυρήνες είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Όταν ένας πυρήνας τοποθετηθεί μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο τότε αυτός προσανατολιζείται ανάλογα με το πεδίο και από την χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση μεταπηδά σε μια υψηλότερη. Η διαφορά στα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των προσανατολισμών των σπιν εξαρτάται από την συγκεκριμένη θέση του ατόμου στο μόριο. Αυτό συμβαίνει γιατί ο κάθε πυρήνας υπόκειται σε διαφορετικές επιδράσεις του μαγνητικού πεδίου λόγω των γειτονικών του πυρήνων. Αυτές οι διαφορές στην ενέργεια ανιχνεύονται και παρέχουν πληροφορίες για τις διάφορες θέσεις του πυρήνα μέσα στο μόριο.

Για την λήψη φασμάτων NMR, αρχικά ένα οργανικό δείγμα διαλύεται στον κατάλληλο διαλύτη (συνήθως δευτεριωμένο χλωροφόρμιο CDCl_3) και τοποθετείται σε έναν λεπτό γυάλινο σωλήνα ανάμεσα στους πόλους ενός μαγνήτη. Το ισχυρό μαγνητικό πεδίο αναγκάζει τους πυρήνες του ^1H και του ^{13}C να ευθυγραμμισθούν με κάποιον από τους δύο δυνατούς προσανατολισμούς και το δείγμα ακτινοβολείται με ενέργεια ραδιοσυχνοτήτων (rf). Εάν η συχνότητα αυτής της ακτινοβολίας παραμείνει σταθερή, ενώ η ισχύς του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου μεταβάλλεται, κάθε πυρήνας συντονίζεται σε ελαφρώς διαφορετική ισχύ πεδίου. Ένας ευαίσθητος ανιχνευτής καταγράφει την απορρόφηση της ενέργειας rf και στη συνέχεια το ηλεκτρονικό σήμα ενισχύεται και εμφανίζεται ως κορυφή στον καταγραφέα. Η θέση

στο φάσμα NMR όπου ένας πυρήνας απορροφά σε σχέση με μια πρότυπη ένωση καλείται χημική μετατόπιση. Το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πυρήνων που προκαλούν την απορρόφηση. Ολοκληρώνοντας κάθε κορυφή μπορεί να μετρηθεί ο σχετικός αριθμός των κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο.

Τα βασικά συστατικά για όλα τα φασματομέτρα υψηλής διαχωριστικής ικανότητας (High-resolution NMR) είναι η πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, ένας ισχυρός μαγνήτης που παράγει σταθερό και ομογενές πεδίο, μια γεννήτρια σάρωσης η οποία τροφοδοτεί ένα δευτερεύοντα μαγνήτη με συνεχές ρεύμα μεταβαλλόμενης έντασης, έτσι ώστε το ολικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μπορεί να μεταβάλλεται μέσα σε μια ορισμένη περιοχή, ένας δέκτης ραδιοσυχνότητων, ένα σύστημα ανάλυσης του σήματος και ένας υποδοχέας του δείγματος.^{3, 6, 7, 10, 22, 23, 27}

3.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Μία από τις μεθόδους θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), όπου οι ιδιότητες απορρόφησης/απόδοσης θερμότητας ενός υλικού μελετώνται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς το δείγμα υφίσταται μια προκαθορισμένη θερμική κατεργασία (θέρμανση ή ψύξη) σε ορισμένη ατμόσφαιρα. Η DSC είναι ευρέως διαδεδομένο εργαλείο χαρακτηρισμού των πολυμερών και δίνει πολλές πληροφορίες για την μοριακή οργάνωσή τους. Αποτελεί μία από τις πιο εύκολες στη χρήση σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές καθώς απαιτείται ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και μπορούν να ληφθούν ποσοτικές πληροφορίες με ελάχιστη ποσότητα δείγματος.

Η βασική αρχή λειτουργίας της DSC έχει ως εξής: καθώς το δείγμα θερμαίνεται (ή ψύχεται) με ελεγχόμενο τρόπο, η θερμοκρασία του παρακολουθείται σε σύγκριση με τη θερμοκρασία μιας ουσίας αναφοράς, η οποία παραμένει αμετάβλητη κατά τη θέρμανση (ή ψύξη). Αν δεν συμβαίνει καμία θερμική διεργασία στο δείγμα, τότε η θερμοκρασία του θα είναι ίση με τη θερμοκρασία της ουσίας αναφοράς και θα ακολουθεί τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Αντίθετα η θερμοκρασία του θα αλλάξει με διαφορετικό ρυθμό αν συμβεί μια αλλαγή φάσης. Έτσι αν κατά την αύξηση της θερμοκρασίας συμβεί μια ενδόθερμη μεταβολή, τότε ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος θα μειωθεί, ενώ κατά την εξώθερμη μεταβολή θα αυξηθεί. Κάθε αλλαγή στη θερμική αγωγιμότητα ή τη θερμοχωρητικότητα του δείγματος θα αλλάξει τη κλίση κατά τη θερμική ανάλυση. Στη DSC το αρχικό σήμα διαφοράς θερμοκρασίας

μετατρέπεται στο ανάλογο σήμα ροής θερμότητας και καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται σε ένα θερμοδογράφημα διακρίνονται σε πρώτης τάξης (δίνονται από την πρώτη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας) όπως η τήξη και η κρυστάλλωση, και σε δεύτερης τάξης (δίνονται από την δεύτερη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας) όπως η υαλώδης μετάπτωση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , αναφέρεται σε άμορφα πολυμερή και είναι η θερμοκρασία μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή. Κατά τη θέρμανση ενός δείγματος στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενεργοποιούνται οι τοπικές κινήσεις της μακρομοριακής αλυσίδας.

Επίσης, με την διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης μπορεί να προσδιοριστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας μιας ουσίας μέσω της μέτρησης της θερμότητας τήξης αυτής. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη DSC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί η ενθαλπία μετάβασης, ΔH , με την προϋπόθεση ότι λαμβάνεται υπόψη και η προϊστορία του δείγματος.²⁹ Η πιο κοινή χρήση της μεθόδου είναι η διαδικασία κατά την οποία λιώνει το υλικό, η οποία περιέχει πληροφορίες για την ποιότητα (θερμοκρασία) και την ποσότητα (περιοχή κάτω από την κορυφή) της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς.³⁰ Οι αλλαγές της T_m είναι συχνά πιο έντονες από αυτές της T_g , ιδίως σε πολυμερή με μεγάλη κρυσταλλικότητα. Αυτές οι αλλαγές είναι χαρακτηριστικές της θερμοδυναμικής μετάπτωσης πρώτης τάξης και περιέχουν την θερμοκρασία τήξης και διακεκομμένες αλλαγές της θερμικής χωρητικότητας, όγκου ή πυκνότητας, δείκτης διάθλασης, διπλοδιαθλαστικότητας και οπτικής διαπερατότητας.^{30,31} Όλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της T_m .³¹

Γενικά το σημείο τήξης ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς ανταποκρίνεται στην αλλαγή της κατάστασής του από στερεό σε υγρό και εμφανίζει μια ενδοθερμική κορυφή στην καμπύλη της DSC.^{30,32} Το σημείο τήξης μπορεί να προσδιοριστεί ως: $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$, όπου ΔH_m η ενθαλπία τήξης και ΔS_m η εντροπία τήξης. Επιπλέον, για τον προσδιορισμό του σημείου τήξης και της θερμοκρασίας τήξης από τη DSC, το πλάτος της περιοχής τήξης δείχνει το εύρος του μεγέθους των κρυστάλλων του υλικού και την τελειότητα αυτών των κρυστάλλων. Επειδή η ποιότητα και το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζονται από τον βαθμό κρυσταλλικότητας του υλικού, η θερμοκρασία τήξης εξαρτάται και από την θερμική ιστορία του δείγματος.^{30,31,32}

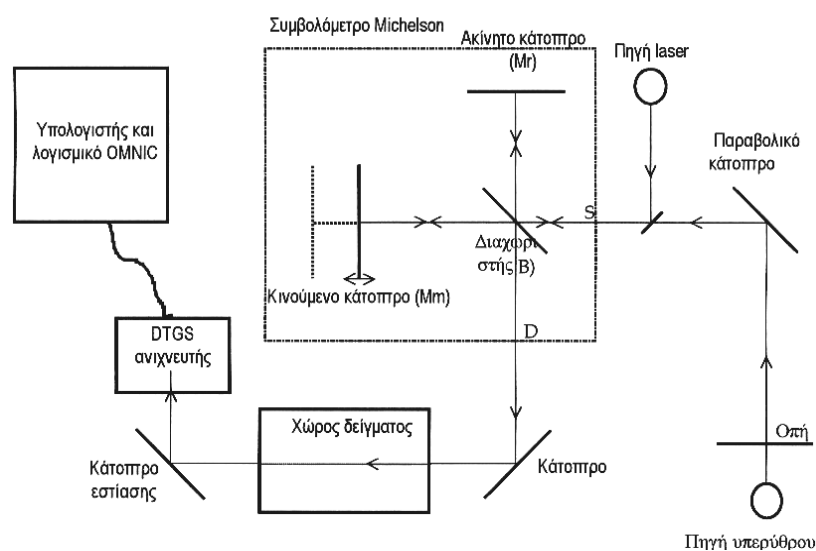
Το κυρίως τμήμα ενός οργάνου DSC αποτελείται από την θερμικά μονωμένη κυψελίδα. Αυτή αποτελείται από ένα τμήμα θέρμανσης/ψύξης, ένα σημείο για την εισαγωγή αδρανούς αερίου και μια πλάκα κωνσταντανίου συνδεδεμένη με δύο θερμοζεύγη. Επιπλέον υπάρχουν ηλεκτρικές αντιστάσεις για την μεταβολή της

θερμοκρασίας και έλεγχο του ρυθμού αυτής και το απαραίτητο ηλεκτρονικό σύστημα παρακολούθησης και καταγραφής των αποτελεσμάτων.^{3, 22, 23}

3.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η υπέρυθη περιοχή βρίσκεται μεταξύ του ορατού φάσματος και των ραδιοσυχνότητων (0,75-1000 μm). Διακρίνεται σε τρεις ζώνες, το εγγύς υπέρυθρο (0,75-2,5 μm ή 13300-4000 cm⁻¹), το κυρίως ή μέσο υπέρυθρο (2,5-25 μm ή 4000-400 cm⁻¹) και το άπω υπέρυθρο (25-1000 μm ή 400-10 cm⁻¹).

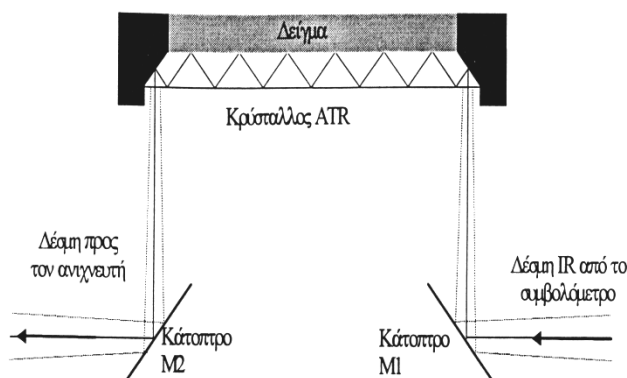
Όταν πολυχρωματική υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει στην προς εξέταση ουσία, ένα ποσοστό των φωτονίων απορροφώνται από τα μόρια της ουσίας. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας συμβαίνει σε συχνότητες ν_0 οι οποίες είναι οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα χημικά συνδεδεμένα άτομα στα μόρια της ουσίας. Στα φάσματα υπέρυθρου κάθε συχνότητα δόνησης, ν_0 , είναι ισοδύναμη με την διαφορά μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων δόνησης. Η Υπέρυθη Φασματοσκοπία (Infrared Spectroscopy, IR) μελετά αυτές τις ενεργειακές διαφορές, οι οποίες εκφράζουν την διέγερση μιας ορισμένης δόνησης του μορίου της ουσίας. Κάθε κορυφή του υπέρυθρου φάσματος αντιστοιχεί σε μια κανονική μορφή δόνησης του συγκεκριμένου χημικού είδους. Κάθε κανονικός τρόπος δόνησης ο οποίος προκαλεί μεταβολή στην διπολική ροπή του εξεταζόμενου χημικού είδους (δεσμού), είναι ενεργή δόνηση στο IR. Αν μεταβληθεί η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο μόριο, τότε εμφανίζεται μια σειρά από ζώνες απορρόφησης που αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης του μορίου και οι οποίες αποτελούν το φάσμα απορρόφησης της εκάστοτε ένωσης στο υπέρυθρο (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα λειτουργίας φασματοφωτομέτρου FT-IR

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι υπέρυθρων φασματοφωτομέτρων, το κλασσικού τύπου (διπλής δέσμης ή διασποράς) και τα φωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier. Ένα τυπικό φωτόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier αποτελείται από την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, την πηγή laser, το συμβολόμετρο, τον ανιχνευτή και καταγραφικό/υπολογιστή.

Μια τεχνική λήψης φασμάτων υπέρυθρου είναι αυτή της αποσβενύμενης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance Spectroscopy – ATR). Η φασματοσκοπία αποσβενύμενης ολικής ανάκλασης χρησιμοποιείται συνήθως για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά, καθώς και από δείγματα σε μορφή φιλμ όπως πολυμερή, ελαστικά, υφάσματα κ.τλ. Γίνεται χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται κρύσταλλος ATR. Η υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου M1 ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με γωνία 45° . Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M2. Η ATR είναι μέθοδος εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος που σημαίνει ότι το εσωτερικό της μάζας του δείγματος μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση. Η αρχή της μεθόδου φαίνεται στο σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Αρχή μεθόδου ATR

Ένα φάσμα FT-IR απαρτίζεται από ταινίες οι οποίες δίνουν πληροφορίες για την ποιοτική ή και ποσοτική παρουσία χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο. Συχνά πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι δυνατόν να ληφθούν από ένα τέτοιο φάσμα μιας και η διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας επιδρά στον τρόπο δόνησης των ατόμων και επηρεάζεται από την φασική συμπεριφορά του υλικού. Επίσης αυτή η τεχνική παρέχει πληροφορίες για την χημική σύσταση, την δομή και τη διαμόρφωση των πολυμερών, καθώς και των υβριδικών υλικών, καθώς δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις ανιόντος-κατιόντος και για τις αλλαγές στη τοπική δομή του πολυμερούς.^{3, 6, 7, 8, 10}



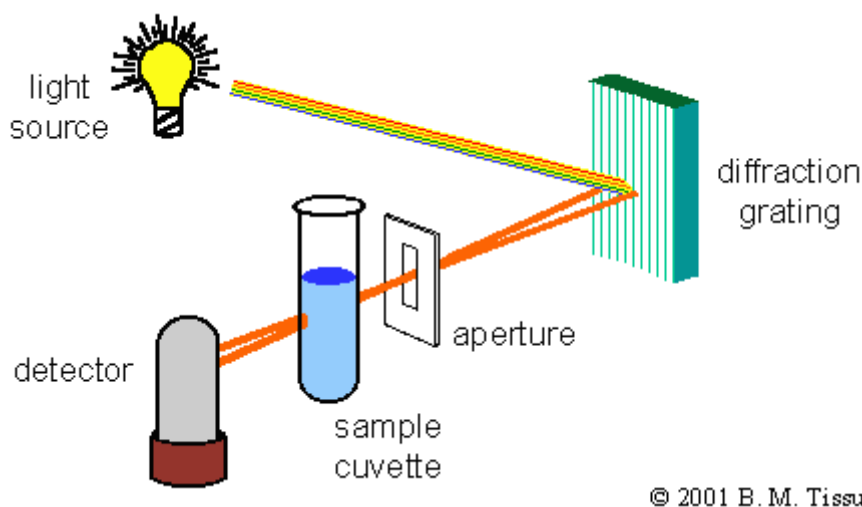
Σχήμα 3.4: Το πρώτο όργανο υπέρυθρης φασματοσκοπίας, 1831
(Science museum, London, England, 2001)

3.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ

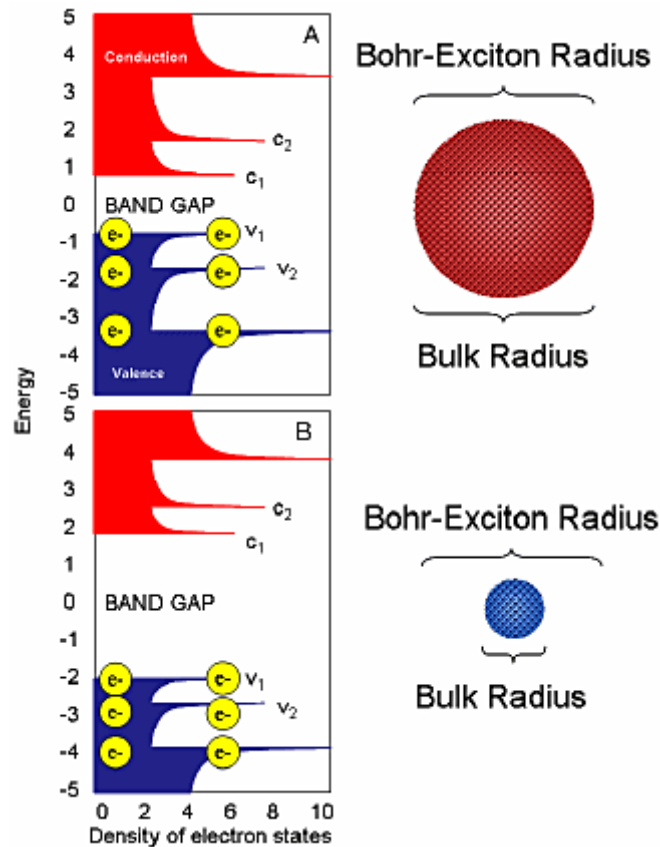
Η φωτομετρία είναι μια από τις πιο σημαντικές αναλυτικές μεθόδους. Χρησιμοποιείται κυρίως στον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών (με βάση το νόμο Lambert-Beer), αφού τα αντίστοιχα φάσματα παρέχουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων, μετρώντας την ένταση της απορροφούμενης από αυτές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η φασματοφωτομετρία στο υπεριώδες - ορατό (Ultraviolet-Visible Spectroscopy, UV-Vis) εξυπηρετεί στη μελέτη των χρωμοφόρων τμημάτων του μορίου, δηλαδή των τμημάτων αυτών που είναι υπεύθυνα για την απορρόφηση του ορατού φωτός και εμφανίζονται έγχρωμα. Κάθε τέτοιο χρωστικό συστατικό απορροφά σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Τα φάσματα λοιπόν αυτά χαρακτηρίζουν το μόριο ως σύνολο. Η περιοχή υπεριώδους εκτείνεται για μήκη κύματος μεταξύ 100 και 400 nm και η περιοχή ορατού μεταξύ 400 και 800 nm. Πρακτικά, οι μετρήσεις γίνονται στην περιοχή του ορατού φάσματος (400-800 nm περίπου) και στο εγγύς υπεριώδες (200-400 nm), διότι στο άπω υπεριώδες (100-200 nm) απορροφά τόσο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο όσο και το υλικό της κυψελίδας (χαλαζίας ή άμορφο SiO_2).

Οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή υπεριώδους (Ultra Violet, UV) και ορατού (Visible, VIS) τμήματος του φάσματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Όταν πολυχρωματική ακτινοβολία περάσει μέσα από κάποια ουσία ή διάλυμα (σχήμα 3.5),

γίνεται εκλεκτική απορρόφηση εκείνων των συχνοτήτων που οδηγούν σε κατάσταση υψηλότερης εσωτερικής ενέργειας των μορίων. Στο είδος της φασματοσκοπίας αυτής τα εξωτερικά ηλεκτρόνια είναι εκείνα που, με την ανύψωση ή πτώση από τη μια ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη, προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε διακεκριμένες (κβαντισμένες) ποσότητες. Οι ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις μπορούν δηλαδή να συνίστανται είτε σε διέγερση ηλεκτρονίων σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες (οπότε συμβαίνει απορρόφηση ακτινοβολίας), είτε σε αποδιέγερση ηλεκτρονίων, οπότε παρατηρείται εκπομπή φωτός και λαμβάνονται αντίστοιχα, φάσματα απορρόφησης ή εκπομπής (σχήμα 3.6). Αν υφίσταται απορρόφηση στην ορατή περιοχή του φάσματος, παρατηρείται χρώμα, το χρώμα αυτό μάλιστα είναι συμπληρωματικό του απορροφώμενου. Ειδικότερα, ηλεκτρόνια σε μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας (ν , σ και π τροχιακά) μεταπηδούν στα αντίστοιχα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Οι αλλαγές της ηλεκτρονικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

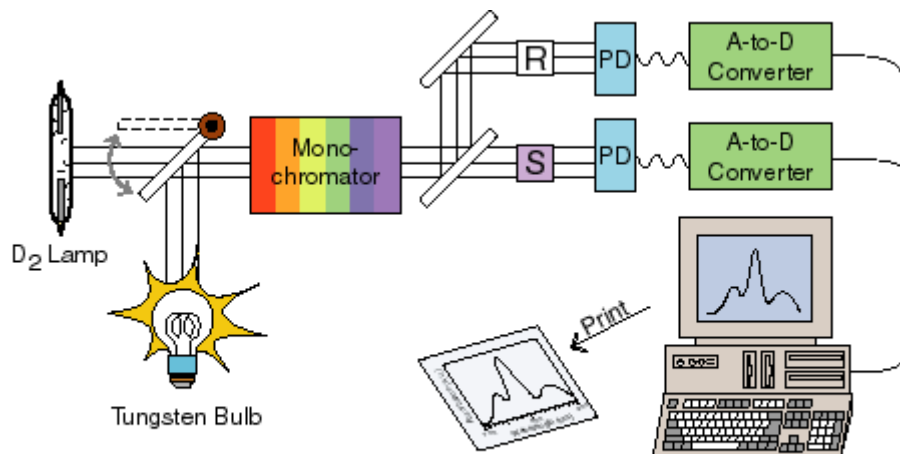


Σχήμα 3.5: Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας υπεριώδους – ορατού



Σχήμα 3.6: Ενεργειακές στάθμες ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων

Ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis αποτελείται από μια φωτεινή πηγή, ένα ρυθμιστή έντασης της ακτινοβολίας, ένα επιλογέα μήκους κύματος (μονοχρωμάτορας ή φίλτρο), έναν ανιχνευτή της ακτινοβολίας και τέλος ένα καταγραφέα/υπολογιστή. Ουσιαστικά με το φασματοφωτόμετρο UV-Vis επιτυγχάνεται η μέτρηση του φασματικού συντελεστή ανάκλασης υπολογίζοντας τον λόγο της ανακλώμενης (ή διερχόμενης) ισχύος ακτινοβολίας από το αντικείμενο προς την προσπίπτουσα σε αυτό, για κάθε μήκος κύματος της φασματικής περιοχής που καλύπτεται (σχήμα 3.7).^{3, 6, 7, 10, 12, 13, 22, 23}



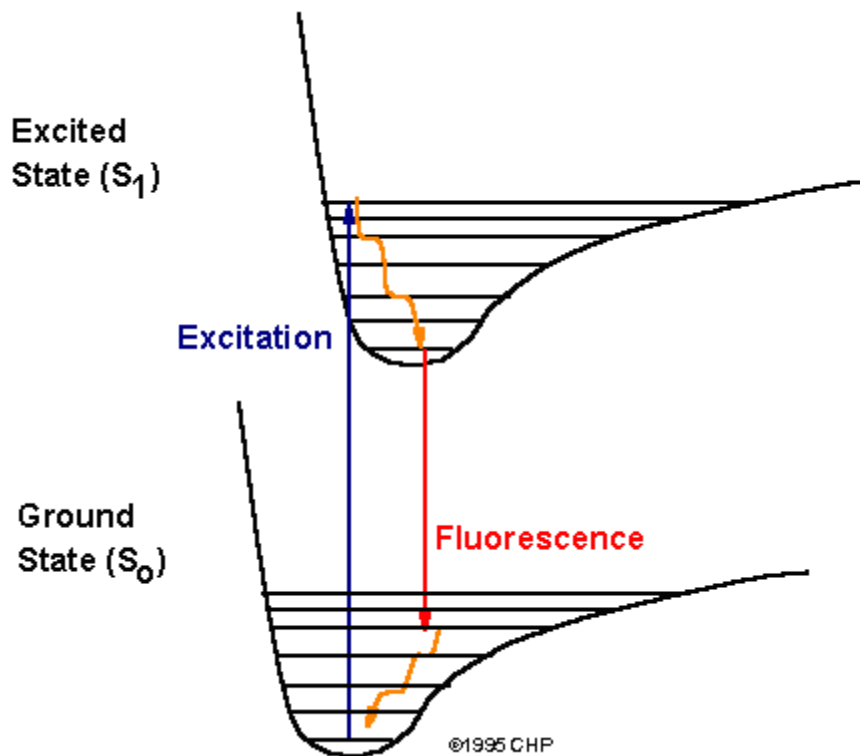
Absorbance Spectrophotometer

Σχήμα 3.7: Απεικόνιση της λειτουργίας ενός φασματοφωτόμετρου UV-Vis

3.6 ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ

Η προσλαμβανόμενη ενέργεια κατά την φωτοδιέγερση ενός μορίου μέσω της απορρόφησης ενός φωτονίου δεν διατηρείται από το διεγερμένο μόριο αλλά αποβάλλεται ποικιλοτρόπως, συνήθως υπό τη μορφή θερμότητας και ενίοτε με την εκπομπή δευτερεύουσας ακτινοβολίας η οποία χαρακτηρίζεται ως φωταύγεια. Η φωταύγεια ονομάζεται φθορισμός εάν η εκπομπή γίνεται εντός 10^{-9} - 10^{-6} s μετά τη διέγερση, και φωσφορισμός όταν μεσολαβήσει καθυστέρηση 10^{-4} - 10 s πριν από την εκπομπή.

Η απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας από ένα μόριο συνεπάγεται την ηλεκτρονική του διέγερση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Κατά την αποδιέγερση του μορίου όλες οι απλές καταστάσεις καταλήγουν στη χαμηλότερη στάθμη δόνησης της διεγερμένης κατάστασης, υπό έκλυση θερμότητας, ενώ η περαιτέρω αποδιέγερση στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου γίνεται με διάφορους τρόπους, όπου ένας εξ' αυτών είναι η εκπομπή φθορισμού (σχήμα 3.8).



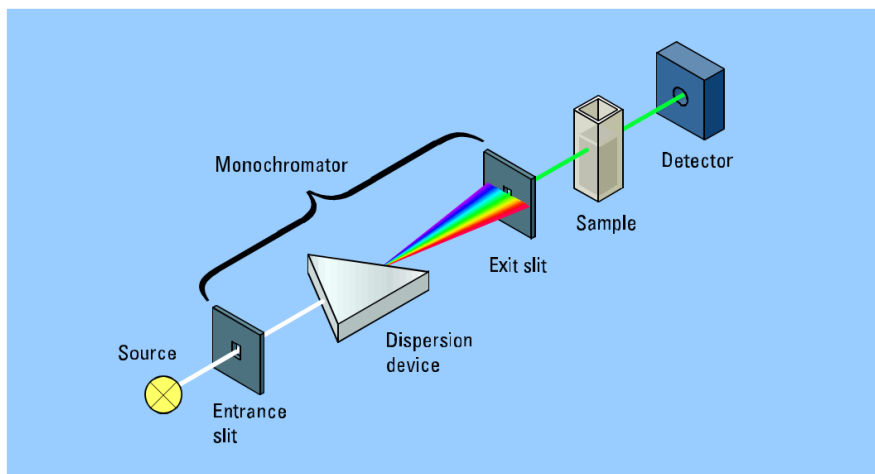
Σχήμα 3.8: Αρχή λειτουργίας φθορισμομετρίας. Μετάπτωση μεταξύ των μοριακών ηλεκτρονικών ενεργειακών επιπέδων.

Κατά τη φθορισμομετρική μελέτη μιας ουσίας λαμβάνονται δύο είδη φασμάτων, διεγέρσεως και εκπομπής. Η γραφική απεικόνιση της ισχύος της ακτινοβολίας φθορισμού (για σταθερό μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας φθορισμού, συνήθως το μήκος κύματος μέγιστου φθορισμού) συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διεγέρσεως αποτελεί το φάσμα διεγέρσεως (PLE) της εξεταζόμενης ουσίας. Αντίθετα, η γραφική παράσταση της ισχύος της ακτινοβολίας (για σταθερό λ της ακτινοβολίας διεγέρσεως) συναρτήσει του λ της ακτινοβολίας φθορισμού αποτελεί το φάσμα εκπομπής (PL) αυτής.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση φθορισμού είναι η ύπαρξη τέτοιας δομής στο μόριο, ώστε να απορροφάται ακτινοβολία στο υπεριώδες ή το ορατό (π.χ. αρωματικές ενώσεις, συζυγισμένοι διπλοί δεσμοί, υποκαταστάτες στο μόριο που είναι ηλεκτρονιοδότες, κλπ.). Εκτός της δομής των μορίων στο φθορισμό επιδρούν και άλλοι παράγοντες, όπως ξένα μόρια, ο διαλύτης, το pH, η θερμοκρασία, κ.α.^{3, 11, 22, 23}.

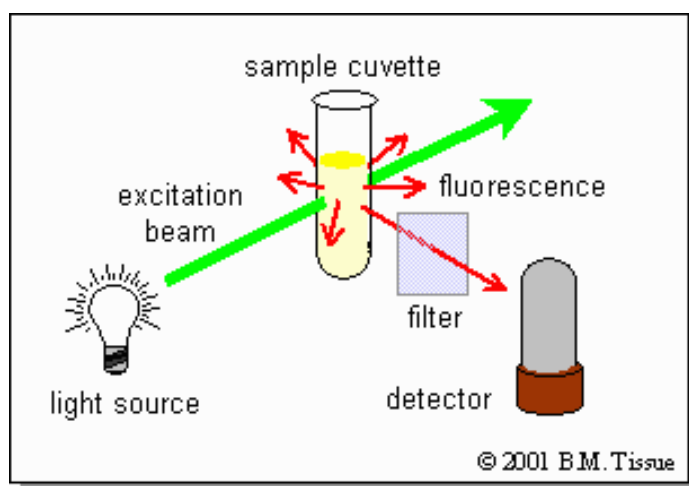
Τα βασικά μέρη της οργανολογίας ενός φθορισμομέτρου είναι η πηγή του φωτός, οι επιλογείς μηκών κύματος (δύο μονοχρωμάτορες), ο ανιχνευτής και οι κυψελίδες για την τοποθέτηση του δείγματος (σχήμα 3.9). Τα μόρια σε διάλυμα συνήθως διεγείρονται με UV ακτινοβολία και η πηγή διέγερσης είναι συνήθως λάμπα δευτερίου ή ξένου. Ένα μεγάλο εύρος φωτός βγαίνει από την λάμπα και περνάει

μέσα από ένα μονοχρωμάτορα, όπου επιτρέπει την διόδο μόνο σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Ο φθορισμός διασπείρεται από ένα δεύτερο μονοχρωμάτορα και ανιχνεύεται από ένα φωτοπολλαπλασιαστή. Σαρώνοντας την διέγερση, ο μονοχρωμάτορας δίνει το φάσμα διέγερσης, και σαρώνοντας τον φθορισμό, ο μονοχρωμάτορας δίνει το φάσμα φθορισμού (σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.9: Απεικόνιση της λειτουργίας ενός φθορισμομέτρου

Η μοριακή φθορισμομετρία ουσιαστικά είναι η οπτική εκπομπή από τα μόρια τα οποία έχουν διεγερθεί προς ανώτερα ενεργειακά επίπεδα απορροφώντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Το κύριο πλεονέκτημα της ανίχνευσης αυτού του φθορισμού, σε σύγκριση με τις μετρήσεις απορρόφησης, είναι η μεγαλύτερη ευαισθησία που επιτυγχάνεται διότι το σήμα του φθορισμού έχει μηδενικό υπόβαθρο. Αναλυτικές εφαρμογές περιλαμβάνουν ποσοτικές μετρήσεις των μορίων σε διάλυμα και ανίχνευση του φθορισμού σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία.



Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση φθορισμομέτρου

3.7 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

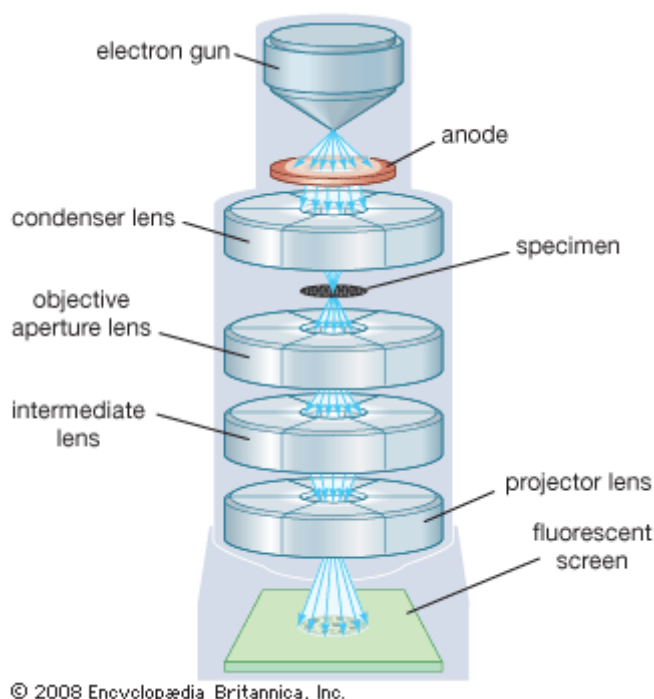
Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων παρέχοντας έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση από ένα οπτικό μικροσκόπιο (μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2nm). Για το λόγο αυτό η ηλεκτρονική μικροσκοπία παίζει σημαντικό ρόλο στη μελέτη της δομής που εμφανίζουν τα πολυμερή σε κλίμακες μικρότερες του μm, από το πακετάρισμα των αλυσίδων σε ατομικό επίπεδο μέχρι τη διάταξη των προσθέτων ενίσχυσης του υλικού (π.χ. ινίδια σε σύνθετα υλικά) της τάξης των μερικών μm. Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (Transmission Electron Microscope, TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).

Οι δυνατότητες που προσφέρει το TEM δεν περιορίζονται μόνο στη λήψη φωτογραφιών υψηλής ανάλυσης, αλλά και στην ικανότητα δημιουργίας πολύ μικρής διαμέτρου περιοχών εξέτασης, οπότε τοπικές αλλαγές στη χημική σύσταση ή την κρυσταλλική δομή μπορούν να μελετηθούν με τεχνικές φασματοσκοπίας και σκέδασης αντίστοιχα. Παρόλα αυτά για να είναι δυνατό στη δέσμη των ηλεκτρονίων να περάσει μέσα από το δείγμα, καθώς και να εξασφαλιστεί ο κατά το δυνατό περιορισμός της ανελαστικής σκέδασης με σκοπό τη λήψη καλύτερων φωτογραφιών, απαιτείται το δείγμα να είναι πολύ λεπτό. Επίσης, προβλήματα μπορεί να παρουσιαστούν και από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα. Για παράδειγμα τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στη δέσμη των ηλεκτρονίων, καθώς μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές, καταστροφή της κρυσταλλικότητας και απώλεια της μάζας του πολυμερούς. Μεγάλης σημασίας είναι και η χαμηλή αντίθεση (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή που μελετώνται με TEM. Στη περίπτωση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας φωτεινού πεδίου το contrast προέρχεται κυρίως από την αλλαγή στο πάχος του δείγματος από περιοχή σε περιοχή (thickness contrast) και από την αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή στην ηλεκτρονική πυκνότητα. Επειδή τα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά (κυρίως άνθρακα και οξυγόνο), οι πυκνότητές τους είναι παρόμοιες και συνεπώς εμφανίζουν μειωμένο contrast.

Η αρχή της μεθόδου λειτουργίας του TEM βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές της οπτικής. Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από ένα στερεό δείγμα μπορούν να συμβούν τα εξής, ως αποτέλεσμα των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και του δείγματος: α) το ηλεκτρόνιο δεν εκτρέπεται, δηλαδή διαπερνά το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό, β) εκτρέπεται χωρίς απώλεια ενέργειας

(ελαστική σκέδαση), γ) χάνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας και πιθανόν εκτρέπεται (ανελαστική σκέδαση), με αποτέλεσμα την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτίνων Χ. Για να δημιουργηθεί το contrast στη σχηματιζόμενη εικόνα θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται (τύπου β και γ) από αυτά που δεν σκεδάζονται (τύπου α) με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού. Η φωτεινότητα της εικόνας κάθε περιοχής είναι ανάλογη του αριθμού των μη σκεδασμένων ηλεκτρονίων που περνούν από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου^{3, 22, 23}.

Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αφού αλληλεπιδράσει με το δείγμα μεταφέρει δομικές πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης. Συνήθως οι πληροφορίες αυτές εξάγονται μέσω του τετραγώνου του πλάτους της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων και η μέθοδος αυτή ονομάζεται contrast πλάτους. Το contrast πλάτους (contrast πάχους μάζας και contrast σκέδασης) προέρχεται από την απώλεια μερικών από τα ηλεκτρόνια που σκεδάζουν κατά την διαβίβασή τους μέσα από το δείγμα, όταν αυτά πέφτουν έξω από το διάφραγμα.



Σχήμα 3.11: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (σχήμα 3.11) αποτελείται από το σύστημα φωτισμού και το σύστημα παραγωγής της εικόνας. Το σύστημα φωτισμού παρέχει μια ισχυρή παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων και μια τάση για την

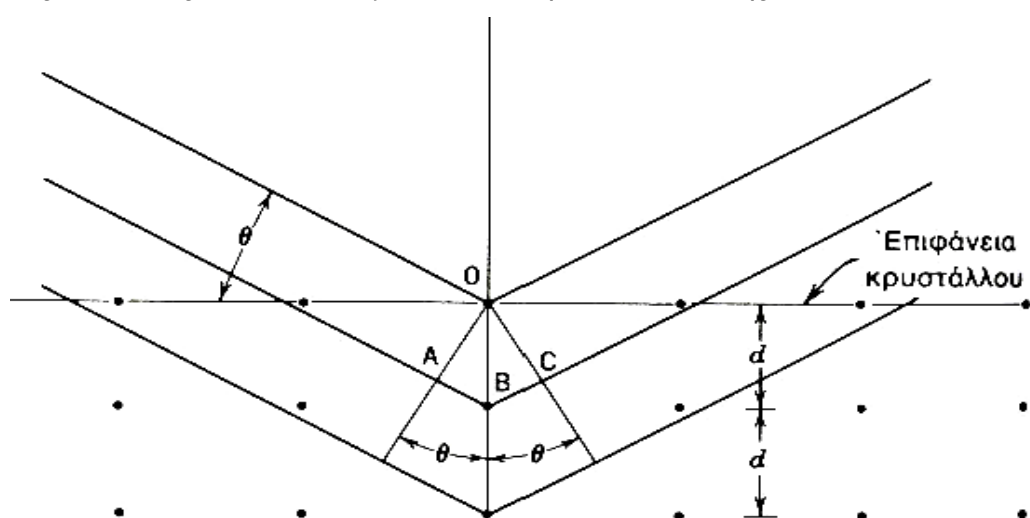
επιτάχυνση αυτών. Τέλος υπάρχουν οι συγκεντρωτικοί φακοί για την κατεύθυνση της δέσμης πάνω στο δείγμα και τα διαφράγματα για την ρύθμιση της έντασης της δέσμης. Το σύστημα παραγωγής της εικόνας αποτελείται από τον αντικειμενικό φακό, τον ενδιάμεσο φακό, το φακό προβολής, τη φθορίζουσα οθόνη για την παρατήρηση του δείγματος και τη φωτογραφική κάμερα για τη λήψη των φωτογραφιών.

3.8 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

Η σκέδαση ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες (Small-Angle X-ray Scattering, SAXS) είναι μια τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δομών με διαστάσεις από 20 έως 2000 Å. Η απαραίτητη αντίθεση σκέδασης (scattering contrast) για τις ακτίνες Χ οφείλεται στην ύπαρξη διαφορών στην ηλεκτρονική πυκνότητα του δείγματος. Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με τα ηλεκτρόνια του δείγματος. Από την ανάλυση της γωνιακής εξάρτησης της έντασης σκέδασης είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για τη γεωμετρική διευθέτηση και τα σχετικά μεγέθη των διαφορών ηλεκτρονικής πυκνότητας στο χώρο του δείγματος. Οι πληροφορίες από SAXS σχετικά με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του δείγματος αποτελούν ένα μέσο όρο πάνω σε ολόκληρο τον όγκο σκέδασης. Τα πειραματικά δεδομένα συλλέγονται με τη μορφή διαγραμμάτων σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσεως της γωνίας σκέδασης⁹.

Η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης είναι συνήθως μικρότερη από 4°. Η γωνιακή μεταβολή της έντασης προέρχεται από θετική ή αρνητική συμβολή των κυμάτων που σκεδάζονται από διαφορετικά σημεία του συστήματος. Για απομονωμένα σημεία σκέδασης δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σημείων (σωματιδίων) και η σκέδαση δίνεται από τον παράγοντα μορφής (form factor) που σε αυτή την περίπτωση εξαρτάται μόνο από το σχήμα του σωματιδίου. Σε πυκνά συστήματα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και η συνεισφορά τους στη συνολική σκέδαση είναι σημαντική. Ο παράγοντας δομής για ένα τέλειο κρύσταλλο μπορεί να αναλυθεί σε δύο μέρη. Το ένα οφείλεται αποκλειστικά στο σχήμα των σκεδαζόμενων σωματιδίων (παράγοντας μορφής) και το άλλο προέρχεται από τη διευθέτηση των σωματιδίων στο χώρο (παράγοντας πλέγματος). Για οργανωμένες μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες το σκεδάζον αντικείμενο θα είναι η δομική μονάδα της μορφολογίας (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα, κλπ.).

Επειδή οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος των ακτίνων Χ, οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ. Στο σχήμα 3.12 η δέσμη των ακτίνων Χ προσκρούοντας στην κρυσταλλική επιφάνεια σκεδάζεται μερικώς από τα άτομα στο πρώτο στρώμα. Ένα άλλο μέρος σκεδάζεται από το δεύτερο και συνεχίζεται η διαδικασία. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μία ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.



Σχήμα 3.12 : Περίθλαση ακτίνων-Χ από κρύσταλλο

Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή εκφράστηκε από τον W.L. Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta\mu\theta$$

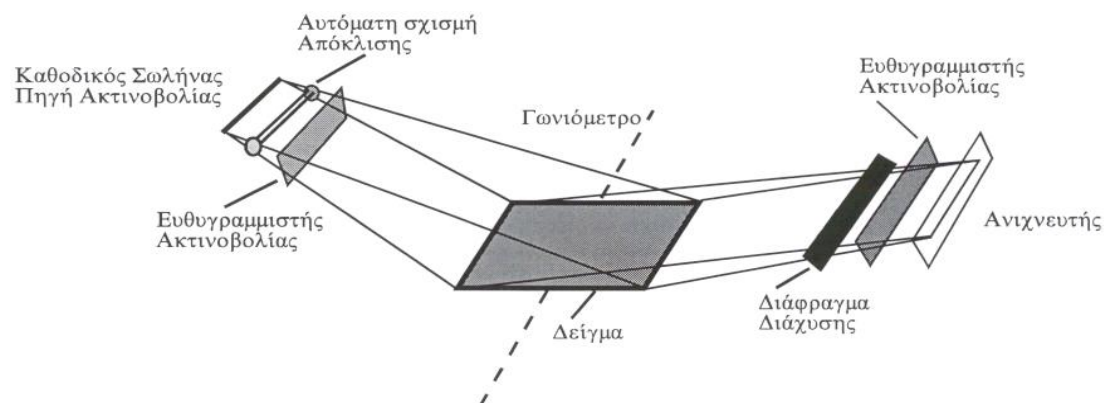
Όπου λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, d η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση, θ η γωνία περίθλασης και n ένας ακέραιος αριθμός που δείχνει την τάξη της περιθλωμένης ακτινοβολίας.

Ένα κατά συστάδες συμπολυμερές μπορεί να έχει πολλές κορυφές (ανακλάσεις) στη SAXS λόγω της περιοδικής μικροδομής που παρουσιάζει. Από τους λόγους των αποστάσεων σε σχέση με την πρώτη επιτρεπόμενη ανάκλαση μπορεί να γίνει αναγνώριση της μορφολογίας του δείγματος κάνοντας χρήση ειδικών πινάκων της διεθνούς βιβλιογραφίας.

Για πειράματα σκέδασης ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες δύο παράγοντες επιδρούν καθοριστικά στη γεωμετρία του πειράματος. Πρώτον, η προσπίπτουσα ακτινοβολία

πρέπει να έχει καλά καθορισμένες διαστάσεις και διεύθυνση στο χώρο, διότι η επιθυμητή πληροφορία περιέχεται στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε πολύ μικρές γωνίες από την διεύθυνση της προσπίπτουσας. Δεύτερον, όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος της διαδρομής της ακτινοβολίας πρέπει να βρίσκεται υπό κενό, καθώς η σκέδαση από τον αέρα σε μικρές γωνίες είναι σημαντική.

Τα μέρη από τα οποία αποτελείται μια συσκευή SAXS είναι: η πηγή ακτίνων Χ, οι μονοχρωμάτορες και οι ανιχνευτές (σχήμα 3.13).



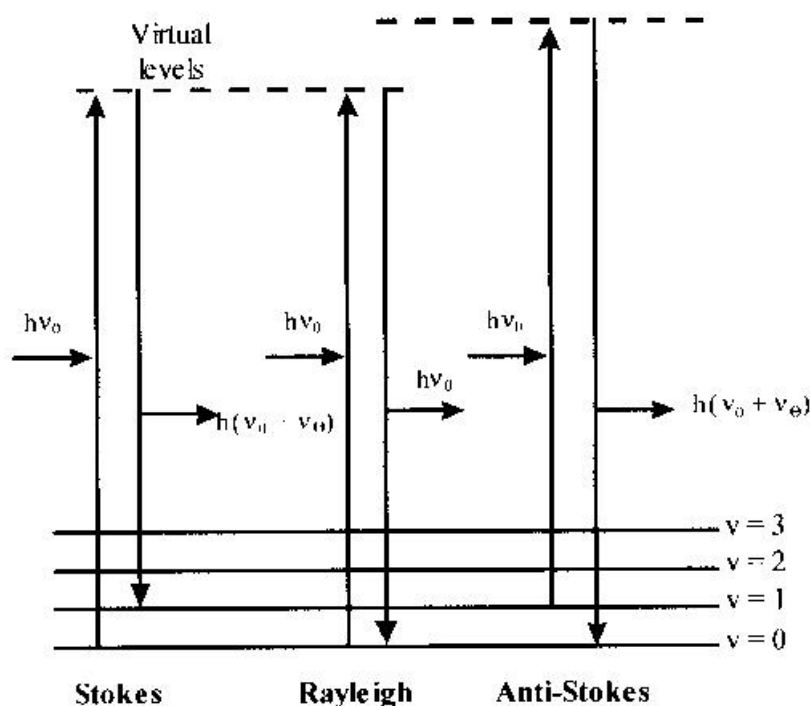
Σχήμα 3.13: Σχηματική απεικόνιση διάταξης του περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ

3.9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman (Raman spectroscopy) χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις για την ταυτοποίηση και ποιοτική ανάλυση ενώσεων, αναπτύσσονται δε ταχύτατα και εφαρμογές της σε ποσοτικές αναλύσεις. Η φασματοσκοπία Raman στηρίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης μιας ακτίνας φωτός καθώς περνάει μέσα από ένα δείγμα, διεγείροντας τις δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων. Τότε υφίστανται μοριακές δονήσεις με απορρόφηση ορατής ακτινοβολίας. Εάν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που σκεδάζεται αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας ίσης με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (ελαστική σκέδαση, Rayleigh), αλλά ένα μέρος της αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες μεγαλύτερες και μικρότερες από τη συχνότητα της προσπίπτουσας. Η (ενελαστική) αυτή σκέδαση ονομάζεται φαινόμενο Raman προς τιμήν του Ινδού φυσικού Raman που το παρατήρησε πρώτος το 1928.

Σήμερα στη φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιούνται ακτίνες laser με πολύ στενή περιοχή συχνοτήτων (σχεδόν μόνο μία διακεκριμένη συχνότητα). Η ακτίνα αυτή υπόκειται σε δύο είδη σκέδασης όταν αλληλεπιδράσει με το δείγμα. Οι φασματικές γραμμές των οποίων η συχνότητα είναι μικρότερη της συχνότητας της

προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser καλούνται γραμμές Stokes και οφείλονται στην αλληλεπίδραση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη δονητική ενεργειακή κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με συχνότητα μεγαλύτερη, καλούνται γραμμές anti – Stokes και οφείλονται στην αλληλεπίδραση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες δονητικά ενεργειακές καταστάσεις (σχήμα 3.14). Στη δεύτερη αυτή περίπτωση η περίσσεια ενέργειας μεταφέρεται στα φωτόνια, καθώς τα μόρια επανέρχονται στην θεμελιώδη δονητική κατάσταση^{3, 10, 15, 20, 21}.

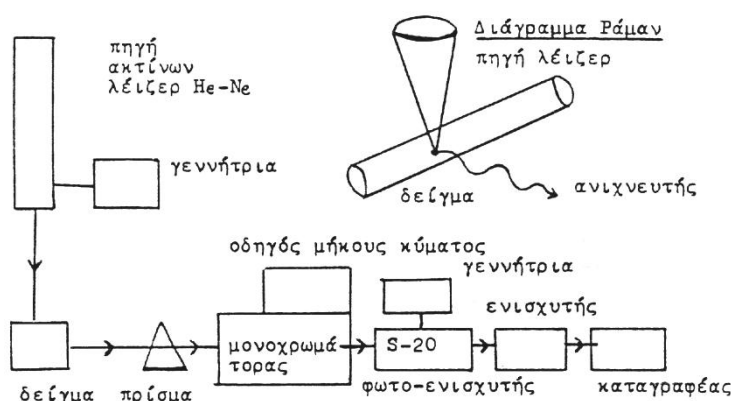


Σχήμα 3.14: Γραμμές Stokes, anti-Stokes και Rayleigh.

Το φάσμα Raman παράγεται όταν η δόνηση ή περιστροφή ενός μορίου προκαλεί κάποια μεταβολή στην πολωσιμότητά του. Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά φάσματα Raman που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές πληροφορίες που θα ήταν αδύνατο να πάρουμε με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους. Οι βασικές διαφορές της φασματοσκοπίας Raman από τις κλασσικές τεχνικές απορρόφησης και εκπομπής φωτός είναι κατά πρώτον ότι η ενέργεια της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας δε χρειάζεται να είναι ίση με τη διαφορά ενέργειας των σταθμών του μορίου. Και κατά δεύτερον ότι δεν απαιτείται η ύπαρξη μόνιμης διπολικής ροπής,

αρκεί το μόριο να εμφανίζει μεταβολή της πολωσιμότητας κατά τη δόνηση ή περιστροφή.

Η φασματοσκοπία Raman είναι κυρίως φασματοσκοπία εκπομπής και το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται είναι σχεδόν παρόμοιο με το φασματοφωτόμετρο IR. Υπάρχουν όργανα κλασσικού τύπου και όργανα που λειτουργούν με την τεχνική του μετασχηματισμού Fourier, όπως ακριβώς συμβαίνει και με τα φωτόμετρα υπερύθρου. Η βασική διαφορά μεταξύ ενός φασματοφωτομέτρου Raman και IR βρίσκεται στην πηγή της ακτινοβολίας. Οι πηγές ακτίνων laser εκπέμπουν ακτινοβολία που σκεδάζεται από το δείγμα και κατευθύνεται με καθρέφτες σ' ένα φασματόμετρο που λειτουργεί στην περιοχή του ορατού. Στη συνέχεια υπάρχει ο μονοχρωμάτορας, ο ανιχνευτής και ο καταγραφέας (σχήμα 3.15). Με την τεχνική Raman λαμβάνουμε πληροφορίες για τη δομή του μορίου οι οποίες είναι συμπληρωματικές αυτών της φασματοσκοπίας IR, σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής που διέπονται από τη συμμετρία του μορίου.



Σχήμα 3.15: Διάγραμμα λειτουργίας φασματοφωτομέτρου Raman

3.10 ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

Η μέθοδος της σκέδασης του φωτός (Light Scattering) είναι μια από τις σημαντικότερες τεχνικές για τη μελέτη διαλυμάτων πολυμερών γιατί επιτρέπει τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους M_w , της γυροσκοπικής ακτίνας R_G , του δεύτερου συντελεστή Virial B κ.λπ. Δίνει σημαντικές πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα, τη διάχυση, τη δομή και τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - διαλύτη. Ο όρος σκέδαση δηλώνει ότι μια φωτεινή δέσμη θραύεται και αποκλίνει προς τυχαίες κατευθύνσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τη μοριακή δομή της εξεταζόμενης ουσίας. Η σχέση μήκους κύματος της ακτινοβολίας με τις διαστάσεις του δείγματος καθορίζει την πορεία της σκέδασης^{7, 10, 14, 16-19, 22-26}.

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής του ορατού φωτός προσπέσει σε μη ομογενές ή κολλοειδές διάλυμα, ένα μέρος της φωτεινής ακτινοβολίας διέρχεται από το διάλυμα και το υπόλοιπο σκεδάζεται (διαχέεται) προς όλες τις κατευθύνσεις. Μια πάρα πολύ μικρή σκέδαση του φωτός λαμβάνει χώρα και στα καθαρά υγρά. Στην περίπτωση διαλυμάτων μακρομορίων, το ποσοστό σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερο από εκείνο των διαλυμάτων «μικρών» μορίων. Τα διαλύματα μακρομορίων θεωρούνται ανομοιογενή μέσα, διότι η τυχαία διάχυση των μορίων στο διάλυμα δημιουργεί ανομοιογένειες, δηλαδή διακυμάνσεις συγκέντρωσης. Οι περιοχές διαφορετικής συγκέντρωσης έχουν διαφορετικές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς και επομένως διαφορετικό δείκτη διάθλασης από το μέσο όρο του διαλύματος. Συνεπώς δρουν ως κέντρα σκέδασης. Η όλη τεχνική της σκέδασης του φωτός συνίσταται στην μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Όταν το προσπίπτον φως προέρχεται από ένα laser (μονοχρωματική ακτινοβολία) τότε είναι δυνατόν να παρατηρηθεί μια διακύμανση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με το χρόνο. Αυτές οι διακυμάνσεις οφείλονται στο γεγονός ότι τα σωματίδια στο διάλυμα πραγματοποιούν κίνηση Brown και έτσι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια αλλάζει συνεχώς σε σχέση με το χρόνο. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία υφίσταται ενισχυτικές ή καταστρεπτικές αλληλεπιδράσεις με τα περιβάλλοντα σωματίδια. Η διακύμανση της ακτινοβολίας αυτής περιέχει πληροφορίες για τον χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης των σωματιδίων. Μια από τις μεθόδους εξαγωγής πληροφοριών από αυτή τη δυναμική κίνηση των σωματιδίων είναι η δυναμική σκέδαση φωτός. Μέσω αυτής της τεχνικής είναι δυνατόν να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων σε αραιό διάλυμα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Stokes - Einstein:

$$D=(kT/6\pi\eta R) \quad \text{(Εξίσωση 3.1)}$$

Όπου: D είναι ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης,

k: η σταθερά Boltzmann,

T: η απόλυτη θερμοκρασία,

n: το ιξώδες και

R: η υδροδυναμική ακτίνα.

Μια συσκευή σκέδασης φωτός είναι σχετικά απλή και περιλαμβάνει μια πηγή ακτινοβολίας (laser), κυψελίδα μέτρησης του δείγματος, οπτικό σύστημα που

ανιχνεύει και μετρά την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας προσαρμοσμένο σε ένα γωνιόμετρο και τέλος ένα σύστημα συλλογής και ανάλυσης δεδομένων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Z. Grubisic, P. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci. Part B* 1967, 5, 753
2. Bernd Trathnigg, "Size-exclusion Chromatography of Polymers", *Encyclopedia of Analytical Chemistry* 2000, p. 8008
3. *Encyclopedia of polymer science and technology*, Wiley, 1985
4. H. G. Barth, B. E. Boyes and C. Jackson, *Anal. Chem.* 1998, 70 (12), 251R
5. T. C. Ward, *J. Chem. Education* 1981, 58 (11), 867
6. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, "Vogel's textbook of Practical Organic Chemistry", 5th edition
7. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, "Block copolymer: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications", Wiley Interscience, New York, 2003
8. Ε. Ι. Καμίτσος, «Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου», 2003
9. B. Chu and B. S. Hsiao, *Chem. Rev.* 2001, 101, 1727
10. R. L. Pecsok, L. D. Shields, T. Cairns, I. G. McWilliam, "Modern Methods of Chemical Analysis", Εκδόσεις: Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980
11. Θ. Π. Χατζηϊωάννου, "Εργαστηριακές ασκήσεις ποσοτικής αναλυτικής χημείας", Αθήνα 1996
12. L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 1983, 79 (11), 5566
13. Α. Αλεξοπούλου-Αγοράνου, Ε. Ιωακείμογλου, "Ανάλυση των υλικών κατασκευής των ζωγραφικών έργων με φυσικοχημικές τεχνικές", 1992, Εκδόσεις Γκόνη
14. Ντόντος, "Συνθετικά Μακρομόρια", Β' έκδοση, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 1991
15. Μ. Γ. Πολύσιος, Π. Α. Ταραντίλης, "Σύγχρονες Μέθοδοι Ενόργανης Ανάλυσης Φυτών", Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, τμήμα Φυτικής παραγωγής, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Αθήνα 2000
16. Κ. Τσιτσιλιάνης, Ο. Κούλη, "Εργαστήριο Πολυμερών", Πανεπιστήμιο Πατρών, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πάτρα 1999
17. Ν. Χατζηχρηστίδης, Κ. Βύρας, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Π. Πίσσης, "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών", τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Αθήνα 1998
18. Ν. Χατζηχρηστίδης, Α. Σιακαλή-Κιουλάφα, Γ. Παπαδογιαννάκης, Ε. Ιατρού, Α. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Σ. Σιούλα, "Εργαστηριακές Ασκήσεις Σύνθεσης και

Χαρακτηρισμού Πολυμερών”, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 1998

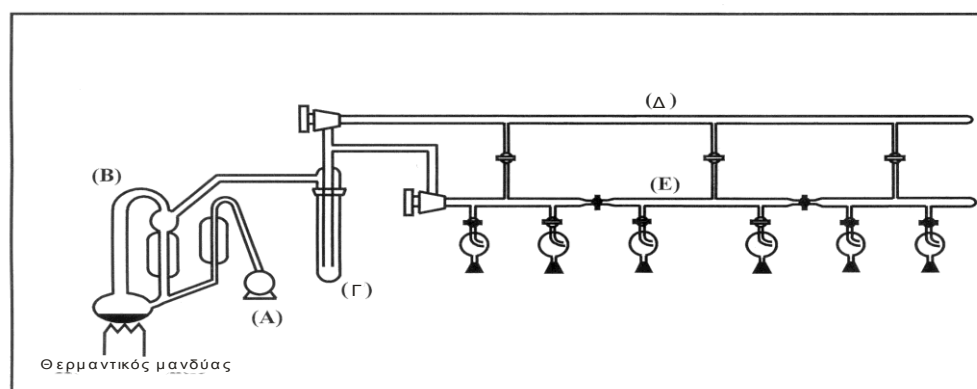
19. Joel R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR
20. Αθ. Βαλαβανίδης, “Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία”, τμήμα Χημείας Παν/μιου Αθηνών, Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα 1990
21. Δ. Ε. Ραπακούλιας, “Φυσικοχημεία, Άτομα και Μόρια, Μελέτη της Δομής της ύλης” τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, 1998
22. H. G. Barth, J. W. Mays, Eds “Modern Methods of Polymer Characterization”, Wiley-Interscience, New York, 1991
23. P. C. Hiemenz, “Polymer Chemistry: The Basic Concepts”, Marcel & Dekker, New York, 1984
24. M. B. Huglin, “Light Scattering from Polymer Solutions”, Academic Press, New York, 1972
25. B. J. Bence, R. Pecora, “Dynamic Light Scattering”, Wiley-Interscience, New York, 1976
26. B. Chu, “Laser Light Scattering”, Academic Press, New York, 1974
27. F. A. Bovey, L.W. Jelinsky, “Chain Structure and Conformations of Macromolecules”, Academic Press, New York, 1982
28. Crubisic Z., Rempp P., Benoit H J. *Polym. Sci. Part B-Polymer Letters* 1967, 5, 753
29. T. Hatakeyama and F. X. Quinn, “Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science”, Wiley, New York, 1994.
30. M. J. Richardson, “ Comprehensive Polymer Science: The synthesis, Characterization, Reaction and application of Polymer” (G. Allen and J. C. Bevington, eds.), Vol. 1 Chap. 38, Pergamon Press, New York, 1989.
31. E. A. Collins, J. Bares, and F. W. Billmeyer, Jr., “Experiments in Polymer Science”, Wiley, New York, 1973.
32. E. M. Pearce, C. E. Wright, and B. K. Bordoloi, “Laboratory Experiments in Polymer Synthesis and Characterization”, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 1982.

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ

4.1.1 ΓΡΑΜΜΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ

Η σύνθεση των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού χρησιμοποιώντας την τεχνική του υψηλού κενού. Η σύνθεση των πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό απαιτεί πολύ καθαρά αντιδραστήρια. Το μίγμα του πολυμερισμού πρέπει να είναι κατά το δυνατόν απαλλαγμένο από προσμίξεις (υγρασία, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, κ.α.), οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν την απενεργοποίηση του απαρχητή και τον τερματισμό της ανάπτυξης της αλυσίδας. Για το σκοπό αυτό έγινε χρήση της γραμμής υψηλού κενού (κενό της τάξης των 10^{-5} mmHg). Η γραμμή υψηλού κενού απαρτίζεται από μια αντλία λαδιού (Α), μια αντλία υδραργύρου (Β), μια παγίδα υγρού αζώτου (Γ), δύο γυάλινους σωλήνες (Pyrex), έναν άνω (Δ) και έναν κάτω (Ε) και τέλος από τις στρόφιγγες teflon υψηλού κενού^{1,2} (σχήμα 4.1).



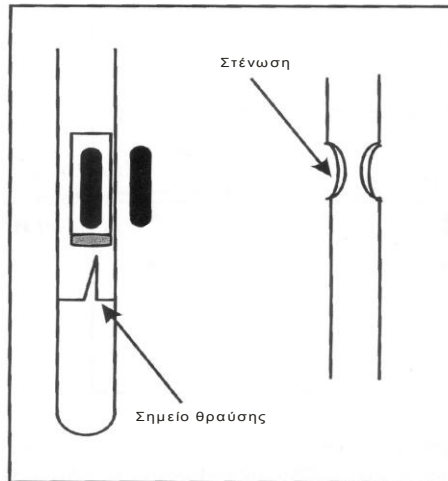
Σχήμα 4.1: Γραμμή κενού

Η αντλία λαδιού χρησιμοποιείται για να μειώσει την πίεση ($10^{-1} - 10^{-2}$ mmHg) μέσα στη γραμμή στα επίπεδα που η εξάτμιση του υδραργύρου, υπό την θέρμανση του θερμαντικού μανδύα, να είναι δυνατή. Με την απόσταξη του υδραργύρου μπορεί να επιτευχθεί πίεση της τάξης των 10^{-5} mmHg, ίση με την τάση ατμών του υδραργύρου. Η παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για να συμπυκνώσει τα πτητικά υλικά που βρίσκονται στη γραμμή και να προστατεύσει τις αντλίες λαδιού και διαχύσεως υδραργύρου από τα υλικά αυτά. Ο επάνω σωλήνας διαχωρίζεται από τον κάτω με στρόφιγγες υψηλού κενού και χρησιμοποιείται για να συνδέσει μεμονωμένα

κομμάτια του κάτω σωλήνα με το κενό. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η χρήση μικρότερων τμημάτων του κάτω σωλήνα για διαφορετικές διεργασίες ταυτοχρόνως (π.χ. αποστάξεις, απαερώσεις, κ.α.). Οι αντιδραστήρες και άλλες γυάλινες συσκευές συνδέονται στην γραμμή κενού με τον κάτω σωλήνα μέσω εσφυρισμάτων υψηλού κενού και στρόφιγγες. Οι στρόφιγγες είναι φτιαγμένες από ένα έμβολο από τεφλόν και ένα εξωτερικό γυάλινο κομμάτι το οποίο είναι συνδεδεμένο με νίτον ή δακτυλίδια από τεφλόν. Ένα πηνίο μέτρησης Tesla (Tesla coil) χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ποιότητας του κενού. Όσο πιο υψηλό κενό έχει επιτευχθεί, τόσο λιγότερο θόρυβο κάνει αυτή η συσκευή όταν βρίσκεται κοντά στο γυαλί.

Οι αντιδραστήρες πολυμερισμού, οι συσκευές διάλυσης και οι αμπούλες κατασκευάζονται από γυάλινες φιάλες και σωλήνες Pyrex. Τα υαλικά πλένονται με διπλά απιονισμένο νερό και στεγνώνουν σε φούρνο στους 150°C. Οι χρησιμοποιούμενες συσκευές κατασκευάζονται και αφήνονται για ανόπτηση σε φούρνο στους 520°C προκειμένου να μην υπάρχουν τάσεις στο γυαλί. Στην αρχή της πειραματικής διαδικασίας η γυάλινη συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή κενού, ελέγχεται για πιθανές οπές με το Tesla και εφόσον δεν υπάρχουν οπές, στεγνώνεται με φλόγιστρο χρησιμοποιώντας ήπια φλόγα (το φλόγιστρο λειτουργεί με οξυγόνο και προπάνιο). Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται από τη συσκευή τα πτητικά συστατικά που προϋπήρχαν.

Για την προσθήκη των αντιδραστηρίων στη συσκευή πολυμερισμού υπό συνθήκες υποπίεσης χρησιμοποιούνται οι αμπούλες. Αυτές κατασκευάζονται ώστε να διαθέτουν μια λεπτή μύτη από γυαλί η οποία να θραύεται εύκολα με κυλινδρικό μαγνήτη που βρίσκεται εγκλεισμένος σε γυάλινο Pyrex σωλήνα (σχήμα 4.2). Αυτός ο μαγνήτης μπορεί να μετακινείται χρησιμοποιώντας δεύτερο εξωτερικό μαγνήτη εκτός της συσκευής. Η μετακίνηση των συσκευών από την γραμμή γίνεται κλείνοντας τις στενώσεις (seal off) με φλόγα (σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2: Αμπούλα και στένωση

4.1.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ

4.1.2.1 Απαέρωση

Η απαέρωση χρησιμοποιείται προκειμένου να απομακρυνθούν το οξυγόνο και άλλα διαλυμένα αέρια από ένα διάλυμα. Η συσκευή που περιέχει το υγρό συνδέεται στη γραμμή κενού μέσω στρόφιγγας και εσφυρίσματος. Η στρόφιγγα ανοίγει δύο με τρεις φορές για μερικά δευτερόλεπτα μέχρι να εμφανιστούν φυσαλίδες στο υγρό. Έπειτα, το υγρό ψύχεται μέχρι πήξεως με υγρό άζωτο και κλειστή στρόφιγγα η οποία στη συνέχεια ανοίγεται για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ώστε να φύγουν όλα τα πτητικά αέρια. Αφού επιτευχθεί κενό κλείνεται η στρόφιγγα και αφήνεται το περιεχόμενο της συσκευής να επανέλθει στην υγρή κατάσταση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δύο με τρεις φορές. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των αερίων που είναι διαλυμένα στο υγρό και της αέριας φάσης. Τα αέρια που καταλαμβάνουν τον κενό χώρο καθώς και αυτά που ήταν διαλελυμένα στο υγρό απομακρύνονται ενώ το υγρό παραμένει στη στερεά του κατάσταση.

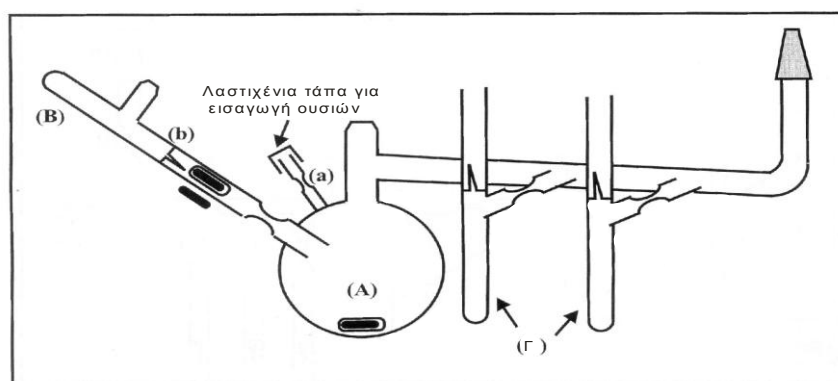
4.1.2.2 Απόσταξη

Η πίεση που αναπτύσσεται σε ένα κλειστό σύστημα υψηλού κενού είναι η τάση ατμών του υγρού. Με τη ψύξη της φιάλης που πρέπει να μεταφερθεί το υγρό, επιτυγχάνεται η ελάττωση της πίεσής της και ο διαλύτης μεταφέρεται σε αυτήν χωρίς να συμπυκνώνεται σε άλλο σημείο της γραμμής. Γενικά, υγρά με σημείο βρασμού

κάτω των 100°C σε κανονικές συνθήκες αποστάζουν εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου με την βοήθεια της γραμμής κενού.

Οι δύο φιάλες συνδέονται μεταξύ δύο διαδοχικών βαλβίδων ώστε να μειώνεται η διαδρομή της απόσταξης. Πριν την έναρξη της απόσταξης το υγρό απαερώνεται. Όσο το παγωμένο υγρό λιώνει η άλλη φιάλη συνδέεται με την γραμμή κενού, αποκτώντας την ίδια πίεση, και ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου. Το κομμάτι στο οποίο λαμβάνει χώρα η απόσταξη απομονώνεται από το υψηλό κενό και η απόσταξη μπορεί να αρχίσει με παράλληλη ανάδευση του υγρού. Η θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει το υγρό προς απόσταξη περιορίζεται από τον κίνδυνο να λιώσει το λίπος που τοποθετείται στο σύνδεσμο (εσμύρισμα) που συγκρατεί τη φιάλη στη γραμμή κενού. Αφότου συγκεντρωθεί όλο το υγρό στην ψυχρή φιάλη αυτή συνδέεται στο κενό της γραμμής και το παγωμένο υγρό απαερώνεται. Μετά το πέρας της απαέρωσης η στρόφιγγα κλείνει, το υγρό λιώνει και μπορεί να αναδευτεί.

Για υγρά που πρέπει να αποσταχθούν και παρουσιάζουν πολύ υψηλό σημείο ζέσεως, συνήθως μονομερή, κατασκευάζεται ειδική συσκευή (σχήμα 4.3). Η συσκευή αυτή συνδέεται στη γραμμή κενού και ελέγχεται για οπές. Το υγρό προς απόσταξη μεταφέρεται στη φιάλη (A) σπάζοντας την αμπούλα (B), απαερώνεται στη γραμμή και έπειτα αποστάζει στις βαθμονομημένες αμπούλες (Γ).



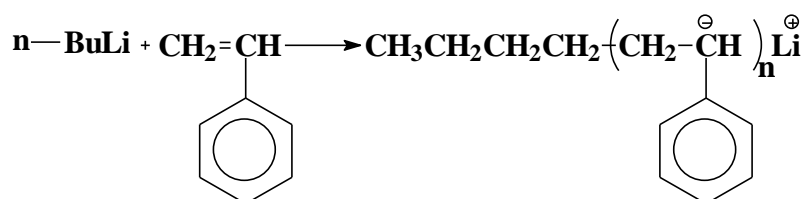
Σχήμα 4.3: Συσκευή για μικρής διαδρομής αποστάξεις των υλικών με υψηλό σημείο ζέσεως

4.1.2.3 Καθαρισμός διαλυτών

Βενζόλιο

Στο βενζόλιο αρχικά προστέθηκε πυκνόθειικό οξύ (περίπου 0.2 l π. H₂SO₄ σε 1 l βενζολίου) και το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση για περισσότερο από μία εβδομάδα. Με τη διαδικασία αυτή απομακρύνονται οι θειοφαινόλες, τα θειοφαινία και βινυλικά συστατικά, τα οποία μπορεί να αλλάξουν την μικροδομή των πολυδιενίων ή να συμμετάσχουν στον πολυμερισμό. Σε ισορροπία το βενζόλιο και το θειικό οξύ σχηματίζουν διφασικό μίγμα. Στη συνέχεια, το βενζόλιο μεταφέρεται σε κυλινδρική φιάλη στην οποία προστίθεται υδρογονούχο ασβέστιο (CaH₂), αφού προηγουμένως αλεστεί σε γουδί προκειμένου να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής του. Το υδρογονούχο ασβέστιο δεσμεύει την υγρασία που υπάρχει στο βενζόλιο (CaH₂ + H₂O → Ca(OH)₂ + H₂). Το βενζόλιο με το υδρογονούχο ασβέστιο αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στη συνέχεια το βενζόλιο εισάγεται στη γραμμή και απαερώνεται (κατά την απαέρωση η απόψυξη γίνεται αρχικά με κρύο νερό και μετά με ζεστό).

Ταυτόχρονα μια δεύτερη βαθμονομημένη φιάλη συνδέεται με τη γραμμή, ελέγχεται για οπές και ξηραίνεται με τη φλόγα προκειμένου να φύγει η υγρασία που έχει. Όταν κρυώσει εισάγονται με σύριγγα μερικά ml κανονικού βουτυλολιθίου, n-BuLi, (περίπου 10ml για 1l βενζολίου) με στιγμιαίο αποχωρισμό της φιάλης από την γραμμή. Η στρόφιγγα του κενού ανοίγει και αποστάζεται το εξάνιο (διαλύτης του n-BuLi). Με ψύξη της βαθμονομημένης φιάλης και με θέρμανση της φιάλης του βενζολίου σε CaH₂, γίνεται η απόσταξη αυτού και εξουδετερώνονται και οι τελευταίες προσμίξεις. Με την ολοκλήρωση της απόσταξης και όσο το βενζόλιο παραμένει παγωμένο, προστίθενται 1 – 2 ml στυρενίου στη φιάλη με στιγμιαίο αποχωρισμό της από την γραμμή. Ακολουθεί απαέρωση. Κατά την διάρκεια της απόψυξης αρχίζει να εμφανίζεται το πορτοκαλί χρώμα του πολυ(στύρυλο) – λιθίου (σχήμα 4.4), το οποίο είναι χαρακτηριστικό της καθαρότητας του διαλύτη. Η διατήρηση του χρώματος δηλώνει την απουσία προσμίξεων που μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα των μακροανιόντων. Ο διαλύτης παραμένει στη γραμμή κενού μέχρι να χρησιμοποιηθεί.

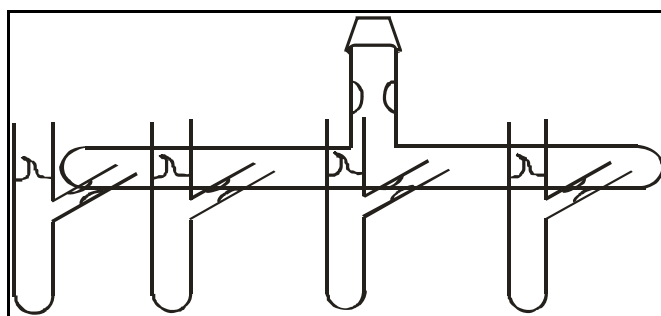


Σχήμα 4.4: Αντίδραση σχηματισμού πολυ(στύρυλο) λιθίου

4.1.2.4 Καθαρισμός μονομερών

Ισοπρένιο

Στην επιθυμητή ποσότητα ισοπρενίου προστίθεται φρεσκοαλεσμένο σε γουδί CaH_2 . Ακολουθεί απαέρωση του ισοπρενίου με CaH_2 , η στρόφιγγα κλείνει και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση μία νύχτα. Μετά από μια ημέρα υπό ανάδευση το μίγμα απαερώνεται ξανά και το ισοπρένιο αποστάζει σε άλλη φιάλη που περιέχει $n\text{-BuLi}$, αφού προηγουμένως έχει απομακρυνθεί το εξάνιο. Το ισοπρένιο αφήνεται στο $n\text{-BuLi}$ για μισή ώρα στους 0°C , θερμοκρασία που επιτυγχάνεται με τη χρήση πάγου. Η χαμηλή θερμοκρασία εξασφαλίζει ότι το μονομερές θα πολυμεριστεί με μικρή ταχύτητα με το $n\text{-BuLi}$, με το οποίο θα αντιδράσουν πρώτα οι προσμίξεις. Το χρώμα του μίγματος είναι ανοικτό κίτρινο. Στην συνέχεια το ισοπρένιο αποστάζει σε άλλη φιάλη με $n\text{-BuLi}$ και αφήνεται για μισή ώρα στους 0°C . Η καθαρότητα του ισοπρενίου πιστοποιείται με τη διατήρηση του κίτρινου χρώματος του ανιόντος του ισοπρενιολιθίου στη σφαιρική φιάλη του δεύτερου σταδίου καθαρισμού, γεγονός που δηλώνει την αρχή του πολυμερισμού του, άρα και την καθαρότητα του μονομερούς. Στη συνέχεια το ισοπρένιο αποστάζει σε ογκομετρημένες αμπούλες (σχήμα 4.5), οι οποίες αποθηκεύονται στην κατάψυξη (-20°C). Το σημείο βρασμού του ισοπρενίου είναι 34°C .



Σχήμα 4.5: Συσκευή με αμπούλες για την αποθήκευση καθαρού ισοπρενίου

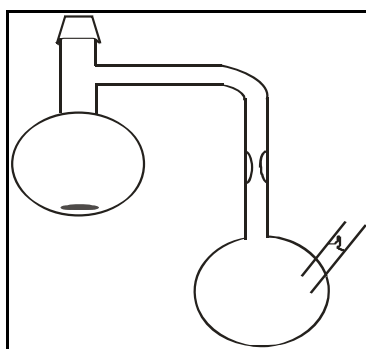
Στυρένιο

Σε κονιοποιημένο υδρογονούχο ασβέστιο προστίθεται ποσότητα στυρενίου. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι παρόμοια αυτής του σχήματος 4.3. Η συσκευή εισάγεται στη γραμμή κενού και το διάλυμα στυρενίου απαερώνεται και αφήνεται για 24 ώρες υπό ανάδευση. Έπειτα, αφού προηγηθεί δεύτερη απαέρωση, αποστάζει σε

μεγάλες αμπούλες (περίπου 25 ml). Μία από αυτές τις αμπούλες τοποθετείται στη συσκευή απόσταξης υγρών πολύ υψηλού σημείου ζέσεως (σχήμα 4.3) με περισσότερες αμπούλες μικρότερου όγκου (οι άλλες αμπούλες φυλάσσονται στην κατάψυξη και εφόσον χρειαστεί ακολουθείται η ίδια διαδικασία). Μια συγκεκριμένη ποσότητα δι-βούτυλο μαγνησίου, DBM, 1M σε επτάνιο (μονομερές / DBMg διαλύματος = 20/1) εισάγεται μέσω του septum στη συσκευή. Το seal off (στένωση) καθαρίζεται και κόβεται. Η στρόφιγγα του κενού ανοίγει και απελευθερώνεται το επτάνιο. Στη συνέχεια η στρόφιγγα κλείνει και σπάει το break seal ώστε το στυρένιο να εισαχθεί στη συσκευή. Καθαρίζεται το seal off της αμπούλας και κόβεται. Ακολουθεί απαέρωση του μίγματος στυρενίου με DBM και αποψύχεται με κρύο νερό (νερό βρύσης). Το μίγμα αφήνεται για 24 ώρες υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου, το οποίο στη συνέχεια αποστάζει σε ογκομετρημένες αμπούλες, οι οποίες φυλάσσονται στην κατάψυξη (-20°C). Για τον καθαρισμό του στυρενίου δεν χρησιμοποιούνται οργανολιθικές ενώσεις γιατί αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα με έντονη έκλυση θερμότητας.

Τεταρτοταγές βουτυλο-στυρένιο

Το πρώτο στάδιο καθαρισμού του τεταρτοταγούς βουτυλο-στυρενίου (tBuSt) είναι από CaH_2 . Για την απόσταξη χρησιμοποιείται η συσκευή του σχήματος 4.6.

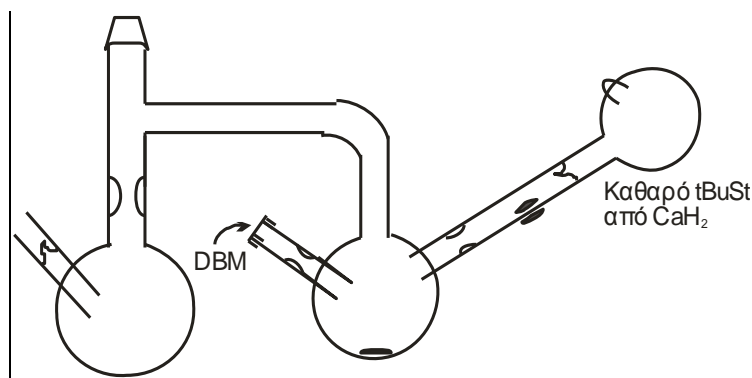


Σχήμα 4.6: Καθαρισμός tBuSt με CaH_2

Σε κονιοποιημένη ποσότητα CaH_2 εισάγεται ποσότητα tBuSt, συνδέεται στη γραμμή κενού, ψύχεται με άζωτο, απαερώνεται, αποψύχεται με νερό βρύσης και αφήνεται σε ανάδευση για 12 ώρες. Έπειτα το διάλυμα ψύχεται, απαερώνεται, αποψύχεται και αποστάζει σε άλλη φιάλη, η οποία με τη σειρά της ψύχεται με υγρό άζωτο. Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη πρώτα κόβεται η στένωση και στη συνέχεια η φιάλη αποψύχεται. Αν γίνει το αντίθετο, δηλαδή πρώτα αποψυχθεί και μετά ψυχθεί

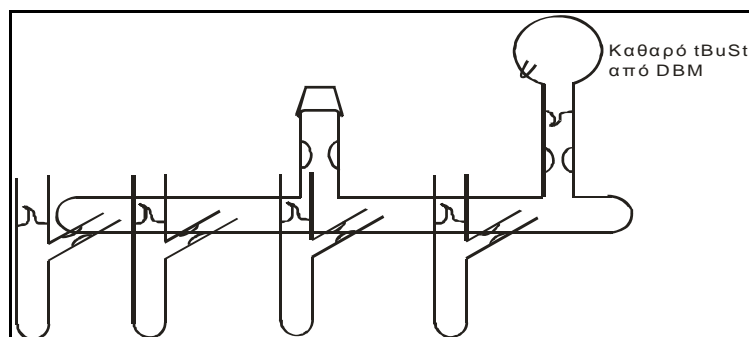
για να κοπεί στη στένωση, η φιάλη σπάει. Αυτό συμβαίνει διότι το tBuSt έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής και οι φιάλες δεν έχουν τις ίδιες τάσεις σε όλα τα σημεία ώστε να αντέξουν.

Στη συνέχεια η φιάλη που περιέχει το καθαρό tBuSt τοποθετείται στη συσκευή του σχήματος 4.7 για τον περαιτέρω καθαρισμό του με DBM. Από το septum εισάγονται μερικά ml DBM (με κλειστή τη στρόφιγγα της γραμμής κενού ψύχεται με άζωτο η στένωση, ώστε να φύγει όλο το διάλυμα και κόβεται) και ανοίγοντας τη στρόφιγγα της γραμμής αφήνεται υπό ανάδευση ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Στη συνέχεια κλείνει η στρόφιγγα και σπάει η αμπούλα με το tBuSt, ψύχεται και κόβεται στη στένωση με φλόγα. Έπειτα αποψύχεται με κρύο νερό και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες.



Σχήμα 4.7: Καθαρισμός tBuSt με DBM

Μετά από μια ημέρα ανάδευσης το tBuSt αποστάζει ζεσταίνοντας με ζεστό νερό τη φιάλη που περιέχει το tBuSt με το DBM και ψύχοντας με υγρό άζωτο την άδεια φιάλη. Όταν απόσταξε όλο το tBuSt κόπηκε η στένωση με φλόγα και το tBuSt αφέθηκε να αποψυχθεί.



Σχήμα 4.8: Συσκευή για τον διαχωρισμό του tBuSt σε ογκομετρημένες αμπούλες

Η φιάλη με το καθαρό πλέον tBuSt συνδέθηκε στη συσκευή του σχήματος 4.8 ώστε να μοιραστεί η ποσότητα του tBuSt σε ογκομετρημένες αμπούλες. Ακολούθως έσπασε η αμπούλα και το καθαρό πλέον tBuSt μοιράστηκε σε προογκομετρημένες αμπούλες.

Αιθυλενοξειδίο

Το αιθυλενοξειδίο (EO) σε θερμοκρασία δωματίου είναι αέριο (b.p. 10.7°C). Προκειμένου να καθαριστεί και να υγροποιηθεί ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Μια φιάλη με κονιοποιημένο CaH₂ τοποθετείται στη γραμμή και ψύχεται με άζωτο. Το EO υπό τη μορφή αερίου βρίσκεται σε έναν κύλινδρο. Με ένα λάστιχο η έξοδος του κυλίνδρου συνδέεται με την γραμμή και ανοίγεται η βαλβίδα του κυλίνδρου ώστε να βγει το αέριο. Ανοίγεται και η στρόφιγγα της γραμμής ώστε το αέριο να συμπυκνωθεί στην παγωμένη φιάλη με το CaH₂. Έτσι το υγρό πλέον EO αφήνεται υπό ανάδευση στο CaH₂ για μισή ώρα στους 0°C και αποστάζει σε φιάλη με κανονικό βουτυλολίθιο (n-BuLi), από το οποίο έχει απομακρυνθεί το εξάνιο. Αφήνεται για μισή ώρα υπό ανάδευση και αποστάζει σε άλλη φιάλη με n-BuLi, όπου και παραμένει για μισή ώρα υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, το καθαρό πλέον μονομερές αποστάζει σε βαθμονομημένες αμπούλες (σχήμα 4.5), οι οποίες κόβονται και φυλάσσονται στην κατάψυξη (-20°C).

4.1.2. Αραίωση απαρχητών

Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολυμερών είναι το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (s-BuLi). Το s-BuLi αγοράστηκε από την Aldrich σε συγκέντρωση 1.4M σε κυκλοεξάνιο. Το συγκεκριμένο διάλυμα είχε ως διαλύτη το κυκλοεξάνιο (ενώ στην σύνθεση χρησιμοποιείται βενζόλιο) και η συγκέντρωσή του δεν ήταν η επιθυμητή. Έτσι, για την αραίωσή του χρησιμοποιήθηκε η συσκευή του σχήματος 4.9.

Η συσκευή αραίωσης τοποθετείται στη γραμμή κενού, ελέγχεται για οπές και στεγνώνεται με φλόγα. Γεμίζεται μια σύριγγα με αέριο άζωτο, τοποθετείται μέσα στο δοχείο του s-BuLi και λαμβάνονται μερικά ml διαλύματος. Το s-BuLi εισάγεται στη συσκευή αραίωσης μέσω ενός septum. Έπειτα, κλείνεται με φλόγα το seal off (το οποίο έχει πλυθεί με το κυκλοεξάνιο) από το οποίο έγινε η εισαγωγή του διαλύματος. Κατόπιν ανοίγεται η στρόφιγγα του κενού ώστε να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του κυκλοεξανίου. Στη συνέχεια ψύχεται το s-BuLi με υγρό άζωτο και αποστάζει το

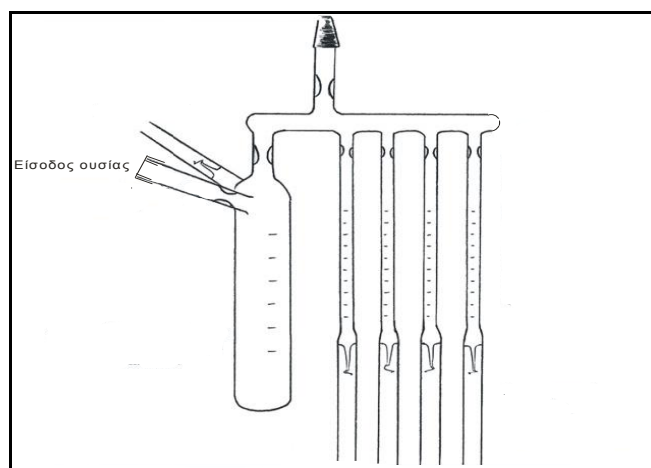
βενζόλιο. Τελικά, η συσκευή σφραγίζεται λιώνοντας το seal off, κατεβαίνει από την γραμμή και αποθηκεύεται στην κατάψυξη.

Η θεωρητική συγκέντρωση του s-BuLi υπολογίζεται με βάση το νόμο της αραιώσης. Έτσι : $C_{s-BuLi} = \frac{C_{αρχ} \cdot V_{αρχ}}{V_{βενζολίου}}$, όπου $C_{αρχ}$: αρχική συγκέντρωση του s-BuLi

στο κυκλοεξάνιο, $V_{αρχ}$: ο όγκος του διαλύματος s-BuLi σε κυκλοεξάνιο που εισάγουμε στη συσκευή (ml) και $V_{βενζολίου}$: ο όγκος του βενζολίου που αποστάζει στη συσκευή προκειμένου να γίνει η αραιώση. Για να βρεθεί η ακριβής συγκέντρωση του s-BuLi ομοπολυμερίζεται ένα μονομερές, π.χ. ισοπρένιο ή στυρένιο, και τα moles του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται διαιρώντας τα γραμμάρια του μονομερούς με το μοριακό βάρος του πολυμερούς που προκύπτει από το SEC ($\text{moles s-BuLi} = \frac{\text{gr μονομερούς}}{Mn \text{ πολυμερούς}}$). Έτσι, γνωρίζοντας τον όγκο του απαρχητή που

χρησιμοποιήθηκε σε αυτό τον πολυμερισμό βρίσκεται η πραγματική συγκέντρωση του απαρχητή που έχει παρασκευαστεί.

Όταν χρειαστεί ο απαρχητής βγαίνει από την κατάψυξη, αποψύχεται και εισάγεται σε μια ογκομετρημένη αμπούλα η ακριβής ποσότητα που απαιτείται για τον πολυμερισμό. Καθαρίζεται το seal off (με αποστάξεις του διαλύτη στην αμπούλα και επιστροφή του στην κυρίως φιάλη ώστε να μην αλλάξει η συγκέντρωσή του) και κόβεται.



Σχήμα 4.9: Συσκευή αραιώσης

Προκειμένου για την αραιώση του απαρχητή κανονικού βουτυλο λιθίου (n-BuLi) χρησιμοποιήθηκε η ίδια συσκευή με αυτή του s-BuLi και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αραιώσης.

4.1.2.6 Αραίωση φωσφαζίνης

Η φωσφαζίνη (BuP₄) φυλάσσεται σε ψυγείο και είναι περιεκτικότητας 1M σε εξάνιο. Σε θερμοκρασία ψυγείου (~4°C) πέφτει ως ίζημα και για αυτό πρέπει να θερμανθεί σε υδρόλουτρο (~40°C) ώστε να επαναδιαλυθεί στο εξάνιο. Όταν διαλυθεί λαμβάνεται ποσότητα με σύριγγα η οποία εισάγεται στη συσκευή του σχήματος 4.9 μέσω του λαστιχένιου πώματος. Η στένωση κλείνεται με φλόγα και όταν κρυώσει ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής για 12 ώρες ώστε να απομακρυνθεί όλος ο διαλύτης. Μετά από αυτή τη διαδικασία αρχίζει η απόσταξη του βενζολίου ψύχοντας με άζωτο τη φιάλη που περιέχει την φωσφαζίνη. Αφού ληφθεί μια ορισμένη ποσότητα βενζολίου ακολουθεί απαέρωση και στη συνέχεια κόβεται η συσκευή στην στένωση, κατεβαίνει από την γραμμή και υγροποιείται με κρύο νερό. Η συγκέντρωση που έχει

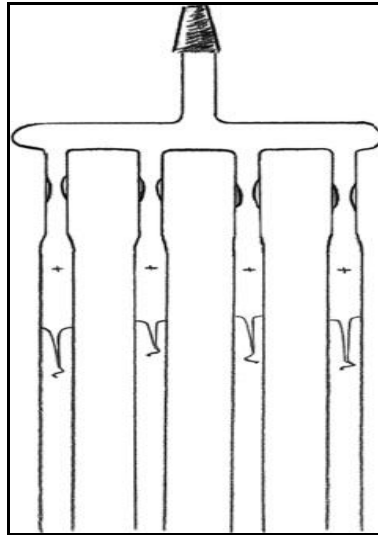
επιτευχθεί υπολογίζεται ως εξής : $\frac{C_{αρχ} \cdot V_{αρχ}}{V_{τελ}}$, όπου $C_{αρχ}$: η αρχική συγκέντρωση της

φωσφαζίνης στο εξάνιο (1M), $V_{αρχ}$: ο όγκος διαλύματος φωσφαζίνης που λήφθηκε με την σύριγγα και $V_{τελ}$: ο όγκος του βενζολίου που αποστάχθηκε και ο όγκος της φωσφαζίνης καθαρής (χωρίς το εξάνιο).

4.1.2.7 Καθαρισμός αντιδραστηρίου τερματισμού

Μεθανόλη

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται για τον τερματισμό του πολυμερισμού και για αυτό πρέπει και αυτή να μην περιέχει προσμίξεις όπως CO₂, H₂O και O₂. Αρχικά μπαίνει σε μια φιάλη, ανεβαίνει στη γραμμή κενού, απαερώνεται τρεις φορές και στη συνέχεια αποστάζει περίπου 1ml σε κάθε μία αμπούλα της συσκευής του σχήματος 4.10 ψύχοντας κάθε μία από αυτές διαδοχικά με ύφασμα βουτηγμένο σε υγρό άζωτο. Κατόπιν οι αμπούλες κλείνονται με φλόγα στο seal off και φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου.

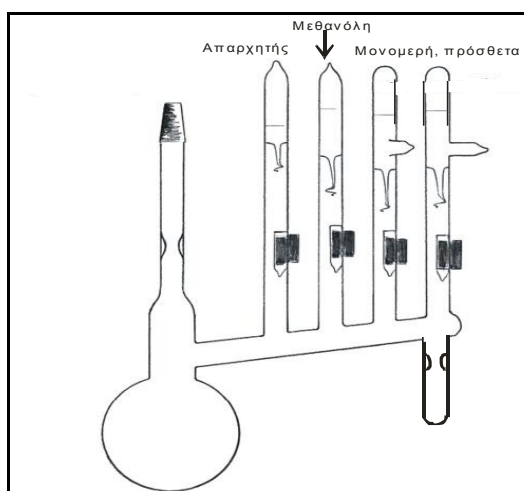


Σχήμα 4.10: Απλή συσκευή για εισαγωγή ουσιών σε αμπούλες

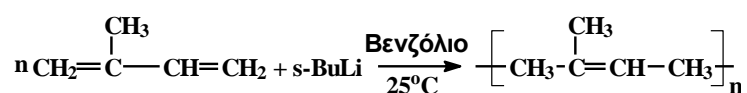
4.1.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

4.1.3.1 Πολυ(ισοπρένιο) (PI)

Για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου κατασκευάστηκε η συσκευή πολυμερισμού του σχήματος 4.11. Χρησιμοποιήθηκε για όλους τους πολυμερισμούς και ανάλογα με τον αριθμό των μονομερών ή/και προσθέτων είχε από τρεις έως και 5 αμπούλες. Η συσκευή αυτή τοποθετήθηκε στη γραμμή μέσω της στρόφιγγας, ελέγχθηκε για σπές με tesla coil και έγινε η ξήρανσή της με φλόγα. Αποστάχθηκαν περίπου 100ml βενζολίου και η συσκευή αποσυνδέθηκε από την γραμμή λιώνοντας με φλόγα το seal off (με ανοικτή τη στρόφιγγα του κενού). Αφότου αποψύχθηκε το βενζόλιο με συνεχή ροή κρύου νερού, ανοίγεται πρώτη η αμπούλα που περιείχε τον απαρηχτή (*s*-BuLi). Η συσκευή ξεπλύθηκε με αυτό το διάλυμα ώστε να αντιδράσει με τις τυχόν προσμίξεις και στη συνέχεια ανοίχθηκε η αμπούλα του ισοπρενίου. Εμφανίστηκε ένα αχνό κίτρινο χρώμα. Το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 24 ώρες. Ακολούθως ανοίχθηκε και η αμπούλα της μεθανόλης για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Κόπηκε ο λαιμός της φιάλης και το περιεχόμενο ρίχτηκε σε ποτήρι ζέσεως με περίπου 600ml μεθανόλης. Αναδεύτηκε και αφέθηκε να καθιζάνει, καθώς το πολυισοπρένιο δεν είναι διαλυτό στη μεθανόλη. Συλλέχθηκε η ποσότητα που καθίζησε και μεταφέρθηκε σε ξηραντήρα κενού προκειμένου να στεγνώσει εντελώς από οποιονδήποτε διαλύτη. Η αντίδραση πολυμερισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 4.12.



Σχήμα 4.11: Συσκευή πολυμερισμού

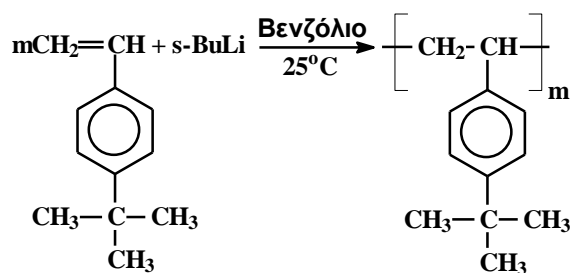


Σχήμα 4.12: Αντίδραση πολυμερισμού ισοπρενίου

Το θεωρητικό μοριακό βάρος κατά αριθμό (M_n) υπολογίζεται διαιρώντας τα γραμμάρια του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκαν με τα mol του απαρρητή. Το πραγματικό μοριακό βάρος δίνεται από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

4.1.3.2 Πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (PtBuSt)

Ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με αυτή της παρασκευής πολυ(ισοπρενίου). Η αντίδραση πολυμερισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 4.13.



Σχήμα 4.13: Αντίδραση πολυμερισμού τεταρτοταγούς βουτυλοστυρενίου

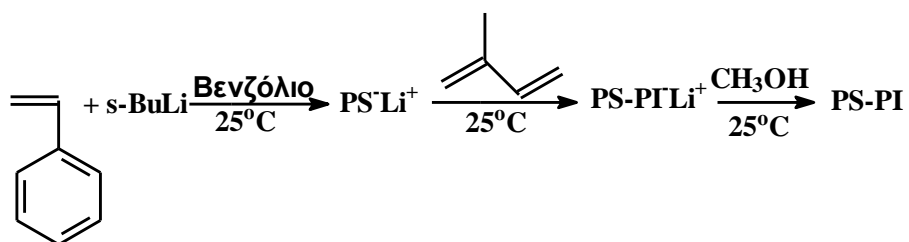
4.1.3.3 Πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(στυρένιο) (PI-b-PS)

Αρχικά υπολογίζεται η ποσότητα και η αναλογία των δύο συσταδών που είναι επιθυμητό να παρασκευαστεί. Η συσκευή του πολυμερισμού που χρησιμοποιείται παρουσιάζεται στο σχήμα 4.11. Η συσκευή ελέγχεται για οπές και ξηραίνεται με φλόγα. Ακολουθεί η απόσταξη βενζολίου (η ποσότητα που αποστάζει είναι περίπου δεκαπλάσια από την ποσότητα του στυρενίου και του ισοπρενίου που θα χρησιμοποιηθούν), ψύχοντας τη φιάλη πολυμερισμού με υγρό άζωτο και θερμαίνοντας τη φιάλη του βενζολίου με χλιαρό νερό. Αφού ληφθεί η επιθυμητή ποσότητα βενζολίου ψύχεται πολύ καλά η φιάλη πολυμερισμού και απαερώνεται. Στη συνέχεια η συσκευή κόβεται στο seal off και κατεβαίνει από τη γραμμή. Το βενζόλιο αφήνεται να αποψυχθεί και σπάει η αμπούλα του απαρχητή (s-BuLi). Μεταφέρεται σε όλη τη συσκευή ώστε να αντιδράσει με τυχόν προσμίξεις και στη συνέχεια ανοίγεται η αμπούλα του στυρενίου. Το χρώμα γίνεται έντονο πορτοκαλί (λόγω των ενεργών κέντρων πολυ(στυρυλο λιθίου)) πράγμα που δηλώνει ότι ο πολυμερισμός έχει ξεκινήσει. Η αντίδραση πολυμερισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 4.14.

Σύμφωνα με μελέτες για τις κινητικές των πολυμερών έχει βρεθεί ότι το $PS^{\cdot}Li^+$ μπορεί να κάνει έναρξη του πολυμερισμού του ισοπρενίου πιο γρήγορα απ' ότι το $PI^{\cdot}Li^+$ του στυρενίου.

Μετά από 24 ώρες λήφθηκε δείγμα πολυ(στυρενίου) και αναλύθηκε με SEC για να βρεθεί το μοριακό του βάρος. Στη συνέχεια ψύχεται η αμπούλα του ισοπρενίου με υγρό άζωτο και σπάει. Μετά από 24 ώρες σπάει και η αμπούλα της μεθανόλης για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Το τελικό πολυμερές αναλύεται με SEC για την εύρεση του συνολικού μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών.

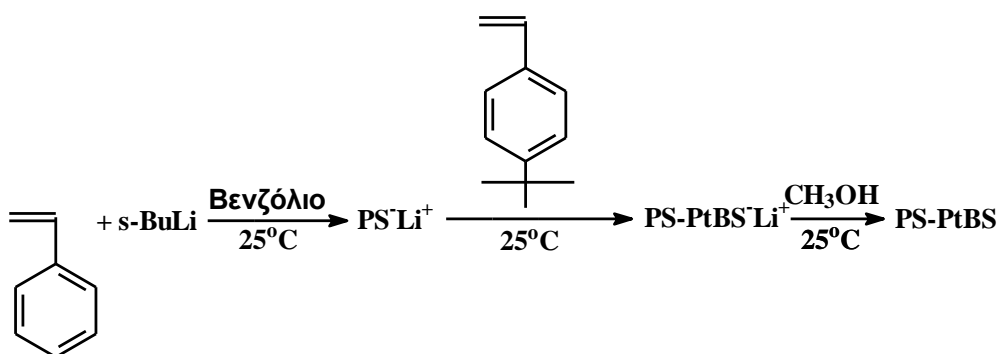
Το δείγμα εισάγεται αργά σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει μεθανόλη ώστε να καθιζάνει το συμπολυμερές. Στη συνέχεια συλλέχθηκε το ίζημα και αφέθηκε στον ξηραντήρα κενού για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος διαλύτη. Το πολυμερές αναλύθηκε με H-NMR ώστε να βρεθεί το ποσοστό της κάθε στοιβάδας.



Σχήμα 4.14: Αντίδραση σύνθεσης συμπολυμερούς πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(ισοπρενίου)

4.1.3.4 Πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (PS-b-PtBuSt)

Η διαδικασία μέχρι την έναρξη του πολυμερισμού (δημιουργίας ζωντανού πολυστυρενίου) είναι η ίδια που περιγράφεται για τον πολυμερισμό πολυ(ισοπρενίου)-πολύ(στυρενίου). Η αντίδραση πολυμερισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15: Αντίδραση σύνθεσης συμπολυμερούς πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(τεταρτοταγούς βουτυλοστυρενίου)

Σύμφωνα με μελέτες για τις κινητικές των πολυμερών, έχει βρεθεί ότι το PS^-Li^+ μπορεί να κάνει έναρξη του πολυμερισμού του tBuSt.

Μετά από 24 ώρες λήφθηκε δείγμα από το πολυ(στυρένιο) και αναλύθηκε με SEC για να βρεθεί το μοριακό του βάρος. Σπάζεται η αμπούλα του tBuSt και μετά από 24 ώρες σπάει και η αμπούλα της μεθανόλης για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Το τελικό συμπολυμερές αναλύθηκε με SEC για την εύρεση του συνολικού μοριακού βάρους και την κατανομή μοριακών βαρών.

Το δείγμα εισάγεται αργά σε ποτήρι ζέσεως με μεθανόλη ώστε να καθιζήσει το συμπολυμερές. Στη συνέχεια συλλέγεται το ίζημα και αφήνεται σε ξηραντήρα για να απομακρυνθεί κάθε ίχνος διαλύτη. Το πολυμερές αναλύθηκε με H-NMR ώστε να βρεθεί το ποσοστό της κάθε στοιβάδας.

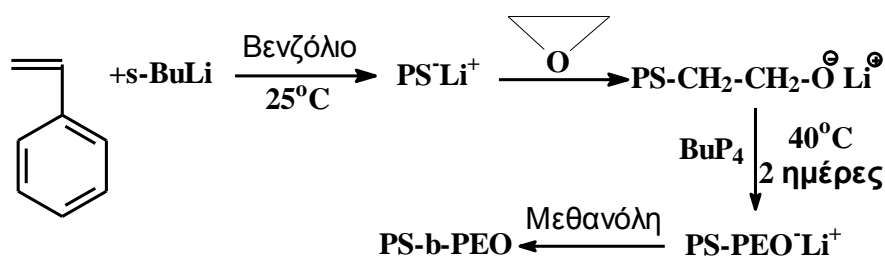
4.1.3.5 Πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PS-b-PEO)

Αφού πρώτα υπολογιστούν οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρειάζονται για να δώσουν το επιθυμητό προϊόν ακολουθούνται παρόμοια βήματα με αυτά των άλλων πολυμερισμών. Μετά την απόσταξη του βενζολίου και το σπάσιμο της

αμπούλας του απαρχητή (s-BuLi), ακολουθεί το σπάσιμο της αμπούλας του στυρενίου. Αφήνεται μια ημέρα να πολυμεριστεί και αφού έχει αποκτήσει το έντονο πορτοκαλί χρώμα του, σπάει η αμπούλα του αιθυλενοξειδίου (EO). Πριν σπάσει η αμπούλα του EO πρέπει πρώτα να ψυχθεί με την βοήθεια υγρού αζώτου. Αμέσως μόλις αποχρωματιστεί το διάλυμα ανοίγεται και η αμπούλα της φωσφαζίνης. Το διάλυμα αφήνεται για 2 ημέρες στους 40°C και στη συνέχεια σπάει και η αμπούλα της μεθανόλης για να τερματιστεί ο πολυμερισμός.

Η φωσφαζίνη χρησιμεύει στη διάδοση του πολυμερισμού του EO. Η πρώτη ομάδα EO ενώνεται με το πολυ(στυρένιο): PS-CH₂-CH-O⁻Li⁺, ο δεσμός όμως O⁻Li⁺ είναι πολύ ισχυρός και δεν μπορεί να πολυμερίσει άλλο μονομερές EO. Η φωσφαζίνη συμπλέκεται με το Li⁺ και χαλαρώνει με αυτό τον τρόπο το δεσμό O⁻Li⁺ με αποτέλεσμα να συνεχιστεί ο πολυμερισμός του EO. Η αναλογία Li: BuP₄ είναι 1: 0.5.

Η αντίδραση πολυμερισμού παρουσιάζεται στο σχήμα 4.16.



Σχήμα 4.16: Αντίδραση σύνθεσης συμπολυμεούς πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου)

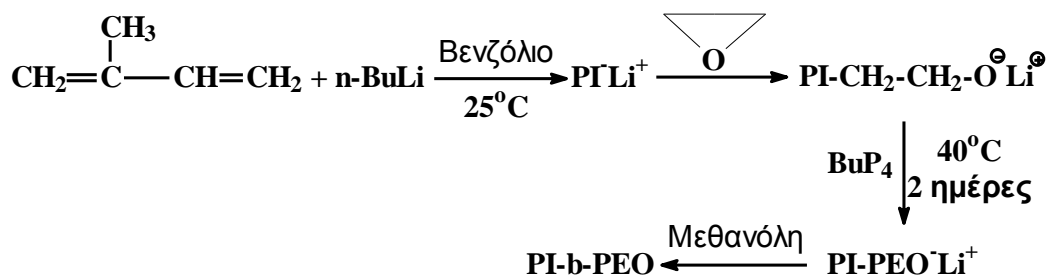
4.1.3.6 Πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PI-b-PEO)

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή για την σύνθεση του PS-b-PEO. Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν το n-BuLi. Αρχικά προστίθεται ο απαρχητής και στη συνέχεια το ισοπρένιο κατά τα γνωστά. Την επόμενη ημέρα προστίθεται το EO και η BuP₄ κατά τον ίδιο τρόπο όπως και στην παρασκευή του PS-b-PEO. Τέλος, προστέθηκε η μεθανόλη. Αν μετά την εισαγωγή της μεθανόλης το διάλυμα δεν αποχρωματιστεί εντελώς (το χρώμα του ζωντανού EO είναι μπλέ) τότε απαιτείται η εισαγωγή 1-2 σταγόνων πυκνού υδροχλωρίου.

Αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση του EO, διότι η μεθανόλη (CH₃-O-H) έχει παρόμοια δομή με το EO (-CH₂-O⁻Li⁺) με αποτέλεσμα το Li ή το H να μην έχει ιδιαίτερη προτίμηση να ενωθεί με κάποια από τις δύο ενώσεις. Το HCl αντιδρά με το Li⁺ σχηματίζοντας LiCl και το H ενώνεται στο πολυμερές και

τερματίζεται ο πολυμερισμός. Δεν χρησιμοποιείται εξαρχής το HCl αντί της μεθανόλης διότι είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί στη συνέχεια από το πολυμερές.

Η αντίδραση πολυμερισμού φαίνεται στο σχήμα 4.17.



Σχήμα 4.17: Αντίδραση σύνθεσης συμπολυμερούς πολυ(ισοπρενίου)-b- πολυ(αιθυλενοξειδίου)

4.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

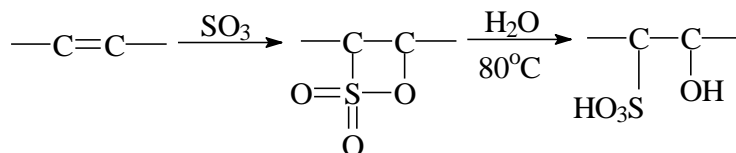
Προκειμένου να τροποποιηθούν χημικά τα συμπολυμερή για να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες ανάπτυξης ανόργανων υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω αντιδράσεις.

4.2.1 ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗ ΙΣΟΠΡΕΝΙΟΥ

Η σουλφούρωση του πολυ(ισοπρενίου), είτε αυτό είναι ομοπολυμερές είτε βρίσκεται ως συστάδα σε συμπολυμερές με πολυ(στυρένιο) ή πολυ(αιθυλενοξειδίο), έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στη σχετική βιβλιογραφία³.

Αρχικά παρασκευάστηκε ένα διάλυμα συμπλόκου τριοξειδίου του θείου με 1,4-διοξάνιο. Σε ποσότητα διοτανίου υπό ανάδευση προστέθηκε στάγδην ποσότητα πυκνού άνυδρου θειϊκού οξέως (30% κ.β. SO₃). Χρησιμοποιήθηκαν 1.1 mol SO₃ ανά διπλό δεσμό πολυμερούς που συμμετείχε στην αντίδραση και η ποσότητα του διοτανίου ήταν δεκαπλάσια της ποσότητας του θειϊκού οξέως (σε g). Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (20°C). Στη συνέχεια προστέθηκε σε διάλυμα πολυμερούς (5% κ.ο. σε διοξάνιο) και παρέμεινε σε ανάδευση για ακόμα 2 ώρες σε θερμοκρασία 0°C. Έπειτα στο διάλυμα προστέθηκε απεσταγμένο νερό ίσης ποσότητας με το διοξάνιο και το διάλυμα παρέμεινε για μισή ώρα σε ανάδευση στους 80°C ώστε να σπάσει ο δεσμός της σχηματιζόμενης σουλτόνης και να δημιουργηθεί η σουλφονική ένωση⁴ (σχήμα 4.18). Στη συνέχεια

απομακρύνεται ο διαλύτης στον περιστροφικό εξατμιστήρα (rotor evaporator) και το πολυμερές καταβυθίζεται σε μεθανόλη (ή σε άλλο διαλύτη που δεν είναι διαλυτό σε αυτόν).



Σχήμα 4.18: Μετατροπή σουλτόνης σε σουλφωνική ένωση

4.2.2 ΣΟΥΛΦΟΥΡΩΣΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ

Η αντίδραση αυτή εφαρμόστηκε για την επιλεκτική σουλφούρωση του στυρενίου των συμπολυμερών πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(τεταρτοταγούς βουτυλοστυρενίου)⁵.

Σε δίκαιμη σφαιρική φιάλη που περιέχει τριαίθυλο φωσφορικό εστέρα, TEP, (0.2 mol/mol στυρενίου) διαλυμένο σε 1,2-διχλωροαιθάνιο, DCE (2% κ.ο. TEP), προσαρμόζονται δύο χοάνες. Η μια περιέχει το διάλυμα του πολυμερούς, PS-PtBS σε DCE (5g πολυμερούς σε 100ml DCE), και η άλλη SO₃ σε DCE (1 mol SO₃ ανά mol στυρενίου). Ρυθμίζοντας την θερμοκρασία στους 0°C και με συνεχή ανάδευση του διαλύματος TEP προστίθενται εναλλάξ το διάλυμα πολυμερούς και το διάλυμα SO₃. Το διάλυμα μένει υπό ανάδευση στους 0°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο διαλύτης από το σουλφονωμένο πλέον πολυμερές, επαναδιαλύεται σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και καταβυθίζεται σε απεσταγμένο νερό.

4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ/ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΒΡΙΔΙΩΝ

4.3.1 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΘΕΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CDS)

Το θειούχο κάδμιο παρασκευάστηκε *in situ* στα πολυμερή που περιέχουν δραστικές ομάδες, όπως θειϊκές (SO₃H) και καρβοξυλικές (COOH). Αρχικά, σε διάλυμα του πολυμερούς (5% κ.ο.) προστίθεται ποσότητα οξικού καδμίου (CdAc) και το διάλυμα αφήνεται για 1,5 ώρα υπό ανάδευση, ενώ γίνεται σταδιακά πιο θολό. Η ποσότητα CdAc που προστίθεται καθορίζεται από την επιθυμητή αναλογία ενεργούς ομάδας προς κάδμιο.

Στη συνέχεια το διάλυμα θερμαίνεται στους 70°C και προστίθεται στάγδην διάλυμα θειακεταμιδίου (TAA), περίπου 5% κ.ο. Η ποσότητα του TAA καθορίζεται

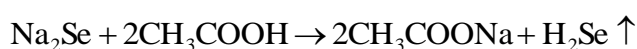
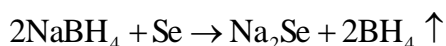
από την αναλογία του καδμίου προς το θείο του TAA (Cd:S=1:2). Το διάλυμα αφήνεται 1,5 ώρα υπό ανάδευση και θέρμανση. Το χρώμα του διαλύματος σταδιακά γίνεται κίτρινο, γεγονός που δηλώνει την δημιουργία σωματιδίων CdS.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι είτε το διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF) είτε το τετραϋδροφουράνιο (THF), ανάλογα με το πολυμερές που χρησιμοποιείται.

4.3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΕΛΗΝΙΟΥΧΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ (CDSE)

Το σεληνιούχο κάδμιο παρασκευάστηκε *in situ* στα ίδια πολυμερή που παρασκευάστηκε και το CdS με παρόμοιο τρόπο. Η διαφορά στην παρασκευή τους είναι ότι στο μεν θειούχο κάδμιο η πηγή θείου είναι το TAA, ενώ στο σεληνιούχο η πηγή Se είναι το υδροσελήνιο (H₂Se). Σύμφωνα με τα παραπάνω, αρχικά προστίθεται ποσότητα οξικού καδμίου σε διάλυμα πολυμερούς και αφήνεται υπό ανάδευση για 1,5 ώρα.

Στη συνέχεια παρασκευάζεται το αέριο υδροσελήνιο σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη. Σε διάλυμα βοριουδριδίου του νατρίου (NaBH₄) σε απεσταγμένο νερό (1%κ.β.) προστίθεται ποσότητα σεληνίου (Se) σε μορφή σκόνης ενώ το διάλυμα αναδεύεται. Το διάλυμα αρχικά γίνεται θολό, αλλά με την πρόοδο της αντίδρασης γίνεται πάλι διαυγές. Προκειμένου για την παραγωγή του αέριου H₂Se προστίθεται στάγδην ποσότητα οξικού οξέος (CH₃COOH) διαλυμένου σε νερό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθες:



Οι ποσότητες NaBH₄, Se και CH₃COOH που χρησιμοποιούνται υπολογίζονται με βάση την απαιτούμενη ποσότητα H₂Se η οποία καθορίζεται από την ποσότητα οξικού καδμίου που προστίθεται αρχικά στο πολυμερές.

4.3.3 ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν υβριδικά υλικά πολυμερών με υπερχλωρικά άλατα λιθίου (LiClO₄), νατρίου (NaClO₄), καλίου (KClO₄) και ρουβιδίου

(RbClO₄). Η δημιουργία αυτών των υλικών έγινε με διάλυση του πολυμερούς και του άλατος σε κοινό διαλύτη (συνήθως THF). Οι ποσότητες καθορίζονται από την επιθυμητή αναλογία ενεργούς ομάδας πολυμερούς ανά κατιόν.

4.3.4 ΑΛΑΤΑ ΕΥΡΩΠΙΟΥ

Νανοδομημένα υβριδικά υλικά πολυμερών με άλατα ευρωπίου (Eu(NO)₃) παρασκευάστηκαν με απλή διάλυση, όπως και τα υπερχλωρικά άλατα. Σε διάλυμα 5% κ.β. σε πολυμερές προστίθεντο διάλυμα νιτρικού ευρωπίου με την επιθυμητή αναλογία ενεργούς ομάδας πολυμερούς ανά ιόν ευρωπίου. Τα διαλύματα αυτά παρέμεναν σταθερά για αρκετές εβδομάδες μετά την παρασκευή τους.

4.3.5 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΚΟΒΑΛΤΙΟΥ

Υβριδικά υλικά χλωριούχου κοβαλτίου (CoCl₂) και πολυμερούς παρασκευάστηκαν με διάλυση διαλύματος πολυμερούς σε διάλυμα CoCl₂ με την επιθυμητή αναλογία ενεργούς ομάδας του πολυμερούς ανά ιόν κοβαλτίου (διαλύτες μεθανόλη ή THF).

4.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

4.4.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC)

Για την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε όργανο της Waters αποτελούμενο από ανιχνευτή διαφορικού δείκτη διάθλασης Waters 2414, με ισοκρατική αντλία HPLC Waters 1515 και σύστημα τριών στηλών styragel, με πορώδες από 10² έως 10⁶ Å σε σειρά. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε (Breeze software) ήταν της Waters. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν THF (ή THF / 2% Et₃N), ενώ η ροή του είχε ρυθμιστεί στο 1.0 mL/min και η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους 40°C. Τα αποτελέσματα προήλθαν με βάση τη βαθμονόμηση του οργάνου που έγινε με πρότυπα γραμμικά πολυστυρένια (M_w 2.500 – 900.000). Τα διαλύματα που μελετήθηκαν ήταν δείγματα τα οποία λήφθηκαν κατευθείαν από τον αντιδραστήρα και αραιώθηκαν με THF.

4.4.2 ΠΥΡΗΝΙΚΟΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ (NMR)

Έγιναν μετρήσεις πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR) σε συσκευή της Bruker AC 300 στους 25°C για την πλήρη ταυτοποίηση της σύστασης και της μικροδομής των πολυμερών που παρασκευάστηκαν. Τα διαλύματα τα οποία μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με απευθείας διάλυση του πολυμερούς σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο. Τα διαλύματα είχαν συγκέντρωση $\sim 4 \times 10^{-2}$ g/mL.

4.4.3 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

Το σημείο τήξης, T_m , και το σημείο κρυστάλλωσης, T_c , των συμπολυμερών καθώς και των υβριδικών υλικών μετρήθηκαν με θερμιδόμετρο σάρωσης της Perkin Elmer, DSC7. Μικρή ποσότητα από το προς εξέταση δείγμα (μεταξύ 5mg και 10mg) σε στερεή μορφή τοποθετούνταν σε ειδική κάψουλα από αλουμίνιο, ενώ το δείγμα αναφοράς ήταν μια κενή κάψουλα. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τους 20°C στους 150°C , με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Η θερμοκρασία παρέμεινε στους 150°C για 10 λεπτά και το δείγμα ψύχθηκε πάλι στους 20°C , με ρυθμό ψύξης $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε και δεύτερη φορά. Η αρχική θέρμανση πραγματοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί απαλοιφή της θερμικής προϋστορίας του δείγματος. Στα πειράματα δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στις θερμοκρασίες τήξης κατά την δεύτερη θέρμανση και ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε με βάση αυτές τις θερμοκρασίες.

4.4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερέυθρου χρησιμοποιήθηκε αφενός για την ταυτοποίηση των πολυμερών μέσω των χαρακτηριστικών τους ομάδων και αφετέρου για την διερεύνηση της σύμπλεξης ή μη των ανόργανων συστατικών με τα πολυμερή. Για την λήψη των φασμάτων μικρή ποσότητα από τα προς μελέτη δείγματα τοποθετούνταν σε μορφή διαλύματος πάνω σε επιφάνεια πυριτίου απαλλαγμένου από προσμίξεις (99% καθαρότητα) και αφηνόταν να εξατμιστεί. Τα φάσματα υπερέυθρου μετρήθηκαν υπό κενό σε φωτόμετρο υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier τύπου Bruker IFS 113v σε διάταξη διαπερατότητας. Σε όλα τα δείγματα έγιναν 100 σαρώσεις στην περιοχή συχνοτήτων $30\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ και με διακριτική ικανότητα 8 cm^{-1} .

4.4.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ (UV-VIS)

Οι μετρήσεις για την λήψη των φασμάτων υπεριώδους-ορατού πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή της Perkin Elmer (Lambda 19). Τα δείγματα ήταν είτε σε μορφή διαλύματος είτε σε μορφή φιλμ πάνω σε γυάλινο υπόστρωμα. Τα διαλύματα εισάγονταν σε ειδικές ορθογωνικές κυψελίδες quartz ώστε η διαπερατότητα των κυψελίδων να μην επηρεάζει τις μετρήσεις στην περιοχή του υπεριώδους (στην περιοχή του ορατού ήταν δυνατή η χρήση και άλλων υλικών, όπως το γυαλί). Τα διαλύματα είχαν συγκεντρώσεις μικρότερες από $10^{-2}M$, ώστε να υπόκεινται στο νομό του Beer. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4.6 ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΑ (FLUORESCENCE)

Προκειμένου για την μέτρηση του φθορισμού χρησιμοποιήθηκε το όργανο Fluorolog-3, model FL3-21, Jobin Yvon-spex με διπλό grating διέγερσης και απλό grating εκπομπής. Τα δείγματα ήταν είτε σε μορφή διαλύματος, σε ειδικές κυψελίδες quartz, είτε σε μορφή φιλμ πάνω σε γυάλινο φορέα. Για την μέτρηση του φθορισμού το δείγμα διεγείρεται με την κατάλληλη ακτινοβολία και μετράται το φάσμα εκπομπής του. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4.7 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (TEM)

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας λήφθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL model JEM100C, το οποίο λειτουργούσε σε δυναμικό επιτάχυνσης 80KV και υπό συνθήκες φωτεινού πεδίου. Για την προετοιμασία των δειγμάτων μια σταγόνα του διαλύματος του δείγματος εναποτίθεται σε πλέγματα χαλκού (copper grids) ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, επικαλυμμένα με οργανικό άνθρακα. Σε περίπου πέντε λεπτά μετά την εναπόθεση, η περίσσεια διαλύτη απομακρύνεται με την χρήση διηθητικού χαρτιού. Λόγω της μεγάλης αντίθεσης μεταξύ οργανικής πολυμερικής μήτρας και των νανοσωματιδίων καδμίου δεν χρειάστηκε επιπλέον χρωματισμός.

4.4.8 ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΕ ΜΙΚΡΕΣ ΚΑΙ ΜΕΓΑΛΕΣ ΓΩΝΙΕΣ (SAXS AND WAXS)

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ τόσο ευρείας (WAXS) όσο και μικρής γωνίας (SAXS). Οι μετρήσεις WAXS έγιναν χρησιμοποιώντας διάταξη οπών για ευθυγράμμιση της δέσμης (pinhole collimation) και έναν δισδιάστατο (2D) ανιχνευτή (Siemens A 102647) με 1024x1024 pixels. Η εισερχόμενη Cu – Kα ακτινοβολία προερχόταν από μια γεννήτρια Siemens, και χρησιμοποιήθηκε ένας μονοχρωμάτορας γραφίτη ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). Η απόσταση δείγματος – ανιχνευτή ήταν 7,2 cm. Οι μετρήσεις έγιναν σε μακροσκοπικά προσανατολισμένα δοκίμια με διάμετρο 0,7 mm που είχαν ετοιμαστεί στους 353 και 373 K. Ακολούθως υπέστησαν ανόπτηση στις ίδιες θερμοκρασίες για 1 ημέρα. Έπειτα μετρήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες: 433, 413, 393, 363, 333 και 303 K. Σε όλες τις περιπτώσεις ο άξονας του δοκιμίου είχε κάθετο προσανατολισμό όταν η δέσμη των ακτίνων Χ ήταν κάθετη στο δείγμα. Στη συνέχεια οι κατανομές έντασης ολοκληρώθηκαν ως προς τους άξονες x και y και οι εντάσεις που προέκυψαν εκφράστηκαν σε διάγραμμα ως συνάρτηση του ανύσματος σκέδασης $q (=4\pi/\lambda)\sin^2(\theta/2)$, όπου θ είναι η γωνία σκέδασης).

Οι μετρήσεις SAXS έγιναν με χρήση περιστρεφόμενης ανόδου 18 kW ως πηγή των ακτίνων Χ με διάταξη οπών για ευθυγράμμιση της δέσμης και έναν δισδιάστατο (2D) ανιχνευτή με 1024x1024 pixels. Η απόσταση δείγματος – ανιχνευτή ήταν 1,8 m. Μετρήσεις διάρκειας 2 ωρών έγιναν κατά την ψύξη από τους 433 στους 303 K.

4.4.9 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Τα φάσματα σκέδασης Raman μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Jobin – Yvon , Ramanor HG 2S με γεωμετρία σκέδασης 90° και διακριτική ικανότητα 5cm^{-1} . Για την μέτρηση των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε laser αργού με ισχύ 50mW και ακτινοβολία διέγερσης στα 514nm. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

4.4.10 ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (LIGHT SCATTERING)

Οι μετρήσεις σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν στο όργανο AXIOS-150/EX (Triton Hellas), εξοπλισμένο με πηγή laser 30mW στα 658nm και με ανιχνευτή Avalanche photodiode. Οι μετρήσεις ελήφθησαν σε γωνία σκέδασης 90° και σε θερμοκρασία 25°C .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 3211
2. D. Uhrig, J. W. Mays, , *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2005, 43, 6179
3. K. Szczubialka, K. Ishikawa, and Y. Morishima, *Langmuir* 1999, 15, 454-462
4. K. Tauer, A. Zimmermann, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 825
5. P. L. Valint, Jr. and J. Bock, *Macromolecules* 1988, 21, 175
6. Α. Δ. Ντόντος, “Συνθετικά Μακρομόρια”, Β΄ έκδοση, τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 1991

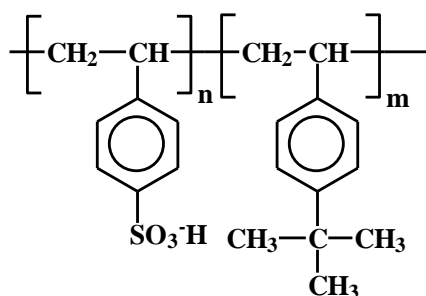
5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΛΑΤΩΝ ΚΑΔΜΙΟΥ ΚΑΙ ΑΜΦΙΦΙΛΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ

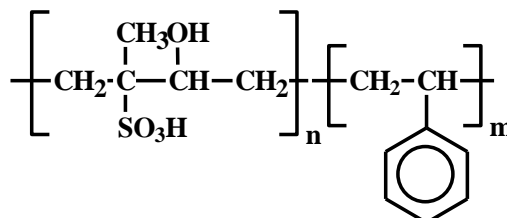
5.1.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό με την τεχνική του υψηλού κενού. Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν προκειμένου για την χρησιμοποίησή τους ως μήτρα για τον εγκλεισμό νανοσωματιδίων CdS και CdSe είναι τα παρακάτω:

- σουλφωνομένο πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (SPS-b-PtBS) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες συστάδων (δείγματα SPS-b-PtBS-1, SPS-b-PtBS-3 και SPS-b-PtBS-4), σχήμα 5.1.
- πολυ(στυρένιο)-b-σουλφωνομένο πολυ(ισοπρένιο) (PS-b-SPI) σε δύο διαφορετικές αναλογίες συστάδων (δείγματα PS-b-SPI-150 και PS-b-SPI-450), σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.1: Σουλφωνομένο πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο)



Σχήμα 5.2: Πολυ(στυρένιο)-b-σουλφωνομένο πολυ(ισοπρένιο) (PS-b-SPI)

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών αυτών καθώς και η πιθανή τους μορφολογία σε στερεά κατάσταση παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν
(Η σύσταση υπολογίστηκε από δεδομένα NMR)

Πολυμερές	M_w	M_w/M_n	Σύσταση (%κ.β.)	Μορφολογία στη στερεά κατάσταση
SPS-b-PtBS-1	154 900	1.03	46% SPS	Φύλλα
SPS-b-PtBS-3	393 800	1.04	65% SPS	Κύλινδροι PtBS
SPS-b-PtBS-4	29 400	1.08	16% SPS	Σφαίρες SPS
PS-b-SPI-150	163 300	1,02	16% wt SPI	Σφαίρες SPI
PS-b-SPI-450	495 300	1.29	19% wt SPI	Σφαίρες ή κύλινδροι SPI

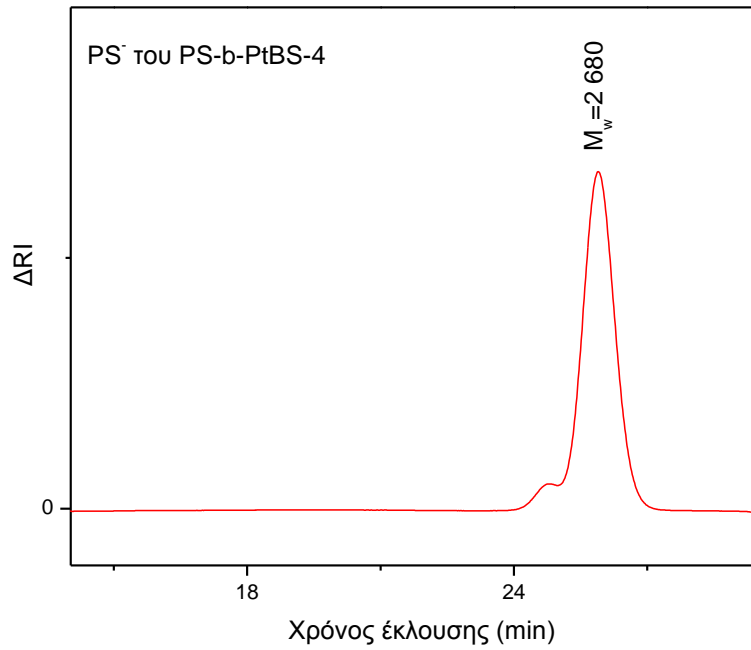
Παρουσιάζει ενδιαφέρον η μελέτη της συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων σε μια πλειάδα πολυμερών για συγκριτικούς λόγους. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν διάφορα συμπολυμερή με διαφορετικά μοριακά βάρη και διαφορετικά ποσοστά της ενεργούς ομάδας (θειϊκή ομάδα, SO_3H) που συμπλέκεται με τα νανοσωματίδια. Στην κατηγορία των SPS-b-PtBS συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικά συμπολυμερή (διαφορετικές αναλογίες των δύο ομοπολυμερών που απαρτίζουν το συμπολυμερές) με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της μορφολογίας στις ιδιότητες των υβριδικών υλικών. Η άλλη ομάδα συμπολυμερών (PS-b-SPI) χρησιμοποιήθηκε για συγκριτικούς κυρίως λόγους.

Οι αντιδράσεις που ακολούθησαν προκειμένου να επιτευχθεί η σουλφωση ενός εκ των δύο συστάδων των συμπολυμερών έγινε με σκοπό να δημιουργηθούν ανιοντικές περιοχές μέσα στις οποίες θα γίνει ο επιλεκτικός εγκλωβισμός των κατιόντων Cd^{2+} στα συμπολυμερή. Σε προηγούμενες έρευνες^{7, 9, 14, 15} μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών που είχαν ομάδες καρβοξυλικού οξέως χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό με την ουδέτερη, μη πολική/ υδροφοβική μήτρα να είναι η φάση του πολυ(στυρενίου). Στην παρούσα έρευνα, χρησιμοποιήθηκαν σουλφωνομένες συστάδες σε μια προσπάθεια να επεκταθεί η βιβλιογραφία των λειτουργικών αμφίφιλων κατά συστάδες συμπολυμερών που χρησιμοποιούνται για την in situ σύνθεση νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Ειδικά η χρήση του συμπολυμερούς PS-SPI παρουσιάζει ένα επιπλέον πλεονέκτημα δεδομένου ότι το κατά συστάδες συμπολυμερές PS-b-PI είναι εμπορικά διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες και σε διάφορες αναλογίες των συστάδων του. Λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές των συστάδων στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της μη πολικής υδροφοβικής μήτρας (το T_g του PS και PTBS είναι περί τους 100 °C και 130°C,

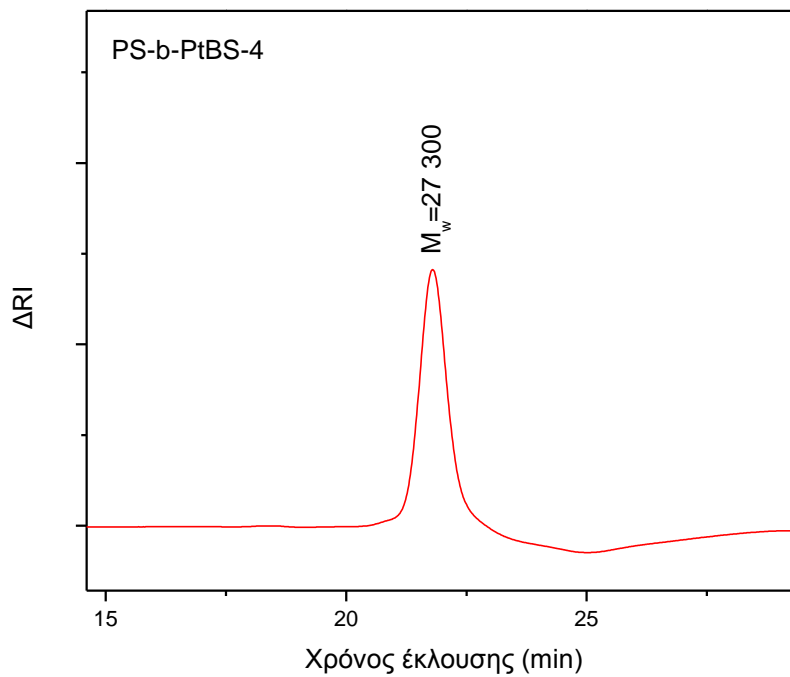
αντίστοιχα), καθώς και τις διαφορές στη διαλυτότητά τους, αναμένεται ότι η χρήση δύο συγκεκριμένων κατά συστάδες συμπολυμερών θα επιτρέψει τον έλεγχο του σχηματισμού λεπτών υμένων και κυρίως των μηχανικών ιδιοτήτων του υβριδικού υλικού στην στερεά κατάσταση.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις προαναφερθείσες στο κεφάλαιο 3 συνθετικές πορείες, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες ποσότητες των αντιδραστηρίων προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη αναλογία μονομερών. Κατά το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού συλλεγόταν δείγμα του ομοπολυμερούς της πρώτης συστάδας και ελεγχόταν στο SEC για το μοριακό του βάρος και την κατανομή μοριακών βαρών του (παράδειγμα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.3). Εφόσον το αποτέλεσμα ήταν ικανοποιητικό (μικρή κατανομή μοριακών βαρών) μπορεί να συνεχιστεί ο πολυμερισμός για την παρασκευή των τελικών συμπολυμερών. Μετά το πέρας του πολυμερισμού μελετώνται τα τελικά συμπολυμερή στο SEC για την εύρεση του συνολικού μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών και σε συνάρτηση με τα αποτελέσματα από φασματοσκοπία NMR. Ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 5.4 το χρωματογράφημα για το PS-b-PtBS-4.

Στο σχήμα 5.3 παρατηρείται μια μικρή κορυφή, η οποία όμως δεν δηλώνει την ύπαρξη κάποιου παραπροϊόντος. Είναι χαρακτηριστικό του διμερούς που σχηματίζεται κατά το άνοιγμα τις αμπούλας προκειμένου να συλλεχθεί το ζωντανό πολυμερές για μέτρηση (αντίδραση του ζωντανού ανιόντος με διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας). Η κύρια κορυφή είναι πολύ καλά καθορισμένη και με πολύ στενή κατανομή. Στο χρωματογράφημα του σχήματος 5.4 που αντιστοιχεί στο συμπολυμερές PS-b-PtBS-4 η κορυφή είναι και αυτή πολύ στενή. Συνεπώς, το τελικό συμπολυμερές έχει πολύ στενή κατανομή μοριακών βαρών και έχει την επιθυμητή σύσταση.

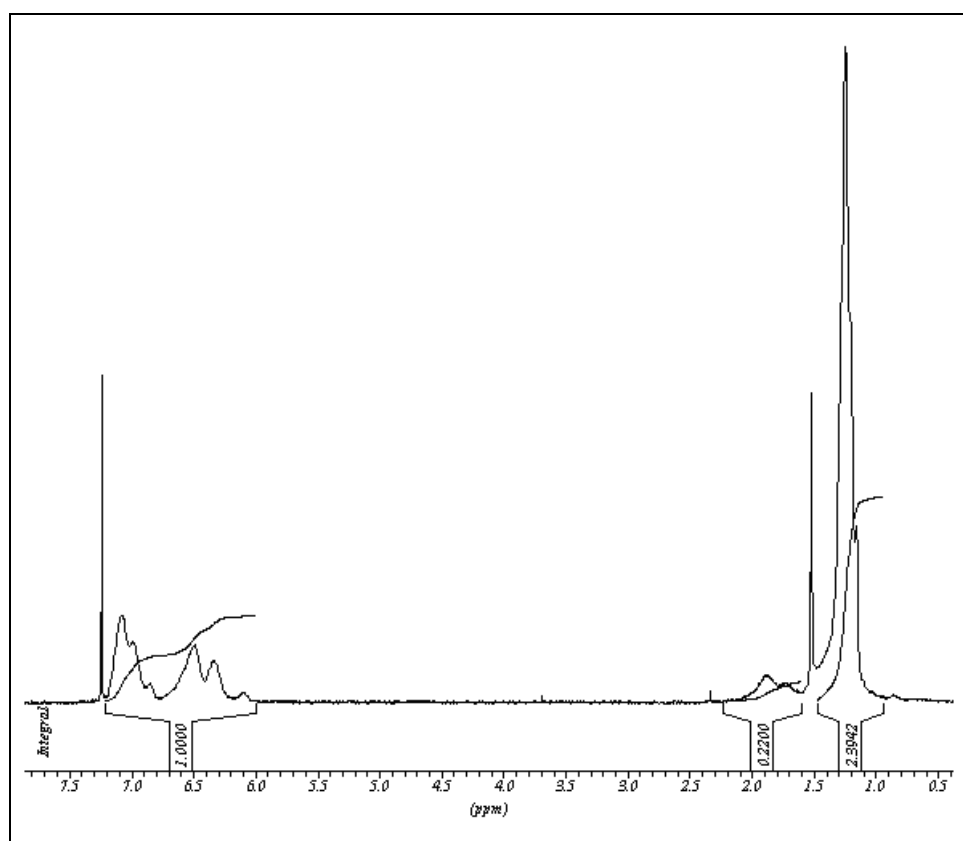


Σχήμα 5.3: Χρωματογράφημα SEC του ζωντανού πολυ(στυρενίου) από το δείγμα PS-b-PtBS-4.



Σχήμα 5.4: Χρωματογραφημα SEC του συμπολυμερούς PS-b-PtBS-4.

Η καμπύλη βαθμονόμησης στο SEC έγινε με βάση πρότυπα πολυμερή στυρενίου. Για οποιοδήποτε άλλο πολυμερές το μοριακό του βάρος που λαμβάνεται από το SEC διαιρείται με ένα συντελεστή διόρθωσης (υπολογίστηκε με χρήση standards ομοπολυμερών) ώστε να υπολογιστεί το πραγματικό του μοριακό βάρος. Με βάση τη βιβλιογραφία ο συντελεστής διόρθωσης του τεταρτοταγούς βουτυλο στυρενίου είναι 1.4 και του ισοπρενίου είναι 1.6. Τα μοριακά βάρη που αναγράφονται στα σχήματα του SEC είναι τα πραγματικά μοριακά βάρη.

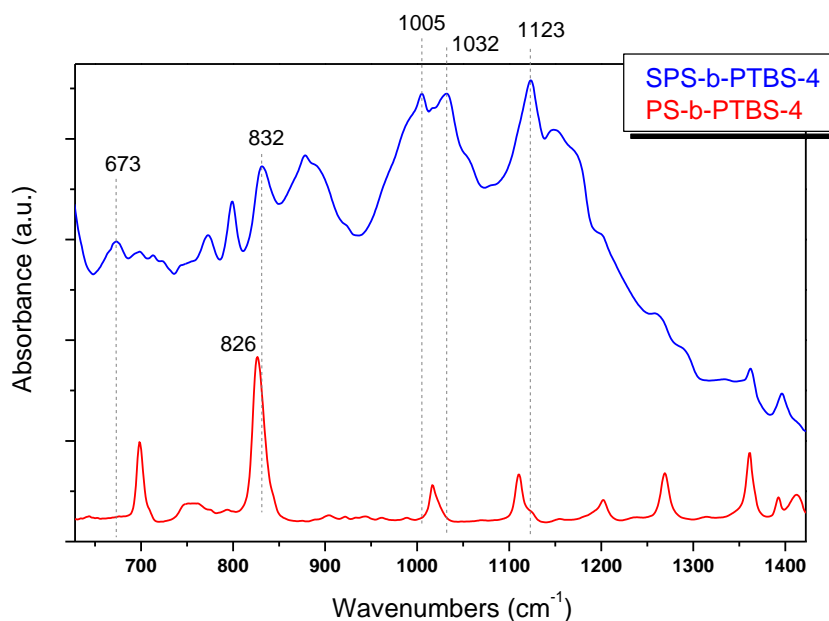


Σχήμα 5.5: $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του δείγματος πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο), PS-b-PtBS-4.

Τα μοριακά βάρη μετρήθηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και ήταν τα αναμενόμενα, αφού με αρχικούς υπολογισμούς καθορίστηκαν οι ακριβείς ποσότητες του κάθε αντιδραστηρίου. Το ποσοστό της κάθε συστάδας του συμπολυμερούς υπολογίστηκε με ακρίβεια με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) (ενδεικτικό παράδειγμα στο σχήμα 5.5). Από την ολοκλήρωση των χαρακτηριστικών κορυφών του κάθε ομοπολυμερούς υπολογίζεται η % κ.β. σύσταση του συμπολυμερούς. Κατόπιν έγινε εκλεκτική σουλφούρωση της μιας συστάδας (PS ή PI) των συμπολυμερών PS-b-PtBS και των PS-b-PI, αντίστοιχα. Ο

έλεγχος της επιτυχούς σουλφούρωσης πιστοποιήθηκε με φασματοσκοπία υπερέυθρου (FTIR).

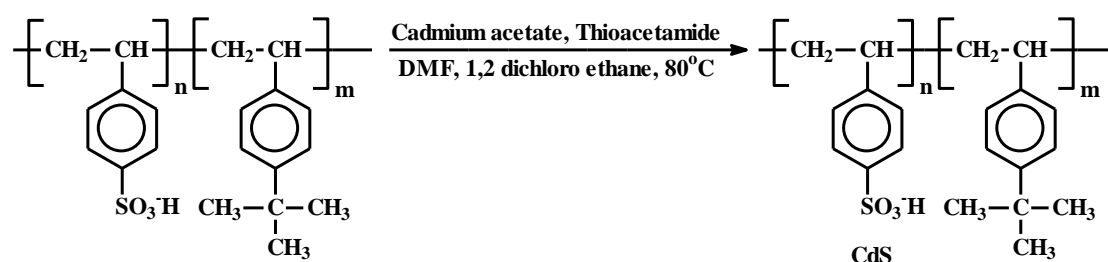
Η επιτυχής σουλφούρωση επιβεβαιωνόταν με τον συγκριτικό έλεγχο των φασμάτων υπέρυθρης φασματοσκοπίας του συμπολυμερούς πριν και μετά την σουλφούρωση. Ο έλεγχος των φασμάτων των υπό μελέτη σουλφωνομένων συμπολυμερών έδειξε την παρουσία χαρακτηριστικών ταινιών της σουλφονικής ομάδας, όπως της δόνησης συμμετρικής έκτασης, $\nu_s(\text{SO}_3^-)=1032 \text{ cm}^{-1}$, που εμφανίζεται στο σχήμα 5.6 μετά από επιτυχή σουλφούρωση. Επίσης, η ανάπτυξη δεσμών C-S καταδεικνύεται από την εμφάνιση της ταινίας $\nu(\text{C-S})=673 \text{ cm}^{-1}$. Επιπλέον πληροφορίες για τον τρόπο σουλφούρωσης εξάγονται από νέες ταινίες που αναπτύσσονται στις συχνότητες 832, 1005 και 1123 cm^{-1} και χαρακτηρίζουν την εισαγωγή της σουλφονικής ομάδας στην παρα-θέση του δακτυλίου του στυρενίου, δεδομένου ότι οι ταινίες αυτές μπορούν να αποδοθούν σε χαρακτηριστικές δονήσεις του παρα-υποκαταστημένου δακτυλίου ως εξής¹: δόνηση κάμψης του δεσμού C-H εκτός επιπέδου (832 cm^{-1}) και εντός επιπέδου (1005 cm^{-1}) και δόνηση έκτασης του δακτυλίου εντός επιπέδου (1123 cm^{-1}). Τα αποτελέσματα αυτά για το PS-b-PtBS συμφωνούν με το γεγονός ότι η σουλφονική ομάδα δεν μπορεί να προσκολληθεί στο PtBS λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, αλλά η πλέον πρόσφορη θέση αντίδρασής της είναι η παρα-θέση του στυρενίου.



Σχήμα 5.6: Φάσματα υπερέυθρου του PS-b-PTBS και του αντιστοιχού σουλφωνομένου συμπολυμερούς

Στο PS-b-PI η σουλφωνική ομάδα συνδέεται με το PI, καθώς η σουλφούρωση του ομοπολυμερούς PS με την ακολουθούμενη συνταγή δεν μπόρεσε να επιτευχθεί, ενώ στο ομοπολυμερές PI η σουλφούρωση πραγματοποιήθηκε. Έτσι, είναι φανερό ότι οι σουλφωνικές ομάδες των συμπολυμερών, όπως παρατηρούνται από τα φάσματα υπέρυθρου, είναι συνδεδεμένες με τις επιθυμητές ομάδες και τα συμπολυμερή που σχηματίζονται είναι το SPS-b-PtBS και το PS-b-SPI.

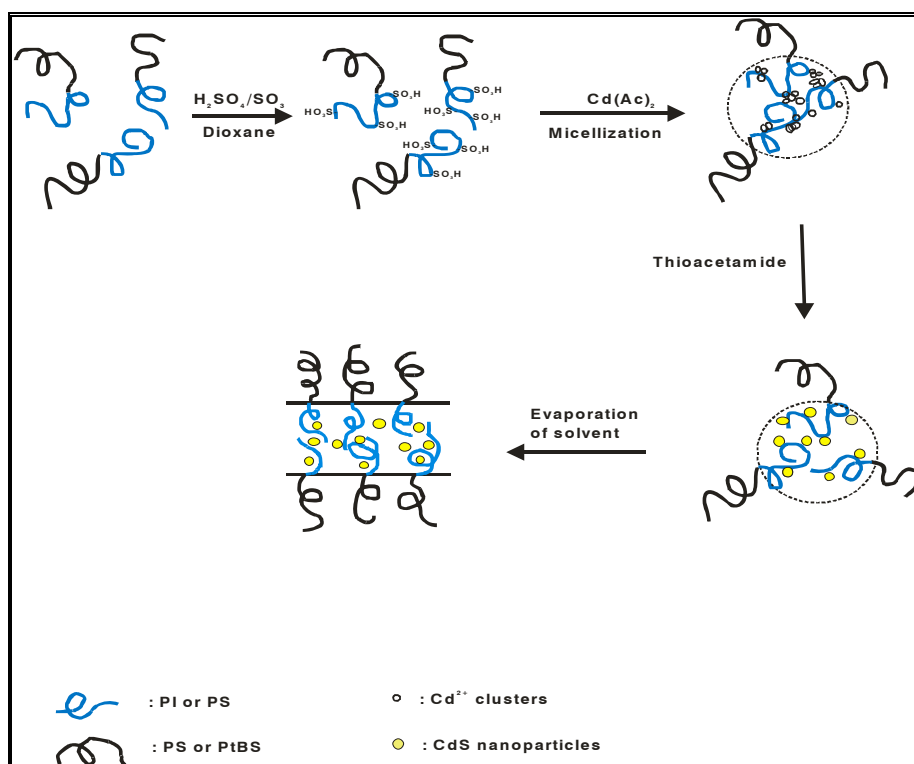
Προκειμένου για την παρασκευή νανοσωματιδίων CdS στα συμπολυμερή ακολουθήθηκε διαδικασία παρόμοια με αυτή των H. Du et al¹⁹, τροποποιημένη κατάλληλα.



Σχήμα 5.7: Παρασκευή νανοσωματιδίων CdS

Μια σχηματική αναπαράσταση του πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε σε αυτή την έρευνα παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Ο εγκλεισμός των ιόντων καδμίου (Cd^{2+}) μέσα στη μήτρα του συμπολυμερούς που φέρει σουλφονομάδες πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα σε ένα περιβάλλον μη επιλεκτικού (nonselective) διαλύτη. Έτσι, τα δισθενή ιόντα Cd^{2+} δρουν ως σύνδεσμοι μεταξύ διαφορετικών σουλφωνικών ομάδων που ανήκουν στο ίδιο ή σε διαφορετικό συμπολυμερές. Αυτό το πρωτόκολλο παρασκευής νανοσωματιδίων με τη χρήση αμφίφιλων συμπολυμερών κατά συστάδες είναι διαφορετικό από το συνήθως χρησιμοποιούμενο. Στις περισσότερες των περιπτώσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία η σύνθεση των νανοσωματιδίων γίνεται στους πυρήνες ήδη σχηματισμένων μικκυλίων σε εκλεκτικούς διαλύτες (η δραστική συστάδα που συμπλέκεται με την πρόδρομη ένωση αποτελεί τον πυρήνα των πολυμερικών μικκυλίων). Στην παρούσα περίπτωση η δημιουργία νανοσκοπικών πολυμερικών συσσωματωμάτων λαμβάνει χώρα λόγω της σύμπλεξης της προδρόμου ενώσεως με μία από τις συστάδες του συμπολυμερούς. Συνεπώς, στο υπό μελέτη σύστημα αναμένεται ότι τα ιόντα Cd^{2+} θα είναι συσσωματωμένα όπου υπάρχουν οι δραστικές ομάδες. Τα νανοσωματίδια του CdS σχηματίστηκαν όταν ιόντα S^{2-} δημιουργήθηκαν στο διάλυμα από τη θερμική

διάσπαση του θειοακεταμιδίου (TAA) (σχήμα 5.8). Μια παρόμοια αντίδραση λαμβάνει χώρα και για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων CdSe, μόνο που σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται το αέριο υδροσελήνιο για την παροχή του Se^{2-} . Μετά την εξάτμιση του διαλύτη, στο στερεό υλικό αναμένεται τα νανοσωματίδια CdS και CdSe να βρίσκονται στην φάση των σουλφονομένων συστάδων έχοντας μια συγκεκριμένη μικροδομή η οποία θα εξαρτάται και από τη μορφολογία του συμπολυμερούς.



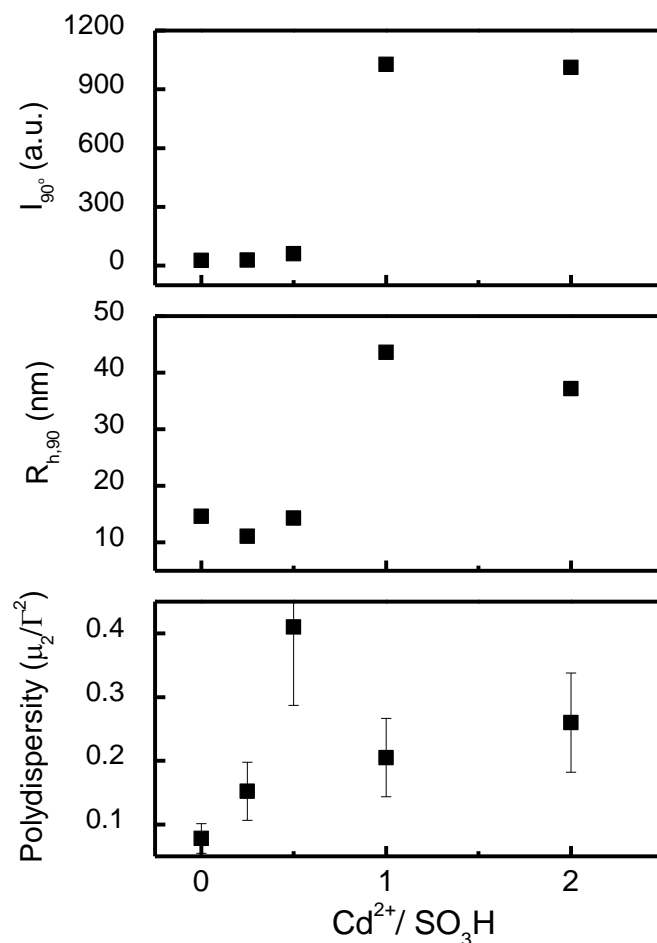
Σχήμα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού των νανοσωματιδίων CdS σε συμπολυμερή κατά συστάδες με μία σουλφονομένη συστάδα.

Έγινε παρασκευή δύο ειδών νανοσωματιδίων (CdS και CdSe) για καλύτερη εξερεύνηση του πρωτοκόλλου παρασκευής και για να διερευνηθούν τυχόν διαφορές στις ιδιότητες και στη συμπεριφορά των τελικών υλικών. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες δραστικών ομάδων/πρόδρομη ένωση (από 12/1 έως 1/2) για να εξεταστεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου στα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων. Επίσης, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην παρακολούθηση της διαδικασίας παρασκευής των υβριδικών υλικών σε κάθε στάδιο με τη βοήθεια των διαθέσιμων τεχνικών χαρακτηρισμού. Τα υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την μελέτη των υλικών αυτών με τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού (φασματοσκοπία

υπερύθρου, UV-Vis, φθορισμομετρία και TEM) περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

5.1.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

Κατά την εισαγωγή του οξικού καδμίου στο κατά συστάδες συμπολυμερές, προκειμένου για τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων, τα ιόντα καδμίου αναμένεται να συνδέονται με τις σουλφονικές ομάδες και να σχηματίζουν συσσωματώματα των αλυσίδων του συμπολυμερούς. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων σε μορφή μικυλλίων με την σουλφονική συστάδα στον πυρήνα και το PS ή το PTBS στην κορώνα. Αποτελέσματα από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός υποστηρίζουν αυτό τον ισχυρισμό. Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζονται μετρήσεις για το δείγμα PS-b-SPI-450. Η μετρούμενη ένταση του σκεδαζόμενου φωτός στις 90° , I_{90} , αυξάνεται με την αύξηση του λόγου $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ στο διάλυμα. Αυτή η αύξηση της I_{90} φαίνεται να αρχίζει στην αναλογία 1:2, ενώ για την αναλογία 1:1 παραμένει σταθερή. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση της αντίθεσης σκέδασης (scattering contrast, όπως αυτή εκφράζεται με την τιμή του διαφορικού δείκτη διάθλασης dn/dc) με την εισαγωγή των κατιόντων Cd^{2+} στο σύστημα αναμένεται να είναι μικρή, αφού αυτή η επίδραση εξαρτάται γραμμικά από την συγκέντρωση του Cd^{2+} και καμία σημαντική αλλαγή δεν παρατηρείται στην I_{90} σε χαμηλές αναλογίες $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$. Συνεπώς η μάζα των συσσωματωμάτων θα αυξάνεται με τον ίδιο τρόπο όπως η I_{90} και θα αποκτά μια σταθερή τιμή για αναλογίες $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ μεγαλύτερες του 1:1. Παράλληλα η υδροδυναμική ακτίνα των συσσωματωμάτων, $R_{h,90}$, αυξάνεται από την τιμή των 15nm, απουσία των ιόντων Cd^{2+} , όπου δεν υπάρχουν συσσωματώματα πολυμερών στο διάλυμα, στην τιμή των 40nm για αναλογίες $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ μεγαλύτερες του 1:1 (σχήμα 5.9b). Αυτή η μεταβολή βρέθηκε ότι είναι ανεξάρτητη από την συγκέντρωση του πολυμερούς για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν, δηλαδή από 5×10^{-3} έως 1×10^{-2} g/mL. Έτσι, βρέθηκε ότι η I_{90} και η $R_{h,90}$ έχουν την ίδια εξάρτηση από την αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$. Η πολυδιασπορά των συσσωματωμάτων (σχήμα 5.9c) όπως προκύπτει από ανάλυση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη μέθοδο των αθροισμάτων, φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του λόγου $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ από τιμές χαμηλότερες από 0,1 (ενδεικτικό των μη συσσωματωμένων συμπολυμερών) σε τιμές μεγαλύτερες του 0,2, που δηλώνουν καθαρά τον σχηματισμό συσσωματωμάτων με σχετικά αυξημένη πολυδιασπορά.



Σχήμα 5.9: Δεδομένα σκέδασης φωτός που παρουσιάζουν τον σχηματισμό μικυλλίων από κατά συστάδες συμπολυμερή PS-b-SPI-450 σε διαλύτη DMF σαν συνάρτηση του λόγου Cd²⁺/SO₃⁻: (a) ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στις 90°, I₉₀, (b) υδροδυναμική ακτίνα των διαλελυμένων σωματιδίων, R_{h,90}, (c) πολυδιασπορά μεγέθους.

Μετρήσεις της σκέδασης του φωτός στα υπόλοιπα δείγματα που έχουν μελετηθεί σε αυτή την εργασία δείχνουν παρόμοιες τάσεις με αυτές του πολυμερούς PS-b-SPI-450 στο σχήμα 5.9, αποκαλύπτοντας τον κεντρικό ρόλο των ιόντων Cd²⁺ στον σχηματισμό των συσσωματωμάτων των κατά συστάδες συμπολυμερών. Αυτά τα πειράματα οδηγούν στην ανάγκη να χρησιμοποιηθούν αναλογίες Cd²⁺/SO₃⁻ μεγαλύτερες του 1:2 με σκοπό την εκμετάλλευση των ιδιοτήτων περιορισμού χώρου ανάπτυξης των μικυλλίων των κατά συστάδες συμπολυμερών για τον σχηματισμό ανόργανων νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Σε κάθε περίπτωση βρέθηκε ότι ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων CdS/CdSe μπορεί να επηρεαστεί μετά την εισαγωγή των ιόντων S²⁻/Se²⁻ στο διάλυμα του κατά συστάδες συμπολυμερούς

ανεξάρτητα από τον λόγο $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ για το εύρος της αναλογίας που εξετάστηκε σε αυτή την εργασία. Το γεγονός αυτό συνιστά μια μετάβαση από τον ενδομοριακό στον πολυμοριακό μηχανισμό σχηματισμού νανοσωματιδίων, όσον αφορά την συμμετοχή των αλυσίδων του κατά συστάδες συμπολυμερούς.

Μετά τον σχηματισμό των νανοσωματιδίων οι μετρήσεις της σκέδασης του φωτός του διαλύματος παρουσιάζουν μια μεγάλη αύξηση στην σκεδαζόμενη ακτινοβολία, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση αντίθεσης σκέδασης λόγω του σχηματισμού των νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Ωστόσο, μια περιοχή μετάπτωσης της έντασης I_{90} παρατηρείται στην αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-=1:1$. Η ανάλυση των συναρτήσεων συσχέτισης (correlation functions) υποδεικνύει ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων αυξάνεται κατά ένα ποσοστό της τάξης του 10-20%. Σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται μια δεύτερη κορυφή σε μικρότερα μεγέθη, με τις τιμές της R_h να είναι κοντά στο μέγεθος των απομονωμένων αλυσίδων του συμπολυμερούς. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί υποθέτοντας την απομάκρυνση μερικών αλυσίδων από το συσσωμάτωμα, καθώς η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με τα ιόντα καδμίου είναι τώρα λιγότερο πιθανή λόγω του σχηματισμού των σωματιδίων CdS/CdSe, και οι αλυσίδες που παραμένουν αποκτούν μια πιο ανοικτή διαμόρφωση λόγω των λιγότερων επαφών με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων.

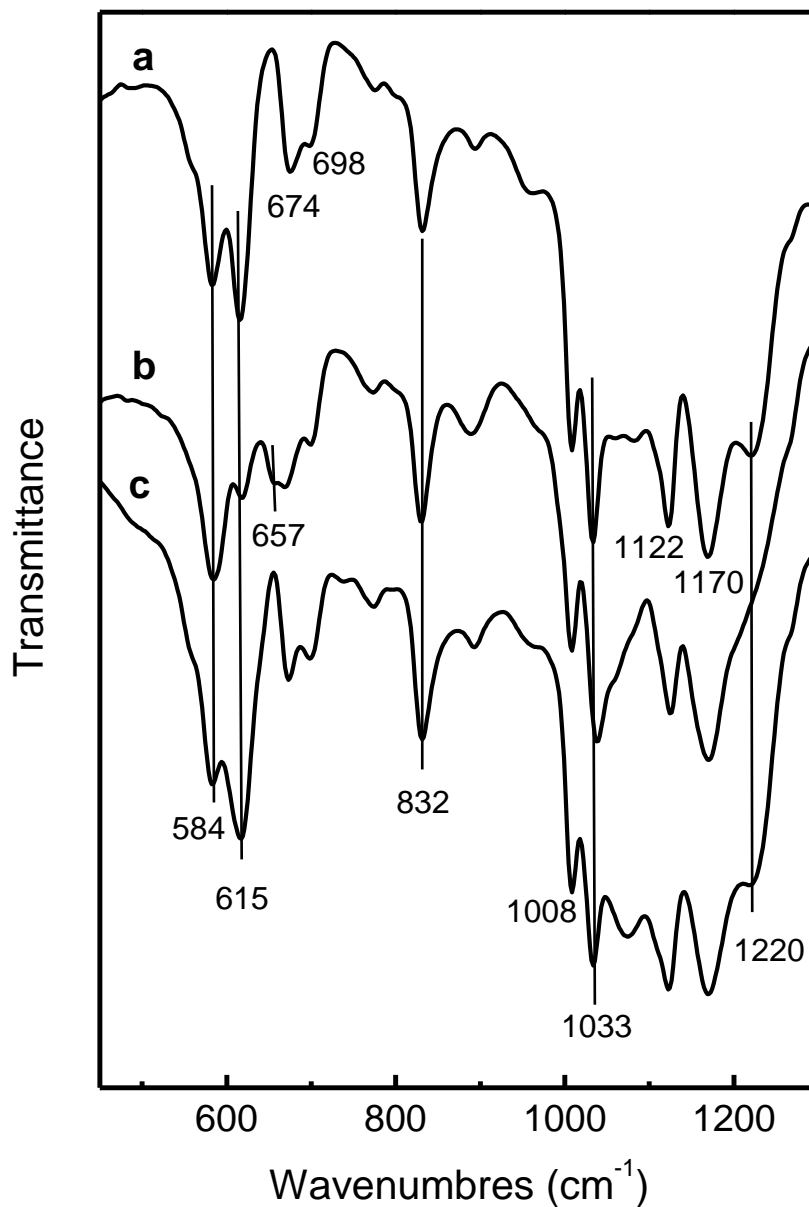
5.1.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Αρχικά έγινε σουλφούρωση των συστάδων PS ή PI των συμπολυμερών ώστε τα κατιόντα καδμίου, Cd^{2+} , να συναρμοστούν στις σουλφονικές ομάδες και με αυτό τον τρόπο να συμπλεχτούν με τα συμπολυμερή.

Η αποτελεσματική σύμπλεξη των ιόντων Cd^{2+} στη σουλφονωμένη φάση και ο επακόλουθος σχηματισμός των νανοσωματιδίων CdS/CdSe επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα υπερύθρου.

Στα σχήματα 5.10 και 5.11 παρουσιάζονται τα φάσματα υπερύθρου των διαδοχικών σταδίων δημιουργίας των νανοσωματιδίων CdS στο συμπολυμερές SPS-b-PtBS-1 ($\text{SO}_3^-/\text{Cd}^{2+}=1:1$). Τα φάσματα αυτά παρουσιάζουν περιοχές ευαίσθητες στις αλλαγές τις επιφερόμενης χημικής διαδικασίας. Για να διευκολυνθεί η σύγκριση των φασμάτων, η ταινία στα 832 cm^{-1} χρησιμοποιήθηκε ως ταινία αναφοράς. Η απορρόφηση αυτή στα 832 cm^{-1} οφείλεται στην εκτός επιπέδου δόνηση κάμψης του C-H του παρα-δισ-υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου¹ και με αυτό το σκεπτικό η κορυφή αυτή θα μένει αμετάβλητη στην παρουσία των ιόντων καδμίου ή/και των νανοσωματιδίων. Αντίθετα, η αντικατάσταση των κατιόντων H^+ της SO_3H ομάδας

από τα ιόντα Cd^{2+} θα επηρεάσει κυρίως τις δονήσεις του σουλφονικού ανιόντος, SO_3^- , ως αποτέλεσμα της σύμπλεξής του με τα κατιόντα καδμίου.



Σχήμα 5.10: Φάσματα μέσου υπέρυθρου του SPS-b-PtBS-1 (a), SPS-b-PtBS-1/ Cd^{2+} με $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$ (b), και SPS-b-PtBS-1/ CdS (c).

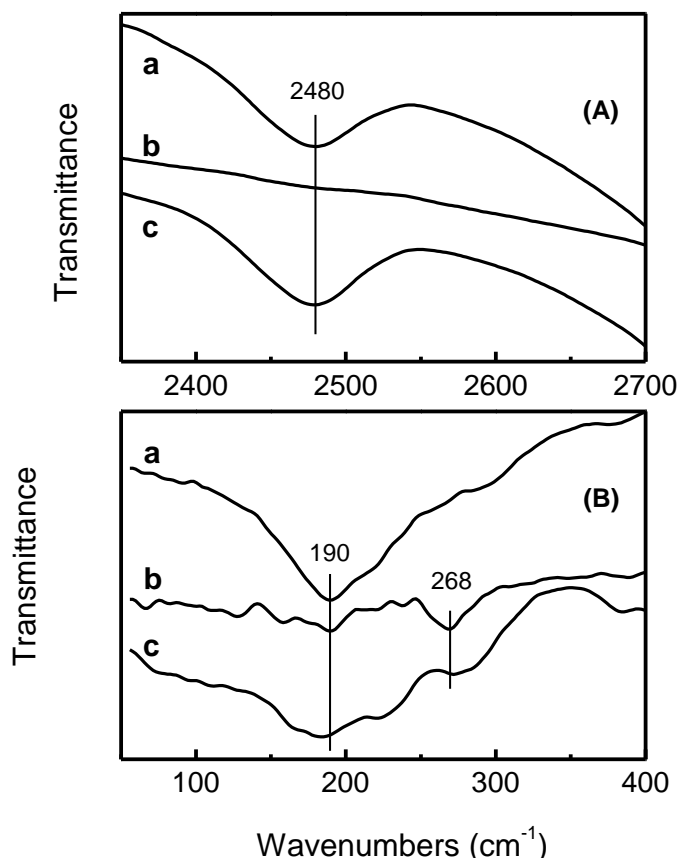
Στο σχήμα 5.10(a) τα ανιόντα SO_3^- του καθαρού συμπολυμερούς SPS-b-PtBS εμφανίζουν τέσσερις χαρακτηριστικές ταινίες στα 584, 615, 1033 και 1220 cm^{-1} . Οι ταινίες αυτές μπορούν να αποδοθούν στις δονήσεις συμμετρικής και ασύμμετρης κάμψης και εκτάσης όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\delta_s(\text{SO}_3^-)=584 \text{ cm}^{-1}, \delta_{as}(\text{SO}_3^-)=615 \text{ cm}^{-1}, \nu_s(\text{SO}_3^-)=1033 \text{ cm}^{-1} \text{ και } \nu_{as}(\text{SO}_3^-)=1220 \text{ cm}^{-1.2}$$

Επιπλέον, εμφανίζονται στα φάσματα υπερύθρου οι ταινίες απορρόφησης του κυρίως σκελετού του κατά συστάδες συμπολυμερούς όπως και οι χαρακτηριστικές δονήσεις του πάρα-δης υποκατεστημένου βενζολικού δακτυλίου. Αυτές είναι οι εντός επιπέδου σκελετικές δονήσεις ($1122, 1170 \text{ cm}^{-1}$), οι εντός επιπέδου και οι εκτός επιπέδου δονήσεις κάμψεις του C-H στα 1009 και 832 cm^{-1} , αντίστοιχα, και η εκτός επιπέδου σκελετική κάμψη στα 698 cm^{-1} .¹ Επίσης, ο σχηματισμός του δεσμού C-S αποδεικνύεται από την ύπαρξη της ταινίας 673 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στην $\nu(\text{C-S})^2$, όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω.

Τα απομονωμένα σουλφονικά ανιόντα, με τοπική συμμετρία C_{3v} , εμφανίζουν εκφυλισμένες ασύμμετρες δονήσεις². Τα άτομα οξυγόνου του SO_3^- που αλληλεπιδρούν με τα κατιόντα καδμίου με μη συμμετρικό τρόπο αίρουν τον εκφυλισμό και κατά συνέπεια προκαλούν διαχωρισμό των ταινιών ασύμμετρης δόνησης. Το φαινόμενο αυτό αντιπροσωπεύει το φάσμα υπερύθρου του υβριδικού SPS-b-PtBS/Cd²⁺ του σχήματος 5.10(β). Οι ταινίες συμμετρικής δόνησης του ανιόντος SO_3^- εμφανίζονται σε λίγο μεγαλύτερη συχνότητα όταν συμπλέκεται με τα κατιόντα Cd²⁺, με την $\delta_s(\text{SO}_3^-)$ να εμφανίζεται στα 588 cm^{-1} και την $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ να έχει μέγιστο στα 1040 cm^{-1} . Η αντίστοιχη επίδραση στην ταινία ασύμμετρης δόνησης έκτασης των SO_3^- είναι πιο έντονη όπως αποδεικνύεται από την μεγάλη μείωση της έντασης της $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ στα 1220 cm^{-1} . Αυτό το φαινόμενο μπορεί να οφείλεται στο χώρισμα της ταινίας σε δύο επιμέρους ταινίες που έχουν μικρότερη ένταση και διαφορετική συχνότητα από την εκφυλισμένη ταινία. Η εμφάνιση μιας καινούριας ταινίας στα 657 cm^{-1} και το φάρδεμα αυτής στα 588 cm^{-1} είναι αποτελέσματα που μπορεί να υποδηλώνουν την άρση εκφυλισμού της ταινίας $\delta_{as}(\text{SO}_3^-)$. Ωστόσο, παρόμοια συμπεριφορά είναι δύσκολο να παρατηρηθεί και για την ταινία $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ λόγω της ισχυρής αλληλεπικάλυψης αυτής της ταινίας από ταινίες του κορμού του συμπολυμερούς. Παρόλα αυτά, η υπέρτονος $2\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ της ταινίας αυτής δείχνει πολύ καθαρά το φαινόμενο της σύμπλεξης του SO_3^- με το Cd²⁺, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.11A. Ενώ η $2\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ για το καθαρό πολυμερές εμφανίζεται στα 2480 cm^{-1} , όταν προστεθεί το κάδμιο η ταινία αυτή μειώνεται κατακόρυφα σε ένταση. Η εισαγωγή των ιόντων θείου στο SPS-b-PtBS/Cd²⁺ οδηγεί στο σχηματισμό του CdS και τα προηγουμένως 'συνδεδεμένα' ανιόντα SO_3^- επανακτούν την αρχική τους 'απομονωμένη' κατάσταση, όπως παρουσιάζεται στα σχήματα 5.10c και 5.11.A.c. Έτσι, οι $\delta_s(\text{SO}_3^-)$ και $\delta_{as}(\text{SO}_3^-)$ επανέρχονται σε μεγάλο βαθμό στην αρχική τους ένταση και συχνότητα, δηλαδή όπως ήταν στο καθαρό πολυμερές. Η $\nu_s(\text{SO}_3^-)$ μετατοπίζεται πίσω στην αρχική της συχνότητα των 1033 cm^{-1} και οι $\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ και $2\nu_{as}(\text{SO}_3^-)$ επανακτούν τις εντάσεις τους στα 1220 και 2480 cm^{-1} , αντίστοιχα.

Συμπληρωματικές πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις των ιόντων Cd^{2+} με τα σουλφονικά ανιόντα και την τελική δημιουργία των νανοσωματιδίων CdS μπορούν να εξαχθούν και από τα φάσματα του άπω υπερέθρου (σχήμα 5.11.B). Έτσι, ενώ για το καθαρό πολυμερές εμφανίζεται μια φαρδιά ταινία στα 190 cm^{-1} , αυτή εξαφανίζεται στο σύστημα $\text{SPS-b-PtBS/Cd}^{2+}$ και στη συνέχεια επανεμφανίζεται ως μια φαρδιά και ασύμμετρη ταινία με την δημιουργία του CdS . Παρόλο που η προέλευση της ταινίας στα 190 cm^{-1} δεν είναι γνωστή οι εναλλαγές της έντασής της είναι σε συμφωνία με την αποτίμησή της σε δόνηση στρέψης γύρω από τον δεσμό C-C που συνδέει το βενζολικό δακτύλιο με το σκελετό του πολυμερούς. Η σύμπλεξη του Cd^{2+} με τα σουλφονικά ανιόντα, SO_3^- , μπορεί να παρεμποδίσει πολύ αποτελεσματικά μια τέτοια δόνηση στρέψης, η οποία μπορεί να ενεργοποιηθεί ξανά όταν τα ιόντα Cd^{2+} αποσυμπλέκονται από τις θεϊκές ομάδες για να σχηματίσουν τα νανοσωματίδια CdS .



Σχήμα 5.11: Φάσματα υπερέθρου λεπτών υμένων του SPS-b-PTBS-1 (a), $\text{SPS-b-PTBS-1/Cd}^{2+}$ με αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$ (b), και SPS-b-PTBS-1/CdS (c) στις φασματικές περιοχές: (A) υπέρτονων της δόνησης $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3^-)$ και (B) άπω υπερέθρου.

Τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν ως προς την ταινία των 832 cm^{-1} και προσαρμόστηκαν έτσι ώστε να διευκολύνεται η σύγκριση.

Η δόνηση των ιόντων Cd^{2+} ως προς την σουλφωνική ομάδα αναμένεται να είναι ενεργή στην περιοχή του άπω υπέρυθρου. Τα φάσματα άπω υπέρυθρου των ιοντομερών σουλφονομένου πολυ(στυρενίου) (PSSA) που περιέχουν κατιόντα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών έχουν χαρακτηριστικές ταινίες που προέρχονται από την κίνηση του κατιόντος μέσα στο δυναμικό πεδίο των ανιόντων SO_3^- . Η συχνότητα αυτών των ταινιών (συμβολιζόμενη ως $\nu(\text{M-O})$) εξαρτάται από την μάζα, $m_{M^{n+}}$, και το φορτίο ($n+$) του κατιόντος M^{n+} . Πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι, σε μια πρώτη προσέγγιση, η $\nu(\text{M-O})$ έχει γραμμική εξάρτηση από το $1/\sqrt{m_{M^{n+}}}$, και ότι τα κατιόντα των αλκαλικών γαιών εμφανίζουν δονήσεις $\nu(\text{M-O})$ σε μεγαλύτερες συχνότητες από τα αλκαλικά κατιόντα της ίδιας περίπτωσης μάζας. Η μάζα του Cd^{2+} βρίσκεται ανάμεσα σε αυτές των ιόντων Ba^{2+} και Sr^{2+} , για τα οποία οι $\nu(\text{M-O})$ συχνότητες δόνησης έχουν βρεθεί ότι βρίσκονται στα $145\text{-}170\text{ cm}^{-1}$ και $170\text{-}180\text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα, ανάλογα με το ποσοστό σούλφωσης του PSSA.¹⁶

Εάν η φύση και η ισχύς των δυνάμεων αλληλεπίδρασης στον δεσμό $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ είναι παρόμοιες με αυτές για τα ιόντα του Ba^{2+} και Sr^{2+} τότε η συχνότητα $\nu(\text{Cd-O})$ θα αναμένεται στην περιοχή των $145\text{-}180\text{ cm}^{-1}$. Ο έλεγχος του φάσματος 5.11b δείχνει την ισχυρότερη ταινία στο άπω υπέρυθρο στα 268 cm^{-1} , συχνότητα η οποία είναι αρκετά υψηλότερη από ότι θα αναμένετο για ιόντα Cd^{2+} που συμπεριφέρονται όπως αυτά τις ομάδας IIA του περιοδικού συστήματος. Εφόσον τα ιόντα Cd^{2+} ανήκουν στην ομάδα IIB, οι αλληλεπιδράσεις Cd-O θα έπρεπε να έχουν αποκτήσει ένα σεβαστό βαθμό ομοιοπολικότητας σε σύγκριση με την καθαρά ιοντική αλληλεπίδραση M-O για τα κατιόντα της IIA ομάδας. Όπως δείχθηκε προηγουμένως⁵, η συνεισφορά του φορτίου στις αλληλεπιδράσεις M-O έχει δύο εκφάνσεις αναφορικά με την δόνηση του κατιόντος. Καθώς το δυνάμωμα του δεσμού M-O οδηγεί σε υψηλότερες συχνότητες, η μείωση στο ενεργό ιοντικό φορτίο εκδηλώνεται με αντίστοιχη μείωση της έντασης της ταινίας στο άπω υπέρυθρο. Σε αυτή τη βάση, η ταινία στα 268 cm^{-1} δείχνει το σχηματισμό περιοχών $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ με ενισχυμένες Cd-O ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις συγκριτικά με την ιοντική (Coulombic) φύση των αλληλεπιδράσεων αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με τα άτομα οξυγόνου των ομάδων SO_3^- . Ο σχηματισμός του CdS δεν φαίνεται να εξαλείφει την απορρόφηση στα 270 cm^{-1} (σχήμα 5.11 c), παρόλο που τα ιόντα καδμίου δεν έχουν τώρα απευθείας αλληλεπίδραση με τις σουλφονικές ομάδες. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν τα νανοσωματίδια CdS είναι ενεργά στην ίδια περιοχή συχνοτήτων του υπέρυθρου. Όντως, η δόνηση του κρυσταλλικού πλέγματος του CdS έχει μετρηθεί στο υπέρυθρο στα 265 cm^{-1} .⁶

5.1.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΑΤΟΥ-ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ

Η παρουσία των νανοσωματιδίων CdS και CdSe σε διαλύματα και φιλμς των κατά συστάδες συμπολυμερών που ερευνήθηκαν σε αυτή την εργασία μελετήθηκε και με φασματοσκοπία UV-Vis. Αντιπροσωπευτικά φάσματα των διαλυμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.12, εικόνες (A) και (B), για κατά συστάδες συμπολυμερή που περικλείουν σωματίδια CdS και CdSe, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι το καθαρό συμπολυμερές δεν παρουσιάζει απορρόφηση σε αυτή την περιοχή, η ανάπτυξη απορρόφησης υπό μορφή ώμου ή καλά διαχωρισμένης κορυφής δηλώνει την παρουσία νανοσωματιδίων CdS ή CdSe.

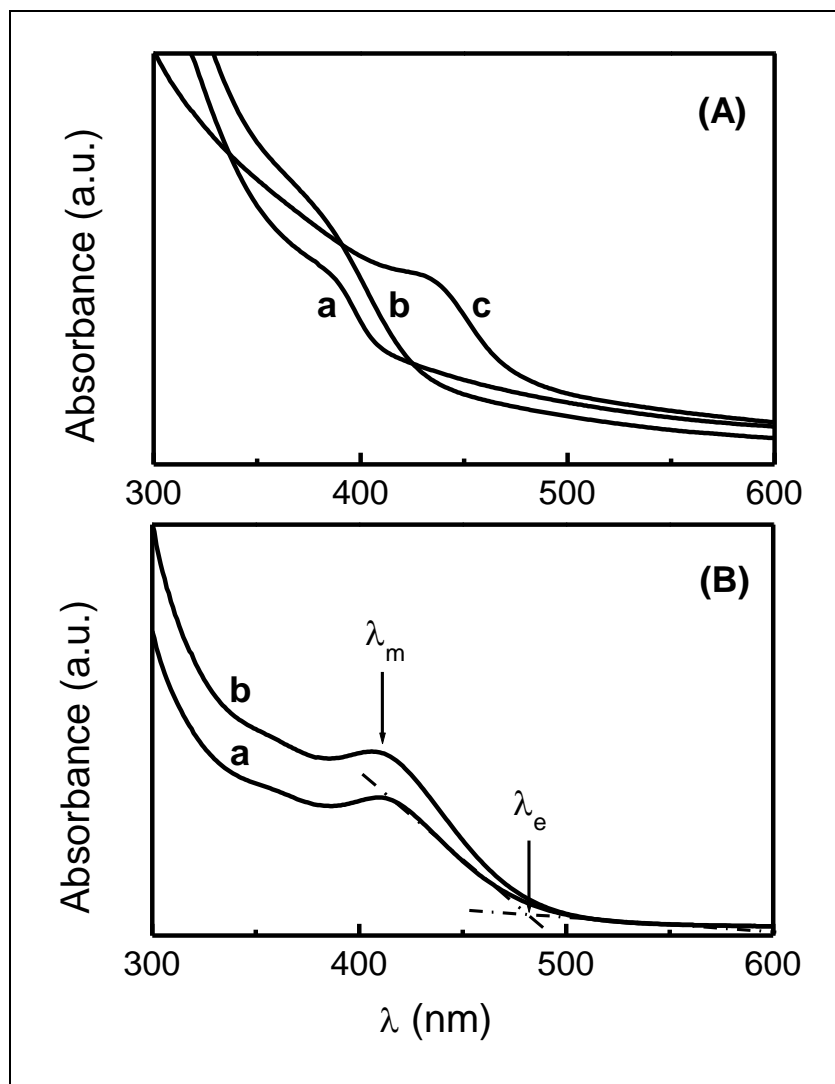
Σημαντική παράμετρος της ανάπτυξης νανοσωματιδίων CdS / CdSe σε μήτρα πολυμερών είναι το μέγεθός τους, το οποίο επηρεάζει άμεσα τις οπτικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού. Η διάμετρος των νανοσωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από τα φάσματα UV-Vis των υβριδικών υλικών που βρίσκονται υπό μορφή διαλύματος ή φιλμ. Στη βιβλιογραφία^{7,8} προτείνονται για τα νανοσωματίδια CdS δύο εμπειρικές εξισώσεις που σχετίζουν τη διάμετρο ($2R$) των σωματιδίων με εξαγόμενα αποτελέσματα από τις φασματοσκοπικές υπογραφές αυτών στο UV-Vis. Οι δύο εξισώσεις βασίζονται στο κατώφλι φασματικής απορρόφησης, λ_e σε nm, και στο μέγιστο της πρώτης κορυφής απορρόφησης εξιτωνίου, λ_m σε nm, που προκύπτουν από τα φάσματα UV-Vis όπως φαίνεται στο σχήμα 5.12 (B). Έτσι, το μέγεθος των νανοσωματιδίων του CdS υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$2R_{CdS} = 0.1 / (0.1338 - 0.0002345\lambda_e) \quad (\text{Εξίσωση 5.1})$$

$$2R_{CdS} = (-6.6521 \times 10^{-8})\lambda_m^3 + (1.9557 \times 10^{-4})\lambda_m^2 - (9.2352 \times 10^{-2})\lambda_m + 13.29 \quad (\text{Εξίσωση 5.2})$$

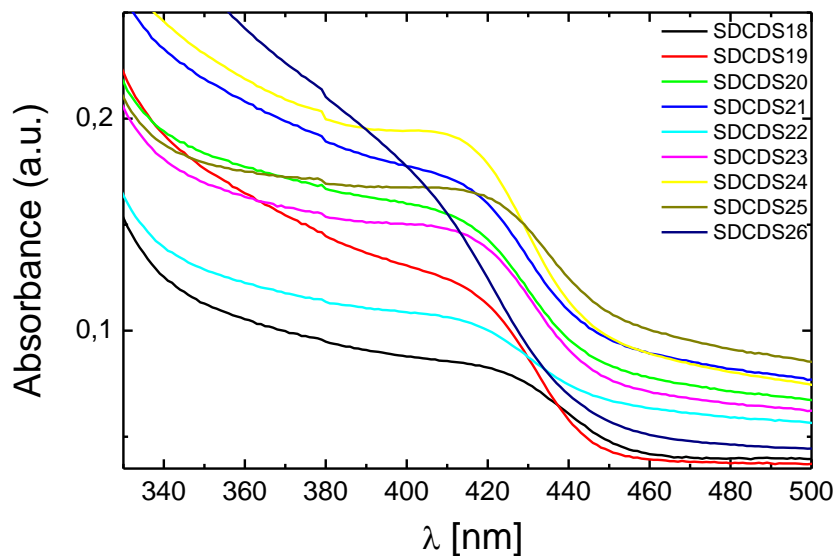
Παρόμοια εξίσωση σχετίζει το μέγεθος των νανοσωματιδίων CdSe με το μέγιστο της πρώτης κορυφής απορρόφησης εξιτωνίου, λ_m σε nm, το οποίο εύκολα εξάγεται από το φάσμα UV-Vis, όπως δίδεται παρακάτω:

$$2R_{CdSe} = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda_m^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda_m^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda_m^2 - 0.4277\lambda_m + 41.57 \quad (\text{Εξίσωση 5.3})$$



Σχήμα 5.12: (A) Φάσματα UV-Vis του υβριδικού SPS-b-PtBS-1/CdS σε διάλυμα με $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:12$ (a), $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:4$ (b), και $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:2$ (c); και (B) Φάσματα UV-Vis του υβριδικού SPS-b-PtBS-1/CdSe σε διάλυμα με $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:6$ (a), και $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:4$ (b)

Προκειμένου να εξεταστεί η σταθερότητα στον χρόνο των σωματιδίων CdS παρασκευάστηκε διάλυμα SPS-b-PtBS-1 με αναλογία $\text{SO}_3:\text{Cd}=1:1$. Μετά το πέρας της αντίδρασης το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση και θέρμανση. Από αυτό λαμβάνονταν δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα και στο σχήμα 5.13 παρουσιάζεται σειρά φασμάτων UV-Vis από δείγματα που καλύπτουν χρόνους γήρανσης έως 46,5 ώρες.



Σχήμα 5.13: Φάσματα UV-Vis του SPS-b-PtBS-1+CdS ($\text{SO}_3:\text{Cd}=1:1$) μετρημένα σε διάφορα χρονικά διαστήματα που καλύπτουν 46 ώρες γήρανσης. Οι χρόνοι που αντιστοιχούν στα φάσματα δίδονται στον πίνακα 5.2.

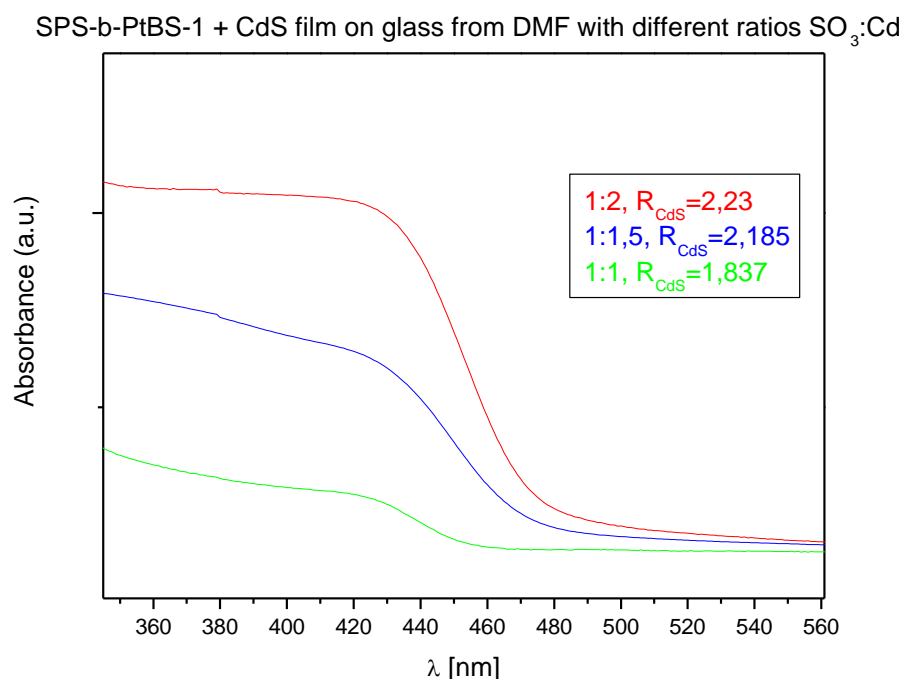
Με χρήση των φασμάτων UV-Vis (σχήμα 5.13) και της εξίσωσης 1 (η εξίσωση 2 δεν χρησιμοποιήθηκε λόγω δυσκολίας προσδιορισμού του λ_m) υπολογίζεται το μέγεθος του CdS και παρουσιάζεται στον πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2 : Μέγεθος CdS στο SPS-b-PtBS-1 ($\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^- = 1:1$) σε συνάρτηση με τον χρόνο γήρανσης.

Όνομασία	Γήρανση (Ωρες)	λ_e (nm)	R_{CdS} (nm)
SPS-b-PtBS-1 + CdS (18)	in DMF, Fresh	454,5	1,837
SPS-b-PtBS-1 + CdS (19)	4:15	447,5	1,732
SPS-b-PtBS-1 + CdS (20)	19	452,3	1,802
SPS-b-PtBS-1 + CdS (21)	20:30	456	1,861
SPS-b-PtBS-1 + CdS (22)	23:45	458	1,894
SPS-b-PtBS-1 + CdS (23)	25:30	453,7	1,824
SPS-b-PtBS-1 + CdS (24)	43:45	453	1,814
SPS-b-PtBS-1 + CdS (25)	46:30	465,3	2,024
SPS-b-PtBS-1 + CdS (26)	in THF, Fresh	444,9	1,695

Όπως παρατηρείται στον πίνακα 5.2 το μέγεθος των νανοσωματιδίων CdS μπορεί να θεωρηθεί σταθερό με το χρόνο. Επίσης, στο THF το CdS σχηματίζει μεγαλύτερα σωματίδια από ότι στο DMF (σχήμα 5.16). Το γεγονός αυτό πρέπει να σχετίζεται με την δομή του συμπολυμερούς στους δύο διαλύτες: στο DMF το πολυμερές είναι μοριακά διαλυμένο, ενώ στο THF σχηματίζονται μικκύλια με πυρήνα το SPS που δρουν ως νανοαντιδραστήρες (nanoreactors).

Παράλληλα, παρασκευάστηκαν δείγματα SPS-b-PtBS-1 με CdS υπό διάφορες αναλογίες $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$. Από τα UV-Vis φάσματά τους (σχήμα 5.12 και 5.14) παρατηρείται ισχυρή εξάρτηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων από την αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$, με αξιοσημείωτη αύξηση του μεγέθους νανοσωματιδίων CdS/CdSe με αύξηση του ποσοστού Cd^{2+} σε σχέση με τις ομάδες $-\text{SO}_3\text{H}$. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αυξημένο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3^-$ στα μικκύλια των κατά συστάδες συμπολυμερών, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε νανοσωματίδια CdS ή CdSe αντιδρώντας με ανιόντα S^{2-} ή Se^{2-} , αντίστοιχα. Αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της διαμέτρου των νανοσωματιδίων, όπως αυτή υπολογίστηκε από τις σχετικές εξισώσεις, σε συνάρτηση με την αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}$ δίνονται στο σχήμα 5.15. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μπορούν να δημιουργηθούν σωματίδια μεγέθους από 1,5nm έως 4,5nm.



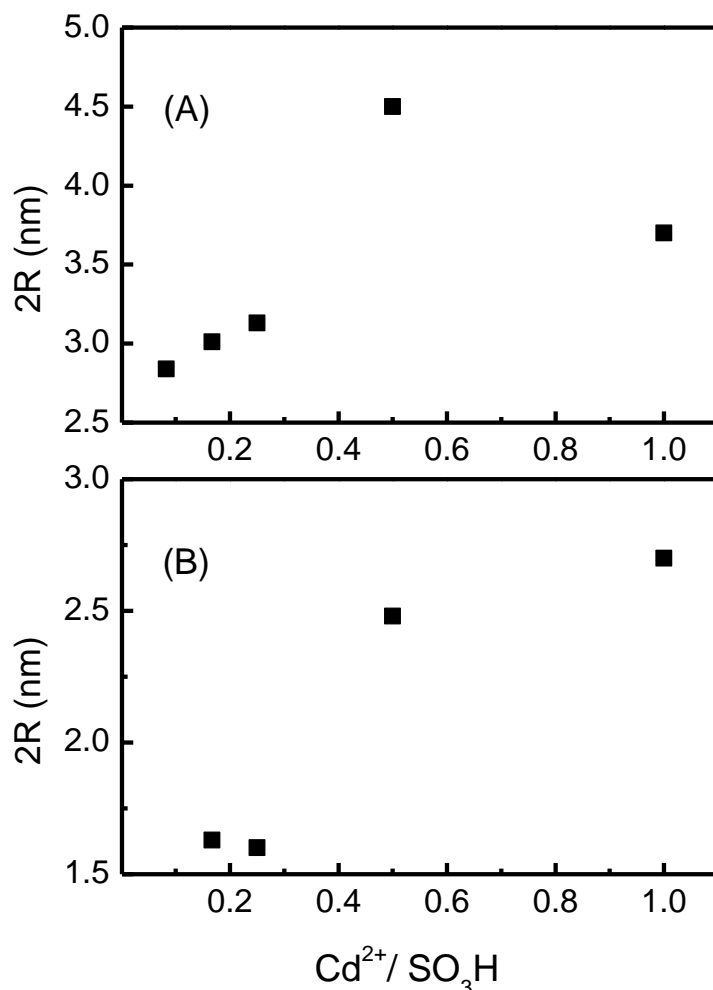
Σχήμα 5.14 : Φάσμα UV-Vis του SPS-b-PtBS-1 + CdS με διαφορετικές αναλογίες $\text{SO}_3^-:\text{Cd}$

Εκτός από το μέγεθος, η διασπορά των μεγεθών των νανοσωματιδίων CdS μπορεί επίσης να υπολογιστεί από τα φάσματα απορρόφησης στο UV-Vis χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$RPI = (\sigma_{2R} / 2R_{CdS}(\lambda_m))^2 + 1 \quad (\text{Εξίσωση 5.4})$$

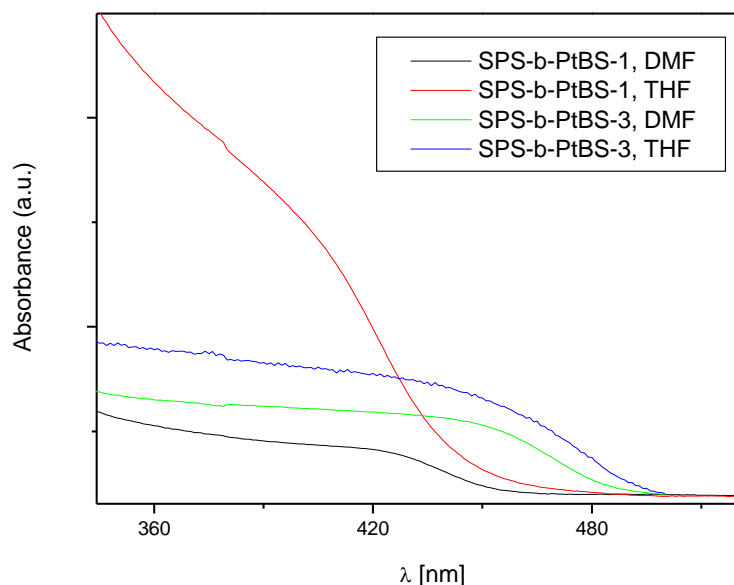
$$D_{1/2} = 2R_{CdS}(\lambda_e) - 2R_{CdS}(\lambda_m) \quad (\text{Εξίσωση 5.5})$$

όπου RPI είναι ο συντελεστής πολυδιασποράς της ακτίνας και σ_{2R} η τυπική απόκλιση, η οποία για διασπορά Gaussian εξάγεται από τον τύπο $\sigma_{2R} = 1/2d_{1/2}^9$. Μετά από υπολογισμούς προκύπτει ότι οι τιμές του RPI βρίσκονται στην περιοχή 1.01-1.04, υποδεικνύοντας στενή κατανομή στο μέγεθος των σωματιδίων CdS.



Σχήμα 5.15: Μέγεθος νανοσωματιδίων CdX στο συμπολυμερές SPS-b-PtBS-1 ως συνάρτηση της αναλογίας Cd²⁺/SO₃H για X=S (A), και για X=Se (B).

Προκειμένου να γίνει σύγκριση των σωματιδίων CdS που σχηματίζονται στο SPS-b-PtBS-1 με αυτά σε άλλο πολυμερές, που έχει συστάδες ίδιας χημικής φύσης αλλά υπό διαφορετικές αναλογίες, χρησιμοποιήθηκε το SPS-b-PtBS-3. Το SPS-b-PtBS-3 έχει μεγαλύτερο ποσοστό σουλφονομένου πολυ(στυρένιου), το οποίο αποτελεί την μήτρα μέσα στην οποία σχηματίζονται κύλινδροι πολυ(τετραβουτυλοστυρένιου). Τα UV-Vis φάσματα του SPS-b-PtBS-3 με CdS σε DMF και THF παρουσιάζονται στο σχήμα 5.16 σε σύγκριση με αυτά του SPS-b-PtBS-1. Το υπολογισμένο μέγεθος των σωματιδίων CdS παρουσιάζεται στον πίνακα 5.3. Μεγαλύτερα σωματίδια CdS σχηματίστηκαν στην μήτρα του SPS-b-PtBS-3, πιθανώς λόγω του μεγαλύτερου ποσοστού και μεγαλύτερου μοριακού βάρους της συστάδας SPS στο συγκεκριμένο συμπολυμερές.

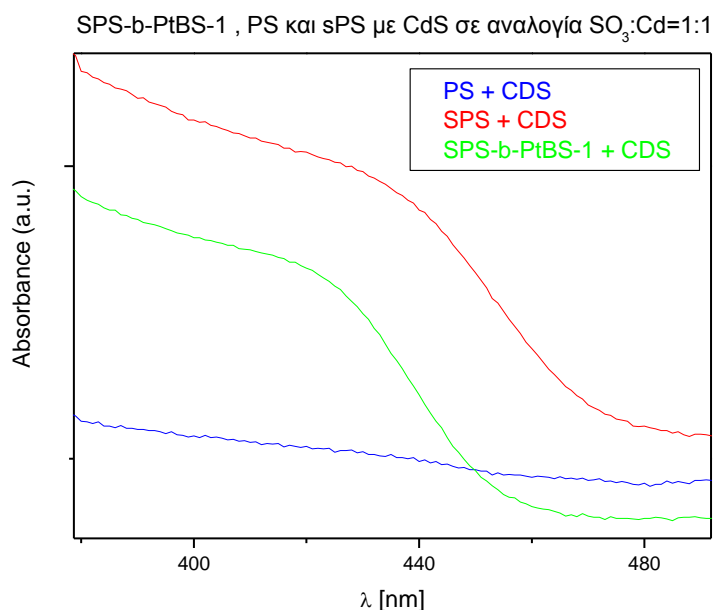


Σχήμα 5.16: UV-Vis του SPS-b-PtBS-1, SPS-b-PtBS-3 + CdS σε DMF και THF

Πίνακας 5.3 : Μέγεθος CdS στο SPS-b-PtBS-1 και SPS-b-PtBS-3 σε DMF και THF

Συμπολυμερές, διαλύτης	Μέγεθος CdS (nm)
SPS-b-PtBS-1, DMF	1,837
SPS-b-PtBS-1, THF	1,695
SPS-b-PtBS-3, DMF	2,582
SPS-b-PtBS-3, THF	2,713

Επίσης, ήταν επιθυμητή η σύγκριση μεταξύ του συμπολυμερους και του πολυστυρενίου, καθώς και του σουλφωνομένου πολυστυρενίου, σχετικά με το σχηματισμό νανοσωματιδίων CdS. Συνεπώς, σωματίδια CdS σχηματίστηκαν με τον προαναφερθέντα τρόπο σε μήτρα PS και SPS. Απο τα UV-Vis φάσματά τους (σχήμα 5.17) και τα αντίστοιχα μεγέθη του CdS (πίνακα 5.4) παρατηρείται ότι στο ομοπολυμερές πολυστυρενίου δεν σχηματίζονται νανοσωματίδια CdS διότι δεν υπάρχει χημική συγγένεια μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του Cd^{2+} . Το αποτέλεσμα αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι παρατηρούμενες απορροφήσεις (χαρακτηριστικοί ωμοί ή καλά καθορισμένες κορυφές) επιβεβαιώνουν την παρουσία νανοσωματιδίων CdS. Έτσι, στο σουλφωνομένο πολυστυρένιο σχηματίζονται νανοσωματίδια CdS και μάλιστα το μέγεθός τους είναι μεγαλύτερο από αυτό στο σουλφωνομένο συμπολυμερές. Αυτό συμβαίνει διότι στο συμπολυμερές υπάρχει χωρικός περιορισμός λόγω της ύπαρξης νανοδομής.



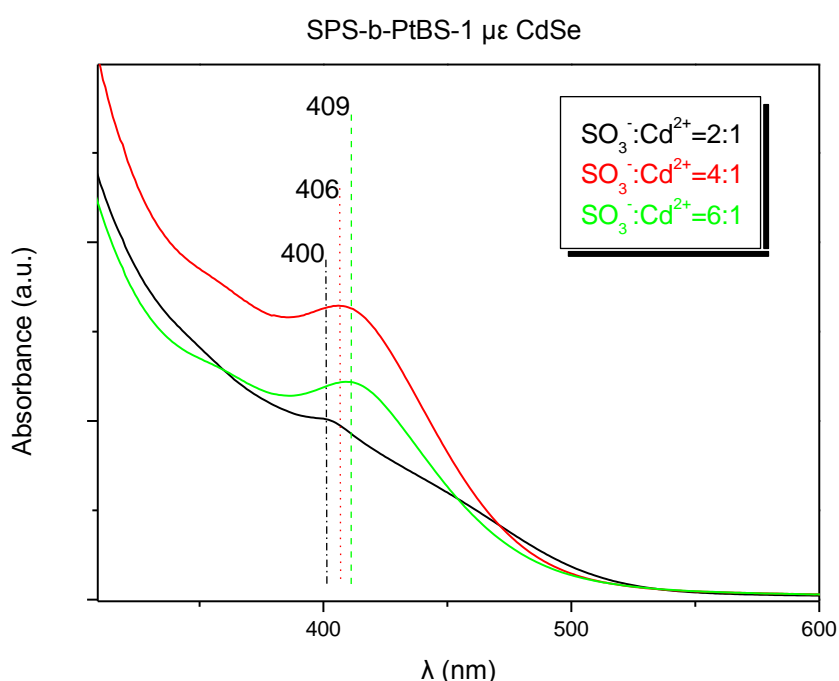
Σχήμα 5.17 : UV-Vis του SPS-b-PtBS-1, SPS και PS σε DMF ($SO_3: Cd=1:1$)

Πίνακας 5.4 : Μέγεθος CdS στο SPS-b-PtBS-1, sPS και PS ($SO_3: Cd=1:1$)

Μήτρα συμπολυμερούς	Μέγεθος CdS (nm)
SPS-b-PtBS-1	1,837
PS	-
SPS	2,185

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι θέσεις της εξιτονικής κορυφής (πχ. $\lambda_m=420\text{nm}$) που έχουν μετρηθεί σε αυτή τη διατριβή, στο φάσμα της υπεριώδους-ορατής περιοχής απορρόφησης, είναι εντός των αναφερόμενων τιμών της βιβλιογραφίας για νανοσωματίδια CdS σε διάφορες μήτρες υλικών^{8,10-13}.

Ανάλογες μελέτες ακολούθησαν και για τα νανοσωματίδια CdSe. Σε τρία δείγματα SPS-b-PtBS-1 /CdSe με αναλογίες $\text{SO}_3\text{H} : \text{Cd} = 2:1, 4:1$ και $6:1$ έγινε μελέτη των ιδιοτήτων τους με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) (σχήμα 5.18). Στα φάσματα που λήφθηκαν εμφανίζονται οι αναμενόμενες κορυφές απορρόφησης για νανοσωματίδια CdSe, πράγμα που συνηγορεί στην επιτυχία της σύνθεσης.



Σχήμα 5.18 : UV-Vis του SPS-b-PtBS-1 / CdSe σε DMF με $\text{SO}_3:\text{Cd}=2:1, 4:1$ και $6:1$

Το μέγεθος σωματιδίων CdSe (πίνακας 5.5) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την θέση της πρώτης εξιτονικής κορυφής απορρόφησης και την εξίσωση 3.

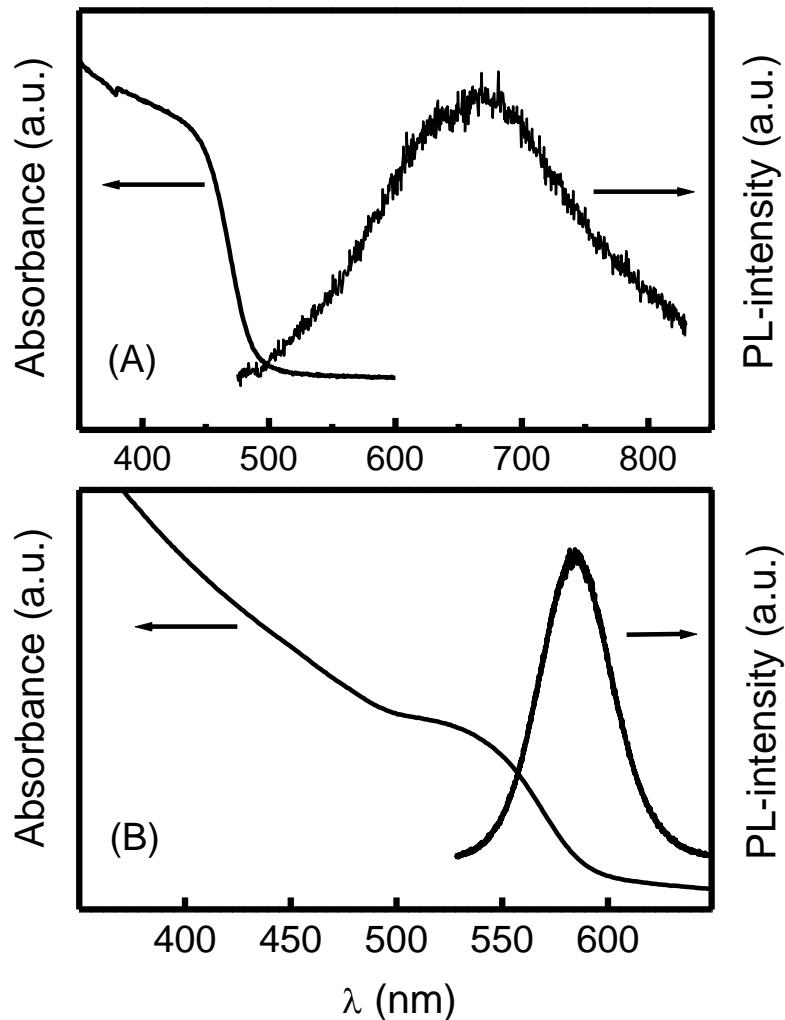
Πίνακας 5.5 : Μέγεθος CdSe στο SPS-b-PtBS-1 ανάλογα με το ποσοστό $\text{SO}_3^-:\text{Cd}^{2+}$

$\text{SO}_3^-:\text{Cd}^{2+}$	Μέγεθος (nm)
2:1	1,55
4:1	1,61
6:1	1,63

Παρατηρείται ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων CdSe παραμένει σχεδόν σταθερό ανεξάρτητα από την αναλογία $\text{SO}_3:\text{Cd}^{2+}$. Το γεγονός αυτό μπορεί να σχετίζεται με την θερμοδυναμική που αφορά την αντίδραση σχηματισμού του CdSe. Συνεπώς, το ποσοστό της κάθε συστάδας στο συμπολυμερές, η φύση της κάθε συστάδας και το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς δεν φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στο μέγεθος των νανοσωματιδίων CdSe.

Είναι ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι για την ίδια αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}$ το μέγεθος των νανοσωματιδίων του CdS είναι μεγαλύτερο από αυτό των νανοσωματιδίων CdSe. Αυτό το αποτέλεσμα πιθανώς να οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο που τα ανιόντα S^{2-} και Se^{2-} εισάγονται στο διάλυμα του συμπολυμερούς. Στην πρώτη περίπτωση, τα ιόντα S^{2-} προέρχονται από την θερμική αποσύνθεση του θειοακεταμιδίου, μια διαδικασία που δίνει αρκετό χρόνο στα σωματίδια CdS να μεγαλώσουν σε μέγεθος. Στην περίπτωση του CdSe, χρησιμοποιήθηκε αέριο υδροσελήνιο δημιουργώντας διαφορετικές δυνατότητες αντίδρασης. Αυτή η διαπίστωση ανοίγει τον δρόμο για επιπλέον τρόπους ελέγχου του μεγέθους των νανοσωματιδίων.

Η θερμική κατεργασία που υφίστανται κατά την παρασκευή τους τα δείγματα με CdS μπορεί να οδηγούν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων CdS, π.χ. λόγω δημιουργίας ελαττωμάτων στη δομή τους. Η κατάσταση των νανοσωματιδίων CdS και CdSe απεικονίζεται και στα αντίστοιχα φάσματα φθορισμού (PL). Παραδείγματα τέτοιων φασμάτων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.19 (μέρος A και B), σε σύγκριση με τα αντίστοιχα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν σε μήτρα SPS-b-PTBS-3 και SPS-b-PTBS-1 υπό την ίδια αναλογία $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$. Το PL φάσμα του CdS εμφανίζει μια φαρδιά ταινία λόγω ελεύθερων εξιτονίων, όπου η έλλειψη καλά καθορισμένης εξιτονικής κορυφής μπορεί να οφείλεται στην θερμική κατεργασία που υπέστη κατά την δημιουργία του^{11a,19}. Τα νανοσωματίδια CdSe παρασκευάστηκαν χωρίς θερμική κατεργασία και το αντίστοιχο PL φάσμα παρουσιάζει μια καλά καθορισμένη ταινία. Ωστόσο, θερμική κατεργασία των νανοσωματιδίων CdSe οδηγεί σε φαρδιές ταινίες στο PL φάσμα και στη μετατόπισή τους προς μεγαλύτερα μήκη κύματος, όπως παρατηρήθηκε και στα υβριδικά συμπολυμερή με νανοσωματίδια CdS. Οι φασματικές διακυμάνσεις των μετρήσεων PL είναι σε συμφωνία με προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές στα νανοσωματίδια καδμίου παρόμοιου μεγέθους, παρότι έχουν παρασκευαστεί με διαφορετικές μεθόδους και με απουσία του συμπολυμερούς^{11a}.

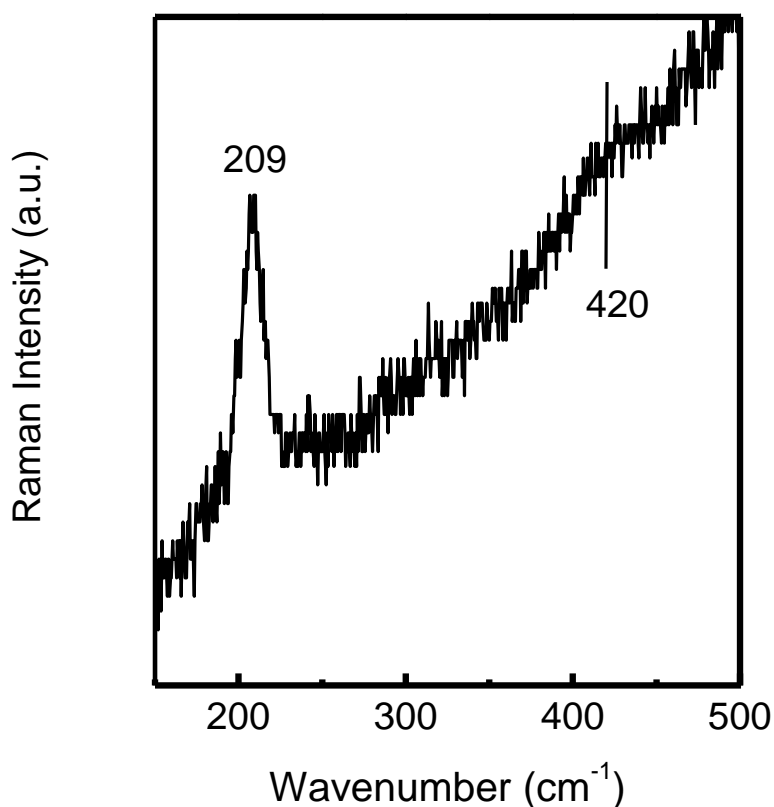


Σχήμα 5.19: UV-Vis και PL φάσματα των υβριδικών: (A) SPS-b-PtBS-3/CdS, $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$, PL διέγερση σε $\lambda_{\text{ex}}=450$ nm, και (B) SPS-b-PtBS-1/CdSe, $\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$, PL διέγερση σε $\lambda_{\text{ex}}=530$ nm.

5.1.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN

Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ως συμπληρωματική μέθοδος για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων CdSe τα οποία και παρουσιάζουν καλύτερα δομικά και οπτικά χαρακτηριστικά. Στο σχήμα 5.20 παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικό φάσμα Raman του υβριδικού υλικού SPS-b-PtBS-1/CdSe ($\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$) που μετρήθηκε με διέγερση στα 514.5 nm (50 mW). Παρατηρείται μια καλά καθορισμένη ταινία δόνησης στα 209 cm^{-1} , παρά το μεγάλο υπόβαθρο φθορισμού που παρουσιάζει το φάσμα λόγω ανάπτυξης της ταινίας PL περί τα 580 nm (σχήμα 5.19 β). Η πρώτη δονητική ταινία (1LO) του πλέγματος κρυσταλλικού

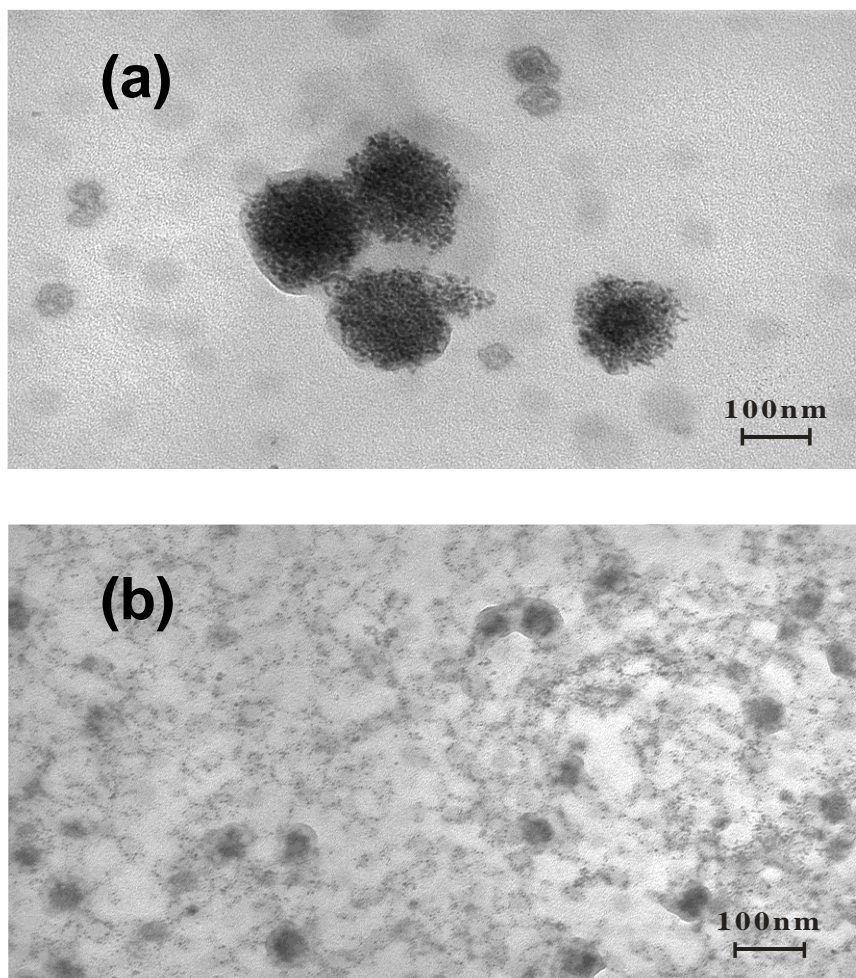
CdSe είναι στα 210 cm^{-1} ,^{8, 12α} υποδεικνύοντας ότι η ταινία στα 209 cm^{-1} του σχήματος 5.20 σχετίζεται με την δόνηση νανოსωματιδίων CdSe. Η ασθενής και όχι καλά καθορισμένη ταινία Raman στα 420 cm^{-1} πρέπει να είναι η πρώτη υπέρτονος της ταινίας στα 210 cm^{-1} (2LO), και αυτό ισχυροποιεί τον ισχυρισμό για τον σχηματισμό του CdSe στην μήτρα του κατά συστάδες συμπολυμερούς. Οι μετρήσεις φασμάτων Raman υβριδικών που περιέχουν νανოსωματίδια CdSe διαφορετικού μεγέθους δεν έδειξαν κάποια ανιχνεύσιμη μετατόπιση στην συχνότητα, όσον αφορά τουλάχιστον το εύρος των μεγεθών που μετρήθηκαν σε αυτή την εργασία.



Σχήμα 5.20 : Φάσμα Raman του υβριδικού SPS-b-PtBS-1/CdSe ($\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:1$, διέγερση στα 514.5 nm με 50 mW).

5.1.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ (TEM)

Συμπληρωματικά αποτελέσματα για το μέγεθος των σωματιδίων μπορούν να ληφθούν από εικόνες TEM των υβριδικών υλικών. Αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM παρουσιάζονται στο σχήμα 5.21 για υβριδικά κατά συστάδες συμπολυμερή με CdS και CdSe.



Σχήμα 5.21: Εικόνες TEM των υβριδικών υλικών SPS-b-PtBS-1/CdX ($\text{Cd}^{2+}/\text{SO}_3\text{H}=1:2$) για X=S (a) and X=Se (b).

Όπως παρατηρείται στις παραπάνω εικόνες το μέγεθος των σωματιδίων CdS/CdSe ποικίλει από 3 έως 6 nm, το οποίο είναι στα όρια του μεγέθους που υπολογίστηκε από φάσματα UV-Vis. Επίσης, τα νανοσωματίδια CdS φαίνεται να σχηματίζονται πιο εύκολα από αυτά του CdSe και αυτός είναι πιθανόν ο λόγος που το μέγεθος των νανοσωματιδίων CdSe είναι πιο μικρό από αυτό του CdS. Παράλληλα, τα νανοσωματίδια CdS σχηματίζουν συσσωματώματα σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτά του CdSe. Σε περιπτώσεις όπου νανοσωματίδια CdS απομονώνονται φαίνεται να έχουν σφαιρικό σχήμα και σχετικά στενή κατανομή του μεγέθους τους, το οποίο είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis. Η θέση και το μέγεθος των συσσωματωμάτων των νανοσωματιδίων υποδηλώνει τον σχηματισμό τους μέσα σε μικκύλια του κατά συστάδες συμπολυμερούς, των οποίων η διάμετρος είναι της τάξης των 100nm στην περίπτωση του υβριδικού SPS-b-PtBS-1/CdS (σχήμα 5.21.a). Αυτή η καλούμενη

μορφολογία ‘βατόμουρου’ (‘raspberry’ morphology)⁷ έχει παρατηρηθεί και σε άλλους σχηματισμούς νανοσωματιδίων μετάλλων και ημιαγωγών που σχετίζονται με κατά συστάδες συμπολυμερή^{17,18}. Η μορφολογία αυτή οφείλεται συχνά στην ύπαρξη κοντινών περιοχών που δρουν ως πυρήνες για την ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Είναι πιθανόν οι περιοχές αυτές να προέρχονται από συμπλέγματα που σχηματίζονται κατά το πρώτο στάδιο της παρασκευής των νανοσωματιδίων.

5.1.7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Νανοσωματίδια CdS και CdSe παρασκευάστηκαν σε μήτρα των κατά συστάδες συμπολυμερών SPS-b-PTBS και PS-b-PSI. Με την βοήθεια διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή πιστοποιήθηκε η επιτυχής σύμπλεξη των νανοσωματιδίων με την ενεργό ομάδα του κάθε πολυμερούς και μετρήθηκε με ακρίβεια το μέγεθός τους. Παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας το κλάσμα ενεργούς ομάδας του πολυμερούς προς τα ιόντα καδμίου αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ γενικά μεγαλύτερα νανοσωματίδια σχηματίζονται στο συμπολυμερές με τη μεγαλύτερη ενεργό συστάδα. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις το μέγεθος των σωματιδίων CdSe βρέθηκε μικρότερο από αυτό των σωματιδίων CdS σε ίδιους λόγους ενεργούς ομάδας προς ιόντα καδμίου. Η συνολική φυσικοχημική έρευνα έδειξε ότι μπορούν να παρασκευαστούν υβριδικά υλικά με ελεγχόμενη δομή και οπτικές ιδιότητες που προέρχονται από συμπολυμερή κατά συστάδες και νανοσωματίδια ημιαγωγών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Versanyi, G. *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*, Academic Press, New York and London, 1969.
2. Mross, W.D.; Zundel, G. *Spectrochim. Acta* 1970, 26A, 113.
3. Miller, F.A.; Fateley, W.G.; Witkowski, R.E. *Spectrochim. Acta* 1967, 23A, 891; Mross, W.D.; Zundel, G. *Spectrochim. Acta* 1970, 26A, 1109.
4. Mattera, V.D.; Risen, W.M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1984, 22, 67.
5. Kamitsos, E.I.; Chryssikos, G.D.; Karakassides, M.A. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 1067; Kamitsos, E.I. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1604.
6. Handi, A. *Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared*, Pergamon Press, London, 1967.

7. Moffitt, M.; Vali, H.; Eisenberg, A. *Chem. Mater.* 1998, 10, 1021.
8. Yu W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. *Chem. Mater.* 2003, 15, 2854.
9. Moffitt, M.; McMahon, L.; Pessel, V.; Eisenberg, A. *Chem. Mater.* 1995, 7, 1185.
10. Moffitt M., Vali H., & Eisenberg A., *Chem. Mater.* 1998, 10, 1021.
11. a) Papavasiliou G.C., *Prog. Sol. St. Chem.* 1997, 25, 125; b) Papavasiliou G.C., *J. Sol. St. Chem.* 1981, 40, 330.
12. a) Ptatschek V., Schreder B., Herz K., Hilbert U., Ossau W., Schottner G., Rahauer O., Bischof T., Lermann G., Materny A., Kiefer W., Bacher G., Forchel A., Su D., Giersig M., Muller G., & Spanhel L., *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 8898; b) Gindele F., Westphaling R., Woggon U., Spanhel L. & Platschek V., *Appl. Phys. Lett.* 1997, 10, 2181.
13. a) Nemeč P., Nemeč I., Nahalkova P., Nemcova Y., Tvojanek F., & Maly P., *Thin Sol. Films* 2002, 403-404, 9; b) Xu G. Q., Liu B., Xu S. J., Chew C. H., Chua S. J., & Gana L M., *J. Phys Chem. Sol.* 2000, 61, 829.
14. Wang C. W., Moffitt M. G., *Langmuir* 2004, 20, 11784.
15. Duxin N., Liu F., Vali H., Eisenberg A., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10063.
16. Mattera, V. D., Risen, W. M., *J. Polym. Phys. Ed.* 1984, 22, 67.
17. Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M., *M. Adv. Mater.* 1995, 7, 1000.
18. a) Bronstein, L. M.; Sidorov, S. N.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Colfen, H.; Antonietti, M. *Langmuir* 1999, 15, 6256. b) Chernyshov, D. M.; Bronstein, L. M.; Borner, H.; Berton, B.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* 2000, 12, 114. c) Zhao, H. Douglas, E. P.; Harrison, B. S.; Schanze, K. S. *Langmuir* 2001, 17, 8428. d) Qi, L.; Colfen, H.; Antonietti, M. *Nano Letters* 2001, 2, 61.
19. Du H., G. Q. Xu, Chin W.S., Huang L., Ji W., *Chem. Mater.* 2002, 14, 4473.

5.2 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΧΛΩΡΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

5.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό με την τεχνική του υψηλού κενού. Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες για τον εγκλεισμό υπερχλωρικών αλάτων είναι το πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PS-b-PEO) σε δύο διαφορετικές αναλογίες συστάδων (PS-b-PEO-2 και PS-b-PEO-3) και το πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PI-b-PEO) σε τρεις διαφορετικές αναλογίες συστάδων (PI-b-PEO-1, PI-b-PEO-4 και PI-b-PEO-5). Τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών αυτών καθώς και η πιθανή τους μορφολογία σε στερεά κατάσταση παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6.

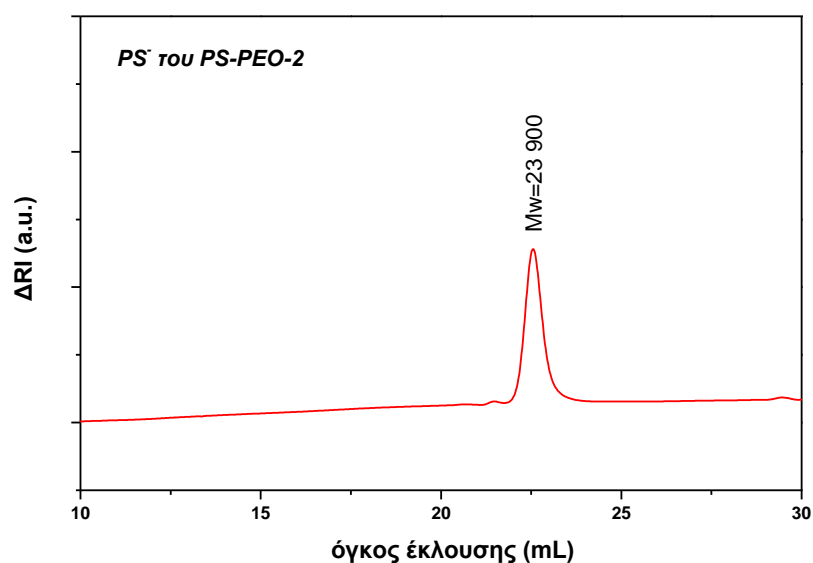
Πίνακας 5.6: Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών που παρασκευάστηκαν.

(Τα δεδομένα υπολογίστηκαν από: ^α SEC και NMR, ^β SEC και ^γ NMR)

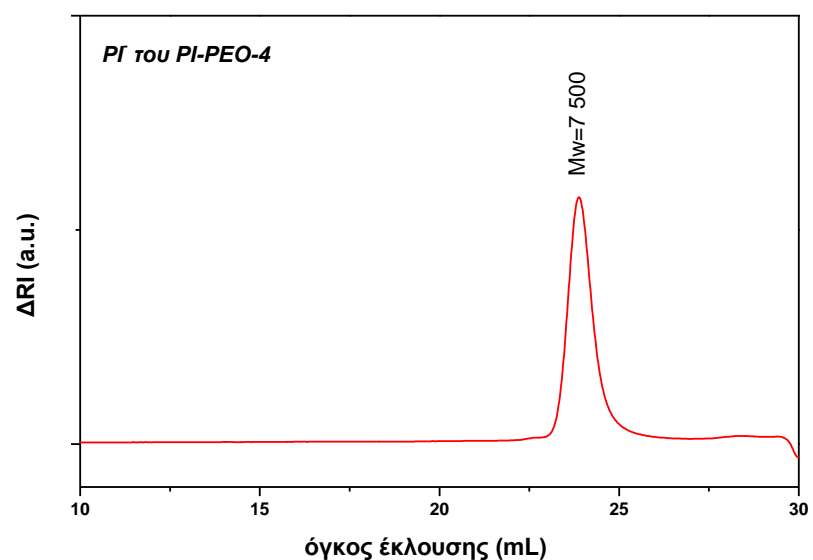
Πολυμερές	$M_w^{\alpha} \times 10^{-4}$	M_w/M_n^{β}	Σύσταση ^γ (%κ.β.)	Μορφολογία στη στερεά κατάσταση
PS-b-PEO-2	31 900	1.01	74.8% PS	Κύλινδροι PEO
PS-b-PEO-3	20 140	1.02	47.9%PS	Φύλλα
PI-b-PEO-1	22 800	1.05	63.0% PI	Φύλλα
PI-b-PEO-4	16 400	1.08	45.8%PI	Φύλλα
PI-b-PEO-5	29 900	1.03	70.2%PI	Κύλινδροι PEO

Η χρήση των δύο κατηγοριών συμπολυμερών (PS-b-PEO και PI-b-PEO) αποσκοπεί στη συγκριτική μελέτη της επίδρασης της συστάδας που δεν συμπλέκεται με τα υπερχλωρικά άλατα, δηλαδή της συστάδας στυρενίου και ισοπρενίου. Το πολυστυρένιο και το πολυισοπρένιο διαφέρουν ως προς το σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους ($T_{g, \text{πολυστυρενίου}} = 100^{\circ}\text{C}$ και $T_{g, \text{πολυισοπρενίου}} = -67^{\circ}\text{C}$) και γι' αυτό ο έλεγχος της συμπεριφοράς των δύο συμπολυμερών είναι αναγκαίος και ενδιαφέρων. Επίσης, η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα που εμφανίζουν οι δύο συστάδες του PI-b-PEO είναι μεγαλύτερη από αυτή που έχει το πολυστυρένιο με το πολυαιθυλενοξειδίο, με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο πληροφοριακή η μελέτη τους με SAXS και WAXS.

Οι δύο αυτές κατηγορίες πολυμερών παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις προαναφερθείσες στο κεφάλαιο 3 διαδικασίες, χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες ποσότητες των αντιδραστηρίων προκειμένου να επιτευχθούν οι απαιτούμενες αναλογίες. Κατά το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού απομονώθηκε δείγμα ζωντανού ομοπολυμερούς, πολυστυρενίου ή πολυισοπρενίου αντίστοιχα, και μελετήθηκε με SEC για τον έλεγχο του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών (σχήματα 5.22 και 5.23).



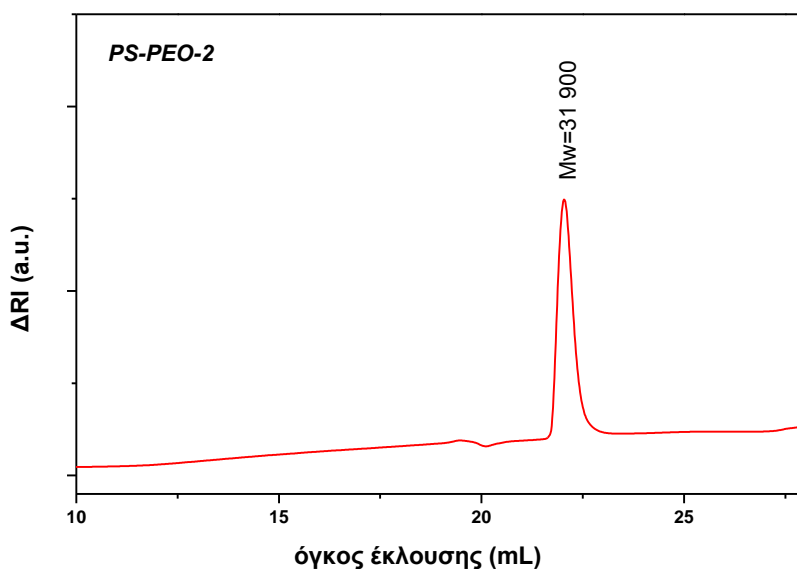
Σχήμα 5.22: Χρωματογράφημα SEC του ζωντανού πολυστυρενίου.



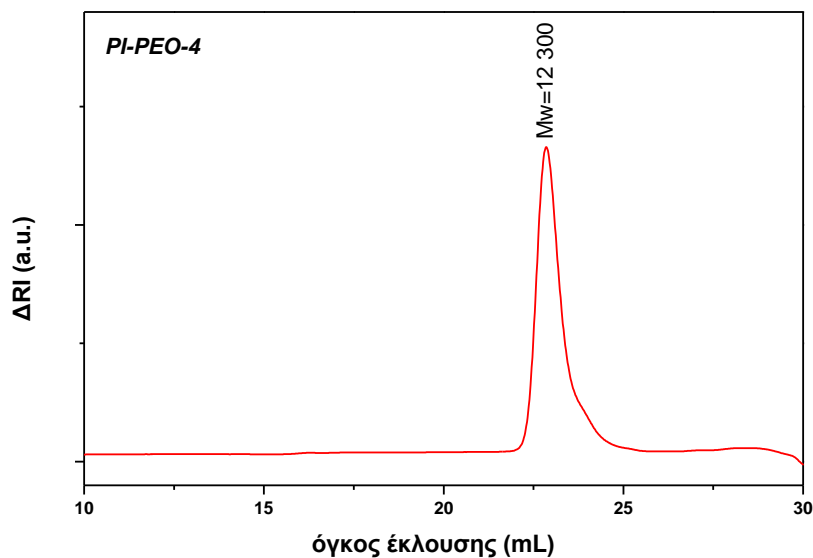
Σχήμα 5.23: Χρωματογράφημα SEC του ζωντανού πολυ(ισοπρενίου).

Η καμπύλη βαθμονόμησης στη SEC έγινε με βάση πρότυπα πολυμερή στυρενίου. Για οποιοδήποτε άλλο πολυμερές το μοριακό του βάρος που λαμβάνεται από το SEC διαιρείται με ένα συντελεστή διόρθωσης (υπολογίστηκε με χρήση προτύπων ομοπολυμερών) ώστε να υπολογιστεί το πραγματικό μοριακό βάρος. Με βάση τη βιβλιογραφία, ο συντελεστής αυτός για το πολυισοπρένιο είναι 1.6 και για το πολυαιθυλενοξειδίο είναι 2. Τα μοριακά βάρη που αναγράφονται στα σχήματα των χρωματογραφήματων SEC είναι τα πραγματικά μοριακά βάρη.

Παρατηρείται ότι η κορυφή στα χρωματογραφήματα των σχημάτων 5.22 και 5.23 είναι πολύ στενή και συνεπώς η κατανομή μοριακών βαρών και στα δύο ομοπολυμερή είναι μικρή. Επομένως, μπορεί να συνεχιστεί ο πολυμερισμός για την παρασκευή των τελικών συμπολυμερών. Μετά το πέρας του πολυμερισμού μελετώνται τα τελικά συμπολυμερή με SEC για την εύρεση του συνολικού μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών. Ενδεικτικά, στα σχήματα 5.24 και 5.25 παρουσιάζουν τα χρωματογραφήματα των συμπολυμερών PS-b-PEO-2 και PI-b-PEO-4, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το μοριακό βάρος των συμπολυμερών είναι το αναμενόμενο από τη στοιχειομετρία (αναλογία μονομερούς/απαρχητή) και η κατανομή μοριακών βαρών είναι στενή.

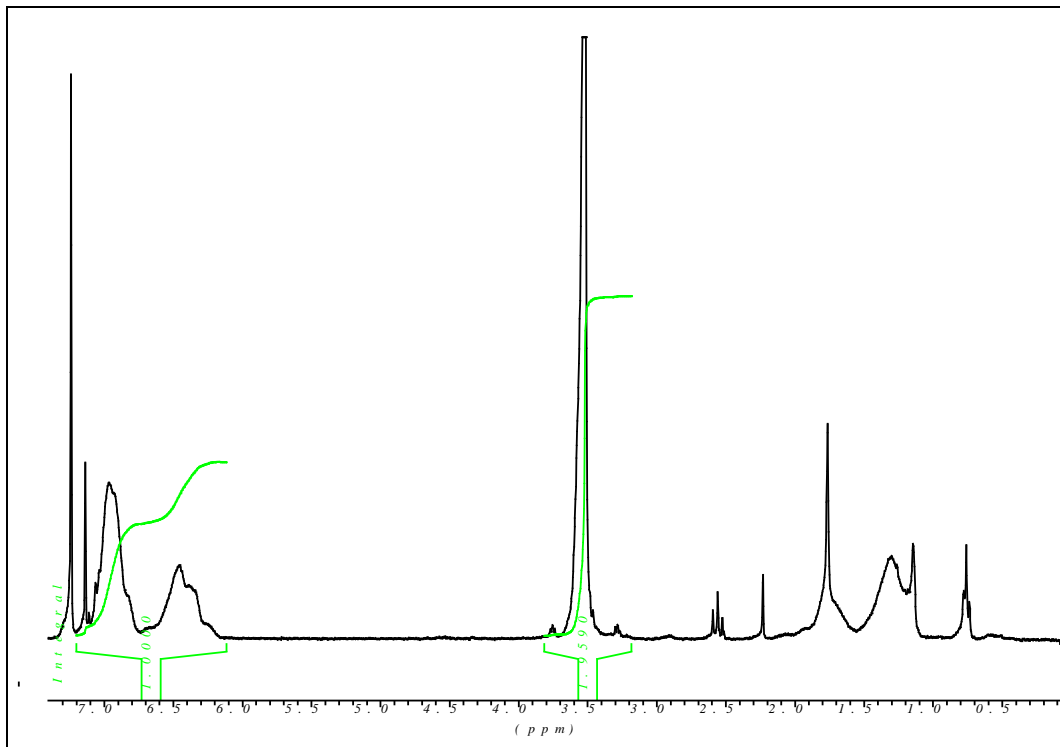


Σχήμα 5.24: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου), PS-b-PEO-2

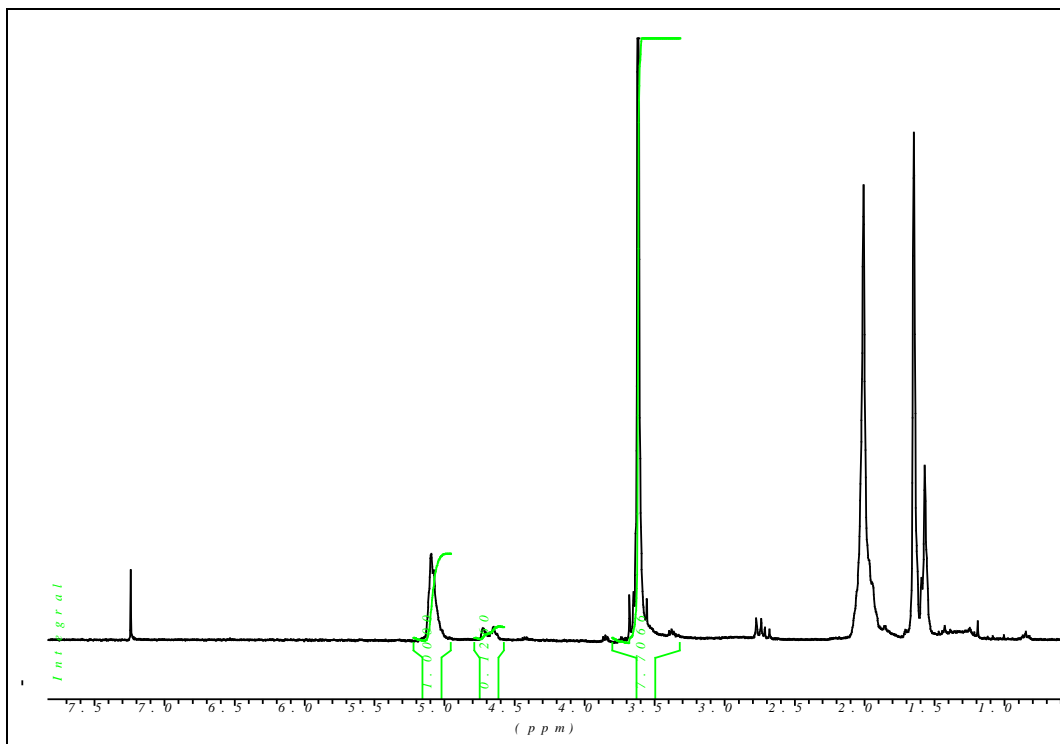


Σχήμα 5.25: Χρωματογράφημα SEC του πολυ(ισοπρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου), PI-b-PEO-4

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των ποσοστών της κάθε στοιβάδας στα συμπολυμερή, προσδιορίστηκε στη συνέχεια η σύστασή τους με την μέθοδο $^1\text{H-NMR}$. Από τις χαρακτηριστικές κορυφές που δίνει στο $\text{NMR}^{1,2}$ η κάθε ένωση υπολογίζεται και το ποσοστό της στο πολυμερές. Ενδεικτικά φάσματα NMR δύο συμπολυμερών που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στα σχήματα 5.26 και 5.27. Με ολοκλήρωση των χαρακτηριστικών κορυφών υπολογίστηκε η αναλογία των δύο συστάδων για κάθε πολυμερές και τα συνολικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6.



Σχήμα 5.26 : Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου), PS-b-PEO-3



Σχήμα 5.27: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του πολυ(ισοπρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου), PI-b-PEO-4

Τα συμπολυμερή μετά τον χαρακτηρισμό τους φυλάσσονται σε ψυγείο στους ~4°C μέχρις ότου χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή υβριδικών υλικών.

Τα υπερχλωρικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτά του λιθίου (LiClO_4), νατρίου (NaClO_4), καλίου (KClO_4) και ρουβιδίου (RbClO_4). Τα μεταλλο-κατιόντα των αλάτων ανήκουν στην ίδια ομάδα (IA) του Περιοδικού Πίνακα και συνεπώς η μόνη διαφορά τους έγκειται στο διαφορετικό τους μέγεθος. Τα υπερχλωρικά αυτά άλατα θα αποτελέσουν το ενεργό συστατικό το οποίο αναμένεται να συνεισφέρει στην ιοντική αγωγιμότητα των υβριδικών υλικών, με φορείς φορτίου κυρίως τα πιο ευκίνητα αλκαλικά κατιόντα λόγω μικρότερου μεγέθους από το υπερχλωρικό ανιόν. Τα υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν με μεθόδους υγρής χημείας, που περιλαμβάνουν συνδιάλυση ανόργανων και οργανικών συστατικών σε κοινό διαλύτη (THF) και τελική απομάκρυνσή του. Αναλυτικά, σε διάλυμα των συμπολυμερών σε THF (5% κ.β.) προστέθηκε ποσότητα διαλύματος των υπερχλωρικών αλάτων Li^+ , Na^+ , K^+ και Rb^+ ώστε να σχηματιστεί η επιθυμητή αναλογία $\text{EO}^-:\text{X}^+$, όπου X το κατιόν.

Στον πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν σε διάφορες αναλογίες $\text{EO}^-:\text{X}^+$. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή υβριδικών υλικών το ομοπολυμερές πολυ(αιθυλενοξειδίο), με μοριακό βάρος κ.β. 22,000 και συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών $I=1.05$. Με αυτό συμπλέχθηκε LiClO_4 σε αναλογίες $\text{EO}^-:\text{X}^+ = 2:1$ και $1:1$. Με βάση την πολικότητα των πολυμερικών συστάδων αναμένεται αλληλεπίδραση των αλάτων με την πολική συστάδα, δηλ. το PEO.

Πίνακας 5.7 : Υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν

	$\text{EO}^-:\text{X}^+$				
	<i>PS-b-PEO-2</i>	<i>PS-b-PEO-3</i>	<i>PI-b-PEO-1</i>	<i>PI-b-PEO-4</i>	<i>PI-b-PEO-5</i>
<i>LiClO₄</i>	12, 8, 4, 2, 1	12, 8, 4, 2, 1	8, 2, 1	8, 2, 1	8, 2, 1
<i>NaClO₄</i>	12, 8, 4, 2, 1	12, 8, 4, 2, 1			
<i>KClO₄</i>		12, 8, 4, 2, 1			
<i>RbClO₄</i>		12, 8, 4, 2, 1			

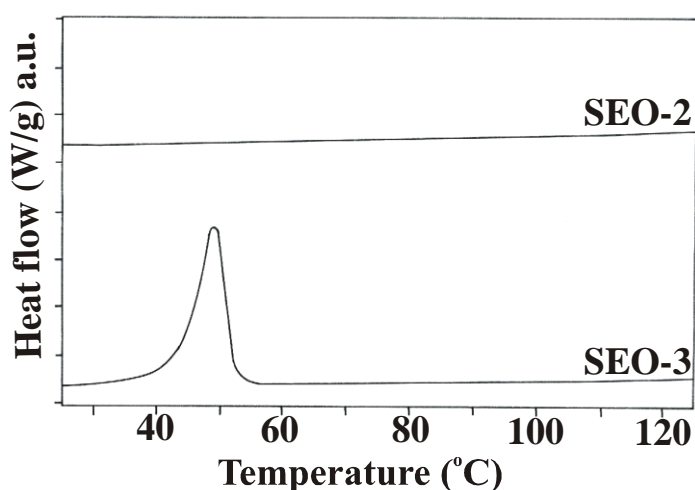
5.2.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στα παρακάτω σχήματα (σχ. 5.28-5.33) παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα από μετρήσεις DSC με θερμοκρασιακή περιοχή σάρωσης από -10 έως 150°C στα

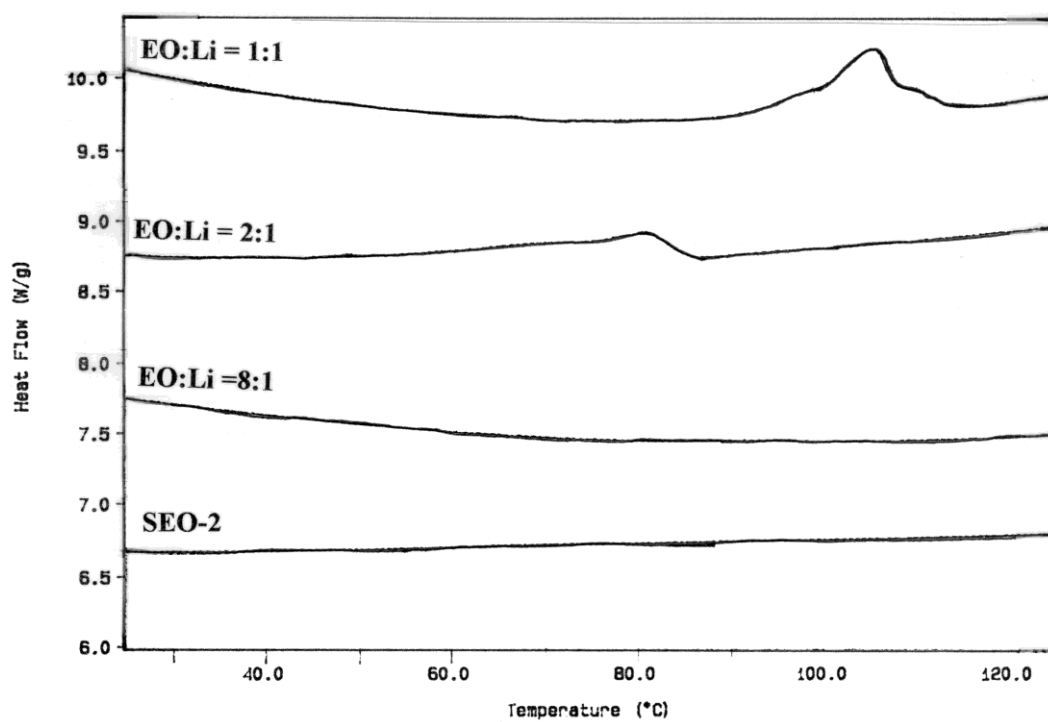
συστήματα που μελετήθηκαν. Οι θερμοκρασίες τήξης των διαφόρων συστατικών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.8. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης είναι πολύ μικρές, π.χ. για το PEO είναι -40°C , για να φανούν στο συγκεκριμένο DSC και συνεπώς δεν μπορούν να εξαχθούν πιθανά χρήσιμα συμπεράσματα. Η ασυμμετρία της κορυφής τήξης που υπάρχει σε ορισμένα φάσματα οφείλεται σε διαφορετικά μεγέθη κρυστάλλων που υπάρχουν στο υβριδικό υλικό, με τους μεγαλύτερους κρυστάλλους να τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και να συμβάλουν στον σχηματισμό 'ουράς' στις κορυφές των φασμάτων. Το εμβαδόν κάτω από κάθε καμπύλη τήξης προκύπτει με ολοκλήρωσή της και ισοδυναμεί με την μεταβολή της ενθαλπίας. Η κρυσταλλικότητα κάθε υβριδικού υλικού βρίσκεται λαμβάνοντας υπόψη την ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού PEO, η οποία είναι 200J/g^3 . Σημειώνεται, ότι η κρυσταλλικότητα των υβριδικών υλικών μπορεί να υπολογιστεί μόνο εάν θεωρηθεί ότι οφείλεται αποκλειστικά στην κρυσταλλικότητα του PEO που περιέχει. Επίσης, το ποσοστό κρυσταλλικότητας των υβριδικών υλικών αναμένεται να επηρεάσει την ιοντική αγωγιμότητά τους δεδομένου ότι μεγαλύτερη ιοντική ευκινησία προβλέπεται κυρίως στην άμορφη φάση.

Πίνακας 5.8: Θερμοκρασίες τήξης των καθαρών συστατικών των υβριδικών υλικών

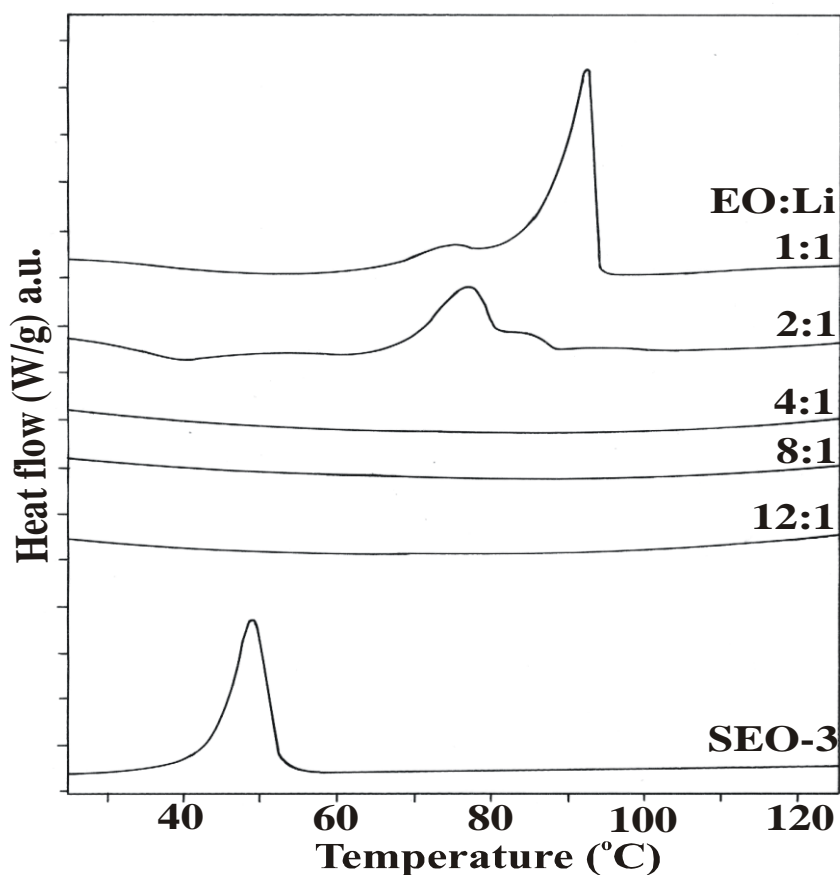
Συστατικό	PEO	PS	PI	LiClO ₄	NaClO ₄	KClO ₄	RbClO ₄
Θερμοκρασία τήξης (°C)	65	άμορφο	άμορφο	236	468	400	281



Σχήμα 5.28: DSC των καθαρών συμπολυμερών PS-b-PEO-2 και PS-b-PEO-3



Σχήμα 5.29 : DSC του καθαρού συμπολυμερούς PS-b-PEO-2 και των υβριδικών του με άλατα LiClO_4 σε διάφορες αναλογίες



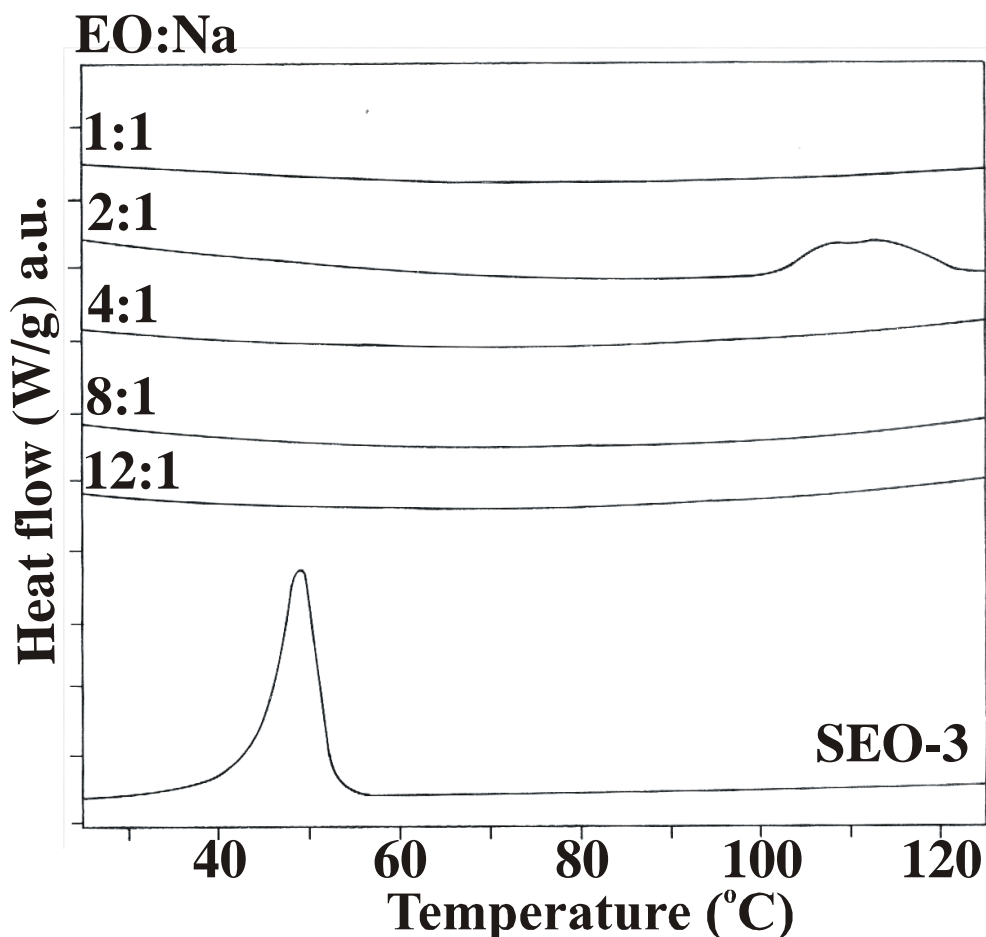
Σχήμα 5.30 : DSC του καθαρού συμπολυμερούς PS-b-PEO-3 και των υβριδικών του με άλατα LiClO_4 σε διάφορες αναλογίες

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του καθαρού PS-b-PEO-3 είναι 49°C και εμφανίζει 59.4% κρυσταλλικότητα, ενώ το PS-b-PEO-2 δεν εμφανίζει κρυσταλλικότητα (σχήμα 5.28). Επίσης, η κρυσταλλικότητα που εμφανίζει κάθε συμπολυμερές εξαρτάται από το ποσοστό του σε πολυαιθυλενοξειδίο (σύσταση του συμπολυμερούς) καθώς και στο μήκος της αλυσίδας (μοριακό βάρος).

Αρχίζοντας τη μελέτη από τα υβριδικά του PS-b-PEO-2 (σχήμα 5.29), για τα οποία το καθαρό συμπολυμερές είναι άμορφο, παρατηρείται ότι το υβριδικό υλικό είναι επίσης άμορφο για μικρά ποσοστά άλατος λιθίου, ενώ μεγαλύτερα ποσοστά άλατος (από 2:1 και πάνω) οδηγούν στην εμφάνιση κρυσταλλικής φάσης. Από την άλλη πλευρά, το υβριδικό με υπερχλωρικό νάτριο παραμένει άμορφο ακόμα και για μεγάλα ποσοστά άλατος οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι αυτό ισχύει για κάθε πιθανή αναλογία EO:Na.

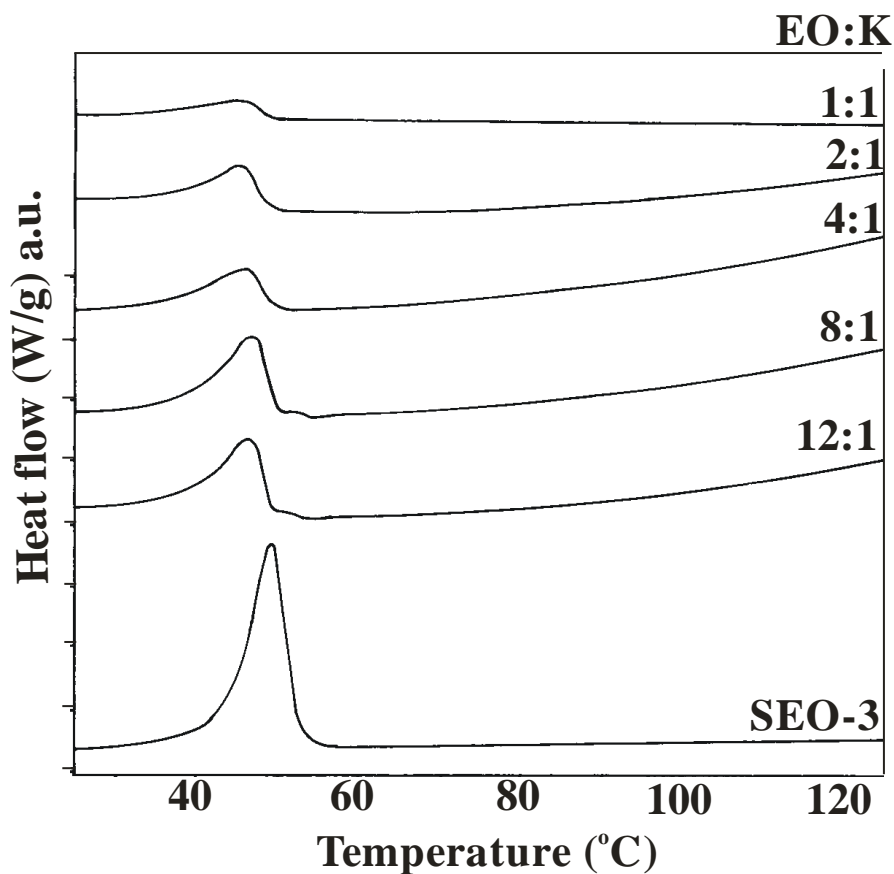
Για το σύστημα PS-b-PEO-3 παρατηρείται ότι προσθήκη μικρής ποσότητας LiClO_4 μειώνει την κρυσταλλικότητα τόσο πολύ που το υβριδικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά άμορφο (σχήμα 5.30). Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος λιθίου επανεμφανίζεται κρυσταλλικότητα με υψηλότερες θερμοκρασίες

κρυστάλλωσης, ενώ παράλληλα αυξάνεται και το σημείο τήξεως. Πιθανώς, η προσθήκη του άλατος να οδηγεί στη δημιουργία διαφορετικής κρυσταλλικής φάσης σε σχέση με αυτή του καθαρού συμπολυμερούς. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορά της αλληλεπίδρασης-σύμπλεξης των κατιόντων με το αιθερικό οξυγόνο.



Σχήμα 5.31 : DSC του καθαρού συμπολυμερούς PS-b-PEO-3 και των υβριδικών του με άλατα NaClO₄ σε διάφορες αναλογίες

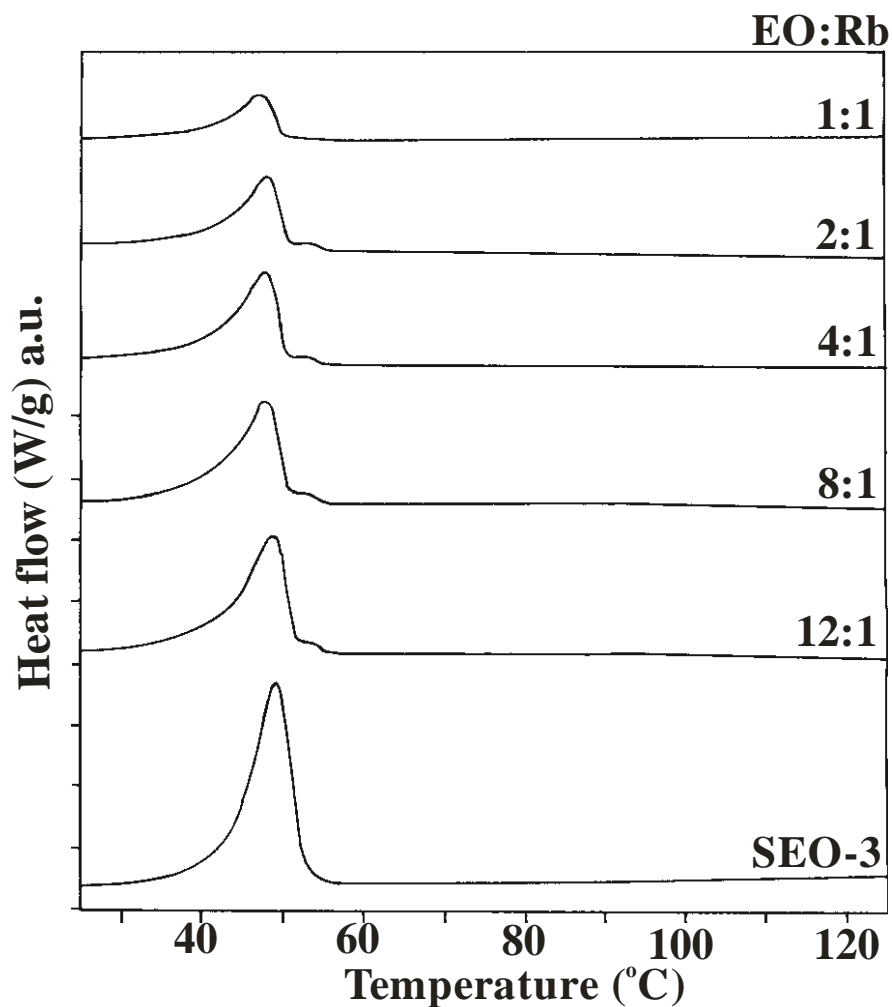
Το υβριδικό σύστημα PS-b-PEO-3 με ιόντα νατρίου εμφανίζεται άμορφο για όλο το εύρος των αναλογιών αιθυλενοξειδίου προς νάτριο (σχήμα 5.31). Αντίθετα, το σύστημα του PS-b-PEO-3 με κάλιο και ρουβίδιο διατηρούν ένα ποσοστό κρυσταλλικότητας ακόμα και σε μεγάλα ποσοστά άλατος (σχήμα 5.32 και 5.33, αντίστοιχα). Παρατηρείται, βέβαια, μία μείωση της κρυσταλλικότητας καθώς αυξάνει το ποσοστό άλατος στο υβριδικό υλικό. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας του υβριδικού PS-b-PEO-3 για κάθε ποσοστό αιθυλενοξειδίου προς κατιόν παρουσιάζεται στους πίνακες 5.9 και 5.10.



Σχήμα 5.32: DSC του καθαρού συμπολυμερούς PS-b-PEO-3 και των υβριδικών του με άλατα KClO_4 σε διάφορες αναλογίες

Πίνακας 5.9: Ποσοστό κρυσταλλικότητας του υβριδικού PS-b-PEO-3 + KClO_4 για κάθε ποσοστό αιθυλενοξειδίου προς κάλιο

PS-b-PEO-3 + KClO_4				
EO:K	ΔH (J/g ουσίας)	ΔH (J/g SEO)	ΔH (J/g EO)	% κρυσταλλικότητα
Καθαρό	62	118,76	118,76	59
12	33	37,07	71,16	35
8	31	37,60	72,16	36
4	18	25,75	49,43	25
2	17	31,04	59,57	30
1	7	19,87	38,13	19



Σχήμα 5.33 : DSC του καθαρού συμπολυμερούς PS-b-PEO-3 και των υβριδικών του με άλατα RbClO_4 σε διάφορες αναλογίες

Πίνακας 5.10: Ποσοστό κρυσταλλικότητας του υβριδικού PS-b-PEO-3 + RbClO_4 για κάθε ποσοστό αιθυλενοξειδίου προς ρουβίδιο

PS-b-PEO-3 + RbClO_4				
EO:Rb	ΔH (J/g ουσίας)	ΔH (J/g SEO)	ΔH (J/g EO)	% κρυσταλλικότητα
Καθαρό	62	118,760	118,760	59
12	44	51,878	99,574	50
8	39	49,261	94,551	47
4	33	50,884	97,666	49
2	25	53,231	102,171	51
1	15	48,512	93,113	46

Το καθαρό PI-b-PEO-1 είναι κρυσταλλικό (68% κρυσταλλικότητα) με θερμοκρασία τήξης 52°C. Το υβριδικό με αναλογία αιθυλενοξειδίου προς λίθιο 2:1 δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα, ενώ σε μεγαλύτερη αναλογία γίνεται κρυσταλλικό και ταυτόχρονα τήκεται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή του καθαρού συμπολυμερούς. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στο σύστημα PS-b-PEO-3 με τα υπερχλωρικά άλατα, όπου μάλλον δημιουργείται μια διαφορετική κρυσταλλική φάση από αυτή του καθαρού συμπολυμερούς. Με μια πιο προσεκτική ματιά παρατηρείται ότι η νέα κρυσταλλική φάση έχει σημείο τήξης και στις δύο περιπτώσεις περί τους 90°C, γεγονός που φανερώνει ότι οι δύο κρυσταλλικές φάσεις πρέπει να έχουν κάποια ομοιότητα όσον αφορά τους κρυστάλλους που έχουν δημιουργηθεί.

Το συμπολυμερές PI-b-PEO-4 εμφανίζει ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικότητας (74%) και η θερμοκρασία τήξης του είναι περίπου στους 50°C. Με προσθήκη μικρής ποσότητας άλατος λιθίου το υλικό γίνεται άμορφο, ενώ για μεγαλύτερα ποσοστά άλατος η κρυσταλλικότητα επανεμφανίζεται, με την θερμοκρασία τήξης να ανεβαίνει στους 80°C περίπου. Συνεπώς, και σε αυτή την περίπτωση δημιουργείται μια νέου είδους κρυσταλλική φάση.

Τέλος, το PI-b-PEO-5 παρόλο που δεν είναι κρυσταλλικό όσο αυξάνεται η ποσότητα άλατος που περιέχει αυξάνεται και η κρυσταλλικότητά του. Η δε θερμοκρασία τήξης είναι περίπου στους 85°C.

Συμπερασματικά, οι μετρήσεις DSC έδειξαν ότι:

- Το PS-b-PEO-2 όταν είναι καθαρό είναι άμορφο, αλλά το υβριδικό που σχηματίζει με LiClO_4 είναι κρυσταλλικό σε μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος, ενώ με NaClO_4 παραμένει άμορφο υλικό για όλες τις αναλογίες αιθυλενοξειδίου προς άλας.
- Το συμπολυμερές PS-b-PEO-3 ενώ είναι κρυσταλλικό μετατρέπεται σε άμορφο με προσθήκη μικρού ποσοστού άλατος λιθίου. Επανερχεται η κρυσταλλικότητά του σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις LiClO_4 και παράλληλα αυξάνεται και η παρατηρούμενη θερμοκρασία τήξης του.
- Το PS-b-PEO-3 σχηματίζει με άλατα νατρίου ένα άμορφο υλικό σε όλες τις αναλογίες $\text{EO}:\text{Na}^+$, ενώ με άλατα καλίου και ρουβιδίου η κρυσταλλικότητα παραμένει και παρουσιάζει σταδιακή μείωση με αύξηση του ποσοστού άλατος στο υβριδικό υλικό.
- Τα υβριδικά υλικά που σχηματίζει το PI-b-PEO, ανεξάρτητα από την ύπαρξη κρυσταλλικότητας ή όχι στο αρχικό συμπολυμερές, είναι άμορφα σε μικρές συγκεντρώσεις άλατος ($\text{EO}:\text{Li}^+=8:1$), ενώ σε μεγαλύτερες αναλογίες αιθυλενοξειδίου προς άλας παρουσιάζουν κρυσταλλική φάση.

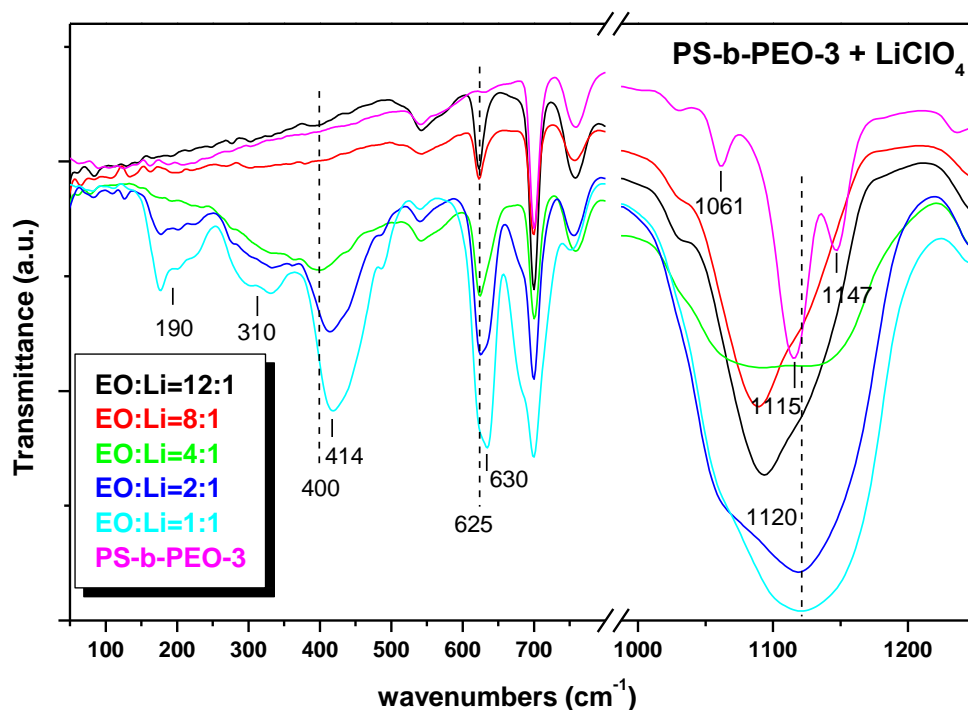
5.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Η δονητική φασματοσκοπία είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο έρευνας των συστημάτων PEO-αλάτων και συνεπώς έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί στη μελέτη αυτών, καθώς δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις ανιόντος-κατιόντος και για τις αλλαγές στη τοπική δομή του πολυμερούς. Τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν σε μορφή λεπτών υμενίων με φασματοσκοπία μέσου και άπω υπέρυθρου (Mid- και Far-infrared). Στο σχήμα 5.34 παρουσιάζονται τα φάσματα IR του PS-b-PEO-3 με LiClO_4 σε διάφορες αναλογίες EO:Li. Στα φάσματα του μέσου υπέρυθρου παρατηρούνται ταινίες στην περιοχή δόνησης του δεσμού C-O-C στους 1061 cm^{-1} , 1115 cm^{-1} και 1147 cm^{-1} για το καθαρό συμπολυμερές^{4,5}. Οι τρεις αυτές ταινίες είναι καλά καθορισμένες και ευδιάκριτες γεγονός που καταδεικνύει την καλά καθορισμένη κρυσταλλική δομή του υλικού. Γενικότερα, όσο πιο οξείες είναι οι κορυφές στα φάσματα IR τόσο πιο κρυσταλλικό είναι το υλικό. Με προσθήκη του άλατος LiClO_4 οι ταινίες διευρύνονται και αλληλεπικαλύπτονται, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται μετατόπιση του μεγίστου της κορυφής προς μεγαλύτερες συχνότητες. Οι αλλαγές αυτές υποδεικνύουν την σύμπλεξη των ιόντων Li με τα οξυγόνα του αιθυλενοξειδίου, γεγονός που επηρεάζει την φύση του δεσμού C-O-C και οδηγεί στην μείωση της κρυσταλλικότητας του PEO.

Η παρουσία του ανιόντος ClO_4^- στα υβριδικά υλικά επηρεάζει επίσης τα δονητικά φάσματα λόγω εμφάνισης των χαρακτηριστικών ταινιών δόνησης του ανιόντος¹². Η ισχυρότερη από αυτές που είναι ενεργές στο υπέρυθρο εμφανίζεται στους 1120 cm^{-1} και οφείλεται στην ασύμμετρη δόνησης έκτασης του τετραεδρικού ClO_4^- , ενώ η δόνηση κάμψης προκαλεί την εμφάνιση ταινίας στους $625\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ με ένταση που αυξάνει με αύξηση του περιεχομένου σε LiClO_4 .

Ενώ τα φάσματα μέσου υπέρυθρου δείχνουν έμμεσα την αλληλεπίδραση των ιόντων λιθίου με τα οξυγόνα των δεσμών C-O-C, η φασματική περιοχή του άπω υπέρυθρου είναι η πλέον κατάλληλη για την απ' ευθείας πιστοποίηση της ανάπτυξης δεσμών Li-O. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.34 το καθαρό συμπολυμερές δεν απορροφά σε συχνότητες κάτω από 500 cm^{-1} . Με αύξηση όμως της συγκέντρωσης του άλατος λιθίου αναπτύσσεται απορρόφηση στο άπω-υπέρυθρο η οποία εκδηλώνεται με την παρουσία ευρείας ταινίας στους 400 cm^{-1} για την αναλογία E:Li=4:1. Για μεγαλύτερα περιεχόμενα λιθίου η ταινία μετατοπίζεται στους 417 cm^{-1} , με παράλληλη εμφάνιση ταινιών σε μικρότερες συχνότητες, ~ 190 και 315 cm^{-1} . Από προηγούμενες μελέτες άπω-υπέρυθρου^{13,14,15} προκύπτει ότι η ταινία περί τους 400 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των ιοντικών δεσμών λιθίου-οξυγόνου με συχνότητα

έκτασης $\nu(\text{Li-O})=400\text{ cm}^{-1}$. Οι ταινίες που εμφανίζονται σε συχνότητες 190 και 315 cm^{-1} για μεγάλες συγκεντρώσεις LiClO_4 (EO:Li=2:1 και 1:1) υποδηλώνουν την ανάπτυξη συσσωματωμάτων ιόντων Li στην πολυμερική μήτρα^{15,10}.

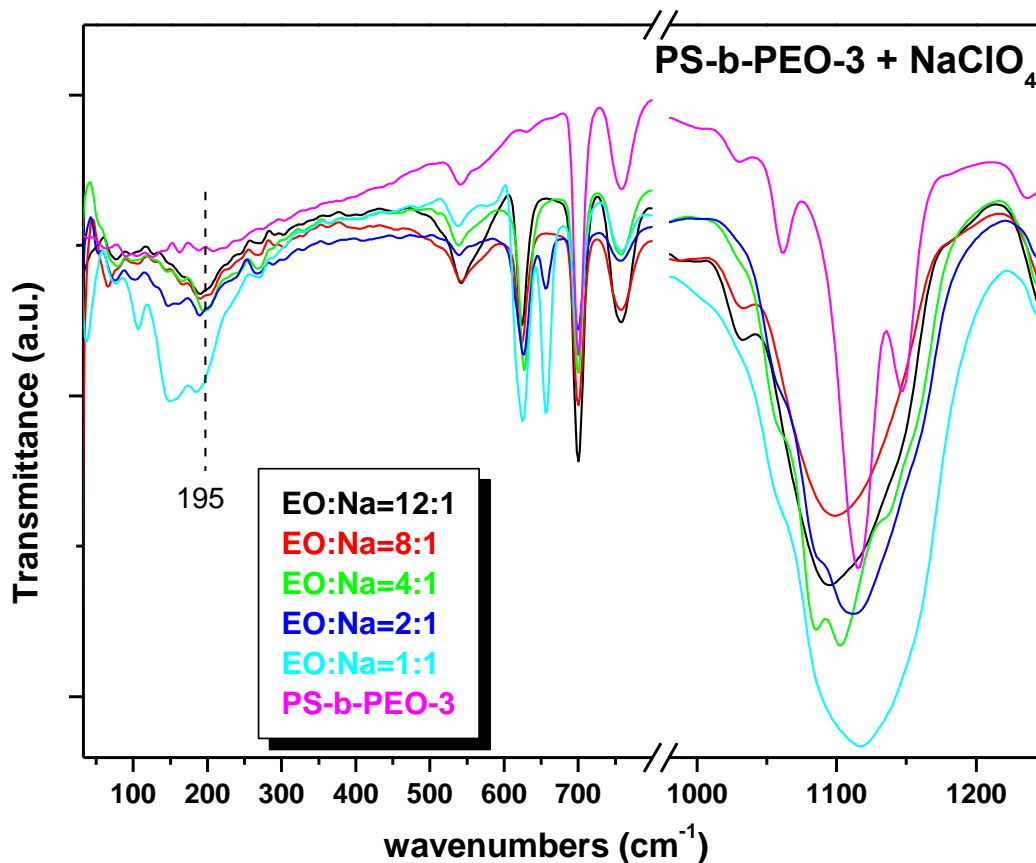


Σχήμα 5.34: Φάσματα του υβριδικού PS-b-PEO-3 + LiClO_4 στην περιοχή του μέσου και άπω υπερύθρου.

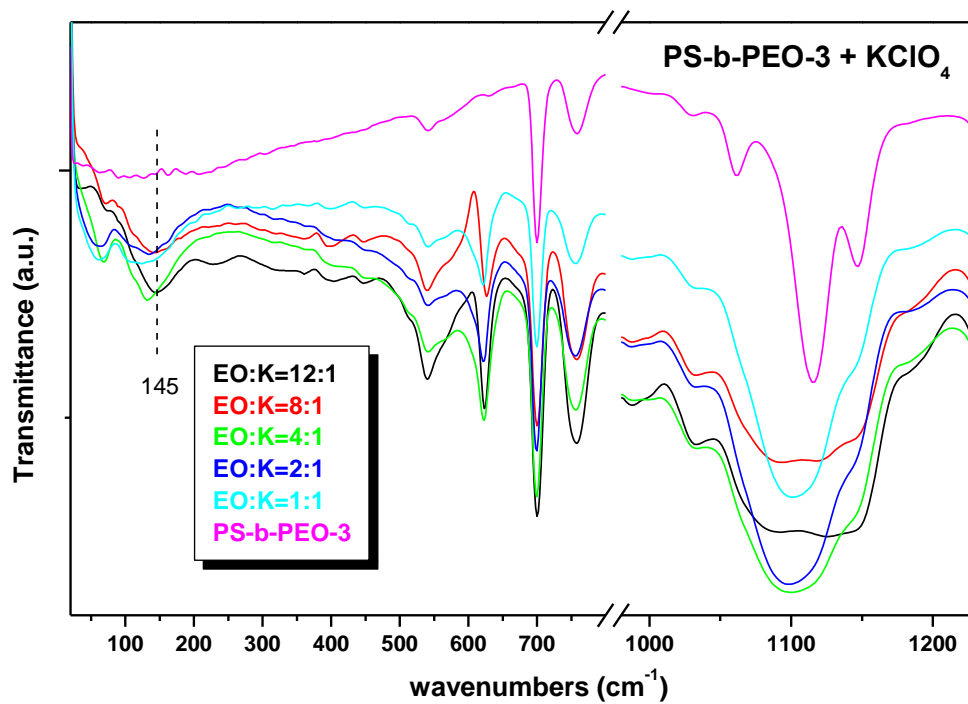
Στα σχήματα 5.35, 5.36 και 5.37 παρουσιάζονται τα φάσματα IR των υβριδικών PS-b-PEO-3 με NaClO_4 , KClO_4 και RbClO_4 , αντίστοιχα, σε διάφορες αναλογίες EO:M (M=Na, K, Rb). Σε όλα τα φάσματα εμφανίζεται διαπλάτυνση των ταινιών δόνησης του δεσμού C-O-C και αλληλεπικάλυψή των με τις ταινίες του ανιόντος ClO_4^- , ιδιαίτερα στην περίπτωση των υβριδικών με NaClO_4 . Στα υβριδικά με KClO_4 και RbClO_4 δεν είναι τόσο έντονο το φαινόμενο της διεύρυνσης των ταινιών, γεγονός που επαληθεύεται και από τις μετρήσεις με DSC που έδειξαν ότι και σε μεγάλα ποσοστά άλατος δεν χάνεται η κρυσταλλικότητα του υλικού.

Όπως στην περίπτωση των υβριδικών PS-b-PEO-3 με ιόντα λιθίου, τα υβριδικά υλικά με ιόντα Na, K και Rb εμφανίζουν στο άπω υπέρυθρο χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στη δόνηση των δεσμών M-O. Από το σχήμα 5.35 προκύπτει ότι $\nu(\text{Na-O})=195\text{ cm}^{-1}$ για περιεχόμενα EO:Na=12:1 έως 4:1, ενώ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε NaClO_4 προκαλούν ανάπτυξη απορρόφησης σε χαμηλότερες συχνότητες. Παρομοίως, $\nu(\text{K-O})=145\text{ cm}^{-1}$ για EO:K=12:1 έως 8:1 και ανάπτυξη

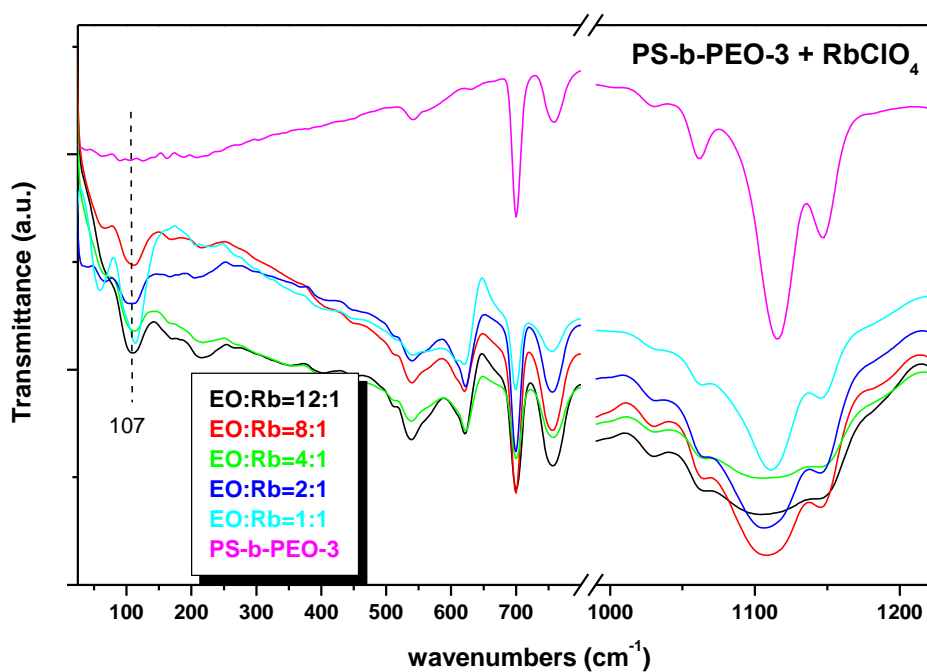
ταινιών μικρότερης συχνότητας για μεγαλύτερα περιεχόμενα σε Κ (σχ. 5.36). Το σύστημα PS-b-PEO-3 / Rb παρουσιάζει συμπεριφορά παρόμοια με αυτή του Κ, με $\nu(\text{Rb-O})=107\text{ cm}^{-1}$ για $\text{EO:Rb}=12:1$ έως $4:1$ (σχ. 5.37).



Σχήμα 5.35: Φάσματα του υβριδικού PS-b-PEO-3 + NaClO₄ στην περιοχή του μέσου και άπω υπερώθρου.

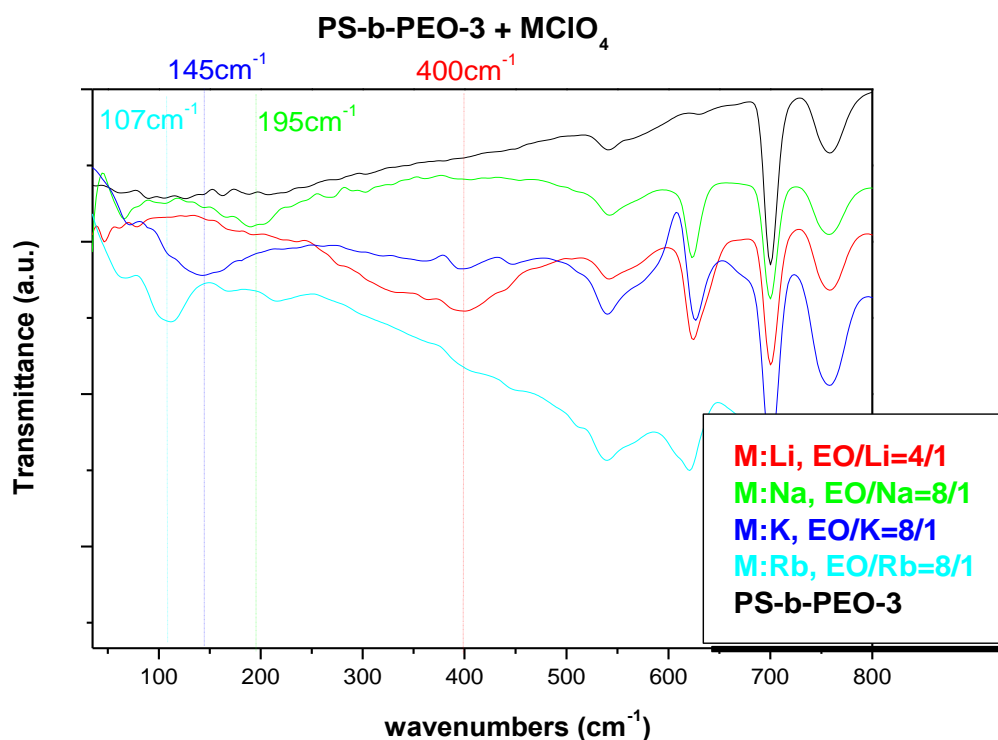


Σχήμα 5.36: Φάσματα του υβριδικού PS-b-PEO-3 + KClO₄ στην περιοχή του μέσου και άπω υπερώθρου.



Σχήμα 5.37: Φάσματα του υβριδικού PS-b-PEO-3 + RbClO₄ στην περιοχή του μέσου και άπω υπερώθρου.

Στο σχήμα 5.38 συγκρίνονται φάσματα άπυ υπερέυθρου των υβριδικών PS-b-PEO-3 με $MClO_4$ για αναλογίες αιθυλενοξειδίου προς κατιόν που δίδουν μία ταινία δόνησης κατιόντος-οξυγόνου, δηλαδή πριν την εμφάνιση ταινιών χαμηλότερης συχνότητας. Για Na, K και Rb επιλέγεται η αναλογία EO:M=8:1 ενώ για το Li η 4:1, επειδή η 8:1 δίδει ασθενή ταινία $\nu(Li-O)$.



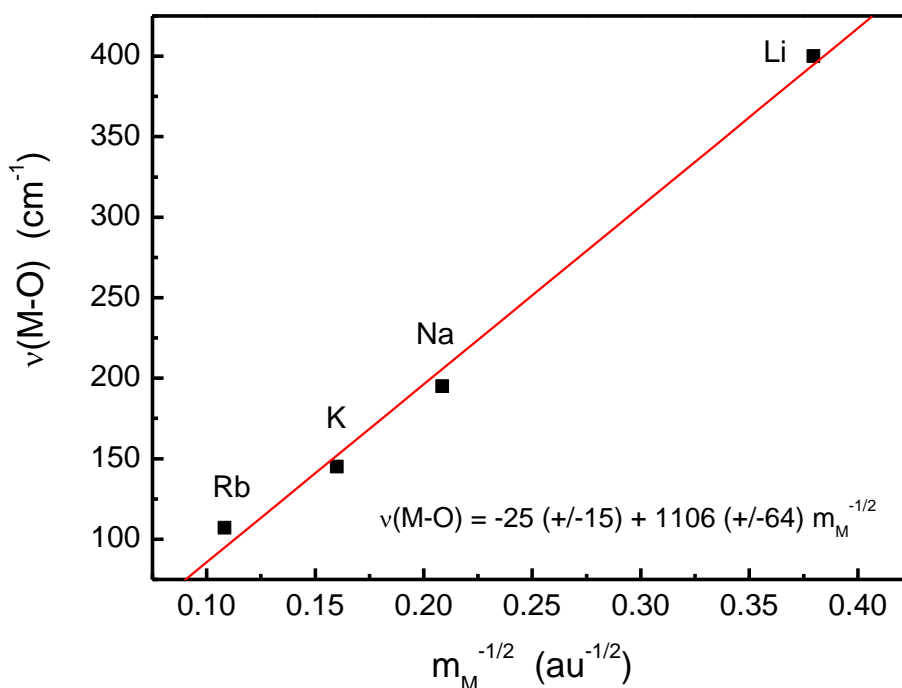
Σχήμα 5.38: Σύγκριση φασμάτων άπυ υπερέυθρου υβριδικών PS-b-PEO-3 με $MClO_4$ ($M=Li, Na, K, Rb$) σε αναλογία αιθυλενοξειδίου:M=8:1 για Na, K, Rb και 4:1 για Li.

Είναι φανερό ότι καθώς αυξάνει η μάζα του κατιόντος μειώνεται σταδιακά η συχνότητα δόνησης $\nu(M-O)$. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο διότι η συχνότητα ταλάντωσης των κατιόντων στις πλεγματικές θέσεις ισορροπίας τους είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας της ανοιγμένης μάζας της δόνησης,

$$\nu_{M-O} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{f_{M-O}}{\mu_{M-O}}} \quad (\text{Εξίσωση 5.6})$$

όπου c η ταχύτητα του φωτός, μ_{M-O} η ανηγμένη μάζα της δόνησης και f_{M-O} η ισχύς (σταθερά δύναμης) του δεσμού M-O. Προηγούμενες μελέτες¹³ έδειξαν ότι η ανηγμένη μάζα της δόνησης εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που

συμπλέκονται με το κατιόν M^+ , και έχουν προκύψει αναλυτικές εκφράσεις της μ_{M-O} για πλεγματικές θέσεις των κατιόντων με τετραεδρική, οκταεδρική και κυβική συμμετρία. Επειδή το είδος των πλεγματικών θέσεων που καταλαμβάνουν τα κατιόντα στα υβριδικά υλικά PS-b-PEO-3 δεν είναι γνωστό, κάνουμε την προσέγγιση $\mu_{M-O} \approx m_M$, όπου m_M είναι η μάζα του δονούμενου κατιόντος M. Η χαρακτηριστική συχνότητα δόνησης του δεσμού κατιόντος-οξυγόνου, $\nu(M-O)$, για τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν δίδεται στο σχήμα 5.39 ως προς $m_M^{-1/2}$. Η σχεδόν γραμμική εξάρτηση που παρατηρείται αποδεικνύει ότι οι σχετικές ταινίες άπω υπερέυθρου προέρχονται πράγματι από τη δόνηση των κατιόντων στις πλεγματικές τους θέσεις, δηλ. ότι αναπτύσσονται δεσμοί M-O.



Σχήμα 5.39: Συχνότητα δόνησης του δεσμού κατιόντος-οξυγόνου, $\nu(M-O)$, ως προς $(m_M)^{-1/2}$ όπου m_M είναι η μάζα του κατιόντος,

Η ισχύς των δεσμών M-O προκύπτει από την εξίσωση 5.6 και είναι

$$f_{M-O} = 4\pi^2 c^2 \mu_{M-O}^2 \nu_{M-O}^2 \quad (\text{Εξίσωση 5.7})$$

Για τον υπολογισμό του f_{M-O} μέσω της παραπάνω σχέσης υποθέτουμε ότι όλα τα κατιόντα καταλαμβάνουν θέσεις οκταεδρικής συμμετρίας στα υπό μελέτη υβριδικά υλικά, οπότε η ανοιγμένη μάζα της δόνησης είναι

$$\mu_{M-O} = \frac{m_M m_O}{m_M + 2m_O} \quad (\text{Εξίσωση 5.8})$$

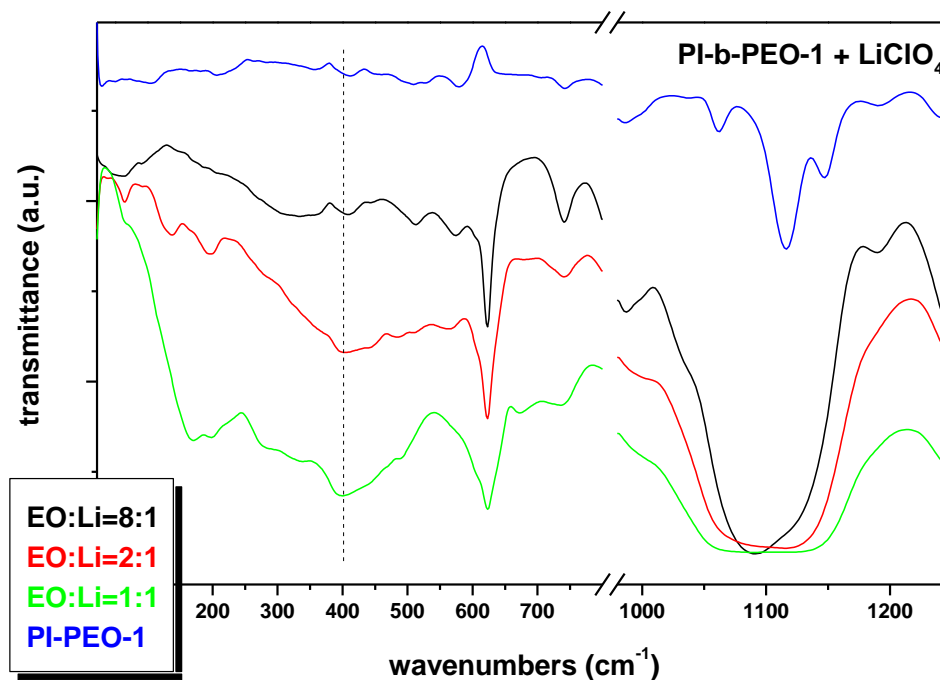
όπου m_O είναι η μάζα του ατόμου του οξυγόνου¹³.

Πίνακας 5.11: Συχνότητα δόνησης, ανηγμένη μάζα και ισχύς M-O που χαρακτηρίζουν τις αλληλεπιδράσεις κατιόντος-πλεγματική θέση σε υβριδικά υλικά PS-b-PEO-3.

Κατιόν	Συχνότητα δόνης $\nu_{M-O} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Ανηγμένη μάζα δόνησης $\mu_{M-O} \text{ (10}^{-23} \text{ g)}$	Ισχύς δεσμού M-O $f_{M-O} \text{ (10}^4 \text{ dyn/cm)}$
Li	400	0.473	2.69
Na	195	1.111	1.50
K	145	1.461	1.09
Rb	107	1.933	0.79

Τα αποτελέσματα στον παραπάνω πίνακα (5.11) δείχνουν καθαρά ότι η ισχύς του δεσμού M-O αυξάνει σταδιακά από το Rb προς το Li. Προηγούμενες μελέτες σε άμορφα υλικά με ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών έδειξαν ότι αύξηση της ισχύος του δεσμού M-O προκαλεί αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, με την T_g να εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από το f_{M-O} ¹⁶.

Σημειώνεται ότι σε όλα τα φάσματα IR (μέσου και άπω υπερύθρου) των υβριδικών που έχουν παρασκευαστεί παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συστατικών και η μεταβολή τους με την συγκέντρωση του άλατος. Ενδεικτικά παρουσιάζονται στο σχήμα 5.40 τα φάσματα IR του PI-b-PEO-1 με LiClO_4 . Είναι εμφανής η ανάπτυξη της ταινίας των 400 cm^{-1} ως αποτέλεσμα της σύμπλεξης των κατιόντων Li στη φάση του πολυαιθυλενοξειδίου. Αντίστοιχες ταινίες προκύπτουν για τα ιόντα Na, K και Rb, γεγονός που καταδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των υβριδικών υλικών.

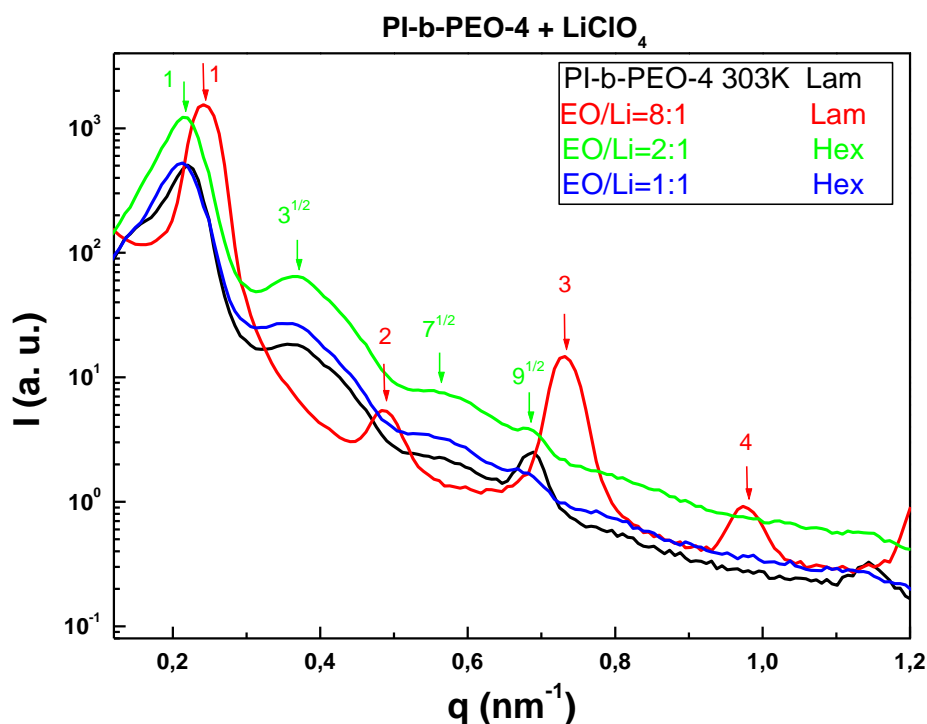


Σχήμα 5.40: Φάσματα μέσου και άπυ υπερέυθρου υβριδικών PI-b-PEO-1 + LiClO₄.

5.2.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ SAXS – WAXS

Μετρήσεις σκέδασης ακτίνων Χ πραγματοποιήθηκαν για όλα τα υβριδικά υλικά που έχουν ως μήτρα τα πολυμερή PS-b-PEO και PI-b-PEO. Σημειώνεται όμως ότι υπήρχε δυσκολία στη μέτρηση των υλικών με μήτρα PS-b-PEO διότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των συστατικών PS και PEO των πολυμερών αυτών είναι παραπλήσια με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αντίθεση (contrast) στην τεχνική των ακτίνων Χ. Αντίθετα, η διαφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ του πολυισοπρενίου και του πολυαιθυλενοξειδίου είναι σημαντική με αποτέλεσμα τα φάσματα των υβριδικών με μήτρα τα PI-b-PEO να έχουν μεγάλη ευκρίνεια. Συνεπώς, εδώ παρουσιάζονται μόνο τα φάσματα των υβριδικών με PI-b-PEO.

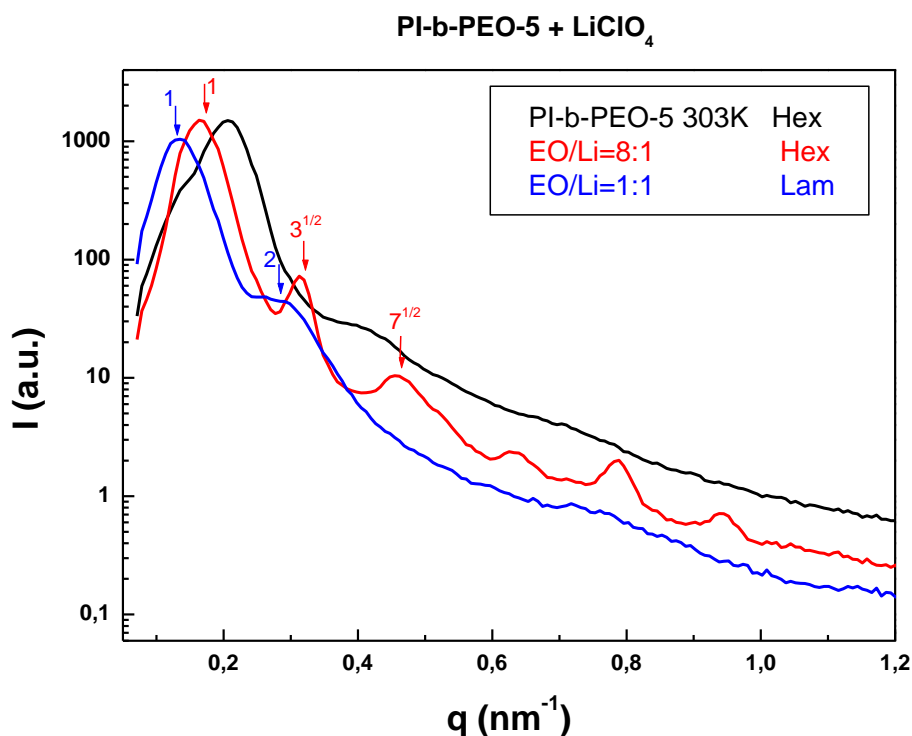
Αρχικά πρέπει να αναφερθεί ότι με την μέθοδο της σκέδασης των ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες μπορούν να βγουν συμπεράσματα για την μορφολογία-οργάνωση των υλικών και για τις χαρακτηριστικές διαστάσεις αυτών. Συμπληρωματικά, η σκέδαση ακτίνων Χ σε μεγάλες γωνίες δίνει πληροφορίες για τα υλικά σε μικρότερης κλίμακας διαστάσεις. Με την μέθοδο SAXS η μορφολογία καθορίζεται από τις σχετικές αποστάσεις των κορυφών ($q_2/q_1, q_3/q_1, \dots, q_n/q_1$)^{7,8}



Σχήμα 5.41: Φάσματα SAXS των υβριδικών PI-b-PEO-4 με LiClO₄ σε διάφορες αναλογίες EO/Li.

Στο σχήμα 5.41 συγκρίνονται τα φάσματα SAXS για υβριδικά του υπερχλωρικού λιθίου με μήτρα πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο)-4 υπό διάφορες αναλογίες αιθυλενοξειδίου/λίθιο και σε θερμοκρασία 30°C. Η μορφολογία του καθαρού πολυμερούς στη θερμοκρασία αυτή είναι φυλλοειδής, όπως φαίνεται από την αναλογία των κορυφών $q_1:q_2:q_3$:κλπ. Παρατηρείται ότι με προσθήκη μικρής ποσότητας λιθίου (EO/Li=8/1) οι κορυφές γίνονται πιο έντονες και στενές, ενώ εμφανίζονται και νέες. Όλα αυτά συνηγορούν στην καλύτερη οργάνωση του υβριδικού υλικού. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αλλαγή διαμόρφωσης των αλυσίδων λόγω της εισαγωγής των ιόντων λιθίου, αφού η προσθήκη τους αυξάνει την ασυμβατότητα των συστάδων. Επίσης, παρουσιάζεται μετακίνηση των κορυφών σε μεγαλύτερα q που υποδηλώνει τη σμίκρυνση των χαρακτηριστικών διαστάσεων των φύλλων ($d=2\pi/q$). Πιθανώς, η μικρή ποσότητα λιθίου που εισάγεται στη φάση του αιθυλενοξειδίου να συσπειρώνει τις αλυσίδες του αιθυλενοξειδίου και να οδηγεί σε ελάττωση της απόστασης μεταξύ φύλλων. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε λίθιο (υβριδικά με αναλογίες EO/Li=2/1 και 1/1) η οργάνωση φαίνεται να γίνεται

χειρότερη αφού οι κορυφές εμφανίζονται πιο φαρδιές, τα δε υλικά αποκτούν μορφολογία κυλίνδρων σε εξαγωνική διάταξη.

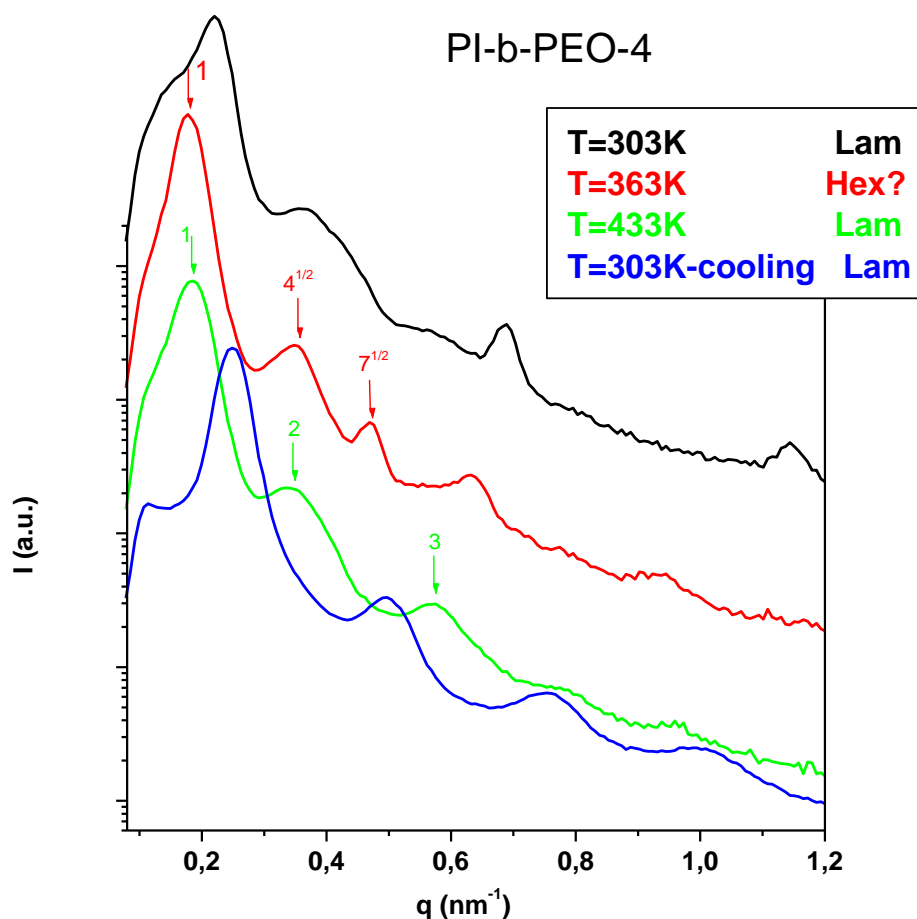


Σχήμα 5.42: Φάσματα SAXS των υβριδικών PI-b-PEO-5 με LiClO₄ σε διάφορες αναλογίες EO/Li.

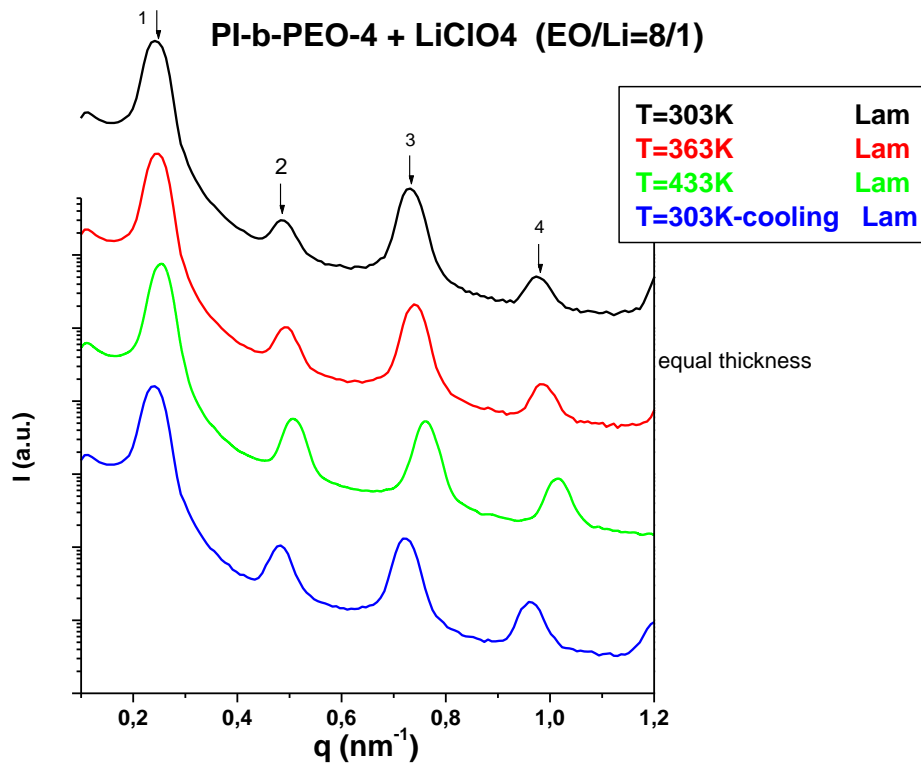
Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του υβριδικού PI-b-PEO-4 + LiClO₄ εμφανίζει το υβριδικό με μήτρα πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο)-5 (σχήμα 5.42). Σε θερμοκρασία 30 °C το καθαρό πολυμερές έχει μορφολογία κυλίνδρου σε εξαγωνική διάταξη. Με προσθήκη μικρής ποσότητας λιθίου (EO/Li=8/1) παραμένει η κυλινδρική μορφολογία, αλλά μικραίνουν οι χαρακτηριστικές διαστάσεις αυτής και η οργάνωση του υβριδικού γίνεται καλύτερη. Με περαιτέρω προσθήκη λιθίου η μορφολογία των υλικών γίνεται φυλλοειδής και η οργάνωσή του μειώνεται. Συμπερασματικά, η προσθήκη υπερχλωρικού λιθίου μπορεί να αλλάξει τις χαρακτηριστικές διαστάσεις της μορφολογίας και σε μεγάλα ποσοστά μπορεί να αλλάξει και την μορφολογία. Το τελευταίο μπορεί να συμβαίνει διότι η αύξηση της ποσότητας του λιθίου στο υβριδικό υλικό αλλάζει στην ουσία το κλάσμα όγκου της φάσης του πολυαιθυλενοξειδίου.

Με την μέθοδο της σκέδασης των ακτίνων X σε μικρές γωνίες μπορεί να μελετηθεί και η συμπεριφορά κάθε υβριδικού με αλλαγή της θερμοκρασίας. Έτσι στο σχήμα 5.43 απεικονίζεται το καθαρό πολυμερές PI-b-PEO-4 σε διάφορες

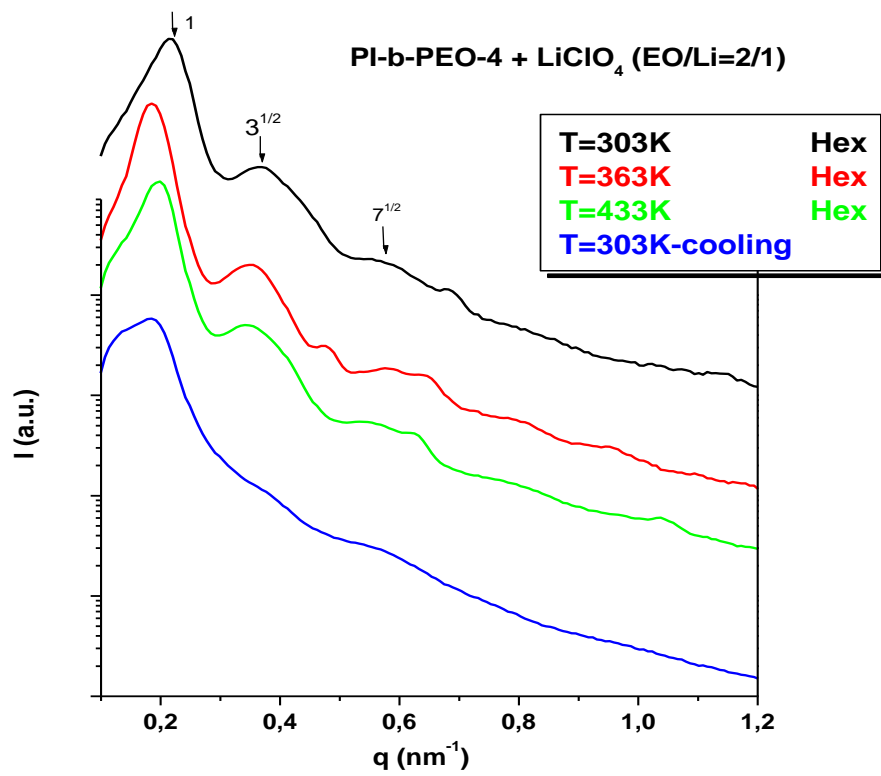
θερμοκρασίες και στα σχήματα 5.44, 5.45 και 5.46 παρουσιάζονται τα υβριδικά PI-b-PEO-4 με LiClO₄ με αναλογίες EO/Li=8/1, 2/1 και 1/1, αντίστοιχα. Με εξαίρεση το υβριδικό με αναλογία EO/Li=8/1, στα υπόλοιπα συστήματα παρατηρείται αλλαγή στο q και κατ' επέκταση αλλαγή στις χαρακτηριστικές διαστάσεις της δομής κάθε υβριδικού. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται πιθανότατα στην αναδιάταξη του υλικού για να μειωθεί η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, καθώς δεν είχε προηγηθεί ανόπτηση (annealing) στο υλικό πριν την μελέτη του με SAXS. Το μοναδικό υβριδικό που δεν παρουσιάζει αλλαγή των χαρακτηριστικών διαστάσεων της δομής με μεταβολή της θερμοκρασίας είναι αυτό με το λιγότερο ποσοστό λιθίου (EO/Li=8/1).



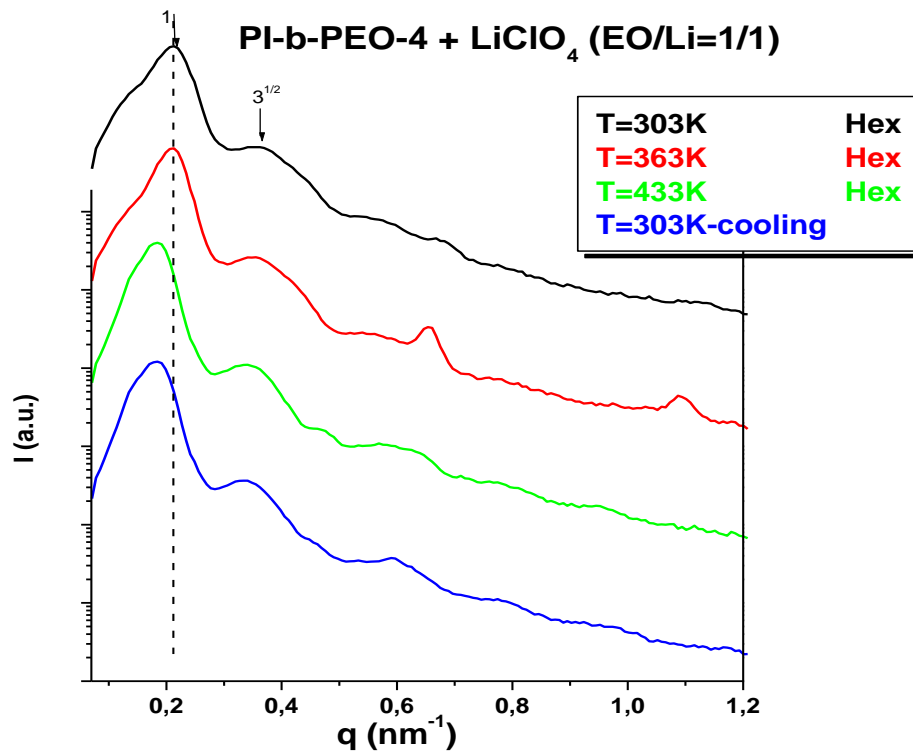
Σχήμα 5.43: Φάσματα SAXS καθαρού πολυμερούς σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.44: Φάσματα SAXS υβριδικού PI-b-PEO-4 + LiClO₄ με λόγο EO/Li=8/1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

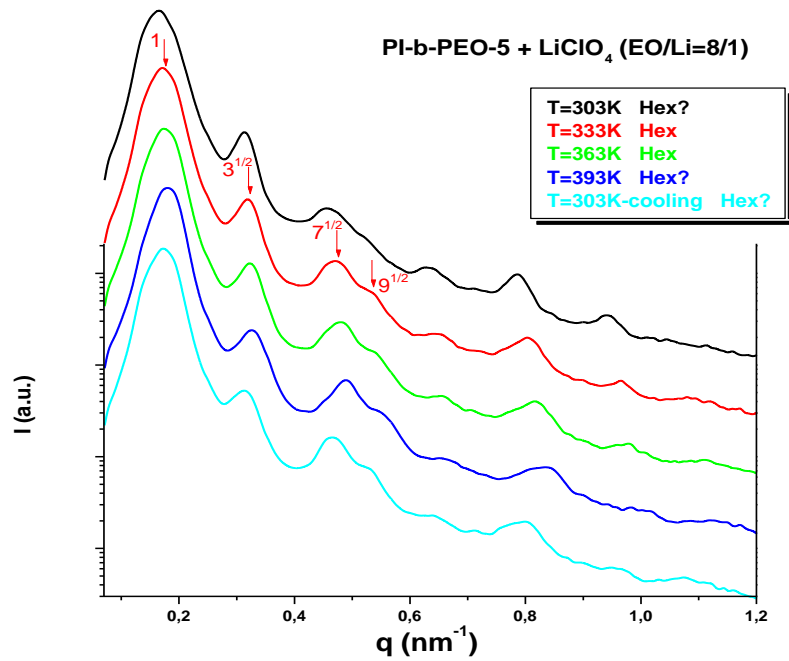


Σχήμα 5.45: Φάσματα SAXS υβριδικού PI-b-PEO-4 + LiClO₄ με λόγο EO/Li=2/1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

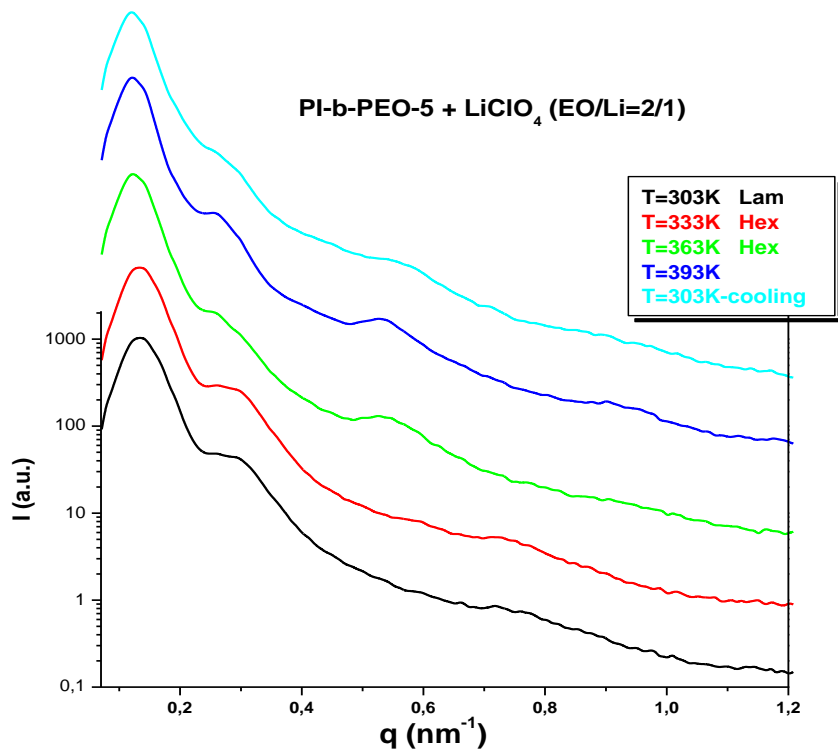


Σχήμα 5.46: Φάσματα SAXS υβριδικού PI-b-PEO-4 + LiClO₄ με λόγο EO/Li=1/1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Το PI-b-PEO-5 και τα υβριδικά αυτού με υπερχλωρικό λίθιο παρουσιάζονται στα σχήματα 5.47 και 5.48. Στα υλικά αυτά δεν παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Δηλαδή, δεν αλλάζει το q και, συνεπώς, ούτε οι χαρακτηριστικές διαστάσεις των δομών των υβριδικών.

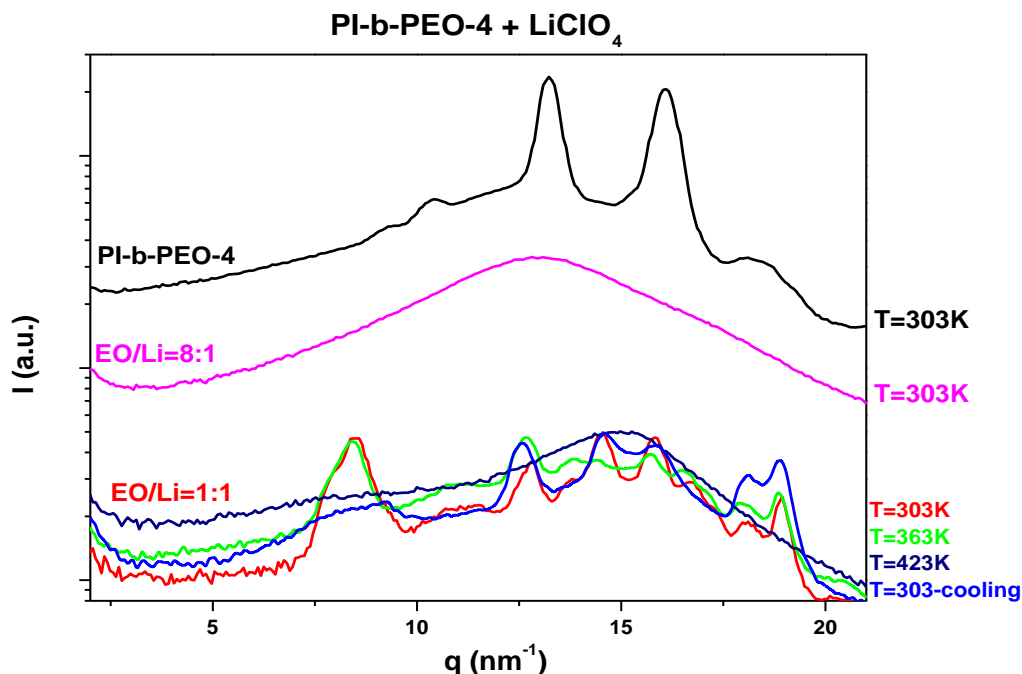


Σχήμα 5.47: Φάσματα SAXS υβριδικού PI-b-PEO-5 + LiClO₄ με λόγο EO/Li=8/1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.48: Φάσματα SAXS υβριδικού PI-b-PEO-5 + LiClO₄ με λόγο EO/Li=2/1 σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν με σκέδαση ακτίνων Χ σε μεγάλες γωνίες παρουσιάζονται στα σχήματα 5.49 και 5.50.

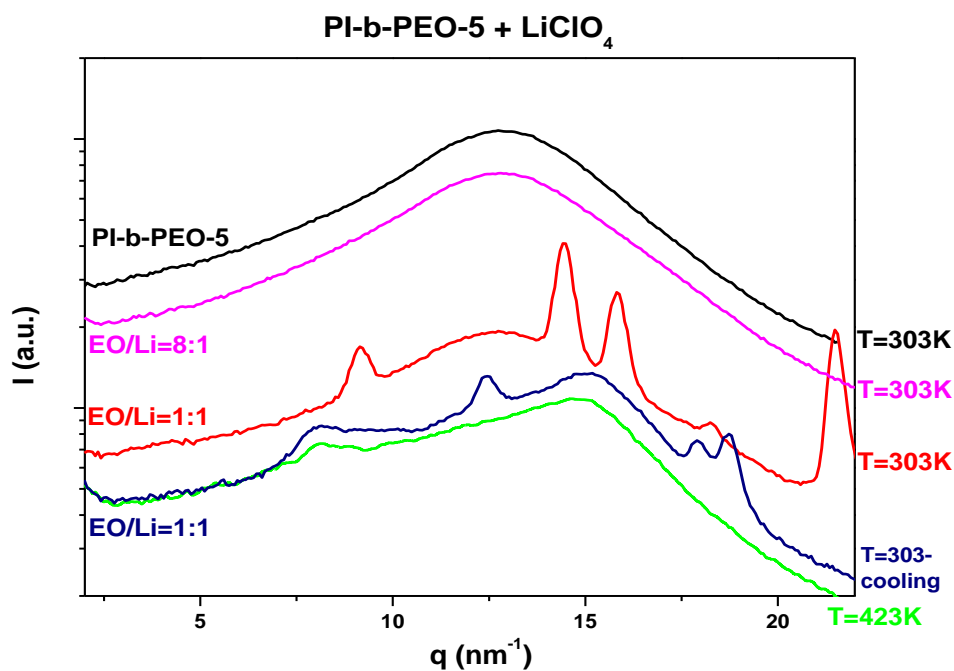


Σχήμα 5.49 : Φάσματα WAXS υβριδικού PI-b-PEO-4 + LiClO₄.

Στο σχήμα 5.49 φαίνεται το καθαρό PI-b-PEO-4 και τα υβριδικά του με υπερχλωρικό λίθιο σε αναλογίες EO/Li=8/1 και 1/1. Στο καθαρό πολυμερές είναι ευδιάκριτες οι δύο κορυφές του κρυσταλλικού αιθυλενοξειδίου. Αντίθετα, στο υβριδικό υλικό με μικρό ποσοστό λιθίου (EO/Li=8/1) η κρυσταλλικότητα χάνεται, οι δύο στενές κορυφές αντικαθίστανται με μια ευρεία και δεν υπάρχει η λεπτή υφή που είχε το καθαρό πολυμερές. Το υβριδικό με αναλογία EO/Li=1/1 παρουσιάζει κάποιες οξείες κορυφές οι οποίες όμως είναι σε διαφορετικά q από τα αναμενόμενα του καθαρού αιθυλενοξειδίου. Αυτό καταδεικνύει ότι σχηματίζεται διαφορετικής μορφής κρυσταλλική φάση. Επίσης, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας χάνεται η κρυσταλλική δομή του υβριδικού (για T=423K), ενώ με την επαναφορά του υλικού στην αρχική θερμοκρασία (μετά από ψύξη) επανέρχεται η κρυσταλλικότητα χωρίς όμως να ανακάτ ακριβώς την αρχική κατάσταση.

Στο σχήμα 5.50 απεικονίζονται τα φάσματα WAXS του καθαρού PI-b-PEO-5 και των υβριδικών του με LiClO₄. Το καθαρό πολυμερές δεν είναι κρυσταλλικό, όπως δηλώνει η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του κρυσταλλικού

αιθυλενοξειδίου. Την ίδια ακριβώς συμπεριφορά εμφανίζει και το υβριδικό με μικρή περιεκτικότητα σε λίθιο (EO/Li=8/1). Αυξάνοντας την ποσότητα άλατος εμφανίζονται οι δυο χαρακτηριστικές κορυφές του κρυσταλλικού αιθυλενοξειδίου, οι οποίες μάλιστα είναι πολύ στενές και καλά καθορισμένες, αλλά εμφανίζονται και άλλες κορυφές στα ίδια q που εμφανίζονται και στο PI-b-PEO-4 με την ίδια αναλογία EO/Li. Προφανώς συνυπάρχει το κρυσταλλικό αιθυλενοξειδίο με ένα άλλο είδος κρυσταλλικής φάσης.



Σχήμα 5.50: Φάσματα WAXS υβριδικού PI-b-PEO-5 + LiClO₄

5.2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό υψηλού κενού τα συμπολυμερή πολυ(στυρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) και πολυ(ισοπρένιο)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίο) με διάφορα ποσοστά της κάθε συστάδας. Η σύνθεση των πολυμερών ήταν επιτυχής και τα μοριακά τους χαρακτηριστικά καθορίστηκαν επακριβώς με SEC, NMR και FT-IR. Με βάση τα συμπολυμερή αυτά παρασκευάστηκαν στη συνέχεια υβριδικά υλικά με υπερχλωρικά άλατα λιθίου, νατρίου, καλίου και ρουβιδίου, και ακολούθησε μελέτη της συμπεριφοράς των υβριδικών με DSC, φασματοσκοπία μέσου και άπω υπερύθρου, SAXS και WAXS.

Σε όλα τα φάσματα IR (Mid και Far) των υβριδικών υλικών παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συστατικών τους, αλλά και συστηματικές μεταβολές με αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Επισημαίνεται η ανάπτυξη στο άπω

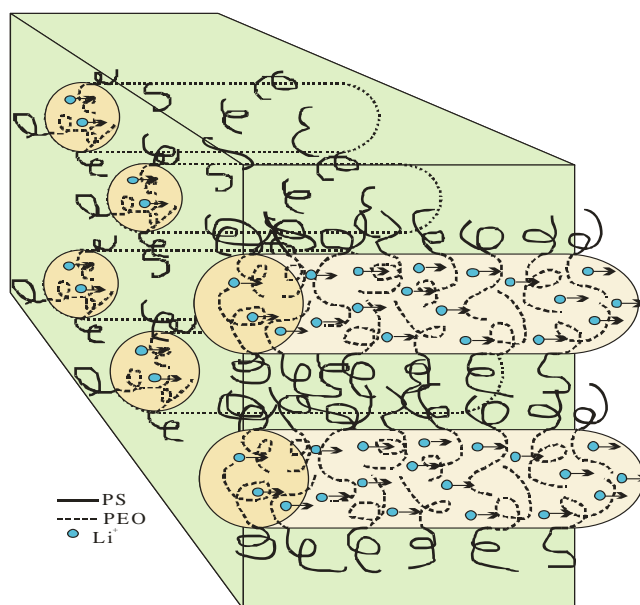
υπέρυθρο χαρακτηριστικών ταινιών που προέρχονται από δονήσεις των κατιόντων στις πλεγματικές τους θέσεις, οι οποίες υποδηλώνουν την σύμπλεξη των κατιόντων Li, Na, K και Rb στη φάση του πολυαιθυλενοξειδίου και, συνεπώς, καταδεικνύουν την επιτυχή σύνθεση των υβριδικών υλικών.

Από πειράματα με DSC προκύπτει ότι τα υβριδικά του PS-b-PEO-2 με λίθιο εμφανίζουν κρυσταλλικότητα, ενώ το καθαρό πολυμερές και τα υβριδικά του με νάτριο είναι άμορφα. Παρόλο που το καθαρό πολυμερές PS-b-PEO-3 είναι κρυσταλλικό, τα υβριδικά του με νάτριο είναι άμορφα, ενώ με λίθιο σε μεγάλες αναλογίες EO/Li εμφανίζεται ένα νέο είδος κρυσταλλικής φάσης. Με το κάλιο και το ρουβίδιο η κρυσταλλικότητα παραμένει, αλλά μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης των αλάτων στο υβριδικό. Όσον αφορά τα συστήματα του PI-b-PEO, και τα τρία που μελετήθηκαν παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του PS-b-PEO-3 με LiClO₄. Αρχικά σε μικρές συγκεντρώσεις άλατος είναι άμορφα, αλλά παρουσιάζουν ένα νέο είδος κρυσταλλικής φάσης σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις άλατος.

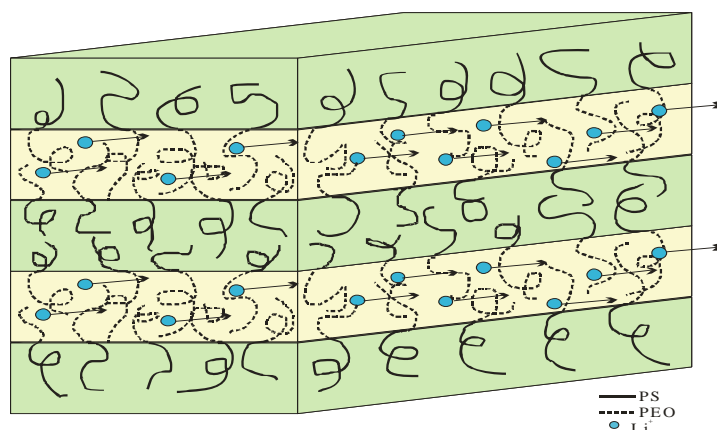
Η συμπεριφορά των υβριδικών πολυ(ισοπρενίου)-b-πολυ(αιθυλενοξειδίου) επιβεβαιώνεται και από μετρήσεις WAXS. Οι μετρήσεις με SAXS έδειξαν, πέρα από την μορφολογία του κάθε συστήματος, ότι και στα δύο συμπολυμερή με χαμηλές συγκεντρώσεις άλατος λιθίου βελτιώνεται η οργάνωση του συστήματος και μικραίνουν οι χαρακτηριστικές διαστάσεις αυτού, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υποβαθμίζεται η οργάνωση των νανοδομών. Επίσης, με αλλαγή της θερμοκρασίας αλλάζουν και οι χαρακτηριστικές διαστάσεις του συστήματος για το υβριδικό του PI-b-PEO-4, ενώ δεν μεταβάλλονται για το PI-b-PEO-5. Για τα φαινόμενα αυτά ίσως ευθύνεται η αρχική μορφολογία του συμπολυμερούς.

Αναζητώντας το καλύτερο πιθανό υβριδικό υλικό για εφαρμογές ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τα παραπάνω συμπεράσματα υποδεικνύουν οποιοδήποτε υβριδικό συμπολυμερούς από αυτά που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα με υπερχλωρικό λίθιο σε μικρή αναλογία (προτείνεται 8/1) ή υπερχλωρικό νάτριο σε οποιαδήποτε αναλογία. Παρόλο που τα υβριδικά του νατρίου είναι για όλες τις αναλογίες τους άμορφα υλικά, πριν προταθούν για περαιτέρω έρευνα θα πρέπει πρώτα να μελετηθούν και στα συμπολυμερή PI-b-PEO και με την μέθοδο της σκέδασης των ακτίνων Χ. Τα υβριδικά με λίθιο μελετήθηκαν αρκετά εκτεταμένα και στην προτεινόμενη αναλογία παρουσιάζονται όλα τα υβριδικά άμορφα (γεγονός θετικό για την αγωγιμότητά τους), ενώ διατηρούν και την μορφολογία του καθαρού συμπολυμερούς. Υπολείπονται φυσικά πολλές άλλες μετρήσεις (διηλεκτρικής φασματοσκοπίας κ.α.) των υλικών αυτών πριν την τελική εξαγωγή ενός εμπειριστατωμένου συμπεράσματος σχετικά με τις δυνατότητες εφαρμογής τους.

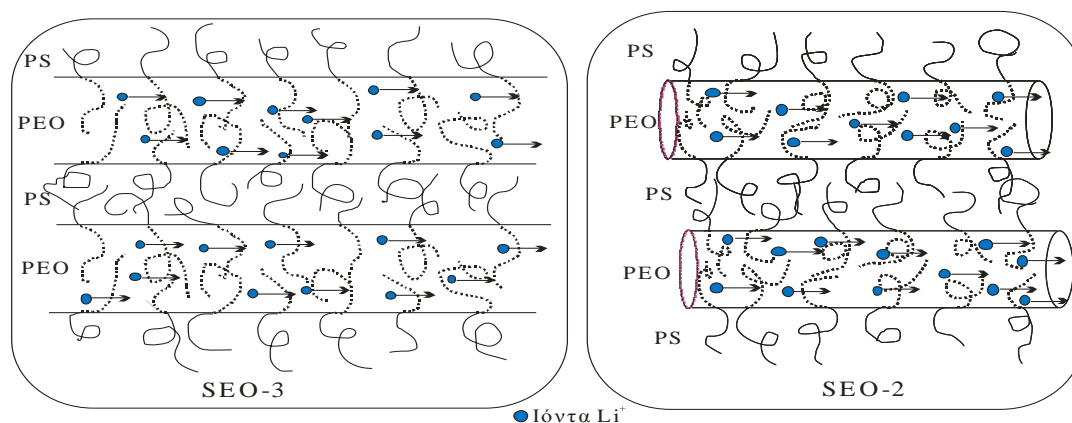
Μια αναπαράσταση της κίνησης των ιόντων λιθίου στο υβριδικό υλικό παρουσιάζεται στα σχήματα 5.51, 5.52 και 5.53. Ανάλογα με την μικροδομή του κάθε συμπολυμερούς τα υπερχλωρικά άλατα θα βρίσκονται στη φάση του αιθυλενοξειδίου και τα ιόντα λιθίου θα κινούνται μέσα στα κανάλια που έχουν δημιουργηθεί στην φάση αυτή. Έτσι, αν πρόκειται για το υβριδικό του PS-b-PEO-3 η κίνηση των ιόντων θα γίνεται στα φύλλα του αιθυλενοξειδίου, στο PS-b-PEO-2 η κίνηση θα γίνεται μέσα στους κυλίνδρους, στο PI-b-PEO-5 η κίνηση θα γίνεται στα κανάλια εξαγωνικής μορφής που έχει σχηματίσει το PEO.



Σχήμα 5.51: 3D αναπαράσταση κίνησης ιόντων λιθίου στα κυλινδρικά κανάλια πολυαιθυλενοξειδίου σε μήτρα πολυστυρενίου (PS-b-PEO-2).



Σχήμα 5.52: 3D αναπαράσταση κίνησης ιόντων λιθίου στα φύλλα πολυαιθυλενοξειδίου σε μήτρα πολυστυρενίου (PS-b-PEO-3).



Σχήμα 5.53: Σχηματική απεικόνιση της αγωγής ιόντων Li σε νανοδομημένους υβριδικούς στερεούς ηλεκτρολύτες βασισμένων σε συμπολυμερή κατά συστάδες (SEO-3=PS-PEO-3, SEO-2=PS-PEO-2)

Η διεξαγωγή πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τη μελέτη της δυναμικής των συστημάτων, καθώς και πειραμάτων φασματοσκοπίας Raman για περαιτέρω διευκρίνηση της δομής των υλικών σε τοπικό επίπεδο, θα ήταν αναγκαία για την συνέχιση της έρευνας σε αυτά τα συστήματα. Επίσης, άλλες έρευνες έχουν δείξει ότι προσθήκη και άλλων ανόργανων συστατικών όπως Al_2O_3 σε τέτοια υβριδικά συστήματα οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας^{9,10,11}. Συμπερασματικά, τέτοια συστήματα φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενα και συνεχίζουν να προσελκύουν έντονο ενδιαφέρον από πολλές ερευνητικές ομάδες με στόχο την μεγιστοποίηση της ιοντικής αγωγιμότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. G. Barth and J. W. Mays, "Modern Methods of Polymer Characterization", Eds. J. Wiley & Sons, 1991.
2. N. Χατζηχρηστίδης, Ε. Ιατρού, Α. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Κ. Βύρας και Π. Πίσσης, "Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών", Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος, τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα 1998.
3. Floudas, G.; Ulrico, R.; Wiesner, U. J. Chem. Phys. 1999, 110, 652-663.
4. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, "Textbook of practical organic chemistry", Vogel's, fifth edition.
5. B. L. Parke, M. A. Ratner and D. F. Shriver, J. Phys. Chem. Solids, 1981, Vol. 42, 493-500.

6. A. Eisenberg, F. E. Bailey, "Coulombic interactions in macromolecular systems", ACS, Washington, DC 1986.
7. Hamley, I. W. The Physics of Block Copolymers, Oxford University Press: Oxford, 1998.
8. Floudas, G.; Ulrico, R.; Wiesner, U. J. Chem. Phys. 1999, 110, 652-663.
9. M. Marcinek, A. Bac, P. Lipka, A. Zalewska, G. Zukowska, R. Borkowska and W. Wieczorek, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 11088-11093.
10. W. Wieczorek, P. Lipka, G. Zukowska and H. Wycislik, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 6968-6974.
11. W. Preechatiwong and J. M. Schultz, Polymer, 1996, Vol. 32, No. 23, 5109-5116.
12. K. Nakamoto, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, J. Wiley & Sons, New York, 1978, 142-143.
13. E.I. Kamitsos, J. Phys. Chem. 93, 1604 (1989).
14. E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos, Solid State Ionics 105, 75 (1998)
15. E. Ioannou, G. Mountrichas, S. Pispas, E.I. Kamitsos and G. Floudas, Macromolecules 41, 6183 (2008).
16. Y.D. Yannopoulos, G.D. Chryssikos and E.I. Kamitsos, Phys. Chem Glasses 42, 164-172 (2001).

5.3 ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΑ ΕΥΡΩΠΙΟΥ

Τα σύμπλοκα των λανθανιδών παρουσιάζουν μεγάλη ένταση εκπομπής με διέγερση στο υπέρυθρο. Ωστόσο, παρά τις ενδιαφέρουσες οπτικές τους ιδιότητες έχουν εξαιρεθεί μέχρι σήμερα από πρακτικές εφαρμογές, όπως ως ενεργά υλικά σε λέιζερ στερεάς κατάστασης ή συσκευές φωταύγειας και ηλεκτροφωταύγειας. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω των φτωχών θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Η στρατηγική που ακολουθείται τα τελευταία χρόνια για τη βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών χωρίς να επηρεάζεται η εκπομπή φωτός από τα ιόντα των λανθανιδών, είναι η ενσωμάτωσή τους σε μήτρες πολυμερών ή σε μήτρες από sol-gel προς παρασκευή οργανικών – ανόργανων νανοδομημένων υβριδίων.

Στόχος είναι η δημιουργία οργανικών – ανόργανων νανοδομών με ευρύ φάσμα ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αποτελέσματα που αφορούν σειρά οργανικών–ανόργανων νανοδομημένων υβριδίων που βασίζονται σε λειτουργικά συμπολυμερή και άλατα Eu^{3+} .

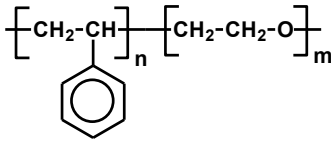
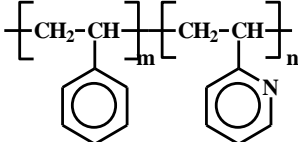
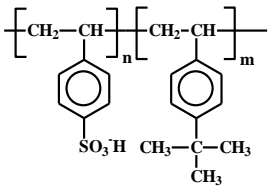
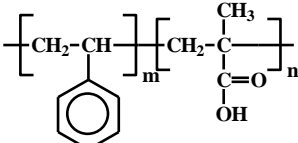
5.3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό¹. Για την συγκεκριμένη μελέτη παρασκευάστηκαν τα συμπολυμερή πολυ(στυρένιο-b-μεθακρυλικό οξύ) (PS-b-PMA), πολυ(στυρένιο-b-αιθυλενοξειδίο) (PS-b-PEO), πολυ(σουλφονομένο στυρένιο-b-τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) (SPS-b-PtBS) και πολυ(στυρένιο-b-2-βινυλοπυριδίνη) (PS-b-P2VP)¹. Τα συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ¹H-NMR και FTIR αποσβενύμενης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR), ώστε να καθορισθούν τα ακριβή μοριακά χαρακτηριστικά τους και να επιβεβαιωθεί η ομοιομορφία των δειγμάτων. Το μοριακό βάρος, η πολυδιασπορά, η σύσταση και η μορφολογία² των κατά συστάδες συμπολυμερών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.11.

Αρχικά παρασκευάστηκε διάλυμα 5% κ.ο. του κάθε συμπολυμερούς σε διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Μία προζυγισμένη ποσότητα νιτρικού ευρωπαϊού προστέθηκε στο διάλυμα στην επιθυμητή αναλογία δραστικής ομάδας προς ευρώπιο. Για κάθε συμπολυμερές παρασκευάστηκαν δύο δείγματα στις αναλογίες 2:1 και 4:1, εκτός από το πολυ(σουλφονομένο στυρένιο-b-τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) όπου παρασκευάστηκαν οι αναλογίες 1:1, 2:1 και 4:1. Τα διαλύματα που

παρασκευάστηκαν ήταν σταθερά για αρκετές εβδομάδες. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν στερεά φιλμ με casting πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού ή πυριτίου για μελέτες φθορισμομετρίας και φασματοσκοπίας υπεριώθρου, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.11: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών που αναπτύχθηκαν.

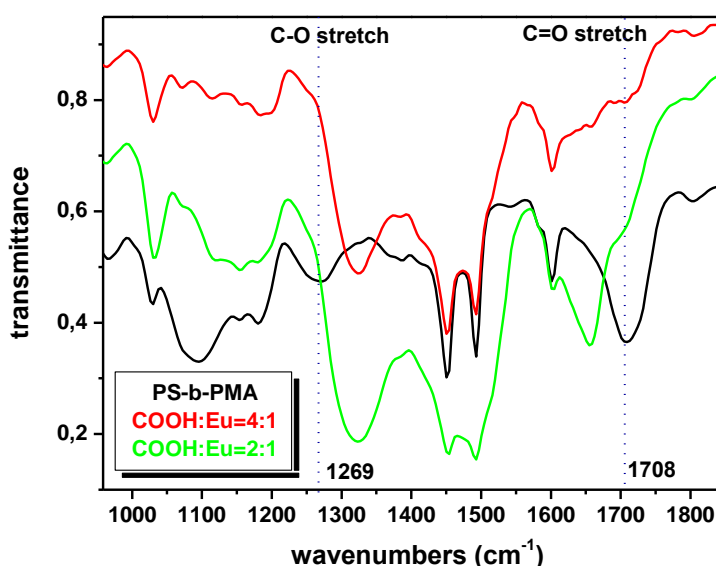
<p>Poly(styrene-b-ethylene oxide) (PS-b-PEO)</p>  <p><i>Cylinders of PEO</i></p> <p>$M_w=70,900$, $I=1.01$, 75%wt PS</p>	<p>Poly(styrene-b-2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP)</p>  <p><i>Lamellae</i></p> <p>$M_w=70,400$, $I=1.01$, 44%wt PS</p>
<p>Poly(sulfonated styrene-b-tert butyl styrene) (SPS-b-PtBS)</p>  <p><i>Lamellae</i></p> <p>$M_w=147,000$, $I=1.03$, 52%wt suPS</p>	<p>Poly(styrene-b-methacrylic acid) (PS-b-PMA)</p>  <p><i>Spheres of PMA</i></p> <p>$M_w=44\ 900$, $I=1.06$, 16%wt PMA</p>

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν μορφολογία διαχωρισμένων μικροφάσεων που εξαρτάται από τη σύνθεσή τους (πίνακας 5.11), ενώ το νιτρικό ευρώπιο διασκορπίστηκε πλήρως στο διάλυμα των πολυμερών με αποτέλεσμα τη δημιουργία ομογενών διαλυμάτων. Επίσης, η ποιότητα των φιλμ που εξήχθησαν από τα διαλύματα αυτά σε γυαλί ή πυριτίο ήταν πολύ καλή και για τα δύο υποστρώματα, καθώς οι επιφάνειες ήταν λείες και δεν παρατηρήθηκαν νησίδες.

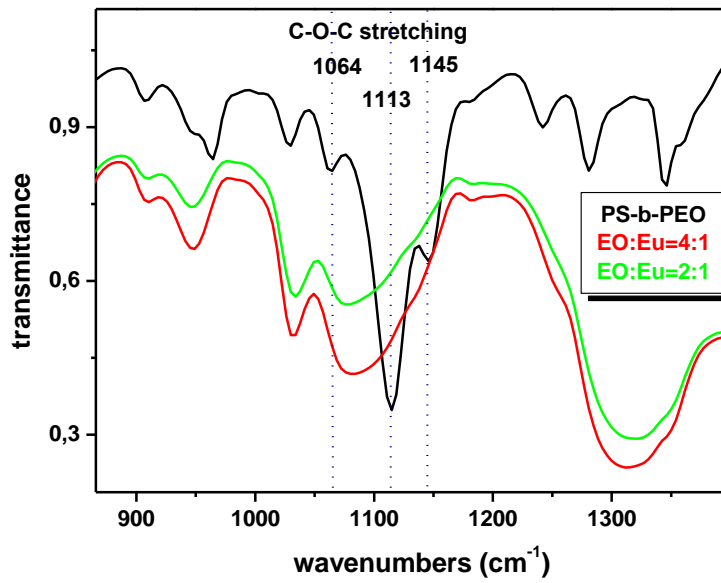
5.3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Αντιπροσωπευτικά φάσματα υπεριώθρου παρουσιάζονται στα σχήματα που ακολουθούν. Στην περίπτωση του PS-b-PMA (σχήμα 5.55), οι συχνότητες των

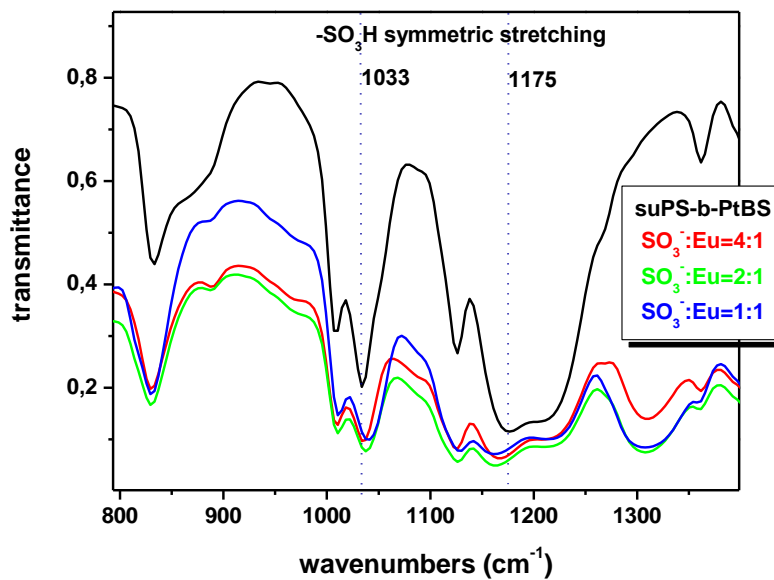
δεσμών C-O στα 1269 cm^{-1} και C=O στα 1708 cm^{-1} για το καθαρό συμπολυμερές μετατοπίζονται δραστικά με την προσθήκη Eu, καταδεικνύοντας την ενσωμάτωση του Eu στη φάση του πολυ(μεθακρυλικού οξέος). Οι συχνότητες ταλάντωσης των δεσμών C-O-C στα 1065 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} και 1145 cm^{-1} του PS-b-PEO επίσης μετατοπίζονται (σχήμα 5.56), αποδεικνύοντας την εμπλοκή των ιόντων Eu με το O του αιθέρα στην φάση του πολυ(αιθυλενοξειδίου). Η μικρή μετατόπιση στην ταλάντωση των δεσμών $-\text{SO}_3$ στα 1033 cm^{-1} και 1175 cm^{-1} που παρατηρείται στο καθαρό συμπολυμερές πολυ(σουλφονομένο στυρένιο-b-τεταρτοταγές βουτυλοστυρένιο) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ιόντα Eu ενσωματώθηκαν στη δραστική ομάδα του συμπολυμερούς (σχήμα 5.57). Ανάλογη είναι η εικόνα και στην περίπτωση του πολυ(στυρένιο-b-2-βινυλοπυριδίνη) όπου οι κορυφές της ταλάντωσης³ των δακτυλίων πυριδίνης στα 1431 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} , 1567 cm^{-1} και 1593 cm^{-1} μετατοπίζονται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης με το Eu (σχήμα 5.58). Σε όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν η μετατόπιση αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων ευρωπαϊού. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η σύμπλεξη του ευρωπαϊού με τις δραστικές ομάδες κάθε πολυμερούς, με συνέπεια το ευρώπιο να είναι εγκλωβισμένο στην φάση του συμπολυμερούς που αποτελείται από το δραστικό (πιο πολικό) ομοπολυμερές.



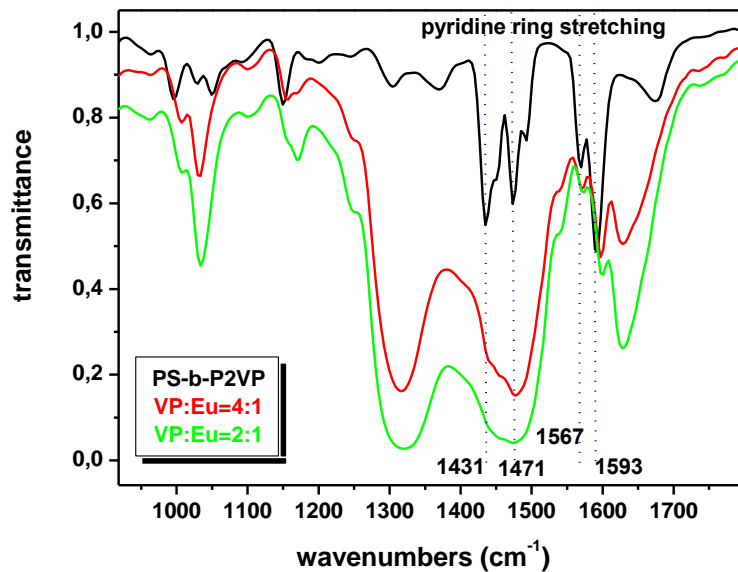
Σχήμα 5.55 : Φάσμα υπέρυθρου του καθαρού PS-b-PMA και του υβριδικού PS-b-PMA + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες COOH:Eu.



Σχήμα 5.56 : Φάσμα υπέρυθρου του καθαρού PS-b-PEO και του υβριδικού PS-b-PEO + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες EO:Eu.



Σχήμα 5.57: Φάσμα υπέρυθρου του καθαρού SPS-b-PtBS και του υβριδικού SPS-b-PtBS + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες SO₃⁻:Eu.



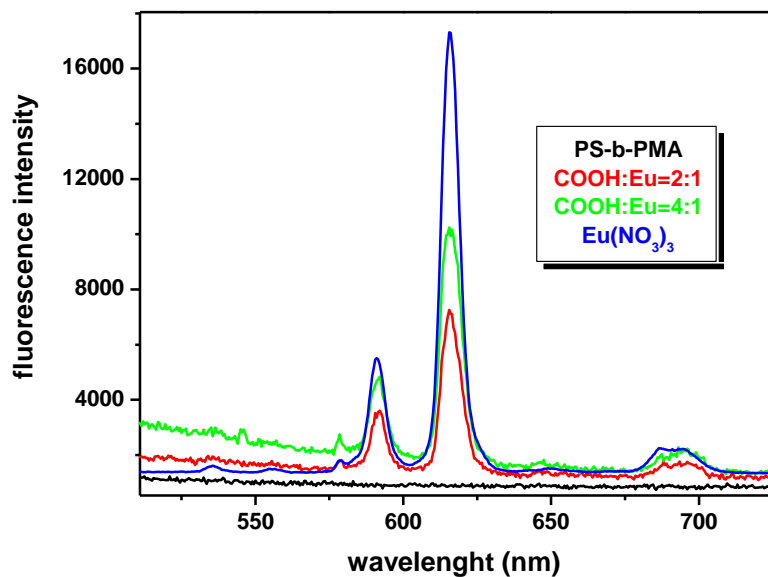
Σχήμα 5.58: Φάσμα υπεράυθρου του καθαρού PS-b-P2VP και του υβριδικού PS-b-P2VP + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες VP:Eu.

5.3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ

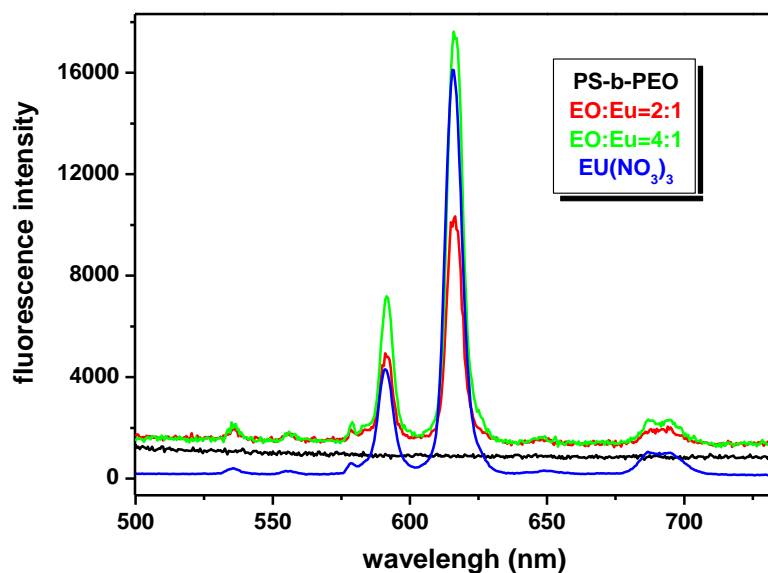
Στις εικόνες 5.59, 5.60, 5.61 και 5.62 παρουσιάζονται τα φάσματα φθορισμού καθαρών συμπολυμερών, υβριδικών υλικών με άλατα ευρωπαϊού βασισμένων στα αντίστοιχα συμπολυμερή, καθώς και το φάσμα του καθαρού νιτρικού ευρωπαϊού υπό διέγερση στα 394nm. Ενώ στα καθαρά συμπολυμερή δεν παρατηρούνται ταινίες φθορισμού, τα φάσματα των υβριδικών υλικών παρουσιάζουν πέντε ταινίες εκπομπής στα μήκη κύματος 578nm ($^5D_0-^7F_0$), 591nm ($^5D_0-^7F_1$), 615nm ($^5D_0-^7F_2$), 649nm ($^5D_0-^7F_3$) και 694nm ($^5D_0-^7F_4$), οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της f-f μετάβασης για τα ιόντα Eu³⁺.^{4,5} Επίσης, δεν παρατηρήθηκε σε κανένα από τα υβριδικά υλικά που μελετήθηκαν μετατόπιση των ταινιών του Eu³⁺ με αλλαγή του συμπολυμερούς ή του περιεχομένου σε νιτρικό ευρώπιο. Το αποτέλεσμα αυτό συνάδει με το γεγονός ότι η σφαίρα σύμπλεξης των ιόντων Eu³⁺ στα υβριδικά υλικά είναι κατειλημμένη, τουλάχιστον μερικώς, από τα αρχικά αντισταθμιστικά ιόντα.

Συμπερασματικά, οι παρατηρούμενες ταινίες f-f μετάβασης είναι απόδειξη της σύμπλεξης των ιόντων ευρωπαϊού με το κατά συστάδες συμπολυμερές. Τα υβριδικά που μελετήθηκαν παρουσιάζουν ισχυρό φθορισμό, συνεπώς τα συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατάλληλες μήτρες για επίτευξη του επιθυμητού οπτικού

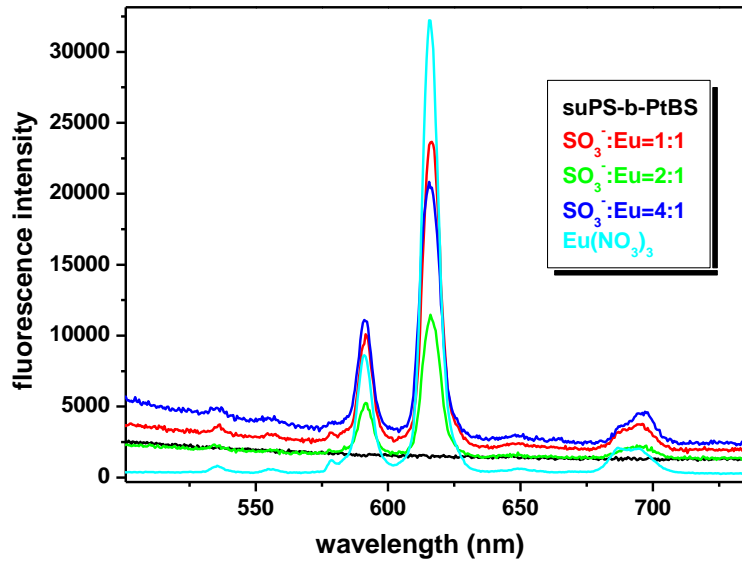
αποτελέσματος στο τελικό υλικό, λαμβάνοντας υπόψη και τις καλές μηχανικές ιδιότητες και την ευκολία παρασκευής των υβριδικών υλικών.



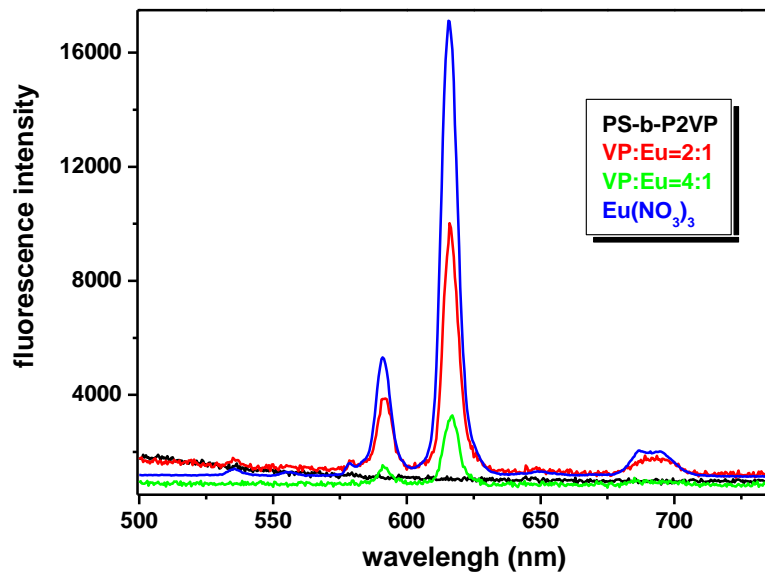
Σχήμα 5.59 : Φάσμα φθορισμού του καθαρού PS-b-PMA και του υβριδικού PS-b-PMA + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες COOH:Eu.



Σχήμα 5.60 : Φάσμα φθορισμού του καθαρού PS-b-PEO και του υβριδικού PS-b-PEO + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες EO:Eu.



Σχήμα 5.61 : Φάσμα φθορισμού του καθαρού SPS-b-PtBS και του υβριδικού SPS-b-PtBS + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες SO₃⁻:Eu.



Σχήμα 5.62 : Φάσμα φθορισμού του καθαρού PS-b-P2VP και του υβριδικού PS-b-P2VP + Eu(NO₃)₃ σε διάφορες αναλογίες VP:Eu.

5.3.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σε στερεά μορφή νανοδομημένα υβριδικά υλικά βασισμένα σε συμπολυμερή κατά συστάδες που φέρουν δραστικές/πολικές ομάδες και σε ιόντα ευρωπίου. Ο χαρακτηρισμός των υλικών αυτών με φασματοσκοπία υπερύθρου έδειξε την επιτυχή σύμπλεξη των κατιόντων με τη δραστική ομάδα του συμπολυμερούς. Το τελικό υλικό διατηρεί τις οπτικές ιδιότητες του ιόντος λανθανίου, όπως αποδεικνύεται από μετρήσεις φθορισμού, και αποκτά την μηχανική σταθερότητα και την ευκολία στην παρασκευή, ιδιότητες που οφείλονται στην πολυμερική φύση των δομημένων συμπολυμερών μητρών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L.D. Carlos, R.A. Sa Ferreira, J.P. Rainho, and V. De Zea Bermudez, *Adv. Funct. Mater.* 2002, 12 (11-12), 819.
2. N. Hadjichristidis, S. Pispas and G.A. Floudas, *Block Copolymers, synthetic strategies, physical properties and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
3. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, Academic Press Inc., 1975.
4. T. Oyamada, Y. Kawamura, T. Koyama, H. Sasabe, C. Adachi, *Adv. Mater.* 2004, 16 (13), 1082.
5. M.H. Bartl, B.J. Scott, H.C. Huang, G. Wirnsberger, A. Popitsch, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Chem. Commun.*, 2002, 2474.
6. J. Xu, X.H. Huang, N.L. Zhou, J.S.Zhang, J.Ch. Bao, T.H. Lu, C. Li, *Mater. Lett.* 2004, 58, 1938.
7. P. Liu, D. Liang, Z. Tong and X. Liu, *Macromolecules* 2002, 35, 1487.

5.4 ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟ ΚΟΒΑΛΤΙΟ

Το CoCl_2 έχει εκτενώς μελετηθεί ως προς τη χρήση του σε αισθητήρες υγρασίας εξαιτίας των σημαντικών μεταβολών στην απορρόφηση μεταξύ του άνυδρου υλικού και των ενυδατωμένων συμπλόκων $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 6$)⁴. Το άνυδρο υλικό εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση στο ερυθρό (550 – 710 nm) φάσμα, που έχει ως συνέπεια τον έντονο μπλε χρωματισμό του, ενώ το πλήρως ενυδατωμένο σύμπλοκο ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) εμφανίζει μικρή απορρόφηση στην περιοχή 410 – 550 nm που έχει ως αποτέλεσμα τον ελαφρύ ροζ χρωματισμό του, παρότι παραμένει εντελώς διαφανές. Αναλόγως με το βαθμό ενυδάτωσης του υλικού, μπορούν να παρατηρηθούν αντίστοιχες μεταβολές στην απορρόφηση. Επομένως, η φασματοσκοπική συμπεριφορά ενός υγρού ή στερεού δείγματος εμπλουτισμένου σε CoCl_2 εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του.

Με βάση τη σημαντική αυτή ιδιότητα, γίνονται ερευνητικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση ανάπτυξης πρακτικών συσκευών μέτρησης της υγρασίας. Τα πρώτα αποτελέσματα αφορούσαν στην ανάπτυξη σχετικών συσκευών που βασίζονταν σε μετρήσεις απορρόφησης χρησιμοποιώντας σελουλόζη διαποτισμένη με CoCl_2 ,² ενώ πρόσφατες μελέτες προσανατολίζονται σε παρόμοια χρήση υδροπηκτών πυριτίας (silica hydrogels)^{5,6}. Πιο εφαρμοσμένες έρευνες που στοχεύουν σε μικροσκοπικές συσκευές έχουν επίσης παρουσιαστεί. Έχουν γίνει επίσης κάποιες πρώτες προσπάθειες που σχετίζονται με απορρόφηση φωτός σε κυματοδηγούς με επίχρισμα πολυμερικού φιλμ εμπλουτισμένου σε CoCl_2 ⁷. Άλλες εργασίες πραγματεύονται τη μεταβολή του συντελεστή ανάκλασης και σύζευξης σε κυματοδηγούς σε συσκευές βασισμένες σε οπτικές ίνες με χρήση πηκτών CoCl_2 ως μέσα τερματισμού των οπτικών ινών ή ως επικαλύψεις στο κωνικό άκρο δικανικής ίνας, με στόχο την αλλαγή της ενεργειακής απόδοσης της ίνας⁸. Ωστόσο, δε δίνονται συγκεκριμένες λεπτομέρειες για τη μεταβολή του πραγματικού και φανταστικού μέρους του μιγαδικού δείκτη διάθλασης του χρησιμοποιούμενου υλικού, ο οποίος είναι ουσιώδης σε τέτοιες εφαρμογές. Η παροδική απώλεια μήκους κύματος έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εφαρμόζοντας περιοδικές επικαλύψεις κατά μήκος μιας οπτικής ίνας και κάνοντας οπτικές μετρήσεις διαθλασιμετρίας σε χρονικό ορίζοντα για τον προσδιορισμό και ανίχνευση της υγρασίας του περιβάλλοντος⁹. Πιο πρόσφατες προσπάθειες κατέληξαν στην ανάπτυξη πορωδών sol-gel ινωδών δομών εμπλουτισμένων με CoCl_2 για τη μελέτη της μεταβολής της διάδοσης του φωτός μέσω αυτών με την έκθεσή τους σε υγρασία¹⁰, αλλά δεν έχουν δοθεί λεπτομέρειες για τις πραγματικές χρωματομετρικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων υλικών.

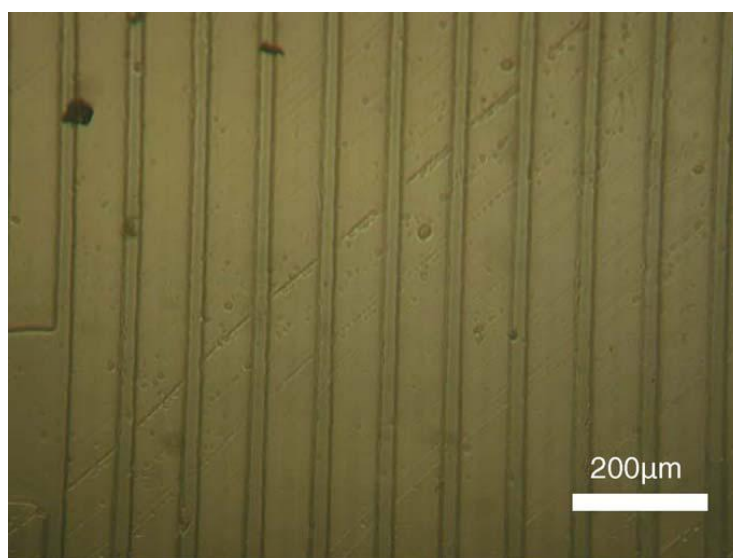
Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται για πρώτη φορά μια εναλλακτική προσέγγιση βασισμένη σε φαινόμενα εκτός απορρόφησης. Λεπτά σύνθετα φιλμ πολυμερούς / CoCl_2 παρασκευάστηκαν με περιστροφική επικάλυψη και χύτευση σε επίπεδα υαλώδη υποστρώματα. Νανοκρύσταλλοι και μικροκρύσταλλοι CoCl_2 δημιουργήθηκαν στις μήτρες, οι οποίοι με έκθεσή τους σε υγρασία αλλάζουν τη μορφολογία της επιφάνειας και σε μικρότερο βαθμό τις ιδιότητες του δείκτη διάθλασης των φιλμς. Στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρούνται μετρήσιμα φαινόμενα χρωματισμού ή/και απορρόφησης, εξαιτίας του πολύ μικρού πάχους των φιλμς (της τάξης των εκατοντάδων νανομέτρων). Ωστόσο, αυτές οι αντιστρεπτές, κατά βάση μορφολογικές, αλλαγές παράγουν οπτικές διαταραχές της τάξης του μήκους κύματος του φωτός και συνεπώς ευθύνονται για τα ισχυρά φαινόμενα περίθλασης και σκέδασης τα οποία χρησιμεύουν στην ανίχνευση της υγρασίας, όπως θα εκτεθεί παρακάτω.

5.4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

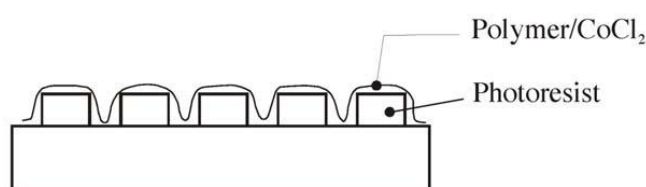
Υβριδικά υλικά πολυμερούς / CoCl_2 παρασκευάστηκαν με «υγρή» ανάμειξη CoCl_2 και υψηλής καθαρότητας, εργαστηριακά παρασκευασθέντα πολυμερή. Πολυ(αιθυλενοξειδίο) παρασκευάστηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό¹. Ο καθαρισμός όλων των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν (διαλύτες, μονομερή, κλπ) επιτεύχθηκε με αξιόπιστες μεθόδους. Το ομοπολυμερές παρασκευάστηκε με την προσθήκη κανονικού – βουτυλλιθίου (n-butyllithium) ως απαρχητή και φωσφαζίνης ως καταλύτη του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός τερματίζεται με προσθήκη μεθανόλης οπότε προκύπτει το στερεό πολυμερές. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς ήταν 50.000 και η πολυδιασπορά ήταν 1,1 (από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , είναι περίπου -40°C , ενώ η θερμοκρασία τήξης είναι περίπου 55°C , όπως διαπιστώθηκε από μετρήσεις με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (συνεπώς το υλικό είναι ημικρυσταλλικό σε θερμοκρασία δωματίου). Η χημική δομή του πολυμερούς χαρακτηρίστηκε και με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και με φασματοσκοπία μέσου και άπω υπερύθρου.

Στη συνέχεια το πολυμερές συνδιαλύθηκε με την επιθυμητή ποσότητα CoCl_2 σε ένα κοινό διαλύτη (νερό με διαλυμένο ομοπολυμερές πολυ(αιθυλενοξειδίου) όπου η συγκέντρωσή του ποικίλει μεταξύ 5 και 10% κατά βάρος). Με τα διαλύματα αυτά επικαλύφθηκαν φυγοκεντρικά ή χυτεύτηκαν (spin coating και casting) υπόστρωμα γυαλιού και προπαρασκευασμένες δομές grating, σχηματίζοντας ένα λεπτό φιλμ. Αυτές οι δομές grating παρουσιάζουν ένα σχεδόν τετράγωνο προφίλ με εύρος 50-

100 μm (ή 1 και 1,5 μm) και παρασκευάστηκαν με αρνητική φωτολιθογραφία και με την χρήση αρνητικού photo resist. Οι δομές αυτές επικαλύφθηκαν με τα λειτουργικά υβριδικά υλικά σχηματίζοντας ένα σύστημα στο οποίο μπορεί να συνυπάρξει ένας προσαρμοσμένος αποτελεσματικός δείκτης διάθλασης και μια τροποποιημένη επιφάνεια με grating προφίλ. Το πάχος και η τραχύτητα της επιφάνειας μετρήθηκε με ένα προφιλόμετρο, με το πάχος των φιλμς για την μελέτη αυτή να είναι μεταξύ 100 και 300nm. Στο σχήμα 5.63 παρουσιάζονται εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του υβριδικού υλικού εναποτεθειμένου σε περιοδικά προ-επεξεργασμένο υπόστρωμα. Η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών αυλακίων είναι 50 μm .



(a)



(b)

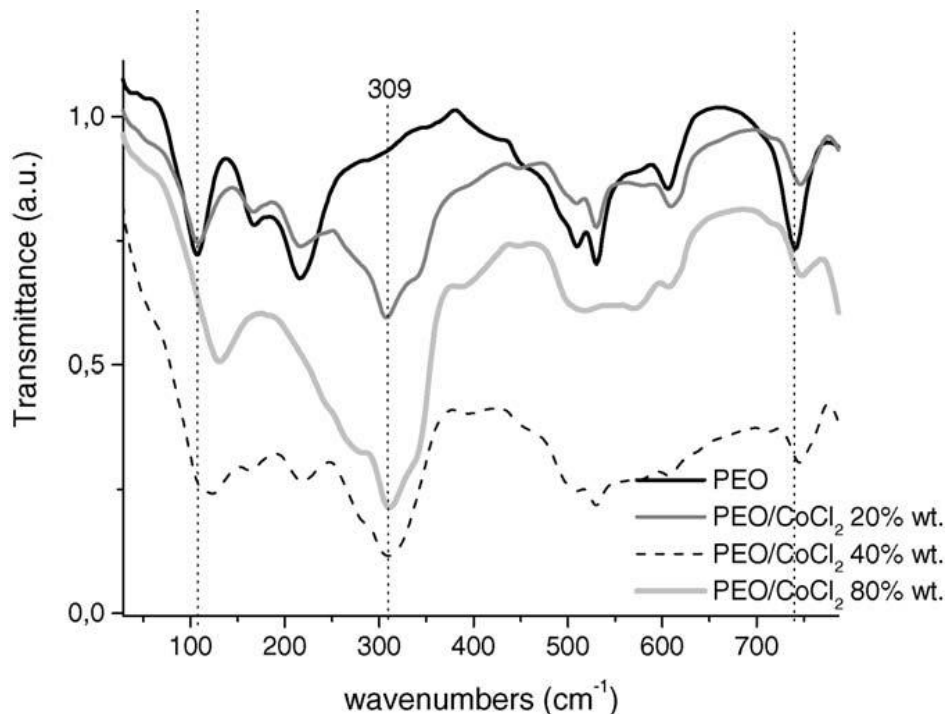
Σχήμα 5.63 : (a) Εικόνες από το οπτικό μικροσκόπιο λεπτού φιλμ του υβριδικού PEO/CoCl₂ σε υπόστρωμα με αυλάκια με περιοδικότητα 100 μm και (b) σχεδιάγραμμα του περιγράμματος της αυλακωτής δομής.

Παρασκευάστηκαν διάφορες αναλογίες ομοπολυμερούς και CoCl₂ προκειμένου να μελετηθούν. Τα πολυμερή που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για αισθητήρες προσδιορίζονται κυρίως μέσω της διαλυτότητας/αλληλεπίδρασης που έχουν με διάφορους διαλύτες (νερό, αλκοόλες και υδρογονάνθρακες). Η φυσική τους κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου (όπως προσδιορίζεται μέσω των τιμών T_g και T_m) πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη για λόγους που σχετίζονται με την διάχυση

και απορρόφηση μέσα στο φιλμ, καθώς και για την οπτική ποιότητα του φιλμ που σχηματίζεται από το υλικό. Το PEO είναι διαλυτό σε αλκοόλες και στο νερό, αλλά ελάχιστα διαλυτό σε υδρογονάνθρακες. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε, το PEO είναι ημικρυσταλλικό σε θερμοκρασία δωματίου. Η φυσική κατάσταση του υλικού αναμένεται να επηρεάσει το πορώδες του υλικού και συνεπώς την διάχυση της αναλυόμενης/προσδιοριζόμενης ουσίας (analyte) μέσα στο φιλμ.

5.4.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΠΩ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Όλα τα σχηματιζόμενα υβριδικά συστήματα ήταν διαφανή και πολύ καλά προσκολλημένα στα υποστρώματά τους. Ο χαρακτηρισμός των υβριδικών έγινε σε δείγματα υπό την μορφή λεπτών φιλμς ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα όσον αφορά την μικροδομή των υλικών αυτών. Τα υβριδικά υλικά PEO-CoCl₂ μελετήθηκαν ως προς την σύσταση και αλληλεπίδραση των μεμονωμένων υλικών σε ατομικό επίπεδο. Αντιπροσωπευτικά φάσματα άπω υπερέυθρου των υβριδικών υλικών PEO-CoCl₂ παρουσιάζονται στο σχήμα 5.64 για συγκεντρώσεις από 0% έως 80% κατά βάρος σε CoCl₂. Η ταινία στους 309cm⁻¹ αποδίδεται στην παρουσία ιόντων κοβαλτίου στο υλικό. Η πολυπλοκότητα των ταινιών οφείλεται στο διαφορετικό περιβάλλον που βρίσκονται τα ιόντα κοβαλτίου μέσα στο υλικό. Το κοβάλτιο μπορεί να αλληλεπιδρά με διαφορετικά άτομα στο άμεσο περιβάλλον του, όπως ανιόντα χλωρίου που προέρχονται από το άλας ή άτομα οξυγόνου από τις αλυσίδες του πολυ(αιθυλενοξειδίου). Αυτή η ταινία, στα 309cm⁻¹, γίνεται πιο έντονη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος στο υβριδικό υλικό. Άλλες ταινίες σε πιο μικρές συχνότητες (~250 cm⁻¹) μπορεί να οφείλονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα χλωριούχου κοβαλτίου, γεγονός πιο έντονο στα υβριδικά με μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριούχου κοβαλτίου στο υβριδικό υλικό.



Σχήμα 5.64 : Φάσματα άπω υπερέυθρου του πολυαιθυλενοξειδίου και του υβριδικού PEO-CoCl₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις χλωριούχου κοβαλτίου.

Από μετρήσεις των υβριδικών αυτών με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης διαπιστώνεται ότι η κρυσταλλικότητα των υλικών μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του χλωριούχου κοβαλτίου στο υβριδικό υλικό (πίνακας 5.12).

Πίνακας 5.12 : Ποσοστό κρυσταλλικότητας του υβριδικού υλικού ως συνάρτηση του ποσοστού χλωριούχου κοβαλτίου στο διάλυμα.

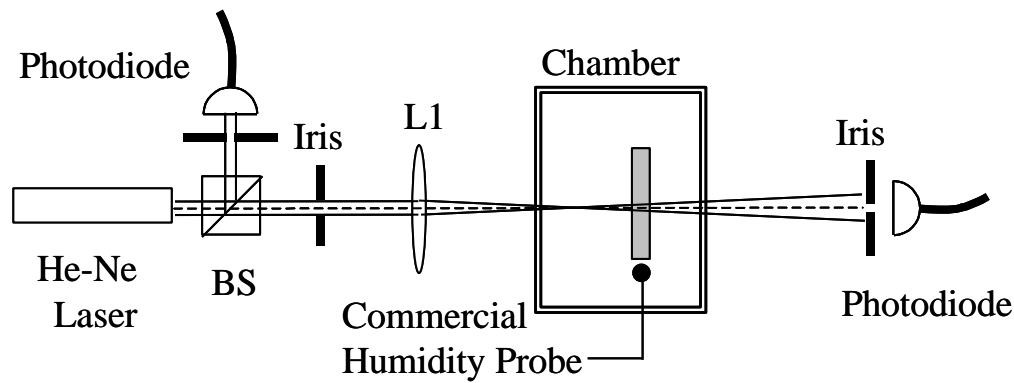
ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ (DSC)	
PEO-50K	85%
20% CoCl ₂	65%
40% CoCl ₂	61%
80% CoCl ₂	16%

5.4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΓΙΑ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ

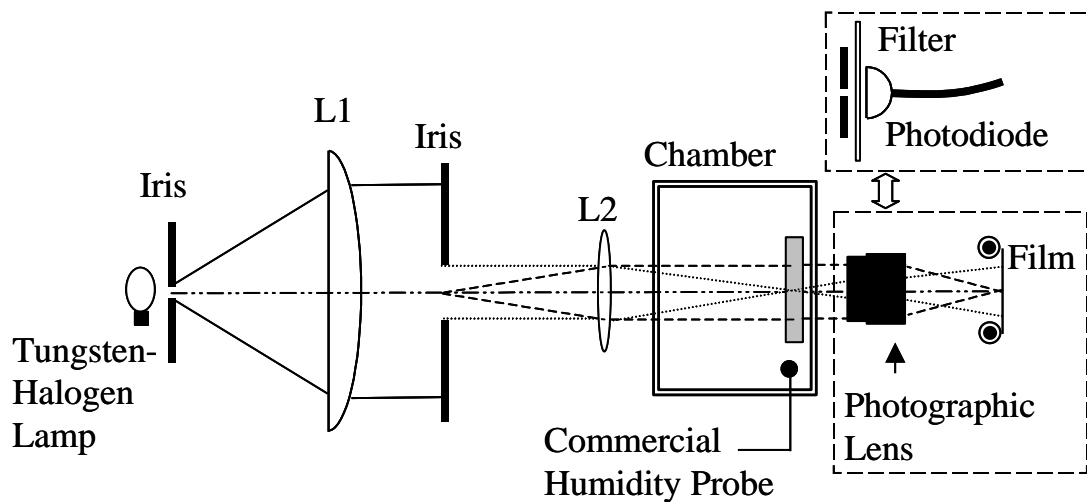
Τα λεπτά φιλμς που παρασκευάστηκαν εξετάστηκαν με κλασική φασματοφωτομετρία και μικροσκοπία ως προς την λειτουργική τους συμπεριφορά σε πρωτότυπες οπτικές διατάξεις που αναπτύχθηκαν αποκλειστικά για την παρούσα εργασία με χρήση κατάλληλου ατμοσφαιρικού θαλάμου. Δύο τύποι διατάξεων

σχεδιάστηκαν για να μελετηθεί η σύμφωνη και μη σύμφωνη (coherent και incoherent) οπτική απόκριση στην περιοχή μηκών κύματος υψηλής και χαμηλής απορρόφησης.

Η διάταξη της coherent απόκρισης φαίνεται στο Σχήμα 5.65a. Ως πηγή χρησιμοποιήθηκε laser He – Ne στα 633 nm. Η δέσμη laser διασπάται από κυβικό διαχωριστή δέσμης (beam splitter cube – BS) με λόγο διαχωρισμού 40/60. Η ανακλώμενη δέσμη (40%) χρησιμοποιείται ως αναφορά για την καταγραφή πιθανών οπτικών ενεργειακών διακυμάνσεων του laser κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Η μεταδιδόμενη δέσμη περνά δια μέσου διαφράγματος και ακολούθως μέσω συγκλίνοντος φακού (L1) εστιακού μήκους 20 cm. Το δείγμα τοποθετείται σε ατμοσφαιρικό θάλαμο και σε απόσταση μεγαλύτερη από το εστιακό μήκος του L1. Έτσι, η δέσμη φωτίζει μια κυκλική περιοχή διαμέτρου 5 mm. Η οπτική δέσμη προσκρούει στο δείγμα, από την πλευρά του λεπτού φιλμ, με γωνία πρόσπτωσης 90° στην επιφάνεια. Ένας μετρητής ισχύος (Newport Dual-channel Power, μοντέλο 2832-C), χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις οπτικής ενέργειας μεταδιδόμενης μέσω του δείγματος, όπως και για την δέσμη αναφοράς. Αναπτύχθηκε, επίσης, συσκευή εξαγωγής δεδομένων που λειτουργεί σε περιβάλλον LabView. Ο ατμοσφαιρικός θάλαμος είχε διαστάσεις 20 x 20 x 20 cm και κατασκευάστηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας εμπορικό PMMA υλικό. Η υγρασία στο θάλαμο ρυθμίζεται μεταβάλλοντας τη ροή ξηρού και υγρού αέρα που παράγονται από υγραντήρα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε αισθητήρας υγρασίας του εμπορίου για την καταγραφή της υγρασίας στο θάλαμο.



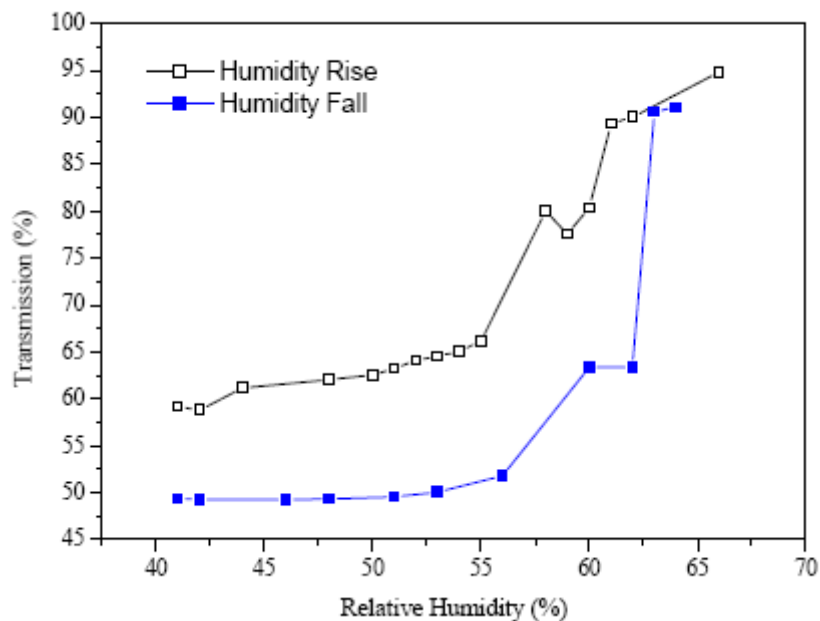
(a)



(b)

Σχήμα 5.65: Πειραματικές διατάξεις για την εκτίμηση της απόκρισης του υβριδικού υλικού κάτω από διαφορετικά επίπεδα υγρασίας. (a) Coherent illumination (b) incoherent illumination με φίλτρο χρώματος και μικροφωτογραφικό σχεδιασμό.

Δύο τύποι δειγμάτων μελετήθηκαν. Ο πρώτος τύπος περιελάμβανε ένα στρώμα λεπτού φιλμ πάνω σε υπόστρωμα γυαλιού. Σε αυτή την περίπτωση λαμβανόταν μέτρηση για την ένταση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας μέσω του δείγματος. Στην άλλη περίπτωση το δείγμα εναποτίθεντο πάνω σε σύνθετες αυλακωτές δομές (gratings). Ένα σήμα αναφοράς λαμβανόταν για να εξαλειφθούν οι πιθανές αστάθειες της οπτικής έντασης. Στο σχήμα 5.66 παρουσιάζονται οι αλλαγές στην μεταδιδόμενη οπτική ένταση δια μέσου του δείγματος σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας για μια άνοδο και πτώση της σχετικής υγρασίας. Μια μικρή υστέρηση παρατηρείται κατά την πτώση, η οποία εξηγείται και με μια πιο αργή ανταπόκριση για το υλικό στην πτώση της υγρασίας, καθώς καθυστερεί η εξάτμιση του υγρού από το πολυμερικό υλικό.

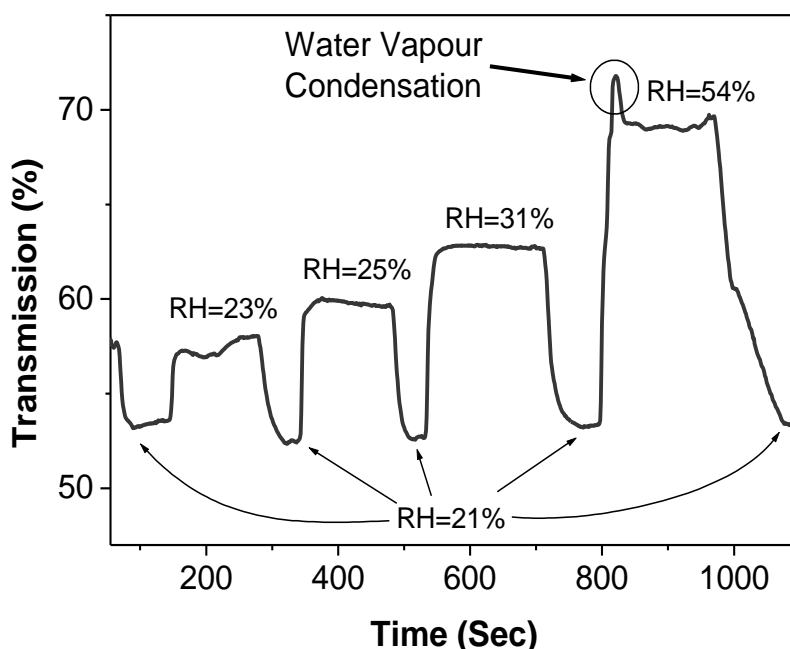


Σχήμα 5.66 : Τυπική οπτική απόκριση από το υβριδικό σύστημα PEO-CoCl₂ (PEO-44%wt CoCl₂) σε διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας καθώς αυτή αυξάνει και μειώνεται.

Καταρχήν, φασματοσκοπικές μέθοδοι μέτρησης του δείγματος σε συνθήκες ξηρού και υγρού αέρα κατέδειξαν μια αντιστρέψιμη και κάπως ανεξάρτητη αύξηση του μήκους κύματος της μεταδιδόμενης μέσω του δείγματος ακτινοβολίας παρουσία υγρασίας. Δεν παρατηρήθηκε αξιόλογη μεταβολή χρώματος ή διαφοροποίηση στην οπτική μετάδοση για διαφορετικά μήκη κύματος.

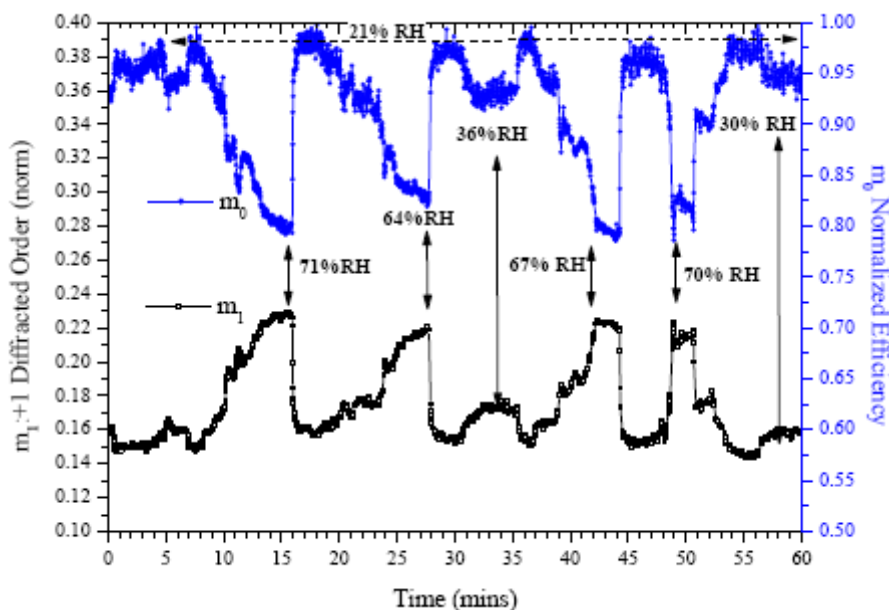
Πολλοί κύκλοι ανάπτυξης υγρασίας και αφύγρανσης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον ατμοσφαιρικό θάλαμο και καταγράφοντας τη μετάδοση της οπτικής δέσμης μέσω του δείγματος. Η απόκριση του λεπτού φιλμ στην εναλλαγή επιπέδων υγρασίας φαίνεται στο σχήμα 5.67. Η διαπερατότητα του δείγματος μεταβάλλεται όσο αυξάνει η υγρασία με σχετικά γρήγορη σταθερά χρόνου. Το Σχήμα 5.67 δείχνει ότι αμέσως μετά την εμφύσηση υγρού αέρα η μετάδοση αυξάνει απότομα και φτάνει σε σταθερή κατάσταση όταν το επόμενο επίπεδο υγρασίας επιτυγχάνεται. Η αφύγρανση του αέρα στον θάλαμο ακολουθείται από απότομη πτώση της μετάδοσης του φωτός από το δείγμα σε σταθερή κατάσταση που αντιστοιχεί σε σχετική υγρασία (RH) ~ 21%. Ο χρόνος απόκρισης υπολογίζεται στην τάξη του δευτερολέπτου (s), παρόλο που εξαιτίας του σχετικά αργού χρόνου απόκρισης του εμπορικού υγρομέτρου αναφοράς και της αργής εμφύσησης του υγραμένου αερίου, ακριβής μέτρηση δεν κατέστη εφικτή. Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτή η γρήγορη απόκριση στην αλλαγή της υγρασίας γίνεται χωρίς να χρειάζεται να

ζεσταθεί το δείγμα ή να υποστεί οποιαδήποτε άλλη εξωτερική κατεργασία. Το Σχήμα 5.67 φανερώνει αύξηση στη διαπερατότητα του δείγματος για αυξανόμενα ποσοστά σχετικής υγρασίας. Σε κάποιο σημείο ($RH > 50\%$), μια έντονη κορυφή παρατηρείται στο διάγραμμα απόκρισης και έπειτα, η μεταδιδόμενη οπτική ενέργεια πέφτει σε ένα χαμηλότερο σταθερό επίπεδο. Παρατηρήθηκε ότι το φαινόμενο είναι εντονότερο σε δείγματα αυξημένου πορώδους. Τα δείγματα μικρότερου πορώδους εμφανίζουν σημείο κορεσμού σε επίπεδα σχετικής υγρασίας μεγαλύτερα από 60%. Αυτό πιθανώς συμβαίνει διότι οι πόροι επιτρέπουν στους υδρατμούς να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του δείγματος με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξημένη σκέδαση από τα σταγονίδια νερού, ελαττώνοντας έτσι το επίπεδο της εξερχόμενης οπτικής ενέργειας.



Σχήμα 5.67 : Χρονική οπτική απόκριση του υβριδικού υλικού PEO/CoCl₂ (44%wt CoCl₂) για διάφορα επίπεδα υγρασίας.

Κανονικοποιημένες μετρήσεις σε πραγματικό χρόνο για διαφορετικές τάξεις περίθλασης παρουσιάζονται στο σχήμα 5.68. Επαναλαμβανόμενες αλλαγές της υγρασίας δείχνουν πτώση της έντασης του σήματος που δεν περιθλάται ($n=0$), ενώ παρουσιάζεται αύξηση της έντασης της πρώτης τάξης περίθλασης ($n=1$).

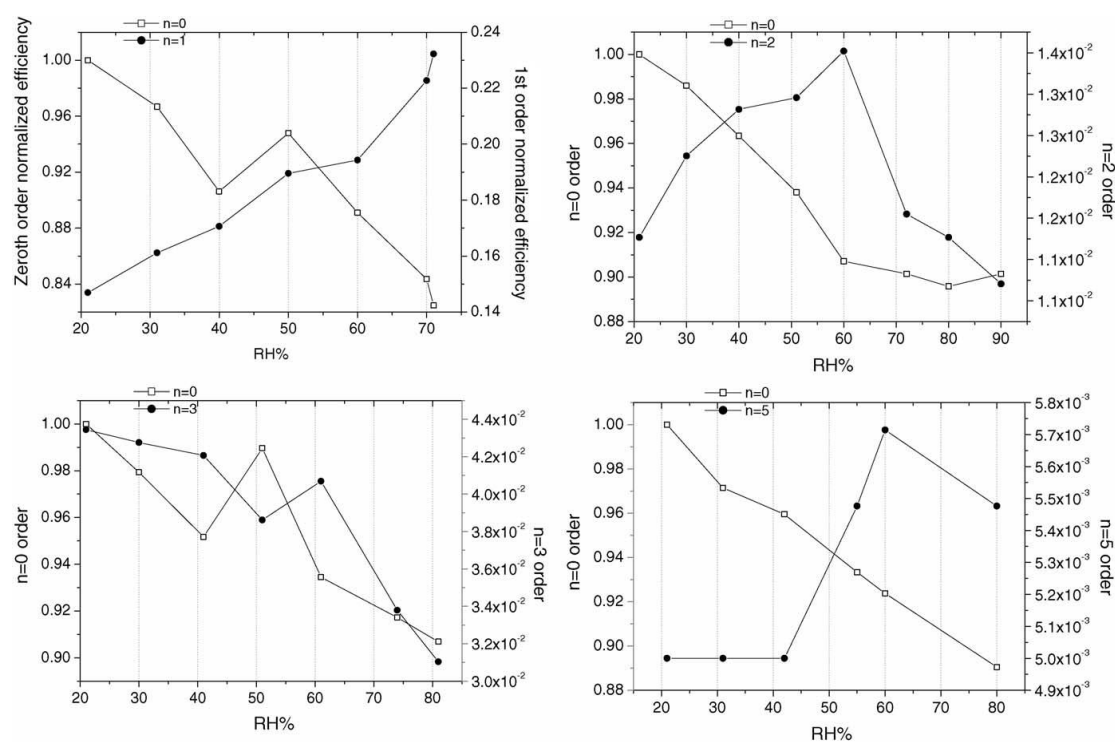


Σχήμα 5.68: Τυπική απόκριση της έντασης της περίθλασης ως προς τον πραγματικό χρόνο μεταβολής της υγρασίας για το υβριδικό υλικό PEO/CoCl₂ (44%wt CoCl₂).

Σε αντίθεση με γνωστές χρωματομετρικές αποκρίσεις^{2,3} καμία μεταβολή στην απορρόφηση δεν παρατηρείται κατά την έκθεση του υλικού στην υγρασία. Αντίθετα, η απόκριση του υλικού αποδίδεται κυρίως στην αντιστρεπτή μορφολογία της επιφάνειας και στην ενδογενή διαμόρφωση των υλικών, τα οποία επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά διαπερατότητας είτε λόγω της τυχαίας σκέδασης, είτε λόγω αλλαγών στις διαστάσεις της οπτικής αυλακωτής μορφολογίας. Το πλεονέκτημα αυτών των υλικών ανίχνευσης είναι η πλήρως αντιστρεπτή τους συμπεριφορά σε συνθήκες περιβάλλοντος, χωρίς την ανάγκη θέρμανσής τους ή έκθεσής τους στο φως. Ο χρόνος απόκρισής τους σε αλλαγές της υγρασίας είναι λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο. Τα φιλμ αυτά εξετάστηκαν και ως προς την σταθερότητά τους στο χρόνο και διαπιστώθηκε ότι είναι λειτουργικά για αρκετούς μήνες.

Στο σχήμα 5.69 παρουσιάζεται ο επανακαταμερισμός της οπτικής ενέργειας που παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα PEO/CoCl₂, ανάλογα με τις διάφορες τάξεις περίθλασης στις αλλαγές της υγρασίας. Αυτό παρατηρείται σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν. Συγκεκριμένα, η μηδενική τάξης περίθλαση κινείται προς μικρότερες εντάσεις σε υψηλότερα ποσοστά υγρασίας, ενώ για υψηλότερες τάξεις η ένταση αυξάνεται για ποσοστά υγρασίας πάνω από 60%. Σε κάθε σχήμα παρουσιάζονται τα επαναλαμβανόμενα σήματα που λαμβάνονται για την μη περιθλώμενη δέσμη ($n=0$) και για τάξεις περίθλασης ($n=1, 2, 3, 5$). Η απόκριση των υλικών εμφανίζεται λόγω των εναλλαγών της οπτικής μορφολογίας του grating σε συνδυασμό με την πιθανή τροποποίηση του δείκτη διάθλασης. Και οι δύο λόγοι επηρεάζουν την ικανότητα

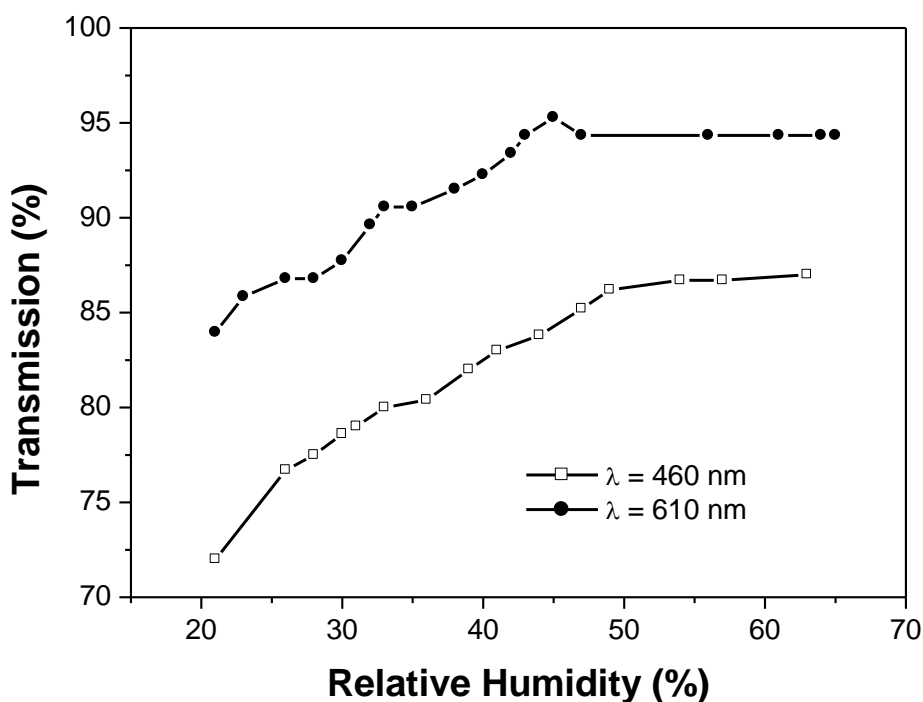
περίθλασης. Οι λόγοι αυτοί σχετίζονται με την μη ομοιόμορφη μορφολογία της επιφάνειας και ίσως με την τροποποίηση της συμπλοκοποίησης/αλληλεπίδρασης μεταξύ PEO και CoCl_2 . Έτσι, η οπτική απόκριση σε συγκεκριμένες τάξεις περίθλασης εξαρτάται από την συγκέντρωση του άλατος στο πολυμερές και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής του υποστρώματος (grating). Για συγκεκριμένα παραδείγματα και συγκεκριμένες τάξεις περίθλασης, παρατηρείται μείωση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας για συγκεκριμένα ποσοστά υγρασίας (σχήμα 5.69). Αυτό το επαναλαμβανόμενο αποτέλεσμα επηρεάζεται από την συγκεκριμένη γεωμετρία και τα διαθλαστικά χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου grating και το οποίο καθορίζει την αποδοτικότητα στις διακυμάνσεις της περίθλασης. Συνεπώς, για διαφορετικό πάχος grating και διαφορετική γεωμετρία μπορεί να παρουσιαστεί μια διαφορετική απόκριση για την ίδια σύσταση του υβριδικού υλικού. Οι γεωμετρικές αλλαγές μέσω της τροποποίησης της επιφάνειας, σε συνδυασμό με τις αλλαγές του δείκτη διάθλασης έχουν ως αποτέλεσμα την παρατήρηση διαφορετικών αποκρίσεων.



Σχήμα 5.69 : Κανονικοποιημένη ικανότητα περίθλασης για διαφορετικές τάξεις περίθλασης για το υβριδικό σύστημα PEO/CoCl₂ (44%wt CoCl₂) σε συνάρτηση με το ποσοστό υγρασίας.

Επίσης, μελετήθηκε η απόκριση φιλμ των υβριδικών υλικών κάτω από μη σύμφωνο φωτισμό. Το Σχήμα 5.65b παρουσιάζει τη συσκευή incoherent φωτός με

χρήση λάμπας Tungsten – Halogen (βολφραμίου – αλογόνου). Συγκλίνων φακός (L1, $f = 10 \text{ cm}$) τοποθετείται σε απόσταση ίση με το εστιακό του μήκος και ευθυγραμμισμένος με την οπτική δέσμη. Σε απόσταση 10 cm από το φακό τοποθετείται διάφραγμα που φιλτράρει όλο το μη αξονικά μεταδιδόμενο φως. Θετικός συγκλίνων φακός L2 χρησιμοποιείται για να απεικονίσει το επίπεδο του διαφράγματος στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό θάλαμο. Δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη διαφοροποίηση με τη χρήση μπλε ή κόκκινου φωτός, δηλαδή το δείγμα δε λειτουργεί ως χρωματομετρικός αισθητήρας αλλά μάλλον λειτουργεί σε συνδυασμό με αλλαγές της επιφανειακής μορφολογίας του και πιθανώς με κάποιο μηχανισμό μεταβολής του δείκτη διάθλασης. Το Σχήμα 5.70 παρουσιάζει την απόκριση του δείγματος που μετρήθηκε στη συσκευή μη σύμφωνου φωτισμού για δύο (2) διαφορετικά μήκη κύματος. Η αύξηση στη μεταδιδόμενη οπτική ενέργεια ξεκινά σε χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας και φτάνει σε σημείο κορεσμού σε επίπεδα σχετικής υγρασίας 50 – 55%.

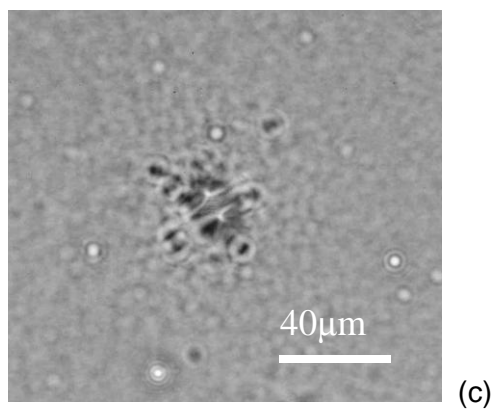
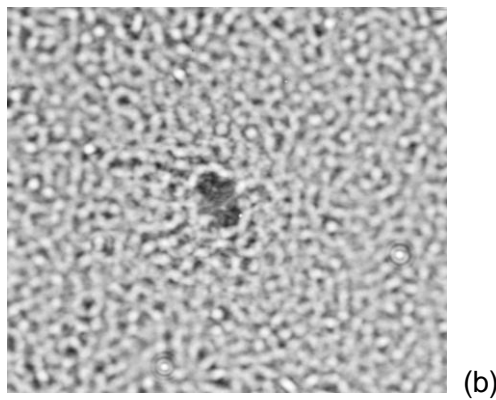
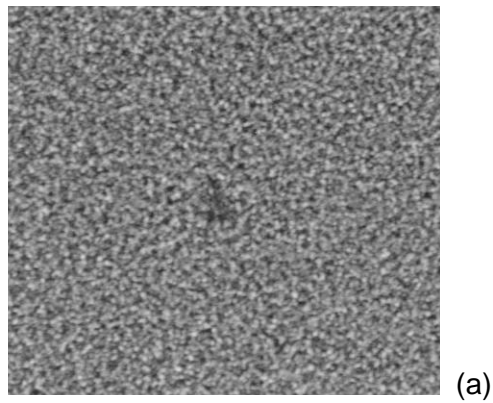


Σχήμα 5.70 : Οπτική απόκριση του υβριδικού PEO/CoCl₂ (44%wt CoCl₂) σε διαφορετικά επίπεδα υγρασίας σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος.

5.4.4 ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ ΠΡΟΦΙΛΟΜΕΤΡΙΑ

Για να κατανοηθούν καλύτερα ο/οι μηχανισμός/οι της διαδικασίας, μελετήθηκε η επιφάνεια του δείγματος με τη βοήθεια προφίλομέτρου επιφανείας (Alpha – Step

500IQ, KLA – Tencor Corp.) εκθέτοντας ταυτόχρονα το δείγμα σε εναλλασσόμενες ξηρές και υγρές συνθήκες. Παρατηρήθηκε ότι η επιφάνεια γίνεται πιο λεία με την εμφύσηση υγρού αέρα και επιστρέφει στην αρχική κατάσταση με την αφύγρανση του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν περιοχές της επιφάνειας που φαίνεται να έχουν εσοχές 0,2 – 0,3 μm, οι οποίες εξαφανίζονται σε συνθήκες υγρού αέρα. Επίσης, μελετήθηκε η επιφάνεια του δείγματος με χρήση οπτικού μικροσκοπίου που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας τη διάταξη του Σχήματος 5.65b, στο οποίο η χρήση χρωματιστών φίλτρων ήταν εφικτή. Το Σχήμα 5.71 παρουσιάζει φωτογραφίες του δείγματος σε λευκό φως και διαφορετικά επίπεδα σχετικής υγρασίας. Η επιφάνεια δε φαίνεται να παρουσιάζει δίκτυο καναλιών («ρηγμάτων»), ωστόσο φαίνεται να εμφανίζει κοκκώδη χαρακτηριστικά εξαιτίας τοπικών νάνο- και μικροκρυσταλλικών σχηματισμών. Τα χαρακτηριστικά αυτά αρχίζουν να ελαττώνονται σε υψηλότερα επίπεδα σχετικής υγρασίας (~ 45%) έως ότου εξαφανιστούν πλήρως σε RH ~ 71%. Κυκλικοί έλεγχοι με προφίλομετρία απέδειξαν την επαναληψιμότητα του φαινομένου καθώς και την απουσία μόνιμων μεταβολών. Τα υβριδικά υλικά μετά από αρκετούς κύκλους έκθεσής τους σε υψηλά επίπεδα υγρασίας δεν παρουσιάζουν επιφανειακά ρήγματα για ποσοστά CoCl_2 πάνω από 50%wt στο υβριδικό. Μεταβολές της επιφανειακής μορφολογίας μετρώνται στην περιοχή των 150 nm κατά μέσο όρο. Πράγματι, η πιο πιθανή εξήγηση σχετίζεται με τοπικές πυρηνοποιήσεις και συσσωματώσεις του CoCl_2 στην πολυμερική μήτρα, οι οποίες δεσμεύουν μόρια νερού και σχηματίζουν σύμπλοκα $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, μεταβάλλοντας έτσι ισχυρά αλλά αντιστρέψιμα την επιφανειακή μορφολογία. Όπως είναι φυσικό ο δείκτης διάθλασης του υλικού αναμένεται να μεταβάλλεται, χωρίς ωστόσο τέτοια φαινόμενα να έχουν ακόμα απομονωθεί.



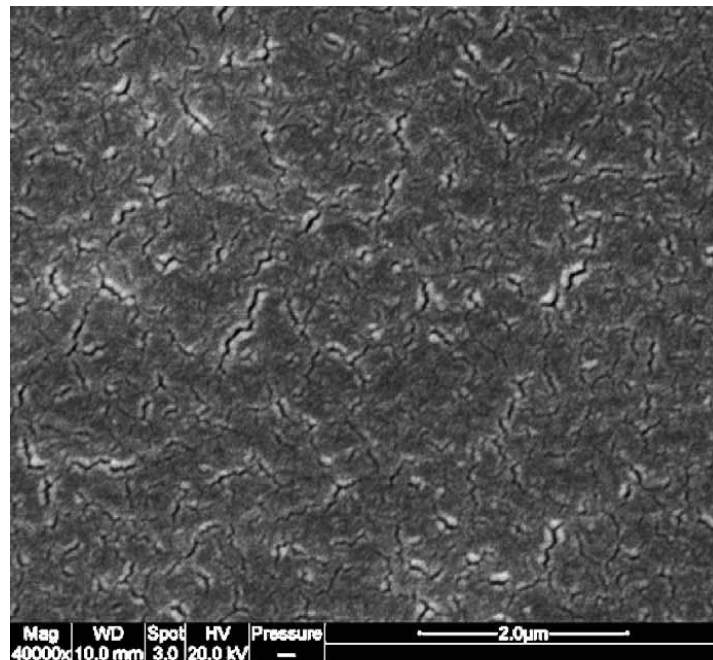
Σχήμα 5.71 : Φωτογραφίες της μορφολογίας της επιφάνειας του υβριδικού υλικού PEO/ CoCl_2 (44%wt CoCl_2) για (a) RH=21%, (b) RH=45% και (c) RH=70%.

Το φαινόμενο που παρατηρήθηκε είναι πλήρως αντιστρέψιμο και όταν εκλείπει ο υγρός αέρας από τον θάλαμο το υλικό επανακτά την αρχική του κοκκώδη επιφανειακή κατάσταση. Πανομοιότυπα πειράματα έγιναν επίσης χρησιμοποιώντας την αμιγή, υδρόφιλη, μη εμποτισμένη πολυμερική μήτρα (PEO) και δεν παρατηρήθηκε παρόμοια απόκριση ή σχετικές επιφανειακές μεταβολές. Ομοίως, η χρήση καθαρών λεπτών φιλμ CoCl_2 που παρασκευάστηκαν με εμποτισμό και εξάτμιση του διαλύτη, παρότι είναι αρκετά πορώδη και εμφανίζουν ισχυρή σκέδαση,

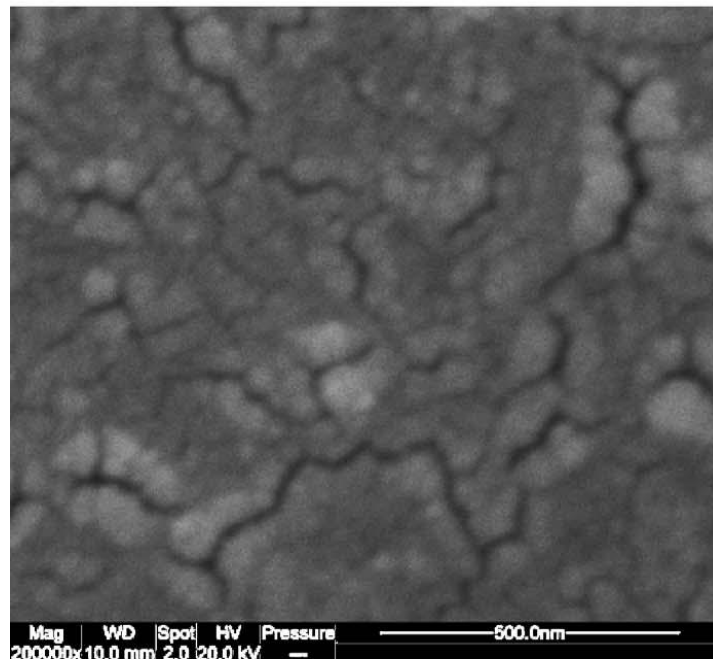
δεν έδειξαν καμία απόκριση ή μεταβολή επιφανειακών φαινομένων ακόμα και μετά την έκθεσή τους στα υψηλότερα δυνατά επίπεδα υγρασίας.

5.4.5 ΜΕΛΕΤΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΜΕ SEM

Φωτογραφίες με ηλεκτρονική μικροσκοπία παρουσιάζονται στο σχήμα 5.72, όπου παρουσιάζεται μια μορφολογία επιφάνειας με ρήγματα.



(a)



(b)

Σχήμα 5.72: Εικόνες με SEM για το υβριδικό PEO/CoCl₂ (44%wt CoCl₂) σε (a) μικρή μεγένθυση και (b) μεγάλη μεγένθυση.

5.4.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Υβριδικά υλικά PEO/CoCl₂ εναποτέθηκαν πάνω σε οπτικά περιθλαστικά υποστρώματα και ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ανιχνεύουν το ποσοστό υγρασίας του περιβάλλοντός τους. Οι σχηματιζόμενες δομές έδειξαν ότι λειτουργούν για ένα μεγάλο φάσμα σχετικής υγρασίας με γρήγορη απόκριση και πλήρως αντιστρέψιμη συμπεριφορά μετά την απομάκρυνση της υγρασίας. Τα χαρακτηριστικά ανίχνευσης αυτών των συστημάτων εξαρτώνται από την σύσταση του υβριδικού υλικού και από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της δομής που δημιουργείται. Έτσι, η μελέτη των παραμέτρων αυτών μπορεί να στοχεύσει στην αύξηση της ευαισθησίας ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζεται το κάθε υλικό. Η σύσταση των υλικών καθώς και η μορφολογική δομή και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά είναι υπό συνεχή μελέτη, με στόχο την βελτιστοποίηση των υλικών για σχετικές εφαρμογές.

Πειράματα για την σταθερότητα στο χρόνο του υβριδικού PEO/CoCl₂ έδειξαν ότι το συγκεκριμένο σύστημα είναι ένας πολλά υποσχόμενος φωτονικός ανιχνευτής υγρασίας. Το εν λόγω υλικό παρουσιάζεται πολύ σταθερό, όπως προέκυψε από συνεχόμενες και μακράς διάρκειας μετρήσεις.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. N. Hadjichristidis, E. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 38, 3211, 2000.
2. F. Boltinghouse and K. Abel, *Anal. Chem.*, 61. 1863. 1989.
3. S. K. Khijwania et. al., *Sensors and Actuators B*, 104, 217-222. 2005.
4. J. Ferguson, T.E. Wood, *Inorg. Chem.*, 1975, 14, No1, 184.
5. D. Balkose, S. Ulutan, F. Cakicioglu Ozkan, S. Celebi, S. Ulku, *Applied Surf. Sci.*, 1998, 134, 39-46.
6. D. Balkose, U. Kokturk, H. Yilmaz, *Applied Surf. Sci.*, 1999, 147, 77-84.
7. D. S. Ballantine and H. Wohltjen, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2883.
8. C. Barriain, I. R. Matias, F. J. Arregui, M. Lopez-Amo, *Proc. SPIE*, 1998, 3555, 95.
9. A. Kharaz, B. E. Jones, *Sensors and Actuators A*, 1995, 491, 46-47.
10. S. Tao, C. B. Winstead, J. P. Singh, and R. Jindal, *Opt. Lett.*, 2002, 27, No 16, 1383.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η έρευνα που διεξήχθη στην παρούσα εργασία αφορά στην χρήση και συναρμογή συμπολυμερών κατά συστάδες με διάφορα ανόργανα υλικά προκειμένου να δημιουργηθούν τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες νανοδομημένων οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών. Τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν έχουν κατάλληλες οπτικές, ηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες, υστερούν όμως σε μηχανικές ιδιότητες που θα τα καθιστούσαν χρήσιμα για έναν αριθμό εφαρμογών, ειδικά με τη μορφή λεπτών υμενίων. Στόχος ήταν ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των συμπολυμερών κατά συστάδες και των ανόργανων υλικών για την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των ανόργανων υλικών (π.χ. μηχανικές) και μεγιστοποίηση της απόδοσης και της εφαρμογής τους.

Μελετώντας τα υβριδικά υλικά με άλατα θειούχου και σεληνίου καδμίου επιβεβαιώθηκε η αρχική ιδέα ότι με την σύμπλεξη συμπολυμερών κατά συστάδες και αλάτων καδμίου επιτυγχάνεται η δημιουργία νανοσωματιδίων προκαθορισμένου μεγέθους, και συνεπώς ελεγχόμενων οπτικών ιδιοτήτων, ανάλογα με την επιλογή του συμπολυμερούς και των χαρακτηριστικών διαστάσεων της ενεργούς συστάδας. Περαιτέρω διερεύνηση ως προς την επαναληψιμότητα καθώς και την εφαρμογή τέτοιων υλικών στην βιομηχανία κρίνεται σκόπιμη. Χρήσιμος θα ήταν και ο έλεγχος περισσότερων συμπολυμερών κατά συστάδες.

Η σύμπλεξη των κατιόντων (Li, Na, K και Rb) των υπερχλωρικών αλάτων στην ενεργή συστάδα PEO συμπολυμερών κατά συστάδες, με δεύτερη συστάδα PS και PI, έγινε με επιτυχία, οδηγώντας στη σύνθεση στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών. Η διακύμανση της κρυσταλλικότητας ανάλογα με το είδος του κατιόντος και τη σύσταση του συμπολυμερούς χρήζει περαιτέρω μελέτης, ώστε να κωδικοποιηθεί ο μηχανισμός που διέπει αυτή την αλλαγή. Επίσης, προσθήκη περισσότερων του ενός είδους άλατος πιθανότατα να οδηγούσε στην μεταβολή της αγωγιμότητας του υβριδικού υλικού.

Στην περίπτωση των ενώσεων ευρωπαϊού διαπιστώθηκε η επιτυχής σύμπλεξη αυτών στη φάση της ενεργούς (πολικής) συστάδας του κάθε συμπολυμερούς. Δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στις οπτικές ιδιότητες του υλικού πριν και μετά την προσθήκη ευρωπαϊού, γεγονός που δηλώνει ότι η προσθήκη αλάτων ευρωπαϊού σε συμπολυμερή κατά συστάδες μπορεί να συνεισφέρει στις μηχανικές ιδιότητες του ευρωπαϊού χωρίς να επηρεάσει τις ιδιότητες των αλάτων.

Η ανάμειξη του χλωριούχου κοβαλτίου με ομοπολυμερές PEO οδηγεί στην δημιουργία μιας οικογένειας υβριδικών υλικών, με διαφορετικό ποσοστό CoCl_2 , τα

οποία μπορούν να δράσουν ως ενεργά συστατικά σε φωτονικούς αισθητήρες υγρασίας. Τα υβριδικά αυτά υλικά δρουν σε ένα μεγάλο φάσμα σχετικής υγρασία με γρήγορη απόκριση και πλήρως αντιστρέψιμη συμπεριφορά μετά την απομάκρυνση της υγρασίας. Η σύσταση και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υβριδικού υλικού επηρεάζουν την ευαισθησία του υλικού. Περαιτέρω μελέτη της σύστασης, της μορφολογικής δομής και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών στοχεύουν στην βελτιστοποίηση των υλικών αυτών για εφαρμογές.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΝΟΜΑ	Αικατερίνη
ΕΠΙΘΕΤΟ	Γατσούλη
ΟΝΟΜΑ ΠΑΤΡΟΣ	Δημήτριος
ΟΝΟΜΑ ΜΗΤΡΟΣ	Μαρία
ΗΜ/ΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ	07/09/77
ΥΠΗΚΟΟΤΗΤΑ	Ελληνική

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός

Σεπτ. 1996- Σεπτ.2001

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Παν. Πατρών

Κατεύθυνση: Βιοτεχνολογία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος

Διπλωματική εργασία: Ταυτόχρονος Ποσοτικός Προσδιορισμός των Τριών Κρυσταλλικών Φάσεων του Ανθρακικού Ασβεστίου Με Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Επιβλέπων Καθηγητής: Χ. Κοντογιάννης

Βαθμός αποφοίτησης: 7.41

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

1. K. D. Gatsouli, S. Pispas, and E. I. Kamitsos, "Development and optical properties of cadmium sulphide and cadmium selenide nanoparticles in amphiphilic block copolymer micellar-like aggregates" J. Phys. Chem. C 111 (2007), 15201-15209
2. K. D. Gatsouli, S. Pispas and E. I. Kamitsos, "Eu³⁺/ block copolymers nanostructured hybrid materials", Journal of Physics: Conference Series 10 (2005), 255-258
3. K. D. Gatsouli, S. Pispas, G. Mousdis, G. C. Papavassiliou and E. I. Kamitsos, "Hybrid materials based on CdS and CdSe nanoparticles in glassy block copolymers", Physics and Chemistry of Glasses, 46 (2005), 197-200
4. K. Gatsouli, S. Pispas, G. Mousdis, N. Vainos, P. Aloukos, E. Xenogiannopoulou and S. Couris, "Non linear optical properties of fullerene-organic glassy polymer composites", Glass Technology, 46 (2005), 62-66
5. M. Uchman, K. Prochazka, K. Gatsouli, S. Pispas, M. Spirkova, "CdS-containing nano-assemblies of double hydrophilic block copolymers in water", Colloid Polym Sci, 289 (2011) 1045-1053
6. A. Tsigara, G. Mountrichas, K. Gatsouli, A. Nichelatti, S. Pispas, N. Madamopoulos, N. A. Vainos, H. L. Du and F. Roubani-Kalantzopoulou, "Hybrid polymer/cobalt chloride humidity sensors based on optical diffraction", Sensors and Actuators B, 120 (2007) 481-486

7. E. Sarantopoulou, K. Gatsouli, Z. Kollia, S. Pispas, S. Kobe, and J. Kovac, "Micro/nano self-assembled 2D structures of block copolymer/Fe hybrids", *phys. stat. sol. (a)* 204 (2007), 1835-1842
8. G. Manasis, A. Tsigara, A. Giannoudakos, G. Anyfantis, G. Mousdis, K. Gatsouli, S. Pispas and N. Vainos, "Cobalt chloride based nanocomposite humidity sensors", *Glass Technology*, 46 (2005), 171-174
9. N. Madamopoulos, S. Pispas, A. Tsigara, L. Athanasekos, G. Mountrichas, and K. Gatsouli, N. Vainos, K. Kibasi "Polymer based photonic sensors for physicochemical monitoring", *Proc. SPIE* 5993, 599308 (2005)

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. K. D. Gatsouli, S. Pispas and E. I. Kamitsos, "Organic-Inorganic Hybrid Materials: Semiconductor Nanoparticles in Amphiphilic Block Copolymers", 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Πάτρα, Νοέμβρης 2006
2. M. Karayianni, K. Gatsouli, G. D. Chryssikos, V. Gionis and S. Pispas, "FTIR-ATR real-time monitoring of the absorption of PS-b-PEO copolymers on Ge, from micellar solutions", 6^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, Πάτρα, Νοέμβρης 2006
3. N. Madamopoulos, S. Pispas, L. Athanasekos, A. Tsigara, G. Mountrichas, K. Gatsouli, N. A. Vainos, K. Kibasi, "Polymer based photonic sensors for physicochemical monitoring", *Optics East: Sensors and Photonics for Applications in Industry, Life Sciences, and Communications*, October 2005, Boston, USA.
4. A. Tsigara, K. Gatsouli, L. Athanasekos, S. Pispas, N. Madamopoulos and N. Vainos, "Photonic sensor based on polymer and hybrid diffractive structures for the detection of humidity, alcohols and hydrocarbons", EU 5th Framework Programme : Workshop on Nanostructured Photonic Sensors, September 2005, Warsaw, Poland.
5. K. D. Gatsouli, S. Pispas and E. I. Kamitsos, "Eu³⁺/ block copolymers nanostructured hybrid materials", 2nd International conference of Microelectronics, Microsystems and Nanotechnology, Athens, November 2004.
6. Α. Τσιγάρα, Α. Νικελάτι, Γ. Μανασής, Γ. Ανυφαντής, Κ. Γατσούλη, Ν. Μαδαμόπουλος, Γ. Μούσδης, Α. Πίσπας, Ν. Βάινος, Φ. Καλαντζοπούλου Ρουμπάνη, "Υβριδικοί Φωτονικοί αισθητήρες υγρασίας με νανοσωματίδια χλωριούχου κοβαλτίου", XX Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης-Επιστήμης των υλικών, Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2004.
7. Κ. Γατσούλη, Σ. Πίσπας, Χ. Π. Ε. Βαρσάμης και Ε. Ι. Καμίτσος, "Νανοδομημένοι υβριδικοί στερεοί ηλεκτρολύτες βασισμένοι σε συμπολυμεροί κατά συστάδες", XX Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης- Επιστήμης των υλικών, Ιωάννινα, Σεπτέμβριος 2004.
8. K. D. Gatsouli, G. Mountrichas, S. Pispas and E. I. Kamitsos, "Non-equilibrium block copolymer based aggregates as intermediates to organic hybrid materials", from Hard to Ultrasoft Colloids: Colloids and polymeric assemblies near to and far from equilibrium, Crete, June 2004.
9. K. Sotiriou, G. D. Chryssikos, V. Gionis, K. Gatsouli and S. Pispas, "Realtime investigation of block polyelectrolyte micelle absorption on inorganic surfaces by ATR-FTIR spectroscopy", from Hard to Ultrasoft Colloids: Colloids and polymeric assemblies near to and far from equilibrium, Crete, June 2004
10. G. Manasis, A. Tsigara, A. Giannoudakos, G. Anyfantis, G. Mousdis, K. Gatsouli, S. Pispas and N. Vainos, "Cobalt chloride based nanocomposite humidity sensors", 7th ESC Conference on Glass Science and Technology, Athens, April 2004

11. K. Gatsouli, S. Pispas, G. Mousdis, N. Vainos, P. Aloukos, E. Xenogiannopoulou and S. Couris, "Fullerenes-organic glassy polymer composites: synthesis and nonlinear optical properties", 7th ESC Conference on Glass Science and Technology, Athens, April 2004
12. K. D. Gatsouli, S. Pispas, G. Mousdis, G. C. Papavassiliou and E. I. Kamitsos, "Hybrid materials based on CdS and CdSe nanoparticles in glassy block copolymers", 7th ESC Conference on Glass Science and Technology, Athens, April 2004