



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός στατιστικών και κατά συστάδες
συμπολυμερών ισοκυανικού η-εξυλεστέρα και 3-
τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα μέσω
πολυμερισμού σύμπλεξης με τη χρήση ημιπιτανοκενικών
συμπλόκων**

**ΜΑΡΙΑ ΠΑΝΤΕΛΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2022**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός στατιστικών και κατά συστάδες συμπολυμερών
ισοκυανικού η-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα μέσω
πολυμερισμού σύμπλεξης με τη χρήση ημιπιτανοκενικών συμπλόκων

ΜΑΡΙΑ ΠΑΝΤΕΛΗ

A.M.: 202313

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ
21/10/2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτό το μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης μελετούμε τη σύνθεση ομοπολυμερών, στατιστικών και δισυσταδικών συμπολυμερών ισοκυανικών εστέρων, μέσω πολυμερισμού σύμπλεξης με τη χρήση ημιπιτανοκενικών συμπλόκων. Τα δύο μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ισοκυανικός η-εξυλεστέρας και ο 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας. Στη συνέχεια, τα παραγώμενα πολυμερή χαρακτηρίζονται με διάφορες τεχνικές (χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, φασματοσκοπία NMR κ.α). Στα στατιστικά συμπολυμερή υπολογίζονται οι λόγοι δραστηριότητας των μονομερών, με τη βοήθεια γραμμικών μεθόδων, αλλά και του υπολογιστικού προγράμματος COPOINT. Μελετάται επίσης, η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης των ομοπολυμερών και των στατιστικών συμπολυμερών. Τέλος, ερευνάται η ύπαρξη δομής έλικας λόγω του χειρόμορφου υποκατάστατη, του απαρχητή-συμπλόκου και η ικανότητα δικτύωσης των ομοπολυμερών και των δισυσταδικών συμπολυμερών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πολυμερή

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ισοκυανικός η-εξυλεστέρας, 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας, πολυμερισμός σύμπλεξης, ημιπιτανοκενικό σύμπλοκο, στατιστικά συμπολυμερή, κατά συστάδες συμπολυμερή

ABSTRACT

In this MSc thesis we study the synthesis of homopolymers, statistical and diblock copolymers based on isocyanates, via coordination polymerization employing half titanocene complexes. The two monomers, that were used, are n-hexyl isocyanate and 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate. The polymers were characterized by various techniques (such as size exclusion chromatography and NMR spectroscopy etc.). The reactivity ratios of the monomers were calculated, by the use of linear graphical methods and COPOINT program. Furthermore, the kinetics of the thermal degradation of the statistical copolymers and the homopolymers, was investigated. Finally, the existence of a helix structure due to the chiral substituent of the primer-complex and the crosslinking ability of the homopolymers and diblock copolymers were investigated.

SUBJECT AREA: Polymers

KEYWORDS: hexyl isocyanate, 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate half-titanocene complex, coordination polymerization, statistical copolymers, block copolymers

Στην οικογένειά μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω εγκάρδια όσους συνέβαλαν, με οποιονδήποτε τρόπο, στην ολοκλήρωσή της. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή Μαρίνο Πιτσικάλη για την ανάθεση του θέματος της διπλωματικής εργασίας, την επιστημονική καθοδήγηση και τις κρίσιμες συμβουλές του. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μεταδιδάκτορα Δρ. Ιωάννη Χοινόπουλο, που ανέλαβε εξ' ολοκλήρου την εκπαίδευσή μου στις απαιτητικές τεχνικές του εργαστηρίου των Πολυμερών, καθώς και για τις θεωρητικές γνώσεις που μου παρείχε και ενέπνευσαν την παρούσα ερευνητική εργασία. Η συμβολή του στην πραγματοποίησή της, ήταν καθοριστικής σημασίας και η μεθοδικότητα και οργάνωσή του αποτέλεσαν πρότυπο εργασίας στο εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά, τον Καθηγητή Ερμόλαο Ιατρού και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Γεώργιο Σακελλαρίου για τη συνεργασία και την πολύτιμη συμβολή τους στην ολοκλήρωσή της.

Επίσης, ευχαριστώ τους συναδέλφους και τα μέλη του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, που πρόθυμα παρείχαν οποιαδήποτε βοήθεια αιτήθηκε.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και στους φίλους μου για όλη τη στήριξη και την αγάπη, που μου παρήχαν καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	25
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	27
1.1 Γενικά για τα πολυμερή	27
1.2 Τιτάνιο (Ti).....	27
1.3 Ισοκυανικοί εστέρες	28
1.3.1 Δομή ισοκυανικών εστέρων	28
1.3.2 Ανιοντικός πολυμερισμός των ισοκυανικών εστέρων.....	31
1.3.3 Πολυμερισμός σύμπλεξης ισοκυανικών εστέρων με ημιμεταλλοκενικά σύμπλοκα	33
1.3.4 Σύγκριση ανιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού σύμπλεξης πολυ(ισοκυανικών εστέρων).....	41
1.3.5 Θερμική μελέτη των πολυ(ισοκυανικών εστέρων).....	42
1.3.6 Ελικοειδής διαμόρφωση των πολυ(ισοκυανικών εστέρων)	45
1.4 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI)	48
1.4.1 Πολυμερισμός του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα με ανιοντικό πολυμερισμό	48
1.4.2 Πολυμερισμός σύμπλεξης του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα με ημιπιτανοκενικά σύμπλοκα	49
1.5 Ισοκυανικός η-εξυλεστέρας (HIC)	49
1.5.1 Πολυμερισμός σύμπλεξης ισοκυανικού η-εξυλεστέρα με ημιπιτανοκενικά σύμπλοκα	49
1.6 Κινητική της θερμικής αποικοδόμησης	51
1.6.1 Μέθοδος Kissinger.....	58
1.6.2 Μέθοδος Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....	59

1.6.3	Μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (OFW).....	59
1.7	Συμπολυμερισμός: Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι.....	60
1.7.1	Γενικά.....	60
1.7.2	Εξίσωση συμπολυμερισμού.....	61
1.7.3	Είδη συμπολυμερισμού.....	63
1.7.4	Επίδραση της δομής στη δραστικότητα των μονομερών	65
1.7.5	Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστικότητας	66
1.8	Μοριακός χαρακτηρισμός.....	69
1.8.1	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).....	69
1.8.2	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).....	70
1.8.3	Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	71
1.8.4	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	73
1.8.5	Κυκλικός διχρωσμός (CD).....	74
2.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	75
2.1	Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων.....	75
2.2	Όργανα-Σκεύη-Τεχνικές.....	76
2.3	Σύνθεση του συμπλόκου [CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)].....	78
2.4	Πολυμερισμός του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα (TESPI).....	80
2.5	Πολυμερισμός του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα (HIC).....	82
2.6	Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα (HIC) και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (TESPI)	83
2.7	Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα (HIC) και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (TESPI)	86
2.8	Προσπάθεια δικτύωσης των πολυμερών	88
2.8.1	Προσπάθεια δικτύωσης του πολυ[3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα].....	88
2.8.2	Προσπάθεια δικτύωσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (80/20)	90

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
3.1 Χαρακτηρισμός συμπλόκου [CrTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)].....	93
3.2 Χαρακτηρισμός μονομερών.....	94
3.2.1 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας	94
3.2.2 Ισοκυανικός n-εξυλεστέρας	95
3.3 Χαρακτηρισμός ομοπολυμερών	96
3.3.1 Πολυ[3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας]	96
3.3.2 Πολυ[ισοκυανικός n-εξυλεστέρας].....	98
3.3.3 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των ομοπολυμερών.....	99
3.4 Χαρακτηρισμός στατιστικών συμπολυμερών	101
3.4.1 Αποτελέσματα από τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό	101
3.4.2 Αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών	102
3.4.3 Αποτελέσματα για τους λόγους δραστηρότητας και δομικές παράμετροι ..	104
3.4.4 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των στατιστικών συμπολυμερών με τη μέθοδο Kissinger.....	109
3.4.5 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των στατιστικών συμπολυμερών με τις μεθόδους OFW και KAS	120
3.4.6 Αποτελέσματα από το κυκλικό διχρωισμό	127
3.5 Χαρακτηρισμός δισυσταδικών συμπολυμερών	128
3.5.1 Αποτελέσματα από τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό	128
3.5.2 Αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών	130
3.5.3 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των δισυσταδικών συμπολυμερών	132
3.5.4 Αποτελέσματα από το κυκλικό διχρωισμό	133
3.6 Αποτελέσματα από τη προσπάθεια δικτύωσης	135
3.6.1 Αποτελέσματα από την προσπάθεια δικτύωσης του ομοπολυμερούς.....	135
3.6.2 Αποτελέσματα από την προσπάθεια δικτύωσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς.....	137
3.7 Συμπεράσματα	139

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	141
5. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	142
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	143
6.1 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή.....	143
6.2 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τα κατά συστάδες συμπολυμερή.....	145
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	147
7.1 Δομές.....	147
7.2 Δεδομένα για τα διαγράμματα (OFW) και (KAS).....	148
7.3 Διάγραμμα για το θεωρητικό μοντέλο θερμικής αποικοδόμησης	151
8. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	153

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Πιθανοί τρόποι πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων.....	29
Σχήμα 2: Φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) πολυ(ισοκυανικών εστέρων).....	29
Σχήμα 3: Μηχανισμοί αποικοδόμησης πολυ(ισοκυανικών εστέρων).....	31
Σχήμα 4: Αντίδραση ανιοντικού πολυμερισμού ισοκυανικών εστέρων	32
Σχήμα 5: Υβριδικό ανιόν	32
Σχήμα 6: Αντίδραση κυκλοτριμερισμού ισοκυανικού εστέρα	32
Σχήμα 7: Ανιοντικός Πολυμερισμός παρουσία του προσθέτου: τετραφαινυλοβορικό νάτριο (NaBPh ₄)	33
Σχήμα 8: Συστήματα πολυμερισμού ισοκυανικών εστέρων με Ti(IV).....	34
Σχήμα 9: Παρασκευή P(MMA-g-HIC) με δύο τρόπους	35
Σχήμα 10: Πολυμερισμός του ισοκυανικού (3-τριμεθυλσιλυλο)-1-προπυλεστέρα	36
Σχήμα 11: Ανταλλαγή μιας αλκοξειδικής ομάδας μεταξύ πυριτίου και τιτανίου	36
Σχήμα 12: Σύνθεση «once-broken worms» ομοπολυμερών ισοκυανικού η-εξυλεστέρα	36
Σχήμα 13: Σύνθεση τρισυσταδικών συμπολυμερών P(HIC-b-DMS-b-HIC)	37
Σχήμα 14: Σύνθεση αστεροειδούς πολυμερούς ισοκυανικού η-εξυλεστέρα.....	37
Σχήμα 15: Απεικόνιση των πολυμερών που συντέθηκαν στο εργαστήριό μας.....	38
Σχήμα 16: Εκκίνηση του πολυμερισμού ισοκυανικού εστέρα	39
Σχήμα 17: Πιθανός μηχανισμός διάδοσης του πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων με τη χρήση του καταλύτη 2 με σύμπλεξη του μονομερούς στο ενεργό καταλυτικό κέντρο.....	40
Σχήμα 18: Πιθανός μηχανισμός διάδοσης του πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων χωρίς προαπαιτούμενη αλληλεπίδραση του μονομερούς με το μεταλλικό κέντρο.....	40
Σχήμα 19: Καμπύλη TGA και DTA του πολυ(ισοκυανικού η-βουτυλεστέρα) και του κυκλοτριμερούς του υπό άζωτο με ρυθμό θέρμανσης 2,5°C/min.	42
Σχήμα 20: Σχηματική επεξήγηση των καμπυλών TGA και DTA του Σχήματος 19.....	44
Σχήμα 21: Ενδομοριακή αναδιοργάνωση δεσμών προς σχηματισμό τριμερούς	45

Σχήμα 22: Προτεινόμενες επίπεδες διαμορφώσεις για τους πολυ(ισοκυανικούς εστέρες)	46
Σχήμα 23: Σύμπλοκα του Ti(IV), που επάγουν το πολυμερισμό του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα προς χειρόμορφα προϊόντα	47
Σχήμα 24: 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI)	48
Σχήμα 25: Ανιοντικός πολυμερισμός του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα	48
Σχήμα 26: Ισοκυανικός n-εξυλεστέρας	49
Σχήμα 27: Αντίδραση πολυμερισμού του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα	50
Σχήμα 28: Διαγράμματα της συγκέντρωσης του μονομερούς συναρτήσει του χρόνου κατά τον πολυμερισμό και αποπολυμερισμό με τη χρήση του καταλύτη 1	50
Σχήμα 29: Πιθανές Αντιδράσεις προόδου του πολυμερισμού	61
Σχήμα 30: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου	78
Σχήμα 31: Αντίδραση πολυμερισμού του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα	80
Σχήμα 32: Αντίδραση πολυμερισμού του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα	82
Σχήμα 33: Αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα.....	83
Σχήμα 34: Αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα.....	86
Σχήμα 35: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του [CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)] σε CDCl ₃	93
Σχήμα 36: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα σε CDCl ₃	94
Σχήμα 37: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα σε CDCl ₃	95
Σχήμα 38: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του πολυ[3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα] σε CDCl ₃	96
Σχήμα 39: Χρωματογράφημα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για το ομοπολυμερές PTESPI	97
Σχήμα 40: Φάσμα CD του ομοπολυμερούς PTESPI για διάφορες θερμοκρασίες	98
Σχήμα 41: Διαγράμματα TGA και DTG PTESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης	100

Σχήμα 42: Διαγράμματα TGA και DTG PHIC για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης	100
Σχήμα 43: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI σε CDCl ₃	101
Σχήμα 44: Χρωματογράφηματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για όλες τις αναλογίες μονομερών HIC/TESPI στα στατιστικά συμπολυμερή.....	103
Σχήμα 45: Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross	106
Σχήμα 46: Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross.....	106
Σχήμα 47: Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös	107
Σχήμα 48: Διάγραμμα εκτεταμένης μεθόδου Kelen-Tüdös	107
Σχήμα 49: Διάγραμμα αλληλουχιών δυάδων για στατιστικά συμπολυμερή, όπου: A:HIC και B:TESPI	108
Σχήμα 50: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P TESPI (1 ^η κορυφή)	114
Σχήμα 51: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P TESPI (2 ^η κορυφή)	115
Σχήμα 52: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το PHIC	115
Σχήμα 53: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (1 ^η κορυφή)	116
Σχήμα 54: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (2 ^η κορυφή)	116
Σχήμα 55: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (1 ^η κορυφή)	117
Σχήμα 56: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (2 ^η κορυφή)	117
Σχήμα 57: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI (1 ^η κορυφή)	118
Σχήμα 58: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI (2 ^η κορυφή)	118

Σχήμα 59: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης	121
Σχήμα 60: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης	121
Σχήμα 61: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης	121
Σχήμα 62: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI ...	123
Σχήμα 63: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI ...	123
Σχήμα 64: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI ...	124
Σχήμα 65: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για PTESPI	124
Σχήμα 66: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για PHIC	125
Σχήμα 67: Φάσματα CD για τα στατιστικά συμπολυμερή. P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (πάνω αριστερά), P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (πάνω δεξιά) και P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50 TESPI (κάτω)	127
Σχήμα 68: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI σε CDCl ₃	129
Σχήμα 69: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για όλες τις αναλογίες μονομερών HIC/TESPI στα δισυσταδικά συμπολυμερή.....	131
Σχήμα 70: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-b-TESPI) για τις διάφορες αναλογίες HIC/TESPI, σε ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min	133
Σχήμα 71: Φάσματα CD για τα δισυσταδικά συμπολυμερή	134
Σχήμα 72: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI.....	135
Σχήμα 73: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI μετά από 48 ώρες	136
Σχήμα 74: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI μετά από 96 ώρες	136
Σχήμα 75: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI.....	137
Σχήμα 76: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI σε CDCl ₃	143
Σχήμα 77: Φάσμα ¹ H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI σε CDCl ₃	143

Σχήμα 78: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 40HIC/60TESPI σε CDCl_3	144
Σχήμα 79: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 20HIC/80TESPI σε CDCl_3	144
Σχήμα 80: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 60HIC/40TESPI σε CDCl_3	145
Σχήμα 81: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 50HIC/50TESPI σε CDCl_3	145
Σχήμα 82: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 40HIC/60TESPI σε CDCl_3	146
Σχήμα 83: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 20HIC/80TESPI σε CDCl_3	146
Σχήμα 84: Δομή poly[2-phenethyl isocyanate].....	147
Σχήμα 85: Δομή poly[2-chloroethyl isocyanate].....	147
Σχήμα 86: Δομή P(HIC-stat-ClEtC).....	147
Σχήμα 87: Δομή P(HIC-stat-PEIC)	148
Σχήμα 88: Διάγραμμα θεωρητικού μοντέλου θερμικής αποικοδόμησης χημικής αντίδρασης $[\text{F}_{1/3}]$	151

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φιάλη τύπου Schlenk.....	76
Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση γραμμής αργού κενού	77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Δεδομένα μετρήσεων DTA και TGA για αλειφατικούς πολυ(ισοκυανικούς εστέρες)	43
Πίνακας 2: Αλγεβρικές εκφράσεις συναρτήσεων των πιο συνηθισμένων μηχανισμών αντίδρασης που λειτουργούν σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης	55
Πίνακας 3: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση του συμπλόκου	78
Πίνακας 4: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα	80
Πίνακας 5: Ποσότητες αντιδραστηρίων για το πολυμερισμό του ισοκυανικού η-εξυλεστέρα.....	82
Πίνακας 6: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών σε διάφορες αναλογίες κατά mol (%) μονομερών	84
Πίνακας 7: Τελικές ποσότητες στατιστικών συμπολυμερών για κάθε αναλογία κατά mol (%) μονομερών.....	85
Πίνακας 8: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών σε διάφορες αναλογίες κατά mol (%) μονομερών	86
Πίνακας 9: Τελικές ποσότητες δισυσταδικών συμπολυμερών για κάθε αναλογία κατά mol (%) μονομερών	88
Πίνακας 10: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς	88
Πίνακας 11: Ποσότητες αντιδραστηρίων για σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς	90
Πίνακας 12: Μοριακά Βάρη (Da) και απόδοση για το ομοπολυμερές PTESPI	97
Πίνακας 13: Αναλογίες μονομερών HIC/TESPI (%) στα στατιστικά συμπολυμερή.....	102
Πίνακας 14: Μοριακά Βάρη (Da) και αποδόσεις των στατιστικών συμπολυμερών για τις διάφορες αναλογίες	103
Πίνακας 15: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του τυχαίου συμπολυμερούς P(HIC-stat-TESPI), όπου A:HIC και B:TESPI	104
Πίνακας 16: Συνέχεια Πίνακα 15.....	104
Πίνακας 17: Λόγοι δραστηκότητας P(HIC-stat-TESPI), όπου A:HIC και B:TESPI	105

Πίνακας 18: Δυάδες Αλληλουχιών και το μέσο μήκος τους, όπου A:HIC και B:TESPI	105
Πίνακας 19: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min.....	109
Πίνακας 20: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min.....	109
Πίνακας 21: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 7°C/min.....	110
Πίνακας 22: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.....	110
Πίνακας 23: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 15°C/min.....	111
Πίνακας 24: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.....	111
Πίνακας 25: Δεδομένα για το PTESPI.....	112
Πίνακας 26: Δεδομένα για το PHIC.....	112
Πίνακας 27: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI	113
Πίνακας 28: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI	113
Πίνακας 29: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI	114
Πίνακας 30: Ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) για κάθε ένα πολυμερές υπολογισμένες με τη μέθοδο της Kissinger.....	119
Πίνακας 31: Ενέργειες Ενεργοποίησης (E_a) σύμφωνα με τη (KAS).....	125
Πίνακας 32: Ενέργειες Ενεργοποίησης (E_a) σύμφωνα με την (OFW).....	126
Πίνακας 33: Αναλογίες μονομερών HIC/TESPI (%) στα δισυσταδικά συμπολυμερή...	130
Πίνακας 34: Μοριακά Βάρη (Da) και αποδόσεις των δισυσταδικών συμπολυμερών για τις διάφορες αναλογίες	131
Πίνακας 35: Μοριακά Βάρη (Da) και κατανομές του P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI, που χρησιμοποιήθηκε για μελέτη δικτύωσης.....	138
Πίνακας 36: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	141
Πίνακας 37: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους.....	142

Πίνακας 38: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για PTESPI	148
Πίνακας 39: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για PTESPI	148
Πίνακας 40: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για PHIC	149
Πίνακας 41: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για PHIC.....	149
Πίνακας 42: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για P(HIC-stat- $TESPI$) 80HIC/20 $TESPI$	149
Πίνακας 43: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat- $TESPI$) 80HIC/20 $TESPI$	150
Πίνακας 44: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για P(HIC-stat- $TESPI$) 60HIC/40 $TESPI$	150
Πίνακας 45: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat- $TESPI$) 60HIC/40 $TESPI$	150
Πίνακας 46: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για P(HIC-stat- $TESPI$) 50HIC/50 $TESPI$	151
Πίνακας 47: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat- $TESPI$) 50HIC/50 $TESPI$	151

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία».

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό ομοπολυμερών, στατιστικών και κατά συστάδων συμπολυμερών, με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα, μέσω πολυμερισμού σύμπλεξης με τη χρήση ημιπιτανοκενικών συμπλόκων. Το ημιπιτανοκενικό σύμπλοκο, που χρησιμοποιείται ως απαρχητής, έχει ένα χειρόμορφο υποκαταστάτη και έτσι, εξετάζεται η ύπαρξη δομής έλικας, σε αυτά τα πολυμερή. Τέλος, ερευνάται και η ικανότητα δικτύωσης των ομοπολυμερών και των κατά συστάδων συμπολυμερών, για μελλοντικές εφαρμογές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Γενικά για τα πολυμερή

Τα πολυμερή, λόγω του ευρέως φάσματος των ιδιοτήτων τους, τόσο τα φυσικά, όσο και τα συνθετικά πολυμερή, διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στο σύγχρονο κόσμο.

Τα πολυμερή κυμαίνονται από γνωστά συνθετικά πλαστικά, όπως το πολυστυρένιο, ως τα βιοπολυμερή, όπως οι πρωτεΐνες, που είναι θεμελιώδη μόρια για τη βιολογική λειτουργία των οργανισμών.

Όλα τα πολυμερή, φυσικά και συνθετικά, παράγονται μέσω της μεθόδου του πολυμερισμού μικρών μορίων, γνωστά και ως μονομερή. Τα πολυμερή εξαιτίας της μεγάλης μοριακής τους μάζας, σε σχέση με τη μάζα των μονομερών, εμφανίζουν μοναδικές φυσικές ιδιότητες, όπως σκληρότητα, ιξώδες, υψηλή ελαστικότητα, τάση για να σχηματίζουν άμορφες και κρυσταλλικές δομές. [1]

Στα πολυμερή αυτά ανήκουν και οι πολυ(ισοκυανικοί εστέρες), οι οποίοι σχηματίζουν υγρούς κρυστάλλους και έτσι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μία πληθώρα εφαρμογών, όπως οι οθόνες των υπολογιστών. [2]

Σήμερα, η επιστημονική κοινότητα επικεντρώνεται κυρίως, στη σύνθεση πολυ(ισοκυανικών εστέρων) με τη χρήση μεταλλικών καταλυτικών συστημάτων, καθώς αποτελεί μια λιγότερο χρονοβόρα και πειραματικά «εύκολη» διαδικασία.

1.2 Τιτάνιο (Ti)

Το Τιτάνιο (Ti) αποτελεί στοιχείο της 4^{ης} ομάδας του Περιοδικού Πίνακα, μαζί με το Ζιρκόνιο (Zr) και το Άφνιο (Hf). Το 1932 ο Wilhelm Kroll παρήγαγε τιτάνιο, με αναγωγή του τετραχλωριούχου τιτανίου (TiCl₄) με ασβέστιο και στη συνέχεια, με μαγνήσιο και νάτριο (1940). Το κόστος όμως αυτής της διαδικασίας, αποτελούσε αποτρεπτικό παράγοντα, για οποιαδήποτε εμπορική

χρήση του τιτανίου. Ωστόσο, το μέταλλο αυτό, έχει χαμηλή πυκνότητα και καλή μηχανική αντοχή.

Το τιτάνιο μπορεί να βρεθεί σε οξειδωτικές καταστάσεις -1 έως +4. Ωστόσο, η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση των στοιχείου αυτού είναι η +4, κατά την οποία, απουσιάζουν τα d ηλεκτρόνια. [3]

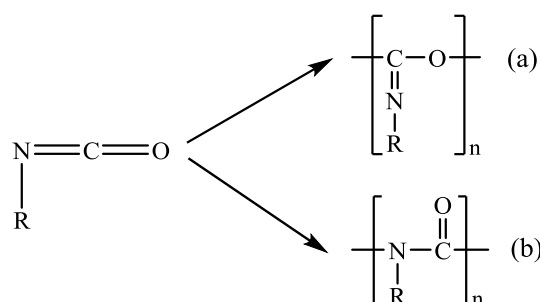
1.3 Ισοκυανικοί εστέρες

Οι ισοκυανικοί εστέρες είναι ενώσεις, που στο μόριό τους περιέχεται η ομάδα $-N=C=O$. Όσον αφορά τη χημεία πολυμερών κατατάσσονται σε αλειφατικούς και αρωματικούς. Οι πολυισοκυανικοί εστέρες αποτελούν μια ασυνήθιστη κατηγορία πολυμερικών υλικών, τα οποία υιοθετούν ελικοειδείς διαμορφώσεις, λόγω του υψηλού φράγματος δυναμικού για την περιστροφή των επίπεδων αμιδικών δεσμών και της στερεοχημικής παρεμπόδισης ανάμεσα στην πλευρική αλκυλομάδα και στο καρβονύλιο. Σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι η συμπεριφορά τους είτε ως άκαμπτοι ράβδοι, είτε ως ημιεύκαμπτες σκληροειδείς αλυσίδες, συμπεριφορές, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από πολλές παραμέτρους, όπως η φύση των πλευρικών ομάδων στο μονομερές, η θερμοκρασία, ο διαλύτης και το μοριακό βάρος. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τα πολυμερή των ισοκυανικών εστέρων υποψήφια για πλήθος εφαρμογών, όπως υλικά για χειρόμορφη αναγνώριση, οπτικούς διακόπτες [4], υγρούς κρυστάλλους και αποικοδομήσιμα υλικά. Επιπλέον ο συνδυασμός των υλικών αυτών με άλλα εύκαμπτα υλικά στο ίδιο μακρομόριο ανοίγει νέους ορίζοντες στο πεδίο της νανοτεχνολογίας, λαμβάνοντας υπόψη την ελικοειδή διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας τόσο σε διάλυμα (σχηματισμός μικκυλίων) όσο και σε στερεή κατάσταση (μικροφασικός διαχωρισμός).

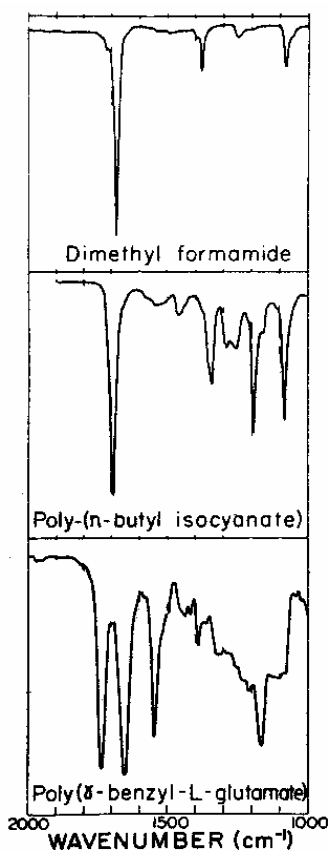
1.3.1 Δομή ισοκυανικών εστέρων

Οι ισοκυανικοί εστέρες, λόγω της ύπαρξης δύο διπλών δεσμών στη χαρακτηριστική ομάδα, έχουν θεωρητικά τη δυνατότητα να πολυμεριστούν μέσω διάνοιξης του διπλού δεσμού διπλού δεσμού άνθρακα-οξυγόνου ή του αζώτου-άνθρακα (Σχήμα 1). Η πρώτη περίπτωση θα είχε ως αποτέλεσμα μία ακεταλική δομή (a) του προκύπτοντος πολυμερούς, ενώ η δεύτερη θα οδηγούσε σε αμιδική δομή (b) στο πολυμερές. Στις θεωρητικές δυνατότητες

συγκαταλέγεται βέβαια και η εμφάνιση ενός «τυχαίου συμπολυμερούς» μεταξύ μονομερικών μονάδων, που θα είχαν είτε τη μία, είτε την άλλη δομή στην ίδια μακρομοριακή αλυσίδα. Τη λύση αυτής της διένεξης έδωσαν τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 1: Πιθανοί τρόποι πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων



Σχήμα 2: Φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) πολυ(ισοκυανικών εστέρων)

Τα φάσματα υπέρυθρου των πολυμερών, παρασκευασμένων με διάφορους ανιοντικούς απαρχητές, δεικνύουν καθαρά μία ισχυρή απορρόφηση γύρω στα 1700 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στην καρβονυλική ομάδα, καθώς και μία κορυφή από τα 1280 ως τα 1390 cm^{-1} χαρακτηριστική ενώσεων, που περιέχουν διυποκατεστημένη αμιδική δομή (Σχήμα 2). Η πρώτη απορρόφηση αποτελεί ισχυρή ένδειξη για την αμιδική δομή, αλλά δεν αποκλείει και την περίπτωση συνύπαρξής της με την ακεταλική δομή σε μικρότερες αναλογίες. Οι τιμές αυτές παρατηρήθηκαν για πολυμερή ισοκυανικών εστέρων, που παρασκευάστηκαν σε πολικούς και άπολους διαλύτες με διαφορετικά συστήματα έναρξης. Η ομάδα $\text{C}=\text{N}$, όπως εμφανίζεται στις κετιμίνες, $(\text{R}_2\text{C}=\text{NH})$ ή στα παράγωγα γουανιδίνης $\{(\text{RHN})_2\text{C}=\text{NH}\}$, απορροφά στην περιοχή 1600 με 1680 cm^{-1} , που βρίσκεται αρκετά κοντά στην περιοχή που απορροφά η καρβονυλομάδα. Για να ρίξουν φως στο πρόβλημα αυτό, ο Furukawa και οι συνεργάτες του προετοίμασαν εναλλασσόμενα συμπολυμερή αρωματικών ισοκυανικών

εστέρων και αιθυλενοξειδίου μέσω κατιοντικού πολυμερισμού. Η χημική αποικοδόμησή τους, έδειξε ακεταλικές δομές, όπως φαίνονται στο Σχήμα 3 (III), που είναι ανάλογη με την ακεταλική δομή του ομοπολυμερούς. Το φάσμα έδειξε ισχυρές απορροφήσεις στα 1710 και 1760 cm^{-1} , δηλαδή στην περιοχή απορρόφησης της καρβονυλικής ομάδας. Με βάση όλα τα παραπάνω, δεν είναι δυνατόν να αποκλειστεί η παρουσία κάποιων ακεταλικών δομών στα πολυμερή των πολυ(ισοκυανικών εστέρων) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου.

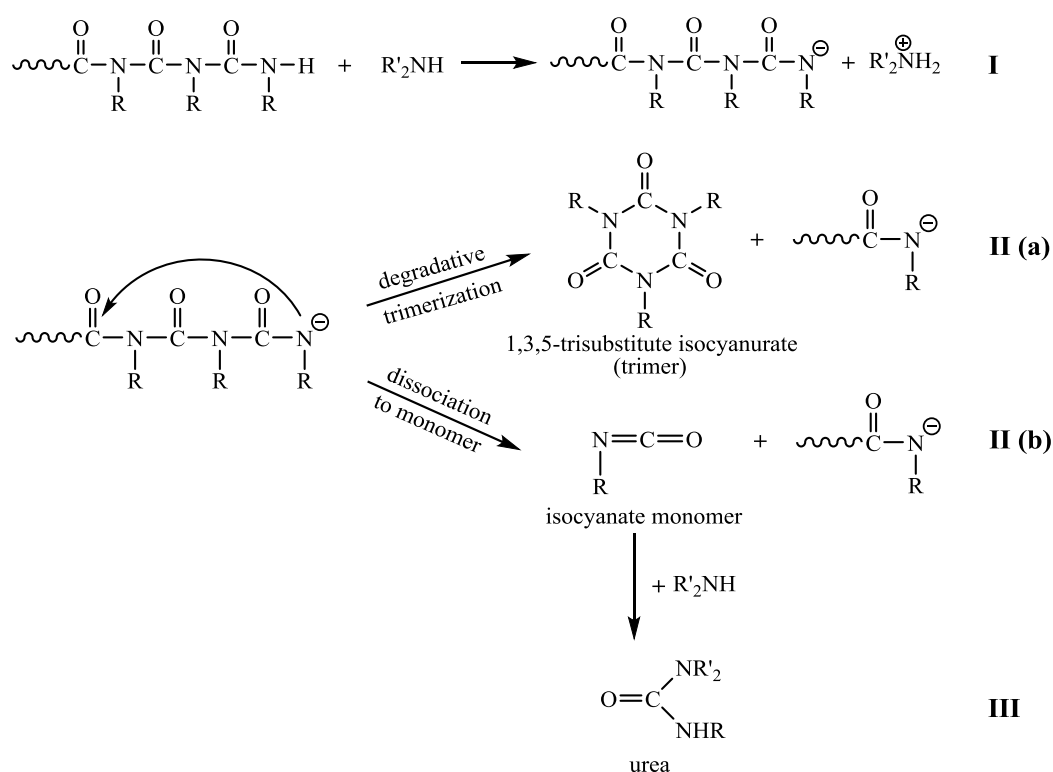
Οι αρωματικοί πολυ(ισοκυανικοί εστέρες) αποπολυμερίζονται ευκολότερα σε σύγκριση με τους αλειφατικούς πολυ(η-ισοκυανικούς εστέρες). Επίσης, η ύπαρξη ηλεκτρονιοελκτικών ομάδων, υποβοηθά την απόσπασση του πρωτονίου από την άκρη της πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα την ευκολότερη αποικοδόμηση ενός αρωματικού εστέρα, σε σχέση με τους εστέρες που περιέχουν ηλεκτρονιοδοτικούς υποκαταστάτες. Τέλος, ο αποπολυμερισμός αρωματικών εστέρων με τη βοήθεια βάσεων αποδίδει προϊόντα με μεγαλύτερο ποσοστό ουρίας, απ' ό,τι παρατηρείται στους αλειφατικούς.

Μελέτη των αντιδράσεων αποικοδόμησης με ιξωδομετρία έδειξε, ότι οι τιμές του ιξώδους δεν μεταβάλλονται απότομα με την πρόοδο της αποικοδόμησης, πράγμα που σημαίνει ότι ο αποπολυμερισμός γίνεται μέσω μηχανισμού που αποσπά μονομερικές μονάδες από το άκρο της πολυμερικής αλυσίδας και όχι με διάσπαση της αλυσίδας σε τυχαία σημεία (Σχήμα 3 ,μηχανισμός I).

Μετά τη δημιουργία του ανιόντος αζώτου με την απόσπασση πρωτονίου, η αποικοδόμηση μπορεί να επέλθει με δύο τρόπους. Η πρώτη είναι η δημιουργία μονομερούς (Σχήμα 3, μηχανισμός IIb). Η αντίδραση αυτή ευνοείται με ομάδες R, που είναι δέκτες ηλεκτρονίων. Η δεύτερη περίπτωση περιλαμβάνει τη δημιουργία τριμερούς μέσω μιας ενδομοριακής προσβολής του ανιόντος του αζώτου στον τρίτο καρβονυλικό άνθρακα της αλυσίδας (Σχήμα 3, μηχανισμός IIa). Αυτή η αντίδραση είναι μη αντιστρέψιμη και ευνοείται με ομάδες δότες ηλεκτρονίων. Ο σχηματισμός του κυκλοτριμερούς

σε μεγάλα ποσοστά δηλώνει ότι είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερό από το μονομερές.

Συνδυάζοντας τα φασματοσκοπικά δεδομένα με τις παρατηρήσεις από την αποικοδόμηση των πολυμερών συμπεραίνεται, ότι προτιμάται η αμιδική δομή αν και δεν μπορεί να αποκλεισθεί και η ύπαρξη ενός πολύ μικρού όμως ποσοστού ακεταλικής δομής. [5]

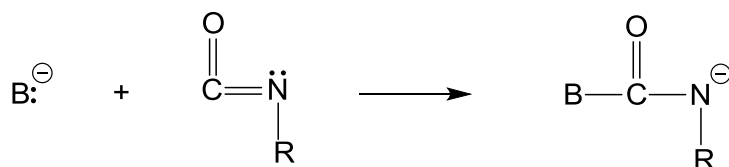


Σχήμα 3: Μηχανισμοί αποικοδόμησης πολυ(ισοκυανικών εστέρων)

1.3.2 Ανιοντικός πολυμερισμός των ισοκυανικών εστέρων

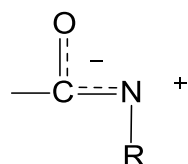
Οι πρώτοι πολυμερισμοί ισοκυανικών εστέρων (RNCO) που έδωσαν υψηλού μοριακού βάρους πολυμερή του τύπου Nylon-1, αναφέρθηκαν από τους Shashoua, Sweeny και Tietz. [6] Οι πολυμερισμοί αυτοί έγιναν μέσω ενός ανιοντικού μηχανισμού προσθήκης, σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), με απαραίτητη κυανιούχο νάτριο (NaCN) και χρόνο πολυμερισμού 15 λεπτά. Σύμφωνα με τον Shashoua, η αντίδραση πολυμερισμού αναμένεται να βαίνει μέσω προσβολής του πυρηνόφιλου στο διπλό δεσμό αζώτου-άνθρακα και

δημιουργία ανιόντος στο άζωτο. Με βάση το δεδομένο αυτό, η αντίδραση έναρξης του πολυμερισμού περιγράφεται από την αντίδραση:



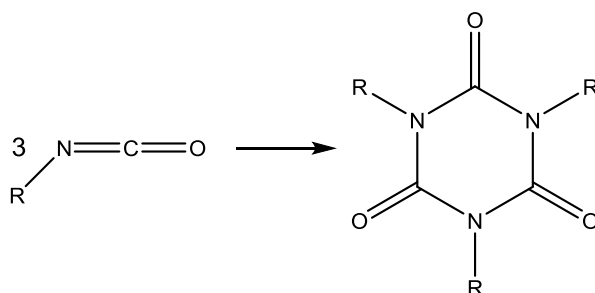
Σχήμα 4: Αντίδραση ανιοντικού πολυμερισμού ισοκυανικών εστέρων

Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι ανάλογος με την αντίδραση πυρηνόφιλων αντιδραστηρίων, όπως αλκοόλης ή νερού με τους ισοκυανικούς εστέρες. Έτσι, και το στάδιο της διάδοσης αναμένεται να γίνεται μέσω του ανιόντος αζώτου ή ίσως με τη συμμετοχή ενός υβριδικού ανιόντος, λόγω φαινομένου συντονισμού με το C=O.

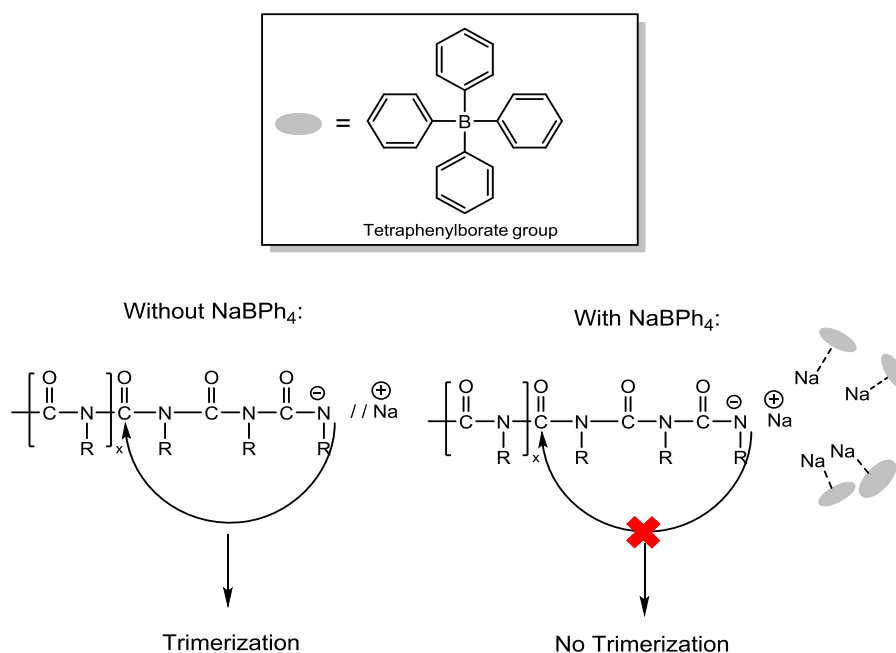


Σχήμα 5: Υβριδικό ανιόν

Όμως, οι συνθήκες που απαιτούνται για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι εξαιρετικά απαιτητικές και, σε ορισμένες περιπτώσεις, περιοριστικές, λόγω της ευαισθησίας των αντιδραστηρίων στο οξυγόνο, την υγρασία και τις δραστικές ομάδες των μονομερών. Ο κυριότερος ανασταλτικός παράγοντας της χρήσης αυτής της τεχνικής, είναι ο σχηματισμός ισοκυανουριτών, λόγω της παράπλευρης αντίδρασης κυκλοτριμερισμού. Σημαντική εξέλιξη αποτελεί η χρήση NaBPh₄ για την εξάλειψη της παράπλευρης αντίδρασης και την παρασκευή προϊόντων με στενή κατανομή μοριακών βαρών. [7], [8], [9]



Σχήμα 6: Αντίδραση κυκλοτριμερισμού ισοκυανικού εστέρα



Σχήμα 7: Ανιοντικός Πολυμερισμός παρουσία του προσθέτου: τετραφαινυλοβορικό νάτριο (NaBPh₄)

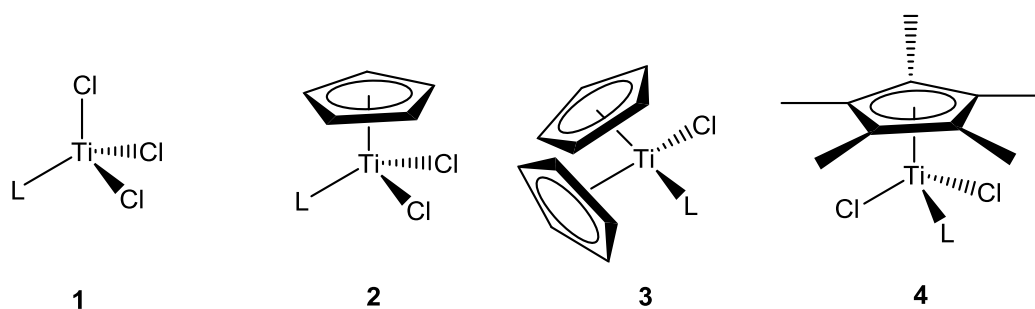
1.3.3 Πολυμερισμός σύμπλεξης ισοκυανικών εστέρων με ημιμεταλλοκενικά σύμπλοκα

Μία πιο αποτελεσματική μέθοδος πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων, είναι με σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως. Σε αυτή την περίπτωση, σύμπλοκες ενώσεις διαφόρων μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες της αντίδρασης πολυμερισμού. Η σύνθεση προϊόντων με τις βέλτιστες ιδιότητες κατέστη δυνατή, κυρίως με τη χρήση συμπλόκων του Ti(IV). Ο πολυμερισμός σύμπλεξης με σύμπλοκα του Ti(IV) προωθεί το ζωντανό/ελεγχόμενο πολυμερισμό των ισοκυανικών εστέρων, παρέχοντας τη δυνατότητα σύνθεσης καλά καθορισμένων δομών, με στενές κατανομές μοριακών βαρών, ικανοποιητικές αποδόσεις και χημική ομοιογένεια. Πρέπει να τονιστεί πως το μεταλλικό σύμπλοκο Ti(IV) δρα ως απαρχητής, δηλαδή, ο πολυμερισμός με σύμπλοκα του Ti(IV) έχει τα χαρακτηριστικά του ελεγχόμενου αλυσωτού πολυμερισμού, χωρίς τις εξαιρετικά απαιτητικές συνθήκες.

Το 1991 οι Patten και Novak, [10] εισήγαγαν ένα νέο σύστημα πολυμερισμού ισοκυανικών εστέρων βασισμένο σε σύμπλοκα του τιτανίου (IV). Συγκεκριμένα, ανακάλυψαν ότι τα σύμπλοκα $TiCl_3(OCH_2CF_3)$ (Σχήμα 8, **1**) και $TiCl_3(OCH_2CF_3)(THF)_2$ μπορούν να πολυμερίσουν ποσοτικά ισοκυανικούς

αλκυλεστέρες σε θερμοκρασία δωματίου, χωρίς ανιχνεύσιμο σχηματισμό κυκλικού τριμερούς. Μάλιστα, με βάση πειραματικά δεδομένα «βάπτισαν» τον πολυμερισμό αυτό «ζωντανό», αφού πληρεί, σύμφωνα με τους συγγραφείς, τις προϋποθέσεις του ζωντανού πολυμερισμού. Επιπλέον ανέφεραν, ότι μπορούσαν να ελέγξουν το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς με βάση την ποσότητα του συμπλόκου που εισήγαγαν στο σύστημα. Επίσης οι κατανομές ήταν ιδιαίτερος μικρές ($I=1,1-1,2$), οι μικρότερες που είχαν επιτευχθεί στον πολυμερισμό των ισοκυανικών εστέρων.

Το 1992, η ίδια ερευνητική ομάδα εισήγαγε ένα νέο σύμπλοκο του τιτανίου, στον οποίο ένα άτομο χλωρίου είχε υποκατασταθεί από έναν κυκλοπενταδιενυλικό δακτύλιο, $\text{CpTiCl}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ (Σχήμα 8, 2). Το σύμπλοκο αυτό, φάνηκε να ανέχεται διαλύτες, που είναι δότες ηλεκτρονίων (π.χ. THF), ή μονομερή που περιείχαν δραστικές ομάδες δότες. Αναμφίβολα, η παρουσία του δακτυλίου μειώνει την οξύτητα κατά Lewis του συμπλόκου, άρα και τη δραστικότητά του. Επίσης, ο πολυμερισμός εξελίσσεται περισσότερο ελεγχόμενα (ο χρόνος πολυμερισμού αυξήθηκε σε 24 ώρες εν συγκρίσει με τα λίγα λεπτά που διαρκούσε με το αρχικό σύστημα για την επίτευξη της ίδιας απόδοσης), κάτι που αντικατοπτρίζεται στις μειωμένες κατανομές μοριακών βαρών (1,05-1,15). Στη μελέτη αυτή, οι συγγραφείς αναφέρουν, ότι κατάφεραν να πολυμερίσουν ισοκυανικό αλλυλεστέρα (AI) και το μονομερές, που πολυμερίστηκε για πρώτη φορά από τον Graham, τον μεθακρυλικό 2-ισοκυανικό αιθυλεστέρα (IEM). [11]

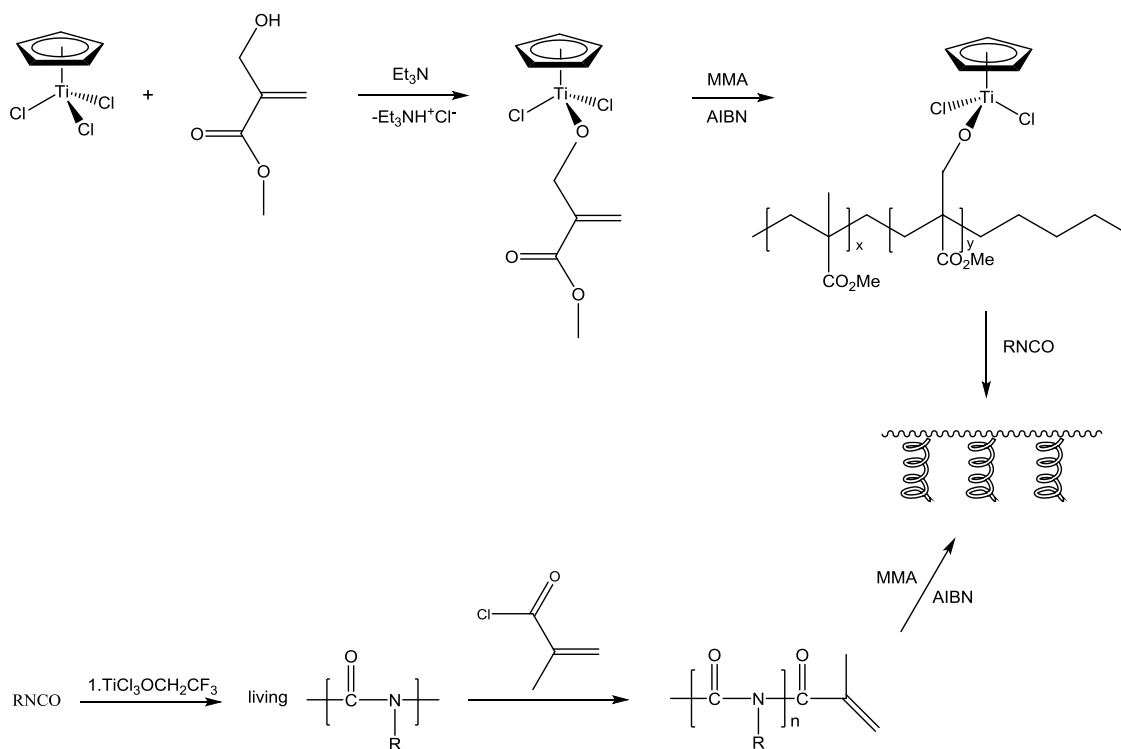


Σχήμα 8: Συστήματα πολυμερισμού ισοκυανικών εστέρων με Ti(IV)

Επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της επίδρασης της δομής του συμπλόκου στην ταχύτητα του πολυμερισμού. Έγινε σύγκριση λοιπόν, των προαναφερθέντων

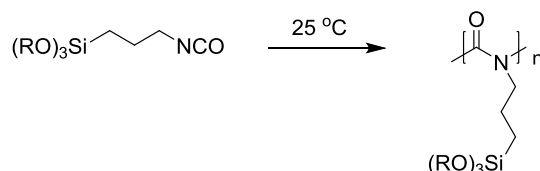
συστημάτων με καταλύτες που περιείχαν δύο δακτυλίους (Σχήμα 8, 3) ή έναν πενταμέθυλο-υποκατεστημένο κυκλοπενταδιενυλικό δακτύλιο (Σχήμα 8, 4). Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής ήταν αναμενόμενα. Η ενεργότητα του συμπλόκου μειωνόταν όσο αυξάνονταν η υποκατάσταση σε τέτοιο βαθμό, ώστε στην τρίτη περίπτωση η απόδοση να μην ξεπερνά το 10% αφήνοντας τον πολυμερισμό ακόμη και μια εβδομάδα. [12]

Όλες οι παραπάνω μελέτες έστρεψαν τα βλέμματα στη χρήση των συστημάτων αυτών για την παρασκευή πολυμερών με πολυπλοκότερη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Έτσι, ανέφεραν τη παρασκευή εμβολιασμένων συμπολυμερών με κύρια αλυσίδα μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και πλευρικές αλυσίδες πολυ(ισοκυανικού εξυλεστέρα). [13]



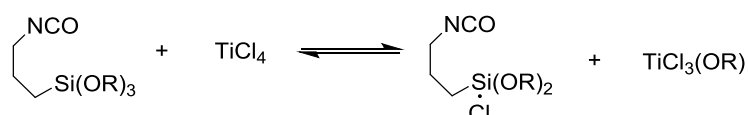
Σχήμα 9: Παρασκευή P(MMA-g-HIC) με δύο τρόπους

Την ίδια χρονιά, παρουσιάστηκε ο πολυμερισμός του ισοκυανικού (3-τριμεθυλοσιλυλο)-1-προπυλεστέρα (TMSIPE) (Σχήμα 10). Εξαιτίας της παρουσίας δύο δραστικών ομάδων στο ίδιο μόριο το μονομερές αυτό δεν κατέστη εφικτό να πολυμεριστεί με ανιοντικό πολυμερισμό. Αντίθετα, πολυμερίστηκε με τα παραπάνω συστήματα.



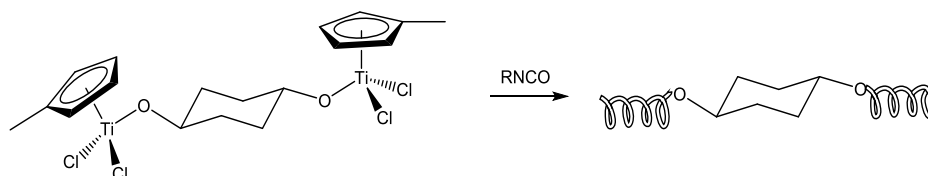
Σχήμα 10: Πολυμερισμός του ισοκυανικού (3-τριμεθυλοσιλυλο)-1-προπυλεστέρα

Επιπροσθέτως, έγινε δυνατός ο πολυμερισμός με TiCl_4 , το οποίο λόγω έλλειψης υποκαταστάτη αλκοξειδίου δεν ήταν ικανό να δράσει ως απαρχητής. Μία αλκοξειδική ομάδα είναι ικανή να ανταλλαχθεί μεταξύ της σιλυλομάδας και του τετραχλωριούχου τιτανίου. Δηλαδή, το τετραχλωριούχο τιτάνιο δρα ως πρόδρομος απαρχητής. Προκύπτει με τον τρόπο αυτόν ο κλασικός καταλύτης που πολυμερίζει τα ισοκυανικά. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν συμπολυμερή κατά συστάδες του εν λόγω μονομερούς με τον κλασικό εξυλεστέρα καθώς και τυχαία συμπολυμερή, ώστε να μελετηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες (Σχήμα 11). [14]

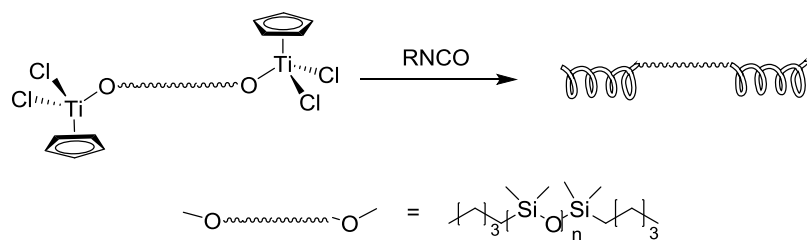


Σχήμα 11: Ανταλλαγή μιας αλκοξειδικής ομάδας μεταξύ πυριτίου και τιτανίου

Συνεχίζοντας τις πρωταρχικές έρευνες, οι Novak και Hoff, [15], [16] παρασκεύασαν πολυμερή ισοκυανικού εξυλεστέρα, που χαρακτηρίζονται ως «once-broken worms» (Σχήμα 12), χρησιμοποιώντας διδραστικό απαρχητή καθώς και τρισυσταδικά συμπολυμερή τύπου ABA μεταξύ ισοκυανικού n-εξυλεστέρα και διμεθυλοσιλοξάνης P(HIC-DMS-HIC) (Σχήμα 13). Επιπροσθέτως, έδειξαν ότι η μέθοδος αυτή είναι ικανή να παράγει πολυμερή με δραστικές τελικές ομάδες, αφού η ομάδα που βρίσκεται ως υποκαταστάτης στον καταλύτη πέρα από τα χλώρια, μέσω μετανάστευσης καταλήγει τελικά στο άκρο της αλυσίδας καθώς και πολυμερή από μονομερή με δραστικές ακραίες ομάδες.

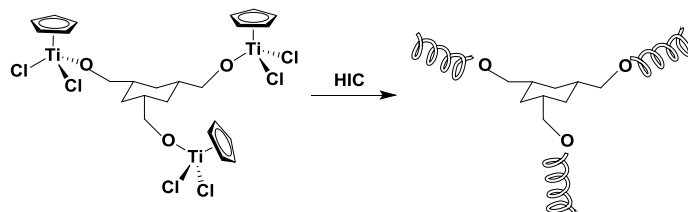


Σχήμα 12: Σύνθεση «once-broken worms» ομοπολυμερών ισοκυανικού n-εξυλεστέρα



Σχήμα 13: Σύνθεση τρισυσταδικών συμπολυμερών P(HIC-b-DMS-b-HIC)

Τη μέθοδο της εισαγωγής ακραίας ομάδας (*end-capping*) ακολούθησαν και άλλοι ερευνητές. Ο Hatada και οι συνεργάτες του, τερμάτισαν ολιγομερή ισοκυανικού βουτυλεστέρα με οξικό ανυδρίτη για τη σταθεροποίηση του πολυμερούς. [17] Παράλληλα, ο Novak και οι συνεργάτες του, [18], [19] συνέχισαν τη μελέτη τους ρίχνοντας φως στο μηχανισμό που ακολουθεί η έναρξη και η διάδοση του πολυμερισμού, εφόσον το στάδιο τερματισμού εκλείπει από τα συστήματα αυτά. Πιο πρόσφατα παρουσίασαν και την πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια παρασκευής αστεροειδούς πολυμερούς ισοκυανικού εστέρα (Σχήμα 14). Το παραγόμενο αστέρι είχε τρεις κλάδους και χρησιμοποιήθηκε και ως πρότυπο για τον πειραματικό έλεγχο των θεωριών της συμπεριφοράς αστεριών με κλάδους, που ακολουθούν το μοντέλο της σκληροειδούς αλυσίδας. [16]

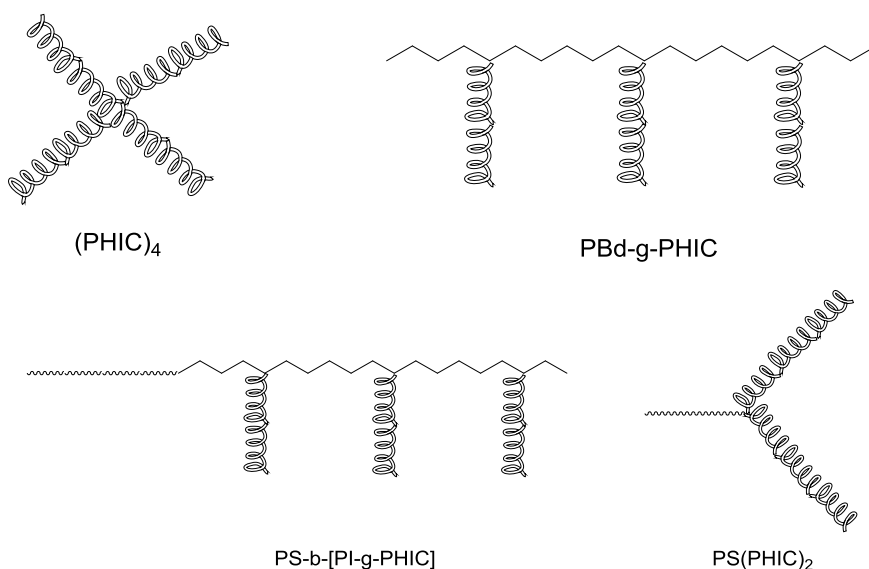


Σχήμα 14: Σύνθεση αστεροειδούς πολυμερούς ισοκυανικού n-εξυλεστέρα

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, παρασκεύασαν καλά καθορισμένα δισυσταδικά συμπολυμερή ισοκυανικού εξυλεστέρα με στυρένιο (PHIC-b-PS), τρισυσταδικά συμπολυμερή ισοκυανικού εξυλεστέρα με ισοπρένιο και στυρένιο (PS-b-PI-b-PHIC και PI-b-PS-b-PHIC), καθώς επίσης και πολυμερή ισοκυανικού εξυλεστέρα με ακραία ομάδα χοληστερόλης. Όλα τα προαναφερθέντα πολυμερή συντέθηκαν με τη χρήση συμπλόκων του τύπου $\text{CrTiCl}_2(\text{OR})$, όπου $\text{R}=\text{PS}$, PS-b-PI ή ομάδα χοληστερόλης). Η συνθετική στρατηγική περιλάμβανε την αντίδραση του πρόδρομου συμπλόκου CrTiCl_3

με τη χοληστερόλη ή κάποιο από τα υδροξυ-τελικά ομοπολυμερή ή συμπολυμερή, ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό του ισοκυανικού εξυλεστέρα. Τα υδροξυ-τελικά πολυμερή παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό των αντίστοιχων μονομερών και αντίδραση των ζωντανών αλυσίδων με αιθυλενοξειδίο. [20]

Επιπλέον, μελετήθηκε η δυνατότητα της χρήσης του πολυμερισμού σύμπλεξης του ισοκυανικού η-εξυλεστέρα με σύμπλοκα Ti(IV) για τον ομοπολυμερισμό του, προς τετράκλινα αστεροειδή πολυμερή. Επίσης, εξετάστηκε ο συμπολυμερισμός ισοκυανικού η-εξυλεστέρα με στυρένιο, βουταδιένιο και ισοπρένιο, για τη σύνθεση πολύπλοκων και καλά καθορισμένων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών. Από τα προηγούμενα, καθίσταται προφανής η μεγάλη σημασία του συμπολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων με εύκαμπτες αλυσίδες για τη σύνθεση πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών. Η σύνθεση των συμπολυμερών περιλάμβανε, ανάλογα με την περίπτωση, συνδυασμό του πολυμερισμού σύμπλεξης του ισοκυανικού εξυλεστέρα με ανιοντικό ή ριζικό πολυμερισμό. [21], [22]

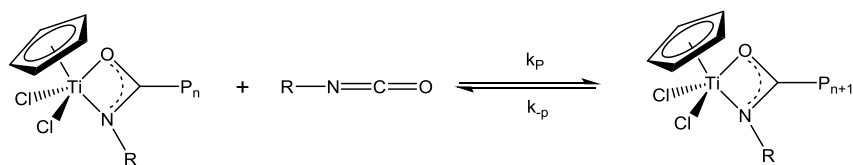


Σχήμα 15: Απεικόνιση των πολυμερών που συντέθηκαν στο εργαστήριό μας

Τέλος, στο εργαστήριό μας, πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του ισοκυανικού εξυλεστέρα, ισοκυανικού βουτυλεστέρα, ισοκυανικού βενζυλεστέρα, ισοκυανικού 3-(τριαιθοξυσιλυλ)προπυλεστέρα και ο

κυκλοτριμερισμός του ισοκυανικού φαινυλεστέρα με τα ημιπιτανοκενικά σύμπλοκα $[\text{CrTiCl}_2\text{-(S)-2-BuO}]$ και $[\text{CrTiCl}_2\text{-(5-νορβορνεν-2-όξο)}]$. [23] Επιπλέον, συντέθηκαν και πιο σύνθετες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές, όπως δισυσταδικά συμπολυμερή πολυ(ισοκυανικού εξυλεστέρα)-b-πολυ(L-λακτιδίου) και βούρτσες με πολυνορβορνένιο ως κύρια αλυσίδα και κλάδους πολυ(ισοκυανικού εξυλεστέρα)-b-πολυ(L-λακτιδίου). [24]

Τα βασικά χαρακτηριστικά του μηχανισμού του πολυμερισμού με τα καταλυτικά συστήματα που συζητήθηκαν, αναπτύχθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1970. Σε όλους τους πολυμερισμούς ο κύριος υποκαταστάτης, που λαμβάνει μέρος στο στάδιο της έναρξης, συνεχώς μεταφέρεται στο τέλος της αναπτυσσόμενης αλυσίδας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η εκκίνηση του πολυμερισμού γίνεται μέσω εισαγωγής του ισοκυανικού στο δεσμό τιτανίου-υποκαταστάτη.

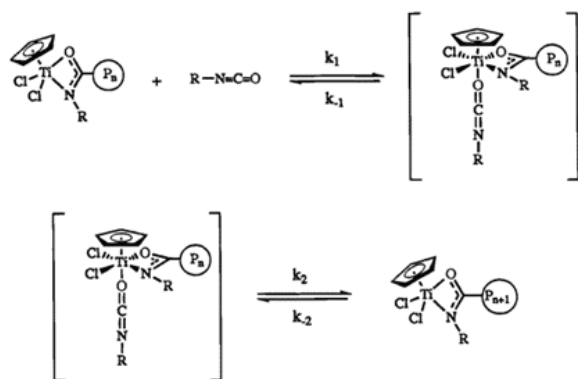


Σχήμα 16: Εκκίνηση του πολυμερισμού ισοκυανικού εστέρα

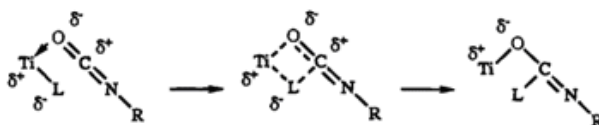
Ένα βασικό ερώτημα είναι αν υπάρχει ή όχι ένα ευδιάκριτο σύμπλοκο μονομερούς-καταλύτη κατά την αντίδραση σύμπλεξης. Με άλλα λόγια αν θα μπορούσε να υπάρξει κατά το στάδιο της διάδοσης μια προσύμπλεξη του μονομερούς πριν την εισαγωγή του (Σχήμα 17). Αν υπάρχει ένα τέτοιο ενδιάμεσο, τότε θα ήταν δυνατή η απομόνωση ενός προϊόντος του CrTiCl_2X με βάσεις Lewis. Όμως κανένα μονοδοτικό αιθέρο, άμινο ή φώσφινο σύμπλοκο του CrTiCl_3 δεν έχει αναφερθεί, αλλά σταθερά προϊόντα προσθήκης βάσεων έχουν μόνο απομονωθεί χρησιμοποιώντας πολύ ισχυρούς χειλικούς υποκαταστάτες, όπως η 2,2'-διπυριδίνη και το δις(διμεθυλοφωσφινο)αιθάνιο. Η έλλειψη τέτοιων ενώσεων υποδεικνύει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του τιτανίου και ενός μορίου ισοκυανικού εστέρα κατά τη διάδοση πρέπει να είναι ασθενής.

Αντί μιας κανονικής σύμπλεξης, το μονομερές μπορεί να εισαχθεί στο δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη μέσω ενός διδραστικά ενεργοποιούμενου

μηχανισμού (Σχήμα 18). Κατά τη διαδικασία αυτή, ένα κενό τροχιακό του ισχυρά μειωμένης ηλεκτρονικής πυκνότητας τιτανίου μπορεί να δεχθεί ηλεκτρόνια από την ισοκυανική ομάδα με αποτέλεσμα την πόλωση των διπλών δεσμών άνθρακα-οξυγόνου και άνθρακα-αζώτου. Τοιοιτοτρόπως, ο δεσμός μετάλλου-υποκαταστάτη πολώνεται κατά την ανάποδη φορά και πλέον είναι εφικτή μια πυρηνόφιλη προσθήκη του υποκαταστάτη στην ισοκυανική ομάδα. Αντί ενός μεγάλου δυναμικού για την περίπτωση μιας κανονικής σύμπλεξης, τέτοια είδη είναι μεταβατικές καταστάσεις ή έχουν πολύ μικρό δυναμικό κατά τη διάρκεια σύμπλεξης. Το ισοηλεκτρονικό με τα ισοκυανικά, διοξειδίο του άνθρακα δεικνύει αυτού του είδους την προσθήκη διδραστικής ενεργοποίησης κατά την αντίδραση του με απλές βάσεις και ανόργανες ενώσεις.



Σχήμα 17: Πιθανός μηχανισμός διάδοσης του πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων με τη χρήση του καταλύτη 2 με σύμπλεξη του μονομερούς στο ενεργό καταλυτικό κέντρο



Σχήμα 18: Πιθανός μηχανισμός διάδοσης του πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων χωρίς προαπαιτούμενη αλληλεπίδραση του μονομερούς με το μεταλλικό κέντρο

Οι δύο πιθανοί μηχανισμοί, που αναλύθηκαν προηγουμένως, μπορούν να θεωρηθούν ως δύο ακραίες εκφάνσεις του ίδιου μηχανισμού. Τα δύο άκρα, είτε αφορούν το σχηματισμό ενός συμπλόκου με κανονική σύμπλεξη, είτε ο ισοκυανικός εστέρας υπόκειται σε [2+2] προσθήκη στο δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη, χωρίς σημαντική αλληλεπίδραση με το μεταλλικό κέντρο. Η

απουσία όμως συμπλόκων του CrTiCl_2X με βάσεις Lewis μαζί με τα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης και ηλεκτρονιοφιλικότητας του μεταλλικού κέντρου στην ταχύτητα του πολυμερισμού μας αναγκάζουν να δεχτούμε, ότι ο πραγματικός μηχανισμός περιγράφεται καλύτερα με τους όρους της δεύτερης πορείας. [18]

1.3.4 Σύγκριση ανιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού σύμπλεξης πολυ(ισοκυανικών εστέρων)

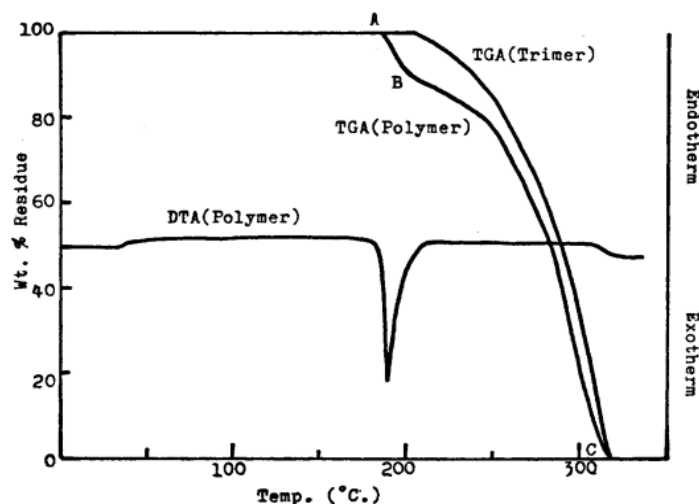
Καλά καθορισμένα πολυμερή ισοκυανικών εστέρων με στενές κατανομές μοριακών βαρών, έχουν συντεθεί είτε με χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού, είτε του πολυμερισμού σύμπλεξης με σύμπλοκα του τιτανίου (IV). Τα χαρακτηριστικά ενός «ζωντανού» συστήματος πολυμερισμού έχουν αποδοθεί με σαφήνεια από διάφορους συγγραφείς. [10] Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια πρόχειρη σύγκριση των παραπάνω δύο αποτελεσματικότερων μεθόδων για τον πολυμερισμό των ισοκυανικών εστέρων με βάση τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Αναλυτικότερα ισχύει:

- Στον πολυμερισμό σύμπλεξης, σε αντίθεση με την ανιοντική πορεία, δεν παράγεται ανιχνεύσιμη ποσότητα κυκλικού ενδιαμέσου, επομένως αποτρέπεται η αντίδραση κυκλοτριμερισμού, καθιστώντας τα πρόσθετα τύπου NaBPh_4 περιττά.
- Στον ανιοντικό πολυμερισμό οι πολυμερισμοί είναι ποσοτικοί, ενώ στον πολυμερισμό σύμπλεξης το μέγιστο της απόδοσης αντιστοιχεί στη συγκέντρωση ισορροπίας του μονομερούς (επομένως, σε διάλυμα η απόδοση προσεγγίζει το 85%). Ειδικότερα, όταν οι πολυμερισμοί γίνονται απουσία διαλύτη, απομονώνονται ποσότητες πολυμερούς έως και 95%.
- Σημαντικό πλεονέκτημα του πολυμερισμού σύμπλεξης, είναι η δυνατότητα σύνθεσης πολύπλοκων και καλά καθορισμένων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών.
- Στο πολυμερισμό σύμπλεξης, οι εργαστηριακές τεχνικές είναι πιο απλές.

1.3.5 Θερμική μελέτη των πολυ(ισοκυανικών εστέρων)

Είναι γνωστό ότι οι πολυ(ισοκυανικοί εστέρες) είναι θερμικά ασταθείς. Ο Shashoua και οι συνεργάτες του ανέφεραν ότι οι αλειφατικοί πολυ(ισοκυανικοί εστέρες) όταν θερμάνθηκαν έως το σημείο τήξης αποικοδομήθηκαν σε μονομερή και τριμερή.

Σε μελέτες θερμικής αποικοδόμησης που έγιναν από τον Iwakura και τους συνεργάτες του, τα περισσότερα από τα αλειφατικά πολυμερή ισοκυανικών εστέρων έδωσαν καμπύλες DTA και TGA παρόμοιου τύπου. Το Σχήμα 14 δείχνει τις καμπύλες DTA και TGA για πολυ (ισοκυανικό η-βουτύλεστέρα) ως αντιπροσωπευτικό αλειφατικό πολυμερές.



Σχήμα 19: Καμπύλη TGA και DTA του πολυ(ισοκυανικού η-βουτυλεστέρα) και του κυκλοτριμερούς του υπό άζωτο με ρυθμό θέρμανσης 2,5°C/min.

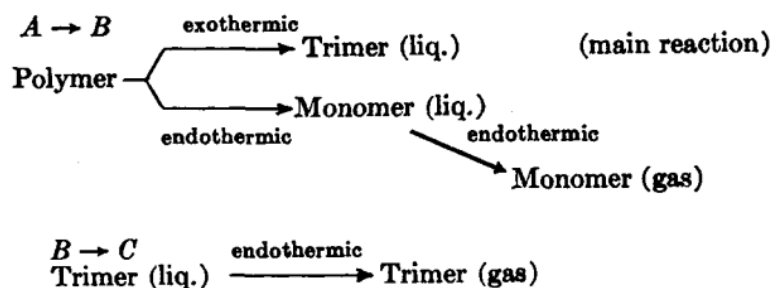
Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τα δεδομένα των μετρήσεων του TGA και του DTA όλων των αλειφατικών εστέρων που χρησιμοποιήθηκαν:

Πίνακας 1: Δεδομένα μετρήσεων DTA και TGA για αλειφατικούς πολυ(ισοκυανικούς εστέρες)

R	DTA peak		Weight loss	
	Temp, °C	Type	Temp, °C	%
C ₂ H ₅ —	170	Exotherm	151-177 177-262	14 86
C ₄ H ₉ —	190	Exotherm	184-202 202-315	10 90
C ₆ H ₁₁ —	184	Exotherm	181-188 188-341	7 93
C ₆ H ₅ CH ₂ —	181	Exotherm	170-216 216-427	17 83
C ₈ H ₁₁ —	212	Endotherm	177-311	89

Αυτά τα πολυμερή παρουσίασαν μια μικρή απώλεια βάρους (Α έως Β στο Σχήμα 19) που κυμαίνεται από 7 έως 17% του αρχικού βάρους σε σχετικά στενή περιοχή θερμοκρασιών με έντονη εξώθερμη διεργασία που υποδεικνύει τη θερμοκρασία αποικοδόμησης. Μια δεύτερη μεταβολή στην καμπύλη TGA (Β έως C), κατά τη διάρκεια της οποίας σχεδόν όλο το υπόλειμμα χάθηκε έως τους 262-427 °C. Όταν ο πολυ(ισοκυανικός n-βουτυλεστέρας) διατηρήθηκε στους 190 °C στον αέρα, το δείγμα υγροποιήθηκε σε λίγα λεπτά. Ο ισοκυανικός n-βουτυλεστέρας απομονώθηκε με απόσταξη του μίγματος της αντίδρασης και το υπόλειμμα ήταν μόνο το τριμερές του ισοκυανικού n-βουτυλίου. Η ποσότητα του πολυ(ισοκυανικού εστέρα) ήταν μικρότερη από αυτή του τριμερούς. Έτσι θα ήταν λογικό να υποθέσουμε ότι η πρώτη απώλεια βάρους (Α έως Β) αντιστοιχεί σε απώλεια μονομερούς και η δεύτερη απώλεια βάρους (Β έως C) σε απώλεια τριμερούς, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι αυτό το εύρος θερμοκρασίας αντιστοιχεί σε αυτό του τριμερούς του ισοκυανικού n-βουτυλεστέρα (1,3,5-τρι-n-βούτυλο ισοκυανουρικός εστέρας), που υποβλήθηκε σε θερμοσταθμική ανάλυση και το δείγμα έχασε περίπου το 100% του αρχικού του βάρους σε εύρος θερμοκρασιών 204 °C - 320 °C (Σχήμα 19).

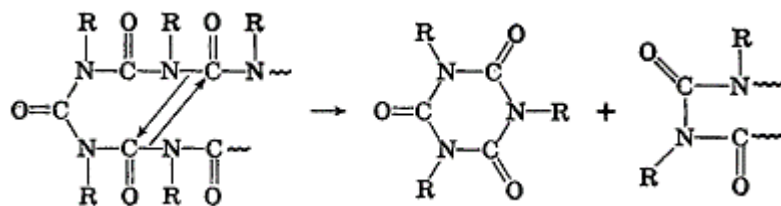
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 20, το κύριο προϊόν της θερμικής αποικοδόμησης ήταν το τριμερές του ισοκυανικού n-βουτυλεστέρα. Ο αποπολυμερισμός σε μονομερές είναι ενδόθερμη αντίδραση, αφού ο πολυμερισμός είναι εξώθερμη αντίδραση. Τότε η αποικοδόμηση σε τριμερή θα είναι εξώθερμη, όπως φαίνεται στην καμπύλη DTA του Σχήματος 20.



Σχήμα 20: Σχηματική επεξήγηση των καμπυλών TGA και DTA του Σχήματος 19

Αξίζει να αναφερθεί, πως η θερμική συμπεριφορά του πολυ(ισοκυανικού κυκλοεξυλεστέρα) είναι πολύ διαφορετική από εκείνη των κοινών αλειφατικών ισοκυανικών πολυμερών. Η απώλεια βάρους που παρατηρήθηκε στις καμπύλες του TGA αντιστοιχούσε μόνο σε απώλεια μονομερούς. Αυτή η απρόσμενη συμπεριφορά του πολυ(ισοκυανικού κυκλοεξυλεστέρα) θα μπορούσε να αποδοθεί σε στερεοχημικούς παράγοντες, καθώς φαίνεται να υπάρχουν στερεοχημικοί περιορισμοί στον τριμερισμό του. Μία πιθανή εξήγηση είναι ότι, οι στερεοχημικοί παράγοντες ασκούν πιο μεγάλη επιρροή στον τριμερισμό, από ότι στον ομοπολυμερισμό. Έτσι, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η θερμική αποικοδόμηση του πολυ(ισοκυανικού κυκλοεξυλεστέρα) στο τριμερές του, είναι αδύνατη. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα αλειφατικά πολυμερή, τα αρωματικά πολυμερή δίνουν ως κύριο προϊόν θερμικής αποικοδόμησης τα μονομερή τους και όχι τα τριμερή τους, οπότε η αντίδραση αποικοδόμησης είναι ενδόθερμη.

Σε γενικές γραμμές η θερμική αποικοδόμηση των πολυ(ισοκυανικών εστέρων) δίνει γενικά τόσο μονομερή, όσο και τριμερή. Ο μηχανισμός που προτάθηκε για την θερμική αποικοδόμηση των πολυ(ισοκυανικών εστέρων), ήταν επέκταση του μηχανισμού χημικής αποικοδόμησης που αναφέρθηκε προηγουμένως (Σχήμα 3 II (a) και II (b)), με την προσθήκη της ιδέας της ενδομοριακής αναδιοργάνωσης δεσμών της κύριας αλυσίδας προς σχηματισμό κυκλοτριμερών (Σχήμα 21). Επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης είναι χαμηλή, η αντίδραση δεν θα είναι ομολυτική και η διάσπαση σε μονομερές και ο σχηματισμός τριμερών συμβαίνει ανταγωνιστικά. [25]

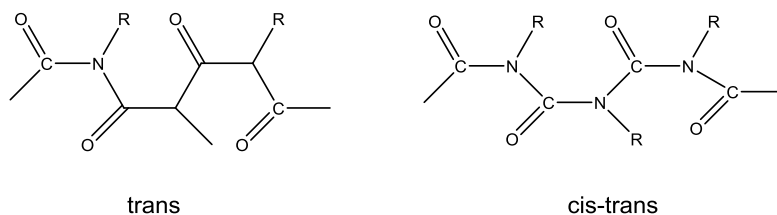


Σχήμα 21: Ενδομοριακή αναδιοργάνωση δεσμών προς σχηματισμό τριμερούς

1.3.6 Ελικοειδής διαμόρφωση των πολυ(ισοκυανικών εστέρων)

Οι πολυ(ισοκυανικοί εστέρες), όπως αναφέρθηκε, συμπεριφέρονται σε διάλυμα ως άκαμπτοι ράβδοι. Αυτή η ιδιότητά τους αντανακλάται από μετρήσεις του ιξώδους και της σκέδασης του φωτός, διηλεκτρικές μετρήσεις των χρόνων χαλάρωσης και μελέτες κυκλικού διχρωισμού. Οι μετρήσεις αυτές είναι ευαίσθητες στο μήκος και επομένως στο μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας. Βέβαια οι ισοκυανικοί εστέρες δε συμπεριφέρονται σε όλο το φάσμα των μοριακών βαρών ως άκαμπτοι ράβδοι. Αντίθετα έχει παρατηρηθεί, ότι στους πολυ(ισοκυανικούς αλκυλεστέρες) στην περιοχή μοριακών βαρών 2×10^4 και 12×10^6 η πολυμερική αλυσίδα σε μερικές περιπτώσεις αλλάζει διαμόρφωση από άκαμπτη αλυσίδα σε τυχαίο σπείραμα. Συνεπώς τα δείγματα ισοκυανικών εστέρων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για μετρήσεις με τις παραπάνω μεθόδους, θα πρέπει να έχουν στενή πολυδιασπορά μοριακών βαρών, καθώς σε αντίθετη περίπτωση εκτός από κατανομή μοριακών βαρών θα υπάρχει και κατανομή διαμορφώσεων του πολυμερούς στο διάλυμα. Πάντως οι απόψεις συμφωνούν, ότι η ακαμψία της αλυσίδας των ισοκυανικών εστέρων οφείλεται στο συνδυασμό ενός υψηλού φράγματος δυναμικού για την περιστροφή του επίπεδου αμιδικού δεσμού και της στερεοχημικής παρεμπόδισης ανάμεσα στην πλευρική αλκυλομάδα και στο καρβονύλιο. [5]

Αρχικά οι διαμορφώσεις, οι οποίες είχαν προταθεί για τους ισοκυανικούς εστέρες, παρουσιάζονται στο Σχήμα 22:



Σχήμα 22: Προτεινόμενες επίπεδες διαμορφώσεις για τους πολυ(ισοκυανικούς εστέρες)

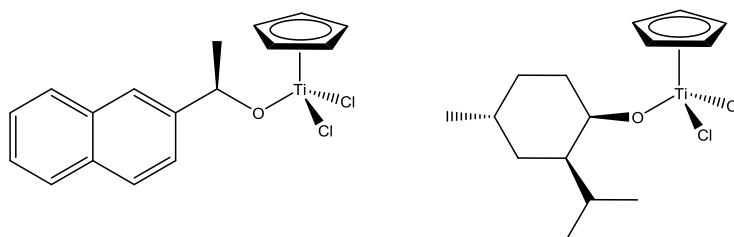
Στην trans διαμόρφωση οι όμορες πλευρικές αλκυλομάδες και τα γειτονικά καρβονύλια χωρίζονται από μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, πολύ μικρότερες από ότι είναι πιθανό με βάση τις ακτίνες Van der Waals. Επίσης η trans διαμόρφωση χαρακτηρίζεται από την αρνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των αρνητικά πολωμένων ζευγών καρβονυλίου και μεταξύ των θετικά πολωμένων ζευγών αζώτου. Στη διαμόρφωση cis-trans τίθεται και πάλι το ζήτημα της στερεοχημικής παρεμπόδισης, λόγω της εγγύτητας του καρβονυλικού οξυγόνου και του μεθυλενικού άνθρακα της πλευρικής ομάδας. Μια ευνοϊκή άποψη για αυτή τη διαμόρφωση αυτή είναι ότι η πλευρική αλκυλομάδα είναι σε θέση, που προασπίζει την υψηλής πολικότητας κύρια πολυμερική αλυσίδα από το περιβάλλον του διαλύτη, διευκολύνοντας τη διάλυση του πολυμερούς σε μη πολικούς διαλύτες. [26]

Πρώτοι οι Bur, Fetters, [27] υπέθεσαν ότι με μια ελικοειδή διαμόρφωση της αλυσίδας οι διπολικές αλληλεπιδράσεις θα μηδενίζονταν, σε διηλεκτρικές μετρήσεις. Μια τέτοια έλικα θα εξελισσόταν με μερική περιστροφή περί τους δεσμούς C-N της κύριας αλυσίδας με αποτέλεσμα την αποφόρτιση της στερεοχημικής παρεμπόδισης ανάμεσα στο καρβονυλικό οξυγόνο και στην πλευρική ομάδα, ενώ οι αμιδικές ομάδες παύουν να είναι επίπεδες. Η άποψη αυτή ενισχύθηκε από τους Shmueli, Traub, [28] οι οποίοι με μετρήσεις ακτινών X στην κρυσταλλική κατάσταση του πολυ(ισοκυανικού n-βουτυλεστέρα) επιβεβαίωσαν την ύπαρξη της ελικοειδούς διαμόρφωσης και μάλιστα διαπίστωσαν ότι το βήμα της έλικας είναι 8 μονομερή ανά 3 στροφές. Επιπλέον, το φάσμα απορρόφησης UV του πολυ(ισοκυανικού εστέρα) είναι όμοιο τόσο σε διάλυμα όσο σε στερεή κατάσταση, κάτι το οποίο αποτελεί σημαντική ένδειξη της ελικοειδούς διαμόρφωσης του πολυμερούς και στις δύο καταστάσεις.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί, ότι η ελικοειδής διαμόρφωση παρουσιάζει χειρομορφία, συνεπώς αριστερόστροφα ή δεξιόστροφα ελικοειδή πολυμερή θα είναι οπτικά ενεργά. Τα πολυμερή, τα οποία εμφανίζουν οπτικές ιδιότητες μπορούν να βρουν πολλές εφαρμογές.

Στους πολυ(ισοκυανικούς εστέρες) η ελικοειδής διαμόρφωση είναι δυναμική και περιλαμβάνει ίδια ποσοστά αριστερόστροφων και δεξιόστροφων ελίκων, διαχωριζόμενων από σημεία, τα οποία αντιστρέφουν τη φορά της έλικας και τα οποία βρίσκονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Συνεπώς πολυ(ισοκυανικοί εστέρες), οι οποίοι δε φέρουν χειρόμορφη πλευρική ομάδα, είναι οπτικά ανενεργοί. [29], [30]

Χειρόμορφες αλυσίδες πολυ(ισοκυανικού εξυλεστέρα) συντέθηκαν και από τους Novak και Patten με χρήση ημιπιτανοκενικών συμπλόκων (Σχήμα 23), όπου η ένδειξη της παρασκευής της μιας έλικας αποδείχθηκε με τη μέτρηση της γωνίας στροφής. [18]



Σχήμα 23: Σύμπλοκα του Ti(IV), που επάγουν το πολυμερισμό του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα προς χειρόμορφα προϊόντα

Συμπερασματικά, υπάρχουν τέσσερις τρόποι για να παραχθεί ένα οπτικώς ενεργό παράγωγο πολυ(ισοκυανικού εστέρα), το οποίο να είναι μόνο η δεξιόστροφη ή η αριστερόστροφη ελικοειδής διαμόρφωση ή μια περίσσεια της κάθε μορφής:

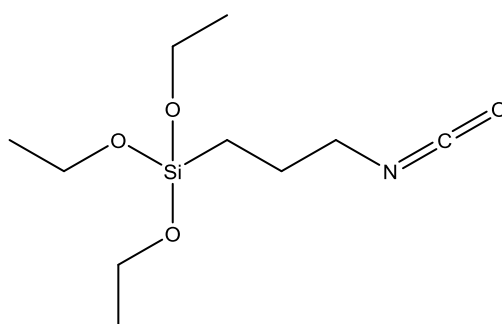
- α) Συμπολυμερισμός ενός οπτικά ανενεργού μονομερούς με ένα εναντιομερές πολυ(ισοκυανικού εξυλεστέρα)
- β) Τερματισμός του πολυμερισμού με ένα χειρόμορφο μόριο

γ) Πολυμερισμός, στον οποίο συμμετέχει χειρόμορφος απαρχητής και

δ) Διάλυση ενός οπτικά ανενεργού πολυ(ισοκυανικού εστέρα) σε ένα οπτικώς ενεργό διαλύτη. [18], [31]

1.4 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI)

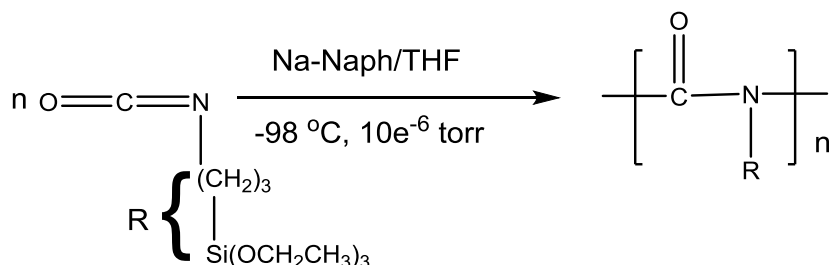
Ο 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας, αποτελείται από μία κύρια αλυσίδα με τρία άτομα άνθρακα, που το τελευταίο ενώνεται με το άζωτο (N) της χαρακτηριστικής ομάδας (NCO) και από μία πλευρική αλυσίδα με ένα άτομο πυριτίου (Si), που ενώνεται τρεις αιθόξυ ομάδες (OEt).



Σχήμα 24: 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI)

1.4.1 Πολυμερισμός του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα με ανιοντικό πολυμερισμό

Ο Lee και οι συνεργάτες, [32] πολυμέρισαν το 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού, με χρήση αιθέρων στέμματος (Na-15C5), για την αποφυγή αντιδράσεων τερματισμού, όπως η δημιουργία τριμερών.



Σχήμα 25: Ανιοντικός πολυμερισμός του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα

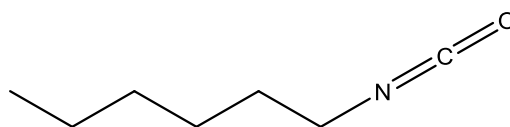
Τέλος, πραγματοποίησαν τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών τύπου ABA, με ισοκυανικό οκτυλεστέρα και 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα.

1.4.2 Πολυμερισμός σύμπλεξης του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα με ημιπιτανοκενικά σύμπλοκα

Στο εργαστήριο μας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός, του πολυ[3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα] με τη χρήση οπτικά χειρόμορφων ημιπιτανοκενικών συστημάτων. Σε αυτή τη μελέτη, στηρίχθηκε και η παρούσα διπλωματική εργασία. [23]

1.5 Ισοκυανικός n-εξυλεστέρας (HIC)

Ο ισοκυανικός n-εξυλεστέρας, αποτελείται από μία αλειφατική αλυσίδα με 6 άτομα άνθρακα και τη χαρακτηριστική ομάδα (NCO).



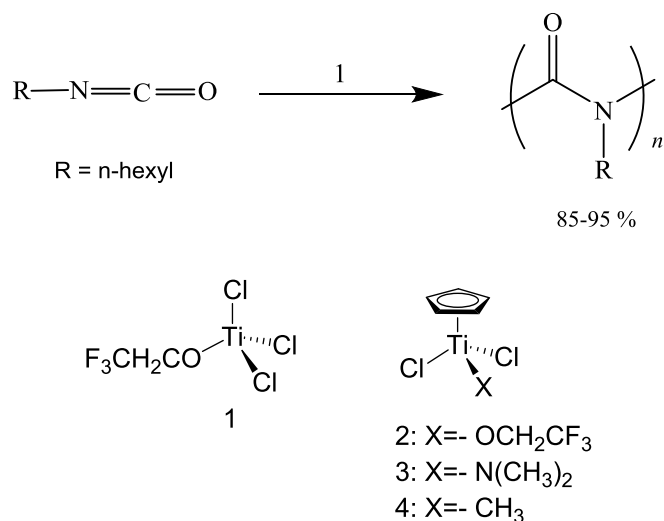
Σχήμα 26: Ισοκυανικός n-εξυλεστέρας

1.5.1 Πολυμερισμός σύμπλεξης ισοκυανικού n-εξυλεστέρα με ημιπιτανοκενικά σύμπλοκα

Μετά την πρώτη δημοσίευση των Novak και Patten των μελετών τους πάνω στον πολυμερισμό των ισοκυανικών εστέρων, ακολούθησε σειρά από συναφείς δημοσιεύσεις πάνω σε αυτά τα συστήματα. Η ανακάλυψη του Novak και των συνεργατών, αποτελεί πολύ σημαντικό βήμα στην προσπάθεια ελέγχου του πολυμερισμού των ισοκυανικών εστέρων με καταλυτικά συστήματα.

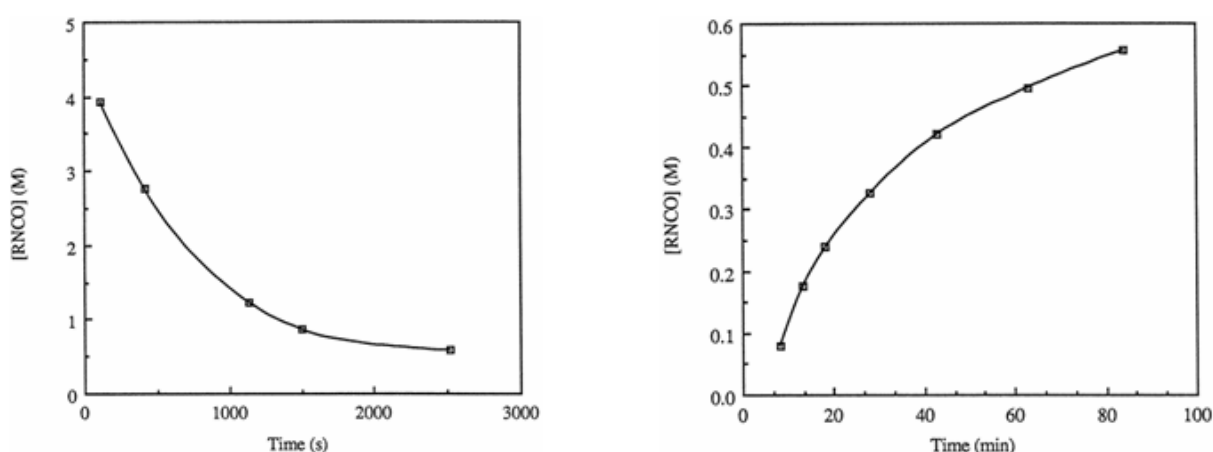
Όταν ισοκυανικός n-εξυλεστέρας προστεθεί σε ένα πυκνό διάλυμα συμπλόκου, σχηματίζεται ένα πορτοκαλί διάλυμα, που σταδιακά αυξάνει το ιξώδες του μέχρι τελικά να στερεοποιηθεί. Ο πολυμερισμός γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου, ένα γεγονός αρκετά σημαντικό, γιατί οι πολυμερισμοί με άλλα συστήματα επιτελούνταν σε χαμηλές θερμοκρασίες προς αποφυγήν σχηματισμού τριμερούς. Τελικά, με περαιτέρω επεξεργασία, λαμβάνεται λευκό στερεό σε τυπικές αποδόσεις 85-95% (Σχήμα 27). Κυκλικό τριμερές δεν απομονώθηκε ή ανιχνεύτηκε κατά τη διάρκεια πολυμερισμού με τα συστήματα αυτά, ενώ στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία ^1H NMR και $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR επιβεβαίωσαν άνευ αμφισβήτησης το σχηματισμό PHIC ως προϊόν. Οι

πολυδιασπορές των μοριακών βαρών των πολυμερών τυπικά ήταν 1,1-1,2 με τη χρήση του 1 ή του δις(THF) συμπλόκου του 1, $\text{TiCl}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)(\text{THF})_2$.



Σχήμα 27: Αντίδραση πολυμερισμού του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα

Οι πολυμερισμοί είναι απαραίτητο να διεξάγονται είτε απουσία διαλύτη ή σε πυκνά διαλύματα, λόγω της ισχυρής επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης του μονομερούς στην απόδοση του πολυμερισμού. Όταν ο πολυμερισμός επιβλέπονταν με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου, η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνονταν με την εξέλιξη της πορείας του πολυμερισμού, αλλά η συγκέντρωση προσέγγιζε ασυμπτωτικά μια μη μηδενική τιμή (Σχήμα 28).



Σχήμα 28: Διαγράμματα της συγκέντρωσης του μονομερούς συναρτήσει του χρόνου κατά τον πολυμερισμό και αποπολυμερισμό με τη χρήση του καταλύτη 1

Ο έλεγχος του πολυμερισμού με τη μέθοδο αυτή και κυρίως του μοριακού βάρους αποκλείει την πιθανότητα η τιμή αυτή να οφείλεται σε διαδικασίες τερματισμού. Επιπροσθέτως, όταν επιπλέον ποσότητα μονομερούς προσθέτονταν στο διάλυμα, η διάδοση του πολυμερισμού συνεχίζονταν μέχρι καταναλώσεως όλης της ποσότητας του μονομερούς. Σύγκριση των χρωματογραφημάτων αποκλεισμού μεγεθών (SEC) των πολυμερών πριν και μετά την προσθήκη έδειξε φανερότατα ότι η πρόσθετη ποσότητα μονομερούς εισήχθη στις είδη υπάρχοντες αλυσίδες και ότι δεν σχηματίζονταν νέες πολυμερικές αλυσίδες. Η κορυφή των χρωματογραφημάτων μετατοπίζονταν σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη χωρίς την παρουσία ίχνους των αρχικών και δεν υπήρχε σήμα που να ανταποκρινόταν στα μοριακά βάρη πριν την προσθήκη. Επιπλέον, όταν το πολυμερές με τα συστήματα αυτά απομονώνονταν με την ενεργή ομάδα στην άκρη της αλυσίδας και επαναδιαλύονταν σε νέο διαλύτη, η συγκέντρωση του μονομερούς στο διάλυμα αυξανόταν με το χρόνο, λόγω αποπολυμερισμού. Το όριο που προσέγγιζε η καμπύλη αποπολυμερισμού ήταν, στα όρια του πειραματικού σφάλματος, η ιδανική συγκέντρωση που παρουσίαζε και η καμπύλη πολυμερισμού. Με βάση τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι η καμπύλη του σχήματος πλησίαζε την μονομερική συγκέντρωση ισορροπίας και ο πολυμερισμός του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα με τη χρήση οργανοτιτανικών (IV) καταλυτών είναι πλήρως αντιστρεπτός μεταξύ πολυμερούς και μονομερούς. [18]

1.6 Κινητική της θερμικής αποικοδόμησης

Ο ρυθμός της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών εκφράζεται με τη βοήθεια μίας εξίσωσης που περιλαμβάνει το ρυθμό μετατροπής a και τη θερμοκρασία T :

$$da/dt = f(a)k(T) \quad (1)$$

t : χρόνος

a : βαθμός μετατροπής, της αντίδρασης της θερμικής αποικοδόμησης

$f(a)$: η συνάρτηση του βαθμού μετατροπής, της αντίδρασης της θερμικής αποικοδόμησης

όπου το a ισούται με:

$$a = \frac{m_i - mt}{m_i - mf}$$

m_i : αρχική μάζα του δείγματος

m_t : η μάζα του δείγματος για μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή

m_f : τελική μάζα του δείγματος

Η εξάρτηση της θερμοκρασίας, εκφράζεται μέσω της εξίσωσης Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-Ea/RT} \quad (2)$$

A: προεκθετικός παράγοντας με μονάδες min^{-1}

E_a : ενέργεια ενεργοποίησης

R: σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με 8,314 J/K* mol

Συνδυάζοντας την (1) και (2) προκύπτει η εξίσωση:

$$da/dt = Ae^{-Ea/RT} \quad (3)$$

Αν ο ρυθμός θέρμανσης β είναι:

$$\beta = dT/dt \quad (4)$$

Τότε, η εξίσωση (3), μετατρέπεται σε:

$$d\alpha/dt = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{Ea}{RT}} f(\alpha) \quad (5) \text{ ή}$$

$$d\alpha/f(\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{Ea}{RT}} dt \quad (6)$$

Με ολοκλήρωση της (6) προκύπτει:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{Ea}{RT}} dT = \frac{AEa}{\beta R} P(x) \quad (7)$$

T, T_0 : τελική και αρχική θερμοκρασία της αντίδρασης

$g(a)$: ολοκληρωμένη συνάρτηση μετατροπής

χ : E_a/RT [33], [34], [35], [36]

Όπως είναι προφανές, η $g(a)$ εξαρτάται από το μηχανισμό μετατροπής και από το αντίστοιχο μαθηματικό του μοντέλο. Στη βιβλιογραφία, δίνονται αρκετές αλγεβρικές εκφράσεις συναρτήσεων των πιο κοινών μηχανισμών αντίδρασης, που λειτουργούν σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. [37] Η

συνάρτηση $P(x)$ δεν έχει αναλυτική λύση. Ως εκ τούτου, έχουν προταθεί αρκετές κατά προσέγγιση εκφράσεις. Μεταξύ αυτών, είναι οι ακόλουθες:

$$P(x) = 0,0048e^{-(1,0516x)} \quad (8)$$

$$\text{και } P(x) = e^{-x}/x^2 \quad (9)$$

Η εξίσωση (8) είναι γνωστή ως προσέγγιση Doyle και η (9) ως προσέγγιση Coates-Redfern. Η αντικατάσταση των εξισώσεων (8) και (9) στην εξίσωση (7), δίνει τις γνωστές εξισώσεις Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [38], [39], [40] και Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [41], οι οποίες αναλύονται και παρακάτω, στα επόμενα υποκεφάλαια.

$$\text{OFW: } \ln\beta = \ln \left[\frac{0,0048AEa}{g(a)R} \right] - 1,0516 \frac{Ea}{RT} \quad (10)$$

$$\text{KAS: } \ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{g(a)Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (11)$$

Για τη μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών, χρησιμοποιούνται κυρίως μέθοδοι, που καλούνται ισο-μετατροπικές προσεγγίσεις (isothermal methods). Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι αυτής της κατηγορίας, είναι η μέθοδος Friedman και η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Οι ισο-μετατροπικές προσεγγίσεις, απαιτούν την εκτέλεση μιας σειράς πειραμάτων με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και λαμβάνονται τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a), συναρτήσεως του βαθμού μετατροπής (α) του δείγματος. Η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης σε σχέση με το βαθμό μετατροπής, δηλαδή τη μεταβολή του βάρους του δείγματος, αποτελεί ένδειξη ύπαρξης πολύπλοκων διαδικασιών θερμικής αποικοδόμησης.

Για τις ισο-μετατροπικές προσεγγίσεις απαιτούνται πολλαπλά προγράμματα θερμοκρασιών, όπως η θέρμανση σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς από πρακτικής απόψεως αυτός είναι ο μοναδικός τρόπος λήψης πληροφοριών σε διαφορετικά ποσοστά, διατηρώντας σταθερό το βαθμό μετατροπής α .

Με τη βοήθεια των μεθόδων αυτών, μπορούμε να εξάγουμε την ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται για τις διαδικασίες θερμικής διασπάσεως. Η

εξάρτηση της E_a με το βαθμό μετατροπής α , συμβάλλει στο να υπάρχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό διασπασης. Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης E_a παραμένει ίδια για όλους τους βαθμούς μετατροπής α , τότε η θερμική αποικοδόμηση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Αντίθετα, αν η ενέργεια ενεργοποίησης μεταβάλλεται μαζί με το βαθμό μετατροπής α , τότε η διαδικασία θερμικής αποικοδομήσεως πραγματοποιείται σε πολλαπλά στάδια.

Η πρόβλεψη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των μεθόδων αυτών. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, συμβάλλουν κατά κύριο λόγο στην αξιολόγηση της θερμικής συμπεριφοράς των πολυμερικών υλικών, σε εύρος θερμοκρασιών πέρα από αυτό των πειραματικών μετρήσεων. Για παράδειγμα, η θερμική σταθερότητα, μπορεί να υπολογιστεί ως ο απαιτούμενος χρόνος, ώστε να επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος βαθμός μετατροπής σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Τέτοιες κινητικές προβλέψεις, είναι απλό να εξαχθούν από την εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης E_a με το βαθμό μετατροπής α . [42]

Εκτός από αυτές τις ισο-μετατροπικές μεθόδους, η μέθοδος Kissinger μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για να παρέχει την ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Βασίζεται στην εξίσωση:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/Ea) + \ln [n(1 - a_p)^{n-1}] - Ea/RT_p \quad (12)$$

T_p : η απόλυτη θερμοκρασία

a_p : η μετατροπή στη μέγιστη απώλεια βάρους

n : η τάξη της αντίδρασης της διαδικασίας αποικοδόμησης.

Οι τιμές E_a μπορούν να υπολογιστούν από την κλίση των γραφημάτων του $\ln(\beta/T_p^2)$ ως προς $1/T_p$.

Με την πρώτη ματιά οι εξισώσεις (11) και (12) μοιάζουν παρόμοιες. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει. Η εξίσωση Kissinger περιλαμβάνει την T_p , που είναι η θερμοκρασία στη μέγιστη απώλεια βάρους και παράγει μια ενιαία τιμή ενέργειας ενεργοποίησης για ολόκληρη τη διαδικασία θερμικής

αποικοδόμησης. Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει παραλλαγή του E_a καθ' όλη τη διάρκεια της αποικοδόμησης του πολυμερούς. Ωστόσο, η τιμή E_a στη μετατροπή που αντιστοιχεί στη μέγιστη απώλεια βάρους θεωρείται ως η πιο αντιπροσωπευτική για κάθε δείγμα. Συμπερασματικά, αυτή είναι η πιο αμφίβολη μέθοδος, με υψηλότερες αβεβαιότητες στην αξιολόγηση της ενέργειας ενεργοποίησης σε σύγκριση με τις κλασικές ισο-μετατροπικές μεθόδους, OFW και KAS. Ωστόσο, λόγω της απλότητάς τους εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία.

Αναφέρθηκε ότι το $g(\alpha)$ εξαρτάται από τον μηχανισμό μετατροπής και το μαθηματικό μοντέλο του. Το τελευταίο, συνήθως αντιπροσωπεύει το περιοριστικό στάδιο της αντίδρασης: τις χημικές αντιδράσεις, την τυχαία πυρήνωση, την ανάπτυξη πυρήνων, την οριακή φάση αντίδραση ή τη διάχυση. Αλγεβρικές εκφράσεις συναρτήσεων των πιο συνηθισμένων μηχανισμών αντίδρασης που λειτουργούν σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 2: Αλγεβρικές εκφράσεις συναρτήσεων των πιο συνηθισμένων μηχανισμών αντίδρασης που λειτουργούν σε αντιδράσεις στερεάς κατάστασης

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
<i>1. Chemical process or mechanism non-involving equations</i>				
1	$F_{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}$	Chemical reaction
2	$F_{3/4}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$	Chemical reaction
3	$F_{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	$2(1-\alpha)^{3/2}$	Chemical reaction
4	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$	Chemical reaction
5	F_3	$(1-\alpha)^{-2}-1$	$(1/2)(1-\alpha)^3$	Chemical reaction
6	F_4	$(1-\alpha)^{-3}-1$	$(1/3)(1-\alpha)^4$	Chemical reaction
7	G_1	$1-(1-\alpha)^2$	$1/[2(1-\alpha)]$	Chemical reaction
8	G_2	$1-(1-\alpha)^3$	$1/[3(1-\alpha)^2]$	Chemical reaction
9	G_3	$1-(1-\alpha)^4$	$1/[4(1-\alpha)^3]$	Chemical reaction

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
<i>2. Acceleratory rate equations</i>				
10	$P_{3/2}$	$\alpha^{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	Nucleation (power law)
11	$P_{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Nucleation (power law)
12	$P_{1/3}$	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Nucleation (power law)
13	$P_{1/4}$	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Nucleation (power law)
14	P_2	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$	Nucleation (parabolic law)
15	E_1	$\text{Ln}\alpha$	A	Nucleation (exponential law)
16	E_2	$\text{Ln}\alpha^2$	$\alpha/2$	Nucleation (exponential law)
<i>3. Sigmoidal rate equations or random nucleation and subsequent growth</i>				
17	A_1, F_1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	Random nucleation/first order (Mampel)
18	$A_{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$	$(2/3)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
19	$A_{3/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
20	$A_{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{4/3}$	$(3/4)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
21	$A_{5/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$	$(5/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/5}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
22	A_2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
23	A_3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
24	A_4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
25	$A_{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$1/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
26	$A_{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$1/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
27	$A_{1/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	$1/4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
28	B_1	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha/(1-\alpha)$	Branching nuclei (Prout-Tompkins)
4. Deceleratory rate equations (phase boundary reaction)				
29	R_1, F_0, P_1	A	1	Contracting disk
30	$R_2, F_{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	Contracting cylinder
31	$R_3, F_{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Contracting sphere
5. Deceleratory rate equations (equations based on the diffusion mechanism)				
32	D_1	α^2	$1/(2\alpha)$	One-dimensional diffusion
33	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
34	D_3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Jander)
35	D_4	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein)
36	D_5	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Crank)
37	D_6	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
38	D_7	$1+(2/3)\alpha-(1+\alpha)^{2/3}$	$3/2[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
39	D_8	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$3/2(1+\alpha)^{4/3}[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
6. Other kinetic equations with unjustified mechanism				
40	G_7	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1-\alpha)[1-(1-\alpha)^{1/2}]\}^{1/2}$	
41	G_8	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	

Αναδιατάσσοντας την εξίσωση (11) προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E \alpha} \right] - \frac{E \alpha}{RT} \quad (13)$$

Για μια συγκεκριμένη τιμή του β (για παράδειγμα $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$) και για τα διαφορετικά προτεινόμενα μοντέλα κατασκευάζονται τα διαγράμματα $\ln[g(\alpha)/T^2]$ ως προς $1000/T$. Από αυτά τα γραφήματα οι τιμές E_α υπολογίζονται από τις κλίσεις και οι προ-εκθετικοί παράγοντες από τις τομές. Το διάγραμμα με την καλύτερη γραμμική προσαρμογή και την καλύτερη συμφωνία των τιμών E_α που υπολογίζεται από τις μεθόδους OFW και KAS υποδεικνύει το μαθηματικό μοντέλο ή μηχανισμό μέσω του οποίου πραγματοποιείται η θερμική αποικοδόμηση.

Για τη μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης, στη παρούσα εργασία, χρησιμοποιούνται τρεις τρόποι: η μέθοδος Kissinger, η μέθοδος Kissinger-Akahira-Sunose και η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall.

1.6.1 Μέθοδος Kissinger

Η μέθοδος Kissinger βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \frac{AR}{E} + \ln \left[n(1 - a_p)^{n-1} \right] - \frac{E}{RT_p}$$

T_p : απόλυτη θερμοκρασία

a_p : μετατροπή στο μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους

n : παράγοντας της αντίδρασης

A : προεκθετικός παράγοντας με μονάδες min^{-1}

E : ενέργεια ενεργοποίησης

β : ρυθμός θέρμανσης

Σχεδιάζοντας το διάγραμμα του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1/T$, προκύπτει μια ευθεία γραμμή με κλίση $(-E/R)$ μέσω της οποίας μπορεί να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης E_α . Τέλος, η μέθοδος Kissinger μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να υπάρχει προηγούμενη γνώση σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης.

1.6.2 Μέθοδος Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Η μέθοδος KAS βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln[n(1-a)^{n-1}] - \frac{E}{RT_p}$$

β : ρυθμός θέρμανσης

T_p : θερμοκρασία για κάθε τιμή μετατροπής, α

α: μετατροπή για μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης,

E: ενέργεια ενεργοποίησης

A: προεκθετικός παράγοντας με μονάδες min^{-1}

R: σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με 8,314 J/K* mol

n: παράγοντας της αντίδρασης

Για τη χρήση της μεθόδου, δεν απαιτείται γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης και άρα, όχι θερμοδυναμική μελέτη της. Η E_a υπολογίζεται από το διάγραμμα του $\ln(\beta/T_p^2)$ σε συνάρτηση με το $1/T_p$. [41]

1.6.3 Μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Η μέθοδος OFW βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$\ln \beta = \frac{\ln AE}{R} + \ln F(a) - \frac{E}{RT}$$

β : ρυθμός θέρμανσης

T: θερμοκρασία

α: ρυθμός μετατροπής

A: προεκθετικός παράγοντας με μονάδες min^{-1}

E: ενέργεια ενεργοποίησης

R: σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με 8,314 J/K* mol

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall στηρίζεται στην υπόθεση ότι, η συνάρτηση μετατροπής $F(\alpha)$ δεν αλλάζει με τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης, για όλες τις τιμές του βαθμού μετατροπής α . Η μέθοδος περιλαμβάνει τη μέτρηση των θερμοκρασιών, που αντιστοιχούν σε καθορισμένες τιμές του βαθμού μετατροπής (α) από τη διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (β). Έτσι, είναι δυνατή η κατασκευή διαγραμμάτων του $\ln(\beta)$ ως προς το $1/T$, η κλίση των οποίων είναι ίση με τον όρο $(-E/R)$ με βάση την παραπάνω εξίσωση. Με τη βοήθεια του όρου $(-E/R)$, υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_a και συγκρίνοντάς την με το βαθμό μετατροπής α επιτυγχάνεται η εξαγωγή συμπερασμάτων για το μηχανισμό αποικοδόμησης. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι είναι δυνατή η χρήση της κινητικής μεθόδου Ozawa-Flynn-Wall, ακόμα και αν δεν υπάρχει καμία προηγούμενη γνώση σχετικά με το μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης. [43]

1.7 Συμπολυμερισμός: Λόγοι δραστηκότητας και δομικές παράμετροι

1.7.1 Γενικά

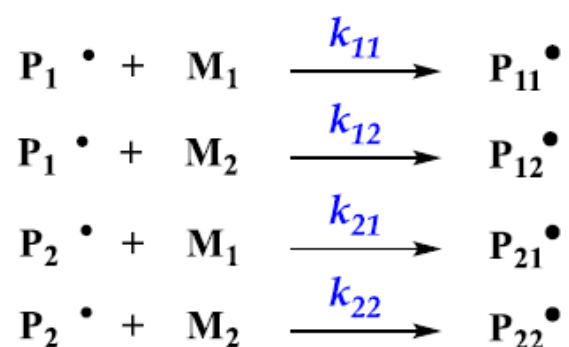
Συμπολυμερισμός, είναι η αντίδραση κατά την οποία πολυμερίζονται συγχρόνως, δύο, ή περισσότερα μονομερή. Με τον τρόπο αυτό, τα μακρομόρια του πολυμερούς, αποτελούνται από δομικές μονάδες όλων των ειδών των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Ανάλογα με την αλληλουχία των διαφορετικών δομικών μονάδων στην μακροαλυσίδα του πολυμερούς, τα συμπολυμερή κατατάσσονται στις ακόλουθες ομάδες:

- Τυχαία ή στατιστικά συμπολυμερή: οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στη μακροαλυσίδα με εντελώς τυχαίο τρόπο
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή: οι δοκιμές μονάδες εναλλάσσονται στην μακροαλυσίδα κανονικά μία προς μία
- Κατα συστάδες συμπολυμερή: προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στην μακροαλυσίδα ως διαδοχικές συστάδες (blocks)
- Εμβολιασμένα συμπολυμερή: αποτελούνται από βασικό κορμό ενός ομοπολυμερούς, στον οποίο υπάρχουν πλευρικές αλυσίδες ενός άλλου ομοπολυμερούς

1.7.2 Εξίσωση συμπολυμερισμού

Το 1964, οι Mayo και Lewis [44], θεώρησαν ότι κατά το συμπολυμερισμό δύο μονομερών, υπάρχουν δύο είδη ενεργών κέντρων και ότι κατά την πρόοδο του συμπολυμερισμού λαμβάνουν χώρα τέσσερις αντιδράσεις ανάπτυξης αλυσίδας. Την ίδια περίοδο, οι Alfrey και Goldfinger [45] δημοσίευσαν την ίδια ακριβώς θεωρία.

Αν θεωρήσουμε ένα συμπολυμεριζόμενο ζεύγος μονομερών M_1 και M_2 , οι αντιδράσεις προόδου θα είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα 29: Πιθανές Αντιδράσεις προόδου του πολυμερισμού

Όπου :

- k_{11} και k_{22} είναι οι σταθερές ταχυτήτων αυτοδιάδοσης
- k_{12} και k_{21} είναι οι σταθερές ταχυτήτων ετεροδιάδοσης

Μπορούμε να ορίσουμε και τους λόγους δραστηριότητας r_1 και r_2 :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ και } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση, την οποία παρουσιάζει μια ακραία ομάδα να αντιδράσει με ένα μονομερές ίδιο με αυτή, προς την προτίμηση της ίδιας ομάδας να αντιδράσει με ένα μονομερές διαφορετικό από αυτή.

Μια άλλη σημαντική εξίσωση, είναι η εξίσωση συμπολυμερισμού, η εξίσωση σύστασης συμπολυμερούς [46] :

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (1.2. \alpha)$$

Όπου:

- $[M_1], [M_2]$: η συγκέντρωση των συστατικών
- dM_1, dM_2 : η στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς
- M_1, M_2 : η σύσταση τροφοδοσίας, δηλαδή η σύσταση του διαλύματος των μονομερών [47], [48], [49]

Η εξίσωση παρέχει τη σύσταση του συμπολυμερούς σε οποιαδήποτε στιγμή, κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Εφόσον τα δύο μονομερή δεν καταναλώνονται με την ίδια ταχύτητα, η σύσταση του διαλύματος των μονομερών θα μεταβάλλεται με την πρόοδο του συμπολυμερισμού.

Για τους λόγους δραστηριότητας ισχύει ότι :

1) $r_1 > 1$: το μονομερές M_1 προτιμάει να αντιδρά με τον εαυτό του

2) $r_1 < 1$: το μονομερές M_1 προτιμάει να αντιδρά με το μονομερές M_2

Οι λόγοι δραστηριότητας, στις περισσότερες περιπτώσεις δεν επηρεάζονται από την παρουσία παρεμποδιστών, μέσω μεταφοράς ή διαλυτών. Επηρεάζονται όμως από τη θερμοκρασία. Επίσης, παρατηρούμε ότι οι σταθερές ταχύτητας έναρξης και τερματισμού του συμπολυμερισμού δεν υπάρχουν στην παραπάνω εξίσωση. Αυτό σημαίνει ότι, η σύσταση του συμπολυμερούς είναι ανεξάρτητη από την ολική ταχύτητα του συμπολυμερισμού και από τη συγκέντρωση του απαρχητή. [50]

Σύμφωνα με την εξίσωση συμπολυμερισμού, η σύσταση του συμπολυμερούς εξαρτάται από την αρχική σύσταση του μίγματος των μονομερών και από τους λόγους δραστηριότητας. Ο λόγος $d[M_1]/d[M_2]$ μας δείχνει την αναλογία ενσωμάτωσης των μονομερών M_1 και M_2 , η οποία δεν είναι αναγκαστικά ίδια με την αναλογία τροφοδοσίας των μονομερών. Επομένως, ένα από τα μονομερή καταναλώνεται πιο γρήγορα από το άλλο και η σύσταση της τροφοδοσίας των μονομερών ποικίλλει, γεγονός που οδηγεί σε μια συνεχή μετατόπιση της σύστασης του σχηματιζόμενου συμπολυμερούς. Για να μπορέσουμε να περιγράψουμε την ενσωμάτωση, ορίζουμε τους όρους f_a και F_a ως αναλογία τροφοδοσίας και αναλογία ενσωμάτωσης, αντίστοιχα :

$$f_a = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \text{και} \quad F_a = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + [dM_2]} \quad (1.2.β)$$

Αν αντικαταστήσουμε τις εξισώσεις (1.2.β) στην εξίσωση (1.2.α), παίρνουμε :

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Με την παραπάνω εξίσωση, μπορούμε να υπολογίσουμε την μέση στιγμιαία σύσταση του παραγόμενου συμπολυμερούς, σε συνάρτηση με τη μέση στιγμιαία σύσταση της τροφοδοσίας.

1.7.3 Είδη συμπολυμερισμού

Ανάλογα με τους λόγους δραστηκότητας, μπορούν να ισχύουν οι εξής οριακές περιπτώσεις [47]:

1. $r_1 = r_2 = 0$: Εναλλασσόμενος συμπολυμερισμός: κάθε ενεργό κέντρο προτιμά να αντιδρά αποκλειστικά με το άλλο μονομερές. Στην περίπτωση αυτή $r_1 = r_2 = 0$ και η εξίσωση του συμπολυμερούς γίνεται:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad \text{ή} \quad F_1 = 0.5$$

Επομένως, στην περίπτωση αυτή παράγεται ένα τέλεια εναλλασσόμενο συμπολυμερές με σύσταση, $F_1 = 0.5$. Οι περισσότεροι συμπολυμερισμοί παρουσιάζουν μια συμπεριφορά ενδιάμεση μεταξύ του ιδανικού και εναλλασσόμενου συμπολυμερισμού: $0 < r_1 \cdot r_2$. Όσο το γινόμενο $r_1 \cdot r_2$ τείνει προς το μηδέν τόσο η τάση των μονομερών για εναλλαγή είναι μεγαλύτερη.

2. $r_1 = r_2 = \infty$: οι ακραίες ομάδες 1 μπορούν να αντιδράσουν μόνο με μονομερές 1 και οι ακραίες ομάδες 2 μόνο με μονομερές 2. Οπότε, δεν έχουμε συμπολυμερισμό, αλλά παράγεται μίγμα των δύο ομοπολυμερών.

3. $r_1 = r_2 = 1$: οι ακραίες ομάδες της αυξανόμενης μακροαλυσίδας δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ των δύο μονομερών. Η προσθήκη των μονομερών γίνεται εντελώς τυχαία και εξαρτάται μόνο από τις συγκεντρώσεις των μονομερών στην περιοχή των άκρων των αυξανόμενων μακροαλυσίδων

4. $r_1 \cdot r_2 = 1$: Ιδανικός συμπολυμερισμός : η σχετική δραστηκότητα των ενεργών κέντρων M_1^* και M_2^* ως προς τα δύο μονομερή είναι ανεξάρτητη από

τη φύση των ενεργών κέντρων. Στην περίπτωση αυτή το ενεργό κέντρο δεν επηρεάζει καθόλου τη σχετική δραστηριότητα προσθήκης των μονομερών με αποτέλεσμα να σχηματίζεται τυχαίο συμπολυμερές στο οποίο η σχετική αναλογία των μονομερών μονάδων να προσδιορίζεται από την αναλογία των μονομερών στο διάλυμα πολυμερισμού και τη σχετική δραστηριότητα των δυο μονομερών (r_1, r_2). Η περίπτωση αυτή έχει οριστεί ως ιδανικός συμπολυμερισμός και σημαίνει ότι:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} = \frac{r_1 f_1}{f_1(r_1 - 1) + 1}$$

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = r_1 \frac{f_1}{1 - f_1}$$

5. Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός: και οι δύο λόγοι δραστηριότητας είναι μικρότεροι από τη μονάδα ($r_1 < 1$ και $r_2 < 1$), δηλαδή σε κάθε μακρόριζα υπάρχει μεγαλύτερη τάση να προστεθεί το άλλο μονομερές, τότε σε μία ορισμένη αναλογία μονομερών πραγματοποιείται αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Για τη σύσταση αυτή του μίγματος των μονομερών (f_1) ο συμπολυμερισμός προχωρά χωρίς να αλλοιώνεται η αναλογία των μονομερών, διότι το συμπολυμερές που παράγεται έχει την ίδια σύσταση με το μίγμα. Στην περίπτωση αυτή ισχύει,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1}{M_2}$$

και η εξίσωση του συμπολυμερούς γίνεται,

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(1 - r_2)}{(1 - r_1)}$$

$$(f_1)_c = \frac{(1 - r_2)}{2 - r_1 - r_2}$$

$(f_1)_c$ είναι η κρίσιμη σύσταση του μίγματος των μονομερών όπου λαμβάνει χώρα αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε μίγματα μονομερών όπου $r_1 = r_2$ ή $r_1 > 1$ και $r_2 > 1$. Στην τελευταία περίπτωση, όπου και οι δύο λόγοι δραστηριότητας είναι

μεγαλύτεροι της μονάδας τα μονομερή έχουν την τάση να σχηματίσουν συσταδικά συμπολυμερή.

1.7.4 Επίδραση της δομής στη δραστικότητα των μονομερών

Παράγοντες, όπως ο συντονισμός, η πολικότητα και η στερεοχημική παρεμπόδιση [50], καθορίζουν την δραστικότητα των μονομερών.

1) Σταθεροποίηση με συντονισμό. Σε ένα σταθεροποιημένο, μέσω συντονισμού, ενεργό κέντρο η ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται, λόγω συζυγίας και το ενεργό κέντρο είναι λιγότερο δραστικό από ένα μη σταθεροποιημένο, υψηλής ενέργειας ενεργό κέντρο. Η δραστικότητα των ενεργών κέντρων είναι αντίστροφη της δραστικότητας των μονομερών, από τα οποία προέρχονται. Η επίδραση, όμως του υποκαταστάτη στην ελάττωση της ενέργειας ενός ενεργού κέντρου είναι πολύ μεγαλύτερη από την επίδραση στην αύξηση της ενέργειας του μονομερούς.

Ένα μονομερές προστίθεται με μεγάλη ταχύτητα σε ένα ενεργό κέντρο, όταν με αυτή την προσθήκη από ένα μη σταθεροποιημένο με συντονισμό ενεργό κέντρο προκύπτει ένα σταθεροποιημένο με συντονισμό ενεργό κέντρο, γιατί η αντίδραση αυτή σχετίζεται με πτώση της ενέργειας του συστήματος. Συνεπώς, δύο μονομερή θα συμπολυμεριστούν μόνο αν οι δραστικότητες των δύο ενεργών κέντρων είναι παρόμοιες, ενώ η δραστικότητα των μονομερών δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο.

2) Πολικότητα. Με ποιο τρόπο θα συμπολυμεριστούν δύο μονομερή εξαρτάται και από την πολικότητά τους, δηλαδή αν εμφανίζονται στο διπλό δεσμό τους αρνητικά ή θετικά φορτία. Η φύση του υποκαταστάτη σε ένα μονομερές είναι αυτή που προσδίδει αρνητικό ή θετικό φορτίο, αντίστοιχα και η ίδια επίδραση παρατηρείται και σε ένα ενεργό κέντρο. Ένα ηλεκτραρνητικό ενεργό κέντρο θα αντιδράσει με ένα ηλεκτροθετικό μονομερές και όχι με το δικό του που είναι επίσης ηλεκτραρνητικό και το προϊόν θα είναι ένα ηλεκτροθετικό ενεργό κέντρο, το οποίο με τη σειρά του θα αντιδράσει μ' ένα ηλεκτραρνητικό μονομερές και όχι με το μονομερές που προήλθε, το οποίο είναι ηλεκτροθετικό. Συνεπώς, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην πολικότητα του διπλού δεσμού των δύο μονομερών ή οι ιδιότητες δότη-δέκτη αυτών, τόσο

μεγαλύτερη είναι η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών κατά τον συμπολυμερισμό.

Η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών εκφράζεται από το γινόμενο των λόγων δραστηριότητας $r_1 \cdot r_2$, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Όσο το γινόμενο αυτό πλησιάζει προς το μηδέν, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα του συμπολυμερούς που παράγεται από αυτά.

3) Στερεοχημική παρεμπόδιση. Ένας τρίτος παράγοντας που επηρεάζει τη δραστηριότητα ενός μονομερούς είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση. Αν υπάρχει υποκαταστάτης στη β-θέση, παρατηρείται ελάττωση της δραστηριότητας του μονομερούς, εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ του μονομερούς και του ενεργού κέντρου στο οποίο πρόκειται να προστεθεί. Παρόλα αυτά α-β υποκατεστημένα μονομερή μπορούν να συμπολυμεριστούν, αν και δεν ομοπολυμερίζονται εύκολα, γιατί η στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ δύο ομοίων α-β υποκατεστημένων μονομερών είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής, κατά την προσθήκη ενός άλλου μονοϋποκατεστημένου μονομερούς στο α-β υποκατεστημένο μονομερές.

1.7.5 Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστηριότητας

Για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας r_1 και r_2 , πρέπει πρώτα να προσδιοριστεί η σύσταση των προς μελέτη συμπολυμερών και στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης συμπολυμερισμού, μπορούν να υπολογιστούν τα r_1 και r_2 . Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας, όπως για παράδειγμα, οι μέθοδοι Finemann-Ross, αντίστροφη Finemann-Ross, Kelen-Tüdös, εκτεταμένη Kelen-Tüdös, καθώς και το στατιστικό υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των r_1 και r_2 , ισχύουν συνήθως για χαμηλές αποδόσεις ($\approx 10\%$), επειδή στηρίζονται στη διαφορική μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού. Όταν οι αποδόσεις είναι υψηλές, τότε για τον προσδιορισμό των r_1 και r_2 πρέπει να εφαρμοστεί η ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού.

1) Μέθοδος Finemann-Ross:

Οι Finemann και Ross, μετέτρεψαν την εξίσωση του συμπολυμερισμού σε γραμμική μορφή. Σύμφωνα με τη μέθοδο τους, οι λόγοι δραστηκότητας r_1 και r_2 των μονομερών που συμπολυμερίζονται με μία συγκεκριμένη τεχνική, με σύσταση τροφοδοσίας M_1 και M_2 και με σύσταση συμπολυμερισμού dM_1 και dM_2 αντίστοιχα, υπολογίζονται από την εξίσωση :

$$G = Hr_1 - r_2$$

Όπου :

$$G = \frac{X(Y - 1)}{Y} \quad \text{και} \quad H = \frac{X^2}{Y}$$

Και:

$$X = \frac{M_1}{M_2} \quad , \quad Y = \frac{dM_1}{dM_2}$$

Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση, το G μεταβάλλεται γραμμικά με το H . Επομένως, η γραφική παράσταση του G συναρτήσεως του H , είναι μια ευθεία με κλίση ίση με τον λόγο r_1 και τεταγμένη επί την αρχή r_2 .

2) Αντίστροφη μέθοδος Finemann-Ross:

$$\frac{G}{H} = r_1 - \frac{1}{H}r_2$$

Η γραφική παράσταση G/H συναρτήσεως του $1/H$ είναι μια ευθεία με κλίση r_1 και τεταγμένη επί την αρχή r_2 .

3) Μέθοδος Kulen-Tüdös:

Οι Kelen-Tüdös εισήγαγαν μια αυθαίρετη σταθερά [51] για να μπορέσουν να προσδιορίσουν τα r_1 και r_2 καλύτερα :

$$\alpha = \sqrt{H_{min}H_{max}}$$

όπου:

H_{\min} και H_{\max} είναι οι υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές, αντίστοιχα, του H από τη μέθοδο Finemann-Ross. Η εξίσωση στην οποία βασίζονται οι Kelen-Tüdös είναι η :

$$\frac{G}{\alpha + H} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \frac{H}{H + \alpha} - \frac{r_1}{\alpha}$$

Και αν θέσουμε $\eta = \frac{G}{\alpha + H}$ και $\xi = \frac{H}{\alpha + H}$ τότε η παραπάνω εξίσωση γίνεται :

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \xi - \frac{r_1}{\alpha} \quad (i)$$

Η γραφική παράσταση του η συναρτήσει του ξ , είναι μια ευθεία, από την οποία μπορούν να υπολογιστούν τα r_1 και r_2 , τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους και τη μετατροπή των μονομερών ως προς το συμπολυμερές, κάτι το οποίο δεν έκαναν οι εξισώσεις των Finemann και Ross.

4) Εκτεταμένη μέθοδος Kelen-Tüdös:

Η εκτεταμένη μέθοδος των Kelen-Tüdös, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για υψηλές αποδόσεις (εώς 40%), αν ληφθεί υπόψη και η μεταβολή στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος των μονομερών, καθώς και του συμπολυμερούς. Στη περίπτωση αυτή, ισχύει πάλι η εξίσωση (i), όπου όμως τα G και F δίνονται τώρα από τις σχέσεις:

$$G = \frac{y-1}{z} \quad \text{και} \quad F = \frac{y}{z^2}$$

Η νέα παράμετρος z , ορίζεται από το λόγο:

$$z = \frac{\log(1 - \zeta_A)}{\log(1 - \zeta_B)}$$

Όπου ζ_A και ζ_B είναι οι μερικές μετατροπές των μονομερών A, B αντίστοιχα σε βάρος:

$$\zeta_A = \left(\frac{y}{x} \right) \zeta_B \quad \text{και} \quad \zeta_B = w \left(\frac{\mu+x}{\mu+y} \right)$$

w : η μετατροπή (ολικό βάρος) των μονομερών

$\mu = \frac{MB_B}{MB_A}$: ο λόγος των μοριακών βαρών των μονομερών A και B [46]

5) Υπολογιστικό Πρόγραμμα COPOINT:

Οι μέθοδοι που εξετάσαμε μέχρι στιγμής έχουν ένα κοινό μειονέκτημα. Είναι όλες τους γραμμικές. Θεωρούν τα πειραματικά δεδομένα γραμμικά και τα εξαναγκάζουν να ακολουθήσουν αυτή τη γραμμικότητα. Το πρόγραμμα COPOINT έρχεται για να εξαλείψει το μειονέκτημα αυτό. Το COPOINT είναι ένα υπολογιστικό πρόγραμμα, το οποίο αξιολογεί τις παραμέτρους των δυαδικών συμπολυμερισμών, από δεδομένα συνθέσεως συμπολυμερούς, όπως αυτά λαμβάνονται από πειράματα πολυμερισμού με μετατροπή πεπερασμένων μονομερών. [52] Το COPOINT υπολογίζει τους λόγους δραστηριότητας χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις συστάσεις τροφοδοσίας των μονομερών, τις συστάσεις των συμπολυμερών και την απόδοση του πολυμερισμού, όπως αυτά προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία.

1.8 Μοριακός χαρακτηρισμός

1.8.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Ουσιαστικά πρόκειται για ένα είδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC), η οποία όμως έχει προσαρμοστεί για πολυμερή, αφού χαρακτηρίζονται από πολύ μεγαλύτερα μοριακά βάρη από τα αντίστοιχα των πιο απλών χημικών ενώσεων. Το εκάστοτε πολυμερικό υλικό είναι απαραίτητο να μην αντιδρά με το φέροντα διαλύτη του συστήματος της χρωματογραφίας, να είναι καλά διαλυτό στο φέροντα διαλύτη καθώς και να μην αλληλεπιδρά με το υλικό διαχωρισμού, δηλαδή με τις στήλες της χρωματογραφίας. Οι στήλες συνήθως αποτελούνται από πορώδες δικτυωμένο πολυστυρένιο, εμπορικά γνωστό ως styragel. Όταν το διάλυμα του πολυμερούς περνάει μέσα από τις στήλες, τα μακρομόρια με μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διέρχονται μέσα από περισσότερους πόρους και εκλούνται σε μεγαλύτερους χρόνους, λόγω αυτής της καθυστέρησης, σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία λόγω μεγέθους δεν μπορούν να εισέλθουν στους πόρους και εκλούνται νωρίτερα. Έτσι, επιτυγχάνεται διαχωρισμός διαφορετικών μακρομορίων με βάση το μέγεθός

τους. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή εντοπίζονται τα διαχωρισμένα μόρια στο διάλυμα του πολυμερούς. Η ανίχνευση των εκλούμενων μορίων πραγματοποιείται συνήθως με κάποιο ανιχνευτή που βασίζεται στη μέτρηση του δείκτη διάθλασης του διαλύματος, στην απορρόφηση του σε ακτινοβολία υπεριώδους-ορατού φωτός ή στη μέτρηση της σκέδασης της ακτινοβολίας στο διάλυμα.

Με τη SEC, είναι δυνατό να γίνει και μέτρηση των μοριακών βαρών των πολυμερών, πέρα από την κατανομή τους. Ωστόσο, δεν είναι απόλυτη μέθοδος προσδιορισμού και για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης. Για την κατασκευή της καμπύλης αυτής συνήθως χρησιμοποιούνται πρότυπα δείγματα γραμμικού πολυστυρενίου, το οποίο έχει συντεθεί με ανιοντικό πολυμερισμό, ώστε να έχει πολύ καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Η καμπύλη βαθμονόμησης παρουσιάζει μία γραμμική περιοχή, όπου γίνεται ο βέλτιστος διαχωρισμός των μοριακών βαρών των πολυμερών και άρα υπάρχει καλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα εντός αυτής. Για μεγαλύτερη ακρίβεια είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν πρότυπα δείγματα με την ίδια χημική σύσταση με το πολυμερές προς ανάλυση, αν αυτό είναι δυνατό. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η μακρομοριακή αρχιτεκτονική του πολυμερούς επηρεάζει δραστικά την υδροδυναμική του ακτίνα, αφού ένα διακλαδισμένο πολυμερές καταλαμβάνει μικρότερο όγκο από ένα αντίστοιχο γραμμικό με το ίδιο μοριακό βάρος. [53]

1.8.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance NMR) αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα εργαλεία για το χαρακτηρισμό της δομής χημικών ενώσεων σε πολλούς κλάδους της χημείας. Η μέθοδος βασίζεται στην εφαρμογή ισχυρού μαγνητικού πεδίου στην εκάστοτε χημική ουσία, γεγονός που οδηγεί στο συντονισμό των πυρήνων των ατόμων που την αποτελούν. Ωστόσο, ο κάθε πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα, λόγω των διαφορετικών ηλεκτρονίων που τον περιβάλλουν σε σχέση με τους άλλους πυρήνες. Τα ηλεκτρόνια αυτά, λόγω του φορτίου και της κίνησής τους, δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία

προασπίζοντας τον πυρήνα από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, με αποτέλεσμα να μειώνεται η ένταση του πεδίου που δέχεται τελικά. Τα φαινόμενα αυτά εμφανίζονται μόνο σε πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων, όπου δηλαδή το πυρηνικό spin είναι μεγαλύτερο του μηδενός (π.χ. ^1H , όπου $I=1/2$). Το NMR χρησιμοποιείται ευρέως ως τεχνική στην Επιστήμη Πολυμερών, καθώς δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού της τακτικότητας, γεωμετρικής ισομέρειας των πολυμερών, αλλά και της δομής και σύστασης των συμπολυμερών με αρκετά υψηλή ακρίβεια. Η μελέτη των μακρομορίων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε διάλυμα είτε σε στερεά κατάσταση.

Σε ένα φάσμα πρωτονίου $^1\text{H-NMR}$, το οποίο είναι το πιο σύνηθες εργαλείο για τη μελέτη των πολυμερών με NMR, εμφανίζεται μια σειρά από φασματικές γραμμές ή αλλιώς κορυφές, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Η θέση της κάθε φασματικής γραμμής, ή αλλιώς η χημική μετατόπιση, είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού κάποιου πυρήνα της ουσίας υπό μελέτη και των πυρήνων μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς (στο $^1\text{H-NMR}$ συνήθως χρησιμοποιείται το τετραμεθυλοσιλάνιο, TMS). Η χημική μετατόπιση είναι χαρακτηριστική του είδους του πυρήνα και του χημικού περιβάλλοντός του. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή είναι απευθείας ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα. Υπολογίζοντας το λόγο μεταξύ των εμβαδών διαφορετικών κορυφών είναι δυνατό να βρεθεί ποσοτικά η σύσταση ενός συμπολυμερούς. Τέλος, η διάσχιση μιας κορυφής, λόγω της ύπαρξης ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων είναι καθοριστική για την ταυτοποίηση του πυρήνα στον οποίο αντιστοιχεί. [54]

1.8.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR) είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση χημικών ουσιών και εφαρμόζεται εκτενώς στην ανάλυση οργανικών ενώσεων, όπως τα πολυμερή. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος του φωτός, ή απλούστερα το υπέρυθρο, περιλαμβάνει ακτινοβολίες με μήκη κύματος 0,78 έως 1.000 μm , ή αλλιώς με κυματαριθμούς 12.800 έως 10 cm^{-1} . Για ευκολία χρήσης και λόγω της εκτενούς χρήσης του, το φάσμα υπέρυθρου χωρίζεται στο εγγύς υπέρυθρο (0,78–2,5 μm , 12.800–

4.000 cm^{-1}), μέσο υπέρυθρο (2,5–50 μm , 4000–200 cm^{-1}) και άπω υπέρυθρο (50–1000 μm , 200–10 cm^{-1}). Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη περιοχή ανάλυσης είναι στους 4000-400 κυματαριθμούς, όπου εμφανίζονται και οι απορροφήσεις των περισσότερων δονήσεων έκτασης (ή τάσης) και κάμψης των χημικών δεσμών των οργανικών ενώσεων. Το μέσο υπέρυθρο που χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις οργανικών ενώσεων συνήθως χωρίζεται σε 4 περιοχές:

1) Περιοχή τάσης υδρογόνου (4000-2500 cm^{-1}), όπου η απορρόφηση προκαλείται από τις δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, O-H, N-H, S-H.

2) Περιοχή τάσης τριπλού δεσμού (2500-2100 cm^{-1}), όπου συνήθως απορροφούν οι δονήσεις των τριπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα ή αζώτου-αζώτου, καθώς και οι δονήσεις δύο διπλών δεσμών σε σειρά (π.χ C=C=C, N=N=N, N=C=O).

3) Περιοχή τάσης διπλού δεσμού (2000-1500 cm^{-1}), όπου συνήθως απορροφούν οι δονήσεις των διπλών δεσμών C=C, C=O, C=N.

4) Περιοχή τάσης απλού δεσμού ή αλλιώς περιοχή αποτυπωμάτων (1500-700 cm^{-1}), όπου απορροφούν οι δονήσεις των απλών δεσμών του άνθρακα με άλλες ομάδες (πχ C-C, C-O, C-Cl, C-N κλπ), καθώς και οι δονήσεις κάμψης του δεσμού C-H. Η περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική για την κάθε χημική ένωση και για αυτό λέγεται περιοχή αποτυπωμάτων.

Η ανάλυση των δειγμάτων μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως σε αέρια μορφή, σε υγρή μορφή για υγρά, σε διαλύματα, σε στερεά μορφή αφού λιοτριβηθεί επαρκώς το στερεό καθώς και σε δισκία άλατος. Τα δισκία άλατος είναι μία από τις πιο ευρέως διαδεδομένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται, όπου περίπου 1 mg ουσίας αναμιγνύεται και λιοτριβείται με περίπου 100 mg άλατος (συνήθως βρωμιούχο κάλιο, KBr) και στη συνέχεια με την εφαρμογή υψηλής πίεσης δημιουργείται διαφανές δισκίο. Με εξαίρεση την προσροφημένη υγρασία που μπορεί να εμφανίσει κορυφές στα 3450 και 1640 cm^{-1} το KBr είναι διαπερατό σχεδόν σε όλο το φάσμα του υπέρυθρου μέχρι τα 400 cm^{-1} . Στην ανάλυση πολυμερών συνήθως χρησιμοποιούνται δισκία KBr. [55]

1.8.4 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA) είναι μια θερμική μέθοδος ανάλυσης, στην οποία καταγράφεται η μεταβολή της μάζας του δείγματος υπό μελέτη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή είναι δυνατό να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών ουσιών κατά τη θέρμανση, σε αντιδράσεις διάσπασης ή οξειδωσης ή σε άλλες φυσικές διεργασίες. Τα βασικά μέρη ενός σύγχρονου οργάνου θερμοσταθμικής ανάλυσης είναι:

- 1) Ένας ζυγός υψηλής ακριβείας, ο οποίος διαθέτει δίσκο από πλατίνα για την τοποθέτηση του δείγματος.
- 2) Ένα μικρό ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο, ο οποίος διαθέτει ισχυρή θερμική μόνωση για να μην επηρεάζεται ο ζυγός από τη θερμότητά του και ένα ειδικό θερμοζεύγος για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας.
- 3) Κατάλληλη σύνδεση με δοχείο που περιέχει το αέριο υπό την ατμόσφαιρα του οποίου θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση (συνήθως κάποιο, αδρανές αέριο όπως N₂)
- 4) Ένας υπολογιστής για τη διαχείριση του οργάνου.

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση διάφορων υλικών, αλλά ίσως η πιο σημαντική της εφαρμογή είναι στη μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ή της θερμοκρασίας που λαμβάνονται από την ανάλυση αυτή ονομάζονται θερμογραφήματα (thermogram) ή καμπύλες θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve). Το κάθε είδος πολυμερούς εμφανίζει χαρακτηριστική καμπύλη θερμικής διάσπασης, ενώ το διάγραμμα είναι δυνατό να παρέχει και χρήσιμες πληροφορίες για την πολυπλοκότητα του μηχανισμού αποικοδόμησης του πολυμερούς. Σε πολλές περιπτώσεις, αντί για το διάγραμμα του ποσοστού της μάζας σε συνάρτηση της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται η πρώτη παράγωγος του ποσοστού μάζας ως προς τη θερμοκρασία συναρτήσει της θερμοκρασίας, αφού παρέχει πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα για τα σημεία στα οποία μεγιστοποιείται η απώλεια βάρους. Τέλος, με τη μέθοδο TGA είναι δυνατό να γίνει ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχόμενου ενός πολυμερούς, μέσω της μάζας του στερεού υπολείμματος μετά τη θέρμανση του πολυμερούς. [55]

1.8.5 Κυκλικός διχρωϊσμός (CD)

Ο κυκλικός διχρωϊσμός (circular dichroism, CD) είναι μια τεχνική μέσω της οποίας μπορεί να αναγνωρισθεί η δευτεροταγής δομή οργανικών μορίων καθώς και η οπτική ενεργότητα τους, μέσω έκθεσής τους σε επίπεδα πολωμένη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Το επίπεδα πολωμένο φως μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από 2 κυκλικά πολωμένα στοιχεία ίσου μεγέθους, όπου το ένα περιστρέφεται αριστερόστροφα (αριστερά, L) και το άλλο δεξιόστροφα (δεξιά, R). Ο κυκλικός διχρωϊσμός, ουσιαστικά, μελετά τη διαφορική απορρόφηση αυτών των 2 συστατικών. Αν το δείγμα ακτινοβοληθεί και τα συστατικά L και R δεν απορροφηθούν σε ίδια έκταση, τότε μπορεί να θεωρηθεί ότι η ακτινοβολία χαρακτηρίζεται από ελλειπτική πόλωση. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται σε μόρια που είναι χειρόμορφα, δηλαδή οπτικά ενεργά, όπως είναι οι πρωτεΐνες.

Ένα όργανο κυκλικού διχρωϊσμού, ή αλλιώς φασματοπολωσίμετρο, μετρά τη διαφορά στην απορρόφηση μεταξύ των L και R κυκλικά πολωμένων στοιχείων ($\Delta A = A_L - A_R$). Η ΔA μπορεί να εκφραστεί και ως ελλειπτικότητα μέσω της απλής σχέσης $\theta = 32,98 \Delta A$. Το φάσμα του κυκλικού διχρωϊσμού συνήθως εκφράζεται ως συνάρτηση της ελλειπτικότητας ή της μοριακής ελλειπτικότητας ως προς το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Σε ένα τυπικό όργανο κυκλικού διχρωϊσμού, το επίπεδα πολωμένο φως διέρχεται μέσα από έναν διαμορφωτή, ο οποίος υποβάλλεται σε εναλλασόμενο ηλεκτρικό πεδίο και το διαχωρίζει στα L και R στοιχεία. Στη συνέχεια, η ακτινοβολία ανιχνεύεται από έναν φωτοπολλαπλασιαστή και λαμβάνεται το φάσμα. [56]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων

Οι διαλύτες και τα υγρά αντιδραστήρια, που χρησιμοποιήθηκαν σε όλους τους πολυμερισμούς και τις λοιπές αντιδράσεις, αναμειγνύονται με ξηραντικά μέσα και έπειτα αποστάζονται υπό κενό, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και το οξυγόνο, καθώς οδηγούν σε αντιδράσεις τερματισμού.

Τολουόλιο (PhMe): Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες με μία ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2). Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό κενό.

Ακετονιτρίλιο (AcCN): Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες με μία ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) και με 4,4 methylene-bis phenyl isocyanate . Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό κενό.

Ισοκυανικός η-εξυλεστέρας (HIC): Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες με μία ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) και με 4,4 methylene-bis phenyl isocyanate. Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό κενό.

3-τριαιθόξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI): Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες με μία ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) και με 4,4 methylene-bis phenyl isocyanate. Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό δυναμικό κενό.

Τριαιθυλαμίνη (Et_3N): Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες με μία ποσότητα μεταλλικού νατρίου (Na). Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό κενό.

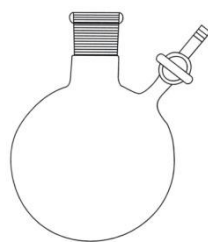
Αιθανόλη (EtOH): Αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα με μία ποσότητα μεταλλικού νατρίου (Na). Αποστάζεται σε ξηρή φιάλη υπό κενό.

Τέλος, τα παραγώμενα πολυμερή καθαρίζονται με τη μέθοδο διάλυσης καταβύθισης, σύμφωνα με την οποία, χρησιμοποιείται ένας καλός διαλύτης και ένας μη διαλύτης για το πολυμερές. Το πολυμερές, το οποίο είναι διαλυμένο στο καλό διαλύτη, ρίπτεται στάγδην και υπό ανάδευση, στο μη διαλύτη και παραμένει αδιάλυτο, ενώ παραμένουν διαλυτά τα υποπροϊόντα σε αυτόν.

2.2 Όργανα-Σκεύη-Τεχνικές

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένα όργανα συσκευές και τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τη σύνθεση, όσο και για το χαρακτηρισμό των πολυμερών και των πρώιμων ενώσεων τους.

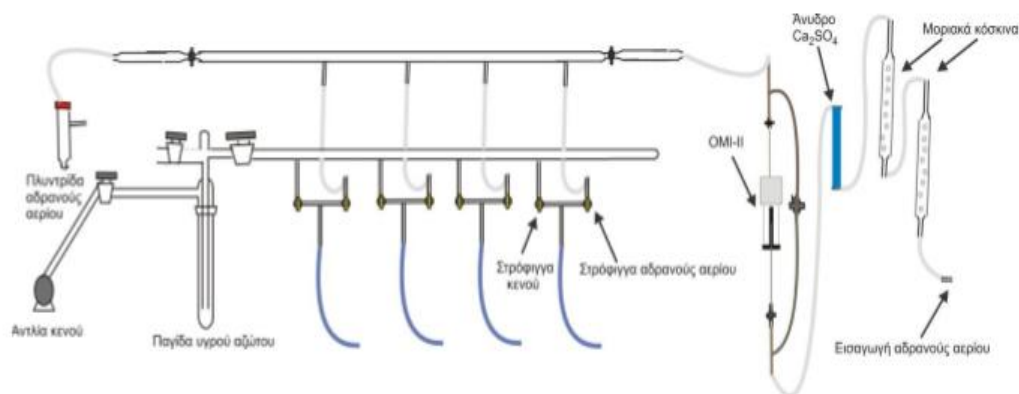
Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε φιάλες τύπου Schlenk, οι οποίες πριν τη χρήση, ξηραίνονται στους 150 °C για μία ώρα. Επίσης, όλα τα υάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται, ξηραίνονται όμοια.



Εικόνα 1: Φιάλη τύπου Schlenk

Για τη πραγματοποίηση των αντιδράσεων σε αδρανείς συνθήκες και το καθαρισμό των πολυμερών, χρησιμοποιήθηκε ο θάλαμος αδρανούς ατμόσφαιρας MBraun MB 150 BG-II.

Η γραμμή αργού κενού ποτελείται από μία αντλία κενού, μία φιάλη παροχής αδρανούς αερίου (συνήθως αργό), μία παγίδα υγρού άζωτου και θέσεις σύνδεσης φιαλών Schlenk. Σε αυτή πραγματοποιούνται διεργασίες, όπως η απόσταξη, η ξήρανση υπό κενό, κ.α. Οι φιάλες συνδέονται σε αυτή με ειδικά λάστιχα, ενώ στην συνέχεια με στρόφιγγα μπορεί να διοχετευθεί σε αυτές αδρανές αέριο ή να υποβληθούν σε κενό. Η παγίδα προστατεύει τα λάδια της αντλίας από ουσίες, που αλλοιώνουν την σύστασή τους, παγιδεύοντάς τες με ψύξη από το υγρό άζωτο που την περιβάλλει.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση γραμμής αργού κενού

Για το χαρακτηρισμό με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε όργανο αποτελούμενο από αντλία Waters μοντέλου 510, εισαγωγέα δείγματος Waters μοντέλου U6K, διαφορικό διαθλασίμετρο Waters μοντέλου 410, UV φασματοφωτόμετρο Waters μοντέλου 486 και μία σειρά από τέσσερις μ -Styragel στήλες, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων από 10^3 ως 10^6 Å. Οι στήλες στεγάστηκαν σε ένα φούρνο θερμοστατημένο στους 40 °C. Ως διαλύτης έκλουσης χρησιμοποιήθηκαν το χλωροφόρμιο και το τετραϋδροφουράνιο, με ρυθμό ροής 1 mL/min. Το σύστημα βαθμονομήθηκε με οκτώ πρότυπα πολυστυρενίου (PS) με μοριακές μάζες εύρους από 1.000 έως 500.000.

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού $^1\text{H-NMR}$, μετρούνται σε φασματόμετρο Bruker Avance Neo 400 MHz. Τα φάσματα $^1\text{H NMR}$ ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Λόγω της αυξημένης ευαισθησίας, των πολυμερών γίνεται αμέσως η λήψη φάσματος. Η ανάλυση πραγματοποιείται σε υγρά διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) και λόγω της αυξημένης ευαισθησίας, των πολυμερών γίνεται αμέσως η λήψη φάσματος. Ως κορυφή αναφοράς λαμβάνεται για τα φάσματα ^1H ο διαλύτης, $\delta +7,26$ ppm.

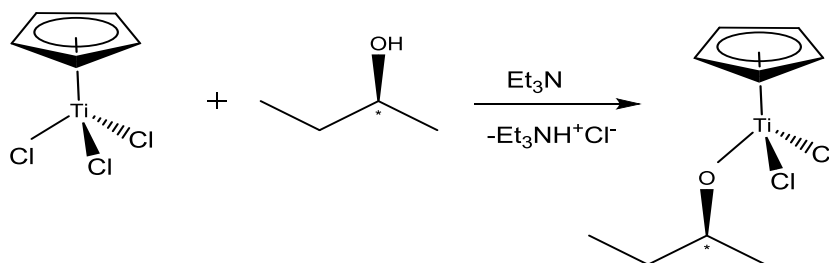
Η μελέτη για την ύπαρξη έλικας στα πολυμερή, πραγματοποιείται σε υγρά διαλύματά τους με διαλύτη εξάνιο, με τη βοήθεια του μηχανήματος Jasco J-815 CD spectrometer.

Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των πολυμερών, γίνεται με τη μέθοδο της θερμοσταθμικής ανάλυσης, σε όργανο TGA Q50 της TA Instruments και τα δείγμα θερμαίνονταν σε ρυθμούς 3, 5, 7, 10, 15, 20 °C/min.

Για τη μελέτη της ύπαρξης δικτύωσης χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας FT-IR Spectrometer, Perkin Elmer.

2.3 Σύνθεση του συμπλόκου [CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)]

Σκοπός είναι, η σύνθεση συμπλόκου του τιτανίου με χειρόμορφο υποκαταστάτη, που θα χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής στο πολυμερισμό.



Σχήμα 30: Αντίδραση σύνθεσης του συμπλόκου

Πίνακας 3: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση του συμπλόκου

Ένωση	Ποσότητα
CpTiCl ₃ (97%)	2,4334 g (11,09 mmol)
(S)-2-βουτανόλη (99%)	1,0mL (10,83 mmol)
Τριαιθυλαμίνη (Et ₃ N) (100%)	1,50 mL (10,76 mmol)
Τολουόλιο (100%)	58 mL

Τα γυάλινα σκεύη μπαίνουν για ξήρανση στο φούρνο στους 150 °C, για 1 ώρα περίπου. Η διαδικασία της σύνθεσης λαμβάνει χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας σε θερμοκρασία δωματίου.

Ζυγίζεται σε χαρτί 2,4334 g CrTiCl₃ (97%) και μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη των 100 mL. Προστίθενται με ογκομετρικό κύλινδρο, 48 mL τολουόλιο και μετά, το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να διαλυθεί το CrTiCl₃. Το διάλυμα είναι κίτρινο και σχεδόν διαυγές. Σταματά η ανάδευση. Στερεώνεται σταγονομετρικό χωνί των 100 mL πάνω από τη σφαιρική, με τη στρόφιγγά του κλειστή. Στο χωνί προστίθενται με τη σειρά στάγδην: 10 mL τολουόλιο (με τον ογκομετρικό κύλινδρο), 1,0 mL (S)-2-βουτανόλη (99%), με σύριγγα των δύο mL και 1,50 mL τριαιθυλαμίνη, με σύριγγα των πέντε mL. Μετά τη προσθήκη της τριαιθυλαμίνης, το χωνί πωματίζεται. Ανοίγεται σιγά-σιγά η στρόφιγγα του χωνιού, ώστε το διάλυμα να πέφτει στάγδην και βραδέως στη σφαιρική. Παράλληλα η ανάδευση αφήνεται ανοιχτή. Μετά τις πρώτες σταγόνες το διάλυμα θολώνει αμέσως, εξαιτίας της παραγωγής υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης. Η προσθήκη χρειάζεται περίπου 40 λεπτά για να ολοκληρωθεί. Μόλις ολοκληρωθεί, το διάλυμα αφήνεται στη σφαιρική υπό ανάδευση. Το διάλυμα είναι ανοιχτό κίτρινο και θολό. Μετά το πέρας των 3 ωρών, το διάλυμα είναι λίγο πιο έντονο κίτρινο και θολό. Αφήνεται για 24 ώρες, στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας υπό ανάδευση.

Μόλις περάσουν 24 ώρες, κλείνεται η ανάδευση και πραγματοποιείται διήθηση του διαλύματος της σφαιρικής, από ηθμό Por.4 σε 1 φιάλη Schlenk των 100 mL. Πραγματοποιούνται 3 έκπλυσες με 6 mL τολουόλιο η καθεμία, στη σφαιρική φιάλη, με τη σύριγγα των 10 mL. Το διήθημα είναι κίτρινο διαυγές και ο ηθμός έχει λευκό και κίτρινο στερεό (το άλας της τριαιθυλαμίνης με το υδροχλώριο). Ο ηθμός φυλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας και η φιάλη Schlenk πωματίζεται και μεταφέρεται στη γραμμή αργού κενού.

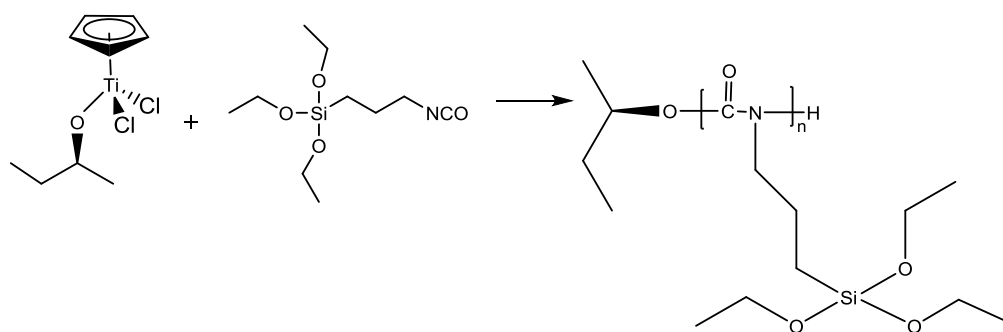
Ακολουθεί συμπύκνωση στη γραμμή υπό κενό και με ανάδευση. Η φιάλη Schlenk βυθίζεται σε υδρόλουτρο με νερό σε θερμοκρασία δωματίου και συνδέεται στο κενό της γραμμής και παράλληλα αναδεύεται. Παρατηρείται αμέσως, σχηματισμός φυσαλίδων. Στη συνέχεια, για να προχωρήσει η διαδικασία, προστίθεται λίγο ζεστό νερό στα υδρόλουτρο. Μόλις τελειώσει η συμπύκνωση, απομακρύνεται το υδρόλουτρο και το στερεό στη φιάλη, αφήνεται να ξηρανθεί υπό κενό στη γραμμή, απουσία ανάδευσης για 48 ώρες περίπου. Το προκύπτον στερεό είναι άμορφο και έχει κίτρινο χρώμα.

Η φιάλη Schlenk βγαίνει από τη γραμμή αργού κενού, μπαίνει στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, ώστε να σπάσουν οι μεγάλοι κόκκοι στερεού με τη βοήθεια σπάτουλας. Η φιάλη ξαναμπαίνει για ξήρανση υπό κενό, στη γραμμή αργού κενού για 7 ημέρες.

Ζυγίζεται η ποσότητα του συμπλόκου, που βρίσκεται στη φιάλη Schlenk και φυλάσσεται σε φιαλίδιο, στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Η ποσότητα είναι ίση με 2,64 g. Ο ηθμός, που φυλλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας από τη διήθηση του συμπλόκου, απορρίπτεται.

2.4 Πολυμερισμός του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα (TESPI)

Σκοπός είναι, να πολυμεριστεί ο 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (TESPI).



Σχήμα 31: Αντίδραση πολυμερισμού του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα

Πίνακας 4: Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό του 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα

Ένωση	Ποσότητα
[CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)]	0,0370 g (0,14 mmol)
3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας	2,70 mL (10,90 mmol)
Τολουόλιο	0,5 mL

Οι παρακάτω διαδικασίες, λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυαλικά που χρειάζονται, ξηραίνονται στο φούρνο στους 150 °C, για μία ώρα.

Ζυγίζονται 0,0370 g σύμπλοκο και μαζί με τα 0,5 mL τολουόλιο, εισάγονται σε φιαλίδιο των 10 mL. Αναδεύονται και το διάλυμα είναι κίτρινο θολό. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια πιπέτας, εισάγονται τα 2,70 mL του 3-τριαιθόξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστεράς στο φιαλίδιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Το διάλυμα αρχικά είναι κίτρινο θολό. Μετά από 30 λεπτά, το διάλυμα είναι πορτοκαλί θολό και όταν περάσουν άλλες 3 ώρες περίπου, το διάλυμα, είναι πορτοκαλί διαυγές. Αφήνεται στην ανάδευση για 20 ώρες περίπου.

Μετά από 20 ώρες, το διάλυμα είναι πορτοκαλί θολό με μεγάλο ιξώδες. Για αυτό, πραγματοποιείται προσθήκη 1,5 mL τολουολίου. Τερματίζεται ο πολυμερισμός με τη προσθήκη 5 σταγόνων αιθανόλης, με πιπέτα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και μετά από μερικά λεπτά γίνεται από πορτοκαλί θολό, κίτρινο θολό.

Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς, στάγδην και υπό ανάδευση, σε φιάλη Schlenk των 100 mL, που περιέχει 20 mL ακετονιτρίλιο. Αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα για 3 ώρες περίπου, ώστε να διαχωριστεί καλά το στερεό από το υγρό.

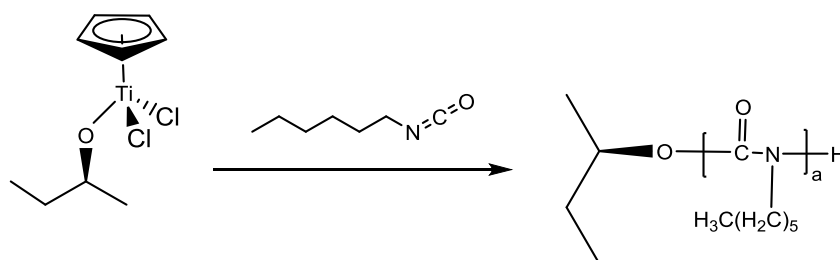
Μετά τις 3 ώρες, το στερεό έχει καταβυθιστεί και έχει διαχωριστεί από το διαλύτη. Με τη βοήθεια μίας πιπέτας, απομακρύνεται η πάνω φάση, ενώ η κάτω φαίνεται να έχει μορφή γέλης. Πραγματοποιείται προσθήκη 3 mL ακετονιτρίλιου στη φιάλη Schlenk και αναδευέται το διάλυμα ελαφρώς. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφήνεται ξανά σε ηρεμία για μερικά λεπτά, ώστε να δημιουργηθούν ξανά, οι δύο φάσεις. Το υγρό είναι διαυγές υποκίτρινο και το στερεό λευκό. Κατόπιν, απομακρύνεται ξανά, η πάνω φάση και η φιάλη Schlenk με τη γέλη, συνδέεται στη γραμμή αργού κενού.

Πραγματοποιείται ξήρανση της γέλης, υπό κενό στη γραμμή αργού κενού, για πέντε ώρες.

Το στερεό τελικά, είναι λευκό, κολλώδες και έχει τη μορφή φιλμ, καθώς κάλυψε τα τοιχώματα της φιάλης κατά τη ξήρανση. Ζυγίζεται (m=1,00 g) και φυλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας.

2.5 Πολυμερισμός του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα (HIC)

Σκοπός είναι, να πολυμεριστεί ο ισοκυανικός n-εξυλεστέρας (HIC).



Σχήμα 32: Αντίδραση πολυμερισμού του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα

Πίνακας 5: Ποσότητες αντιδραστηρίων για το πολυμερισμό του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα

Ένωση	Ποσότητα
[CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)]	0,050 g (0,19 mmol)
Ισοκυανικός εξυλεστέρας	2,00 mL (13,73 mmol)
Τολουόλιο	0,5 mL

Οι παρακάτω διαδικασίες, λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυαλικά που χρειάζονται, ξηραίνονται στο φούρνο στους 150 °C, για μία ώρα.

Ζυγίζεται 0,050 g [CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)] και εισάγεται στη φιάλη Schlenk. Με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 0,5 mL τολουόλιο και το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια, με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 2,00 mL ισοκυανικού εξυλεστέρα. Το κίτρινο, διαυγές διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Μετά από 15 λεπτά, το διάλυμα έχει χρωματιστεί πορτοκαλί και συνεχίζει να είναι διαυγές. Μετά από μιάμιση ώρα περίπου, το ιξώδες έχει αυξηθεί. Στις 2 ώρες, το διάλυμα είναι θολό, πορτοκαλί, με μεγάλο ιξώδες.

Στις 2 ώρες και 10 λεπτά, δυσκολεύεται πολύ να αναδευτεί. Η φιάλη Schlenk βγαίνει από το θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας.

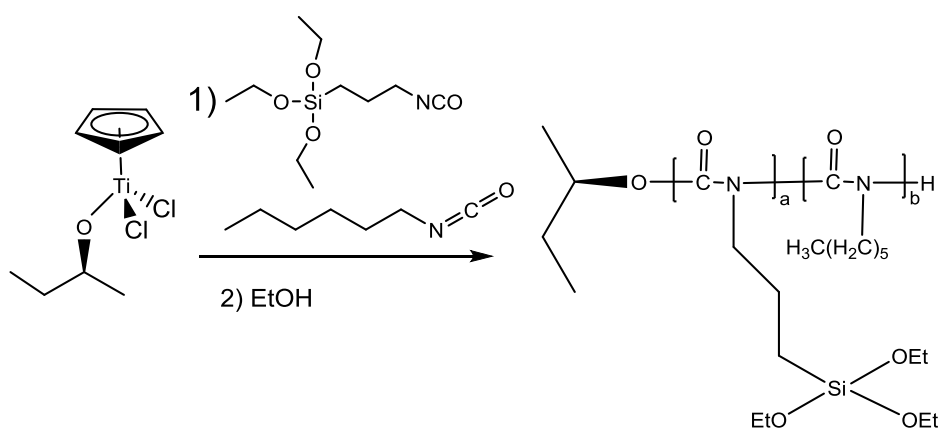
Με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 6 mL διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), στη φιάλη Schlenk και το διάλυμα αναδύεται. Στη συνέχεια η φιάλη βυθίζεται σε υδρόλουτρο με παγωμένο νερό. Ο πολυμερισμός τερματίζεται με τη προσθήκη 0,5 mL μεθανόλη, υπό ανάδευση.

Ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς σε κρύα μεθανόλη. Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL, προστίθενται 100 mL μεθανόλη και το ποτήρι βυθίζεται σε υδρόλουτρο με κρύο νερό ($\theta \sim 7^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια, το διάλυμα από τη φιάλη, προστίθεται στάγδην και υπό ανάδευση στο ποτήρι με τη μεθανόλη. Αμέσως καταβυθίζεται λευκό στερεό. Το ποτήρι ζέσεως αφήνεται για λίγο στον απαγωγό. Ακολουθεί διήθηση σε ηθμό Por.3. Γίνεται έκπλυση με 1,5 mL μεθανόλη δύο φορές. Το στερεό είναι λευκό άμορφο. Το διήθημα είναι υποκίτρινο και απορρίπτεται. Μόλις τελειώσει η διήθηση, ο ηθμός μεταφέρεται για ξήρανση υπό κενό, στη γραμμή για τρεις μέρες.

Στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, το ομοπολυμερές που συντέθηκε, μπαίνει σε μπουκαλάκι και φυλάσσεται.

2.6 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα (HIC) και 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (TESPI)

Σκοπός είναι, η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών, με διάφορες αναλογίες μονομερών (HIC/TESPI).



Σχήμα 33: Αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών με ισοκυανικό n-εξυλεστέρα και 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα

Πίνακας 6: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών σε διάφορες αναλογίες κατά mol (%) μονομερών

Αναλογία Μονομερών	80HIC/20TESPI	60HIC/40TESPI	50HIC/50TESPI	40HIC/60TESPI	20HIC/80TESPI
[CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)]	0,0528 g (0,20 mmol)	0,0564 g (0,21 mmol)	0,0568 g (0,22 mmol)	0,0544 g (0,21 mmol)	0,0529g (0.21 mmol)
TESPI	1,6 mL (6,46 mmol)	2,8 mL (11,31 mmol)	3,3 mL (13.32 mmol)	3,7 MI (14,94 mmol)	4,4 mL (17.77 mmol)
HIC	3,8 mL (26,08 mmol)	2,5 mL (17,16 mmol)	1,9 mL (13,04 mmol)	1,4 mL (9,61 mmol)	0,6 mL (4,11 mmol)

Οι παρακάτω διαδικασίες, λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυαλικά που χρειάζονται, ξηραίνονται στο φούρνο στους 150 °C, για μία ώρα.

Ζυγίζεται το σύμπλοκο [CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)] και εισάγεται σε φιαλίδιο των 20 mL. Με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 1,00 mL τολουόλιο και το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να διαλυθεί το στερεό. Το διάλυμα είναι κίτρινο διαυγές. Στη συνέχεια, με πιπέτα προστίθενται στάγδην και κατά σειρά: ο ισοκυανικός η-εξυλεστέρας και ο 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας. Το κίτρινο, διαυγές διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Μετά από 60 λεπτά, το διάλυμα είναι πορτοκαλί και διαυγές. Αφήνεται για άλλες 20 ώρες υπό ανάδευση.

Μετά από 20 ώρες, το διάλυμα είναι έντονο πορτοκαλί, θολό με αυξημένο ιξώδες. Ο συμπολυμερισμός τερματίζεται, με πέντε σταγόνες αιθανόλης με πιπέτα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και μετά από μερικά λεπτά γίνεται από πορτοκαλί θολό, κίτρινο θολό.

Προστίθενται 6 mL τολουόλιο με πιπέτα και το διάλυμα αναδεύεται, καθώς το ιξώδες είναι αυξημένο. Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς, στάγδην και υπό ανάδευση, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, που περιέχει 25

mL ακετονιτρίλιο. Αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα, για 2 ώρες περίπου. Το διάλυμα είναι κίτρινο θολό, ενώ παρατηρείται ο σχηματισμός δύο φάσεων.

Με τη βοήθεια μίας πιπέτας, απομακρύνεται η πάνω φάση, ενώ η κάτω φαίνεται να έχει μορφή γέλης. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια ενός επιθέματος, η σφαιρική φιάλη με τη γέλη, συνδέεται στη γραμμή αργού κενού.

Πραγματοποιείται ξήρανση της γέλης, υπό κενό στη γραμμή αργού κενού, για επτά ώρες.

Το υγρό με μεγάλο ιξώδες ζυγίζεται και φυλλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Είναι πορτοκαλί και κολλώδες.

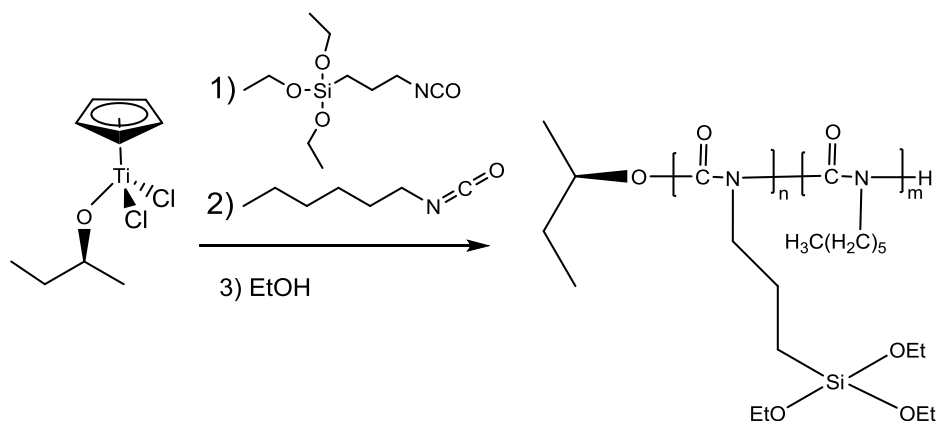
Παρατήρηση: Στις αναλογίες 80HIC/20TESPI και 60HIC/40TESPI τα πολυμερή που προκύπτουν, είναι στερεά υποκίτρινα και κολλώδη.

Πίνακας 7: Τελικές ποσότητες στατιστικών συμπολυμερών για κάθε αναλογία κατά mol (%) μονομερών

Αναλογία HIC/TESPI	80/20	60/40	50/50	40/60	80/20
Τελική ποσότητα συμπολυμερούς (g)	1,87	1,95	2,33	2,01	2,21

2.7 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με ισοκυανικό η-εξυλεστέρα (HIC) και 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (TESPI)

Σκοπός είναι, η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών, με διάφορες αναλογίες μονομερών (HIC/TESPI).



Σχήμα 34: Αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με ισοκυανικό η-εξυλεστέρα και 3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα

Πίνακας 8: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών σε διάφορες αναλογίες κατά mol (%) μονομερών

Αναλογία Μονομερών	80HIC/20TESPI	60HIC/40TESPI	50HIC/50TESPI	40HIC/60TESPI	20HIC/80TESPI
[CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)]	0,0345 g (0,13 mmol)	0,0293 g (0,11 mmol)	0,0349 g (0,14 mmol)	0,0273 g (0,11 mmol)	0,0285 g (0,12 mmol)
TESPI	0,5 mL (2,01 mmol)	0,8 mL (3,23mmol)	1,0 mL (4,03 mmol)	1,1 mL (4,44 mmol)	1,30 mL (5,25 mmol)
HIC	1,0 mL (6,86 mmol)	0,7 mL (4,80 mmol)	0,5 mL (3,43 mmol)	0,4 mL (2,74 mmol)	0,2 mL (1,37 mmol)

Οι παρακάτω διαδικασίες, λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυαλικά που χρειάζονται, ξηραίνονται στο φούρνο στους 150 °C, για μία ώρα.

Ζυγίζεται το σύμπλοκο [CrTiCl₂(O-(S)-2-Bu)] και εισάγεται σε φιαλίδιο των 10 mL. Με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 1,00 mL τολουόλιο και το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να διαλυθεί το στερεό. Το διάλυμα είναι κίτρινο διαυγές. Στη συνέχεια, με πιπέτα προστίθεται στάγδην ο 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας (100%). Το κίτρινο, διαυγές διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση.

Μετά από 20 ώρες, το διάλυμα είναι έντονο πορτοκαλί, θολό με αυξημένο ιξώδες. Προστίθενται με πιπέτα, η ποσότητα του ισοκυανικού n-εξυλεστέρα και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Σε μία ώρα, το διάλυμα γίνεται λίγο πιο έντονο πορτοκαλί θολό.

Ο συμπολυμερισμός τερματίζεται, με τρεις σταγόνες αιθανόλης με πιπέτα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και μετά από μερικά λεπτά γίνεται από πορτοκαλί θολό, κίτρινο θολό.

Προστίθενται 2 mL τολουόλιο με πιπέτα και το διάλυμα αναδεύεται, καθώς το ιξώδες είναι αυξημένο. Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς, στάγδην και υπό ανάδευση, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL, που περιέχει 25 mL ακετονιτρίλιο. Αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα, για 2 ώρες περίπου.

Πραγματοποιείται διήθηση του στερεού, σε ηθμό Por.4 και γίνεται έκπλυση 10 φορές στη φιάλη, μέχρι το στερεό να γίνει λευκό και η σταγόνα που θα πέφτει στο διήθημα, άχρωμη. Οι εκπλύσεις γίνονται με 1 mL ακετονιτρίλιο, η καθεμία. Το διήθημα διαυγές, κίτρινο και απορρίπτεται. Το στερεό στον ηθμό, ξηραίνεται υπό κενό, για τρεις ώρες.

Το στερεό βγαίνει από τον ηθμό, ζυγίζεται και μπαίνει σε φιαλίδιο, που φυλλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Το στερεό είναι λευκό και κολλώδες.

Παρατήρηση: Στις αναλογίες 80HIC/20TESPI και 60HIC/40TESPI, ο ισοκυανικός n-εξυλεστέρας προστίθεται στο διάλυμα μετά από δύο ώρες. Επίσης, σε αυτές τις αναλογίες ο πολυμερισμός τερματίζεται τρεις ώρες μετά τη προσθήκη του HIC.

Πίνακας 9: Τελικές ποσότητες δισυσταδικών συμπολυμερών για κάθε αναλογία κατά mol (%) μονομερών

Αναλογία HIC/ΤΕSPI	80/20	60/40	50/50	40/60	80/20
Τελική ποσότητα συμπολυμερούς (g)	0,63	0,45	0,12	0,15	0,20

2.8 Προσπάθεια δικτύωσης των πολυμερών

Οι παρακάτω διαδικασίες, λαμβάνουν χώρα στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, σε θερμοκρασία δωματίου και τα γυαλικά που χρειάζονται, ξηραίνονται στο φούρνο στους 150 °C, για μία ώρα.

2.8.1 Προσπάθεια δικτύωσης του πολυ[3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα]

Σκοπός είναι, να δικτυωθεί το ομοπολυμερές, για να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση αστεριών με PTESPI.

Πίνακας 10: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς

Ένωση	Ποσότητα
[CpTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)]	0,120 g (0,47 mmol)
3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας	2,00 mL (8,08 mmol)
Τολουόλιο	0,5 mL

Ζυγίζονται 0,120 g σύμπλοκο και μαζί με τα 0,5 mL τολουόλιο, εισάγονται σε φιαλίδιο των 3 mL. Αναδεύονται και το διάλυμα είναι κίτρινο θολό. Στη

συνέχεια, με τη βοήθεια πιπέτας, εισάγονται τα 2,00 mL του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα (100%) στο φιαλίδιο. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Το διάλυμα αρχικά είναι κίτρινο θολό ξανά. Μετά από 30 λεπτά, το διάλυμα είναι πορτοκαλί θολό και όταν περάσουν άλλες 3 ώρες περίπου, το διάλυμα, είναι πορτοκαλί διαυγές. Αφήνεται όλη στην ανάδευση για 24 ώρες περίπου.

Μετά από 24 ώρες περίπου, το διάλυμα είναι πορτοκαλί θολό. Τερματίζεται ο πολυμερισμός με τη προσθήκη 5 σταγόνων αιθανόλης, με πιπέτα. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση και μετά από μερικά λεπτά γίνεται από πορτοκαλί θολό, κίτρινο θολό.

Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς, στάγδην και υπό ανάδευση, σε μακρόστενη φιάλη των 50 mL, που περιέχει 10 mL ακετονιτρίλιο. Αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα για 20 ώρες περίπου, ώστε να διαχωριστεί καλά το στερεό από το υγρό.

Μετά τις 20 ώρες, το στερεό έχει καταβυθιστεί και έχει διαχωριστεί από το διαλύτη. Πραγματοποιείται διήθηση του στερεού, σε ηθμό Por.4 και γίνεται έκπλυση 2 φορές στη μακρόστενη φιάλη, μέχρι το στερεό να γίνει λευκό και η σταγόνα που θα πέφτει στο διήθημα, άχρωμη. Οι δυο εκπλύσεις γίνονται, με 2 mL και 1 mL ακετονιτρίλιο, αντίστοιχα. Το διήθημα διαυγές, κίτρινο και απορρίπτεται. Το στερεό στον ηθμό, ξηραίνεται υπό κενό για δύο ώρες. Επειδή η ποσότητα ήταν πολύ μικρή, δε ζυγίζεται. Το στερεό είναι λευκό και λίγο κολλώδες.

Μετά από 15 ώρες από τη μέτρηση πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στο δείγμα, το διάλυμα έχει γίνει στερεό, σα γυαλί, μέσα στο σωλήνα. Με διχλωρομεθάνιο διαλύεται μια μικρή ποσότητα από το σωλήνα και μπαίνει σε φιαλίδιο. Προστίθενται 2 σταγόνες απιονισμένο νερό και 2 σταγόνες μεθανόλη με πιπέτα. Το διάλυμα ένα λεπτό μετά τη προσθήκη του νερού και της μεθανόλης, γίνεται λευκό θολό, από άχρωμο διαυγές. Αφήνεται στην ανάδευση για 48 ώρες.

Μετά τις 48 ώρες, προστίθενται άλλες 2 σταγόνες απιονισμένο νερό, και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση, για άλλες 48 ώρες.

2.8.2 Προσπάθεια δικτύωσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς με ισοκυανικό η-εξυλεστέρα και 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικό προπυλεστέρα (80/20)

Σκοπός είναι, να δικτυωθεί το δισταδικό συμπολυμερές, για να χρησιμοποιηθεί για σύνθεση αστεριών, που θα περιέχουν το συγκεκριμένο συμπολυμερές.

Πίνακας 11: Ποσότητες αντιδραστηρίων για σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς

Ένωση	Ποσότητα
[CrTiCl ₂ (O-(S)-2-Bu)]	0,0593 g (0,23 mmol)
Ισοκυανικός η-εξυλεστέρας	2,00 mL (13,73 mmol)
3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας	0,20 mL (0,81 mmol)
Τολουόλιο	0,5 mL

Ζυγίζεται 0,0593 g [CrTiCl₂(O-(S)-2-Bu)] και εισάγεται σε φιαλίδιο των 10 mL. Με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 0,5 mL τολουόλιο και το διάλυμα αναδεύεται, ώστε να διαλυθεί το στερεό. Στη συνέχεια, με πιπέτα προστίθενται στάγδην, 0,2 mL 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα. Το κίτρινο, διαυγές διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Δεν αναμένεται αλλαγή χρώματος του διαλύματος, καθώς η ποσότητα του μονομερούς είναι πολύ μικρή. Μετά από μισή ώρα προτίθενται στάγδην, 2,00 mL η-ισοκυανικού εξυλεστέρα και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση. Μετά από μιάμιση ώρα περίπου, το ιξώδες έχει αυξηθεί και το διάλυμα, είναι πορτοκαλί, λίγο θολό.

Μετά από τρεις ώρες, το διάλυμα είναι θολό πορτοκαλί και έχει αυξηθεί το ιξώδες. Τερματίζεται ο συμπολυμερισμός, με 10 σταγόνες αιθανόλη υπό ανάδευση. Αμέσως, το διάλυμα χρωματίζεται κίτρινο. Το διάλυμα στο φιαλίδιο είναι ακόμα κίτρινο και έχει μεγάλο ιξώδες.

Προστίθενται 3 mL τολουόλιο με πιπέτα και το διάλυμα αναδεύεται. Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς, στάγδην και υπό ανάδευση, σε μακρόστενη φιάλη των 50 mL, που περιέχει 10 mL ακετονιτρίλιο. Πραγματοποιείται μία έκπλυση με 1 mL τολουόλιο στο φιαλίδιο. Αφήνεται σε ηρεμία το διάλυμα για 20 ώρες περίπου, ώστε να διαχωριστεί καλά το στερεό, από το υγρό. Το διάλυμα είναι κίτρινο και το στερεό λευκό.

Μετά τις 20 ώρες, το στερεό έχει καταβυθιστεί και έχει διαχωριστεί από το διαλύτη. Πραγματοποιείται διήθηση του στερεού, σε ηθμό Por.4 και γίνεται έκπλυση 5 φορές στη μακρόστενη φιάλη, μέχρι το στερεό να γίνει λευκό και η σταγόνα που θα πέφτει στο διήθημα, άχρωμη. Οι εκπλύσεις γίνονται με 2 mL ακετονιτρίλιο, η καθεμία. Το διήθημα είναι διαυγές, κίτρινο και απορρίπτεται. Το στερεό στον ηθμό, ξηραίνεται υπό κενό. Μετά από δύο ώρες περίπου βγαίνει από τον ηθμό και μπαίνει σε φιαλίδιο, που φυλλάσσεται στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Το στερεό είναι λευκό και λίγο κολλώδες.

Σε ένα φιαλίδιο των 3 mL, τοποθετούνται με τη σειρά: 0,5 mL τετραϋδροφουράνιο, 50 mg συμπολυμερές και 10 mL απιονισμένο νερό. Το διάλυμα είναι διαυγές. Αφήνεται υπό ανάδευση για δύο ώρες. Μόλις περάσουν οι δύο ώρες, το διάλυμα συνεχίζει να είναι διαυγές. Αφήνεται για 40 ώρες στην ανάδευση.

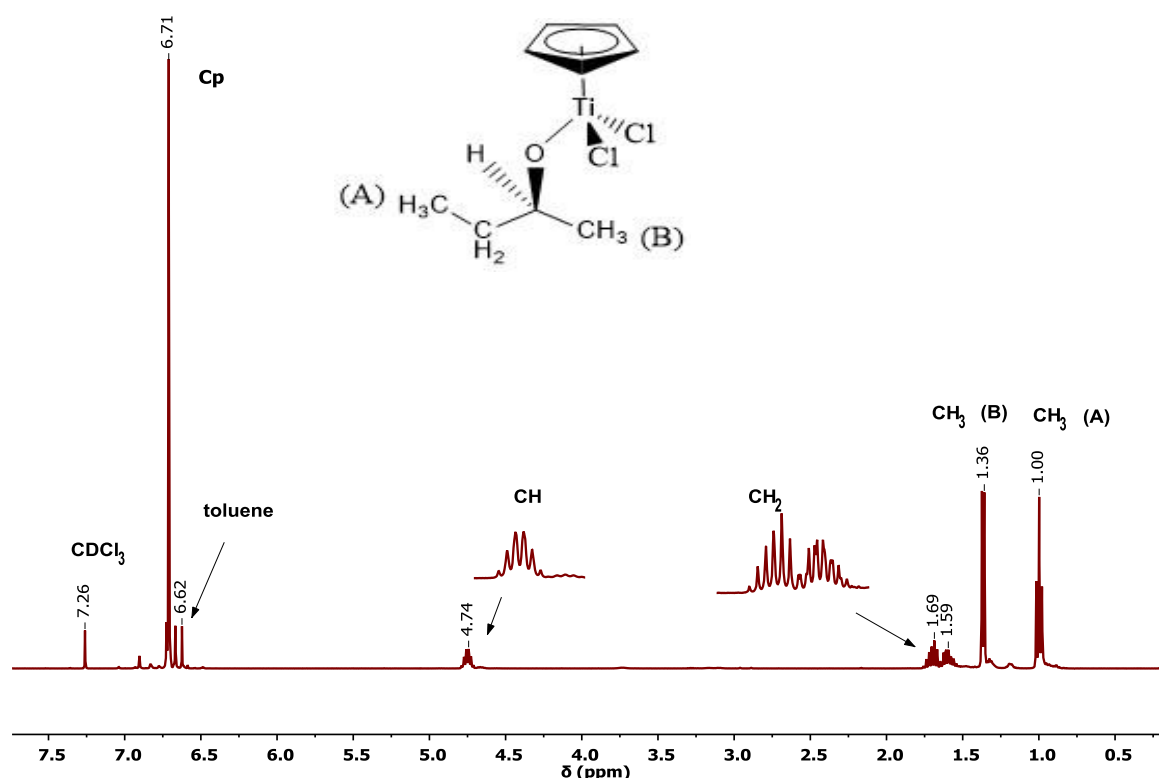
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων, για τα πειράματα που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, όπως αυτά προέκυψαν, από τις διάφορες μετρήσεις του μοριακού χαρακτηρισμού.

3.1 Χαρακτηρισμός συμπλόκου [CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)]

Το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται με τη μέθοδο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού:



Σχήμα 35: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του [CpTiCl₂(O-(S)-2-Bu)] σε CDCl₃

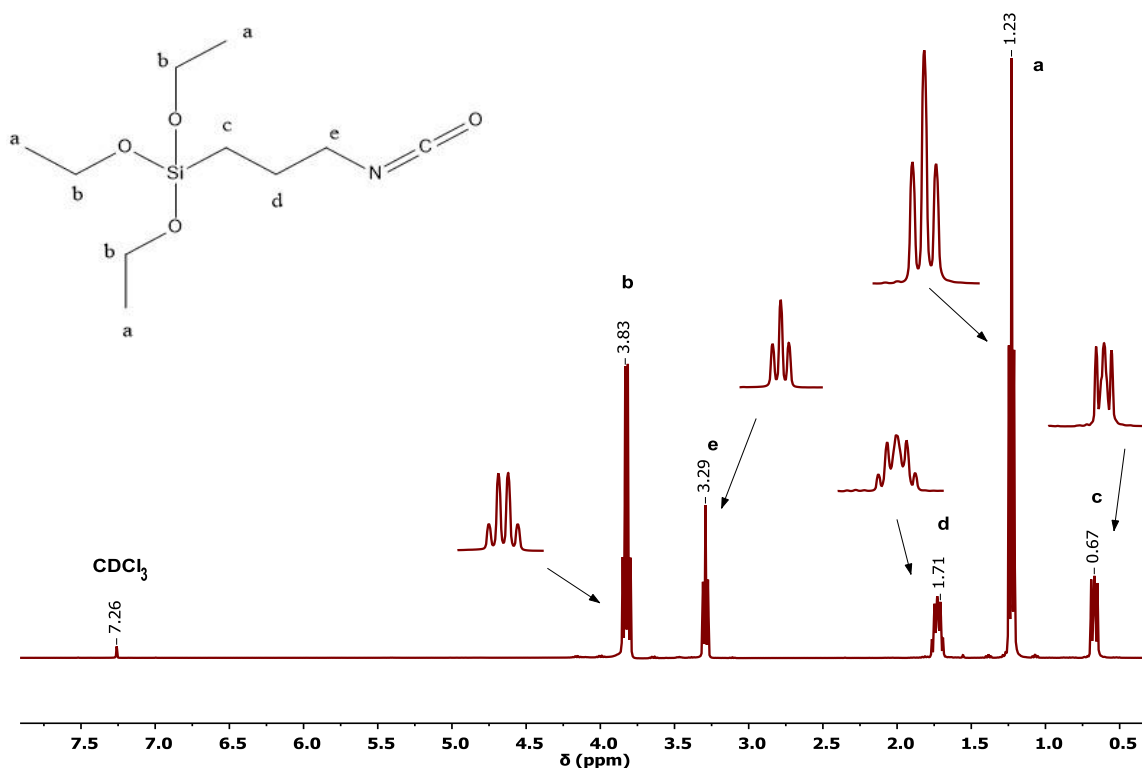
Τα 3 πρωτόνια της μέθυλο ομάδας (A), εμφανίζονται στα 1,00 ppm, ως μία τριπλή κορυφή. Τα 3 πρωτόνια της μέθυλο ομάδας (B) εμφανίζονται στα 1,36 ppm, ως μία διπλή κορυφή. Τα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου εμφανίζονται στα 1,52-1,8 ppm ως μία πολλαπλή κορυφή. Ακολουθεί το πρωτόνιο του μεθινίου, στα 4,74 ppm, ως μία πολλαπλή κορυφή. Τέλος, τα 5 πρωτόνια του αρωματικού δαλτυλίου Cp, εμφανίζονται στα 6,71 ppm, ως μία μονή κορυφή. Οι πολλαπλότητες των κορυφών και τα εμβαδά ταυτίζονται με την

επιστημονική δημοσίευση. [23] Το σύμπλοκο είναι καθαρό, καθώς απουσιάζουν παραπροϊόντα, όπως υγρασία (κορυφή στα 1,50 ppm).

3.2 Χαρακτηρισμός μονομερών

3.2.1 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας

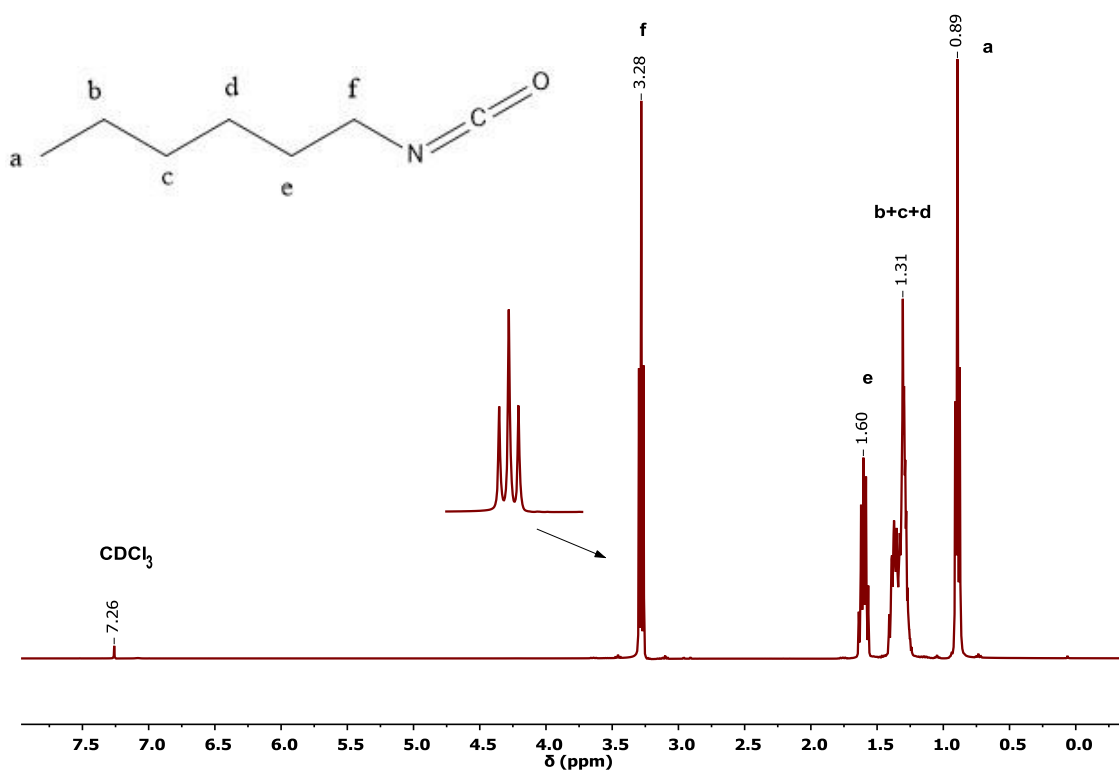
Το μονομερές έχει καθαρίσει από υγρασία, αφού απουσιάζει η κορυφή της υγρασίας στα 1,50 ppm, όπως φαίνεται και από το παρακάτω φάσμα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Στα 1,2 ppm, μία τριπλή κορυφή, που οφείλεται στα 9 πρωτόνια των μέθυλο ομάδων (a) της πλευρικής αλυσίδας. Στα 3,8 ppm μία τετραπλή κορυφή, που οφείλεται στα 6 πρωτόνια των μεθυλενίων (b) της πλευρικής αλυσίδας. Στα 0,6 μία τριπλή κορυφή, που οφείλεται στα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου (c) της κύριας αλυσίδας, που συνδέεται με το πυρίτιο. Ακολουθεί στα 1,5 ppm, τα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου (d) και στα 3,4 ppm, τα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου (e), που συνδέεται με το άζωτο. Οι πολλαπλότητες των κορυφών και τα εμβαδά ταυτίζονται με την επιστημονική δημοσίευση. [23]



Σχήμα 36: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του 3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρα σε CDCl₃

3.2.2 Ισοκυανικός η-εξυλεστέρας

Το μονομερές έχει καθαρίσει από υγρασία, αφού απουσιάζει η κορυφή της υγρασίας στα 1,5 ppm, όπως φαίνεται και από το παρακάτω φάσμα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Στα 0,6 ppm, η πολλαπλή κορυφή οφείλεται στα 3 πρωτόνια της μέθυλο ομάδας (a). Ακολουθούν τα 6 πρωτόνια της μεθυλενίων (b), (c), (d), με μία πολλαπλή κορυφή στα 1,3 ppm. Στα 1,6 ppm, η πολλαπλή κορυφή οφείλεται στα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου (e) και στα 3,4 ppm, η τριπλή κορυφή οφείλεται στα 2 πρωτόνια του μεθυλενίου, που συνδέεται με το άζωτο (f). Οι πολλαπλότητες των κορυφών και τα εμβαδά ταυτίζονται με την επιστημονική δημοσίευση. [23]



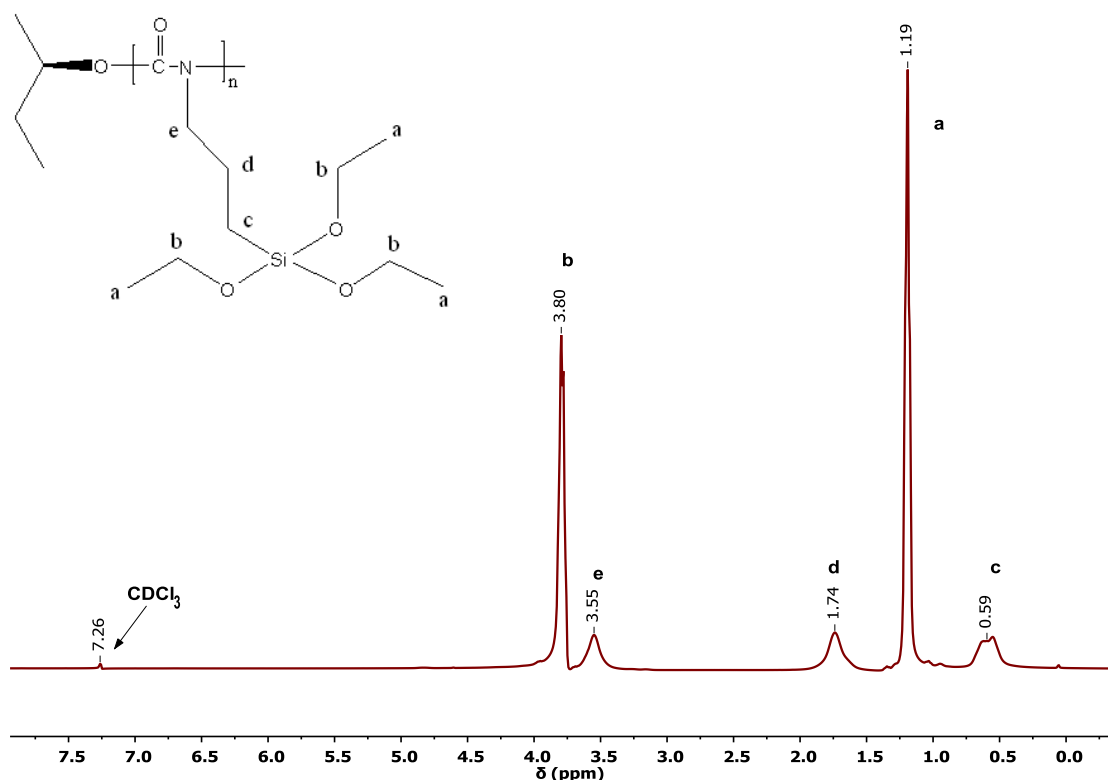
Σχήμα 37: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του ισοκυανικού η-εξυλεστέρα σε CDCl₃

3.3 Χαρακτηρισμός ομοπολυμερών

3.3.1 Πολυ[3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας]

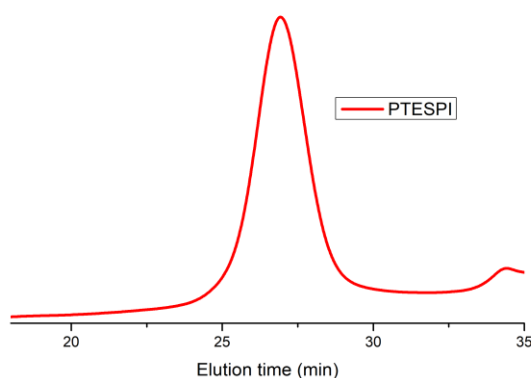
Ακολουθούν το φάσμα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και το χρωματογράφημα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για το ομοπολυμερές.

Στο παρακάτω φάσμα διακρίνεται μία μονή κορυφή στα 1,19 ppm, που οφείλεται στα 9 πρωτόνια (a) των μέθυλο ομάδων, της πλευρικής αλυσίδας. Ακολουθούν τα πρωτόνια του μεθυλενίου (b) στα 3,80 ppm, με μία διπλή κορυφή. Στα 0,50 ppm, η διπλή κορυφή, οφείλεται στα πρωτόνια του μεθυλενίου (c). Τέλος, στα 1,74 ppm και 3,55 ppm, οι μονές κορυφές οφείλονται στα πρωτόνια των μεθυλενίων (d) και (e), αντίστοιχα. Η ακραία ομάδα δεν εμφανίζεται στο φάσμα, είτε γιατί το ομοπολυμερές έχει μεγάλο μοριακό βάρος, είτε γιατί υπάρχει επικάλυψη πρωτονίων με τα πρωτόνια της κύριας αλυσίδας. Οι πολλαπλότητες των κορυφών και τα εμβαδά ταυτίζονται με την επιστημονική δημοσίευση. [23]



Σχήμα 38: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του πολυ[3-τριαθοξυσιλυλισοκυανικού προπυλεστέρας] σε CDCl₃

Όπως προκύπτει από το χρωματογράφημα, η κορυφή που ανήκει στο ομοπολυμερές, είναι αρκετά οξεία. Επίσης, παρατηρείται μία μικρή κορυφή, προς το τέλος του χρωματογραφήματος και οφείλεται στην ύπαρξη κυκλοτριμερών, καθώς το ομοπολυμερές είναι αρκετά ευαίσθητο στο περιβάλλον και ξεκινά να αποικοδομείται πολύ γρήγορα. Το μοριακό βάρος κατ' αριθμόν είναι πιο μικρό, από αυτά που έχουν τα πολυμερή του ανιοντικού πολυμερισμού. Όπως επίσης και η απόδοση είναι μικρότερη. Ωστόσο, η κατανομή μοριακών βαρών εδώ είναι στενότερη και μάλιστα της τάξης του 1,1. [23], [32]



Σχήμα 39: Χρωματογράφημα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για το ομοπολυμερές PTESPI

Πίνακας 12: Μοριακά Βάρη (Da) και απόδοση για το ομοπολυμερές PTESPI

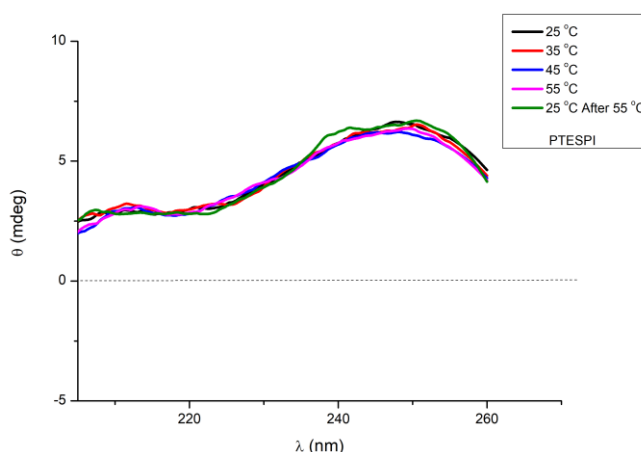
Πολυμερές	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' αριθμόν (M_n)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά βάρος (M_w)	Κατανομή Μοριακών βαρών (I)	Στοιχειομετρικό Μοριακό Βάρος [Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' αριθμόν (M_n)]*	Απόδοση*
PTESPI	15.900	18.000	1,13	7.000	37%

* Μετά από καταβύθιση και καθαρισμό, υπολογισμένο σταθμικά

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό τους. Ιδιαίτερα, το στοιχειομετρικό μοριακό βάρος, το

οποίο είναι και το αναμενόμενο, είναι μικρότερο και απέχει πολύ από το άλλο. Τα μέσα μοριακά βάρη από τη χρωματογραφία, είναι πιο κοντά μεταξύ τους και μεγαλύτερα. Αυτό είναι λογικό, μιας και από τη χρωματογραφία προκύπτει το φαινόμενο μοριακό βάρος και συγκρίνεται ως προς κάποια πρότυπα πολυστυρενίου. Το γεγονός ότι είναι διαφορετικά τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν μεταξύ τους, πιθανόν να οφείλεται σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις τερματισμού. Τέλος, δεν αφήνουμε την αντίδραση σε ποσοτική απόδοση, ώστε να αποτραπούν αντιδράσεις, που γίνονται στο τέλος και διευρύνουν την κατανομή μοριακών βαρών, εφόσον το διάλυμα της αντίδρασης είναι πυκνό.

Στο ομοπολυμερές, τα φάσματα από το κυκλικό διχρωισμό δε μαρτυρούν την ύπαρξη έλικας. Αυτό συμβαίνει, εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης, που ίσως προκαλεί η ογκώδης πλευρική αλυσίδα του TESPI. Έτσι, σαν αποτέλεσμα το πολυμερές έχει μία πιο τυχαία διαμόρφωση στο χώρο. Τέλος, δε παρατηρείται κάποια αλλαγή στη διαμόρφωση, από την αλλαγή της θερμοκρασίας. [23]



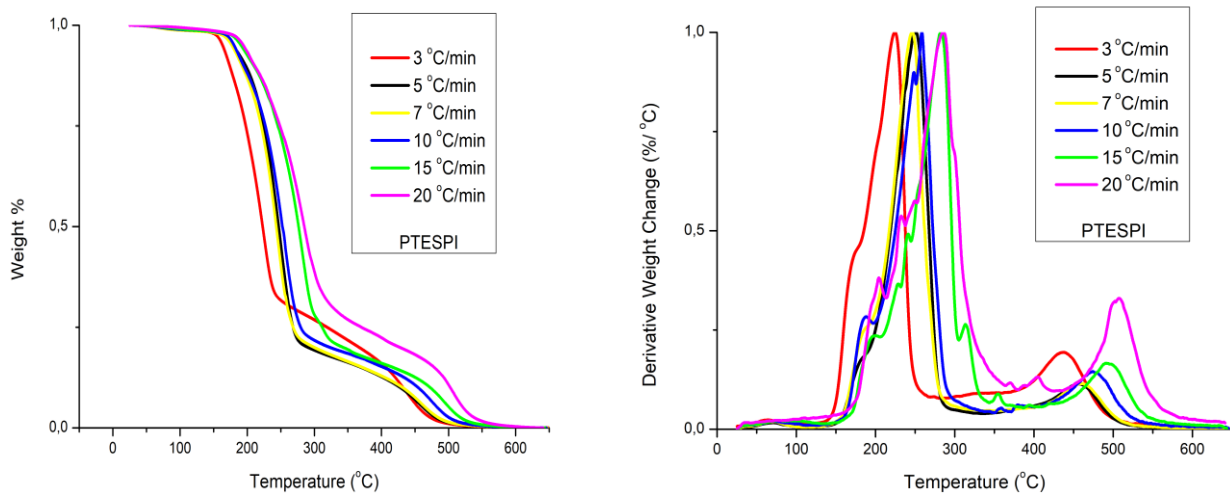
Σχήμα 40: Φάσμα CD του ομοπολυμερούς PTESPI για διάφορες θερμοκρασίες

3.3.2 Πολυ[ισοκυανικός η-εξυλεστέρας]

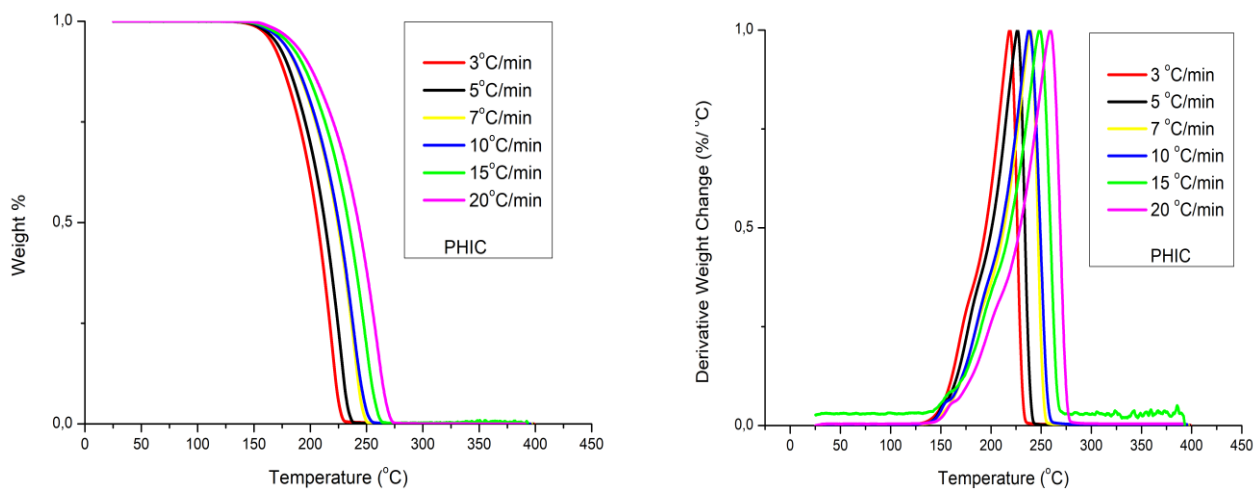
Όλες οι πληροφορίες για το χαρακτηρισμό του πολυ[ισοκυανικού η-εξυλεστέρα], βρίσκονται στην επιστημονική δημοσίευση από το εργαστήριο μας. [23]

3.3.3 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των ομοπολυμερών

- Στα διαγράμματα DTG εμφανίζεται μία κύρια κορυφή στο PTESPI και μία πολύ μικρότερη σε αρκετά μεγάλες θερμοκρασίες. Η 2^η κορυφή αυτή, αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης. Η μικρή κορυφή αυτή, προφανώς θα οφείλεται στο ανόργανο πυριτικό υλικό που μένει μετά τη θερμική αποικοδόμηση της οργανικής κύριας αλυσίδας και είναι φυσικά θερμικά σταθερότερο. Στα αντίστοιχα διαγράμματα του PHIC εμφανίζεται μία μόνο κορυφή, αλλά με εμφανή την ύπαρξη ώμων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Γενικά φαίνεται ότι ο μηχανισμός αποικοδόμησης δεν είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος και στα δύο πολυμερή και ακόμα περισσότερο στο PTESPI.
- Το PTESPI είναι θερμικά πιο σταθερό του PHIC, αφού η κύρια κορυφή αποικοδόμησης βρίσκεται υψηλότερα κατά 10-20°C από αυτές του PHIC. Σε σύγκριση και με τα άλλα πολυισοκυανικά πολυμερή που μελετήσαμε φαίνεται ότι η σειρά θερμικής σταθερότητας είναι: PCIETIC < PHIC < PTESPI < PPEIC (οι δομές βρίσκονται στο Παράρτημα II). Προφανώς η ύπαρξη αλογόνου στο PCIETIC διευκολύνει τη θερμική αποικοδόμηση, λόγω σχηματισμού ελευθέρων ριζών χλωρίου με τη θέρμανση. Η ύπαρξη της πλευρικής πυριτικής ομάδας στο PTESPI αυξάνει τη θερμική σταθερότητα σε σχέση με το PHIC και φυσικά το PCIETIC. Τέλος η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου στη δομική μονάδα του PPEIC αυξάνει ακόμα περισσότερο τη θερμική σταθερότητα της αλυσίδας του πολυ(ισοκυανικού εστέρα).
- Με αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνεται και στα δύο ομοπολυμερή η θερμοκρασία της κορυφής της θερμικής αποικοδόμησης. Το γεγονός αυτό είναι γενικό στα πολυμερή, δείχνει ότι η θερμική αποικοδόμηση είναι και κινητικό φαινόμενο και ότι όσο πιο γρήγορα θερμαίνουμε το δείγμα τόσο πιο αργά αυτό αποκρίνεται στην επιφερόμενη μεταβολή.



Σχήμα 41: Διαγράμματα TGA και DTG PTESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης



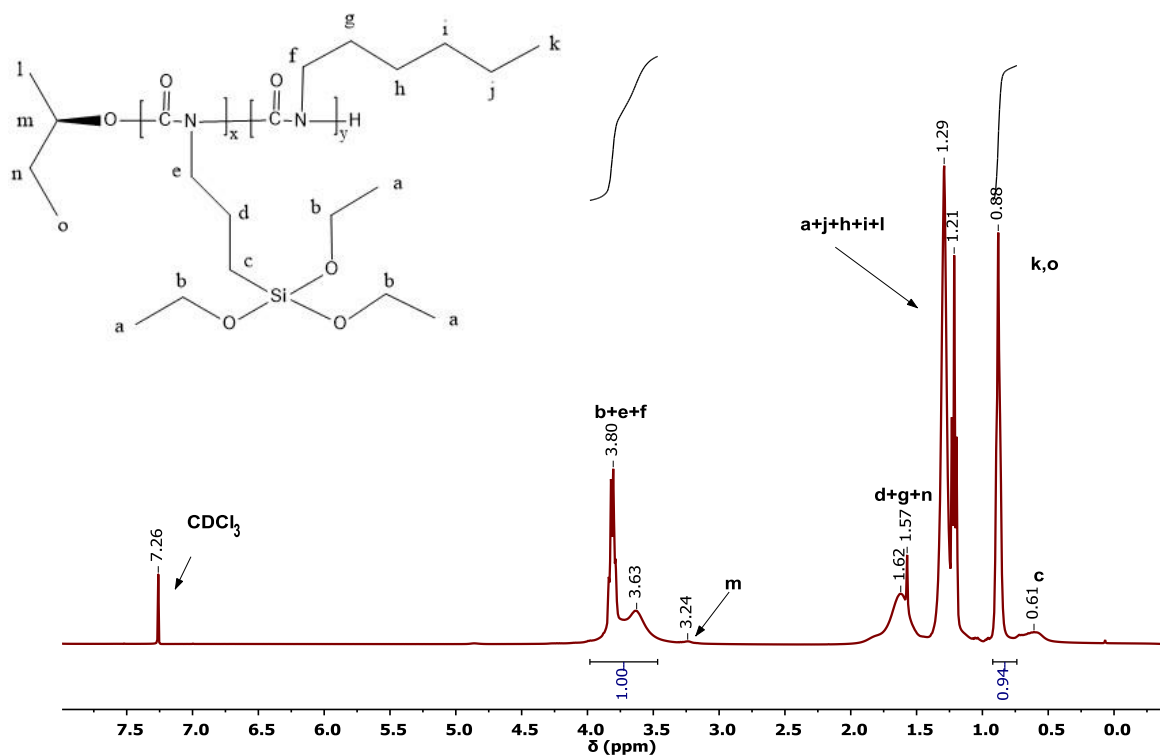
Σχήμα 42: Διαγράμματα TGA και DTG PHIC για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης

Τα αποτελέσματα για τις ενέργειες ενεργοποίησης σχολιάζονται στο επόμενο υποκεφάλαιο (3.4.5).

3.4 Χαρακτηρισμός στατιστικών συμπολυμερών

3.4.1 Αποτελέσματα από τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό

Παρατίθεται το φάσμα για το στατιστικό συμπολυμερές με θεωρητική αναλογία κατά mol 80HIC/20TESPI. Στα 3,5-4,0 ppm διακρίνεται μια διπλή κορυφή, η οποία οφείλεται στα πρωτόνια (b), (e), (f). Στα 0,98 ppm η απλή κορυφή οφείλεται στα τρία πρωτόνια του μεθυλίου (k) του HIC και στα τρία πρωτόνια της ομάδας (o). Επίσης, η απλή κορυφή στα 0,61 ppm οφείλεται στα πρωτόνια της ομάδας (c) του TESPI. Η πολλαπλή κορυφή στα 1,2 ppm ανήκει στα πρωτόνια των ομάδων (a),(j),(h),(i),(l). Η κορυφή στα 1,6 ppm ανήκει στα πρωτόνια των ομάδων (d),(g),(n). Η οξεία κορυφή που σχηματίζεται στα 1,5 ppm, οφείλεται στο διαλύτη τολουόλιο, που πιθανόν δεν έφυγε τελείως. Τέλος, στα 3,24 ppm, η μικρή κορυφή οφείλεται στο πρωτόνιο της ομάδας (m). Από την ολοκλήρωση των κορυφών στα 3,5-4,0 ppm, και στα 0,9 ppm, προκύπτει η αναλογία του κάθε μονομερούς, που υπάρχει στο πολυμερές. Όμοια, προκύπτουν οι αναλογίες για τα υπόλοιπα συμπολυμερή, των οποίων τα φάσματα βρίσκονται στο Παράρτημα I.



Σχήμα 43: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI σε CDCl₃

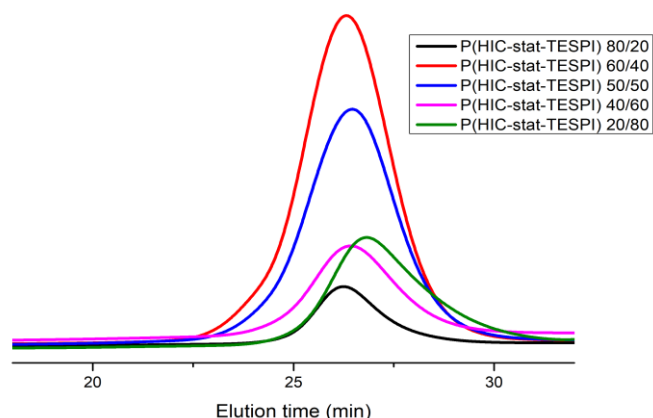
Πίνακας 13: Αναλογίες μονομερών HIC/TESPI (%) στα στατιστικά συμπολυμερή

Θεωρητική Αναλογία κατά mol	Αναλογία κατά mol στη τροφοδοσία	Αναλογία κατά mol από το φάσμα NMR
80/20	81/19	87/13
60/40	61/39	68/32
50/50	49/51	53/47
40/60	41/59	45/54
20/80	19/81	4/96

Οι θεωρητικές αναλογίες κατά mol, συμφωνούν με τις αναλογίες κατά mol από το NMR. Αυτό σημαίνει ότι, έχει συντεθεί επιτυχώς το στατιστικό συμπολυμερές. Εξάιρεση αποτελεί η τελευταία αναλογία NMR, η οποία απέχει κατά πολύ από τη θεωρητική. Αυτό συμβαίνει ίσως γιατί, όσο αυξάνεται η ποσότητα του TESPI, αυξάνεται η στερεοχημική παρεμπόδιση και έτσι, αυξάνεται η δυσκολία εισαγωγής μονάδων HIC, στη πολυμερική αλυσίδα.

3.4.2 Αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Όλα τα χρωματογραφήματα από τα στατιστικά συμπολυμερή για τις διάφορες αναλογίες μονομερών, εμφανίζουν απλές συμμετρικές κορυφές και χωρίς ώμους. Οι κατανομές μοριακών βαρών είναι πολύ λογικές για αυτό το είδος πολυμερισμού. Παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε TESPI, τόσο διευρύνεται η κατανομή.



Σχήμα 44: Χρωματογράφημα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για όλες τις αναλογίες μονομερών HIC/STAT-DESPI στα στατιστικά συμπολυμερή

Πίνακας 14: Μοριακά Βάρη (Da) και αποδόσεις των στατιστικών συμπολυμερών για τις διάφορες αναλογίες

Αναλογία Μονομερών (HIC/STAT-DESPI)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμόν (M_n)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος (M_w)	Κατανομή Μοριακών Βαρών (I)	Στοιχειομετρικό Μοριακό Βάρος [Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' αριθμόν (M_n)]*	Απόδοση*
80/20	18.900	22.100	1,17	9.400	38%
60/40	20.000	25.000	1,25	9.700	39%
50/50	18.700	23.600	1,26	11.600	47%
40/60	17.200	22.000	1,28	10.000	41%
20/80	9.700	11.800	1,36	9.000	44%

*Με βάση και τα δύο μονομερή, μετά από καταβύθιση και καθαρισμό, υπολογισμένο σταθμικά.

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό τους. Ιδιαίτερα, το στοιχειομετρικό μοριακό βάρος, το οποίο είναι και το αναμενόμενο, είναι το μικρότερο και απέχει πολύ από το άλλο. Τα μέσα μοριακά βάρη από τη χρωματογραφία, είναι πιο κοντά μεταξύ τους και μεγαλύτερα. Αυτό είναι λογικό, μιας και από τη χρωματογραφία προκύπτει το φαινόμενο μοριακό βάρος και συγκρίνεται ως προς κάποια πρότυπα πολυστυρενίου. Το γεγονός ότι είναι διαφορετικά τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν (στοιχειομετρικό και από τη χρωματογραφία) μεταξύ τους, πιθανόν να οφείλεται σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις τερματισμού. Τέλος, δεν αφήνουμε τις αντίδρασεις σε ποσοτικές αποδόσεις, ώστε να αποτραπούν αντιδράσεις, που γίνονται στο τέλος και διευρύνουν τη κατανομή μοριακών βαρών, εφόσον τα διάλυμα της αντίδρασης είναι πυκνά.

3.4.3 Αποτελέσματα για τους λόγους δραστικότητας και δομικές παράμετροι

Πίνακας 15: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του τυχαίου συμπολυμερούς P(HIC-stat-*TESPI*), όπου A:HIC και B:*TESPI*

SAMPLE	M(A)	Φ(A)	M(B)	Φ(B)	X	Y	CONVERSION
20 A / 80 B	0,1888	0,1900	0,8112	0,8100	0,2327	0,2346	0,2216
40 A / 60 B	0,3914	0,4563	0,6086	0,5437	0,6431	0,8392	0,4106
50 A / 50 B	0,4946	0,5301	0,5054	0,4699	0,9786	1,1281	0,4706
60 A / 40 B	0,6556	0,6775	0,3444	0,3225	1,9036	2,1008	0,3911
80 A / 20 B	0,8011	0,8671	0,1989	0,1329	4,0277	6,5245	0,3812

Πίνακας 16: Συνέχεια Πίνακα 15

Gm	Hm	Gm/Hm	1/Hm	H	Ξ
-0,7595	0,2309	-3,2888	4,3303	-0,7682	0,2336
-0,1232	0,4928	-0,2500	2,0291	-0,0985	0,3941
0,1111	0,8490	0,1309	1,1779	0,0692	0,5284
0,9975	1,7249	0,5783	0,5797	0,4018	0,6948
3,4103	2,4863	1,3716	0,4022	1,0513	0,7664

Βάσει των παραπάνω δεδομένων υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(HIC-stat-*TESPI*), με τις γραμμικές μεθόδους Finemann-

Ross, αντίστροφη Finemann-Ross, Kelen Tüdös, εκτεταμένη Kelen Tüdös και το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT.

Πίνακας 17: Λόγοι δραστικότητας $P(\text{HIC-stat- TESPI})$, όπου A:HIC και B:TESPI

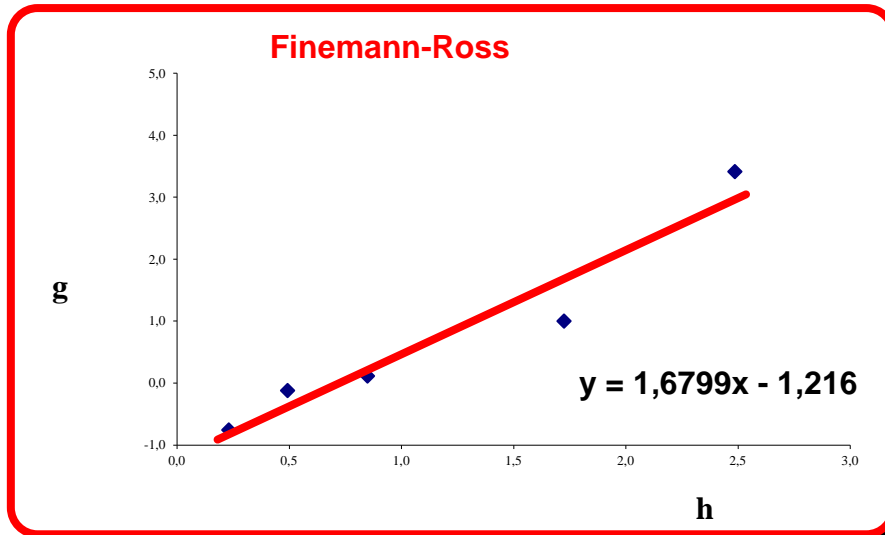
Μέθοδος	r A	r B
F-R	1,68	1,22
IF-R	1,58	1,09
K-T	1,54	1,07
ext K-T	1,69	1,05
COPOINT	1,49	0,95

Και οι 5 μέθοδοι δίνουν παρόμοια αποτελέσματα στους λόγους δραστικότητας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προγράμματος COPOINT, $r_{\text{HIC}} = 1,49$ και $r_{\text{TESPI}} = 0,95$. Από τη γραμμικότητα των παρακάτω διαγραμμάτων και τις τιμές r_{HIC} και r_{TESPI} , συμπεραίνουμε ότι, το σύστημα ακολουθεί το μοντέλο της ακραίας ομάδας (terminal model), δηλαδή η ακραία ομάδα επηρεάζει τη προσθήκη της επόμενης.

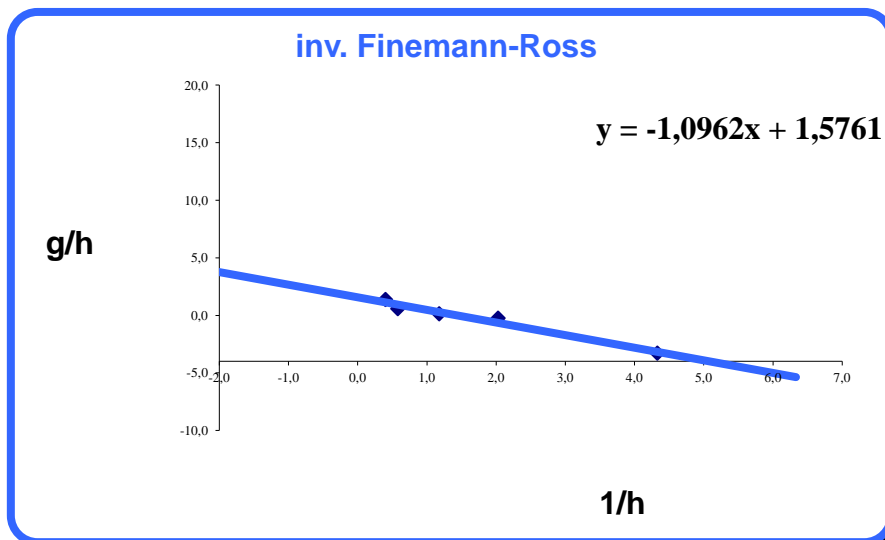
Οι δυάδες αλληλουχιών και το μέσο μήκος τους δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 18: Δυάδες Αλληλουχιών και το μέσο μήκος τους, όπου A:HIC και B:TESPI

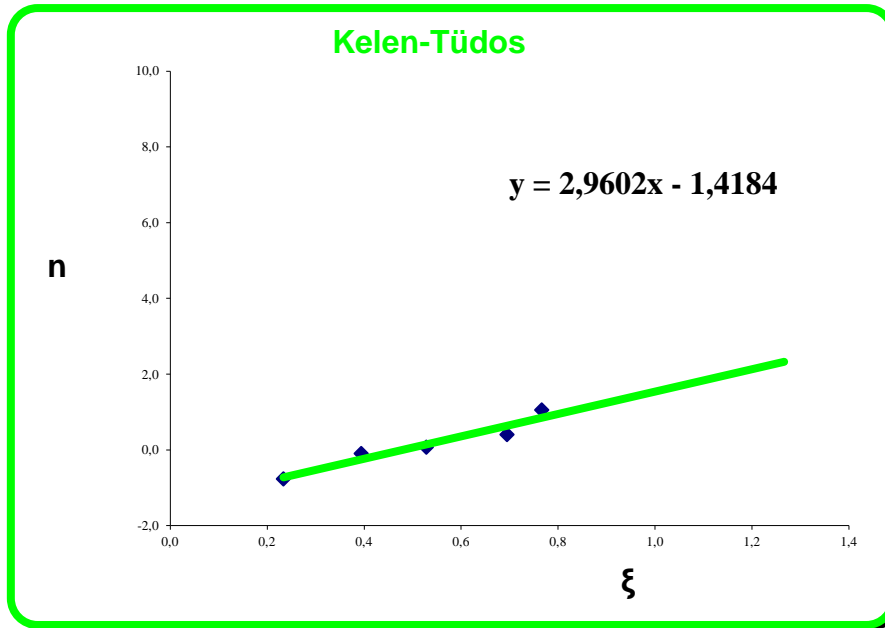
SAMPLE	M(A)	$\Phi(A)$	M(B)	$\Phi(B)$	$M(A) - M(B)$	$M(B) - M(A)$	$M(A) - M(B)$	$\mu(A)$	$\mu(B)$
20 A / 80 B	0,1888	0,1900	0,8112	0,8100	0,04496	0,66496	0,29009	1,34762	5,08779
40 A / 60 B	0,3914	0,4563	0,6086	0,5437	0,22981	0,31721	0,45299	1,96056	2,47936
50 A / 50 B	0,4946	0,5301	0,5054	0,4699	0,30276	0,24256	0,45467	2,46168	1,97217
60 A / 40 B	0,6556	0,6775	0,3444	0,3225	0,47609	0,12109	0,40283	3,84322	1,49979
80 A / 20 B	0,8011	0,8671	0,1989	0,1329	0,75697	0,02277	0,22026	7,01570	1,23622



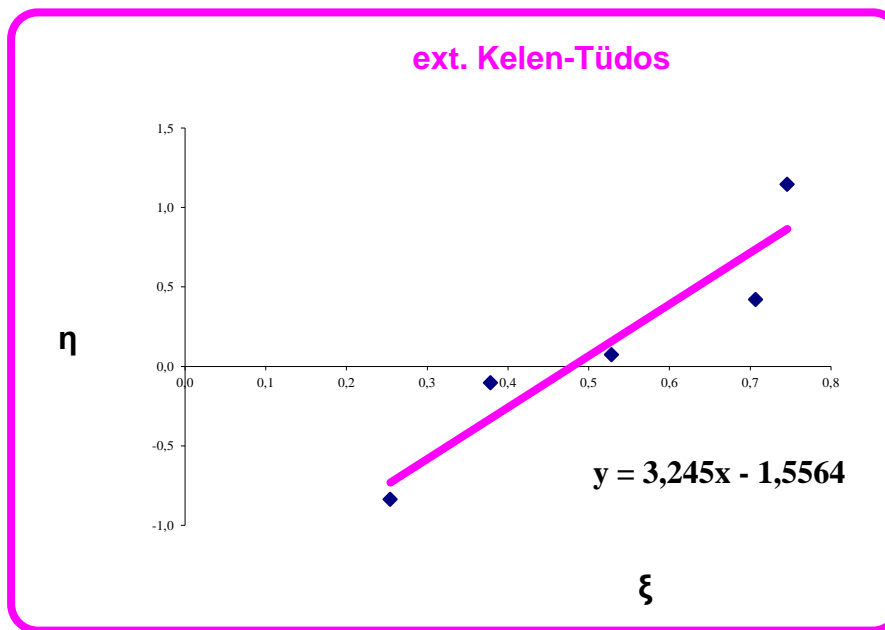
Σχήμα 45: Διάγραμμα μεθόδου Finemmann-Ross



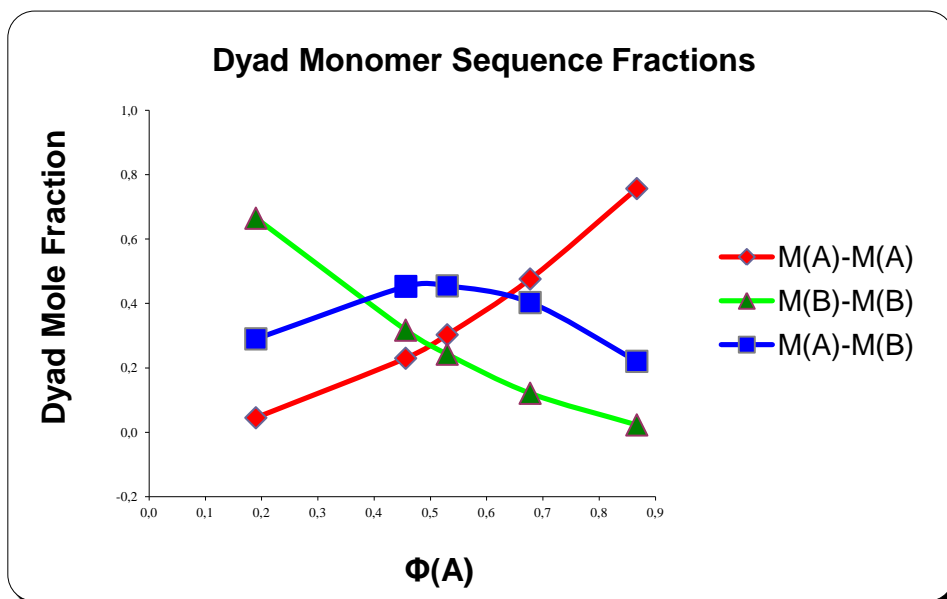
Σχήμα 46: Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemmann-Ross



Σχήμα 47: Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös



Σχήμα 48: Διάγραμμα εκτεταμένης μεθόδου Kelen-Tüdös



Σχήμα 49: Διάγραμμα αλληλουχιών δυάδων για στατιστικά συμπολυμερή, όπου: A:HIC και B:TESPI

Τελικά, προκύπτουν οι λόγοι δραστικότητας από το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT: $r(A)= 1,49$ και $r(B)= 0,95$.

Και τα δύο ανήκουν στην ίδια οικογένεια μονομερών. Φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης και ηλεκτρονιακά φαινόμενα, καθορίζουν τη δραστικότητα. Αν πάρουμε το συμπολυμερές με αναλογία 50/50, φαίνεται από το μέσο μήκος των αλληλουχιών $\mu(A)$ και $\mu(B)$, ότι έχουμε περίπου 2 μονάδες HIC και δύο μονάδες TESPI, να επαναλαμβάνονται. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε μία δομή πολυσυσταδικού συμπολυμερούς (multiblock). Έτσι, τα δύο μονομερή έχουν παρόμοιους λόγους δραστικότητας, με το HIC, να έχει λίγο πιο μεγάλο. Αυτό σημαίνει ότι, το HIC δείχνει μια μικρή προτίμηση, να αντιδράσει με τον εαυτό του, παρά με το άλλο μονομερές, εδώ το TESPI.

3.4.4 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των στατιστικών συμπολυμερών με τη μέθοδο Kissinger

Πίνακας 19: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min

3°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	140,15	224,32	224,26	375,26	505,22	437,28
PHIC	133,75	235,94	218,70			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	127,76	274,93	241,94	395,91	515,31	458,44
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	107,25	254,76	230,41	368,32	494,61	426,44
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	117,86	250,52	215,27	376,28	459,06	412,45

Πίνακας 20: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min

5°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	140,15	294,56	250,48	395,85	539,72	456,04
PHIC	142,85	243,82	226,50			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	130,60	278,11	242,00	358,77	508,94	441,20
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	130,07	266,44	237,77	392,20	465,96	439,71
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	120,88	251,05	215,18	380,52	450,97	425,91

Πίνακας 21: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 7°C/min

7°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	145,45	294,03	246,21	419,26	551,92	461,82
PHIC	140,12	255,95	239,30			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	149,17	309,95	263,65	382,65	528,27	470,66
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	138,56	266,44	241,59	399,10	448,26	489,30
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	141,21	269,09	239,28	394,32	459,06	425,91

Πίνακας 22: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

10°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	153,41	319,50	258,39	410,77	529,63	474,25
PHIC	138,30	259,89	238,11			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	133,78	286,07	251,20	361,42	519,55	462,05
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	138,56	266,44	241,59	399,10	489,30	448,26
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	141,21	269,09	296,28	394,32	459,06	432,75

Πίνακας 23: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 15°C/min

15°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	160,22	376,76	282,68	427,68	545,06	491,79
PHIC	142,55	267,47	248,48			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	153,41	316,32	279,89	398,04	563,59	486,36
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	159,25	285,54	263,22	429,34	514,78	478,00
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	137,73	273,57	243,75	413,05	495,53	464,49

Πίνακας 24: Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min

20°C/min Kissinger

ΔΕΙΓΜΑ	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ			2 ^η ΚΟΡΥΦΗ		
	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)	ΑΡΧΗ (°C)	ΤΕΛΟΣ (°C)	ΚΟΡΥΦΗ (°C)
PTESPI	166,65	427,07	285,31	441,08	577,22	506,93
PHIC	145,88	278,39	259,02			
P(HIC-stat- TESPI) 50-50	158,19	315,79	284,78	428,81	580,04	498,83
P(HIC-stat- TESPI) 60-40	154,47	275,99	243,96	410,24	491,43	457,08
P(HIC-stat- TESPI) 80-20	152,28	277,21	251,58	424,58	511,90	468,23

Πίνακας 25: Δεδομένα για το PTESPI

	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ		2 ^η ΚΟΡΥΦΗ	
Slope (κλίση)	-4,5411		-10,264	
Heat Rate (β)	1000/T _p (Κ)	ln(β/T _p ²)	1000/T _p (Κ)	Heat Rate (β)
3	2,516292997	-10,8713	1,638189473	-11,7297
5	2,36055048	-10,4883	1,589345031	-11,2794
7	2,384586036	-10,1315	1,574877553	-10,9612
10	2,317282291	-9,83214	1,544640099	-10,6433
15	2,19380032	-9,53619	1,503895088	-10,2913
20	2,181215373	-9,26001	1,470415245	-10,0487

Πίνακας 26: Δεδομένα για το PHIC

	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ		2 ^η ΚΟΡΥΦΗ	
Slope (κλίση)	-7,0875		-	
Heat Rate (β)	1000/T _p (Κ)	ln(β/T _p ²)	1000/T _p (Κ)	Heat Rate (β)
3	2,556106539	-10,8399	-	-
5	2,502189416	-10,3717	-	-
7	2,424536307	-10,0983	-	-
10	2,431551816	-9,73587	-	-
15	2,371747741	-9,38021	-	-
20	2,313904251	-9,14191	-	-

Πίνακας 27: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI

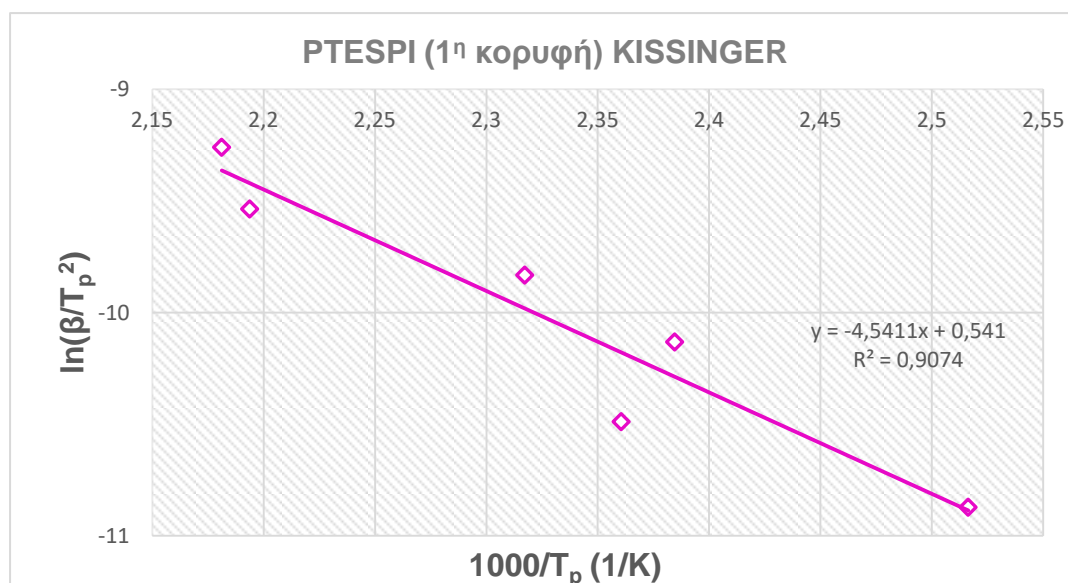
	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ		2 ^η ΚΟΡΥΦΗ	
Slope (κλίση)	-1,7987		-10,736	
Heat Rate (β)	1000/T _p (Κ)	ln(β/T _p ²)	1000/T _p (Κ)	Heat Rate (β)
3	2,574532722	-10,8256	1,707650273	-11,6467
5	2,569835274	-10,3184	1,669281875	-11,1813
7	2,424653881	-10,0982	1,650437366	-10,8675
10	2,127976507	-10,0026	1,630044989	-10,5357
15	2,398656752	-9,35764	1,568283044	-10,2075
20	2,354436936	-9,10718	1,559138108	-9,93151

Πίνακας 28: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI

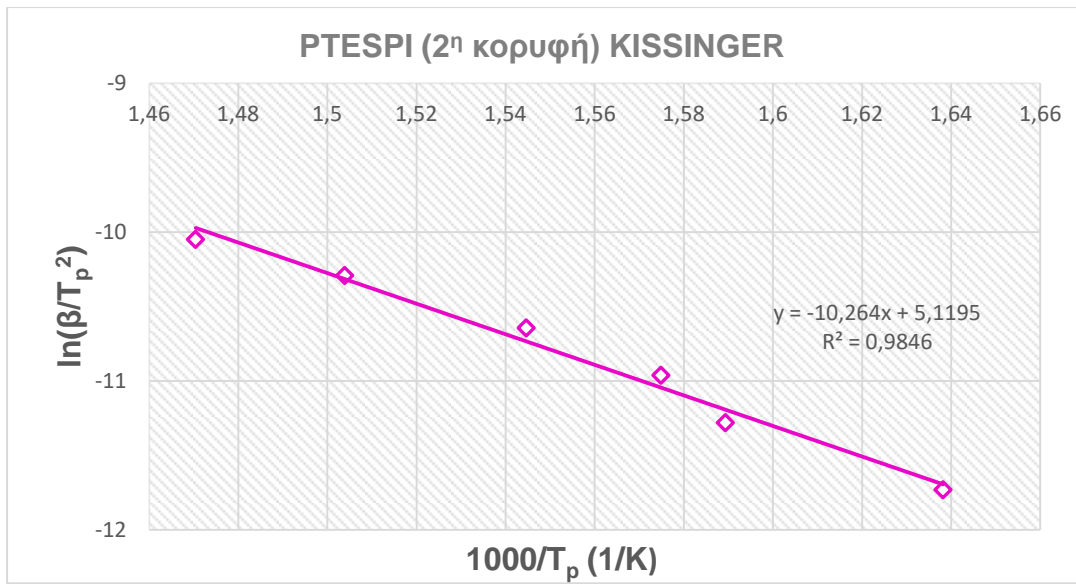
	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ		2 ^η ΚΟΡΥΦΗ	
Slope (κλίση)	-7,4595		-12,576	
Heat Rate (β)	1000/T _p (Κ)	ln(β/T _p ²)	1000/T _p (Κ)	Heat Rate (β)
3	2,477946278	-10,902	1,667806334	-11,6939
5	2,433563711	-10,4274	1,631694025	-11,2268
7	2,411149154	-10,1094	1,609243495	-10,9181
10	2,355879096	-9,7991	1,60289804	-10,5693
15	2,291633247	-9,44893	1,535744452	-10,2494
20	2,397449114	-9,07097	1,586722308	-9,89644

Πίνακας 29: Δεδομένα για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI

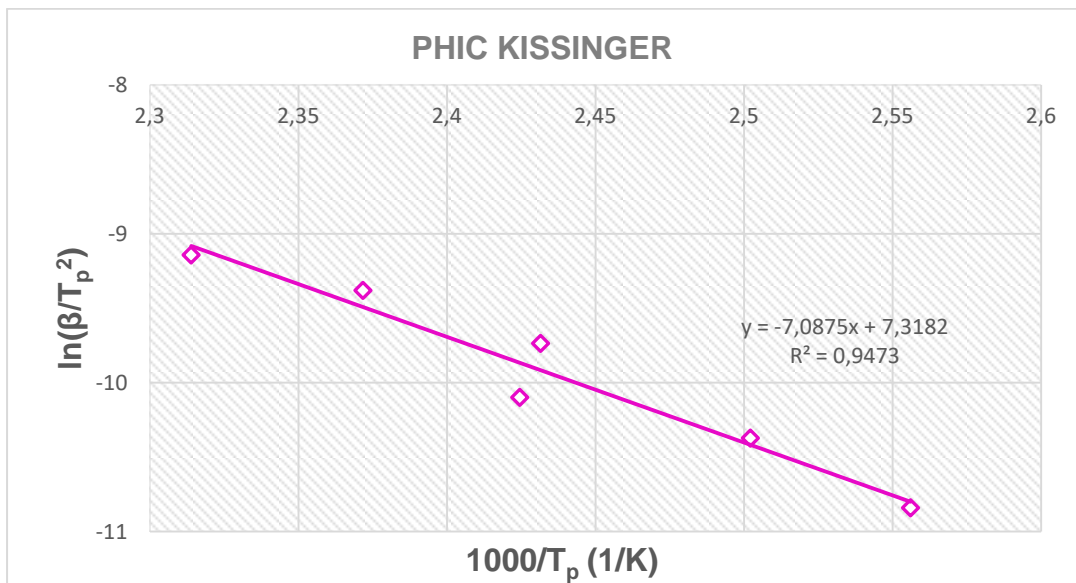
	1 ^η ΚΟΡΥΦΗ		2 ^η ΚΟΡΥΦΗ	
Slope (κλίση)	-6,0056		-10,877	
Heat Rate (β)	1000/T _p (Κ)	ln(β/T _p ²)	1000/T _p (Κ)	Heat Rate (β)
3	2,409116095	-10,9584	1,583305625	-11,7979
5	2,408767915	-10,4478	1,627736632	-11,2317
7	2,356545305	-10,1552	1,574257737	-10,962
10	2,289377289	-9,85637	1,553253289	-10,6322
15	2,207310613	-9,52391	1,516277236	-10,2749
20	2,183739873	-9,2577	1,488139528	-10,0247



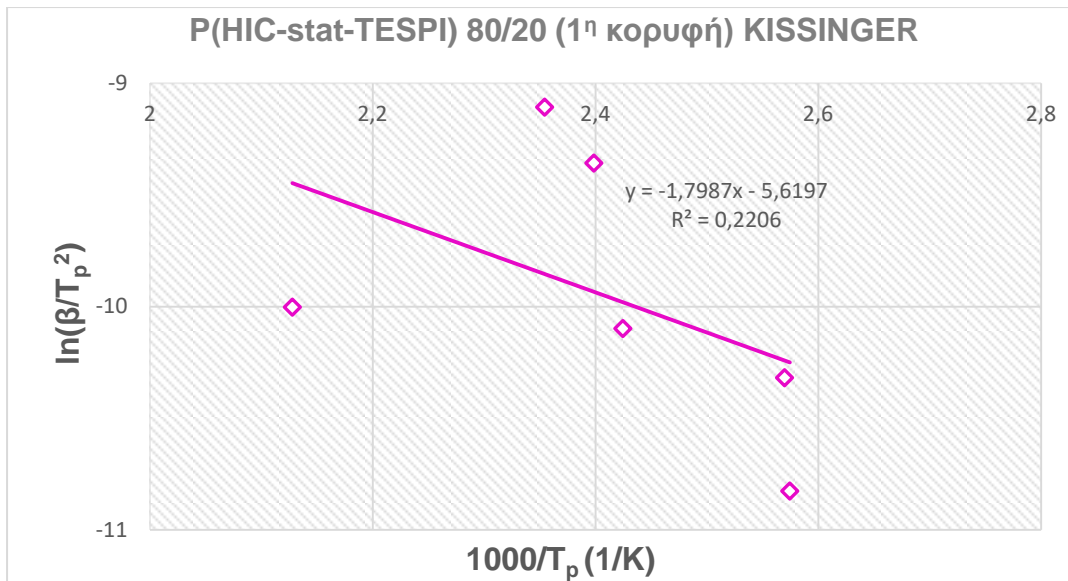
Σχήμα 50: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το PTESPI (1^η κορυφή)



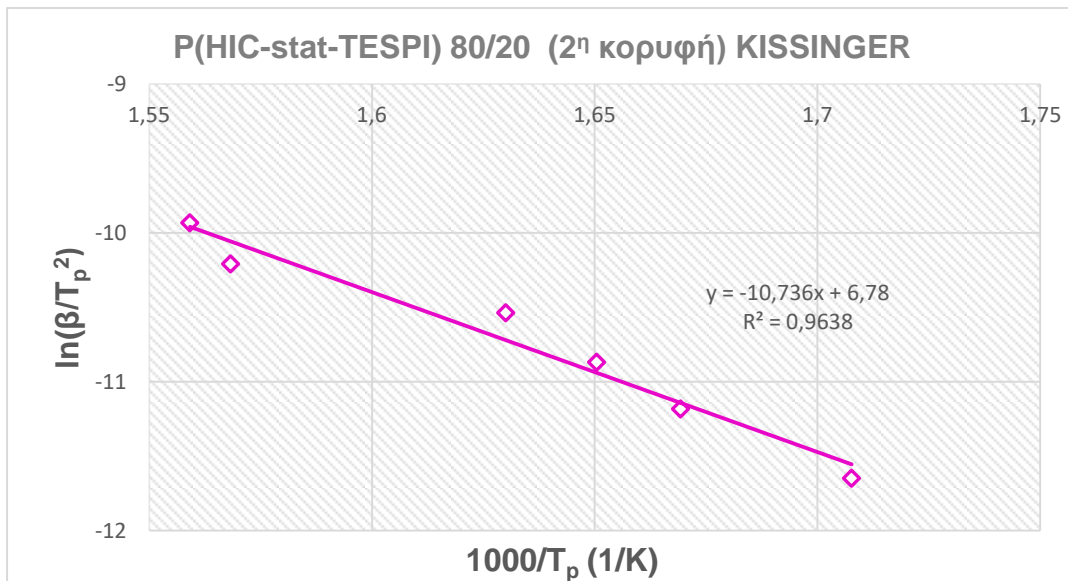
Σχήμα 51: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το PTESPI (2^η κορυφή)



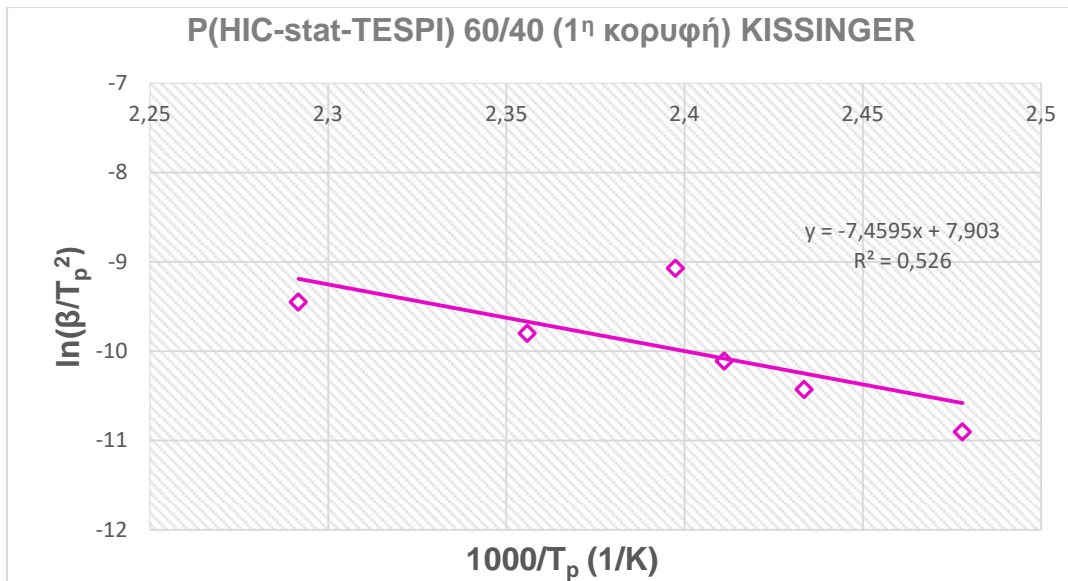
Σχήμα 52: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το PHIC



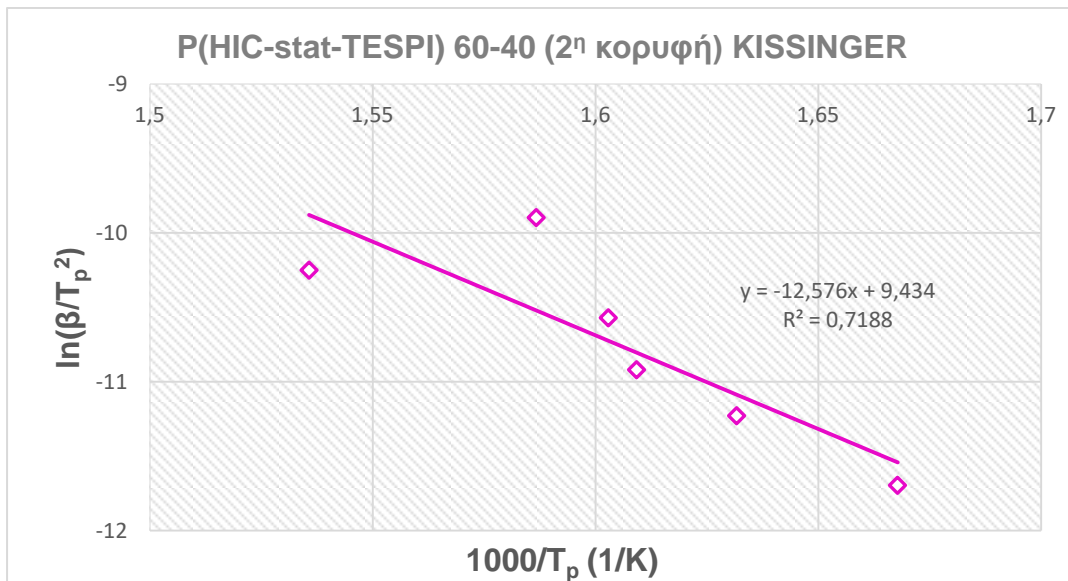
Σχήμα 53: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (1^η κορυφή)



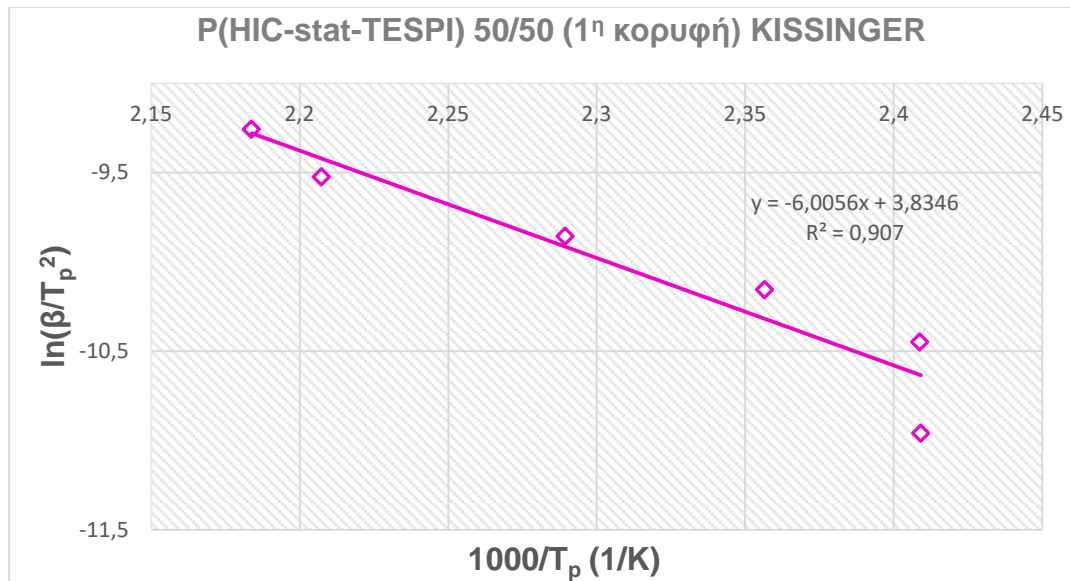
Σχήμα 54: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (2^η κορυφή)



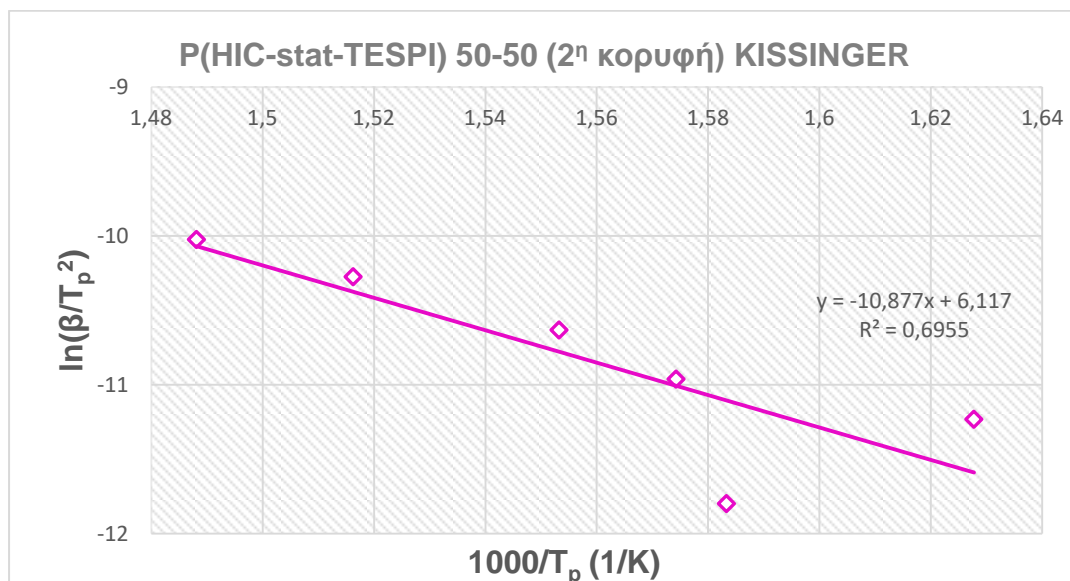
Σχήμα 55: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (1^η κορυφή)



Σχήμα 56: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσει του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (2^η κορυφή)



Σχήμα 57: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσεως του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI (1^η κορυφή)



Σχήμα 58: Εξάρτηση του $\ln(\beta/T_p^2)$ συναρτήσεως του $1000/T_p$ για το P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI (2^η κορυφή)

Με τα δεδομένα αυτά και το γεγονός ότι η κλίση των ευθειών ισούται με $-E/R$ ($R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$) υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης E_a για κάθε ένα από τα πολυμερή:

Πίνακας 30: Ενέργειες ενεργοποίησης (E_{α}) για κάθε ένα πολυμερές υπολογισμένες με τη μέθοδο της Kissinger

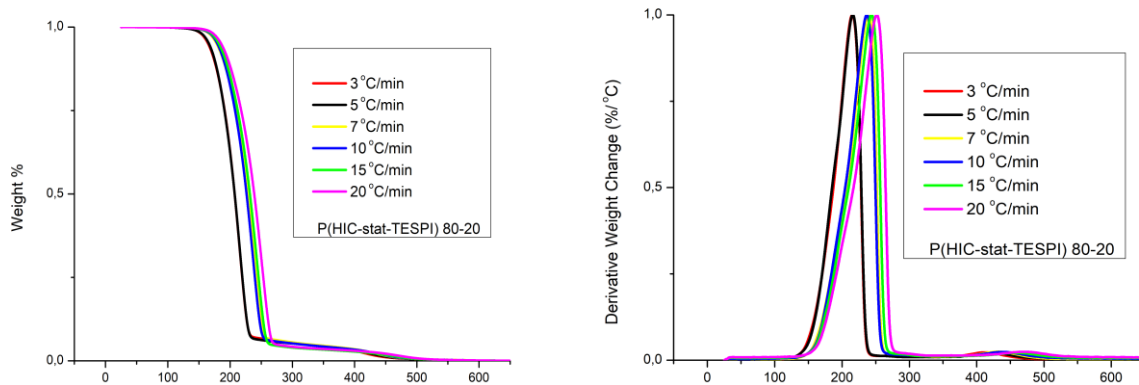
	1^η ΚΟΡΥΦΗ	2^η ΚΟΡΥΦΗ
ΔΕΙΓΜΑ	E_{α} (J/mol)	E_{α} (J/mol)
PTESPI	37,75	85,33
PHIC	58,93	-
P(HIC-stat-TESPI) 80HIC-20TESPI	14,95	89,26
P(HIC-stat-TESPI) 60HIC-40TESPI	62,02	104,56
P(HIC-stat-TESPI) 50HIC-50TESPI	49,93	90,43

Οι ενέργειες ενεργοποίησης (E_{α}), όπως προκύπτουν από τη μέθοδο Kissinger, είναι γενικά κοντά, με αυτές που προκύπτουν από τις μεθόδους OFW και KAS.

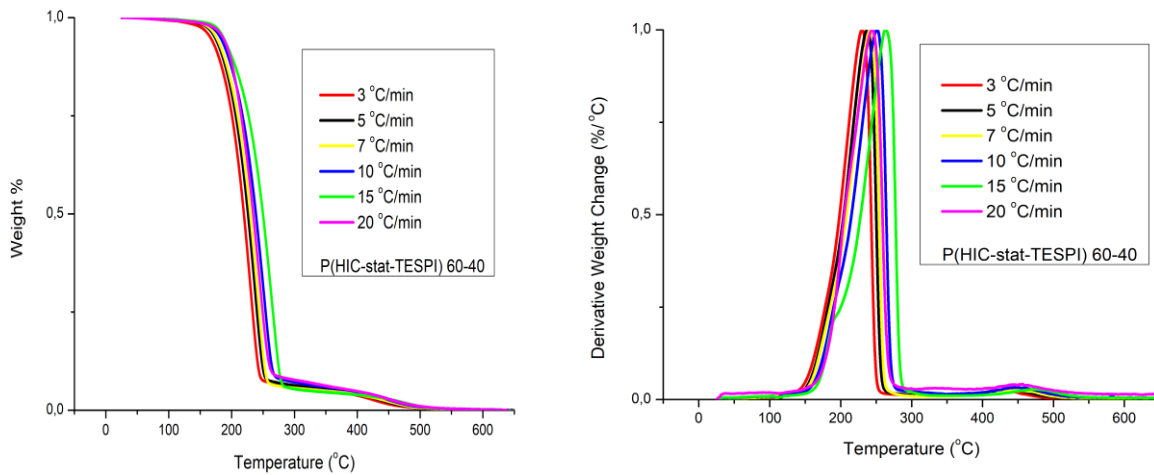
3.4.5 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των στατιστικών συμπολυμερών με τις μεθόδους OFW και KAS

- Στα συμπολυμερή η συμπεριφορά είναι ανάλογη αυτής του PTESPI, δηλαδή εμφανίζεται μία κύρια κορυφή αποικοδόμησης και μία πολύ μικρή δεύτερη σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο ώμος που ήταν ορατός σε χαμηλότερες θερμοκρασίες στην κύρια κορυφή στο ομοπολυμερές του PHIC δεν είναι ιδιαίτερα ορατός στα συμπολυμερή ακόμα και όταν το HIC είναι σε μεγάλη αναλογία.
- Όσο αυξάνει το ποσοστό του HIC στα συμπολυμερή μειώνονται οι θερμοκρασίες στο μέγιστο της θερμικής αποικοδόμησης. Αυτή η συμπεριφορά είναι λογική, εφόσον το PTESPI είναι θερμικά σταθερότερο.
- Η θερμοκρασία που αναφέρεται στο μέγιστο της θερμικής αποικοδόμησης στην πρώτη και κύρια κορυφή στα διαγράμματα DTG είναι εγγύτερα στην αντίστοιχη θερμοκρασία αποικοδόμησης του PTESPI και όχι του PHIC, ακόμα και όταν το ποσοστό του HIC είναι μεγάλο. Αυτό σημαίνει ότι και μικρό ποσοστό του TESPI κατά μήκος της αλυσίδας του συμπολυμερούς συμβάλλει αποφασιστικά στην αύξηση της θερμικής του σταθερότητας σε σχέση με το καθαρό PHIC.
- Ο μηχανισμός αποικοδόμησης στα συμπολυμερή δείχνει σχετικά απλός, όπως και στα συμπολυμερή P(HIC-stat-ClEtIC), ενώ στα συμπολυμερή P(HIC-stat-PEIC) δείχνει πολύπλοκότερος, πιθανότατα λόγω της παρουσίας εκεί του αρωματικού δακτυλίου, που αυξάνει τη θερμική σταθερότητα.
- Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνονται οι θερμοκρασίες στα μέγιστα των θερμικών αποικοδομήσεων. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα αντίστοιχα ομοπολυμερή.
- Το εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης στα συμπολυμερή είναι αντίστοιχο αυτού που βρέθηκε στο ομοπολυμερές PTESPI και το οποίο είναι σαφώς μεγαλύτερο αυτού που μετρήθηκε στο ομοπολυμερές του PHIC. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει ότι το

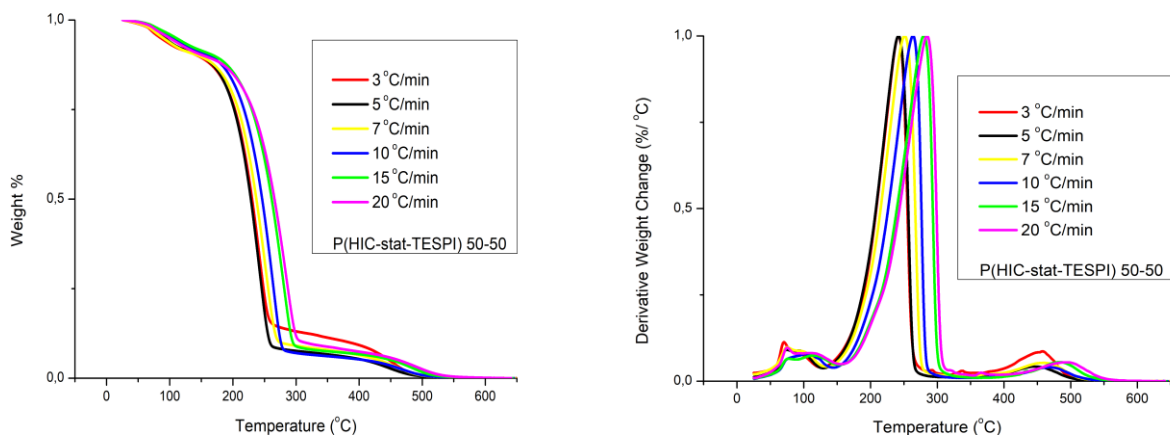
PTESPI επηρεάζει περισσότερο τη θερμική αποικοδόμηση των συμπολυμερών ακόμα και όταν το ποσοστό του είναι μικρό.



Σχήμα 59: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-PTESPI) 80HIC/20PTESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης



Σχήμα 60: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-PTESPI) 60HIC/40PTESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης



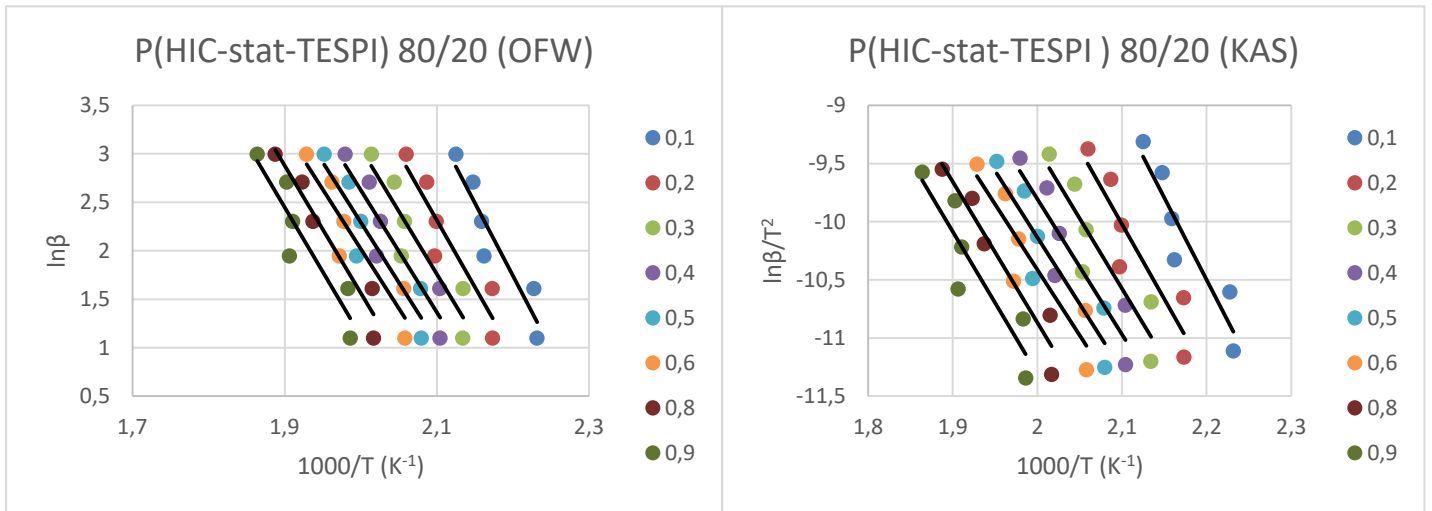
Σχήμα 61: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-stat-PTESPI) 50HIC/50PTESPI για τους διάφορους ρυθμούς θέρμανσης

Επιπλέον, όσον αφορά τις ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) ακολουθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

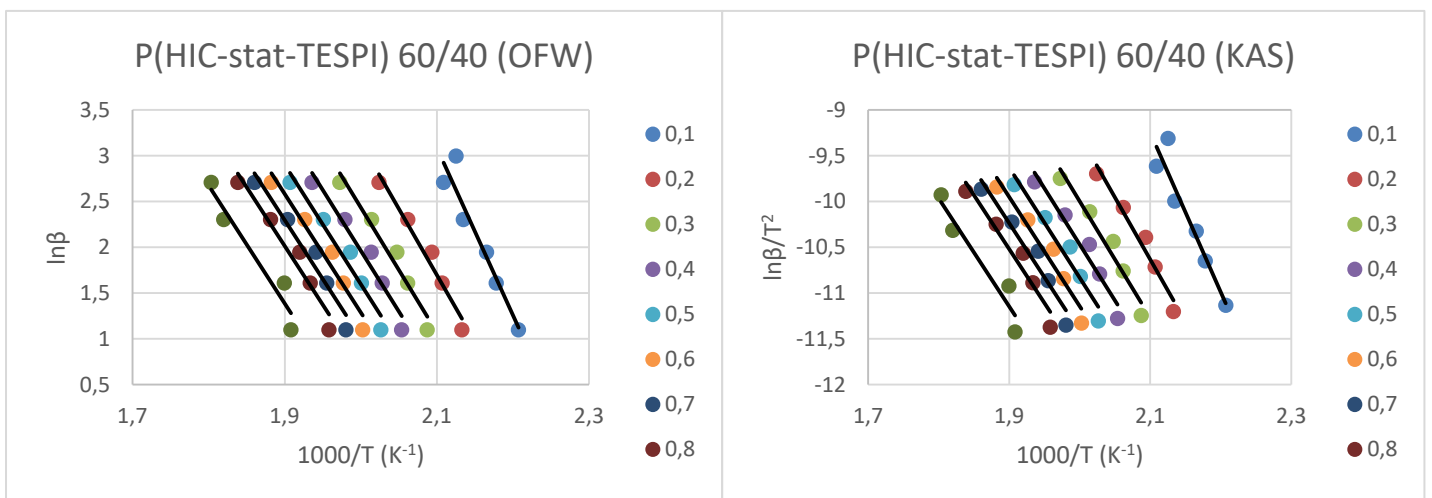
- Οι μέθοδοι OFW και KAS δίνουν παρόμοια αποτελέσματα, γιατί ο μηχανισμός αποικοδόμησης είναι σχετικά απλός.
- Οι τιμές E_a είναι γενικά μικρές και στα ομοπολυμερή και στα συμπολυμερή γεγονός που σημαίνει ότι δεν απαιτείται μεγάλο ενεργειακό φράγμα για τη θερμική αποικοδόμηση και ότι η συγκεκριμένη οικογένεια πολυμερών δεν ανήκει στα θερμικά σταθερά πολυμερή.
- Οι τιμές E_a του PTESPI είναι μικρότερες αυτών του PHIC, αλλά σχετικά μικρότερες και αυτών των PPEIC και PCIETIC. Οι διαφορές δεν είναι τεράστιες, αφού όλα τα ομοπολυμερή ανήκουν στην ίδια οικογένεια πολυμερών με κοινή δομή στην κύρια αλυσίδα. Οι αλλαγές έχουν να κάνουν με την παρουσία των πλευρικών ομάδων που συνδέονται στην κύρια αλυσίδα. Η ύπαρξη αυτών των διαφορών καταδεικνύει ότι η θερμική αποικοδόμηση μηχανιστικά περιλαμβάνει όχι μόνο τη διάσπαση της κύριας αλυσίδας σε άλλες μικρότερες, αλλά και τη διάσπαση της πλευρικής ομάδας. Τα δύο αυτά γεγονότα συμβαίνουν ταυτόχρονα, γι' αυτό και οι κορυφές θερμικής αποικοδόμησης (διαγράμματα DTG) δεν είναι απόλυτα συμμετρικές και εμφανίζουν ώμους σε πολλές περιπτώσεις.
- Δεν παρατηρείται ιδιαίτερη εξάρτηση των τιμών E_a από την απόδοση της αντίδρασης θερμικής αποικοδόμησης, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι ο μηχανισμός αποικοδόμησης είναι σχετικά απλός και κυρίως παραμένει περίπου ο ίδιος σε όλη τη διάρκεια της θερμικής αποικοδόμησης.
- Στα συμπολυμερή οι τιμές E_a είναι γενικά ανάμεσα στις τιμές των επιμέρους ομοπολυμερών, αλλά σαφώς πολύ πιο κοντά σε αυτές του ομοπολυμερούς PHIC. Το γεγονός αυτό σαφέστατα επηρεάζεται από τη μεγαλύτερη αναλογία σε δομικές μονάδες του HIC στα δείγματα που εξετάστηκαν, αλλά θα πρέπει να οφείλεται και στην τριτοταγή

δομή που αποκτά η αλυσίδα του συμπολυμερούς παρουσία και των δύο δομικών μονάδων.

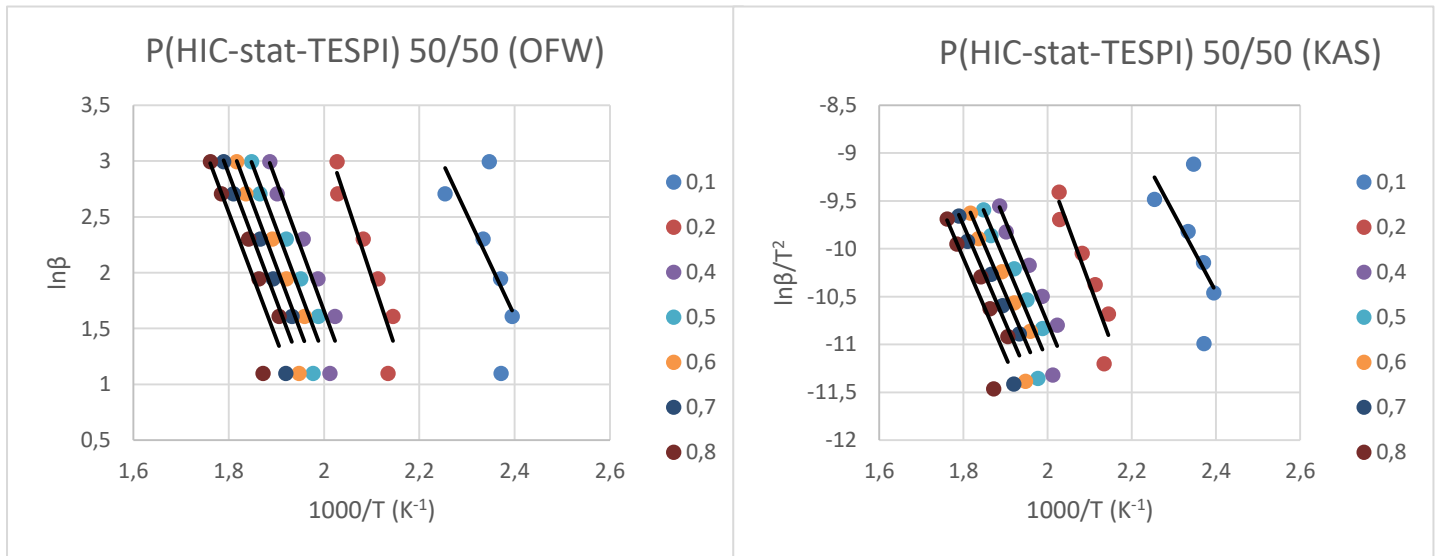
- Οι μέθοδοι OFW και KAS δίνουν παρόμοια αποτελέσματα καταδεικνύοντας ότι οι μεγαλύτερες τιμές E_a παρατηρούνται στο συμπολυμερές 60/40. Πιθανότατα στο συγκεκριμένο δείγμα έχουμε τη μέγιστη δυνατή σταθεροποίηση της τριτοταγούς δομής (μάλλον έλικα) που απαιτεί να περάσουμε μεγάλο ενεργειακό φράγμα για τη θερμική αποικοδόμηση. Παρόμοια συμπεριφορά, με την έννοια ότι κάποιιο από τα συμπολυμερή με ενδιάμεση σύσταση παρουσίαζε τη μέγιστη ή την ελάχιστη τιμή E_a , έχει παρατηρηθεί και στα στατιστικά συμπολυμερή P(HIC-stat-CIEtIC) και P(HIC-stat-PEIC).



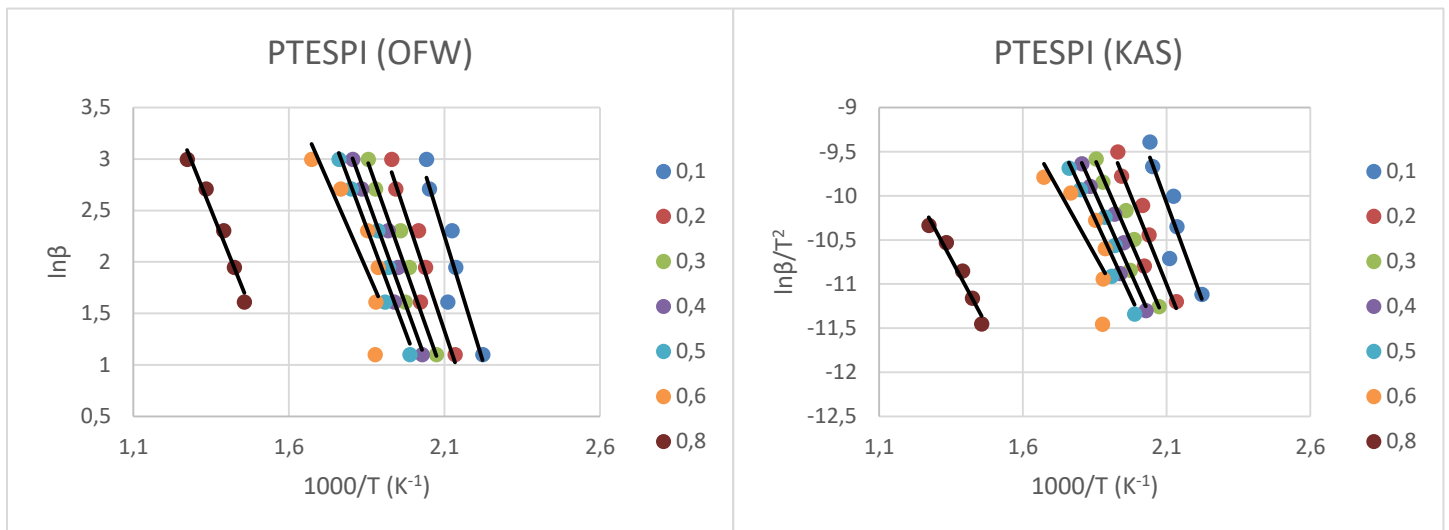
Σχήμα 62: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI



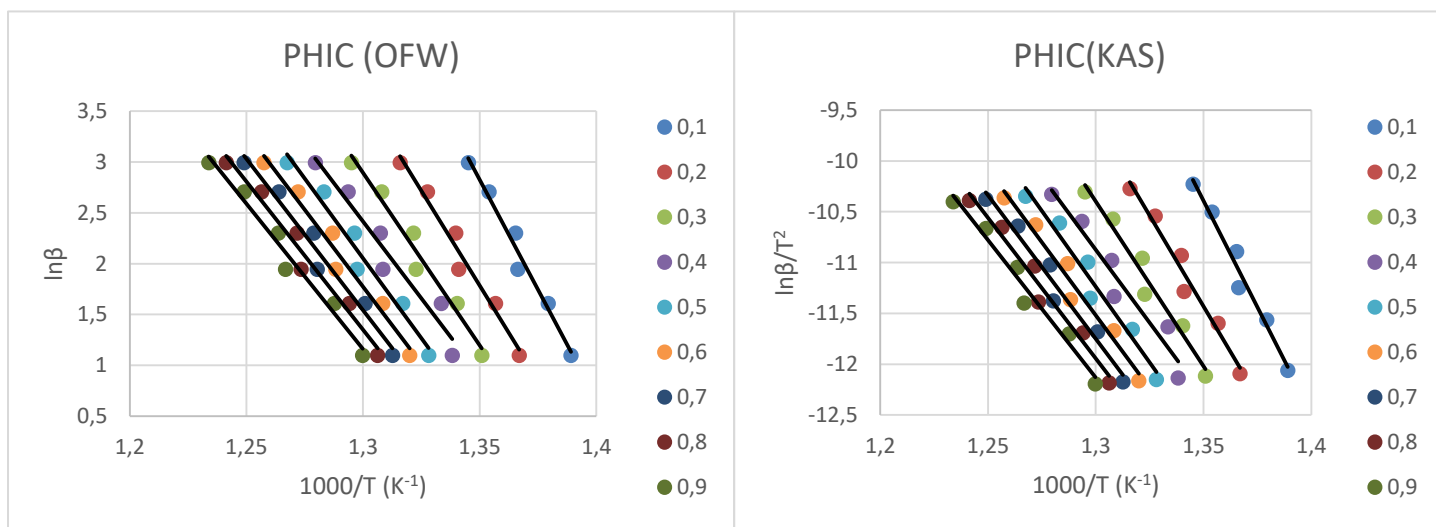
Σχήμα 63: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI



Σχήμα 64: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για P(HIC-stat-tespi) 50HIC/50TESPI



Σχήμα 65: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για PTESPI



Σχήμα 66: Διαγράμματα (OFW) και (KAS) για PHIC

Πίνακας 31: Ενέργειες Ενεργοποίησης (E_a) σύμφωνα με τη (KAS)

Απόδοση	E_a (J/mol) PHIC	E_a (J/mol) PTESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI
0,1	133,78	73,58	68,11	144,34	117,54
0,2	116,64	67,09	98,78	123,32	106,75
0,3	107,00	62,55	54,31	109,91	100,04
0,4	95,58	60,48	88,30	104,05	96,75
0,5	100,54	58,65	86,52	101,26	94,86
0,6	97,39	48,19	85,52	99,82	93,74
0,7	96,06	1,86	85,28	99,30	85,23
0,8	94,71	57,05	85,35	99,02	94,16
0,9	93,42	27,77	-16,19	78,53	101,64

Πίνακας 32: Ενέργειες Ενεργοποίησης (E_a) σύμφωνα με την (OFW)

Απόδοση	E_a (J/mol) PHIC	E_a (J/mol) PTESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat- TESPI) 50HIC/50TESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat- TESPI) 60HIC/40TESPI	E_a (J/mol) P(HIC-stat- TESPI) 80HIC/20TESPI
0,1	134,46	81,39	75,25	152,06	125,16
0,2	118,38	75,29	106,76	131,56	114,58
0,3	109,39	71,04	62,69	118,10	108,03
0,4	98,64	69,19	96,81	112,38	104,87
0,5	103,47	67,55	95,19	109,72	103,08
0,6	100,57	57,52	94,22	108,38	102,05
0,7	99,38	12,17	94,43	107,96	93,59
0,8	98,15	69,27	-5,25	107,78	102,64
0,9	96,99	42,13	75,25	87,49	110,24

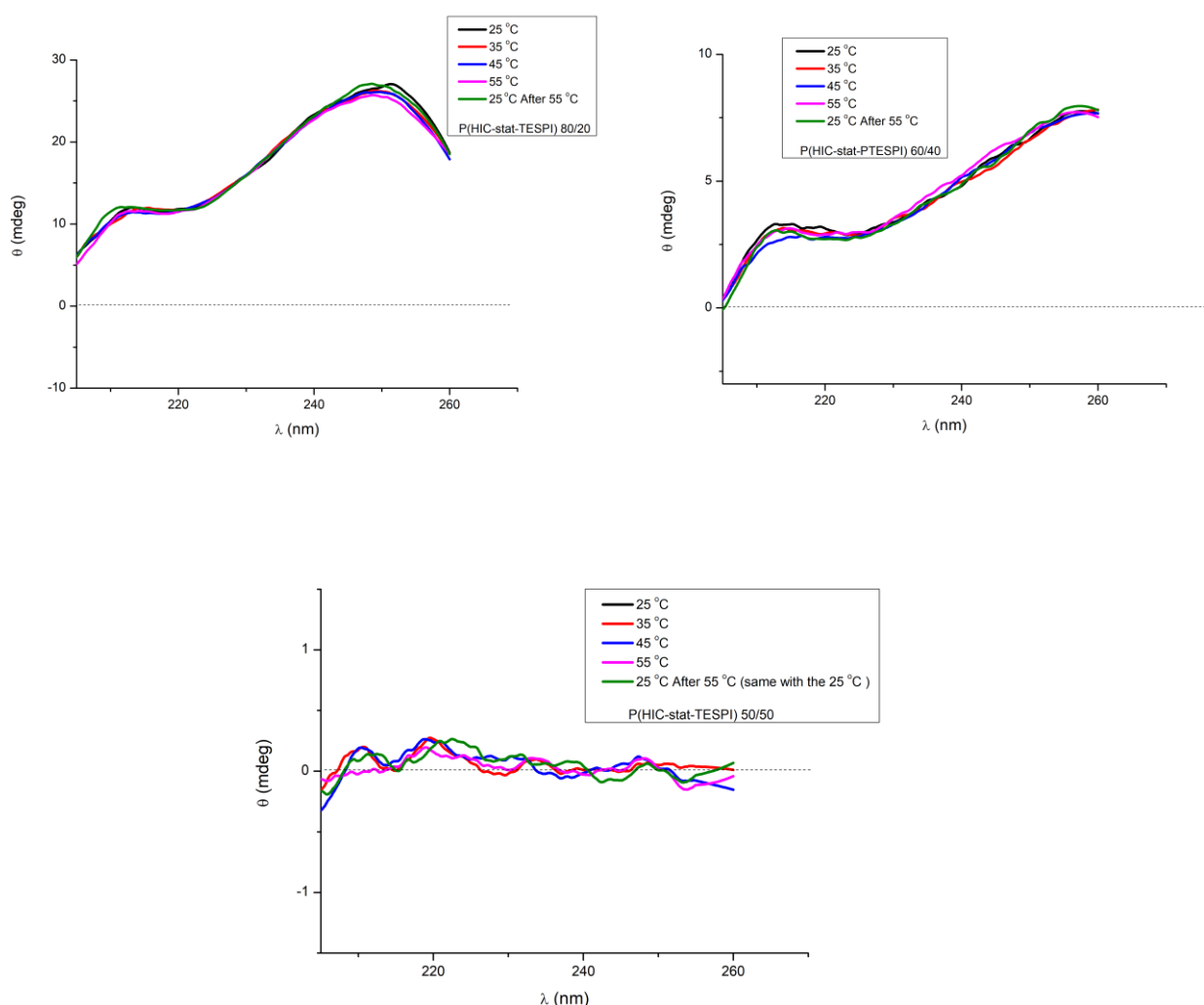
Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα και με τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές E_a , που θα έχει ο μηχανισμός της θερμικής αποικοδόμησης, αν ακολουθούσε το εκάστοτε μαθηματικό μοντέλο, προκύπτει ότι το ομοπολυμερές PTESPI αποικοδομείται με το μηχανισμό $[F_{1/3}]$, αφού οι E_a ταυτίζονται. Ο μηχανισμός αυτός, ανήκει στη κατηγορία των χημικών αντιδράσεων. Το αντίστοιχο διάγραμμα του θεωρητικού μοντέλου, βρίσκεται στο Παράρτημα II (Κεφάλαιο 7.3), με E_a ίση με 50,80 J/mol και προεκθετικό παράγοντα ίσο με $8,00 \text{ min}^{-1}$.

Παρατήρηση: Για τη θερμική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν μόνο τρεις από τις πέντε αναλογίες, καθώς οι υπόλοιπες, αποικοδομήθηκαν πολύ σύντομα, λόγω

της μεγαλύτερης ποσότητας TESPI (σε σχέση με το HIC), το οποίο αποικοδομείται πιο γρήγορα από το HIC.

3.4.6 Αποτελέσματα από το κυκλικό διχρωισμό

Στα στατιστικά συμπολυμερή, τα φάσματα από το κυκλικό διχρωισμό δε μαρτυρούν την ύπαρξη έλικας. Αυτό συμβαίνει, εξαιτίας της τυχαίας διεύθυνσης των μονομερικών μονάδων κατά μήκος της αλυσίδας και της στερεοχημικής παρεμπόδισης, που ίσως προκαλεί η ογκώδης πλευρική αλυσίδα του TESPI. Έτσι, σαν αποτέλεσμα τα πολυμερή έχουν μία πιο τυχαία διαμόρφωση στο χώρο. Τέλος, δε παρατηρείται κάποια αλλαγή στη διαμόρφωση, από την αλλαγή της θερμοκρασίας. [23]



Σχήμα 67: Φάσματα CD για τα στατιστικά συμπολυμερή. P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI (πάνω αριστερά), P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI (πάνω δεξιά) και P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50 TESPI (κάτω)

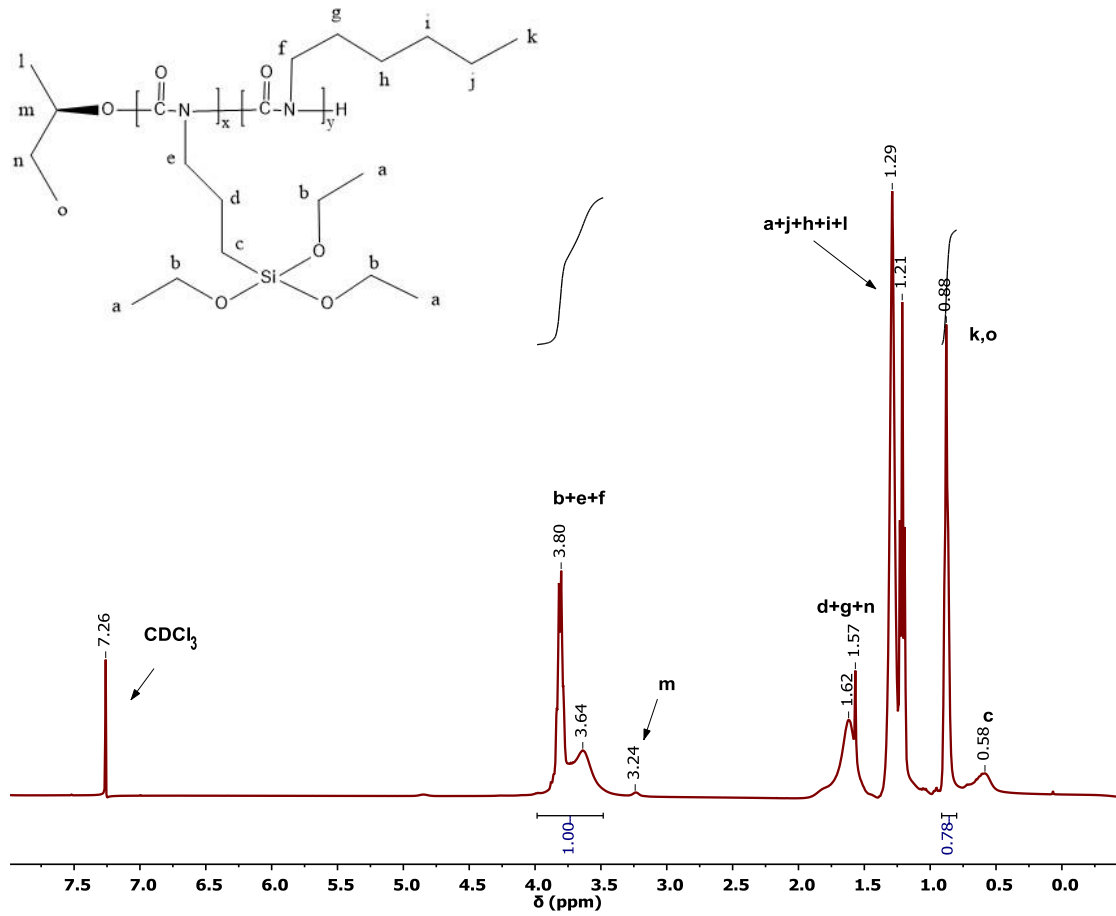
3.5 Χαρακτηρισμός δισυσταδικών συμπολυμερών

3.5.1 Αποτελέσματα από τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό

Παρατίθεται το φάσμα για το κατά συστάδες συμπολυμερές 80HIC/20TESPI. Στα 3,5-4,0 ppm διακρίνεται μια διπλή κορυφή, η οποία οφείλεται στα πρωτόνια (b), (e), (f). Στα 0,99 ppm η απλή κορυφή οφείλεται στα τρία πρωτόνια της μέθυλο ομάδας (c) του HIC. Επίσης, η απλή κορυφή στα 0,58 ppm οφείλεται στα πρωτόνια της ομάδας (c) του TESPI. Η πολλαπλή κορυφή στα 1,21 ppm ανήκει στα πρωτόνια συνολικά, των ομάδων (a),(j),(h),(i),(l). Η κορυφή στα 1,57-1,62 ppm ανήκει στα πρωτόνια των ομάδας (g), (d), (n). Η οξεία κορυφή που σχηματίζεται στα 1,5 ppm, οφείλεται στο διαλύτη τολουόλιο, που πιθανόν δεν έφυγε τελείως. Τέλος, στα 3,24 ppm, η μικρή κορυφή οφείλεται στο πρωτόνιο της ομάδας (m). Από την ολοκλήρωση των κορυφών στα 3,50-4,00 ppm, και στα 0,98 ppm, προκύπτει η αναλογία του κάθε μονομερούς, που υπάρχει στο συμπολυμερές. Όμοια, προκύπτουν οι αναλογίες για τα υπόλοιπα συμπολυμερή, των οποίων τα φάσματα βρίσκονται στο παράρτημα.

Κατά τη πειραματική διαδικασία, προστίθεται πρώτο πάντα το TESPI, ανεξαρτήτως ποσότητας και αυτό γιατί, είναι πιο ογκώδες και άρα, πιο στερεοχημικά παρεμποδισμένο σε σχέση με το HIC. Η εισαγωγή μονομερικών μονάδων, TESPI, σε ένα «ζωντανό» PHIC, θα ήταν πολύ δύσκολη, καθώς η στερεοχημική παρεμπόδιση θα αυξανόταν περαιτέρω, λόγω και του ίδιου του TESPI, αλλά και του ογκώδους πλέον, ενεργού κέντρου. Επιπλέον, η περίσσεια του μονομερούς της πρώτης συστάδας δεν απομακρύνεται για τους παρακάτω λόγους. Πρώτον, και να μείνει μία ποσότητα TESPI, που δεν αντέδρασε στο διάλυμα, με τη προσθήκη του HIC δε πρόκειται να αντιδράσει, λόγω μεγάλης στερεοχημικής παρεμπόδισης. Δεύτερον, τα αποτελέσματα ταυτίζονται με τους θεωρητικούς υπολογισμούς και σε κάθε σύνθεση, γίνεται προσπάθεια να αντιδρά όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ποσότητα μονομερούς, αφήνοντας το πολυμερισμό συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Συνεπώς, και να υπάρχει μια ποσότητα αυτού, θα είναι αμελητέα. Τέλος, δεν αφήνουμε τις αντιδράσεις σε ποσοτικές αποδόσεις, ώστε να αποτραπούν αντιδράσεις, που

γίνονται στο τέλος και διευρύνουν τη κατανομή μοριακών βαρών, εφόσον τα διάλυμα της αντίδρασης είναι πυκνά.



Σχήμα 68: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI σε CDCl₃

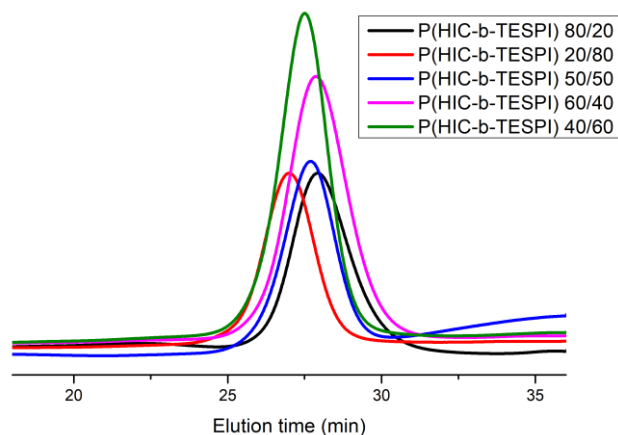
Πίνακας 33: Αναλογίες μονομερών HIC/TESPI (%) στα δισυσταδικά συμπολυμερή

Θεωρητική Αναλογία κατά μοι	Αναλογία κατά μοι κατά τη τροφοδοσία	Αναλογία κατά μοι από το φάσμα NMR
80/20	77/23	84/16
60/40	59/41	65/35
50/50	46/54	28/72
40/60	38/62	26/74
20/80	21/79	14/86

Οι θεωρητικές αναλογίες κατά μοι, συμφωνούν με τις αναλογίες κατά μοι από το NMR. Αυτό σημαίνει ότι, έχει συντεθεί επιτυχώς το δισυσταδικό συμπολυμερές. Εξαίρεση αποτελεί η τρίτη αναλογία NMR, η οποία απέχει κατά πολύ από τη θεωρητική.

3.5.2 Αποτελέσματα από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Σε τα δισυσταδικά συμπολυμερή, για τις διάφορες αναλογίες μονομερών, οι κατανομές είναι συμμετρικές και στενές, χωρίς τερματισμούς στη πρώτη συστάδα (μία απλή κορυφή). Ωστόσο, δεν υπάρχει δείγμα για χρωματογραφία από τη πρώτη συστάδα, καθώς είναι πολύ δύσκολη η δειγματοληψία εξαιτίας των συνθηκών.



Σχήμα 69: Χρωματογραφήματα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για όλες τις αναλογίες μονομερών HIC/TESPI στα δισυσταδικά συμπολυμερή

Πίνακας 34: Μοριακά Βάρη (Da) και αποδόσεις των δισυσταδικών συμπολυμερών για τις διάφορες αναλογίες

Αναλογία Μονομερών (HIC/TESPI)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμόν (M_n)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος (M_w)	Κατανομή Μοριακών Βαρών (I)	Στοιχειομετρικό Μοριακό Βάρος [Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' αριθμόν (M_n)]*	Τελική Απόδοση Δισυσταδικού Συμπολυμερούς*
80/20	9.400	11.100	1,19	4.800	46%
60/40	10.200	12.200	1,19	4.500	35%
50/50	12.000	13.500	1,12	2.000	9%
40/60	12.900	14.700	1,14	1.500	11%
20/80	14.800	17.300	1,16	1.700	14%

*Με βάση και τα δύο μονομερή, μετά από καταβύθιση και καθαρισμό, υπολογισμένο σταθμικά.

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω πίνακα, τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν διαφέρουν μεταξύ τους, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό τους. Ιδιαίτερα, το στοιχειομετρικό μοριακό βάρος, το οποίο είναι και το αναμενόμενο, είναι το μικρότερο και απέχει πολύ από το άλλο. Τα μέσα μοριακά βάρη από τη χρωματογραφία, είναι πιο κοντά μεταξύ τους και μεγαλύτερα. Αυτό είναι λογικό, μιας και από τη χρωματογραφία προκύπτει το φαινόμενο μοριακό βάρος και συγκρίνεται ως προς κάποια πρότυπα πολυστυρενίου. Το γεγονός ότι είναι διαφορετικά τα μοριακά βάρη κατ' αριθμόν μεταξύ τους, πιθανόν να οφείλεται σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις τερματισμού.

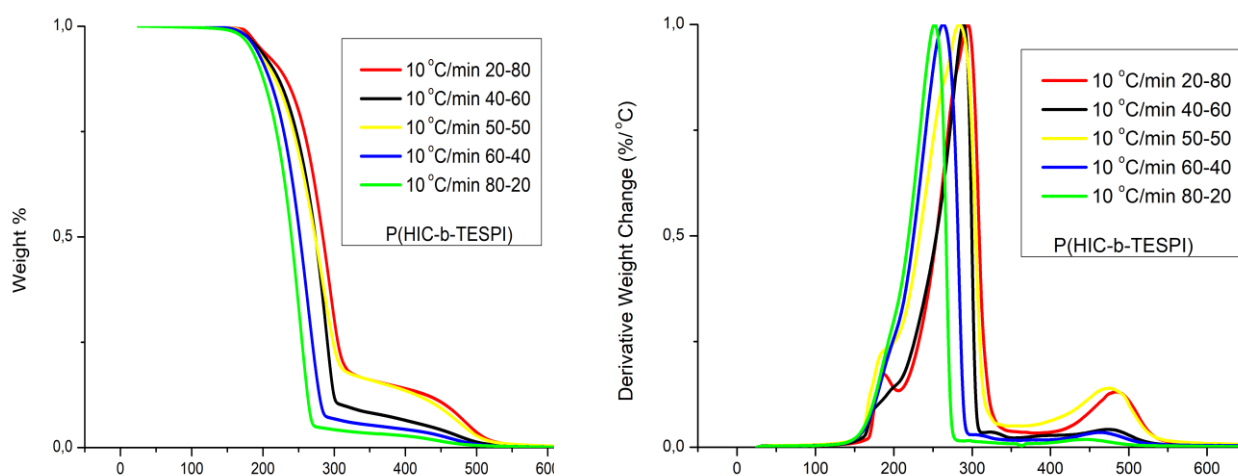
3.5.3 Αποτελέσματα από τη θερμική μελέτη των δισυσταδικών συμπολυμερών

Τα διαγράμματα TGA και DTG των κατά συστάδες συμπολυμερών δείχνουν αρκετά διαφορετική συμπεριφορά από τα αντίστοιχα των στατιστικών συμπολυμερών. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική αρχιτεκτονική και είναι μία επιπλέον απόδειξη ότι έχουμε διαφορετικές δομές στις δύο περιπτώσεις.

Εμφανίζονται τρεις διαφορετικές κορυφές στα διαγράμματα DTG. Οι δύο μικρές κορυφές είναι χαρακτηριστικές των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Η πρώτη κορυφή σε χαμηλές θερμοκρασίες (150-200°C) είναι χαρακτηριστική του PHIC, ενώ η τρίτη κορυφή σε υψηλές θερμοκρασίες (450-500°C) είναι χαρακτηριστική του PTESPI. Η ύπαρξη ξεχωριστών συστάδων στα κατά συστάδες συμπολυμερή σημαίνει ότι οι δύο επιμέρους αλυσίδες μπορούν να αποικοδομηθούν θερμικά χωρίς η μία να επηρεάζεται δραματικά από την παρουσία της άλλης. Κάτι τέτοιο δε μπορεί να γίνει στα στατιστικά συμπολυμερή, λόγω των περιορισμένων αλληλουχιών των δομικών μονάδων του καθενός συστατικού.

Η κύρια κορυφή αποικοδόμησης βρίσκεται σε θερμοκρασίες εγγύτερα της κύριας κορυφής του PTESPI έναντι αυτής του PHIC. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στα στατιστικά συμπολυμερή, γεγονός που σημαίνει ότι και στα κατά συστάδες συμπολυμερή η παρουσία του PTESPI βελτιώνει τη θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, το εύρος των θερμοκρασιών

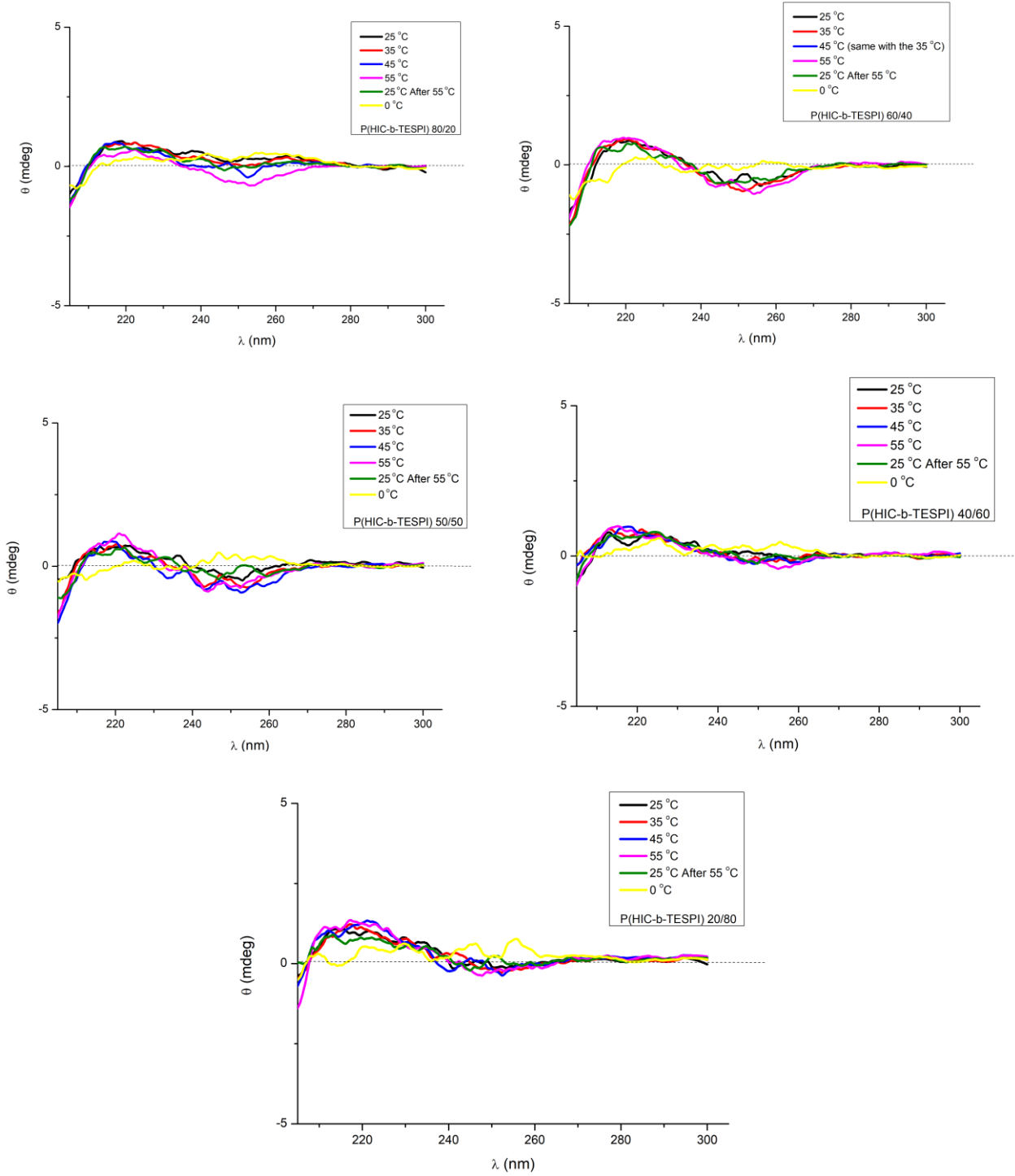
αποικοδόμησης είναι ευρύτερο στα κατά συστάδες συμπολυμερή σε σχέση με τα επιμέρους ομοπολυμερή.



Σχήμα 70: Διαγράμματα TGA και DTG P(HIC-b-TESPI) για τις διάφορες αναλογίες HIC/TESPI, σε ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

3.5.4 Αποτελέσματα από το κυκλικό διχρωισμό

Η χειρομορφία της αλυσίδας των κατά συστάδες συμπολυμερών, επαληθεύεται από τα φάσματα του κυκλικού διχρωισμού. Το πολυμερές εμφανίζει φαινόμενο Cotton στα 255 nm, λόγω των μεταπτώσεων $n-p^*$ του αμιδικού χρωμοφόρου, το οποίο είναι αρνητικό. Αυτό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η έλικα είναι αριστερόστροφη (M). Σε μικρότερα μήκη κύματος (205 nm) ένα εξιτόνιο φαίνεται διπλή κορυφή, λόγω της διάταξης των συνδέσεων του χειραλικού αμιδίου κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Η σταθερότητα της ελικοειδούς δομής σε διάλυμα σε σχέση με τη θερμοκρασία μελετήθηκε επίσης. Η δομή αλλάζει γενικά, προοδευτικά (από άκαμπτη ράβδος σε σπείρωμα) κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναστρέψιμη σε διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης-ψύξης. [23]



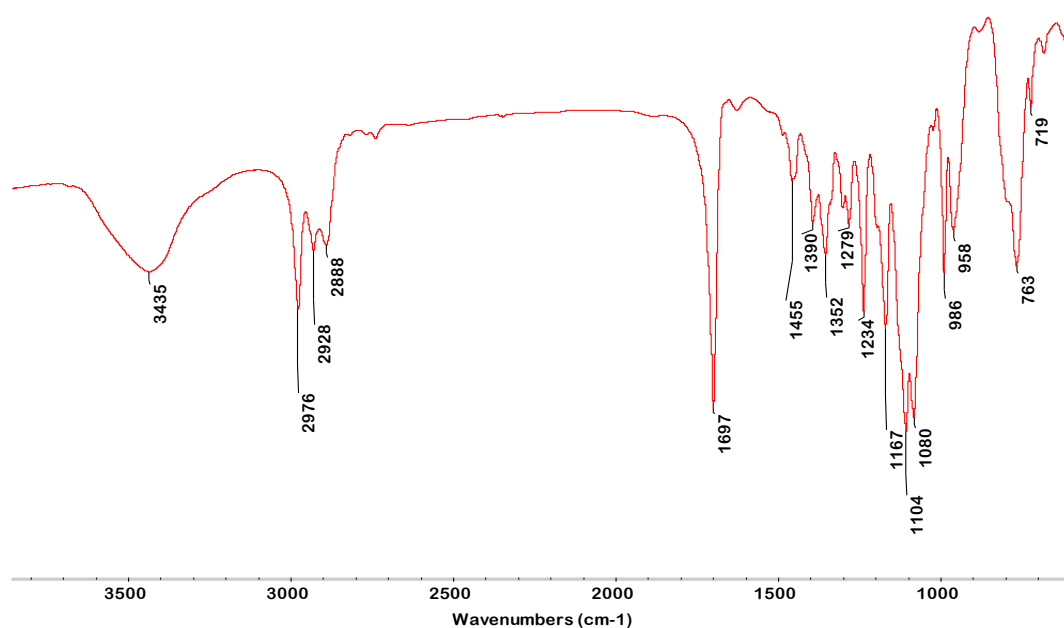
Σχήμα 71: Φάσματα CD για τα δισυσταδικά συμπολυμερή

3.6 Αποτελέσματα από τη προσπάθεια δικτύωσης

Παρατίθενται τα αποτελέσματα από τη προσπάθεια δικτύωσης των πολυμερών.

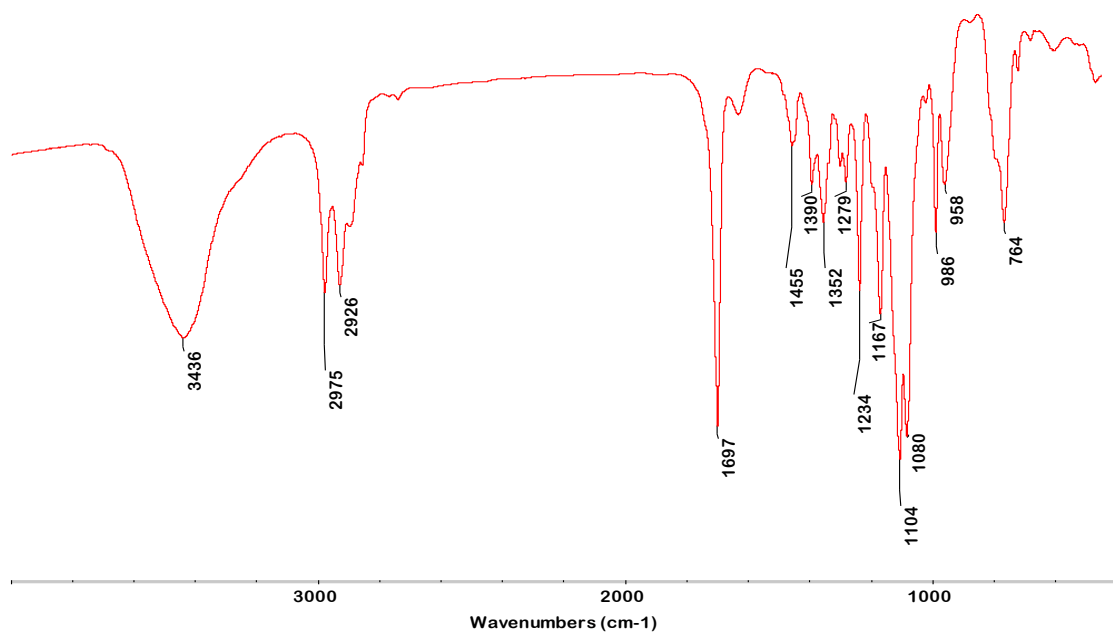
3.6.1 Αποτελέσματα από την προσπάθεια δικτύωσης του ομοπολυμερούς

Για τη προσπάθεια δικτύωσης του ομοπολυμερούς, μελετήθηκαν οι κορυφές, που εμφανίζει, όταν εκτεθεί δείγμα του σε υπέρυθρη ακτινοβολία. Επιπλέον, στα 1104 cm^{-1} , η κορυφή οφείλεται στη κάμψη γωνίας του $\text{Si-OCH}_2\text{-CH}_3$. Στα 1080 cm^{-1} , η κορυφή οφείλεται στη τάση του δεσμού $\text{SiO-CH}_2\text{CH}_3$. Στα 1234 cm^{-1} , η κορυφή οφείλεται στη τάση του δεσμού Si-CH_2 . Στα 1697 cm^{-1} , η κορυφή οφείλεται στη τάση του δεσμού C=O . Στα 2888 cm^{-1} , η κορυφή οφείλεται στη τάση του δεσμού -CH_2 .

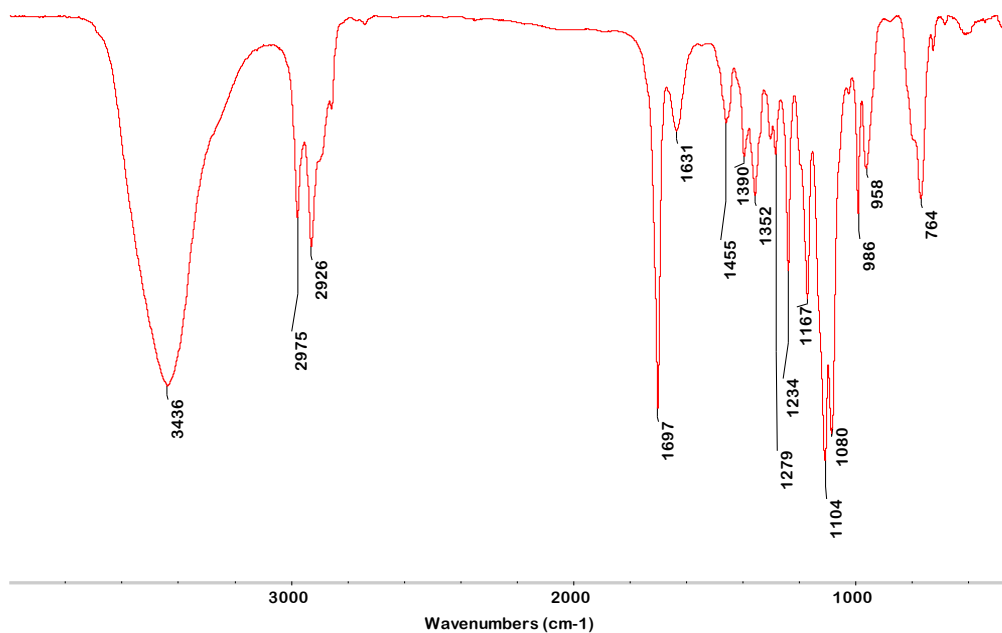


Σχήμα 72: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI

Μετά από τις 48 ώρες θα αναμέναμε δυο κορυφές που θα υποδήλωναν δικτύωση, στα 1050 και 1107 cm^{-1} και θα οφείλοταν στην ύπαρξη του δεσμού Si-O-Si . Όμως κάτι τέτοιο δεν υπάρχει. Το ίδιο συνέβη και μετά το πέρας επιπλέον 48 ωρών. [23] [32]



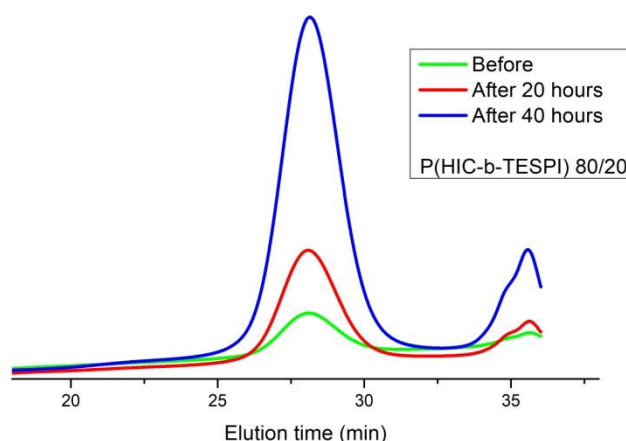
Σχήμα 73: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI μετά από 48 ώρες



Σχήμα 74: Φάσμα IR του ομοπολυμερούς PTESPI μετά από 96 ώρες

3.6.2 Αποτελέσματα από την προσπάθεια δικτύωσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς

Τα χρωματογραφήματα αποτελούνται από δύο κορυφές: η πρώτη ανήκει στο κατά συστάδες συμπολυμερές και η δεύτερη προς το τέλος του χρωματογραφήματος, ανήκει στα κυκλοτριμερή (καθώς το συμπολυμερές είναι ευαίσθητο και ξεκινά να αποικοδομείται αμέσως). Θα αναμέναμε κατά τη δικτύωση, οι κορυφές, να μετακινηθούν προς μεγαλύτερα μοριακά βάρη, ωστόσο κάτι τέτοιο δε συνέβη. Όπως φαίνεται και από τον παρακάτω πίνακα, μετά το πέρας ορισμένων ωρών, το πολυμερές εκλούεται στον ίδιο χρόνο και μεγαλώνει η κορυφή των κυκλοτριμερών. Έτσι, βλέπουμε μία αλλαγή στα μοριακά βάρη του πολυμερούς, τα οποία μειώνονται σταδιακά και η κατανομή αυξάνεται.



Σχήμα 75: Χρωματογράφημα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC/THF για P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI

Πίνακας 35: Μοριακά Βάρη (Da) και κατανομές του P(HIC-b-TESPI) 80HIC/20TESPI, που χρησιμοποιήθηκε για μελέτη δικτύωσης

	Μέσο Μοριακό Βάρος κατ' Αριθμόν (M_n)	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος (M_w)	Κατανομή Μοριακών Βαρών (I)
Before	9.090	10.800	1,18
After 20 hours	9.080	10.730	1,19
After 40 hours	9.000	10.650	1,23

3.7 Συμπεράσματα

Συμπερασματικά, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία, η σύνθεση ομοπολυμερών, στατιστικών και κατά συστάδες συμπολυμερών, με δύο είδη ισοκυανικών εστέρων, με τη χρήση ημιπιτανοκενικού συμπλόκου, με ένα χειρόμορφο υποκατάστατη. Τα πολυμερή αυτά, χαρακτηρίστηκαν και παράλληλα, μελετήθηκε η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης.

Το TESPI λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του προς την υγρασία (καθώς υδρολύονται οι πυριτικοί δεσμοί προς σχηματισμό υδροξειδίου του πυριτίου), είναι διαχειρίσιμο μόνο σε αδρανείς συνθήκες και σε θερμοκρασία δωματίου (σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα ισοκυανικά αποικοδομούνται προς κυκλοτριμερή). Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, το TESPI, λόγω του όγκου του, είναι πιο στερεοχημικά παρεμποδισμένο, οπότε στα κατά συστάδες συμπολυμερή πρέπει να εισάγεται πάντα πρώτο, ανεξαρτήτως ποσότητας.

Στα στατιστικά συμπολυμερή, προκύπτει τελικά δομή πολυσυσταδικού συμπολυμερούς («multiblock») και τα δύο μονομερή, έχουν παρόμοιους λόγους δραστηριότητας, όπως προέκυψε από τις γραμμικές μεθόδους και το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT. Επιπλέον, υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης από τις διάφορες μεθόδους της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης. Οι (OFW) και (KAS), καταλήγουν σε παρόμοιες ενέργειες ενεργοποίησης και λίγο μεγαλύτερες από τη μέθοδο Kissinger.

Τέλος, με το κυκλικό διχρωισμό αποδεικνύεται η ύπαρξη αριστερόστροφης έλικας στα δισυσταδικά συμπολυμερή. Στο PTESPI και στα στατιστικά συμπολυμερή, δε παρατηρήθηκε ύπαρξη έλικας.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 36: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
3-[triethoxysilyl]propyl isocyanate	3-τριαιθοξυσιλυλισοκυανικός προπυλεστέρας
2-chloroethyl isocyanate	Ισοκυανικού 2-χλωροαιθυλεστέρας
2-phenylethyl isocyanate	Ισοκυανικού 2-φαινυλαιθυλεστέρας
n-hexyl isocyanate	n-ισοκυανικός εξυλεστέρας
Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
Infrared	Υπέρυθρη Ακτινοβολία
Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
Circular Dichroism	Κυκλικός Διχρωισμός
Thermogravimetric Analysis	Θερμοσταθμική Ανάλυση

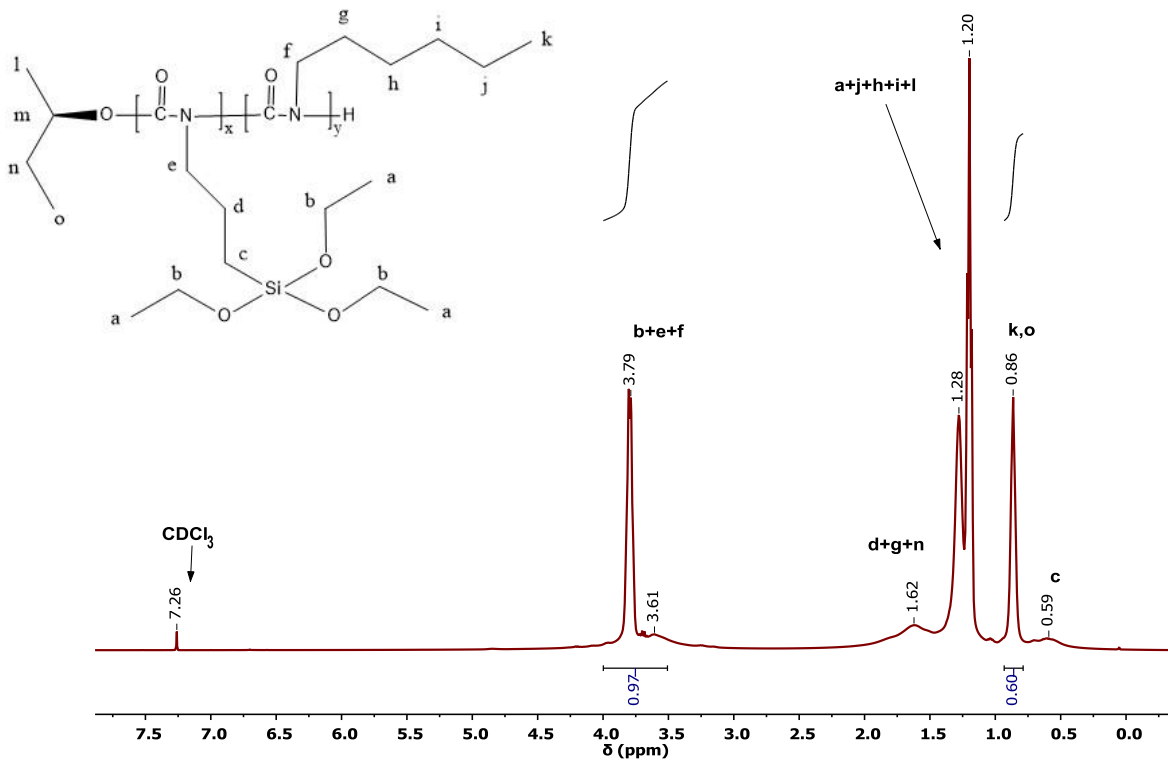
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 37: Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

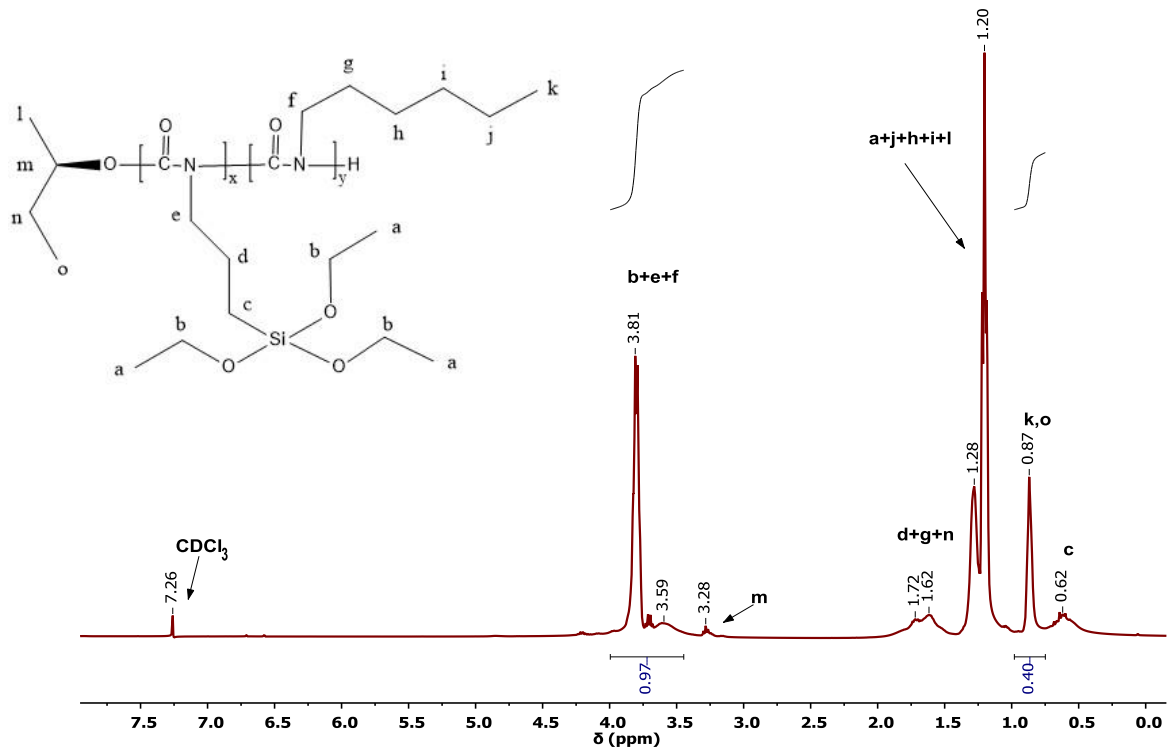
TESPI	3-[triethoxysilyl]propyl isocyanate
ClEtIC	2-chloroethyl isocyanate
PEIC	2-phenylethyl isocyanate
HIC	n-hexyl isocyanate
IR	Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
CD	Circular Dichroism
TGA	Thermogravimetal Analysis
SEC	Size Exclusion Chromatography
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

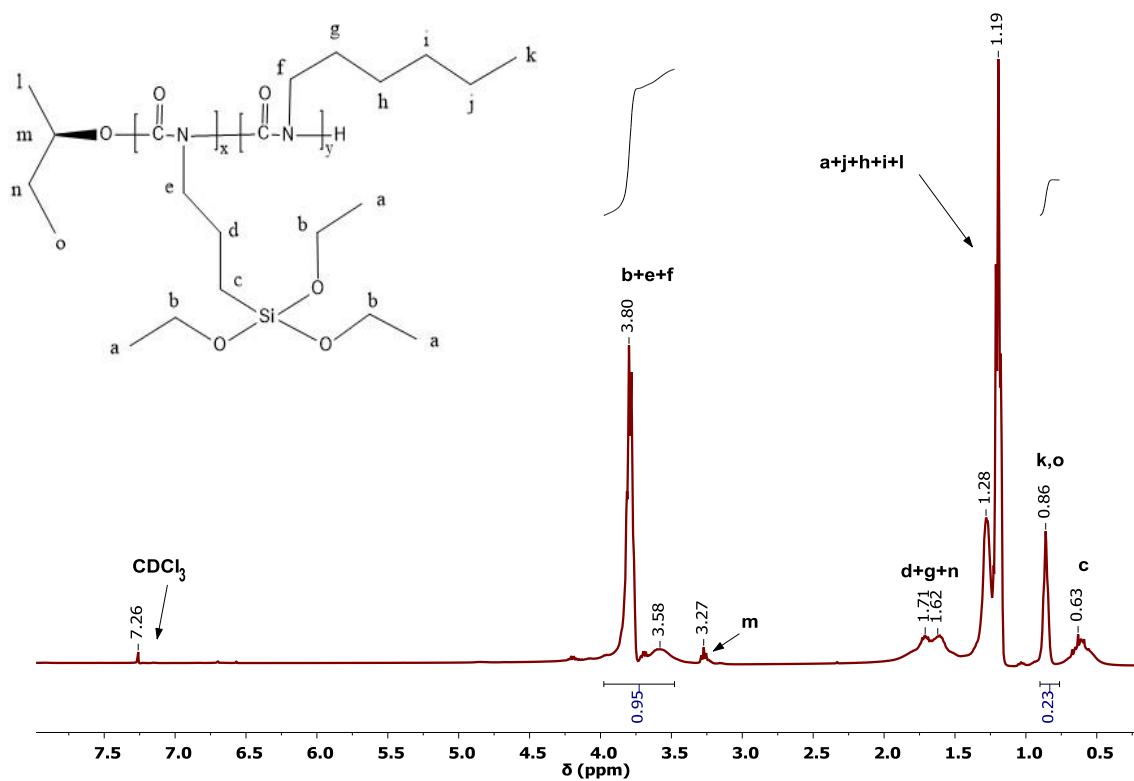
6.1 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή



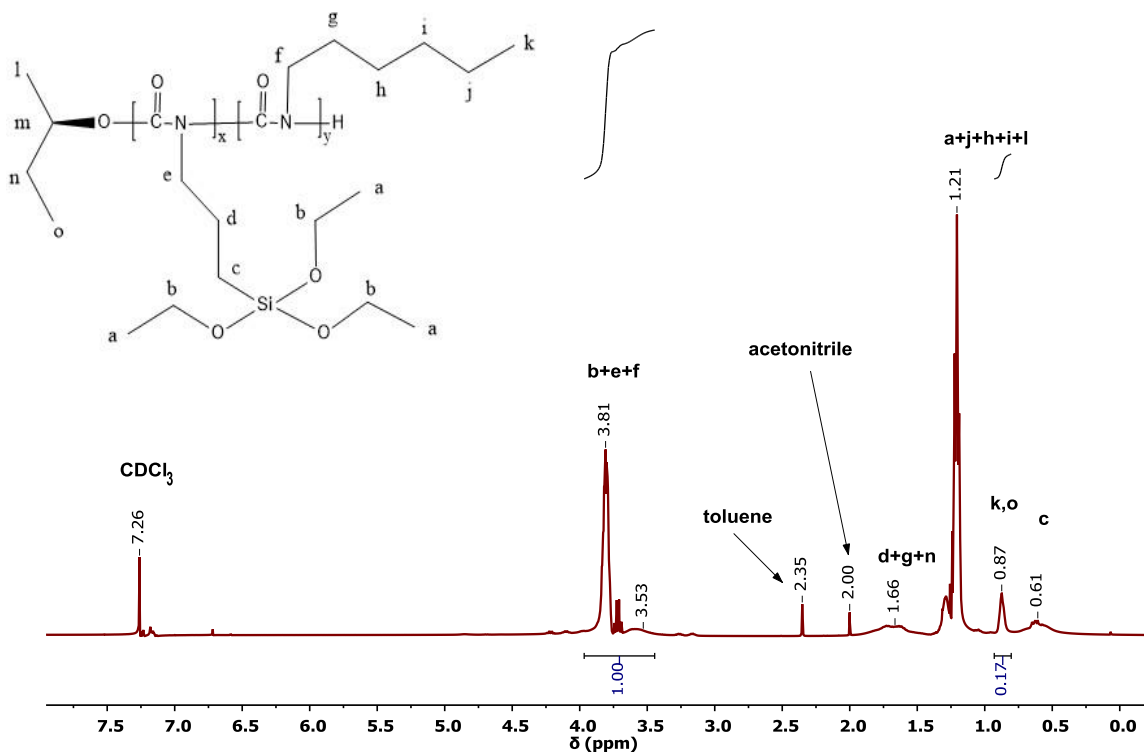
Σχήμα 76: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI σε CDCl₃



Σχήμα 77: Φάσμα ¹H-NMR 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI σε CDCl₃

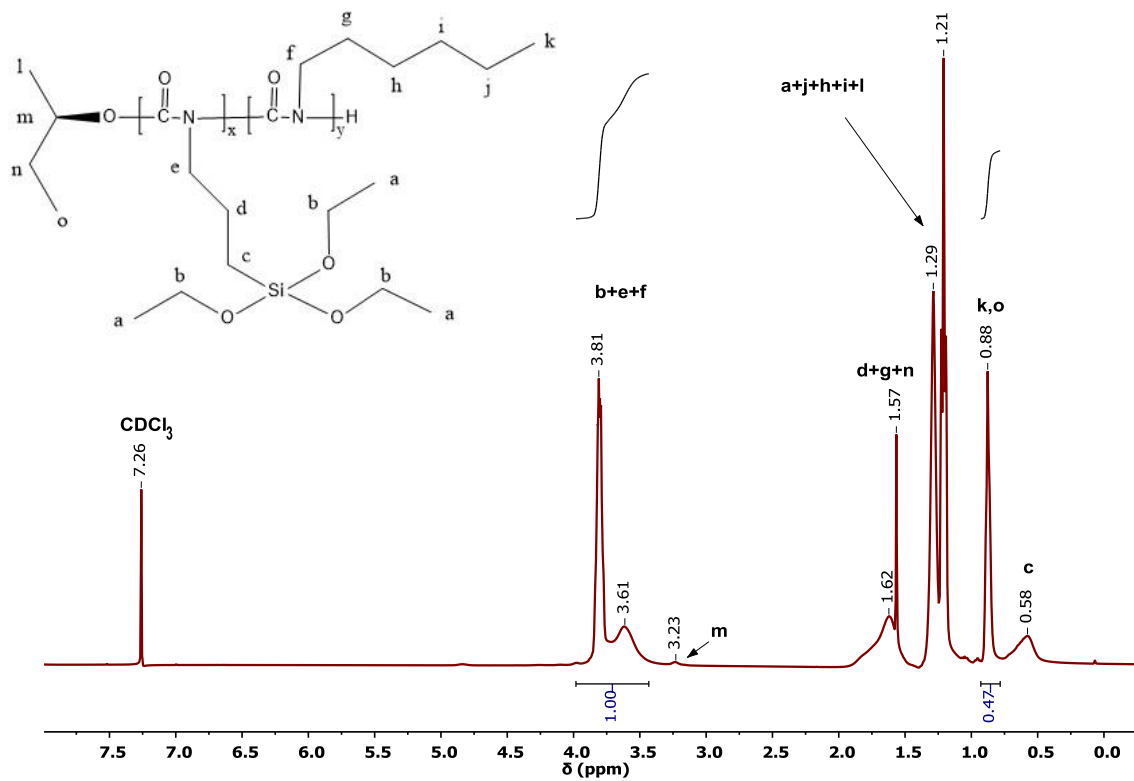


Σχήμα 78: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 40HIC/60TESPI σε CDCl_3

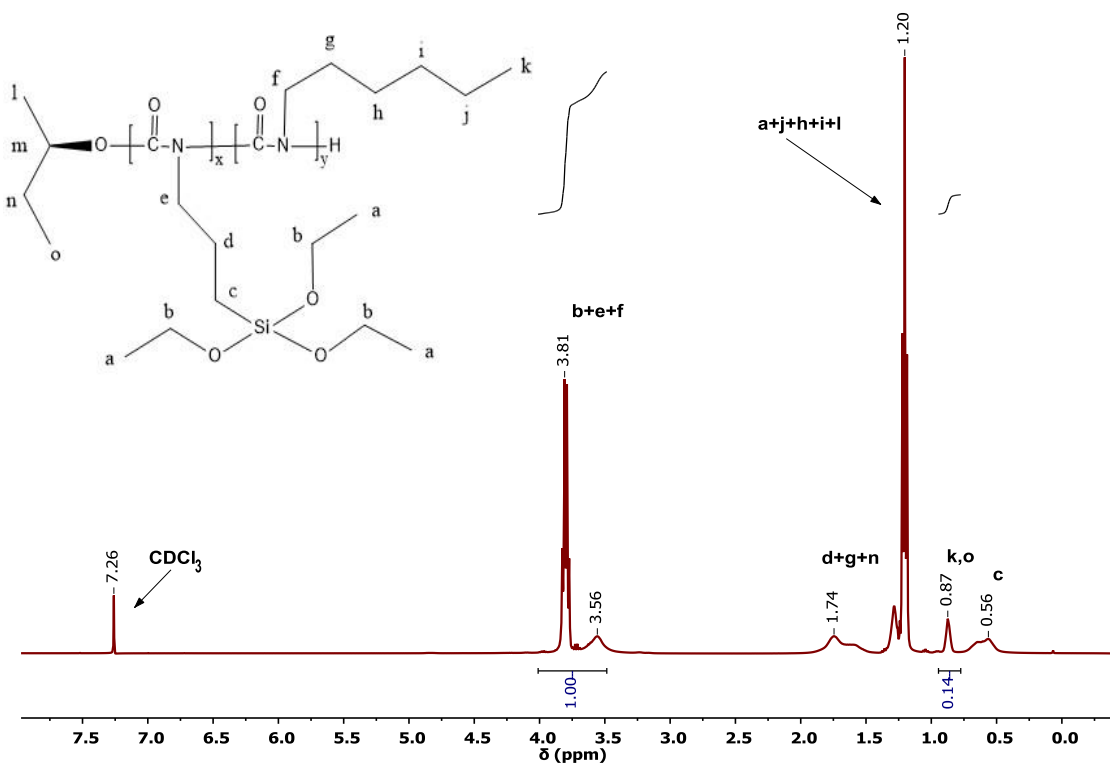


Σχήμα 79: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-stat-TESPI) 20HIC/80TESPI σε CDCl_3

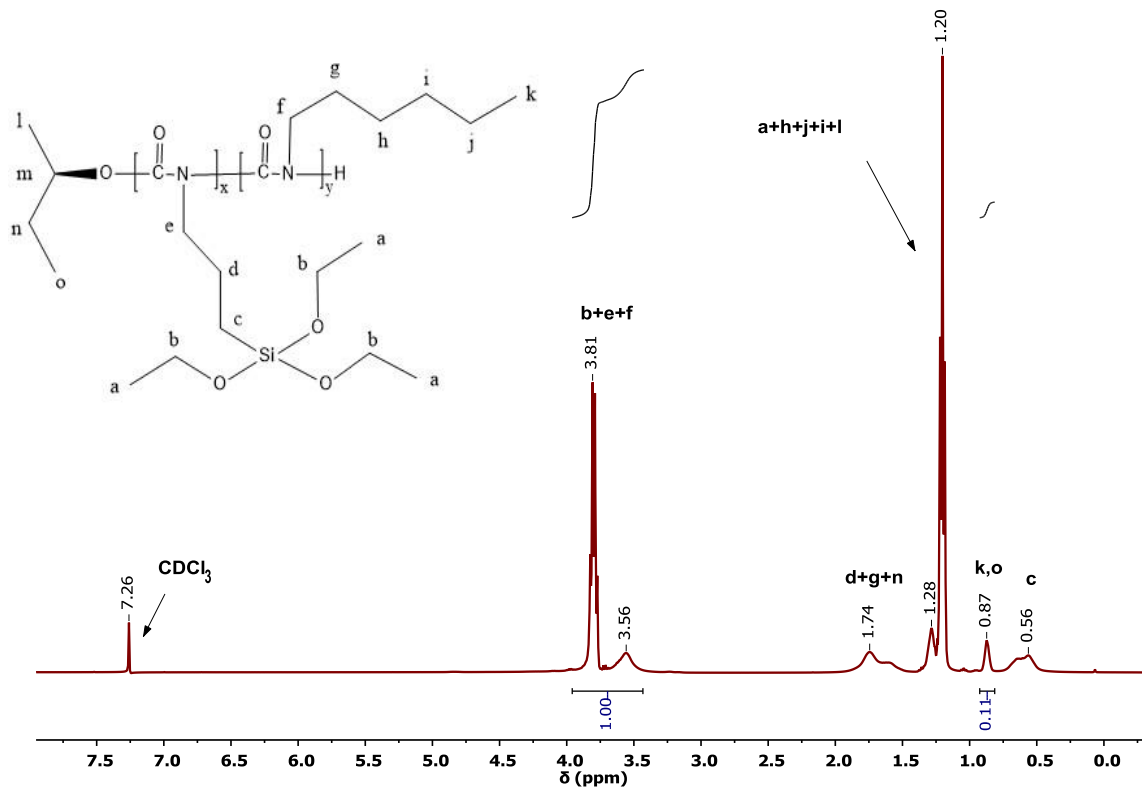
6.2 Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τα κατά συστάδες συμπολυμερή



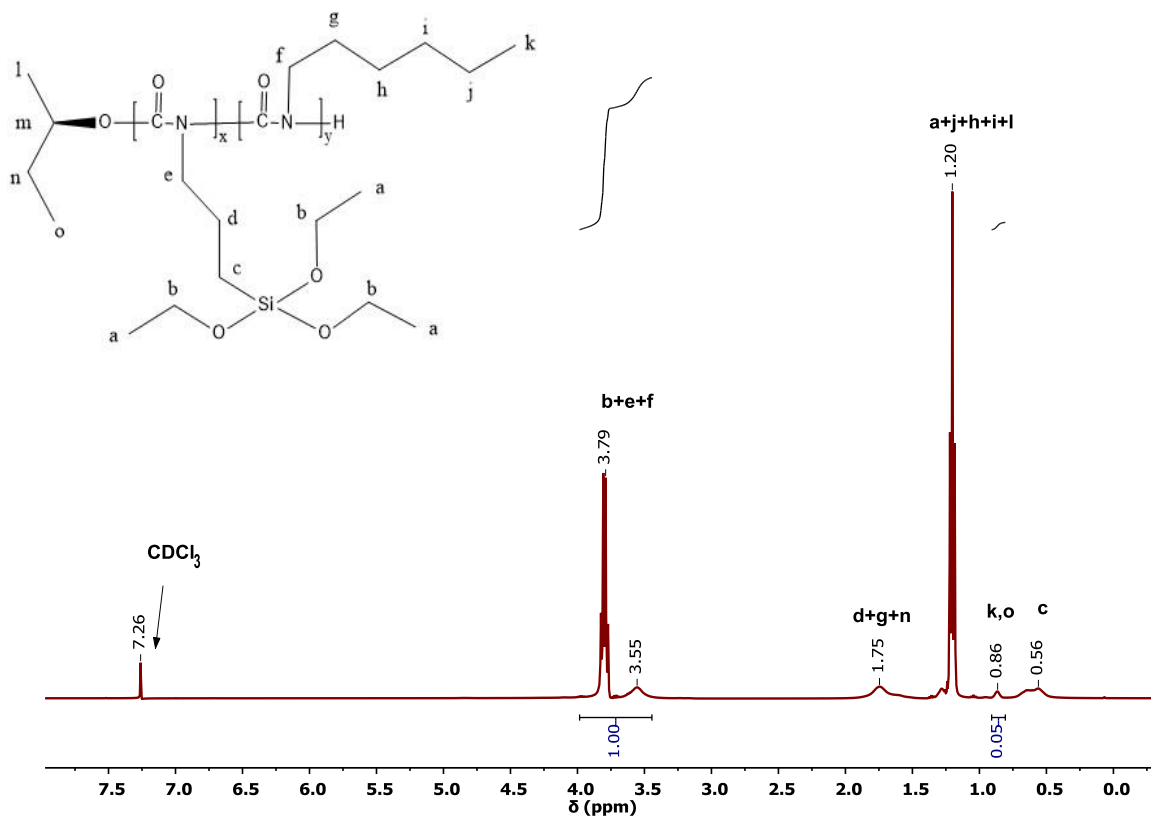
Σχήμα 80: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 60HIC/40TESPI σε CDCl_3



Σχήμα 81: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 50HIC/50TESPI σε CDCl_3



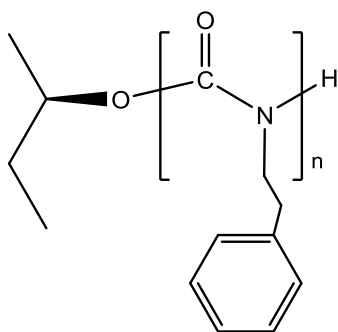
Σχήμα 82: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 40HIC/60TESPI σε CDCl_3



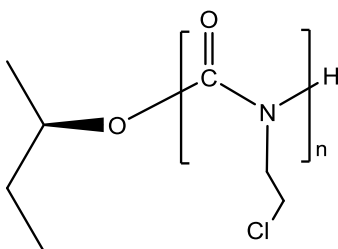
Σχήμα 83: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz του P(HIC-b-TESPI) 20HIC/80TESPI σε CDCl_3

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

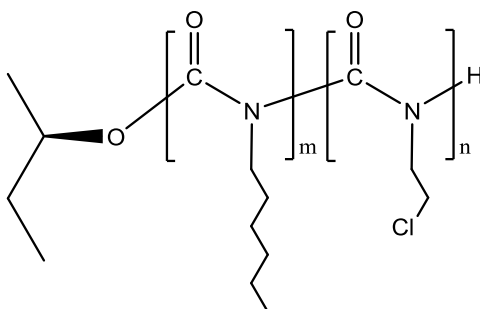
7.1 Δομές



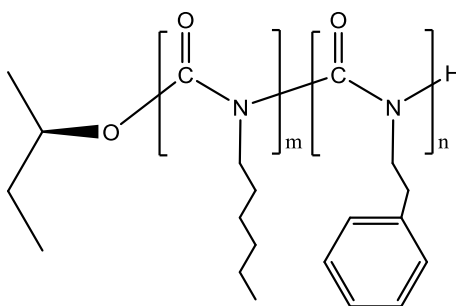
Σχήμα 84: Δομή poly[2-phenethyl isocyanate]



Σχήμα 85: Δομή poly[2-chloroethyl isocyanate]



Σχήμα 86: Δομή P(HIC-stat-ClEtIC)



Σχήμα 87: Δομή P(HIC-stat-PEIC)

7.2 Δεδομένα για τα διαγράμματα (OFW) και (KAS)

Πίνακας 38: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για PTESPI

Weight Loss (a)	1000/T ₁ (K ⁻¹)	1000/T ₂ (K ⁻¹)	1000/T ₃ (K ⁻¹)	1000/T ₄ (K ⁻¹)	1000/T ₅ (K ⁻¹)	1000/T ₆ (K ⁻¹)
0,1	2,22316089	2,110595188	2,136204392	2,124269782	2,051618727	2,04219168
0,2	2,134152848	2,022612811	2,039026976	2,016535592	1,94340796	1,930352869
0,3	2,074129384	1,973827053	1,986965506	1,958863859	1,878428131	1,855046654
0,4	2,028356423	1,938435295	1,950762748	1,919238446	1,833987456	1,805217077
0,5	1,988901927	1,90890696	1,920307249	1,885796183	1,800342065	1,760935409
0,6	1,877123496	1,879381308	1,886685659	1,852915563	1,7666596	1,673052149
0,7	1,54052347	1,831199985	1,797979072	1,760036609	1,648369762	1,398816601
0,8	1,394836316	1,456558153	1,424379683	1,390085907	1,333582269	1,273074475
0,9	1,096142674	1,221239803	1,098394148	1,106157981	1,092549902	1,093685062

Πίνακας 39: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για PTESPI

Weight Loss (a)	ln(3/T ₁ ²)	ln(5/T ₂ ²)	ln(7/T ₃ ²)	ln(10/T ₄ ²)	ln(15/T ₅ ²)	ln(20/T ₆ ²)
0,1	-11,1190383	-10,71213267	-10,3515392	-10,00606924	-9,670202148	-9,391731116
0,2	-11,2007587	-10,79729235	-10,44465497	-10,11016349	-9,778574132	-9,504372645
0,3	-11,2578153	-10,846124	-10,4963832	-10,16819618	-9,846589703	-9,583958592
0,4	-11,3024466	-10,88231045	-10,53315951	-10,20906854	-9,894475289	-9,638416586
0,5	-11,3417329	-10,91301103	-10,56463001	-10,24422524	-9,931506991	-9,688087984
0,6	-11,4574172	-10,94418738	-10,59995707	-10,27940471	-9,969279293	-9,790479099
0,7	-11,8526537	-10,99612968	-10,69627382	-10,38225625	-10,1078868	-10,1485251
0,8	-12,0513441	-11,4539202	-11,16212759	-10,85419437	-10,53172284	-10,33690864
0,9	-12,5333036	-11,8063395	-11,68190191	-11,31114	-10,93043171	-10,64067271

Πίνακας 40: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για ΡΗΙC

Weight Loss (a)	1000/T ₁ (K ⁻¹)	1000/T ₂ (K ⁻¹)	1000/T ₃ (K ⁻¹)	1000/T ₄ (K ⁻¹)	1000/T ₅ (K ⁻¹)	1000/T ₆ (K ⁻¹)
0,1	1,389120409	1,379367422	1,366325541	1,365374113	1,354004468	1,345170837
0,2	1,366941878	1,356778465	1,340985893	1,339728303	1,32759811	1,315910676
0,3	1,350913217	1,340338838	1,32271633	1,321615014	1,307993146	1,295034836
0,4	1,338240214	1,333528918	1,30848948	1,307411717	1,293594122	1,279557785
0,5	1,328144715	1,316985158	1,297437561	1,296327504	1,283202874	1,267475316
0,6	1,319975184	1,308420998	1,288294556	1,286935036	1,272135152	1,257513644
0,7	1,312628802	1,300863774	1,280344157	1,278854147	1,263918907	1,2489852
0,8	1,306216283	1,294129827	1,273414917	1,271698353	1,256486612	1,241357052
0,9	1,299781637	1,28769734	1,266752806	1,263695298	1,249047601	1,233867187

Πίνακας 41: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για ΡΗΙC

Weight Loss (a)	ln(3/T ₁ ²)	ln(5/T ₂ ²)	ln(7/T ₃ ²)	ln(10/T ₄ ²)	ln(15/T ₅ ²)	ln(20/T ₆ ²)
0,1	-12,0595568	-11,56282264	-11,24535031	-10,89006853	-10,50132741	-10,22673624
0,2	-12,0917462	-11,59584642	-11,28279024	-10,9279918	-10,5407176	-10,27072037
0,3	-12,1153366	-11,62022775	-11,31022551	-10,9552165	-10,57047233	-10,30270309
0,4	-12,1341873	-11,63041515	-11,3318536	-10,97682668	-10,59261139	-10,32674921
0,5	-12,1493322	-11,65538234	-11,34881798	-10,99385493	-10,60874196	-10,34572432
0,6	-12,1616724	-11,66843052	-11,36296182	-11,00839857	-10,62606694	-10,36150534
0,7	-12,1728346	-11,68001568	-11,37534258	-11,02099651	-10,63902608	-10,37511552
0,8	-12,182629	-11,6903956	-11,386196	-11,03221888	-10,65082151	-10,38736793
0,9	-12,1925057	-11,70036141	-11,39668685	-11,04484506	-10,66269767	-10,3994717

Πίνακας 42: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για Ρ(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI

Weight Loss (a)	1000/T ₁ (K ⁻¹)	1000/T ₂ (K ⁻¹)	1000/T ₃ (K ⁻¹)	1000/T ₄ (K ⁻¹)	1000/T ₅ (K ⁻¹)	1000/T ₆ (K ⁻¹)
0,1	2,231545122	2,22746915	2,16192844	2,158801433	2,147443469	2,125037188
0,2	2,173157163	2,172779419	2,097051546	2,099252666	2,086680717	2,059689811
0,3	2,133970679	2,134380603	2,053219448	2,057528497	2,043986591	2,01393644
0,4	2,104111434	2,103801569	2,020691885	2,025808804	2,011141725	1,979414093
0,5	2,079520878	2,078569944	1,99437586	2	1,984560122	1,951943159
0,6	2,057909575	2,05655527	1,971686581	1,977769867	1,962053878	1,928603113
0,7	2,058587397	2,036079326	1,951067234	1,957406827	1,9418984	1,907705221
0,8	2,016738933	2,014991537	1,930800124	1,937121051	1,922818082	1,887469093
0,9	1,986176214	1,983143282	1,906214258	1,910438637	1,902587519	1,863828677

Πίνακας 43: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 80HIC/20TESPI

Weight Loss (a)	$\ln(3/T_1^2)$	$\ln(5/T_2^2)$	$\ln(7/T_3^2)$	$\ln(10/T_4^2)$	$\ln(15/T_5^2)$	$\ln(20/T_6^2)$
0,1	-11,1115098	-10,60434058	-10,32759917	-9,973819113	-9,578904256	-9,312199679
0,2	-11,1645362	-10,65405827	-10,38853574	-10,02976265	-9,636311097	-9,374667496
0,3	-11,2009294	-10,68971967	-10,43078236	-10,06991446	-9,677656132	-9,419595815
0,4	-11,2291118	-10,71858069	-10,46272047	-10,1009874	-9,71005519	-9,454176507
0,5	-11,2526232	-10,74271238	-10,48893811	-10,1266311	-9,736665779	-9,482127548
0,6	-11,2735169	-10,76400788	-10,51182179	-10,14898571	-9,759476714	-9,506186354
0,7	-11,2728582	-10,78402053	-10,53284736	-10,16968436	-9,780128254	-9,527976154
0,8	-11,3139346	-10,80484265	-10,55373143	-10,19051971	-9,799876635	-9,54930463
0,9	-11,3444757	-10,83670644	-10,57936199	-10,21825973	-9,821030733	-9,574512683

Πίνακας 44: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI

Weight Loss (a)	$1000/T_1 (K^{-1})$	$1000/T_2 (K^{-1})$	$1000/T_3 (K^{-1})$	$1000/T_4 (K^{-1})$	$1000/T_5 (K^{-1})$	$1000/T_6 (K^{-1})$
0,1	2,207213173	2,178032366	2,16529892	2,134790684	2,108814846	2,125217835
0,2	2,132878319	2,106948717	2,093451683	2,061813158	2,023922767	2,070093361
0,3	2,087246921	2,061600627	2,047460126	2,014179826	1,972425492	2,031157963
0,4	2,053683281	2,028191867	2,013693113	1,979179037	1,935958493	1,999560097
0,5	2,026342452	2,000880387	1,986373478	1,950838861	1,907086734	1,972814615
0,6	2,002483079	1,977105123	1,962708538	1,926336878	1,882459245	1,949165757
0,7	1,980472541	1,95526357	1,941106819	1,903819061	1,860395892	1,927227875
0,8	1,958173416	1,933562783	1,919827983	1,881432146	1,838438063	1,905197378
0,9	1,908178453	1,899515624	1,891038369	1,819869333	1,80342651	1,875222683

Πίνακας 45: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 60HIC/40TESPI

Weight Loss (a)	$\ln(3/T_1^2)$	$\ln(5/T_2^2)$	$\ln(7/T_3^2)$	$\ln(10/T_4^2)$	$\ln(15/T_5^2)$	$\ln(20/T_6^2)$
0,1	-11,1334368	-10,64922888	-10,32448357	-9,996188262	-9,615208146	-9,312029669
0,2	-11,2019535	-10,71559106	-10,39197196	-10,06575393	-9,697385173	-9,364590868
0,3	-11,2452064	-10,75910728	-10,43640029	-10,11250131	-9,748932358	-9,402566173
0,4	-11,2776285	-10,79178327	-10,4696596	-10,1475612	-9,786255259	-9,433923875
0,5	-11,3044334	-10,81889809	-10,4969792	-10,17640653	-9,816306742	-9,460855761
0,6	-11,3281224	-10,84280521	-10,52094956	-10,20168505	-9,842302295	-9,484975356
0,7	-11,3502273	-10,86502264	-10,54308374	-10,22520166	-9,865881736	-9,507613012
0,8	-11,3728741	-10,88734404	-10,56512923	-10,24885893	-9,889627692	-9,530607057
0,9	-11,4246001	-10,92287481	-10,59534825	-10,31539606	-9,928083412	-9,562323451

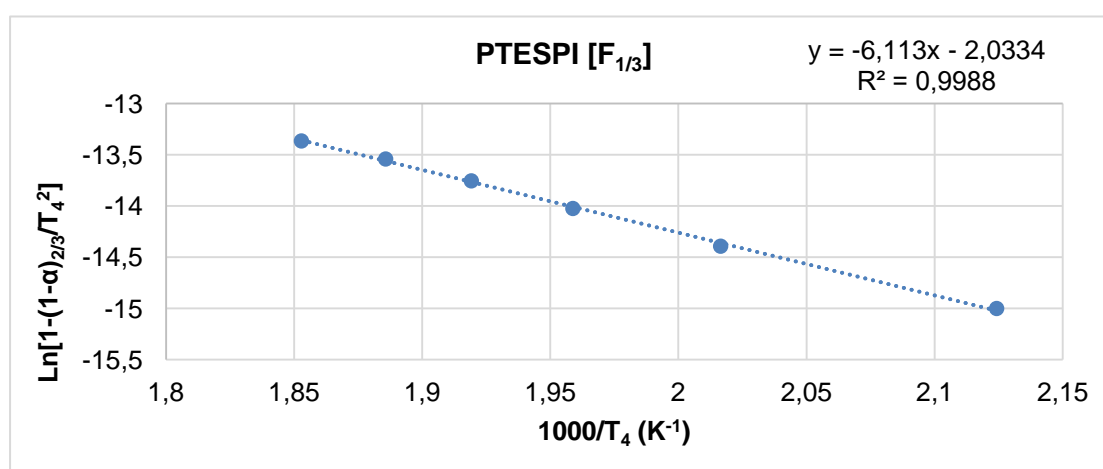
Πίνακας 46: Δεδομένα για το διάγραμμα (OFW) για P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI

Weight Loss (a)	1000/T ₁ (K ⁻¹)	1000/T ₂ (K ⁻¹)	1000/T ₃ (K ⁻¹)	1000/T ₄ (K ⁻¹)	1000/T ₅ (K ⁻¹)	1000/T ₆ (K ⁻¹)
0,1	2,371354043	2,39469336	2,370229912	2,333667826	2,253825869	2,346646642
0,2	2,134152848	2,144450163	2,112958776	2,082075413	2,028603307	2,027246189
0,3	2,058756923	2,069236659	2,034836399	1,890251971	1,949659784	1,938022055
0,4	2,012234385	2,02281738	1,98704447	1,956143268	1,901502187	1,886080724
0,5	1,976909695	1,987913486	1,950991103	1,920565414	1,865323634	1,847882327
0,6	1,947419669	1,958863859	1,920823649	1,891503367	1,83573815	1,816662428
0,7	1,919643714	1,932703272	1,893150581	1,86601978	1,809758216	1,789228842
0,8	1,871852947	1,905524114	1,863238308	1,841484973	1,784567064	1,761431692
0,9	1,383049347	1,532966443	1,415348034	1,677120719	1,496669909	1,37984325

Πίνακας 47: Δεδομένα για το διάγραμμα (KAS) για P(HIC-stat-TESPI) 50HIC/50TESPI

Weight Loss (a)	ln(3/T ₁ ²)	ln(5/T ₂ ²)	ln(7/T ₃ ²)	ln(10/T ₄ ²)	ln(15/T ₅ ²)	ln(20/T ₆ ²)
0,1	-10,989976	-10,45956227	-10,14362649	-9,818043057	-9,48220204	-9,113803588
0,2	-11,2007587	-10,68030628	-10,37342195	-10,04619508	-9,692765297	-9,406421655
0,3	-11,2726935	-10,75171309	-10,44876956	-10,23950519	-9,772150581	-9,496442497
0,4	-11,3184068	-10,79709008	-10,49630372	-10,17097584	-9,82217196	-9,550776314
0,5	-11,3538285	-10,83190147	-10,53292541	-10,20768621	-9,860591221	-9,591697694
0,6	-11,3838878	-10,86134336	-10,56409225	-10,23818157	-9,892567032	-9,625776311
0,7	-11,4126191	-10,88823328	-10,59311558	-10,26531006	-9,921073848	-9,656208859
0,8	-11,4630406	-10,91655845	-10,62496841	-10,29178087	-9,949108668	-9,687524405
0,9	-12,0683168	-11,35166323	-11,17484949	-10,47876853	-10,3009752	-10,17583847

7.3 Διάγραμμα για το θεωρητικό μοντέλο θερμικής αποικοδόμησης



Σχήμα 88: Διάγραμμα θεωρητικού μοντέλου θερμικής αποικοδόμησης χημικής αντίδρασης [F_{1/3}]

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] N. G. McCrum, C. B. Buckley and G. B. Bucnall, Principles of polymer engineering, Oxford: Oxford University Press, 1997.
- [2] S. M. Aharoni, "Rigid Backbone Polymers. 2. Polyisocyanates and Their Liquid-Crystal Behavior," *Macromolecules*, vol. 12, no. 1, pp. 94-103, 1979.
- [3] A. Earnshaw and N. N. Greenwood, "Titanium, Zirconium and Hafnium," in *Chemistry of the Elements*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997, pp. 955-961.
- [4] S. Mayer and R. Zentel, "A new chiral polyisocyanate: an optical switch triggered by a small amount of photochromic side groups," *Macromolecules Chem. and Phys.*, vol. 199, p. 1675, 1998.
- [5] A. J. Bur and L. J. Fetters, "The Chain Structure, Polymerization and Conformation of Polyisocyanates," *Chem. Rev.*, vol. 76, no. 6, pp. 727-746, 1976.
- [6] V. Shasoua, W. Sweeny and R. F. Tietz, "The Homopolymerization of Monoisocyanates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 12, p. 1, 1959.
- [7] Y. D. Shin, J. H. Ahn and J. S. Lee, "Anionic polymerization of isocyanates with optically active properties," *Polymer*, vol. 42, no. 1, pp. 189-192, 2001.
- [8] Y. D. Shin, S. Y. Kim and J. S. Lee, "Synthesis of Poly(n-hexyl isocyanate) by Controlled Anionic Polymerization in the Presence of NaBPh₄," *Macromolecules*, vol. 34, no. 8, pp. 2408-2410, 2001.

- [9] G. Zorba, A. Vazaios, M. Pitsikalis and N. Hadjichristidis, "Anionic polymerization of n-hexyl isocyanate with monofunctional initiators. Application in the synthesis of diblock copolymers with styrene and isoprene," *Polym. Chem. Ed.*, vol. 43, p. 3533, 2005.
- [10] T. E. Patten and B. M. Novak, "'Living' Titanium (IV) Catalyzed Coordination Polymerization of Polyisocyanates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 5065-5066, 1991.
- [11] T. E. Patten and B. M. Novak, "Well-Defined Polyisocyanates via Organotitanium(IV) Catalyzed Living Polymerizations of isocyanates," *Macromolecules*, vol. 67, pp. 203-211, 1993.
- [12] T. E. Pattern and B. M. Novak, "Organotitanium(IV) Compounds as Catalysts for the polymerization of Isocyanates: The Polymerization of isocyanates with functionaized side groups," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 436-439, 1993.
- [13] T. E. Patten and B. M. Novak, "The Synthesis of comb polymers containing helical polyisocyanates segments using a macromolecular titanium catalyst," *Polym. Prepr.*, vol. 34, p. 138, 1993.
- [14] T. E. Patten and B. M. Novak, "Towards biomimetic composing materials. Organic-Inorganic composite Materials processing rigid chain helical polyisocyanate templates," *Polym. Prepr.*, vol. 34, p. 258, 1993.
- [15] S. M. Hoff and B. M. Novak, "Complex Architectures through Living Polymerizations. The Synthesis of "Once Broken Worms" and Triblock Copolymers using Bimetallic Initiators," *Macromolecules*, vol. 26, no. 15, pp. 4067-4069, 1993.
- [16] S. M. Hoff and B. M. Novak, "Synthesis and Characterization of Wormlike Three-Arm Poly(n-hexyl isocyanate) Star Polymers," *Macromolecules*, vol. 34, no. 12, pp. 3849-3855, 2001.

- [17] K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi and K. Hatada, "Stabilization of oligo(butyl isocyanate) by acetyl end-capping," *Polym. J.*, vol. 27, no. 2, pp. 445-448, 1995.
- [18] B. M. Novak and T. E. Patten, "Living Organotitanium(IV)-Catalyzed Polymerizations of Isocyanates," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 1906-1916, 1996.
- [19] S. M. Hoff and B. M. Novak, "Synthesis and Characterization of helical star polyisocyanates utilizing multimetallic Ti(IV) initiators," *Polym. Prepr.*, vol. 36, p. 142, 1995.
- [20] S. Mourmouris, K. Kostakis, M. Pitsikalis and N. Hadjichristidis, "Polymerization of n-Hexyl isocyanate with $\text{CpTiCl}_2(\text{OR})$ (R = Functional Group or Macromolecular Chain): A Route to ω -Functionalized and Block Copolymers and Terpolymers of n-Hexyl Isocyanate," *Polym. Chem. Ed.*, vol. 43, no. 24, pp. 6503-6514, 2005.
- [21] A. Touris, K. Kostakis, S. Mourmouris, V. Kotzabasakis, M. Pitsikalis and N. Hadjichristidis, "Complex Macromolecular Architectures Based on n-Hexyl Isocyanate and ϵ -Caprolactone Using Titanium-Mediated Coordination Polymerization," *Macromolecules*, vol. 41, pp. 2426-2438, 2008.
- [22] A. Vazaios, M. Pitsikalis and N. Hadjichristidis, "Triblock copolymers and pentablock terpolymers of n-hexyl isocyanate with styrene and isoprene: synthesis, characterization and thermal properties," *Polym. Chem. Ed.*, vol. 41, p. 3094, 2003.
- [23] I. Choinopoulos, S. Koinis and M. Pitsikalis, "Synthesis and characterization of chiral poly(alkyl isocyanates) by coordination polymerization using a chiral half-titanocene complex," *J. Polym. Chem.*, vol. 53, no. 18, pp. 2141-2151, 2015.

- [24] I. Choinopoulos, S. Koinis and M. Pitsikalis, "Synthesis and Characterization of Chiral Poly(L-lactide-b-hexyl isocyanate) Macromonomers with Norbonenyl End Groups and Their Homopolymerization Through Ring Opening Metathesis Polymerization to Afford Polymer Brushes," *J. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 6, pp. 1102-1112, 2017.
- [25] Y. Iwakura, K. Uno and N. Kobayashi, "Polymerization of Isocyanates. Thermal Degradation of Polyisocyanates," *J. Polym. Sci., Part A-1*, vol. 6, no. 9, pp. 2611-2620, 1968.
- [26] N. S. Schneider, S. Furusaki and R. W. Lenz, "Chain Stiffness in Polyisocyanates," *J. Polym. Sci. Part A: General Papers*, vol. 3, no. 3, pp. 933-948, 1965.
- [27] H. Yu, A. J. Bur and L. J. Fetters, "Rodlike Behavior of Poly(n-butyl)isocyanate from Dielectric Measurements," *J. Chem. Phys.*, vol. 44, no. 7, pp. 2568-2576, 1966.
- [28] U. Schmueli, W. Traub and K. Rosenheck, "Structure of poly(N-butyl isocyanate)," *J. of Polym. Sci. Part A-2: Polymer Physics*, vol. 7, no. 3, pp. 515-524, 1969.
- [29] A. E. Tonelli, "Conformational Characteristics of poly(n-alkyl isocyanates)," *Macromolecules*, vol. 7, no. 5, pp. 628-631, 1974.
- [30] L. Lecomte and V. Desreux, "Solvent effect on the unperturbed dimensions of poly(aryl isocyanates)," *Polymer*, vol. 16, pp. 765-767, 1975.
- [31] N. Priyank, J. Min, C. G. Chae, N. Nishikawa, D. Suemasa, T. Kakuchi, T. Satoh and J. S. Lee, "Helicity Inversion": Linkage Effects of Chiral Poly(n-hexyl isocyanate)," *Macromolecules*, vol. 45, no. 22, pp. 8961-8969, 2001.

- [32] J. S. Lee and S. W. Ryu, "Anionic Living Polymerization of 3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 2085-2087, 1999.
- [33] A. Galukhin, T. Liavitskaya and S. Vyazovkin, "Kinetic and Mechanistic Insights into Thermally Initiated Polymerization of Cyanate Esters with Different Bridging Groups," *Macromol. Chem. and Phys.*, vol. 220, pp. 1-8, 2019.
- [34] M. Boulkadid, S. Toudjine, D. Trache and S. Belkhiri, "Analytical Methods for the Assessment of Curing Kinetics of Polyurethane Binders for High-Energy Composites," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, pp. 1-10, 2021.
- [35] L. Liqing and C. Donghua, "Application of iso-temperature method of multiple rate to kinetic analysis. Dehydration for calcium oxalate monohydrate," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 78, pp. 283-293, 2004.
- [36] A. Lim, B. Chin, Z. Jawad and K. Hii, "Lim, A. C. R., Chin, B. L. F., Jawad, Z. A., & Hii, K. L. Kinetic Analysis of Rice Husk Pyrolysis Using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)," *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 1247-1251, 2016.
- [37] D. Trache, A. Abdelaliz and B. Siouani, "A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 128, pp. 335-348, 2017.
- [38] T. Ozawa, "A new Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Chem. Soc. Jpn.*, vol. 38, no. 11, pp. 1881-1885, 1965.
- [39] J. Flynn and L. Wall, "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data," *J. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 323-328, 1966.
- [40] T. Ozawa, "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 2, no. 3, pp. 301-324, 1970.

- [41] H. Kissinger, "Reactions Kinetics in Differential Thermogravimetric Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702-1706, 1957.
- [42] C. Doyle, "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, pp. 285-292, 1961.
- [43] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515-1532, 2006.
- [44] F. R. Mayo and F. Lewis, "Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization, The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 66, no. 9, pp. 1594-1601, 1964.
- [45] L. J. Noël, J. L. Van Alveer, M. F. Timmermans and A. L. German, "Determination of the reactivity ratios of methyl acrylate with vinyl acetate, vinyl 2,2-dimethyl-propanoate, and vinyl 2-ethylhexanoate," *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Science*, vol. 32, no. 12, pp. 2223-2227, 1994.
- [46] Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Αθήνα: Πήγασος, 2006.
- [47] G. Odian, *Principles of Polymerization*, New York: Wiley-Interscience, 2004.
- [48] M. J. Bowden, "Formation of Macromolecules," in *Macromolecules an Introduction to Polymer Science*, Cambridge, Academic Press, 1979, p. 129.
- [49] P. C. Hiemenz and M. Dekker, "The Basic Concepts," in *Polymer Chemistry*, New York, CRC Press, 1984, p. 423.
- [50] F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science (Third Edition)*, New York: Wiley and Sons Inc., 1984.

- [51] T. Kelen and F. Tüd[Otilde]s, " Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic," *J. Macromol. Sci.: Part A - Chemistry: Pure and Applied*, vol. 9, no. 1, pp. 1-27, 1975.
- [52] U. Beginn, "COPOINT- A simple computer programm to determine copolymerization parameters by numerical intergration," *e-Polymers*, vol. 5, no. 1, pp. 1-24, 2005.
- [53] J. C. Moore, "Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers," *J. Polym. Sci. Part A: General Papers*, vol. 2, no. 2, pp. 835-843, 1964.
- [54] M. L. Martin, J. J. Delpuech, G. J. Martin and R. J. Abraham, "Practical NMR Spectroscopy," in *Organic Magnetic Resonance*, London, Academic Press, 1980, p. 426.
- [55] D. A. Scoog, F. J. Holler and T. A. Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης* (5η Έκδοση), Αθήνα: Κωσταράκης, 2005.
- [56] Δ. Σταυρουλάκη, Διδακτορική Διατριβή: Σύνθεση Νανοδομημένων Πολυπεπτιδικών Υλικών Βασισμένα Στην Πολυ(Κυστεΐνη) Και Την Πολυ(Ιστιδίνη) για τον Εγκλωβισμό και Αποδέσμευση Αντικαρκινικών Φαρμάκων, Αθήνα: Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2021.