



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Στατιστικά Συμπολυμερή N–Βινυλοπυρρολιδόνης και 2–  
Χλωροαιθυλο–Βινυλαιθέρα μέσω Ριζικού Πολυμερισμού  
Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και  
Απόσπαση. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Θερμικές Ιδιότητες.**

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΛΑΧΟΥΡΑΣ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2023**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Στατιστικά Συμπολυμερή N–Βινυλοπυρρολιδόνης και 2–Χλωροαιθυλο–Βινυλαιθέρα μέσω Ριζικού Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Θερμικές Ιδιότητες.

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΛΑΧΟΥΡΑΣ**

**A.M.: 7111142100010**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 14/02/2023**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία μελετάται η σύνθεση, μέσω ριζικού πολυμερισμού αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT), στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE), όπου NVP η N-βινυλοπυρρολιδόνη και CEVE ο 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας. Πρώτα μελετήθηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός τους με χρήση των αντιδραστηρίων μεταφοράς (CTAs) [(O-ethylxanthyl)methyl]benzene (CTA-1) και O-ethyl S-(phthalimidymethyl) xanthate (CTA-3), σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, παρουσία και απουσία υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού. Τέλος, συντέθηκαν επιτυχώς τυχαία συμπολυμερή σε διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας των δύο μονομερών με χρήση του CTA-1 και υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστηριότητας με τη χρήση διάφορων υπολογιστικών μεθόδων καθώς και με το πρόγραμμα COPOINT.

Τα πολυμερή που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους. Πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) για το μοριακό τους χαρακτηρισμό. Η σύστασή τους προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Τέλος, μελετήθηκαν οι θερμικές τους ιδιότητες με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και η κινητική της θερμικής τους αποικοδόμησης με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση (DTG), εφαρμόζοντας τις μεθοδολογίες των Ozawa-Flynn-Wall (OFW) και Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Πολυμερή

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ριζικός πολυμερισμός, πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση, N-βινυλοπυρρολιδόνη, 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας, θερμική ανάλυση.



## ABSTRACT

In the present research work, the synthesis of statistical copolymers P(NVP–stat–CEVE), where NVP is N–vinylpyrrolidone and CEVE is 2–chloroethyl vinyl ether, via radical reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, is reported. Initially, their statistical copolymerization in different concentrations and temperatures, in present and absence of lithium hydroxide (LiOH), using the chain transfer agents (CTAs) [(O–ethylxanthyl)methyl]benzene (CTA–1) and O–ethyl S–(phthalimidymethyl) xanthate (CTA–3), is studied to find the optimal polymerization conditions. Finally, the statistical copolymers were successfully synthesized in different proportions of the two monomers using CTA–1 and their reactivity ratios were calculated, using various linear graphical methods, as well as the COPOINT program.

The synthesized polymers were characterized by various methods. Size exclusion chromatography (SEC) was performed for their molecular characterization. Their composition was determined by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Finally, their thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and the kinetics of their thermal degradation by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG), applying the methodologies of Ozawa–Flynn–Wall (OFW) and Kissinger–Akahira–Sunose (KAS).

**SUBJECT AREA:** Polymers

**KEYWORDS:** Radical polymerization, reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, N–vinylpyrrolidone, 2–chloroethyl vinyl ether, thermal analysis





**Σε εκείνους που χαίρονται με τη χαρά μου.**



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ από καρδίας, τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Μαρίνο Πιτσικάλη, για την πίστη του σε εμένα από προπτυχιακό επίπεδο, τη θέλησή του για συνέχιση της συνεργασίας μας, τη διαρκή εμπιστοσύνη και καθοδήγησή του, τη διέγερση του επιστημονικού ενδιαφέροντός μου και τη δυνατότητα ανάδειξης και βελτίωσης των ικανοτήτων μου με την ανάθεση μιας ερευνητικής εργασίας με αμέτρητες προοπτικές και αδημονώ για την εκπόνηση της διδακτορικής μου διατριβής, πάντα υπό την επίβλεψή του!

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού, διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών, για όλες τις παροχές του, τόσο σε επίπεδο γνώσεων μέσω της άριστης διδασκαλίας των μαθημάτων, όσο και σε επίπεδο εργασιακού περιβάλλοντος με το ζήλο που επιδεικνύει και τις προσπάθειές του για τη διαρκή αναβάθμιση του υλικοτεχνικού εξοπλισμού και την εύρυθμη λειτουργία του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, έναν άνθρωπο διαρκώς κοντά στους φοιτητές, εντός και εκτός εργαστηρίου, για τη θέληση και την επίμονη προσπάθεια σωστής μετάδοσης των γνώσεων του στα πλαίσια των μαθημάτων και για τις άριστες διαπροσωπικές μας σχέσεις.

Ένα απλό ευχαριστώ στην υποψήφια διδάκτορα Όλγα Κοκκορόγιαννη είναι μηδαμινό μπροστά στην ασύλληπτη συνεισφορά της στην περάτωση της ερευνητικής μου εργασίας, με τις αμέτρητες ώρες που αφιέρωσε για την εκπαίδευσή μου, την εξοικείωση με τις απαιτούμενες εργαστηριακές τεχνικές και με τις λύσεις που παρείχε σε ό,τι πρόβλημα ανέκυπτε μέσω των γνώσεων και της εμπειρίας της. Δεν είναι μόνο η καλύτερη υπεύθυνη που θα μπορούσα να έχω, αλλά και μια σπουδαία φίλη που την ευχαριστώ για όλα!

Ευχαριστώ τον Δρ. Σταύρο Ζουγανέλη, τον άνθρωπο που σαν υποψήφιος, τότε, διδάκτορας, με υποδέχθηκε στο εργαστήριο και επίβλεψε την πτυχιακή μου εργασία και παρότι ολοκλήρωσε τις σπουδές του, παρέμεινε πάντα προσιτός και πρόθυμος να με βοηθήσει κάθε φορά που τον είχα ανάγκη.

Ευχαριστώ την οικογένειά μου για όλες τις θυσίες που έχει κάνει κατά τη διάρκεια των χρόνων της εκπαίδευσής μου για να καταφέρω να φτάσω στο σημερινό επίπεδο και για τις θυσίες που ξέρω πως θα χρειαστεί να κάνει μελλοντικά, καθώς η ίδια είναι η πρώτη που με στηρίζει και ενθαρρύνει την επιθυμία μου να συνεχίσω να τις σπουδές μου και να εκπληρώσω όλα μου τα όνειρα.

Τέλος, ευχαριστώ ειλικρινά τη σύντροφό μου και υποψήφια διδάκτορα Αικατερίνη Κατάρα, για την αληθινή αγάπη της, που αποτυπώνεται μέσω της κατανόησης, του σεβασμού και της διαρκούς υποστήριξης των προσπαθειών μου εντός και εκτός του εργαστηρίου. Ήταν στο πλευρό μου κάθε στιγμή, από την πρώτη στιγμή και χαίρομαι που μαζί θα συνεχίσουμε και το ταξίδι μας στην έρευνα, αμφότεροι με Καθηγητή τον κ. Πιτσικάλη.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....   | <b>21</b> |
| <b>2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....  | <b>23</b> |
| 2. 1. Ριζικός πολυμερισμός RDRP .....  | 23        |
| 2. 2. Πολυμερισμός RAFT .....  | 25        |
| 2. 3. Μηχανισμός RAFT .....  | 26        |
| 2. 4. Αντιδραστήρια μεταφοράς CTAs .....                                     | 28        |
| 2. 6. Βινυλαιθέρες .....   | 33        |
| 2. 6. 1. Πολυμερισμός βινυλαιθέρων .....                                     | 33        |
| 2. 6. 2. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων με την τεχνική RAFT .....     | 34        |
| 2. 6. 3. Μηχανιστικός μετασχηματισμός κατιοντικού / ριζικού RAFT .....       | 36        |
| 2. 6. 4. Ριζικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων .....                             | 37        |
| 2. 7. Θερμική Ανάλυση .....  | 39        |
| 2. 7. 1. Θερμοσταθμική Ανάλυση.....  | 39        |
| 2. 7. 2. Μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης .....               | 40        |
| 2. 7. 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης .....                               | 43        |
| 2. 8. Λόγοι δραστικότητας .....  | 44        |
| 2. 8. 1. Μέθοδοι προσδιορισμού λόγων δραστικότητας.....                      | 46        |
| 2. 8. 2. Μέθοδος Finemann–Ross .....   | 46        |
| 2. 8. 3. Αντίστροφη μέθοδος Finemann–Ross .....                              | 47        |
| 2. 8. 4. Μέθοδος Kelen–Tüdös .....   | 47        |
| 2. 8. 6. Υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT .....                                | 47        |
| 2. 8. 7. Δομικές παράμετροι συμπολυμερών .....                               | 48        |
| <b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....  | <b>49</b> |
| 3. 1. Γραμμή υψηλού κενού .....  | 49        |
| 3. 2. Καθαρισμός αντιδραστηρίων .....  | 51        |
| 3. 2. 1. Διαλύτες.....   | 51        |
| 3. 2. 2. Απαρχητής.....  | 51        |
| 3. 2. 3. Μονομερή.....   | 52        |
| 3. 3. Σύνθεση πολυμερών με RAFT .....  | 52        |
| 3. 4. Μελέτη ριζικού ομοπολυμερισμού CEVE με RAFT .....                      | 53        |
| 3. 4. 1. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA–1 .....                           | 53        |
| 3. 4. 2. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA–3 .....                           | 54        |
| 3. 5. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 .....                   | 55        |
| 3. 5. 1. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 100:1:0.2..... | 55        |
| 3. 5. 2. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2..... | 56        |
| 3. 5. 3. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2..... | 56        |

|   |            |
|---|------------|
| 3. 5. 4. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.....          | 57         |
| 3. 6. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–3 .....                            | 57         |
| 3. 6. 1. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–3 και αναλογία 300:1:0.2.....          | 58         |
| 3. 6. 2. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–3 και αναλογία 500:1:0.2.....          | 58         |
| 3. 7. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 παρουσία LiOH .....              | 59         |
| 3. 7. 1. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 παρουσία LiOH.....                   | 59         |
| 3. 7. 2. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 παρουσία LiOH.....                   | 60         |
| 3. 8. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηριότητας.....     | 60         |
| 3. 9. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού .....   | 61         |
| 3. 9. 1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών .....                                      | 61         |
| 3. 9. 2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού .....                         | 62         |
| 3. 9. 3. Θερμοσταθμική ανάλυση .....  | 62         |
| 3. 9. 4. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης .....  | 62         |
| <b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>   | <b>63</b>  |
| 4. 1. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός PCEVE και P(NVP–stat–CEVE).....                       | 63         |
| 4. 1. 1. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA–1 .....                                    | 63         |
| 4. 1. 2. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA–3.....                                     | 64         |
| 4. 1. 3. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 100:1:0.2.....          | 65         |
| 4. 1. 4. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.....          | 66         |
| 4. 1. 5. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2.....          | 66         |
| 4. 1. 6. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.....          | 67         |
| 4. 1. 7. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–3 και αναλογία 300:1:0.2.....          | 68         |
| 4. 1. 8. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–3 και αναλογία 500:1:0.2.....          | 68         |
| 4. 1. 9. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 παρουσία LiOH.....                   | 69         |
| 4. 1. 10. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 παρουσία LiOH.....                  | 70         |
| 4. 1. 11. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηριότητας..... | 71         |
| 4. 2. Λόγοι δραστηριότητας.....   | 76         |
| 4. 3. Θερμική ανάλυση.....  | 81         |
| 4. 3. 1. Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης .....     | 83         |
| 4. 3. 2. Ανάλυση των σταδίων θερμικής αποικοδόμησης .....                             | 89         |
| 4. 3. 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης .....  | 92         |
| <b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>   | <b>99</b>  |
| <b>ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....</b>  | <b>101</b> |
| <b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ .....</b>  | <b>103</b> |
| <b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ .....</b>                                     | <b>105</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 (NMR).....</b>   | <b>107</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 (GPC) .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 (Θερμική Ανάλυση).....</b>   | <b>119</b> |
| <b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>  | <b>133</b> |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

|  |    |
|--|----|
| Σχήμα 1. Σύγκριση κλασσικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP.....   | 24 |
| Σχήμα 2. Μηχανισμός RAFT.....  | 27 |
| Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.....   | 28 |
| Σχήμα 4. Γενικά χαρακτηριστικά αντιδραστηρίων μεταφοράς.....   | 29 |
| Σχήμα 5. Σειρά δραστικότητας CTAs.....   | 31 |
| Σχήμα 6. Δομές συντονισμού ξανθογονικών και διθειοκαρβαμιδικών εστέρων.....  | 31 |
| Σχήμα 7. Διάγραμμα για την επιλογή αντιδραστηρίου μεταφοράς.....   | 33 |
| Σχήμα 8. [(O-ethylxanthyl)methyl]benzene (CTA-1) και O-ethyl S-(phthalimidymethyl) xanthate (CTA-3).....                 | 33 |
| Σχήμα 9. Προτεινόμενος μηχανισμός για RAFT κατιοντικό πολυμερισμό.....   | 35 |
| Σχήμα 10. Κατιοντικός/ριζικός διαμετατρέψιμος ταυτόχρονος πολυμερισμός βινυλαιθέρων – βινυλεστέρων.....                  | 36 |
| Σχήμα 11. Προτεινόμενος μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού RAFT υδροξυ-λειτουργικών βινυλαιθέρων.....                       | 38 |
| Σχήμα 12. Αλληλεπιδράσεις κατιόντων μετάλλου με μονομερή βινυλαιθέρα.....  | 39 |
| Σχήμα 13. Συνθήκες ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την τεχνική RAFT.....                                | 39 |
| Σχήμα 14. Πιθανές αντιδράσεις διάδοσης πολυμερισμού.....   | 44 |
| Σχήμα 15. Γραμμή υψηλού κενού.....   | 49 |
| Σχήμα 16. Αντίδραση ομοπολυμερισμού του CEVE με χρήση του CTA-1.....   | 53 |
| Σχήμα 17. Αντίδραση ομοπολυμερισμού του CEVE με χρήση του CTA-3.....   | 54 |
| Σχήμα 18. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA-1.....  | 55 |
| Σχήμα 19. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA-3.....  | 57 |
| Σχήμα 20. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA-1 παρουσία LiOH.....                            | 59 |
| Σχήμα 21. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.....                    | 72 |
| Σχήμα 22. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.....                    | 73 |
| Σχήμα 23. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 90.25/4.94.....                    | 74 |
| Σχήμα 24. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.....                   | 75 |
| Σχήμα 25. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.....                   | 75 |
| Σχήμα 26. Χρωματογραφήματα SEC/CHCl <sub>3</sub> στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) για λόγους δραστικότητας..... | 76 |
| Σχήμα 27. Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross.....   | 78 |
| Σχήμα 28. Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross.....   | 78 |
| Σχήμα 29. Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös.....   | 79 |
| Σχήμα 30. Δυάδες αλληλουχιών στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE).....  | 81 |
| Σχήμα 31. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.....   | 81 |
| Σχήμα 32. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.....   | 82 |
| Σχήμα 33. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.....  | 82 |
| Σχήμα 34. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.....  | 82 |
| Σχήμα 35. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.....  | 83 |
| Σχήμα 36. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.....   | 84 |
| Σχήμα 37. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.....   | 85 |
| Σχήμα 38. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.....  | 86 |

|  |     |
|--|-----|
| Σχήμα 39. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94. ....   | 87  |
| Σχήμα 40. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53.....  | 88  |
| Σχήμα 41. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 3°C/min. ....  | 89  |
| Σχήμα 42. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 5°C/min. ....  | 90  |
| Σχήμα 43. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 7°C/min. ....  | 90  |
| Σχήμα 44. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 10 °C/min. ....                                      | 90  |
| Σχήμα 45. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 15°C/min. ....                                       | 91  |
| Σχήμα 46. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 20°C/min. ....                                       | 91  |
| Σχήμα 47. Συγκριτικό θερμογράφημα των P(NVP–stat–CEVE) για ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. ....                               | 93  |
| Σχήμα 48. Διάγραμμα Barton για τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP–stat–CEVE). ....  | 96  |
| Σχήμα 49. Διάγραμμα Johnston για τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP–stat–CEVE). ....  | 96  |
| Σχήμα 50. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 2.....   | 107 |
| Σχήμα 51. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 3.....   | 107 |
| Σχήμα 52. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 4.....   | 108 |
| Σχήμα 53. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 5.....   | 108 |
| Σχήμα 54. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 1.....   | 109 |
| Σχήμα 55. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 2.....   | 109 |
| Σχήμα 56. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 1. ....  | 110 |
| Σχήμα 57. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 2. ....  | 110 |
| Σχήμα 58. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 3.....   | 111 |
| Σχήμα 59. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup> H–NMR πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 4. ....  | 111 |
| Σχήμα 60. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> ομοπολυμερούς PCEVE (Κωδ. H. 1. 4.). ....                                 | 113 |
| Σχήμα 61. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 2.....   | 113 |
| Σχήμα 62. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 3.....   | 114 |
| Σχήμα 63. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 4.....   | 114 |
| Σχήμα 64. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 5.....   | 115 |
| Σχήμα 65. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 1.....   | 115 |
| Σχήμα 66. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 2.....   | 116 |
| Σχήμα 67. Χρωματογραφήματα SEC/CHCl <sub>3</sub> στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) 20/80 παρουσία LiOH.<br>..... | 116 |
| Σχήμα 68. Χρωματογράφημα SEC/CHCl <sub>3</sub> πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 4. ....  | 117 |
| Σχήμα 69. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP–stat–CEVE) 66.00/34.00.....  | 130 |
| Σχήμα 70. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP–stat–CEVE) 88.65/11.35.....  | 130 |
| Σχήμα 71. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP–stat–CEVE) 90.25/9.75.....   | 131 |
| Σχήμα 72. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94.....   | 131 |
| Σχήμα 73. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53.....   | 132 |



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 1. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PCEVE με τη χρήση του CTA-1.....                                  | 54  |
| Πίνακας 2 Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PCEVE με τη χρήση του CTA-3.....                                   | 55  |
| Πίνακας 3. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 και αναλογία 100:1:0.2. ....      | 56  |
| Πίνακας 4. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2. ....      | 56  |
| Πίνακας 5. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 και αναλογία 500:1:0.2. ....      | 57  |
| Πίνακας 6 Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2. ....       | 57  |
| Πίνακας 7. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 80/20 με CTA-3 και αναλογία 300:1:0.2. ....      | 58  |
| Πίνακας 8. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-3 και αναλογία 500:1:0.2 ....       | 58  |
| Πίνακας 9. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 παρουσία LiOH.....                | 60  |
| Πίνακας 10. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-1 παρουσία LiOH.....               | 60  |
| Πίνακας 11. Πειραματικά δεδομένα σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας .... | 61  |
| Πίνακας 12. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών PCEVE με χρήση του CTA-1. ....                             | 64  |
| Πίνακας 13. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερούς PCEVE με χρήση του CTA-3. ....                            | 65  |
| Πίνακας 14. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 100:1:0.2.....   | 65  |
| Πίνακας 15. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2.....   | 66  |
| Πίνακας 16. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 500:1:0.2.....   | 67  |
| Πίνακας 17. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2.....   | 67  |
| Πίνακας 18. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-3 και αναλογία 300:1:0.2.....   | 68  |
| Πίνακας 19. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 500:1:0.2.....   | 69  |
| Πίνακας 20. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 παρουσία LiOH.....            | 69  |
| Πίνακας 21. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με χρήση του CTA-1 παρουσία LiOH.....            | 70  |
| Πίνακας 22. Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) για λόγους δραστηριότητας...  | 71  |
| Πίνακας 23. Πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας. ....                         | 77  |
| Πίνακας 24. Υπολογισμός των παραμέτρων των διαφόρων μεθόδων υπολογισμού των λόγων δραστηριότητας. ....     | 77  |
| Πίνακας 25. Λόγοι δραστηριότητας. ....   | 79  |
| Πίνακας 26. Διάδες αλληλουχιών και μέσο μήκος αλληλουχιών στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE). ..    | 80  |
| Πίνακας 27. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.....                               | 84  |
| Πίνακας 28. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.....                               | 85  |
| Πίνακας 29. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.....                                | 86  |
| Πίνακας 30. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.....                                | 87  |
| Πίνακας 31. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.....                                | 88  |
| Πίνακας 32. Υπολογισμός $T_g$ για τα P(NVP-stat-CEVE) μέσω DSC.....  | 93  |
| Πίνακας 33. Θεωρητικές Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης βάσει των διάφορων μεθόδων.....                    | 95  |
| Πίνακας 34. Ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και των ξενόγλωσσων όρων.....                    | 103 |
| Πίνακας 35. Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους.....   | 105 |
| Πίνακας 36. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00. ....                               | 119 |
| Πίνακας 37. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35. ....                               | 120 |
| Πίνακας 38. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75. ....                                | 121 |
| Πίνακας 39. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94. ....                                | 122 |

|   |     |
|---|-----|
| Πίνακας 40. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53. ....                             | 123 |
| Πίνακας 41. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 3 °C/min.... | 124 |
| Πίνακας 42. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 5 °C/min.... | 125 |
| Πίνακας 43. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 7 °C/min.... | 126 |
| Πίνακας 44. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 10 °C/min..  | 127 |
| Πίνακας 45. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 15 °C/min..  | 128 |
| Πίνακας 46. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 20 °C/min..  | 129 |

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε εξ' ολοκλήρου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών με τίτλο «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Μαρίνου Πιτσικάλη, την περίοδο 2021–2023.



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) (PNVP), αποτελεί πολύτιμο πολυμερικό υλικό τόσο σε ακαδημαϊκό επίπεδο, όσο και στη βιομηχανία, καθώς οι ιδιότητές της, όπως η βιοσυμβατότητα, η έλλειψη τοξικότητας και η υδατοδιαλυτότητα κρίνονται ζωτικής σημασίας για πληθώρα βιοϊατρικών εφαρμογών. Άλλες ιδιότητες, όπως η ικανότητα σχηματισμού φιλμ, η χημική και θερμική αντοχή της, καθώς και η άμορφη φύση της, αξιοποιούνται στην παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκει εφαρμογή ως συνδετικό υλικό, σαν υλικό επικάλυψης και σταθεροποιητής σε ταμπλέτες, ως διαλυτοποιητής για εναιωρήματα, σε απολυμαντικά διαλύματα, για τη διασπορά κρυσταλλοποιητικών φαρμάκων, στο σχηματισμό υδρογελών, σε νανοφορείς για τη χορήγηση φαρμάκων/γονιδίων/πρωτεϊνών και πεπτιδίων, ως επίδεσμος πληγών και εγκαυμάτων, για τη διαβρεξιμότητα φακών επαφής κι ως αντιρρυπαντικός παράγοντας.<sup>1</sup>

Μια εξίσου σημαντική κατηγορία πολυμερικών υλικών αποτελούν οι πολυ(βινυλαιθέρες), λόγω των πολλαπλών εφαρμογών τους. Ορισμένες εξ αυτών, περιλαμβάνουν τη χρήση τους ως κολλητικά, λιπαντικές ύλες, επιστρώσεις επιφανειών, ελαστομερή και ειδικές μεμβράνες.<sup>2</sup> Επιπλέον, δεδομένου ότι τα oligομερή πολυ(βινυλαιθέρων) έχουν προταθεί ως συγκολλητικά δέρματος, δεν παρουσιάζουν ιδιότητες εγγενούς τοξικότητας. Ιδιαίτερα για τον πολυ(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) (PCEVE), αποτελέσματα κυτταροτοξικότητας, υποδεικνύουν ότι τροποποιημένα και μη, δίκτυα αυτού, πληρούν τις απαιτήσεις για σύντομους χρόνους επαφής με το αίμα.<sup>3</sup> Ως πολυμερές μάλιστα, ο PCEVE είναι ένα υδρόφοβο υλικό με ιδιότητες ελαστομερούς και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ενδιάμεσο για τη σύνθεση πιο πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών, λόγω των ομάδων χλωρίου, οι οποίες μπορούν να υποκατασταθούν στις κατάλληλες συνθήκες από άλλες ομάδες.<sup>4</sup>

Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες και πιο κοινές μακρομοριακές αρχιτεκτονικές που έχει μελετηθεί είναι τα διακλαδισμένα πολυμερή και ειδικότερα τα εμβολιασμένα συμπολυμερή. Η δομή τους περιλαμβάνει μία κύρια πολυμερική αλυσίδα, στην οποία είναι συνδεδεμένες με ομοιοπολικό δεσμό άλλες πολυμερικές αλυσίδες, ή αλλιώς κλάδοι.<sup>5-7</sup>

Καλύτερη πρόταση για τον έλεγχο της αρχιτεκτονικής αποτελούν οι πολυμερισμοί που περιγράφονται ως ζωντανοί.<sup>8</sup> Με το ριζικό πολυμερισμό να κατέχει κυρίαρχη θέση στη βιομηχανία, η τεχνική RAFT είναι ίσως η ιδανική, για να του προσδώσει ζωντανά χαρακτηριστικά, προσφέροντας ελεγχόμενο μοριακό βάρος, ελεγχόμενη κατανομή και ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων στο μόριο του πολυμερούς.<sup>9</sup>

Στην παρούσα ερευνητική εργασία επετεύχθη ο ριζικός συμπολυμερισμός των NVP και CEVE με την τεχνική RAFT. Ως απαραίτητος ριζικού πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε το 2,2-αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN). Προσδιορίστηκε ο έλεγχος του πολυμερισμού με χρήση διαφορετικών CTAs και πραγματοποιήθηκαν πολυμερισμοί σε διαφορετικές αναλογίες μονομερών:CTA:AIBN και θερμοκρασίες, παρουσία και απουσία διαλύτη (BULK) και άλλων προσθέτων. Την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού ακολούθησε η σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών με διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας μονομερών για την εύρεση των λόγων δραστηριότητας, τα οποία συμπολυμερή στη συνέχεια μελετήθηκαν θερμικά.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2. 1. Ριζικός πολυμερισμός RDRP

Ο Ριζικός Πολυμερισμός είναι μια από τις καλύτερες τεχνικές σε βιομηχανική κλίμακα, για την παρασκευή πολυμερών τόσο με μικρά όσο και με μεγάλα μοριακά βάρη.<sup>10</sup> Μπορεί να συνδυαστεί με ένα μεγάλο αριθμό μονομερών και διαλυτών και μπορεί να γίνει σε σχετικά εύκολες πειραματικές συνθήκες χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις στην καθαρότητα των αντιδραστηρίων. Κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενεργών ελευθέρων ριζών, οπότε μοιραία λαμβάνουν χώρα ανεξέλεγκτες αντιδράσεις τερματισμού, με συνέπεια να προκύπτουν πολυμερή με μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών, χωρίς έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών τους. Επιπλέον, ο ριζικός πολυμερισμός δεν προσφέρεται για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική, οπότε περιορίζεται στη σύνθεση γραμμικών πολυμερών με συγκεκριμένες, περιορισμένες, ιδιότητες.

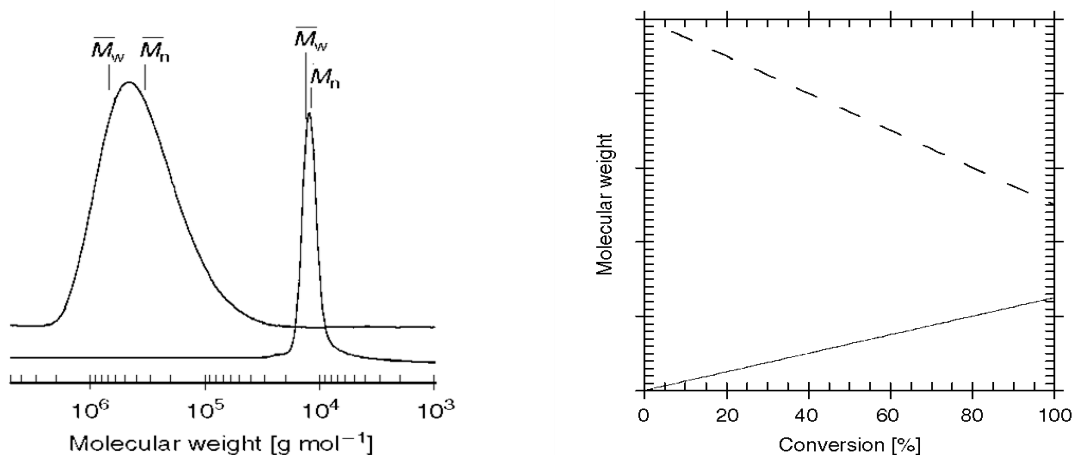
Τα προβλήματα αυτά έρχεται να λύσει ο ριζικός πολυμερισμός με αντιστρεπτή απενεργοποίηση (Reversible Deactivation Radical Polymerization RDRP). Κατά τον RDRP, με χρήση διαφόρων τεχνικών, μειώνεται ο αριθμός των ενεργών ριζών που υπάρχουν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και ταυτόχρονα αυξάνεται ο χρόνος ζωής της κάθε ρίζας, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντιδράσεις τερματισμού και να παρέχεται έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των προϊόντων.<sup>11</sup>

Αρχικά είχε χρησιμοποιηθεί ο όρος ελεγχόμενος/ζωντανός ριζικός πολυμερισμός<sup>12</sup> (controlled/living radical polymerization), όμως κατόπιν συστάσεως της IUPAC<sup>13</sup> αντικαταστάθηκε από τον όρο RDRP.<sup>14</sup>

Η διαφορά ανάμεσα στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό και στον πολυμερισμό RDRP φαίνεται οπτικά στα επόμενα διαγράμματα στο Σχήμα 1.

Από τη μία, δίνεται ένα διάγραμμα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC, όπου φαίνεται καθαρά η διαφορά στις κατανομές μοριακών βαρών. Η πιο ευρεία καμπύλη του κλασικού πολυμερισμού αντιστοιχεί σε πιο ευρεία κατανομή μοριακών βαρών.

Από την άλλη, δίνεται το διάγραμμα του μοριακού βάρους ως προς τη μετατροπή. Αυτό του κλασσικού ριζικού, ξεκινάει με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία μειώνονται, ενώ η απόδοση αυξάνεται, όσο προχωράει ο πολυμερισμός. Αντίθετα, το διάγραμμα του RDRP είναι όπως ακριβώς των ζωντανών πολυμερισμών. Όσο μεγαλώνει η μετατροπή, τόσο μεγαλώνει και το μοριακό βάρος.



Διάγραμμα SEC του κλασσικού ριζικού πολυμερισμού (ευρεία κορυφή) και του RDRP (οξεία κορυφή)

Διάγραμμα του μοριακού βάρους συναρτήσει της μετατροπής (για τον κλασσικό ριζικό=σπικτική γραμμή, για τον RDRP=κανονική γραμμή)

Σχήμα 1. Σύγκριση κλασσικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP.

Ο RDRP περιλαμβάνει κυρίως τους μηχανισμούς:

- Πολυμερισμού μέσω νιτροξειδίων (nitroxide mediated polymerization, NMP).<sup>15</sup>
- Ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP).<sup>16</sup>
- Αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT).<sup>17</sup>

Η τεχνική RAFT είναι η νεότερη και ίσως η πιο ξεχωριστή τεχνική, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο αριθμό μονομερών χωρίς ιδιαίτερους περιορισμούς, σε ποικίλες πειραματικές συνθήκες ακόμη και σε υδατικό περιβάλλον και προσφέρεται ιδιαίτερα για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική.<sup>18</sup>



## 2. 2. Πολυμερισμός RAFT

Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία από τις πλέον πρόσφατες μεθόδους ριζικού πολυμερισμού και μας οδηγεί σε πολυμερή με ελεγχόμενα χαρακτηριστικά, επιφέροντας έτσι μεγάλη εξέλιξη στο πεδίο του ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού.

Εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1998<sup>19</sup> στο Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) της Αυστραλίας. Η χημεία του πολυμερισμού RAFT βασίζεται στην προσθήκη και απόσπαση μέσω ριζών, μια διαδικασία γνωστή από το 1972, ενώ στη συνέχεια προστέθηκε στο μηχανισμό η χρήση αντιδραστηρίων μεταφοράς. Ο πολυμερισμός RAFT διαφέρει θεμελιωδώς τόσο από τον πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου όσο και από τον πολυμερισμό μέσω νιτροξειδίων καθώς για την επίτευξη ελέγχου βασίζεται στην αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας και όχι στο Persistent Radical Effect (PRE). Με την πάροδο του χρόνου ο πολυμερισμός RAFT ταυτίστηκε με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων ως αντιδραστήρια μεταφοράς (thiocarbonylthio compounds, ZC(=S)SR).

Στα πλεονεκτήματα του RAFT μεταξύ άλλων περιλαμβάνονται τα εξής:

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πλειοψηφία των μονομερών, τα οποία πολυμερίζονται με συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας κάθε φορά το κατάλληλο αντιδραστήριο μεταφοράς.
- Είναι απλός στην εφαρμογή και οι πειραματικές συνθήκες του είναι αντίστοιχες με αυτές του απλού ριζικού πολυμερισμού.
- Μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε υδατικά όσο και σε πρωτικά μέσα γεγονός που τον καθιστά εύχρηστο.
- Τα ενεργά άκρα παραμένουν στο πολυμερές μετά το πέρας του πολυμερισμού, οπότε αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μακρομοριακό αντιδραστήριο μεταφοράς (macro-CTA) και με τη διαδοχική προσθήκη μονομερών να συντεθούν κατά συστάδες συμπολυμερή καθώς και άλλες πολύπλοκες αρχιτεκτονικές.

Επιτυγχάνεται έλεγχος επί του Μοριακού Βάρους, αλλά και της κατανομής μοριακών βαρών του πολυμερούς. Το Μοριακό Βάρος αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του βαθμού μετατροπής. Το αναμενόμενο Μοριακό Βάρος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\overline{Mn}(calc) = \frac{Monomer\ consumed}{Chains\ Initiated} \cong \frac{[M]_o - [M]_t}{[CTA]_o} \times m_M$$

Όπου  $[M]_o$  και  $[M]_t$  η αρχική και τελική συγκέντρωση του μονομερούς αντίστοιχα,  $[CTA]_o$  η αρχική συγκέντρωση του αντιδραστηρίου μεταφοράς και  $m_M$  το μοριακό βάρος του μονομερούς.

### 2. 3. Μηχανισμός RAFT

Ο μηχανισμός<sup>20</sup> του πολυμερισμού RAFT μπορεί να περιγραφεί επαρκώς χρησιμοποιώντας την ίδια αλληλουχία βημάτων που θα χρησιμοποιούσαμε για να περιγράψουμε ένα συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, λαμβάνοντας υπόψιν όμως τις διαφοροποιήσεις που προκύπτουν, λόγω των αντιδράσεων στις οποίες υπόκειται το αντιδραστήριο μεταφοράς.

Όπως στον απλό ριζικό πολυμερισμό, η διαδικασία ξεκινά<sup>21</sup> με τη δημιουργία των πρώτων ριζών ( $I\bullet$ ), οι οποίες σχηματίζονται συνήθως μέσω της χρήσης κάποιου απαρχητή, ή ακτινοβόλησης ή στην περίπτωση ορισμένων μονομερών, όπως το στυρένιο, απλής θέρμανσης. Στη συνέχεια και παραβλέποντας τις παράπλευρες αντιδράσεις, οι ρίζες αυτές ( $I\bullet$ ) αντιδρούν με το μονομερές ( $M$ ) δημιουργώντας τις πρώτες μακρόριζες ( $P_n\bullet$ ).

Οι μακρόριζες αυτές ( $P_n\bullet$ ) προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς  $RSC(Z)=S$  (1) και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας (2) με αποτέλεσμα να προκύψει ένα μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς  $P_nS(Z)C=S$  (3) καθώς και μια νέα ρίζα ( $R\bullet$ ), η οποία μπορεί να αντιδράσει εκ νέου με ένα μονομερές δίνοντας μια νέα μακρόριζα ( $P_m\bullet$ ).

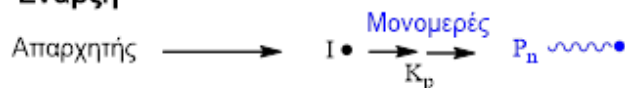
Όταν επιτευχθεί ισορροπία στην εναλλαγή μεταξύ των μακροριζών και του αντίστοιχου προσωρινά ανενεργού αντιδραστηρίου μεταφοράς, η αντίδραση προχωρά στην κυρίως ισορροπία.

Στο στάδιο αυτό, το οποίο κυριαρχεί στον πολυμερισμό RAFT πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της διάδοσης των αλυσίδων και της κατανάλωσης του μονομερούς.

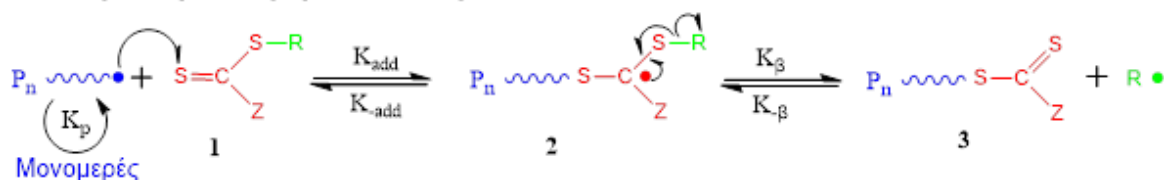
Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή (dormant) κατάσταση, θα περιέχουν τη

διθειοανθρακική ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια  $P_{n/m}S(Z)C=S$  (3).

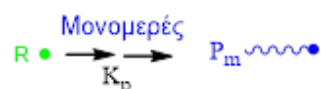
### Έναρξη



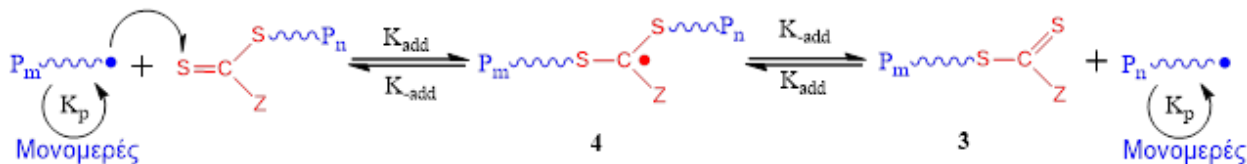
### Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



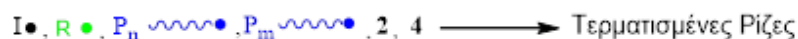
### Επανάναρξη



### Ισοροπία/Διάδοση



### Τερματισμός

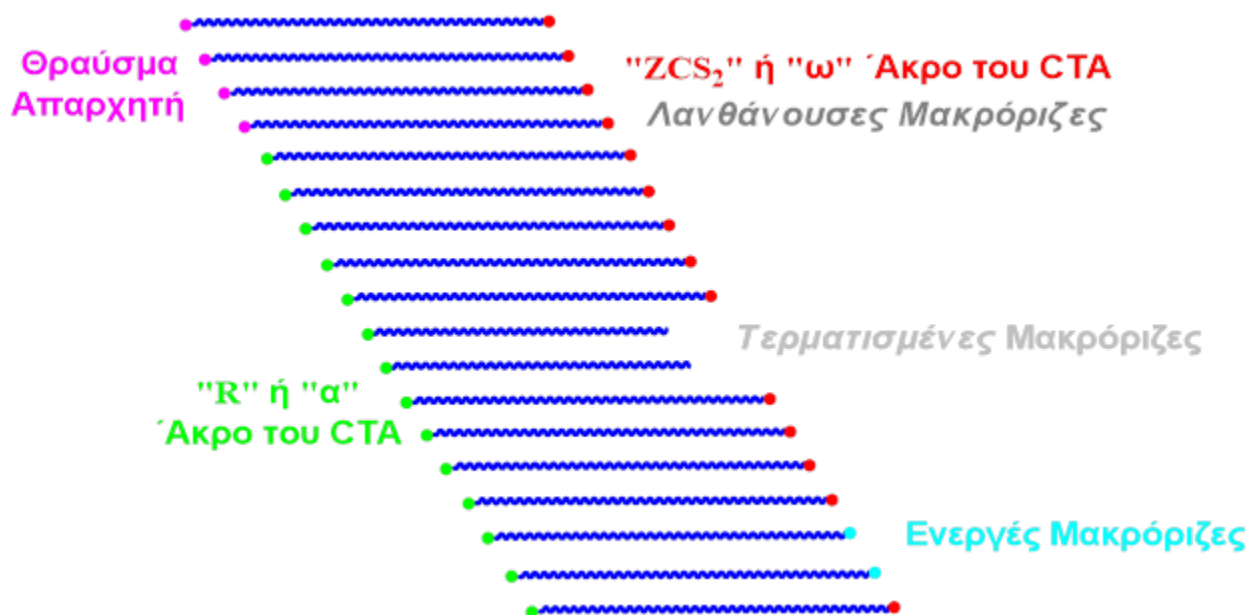


Σχήμα 2. Μηχανισμός RAFT.

Η αντίδραση του πολυμερισμού RAFT είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία, συνεπώς, μπορεί να υπάρξει διάσπαση των ενδιάμεσων δίνοντας πάλι την αρχική μακρόριζα ( $P_n \bullet$ ) ή το αντιδραστήριο μεταφοράς  $RSC(Z)=S$  (1).

Όπως σε κάθε ριζικό πολυμερισμό έτσι και στον RAFT υπάρχουν αναπόφευκτοι τερματισμοί. Μερικές αντιδράσεις τερματισμού που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια ενός πολυμερισμού RAFT είναι η ανεπιθύμητη συνένωση ριζών ή μεταφορά αλυσίδων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αδρανών μορίων και τερματισμένων αλυσίδων, τα οποία καταλήγουν ως ακαθαρσίες στο τελικό προϊόν του πολυμερισμού.

Ένας διαφορετικός τρόπος για τη σχηματική αναπαράσταση των προϊόντων του πολυμερισμού RAFT δίνεται στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.

Κατά μέσο όρο, όλες οι ζωντανές αλυσίδες αναπτύσσονται ταυτόχρονα και έχουν ίδιο μήκος αλυσίδας, επειδή η ισορροπία των αδρανοποιημένων και ενεργών άκρων της αλυσίδας είναι ταχεία σε σχέση με τη διάδοση. Υπό αυτές τις συνθήκες, τα μοριακά βάρη μπορούν να αυξηθούν γραμμικά με τη μετατροπή και οι κατανομές μοριακού βάρους μπορεί να είναι πολύ στενές.

Παραπάνω στο Σχήμα 3, φαίνεται ότι η ποσότητα του απαρχητή αντιστοιχεί στις ενεργές (active) και στις τερματισμένες (dead) αλυσίδες. Οι τερματισμένες αλυσίδες θα πρέπει σχεδόν να μην υπάρχουν και οι προσωρινά ανενεργές ή λανθάνουσες (dormant) αλυσίδες να είναι πολύ περισσότερες από τις ενεργές.

Το μήκος όλων των αλυσίδων περιμένουμε να είναι το ίδιο, όπως φαίνεται και από το σχήμα, αφού η εναλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και στην προσωρινά ανενεργή μορφή είναι πολύ γρήγορη.

#### 2. 4. Αντιδραστήρια μεταφοράς CTAs

Ο κύριος παράγοντας διαφοροποίησης ενός πολυμερισμού RAFT από έναν απλό ριζικό πολυμερισμό, είναι η χρήση αντιδραστηρίων μεταφοράς CTA. Η χρήση τους, ως μέσο για να δοθούν ζωντανά χαρακτηριστικά στο ριζικό πολυμερισμό εμφανίστηκε για

πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του 1990 και τα πρώτα αντιδραστήρια μεταφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μακρομονομερή.

Η χρήση θειοκαρβόνυλοθειο ενώσεων για έλεγχο του ριζικού πολυμερισμού έγινε για πρώτη φορά το 1998 και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της μορφής του Σχήματος 4.

Μπορεί να φαίνεται απλό όμως η εξαιρετικά χρονοβόρα και δύσκολη σύνθεση των αντιδραστηρίων μεταφοράς, δημιουργεί εμπόδια στην εμπορική διαθεσιμότητά τους καθώς και στην απλοποίηση του πολυμερισμού RAFT.

Για έναν επιτυχημένο πολυμερισμό RAFT η επιλογή του κατάλληλου αντιδραστηρίου μεταφοράς παίζει πολύ σημαντικό ρόλο και εξαρτάται κυρίως από το προς πολυμερισμό, μονομερές αλλά και από τις συνθήκες της αντίδρασης. Τα CTA που χρησιμοποιούνται στον RAFT είναι της γενικής μορφής του παρακάτω σχήματος 4.



Σχήμα 4. Γενικά χαρακτηριστικά αντιδραστηρίων μεταφοράς.

Η ύπαρξη του διπλού δεσμού C=S είναι απαραίτητη και κομβική για την αποτελεσματικότητα του αντιδραστηρίου μεταφοράς καθώς ο δεσμός πρέπει να είναι αρκετά δραστικός. Αυτό διασφαλίζεται από την πλευρική ομάδα Z, η οποία βοηθά τόσο στη δραστικότητα του διπλού δεσμού όσο και στο σχηματισμό της ενδιάμεσης ρίζας. Επηρεάζει τόσο το ρυθμό προσθήκης των διαδιδόμενων ριζών στη θειοκαρβονυλοθειο ομάδα, όσο και το ρυθμό διάσπασης των ενδιάμεσων ριζών. Οι διθειοεστέρες, όπου Z= φαινύλιο είναι από τα πλέον ευαίσθητα αντιδραστήρια στην προσθήκη ριζών.

Η ομάδα R έχει εξίσου σημαντικό ρόλο στην καταλληλότητα του αντιδραστηρίου μεταφοράς, καθώς η δομή της επηρεάζει τόσο την κινητική του πολυμερισμού όσο και το

συνολικό βαθμό ελέγχου. Θα πρέπει να είναι μια καλά ομολυτική αποχωρούσα ομάδα, της οποίας η σχηματιζόμενη ρίζα ( $R\bullet$ ) να είναι σε θέση να εκκινήσει επιτυχώς πολυμερισμό, συνεπώς θα πρέπει να έχει παρόμοια, ή και καλύτερη ικανότητα ομολυτικής διάσπασης, με τη διαδιδόμενη ρίζα.

Ένα αντιδραστήριο μεταφοράς, για να θεωρηθεί επιτυχημένο θα πρέπει να χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να περιγραφούν από τους παρακάτω συντελεστές:

- Συντελεστές μεταφοράς  $C_{tr} = k_{tr}/k_p$  και  $C_{-tr} = k_{-tr}/k_iR$

$$k_{tr} = k_{add}\phi = k_{add}\frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

$$k_{-tr} = k_{-\beta}(1 - \phi) = k_{-\beta}\frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

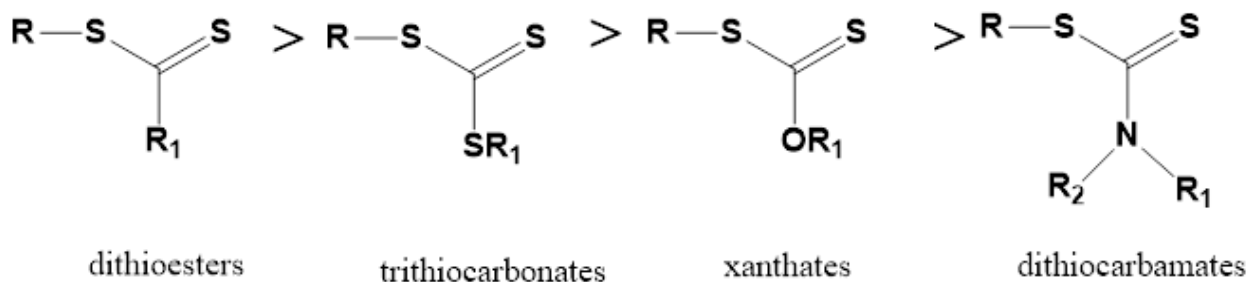
- Συντελεστής διαχωρισμού  $\phi$

$$\phi = \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

Οι συντελεστές μεταφοράς  $C_{tr}$  και  $C_{-tr}$  μας δείχνουν τις ιδιότητες του αντιδραστήριου μεταφοράς στον πολυμερισμό RAFT. Τα χαρακτηριστικά που συχνά προσδίδουν ζωντανό χαρακτήρα στον πολυμερισμό RAFT σχετίζονται με τη γραμμική εξάρτηση του Μοριακού Βάρους του πολυμερούς από τον βαθμό μετατροπής. Αυτό για να επιτευχθεί απαιτεί συντελεστή μεταφοράς  $C_{tr}$  με τιμή το λιγότερο 10. Τα πιο αποτελεσματικά αντιδραστήρια μεταφοράς έχει βρεθεί ότι έχουν συντελεστή μεταφοράς,  $C_{tr} = 100$ .

Ως CTA έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διθειοανθρακικών (thiocarbonylthio) αντιδραστηρίων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί διθειοεστέρες (dithioesters,  $Z = \text{αλκύλιο } R_1 \text{ ή αρύλιο}$ ), οι τριθειοανθρακικοί εστέρες (trithiocarbonates,  $Z = SR_1$ ), οι ξανθογονικοί εστέρες (xanthates,  $Z = OR_1$ ) και οι

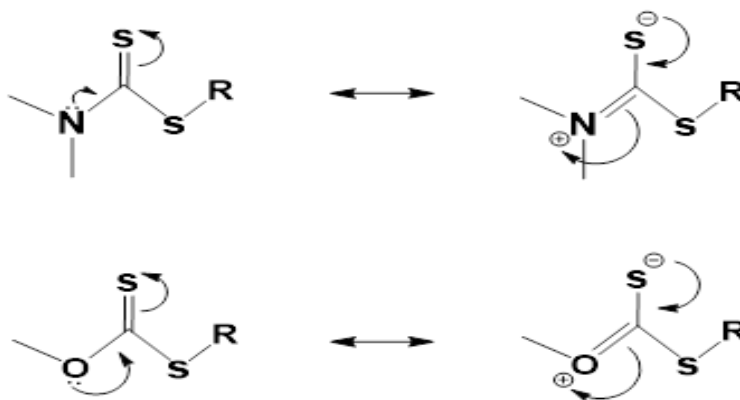
διθειοκαρβαμιδικό εστέρες (dithiocarbamates,  $Z=NR_1R_2$ ). Σημειώνεται ότι ο διπλός δεσμός C=S είναι πιο δραστήκος στις δύο πρώτες κατηγορίες, όπου ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομο άνθρακα ή θείου, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Σειρά δραστηκότητας CTAs.

Στις άλλες δυο κατηγορίες, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου στους ξανθογονικούς εστέρες<sup>22</sup> και του αζώτου στα διθειοκαρβαμίδια<sup>23</sup> επιδρά στο διπλό δεσμό μέσω συντονισμού, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα, και μειώνεται η ικανότητα του διπλού δεσμού για αντιδράσεις προσθήκης.

Το φαινόμενο αυτό του απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους, λόγω συντονισμού, το “βιώνει” λιγότερο έντονα ο διπλός δεσμός όταν υπάρχουν περισσότερες δομές συντονισμού, στις οποίες συμμετέχει μόνο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου ή του οξυγόνου και όχι ο διπλός δεσμός. Έτσι, για παράδειγμα, όταν το άζωτο είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου, από τις δομές συντονισμού που δημιουργούνται, προκύπτει ότι ο διπλός δεσμός έχει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό το χαρακτήρα διπλού δεσμού και είναι σχεδόν τόσο δραστήκος όσο στους διθειεστέρες και στους τριθειοανθρακικούς εστέρες.



Σχήμα 6. Δομές συντονισμού ξανθογονικών και διθειοκαρβαμιδικών εστέρων.

Κατ' αντιστοιχία με τα CTA, μπορούν να χωριστούν και τα μονομερή σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

1. Περισσότερο δραστικά (more activated monomers, MAMs).

Στην κατηγορία αυτή<sup>24</sup> ανήκουν τα μονομερή των οποίων η βινυλική ομάδα βρίσκεται, είτε ενωμένη με διπλό δεσμό, όπως στο βουταδιένιο και στο ισοπρένιο, είτε σε αρωματικό δακτύλιο, όπως στην περίπτωση του στυρενίου και της βινυλοπυριδίνης, ενωμένη με καρβόνυλο-ομάδες με παράδειγμα τα μεθακρυλαμίδια και τέλος με νιτρίλια, όπως το ακρυλονιτρίλιο.

2. Λιγότερο δραστικά μονομερή (less activated monomers, LAMs)

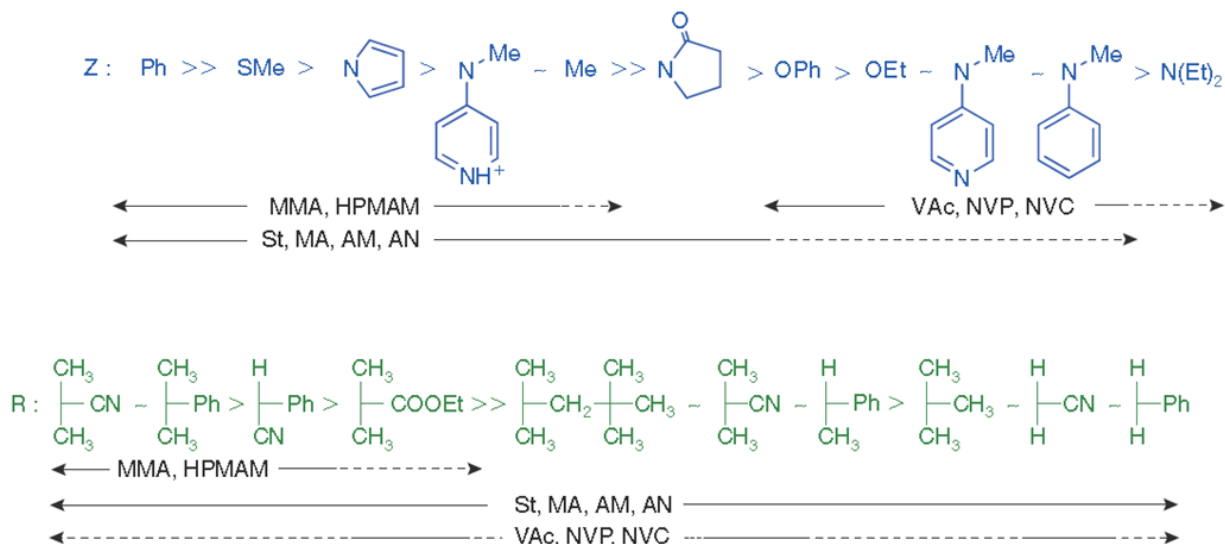
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα μονομερή των οποίων η βινυλική ομάδα βρίσκεται προσαρτημένη σε ένα ή περισσότερα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ατόμων οξυγόνου (O), αζώτου (N), αλογόνων (X) η θείου (S). Παραδείγματα τέτοιων μονομερών αποτελούν η N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP), η βινυλοκαπρολακτάμη (VCL), αλλά και οι βινυλεστέρες.

Επιπλέον, πολύ σημαντική παράμετρος για την επιλογή του CTA είναι η επιθυμητή ταχύτητα πολυμερισμού. Το αντιδραστήριο μεταφοράς δεν πρέπει να καθυστερεί τον πολυμερισμό και δεν πρέπει να ξεκινάει παράπλευρες αντιδράσεις. Τα αντιδραστήρια με μεγάλη  $C_{tr}$  για παράδειγμα, είναι συνήθως επιρρεπή στις παράπλευρες αντιδράσεις. Επίσης, χρειάζεται να λαμβάνονται υπόψη οι συνθήκες πολυμερισμού και η διαλυτότητα του CTA στο διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και τα μοριακά χαρακτηριστικά, το επιθυμητό μοριακό βάρος και η επιθυμητή κατανομή, του πολυμερούς που θέλουμε να συνθέσουμε.

Το αντιδραστήριο CTA θα δώσει τις ιδιαίτερες ακραίες ομάδες που θα έχει το πολυμερές. Ανάλογα με την επιθυμητή τροποποίηση θα πρέπει να γίνει και η επιλογή των ακραίων ομάδων, οπότε και του CTA.

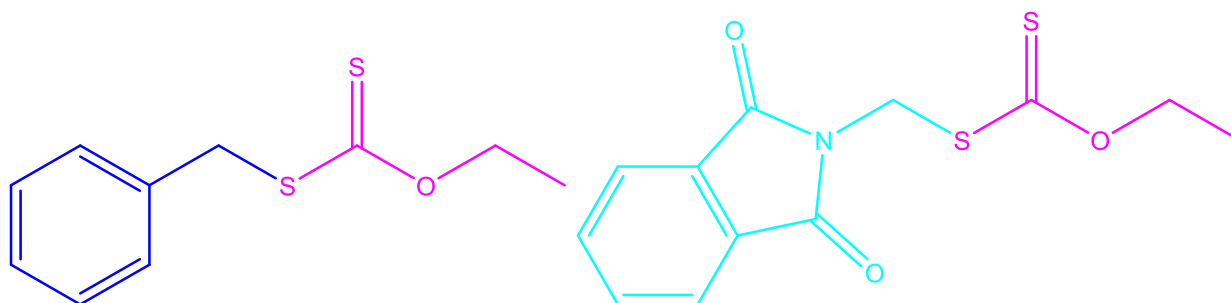
Με βάση όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα αντιδραστήριο μεταφοράς, έχουν καταρτιστεί διάφορα ευρετήρια για την επιλογή του κατάλληλου CTA. Στο επόμενο σχήμα δίνεται ένα απλό και εύχρηστο διάγραμμα για την επιλογή, ανάλογα με το μονομερές που θέλουμε να πολυμερίσουμε.





Σχήμα 7. Διάγραμμα για την επιλογή αντιδραστήριου μεταφοράς.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα κάτωθι αντιδραστήρια μεταφοράς: (χρησιμοποιείται ο συμβολισμός που αναφέρεται σε προηγούμενες εργασίες στη βιβλιογραφία, ώστε άμεσα να γίνονται οι απαραίτητες συγκρίσεις)



Σχήμα 8. [(O-ethylxanthyl)methyl]benzene (CTA-1) και O-ethyl S-(phthalimidymethyl) xanthate (CTA-3).

## 2. 6. Βινυλαιθέρες

### 2. 6. 1. Πολυμερισμός βινυλαιθέρων

Οι βινυλαιθέρες πολυμερίζονται κυρίως με κατιοντικό πολυμερισμό, καθώς το οξυγόνο που φέρουν στις αιθερικές τους ομάδες, λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και σταθεροποιεί το κατιόν που προκύπτει από τη διάνοιξη του βινυλικού δεσμού.

Ο πολυμερισμός τους έχει πραγματοποιηθεί με πολλαπλά συστήματα απαρχητών – όπως πρωτικά οξέα (π.χ.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ), αλογονίδια μετάλλων (π.χ.  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ), αλογονωμένες αλκυλο-μεταλλικές ενώσεις (π.χ.  $\text{RAlCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{RMgX}$ ), οργανικά άλατα, τα οποία παρέχουν κατιόντα ( $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{SnCl}_5^-$ ,  $\text{MeCO}^+\text{ClO}_4^-$ ) και αλογόνων (π.χ.  $\text{I}_2$ ,  $\text{IBr}$ ) – κατά τη χρήση των οποίων λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς αλυσίδων. Συνεπώς τα συγκεκριμένα συστήματα δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως «ζωντανά».<sup>26</sup>

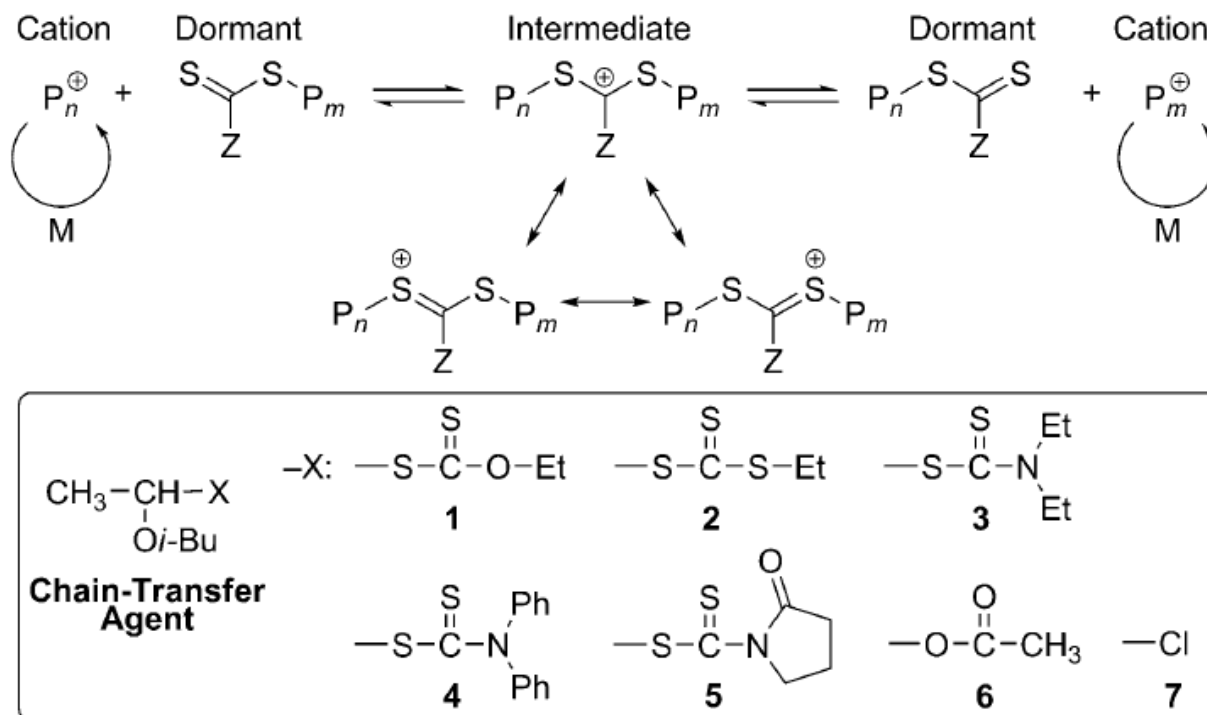
Η πρώτη αναφορά σε πραγματικά «ζωντανό» κατιοντικό πολυμερισμό με χρήση  $\text{HI/I}_2$  το 1984 από τους Higashimura και Sawamoto<sup>27</sup> αποτέλεσε αφετηρία της ανάπτυξης συστημάτων πολυμερισμού για τη σταθεροποίηση των αναπτυσσόμενων καρβοκατιόντων, αποτελούμενα από έναν απαρχητή, ο οποίος έφερε αντίστοιχα πρωτόνια ή κατιόντα που θα προκαλούσαν έναρξη πολυμερισμού και από έναν ενεργοποιητή ή συναπαρχητή, όπως διάφορα οξέα κατά Lewis, αλογονίδια μετάλλων, ή άλατα του αμμωνίου.

Οι βινυλαιθέρους έχουν πολυμεριστεί και με σύμπλοκα του τιτανίου, του ζirkονίου και του αφνίου από τους Sudhakar και Masuda, λαμβάνοντας όμως πολυμερή με ευρείες κατανομές μοριακών βαρών, ενώ η απόδοση των αντιδράσεων δεν ήταν ποσοτική. Ωστόσο, τα μεταλλοκενικά και ημιμεταλλοκενικά σύμπλοκα των στοιχείων αυτών της 4ης ομάδας έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό των βινυλαιθέρων με μεγαλύτερη επιτυχία, δίνοντας καλύτερο έλεγχο στα μοριακά και δομικά χαρακτηριστικά των πολυμερών.<sup>26</sup>

## **2. 6. 2. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων με την τεχνική RAFT**

Η έρευνα πάνω στον πολυμερισμό των βινυλαιθέρων έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη πολλαπλών νέων συστημάτων πολυμερισμού τους. Ανάμεσά τους ξεχωρίζει η εφαρμογή της τεχνικής RAFT στον κατιοντικό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων. Αυτή περιλαμβάνει τη χρήση διαφόρων απαρχητών κατιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με αντιδραστήρια RAFT.

Το 2014 οι M. Uchiyama, K. Satoh και M. Kamigaito δημοσίευσαν τον πρώτο κατιοντικό RAFT πολυμερισμό βινυλαιθέρων. Πρότειναν έναν παρόμοιο με την περίπτωση του ριζικού RAFT, κατιοντικό τρόπο μεταφοράς αλυσίδας ως μια νέα μέθοδο ελέγχου του κατιοντικού πολυμερισμού βασισμένη στην υψηλή συγγένεια των καρβοκατιονικών ειδών για άτομα θείου.



Σχήμα 9. Προτεινόμενος μηχανισμός για RAFT κατιοντικό πολυμερισμό.

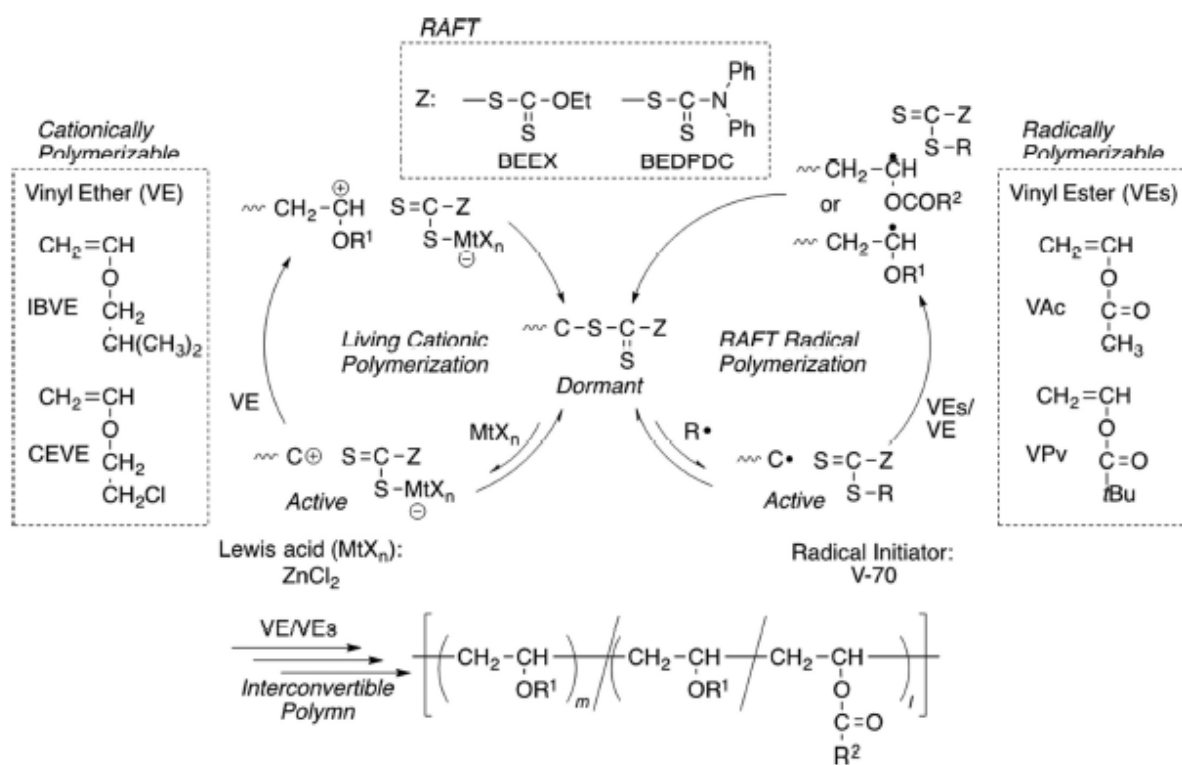
Χρησιμοποιώντας μια σειρά θειοκαρβονυλοθείο ενώσεων ως πρόσθετα σε ελεύθερους κατιοντικούς πολυμερισμούς με μικρές ποσότητες τριφλικού οξέος ως απαρχητή (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ή TfOH) ([TfOH]<sub>0</sub>=0,05 mM) παρατήρησαν αποτελεσματική μείωση της πολυδιασποράς, με τους παραγόμενους βινυλαιθέρους να εμφανίζουν κατανομές μικρότερες και από 1.1 και τα μοριακά τους βάρη να αυξάνονται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού μετατροπής των μονομερών.<sup>28</sup>

Η χρήση, λοιπόν, των αντιδραστηρίων RAFT δίνει στον κατιοντικό πολυμερισμό την δυνατότητα για την πλήρη απαλλαγή του συστήματος από μεταλλικές ενώσεις και καθιστά εφικτή τη λήψη πολυμερών με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.<sup>29-31</sup>

### 2. 6. 3. Μηχανιστικός μετασχηματισμός κατιοντικού / ριζικού RAFT

Ο μηχανιστικός μετασχηματισμός είναι μια ισχυρή τεχνική πολυμερισμού που επιτρέπει τον σχηματισμό μιας ποικιλίας συμπολυμερών συνδυάζοντας διαφορετικές τεχνικές πολυμερισμού που διαφορετικά δεν θα μπορούσαν να συντεθούν με έναν μόνο μηχανισμό πολυμερισμού.<sup>32</sup>

Η ίδια ομάδα επιστημόνων που πρώτοι εισήγαγαν την τεχνική RAFT στον κατιοντικό πολυμερισμό εξέτασαν ταυτόχρονο διαμετατρέψιμο κατιοντικό / ριζικό πολυμερισμός μεταξύ βινυλεστέρα και βινυλαιθέρα σχεδιάζοντας τον παράγοντα διπλού RAFT. Το πρώτο μονομερές είναι ένα κοινό και μη συζευγμένο μονομερές που θα μπορούσε να πολυμεριστεί μόνο μέσω ριζικού πολυμερισμού, ενώ το δεύτερο είναι ένα τυπικό κατιονικά πολυμεριζόμενο μονομερές. Ο διαμετατρέψιμος συμπολυμερισμός διαφόρων βινυλεστέρων και βινυλαιθέρων κατέστη δυνατός σε κάποιο βαθμό με τη χρήση διθειοκαρβαμιδικού καθώς και ξανθογονικού εστέρα, τα οποία και τα δύο έχουν χρησιμοποιηθεί για ριζικό πολυμερισμό RAFT βινυλεστέρων.<sup>33</sup>



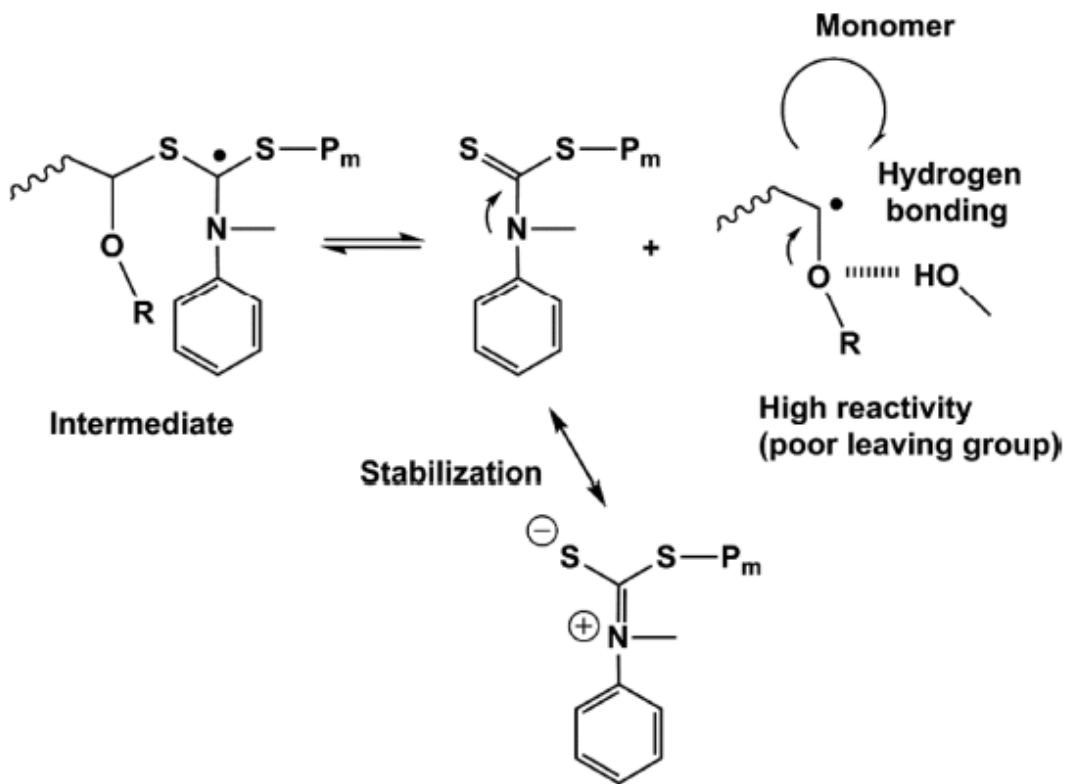
Σχήμα 10. Κατιοντικός/ριζικός διαμετατρέψιμος ταυτόχρονος πολυμερισμός βινυλαιθέρων – βινυλεστέρων.

Πέραν της πολύπλοκης αυτής διαδικασίας, τα τελευταία χρόνια πληθαίνουν οι δημοσιεύσεις σύνθεσης κατά συστάδων συμπολυμερών με διαδοχικό πολυμερισμό των επιμέρους μονομερών. Σε κάθε παράδειγμα η πειραματική πορεία ακολουθεί παρόμοια διαδικασία. Αφού συντεθεί η πρώτη συστάδα είτε ριζικά, είτε κατιονικά, η παραγόμενη πολυμερική αλυσίδα αφού καθαριστεί χρησιμοποιείται ως macro-CTA και με χρήση απαρχητή του άλλου τύπου πολυμερισμού συντίθεται και η δεύτερη συστάδα.<sup>34-35</sup>

#### **2. 6. 4. Ριζικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων**

Οι εκκινητές ριζών έχουν εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών συνθέσεων πολυμερών βινυλικού τύπου. Εντούτοις, μέχρι πρότινος ο ριζικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων θεωρούνταν αδύνατος καθώς οι παραγόμενες ρίζες είναι εξαιρετικά δραστικές, λόγω της αστάθειας που προέρχεται από τη ρίζα σε σ-δεσμό, η οποία οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η β-διάσπαση και η αφαίρεση υδρογόνου που καθιστούν αδύνατη τη διάδοση του πολυμερισμού ή οδηγούν σε ολιγομερή.<sup>36-37</sup>

Το 2016 οι S. Sugihara, Y. Kawamoto και Y. Maeda κατάφεραν να πολυμερίσουν ριζικά, τόσο ελεύθερα όσο και ελεγχόμενα με την τεχνική RAFT μια σειρά από βινυλαιθέρους με ακραίες υδροξυλομάδες σε υδατικά διαλύματα υποστηρίζοντας πως αυτό κατέστη εφικτό, λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ του διαλύτη και του οξυγόνου της αιθερικής ομάδας του βινυλαιθέρα, όσο και των αντίστοιχων αλληλεπιδράσεων αυτής με την υδροξυλομάδα του προστιθέμενου στη αλυσίδα μονομερούς. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προστατεύουν την αιθερική ομάδα του μονομερούς αποτρέποντας τις παράπλευρες αντιδράσεις που αναφέρθηκαν.<sup>38-39</sup>



Σχήμα 11. Προτεινόμενος μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού RAFT υδροξυ-λειτουργικών βινυλαιθέρων.

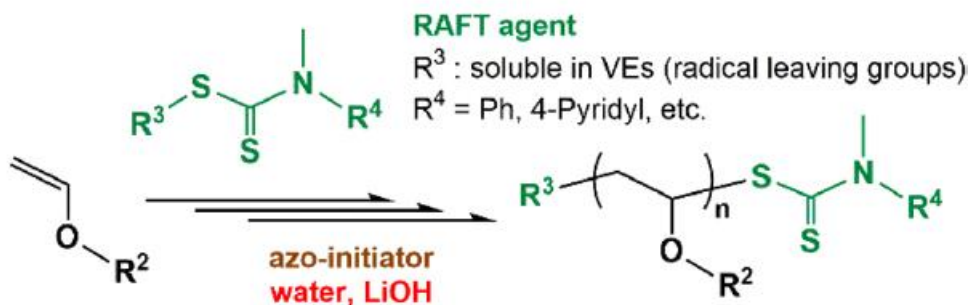
Η μείωση της δραστηριότητας των αναπτυσσόμενων ριζών μέσω των δεσμών υδρογόνου με το νερό, δεν είναι αρκετή για να επιτευχθεί και ο ριζικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων χωρίς υδροξυλομάδες. Τρία χρόνια αργότερα, το 2019, ο Y. Maeda και η ομάδα του κατάφεραν να πολυμερίσουν ριζικά βινυλαιθέρες χωρίς υδροξυλομάδες, σε υδατικά πάντα διαλύματα, με τη χρήση προσθέτων. Συγκεκριμένα, προσέθεταν στους πολυμερισμούς διάφορα υδροξείδια μετάλλων της IA ομάδας του Περιοδικού Πίνακα καθώς και ανόργανα σύμπλοκα αυτών καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως τα μεταλλικά ιόντα που προκύπτουν από τη διάσπαση των προσθέτων στο νερό αλληλεπιδρούν τόσο με τα π-τροχιακά του βινυλικού δεσμού των μονομερών, όσο και με την αιθερική τους ομάδα, προστατεύοντας και «ενεργοποιώντας» τα (Σχήμα 12). Καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η χρήση υδροξειδίου του λιθίου (LiOH), λόγω του μικρού μεγέθους και της υψηλής δραστηριότητας των κατιόντων αυτού (Li<sup>+</sup>). Οι πολυμερισμοί, λόγω μικρής έως και μηδενικής διαλυτότητας των συγκεκριμένων βινυλαιθέρων στο νερό πραγματοποιήθηκαν σε εναιώρημα και ως απαραίτητης χρησιμοποιήθηκε ο υδατοδιαλυτός Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate) (V-601) που έχει παρόμοια δραστηριότητα με τον AIBN.<sup>40</sup>



basic condition necessary  
 effectiveness of  $M^+$ :  $Li^+ > Na^+ > K^+$  for MOVE

*Σχήμα 12. Αλληλεπιδράσεις κατιόντων μετάλλου με μονομερή βινυλαιθέρα.*

system involving the interactions (A-C)



*Σχήμα 13. Συνθήκες ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την τεχνική RAFT.*

## 2. 7. Θερμική Ανάλυση

### 2. 7. 1. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) αποτελεί θερμική μέθοδο ανάλυσης, που γνωρίζει διαδεδομένη χρήση στον ποιοτικό έλεγχο και στην έρευνα των πολυμερών. Συγκεκριμένα, γίνεται συνεχής μέτρηση της μάζας ενός δείγματος σε ελεγχόμενες συνθήκες, συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς αυτή αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Από τη μέθοδο προκύπτει η καμπύλη θερμικής διασπάσεως, η οποία έχει σιγμοειδή μορφή και παρέχει πληροφορίες για το εύρος των θερμοκρασιών, όπου υπάρχει απώλεια μάζας. Αυτό το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς και το διάγραμμα της πρώτης παραγώγου χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας ενός πολυμερούς και την εύρεση της μέγιστης εφαρμοζόμενης θερμοκρασίας (μέσω του ακριβούς καθορισμού των σημείων αλλαγής της κλίσης). Στη διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση (DTG) ειδικότερα, η σταδιακή απώλεια μάζας εμφανίζεται με ξεχωριστές κορυφές και έτσι καθίσταται εύκολη η εύρεση

της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο μέγιστο ρυθμό θερμικής αποικοδόμησης. Η μειούμενη μεταβολή της μάζας κατά τη θέρμανση μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα, όπως η εκρόφηση, η εξάχνωση, η εξάτμιση πτητικών συστατικών, η διάσπαση δεσμών κ.α.

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. Ένας μικρός ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος, 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 οποίο θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση (συνήθως κάποιιο, αδρανές αέριο όπως N<sub>2</sub>).
4. Ένας υπολογιστής για τη διαχείριση του οργάνου.<sup>45</sup>

## 2. 7. 2. Μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης

Όσον αφορά στην κινητική της θερμικής αποικοδόμησης, αυτή γίνεται με κύριο σκοπό την εύρεση του μηχανισμού διάσπασης και την κατά προσέγγιση περιγραφή του από μαθηματικά μοντέλα. Ο ρυθμός της αντίδρασης θερμικής αποικοδόμησης εκφράζεται ως συνάρτηση της μετατροπής  $a$  και της θερμοκρασίας  $T$  ως:

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

όπου  $t$  είναι ο χρόνος,  $a$  η μετατροπή της αντίδρασης θερμικής αποικοδόμησης και  $f(a)$  η συνάρτηση μετατροπής. Η μετατροπή δίνεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$a = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}$$

όπου  $m_i$ ,  $m_f$  και  $m_t$  είναι η αρχική, η τελική και η μάζα του δείγματος τη χρονική στιγμή  $t$  αντίστοιχα.

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία μπορεί να είναι μια εξίσωση Arrhenius, δηλαδή:

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



όπου A ο προ-εκθετικός παράγοντας ( $\text{min}^{-1}$ ), Eα η ενέργεια ενεργοποίησης και R είναι η σταθερά των αερίων ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Αντικαθιστώντας την (2) στην (1) προκύπτει:

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

Σε περίπτωση που ο ρυθμός θέρμανσης β είναι σταθερός, δηλαδή:

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

η εξίσωση (3) μετατρέπεται σε:

$$da/dT = (A/\beta) e^{-Ea/RT} f(a) \quad (5)$$

ή αλλιώς:

$$da/f(a) = (A/\beta) e^{-Ea/RT} dT \quad (6)$$

Μετά από ολοκλήρωση της εξίσωσης (6) προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

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

όπου  $T_0$  και  $T$  είναι η αρχική και η τελική θερμοκρασία της αντίδρασης, αντίστοιχα. Το  $g(a)$  είναι η ολοκληρωμένη συνάρτηση της μετατροπής και  $x = Ea/RT$ <sup>46-51</sup>. Η πλήρης ανάλυση της θερμικής αποικοδόμησης μιας πολυμερικής ουσίας περιλαμβάνει τη μέτρηση της ενέργειας ενεργοποίησης, Eα και του προ-εκθετικού παράγοντα A, μαζί με το μηχανισμό ή αλλιώς το μαθηματικό μοντέλο της διαδικασίας θερμικής αποικοδόμησης. Όπως είναι προφανές, το  $g(a)$  εξαρτάται από το μηχανισμό μετατροπής και το μαθηματικό μοντέλο του<sup>52</sup>. Η συνάρτηση  $P(x)$  δεν έχει αναλυτική λύση. Ως εκ τούτου, έχουν προταθεί αρκετές κατά προσέγγιση εκφράσεις. Μεταξύ αυτών είναι τα ακόλουθα:

$$P(x) = 0.0048e^{(-1.0516x)} \quad (8)$$

και

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

Η εξίσωση (8) είναι γνωστή ως προσέγγιση Doyle, ενώ η εξίσωση (9) ως προσέγγιση Coates-Redfern. Η αντικατάσταση των εξισώσεων (8) και (9) στην εξίσωση (7) έχει ως αποτέλεσμα τις πολύ γνωστές εξισώσεις Ozawa-Flynn-Wall (OFW)<sup>53-55</sup> και Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)<sup>56</sup>:

$$\text{OFW: } \ln\beta = \ln \left[ \frac{0.0048AEa}{g(a)R} \right] - 1.0516 \frac{Ea}{RT} \quad (10)$$

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

Αυτές οι μεθοδολογίες αναφέρονται σε ίδιο ποσοστό μετατροπής και είναι μέθοδοι που δεν εξαρτώνται από το μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης, λαμβάνοντας υπόψη ότι η συνάρτηση μετατροπής  $f(\alpha)$  δεν επηρεάζεται από την αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης,  $\beta$ , για όλες τις τιμές του  $\alpha$ . Επομένως, η γραφική παράσταση  $\ln\beta$  ως προς  $1/T$  ή  $\ln(\beta/T^2)$  ως προς  $1/T$ , αντίστοιχα, θα πρέπει να παρέχει ευθείες γραμμές με κλίση ευθέως ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης. Επιπλέον, εάν οι καθορισμένες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης δε μεταβάλλονται αισθητά με διάφορες τιμές  $\alpha$ , τότε μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η αντίδραση αποικοδόμησης είναι ενός σταδίου.

Οι μέθοδοι OFW και KAS περιλαμβάνουν τη μέτρηση των θερμοκρασιών που αντιστοιχούν σε σταθερές τιμές του  $\alpha$  από πειράματα με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης  $\beta$ . Και οι δύο προσεγγίσεις είναι πολύ χρήσιμες για την κινητική ερμηνεία των θερμοσταθμικών δεδομένων, που λαμβάνονται από πολύπλοκες διαδικασίες, όπως η θερμική αποικοδόμηση πολυμερών και μπορούν να εφαρμοστούν χωρίς να γνωρίζουμε την τάξη της αντίδρασης της διαδικασίας αποικοδόμησης. Η μέθοδος OFW βασίζεται στην προσέγγιση Doyle (εξίσωση 8)<sup>57</sup>, ενώ η μέθοδος KAS βασίζεται στην πιο ακριβή προσέγγιση Coats και Redfern (εξίσωση 9)<sup>58</sup>. Επομένως, η τελευταία προσέγγιση θεωρείται ότι παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια στον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας θερμικής αποικοδόμησης.

Εκτός από αυτές τις ισο-μετατροπικές μεθόδους, η μέθοδος Kissinger μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για να παρέχει την ενέργεια ενεργοποίησης  $Ea$ <sup>59</sup>. Βασίζεται στην εξίσωση:

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

όπου,  $T_p$  και  $\alpha_p$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία και η μετατροπή στο μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους και  $n$  είναι η τάξη της αντίδρασης της διαδικασίας αποικοδόμησης. Οι τιμές  $Ea$  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 εξάρτηση 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 της εξακολουθεί να χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία.

### **2. 7. 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης**

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), είναι μία από τις πιο διαδεδομένες θερμικές μεθόδους ανάλυσης πολυμερών, καθώς επιτρέπει τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων τους. Η αρχή λειτουργίας της, στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας του δείγματος και μιας ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

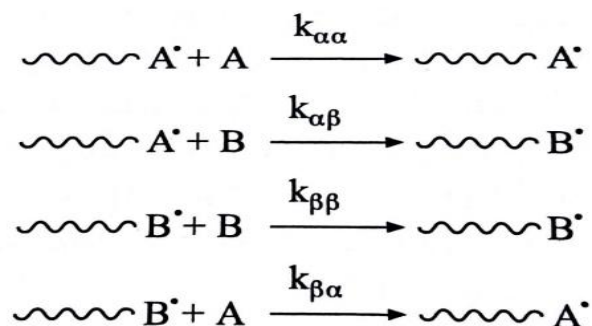
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από δύο κυψελίδες, οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα και με σταθερό ρυθμό από διαφορετικούς πομπούς θερμοκρασίας. Στη μια κυψελίδα περιέχεται η ουσία αναφοράς, ενώ στην άλλη κυψελίδα περιέχεται το δείγμα. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης η θερμοκρασία του δείγματος και η θερμοκρασία της ουσίας αναφοράς παραμένουν ίσες και ταυτόχρονα αυξάνονται (ή μειώνονται) γραμμικά με το χρόνο, ακολουθώντας καθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά τη μέτρηση αυτή, μετράται η διαφορά μεταξύ της ροής θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του και της ροής θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στην ουσία αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όταν το δείγμα υπόκειται θερμική μετάπτωση, τότε περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό, ώστε η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή της ουσίας αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές της ροής θερμότητας μεταξύ του δείγματος και της ουσίας αναφοράς, μπορεί κανείς να καταγράψει τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τις θερμικές μεταπτώσεις. Στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.

Στα διαγράμματα που λαμβάνονται παρουσιάζονται κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές αποτελούν τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν οι θερμικές μεταπτώσεις.

## 2. 8. Λόγοι δραστηκότητας

Κατά τον τυχαίο συμπολυμερισμό δύο μονομερών, υπάρχουν δύο είδη ενεργών κέντρων και κατά την πρόοδο αυτού λαμβάνουν χώρα τέσσερις αντιδράσεις ανάπτυξης αλυσίδας.<sup>60,61</sup> Θεωρώντας ως συμπολυμεριζόμενο ζεύγος μονομερών τα A και B, οι αντιδράσεις προόδου θα είναι οι ακόλουθες:



Σχήμα 14. Πιθανές αντιδράσεις διάδοσης πολυμερισμού.

Όπου  $k_{\alpha\alpha}$  και  $k_{\beta\beta}$ , οι σταθερές των ταχυτήτων αυτοδιάδοσης (ομοπολυμερισμού) και  $k_{\alpha\beta}$  και  $k_{\beta\alpha}$ , οι αντίστοιχες σταθερές για τις αντιδράσεις ετεροδιάδοσης.

Οι λόγοι δραστηκότητας (reactivity ratios) ή οι σχετικές δραστηκότητες των μονομερών A και B κατά την αντίδραση συμπολυμερισμού ορίζονται ως εξής:

$$r_A = \frac{k_{\alpha\alpha}}{k_{\alpha\beta}} \text{ και } r_B = \frac{k_{\beta\beta}}{k_{\beta\alpha}}$$

Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση την οποία παρουσιάζει μια μονομερική μονάδα ευρισκομένη στο άκρο της αλυσίδας, να αντιδράσει με ένα μονομερές της ίδιας με αυτή φύσεως, προς την προτίμηση της ίδιας μονομερικής μονάδας να αντιδράσει με ένα μονομερές διαφορετικής φύσεως.<sup>44,62</sup>

Η εξίσωση συμπολυμερισμού δίνεται από την παρακάτω σχέση:<sup>44</sup>

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]}$$

όπου τα  $d[A]$  και  $d[B]$  εκφράζουν τη στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς, ενώ τα  $[A]$  και  $[B]$  εκφράζουν τη σύσταση τροφοδοσίας. Επάνω σ' αυτή την εξίσωση βασίζεται ο υπολογισμός των  $r_A$  και  $r_B$  με διάφορες στατιστικές μεθόδους.

Η γνώση των λόγων δραστηριότητας μπορεί να μας παρέχει στοιχεία για το είδος του συμπολυμερισμού που λαμβάνει χώρα. Ορισμένες ειδικές περιπτώσεις είναι οι εξής:

1.  $r_A = r_B = 0$ : κανένα ενεργό κέντρο δεν μπορεί να αυτοαναπαραχθεί (ο ομοπολυμερισμός είναι αδύνατος), οπότε παράγεται ένα τέλεια εναλλασσόμενο συμπολυμερές ( $F_A=0,5$ ). Ο συμπολυμερισμός σταματά όταν ένα από τα δύο μονομερή καταναλωθεί πλήρως.
2.  $r_A = r_B = \infty$ : οι ακραίες ομάδες A μπορούν να αντιδράσουν μόνο με μονομερές A και οι ομάδες B μόνο με μονομερές B, και επομένως σε αυτή την περίπτωση δεν γίνεται συμπολυμερισμός, αλλά παράγεται μίγμα των δύο ομοπολυμερών.
3.  $r_A \cdot r_B = 1$ : ιδανικός συμπολυμερισμός, όπου κάθε ακραία ομάδα έχει την ίδια προτίμηση και για τα δύο μονομερή.
4.  $r_A = r_B = 1$ : πρόκειται για μια ειδική περίπτωση της προηγούμενης, όπου οι ακραίες μονομερικές ομάδες της αυξανόμενης μακροαλυσίδας δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ των δύο μονομερών. Έτσι, η προσθήκη των μονομερών γίνεται εντελώς τυχαία και εξαρτάται μόνο από τις συγκεντρώσεις των μονομερών στην περιοχή των άκρων των αυξανόμενων μακροαλυσίδων.
5. Αζεοτροπική σύσταση: ορισμένα ζεύγη μονομερών κατά το συμπολυμερισμό τους, σε ορισμένη σύσταση παράγουν συμπολυμερή με σύσταση ίδια με αυτή του αντιδρώντος μίγματος μονομερών. Η σύσταση αυτή των μονομερών και του συμπολυμερούς ονομάζεται αζεοτροπική.

### 2. 8. 1. Μέθοδοι προσδιορισμού λόγων δραστικότητας

Οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την πρόβλεψη της σύστασης του συμπολυμερούς και για την κατανόηση της κινητικής και μηχανιστικής πλευράς του συμπολυμερισμού. Σύμφωνα με τους Tidwell και Mortimer<sup>63</sup> υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι υπολογισμού των λόγων δραστικότητας:

- η μέθοδος της προσέγγισης (approximation method),
- η μέθοδος της καμπύλης (curve-fitting method),
- η μέθοδος της διχοτόμησης (interrection method) και
- οι γραμμικές μέθοδοι (linearization methods).

Πιο συγκεκριμένα οι γραμμικές μέθοδοι καθορισμού των λόγων δραστικότητας περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων, τη Finemann–Ross (F–R)<sup>64</sup>, την αντίστροφη Finemann–Ross (iF–R)<sup>64</sup>, την Kelen–Tüdös (K–T)<sup>65</sup> κ.α. Αυτές οι τρεις είναι κατάλληλες για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας σε χαμηλές αποδόσεις (<10%). Σε κάθε περίπτωση, για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας  $r_A$  και  $r_B$ , πρέπει πρώτα να προσδιοριστεί η σύσταση των προς μελέτη συμπολυμερών και στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης συμπολυμερισμού, μπορούν να υπολογιστούν τα  $r_A$  και  $r_B$ .

### 2. 8. 2. Μέθοδος Finemann–Ross

Οι Finemann και Ross, μετέτρεψαν την εξίσωση του συμπολυμερισμού σε γραμμική μορφή. Σύμφωνα με τη μέθοδό τους, οι λόγοι δραστικότητας  $r_A$  και  $r_B$  των μονομερών που συμπολυμερίζονται με μία συγκεκριμένη τεχνική, με σύσταση τροφοδοσίας [A] και [B] και με σύσταση συμπολυμερισμού  $d[A]$  και  $d[B]$  αντίστοιχα, υπολογίζονται από την εξίσωση:  $G = Hr_A - r_B$

$$\text{Όπου: } G = \frac{X(Y-1)}{Y}, \quad H = \frac{X^2}{Y} \quad \text{Και: } X = \frac{[A]}{[B]}, \quad Y = \frac{d[A]}{d[B]}$$

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το G μεταβάλλεται γραμμικά με το H. Η κλίση της ευθείας ισούται με το λόγο  $r_A$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με τον λόγο  $r_B$ . Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με αναστροφή του συμβολισμού των

μονομερών και των λόγων δραστηριότητας, το  $r_A$  που υπολογίστηκε προηγουμένως ως κλίση της ευθείας, υπολογίζεται μετά την αναστροφή ως τεταγμένη επί την αρχή.

### 2. 8. 3. Αντίστροφη μέθοδος Finemann–Ross

Η αντίστροφη μέθοδος Finemann- Ross εκφράζεται από την εξίσωση:  $\frac{G}{H} = r_A - \frac{1}{H} r_B$

Εδώ παρατηρούμε πως αντίθετα από πριν η  $r_B$  είναι η κλίση της ευθείας, ενώ η  $r_A$  είναι η τεταγμένη επί την αρχή.

### 2. 8. 4. Μέθοδος Kelen–Tüdös

Για την άρση των παραπάνω μειονεκτημάτων οι Kelen και Tüdös πρότειναν την ακόλουθη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού:  $\frac{G}{\alpha+H} = \left(r_A + \frac{r_B}{\alpha}\right) \frac{H}{H+\alpha} - \frac{r_B}{\alpha}$

Τα  $G$  και  $H$  ορίζονται στην παράγραφο F-R, ενώ το  $\alpha$  είναι μια αυθαίρετη σταθερά, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τη σχέση:  $\alpha = \sqrt{H_{\min}H_{\max}}$

όπου  $H_{\min}$  και  $H_{\max}$  είναι η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, αντίστοιχα, του  $H$  από την μέθοδο Finemann-Ross. Θέτωντας  $\eta = \frac{G}{\alpha+H}$  και  $\xi = \frac{H}{\alpha+H}$ , η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\eta = \left(r_A + \frac{r_B}{\alpha}\right) \xi - \frac{r_B}{\alpha}$$

Η μεταβολή του  $\eta$  με το  $\xi$  είναι μια ευθεία γραμμή. Για  $\xi=0$  και  $\xi=1$  προσδιορίζονται τα  $-r_B/\alpha$  και  $r_A$  αντίστοιχα. Το σημαντικό πλεονέκτημα της παραπάνω εξίσωσης είναι ότι παραμένει αμετάβλητη αν αντιστραφούν οι συμβολισμοί των μονομερών.

### 2. 8. 6. 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. Πρόκειται για 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<sup>66</sup>. 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.

### 2. 8. 7. Δομικές παράμετροι συμπολυμερών

Η στατική κατανομή των δυάδων αλληλουχιών των δομικών μονάδων υπολογίζονται από τη μέθοδο Igarashi<sup>67</sup> που εκφράζεται με τις εξισώσεις:

$$X = \varphi_A - \frac{2\varphi_A(1 - \varphi_A)}{1 + [(2\varphi_A - 1)^2 + 4r_A r_B \varphi_A(1 - \varphi_A)]^{1/2}}$$

$$Y = (1 - \varphi_A) - \frac{2\varphi_A(1 - \varphi_A)}{1 + [(2\varphi_A - 1)^2 + 4r_A r_B \varphi_A(1 - \varphi_A)]^{1/2}}$$

$$Z = \frac{4\varphi_A(1 - \varphi_A)}{1 + [(2\varphi_A - 1)^2 + 4r_A r_B \varphi_A(1 - \varphi_A)]^{1/2}}$$

όπου X, Y και Z είναι τα μοριακά κλάσματα των διάδων A–A , B–B και A–B στο συμπολυμερές και  $\varphi_A$  είναι το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές. Θα ισχύει, φυσικά,  $X+Y+Z=1$ .

Το μέσο μήκος της αλληλουχίας των μονομερών<sup>68</sup> δίνεται από τις σχέσεις:

$$\mu_A = 1 + r_A \frac{[A]}{[B]} \quad \text{και} \quad \mu_B = 1 + r_B \frac{[B]}{[A]}$$

όπου [A] το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές και [B] το μοριακό κλάσμα του δευτέρου μονομερούς στο συμπολυμερές.

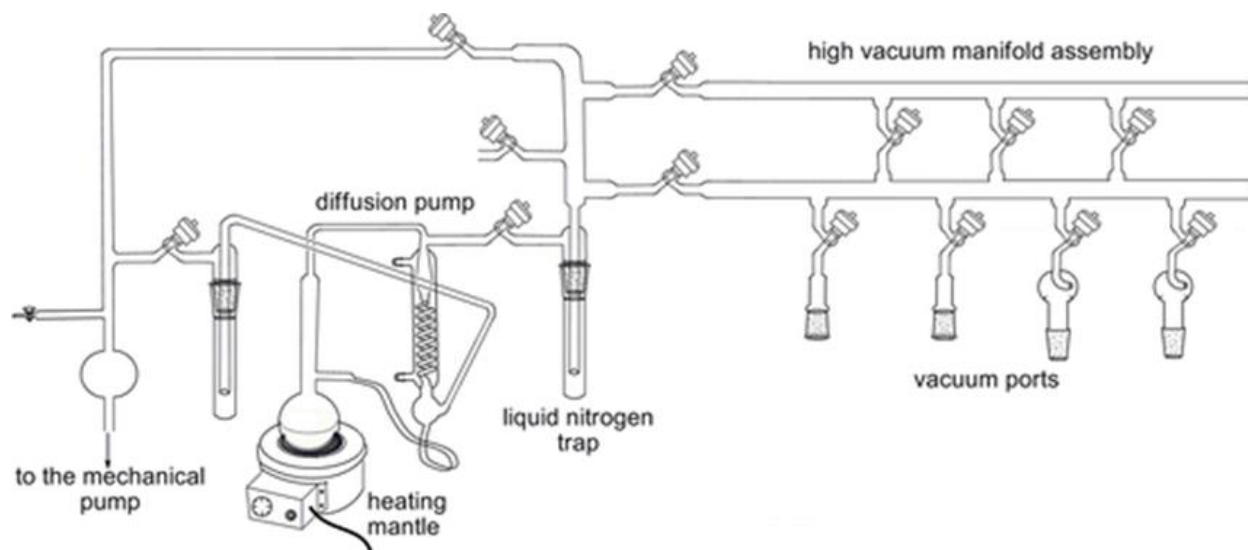
Για τους παραπάνω υπολογισμούς, επιλέγονται ως  $r_A$  και  $r_B$  τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα που προκύπτουν για τους λόγους δραστηριότητας, τα οποία είναι αυτά του υπολογιστικού προγράμματος COPOINT.



### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3. 1. Γραμμή υψηλού κενού

Για τη σύνθεση των πολυμερών της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RAFT υποβοηθούμενη από τεχνικές υψηλού κενού.<sup>69</sup> Αυτό σημαίνει ότι όλοι οι πολυμερισμοί, αλλά και όλες οι διεργασίες του καθαρισμού των αντιδραστηρίων έγιναν υπό υψηλό κενό της τάξης του  $10^{-6}$  mmHg. Το κενό αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της Γραμμής Υψηλού Κενού που αποτελείται, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16,<sup>70</sup> από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$  mmHg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου.



Σχήμα 15. Γραμμή υψηλού κενού.

Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης του  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ο υδράργυρος που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως. Μετά την απόσταξή τους, οι ατμοί του υδραργύρου κατευθύνονται προς ένα ψυκτήρα ειδικής κατασκευής, που έχει στο εσωτερικό του μεταβαλλόμενη στένωση και κατάλληλες οπές, όπου προκαλείται αύξηση της ταχύτητας των μορίων του υδραργύρου και ταυτόχρονη μείωση της πίεσης σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli.<sup>71</sup> Κατόπιν, ο υγροποιημένος πλέον υδράργυρος, επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας απ' όπου και επαναποστάζει. Δημιουργείται έτσι υψηλό κενό της τάξης του  $10^{-6}$  mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Η επιλογή του υδραργύρου ως ρευστού για τη λειτουργία της αντλίας διαχύσεως γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ μέταλλο, του οποίου η ροή των ατμών διαθέτει μεγάλη ορμή. Βέβαια, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του, γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής του από λάδι σιλικόνης, που φαίνεται να είναι αν όχι περισσότερο, τουλάχιστον εξίσου αποτελεσματικό.

Για την προστασία της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου και της αντλίας ελαίου από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Οι παγίδες αυτές προστατεύουν επίσης και τα γυάλινα τμήματα της γραμμής κενού από πιθανή διαρροή ατμών υδραργύρου.

Με τις στρόφιγγες, το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού, οπότε οποιαδήποτε διεργασία γίνεται πλέον υπό υψηλό κενό.

Σημειώνεται ότι η χρήση της γραμμής *υψηλού* κενού απαιτεί και *υψηλή* προσοχή. Όλες οι ουσίες που τοποθετούνται στη γραμμή κενού θα πρέπει να διατηρούνται κάτω από το σημείο ζέσης που αυτές θα είχαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για την αποφυγή απότομων εκτονώσεων που μπορούν να συνοδευτούν από εκρήξεις.<sup>72</sup>

Ο πολυμερισμός RAFT δεν έχει ανάγκη τις συνθήκες υψηλού κενού. Όπως κάθε ριζικός πολυμερισμός, απαιτεί τον αποκλεισμό του αέρα, που μπορεί να αναστείλει ή να επιταχύνει τον πολυμερισμό, καθώς και τον αποκλεισμό της υγρασίας που αναστέλλει τη δράση του συγκεκριμένου απαρχητή που θα χρησιμοποιήσουμε (AIBN). Αυτό, όμως, θα μπορούσε να επιτευχθεί και με πιο απλούς τρόπους. Εκείνο που αναμένεται από τη χρήση του υψηλού κενού, είναι να συμβάλλει στον καλύτερο έλεγχο του συστήματος πολυμερισμού και γενικά να δημιουργεί τις πρότυπες συνθήκες που ένας ερευνητικός χώρος χρειάζεται. Επίσης, η απόσταση των μονομερών σε υψηλό κενό γίνεται σε δραματικά χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ότι στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, οπότε τα μονομερή δεν έχουν υποστεί καμία θερμική αλλοίωση.

### 3. 2. Καθαρισμός αντιδραστηρίων

Ένα από τα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού RAFT, όπως έχει προαναφερθεί, είναι η ευκολία στην εφαρμογή του καθώς και στις συνθήκες των αντιδράσεων. Δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητικός ως προς την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, ωστόσο είναι απαραίτητη η απομάκρυνση της υγρασίας για την εύρυθμη λειτουργία του απαρχητή AIBN, καθώς και η απομάκρυνση των προσμίξεων και των παρεμποδιστών που περιέχουν τα εμπορικά σκευάσματα και κυρίως τα μονομερή.

#### 3. 2. 1. Διαλύτες

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν το 1,4 διοξάνιο ως διαλύτης σε αντιδράσεις ομοπολυμερισμού του CEVE και σε στατιστικούς συμπολυμερισμούς για τη σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) και το διμεθυλοφορμαμίδιο DMF ως διαλύτης σε αντιδράσεις συμπολυμερισμού παρουσία LiOH.

- 1,4 Διοξάνιο (Dioxane)

Για τον καθαρισμό του, η επιθυμητή ποσότητα προστίθεται σε σφαιρική φιάλη, που περιέχει μαγνητικό αναδευτήρα και κατάλληλη ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου,  $\text{CaH}_2$ , και αναδεύεται για 18–24 ώρες. Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού, όπου απαερώνεται και αποστάζεται σε νέα καθαρή και άνευ υγρασίας φιάλη.

- Διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF

Η επιθυμητή ποσότητα προστίθεται σε σφαιρική φιάλη, που περιέχει μαγνητικό αναδευτήρα και κατάλληλη ποσότητα ενεργοποιημένων μοριακών κοσκίνων και αφήνεται για τουλάχιστον 24 ώρες χωρίς ανάδευση. Μετά το πέρας αυτών η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή υψηλού και ακολουθεί την ίδια διαδικασία καθαρισμού με τον παραπάνω διαλύτη.

#### 3. 2. 2. Απαρχητής

Χρησιμοποιήθηκε 2,2–αζω–δι–ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) (98% ALDRICH), το οποίο ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές σε μεθανόλη. Για την ανακρυστάλλωση διαλύθηκαν

5 g AIBN σε 100 ml διαλύτη, αφέθηκαν για μια νύχτα στους 0 °C και στη συνέχεια, για λίγες ώρες στους -20 °C για να κατακαθίσουν οι κρύσταλλοι. Στη συνέχεια, μετά την απόχυση του διαλύτη, ο απαρχητής στεγνώνεται υπό κενό και διατηρείται στους -20 °C.

### 3. 2. 3. Μονομερή

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής μονομερή:

- N-Βινυλοπυρρολιδόνη ή N-Vinyl-2-pyrrolidone (NVP) (≥97% FLUCA) με sodium hydroxide ως παρεμποδιστή

Το μονομερές αφέθηκε υπό ανάδευση σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου, CaH<sub>2</sub> και στη συνέχεια ακολούθησε η απόσταξή του, με χρήση γραμμής υψηλού κενού. Η απόσταξη του μονομερούς, που έχει σημείο ζέσεως 92–95°C, ξεκινά στους 50°C.

- 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας (CEVE) (≥99% ALDRICH) με τριαιθανολαμίνη και MEHQ ως παρεμποδιστές

Η διαδικασία καθαρισμού του μονομερούς είναι ακριβώς η ίδια με του προηγούμενου.

### 3. 3. Σύνθεση πολυμερών με RAFT

Για τη σύνθεση μέσω πολυμερισμού αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT), χρησιμοποιείται κατασκευασμένη με υαλουργία – χειροποίητη συσκευή, αποτελούμενη από υάλινη σωλήνα μεγάλης διαμέτρου, που καταλήγει μέσω στένωσης του γυαλιού σε εσμύρισμα. Εντός της συσκευής, τοποθετούνται ταυτόχρονα τα μονομερή, το αντιδραστήριο μεταφοράς (CTA), ο απαρχητής και όπου απαιτείται ο διαλύτης. Μέσω του εσμυρίσματος, η συσκευή συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού, το διάλυμα της αντίδρασης απαρώνεται με τρεις κύκλους ψύξης–απαέρωσης–τήξης και όσο ακόμα παγωμένο, η συσκευή συντήκεται με οξειδωτική φλόγα στο σημείο της στένωσης. Η αεροστεγώς σφραγισμένη συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται έπειτα σε θερμοστατημένο, στην κατάλληλη θερμοκρασία, ελαιόλουτρο, όπου και αφήνεται για τον επιθυμητό χρόνο πολυμερισμού. Ο

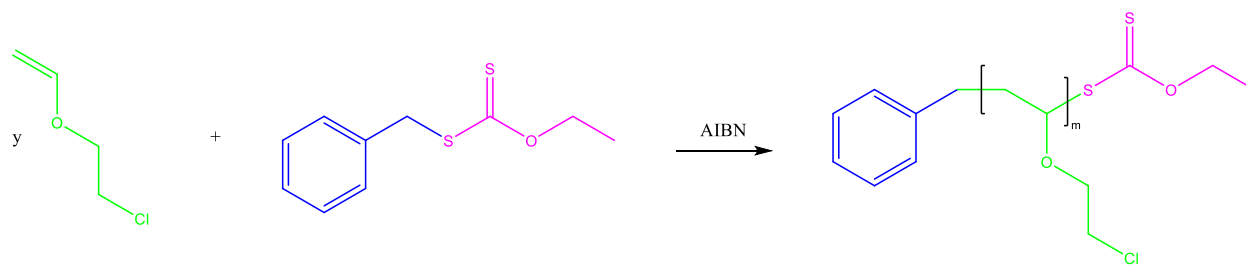
πολυμερισμός τερματίζεται ύστερα από κόψιμο της συσκευής και έκθεση του διαλύματος της αντίδρασης στον ατμοσφαιρικό αέρα που απενεργοποιεί τις ρίζες. Τα προϊόντα, διαλύονται στην ελάχιστη ποσότητα διαλύτη και καταβυθίζονται σε κατάλληλο σύστημα, όπου τα πολυμερή παραμένουν αδιάλυτα υπό μορφή ιζήματος, τη στιγμή που διαλύονται τα υπολείμματα μονομερών. Η φύση του ιζήματος, καθορίζει και τον τρόπο παραλαβής του προϊόντος, με διήθηση ή απόχυση. Το προϊόν εκπλένεται με το διαλύτη καταβύθιση και αφού ξηραθεί υπό κενό, χαρακτηρίζεται με διάφορες τεχνικές προκειμένου να ολοκληρωθεί η ταυτοποίησή του.

### 3. 4. Μελέτη ριζικού ομοπολυμερισμού CEVE με RAFT

Το CEVE ως βινυλαιθέρας είναι ένα κατιοντικά πολυμεριζόμενο μονομερές, ο ριζικός πολυμερισμός του οποίου δεν έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία. Επομένως παρουσιάζει τρομερό επιστημονικό ενδιαφέρον η προσπάθεια ομοπολυμερισμού του ριζικά.

#### 3. 4. 1. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA-1

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σύνθεσης ομοπολυμερούς PCEVE με τη χρήση του CTA-1 ως αντιδραστήριο μεταφοράς. Η χημική αντίδραση της σύνθεσης του ομοπολυμερούς δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 16. Αντίδραση ομοπολυμερισμού του CEVE με χρήση του CTA-1.

Οι ομοπολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μάζα (Bulk) και σε διαλύτη 1,4 διοξάνιο, σε θερμοκρασίες από 60 °C μέχρι 90 °C, με τη διάρκεια κάθε πολυμερισμού να διαφέρει σημαντικά, από δύο έως και δέκα ημέρες και τη μεθανόλη να αποτελεί σε κάθε πολυμερισμό το μέσο καταβύθισης. Πέραν του διαλύτη, της θερμοκρασίας και του χρόνου

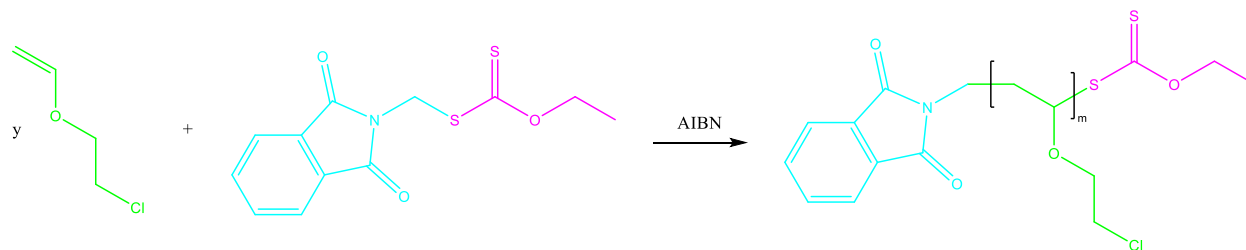
πολυμερισμού μία ακόμη παράμετρος, της οποίας η επιρροή εξετάστηκε, ήταν η αναλογία σε mol του CEVE ως προς το CTA και το AIBN.

Πίνακας 1. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PCEVE με τη χρήση του CTA-1.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>CEVE:CTA-1:AIBN | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA-1<br>(MB: 212)                     | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της             | t<br>(Days) | Θ<br>(°C) |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|--|---|-------------------|-------------|-----------|
| H.1.1. | 100 : 1 : 0.1                        | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol)  | 0.0016 g<br>(9.74x10 <sup>-6</sup> mol) | Bulk              | 5           | 60        |
| H.1.2. | 300 : 1 : 0.2                        | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.007 g<br>(3.21x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.001 g<br>(6.09x10 <sup>-6</sup> mol)  | Dioxane<br>(1 mL) | 2           | 90        |
| H.1.3. | 500 : 1 : 0.2                        | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.004 g<br>(1.87x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0006 g<br>(3.65x10 <sup>-6</sup> mol) | BULK              | 2           | 90        |
| H.1.4. | 500 : 1 : 0.2                        | 2.48 g<br>(0.023 mol) | 0.01 g<br>(4.72x10 <sup>-5</sup> mol)  | 0.0015 g<br>(9.13x10 <sup>-6</sup> mol) | BULK              | 10          | 90        |

### 3. 4. 2. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA-3

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σύνθεσης ομοπολυμερούς PCEVE με τη χρήση του CTA-3 ως αντιδραστήριο μεταφοράς. Η χημική αντίδραση της σύνθεσης του ομοπολυμερούς δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 17. Αντίδραση ομοπολυμερισμού του CEVE με χρήση του CTA-3.

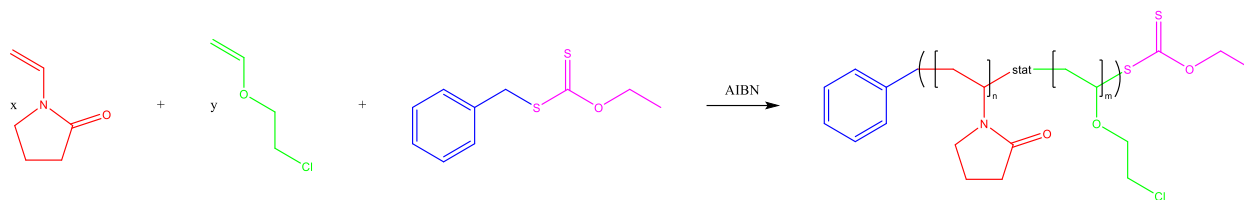
Ο ομοπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε μάζα, σε θερμοκρασία 90 °C, με τη διάρκεια του πολυμερισμού να ανέρχεται στις δύο ημέρες και τη μεθανόλη να αποτελεί το μέσο καταβύθισης.

Πίνακας 2 Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PCEVE με τη χρήση του CTA-3.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>CEVE:CTA-3:AIBN | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA-3<br>(MB: 267)                     | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της | t<br>(h) | Θ<br>(°C) |
|--------|--------------------------------------|-----------------------|--|---|-------|----------|-----------|
| H.3.1. | 500 : 1 : 0.2                        | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.005 g<br>(1.99x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0006 g<br>(3.65x10 <sup>-6</sup> mol) | Bulk  | 48       | 60        |

### 3. 5. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) με τη χρήση του CTA-1

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) με τη χρήση του CTA-1 ως αντιδραστήριο μεταφοράς. Η χημική αντίδραση της σύνθεσης των συμπολυμερών δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 18. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA-1.

Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στατιστικού συμπολυμερισμού των NVP και CEVE, οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μάζα και σε διαλύτη 1,4 διοξάνιο, σε θερμοκρασίες από 60 °C μέχρι 90 °C, με τη διάρκεια του εκάστοτε πολυμερισμού να διαφέρει και το κανονικό επτάνιο να αποτελεί το μέσο καταβύθισης σε κάθε περίπτωση. Πέραν του διαλύτη, της θερμοκρασίας και του χρόνου πολυμερισμού μία ακόμη παράμετρος, της οποίας η επιρροή εξετάστηκε, ήταν η αναλογία σε mol αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA-1 και το AIBN.

#### 3. 5. 1. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 και αναλογία 100:1:0.2

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) με τη χρήση του CTA-1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 20/80 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA-1 και το AIBN, 100:1:0.2.

Πίνακας 3. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 100:1:0.2.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                   | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της             | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|---|-------------------|----------|-----------|
| S.1.1. | 20 : 80 : 1 : 0.1                        | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.025 g<br>(12x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0018 g<br>(1.10x10 <sup>-5</sup> mol) | Dioxane<br>(3 mL) | 48       | 60        |
| S.1.2. | 20 : 80 : 1 : 0.2                        | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.025 g<br>(12x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.037 g<br>(2.25x10 <sup>-5</sup> mol)  | Dioxane<br>(1 mL) | 48       | 90        |

### 3. 5. 2. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 20/80 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA–1 και το AIBN, 300:1:0.2.

Πίνακας 4. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                      | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της             | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|---|---|-------------------|----------|-----------|
| S.1.3. | 60 : 240 : 1 : 0.2<br>[20/80 NVP/CEVE]   | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.0086 g<br>(4.05x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0012 g<br>(7.31x10 <sup>-6</sup> mol) | Dioxane<br>(1 mL) | 48       | 90        |

### 3. 5. 3. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 20/80 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA–1 και το AIBN, 500:1:0.2.



Πίνακας 5. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                    | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|-------|----------|-----------|
| S.1.4. | 100 : 400 : 1 : 0.2<br>[20/80 NVP/CEVE]  | 0.52 g<br>(0.005 mol) | 2.00 g<br>(0.019 mol) | 0.01 g<br>(4.76x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0015 g<br>(9.39x10 <sup>-6</sup> mol) | BULK  | 48       | 90        |

### 3. 5. 4. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2

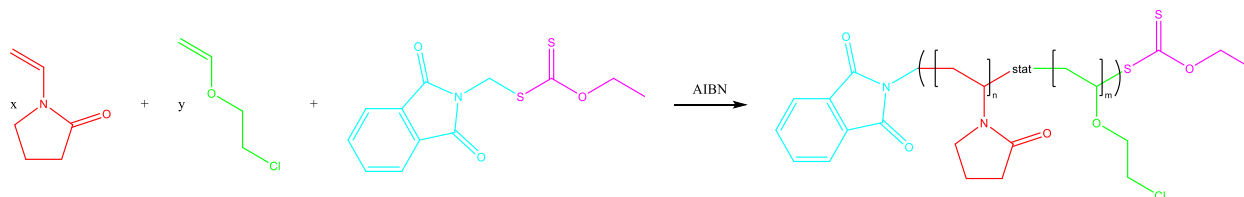
Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 50/50 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA–1 και το AIBN, 300:1:0.2.

Πίνακας 6 Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                     | AIBN<br>(MB: 164.21)                   | Δ/της | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|--|--|-------|----------|-----------|
| S.1.5. | 150 : 150 : 1 : 0.2<br>[50/50 NVP/CEVE]  | 1.04 g<br>(0.009 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.013 g<br>(6.26x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.002 g<br>(1.25x10 <sup>-5</sup> mol) | BULK  | 48       | 90        |

### 3. 6. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–3

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–3 ως αντιδραστήριο μεταφοράς. Η χημική αντίδραση της σύνθεσης των συμπολυμερών δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 19. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA–3.

Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στατιστικού συμπολυμερισμού των NVP και CEVE, τη χρήση του CTA-1, ακολούθησε η δοκιμή του CTA-3. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μάζα, στους 90 °C, με τη διάρκεια του εκάστοτε πολυμερισμού να διαφέρει και το κανονικό επτάνιο να αποτελεί το μέσο καταβύθισης σε κάθε περίπτωση.

### 3. 6. 1. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-3 και αναλογία 300:1:0.2

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) με τη χρήση του CTA-3 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 20/80 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA-3 και το AIBN, 300:1:0.2.

Πίνακας 7. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 80/20 με CTA-3 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA-3:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA-3<br>(MB: 267)                     | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|--|---|-------|----------|-----------|
| S.3.1. | 60 : 240 : 1 : 0.2<br>[20/80 NVP/CEVE]   | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.011 g<br>(4.12x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0013 g<br>(7.92x10 <sup>-6</sup> mol) | BULK  | 48       | 90        |

### 3. 6. 2. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-3 και αναλογία 500:1:0.2

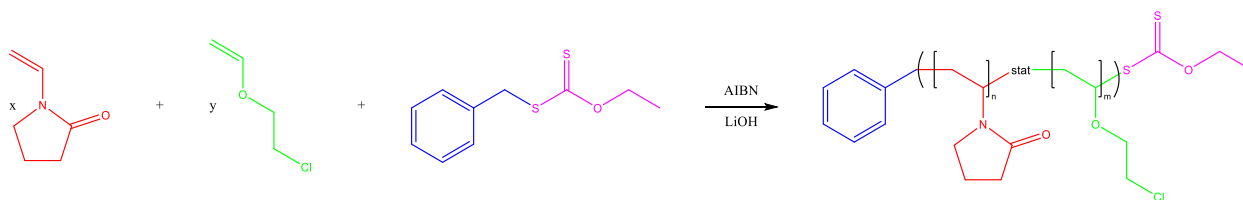
Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) με τη χρήση του CTA-3 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 50/50 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA-3 και το AIBN, 500:1:0.2.

Πίνακας 8. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-3 και αναλογία 500:1:0.2

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA-3:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA-3<br>(MB: 267)                    | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | Δ/της | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|--|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|-------|----------|-----------|
| S.3.2. | 250 : 250 : 1 : 0.2<br>[50/50 NVP/CEVE]  | 1.04 g<br>(0.009 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.01 g<br>(3.75x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0012 g<br>(7.31x10 <sup>-6</sup> mol) | BULK  | 24       | 90        |

### 3. 7. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 παρουσία LiOH

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 ως αντιδραστήριο μεταφοράς παρουσία LiOH. Η χημική αντίδραση της σύνθεσης των συμπολυμερών δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 20. Αντίδραση συμπολυμερισμού των NVP και CEVE με τη χρήση του CTA–1 παρουσία LiOH.

Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών στατιστικού συμπολυμερισμού των NVP και CEVE και μετά την επιλογή του CTA–1 ως καλύτερου αντιδραστήριου μεταφοράς, ακολουθώντας τη βιβλιογραφία, έλαβαν χώρα πολυμερισμοί παρουσία LiOH, σε διαφορετικές αναλογίες (mol) αυτού ως προς τα υπόλοιπα αντιδραστήρια. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη DMF και σε μάζα, στους 90 °C, με τη διάρκεια του εκάστοτε πολυμερισμού να διαφέρει και το κανονικό επτάνιο να αποτελεί το μέσο καταβύθισης σε κάθε περίπτωση.

#### 3. 7. 1. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 παρουσία LiOH

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 20/80 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA–1 και το AIBN, 300:1:0.2. Διαφορετική ήταν σε κάθε πολυμερισμό και η προστιθέμενη ποσότητα LiOH.

Πίνακας 9. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 παρουσία LiOH.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN:LiOH | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                      | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | LiOH<br>(MB: 23.95)                     | Δ/της         | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|---|-----------------------|-----------------------|---|---|---|---------------|----------|-----------|
| L.1.1. | 60 : 240 : 1 : 0.2 : 3<br>[20/80 NVP/CEVE]    | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.0081 g<br>(3.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0013 g<br>(7.91x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0029g<br>(1.21x10 <sup>-4</sup> mol)  | DMF<br>(3 mL) | 48       | 90        |
| L.1.2. | 60 : 240 : 1 : 0.2 : 6<br>[20/80 NVP/CEVE]    | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.0086 g<br>(4.1x10 <sup>-5</sup> mol)  | 0.0013 g<br>(7.91x10 <sup>-6</sup> mol) | 0.0056 g<br>(2.34x10 <sup>-4</sup> mol) | DMF<br>(3 mL) | 48       | 90        |
| L.1.3. | 60 : 240 : 1 : 0.2 : 1.5<br>[20/80 NVP/CEVE]  | 0.26 g<br>(0.002 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.0084 g<br>(3.96x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0014 g<br>(8.53x10 <sup>-6</sup> mol) | 0.0014 g<br>(5.85x10 <sup>-5</sup> mol) | DMF<br>(3 mL) | 48       | 90        |

### 3. 7. 2. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 παρουσία LiOH

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP–stat–CEVE) με τη χρήση του CTA–1 και αναλογία τροφοδοσίας (mol) μονομερών 50/50 NVP/CEVE αντίστοιχα και αναλογία (mol) αθροιστικά των δύο μονομερών ως προς το CTA–1 το AIBN και το LiOH, 300:1:0.2:3.

Πίνακας 10. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 παρουσία LiOH.

| Κωδ.   | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA–1:AIBN:LiOH | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA–1<br>(MB: 212)                    | AIBN<br>(MB: 164.21)                    | LiOH<br>(MB: 23.95)                     | Δ/της         | t<br>(h) | θ<br>(°C) |
|--------|---|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|---|---------------|----------|-----------|
| L.1.4. | 150 : 150 : 1 : 0.2 : 3<br>[50/50 NVP/CEVE]   | 1.04 g<br>(0.009 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.014 g<br>(6.6x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0021 g<br>(1.29x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.0045 g<br>(1.89x10 <sup>-4</sup> mol) | DMF<br>(3 mL) | 48       | 90        |

### 3. 8. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηκότητας

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(CEVE–stat–NVP) σε πέντε διαφορετικές αναλογίες (mol) τροφοδοσίας μονομερών και συγκεκριμένα στις αναλογίες 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 και 80/20 NVP/CEVE αντίστοιχα. Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν σε αναλογία (mol) ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ:CTA:AIBN 500:1:0.2 και με τη χρήση του CTA–1 ως αντιδραστήριο μεταφοράς.

Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μάζα, στους 90 °C, η διάρκεια του εκάστοτε πολυμερισμού διέφερε για τις επιμέρους αναλογίες τροφοδοσίας και αυξανόταν με αύξηση του ποσοστού του CEVE και το μέσο καταβύθισης σε όλους τους πολυμερισμούς ήταν κανονικό επτάνιο.

Πίνακας 11. Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης P(NVP-stat-CEVE) για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας.

| # | Αναλ. Τροφ. (mol)<br>NVP:CEVE:CTA-1:AIBN | NVP<br>(MB: 111.14)   | CEVE<br>(MB: 106.55)  | CTA-1<br>(MB: 212)                    | AIBN<br>(MB: 164.21)                   | t<br>(min) |
|---|--|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|--|------------|
| 1 | 100 : 400 : 1 : 0.2<br>[20/80 NVP/CEVE]  | 1.04 g<br>(0.009 mol) | 4.00 g<br>(0.038 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.003 g<br>(1.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 255        |
| 2 | 200 : 300 : 1 : 0.2<br>[40/60 NVP/CEVE]  | 2.09 g<br>(0.019 mol) | 3.00 g<br>(0.028 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.003 g<br>(1.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 90         |
| 3 | 250 : 250 : 1 : 0.2<br>[50/50 NVP/CEVE]  | 2.61 g<br>(0.023 mol) | 2.50 g<br>(0.023 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.003 g<br>(1.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 30         |
| 4 | 300 : 200 : 1 : 0.2<br>[60/40 NVP/CEVE]  | 3.13 g<br>(0.028 mol) | 2.00 g<br>(0.019 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.003 g<br>(1.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 20         |
| 5 | 400 : 100 : 1 : 0.2<br>[80/20 NVP/CEVE]  | 4.17 g<br>(0.038 mol) | 1.00 g<br>(0.009 mol) | 0.02 g<br>(9.43x10 <sup>-5</sup> mol) | 0.003 g<br>(1.82x10 <sup>-5</sup> mol) | 10         |

### 3. 9. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού

#### 3. 9. 1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών για τη μέτρηση των μέσων μοριακών βαρών και της κατανομής των πολυμερών πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία αντλία Waters μοντέλου 510, ένα σύστημα έκχυσης δείγματος Waters μοντέλου U6K, ένα διαφορικό διαθλασίμετρο Waters μοντέλου 401 και μια σειρά από 4 στήλες μ-Styrigel με εύρος πόρων 10<sup>6</sup>-10<sup>3</sup> Å. Ως φέρων διαλύτης χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα

χλωροφορμίου/τριαιθυλαμίνης σε αναλογία όγκου 50/1 με ταχύτητα ροής 1 mL/min και η βαθμονόμηση είχε πραγματοποιηθεί με πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου

### **3. 9. 2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού**

Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  λήφθηκαν σε όργανο μοντέλου 400 MHz Bruker Avance Neo Instrument σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) σε θερμοκρασία δωματίου.

### **3. 9. 3. Θερμοσταθμική ανάλυση**

Οι μετρήσεις για την παρούσα εργασία έγιναν σε συσκευή Thermogravimetric Analyzer Q50 (TGA Q50) της εταιρίας TA Instruments. Για την ανάλυση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν περίπου 6–8 mg, με ρυθμό διαβίβασης  $\text{N}_2$  40 mL/min, μέγιστη θερμοκρασία τους 800 °C και ρυθμούς θέρμανσης τους 3, 5, 7, 10, 15 και 20 °C/min.

### **3. 9. 4. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης**

Οι μετρήσεις για την παρούσα εργασία έγιναν σε συσκευή DSC 2910 από την TA Instruments. Για την ανάλυση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν περίπου 1–10 mg, ανάλογα με τον όγκο του κάθε πολυμερούς. Πριν τη μέτρηση, γίνεται ανόπτηση του δείγματος με θέρμανση έως τη μέγιστη θερμοκρασία, όπου θα γίνει η ανάλυση, στη οποία και παραμένει το δείγμα για χρονικό διάστημα 10 λεπτών. Η μέγιστη θερμοκρασία ήταν οι 180 °C. Στη συνέχεια το δείγμα ψύχεται μέχρι τους -100°C, και το δείγμα θερμαίνεται με ρυθμό 10 °C/min μέχρι την επιθυμητή μέγιστη θερμοκρασία και λαμβάνονται αντίστοιχα τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4. 1. Σύνθεση και Χαρακτηρισμός PCEVE και P(NVP–stat–CEVE)

#### 4. 1. 1. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA–1

Ενδεικτικό της μετατροπής του μονομερούς του CEVE σε πολυμερές PCEVE είναι η αλλαγή χρώματος του διαλύματος πολυμερισμού. Το CEVE είναι άχρωμο υγρό, όπως και το διάλυμα του πολυμερισμού πριν από την έναρξή του. Μετά τη μετατροπή του σε πολυμερές το διάλυμα της αντίδρασης λαμβάνει χαρακτηριστικό πορτοκαλί χρώμα.

Στην πρώτη δοκιμή ομοπολυμερισμού (Η. 1. 1.) στους 60 °C, μετά από 5 ημέρες το διάλυμα παρέμενε άχρωμο. Σε μεθανόλη, δεν καταβυθίστηκε πολυμερές.

Αν και οι 60 °C θεωρούνται ως η κατάλληλη θερμοκρασία για να δώσει ρίζες ο απαρχητής, φαίνεται πως δε συμβαίνει το ίδιο και με το CEVE. Επομένως κρίθηκε αναγκαία η ταχύτερη εκκίνηση του πολυμερισμού για αυτό και επιλέχθηκαν οι 90 °C. Στη δεύτερη δοκιμή (Η. 1. 2.) πέραν της θερμοκρασίας αυξήθηκε και η αναλογία (mol) του μονομερούς ως προς το CTA και το AINB, όμως και πάλι δεν παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος, ούτε καταβυθίστηκε πολυμερές.

Λόγω των παραπάνω αποφασίστηκε περαιτέρω αύξηση της αναλογίας του CEVE (Η. 1. 3.). Δύο μέρες μετά την έναρξη του πολυμερισμού παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος της αντίδρασης, από άχρωμο σε ανοιχτό πορτοκαλί. Και πάλι όμως μετά την καταβύθιση δεν έπεσε πολυμερές. Λόγω της αλλαγής του χρώματος, ωστόσο, αποφασίστηκε η συμπύκνωση της μεθανόλης, για να εξεταστεί το ενδεχόμενο ύπαρξης διαλυμένου πολυμερούς εντός αυτής. Μετά τη συμπύκνωση, παρέμεινε ελάχιστη ποσότητα πορτοκαλί υπολείμματος, η οποία δεν έδωσε κορυφή στο GPC. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως μπορεί επρόκειτο για κάποιο παραπροϊόν ή για ολιγομερές που δεν εμφανίζεται στο GPC.

Το παραπάνω πείραμα επαναλήφθηκε με μεγαλύτερες ποσότητες (σε g) αντιδραστηρίων, στις ίδιες αναλογίες και πειραματικές συνθήκες και αυτή τη φορά αφέθηκε για 10 ημέρες (Η. 1. 4.). Μετά το πέρας αυτών, το χρώμα ήταν σαφώς πιο

σκούρο και υπήρξε καταβύθιση ομοπολυμερούς τα μοριακά χαρακτηριστικά του οποίου παρατίθενται στον Πίνακα 12.

Πίνακας 12. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών PCEVE με χρήση του CTA-1.

| Κωδ.   | $\alpha$<br>(%) | $M_n$<br>(Dalton) | $M_w$<br>(Dalton) | $\bar{D}$ |
|--------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------|
| H.1.1. | 0.00            | -                 | -                 | -         |
| H.1.2. | 0.00            | -                 | -                 | -         |
| H.1.3. | 1.38            | -                 | -                 | -         |
| H.1.4. | 2.88            | 132,400           | 216,500           | 1.63      |

#### 4. 1. 2. Σύνθεση PCEVE με τη χρήση του CTA-3

Η συνθετική πορεία του συγκεκριμένου πειράματος ήταν πανομοιότυπη με εκείνη του (H. 1. 3.) με μόνη διαφορά τη δοκιμή χρήσης του CTA-3 έναντι του CTA-1. Ανάλογα ήταν και τα αποτελέσματα των δύο πολυμερισμών καθώς παρά την αλλαγή χρώματος του διαλύματος, ούτε εδώ υπήρξε καταβύθιση πολυμερούς. Μετά από συμπύκνωση, η ποσότητα του υπολείμματος ήταν ελάχιστα περισσότερη (συγκρίσει του H. 1. 3.), όμως ούτε αυτό εμφάνισε κάποια κορυφή στο GPC, ώστε να το χαρακτηρίσουμε ως πολυμερές. Συνεπώς το CEVE δε μπορεί να πολυμεριστεί με RAFT ανεξάρτητα των πειραματικών συνθηκών που χρησιμοποιούνται (αναλογίες αντιδραστηρίων, θερμοκρασία, χρόνο πολυμερισμού, CTA).

Τα αποτελέσματα της προσπάθειας σύνθεσης του PCEVE με το CTA-3 δίνονται στον επόμενο πίνακα.



Πίνακας 13. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερούς PCEVE με χρήση του CTA-3.

| Κωδ.   | α (%) | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ |
|--------|-------|-------------------------|-------------------------|---|
| H.3.1. | 1.92  | -                       | -                       | - |

#### 4. 1. 3. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με CTA-1 και αναλογία 100:1:0.2

Στους 60 °C, σε μία ακόμα δοκιμή δεν καταβυθίστηκε πολυμερές, για αυτό και δεν πραγματοποιήθηκε στη συνέχεια άλλος πολυμερισμός στη θερμοκρασία αυτή. Αντίθετα στη θερμοκρασία των 90 °C και εντός 48h, όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα, προέκυψε συμπολυμερές σε απόδοση 16.5%.

Πίνακας 14. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 100:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H-NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| S.1.1. | 0.00  | - / -  | -                       | -                       | -    |
| S.1.2. | 16.53 | 80.26 / 19.74  | 1,380                   | 1,830                   | 1.33 |

Παρότι η αναλογία τροφοδοσίας των μονομερών ήταν 20/80, εντούτοις τα ποσοστά ενσωμάτωσης των μονομερικών μονάδων στην αλυσίδα του πολυμερούς ήταν ακριβώς τα αντίθετα (S. 1. 2.). Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη και λογική καθώς ο ριζικός πολυμερισμός του CEVE που μέχρι πρότινος θεωρούνταν αδύνατος, είναι πολύ πιο αργός σε σύγκριση με αυτόν της NVP. Η κατανομή στο 1.33 είναι εξαιρετική, ωστόσο αντιστοιχεί σε ολιγομερές, γεγονός που σημαίνει ότι παρατηρούνται αντιδράσεις τερματισμού, που δεν επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους.

#### 4. 1. 4. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2

Η αύξηση της αναλογίας των μονομερών ως προς το CTA και το AIBN, από 100 σε 300:1:0.2 φαίνεται (Πίνακας 15), να έχει κάποια μικρή επίδραση καθώς οδηγεί σε μικρό και πάλι μοριακό βάρος, αλλά διπλάσιο σε σχέση με την προηγούμενη μοριακή αναλογία μονομερών ως προς το CTA και το AIBN. Επίσης παρατηρείται μικρή, αλλά αξιοσημείωτη αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του CEVE στη δομή του συμπολυμερούς. Η περισσότερο διευρυμένη διασπορά και η μικρή απόδοση φανερώνουν και εδώ την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού.

Πίνακας 15. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με χρήση του CTA–1 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol)<br>NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | M <sub>n</sub><br>(Dalton) | M <sub>w</sub><br>(Dalton) | Đ    |
|--------|-------|---|----------------------------|----------------------------|------|
| S.1.3. | 16.43 | 77.76 / 22.24   | 2,510                      | 3,780                      | 1.51 |

#### 4. 1. 5. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2

Κατά την ανάμειξη της NVP και του CEVE δημιουργείται για αρκετά λεπτά διφασικό διάλυμα. Η παρατήρηση αυτή σε συνδυασμό με την απουσία βιβλιογραφικών δεδομένων σχετικά με την αναμιξιμότητα των δύο μονομερών είχε οδηγήσει στη χρήση 1,4 διοξάνιου ως διαλύτη στους πολυμερισμούς. Τελικά όμως, λίγο μετά την ανάμιξή τους το διάλυμα γίνεται από μόνο του ομογενές, έτσι κατέστησαν εφικτοί οι πολυμερισμοί χωρίς διαλύτη.

Οι παρατηρήσεις που έγιναν στο προηγούμενο πείραμα επιβεβαιώνονται πλήρως στο παρόν πείραμα με την περαιτέρω αύξηση των μονομερών ως προς τα άλλα αντιδραστήρια.

Αν και μικρή, όπως τονίστηκε, η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης και του μοριακού βάρους (S. 1. 3.) ήταν ενθαρρυντική για τη δοκιμή πολυμερισμού με ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της αναλογίας των μονομερών ως προς τα υπόλοιπα αντιδραστήρια (500:1:0.1). Η αύξηση αυτή συνδυάστηκε με τον πολυμερισμό απουσία διαλύτη.

Τα αποτελέσματα αυτού του συμπολυμερισμού (Πίνακας 16) ήταν αναμφισβήτητα καλύτερα καθώς το ποσοστό ενσωμάτωσης του CEVE σε παρόμοια απόδοση αυξήθηκε κατά 10% με ταυτόχρονη αύξηση του μοριακού βάρους. Πέραν αυτών και δεδομένου ότι ο συμπολυμερισμός έγινε σε μάζα γεγονός που εκ των πραγμάτων ξέρουμε πως αυξάνει τις κατανομές των προϊόντων, η κατανομή 1.67 είναι εξαιρετική για το συγκεκριμένο συμπολυμερισμό.

Πίνακας 16. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 20/80 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 500:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H-NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| S.1.4. | 21.54 | 69.54 / 30.46  | 3,450                   | 5,770                   | 1.67 |

#### 4. 1. 6. Σύνθεση P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2

Στην παρούσα δοκιμή οι αναλογίες MONOMΕΡΩΝ:CTA:AIBN είναι ίδιες με της (S. 1. 3.), αυτό που διαφέρει είναι οι αναλογίες τροφοδοσίας των δύο μονομερών. Αν και εδώ το ποσοστό τροφοδοσίας του CEVE έχει μειωθεί κατά 30%, τα ποσοστά ενσωμάτωσης είναι σχεδόν ίδια λόγω της υπερβολικά αυξημένης απόδοσης της αντίδρασης (από 16.46% σε 89.51%). Τα αποτελέσματα αυτά, παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 17. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP-stat-CEVE) 50/50 με χρήση του CTA-1 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H-NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| S.1.5. | 89.51 | 81.97 / 18.03  | 7,640                   | 15,600                  | 2.04 |

Το γεγονός ότι η απόδοση φτάνει να είναι σχεδόν ποσοτική με μικρότερη αναλογία CEVE ως προς την NVP σημαίνει ότι το μονομερές παρεμποδίζει, πιθανώς, μέσω αντιδράσεων μεταφοράς, τη διαδικασία του συμπολυμερούς. Έτσι οδηγούμαστε σε

εξαιρετικά μεγάλη απόδοση και σε αρκετά μεγάλο μοριακό βάρος. Βέβαια, η διασπορά διευρύνεται, κάτι όμως που είναι απόλυτα λογικό, εξαιτίας της μεγαλύτερης απόδοσης και του γεγονότος ότι ο συμπολυμερισμός γίνεται σε μάζα.

#### 4. 1. 7. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–3 και αναλογία 300:1:0.2

Εκ πρώτης όψης η παρούσα δοκιμή είναι ανάλογη της (S. 1. 3.), οι τροποποιημένοι παράγοντες ωστόσο είναι δύο. Εκτός του διαφορετικού CTA ο πρώτος πολυμερισμός διεξήχθη σε διαλύτη και αυτός σε μάζα. Τα αποτελέσματα αυτής δίνονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με χρήση του CTA–3 και αναλογία 300:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol)<br>NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | M <sub>n</sub><br>(Dalton) | M <sub>w</sub><br>(Dalton) | Đ    |
|--------|-------|---|----------------------------|----------------------------|------|
| S.3.1. | 27.04 | 71.33 / 28.27   | 3,100                      | 4,770                      | 1.54 |

Τα αποτελέσματα εδώ είναι σαφώς καλύτερα σε σχέση με το (S. 1. 3.). Αυτό όμως δε μπορούμε να καταλήξουμε αν οφείλεται στη χρήση του CTA–3 (έναντι του CTA–1) ή στο γεγονός ότι εδώ ο συμπολυμερισμός γίνεται σε μάζα (στο S.1.3. είχαμε διαλύτη διοξάνιο).

#### 4. 1. 8. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–3 και αναλογία 500:1:0.2

Συγκριτικά με τον (S. 1. 5.), ο πολυμερισμός έφτασε στην ίδια απόδοση στον μισό χρόνο. Το μοριακό βάρος μπορεί να αυξήθηκε, αλλά το ποσοστό ενσωμάτωσης του CEVE μειώθηκε σημαντικά. Έμφαση πρέπει να δοθεί και στην υπερβολικά υψηλή κατανομή. Τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με χρήση του CTA–1 και αναλογία 500:1:0.2.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| S.3.2. | 90.00 | 87.56 / 12.43  | 10,500                  | 24,800                  | 2.37 |

Η ραγδαία αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού, η μειωμένη ενσωμάτωση του CEVE, του οποίου τον ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό προσπαθούμε να επιτύχουμε και η τεράστια κατανομή για το συγκεκριμένο είδος πολυμερισμού, οδηγούν στο συμπέρασμα πως ο CTA–3 δεν προσφέρει έλεγχο στον πολυμερισμό μας, για αυτό και η χρήση του απορρίφθηκε.

#### 4. 1. 9. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με CTA–1 παρουσία LiOH

Στη βιβλιογραφία, οι πολυμερισμοί παρουσία LiOH, διεξάγονταν εντός υδατικού διαλύματος για τη διάσπαση του LiOH στα ιόντα του. Στην παρούσα ερευνητική εργασία η χρήση του AIBN ως απαρχητή καθιστά απαγορευτική τη χρήση νερού για αυτό και επιλέχθηκε το DMF ως πολικός διαλύτης των εν λόγω αντιδράσεων. Όπως και στη βιβλιογραφία, έτσι και πειραματικά, οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε εναιώρημα.

Πίνακας 20. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP–stat–CEVE) 20/80 με χρήση του CTA–1 παρουσία LiOH.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| L.1.1. | 6.65  | 77.64 / 22.36  | 1,640                   | 2,650                   | 1.61 |
| L.1.2. | 4.00  | 80.91 / 19.09  | 1,290                   | 1,860                   | 1.44 |
| L.1.3. | 6.07  | 81.30 / 18.70  | 1,330                   | 1,900                   | 1.58 |

Τα αποτελέσματα (Πίνακας 20), φανερώνουν ότι στον ίδιο ακριβώς χρόνο πολυμερισμού (S. 1. 3.) και με όλες τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες σταθερές, οι αποδόσεις μειώθηκαν έως και 4 φορές. Λογική και επακόλουθη ήταν και η παρατηρούμενη μείωση των μοριακών βαρών, ενώ και οι διασπορές ήταν διευρυμένες. Επιπλέον η χρήση LiOH δε βοήθησε την ενσωμάτωση του CEVE καθώς τα ποσοστά αυτής κινήθηκαν στα ίδια ακριβώς επίπεδα και αρκετά χαμηλότερα από αυτά που αντιστοιχούσαν στο πείραμα συμπολυμερισμού χωρίς την παρουσία LiOH. Τέλος, καμία διαφορά δεν παρατηρήθηκε μεταξύ των τριών δοκιμών και ας άλλαζε η προστιθέμενη ποσότητα LiOH.

#### 4. 1. 10. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με CTA–1 παρουσία LiOH

Από τα αποτελέσματα (Πίνακας 21) παρατηρείται πτώση της απόδοσης της τάξης του 20%, στον ίδιο χρόνο πολυμερισμού με το (S. 1. 5.) Για αυτό βέβαια μπορεί να μην οφείλεται το LiOH αλλά ο διαλύτης. Ο διαλύτης μπορεί επίσης να ευθύνεται και για την μικρότερη συγκριτικά κατανομή καθώς είναι σύνηθες αραιότερα διαλύματα πολυμερισμού να δίνουν πιο στενές κατανομές. Το μοριακό βάρος πάντως αυξάνεται κάτι που μπορεί να πιστωθεί στο LiOH. Όπως και αν έχει, η χρήση LiOH ως πρόσθετο στο σύστημα πολυμερισμού δεν φαίνεται να επηρεάζει τον έλεγχο του, για αυτό και η χρήση του εντέλει θεωρείται περιττή. Είναι προφανές ότι απαιτείται η χρήση υδατικού διαλύματος, για να πραγματοποιηθεί η δράση του LiOH και να προαχθεί ο έλεγχος του ριζικού πολυμερισμού του CEVE.

Πίνακας 21. Μοριακά χαρακτηριστικά P(NVP–stat–CEVE) 50/50 με χρήση του CTA–1 παρουσία LiOH.

| Κωδ.   | α (%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol) NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | M <sub>n</sub> (Dalton) | M <sub>w</sub> (Dalton) | Đ    |
|--------|-------|--|-------------------------|-------------------------|------|
| L.1.4. | 72.49 | 85.62 / 14.38  | 10,800                  | 17,100                  | 1.84 |

#### 4. 1. 11. Σύνθεση P(NVP–stat–CEVE) για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηριότητας

Από τις δοκιμές που προηγήθηκαν εξήχθη το συμπέρασμα πως οι βέλτιστες συνθήκες στατιστικού συμπολυμερισμού των NVP και CEVE, για τη μέγιστη ενσωμάτωση του CEVE, ικανοποιητικά μέσα μοριακά βάρη και στενές κατανομές είναι ο πολυμερισμός τους σε μάζα με χρήση του CTA–1 και αναλογίες MONOMΕΡΩΝ:CTA:AIBN 500:1:0.2 στους 90°C.

Σε αυτές τις συνθήκες λοιπόν, συντέθηκαν πέντε στατιστικά συμπολυμερή με διαφορετικές αναλογίες τροφοδοσίας των δύο μονομερών για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας αυτών. Έγινε προσπάθεια διατήρησης των αποδόσεων κοντά στο 20% με 30% προκειμένου να ισχύουν οι γραμμικές μέθοδοι υπολογισμού των λόγων δραστηριότητας που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος. Τα αποτελέσματα των συνθέσεων παρατίθενται αναλυτικά στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 22. Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) για λόγους δραστηριότητας.

| # | $\alpha^1$<br>(%) | % Ποσ. Ενσωμ. (mol)<br>NVP / CEVE [ <sup>1</sup> H–NMR] | $M_n^2$<br>(Dalton) | $M_w^2$<br>(Dalton) | $\mathcal{D}^2$ |
|---|-------------------|---|---------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 17.85             | 66.00 / 34.00   | 3,440               | 5,190               | 1.51            |
| 2 | 28.07             | 88.65 / 11.35   | 6,680               | 10,200              | 1.40            |
| 3 | 31.55             | 90.25 / 9.75  | 9,650               | 16,000              | 1.65            |
| 4 | 22.22             | 95.06 / 4.94  | 6,880               | 11,200              | 1.76            |
| 5 | 24.47             | 97.47 / 2.53  | 11,600              | 20,800              | 1.80            |

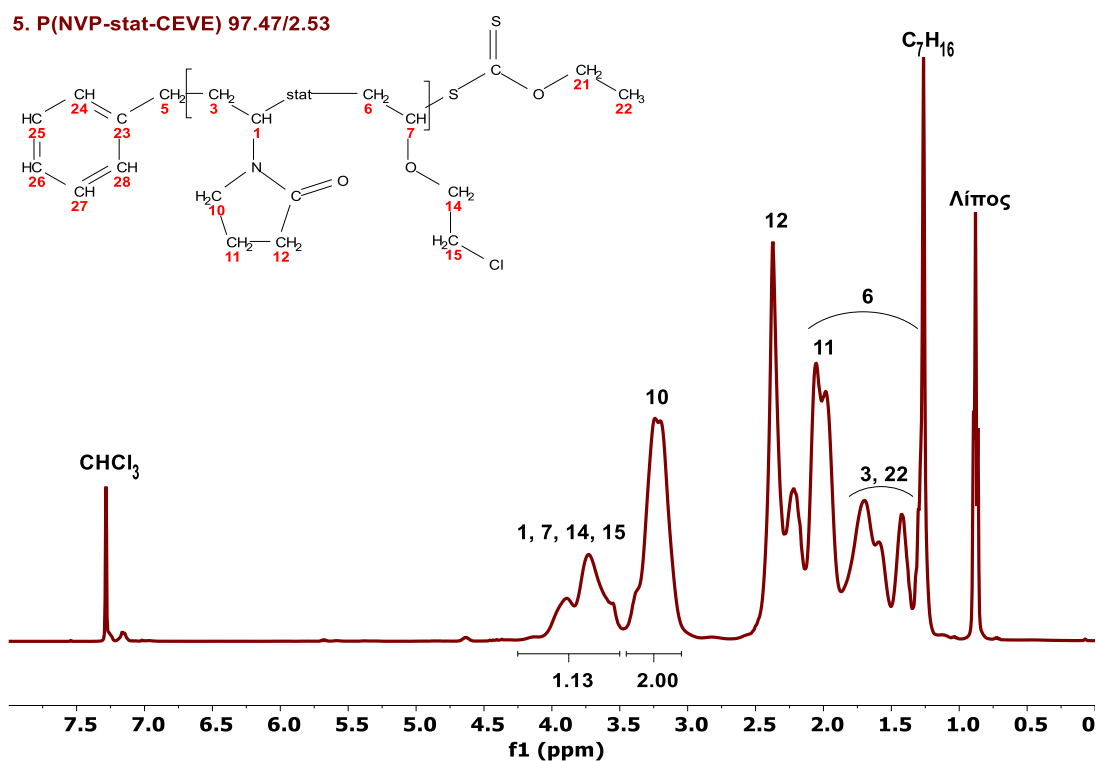
1) Προσδιορίστηκε σταθμικά και 2) Προσδιορίστηκαν από GPC/CHCl<sub>3</sub> με πρότυπα PS.

Το μοριακό βάρος του (5) είναι αρκετά μεγαλύτερο συγκρίσει των υπολοίπων, γεγονός απόλυτα λογικό και αναμενόμενο καθώς όπως φαίνεται και από το NMR, το συμπολυμερές αποτελείται σχεδόν εξ ολοκλήρου από μονομερικές μονάδες της NVP (97.47%).

Όσο μειώνεται η αναλογία τροφοδοσίας του CEVE, παρατηρείται ανάλογη αύξηση του μοριακού βάρους των παραγόμενων συμπολυμερών. Το μοριακό βάρος του (3) είναι αυξημένο, λόγω της αυξημένης απόδοσης της αντίδρασης του πολυμερισμού αυτού.

Ενθαρρυντική είναι η αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης του CEVE στην πολυμερική αλυσίδα, όσο αυξάνεται η αναλογία της τροφοδοσίας του. Ακόμη πιο εντυπωσιακές είναι οι κατανομές των συμπολυμερών με τη μεγαλύτερη ενσωμάτωση του CEVE (1, 2 και 3).

Η επιτυχής σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) επιβεβαιώνεται μέσω φάσματος  $^1\text{H-NMR}$ . Στο φάσμα που ακολουθεί γίνεται πλήρης αποτίμηση όλων των εμφανών κορυφών για το στατιστικό συμπολυμερές P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53. Όμοια είναι η αντιστοίχιση των κορυφών σε πρωτόνια σε όλα τα φάσματα της παρούσας εργασίας.

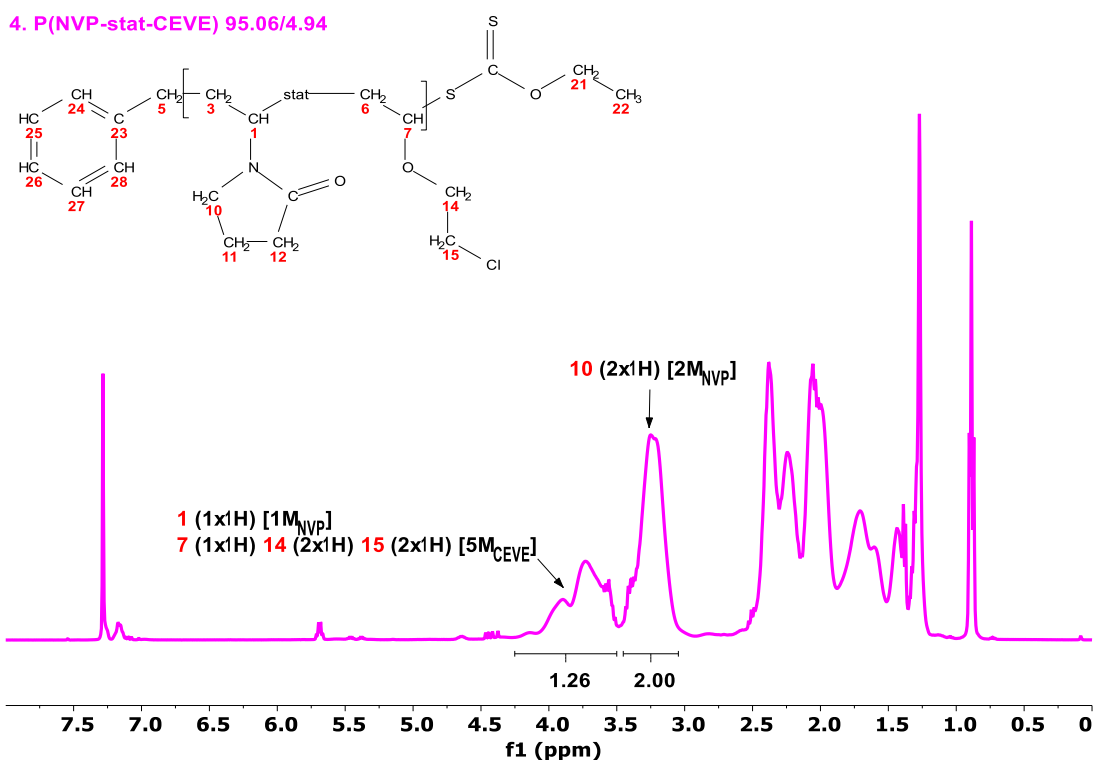


Σχήμα 21. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.

Το % Ποσοστό Ενσωμάτωσης (mol) των δύο μονομερών στην αλυσίδα του πολυμερούς υπολογίζεται μέσω του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  του αντίστοιχου πολυμερούς.



Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα υπολογισμού του ποσοστού ενσωμάτωσης για την περίπτωση του P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94.



Σχήμα 22. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H–NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25 η κορυφή από τα 3.0 έως 3.5 ppm αντιστοιχεί σε δύο πρωτόνια της NVP. Μετά από ολοκλήρωση αυτής το εμβαδόν της είναι 2.00. Επομένως:

$$A_{3.0-3.5} = 2 M_{NVP} = 2 \rightarrow M_{NVP} = 1$$

Από την άλλη στις κορυφές από τα 3.5 μέχρι τα 4.25 ppm έχουμε 1 πρωτόνιο της NVP και 5 που αντιστοιχούν στο CEVE. Το συνολικό εμβαδόν αυτών των κορυφών ανέρχεται στο 1.26. Συνεπώς:

$$A_{3.5-4.25} = M_{NVP} + 5M_{CEVE}$$

$$1.26 = 1 + 5M_{CEVE}$$

$$M_{CEVE} = \frac{0.26}{5} = 0.052$$

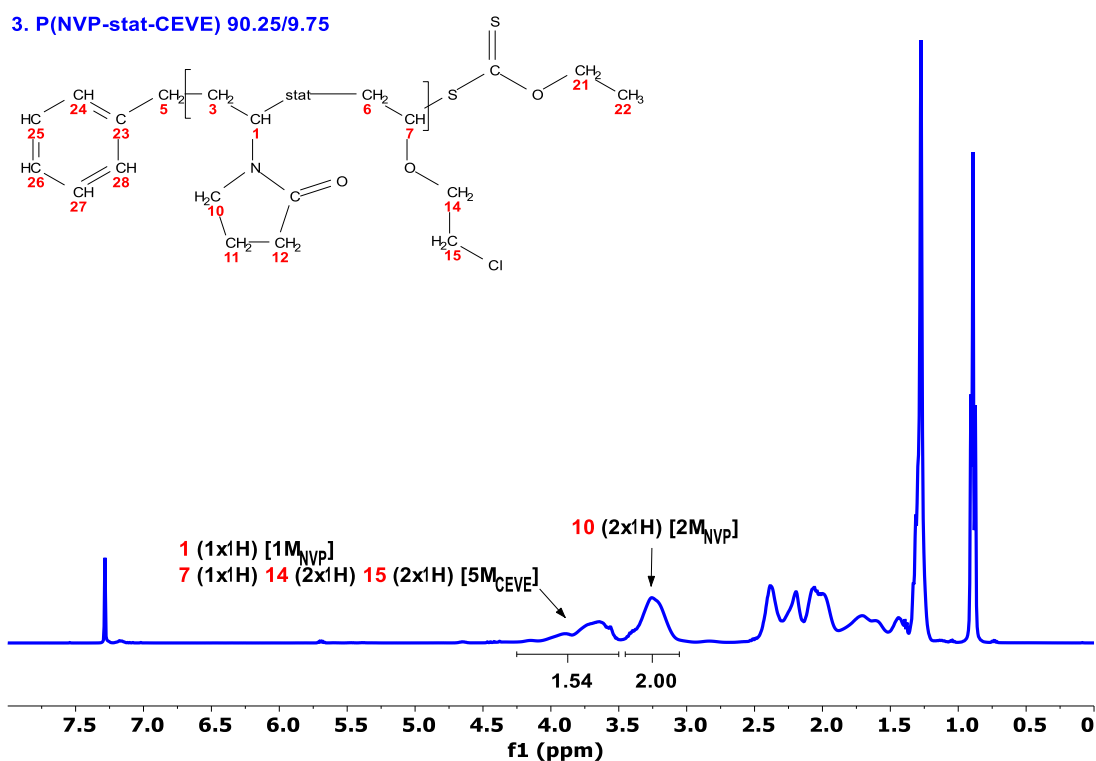
Βάσει των παραπάνω λοιπόν, το % ποσοστό ενσωμάτωσης των δύο μονομερών υπολογίζεται ως εξής:

$$\%NVP = \frac{1.00}{1.052} * 100 = 95.06\%$$

$$\%CEVE = 100\% - \%NVP = 4.94\%$$

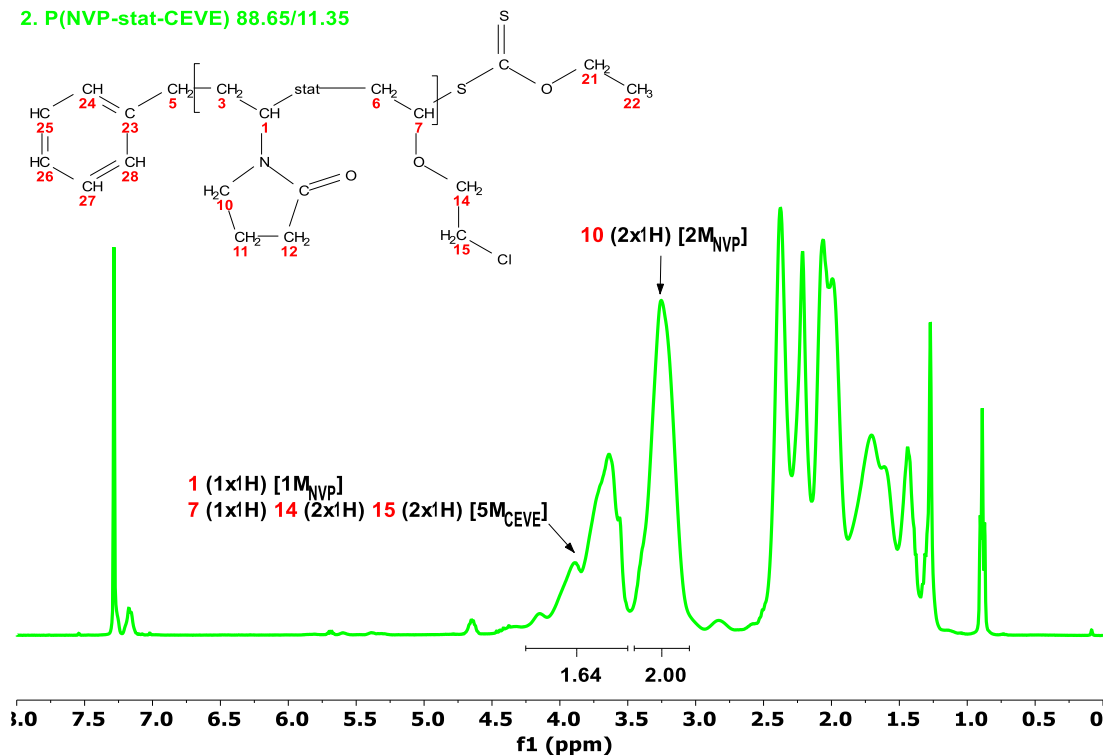
Όμοια, πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του ποσοστού ενσωμάτωσης των δύο μονομερών στη μακροαλυσίδα για όλα τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP-stat-CEVE) που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.

Παρακάτω δίνονται και τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR των υπολοίπων στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) που συντέθηκαν για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας.



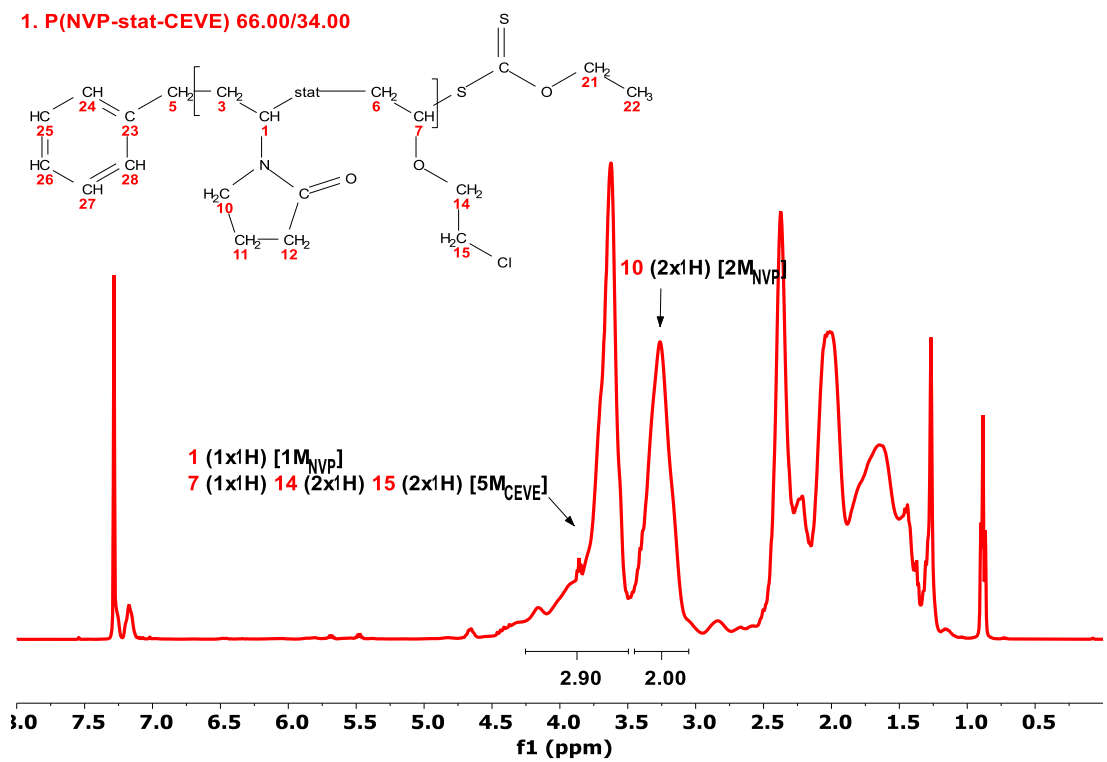
Σχήμα 23. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 90.25/4.94.

2. P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35



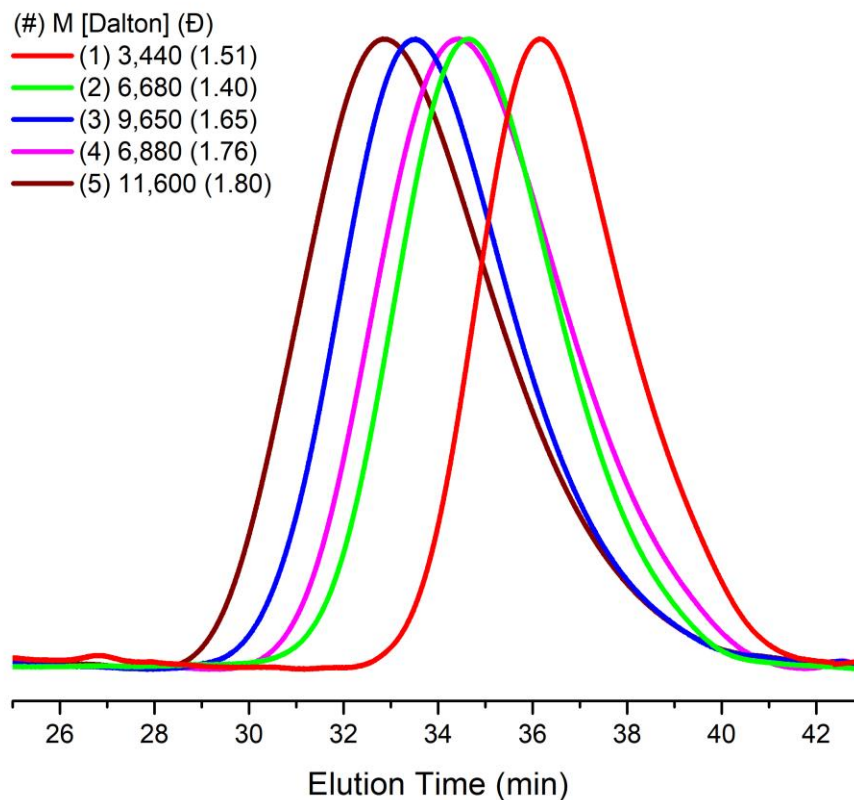
Σχήμα 24. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.

1. P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00



Σχήμα 25. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.

Τέλος, στο σχήμα που ακολουθεί, δίνονται συγκεντρωτικά τα χρωματογραφήματα SEC/ $\text{CHCl}_3$  όλων των στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) που συντέθηκαν για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας.



Σχήμα 26. Χρωματογραφήματα SEC/ $\text{CHCl}_3$  στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) για λόγους δραστηκότητας.

#### 4. 2. Λόγοι δραστηκότητας

Για την εύρεση των λόγων δραστηκότητας σύμφωνα με τις μεθόδους Finemann–Ross, αντίστροφη Finemann–Ross και Kelen–Tüdös, κατασκευάζονται οι παρακάτω πίνακες και διαγράμματα, βάση των εξισώσεων που έχουν αναφερθεί (§2. 8.)

Πίνακας 23. Πειραματικά δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας.

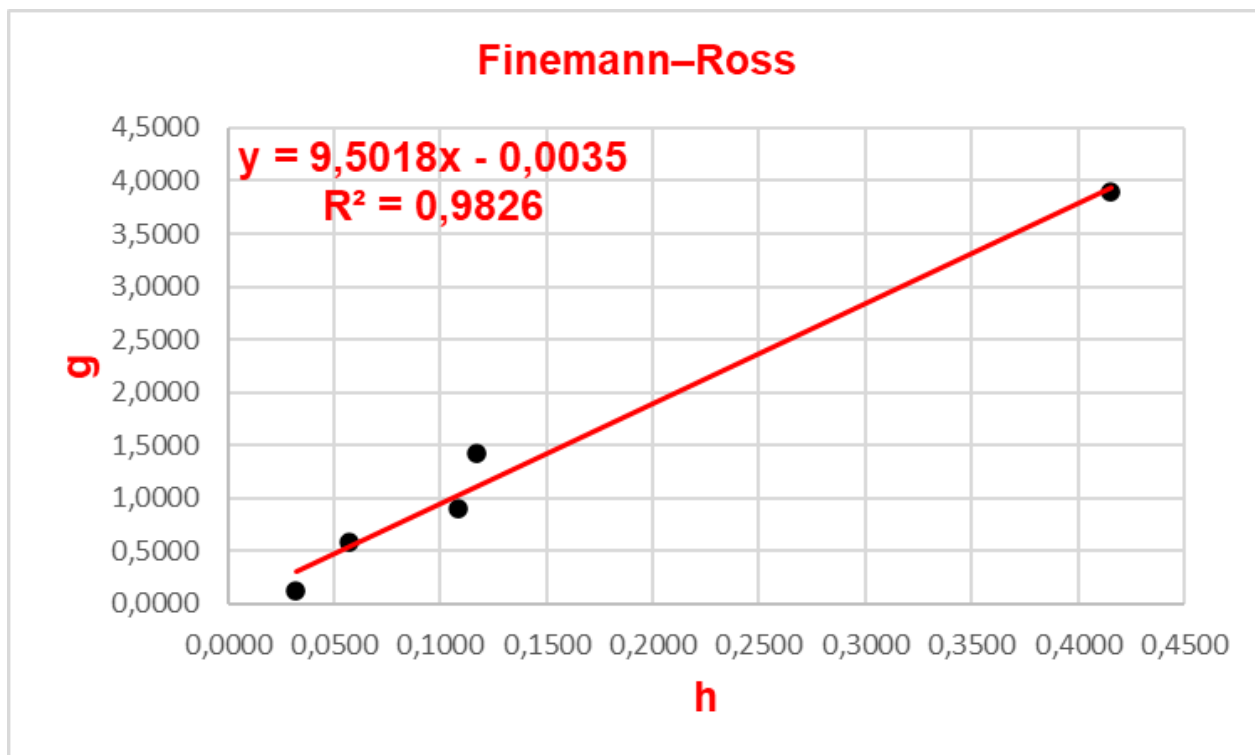
| (#) | M(NVP) | Φ(NVP) | M(CEVE) | Φ(CEVE) | X      | Y       | Μετατροπή |
|-----|--------|--------|---------|---------|--------|---------|-----------|
| 1   | 0,2000 | 0,6600 | 0,8000  | 0,3400  | 0,2500 | 1,9412  | 0,1785    |
| 2   | 0,4000 | 0,8865 | 0,6000  | 0,1135  | 0,6667 | 7,8106  | 0,2807    |
| 3   | 0,5000 | 0,9025 | 0,5000  | 0,0975  | 1,0000 | 9,2564  | 0,3155    |
| 4   | 0,6000 | 0,9506 | 0,4000  | 0,0494  | 1,5000 | 19,2429 | 0,2222    |
| 5   | 0,8000 | 0,9747 | 0,2000  | 0,0253  | 4,0000 | 38,5257 | 0,2447    |

Πίνακας 24. Υπολογισμός των παραμέτρων των διαφόρων μεθόδων υπολογισμού των λόγων δραστικότητας.

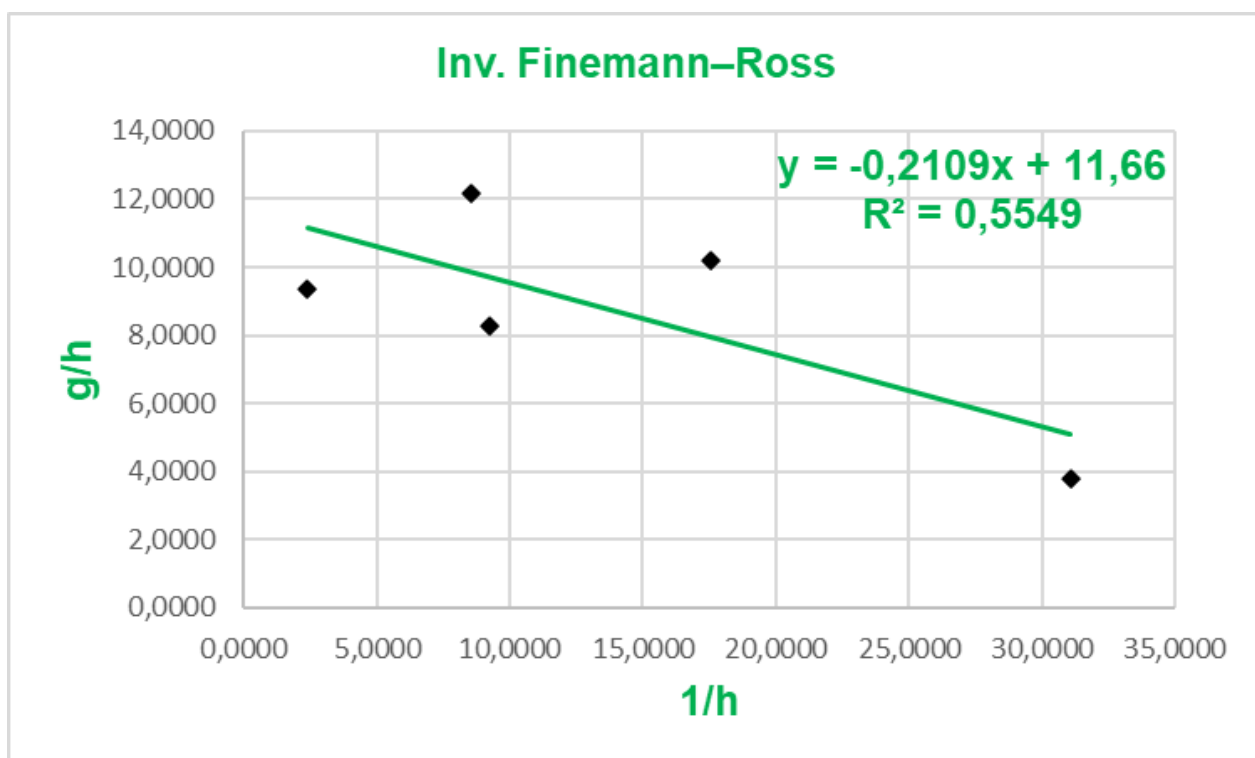
| (#) | Gm     | Hm     | Gm/Hm   | 1/Hm    | η      | ξ      |
|-----|--------|--------|---------|---------|--------|--------|
|     | F-R    |        | Inv F-R |         | K-T    |        |
| 1   | 0,1212 | 0,0322 | 3,7647  | 31,0588 | 0,8199 | 0,2178 |
| 2   | 0,5813 | 0,0569 | 10,2159 | 17,5738 | 3,3692 | 0,3298 |
| 3   | 0,8920 | 0,1080 | 8,2564  | 9,2564  | 3,9879 | 0,4830 |
| 4   | 1,4220 | 0,1169 | 12,1619 | 8,5524  | 6,1147 | 0,5028 |
| 5   | 3,8962 | 0,4153 | 9,3814  | 2,4079  | 7,3382 | 0,7822 |

Υπενθυμίζεται ότι οι εξισώσεις για την εύρεση των λόγων δραστικότητας για τις διάφορες μεθόδους είναι οι παρακάτω:

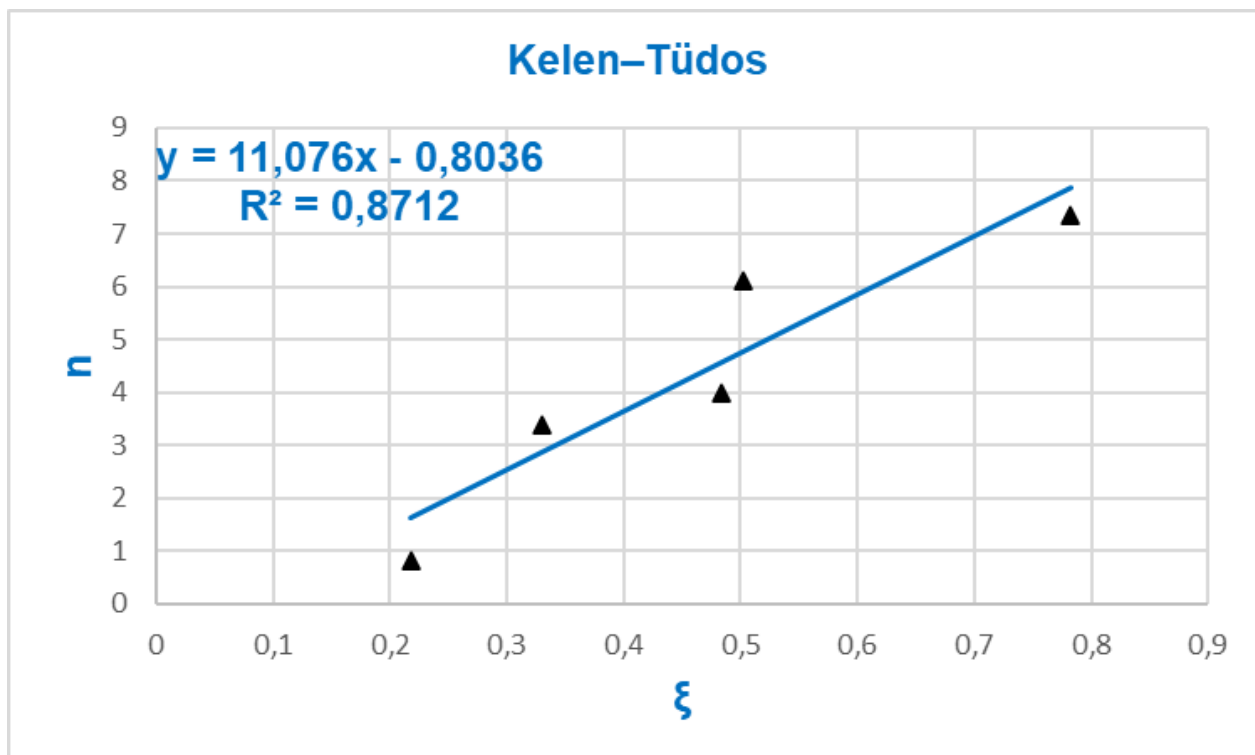
- F-R:  $G = Hr_{NVP} - r_{CEVE}$
- inv F-R:  $\frac{G}{H} = r_{NVP} - \frac{1}{H}r_{CEVE}$
- K-T:  $\eta = \left(r_{NVP} + \frac{r_{CEVE}}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_{CEVE}}{\alpha}$ , όπου  $\alpha = 0,1156$



Σχήμα 27. Διάγραμμα μεθόδου Finemann–Ross.



Σχήμα 28. Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann–Ross.



Σχήμα 29. Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös.

Από τα διαγράμματα που προηγούνται υπολογίζονται οι λόγοι δραστικότητας των NVP και CEVE και συνοψίζονται στον Πίνακα 25. που ακολουθεί.

Πίνακας 25. Λόγοι δραστικότητας.

| Μέθοδος        | Γ <sub>NVP</sub> | Γ <sub>CEVE</sub> |
|----------------|------------------|-------------------|
| <b>F-R</b>     | <b>9.50</b>      | <b>0.004</b>      |
| <b>IF-R</b>    | <b>11.66</b>     | <b>0.21</b>       |
| <b>K-T</b>     | <b>10.27</b>     | <b>0.09</b>       |
| <b>COPOINT</b> | <b>10.90</b>     | <b>0.06</b>       |

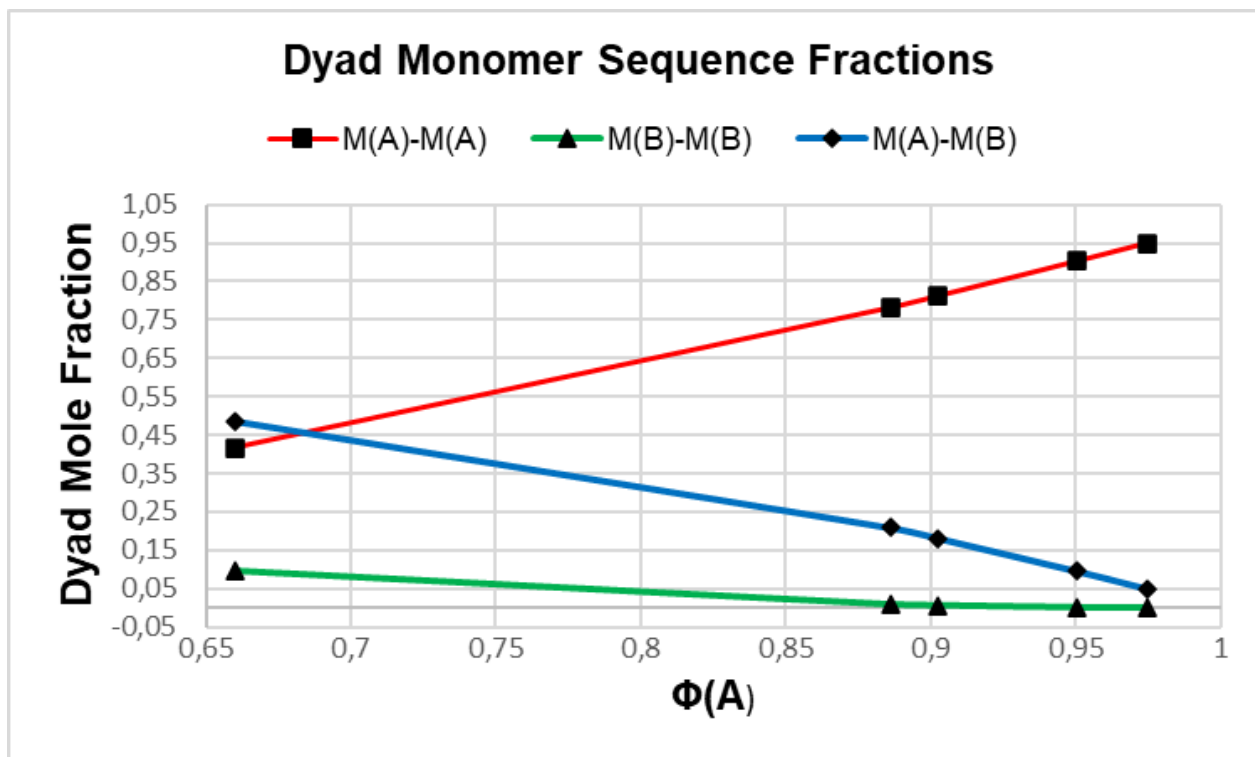
Στη βιβλιογραφία υπάρχει εκτεταμένη αναφορά σε σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών της NVP με μεθακρυλικούς εστέρες<sup>20,73–78</sup>. Σε κάθε περίπτωση η NVP ήταν το λιγότερο δραστικό εκ των δύο μονομερών. Για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία και το συμπολυμερισμό της NVP και του CEVE, η NVP είναι το πιο δραστικό εκ των δύο μονομερών. Οι μεθακρυλικοί εστέρες, όπως και το CEVE είναι υδρόφοβα, επομένως στις προηγούμενες συνθέσεις παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης (λόγω υψηλότερης δραστικότητας) των υδρόφοβων μονομερών. Αντίθετα και για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία, λαμβάνουμε μακρομοριακές αλυσίδες που ενσωματώνουν κατά κύριο λόγο τις υδρόφιλες μονομερικές μονάδες της NVP.

Ο λόγος δραστικότητας τη NVP όχι απλά υπερβαίνει κατά πολύ τη μονάδα, αλλά βάσει των πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων του υπολογιστικού προγράμματος COPOINT είναι μεγαλύτερος του 10 ( $r_{NVP}=10.90$ ) τη στιγμή που ο αντίστοιχος του CEVE είναι πολύ μικρότερος της μονάδας ( $r_{CEVE}=0.06$ ). Αυτό μαρτυρά την ξεκάθαρη προτίμηση αρχικά για ομοπολυμερισμό της NVP και στη συνέχεια την αργή μετατροπή του μονομερούς του CEVE σε πολυμερές. Η βαθμωτή αυτή ενσωμάτωση του CEVE στη μακρομοριακή αλυσίδα ύστερα από τον ομοπολυμερισμό της NVP, υποδεικνύει ότι τα πολυμερή είτε είναι βαθμωτά συμπολυμερή (gradient), είτε πρόκειται για «ψευδο»–δι–συσταδικά συμπολυμερή (pseudo–diblocks). Τα παραπάνω γίνονται αντιληπτά και από τις δομικές παραμέτρους των συμπολυμερών, όπως αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα και το σχήμα που ακολουθούν.

Πίνακας 26. Διάδες αλληλουχιών και μέσο μήκος αλληλουχιών στατιστικών συμπολυμερών  $P(NVP-stat-CEVE)$ .

| (#)      | <b>M(NVP)–M(NVP)</b> | <b>M(CEVE)–M(CEVE)</b> | <b>M(NVP)–M(CEVE)</b> | <b>μ(NVP)</b>   | <b>μ(CEVE)</b> |
|----------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|----------------|
| <b>1</b> | <b>0,41710</b>       | <b>0,09710</b>         | <b>0,48580</b>        | <b>3,72400</b>  | <b>1,25200</b> |
| <b>2</b> | <b>0,78249</b>       | <b>0,00949</b>         | <b>0,20802</b>        | <b>8,26400</b>  | <b>1,09450</b> |
| <b>3</b> | <b>0,81193</b>       | <b>0,00693</b>         | <b>0,18113</b>        | <b>11,89600</b> | <b>1,06300</b> |
| <b>4</b> | <b>0,90293</b>       | <b>0,00173</b>         | <b>0,09534</b>        | <b>17,34400</b> | <b>1,04200</b> |
| <b>5</b> | <b>0,94985</b>       | <b>0,00045</b>         | <b>0,04971</b>        | <b>44,58400</b> | <b>1,01575</b> |

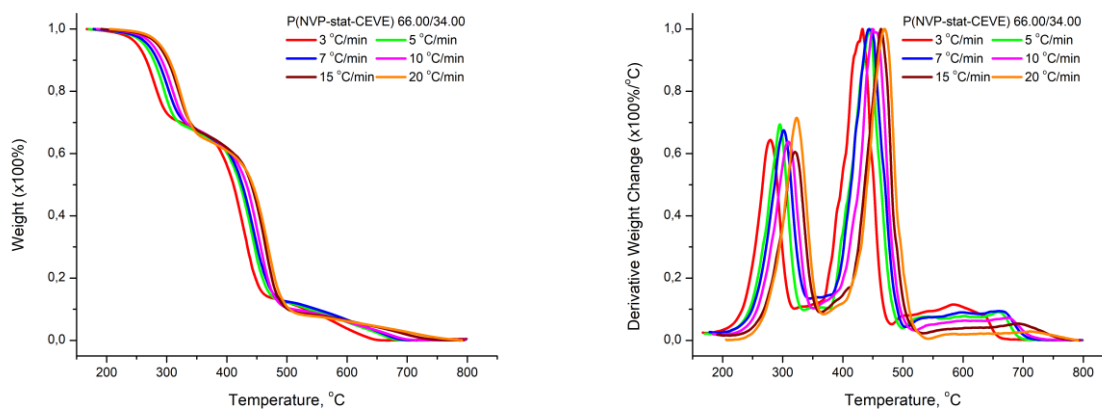




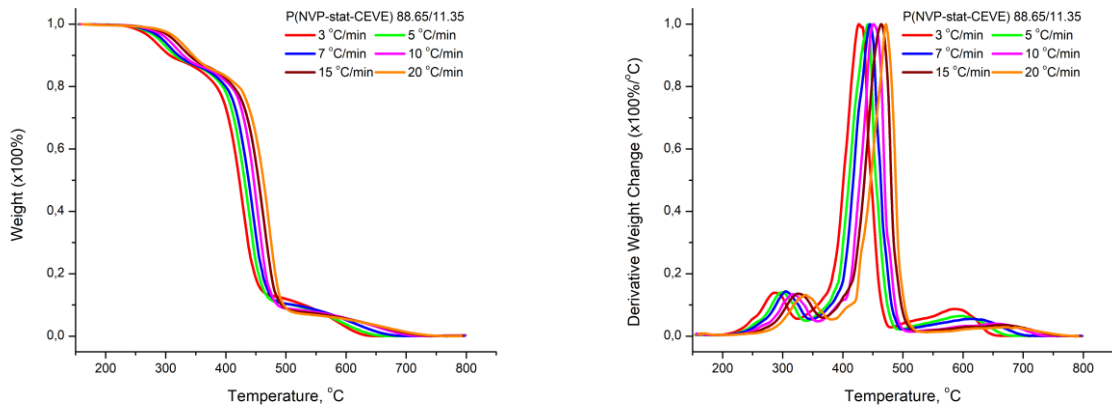
Σχήμα 30. Δυάδες αλληλουχιών στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE).

### 4. 3. Θερμική ανάλυση

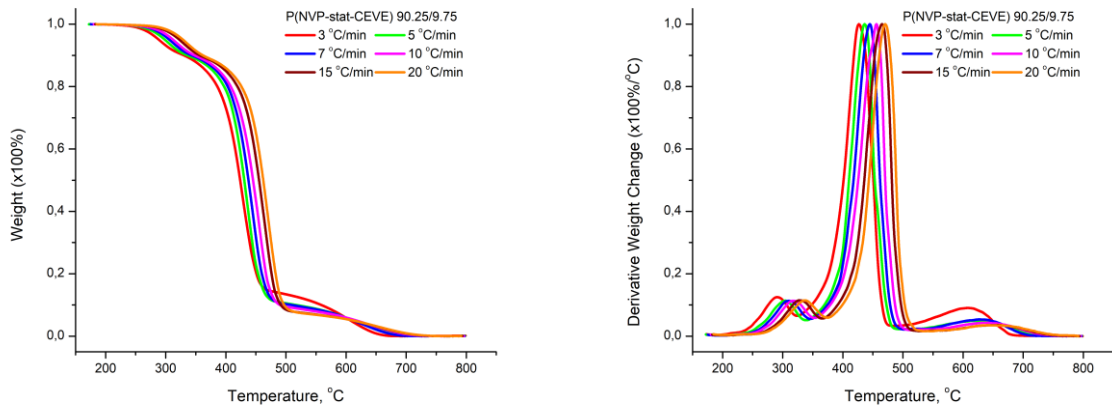
Παρουσιάζονται τα διαγράμματα της θερμικής αποικοδόμησης (TGA) και της πρώτης παραγώγου (DTG) για τις 5 αναλογίες των στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-CEVE) σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης και εξετάζεται η συμπεριφορά τους.



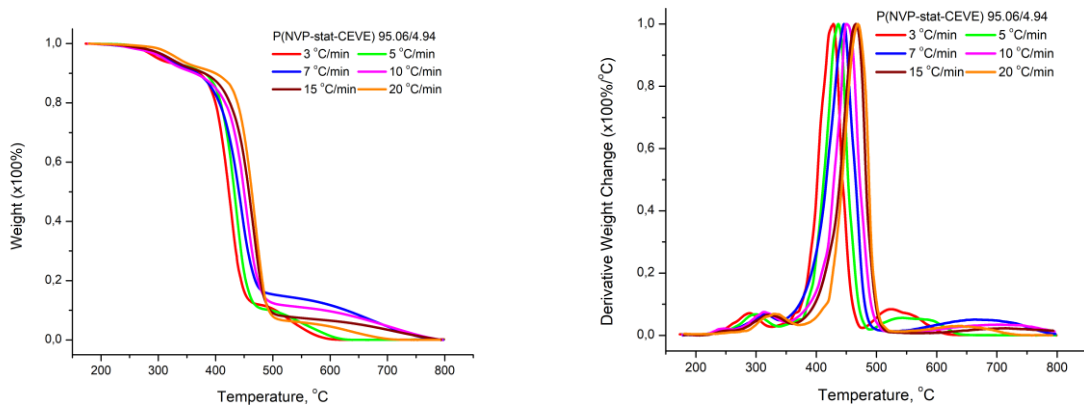
Σχήμα 31. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.



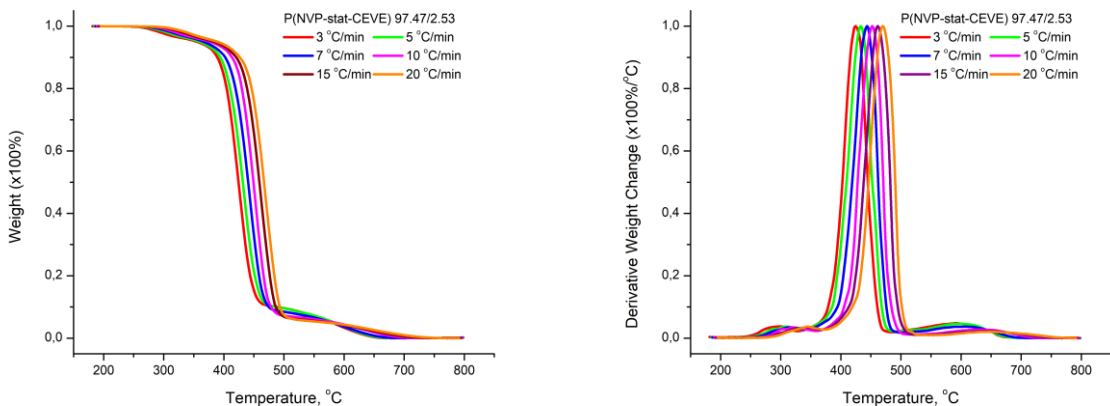
Σχήμα 32. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.



Σχήμα 33. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.



Σχήμα 34. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.



Σχήμα 35. Διαγράμματα TGA και DTG για το P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53.

Ο μηχανισμός θερμικής διάσπασης είναι πολυσταδιακός και άρα πολύπλοκος. Συνδυάζει τη συμπεριφορά αποικοδόμησης των επιμέρους συστατικών (NVP και CEVE). Κυριαρχεί η συμπεριφορά της NVP, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας όλων των συμπολυμερών σε NVP. Ωστόσο η παρουσία των μονάδων CEVE είναι εμφανής, εξαιτίας της δομής των συμπολυμερών (gradient ή pseudo–diblocks).

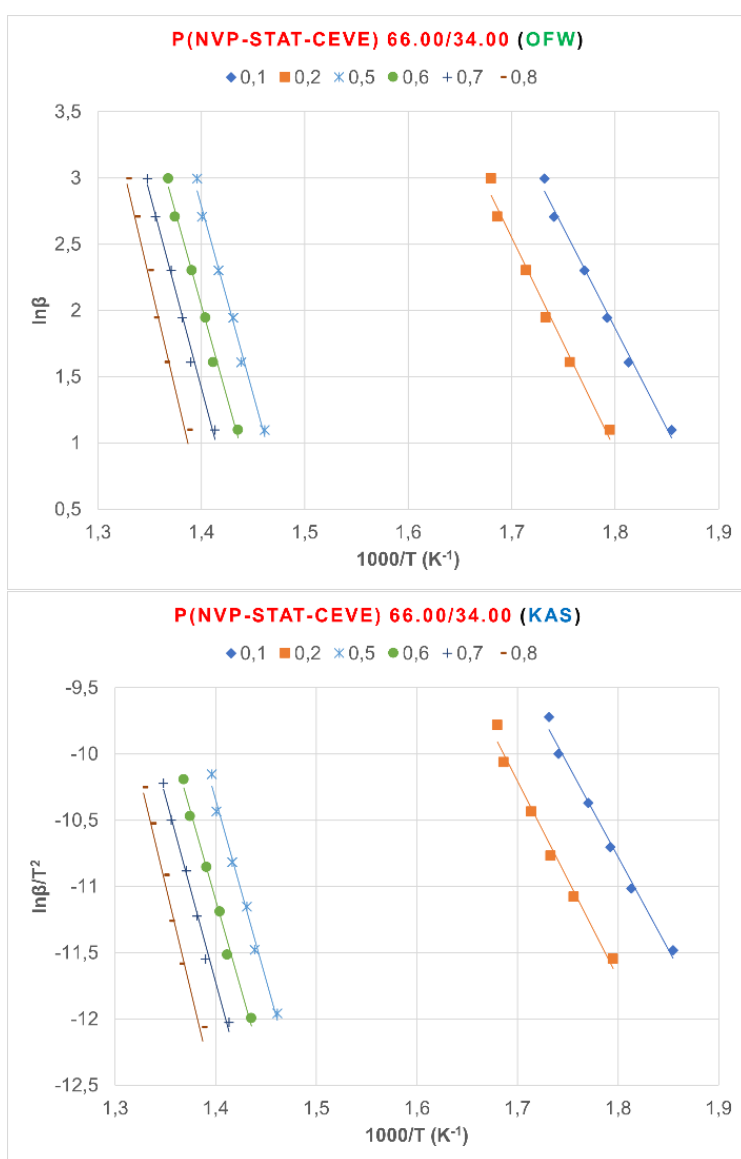
#### 4. 3. 1. Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης

Από τα δεδομένα που αντλούνται από τα διαγράμματα DTG (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3) δημιουργούνται τα διαγράμματα Ozawa–Flynn–Wall (OFW) και Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) και από τις κλίσεις των επιμέρους ευθειών υπολογίζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης.

Η πολυπλοκότητα του μηχανισμού αποικοδόμησης καθιστά τη μέθοδο Kissinger μη πρακτική για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης των συμπολυμερών για αυτό και εφαρμόστηκαν οι άλλες δύο μέθοδοι. Με κόκκινο σημειώνονται παρακάτω στους πίνακες οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης που, λόγω του υπερβολικά μικρού συντελεστή συσχέτισης της εξίσωσης της ευθείας τους, δε συνυπολογίζονται για την εύρεση της μέσης τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης.

Πίνακας 27. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.

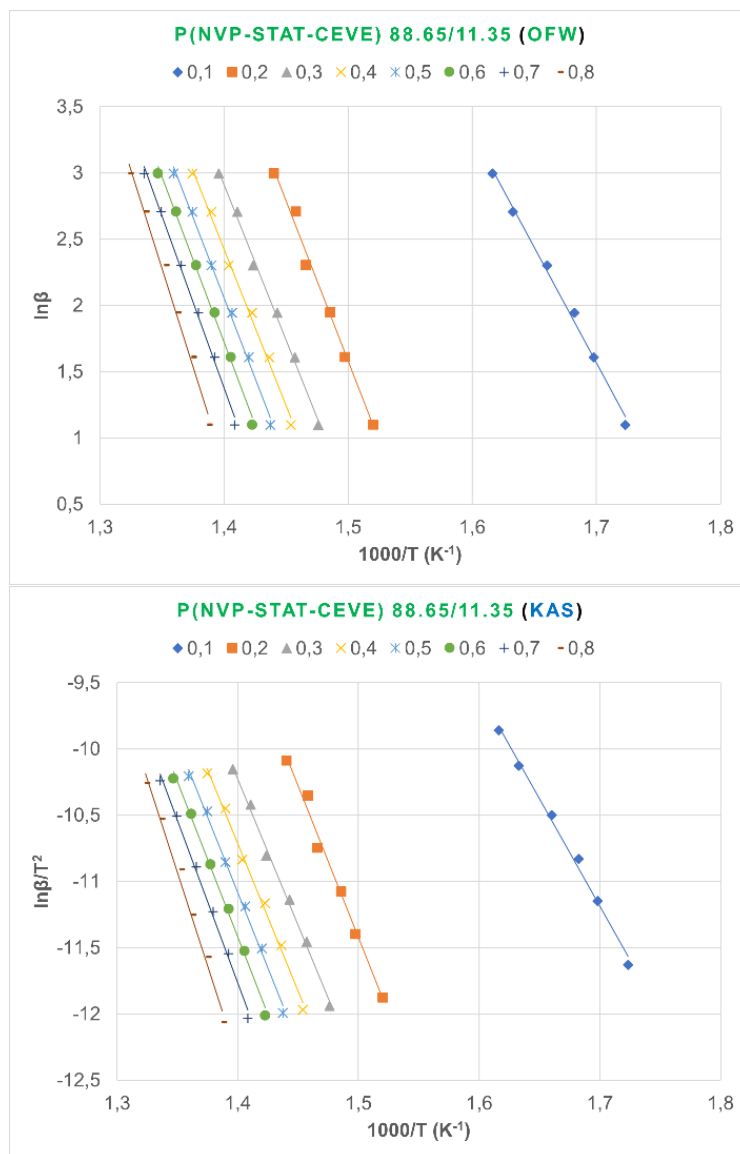
| <b>P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00</b> |                          |                          |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>Weight Loss (α)</b>              | <b>(OFW) Ea (KJ/mol)</b> | <b>(KAS) Ea (KJ/mol)</b> |
| 0.1                                 | 125,86                   | 116,58                   |
| 0.2                                 | 133,07                   | 123,49                   |
| 0.3                                 | 252,79                   | 242,77                   |
| 0.4                                 | 341,65                   | 330,45                   |
| 0.5                                 | 235,80                   | 224,16                   |
| 0.6                                 | 233,20                   | 221,33                   |
| 0.7                                 | 244,51                   | 232,46                   |
| 0.8                                 | 276,42                   | 264,17                   |
| 0.9                                 | -143,04                  | -156,28                  |
| <b>Average</b>                      | <b>208,14</b>            | <b>197,03</b>            |



Σχήμα 36. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.

Πίνακας 28. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.

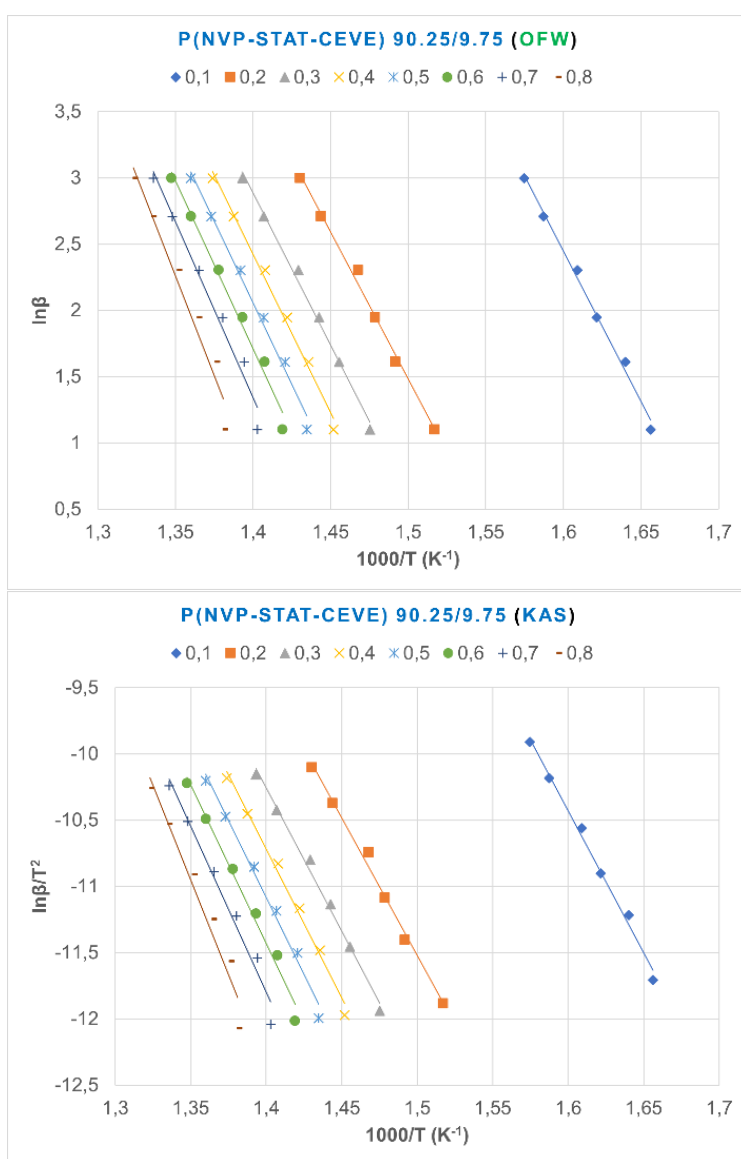
| P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35 |                   |                   |
|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Weight Loss ( $\alpha$ )     | (OFW) Ea (KJ/mol) | (KAS) Ea (KJ/mol) |
| 0.1                          | 144,69            | 134,72            |
| 0.2                          | 201,18            | 189,95            |
| 0.3                          | 194,79            | 183,21            |
| 0.4                          | 196,38            | 184,62            |
| 0.5                          | 201,38            | 189,50            |
| 0.6                          | 207,10            | 195,09            |
| 0.7                          | 215,64            | 203,52            |
| 0.8                          | 246,38            | 234,12            |
| 0.9                          | -179,16           | 192,13            |
| <b>Average</b>               | <b>200,94</b>     | <b>189,34</b>     |



Σχήμα 37. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.

Πίνακας 29. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.

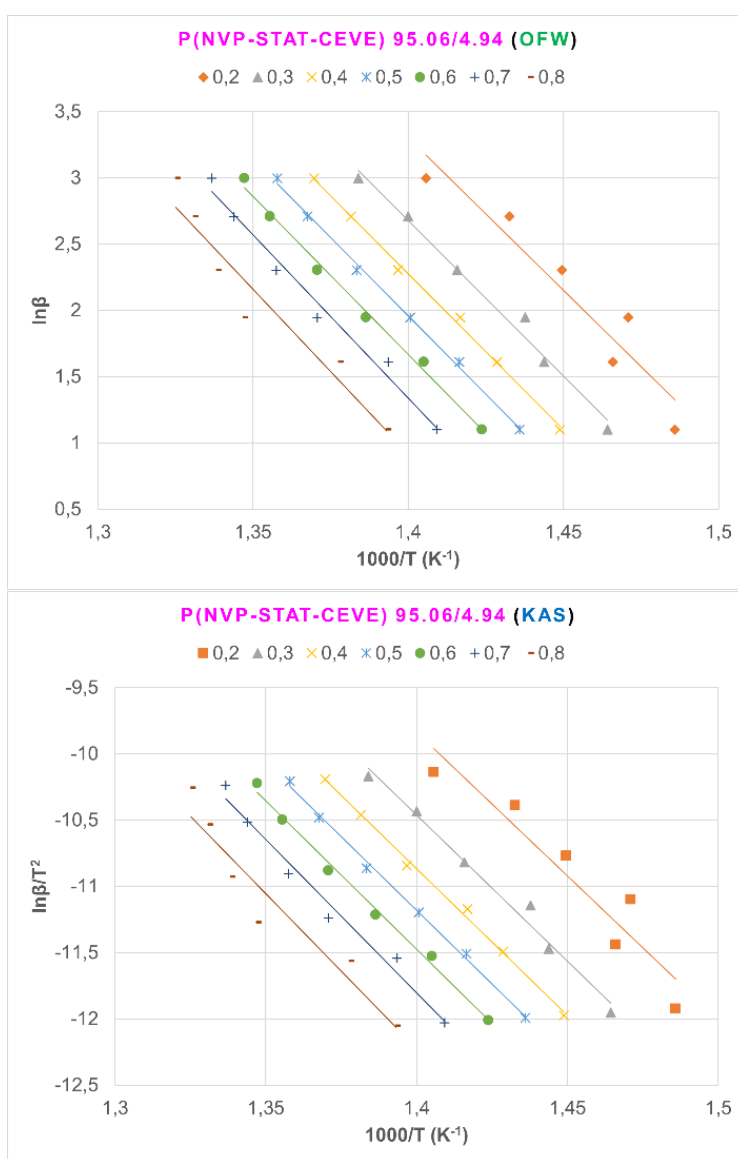
| P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75 |                   |                   |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Weight Loss ( $\alpha$ )    | (OFW) Ea (KJ/mol) | (KAS) Ea (KJ/mol) |
| 0.1                         | 188,19            | 177,89            |
| 0.2                         | 184,12            | 172,84            |
| 0.3                         | 190,80            | 179,21            |
| 0.4                         | 198,31            | 186,53            |
| 0.5                         | 204,28            | 192,38            |
| 0.6                         | 210,61            | 198,59            |
| 0.7                         | 220,56            | 208,42            |
| 0.8                         | 249,91            | 237,62            |
| 0.9                         | -127,71           | -140,97           |
| <b>Average</b>              | <b>205,85</b>     | <b>194,19</b>     |



Σχήμα 38. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.

Πίνακας 30. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.

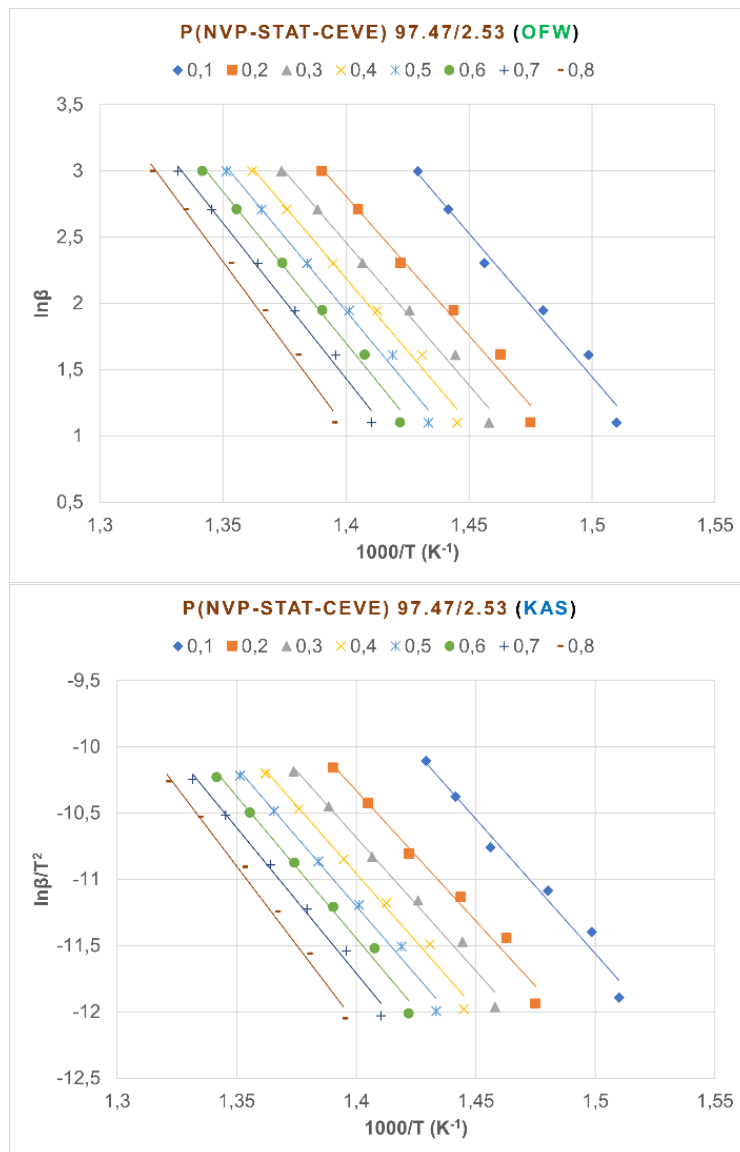
| P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94 |                   |                   |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Weight Loss ( $\alpha$ )    | (OFW) Ea (KJ/mol) | (KAS) Ea (KJ/mol) |
| 0.1                         | 107,17            | 96,29             |
| 0.2                         | 191,57            | 180,07            |
| 0.3                         | 194,77            | 183,09            |
| 0.4                         | 195,62            | 183,82            |
| 0.5                         | 196,54            | 184,63            |
| 0.6                         | 197,99            | 185,99            |
| 0.7                         | 204,28            | 192,16            |
| 0.8                         | 206,33            | 194,10            |
| 0.9                         | -5,48             | -19,21            |
| <b>Average</b>              | <b>198,16</b>     | <b>186,27</b>     |



Σχήμα 39. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.

Πίνακας 31. Ενέργειες ενεργοποίησης για το P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.

| <b>P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53</b>       |                          |                          |
|--|--------------------------|--------------------------|
| <b>Weight Loss (<math>\alpha</math>)</b> | <b>(OFW) Ea (KJ/mol)</b> | <b>(KAS) Ea (KJ/mol)</b> |
| 0.1                                      | 180,14                   | 168,83                   |
| 0.2                                      | 175,17                   | 163,57                   |
| 0.3                                      | 178,86                   | 167,11                   |
| 0.4                                      | 181,98                   | 170,14                   |
| 0.5                                      | 185,59                   | 173,65                   |
| 0.6                                      | 189,88                   | 177,85                   |
| 0.7                                      | 194,80                   | 182,68                   |
| 0.8                                      | 209,30                   | 197,06                   |
| 0.9                                      | 52,00                    | 39,43                    |
| <b>Average</b>                           | <b>186,97</b>            | <b>175,11</b>            |



Σχήμα 40. Διαγράμματα OFW και KAS για το P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.



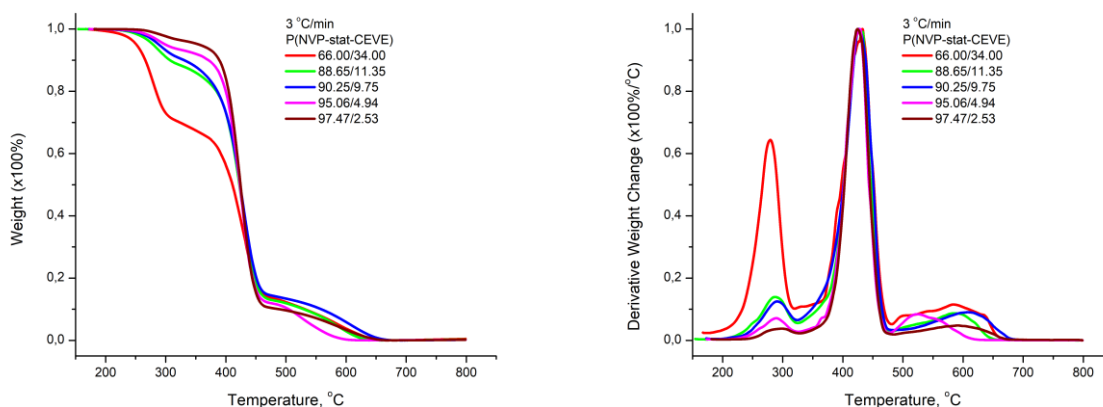
Οι τιμές από OFW και KAS είναι γενικά παρόμοιες, γεγονός που δείχνει ότι είναι αρκετά αξιόπιστες για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης στα διάφορα στάδια θερμικής αποικοδόμησης.

Στα μικρά ποσοστά αποικοδόμησης οι τιμές θα είναι μικρότερες, γιατί αυτές αντιστοιχούν στις αλληλουχίες των μονομερικών μονάδων του CEVE, οι οποίες είναι θερμικά ασταθέστερες σε σχέση με τις αλληλουχίες της NVP. Στο δείγμα (66.00/34.00) με το μεγαλύτερο ποσοστό CEVE οι χαμηλές τιμές  $E_a$  αναφέρονται σε απώλεια βάρους που αντιστοιχεί σε τιμές  $\alpha=0.1$  και  $\alpha=0.2$ . Στο δείγμα 97.47/2.53 με το μικρότερο ποσοστό CEVE οι τιμές  $E_a$  είναι αρκετά σταθερές σε όλα τα στάδια αποικοδόμησης.

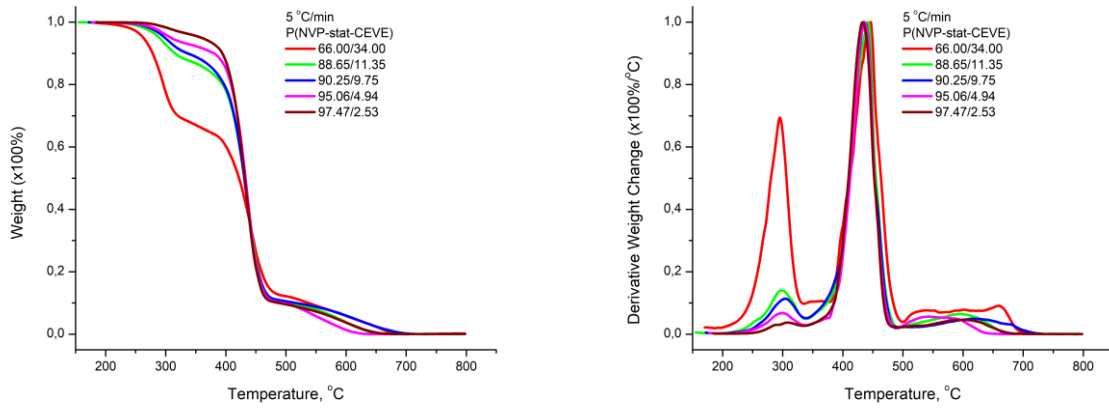
Η διακύμανση των τιμών  $E_a$  είναι μεγαλύτερη από αυτή που είχε βρεθεί στο ομοπολυμερές PNVP<sup>20</sup>, αλλά μικρότερη από αυτή που είχε βρεθεί στο ομοπολυμερές PCEVE<sup>78</sup>. Οι επιμέρους τιμές  $E_a$  είναι σαφώς πιο κοντά στις αντίστοιχες τιμές του ομοπολυμερούς PNVP, λόγω των παρατεταμένων αλληλουχιών των δομικών μονάδων της NVP στα συμπολυμερή.

#### 4. 3. 2. Ανάλυση των σταδίων θερμικής αποικοδόμησης

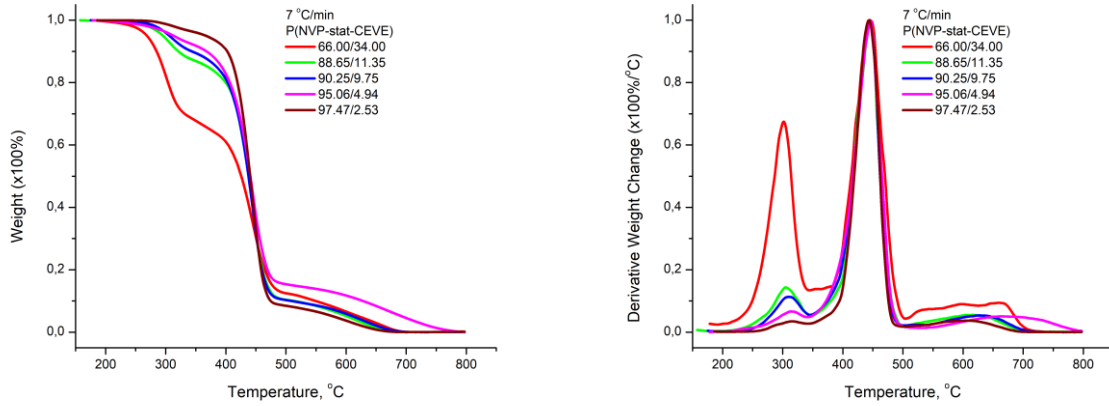
Για το σκοπό αυτό παρατίθενται τα διαγράμματα TGA και DTG όλων των αναλογιών συγκεντρωτικά, ξεχωριστά για τον κάθε ρυθμό θέρμανσης που εφαρμόστηκε στην παρούσα ερευνητική εργασία.



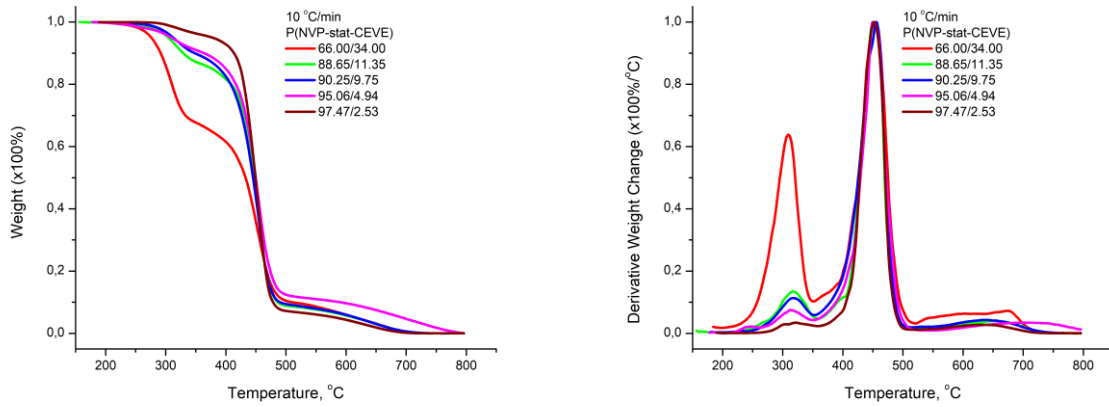
Σχήμα 41. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 3°C/min.



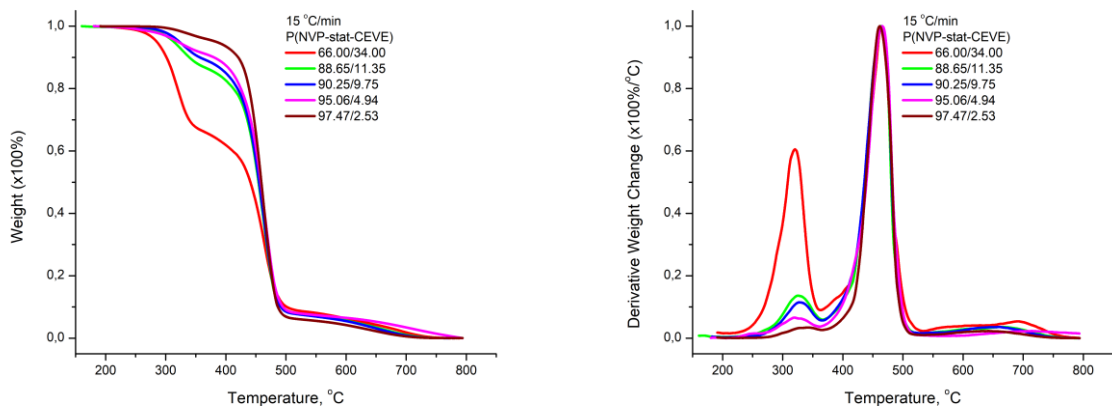
Σχήμα 42. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP-stat-CEVE) στους 5°C/min.



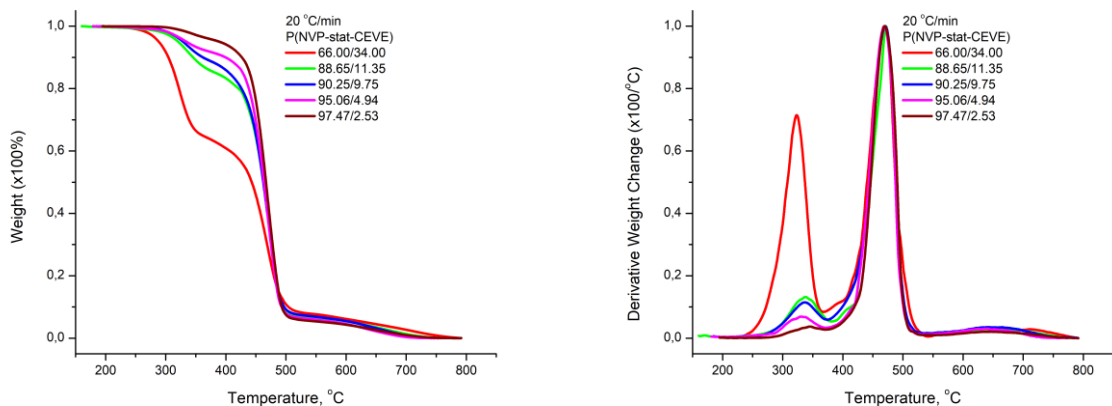
Σχήμα 43. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP-stat-CEVE) στους 7°C/min.



Σχήμα 44. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP-stat-CEVE) στους 10 °C/min.



Σχήμα 45. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 15°C/min.



Σχήμα 46. Διαγράμματα TGA και DTG για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 20°C/min.

Από προηγούμενες ερευνητικές εργασίες γνωρίζουμε ότι η PNVP δίνει μία κορυφή αποικοδόμησης<sup>20</sup> στους 416 – 451 °C. Το PCEVE με τη σειρά του δίνει 3 κορυφές αποικοδόμησης<sup>78</sup>. Η 1<sup>η</sup> στους 219 – 258 °C, η 2<sup>η</sup> στους 291 – 329 °C (ΚΥΡΙΑ ΚΟΡΥΦΗ) και η 3<sup>η</sup> στους 434 – 453 °C. Στα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε ξεκάθαρα πως τα συμπολυμερή δίνουν 3 κορυφές αποικοδόμησης.

Η 1<sup>η</sup> κορυφή αποικοδόμησης των στατιστικών συμπολυμερών της παρούσας εργασίας αντιστοιχεί στο CEVE. Μάλιστα, όσο αυξάνει το ποσοστό του CEVE, τόσο μεγαλύτερη είναι σε ποσοστό και η κορυφή. Βέβαια, ακόμα και στα πολύ μικρά ποσοστά του CEVE η κορυφή είναι εμφανής και αυτό οφείλεται στη δομή pseudo–diblock, που

όπως έχει αναφερθεί προκύπτει από τους λόγους δραστικότητας. Παράλληλα, όσο αυξάνει το ποσοστό του CEVE, τόσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία της κορυφής και αυτό συμβαίνει εξαιτίας του ότι οι μονάδες του CEVE περιβάλλονται από τις θερμικά σταθερές μονάδες της NVP. Όσο μικρότερο είναι λοιπόν το ποσοστό του CEVE τόσο περισσότερο θερμικά ανθεκτικές γίνονται οι μονάδες του.

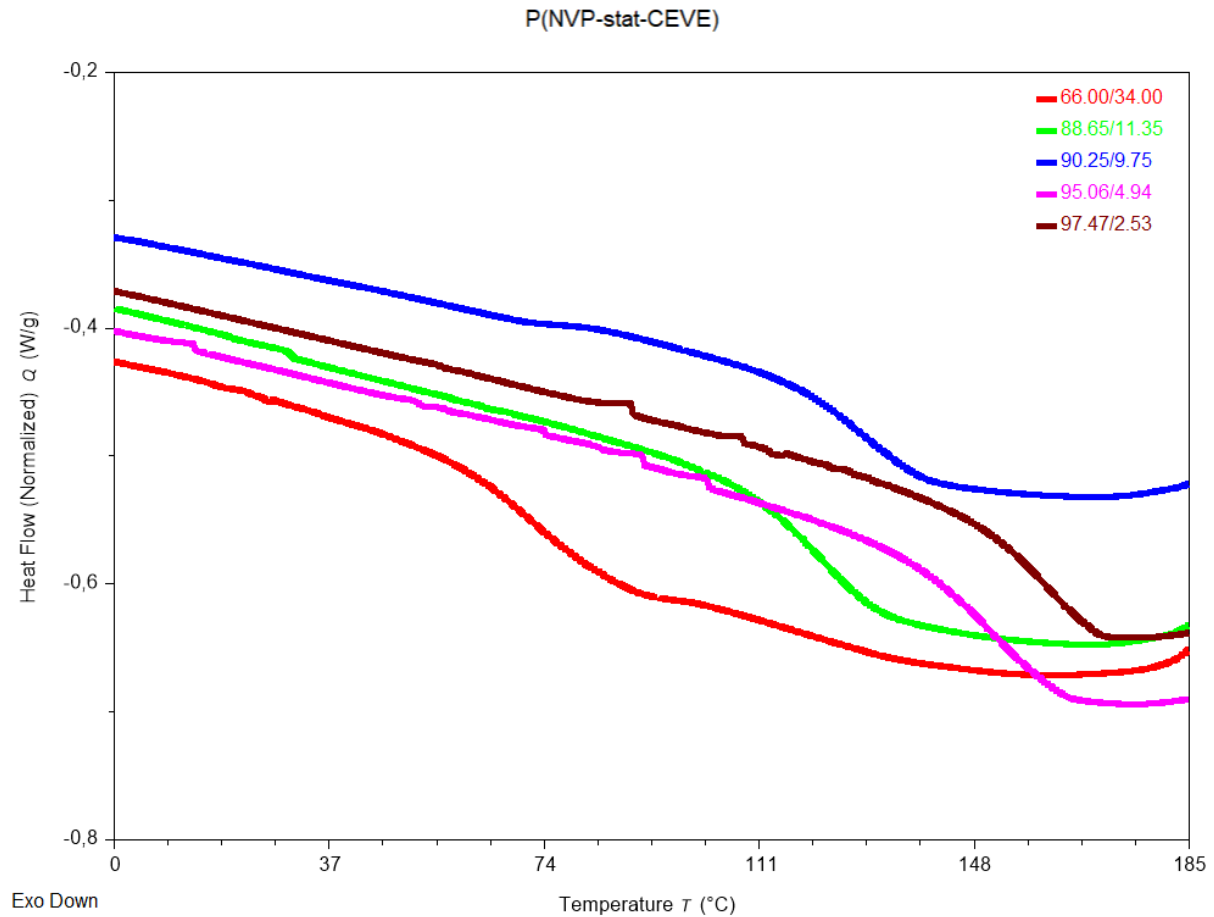
Η 2<sup>η</sup> κορυφή αντιστοιχεί στην κύρια αποικοδόμηση της PNVP και στη 3<sup>η</sup> κορυφή αποικοδόμησης του PCEVE. Όσο αυξάνει το ποσοστό της NVP τόσο περισσότερο κυριαρχεί αυτή η κορυφή στο προφίλ της θερμικής αποικοδόμησης των συμπολυμερών. Οι θερμοκρασίες στην κορυφή δε μεταβάλλονται σημαντικά με τη σύσταση, γιατί κυριαρχεί σε όλα τα συμπολυμερή η PNVP και η δομή των συμπολυμερών είναι pseudo-diblocks. Επίσης η θερμοκρασία αυτή είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία του ομοπολυμερούς PNVP, άρα η παρουσία των δομικών μονάδων CEVE αυξάνει τη θερμική σταθερότητα των αλληλουχιών της NVP.

Η 3<sup>η</sup> κορυφή είναι πολύ ευρεία (μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης) και βρίσκεται σε ιδιαίτερα μεγάλες θερμοκρασίες (αρκετά πάνω από τους 600 °C σε όλα τα δείγματα και τους ρυθμούς θέρμανσης). Προφανώς τα υπολείμματα της θερμικής αποικοδόμησης του CEVE και της NVP δίνουν δομές ιδιαίτερα θερμικά σταθερές.

Για την υποστήριξη των παραπάνω παρατηρήσεων – εκτός από τα διαγράμματα που προηγούνται – δίνονται στο Παράρτημα 3 συγκεντρωτικοί πίνακες με το θερμοκρασιακό εύρος των τριών κορυφών για όλα τα δείγματα σε όλους τους χρησιμοποιούμενους ρυθμούς θέρμανσης.

#### **4. 3. 3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης**

Παρακάτω δίνονται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση DSC και ακολουθούν οι πίνακες με τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίστηκαν από αυτά. Αναλυτικά τα θερμογραφήματα δίνονται στο Παράρτημα 3.



Σχήμα 47. Συγκριτικό θερμογράφημα των P(NVP-stat-CEVE) για ρυθμό θέρμανσης  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Πίνακας 32. Υπολογισμός  $T_g$  για τα P(NVP-stat-CEVE) μέσω DSC.

| Δείγμα (#) | Πειραματικό $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------|--|
| <b>1</b>   | <b>70</b>                                |
| <b>2</b>   | <b>123</b>                               |
| <b>3</b>   | <b>132</b>                               |
| <b>4</b>   | <b>154</b>                               |
| <b>5</b>   | <b>163</b>                               |

Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι το  $T_g$  της PNVP είναι  $187\text{ }^\circ\text{C}^{20}$  και του PCEVE είναι  $-22\text{ }^\circ\text{C}^{78}$ . Οι μετρήσεις που πήραμε από το DSC δείχνουν ότι σε όλες τις αναλογίες υπάρχει μία μόνο θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενδιάμεση των δύο ακραίων τιμών των αντίστοιχων ομοπολυμερών, η οποία αυξάνεται συστηματικά με την αύξηση του ποσοστού ενσωμάτωσης της NVP στην πολυμερική αλυσίδα. Σε καμία αναλογία δεν εμφανίζεται δεύτερο  $T_g$  μέχρι και τους  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Για το θεωρητικό υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε στατιστικά συμπολυμερή έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία διάφορες μέθοδοι. Ορισμένες εξ αυτών είναι οι μέθοδοι Fox, Gibbs–Di Marzio, Johnston και Barton, οι εξισώσεις των οποίων δίνονται παρακάτω. Η εύρεση της σωστής μεθόδου θεωρητικού υπολογισμού του  $T_g$  των στατιστικών συμπολυμερών καθιστά δυνατή την πρόβλεψη του  $T_g$  στατιστικών συμπολυμερών καθορισμένης αναλογίας. Εκτός αυτής της δυνατότητας, εάν στόχο αποτελεί η σύνθεση στατιστικού συμπολυμερούς με συγκεκριμένο  $T_g$ , γνωρίζοντας το θεωρητικό μοντέλο υπολογισμού, μπορεί να καθοριστεί εξ αρχής, η τελική σύσταση που πρέπει να έχει το συμπολυμερές για να εμφανίζει το επιθυμητό  $T_g$ .

- Μέθοδος Fox

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Όπου,  $w_1, w_2$  : τα γραμμομοριακά κλάσματα των μονομερικών μονάδων της αλυσίδας και,  $T_{g1}, T_{g2}$  : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του κάθε πολυμερούς αντίστοιχα.

- Μέθοδος Gibbs–Di Marzio

$$T_g = m_1 T_{g1} + m_2 T_{g2}$$

Όπου,  $m_1, m_2$  : τα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερικών μονάδων και,  $T_{g1}, T_{g2}$  : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του κάθε πολυμερούς αντίστοιχα.

- Μέθοδος Johnston

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1 P_{11}}{T_{g11}} + \frac{W_2 P_{22}}{T_{g22}} + \frac{W_1 P_{12} + W_2 P_{21}}{T_{g12}}$$

Όπου,  $P_{11}, P_{12}, P_{21}, P_{22}$  : οι πιθανότητες των δυάδων των μονομερών στην αλυσίδα.

$$P_{11} = \frac{r_1}{r_1 + \frac{[M_2]}{[M_1]}}, \quad P_{12} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1] + [M_2]}, \quad P_{21} = \frac{[M_1]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

- Μέθοδος Barton

$$T_g = XTg_{11} + YTg_{22} + ZTg_{12}$$

Όπου, X, Y, Z : τα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων δυάδων των μονομερών στο συμπολυμερές.

$$X = \varphi_1 - \frac{2\varphi_1(1 - \varphi_1)}{1 + \{(2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1 - \varphi_1)\}^{1/2}}$$

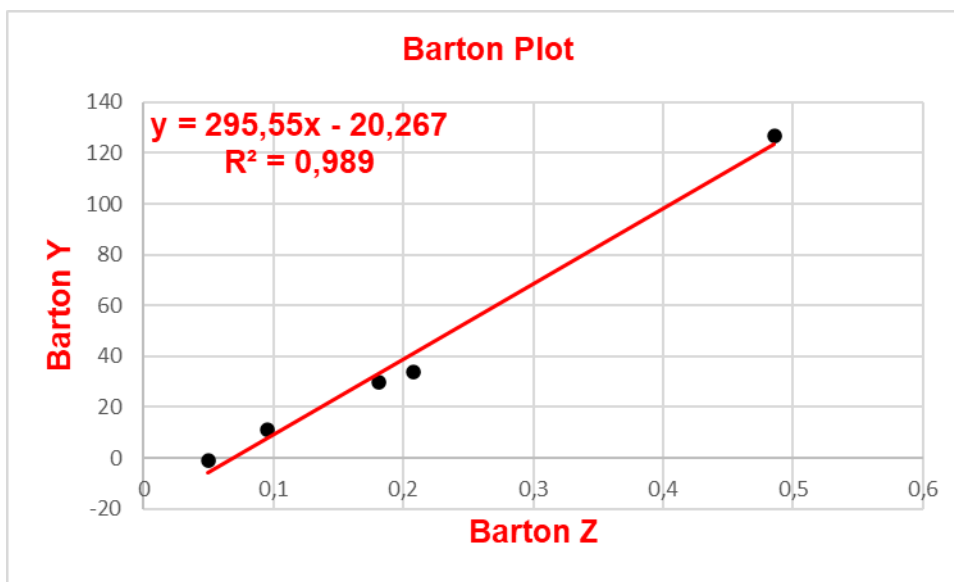
$$Y = (1 - \varphi_1) - \frac{2\varphi_1(1 - \varphi_1)}{1 + \{(2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1 - \varphi_1)\}^{1/2}}$$

$$Z = \frac{4\varphi_1(1 - \varphi_1)}{1 + \{(2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1 - \varphi_1)\}^{1/2}}$$

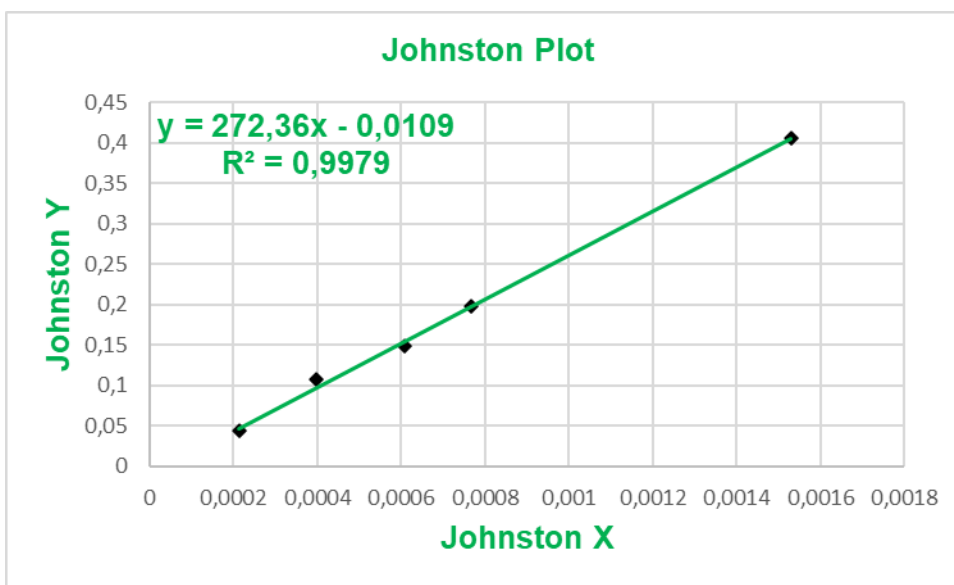
Οι θεωρητικά αναμενόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των στατιστικών συμπολυμερών P(NVP–stat–CEVE) της παρούσας εργασίας βάσει των μεθόδων που αναφέρθηκαν, παρατίθενται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 33. Θεωρητικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης βάσει των διάφορων μεθόδων.

| (#) | Tg Gibbs–Di Marzio (°C) | Tg Fox (°C) | Tg Barton (°C) | Tg Johnston (°C) |
|-----|-------------------------|-------------|----------------|------------------|
| 1   | 116,0                   | 105,1       | 71,4           | 83,1             |
| 2   | 163,4                   | 152,6       | 144,3          | 134,9            |
| 3   | 166,7                   | 160,0       | 150,1          | 147,5            |
| 4   | 176,8                   | 166,8       | 168,0          | 158,0            |
| 5   | 181,8                   | 178,8       | 177,3          | 175,1            |



Σχήμα 48. Διάγραμμα Barton για τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP–stat–CEVE).



Σχήμα 49. Διάγραμμα Johnston για τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP–stat–CEVE).

Μετά από σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές αποδεικνύεται ότι για τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP–stat–CEVE) της παρούσας εργασίας βρίσκει ισχύ η μέθοδος Johnston καθώς σε όλες τις αναλογίες η απόκλιση είναι περίπου +10 °C και η γραμμικότητα του διαγράμματος είναι τέλεια ( $R^2 = 0,99$ ).

Αυτό σημαίνει ότι η αλληλουχία των μονομερικών μονάδων επηρεάζει σημαντικά την τιμή τη θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Το γεγονός ότι η μέθοδος Johnston



υπερτερεί ως προς τη μέθοδο Barton για την πρόβλεψη των τιμών  $T_g$  σημαίνει ότι η χρήση της κατά βάρους σύστασης είναι ορθότερη στην περίπτωση των συγκεκριμένων στατιστικών συμπολυμερών.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας ερευνητικής εργασίας, συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

Ο ριζικός ομοπολυμερισμός με την τεχνική RAFT του CEVE δεν είναι εφικτός με τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν. Για το αν ευθύνονται οι συνθήκες πολυμερισμού ή η ομάδα χλωρίου του CEVE που συμμετέχει σε αντιδράσεις μεταφοράς (αυτός είναι και ο λόγος αποφυγής της χρήσης χλωριωμένων διαλυτών σε ριζικούς πολυμερισμούς) πρέπει να εξεταστεί σε αυτές τις συνθήκες ο ομοπολυμερισμός άλλων βινυλαιθέρων που δεν φέρουν ομάδες χλωρίου.

Αντίθετα, κατέστη εφικτός ο ριζικός συμπολυμερισμός του CEVE με NVP χωρίς τη χρήση προσθέτων, που μέχρι πρότινος θεωρούνταν αδύνατος. Μάλιστα στα συμπολυμερή που συντέθηκαν το ποσοστό ενσωμάτωσης του CEVE ανήλθε έως και στο 34% της πολυμερικής αλυσίδας. Σε κάθε περίπτωση λήφθηκαν αμφίφιλα συμπολυμερή με τον υδρόφιλο χαρακτήρα των μονομερικών μονάδων της NVP να κυριαρχεί σε όλα.

Από τους λόγους δραστηριότητας που υπολογίστηκαν με τις μεθόδους Finemann–Ross, αντίστροφη Finemann–Ross και Kelen–Tüdös και με το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT ( $r_{NVP}=10.90$   $r_{CEVE}=0.06$ ), συμπεραίνεται ότι τα συμπολυμερή φέρουν δομή βαθμωτών συμπολυμερών ή pseudo–diblock.

Η θερμική ανάλυση των στατιστικών συμπολυμερών έδειξε ότι σε αυτά κυριαρχεί η θερμική συμπεριφορά της PNVP, γεγονός απόλυτα δικαιολογημένο από την υψηλή ενσωμάτωση της NVP. Παρόλα αυτά, ακόμα και στα στατιστικά με το λιγότερο ποσοστό ενσωμάτωσης του CEVE, είναι σε όλα εμφανής η κορυφή του κυρίου σταδίου της αποικοδόμησής του. Μάλιστα η ύπαρξη των μονομερικών μονάδων του CEVE φαίνεται να προστατεύει αυτές της NVP κάνοντάς τες θερμικά πιο σταθερές.

Τέλος, για το θεωρητικό υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης βρίσκει εφαρμογή η μέθοδος Johnston, με τα πειραματικά αποτελέσματα να είναι συστηματικά και να εμφανίζουν μία μόνο τιμή  $T_g$  σε κάθε αναλογία.



## ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Ο επιτυχής ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός του CEVE με τη τεχνική RAFT ανοίγει νέους ορίζοντες για τον ριζικό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων που μέχρι πρότινος θεωρούνταν αδύνατος. Επομένως, τρομερό ενδιαφέρον παρουσιάζει η δοκιμή ριζικού πολυμερισμού με τη τεχνική RAFT και άλλων βινυλαιθέρων με διαφορετικές πλευρικές ομάδες. Πέραν του στατιστικού συμπολυμερισμού τους με τη NVP, αξίζει να δοκιμαστεί και ο ομοπολυμερισμός τους, στις ίδιες συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία, χωρίς την παρουσία προσθέτων όπως το LiOH.

Όσον αφορά τα υπάρχοντα στατιστικά συμπολυμερή, τα οποία όπως αναφέρθηκε εμφανίζουν δομή pseudo-di-blocks, αποτελούμενα από μία συστάδα υδρόφιλων μονομερικών μονάδων NVP και μια μικρότερη υδρόφοβων CEVE, τρομερό ενδιαφέρον έχει η εξέταση της αυτοοργάνωσής τους σε εκλεκτικό διαλύτη νερό.

Η ύπαρξη του CEVE και των ομάδων χλωρίου αυτού, οι οποίες εύκολα μπορούν να μετατραπούν σε άλλες ομάδες, λόγω χάρει αζιδίου και υδροξυλίου, δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών χρησιμοποιώντας τα στατιστικά συμπολυμερή P(NVP-stat-CEVE) ως ικρίωμα για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών τόσο με την τεχνική «εμβολιασμού σε» και χημεία κλικ αξιοποιώντας την ύπαρξη των ομάδων του αζιδίου, όσο και με τη τεχνική «εμβολιασμού από» χρησιμοποιώντας της υδροξυλομάδες ως απαραίτητες πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (η εφαρμογή της τεχνικής ATRP δεν είναι δυνατή λόγω της NVP).

Τέλος, στα αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία και δεδομένου του μη τοξικού και ιστοσυμβατού χαρακτήρα των PNVP και PCEVE (καθώς και στις υπερμοριακές δομές που θα συντεθούν μελλοντικά με εμβολιασμό κάποιου εξίσου μη τοξικού και ιστοσυμβατού πολυμερούς) θα ακολουθήσει η μελέτη εγκλωβισμού και αποδέσμευσης υδρόφοβων ενώσεων με απώτερο σκοπό την μελλοντική χρήση των συγκεκριμένων συμπολυμερών στη μεταφορά φαρμάκων.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 34. Ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και των ξενόγλωσσων όρων.

| <b>Ξενόγλωσσος όρος</b>                          | <b>Ελληνικός Όρος</b>                                  |
|--|--|
| Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer | Αντιστρεπτή Μεταφορά Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση |
| Size Exclusion Chromatography                    | Χρωματογραφία αποκλεισμού Μεγεθών                      |
| Nuclear Magnetic Resonance                       | Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός                       |
| Differential Scanning Calorimetry                | Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης                        |
| Thermogravimetric Analysis                       | Θερμοσταθμική Ανάλυση                                  |
| Differential Thermogravimetry                    | Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση                        |
| Reactivity ratios                                | Λόγοι Δραστικότητας                                    |





## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

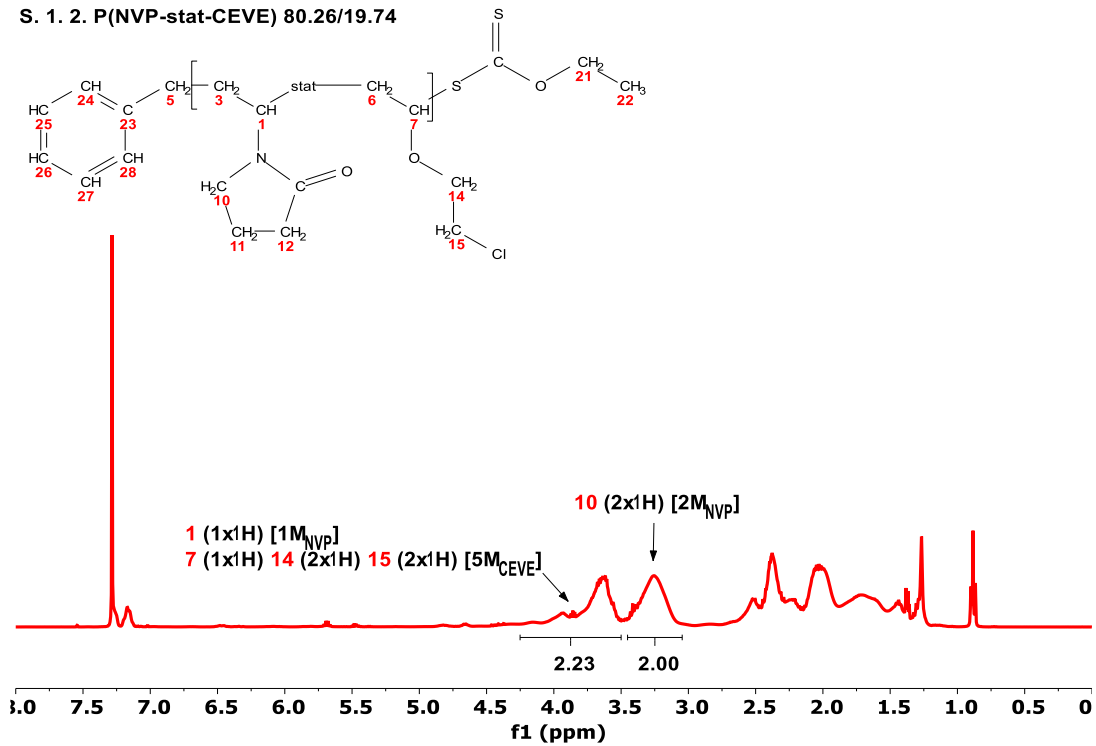
*Πίνακας 35. Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους.*

|       |  |
|-------|--|
| RAFT  | Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer |
| CTA   | Chain Transfer Agent                             |
| CTA-1 | [(O-ethylxanthyl)methyl]benzene                  |
| CTA-3 | O-ethyl S-(phthalimidymethyl) xanthate           |
| SEC   | Size Exclusion Chromatography                    |
| GPC   | Gel Permeation Chromatography                    |
| NMR   | Nuclear Magnetic Resonance                       |
| DSC   | Differential Scanning Calorimetry                |
| TGA   | Thermogravimetric Analysis                       |
| DTG   | Differential Thermogravimetry                    |
| OFW   | Ozawa-Flynn-Wall                                 |
| KAS   | Kissinger-Akahira-Sunose                         |
| AIBN  | 2,2'-Azobisisobutyronitrile                      |
| NVP   | N-vinyl pyrrolidone                              |
| PNVP  | poly(N-vinyl pyrrolidone)                        |
| CEVE  | 2-Chloroethyl vinyl ether                        |
| PCECE | poly(2-Chloroethyl vinyl ether)                  |



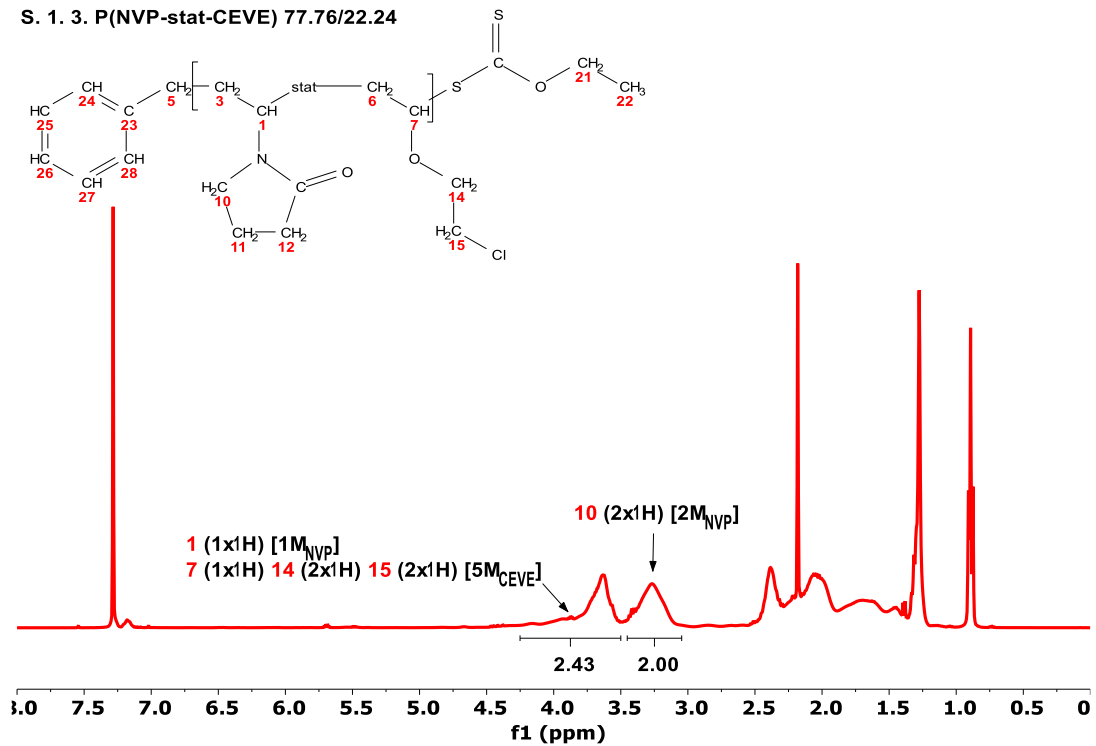
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 (NMR)

### S. 1. 2. P(NVP-stat-CEVE) 80.26/19.74



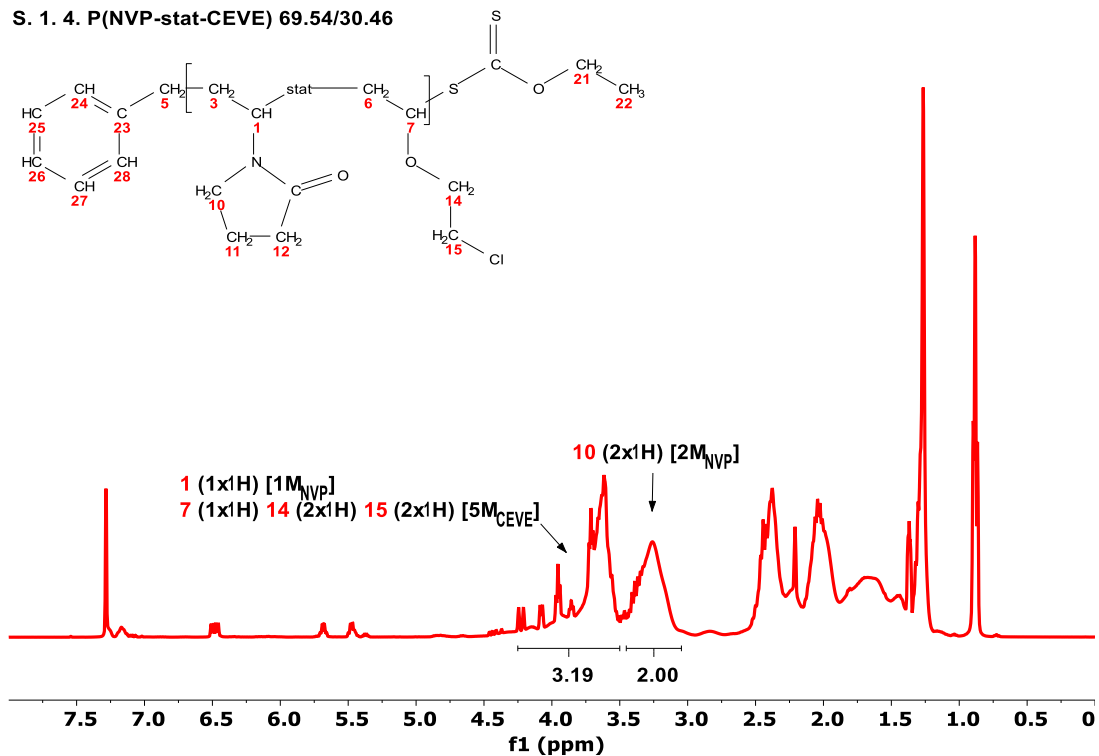
Σχήμα 50. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 2.

### S. 1. 3. P(NVP-stat-CEVE) 77.76/22.24



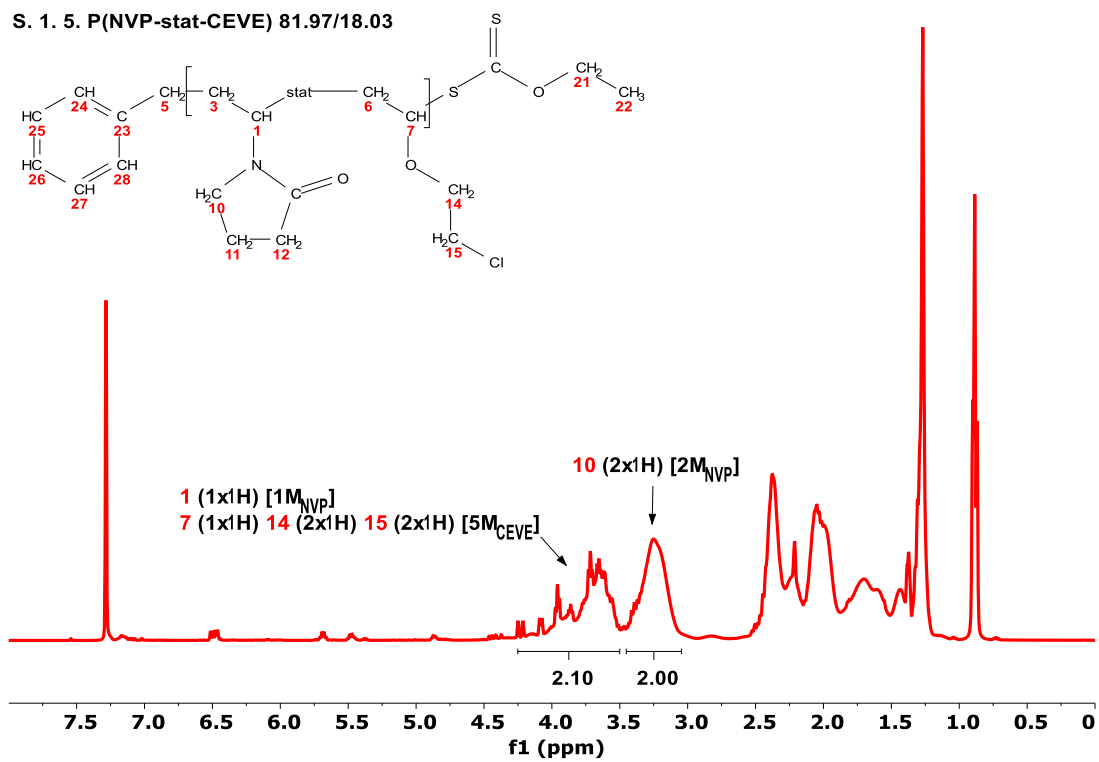
Σχήμα 51. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 3.

S. 1. 4. P(NVP-stat-CEVE) 69.54/30.46



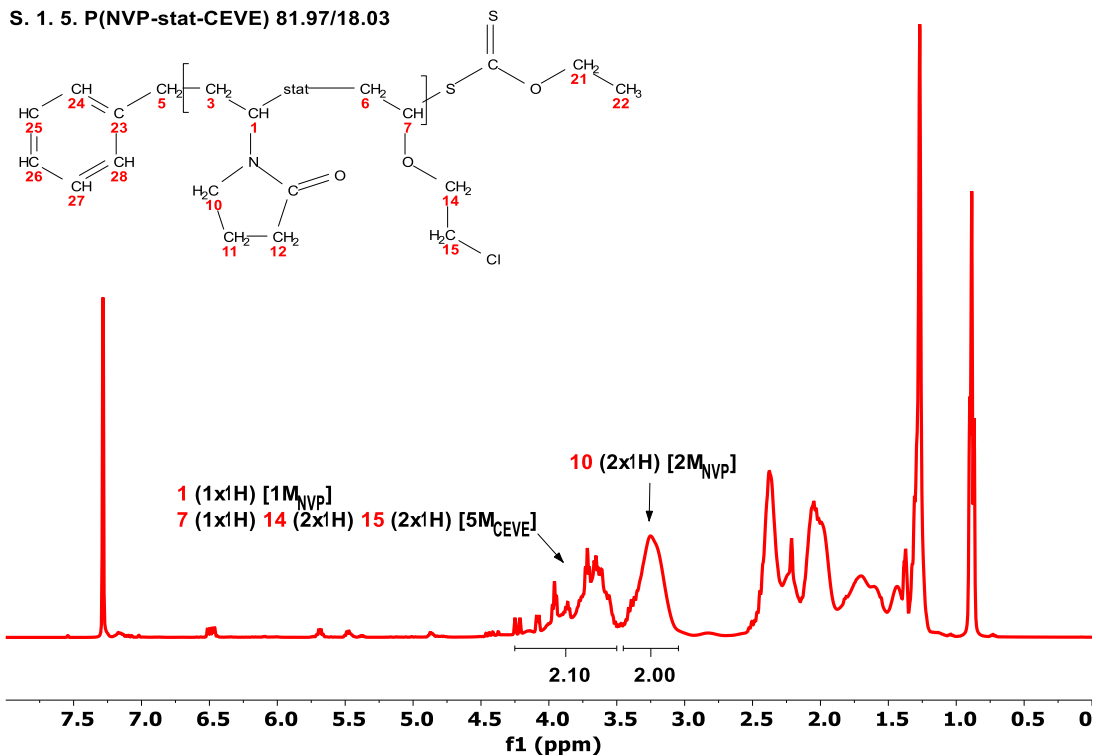
Σχήμα 52. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 4.

S. 1. 5. P(NVP-stat-CEVE) 81.97/18.03



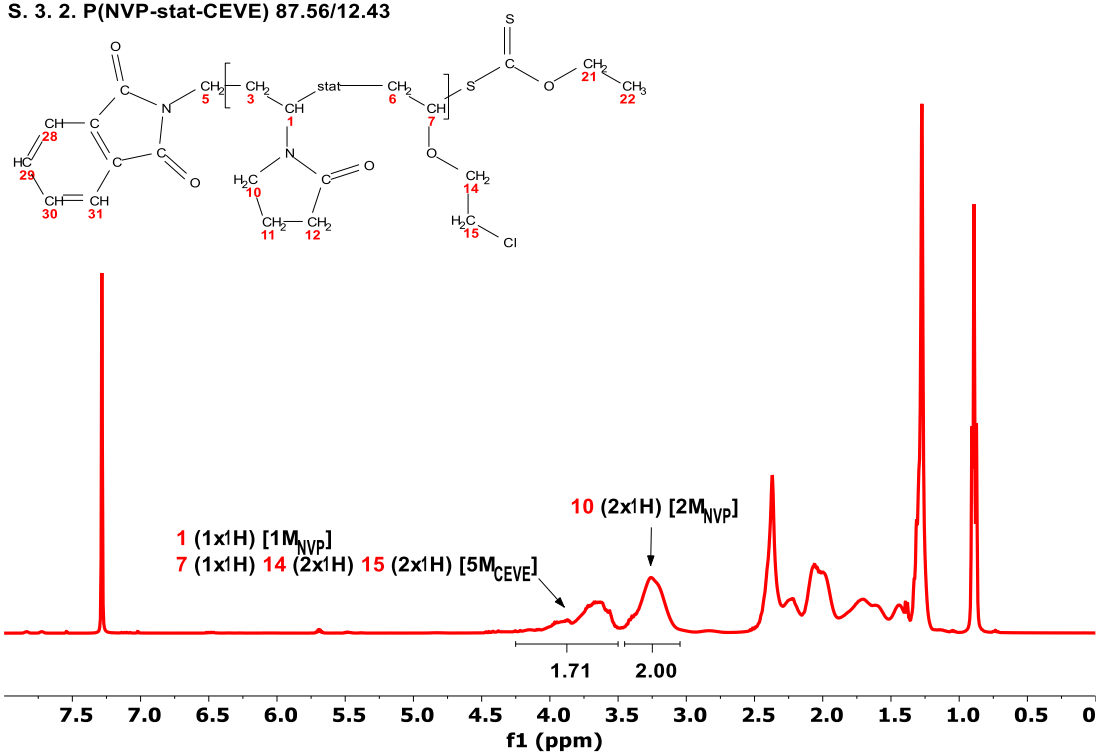
Σχήμα 53. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H}$ -NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 5.

S. 1. 5. P(NVP-stat-CEVE) 81.97/18.03



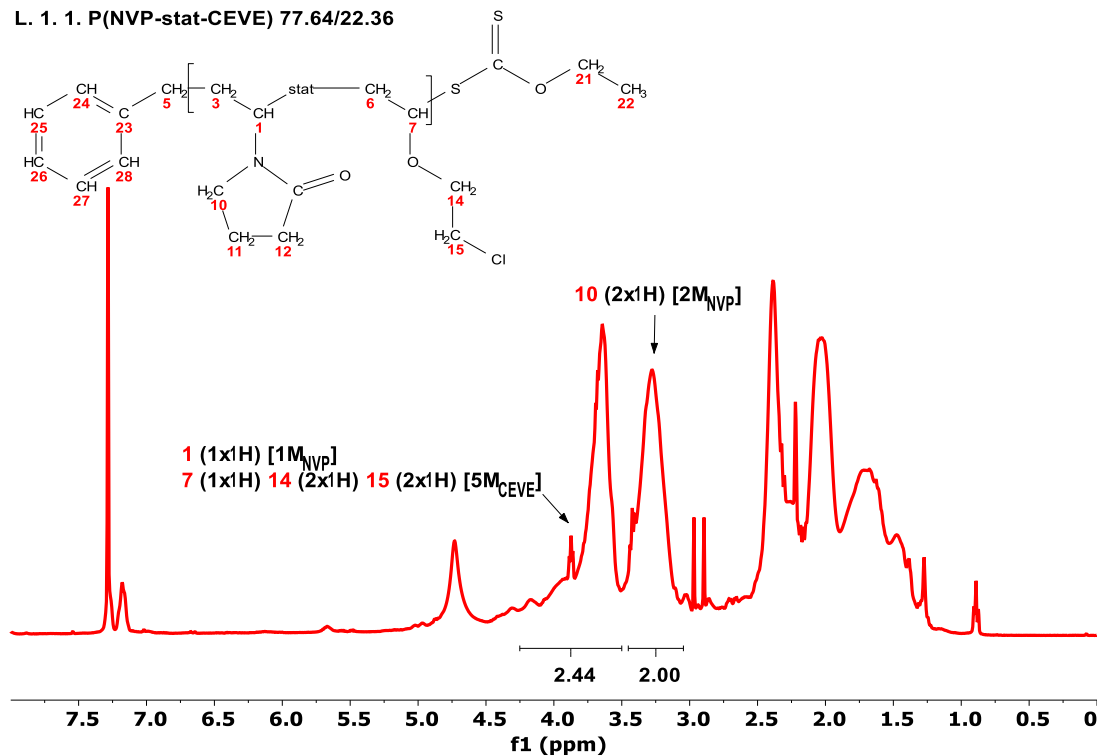
Σχήμα 54. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 1.

S. 3. 2. P(NVP-stat-CEVE) 87.56/12.43



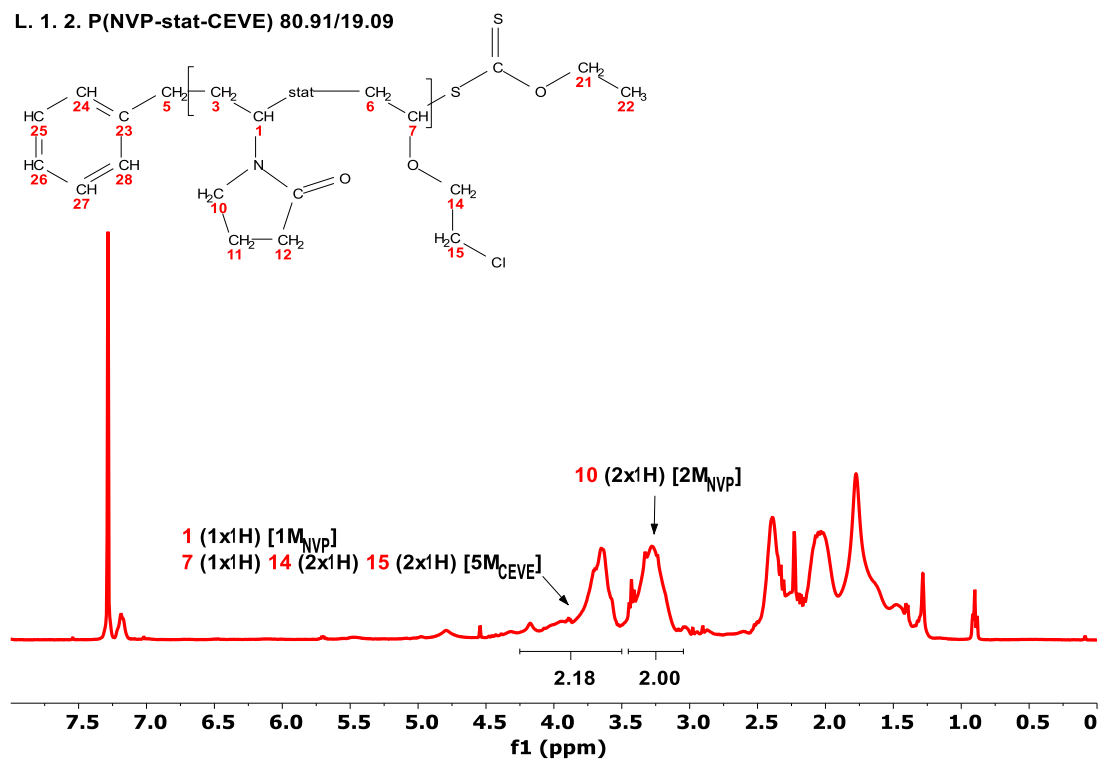
Σχήμα 55. Φάσμα 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 2.

L. 1. 1. P(NVP-stat-CEVE) 77.64/22.36



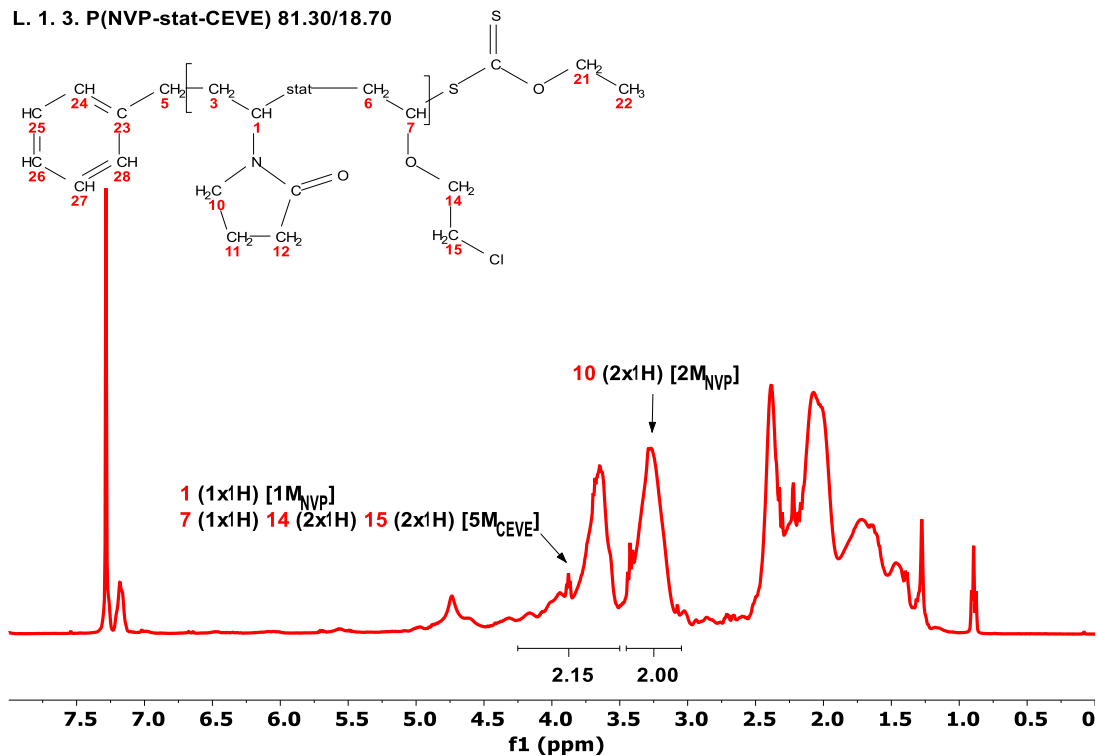
Σχήμα 56. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 1.

L. 1. 2. P(NVP-stat-CEVE) 80.91/19.09



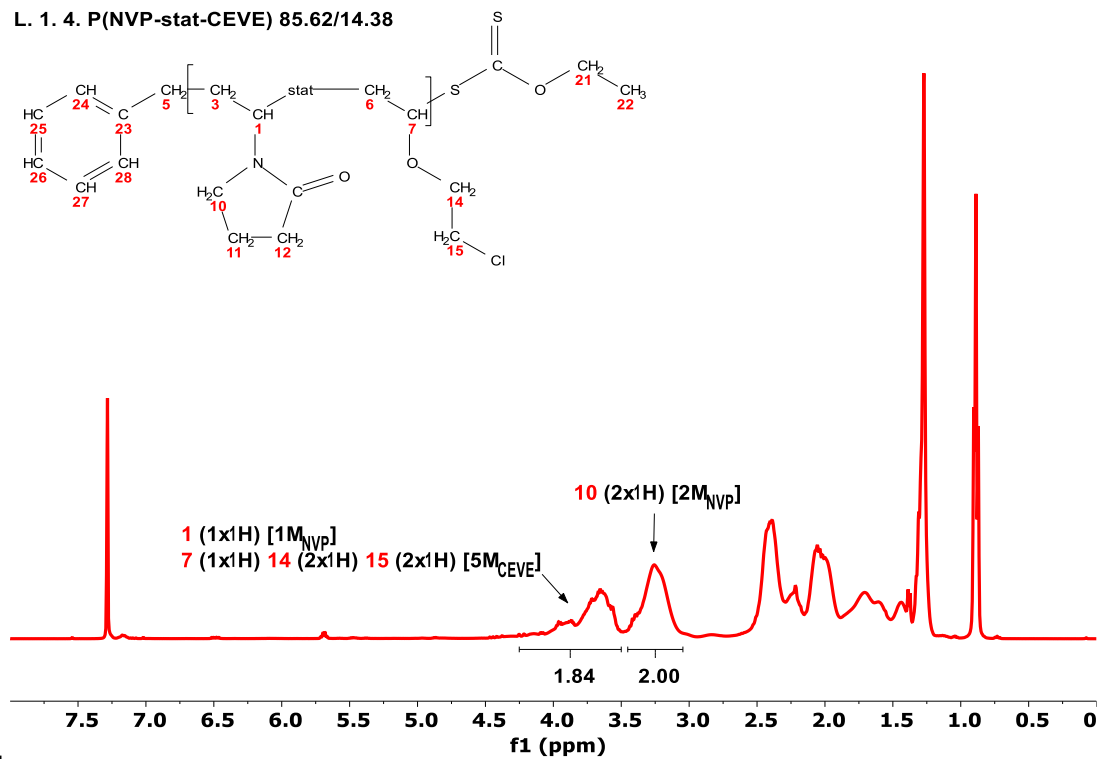
Σχήμα 57. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 2.

L. 1. 3. P(NVP-stat-CEVE) 81.30/18.70



Σχήμα 58. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 3

L. 1. 4. P(NVP-stat-CEVE) 85.62/14.38

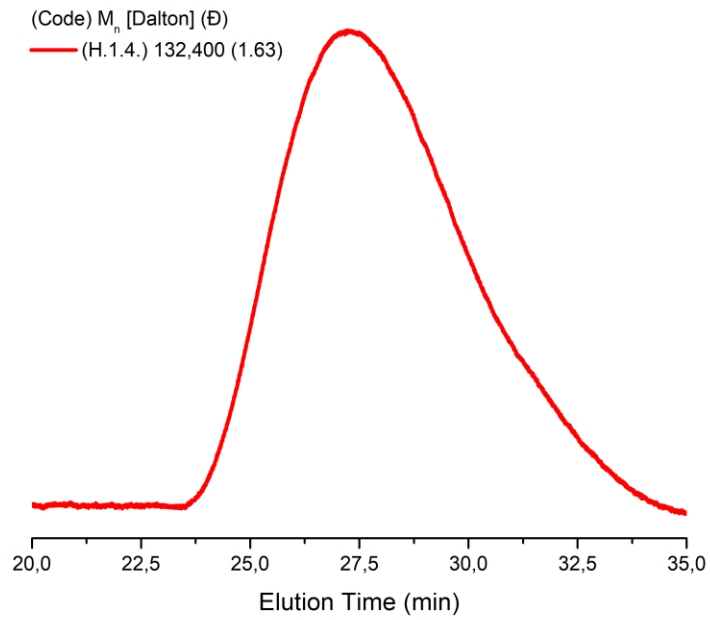


Σχήμα 59. Φάσμα 400 MHz  $^1\text{H-NMR}$  πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 4.

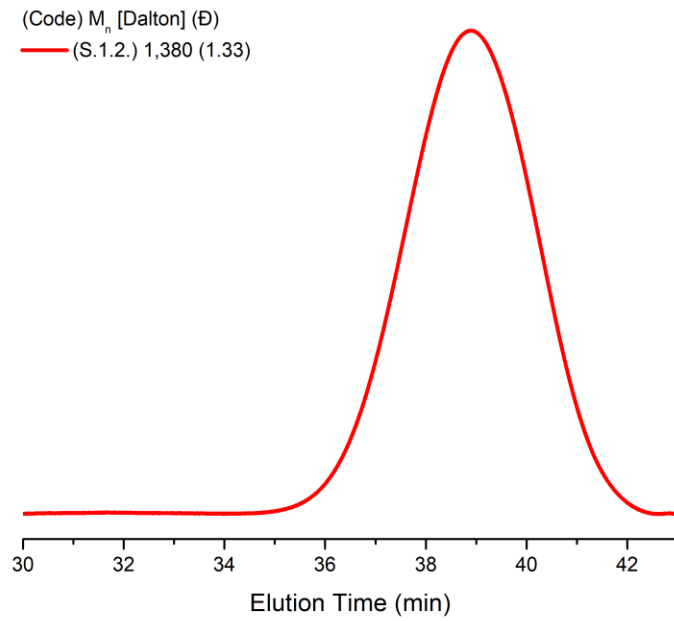




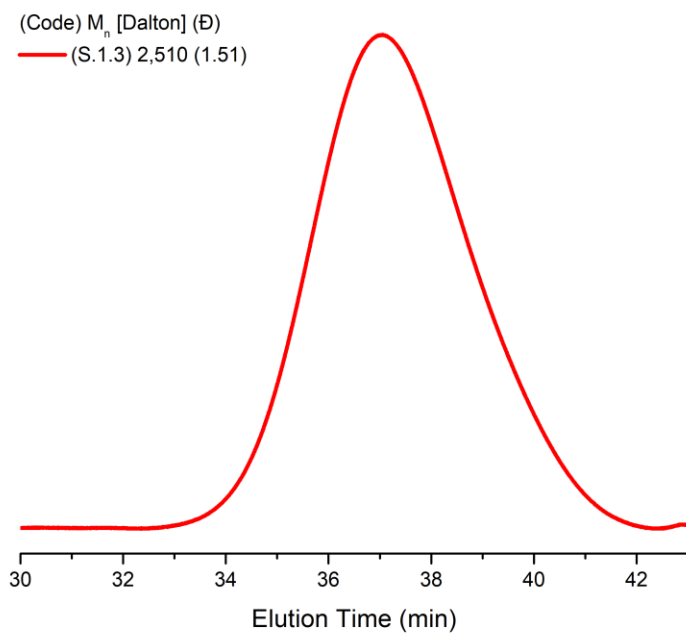
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 (GPC)



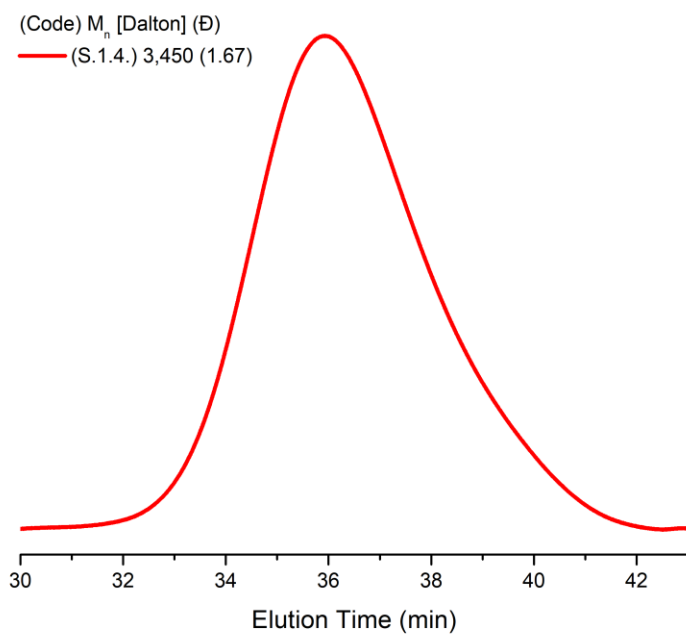
Σχήμα 60. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  ομοπολυμερούς PCEVE (Κωδ. Η. 1. 4.).



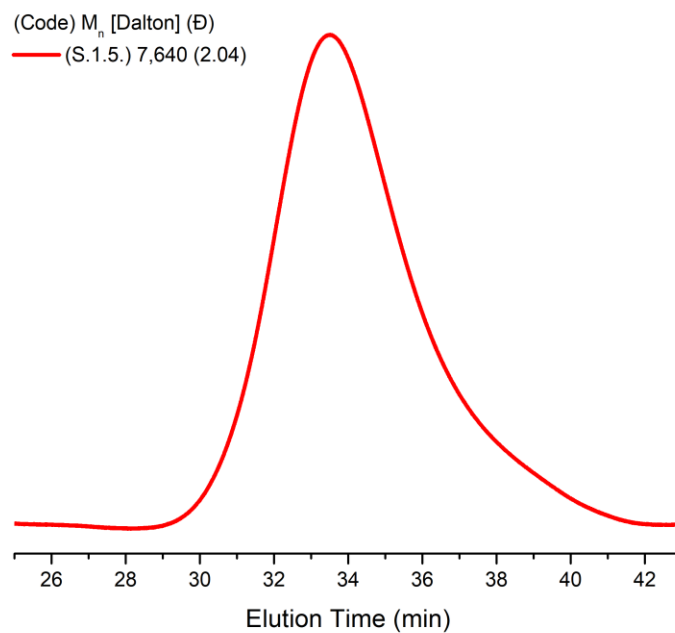
Σχήμα 61. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 2.



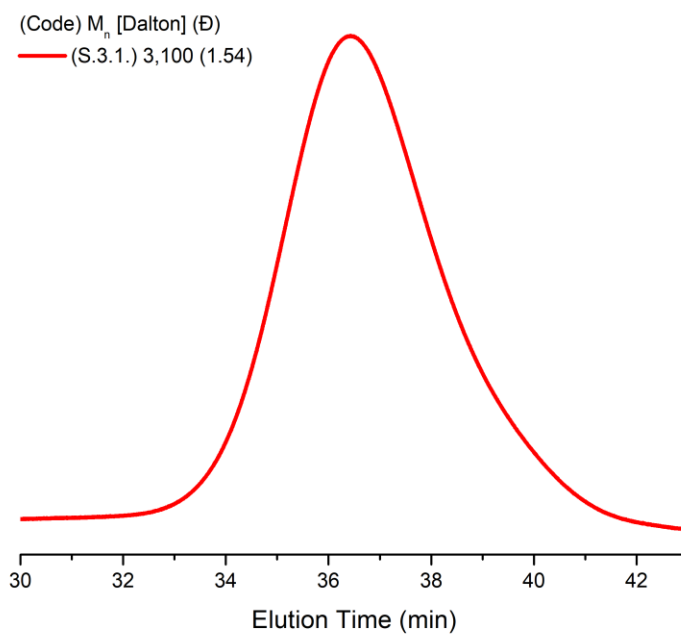
Σχήμα 62. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 3.



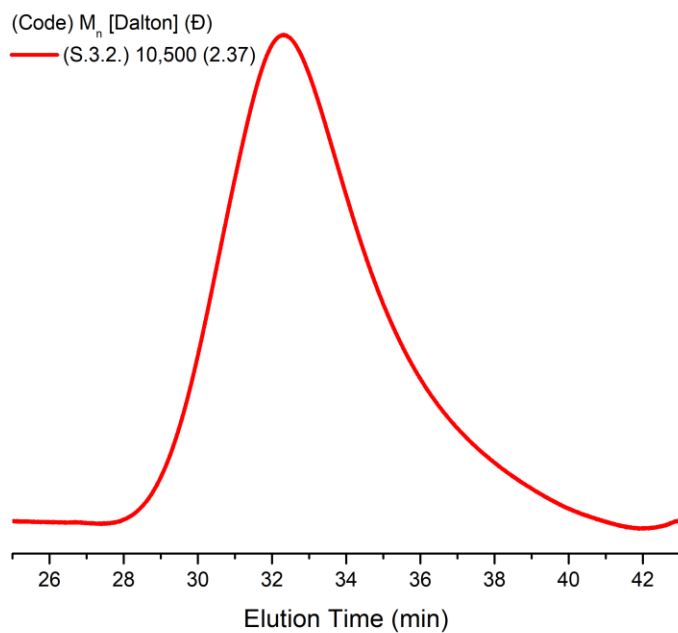
Σχήμα 63. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 4.



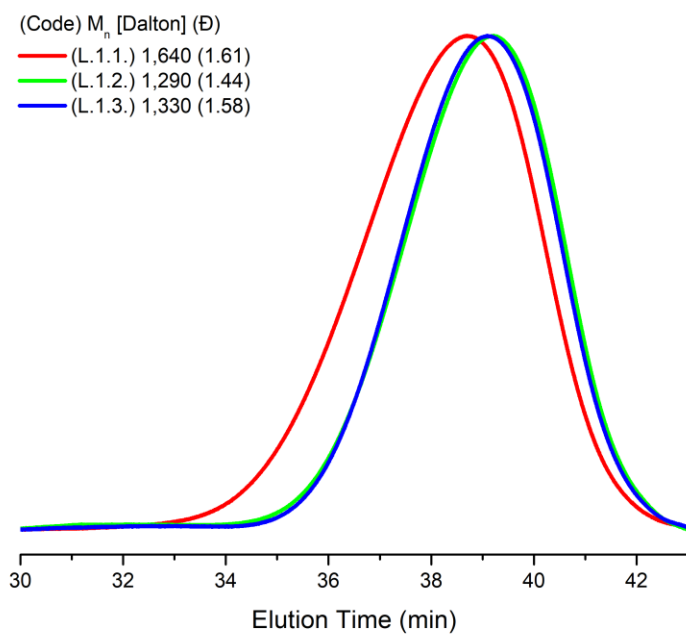
Σχήμα 64. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 1. 5.



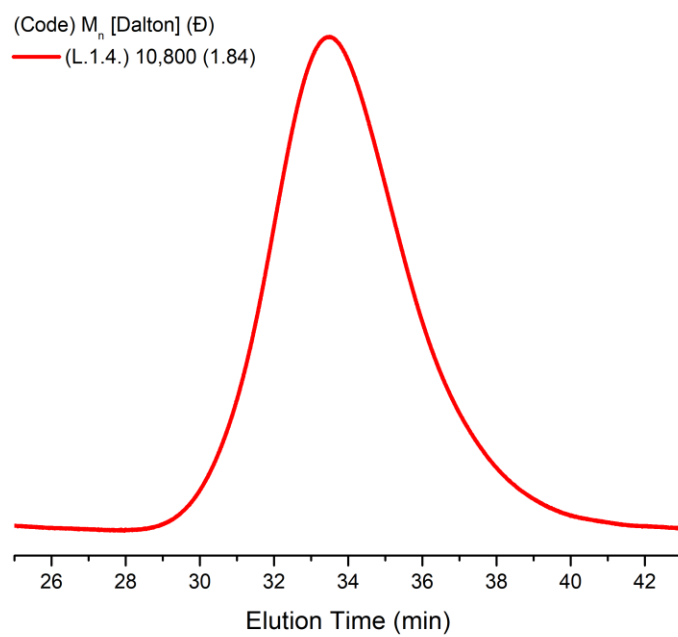
Σχήμα 65. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 1.



Σχήμα 66. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. S. 3. 2.



Σχήμα 67. Χρωματογραφήματα SEC/ $\text{CHCl}_3$  στατιστικών συμπολυμερών P(NVP-stat-GEVE) 20/80 παρουσία LiOH.



Σχήμα 68. Χρωματογράφημα SEC/ $\text{CHCl}_3$  πολυμερούς με Κωδ. L. 1. 4.



### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 (Θερμική Ανάλυση)

Πίνακας 36. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.

| <b>P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00</b> |                   |                   |                   |                    |                    |                    |                     |                         |                     |                         |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Weight<br>Loss ( $\alpha$ )         | T (K)<br>3 °C/min | T (K)<br>5 °C/min | T (K)<br>7 °C/min | T (K)<br>10 °C/min | T (K)<br>15 °C/min | T (K)<br>20 °C/min | (OFW)<br>Equation   | (OFW)<br>R <sup>2</sup> | (KAS)<br>Equation   | (KAS)<br>R <sup>2</sup> |
| 0.1                                 | 539,17            | 551,5             | 557,95            | 564,83             | 574,46             | 577,5              | -15,146x<br>+29,129 | 0,99                    | -14,029x<br>+14,478 | 0,99                    |
| 0.2                                 | 557,05            | 569,37            | 576,97            | 583,41             | 592,96             | 595,16             | -16,013x<br>+29,773 | 0,99                    | -14,86x<br>+15,06   | 0,98                    |
| 0.3                                 | 596,71            | 593,58            | 604,68            | 606                | 612,21             | 611,83             | -30,42x<br>+52,467  | 0,83                    | -29,214x<br>+37,663 | 0,82                    |
| 0.4                                 | 664,67            | 674,01            | 677,09            | 680,61             | 684,64             | 679,88             | -41,113x<br>+62,861 | 0,79                    | -39,765x<br>+47,834 | 0,78                    |
| 0.5                                 | 684,2             | 695,1             | 698,8             | 705,96             | 713,91             | 716,27             | -28,376x<br>+42,521 | 0,99                    | -26,975x<br>+27,416 | 0,99                    |
| 0.6                                 | 696,49            | 708,35            | 712,16            | 718,89             | 727,43             | 730,8              | -28,062x<br>+41,33  | 0,99                    | -26,634x<br>+26,188 | 0,99                    |
| 0.7                                 | 707,51            | 719,44            | 723,72            | 729,48             | 737,57             | 741,82             | -29,423x<br>+42,615 | 0,99                    | -27,974x<br>+27,444 | 0,99                    |
| 0.8                                 | 720,9             | 732,57            | 738,07            | 740,98             | 748,08             | 752,84             | -33,264x<br>+47,137 | 0,98                    | -31,79x<br>+31,932  | 0,98                    |
| 0.9                                 | 804,77            | 810,73            | 822,3             | 783,35             | 774,61             | 777,36             | 17,213x<br>-19,538  | 0,58                    | 18,806x<br>-34,9    | 0,62                    |

Πίνακας 37. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP–stat–CEVE) 88.65/11.35.

| <b>P(NVP–stat–CEVE) 88.65/11.35</b> |                   |                   |                   |                    |                    |                    |                            |                         |                             |                         |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Weight<br>Loss ( $\alpha$ )         | T (K)<br>3 °C/min | T (K)<br>5 °C/min | T (K)<br>7 °C/min | T (K)<br>10 °C/min | T (K)<br>15 °C/min | T (K)<br>20 °C/min | (OFW)<br>Equation          | (OFW)<br>R <sup>2</sup> | (KAS)<br>Equation           | (KAS)<br>R <sup>2</sup> |
| 0.1                                 | 580,25            | 588,92            | 594,35            | 602,32             | 612,46             | 618,65             | <u>-17,411x</u><br>+31,167 | 0,99                    | <u>-16,212x</u><br>+16,374  | 0,99                    |
| 0.2                                 | 657,68            | 667,68            | 673,05            | 682,01             | 685,73             | 694,21             | <u>-24,209x</u><br>+37,895 | 0,99                    | <u>-22,858x</u><br>+22,864  | 0,99                    |
| 0.3                                 | 677,46            | 686,32            | 693,02            | 702,53             | 708,89             | 716,41             | <u>-23,44x</u><br>+35,731  | 0,99                    | <u>-22,047x</u><br>+20,639  | 0,99                    |
| 0.4                                 | 687,71            | 696,19            | 702,93            | 712,45             | 719,53             | 727,43             | <u>-23,632x</u><br>+35,514 | 0,99                    | <u>-22,217x</u><br>+20,391  | 0,99                    |
| 0.5                                 | 695,69            | 704,24            | 710,99            | 719,53             | 727,41             | 735,61             | <u>-24,234x</u><br>+35,989 | 0,99                    | <u>-22,804x</u><br>+ 20,843 | 0,99                    |
| 0.6                                 | 702,77            | 711,4             | 717,99            | 725,88             | 734,43             | 742,43             | <u>-24,922x</u><br>+36,616 | 0,99                    | <u>-23,477x</u><br>+ 21,451 | 0,99                    |
| 0.7                                 | 709,97            | 718,2             | 724,88            | 732,22             | 741,06             | 748,64             | <u>-25,95x</u><br>+37,71   | 0,99                    | <u>-24,491x</u><br>+ 22,526 | 0,99                    |
| 0.8                                 | 720,91            | 727,62            | 734,31            | 739,46             | 748,44             | 755,49             | <u>-29,649x</u><br>+42,311 | 0,99                    | <u>-28,173x</u><br>+27,102  | 0,99                    |
| 0.9                                 | 802,84            | 783,97            | 786,7             | 759,14             | 765,92             | 773,32             | <u>21,56x</u><br>-25,588   | <b>0,63</b>             | <u>23,12x</u><br>-40,907    | <b>0,66</b>             |



Πίνακας 38. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP–stat–CEVE) 90.25/9.75.

| P(NVP–stat–CEVE) 90.25/9.75 |                   |                   |                   |                    |                    |                    |                       |                         |                       |                         |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Weight<br>Loss ( $\alpha$ ) | T (K)<br>3 °C/min | T (K)<br>5 °C/min | T (K)<br>7 °C/min | T (K)<br>10 °C/min | T (K)<br>15 °C/min | T (K)<br>20 °C/min | (OFW)<br>Equation     | (OFW)<br>R <sup>2</sup> | (KAS)<br>Equation     | (KAS)<br>R <sup>2</sup> |
| 0.1                         | 603,79            | 609,72            | 616,69            | 621,49             | 630,01             | 635,07             | $-22,646x$<br>+ 8,678 | 0,99                    | $-21,407x$<br>+23,821 | 0,99                    |
| 0.2                         | 659,13            | 670,32            | 676,27            | 681,27             | 692,55             | 699,15             | $-22,157x$<br>+34,717 | 0,99                    | $-20,799x$<br>+19,675 | 0,99                    |
| 0.3                         | 677,85            | 687,07            | 693,19            | 699,7              | 710,82             | 717,85             | $-22,96x$<br>+35,029  | 0,99                    | $-21,565x$<br>+19,932 | 0,99                    |
| 0.4                         | 688,76            | 696,49            | 703,17            | 710,37             | 720,71             | 727,87             | $-23,864x$<br>+35,833 | 0,99                    | $-22,447x$<br>+20,707 | 0,99                    |
| 0.5                         | 696,98            | 703,87            | 710,76            | 718,37             | 728,34             | 735,38             | $-24,583x$<br>+36,475 | 0,99                    | $-23,151x$<br>+ 1,327 | 0,99                    |
| 0.6                         | 704,63            | 710,46            | 717,65            | 725,64             | 735,23             | 742,06             | $-25,344x$<br>+37,195 | 0,99                    | $-23,898x$<br>+22,027 | 0,99                    |
| 0.7                         | 712,8             | 717,21            | 724,41            | 732,39             | 741,86             | 748,57             | $-26,541x$<br>+38,502 | 0,98                    | $-25,081x$<br>+23,315 | 0,98                    |
| 0.8                         | 724,12            | 726,89            | 733               | 739,97             | 749,12             | 755,91             | $-30,074x$<br>+42,861 | 0,96                    | $-28,595x$<br>+27,649 | 0,96                    |
| 0.9                         | 831,85            | 789,36            | 782,14            | 763,32             | 769,13             | 770,09             | $15,368x$<br>-17,501  | 0,74                    | $16,964x$<br>-32,865  | 0,78                    |

Πίνακας 39. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94.

| P(NVP–stat–CEVE) 95.06/4.94 |                   |                   |                   |                    |                    |                    |                            |                         |                            |                         |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Weight<br>Loss ( $\alpha$ ) | T (K)<br>3 °C/min | T (K)<br>5 °C/min | T (K)<br>7 °C/min | T (K)<br>10 °C/min | T (K)<br>15 °C/min | T (K)<br>20 °C/min | (OFW)<br>Equation          | (OFW)<br>R <sup>2</sup> | (KAS)<br>Equation          | (KAS)<br>R <sup>2</sup> |
| 0.1                         | 644,26            | 653,96            | 641,16            | 637,08             | 653,38             | 672,66             | <u>-12,896x</u><br>+21,944 | 0,30                    | <u>-11,587x</u><br>+6,9753 | 0,26                    |
| 0.2                         | 673               | 682,13            | 679,85            | 689,86             | 698,04             | 711,39             | <u>-23,053x</u><br>+35,577 | 0,91                    | <u>-21,669x</u><br>+20,498 | 0,89                    |
| 0.3                         | 682,92            | 692,63            | 695,55            | 706,29             | 714,31             | 722,57             | <u>-23,438x</u><br>+35,491 | 0,99                    | <u>-22,032x</u><br>+20,381 | 0,98                    |
| 0.4                         | 690,21            | 699,96            | 705,81            | 715,96             | 723,83             | 730,09             | <u>-23,54x</u><br>+35,232  | 0,99                    | <u>-22,12x</u><br>+20,101  | 0,99                    |
| 0.5                         | 696,4             | 705,97            | 713,94            | 722,89             | 731,2              | 736,42             | <u>-23,651x</u><br>+35,072 | 0,99                    | <u>-22,218x</u><br>+19,923 | 0,99                    |
| 0.6                         | 702,33            | 711,69            | 721,28            | 729,56             | 737,72             | 742,28             | <u>-23,825x</u><br>+35,023 | 0,99                    | <u>-22,381x</u><br>+19,858 | 0,99                    |
| 0.7                         | 709,57            | 717,59            | 729,51            | 736,64             | 744,1              | 748,11             | <u>-24,582x</u><br>+35,753 | 0,98                    | <u>-23,124x</u><br>+20,571 | 0,98                    |
| 0.8                         | 717,8             | 725,86            | 742,46            | 747,23             | 751,36             | 754,62             | <u>-24,829x</u><br>+35,679 | 0,93                    | <u>-23,358x</u><br>+20,477 | 0,92                    |
| 0.9                         | 777,78            | 769,11            | 901,18            | 862,91             | 768,12             | 765,86             | <u>0,659x</u><br>+1,2905   | 0,007                   | <u>2,3115x</u><br>-14,148  | 0,08                    |

Πίνακας 40. Συγκεντρωτικά δεδομένα για το P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53.

| <b>P(NVP–stat–CEVE) 97.47/2.53</b> |                 |                 |                 |                  |                  |                  |                            |                      |                            |                      |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|
| <b>Weight</b>                      | <b>T (K)</b>    | <b>T (K)</b>    | <b>T (K)</b>    | <b>T (K)</b>     | <b>T (K)</b>     | <b>T (K)</b>     | <b>(OFW)</b>               | <b>(OFW)</b>         | <b>(KAS)</b>               | <b>(KAS)</b>         |
| <b>Loss (α)</b>                    | <b>3 °C/min</b> | <b>5 °C/min</b> | <b>7 °C/min</b> | <b>10 °C/min</b> | <b>15 °C/min</b> | <b>20 °C/min</b> | <b>Equation</b>            | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>Equation</b>            | <b>R<sup>2</sup></b> |
| <b>0.1</b>                         | 662,29          | 667,33          | 675,59          | 686,72           | 693,7            | 699,71           | <u>-21,677x</u><br>+33,958 | 0,98                 | <u>-20,316x</u><br>+18,912 | 0,98                 |
| <b>0.2</b>                         | 677,97          | 683,55          | 692,57          | 703,13           | 711,72           | 719,23           | <u>-21,08x</u><br>+32,323  | 0,98                 | <u>-19,684x</u><br>+17,226 | 0,98                 |
| <b>0.3</b>                         | 685,84          | 692,34          | 701,38          | 710,89           | 720,23           | 727,91           | <u>-21,523x</u><br>+32,59  | 0,99                 | <u>-20,11x</u><br>+17,469  | 0,99                 |
| <b>0.4</b>                         | 692             | 698,88          | 707,9           | 716,99           | 726,74           | 734,27           | <u>-21,899x</u><br>+32,846 | 0,99                 | <u>-20,474x</u><br>+17,708 | 0,99                 |
| <b>0.5</b>                         | 697,61          | 704,72          | 713,63          | 722,41           | 732,25           | 739,95           | <u>-22,333x</u><br>+33,209 | 0,99                 | <u>-20,896x</u><br>+18,054 | 0,99                 |
| <b>0.6</b>                         | 703,22          | 710,34          | 719,17          | 727,67           | 737,63           | 745,3            | <u>-22,85x</u><br>+33,689  | 0,99                 | <u>-21,402x</u><br>+18,519 | 0,99                 |
| <b>0.7</b>                         | 709,1           | 716,43          | 724,95          | 733,08           | 743,26           | 750,97           | <u>-23,442x</u><br>+34,252 | 0,99                 | <u>-21,983x</u><br>+19,066 | 0,99                 |
| <b>0.8</b>                         | 717,01          | 724,69          | 731,78          | 739,25           | 749,51           | 757,14           | <u>-25,187x</u><br>+36,318 | 0,99                 | <u>-23,713x</u><br>+21,112 | 0,99                 |
| <b>0.9</b>                         | 762,36          | 761,16          | 747,7           | 751,66           | 759,71           | 766,15           | <u>-6,2577x</u><br>+10,365 | <b>0,01</b>          | <u>-4,7448x</u><br>-4,8925 | <b>0,007</b>         |

Πίνακας 41. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 3 °C/min.

| <b>3 °C/min</b>              |                             |               |                |                             |               |                |                             |               |                |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------|-----------------------------|---------------|----------------|
|                              | <b>1<sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ</b> |               |                | <b>2<sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ</b> |               |                | <b>3<sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ</b> |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE)     | ΑΡΧΗ<br>(°C)                | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)                | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)                | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| <b>66.00</b><br><b>34.00</b> | 184,78                      | 321,72        | <b>279,33</b>  | 340,57                      | 478,65        | <b>432,12</b>  | 483,92                      | 672,15        | <b>582,96</b>  |
| <b>88.65</b><br><b>11.35</b> | 198,68                      | 323,83        | <b>287,20</b>  | 326,27                      | 476,10        | <b>426,74</b>  | 486,03                      | 655,33        | <b>585,37</b>  |
| <b>90.25</b><br><b>9.75</b>  | 197,06                      | 319,79        | <b>290,89</b>  | 328,78                      | 476,37        | <b>426,64</b>  | 502,54                      | 688,61        | <b>607,78</b>  |
| <b>95.06</b><br><b>4.94</b>  | 216,83                      | 323,14        | <b>289,79</b>  | 334,74                      | 473,29        | <b>428,25</b>  | 480,75                      | 623,92        | <b>523,89</b>  |
| <b>97.47</b><br><b>2.53</b>  | 239,37                      | 324,15        | <b>298,57</b>  | 332,02                      | 477,13        | <b>424,53</b>  | 492,71                      | 680,16        | <b>591,04</b>  |

Πίνακας 42. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 5 °C/min.

| 5 °C/min                 |                       |               |                |                       |               |                |                       |               |                |
|--------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
|                          | 1 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 2 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 3 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| 66.00<br>34.00           | 199,32                | 333,97        | 295,30         | 379,93                | 498,27        | 446,54         | 500,98                | 706,49        | 659,43         |
| 88.65<br>11.35           | 208,65                | 334,43        | 298,72         | 343,78                | 489,47        | 441,79         | 500,90                | 679,66        | 595,45         |
| 90.25<br>9.75            | 215,17                | 337,40        | 304,32         | 344,12                | 489,66        | 436,18         | 519,76                | 722,97        | 615,60         |
| 95.06<br>4.94            | 213,31                | 332,79        | 299,25         | 343,58                | 485,51        | 436,82         | 494,59                | 643,20        | 543,24         |
| 97.47<br>2.53            | 240,84                | 239,13        | 307,54         | 341,13                | 483,55        | 433,11         | 501,26                | 681,76        | 595,59         |

Πίνακας 43. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 7 °C/min.

| 7 °C/min                     |                       |               |                |                       |               |                |                       |               |                |
|------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
|                              | 1 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 2 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 3 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE)     | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| <b>66.00</b><br><b>34.00</b> | 208,46                | 342,08        | 301,71         | 368,98                | 502,04        | 443,74         | 506,54                | 726,72        | 660,17         |
| <b>88.65</b><br><b>11.35</b> | 208,00                | 342,78        | 304,93         | 352,83                | 495,79        | 445,54         | 512,84                | 707,09        | 614,99         |
| <b>90.25</b><br><b>9.75</b>  | 220,65                | 343,19        | 310,29         | 347,98                | 496,67        | 444,96         | 536,54                | 712,36        | 627,61         |
| <b>95.06</b><br><b>4.94</b>  | 212,67                | 337,55        | 313,57         | 344,84                | 538,84        | 446,21         | 538,84                | 797,29        | 661,89         |
| <b>97.47</b><br><b>2.53</b>  | 251,16                | 335,74        | 316,95         | 347,41                | 495,11        | 443,80         | 508,77                | 690,48        | 605,37         |

Πίνακας 44. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 10 °C/min.

| 10 °C/min                    |                       |               |                |                       |               |                |                       |               |                |
|------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
|                              | 1 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 2 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 3 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE)     | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| <b>66.00</b><br><b>34.00</b> | 205,80                | 347,77        | 309,35         | 354,69                | 518,20        | 449,91         | 522,63                | 745,59        | 673,44         |
| <b>88.65</b><br><b>11.35</b> | 218,85                | 354,34        | 316,99         | 362,42                | 505,43        | 451,15         | 526,95                | 735,23        | 652,49         |
| <b>90.25</b><br><b>9.75</b>  | 215,45                | 348,68        | 318,17         | 357,34                | 506,36        | 455,81         | 560,07                | 746,91        | 638,40         |
| <b>95.06</b><br><b>4.94</b>  | 215,54                | 345,68        | 313,67         | 355,59                | 519,95        | 449,74         | 572,00                | 796,12        | 705,71         |
| <b>97.47</b><br><b>2.53</b>  | 261,87                | 349,11        | 320,78         | 366,79                | 503,71        | 452,34         | 547,51                | 720,16        | 632,83         |

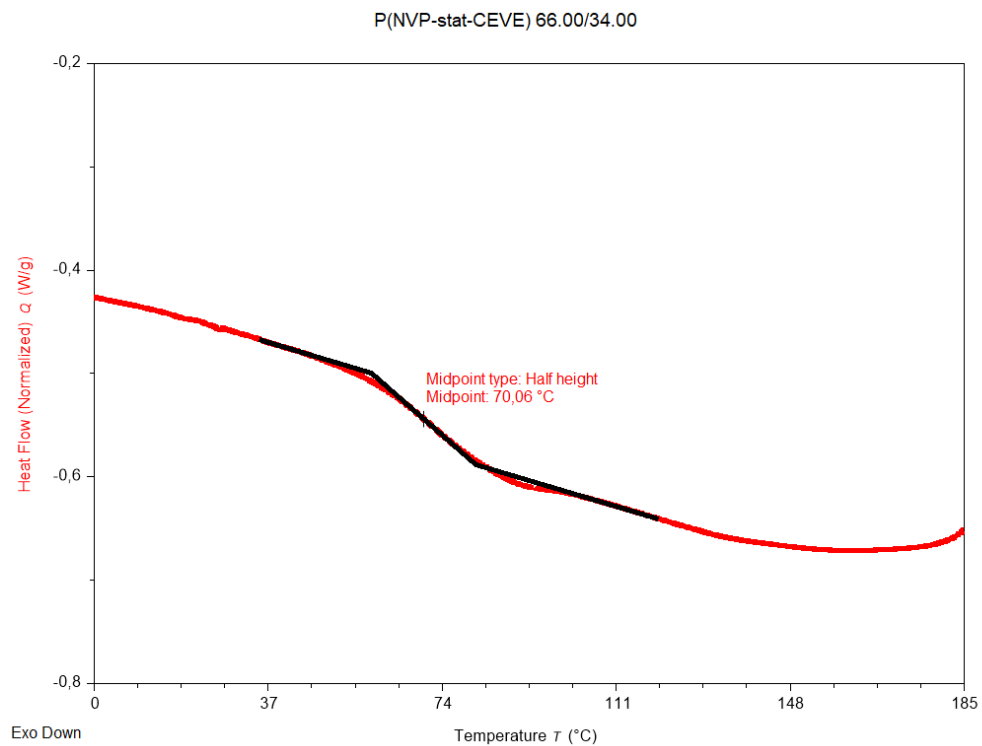
Πίνακας 45. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 15 °C/min.

| 15 °C/min                    |                       |               |                |                       |               |                |                       |               |                |
|------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
|                              | 1 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 2 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 3 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE)     | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| <b>66.00</b><br><b>34.00</b> | 216,23                | 361,08        | 320,56         | 365,08                | 531,38        | 463,67         | 537,51                | 778,33        | 690,98         |
| <b>88.65</b><br><b>11.35</b> | 218,84                | 363,42        | 325,29         | 370,05                | 521,46        | 464,03         | 541,87                | 759,17        | 658,79         |
| <b>90.25</b><br><b>9.75</b>  | 224,88                | 361,73        | 327,47         | 369,86                | 525,77        | 465,21         | 539,05                | 754,84        | 658,60         |
| <b>95.06</b><br><b>4.94</b>  | 222,11                | 355,09        | 319,21         | 366,97                | 529,77        | 465,94         | 610,63                | 793,74        | 714,15         |
| <b>97.47</b><br><b>2.53</b>  | 268,62                | 359,25        | 341,12         | 371,63                | 519,03        | 461,48         | 557,85                | 742,97        | 641,58         |

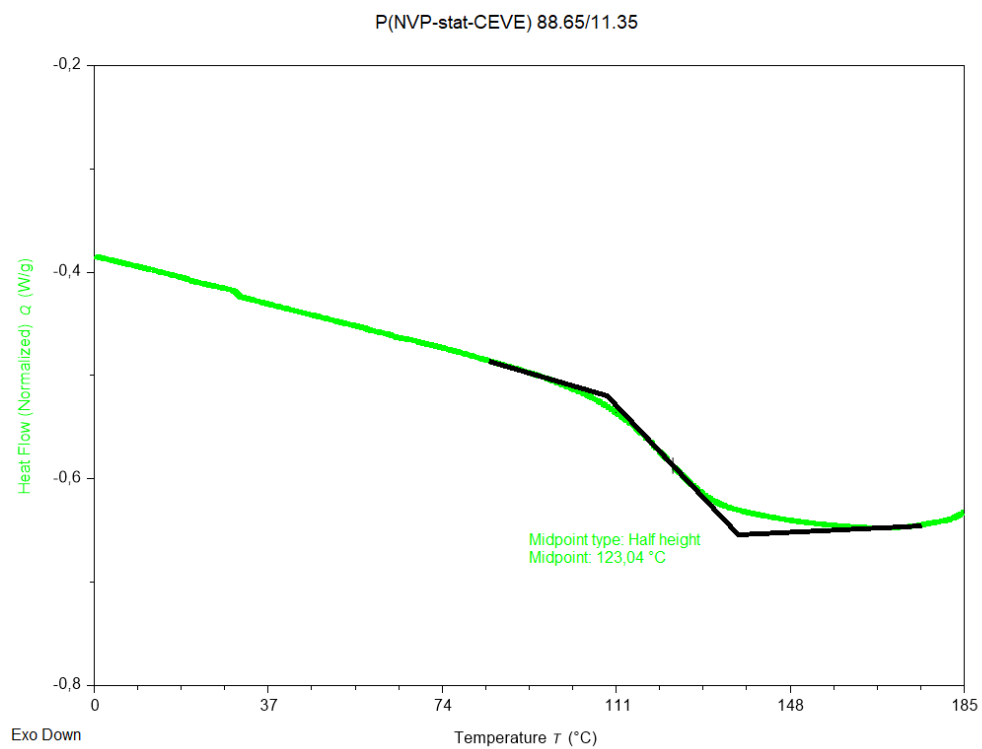


Πίνακας 46. Συγκεντρωτικά δεδομένα κορυφών αποικοδόμησης για όλα τα P(NVP–stat–CEVE) στους 20 °C/min.

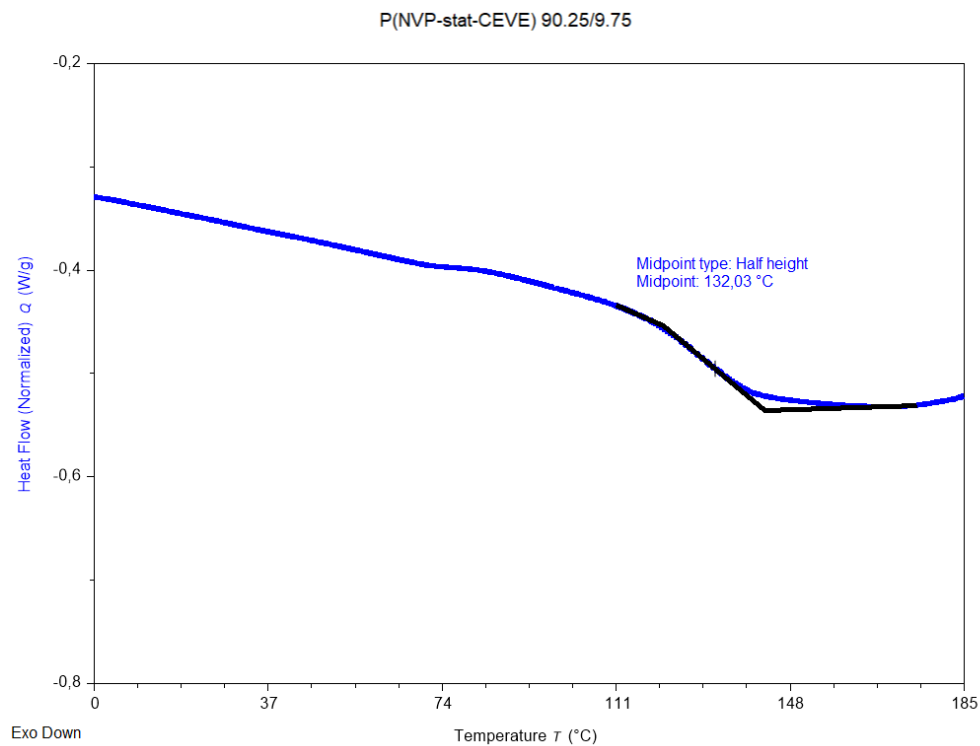
| 20 °C/min                    |                       |               |                |                       |               |                |                       |               |                |
|------------------------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|
|                              | 1 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 2 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                | 3 <sup>η</sup> ΚΟΡΥΦΗ |               |                |
| P(NVP<br>–stat–<br>CEVE)     | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) | ΑΡΧΗ<br>(°C)          | ΤΕΛΟΣ<br>(°C) | ΚΟΡΥΦΗ<br>(°C) |
| <b>66.00</b><br><b>34.00</b> | 219,58                | 364,70        | 323,34         | 372,20                | 537,28        | 469,00         | 548,46                | 791,58        | 710,46         |
| <b>88.65</b><br><b>11.35</b> | 221,72                | 376,35        | 338,16         | 387,36                | 526,72        | 471,81         | 552,60                | 768,51        | 671,85         |
| <b>90.25</b><br><b>9.75</b>  | 221,47                | 369,93        | 337,42         | 377,77                | 525,82        | 470,41         | 550,71                | 774,27        | 640,20         |
| <b>95.06</b><br><b>4.94</b>  | 224,69                | 366,48        | 331,30         | 378,16                | 524,19        | 469,13         | 553,43                | 730,59        | 636,74         |
| <b>97.47</b><br><b>2.53</b>  | 275,98                | 367,99        | 345,32         | 381,34                | 525,53        | 469,81         | 581,32                | 760,31        | 646,12         |



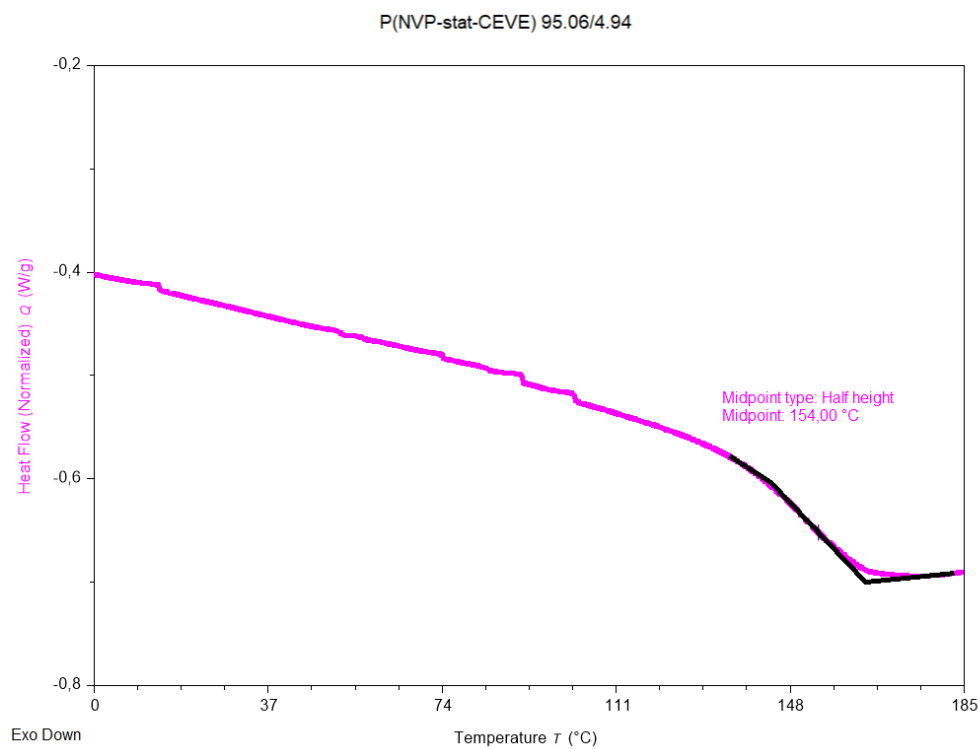
Σχήμα 69. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP-stat-CEVE) 66.00/34.00.



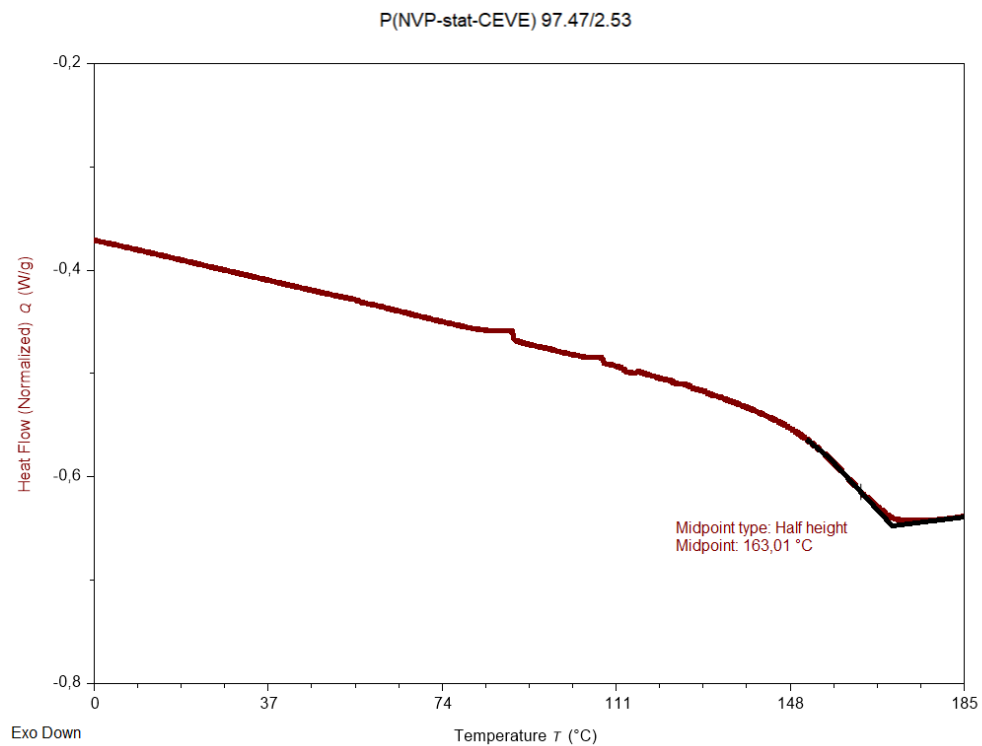
Σχήμα 70. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP-stat-CEVE) 88.65/11.35.



Σχήμα 71. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP-stat-CEVE) 90.25/9.75.



Σχήμα 72. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP-stat-CEVE) 95.06/4.94.



Σχήμα 73. Θερμογράφημα DSC για το P(NVP-stat-CEVE) 97.47/2.53.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. N. Roka, O. Kokkorogianni, P. Kontoes-Georgoudakis, I. Choinopoulos, M. Pitsikalis, Recent Advances in the Synthesis of Complex Macromolecular Architectures Based on Poly(N-vinyl pyrrolidone) and the RAFT Polymerization Technique, *Polymers* 2022, 14, 701.
2. P. Van de Velde, E. J. Goethals, F. du Prez, New Approach for the Synthesis of Amino-Containing Linear Polymers, *Polym. Int.* 2003, 52 (10), pp. 1589–1594.
3. M. Sanchez, A. Deffieux, L. Bordenave, Ch. Baquey, M. Fontanille, Synthesis of Hemocompatible Materials, Part 1: Surface Modification of Polyurethanes Based on Poly(chloroalkylvtnilether)s by RGD Fragments, *Clin. Mater.* 1994, 15, pp. 253–258.
4. O. Confortini, F. E. du Prez, Functionalized Thermo-Responsive Poly(Vinyl Ether) by Living Cationic Random Copolymerization of Methyl Vinyl Ether and 2-Chloroethyl Vinyl Ether, *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208 (17), pp. 1871–1882.
5. H. Iatrou, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Regular Comb Polystyrenes and Graft Polyisoprene/Polystyrene Copolymers with Double Branches (“Centipedes”). Quality of (1,3-Phenylene)Bis(3-Methyl-1-Phenylpentylidene)Dilithium Initiator in the Presence of Polar Additives, *Macromolecules* 1998, 31 (19), pp. 6697–6701.
6. D. Uhrig, J. W. Mays, Synthesis of Combs, Centipedes, and Barbwires: Poly(Isoprene-Graft-Styrene) Regular Multigraft Copolymers with Trifunctional, Tetrafunctional, and Hexafunctional Branch Points, *Macromolecules* 2002, 35 (19), pp. 7182–7190.
7. C. Feng, Y. Li, D. Yang, J. Hu, X. Zhang, X. Huang, Well-Defined Graft Copolymers: From Controlled Synthesis to Multipurpose Applications, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40 (3), pp. 1282–1295.
8. M. Szwarc, Living Polymers. Their Discovery, Characterization, and Properties, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 1998, 36, 9.
9. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update, *Aust. J. Chem.* 2012, 65, 985.

10. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, eds., Handbook of Radical Polymerization, Wiley–Interscience, 2002.
11. Σημειώσεις Αν. Καθ. Γ. Σακελλαρίου στο μάθημα «Μέθοδοι Σύνθεσης Πολυμερών» του ΠΜΣ «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2022. (ηλεκτρονική μορφή)
12. A. H. M. Müller, Matyjaszewski, eds., Controlled and living polymerization. From Mechanisms to Applications, Wiley-VCH, 2009.
13. R. C. Hiorns, R. J. Boucher, R. Duhlev, K. H. Hellwich, P. Hodge, A. D. Jenkins, R. G. Jones, J. Kahovec, G. Moad, C. K. Ober, D. W. Smith, R. F. T. Stepto, J. P. Vairon, and J. Vohlídal, A brief guide to polymer nomenclature (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 2012, 84, 2167.
14. A. Jenkins, R. Jones, G. Moad, Terminology for reversible–deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010), Pure Appl. Chem. 2010, 82, 483.
15. V. Sciannonea, R. Jérôme, C. Detrembleur, In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization, Chem. Rev. 2008, 108, 1104.
16. Prof. Krzysztof Matyjaszewski, official website, Carnegie Mellon University, <https://www.cmu.edu/maty/index.html>
17. Barner-Kowollik, ed., Handbook of RAFT polymerization, Wiley-VCH, 2008.
18. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, Ezio Rizzardo, and S. H. Thang, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, Macromolecules 1998, 31, 5559.
19. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, RAFT Agent Design and Synthesis, Macromolecules 2012, 45, pp. 5321–5342.
20. Ν. Ρόκα, Στατιστικά Συμπολυμερή της Ν-Βινυλοπυρρολιδόνης: Σύνθεση μέσω πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση, Χαρακτηρισμός, Θερμικές Ιδιότητες, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2017.

21. A. B. Lowe, C. L. McCormick, Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water soluble (co)polymers under homogenous conditions in organic and aqueous media, Elsevier, Progress in Polymer Science, 2007, 32, pp. 283–351.
22. M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, S. Z. Zard, Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O-Alkyl Group, Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 1049.
23. R. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents, Macromolecules 1999, 32, 6977.
24. S. Perrier, 50<sup>th</sup> Anniversary Perspective: RAFT Polymerization- A User Guide, Macromolecules, 2017.
25. M. Teodorescu, M. Bercea, Poly(vinylpyrrolidone)—A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications, Polym. Plast. Technol. Eng. 2015, 549, pp. 923–943.
26. Σ. Ζουγανέλης, Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων με χρήση ενεργοποιημένων μεταλλοκενικών συμπλόκων ως απαρχητών. Εφαρμογές στη σύνθεση πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2022.
27. M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, Living Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether with the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System, Macromolecules 1984, 17 (3) pp. 265–268.
28. M. Uchiyama, K. Satoh, M. Kamigaito, Cationic RAFT Polymerization Using ppm Concentrations of Organic Acid, Angew. Chem., Int. Ed. 2015, 54, pp. 1924–1928.
29. M. Uchiyama, K. Satoh, A. Kamigaito. A Phosphonium Intermediate for Cationic RAFT Polymerization. Polym. Chem. 2016, 7 (7), pp. 1387–1396.
30. T. G. McKenzie, Q. Fu, M. Uchiyama, K. Satoh, J. Xu, C. Boyer, M. Kamigaito, G. G. Qiao, Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization. Adv. Scie., 2016, 3 (9), pp. 1500394.

31. X. Zhang, Z. Yang, Y. Jiang, S. Liao, Organocatalytic, Stereoselective, Cationic Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization of Vinyl Ethers, *J. Am. Chem. Soc.* 2022, 144, pp. 679–684.
32. G. Yilmaz, Y. Yagci, Mechanistic transformations involving radical and cationic polymerizations. *Chinese J. Polym. Sci.* 2020 38, Pp. 205–212.
33. K. Satoh, Y. Fujiki, M. Uchiyama, M. Kamigaito Vinyl Ether/Vinyl Ester Copolymerization by Cationic and Radical Interconvertible Simultaneous Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, (15), pp. 324–334.
34. M. Guerre, M. Uchiyama, E. Folgado, M. Semsarilar, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Ladmira, Combination of Cationic and Radical RAFT Polymerizations: A Versatile Route to Well-Defined Poly(ethyl vinyl ether)-blockpoly(vinylidene fluoride) Block Copolymers, *ACS Macro Lett.* 2017, 6, pp. 393–398.
35. M. Guerre, M. Uchiyama, G. Lopez, B. Améduri, K. Satoh, M. Kamigaito, V. Ladmiral, Synthesis of PEVE-b-P(CTFE-alt-EVE) block copolymers by sequential cationic and radical RAFT polymerization *Polym. Chem.*, 2018, 9, 352.
36. M. Kamachi, K. Tanaka, Y. Kuwae, ESR Studies on Radical Polymerization of Vinyl Ethers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1986, 24, pp. 925–929.
37. T. Fueno, M. Kamachi, M. Ab Initio SCF Study of the Addition of the Methyl Radical to Vinyl Compounds. *Macromolecules* 1988, 21, pp. 908–912.
38. S. Sugihara, Y. Kawamoto, Y. Maeda, Direct Radical Polymerization of Vinyl Ethers: Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Hydroxy-Functional Vinyl Ethers, *Macromolecules* 2016, 49, pp. 1563–1574.
39. S. Sugihara, A. Yoshida, S. Fujita, Y. Maeda, Design of Hydroxy-Functionalized Thermoresponsive Copolymers: Improved Direct Radical Polymerization of Hydroxy-Functional Vinyl Ethers, *Macromolecules* 2017, 50, pp. 8346–8356.
40. S. Sugihara, A. Yoshida, T. Kono, T. Takayama, Y. Maeda, Controlled Radical Homopolymerization of Representative Cationically Polymerizable Vinyl Ethers, *J. Am. Chem. Soc.* 2019, 141, 13954–13961.



41. J. C. Moore, Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers, *J. Polym. Sci. Part A: General Papers* 1964, 2 (2).
42. M. L. Martin, J. J. Delpuech, G. J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son, eds., 1980.
43. D. A. Scoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 5η Έκδοση.; Εκδόσεις Κωσταράκη: Αθήνα, 2005.
44. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη Και Τεχνολογία Πολυμερών*, 3η Έκδοση. Εκδόσεις Πήγασος: Θεσσαλονίκη, 2006.
45. D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. 1992
46. A. Galukhin, T. Liavitskaya, S. Vyazovkin, Kinetic and mechanistic insights into thermally initiated polymerization of cyanate esters with different bridging groups, *Macromol. Chem. Phys.* 2019, 220, 1900141.
47. M. K. Boulkadid, S. Toudjine, D. Trache, S. Belkhiri, Analytical methods for the assessment of curing kinetics of polyurethane binders for high energy composites, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2020, pp. 1–10.
48. A. F. Tarchoun, D. Trache, T. M. Klapötke, S. Chelouche, M. Derradji, W. Bessa, A. Mezroua, A promising energetic polymer from *Posidonia oceanica* brown algae: Synthesis, characterization, and kinetic modeling, *Macromol. Chem. Phys.* 2019, 220, 1900358.
49. L. Liqing, C. Donghua, Application of iso-temperature method of multiple rate to kinetic analysis. Dehydration for calcium oxalate monohydrate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, 78, pp. 283–293.
50. A. C. R. Lim, B. L. F. Chin, Z. A. Jawad, K. L. Hii, Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method, *Procedia Engin.* 2016 148, pp. 1247–1251.
51. F. Hayoune, S. Chelouche, D. Trache, S. Zitouni, Y. Grohens, Thermal decomposition kinetics and lifetime prediction of a PP/PLA blend supplemented with iron stearate during artificial aging, *Thermochim. Acta* 2020, 690, 178700.

52. D. Trache, A. Abdelaziz, B. Siouani, A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017, 128, pp. 335–348.
53. T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *B Chem. Soc. Jpn*, 1965, 38 (11), pp. 1881–1886.
54. J. H Flynn, L. A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed*, 1996, 4, pp. 323–328.
55. T. Ozawa, Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 1970, 2 (3), pp. 301–324.
56. H. E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 1957, 29 (11), pp. 1702–1706.
57. C. D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.* 1961, 5, pp. 285–292.
58. A.W. Coates, and J. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 1964, 201, 68–69.
59. H. E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956, 57, pp. 217–221.
60. F. R. Mayo, F. M. Lewis, Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Am. Chem. Soc.* 1944, Vol 66, Issue 9, pp. 1594–1601
61. T. Alfrey, G. Goldfinger, The Mechanism of Copolymerization, *J. Chem. Phys.* 1944, 12, 205.
62. G. Odian, Principles of Polymerization, 4th ed, John Wiley & Sons Inc. United States of America, 2004, pp.464–543.
63. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Polym. Sci.* 1965, Vol. 3, 1965, pp. 369–387.
64. M. Fineman, S. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization Letters, *J. Polym. Sci. A*, 1950, Vol.5, no.2, pp.259–262.

65. T. Kelen, F. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J. Macromol. Sci. A*, 1975, Vol.9, no.1, pp.1–27
66. U. Beginn, COPOINT-a simple computer program to determine copolymerization parameters by numerical integration, *e-Polymers*, 2005.
67. S. Igarashi, Representation of composition and blockiness of the copolymer by a triangular coordinate system. *Polymer Letters* 1963, 1, 359.
68. H. G. Elias, *Macromolecules. Vol 2: Synthesis, Materials, and Technology*, Springer, New York, 1984.
69. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 38, 3211.
70. E. Μυγιάκης, Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών ημικρυσταλλικών συμπολυμερών. Μελέτη επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στη σχέση δομής-ιδιοτήτων. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, Αθήνα 2019.
71. R. Serway, *Physics for Scientists and Engineers With Modern Physics*. Saunders Golden Sunburst Series, 1990.
72. Γ. Θεοδοσόπουλος, Σύνθεση και μελέτη δραστηκότητας τριδραστικού απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2013.
73. T. Gikarakis, I. Pappas, P. Arvanitaki, E. Pantazi, E. Mitsoni, N. Roka, M. Pitsikalis, Thermal Stability and Kinetics of Thermal Decomposition of Statistical Copolymers of N-Vinylpyrrolidone and Alkyl Methacrylates Synthesized via RAFT Polymerization, *J. Chem*, 2021.
74. O. Kokkorogianni, P. Kontoes–Georgoudakis, M. Athanasopoulou, N. Polizos, M. Pitsikalis, Statistical Copolymers of N-Vinylpyrrolidone and Isobornyl Methacrylate via Free Radical and RAFT Polymerization: Monomer Reactivity Ratios, Thermal Properties, and Kinetics of Thermal Decomposition, *Polymers* 2021, 13(5), 778.
75. E. Mitsoni, N. Roka, M. Pitsikalis, Statistical copolymerization of N-vinylpyrrolidone and alkyl methacrylates via RAFT: reactivity ratios and thermal analysis, *J. Polym. Res.* 2019, 26, 118.

76. N. Roka, M. Pitsikalis, Statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and benzyl methacrylate via RAFT: Monomer reactivity ratios, thermal properties and kinetics of thermal decomposition, *J. Macromol. Sci. Part A* 2021, 55 (3), pp. 222–230.
77. N. Roka, O. Kokkorogianni, M. Pitsikalis, Statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate via RAFT: Monomer reactivity ratios, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition, *J. Polym. Sci. Part A* 2017, 55 (22), pp. 3776–3787.
78. Σ. Ζουγανέλης, Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολυ(2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα) με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και χημική τροποποίηση αυτού για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2016.