



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

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

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ/ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ  
ΠΕΡΙΠΛΟΚΩΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΥΠΟΥ ΒΟΥΡΤΣΑΣ ΜΕ  
ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΠΟΛΥ- $\delta$ -ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗ ΜΕ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ROP ΚΑΙ ROMP**

**ΣΚΟΥΡΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΜΑΙΟΣ 2023**

# **ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΣΥΝΘΕΣΗ/ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΕΡΙΠΛΟΚΩΝ  
ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΥΠΟΥ ΒΟΥΡΤΣΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΠΟΛΥ-  
δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗ ΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΡΟΡ ΚΑΙ ΡΟΜΡ**

**ΣΚΟΥΡΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**ΑΜ:202314**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

- 1. Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 2. Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ**
- 3. Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπλ. Καθηγητής ΕΚΠΑ**

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 23/06/2023**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν απλά μακρομονομερή και διπλά μακρομονομερή με κύριο μονομερές την δ-βαλερολακτόνη με πολυμερισμό ROP. Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια πολυμερισμού μέσω ROMP με χρήση καταλύτη Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς, για το σχηματισμό απλών και διπλών πολυμακρομονομερών ή αλλιώς πολυμερικών βουρτσών. Επίσης, έγιναν προσπάθειες σύνθεσης συμπολυμακρομονομερών, των παραπάνω μακρομονομερών πολυ(δ-βαλερολακτόνης), με μακρομονομερές πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης).

Στη συνέχεια, ακολούθησε μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) και Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC). Επίσης, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερών μέσω Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Πολυμερή

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** πολυ(δ-βαλερολακτόνη), μακρομονομερή, πολυμερικές βούρτσες, θερμική ανάλυση, μοριακός χαρακτηρισμός, πολυμερισμός μετάθεσης και διάνοιξης δακτυλίου

## **ABSTRACT**

In the present work, single and double macromonomers based on poly( $\delta$ -valerolactone), were prepared by Ring Opening Polymerization (ROP). Subsequent, Ring Opening Metathesis Polymerization (ROMP), using 3rd generation Grubbs catalyst, led to the formation of single and double polymacromonomers or otherwise polymeric brushes. Attempts were also made to synthesize copolymacromonomers, by combination of poly( $\delta$ -valerolactone) macromonomers, with poly(N-vinylpyrrolidone) macromonomer.

The polymers were then molecularly characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy and Size Exclusion Chromatography (SEC). This was followed by the study of their thermal properties through Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

**SUBJECT AREA:** Polymers

**KEY WORDS:** poly( $\delta$ -valerolactone), macromonomers, polymer brushes, thermal analysis, molecular characterization, ring opening metathesis polymerization

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου και την εκτίμηση μου, θα ήθελα να εκφράσω πρωτίστως, στον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Πιτσικάλη Μαρίνο, για την υπομονή που έδειξε, την συνεχή βοήθεια καθώς και τη διαρκή καθοδήγησή του κυρίως σε επιστημονικό επίπεδο.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος κ. Ερμόλαο Ιατρού, για τις γνώσεις και την ευκαιρία να συμμετάσχω στο συγκεκριμένο μεταπτυχιακό.

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για τις γνώσεις και την βοήθεια που παρείχε στο πειραματικό στάδιο.

Την υποψήφια διδάκτορα Όλγα Κοκκορόγιαννη, για την βοήθεια της στο ερευνητικό κομμάτι.

Επίσης, τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου που ήταν πάντα πρόθυμα να βοηθήσουν.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	10
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	17
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	19
1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	19
1.1 ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΙ/ΖΩΝΤΑΝΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ.....	19
1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ/ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROP).....	23
1.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ROP ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Sn(oct) <sub>2</sub> .....	26
1.2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗ).....	29
1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΙ ΑΠΟΣΠΑΣΗ (RAFT).....	30
1.3.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΣΤΑ/ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ RAFT.....	32
1.4 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ROMP.....	35
1.4.1 ΓΕΝΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ/ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ/ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....	35
1.5 ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΒΟΥΡΤΣΕΣ).....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ/ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ/ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	44
2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ.....	44
2.1.1 ΓΡΑΜΜΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ/ΓΡΑΜΜΗ ΑΡΓΟΥ (Ar).....	44
2.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ/ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ.....	49
2.2 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	50
2.2.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC Size Exclusion Chromatography).....	50

2.2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR .....	51
2.2.3 Θερμική Ανάλυση .....	52
2.2.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC.....	53
2.2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA .....	55
2.2.4 ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (SLS) .....	61
2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	65
2.3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ).....	68
2.3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(N-ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΙΔΙΝΗΣ).....	68
2.3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΠΛΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ) 71	
2.3.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ) .....	72
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	73
3.0 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ / ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ.....	73
3.1 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ PVL.....	75
3.2 ΔΙΠΛΟ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ PδVL .....	79
3.3 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ PNVP.....	82
3.4 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ P2VP .....	87
3.6 ΔΙΠΛΑ ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ PδVL ΚΑΙ PδVL-b-PNVP .....	95
3.7 ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ P2VP .....	102
4.0 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC/TGA) .....	104
4.1 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ P2VP.....	104
4.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ PδVL .....	113
4.3 ΔΙΠΛΟ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ Ser-PδVL.....	122
4.4 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ PδVL .....	127



4.5 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ ΜΕ ΚΛΑΔΟΥΣ PδVL ΚΑΙ PNVP.....	138
4.6 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΒΟΥΡΤΣΑΣ P2VP .....	142
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC/SLS .....	145
4.7 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ .....	145
4.8 ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΒΟΥΡΤΣΕΣ .....	149
4.9 ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ (SLS).....	152
5. ΣΥΝΟΨΗ/ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	153
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	155

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Γενικός σχηματισμός πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου προς παραγωγή πολυεστέρων .....	24
Σχήμα 1.2 Μηχανισμός σύμπλεξης-εισαγωγής για τον ROP των κυκλικών εστέρων....	25
Σχήμα 1.3 Μηχανισμός πολυμερισμού ROP του μονομερούς δ-βαλερολακτόνη με καταλύτη Sn(oct) <sub>2</sub> .....	28
Σχήμα 1.4 Παράπλευρες αντιδράσεις που μπορεί να προκύψουν στον μηχανισμό σύμπλεξης-εισαγωγής.....	29
Σχήμα 1.5 Γενικός μηχανισμός πολυμερισμού μέσω RAFT .....	31
Σχήμα 1.6 Αντιδραστήριο μεταφοράς (O-Ethyl S-(Phthalimidylmethyl) Xanthate.....	34
Σχήμα 1.7 Γενικός μηχανισμός στον πολυμερισμό ROMP .....	36
Σχήμα 1.8 Δευτερογενείς αντιδράσεις απο τον πολυμερισμό ROMP .....	38
Σχήμα 1.9 Χημική δομή των καταλυτών Grubbs .....	40
Σχήμα 1.10 Δραστηκότητες συμπλόκων και ανοχή σε χαρακτηριστικές ομάδες .....	41
Σχήμα 2.1 Τυπικό θερμογράφημα DSC .....	54
Σχήμα 2.2 Διάγραμμα Zimm.....	63
Σχήμα 2.3 Γραφική παράσταση Debye .....	64
Σχήμα 2.4 Αντίδραση σύνθεσης O-ethyl S-(Phthalimidylmethyl) xanthate.....	65
Σχήμα 3.1 Αντίδραση σύνθεσης πολυ(δ-βαλερολακτόνης).....	75
Σχήμα 3.2 Χρωματογράφημα GPC πολυ(δ-βαλερολακτόνης) 4.5K.....	76
Σχήμα 3.3 Χρωματογράφημα GPC πολυ(δ-βαλερολακτόνης) 16K.....	76

Σχήμα 3.4 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR για το πολυμερές PδVL 4.5K .....	78
Σχήμα 3.5 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR για το πολυμερές PδVL 16K .....	79
Σχήμα 3.6 Σύνθεση διπλού μακρομονομερούς ser-PδVL .....	80
Σχήμα 3.7 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του norbornene-serinole .....	81
Σχήμα 3.8 Χρωματογράφημα GPC του διπλού μακρομονομερούς ser-PδVL .....	81
Σχήμα 3.9 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του διπλού μακρομονομερούς .....	82
Σχήμα 3.10 Αντιδράσεις σύνθεσης πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) με ακραία αμινομάδα .....	83
Σχήμα 3.11 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του CTA .....	84
Σχήμα 3.12 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του πολυμερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη). .....	84
Σχήμα 3.13 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) με ακραία αμινομάδα .....	85
Σχήμα 3.14 Σύνθεση μακρομονομερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) .....	86
Σχήμα 3.15 Χρωματογράφημα GPC μακρομονομερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) .....	86
Σχήμα 3.16 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του μακρομονομερούς PNVF .....	87
Σχήμα 3.17 Αντιδράσεις σύνθεσης μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) .....	88
Σχήμα 3.18 Χρωματογράφημα GPC του μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) ..	88
Σχήμα 3.19 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του πολυμερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) .....	89
Σχήμα 3.20 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) .....	90
Σχήμα 3.21 Αντίδραση σύνθεσης πολυμακρομονομερούς PδVL80 .....	92
Σχήμα 3.22 Χρωματογράφημα GPC της PδVL80K βούρτσας .....	93
Σχήμα 3.23 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR της μακρομοριακής βούρτσας PδVL80 .....	94
Σχήμα 3.24 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας PδVL165K .....	94
Σχήμα 3.25 Φάσμα $^1\text{H}$ NMR της βούρτσας PδVL165K .....	95
Σχήμα 3.26 Σύνθεση διπλής μακρομοριακής βούρτσας PδVL .....	96

Σχήμα 3.27 Σύνθεση μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP .....	96
Σχήμα 3.28 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας ser-PδVL.....	97
Σχήμα 3.29 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας ser-PδVL-b-PNVP .....	97
Σχήμα 3.30 Χρωματογράφημα σύνθεσης πολυμακρομονομερών PNVP, παρουσία μακρομονομερών .....	98
Σχήμα 3.31 Φάσμα <sup>1</sup> H NMR της βούρτσας ser-PδVL .....	98
Σχήμα 3.32 Φάσμα <sup>1</sup> H NMR της βούρτσας ser-PδVL-b-PNVP .....	99
Σχήμα 3.33 Σύνθεση μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP .....	100
Σχήμα 3.34 Χρωματογράφημα GPC μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP.....	101
Σχήμα 3.35 Φάσμα <sup>1</sup> H NMR μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP185K.....	102
Σχήμα 3.36 Μέθοδος σύνθεσης πολυμακρομονομερών πολυ(2-βίνυλοπυριδίνης)....	103
Σχήμα 3.37 Χρωματογράφημα GPC πολυμακρομονομερούς P2VP.....	103
Σχήμα 3.38 Φάσμα <sup>1</sup> H NMR του πολυμακρομονομερούς P2VP .....	104
Σχήμα 4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές P2VP .....	105
Σχήμα 4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές P2VP .....	106
Σχήμα 4.3 Εξίσωση Kissinger της θερμικής διάσπασης του μακρομονομερούς της P2VP .....	107
Σχήμα 4.4 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της P2VP .....	108
Σχήμα 4.5 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της P2VP .....	109
Σχήμα 4.6 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών E <sub>a</sub> και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) .....	113

Σχήμα 4.7 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Ea και A από το μοντέλο 31 (contracting sphere).....	113
Σχήμα 4.8 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVL-4.5K .....	114
Σχήμα 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVL-4.5K .....	114
Σχήμα 4.10 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVL-16K .....	115
Σχήμα 4.11 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVL-16K .....	115
Σχήμα 4.12 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVL-4.5K.....	117
Σχήμα 4.13 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVL-4.5K.....	118
Σχήμα 4.14 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVL-16K.....	118
Σχήμα 4.15 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της PδVL-16K.....	118
Σχήμα 4.16 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Ea και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVL-4.5K.....	122
Σχήμα 4.17 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Ea και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVL-16K.....	122
Σχήμα 4.18 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVLSer .....	123
Σχήμα 4.19 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVLSer .....	124
Σχήμα 4.20 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVLSer.....	124
Σχήμα 4.21 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της PδVLSer.....	125
Σχήμα 4.22 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Ea και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVLSer.....	127

Σχήμα 4.23 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush.....	128
Σχήμα 4.24 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush.....	128
Σχήμα 4.25 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush .....	129
Σχήμα 4.26 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush .....	129
Σχήμα 4.27 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush.....	131
Σχήμα 4.28 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush.....	131
Σχήμα 4.29 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush .....	132
Σχήμα 4.30 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush.....	132
Σχήμα 4.31 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush.....	134
Σχήμα 4.32 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush.....	135
Σχήμα 4.33 Μέτρηση DTG σε ρυθμό θέρμανσης 10 <sup>0</sup> C/min .....	135
Σχήμα 4.34 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush .....	136
Σχήμα 4.35 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush.....	136
Σχήμα 4.36 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 165K brush.....	138
Σχήμα 4.37 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 165K brush.....	138
Σχήμα 4.38 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 185K brush.....	139

Σχήμα 4.39 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 185K brush.....	139
Σχήμα 4.40 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer-b-PNVP brush .....	141
Σχήμα 4.41 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer-b-PNVP brush .....	141
Σχήμα 4.42 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα P2VP.....	142
Σχήμα 4.43 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα P2VP.....	142
Σχήμα 4.44 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα P2VP .....	143
Σχήμα 4.45 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα P2VP.....	143
Σχήμα 4.46 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς P2VP .....	145
Σχήμα 4.47 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PNVP.....	146
Σχήμα 4.48 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PVL16K .....	146
Σχήμα 4.49 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PVL4.5K .....	147
Σχήμα 4.50 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς Ser-PVL.....	147
Σχήμα 4.51 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομονομερούς P2VP .	149
Σχήμα 4.52 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομονομερούς PVL165K .....	149
Σχήμα 4.53 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομονομερούς PVL80K .....	150
Σχήμα 4.54 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του συμπολυμακρομονομερούς PVL-b-PNVP .....	150
Σχήμα 4.56 Θερμογράφημα DSC 2 <sup>ης</sup> θέρμανσης του συμπολυμακρομονομερούς PVL-b-PNVP .....	151

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1	Ενέργειες απελευθέρωσης χαρακτηριστικών κυκλολεφών .....	37
Πίνακας 2	Θεωρητικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της χημικής αντίδρασης.....	61
Πίνακας 3	Πίνακας συντιθέμενων μακρομονομερών-βουρτσών .....	74
Πίνακας 4	Πίνακας μακρομονομερών, ο βαθμός πολυμερισμού είναι με βάση το NMR75	
Πίνακας 5	Πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών πολυμερικών βουρτσών .....	91
Πίνακας 6	Δεδομένα θερμικής αποικοδόμησης και ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης του μακρομονομερούς της P2VP μέσω της εξίσωσης Kissinger.....	107
Πίνακας 7	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της P2VP από τις μεθόδους OFW και KAS.....	109
Πίνακας 8	Προβλέψεις για τις τιμές Ea και A από τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα.....	111
Πίνακας 9	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της PδVL-4.5K από τις μεθόδους OFW και KAS .....	119
Πίνακας 10	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της PδVL-16K από τις μεθόδους OFW και KAS .....	120
Πίνακας 11	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της PδVLSer από τις μεθόδους OFW και KAS .....	125
Πίνακας 12	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush από τις μεθόδους OFW και KAS .....	129
Πίνακας 13	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush από τις μεθόδους OFW και KAS .....	133
Πίνακας 14	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush από τις μεθόδους OFW και KAS .....	137
Πίνακας 15	Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush από τις μεθόδους OFW και KAS .....	144



Πίνακας	16	Συγκεντρωτικός	πίνακας	αποτελεσμάτων
μακρομονομερών/πολυμακρομονομερών.....				152
Πίνακας 17		Δεδομένα από την	στατική σκέδαση.....	153

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1	Προτεινόμενος μηχανισμός έναρξης και διάδοσης πολυμερικής αλυσίδας χωρίς τερματισμό της αλυσίδας, σύμφωνα με τους Ziegler-Natta. ....	21
Εικόνα 1.2	Μοριακά βάρη συναρτήσει μετατροπής μονομερούς για διαφορετικά είδη πολυμερισμών (όπου Α:ζωντανός, Β:ριζικός και Γ: συμπύκνωσης).....	22
Εικόνα 1.3	Μοριακές αρχιτεκτονικές που μπορούν να σχηματιστούν μέσω του ζωντανού πολυμερισμού.....	23
Εικόνα 1.4	δι(2-αιθυλο-εξανοϊκός) κασσίτερος (II) (stannous octoate) .....	26
Εικόνα 1.5	Γενικά χαρακτηριστικά αντιδραστηρίου μεταφοράς .....	32
Εικόνα 1.6	Επιλογή αντιδραστηρίου μεταφοράς ανάλογα το μονομερές.....	34
Εικόνα 1.7	Τρόποι σύνθεσης εμβολιασμένων πολυμερών .....	43
Εικόνα 1. 8	Σχηματική αναπαράσταση μιας γραμμής υψηλού κενού .....	45
Εικόνα 1.9	Αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού.....	48
Εικόνα 1.10	Φιάλη τύπου Schlenk. ....	48

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε εξ' ολοκλήρου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία». Οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Πιτσικάλη Μαρίνου.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

### **1.0 ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα πολυμερή είναι οργανικές κυρίως ενώσεις, που σχηματίζονται από τη συνένωση πολλών απλούστερων μορίων με ομοιοπολικό δεσμό. Ο όρος μακρομόρια αποδίδει καλύτερα τη φύση τους ως μόρια μεγάλου μεγέθους. Το 1920 ο Staudinger θεμελίωσε την επιστήμη των πολυμερών αποδεικνύοντας ότι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στη μεγάλη τιμή του μοριακού τους βάρους. Ο Staudinger απέδειξε ότι τα μακρομόρια διατηρούν το βασικό σκελετό του μορίου τους σε μια σειρά χημικών μετατροπών (Nobel στη Χημεία 1953)<sup>[1]</sup>. Σήμερα, με την ανάπτυξη της τεχνολογίας, γίνεται συνεχής προσπάθεια για σύνθεση μακρομορίων με συγκεκριμένες δομές και αρχιτεκτονικές. Τα προϊόντα της χημείας πολυμερών είναι ποικίλα: από συσκευασίες τροφίμων, υφάνσιμες ίνες, ανταλλακτικά αυτοκινήτων και παιχνίδια, έως μεμβράνες για την αφαλάτωση νερού και ως φορείς, που χρησιμοποιούνται για την ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων στον οργανισμό. Ο Staudinger ολοκλήρωσε την ομιλία του για την αποδοχή του Βραβείου Νόμπελ περιγράφοντας: « Υπό το φως των νέων γνώσεων στην μακρομοριακή χημεία, η ζωντανή ύλη αποτελείται από πλήθος μακρομορίων με συγκεκριμένες αρχιτεκτονικές <sup>[1]</sup>». Στη συγκεκριμένη εργασία, ασχοληθήκαμε με τη σύνθεση μακρομοριακών βουρτσών, οι οποίες συντίθενται από μακρομονομερή, δηλαδή μακρομόρια, τα οποία στα άκρα τους περιέχουν ομάδα ικανή να πολυμεριστεί περαιτέρω, όπως θα δούμε και στη συνέχεια.

### **1.1 ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΙ/ΖΩΝΤΑΝΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ**

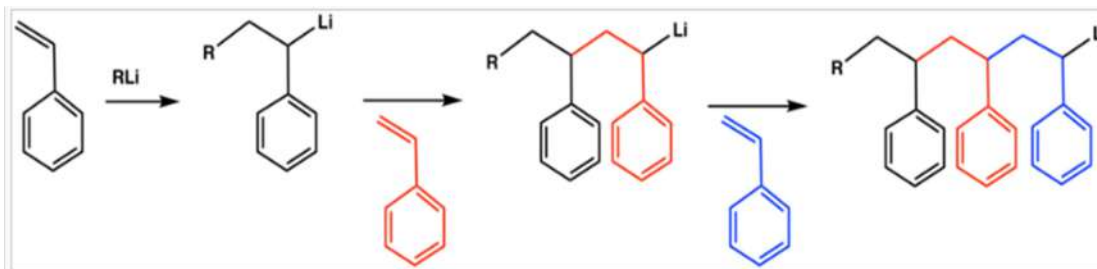
Όταν εισήχθησαν για πρώτη φορά τα συνθετικά πολυμερή, συντέθηκαν με εκκίνηση μέσω ελεύθερων ριζών απλών βινυλικών μονομερών ή με χημική συμπύκνωση μικρών διλειτουργικών μορίων. Το εύρος των φυσικών ιδιοτήτων τους ήταν πενιχρό. Στη συνέχεια τυχαία συμπολυμερή μπήκαν στο προσκήνιο, διευρύνοντας σημαντικά το φάσμα των χρήσιμων ιδιοτήτων, όπως είναι η σκληρότητα και η ελαστικότητά τους. Ωστόσο, οι χημικοί πολυμερών συνειδητοποίησαν ότι τα υλικά αυτά δεν μπορούσαν να συγκριθούν με τις ιδιότητες των φυσικών πολυμερών, όπως είναι το

μαλλί, μετάξι, βαμβάκι και το καουτσούκ. Για αυτόν το λόγο οι χημικοί επιστήμονες διαπίστωσαν ότι απαιτούνται νέες συνθετικές τεχνικές, προκειμένου να προσεγγίσουν και να ξεπεράσουν τις ιδιότητες των υλικών που υπάρχουν στη φύση<sup>[2]</sup>. Ένας τρόπος να πετύχει κανείς πολυμερή με καθορισμένες ιδιότητες, είναι με ελεγχόμενους /ζωντανούς πολυμερισμούς. Ο ζωντανός πολυμερισμός, είναι ο πιο αποδοτικός σε θέμα ελέγχου, καθώς προσφέρει έλεγχο στο μοριακό βάρος, έλεγχο στην κατανομή του μοριακού βάρους και δυνατότητα ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων στο μόριο του πολυμερούς. Διάφορα είδη ελεγχόμενων πολυμερισμών έχουν διερευνηθεί, όπως είναι ο ζωντανός ανιοντικός/κατιοντικός πολυμερισμός<sup>[3,4]</sup>, ο πολυμερισμός διάνοιξης και μετάθεσης δακτυλίου (ROMP)<sup>[5]</sup> και τα διάφορα είδη ριζικών πολυμερισμών (ATRP, NMP, RAFT)<sup>[6,7]</sup>. Οι τεχνικές ζωντανού πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επίτευξη υψηλού βαθμού ελέγχου στην αρχιτεκτονική των αλυσίδων των πολυμερών. Ορισμένα παραδείγματα τύπων πολυμερών που μπορούν να συντεθούν περιλαμβάνουν τα κατα συστάδες συμπολυμερή, κυκλικά πολυμερή, τύπου βούρτσας, τύπου αστεριού κ.α<sup>[2]</sup>. Ο έλεγχος στην αρχιτεκτονική των πολυμερών, καθορίζει και τις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες αυτών, τα οποία προέρχονται από σχετικά φθηνά στο εμπόριο μονομερή.

Στα μέσα της δεκαετίας του 1930, ο Staudinger περιέγραψε ξεκάθαρα, ορισμένες διεργασίες πολυμερισμού ότι πραγματοποιούνται μέσω αλυσιδωτών αντιδράσεων μέσω 3 σταδίων: Έναρξης, διάδοσης πολυμερικής αλυσίδας και στάδιο τερματισμού<sup>[8]</sup>. Υπάρχει και 4<sup>ο</sup> στάδιο, το οποίο αναφέρεται ως στάδιο μεταφοράς αλυσίδας και είναι μια αντίδραση μέσω της οποίας ένα ριζικό κέντρο σε μια αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυμερούς μεταφέρεται σε άλλο μόριο, ακολουθώντας την γενική αντίδραση:

$P \cdot + XR' \rightarrow PX + R' \cdot$  <sup>[9,10]</sup>. Συνήθως είναι ένα ανεπιθύμητο στάδιο που προκαλεί ανομοιομορφία στο μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων. Γενικά, τα ζωντανά συστήματα χρειάζονται μόνο έναν εκκινητή (ή απαρχητή) και ένα μονομερές, όπως συμβαίνει στον ανιοντικό πολυμερισμό του στυρενίου, των διενίων και του αιθυλενοξειδίου. Ήδη από το 1936, ο Ziegler<sup>[11]</sup> πρότεινε ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός του στυρενίου και του βουταδιενίου με διαδοχική προσθήκη μονομερούς σε έναν οργανολιθιακό εκκινητή λάμβανε χώρα χωρίς μεταφορά ή τερματισμό αλυσίδας. Στην

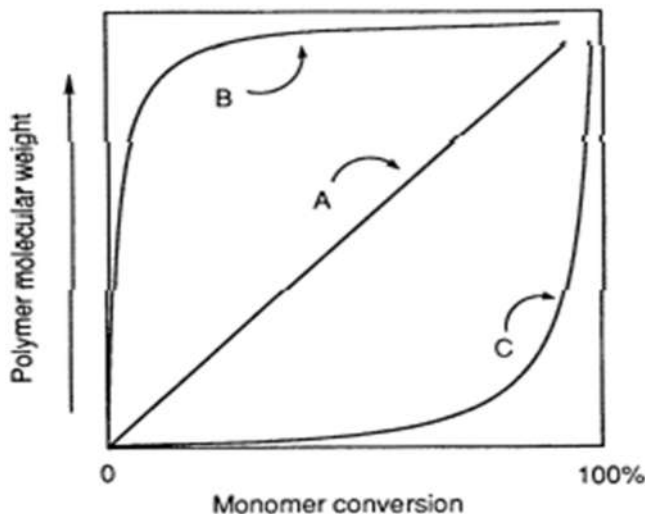
αντίδραση αυτή (εικ.1.1), ο αριθμός των μορίων του πολυμερούς παραμένει σταθερός και επειδή δεν υπάρχει στάδιο τερματισμού, τα ενεργά κέντρα παραμένουν μετά το πέρας κατανάλωσης του μονομερούς. Έτσι με την προσθήκη επιπλέον μονομερούς, ο πολυμερισμός ξαναρχίζει μέχρι την κατανάλωση του μονομερούς πάλι.



**Εικόνα 1.1** Προτεινόμενος μηχανισμός έναρξης και διάδοσης πολυμερικής αλυσίδας χωρίς τερματισμό της αλυσίδας, σύμφωνα με τους Ziegler-Natta.

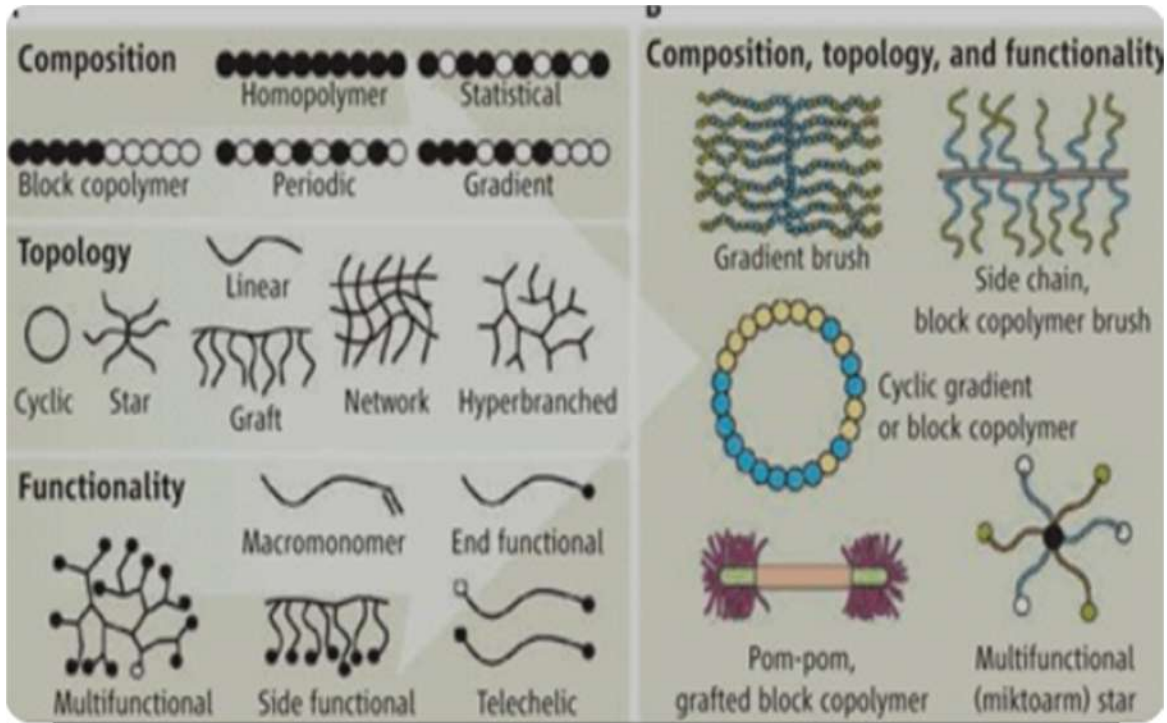
Το όνομα "ζωντανός πολυμερισμός" επινοήθηκε από τον Szwarc<sup>[12]</sup> επειδή τα άκρα της αλυσίδας παραμένουν ενεργά μέχρι να τερματιστούν από κάποιο αντιδραστήριο. Πριν από την θεώρηση του Szwarc, ο Flory<sup>[13]</sup> είχε περιγράψει τις ιδιότητες που σχετίζονται με τον ζωντανό πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου με εκκινητές τα αλκοξειδία. Ο Flory σημείωσε ότι εφόσον όλα τα άκρα της αλυσίδας αναπτύσσονται με τον ίδιο ρυθμό, το μοριακό βάρος καθορίζεται από την ποσότητα του εκκινητή που χρησιμοποιείται σε σχέση με το μονομερές σύμφωνα με τον τύπο: **Βαθμός πολυμερισμού = [Μονομερές]/[απαρχητή]**. Μια άλλη ιδιότητα των ζωντανών πολυμερισμών, είναι η στενή κατανομή μοριακών βαρών (ή πολυδιασπορά  $PDI = M_w/M_n$  που ορίζεται ως το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος διαιρεμένο με το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό  $M_w/M_n$ ). Η πολυδιασπορά (PDI) έχει κατανομή Poisson,  $D = M_w/M_n = 1 + (1/dp)$  όπου το  $M_w$  προσδιορίζεται με σκέδαση φωτός, το  $M_n$  προσδιορίζεται με ωσμωμετρία μεμβράνης και  $dp$  είναι ο βαθμός πολυμερισμού (ο αριθμός των μονάδων μονομερούς ανά αλυσίδα). Οι τιμές των  $M_w$  και  $M_n$  μπορούν επίσης να προσδιοριστούν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC). Ένας ζωντανός πολυμερισμός μπορεί να διακριθεί από τον πολυμερισμό ελεύθερων ριζών ή από έναν πολυμερισμό συμπύκνωσης από το διάγραμμα του μοριακού βάρους του πολυμερούς έναντι της μετατροπής αυτού. Σε έναν ζωντανό πολυμερισμό για παράδειγμα, το μοριακό βάρος είναι ευθέως ανάλογο με τη μετατροπή (Εικ.1.2, γραμμή Α). Σε έναν πολυμερισμό απλό ριζικό ή άλλο μη ζωντανό

πολυμερισμό, σχηματίζεται πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους στα αρχικά στάδια (γραμμή B) και σε πολυμερισμό συμπύκνωσης, πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους σχηματίζεται μόνο όταν η μετατροπή πλησιάζει το 100% (γραμμή C).



**Εικόνα 1.2 Μοριακά βάρη συναρτήσει μετατροπής μονομερούς για διαφορετικά είδη πολυμερισμών (όπου A:ζωντανός, B:ριζικός και Γ: συμπύκνωσης).**

Σε όλα τα συστήματα, το στάδιο έναρξης πρέπει να είναι ταχύτερο ή ίδιο με το ρυθμό διάδοσης της αλυσίδας για να επιτευχθεί έλεγχος του μοριακού βάρους. Εάν ο ρυθμός εκκίνησης είναι μικρότερος από τον ρυθμό διάδοσης, οι πρώτες αλυσίδες που σχηματίζονται θα είναι μεγαλύτερες από τις τελευταίες αλυσίδες που θα σχηματιστούν. Εάν επιλεχθεί ένας εκκινήτης με δομή παρόμοια με αυτή της αναπτυσσόμενης αλυσίδας, ο ρυθμός εκκίνησης είναι συγκρίσιμος με τον ρυθμό διάδοσης<sup>[14]</sup>. Είναι ξεκάθαρο επίσης, πως διατηρώντας ένα σύστημα ζωντανό, επιτυγχάνεται και η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων στα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών<sup>[15,16,17]</sup>. Στην παρακάτω εικόνα 1.3, φαίνεται η ποικιλία μοριακών αρχιτεκτονικών που είναι δυνατό να συντεθούν<sup>[18]</sup>, αν διατηρηθεί το σύστημα πολυμερισμού «ζωντανό».

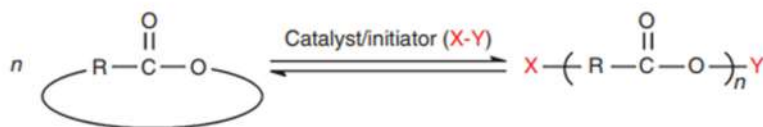


Εικόνα 1.3 Μοριακές αρχιτεκτονικές που μπορούν να σχηματιστούν μέσω του ζωντανού πολυμερισμού.

Ενώ ο ανιοντικός πολυμερισμός με τεχνικές υψηλού κενού<sup>[19]</sup> παραμένει η πιο ακριβής μέθοδος για τη διεξαγωγή ζωντανού πολυμερισμού, η ανάπτυξη πιο προσιτών ελεγχόμενων πολυμερισμού, όπως θα δούμε και παρακάτω, παράγουν στενές κατανομές μοριακών βαρών και επιτρέπουν την παρασκευή για παράδειγμα κατά συστάδες συμπολυμερών με υψηλή απόδοση, και έχουν οδηγήσει σε τεράστια πρόοδο την επιστήμη των πολυμερών<sup>[20-22]</sup>.

## 1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ/ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΝΟΙΞΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROP)

Ο πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROP) αλειφατικών κυκλικών εστέρων, οδηγεί σε αλειφατικούς πολυεστέρες (σχ. 1.1), και οι 2 σημαντικοί παράγοντες που τον κατέστησαν σημαντικό είναι: 1) ο ελεγχόμενος χαρακτήρας του σύμφωνα με τον Szwarc<sup>[23]</sup> και 2) η θερμοδυναμική περιγραφή της αντιστρεπτής αλυσιδωτής ανάπτυξης του, από τους Dainton και Ivin<sup>[24]</sup>, συμβάλλοντας έτσι στην παραγωγή χρήσιμων προϊόντων.



**Σχήμα 1.1** Γενικός σχηματισμός πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου προς παραγωγή πολυεστέρων

Κάτω από ήπιες συνθήκες, αλειφατικοί πολυεστέρες υψηλού μοριακού βάρους μπορούν να παρασκευαστούν σε σύντομες χρονικές περιόδους, ως αποτέλεσμα της πλήρους μετατροπής του μονομερούς. Υπό την προϋπόθεση ότι η διάδοση του πολυμερούς είναι απαλλαγμένη από αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού, το μοριακό βάρος προβλέπεται από την αναλογία μονομερούς έναντι του εκκινητή, και οι αλυσίδες μπορούν να συζευκτούν στο άκρο με μια λειτουργική ομάδα (ω- και α,ω τηλεχηλικά).

Η τάση δακτυλίου παίζει ρόλο στον πολυμερισμό των λακτονών. Με εξαίρεση τον πενταμελή δακτύλιο της γ-βουτυρολακτόνης, όπου η τάση δακτυλίου είναι μικρή και πολυμερίζεται ελάχιστα<sup>[25,26]</sup>, ο πολυμερισμός των λακτονών είναι θερμοδυναμικά ευνοϊκός, όπως αποδεικνύεται και από την ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs όπου το  $\Delta G$  (298<sup>o</sup>K) είναι  $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$  για τον ROP της ε-καπρολακτόνης (ε-CL), δηλαδή για επταμελή δακτύλιο<sup>[27]</sup>. Η υψηλή τάση πολυμερισμού των τριμελών και τετραμελών δακτυλίων οφείλεται σε ενθαλπικούς λόγους, ενώ η εντροπία είναι η κινητήρια δύναμη για τον ROP των μεγαλύτερων δακτυλίων (εξαμελείς και περισσότερο). Η τάση του δακτυλίου μπορεί επίσης να συμβάλει ευνοϊκά στην ελεύθερη ενέργεια του πολυμερισμού όταν οι επταμελείς ή οκταμελείς δακτύλιοι περιλαμβάνουν ογκώδεις ομάδες ή πολλά άτομα υδρογόνου<sup>[28]</sup>. Αξιοσημείωτο είναι, ότι όταν ο πενταμελής δακτύλιος περιλαμβάνει διπλό δεσμό, αυξάνεται η τάση δακτυλίου και καθίσταται εφικτός ο πολυμερισμός του (περίπτωση α-angelica lactone)<sup>[29]</sup>.

Ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο απαρχητή, ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς βασικούς μηχανισμούς αντίδρασεων<sup>[30]</sup>, τον κατιοντικό, τον ανιοντικό ή τον “σύμπλεξης-εισαγωγής” (“coordination-insertion”)<sup>[31-33]</sup>. Το βασικό μειονέκτημα του κατιοντικού πολυμερισμού είναι ότι οδηγεί συνήθως σε χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή<sup>[34]</sup>, ενώ του ανιοντικού ROP είναι οι εκτεταμένες αντιδράσεις τερματισμού,



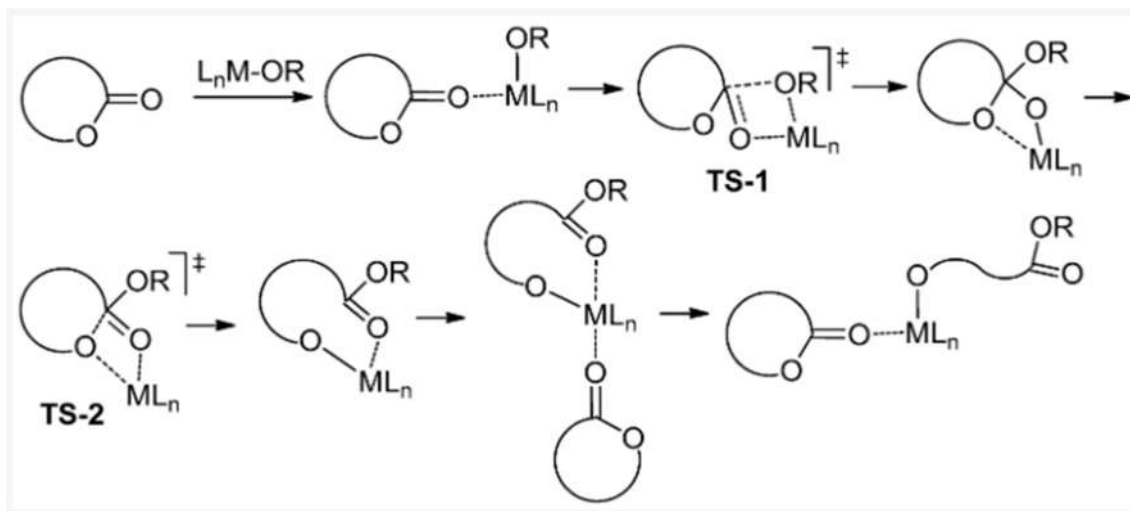
καθώς το ενεργό κέντρο μπορεί να προσβάλλει μονομερικές μονάδες της αναπτυσσόμενης αλυσίδας (backbiting), τόσο ενδομοριακά όσο και διαμοριακά, με άμεση συνέπεια την αποικοδόμηση του πολυμερούς<sup>[35]</sup>.

Ο μηχανισμός σύμπλεξης-εισαγωγής είναι ο πιο ευνοϊκός για τον πολυμερισμό ROP, διότι οι παράπλευρες αντιδράσεις γίνονται σε μικρότερο ποσοστό και διατηρείται ο «ζωντανός» χαρακτήρας του πολυμερισμού. Το άτομο του μετάλλου παίζει το ρόλο του ηλεκτρονιόφιλου καταλυτικού κέντρου που συμπλέκεται με το μόριο του κυκλικού εστέρα. Αυτή η σύμπλεξη έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του ατόμου άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας για τους κυκλικούς εστέρες. Ένας γενικός μηχανισμός σύμπλεξης-εισαγωγής (σχ. 1.2) έχει τα εξής στάδια:

α) Στο πρώτο στάδιο το οξυγόνο του καρβονυλίου του μονομερούς, συμπλέκεται προσωρινά με το άτομο του μετάλλου του απαρχητή.

β) Στο δεύτερο στάδιο, σχάζεται ο δεσμός ακυλίου-οξυγόνου (μεταξύ του καρβονυλίου και του ενδοκυκλικού οξυγόνου) του μονομερούς και η αλυσίδα του μονομερούς εισέρχεται στο δεσμό μετάλλου-οξυγόνου του απαρχητή.

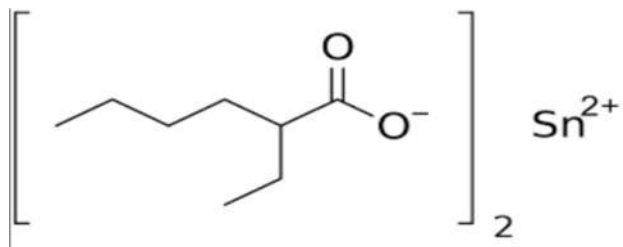
γ) Ο πολυμερισμός συνεχίζει καθώς κάθε νέο μόριο μονομερούς ανοίγει και εισέρχεται στο δεσμό μεταξύ του ατόμου του μετάλλου και του γειτονικού ατόμου του οξυγόνου.



Σχήμα 1.2 Μηχανισμός σύμπλεξης-εισαγωγής για τον ROP των κυκλικών εστέρων.

### 1.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ROP ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ Sn(oct)<sub>2</sub>

Η κατάλυση παίζει σημαντικό ρόλο σε κάθε σύγχρονη χημική αντίδραση. Δεν είναι μόνο σημαντική η ανάγκη για υψηλή μετατροπή και γρήγορη σύνθεση των επιθυμητών ενώσεων, αλλά και η ανάγκη για εκλεκτικότητα. Συνήθως, η σύνθεση περιλαμβάνει έναν εκκινητή που είναι αλκοόλη (για παράδειγμα, MeOH), διαλύτη και έναν καταλύτη (για παράδειγμα οκτανοϊκό κασσίτερο (II))<sup>[36]</sup>. Οι Kricheldorf et al. έχουν δείξει ότι όλα τα αλκοξειδία των μετάλλων που ερευνήθηκαν, με εξαίρεση το ισοπροποξειδίο του αργιλίου, είναι υπεύθυνα για τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης και “back biting” όταν οι πολυεστέρες σχηματίζονται στους 100°C. Η δραστηριότητα τους ακολουθεί τη σειρά Al(O'Pr) < Zn(O-nPR)<sub>2</sub> < Ti(O-nBu)<sub>4</sub> < Bu<sub>3</sub>SnOMe < Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub><sup>[37]</sup>. Αυτό δείχνει ότι και οι πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί ενός αριθμού αλκοξειδίων των μετάλλων, είναι αρκετά ενεργοί, ώστε να πυροδοτούν διαμοριακές/ενδομοριακές πλευρικές αντιδράσεις στους 100°C. Όταν ο πολυμερισμός της ε-CL ξεκινά με ένα αλκοξειδίο του Zn κάτω από ηπιότερες συνθήκες, όπως σε διάλυμα τολουολίου στους 25°C, δε συμβαίνουν παράπλευρες αντιδράσεις και σχηματίζονται αλυσίδες PCL πολύ στενών κατανομών<sup>[38]</sup>. Λύση στο πρόβλημα αυτό, φέρνουν οι καταλύτες που περιλαμβάνουν σύμπλοκες ενώσεις καρβοξυλικών ιόντων των μετάλλων<sup>[39]</sup> όπως για παράδειγμα είναι το καρβοξυλικό ανιόν του κασσίτερου (οκτανοϊκός κασσίτερος, εικ.1.4).



Εικόνα 1.4 δι(2-αιθυλο-εξανοϊκός) κασσίτερος (II) (stannous octoate)

Ο οκτανοϊκός κασσίτερος είναι ο πιο κοινός καταλύτης που χρησιμοποιείται στο ROP των λακτόνων λόγω της αποτελεσματικότητάς του. Είναι επίσης εύκολος στο χειρισμό και είναι διαλυτός στους περισσότερους κοινούς οργανικούς διαλύτες και τα μονομερή. Επιπλέον<sup>[40-42]</sup> έχει εγκριθεί για χρήση ως πρόσθετο τροφίμων από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA). Ωστόσο, προκειμένου να βελτιωθεί η

αποτελεσματικότητα, ο  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με έναν συν-εκκινητή αλκοόλης (ROH). Ο γενικός μηχανισμός<sup>[43]</sup> φαίνεται στο σχ.1.3 και στη θέση της δ-βαλερολακτόνης μπορεί να βρίσκεται οποιοσδήποτε άλλος κυκλικός εστέρας. Τα βήματα του μηχανισμού περιλαμβάνουν:

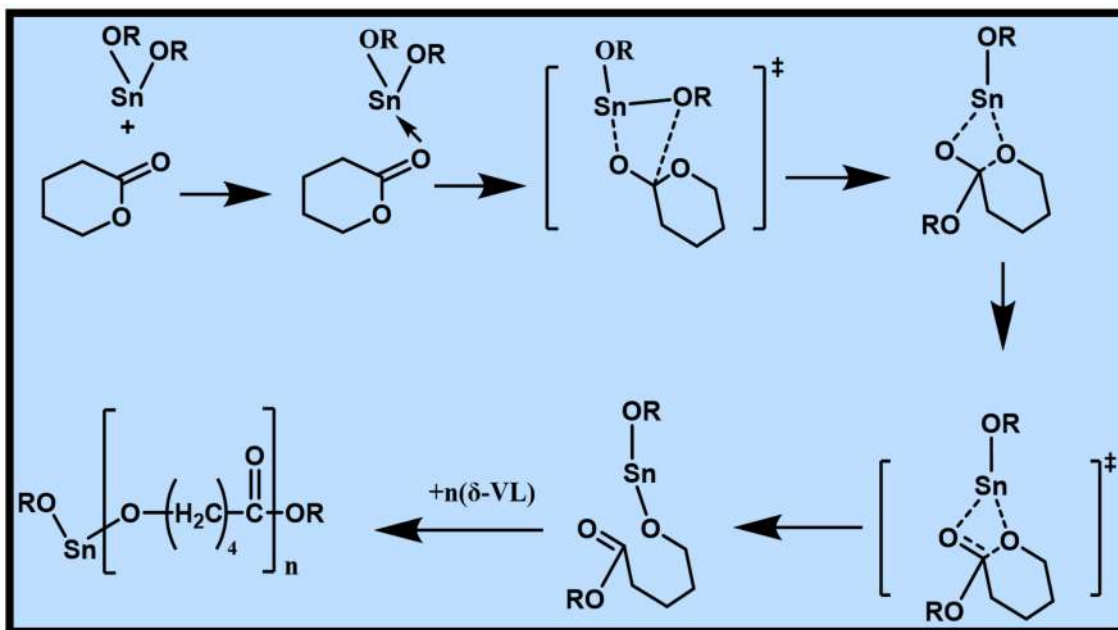
α) Σύμπλεξη: Αρχικά, πραγματοποιείται ασθενής σύμπλεξη μεταξύ δ-VL και του καταλύτη μέσω ηλεκτρονιόφιλης προσβολής του καρβονυλίου του μονομερούς στο πυρηνόφιλο άτομο του Sn.

β) Μεταβατική κατάσταση: Αυτή η μεταβατική κατάσταση του τετραμελούς δακτυλίου σχηματίζεται με την εισαγωγή του νέου δεσμού μεταξύ Sn και ατόμου οξυγόνου, στην καρβονυλική ομάδα της δ-VL.

γ) Ενδιάμεση κατάσταση: Αυτό το ενδιάμεσο σχηματίζεται περιστρέφοντας την ομάδα αλκοξειδίου (-OR) μακριά από το άτομο Sn και επιτυγχάνεται η ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ Sn και ατόμου οξυγόνου δίπλα από την καρβονυλική ομάδα του μονομερούς.

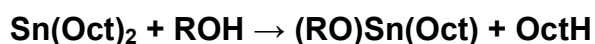
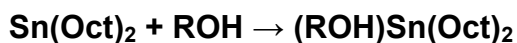
δ) Μεταβατική κατάσταση: Αυτή η μεταβατική κατάσταση μπορεί να επιτευχθεί δημιουργώντας έναν ομοιοπολικό δεσμό ατόμου Sn στο άτομο οξυγόνου που βρίσκεται δίπλα στην καρβονυλική ομάδα.

ε) Προϊόν: Το προϊόν είναι η συνέπεια του ανοίγματος του δακτυλίου καθώς επίσης με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας μονομερούς, συνεχίζεται η διάδοση του πολυμερισμού.



Σχήμα 1.3 Μηχανισμός πολυμερισμού ROP του μονομερούς  $\delta$ -βαλερολακτόνη με καταλύτη  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

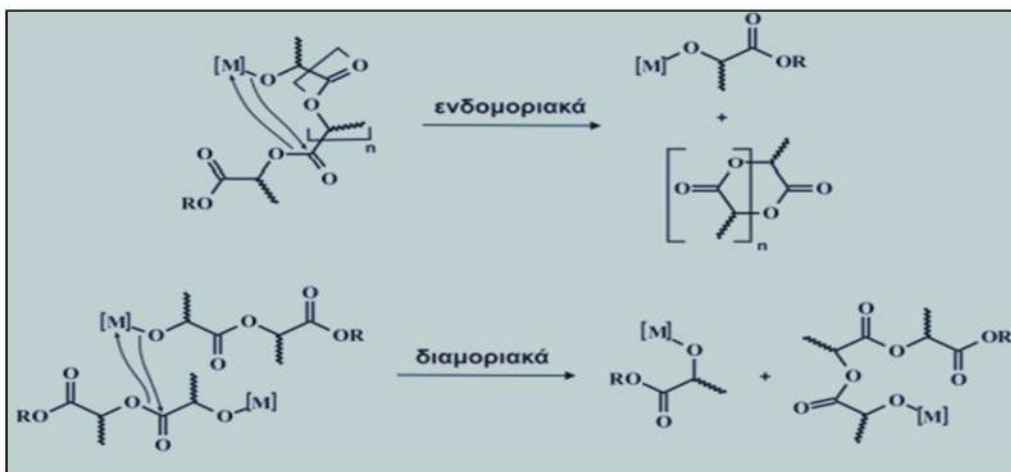
Οι αλκοόλες, αντιδρούν με το  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς  $\text{Sn}(\text{II})$ -αλκοξειδίων. Επίσης οι προσμείξεις που μπορούν να υπάρχουν στο μονομερές (π.χ. αλκοόλες, νερό) μπορούν να δράσουν ως συναπαρχητές, ειδικά όταν ο  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  χρησιμοποιείται χωρίς κάποιο πρωτικό μέσο. Ο Kricheldorf και οι συνεργάτες του<sup>[44]</sup> έχουν προτείνει έναν μηχανισμό στον οποίο η αλκοόλη και το μονομερές συμπλέκονται με το  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  κατά τη διάρκεια της διάδοσης, ενώ οι ομάδες των Penczek και Duda<sup>[44-46]</sup> παρουσίασαν ένα μηχανισμό στον οποίο το  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  μετατρέπεται σε αλκοξείδιο του κασσιτέρου πριν από τη συμπλοκοποίηση και το άνοιγμα του δακτυλίου του μονομερούς σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:



Πολλοί επιστήμονες, βρήκαν ότι οι συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, συγκέντρωση καταλύτη) επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης και τα μοριακά βάρη των πολυμερών που λαμβάνονται. Οι Rafler G. et al βρήκαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ή της συγκέντρωσης του καταλύτη επιταχύνει το ρυθμό πολυμερισμού,

όπου σαν κρίσιμη θερμοκρασία θεωρείται μεταξύ 100-120<sup>0</sup>C. Ωστόσο, οι υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις, μπορεί να αυξήσουν τη σχάση της αλυσίδας του πολυμερούς και να προκαλέσουν έτσι μείωση του μοριακού βάρους<sup>[47]</sup>.

Όσο αναφορά τις παράπλευρες αντιδράσεις, είναι δύο ειδών όπως έχει αναφερθεί: α) ενδομοριακές (back biting) και β) διαμοριακές (ανακατανομή αλυσίδων) σύμφωνα με το σχ. 1.4 και οδηγούν σε αποκλίσεις από τα επιθυμητά μοριακά βάρη και σε μεγαλύτερες κατανομές μοριακών βαρών.



Σχήμα 1.4 Παράπλευρες αντιδράσεις που μπορεί να προκύψουν στον μηχανισμό σύμπλεξης-εισαγωγής

### 1.2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΠΟΛΥ(Δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗ)

Οι πολυεστέρες είναι πολύ χρήσιμα υλικά, λόγω της βιοδιασπασιμότητάς τους και των μηχανικών τους ιδιοτήτων<sup>[48,49]</sup>. Ένα από τα πιο χρήσιμα μονομερή για τη σύνθεση πολυεστέρων είναι οι λακτόνες. Οι λακτόνες ονομάστηκαν από τον Γάλλο χημικό T-J. Pelouze που απομόνωσε την λακτόνη ως παράγωγο του γαλακτικού οξέος (LA)<sup>[50]</sup>. Το 1880, ο Γερμανός χημικός W.R. Fittig επέκτεινε τη χρήση αυτού του ονόματος σε όλους τους καρβοξυλικούς εστέρες που λαμβάνονται με ενδομοριακή αντίδραση και είναι σε κυκλική μορφή<sup>[51]</sup>. Η πολυ(δ-βαλερολακτόνη) ή (PδVL) είναι ένα πολυμερές παρόμοιο με την πολυ(ε-καπρολακτόνη)<sup>[52]</sup> το οποίο έχει προσεγγίσει λιγότερο το ενδιαφέρον στον ερευνητικό τομέα, αν και οι ιδιότητες του, είναι σχετικά παρόμοιες με την ε-CL. Χαρακτηρίζεται ως ημικρυσταλλικός πολυεστέρας με χαμηλότερο σημείο τήξης (58<sup>0</sup>C), χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (-63<sup>0</sup>C), χαμηλότερη θερμοκρασία

κρυστάλλωσης και μικρότερο ρυθμό κρυστάλλωσης σε σύγκριση με την ε-PCL. Επί του παρόντος, η ΡδVL συντίθεται κυρίως με τη χρήση οργανομεταλλικών καταλυτών π.χ. αλκοξειδία αργιλίου, καρβοξυλικά άλατα κασσιτέρου<sup>[53,54]</sup>.

### 1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΣΤΡΕΠΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΚΑΙ ΑΠΟΣΠΑΣΗ (RAFT)

Ο πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT) ανακαλύφθηκε το 1998 και αποτελεί μέχρι σήμερα εργαλείο κατασκευής καλά καθορισμένων πολυμερών με χαρακτηριστικές ομάδες<sup>[55]</sup>. Συνολικά, ο πολυμερισμός RAFT προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, διότι μπορεί να πολυμερίσει α) ένα ευρύ πεδίο μονομερών, β) προσφέρει έλεγχο στο μοριακό βάρος, γ) την δυνατότητα ύπαρξης λειτουργικών ομάδων στα άκρα των αλυσίδων, δ) ήπιων συνθηκών αντίδρασης, ε) της ευκολίας στη χρήση του και στ) στη σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών δομών. Αυτοί οι παράγοντες καθιστούν τον πολυμερισμό RAFT μια δημοφιλή και ευέλικτη μέθοδο για την ελεγχόμενη σύνθεση πολυμερών<sup>[56]</sup>. Η προϋπόθεση για να επιτευχθεί ένας πολυμερισμός μέσω RAFT είναι η ύπαρξη ενός αντιδραστήριου μεταφοράς (CTA) το οποίο είναι συνήθως διθειοανθρακικές ενώσεις του τύπου  $ZC(=S)SR$ , ένα αντιδραστήριο που δρα σαν εκκινητής της αντίδρασης πολυμερισμού, δίνει ρίζες μέσω θερμικής διάσπασης και είναι υπεύθυνο για την έναρξη του πολυμερισμού και είναι συνήθως το AIBN ή αλλιώς 2,2'αζωδι(2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο), τα μονομερή που χρειάζεται να πολυμεριστούν τα οποία ανάλογα με τη δραστηριότητα τους γίνεται και η επιλογή των CTA και τέλος η θερμοκρασία της αντίδρασης (απαιτείται ώστε να ενεργοποιηθεί ο απαρχητής και να δώσει ρίζες).

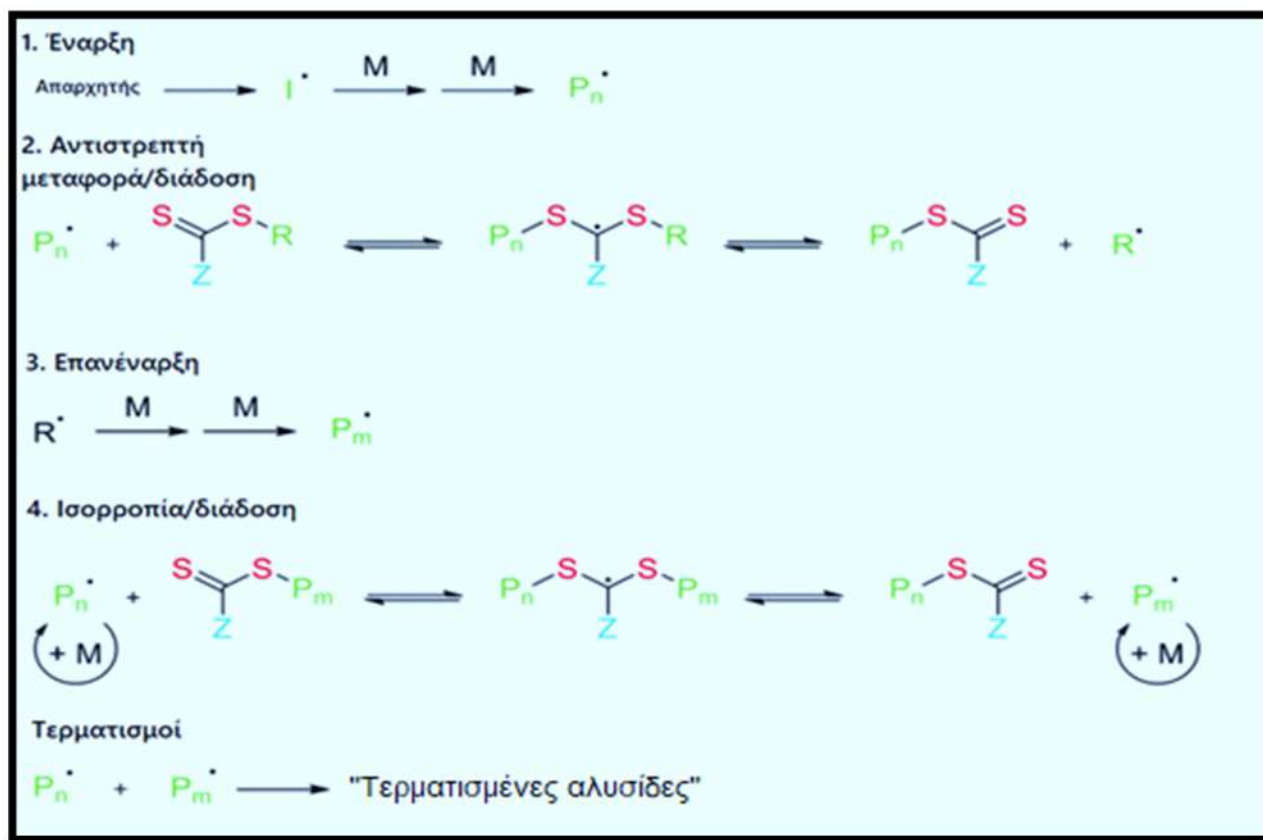
Εν συντομία, ο γενικός μηχανισμός του RAFT φαίνεται στο σχήμα 1.5 και είναι ο εξής<sup>[56]</sup>:

Δημιουργία των πρώτων ριζών ( $I\bullet$ ), οι οποίες προκύπτουν μέσω της χρήσης του απαρχητή AIBN μέσω θέρμανσης. Στη συνέχεια 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  $RSC(Z)=S$  και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας με αποτέλεσμα να προκύψει ένα μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς

$P_nS(Z)C=S$  καθώς και μια νέα ρίζα ( $R\bullet$ ), η οποία μπορεί να αντιδράσει εκ νέου με ένα μονομερές δίνοντας μια νέα μακρόριζα ( $P_m\bullet$ ).

Η ισοροπία RAFT προσφέρει μια ταχεία ανταλλαγή μεταξύ της ενεργής πολλαπλασιαζόμενης ρίζας και των αδρανών (dormant) ριζών, ενώ η πλειονότητα των αλυσίδων διατηρείται σε αδρανή (dormant) μορφή. Ως αποτέλεσμα, όλες οι αλυσίδες των πολυμερών έχουν ίσο χρόνο και δυνατότητα διάδοσης. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνονται στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Πρακτικά, η ποσότητα της ρίζας του απαρχητή πρέπει να ληφθεί προσεκτικά υπόψη για να διατηρηθεί η ευνοούμενη κινητική στον RAFT, καθώς η συγκέντρωση των ενεργών αλυσίδων στο μείγμα αντίδρασης εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του απαρχητή<sup>[57]</sup>. Μερικές αντιδράσεις τερματισμού που μπορεί να προκύψουν κατά τη διάρκεια ενός πολυμερισμού RAFT είναι η συνένωση ριζών ή μεταφορά αλυσίδων που οδηγούν σε «τερματισμένες» αλυσίδες.



Σχήμα 1.5 Γενικός μηχανισμός πολυμερισμού μέσω RAFT

### 1.3.1 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ CTA/MONΟΜΕΡΩΝ ΣΤΟΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ RAFT

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά του πολυμερισμού RAFT είναι η ικανότητά του να πολυμερίζει ένα εκτεταμένο φάσμα μονομερών<sup>[58,59]</sup>. Τα μονομερή μπορούν να χωριστούν σε δύο οικογένειες με βάση την δραστικότητα τους στα «πιο ενεργοποιημένα» μονομερή (MAM) που έχουν την βινυλική ομάδα συζευγμένη σε διπλό δεσμό (π.χ. βουταδιένιο, ισοπρένιο), αρωματικούς δακτύλιους (π.χ. στυρένιο, βινυλοπυριδίνη), καρβονυλικές ομάδες (π.χ. (μεθ)ακρυλικά και (μεθ)ακρυλαμίδια, μηλεϊνικό ανυδρίτη, ή νιτρίλια (π.χ. ακρυλονιτρίλιο). Τα «λιγότερο ενεργοποιημένα» μονομερή (LAMs) παρουσιάζουν διπλό δεσμό δίπλα σε οξυγόνο, άζωτο, αλογόνο, μεμονωμένα ζεύγη θείου ή κορεσμένους άνθρακες (π.χ. N-βινυλοπυρρολιδόνη, βινυλοχλωρίδιο, βινυλεστέρες, 1-αλκένια). Εξαιρέσεις μπορεί να περιλαμβάνουν μονομερή που περιέχουν δομές που μπορεί να υποστούν πλευρικές αντιδράσεις με τη διθειοκαρβόνυλο ομάδα του CTA. Για παράδειγμα τα μονομερή που περιέχουν πυρηνόφιλους υποκαταστάτες, όπως πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες, είναι συνήθως πιο απαιτητικά, αν και μπορούν να χρησιμοποιηθούν εφόσον οι συνθήκες αντίδρασης ρυθμιστούν, για παράδειγμα με πρωτονίωση της αμινομάδας<sup>[58]</sup>. Η δυνατότητα πολυμερισμού των μονομερών στον RAFT εξαρτάται από τη συμβατότητα τους με τα CTA. Η χρήση διθειοκαρβόνυλο ενώσεων για έλεγχο του ριζικού πολυμερισμού έγινε για πρώτη φορά το 1998 και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της μορφής της εικ. 1.5.



Εικόνα 1.5 Γενικά χαρακτηριστικά αντιδραστήριου μεταφοράς



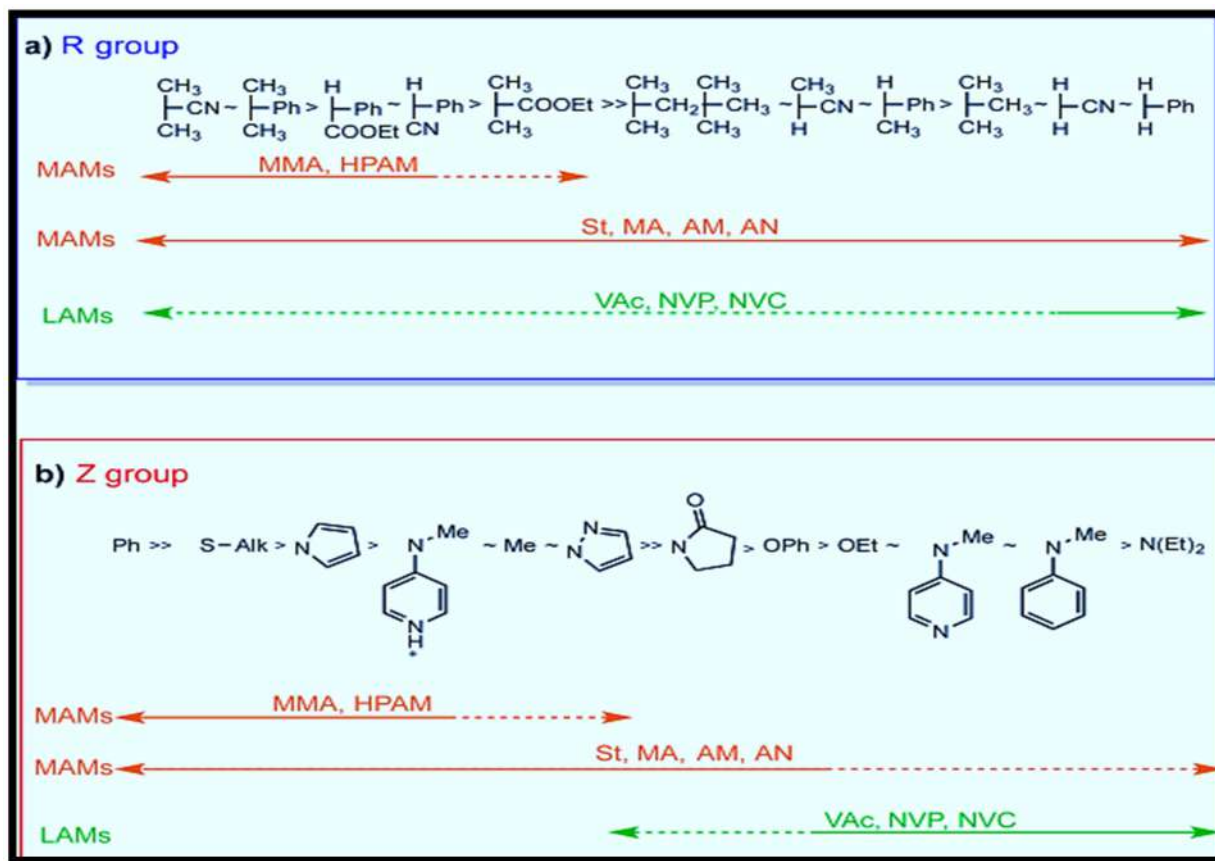
Η βασική πτυχή ενός επιτυχημένου πολυμερισμού RAFT είναι να διασφαλιστεί ότι ο δεσμός C=S είναι πιο δραστικός στην προσθήκη ριζών από τον δεσμό C=C του μονομερούς και αυτό επιτυγχάνεται με προσεκτική επιλογή των ομάδων Z και R.

Η ομάδα Z είναι υπεύθυνη για τη δραστικότητα του δεσμού C=S ως προς την προσθήκη ριζών και διέπει τη σταθερότητα της ενδιάμεσης ρίζας, η οποία πρέπει να ληφθεί υπόψη σε σχέση με τη δραστικότητα της διαδιδόμενης ρίζας. Λόγω της ηλεκτρονιακής σταθεροποίησης από τον υποκαταστάτη τους, σε συνδυασμό με στερεοχημικούς παράγοντες, τα MAMs παράγουν σχετικά πιο σταθεροποιημένες ρίζες και επομένως απαιτούν μια ομάδα Z που θα βοηθήσει με τη σταθεροποίηση της ενδιάμεσης ρίζας για να ευνοηθεί η προσθήκη ριζών στο C=S. Επομένως, τα τριθειοανθρακικά (Z = S-αλκυλ) ή τα διθειοβενζοϊκά (Z=Ph) CTA επιλέγονται για τον έλεγχο του πολυμερισμού των MAM. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή δραστικότητα των LAM τα καθιστά φτωχές ομολυτικές ομάδες και απαιτούν ενδιάμεσες ρίζες λιγότερο σταθερές, όπως ενώσεις ξανθογονικών εστέρων (Z = O-αλκύλιο), διθειοκαρβαμιδίων (Z = N-alkyl), προκειμένου να ευνοηθεί η διάσπαση σε διαδιδόμενες ρίζες, αφού μια σταθερή ενδιάμεση ρίζα περιορίζει τον πολυμερισμό. Το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στο οξυγόνο (ξανθογονικά) και στο άζωτο (διθειοκαρβαμιδικά) απεντοπίζεται στην ομάδα θειοκαρβονυλίου και επομένως απενεργοποιεί τον δεσμό C=S προς ριζική προσθήκη και αποσταθεροποιείται η ενδιάμεση ρίζα. Έτσι, ευνοείται ο ελεγχόμενος πολυμερισμός των LAM.

Ο ρόλος της ομάδας R επηρεάζει τον RAFT μέσω (1) ριζικής προσθήκης στο CTA, αφού η S-R ομάδα επηρεάζει τη δραστικότητα του C=S με παρόμοιο τρόπο, όπως η S-Z ομάδα, (2) να αποτελεί μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα και (3) σχηματιζόμενη ρίζα (R•) να είναι σε θέση να εκκινήσει επιτυχώς πολυμερισμό, με τις αλυσίδες να ξεκινάνε στον ίδιο ρυθμό, για επίτευξη στενής κατανομής μοριακών βαρών.

Σαν γενικό συμπέρασμα τα περισσότερα δραστικά μονομερή αντιστοιχούν σε λιγότερο δραστικές ρίζες άρα και σε μικρότερη ικανότητα ένωσης με CTA. Από την άλλη τα λιγότερο δραστικά μονομερή είναι το ακριβώς αντίθετο και έτσι, συμπεραίνουμε ότι τα

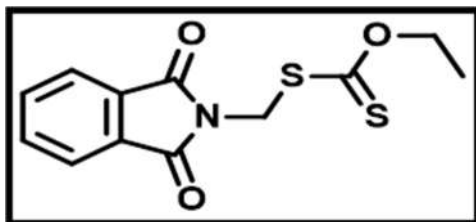
περισσότερο δραστικά μονομερή απαιτούν περισσότερο δραστικά CTA και αντίστοιχα τα λιγότερο δραστικά μονομερή, λιγότερο δραστικά CTA όπως φαίνεται και στην εικ.1.6.



Εικόνα 1.6 Επιλογή αντιδραστηρίου μεταφοράς ανάλογα το μονομερές

1

Στη συγκεκριμένη εργασία, παρασκευάστηκε το CTA (O-Ethyl S-(Phthalimidymethyl) Xanthate (σχ. 1.6) για τον πολυμερισμό της N-βινυλοπυρρολιδόνης προκειμένου να μετατραπούν τα άκρα του σε  $-\text{NH}_2$  για περαιτέρω χημική αντίδραση για το σχηματισμό μακρομονομερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης).



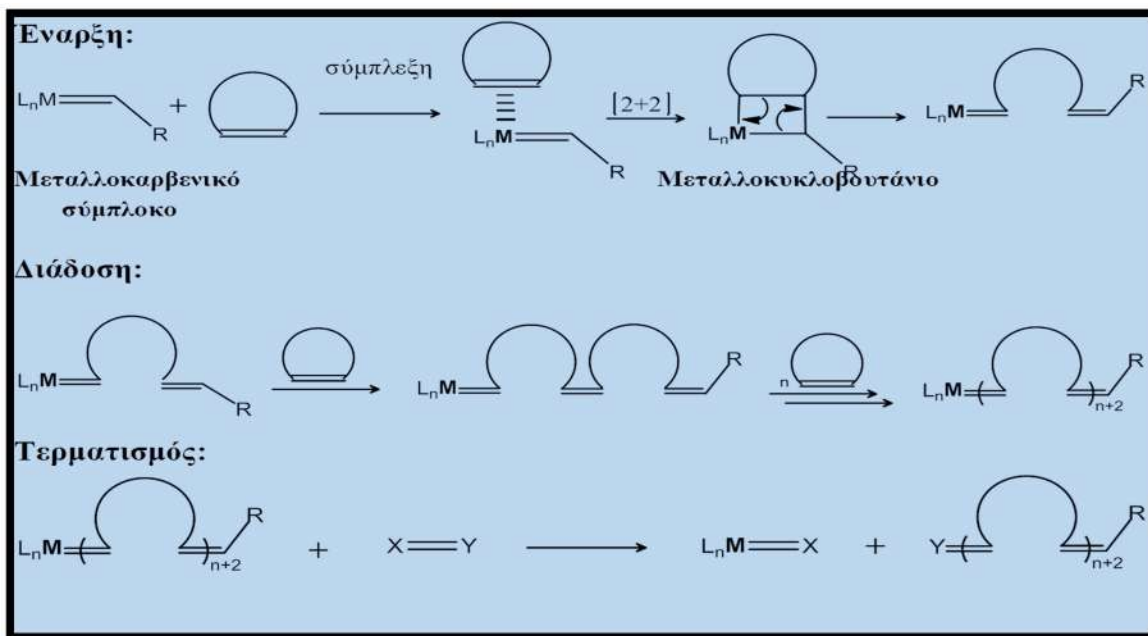
Σχήμα 1.6 Αντιδραστήριο μεταφοράς (O-Ethyl S-(Phthalimidymethyl) Xanthate

## 1.4 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΘΕΣΗΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ ROMP

### 1.4.1 ΓΕΝΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ/ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ/ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ



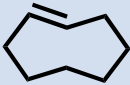
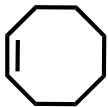
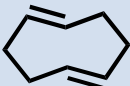
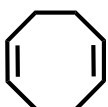

Ο πολυμερισμός μετάθεσης με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) πληροί προϋποθέσεις ζωντανού πολυμερισμού. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει την ανακατάταξη-μετάθεση του διπλού δεσμού ενός ακόρεστου κυκλικού υδρογονάνθρακα με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας από το μηδενισμό της τάσης του δακτυλίου μέσω της διάνοιξης αυτού. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται καταλυτικά με χρήση συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης<sup>[60]</sup>. Το 1960, στο εργαστήριο της εταιρείας Du Point στο Wilmington, Delaware των Ηνωμένων Πολιτειών, δημοσιεύτηκε η πρώτη εργασία<sup>[61]</sup> μέσω διάνοιξης δακτυλίου (Ring Opening Polymerization, ROP), με καταλυτικό σύστημα  $TiCl_4/LiAl(C_7H_{15})_4$ . Το πρώτο βήμα προς τη διατύπωση και καθιέρωση του μεταθετικού πολυμερισμού έγινε από τον Calderon το 1967, ο οποίος ταυτοποίησε το διπλό δεσμό  $C=C$  ως το δραστικό κέντρο στη μετάθεση ακυκλικών ολεφινών<sup>[62,63]</sup>. Τελικά, η γενική εξήγηση ήρθε το 1971 από τους Chauvin και Hérisson<sup>[64]</sup>, οι οποίοι απέδειξαν τον μηχανισμό της ολεφινικής μετάθεσης και συγκεκριμένα πρότειναν ότι οι αντιδράσεις ολεφινικής μετάθεσης εκκινούνται και διαδίδονται από μεταλλοκαρβενικά σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης. Ο Γενικός μηχανισμός του ROMP φαίνεται στο σχ.1.7 και αποτυπώνεται ως εξής:

Στο πρώτο στάδιο, το στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού, έχουμε τη σύμπλεξη της κυκλικής ολεφίνης στο μεταλλοκαρβενικό σύμπλοκο. Σε επόμενο στάδιο, μέσω μίας [2+2] κυκλοπροσθήκης, προκύπτει ένα τετραμελές μεταλλοκυκλοβουτανικό ενδιάμεσο (η ταχύτητα της έναρξης καθορίζεται από το στάδιο της σύμπλεξης του καταλύτη με την κυκλική ολεφίνη). Το ενδιάμεσο στάδιο υπόκειται σε *retro*-κυκλοπροσθήκη δημιουργώντας ένα νέο μεταλλοκαρβένιο. Έπειτα, στο στάδιο της διάδοσης τα π-τροχιακά του διπλού δεσμού μίας νέας κυκλικής ολεφίνης συμπλέκονται και αντιδρούν κατά τον ίδιο τρόπο, με το νέο μεταλλοκαρβένιο. Τερματισμός της αντίδρασης επέρχεται με την εισαγωγή αντιδραστήριου τερματισμού (συνήθως αιθυλο-βινυλαιθέρας), το οποίο “απενεργοποιεί” το μεταλλοκαρβένιο και το απομακρύνει από την πολυμερική αλυσίδα. Με κατάλληλο αντιδραστήριο τερματισμού μπορούν να εισαχθούν και δραστικές ομάδες στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 1.7 Γενικός μηχανισμός στον πολυμερισμό ROMP

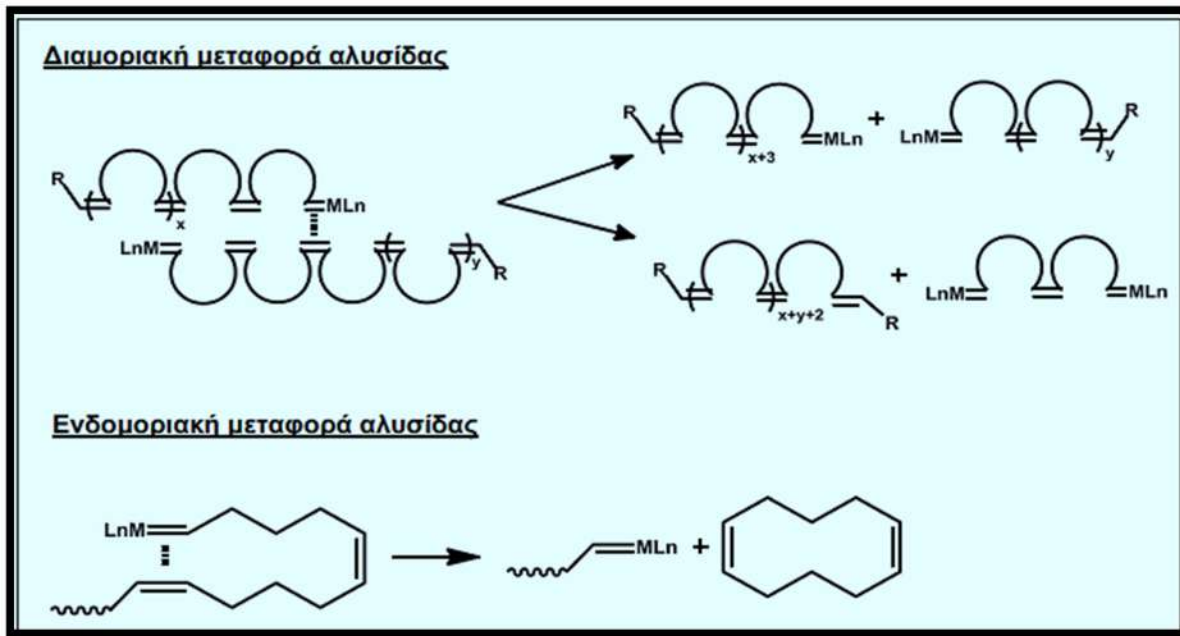
Κινητήριοις δύναμη στον ROMP είναι η ελευθέρωση της ενέργειας από τη διάνοιξη του δακτυλίου. Κυκλικές ολεφίνες (με σειρά μειούμενης τάσης δακτυλίου) που χρησιμοποιούνται στον ROMP ως μονομερή (πίνακας 1) περιλαμβάνουν το κυκλοβουτένιο, το 1,5 κυκλοοκταδιένιο, το κυκλοοκτένιο, το νορβορνένιο και το κυκλοπεντένιο. Τα μονομερή αυτά χαρακτηρίζονται από μία αξιόλογη τάση δακτυλίου, η απελευθέρωση της οποίας ευνοείται, σταθεροποιώντας το σύστημα και μεταφέροντας την ισορροπία της αντίδρασης πολυμερισμού μέσω ROMP προς τα δεξιά. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού η ενέργεια που ελευθερώνεται στο σύστημα υπερνικά την ανεπιθύμητη μείωση της εντροπίας<sup>[65]</sup>. Εξαιρεση αποτελεί το κυκλοεξένιο, που λόγω της μικρής τάσης δακτυλίου (2,61 kcal/mol), έχει πολύ μικρή κινητήρια δύναμη (εκφράζεται μέσω της ενθαλπίας) για να πολυμεριστεί μέσω ROMP<sup>[66]</sup>. Παρόλο που ο ROMP είναι μια αντιστρεπτή αντίδραση η ισορροπία της αντίδρασης μπορεί να προβλεφθεί μέσω θεωρητικών υπολογισμών από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας<sup>[67]</sup>.

Μονομερές	Δομή	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
Κυκλοβουτένιο		-105 <sup>13</sup>
Νορβορνένιο		-47 <sup>13</sup>
Κυκλοοκτένιο ( <i>trans</i> )		-20 <sup>14</sup>
Κυκλοοκτένιο ( <i>cis</i> )		-19 <sup>14</sup>
1,5-Κυκλοοκταδιένιο ( <i>trans</i> )		-24 <sup>14</sup>
1,5-Κυκλοοκταδιένιο ( <i>cis</i> )		-19 <sup>14</sup>
Κυκλοπεντένιο		-63 <sup>15</sup>

Πίνακας 1 Ενέργειες απελευθέρωσης χαρακτηριστικών κυκλολεφών

Ο ROMP όντας μια αντίδραση ισορροπίας<sup>[68]</sup>, μπορεί να υποστεί, στους διπλούς δεσμούς του κορμού, δευτερογενείς αντιδράσεις ολεφινικής μετάθεσης (σχ. 1.8). Οι δευτερογενείς αυτές αντιδράσεις μπορεί να είναι ενδομοριακές αντιδράσεις μετάθεσης (“backbiting”) ή διαμοριακές (γνωστές και ως μεταφοράς αλυσίδας, chain-transfer reaction). Στις ενδομοριακές δευτερογενείς αντιδράσεις το δραστικό μεταλλοκαρβένιο μεταφέρεται από το άκρο της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας σε διπλό δεσμό κατά μήκος της αλυσίδας, σχηματίζοντας μακροκυκλικά oligομερή και γραμμικά πολυμερή ελαττωμένου μοριακού βάρους<sup>[69]</sup>. Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων μεταβάλλεται. Στις διαμοριακές δευτερογενείς

αντιδράσεις μετάθεσης το δραστικό μεταλλοκαρβένιο μεταφέρεται σε αλκένιο πλησίον πολυμερικής αλυσίδας. Στην περίπτωση αυτή ο συνολικός αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων δε μεταβάλλεται, ωστόσο το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνεται ή μειώνεται αναλόγως<sup>[70]</sup>. Η ελαχιστοποίηση των δευτερογενών αυτών αντιδράσεων είναι επιτακτική για τη σύνθεση καλώς καθορισμένων πολυμερικών δομών<sup>[71]</sup>.



Σχήμα 1.8 Δευτερογενείς αντιδράσεις απο τον πολυμερισμό ROMP

Ο πρώτος που παρουσίασε καλώς καθορισμένο καταλύτη για ROMP ήταν ο Katz<sup>[72,73]</sup>, το 1976, ο οποίος χρησιμοποίησε καταλύτες βολφραμίου στον ROMP των μονομερών κυκλοβουτανίου, κυκλοοκταδιενίου και νορβορνενίου. Με τους καταλύτες αυτούς προέκυψαν, για πρώτη φορά, πολυμερή με σχετικά ελεγχόμενο μοριακό βάρος, αλλά με ευρείες κατανομές (>1,85), λόγω ελλιπούς ενεργοποίησης των καταλυτικών κέντρων και λόγω της παρουσίας αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας.

Παράλληλα παρουσιάστηκαν και σύμπλοκα τιτανίου (Ti) ως καταλύτες. Ο Gilliom παρασκεύασε καλώς καθορισμένους καταλύτες βασισμένους στο Ti<sup>[74,75]</sup>. Οι καταλύτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν στον ROMP του νορβορνενίου (NBE) οδηγώντας σε πολυνορβορνένιο (PNBE) με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Οι Cannizzo και Grubbs, μάλιστα, παρουσίασαν τη σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών

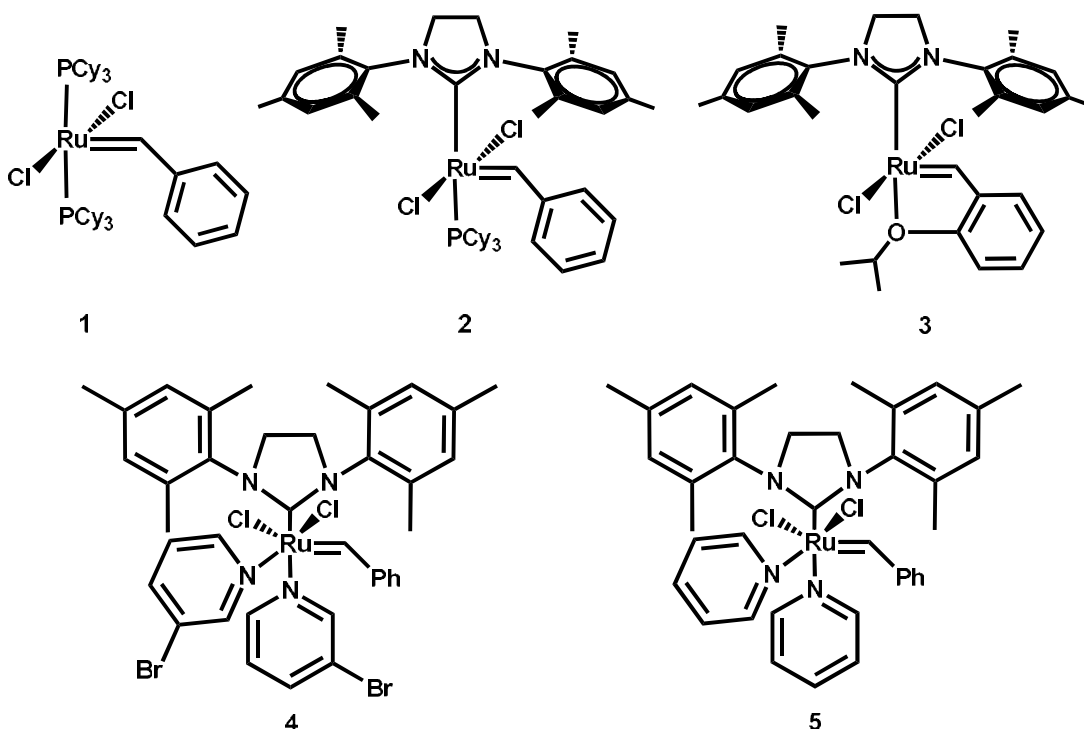
πολυ(νορβορνείου) (PNBE) – πολυ(δικυκλοπεντενίου) (PDCP), με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ωστόσο τα σύμπλοκα αυτά είναι ισχυρά οξέα κατά Lewis και τα μέταλλά τους βρίσκονται σε υψηλές οξειδωτικές καταστάσεις με αποτέλεσμα να αντιδρούν εύκολα με δραστικές ομάδες ετεροατόμων περιορίζοντας αρκετά τις εφαρμογές τους. Η ομάδα του Schrock εισήγαγε, επίσης, καλά καθορισμένους καταλύτες μολυβδενίου (Mo) για ROMP. Παρ' όλες τις δομικές τους ομοιότητες με τους καταλύτες βολφραμίου, οι καταλύτες αυτοί έφεραν το πλεονέκτημα της επιτυχούς εφαρμογής και ανοχής έναντι δραστικών ομάδων, όπως εστέρες, αμίδια, αιθέρες, αλογόνα και κυανοομάδες. Έτσι, καταλύτες Schrock έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολυμερισμούς μονομερών, όπως NBE, κυκλοβουτάνιο, κυκλοπεντένιο και οξο-νορβορνείο, τα οποία περιέχουν δραστικές ομάδες. Οι καταλύτες Mo παρουσίαζαν μεγαλύτερη αντοχή απέναντι στο οξυγόνο, την υγρασία, και λοιπές προσμείξεις συγκριτικά με τους προαναφερθέντες καταλύτες και παρουσίαζαν επίσης μεγαλύτερη αντοχή έναντι αντιδράσεων αποικοδόμησης και μεταφοράς αλυσίδας<sup>[76-80]</sup>.

Πρώτες αναφορές για χρήση συμπλόκων του ρουθηνίου έγιναν ήδη από το 1960, χρησιμοποιώντας τότε καταλύτες  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ <sup>[81]</sup>. Οι καταλύτες αυτοί χρησιμοποιήθηκαν σε πολυμερισμούς διαφόρων παραγώγων νορβορνείου σε πρωτικούς διαλύτες. Οι καταλύτες ρουθηνίου παρουσιάζουν υψηλή ανοχή στο οξυγόνο, νερό και πλήθος δραστικών ομάδων. Ο καταλύτης Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς (1, σχ.1.9), έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος αντιδράσεων<sup>[82-84]</sup>. Συντίθεται σχετικά εύκολα, με προσθήκη της ομάδας βενζυλιδενίου ακολουθούμενη από ανταλλαγή φωσφίνης από  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$ <sup>[85]</sup>.

Υποκατάσταση του υποκαταστάτη της τρικυκλοεξυλοφωσφίνης με το ογκώδες *N*-ετερεκυκλικό καρβένιο (NHC, 1,3-διμεσίτυλ-4,5-διυδροιμιδαζόλο-2-υλιδένιο- $\text{H}_2\text{IMes}$ ) παράγει τον καταλύτη Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς (2, σχ.1.9) με ενισχυμένη καταλυτική δραστηριότητα, διατηρώντας υψηλή ανοχή σε δραστικές ομάδες και θερμική σταθερότητα. Παρόλα ταύτα οι καταλύτες Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς και Hoveyda-Grubbs 2<sup>ης</sup> (3, σχ.1.9), εξαιτίας των μικρών ταχυτήτων έναρξης που παρουσιάζουν ευνοούν την εκδήλωση δευτερογενών μεταθετικών αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας, με

αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυμερών με μικρό έλεγχο στο μοριακό βάρος και με μεγάλη πολυδιασπορά στην πλειονότητα των περιπτώσεων.

Αντιθέτως, οι καταλύτες Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς (4,5 σχ.1.9) με τους συμπλεκτικά ασθενέστερους πυριδινικούς υποκαταστάτες, συγκριτικά με τους υποκαταστάτες φωσφίνης των Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς, οδήγησαν σε ταχύτερες αντιδράσεις ROMP με υψηλές ταχύτητες έναρξης (10<sup>6</sup> φορές ταχύτερες από τον Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς) και διατηρώντας παράλληλα υψηλή δραστικότητα<sup>[85]</sup>.



Σχήμα 1.9 Χημική δομή των καταλυτών Grubbs

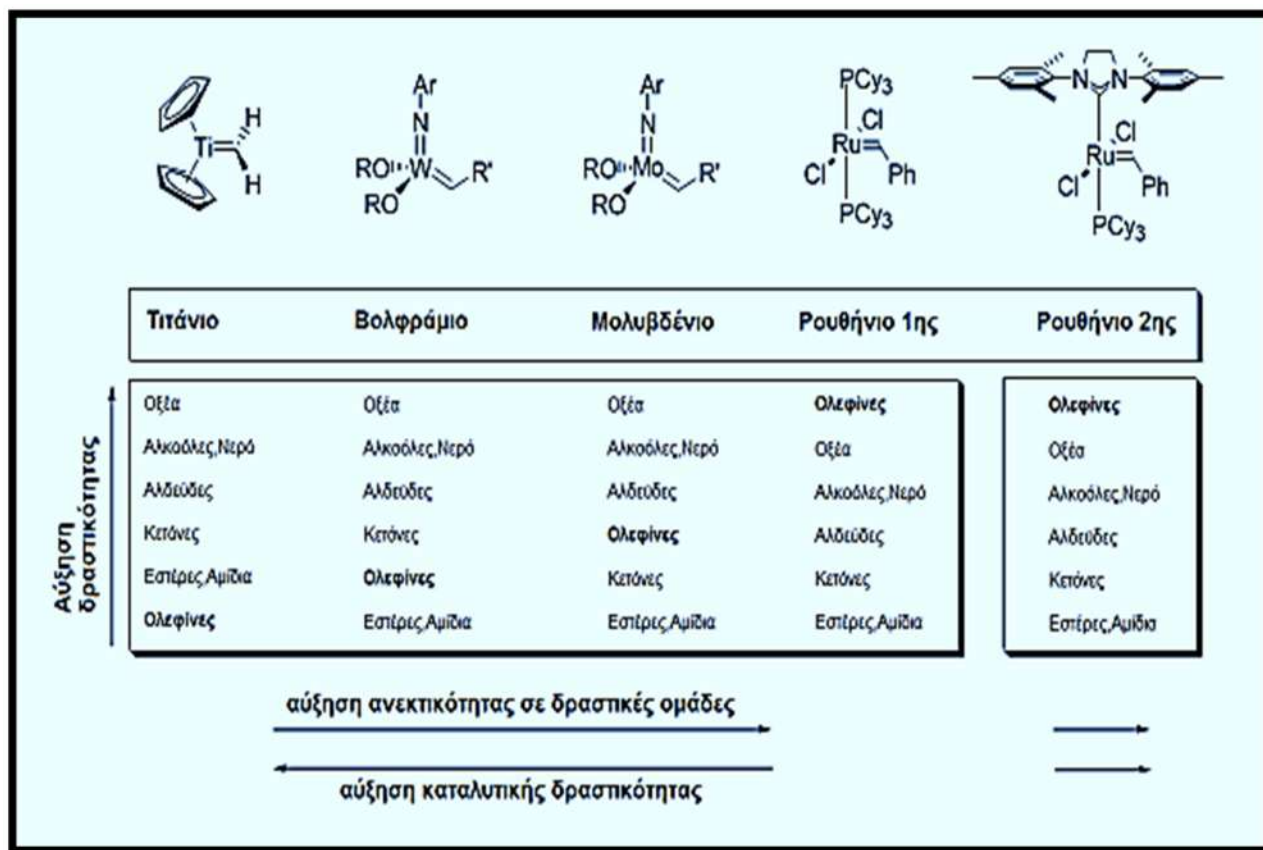
1: Grubbs 1<sup>ης</sup> γενιάς, 2: Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς, 3: Hoveyda Grubbs 2<sup>ης</sup> γενιάς, 4: Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς τύπου 1 και 5: Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς τύπου 2

Τα N-ετεροκυκλικά καρβένια (NHC) είναι ισχυροί σ-δότες παρέχοντας αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα και στερεοχημική προστασία για τη σταθεροποίηση των ενδιαμέσων των συμπλόκων του ρουθηνίου. Συνεπώς τα σύμπλοκα ρουθηνίου με NHC είναι πιο σταθερά από τα αντίστοιχα σύμπλοκα με υποκαταστάτες PPh<sub>3</sub> ή PCy<sub>3</sub>. Όταν στο σύμπλοκο, υπάρχουν ως υποκαταστάτες, ομάδες βρωμοπυριδίνης, τότε βοηθούν



την έναρξη του πολυμερισμού και καταλύουν τον καλά ελεγχόμενο ROMP του νορβορνενίου και των παραγώγων του, δίνοντας πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών ( $I < 1.1$ ).

Παρακάτω, απεικονίζεται το σχ.1.10 με τις δραστηριότητες των συγκεκριμένων συμπλόκων και την ανεκτικότητα τους σε δραστικές ομάδες.



Σχήμα 1.10 Δραστηριότητες συμπλόκων και ανοχή σε χαρακτηριστικές ομάδες

## 1.5 ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΒΟΥΡΤΣΕΣ)

Οι πολυμερικές βούρτσες υψηλής πυκνότητας ή αλλιώς πολυμακρομονομερή είναι διακλαδισμένα μακρομόρια σε μορφή βούρτσας, όπου από κάθε μονομερική μονάδα του κορμού εκτείνεται μια πολυμερική αλυσίδα (“κλάδος”). Τέτοιου είδους πολυμερικές βούρτσες, λόγω του πολύ πυκνού εμβολιασμού παρουσιάζουν εκτεταμένο μήκος κορμού και κλάδων<sup>[86,87]</sup>. Ο εγκλωβισμός του άκρου του κλάδου στην κύρια αλυσίδα της δομής και οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των

γειτονικών αλυσίδων, οδηγούν το μακρομόριο στο να λάβει μία ραβδοειδή διαμόρφωση με αποτέλεσμα η πολυμερική βούρτσα να αποκτά κυλινδρική γεωμετρία<sup>[88]</sup>. Λόγω του περιορισμένου όγκου έκτασης των πλευρικών αλυσίδων και των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται, οδηγείται σε πλήρη επιμήκυνση και λόγω της διάταξης γίνεται σχεδόν ευθύγραμμος με τα πολυμακρομονομερή να αποκτούν διαστάσεις κορμού μεγαλύτερο και από 100 nm<sup>[88]</sup>. Οι πλευρικές αλυσίδες, λόγω του περιορισμένου όγκου, αποκτούν ανεπιθύμητες εντροπικά διαμορφώσεις αλυσίδας ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού, με υδροδυναμικούς όγκους πολύ μικρότερους συγκριτικά με τους υδροδυναμικούς όγκους των τυχαίων σπειρωμάτων των γραμμικών τους αναλόγων<sup>[89,90]</sup>.

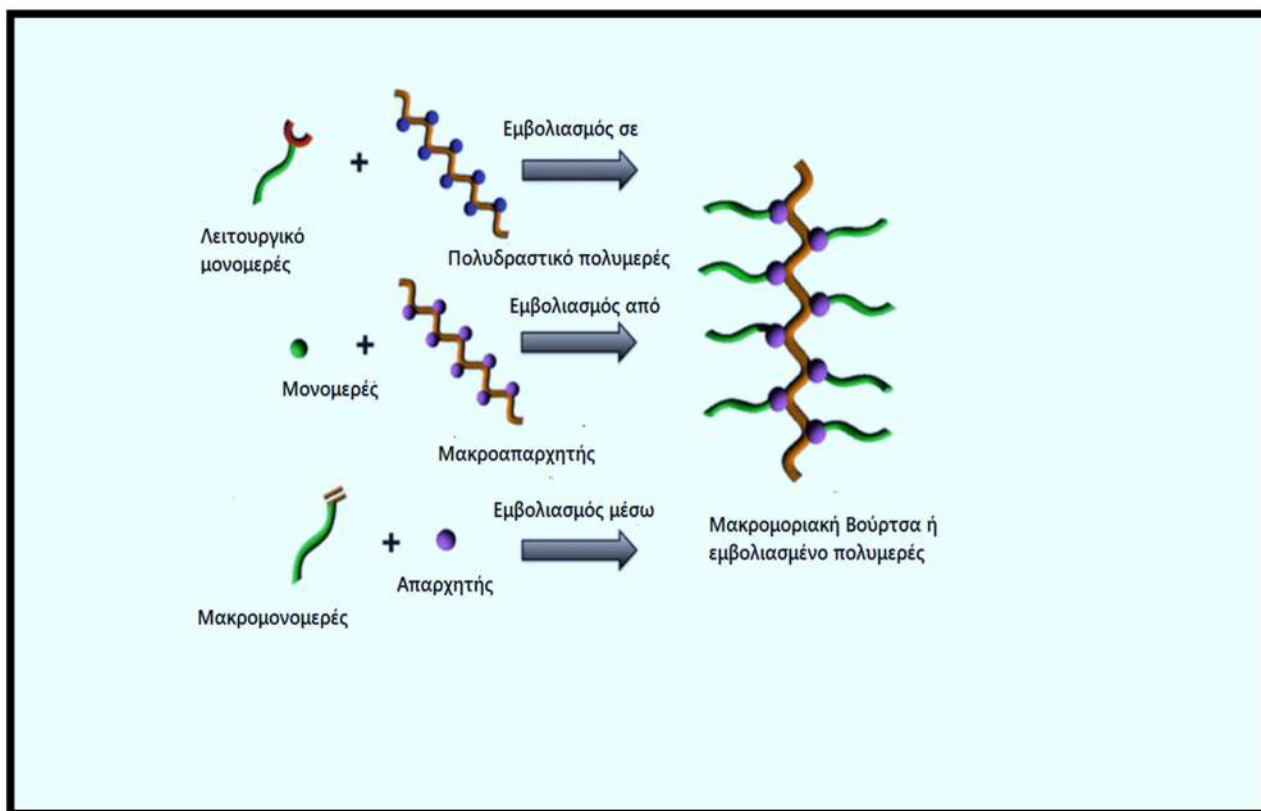
Για την σύνθεση των πολυμερών τύπου βούρτσας χρησιμοποιούνται 3 τρόποι<sup>[91]</sup> (εικ.1.7):

α) **Εμβολιασμός ‘πάνω σε’ (grafting onto)**: Στη μέθοδο αυτή, ενεργές προσχηματισμένες πολυμερικές αλυσίδες αντιδρούν με δραστικές ομάδες που έχουν εισαχθεί στην κύρια αλυσίδα. Επειδή το κυρίως μέρος του κορμού και οι πλευρικές πολυμερικές αλυσίδες συντίθενται ξεχωριστά, μπορεί να υπάρξει έλεγχος στην σύνθεση και το μήκος τους. Όμως ο περιορισμός που υπάρχει στην τεχνική αυτή, έγκειται στο ότι κατά την αντίδραση των δυο παραπάνω και κυρίως όταν οι δραστικές ομάδες είναι σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους στον κυρίως κορμό, δεν ευνοείται θερμοδυναμικά, η αντίδραση λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο συγκριτικά με την τεχνική “grafting from” με αποτέλεσμα η πυκνότητα των κλάδων να είναι μικρή.

β) **Εμβολιασμός ‘από’ (grafting from)**: Στη μέθοδο αυτή, με κατάλληλη διαδικασία δημιουργούνται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας ενεργές θέσεις, που μπορούν να δράσουν ως απαρχητές για τον πολυμερισμό ενός δεύτερου μονομερούς. Καθώς ο κύριος κορμός χτίζεται πρώτα και μετά ξεκινά πολυμερισμός από τις ενεργές θέσεις που υπάρχουν πάνω του, μπορεί να γίνει έλεγχος του μήκους του. Παρά όλα αυτά, λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων που προκαλούνται από τα μόρια εκείνα που περιέχουν τις ενεργές θέσεις και βρίσκονται κατά μήκος στον κυρίως κορμό, οδηγούν σε ατελή

έναρξη του πολυμερισμού. Συνεπώς, απώλεια στον έλεγχο της έναρξης, οδηγεί σε απώλεια ελέγχου και του μήκους των πλευρικών αλυσίδων που συντίθενται.

γ) **Εμβολιασμός μέσω μακρομονομερών (grafting through)**: Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει αρχικά τη σύνθεση μακρομονομερών και στη συνέχεια τον ομο συμπολυμερισμό τους είτε με μικρού μοριακού βάρους μονομερή είτε με άλλα μακρομονομερή. Είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη σύνθεση καλά καθορισμένων διακλαδισμένων πολυμερών, γιατί επιτρέπει την ύπαρξη ελέγχου στους κλάδους, στο μήκος του κορμού και στην πυκνότητα των κλάδων εξασφαλίζει απόλυτα την ύπαρξη μιας πλευρικής αλυσίδας ανά μονομερική μονάδα κύριας αλυσίδας.



Εικόνα 1.7 Τρόποι σύνθεσης εμβολιασμένων πολυμερών

Χρησιμοποιήθηκε ο ROMP για τον πολυμερισμό των μακρομονομερών μέσω της τεχνικής “grafting through”. Πρώτον, η πυκνότητα εμβολιασμού των πλευρικών αλυσίδων στις μοριακές βούρτσες είναι ελεγχόμενη, παρέχοντας ένα κινητικά ευνοϊκό

περιβάλλον για την διάδοση του πολυμερισμού. Δεύτερον, η τάση του δακτυλίου που απελευθερώνεται κατά τον πολυμερισμό ευνοείται θερμοδυναμικά και οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά και σε υψηλή απόδοση, η οποία απαιτείται για τον πολυμερισμό των ακραίων ομάδων του μακρομονομερούς, των οποίων η συγκέντρωση είναι χαμηλή. Τρίτον, ο βαθμός πολυμερισμού στον ROMP ελέγχεται από την αναλογία τροφοδοσίας του μακρομονομερούς προς τον καταλύτη. Τέλος, ο ROMP είναι ανεκτικός σε πολλές λειτουργικές ομάδες, εάν επιλεγούν κατάλληλοι καταλύτες ως εκκινήτες, όπως είδαμε και παραπάνω.

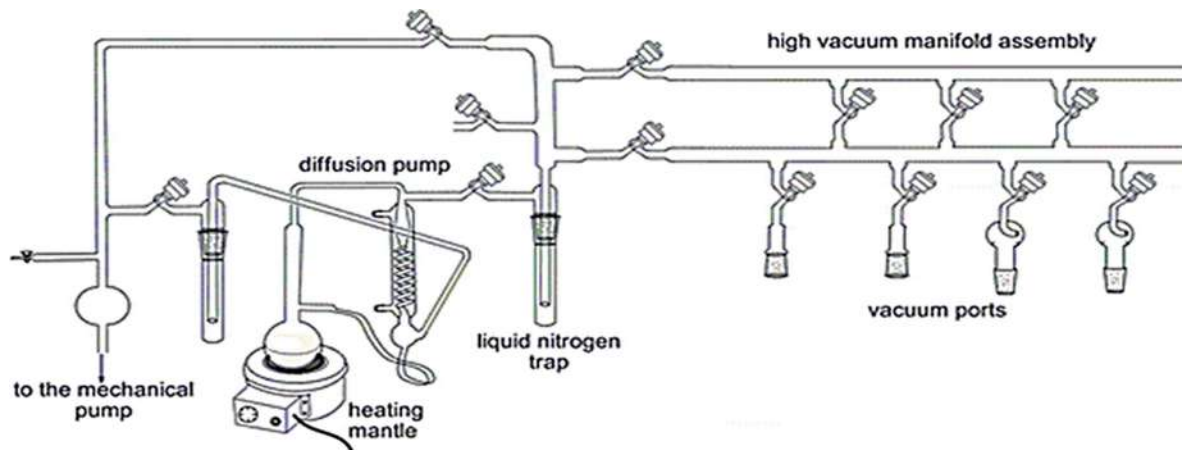
Στο εργαστήριο, συντέθηκαν πολυμακρομονομερή πολυ(δ-βαλερολακτόνης), διπλά πολυμακρομονομερή πολυ(δ-βαλερολακτόνης), καθώς και κατά συστάδες πολυμακρομονομερή πολυ(δ-βαλερολακτόνης) με πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη), όπως θα δούμε και αργότερα.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ/ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ/ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ**

#### **2.1.1 ΓΡΑΜΜΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ/ΓΡΑΜΜΗ ΑΡΓΟΥ (Ar)**

Για τη σύνθεση των πολυμερών, χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές υψηλού κενού όσο και τεχνικές αδρανούς ατμόσφαιρας (γραμμή αργού)<sup>[92]</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 και  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mmHg για την γραμμή αργού. Το κενό αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της γραμμής υψηλού κενού που αποτελείται, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.9<sup>[93]</sup>, από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες υψηλού κενού (RotafloHP10mm,  $10^{-8}$  mmHg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου.



Εικόνα 1. 8 Σχηματική αναπαράσταση μιας γραμμής υψηλού κενού

Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης του  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο για να αποσταξει, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ο υδράργυρος που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως. Μετά την απόστασή 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>[94]</sup>. Κατόπιν, ο υγροποιημένος πλέον υδράργυρος, επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας απ' όπου και επαναποσταξει. 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>[95]</sup>.

Η δραστηριότητα, σε άλλες περιπτώσεις η ευαισθησία των καταλυτών απέναντι σε πρωτικές ενώσεις, το οξυγόνο ή την υγρασία, απαιτούν ένα περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας και μια διάταξη δυνατή να απομακρύνει την υγρασία και το οξυγόνο από τις συσκευές πολυμερισμού. Το κατάλληλο περιβάλλον μπορεί να εξασφαλιστεί με τη χρήση γραμμής αργού-κενού ή με τη χρήση του θαλάμου αδρανούς αερίου “glove-box”.

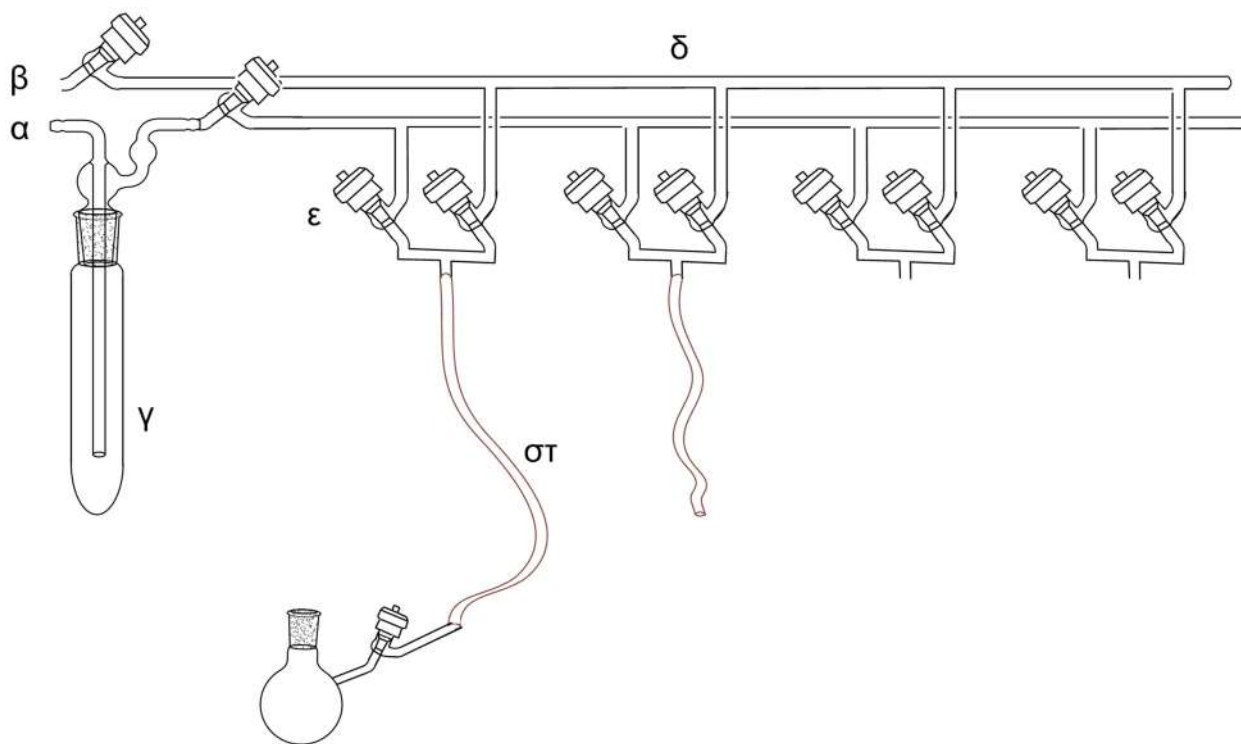
### **Γραμμή Κενού – Αργού**

Σε αυτήν οι χειρισμοί γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, χρησιμοποιώντας τεχνικές θαλάμου ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (glove box) σε συνδυασμό με τεχνικές Schlenk και τεχνικές υψηλού κενού. Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk ή κατάλληλα σκεύη για την προσαρμογή τους στο υψηλό κενό από τα οποία έχει προηγηθεί αποκλεισμός της υγρασίας, μέσω ειδικής κατεργασίας με τη φλόγα (flame dry). Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (εφαρμογή τεχνικών Schlenk) επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη, η οποία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα :

1. **Αντλία Κενού:** Πρόκειται για αντλία λαδιού, με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή αφενός η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες (απαέρωση), που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες

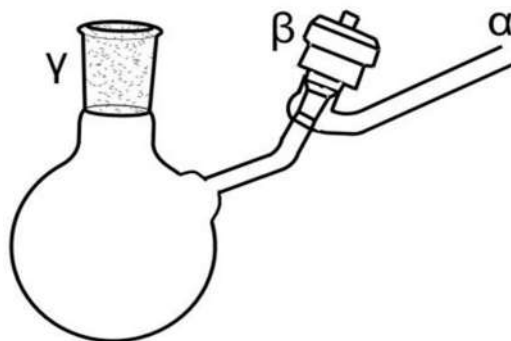
πορείες και αφετέρου η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2. **Αδρανές Αέριο:** Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε αργό (Ar) καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% (*Argon 5*), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από τις στήλες περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα με κατάλληλο δείκτη. Η στήλη αυτή αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αερίου. Η δεύτερη στήλη είναι γεμάτη με κατάλληλο υλικό βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου. Το υλικό αυτό απομακρύνει σχεδόν ποσοτικά το οξυγόνο, την υγρασία καθώς και το CO και CO<sub>2</sub>, τα οποία βρίσκονται σε ίχνη στο αδρανές αέριο (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα <100 ppb). Το καθαρισμένο πια αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες, όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων, κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος.
3. **Γραμμή Εργασίας:** Αποτελεί τον σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις, οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (στρόφιγγες υψηλού κενού από Teflon), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς επίσης και ειδικές φιάλες στις οποίες εκτελούνται οι εργασίες.
4. **Φιάλες Αντίδρασης (φιάλες τύπου Schlenk):** Πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτική ύαλο (pyrex), η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας, με εσμυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon), μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στην γραμμή εργασίας (εικόνα 1.10).
5. **Παγίδα Υγρού Αζώτου:** Στην τελευταία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες, που τυχόν βρίσκονται στη γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού (εικόνα 1.9).



Εικόνα 1.9 Αναπαράσταση γραμμής αργού-κενού

(α: προσαρμόζεται αντλία κενού, β: παρέχεται αδρανές αέριο, γ: παγίδα υγρού αζώτου, δ: γραμμή εργασίας, ε: ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ: ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά)



Εικόνα 1.10 Φιάλη τύπου Schlenk.

Από το σημείο α η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή αργού κενού. Στο σημείο β υπάρχει στρόφιγγα Teflon, ενώ στο σημείο γ η φιάλη φέρει εσφυρισμένο στόμιο.



### 2.1.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΤΩΝ/MONOMΕΡΩΝ

**ΔΙΧΛΩΡΟΜΕΘΑΝΙΟ(DCM):** Ως διαλύτης για πολυμερισμό με ROMP, ειδικά με καταλύτες ρουθηνίου, θεωρείται ιδανικός καθώς έχει πολύ μικρή έως και μηδαμινή συμπλεκτική τάση με τον καταλύτη.

Ο καθαρισμός του διαλύτη επιτυγχάνεται μέσω ανάδευσης αυτού με υδρίδιο του ασβεστίου για 12h και έπειτα απαερώνεται στη γραμμή κενού και συλλέγεται σε καθαρή, ξηρή και αποξυγονωμένη φιάλη που περιέχει μοριακά κόσκινα. Τα μοριακά κόσκινα, πριν την απόσταξη ενεργοποιούνται μέσω θέρμανσης στους 300°C και γίνεται γρήγορη απαέρωση αυτών. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει είτε απευθείας στην αποστακτική φιάλη με προσεκτική θέρμανση (με φλόγα) υπό κενό, είτε στο φούρνο για 3 ώρες (δε γίνεται παρουσία κενού που επισπεύδει την διαδικασία) ακολουθούμενη από ταχεία προσθήκη σε φιάλη με στρόφιγγα. Με παρόμοιο τρόπο πραγματοποιείται ο καθαρισμός του χλωροφορμίου. Τα μοριακά κόσκινα βοηθάνε στην περαιτέρω αποδέσμευση της υγρασίας που θα προκαλούσε τερματισμό (σύμπλεξη με καταλυτικό κέντρο) κατά τις αντιδράσεις μέσω ROMP.

**ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ:** (σ.ζ. 111°C) Αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ σε σφαιρική φιάλη παρουσία ποσότητας λεπτά διαμερισμένου  $\text{CaH}_2$ . Την επόμενη ημέρα, απαερώνεται στη γραμμή υψηλού κενού και αποστάζεται σε φιάλη τύπου shlenk απαερωμένη και στεγνή (απομάκρυνση των ιχνών υγρασίας μέσω φλόγας). Χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης κυρίως κατά τον πολυμερισμό μέσω ROP της δ-βαλερολακτόνης.

**BENZOLIO:** Όμοια με το παραπάνω. Χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό της N-βινυλοπυρρολιδόνης μέσω RAFT.

**N-BINΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗ:** Για τον καθαρισμό της ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Το μονομερές αφέθηκε υπό ανάδευση σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου,  $\text{CaH}_2$  για ένα βράδυ 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 το οποίο εξαρτάται από την πίεση που έχει αναπτυχθεί. Διατηρείται στην κατάψυξη για αρκετό καιρό.

**δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗ:** Ίδια διαδικασία με την παραπάνω, με τη διαφορά ότι την αποστάζουμε στο τέλος σε φιάλη τύπου shlenk και χρησιμοποιούμε γραμμή αργού για την τοποθέτηση της στην κυρίως φιάλη πολυμερισμού. Μπορεί να διατηρηθεί και στο glove-box μέχρι να χρησιμοποιηθεί.

**5-NORBORNENO-2-ΜΕΘΑΝΟΛΗ:** Η νορβορνεόλη που χρησιμοποιήσαμε είναι υγρή, άχρωμη, με υψηλό ιξώδες και έντονη οσμή. Έχει σημείο ζέσης τους 97 °C. Για τον καθαρισμό της, αφέθηκε να αντιδράσει με κονιορτοποιημένο CaH<sub>2</sub> για 12 ώρες και στη συνέχεια αποστάχθηκε σε ξηρή φιάλη τύπου Schlenk. Φυλάσσεται σε κλειστό φιαλίδιο υπό αδρανείς συνθήκες, στο glove-box.

## 2.2 ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

### 2.2.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC Size Exclusion Chromatography)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) αποτελεί μία τεχνική υγρής χρωματογραφίας προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγάλων μορίων, όπως τα πολυμερή και είναι ικανή να προσδιορίσει το μοριακό βάρος των πολυμερών<sup>[92-94]</sup>. Είναι μία πολύ γρήγορη και απλή τεχνική που απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα δείγματος διαλυμένο σε κατάλληλο διαλύτη<sup>[95]</sup>. Το δείγμα μεταφέρεται σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με πόρους παρόμοιου μεγέθους με την περιοχή μεγεθών των μακρομορίων που μελετώνται. Κατά τη μεταφορά των δειγμάτων στις στήλες, τα μακρομόρια με μικρό υδροδυναμικό όγκο εισέρχονται σε περισσότερους πόρους από ότι τα μακρομόρια με μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα μεγάλα μακρομόρια, να μην περνούν από κάθε μικροπόρο και να εκλούνται γρηγορότερα από τα μικρά και έτσι να επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός τους<sup>[96,97]</sup>. Οι βασικές προϋποθέσεις για τον επιτυχή υπολογισμό του μοριακού βάρους ενός δείγματος είναι:

1. Να είναι καλά διαλυτή στον φέροντα διαλύτη της διάταξης,
2. Να μην αντιδρά με το διαλύτη,
3. Να μην αντιδρά με το μέσο διαχωρισμού (το πορώδες υλικό).

Ο χρόνος έκλουσης του πολυμερούς καθορίζεται από τον υδροδυναμικό του όγκο, έτσι αν ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι καλός για το πολυμερές αυτό διογκώνεται και αποκτά μεγαλύτερο όγκο (υδροδυναμικό όγκο)<sup>[98]</sup>. Η χρωματογραφία SEC αποτελεί μία έμμεση μέθοδο για αυτό χρειάζεται βαθμονόμηση των στηλών. Η βαθμονόμηση συνήθως γίνεται με πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου με μικρή κατανομή μοριακών βαρών ( $\bar{M}$ ) και γνωστό μοριακό βάρος. Έτσι, δημιουργείται μία καμπύλη αναφοράς  $\ln M_w$  vs  $u$ , όπου  $M_w$  το μοριακό βάρος και  $u$  ο όγκος έκλουσης. Αν το άγνωστο δείγμα και τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση είναι παρόμοια, τότε μπορεί να γίνει απευθείας αντιστοίχιση του μοριακού βάρους. Σε κάθε όμως περίπτωση, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν ο υδροδυναμικός όγκος. Έτσι, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε μείγματα ομοπολυμερών, συμπολυμερών ή διακλαδισμένων πολυμερών καθώς για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος ενός διακλαδισμένου ομοπολυμερούς είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού και σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος  $M_i/V_h$  για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι διαφορετικός.

### 2.2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας<sup>[99]</sup>. Ένα φάσμα  $^1H$  NMR αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του μορίου. Ο κάθε πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα, διότι τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία που τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να “αισθάνεται” διαφορετικό πεδίο από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα<sup>[100]</sup>. Η πρώτη σημαντική πληροφορία που

παίρνουμε από ένα φάσμα είναι η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους. Η επόμενη σημαντική πληροφορία είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο μόριο. Στα φάσματα των πολυμερών εμφανίζονται πιο ευρείες κορυφές απ' ότι αυτές των μικρών μορίων και αυτό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό των ομοειδών γειτονικών πυρήνων. Στο χώρο των πολυμερών, το NMR αποτελεί επίσης ένα πολύτιμο εργαλείο<sup>[101]</sup>. Χρησιμοποιείται, κατ'αρχάς, στη διευκρίνιση της στερεοχημείας ενός πολυμερούς<sup>[102]</sup>, όπως για παράδειγμα, στην εκτίμηση των διαφόρων μικροδομών (τακτικότητα, τριάδες ακολουθιών) και της γεωμετρικής ισομέρειας. Κατόπιν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μέτρηση του βαθμού πολυμερισμού<sup>[103]</sup>. Συγκρίνοντας τα εμβαδά των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς και του μονομερούς, μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό μετατροπής ενός πολυμερισμού. Για τα συμπολυμερή, από το λόγο των εμβαδών των κατάλληλων κορυφών, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύστασή τους<sup>[104]</sup>. Πολύ σημαντική είναι επίσης η συμβολή του NMR στην ανάλυση των ακραίων ομάδων<sup>[105]</sup>. Αποτελεί ίσως, τον ευκολότερο τρόπο υπολογισμού του μοριακού βάρους  $M_n$  ενός πολυμερούς, όταν δεν υπάρχει αλληλεπικάλυψη των κορυφών των ακραίων ομάδων και των μονομερικών μονάδων. Συγκρίνοντας το εμβαδό αυτών των δύο κορυφών, υπολογίζουμε το βαθμό πολυμερισμού  $\bar{X}$  και κατόπιν υπολογίζουμε το μοριακό βάρος. Βέβαια, οι κορυφές των ακραίων ομάδων δεν είναι συχνά εμφανείς στα φάσματα NMR, κυρίως όταν το πολυμερές έχει μεγάλο μοριακό βάρος.

Για τη φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιήθηκε όργανο Bruker Avance Neo 400 MHz. Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση έγινε σε υγρά διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο,  $\text{CDCl}_3$ .

### 2.2.3 Θερμική Ανάλυση

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι ένα σύνολο τεχνικών με τις οποίες μετράται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο. Ουσιαστικά, οι τεχνικές αυτές

δείχνουν πως συμπεριφέρεται ένα πολυμερές όταν θερμαίνεται. Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να εκκινήσουν μια ποικιλία χημικών και φυσικών διεργασιών σε πολυμερικά συστήματα, όπως η θερμική αποικοδόμηση, η κρυστάλλωση, η τήξη και η υαλώδης μετάπτωση. Από τη φύση τους οι διεργασίες αυτές χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες κινητικές. Η συνολική ή μακροσκοπική κινητική αυτών των διεργασιών διερευνάται εύκολα με τη χρήση των τεχνικών αυτών. Οι θερμικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό έλεγχο ενός προϊόντος ή για τον προσδιορισμό κάποιων ιδιοτήτων, όπως η θερμική αντοχή, σε ένα νέο υλικό. Οι μέθοδοι αυτοί είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς, διότι είναι απλές, σχετικά γρήγορες και αξιόπιστες. Απαιτείται ελάχιστη ποσότητα δείγματος, το οποίο αναλύεται όπως είναι, χωρίς καμία θερμική διεργασία πριν τη μέτρηση. Η οργανολογία των μεθόδων αυτών έχει αναπτυχθεί ικανοποιητικά, ώστε να υπάρχει και δυνατότητα αυτοματισμού. Οι θερμικές μέθοδοι που έχουν βρει εφαρμογή στο χώρο των πολυμερών είναι κυρίως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

### **2.2.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC**

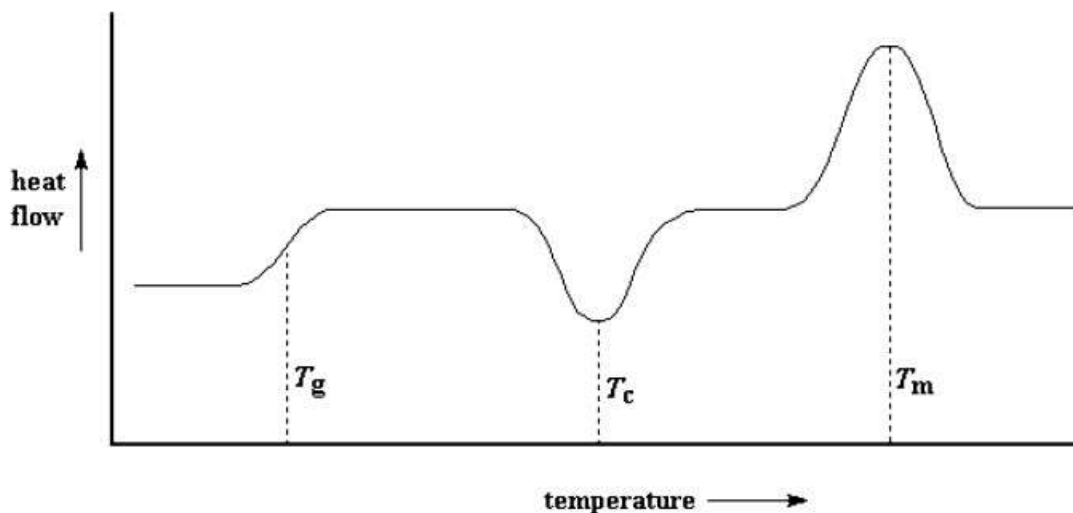
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ίσως πιο συχνά<sup>[106]</sup>. Πρόκειται για μια ποσοτική μέθοδο και χρησιμοποιείται στο χώρο των πολυμερών κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , των σημείων τήξεως, της θερμικής αντοχής και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Στη μέθοδο αυτή μετράται η διαφορά της ροής της θερμότητας ενός δείγματος, που τοποθετείται σε μια ειδική κάψα, προς μία άδεια κάψα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς αυτές οι δύο αυτές κάψες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης. Η βασική αρχή διατυπώνει ότι καθώς ψύχεται ή θερμαίνεται το δείγμα, παρακολουθείται η θερμοκρασία σε σχέση με τη θερμοκρασία της ουσίας αναφοράς, η οποία μένει αμετάβλητη καθόλη την διάρκεια της θέρμανσης. Αν δεν υπάρχει καμία διεργασία στο δείγμα, τότε η θερμοκρασία του δείγματος θα είναι ίδια με θερμοκρασία της ουσίας αναφοράς. Αν όμως έχουμε κάποια διεργασία, όπως αλλαγή φάσης, τότε η θερμοκρασία θα αλλάξει με διαφορετικό ρυθμό.

Ειδικότερα, αν καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, συμβεί ενδόθερμη μεταβολή, τότε ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος θα μειωθεί, ενώ σε εξώθερμη, θα αυξηθεί.

Η ροή θερμότητας  $q/t$  μπορεί να μεταφραστεί σε θερμοχωρητικότητα  $C_p$  από τη σχέση:

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q/t}{\Delta T/t}$$

Η μαθηματική αυτή σχέση μας δείχνει ότι η θερμοχωρητικότητα είναι ίση με το πηλίκο της ροής θερμότητας προς το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Συνεπώς, το DSC μπορεί να υπολογίσει τη θερμοχωρητικότητα μιας ουσίας, η οποία θα είναι ανάλογη της ροής θερμότητας. Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός διαγράμματος (θερμογράφημα), όπως αυτό που δίνεται παρακάτω σχ. 2.1<sup>[107]</sup>.



Σχήμα 2.1 Τυπικό θερμογράφημα DSC

Καθώς το πολυμερές θερμαίνεται υφίσταται κάποιες μεταπτώσεις. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) παρατηρείται απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας που οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Όσο το πολυμερές θερμαίνεται, οι αλυσίδες του θα έχουν αποκτήσει αρκετή ενέργεια και κινητικότητα ώστε να ανασυνταχθούν και μέρος της άμορφης περιοχής να κρυσταλλωθεί. Η κρυστάλλωση όμως είναι μια εξώθερμη διεργασία. Εφόσον το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί

λιγότερη ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Σε αυτή τη φάση, στο διάγραμμα DSC εμφανίζεται μια ανεστραμμένη κορυφή και η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κορυφής θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) του πολυμερούς. Με τη συνέχεια της θέρμανσης, τα κρυσταλλικά μέρη του πολυμερούς θα αρχίσουν να τήκονται. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως μια κορυφή, όπου το ανώτερο σημείο της λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) του πολυμερούς.

Για την ανάλυση με DSC χρησιμοποιήθηκε όργανο 2910 modulated DSC model από TA instruments. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα περίπου 7 mg. Ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος ήταν  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις έγινε μια πρώτη θέρμανση για ανόπτηση του υλικού.

### **2.2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA**

Με τη Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis TGA) μετράται η μεταβολή του βάρους ενός δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο. Η μεταβολή αυτή της μάζας μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, σε αντιδράσεις διάσπασης ή οξειδωσης ή σε διάφορες φυσικές διεργασίες<sup>[109]</sup>. Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα και τους μηχανισμούς αποικοδόμησης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Το κάθε είδος πολυμερούς έχει χαρακτηριστικό διάγραμμα αποσύνθεσης. Επιπλέον, με τη μέθοδο TGA μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχομένου ενός πολυμερούς, από τη μάζα του στερεού υπολείμματος μετά τη θέρμανση του πολυμερούς. Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός θερμογραφήματος, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το θερμογράφημα αυτό μπορούμε άμεσα να δούμε

το βάρος του στερεού υπολείμματος και να προσδιορίσουμε άμεσα την περιεκτικότητα του πολυμερούς στο συγκεκριμένο υλικό. Ωστόσο, εκτός από τα απλά θερμογραφήματα, είναι αναγκαίο να γίνει μελέτη αυτών που απεικονίζουν την πρώτη παράγωγο ως προς τη θερμοκρασία. Οι καμπύλες που προκύπτουν με τη χρήση της πρώτης παραγώγου βοηθούν σημαντικά στην ερμηνεία των θερμογραφημάτων, αφού λύνουν προβλήματα που αφορούν αλληλεπικαλυπτόμενα θερμικά γεγονότα. Από τη μελέτη τους προκύπτουν πληροφορίες που αφορούν τη θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης και λήξης της αποικοδόμησης, αλλά και το σημείο στο οποίο παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής της μάζας. Οι μετρήσεις TGA επηρεάζονται από τη βαθμίδωση της θερμοκρασίας, από την άνωση του αέρα. Όλα αυτά συμβάλλουν στο φαινόμενο της άνωσης, οπότε είναι απαραίτητη μια διορθωτική καμπύλη (βαθμονόμηση του οργάνου). Το TGA δίνει απόλυτες μεταβολές του βάρους του δείγματος με την υπολογιζόμενη πρόοδο της αντίδρασης να επηρεάζεται από τους ρυθμούς θέρμανσης.

Οι μετρήσεις TGA έγιναν σε όργανο Q50 TGA model της εταιρίας TA Instruments. Χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg δείγματος και η θέρμανση έγινε από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους 600°C. Το κάθε δείγμα θερμαινόταν με έξι διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας: 3, 5, 7, 10, 15 και 20°C/min. Η θέρμανση έγινε σε ατμόσφαιρα αζώτου, ο ρυθμός διαβίβασης του οποίου ήταν 40ml/min.

Υπάρχουν μέθοδοι που υπολογίζουν την ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς να απαιτείται γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης αποικοδόμησης. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς θερμοδυναμική μελέτη της κινητικής της αντίδρασης. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι αυτή του Kissinger και αυτή των Ozawa-Flynn-Wall και Kissinger-Akahira-Sunose.

### **Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Kissinger**

Η μέθοδος Kissinger<sup>[110,111]</sup> στηρίζεται στη μαθηματική σχέση:

$$\ln \frac{\beta}{Tp^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln [n(1 - a_p)^{n-1}] - \frac{E}{RTp}$$

όπου β: είναι ο ρυθμός θέρμανσης, T<sub>p</sub>: η θερμοκρασία και a<sub>p</sub>: η μετατροπή στο μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης, E: η ενέργεια



ενεργοποίησης, A: ένας προεκθετικός παράγοντας με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ , R: η σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με  $8,314 \text{ J/K mol}$  και n: είναι ένας παράγοντας της αντίδρασης. Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\ln\beta/Tp^2$  vs  $1/Tp$  θα είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

### **Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Ozawa -Flynn-Wall**

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall<sup>[112,113]</sup> εφαρμόζεται θεωρώντας ότι για κάθε τιμή του βαθμού μετατροπής ( $\alpha$ ) η συνάρτηση μετατροπής  $F(\alpha)$  είναι σταθερή και δεν αλλάζει με την εναλλαγή του ρυθμού θέρμανσης  $\beta$ . Έτσι, για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης, λαμβάνονται οι τιμές της θερμοκρασίας που αντιστοιχούν σε διάφορες σταθερές τιμές του  $\alpha$  για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ( $\beta$ ), και στη συνέχεια, σύμφωνα με την παρακάτω μαθηματική σχέση κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\ln\beta$  vs  $1/T$ , τα οποία είναι ευθείες και η κλίση τους είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

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

Στην παραπάνω σχέση,  $\beta$ : είναι ο ρυθμός θέρμανσης, T: η θερμοκρασία,  $\alpha$ : ο ρυθμός μετατροπής, A: ένας προεκθετικός παράγοντας με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ , E: η ενέργεια ενεργοποίησης και R: η σταθερά των ιδανικών αερίων. Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall είναι ίσως η πιο χρήσιμη μέθοδος, διότι από αυτήν είναι δυνατόν να λάβουμε πληροφορίες και για την πολυπλοκότητα του μηχανισμού<sup>[114]</sup> με τον οποίο λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση. Αν η ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε παραμένει ίδια για όλες τις τιμές του βαθμού μετατροπής, τότε μπορεί να εξαχθεί το ασφαλές συμπέρασμα ότι ο εν λόγω μηχανισμός είναι απλός. Αντίθετα, αν η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταβάλλεται όταν μεταβάλλεται ο βαθμός θέρμανσης, είναι πιθανό ο μηχανισμός της αντίδρασης να είναι περίπλοκος.

### **Κινητική Θερμικής Αποικοδόμησης**

Ο ρυθμός θερμικής αποικοδόμησης του δείγματος εκφράζεται ως μία συνάρτηση της μετατροπής  $\alpha$  και της θερμοκρασίας T, όπως παρακάτω:

$$\frac{da}{dt} = f(a)k(T)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος,  $a$  είναι η μετατροπή της αντίδρασης αποικοδόμησης και  $f(a)$  η διαφορική συνάρτηση της μετατροπής. Μετά απο μαθηματικές πράξεις, μπορούμε να καταλήξουμε σε 2 εξισώσεις: εξισώσεις Ozawa-Flynn-Wall (OFW)<sup>[115-117]</sup> και Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)<sup>[117]</sup>.

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

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

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα του  $\ln\beta$  προς το  $1/T$  ή το  $\ln(\beta/T^2)$  προς το  $1/T$ , αντίστοιχα, λαμβάνονται ευθείες γραμμές με κλίσεις ανάλογες με τις ενέργειες ενεργοποίησης. Επιπλέον, αν οι προσδιορισμένες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης δε διαφέρουν αισθητά από τις διάφορες τιμές του  $a$ , τότε συμπεραίνεται πως η θερμική αποικοδόμηση ακολουθεί απλά βήματα αποικοδόμησης.

Οι OFW και KAS μέθοδοι συμπεριλαμβάνουν τη μέτρηση των θερμοκρασιών που αντιστοιχούν στις διορθωμένες τιμές του  $a$  από πειράματα σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης  $\beta$ . Και οι δύο προσεγγίσεις είναι πολύ χρήσιμες για την ερμηνεία των θερμοσταθμικών δεδομένων, τα οποία λαμβάνονται από πολύπλοκες διαδικασίες, όπως η θερμική αποικοδόμηση των πολυμερών και μπορούν να εφαρμοστούν, χωρίς να είναι γνωστός ο μηχανισμός αντίδρασης της διαδικασίας αποικοδόμησης τους. Η μέθοδος KAS θεωρείται ότι παρέχει υψηλότερη ακρίβεια στον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας θερμικής αποικοδόμησης.

Η συνάρτηση  $g(a)$  εξαρτάται από το μηχανισμό μετατροπής και είναι μαθηματικό μοντέλο. Το τελευταίο, συνήθως αντιπροσωπεύει το περιοριστικό στάδιο της αντίδρασης το οποίο αφορά: τις χημικές αντιδράσεις, τυχαία πυρήνωση και ανάπτυξη των πυρήνων, αντίδραση φάσης ή διάχυση. Οι αλγεβρικές εκφράσεις των πιο κοινών μηχανισμών αντίδρασης, παρουσιάζονται παρακάτω:

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
<i>1. Chemical process or mechanism non-involving equations</i>				
1	$F_{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}$	Chemical reaction
2	$F_{3/4}$	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$	Chemical reaction
3	$F_{3/2}$	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	$2(1-\alpha)^{3/2}$	Chemical reaction
4	$F_2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$	Chemical reaction
5	$F_3$	$(1-\alpha)^{-2}-1$	$(1/2)(1-\alpha)^3$	Chemical reaction
6	$F_4$	$(1-\alpha)^{-3}-1$	$(1/3)(1-\alpha)^4$	Chemical reaction
7	$G_1$	$1-(1-\alpha)^2$	$1/[2(1-\alpha)]$	Chemical reaction
8	$G_2$	$1-(1-\alpha)^3$	$1/[3(1-\alpha)^2]$	Chemical reaction
9	$G_3$	$1-(1-\alpha)^4$	$1/[4(1-\alpha)^3]$	Chemical reaction
<i>2. Acceleratory rate equations</i>				
10	$P_{3/2}$	$\alpha^{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	Nucleation (power law)
11	$P_{1/2}$	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Nucleation (power law)
12	$P_{1/3}$	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Nucleation (power law)
13	$P_{1/4}$	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Nucleation (power law)
14	$P_2$	$\alpha^2$	$(1/2)\alpha^{-1}$	Nucleation (parabolic law)
15	$E_1$	$\ln\alpha$	$\alpha$	Nucleation (exponential law)
16	$E_2$	$\ln\alpha^2$	$\alpha/2$	Nucleation (exponential law)
<i>3. Sigmoidal rate equations or random nucleation and subsequent growth</i>				
17	$A_1, F_1$	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$	Random nucleation/first order (Mampel)

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
18	$A_{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$	$(2/3)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
19	$A_{3/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
20	$A_{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{4/3}$	$(3/4)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
21	$A_{5/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/5}$	$(5/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/5}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
22	$A_2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
23	$A_3$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
24	$A_4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
25	$A_{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$1/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
26	$A_{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$1/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
27	$A_{1/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^4$	$1/4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	Random nucleation (Avrami-Erofeev)
28	$B_1$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha/(1-\alpha)$	Branching nuclei (Prout-Tompkins)
<i>4. Deceleratory rate equations (phase boundary reaction)</i>				
29	$R_1, F_0, P_1$	$\alpha$	1	Contracting disk
30	$R_2, F_{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	Contracting cylinder
31	$R_3, F_{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Contracting sphere
<i>5. Deceleratory rate equations (equations based on the diffusion mechanism)</i>				
32	$D_1$	$\alpha^2$	$1/(2\alpha)$	One-dimensional diffusion
33	$D_2$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
34	$D_3$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Jander)
35	$D_4$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein)

No.	Model	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Rate-determining mechanism
36	$D_5$	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion (Crank)
37	$D_6$	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
38	$D_7$	$1+(2/3)\alpha-(1+\alpha)^{2/3}$	$3/2[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
39	$D_8$	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$3/2(1+\alpha)^{4/3}[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Three-dimensional diffusion
<i>6. Other kinetic equations with unjustified mechanism</i>				
40	$G_7$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1-\alpha)[1-(1-\alpha)^{1/2}]\}^{1/2}$	
41	$G_8$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	

**Πίνακας 2 Θεωρητικά μοντέλα για τον προσδιορισμό της χημικής αντίδρασης**

Αλλάζοντας λίγο την εξίσωση KAS, καταλήγουμε στην εξίσωση:  $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{\beta Ea} \right] - \frac{Ea}{RT}$  όπου για μια συγκεκριμένη τιμή του  $\beta$  (για παράδειγμα  $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) και για τα διαφορετικά προτεινόμενα μοντέλα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  συναρτήσει του  $1000/T$ . Από αυτά τα διαγράμματα υπολογίζονται οι τιμές  $Ea$  από τις κλίσεις και οι προεκθετικοί παράγοντες από τις τομές των ευθειών στα διαγράμματα. Το διάγραμμα με την καλύτερη γραμμική προσέγγιση και την καλύτερη συμφωνία των τιμών  $Ea$  που υπολογίζονται από τις μεθόδους OFW και KAS υποδεικνύει το μαθηματικό μοντέλο ή μηχανισμό μέσω του οποίου πραγματοποιείται η θερμική αποσύνθεση<sup>[118]</sup>.

#### 2.2.4 ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (SLS)

Η στατική σκέδαση φωτός (SLS) είναι μια τεχνική στην οποία όταν το φως προσπίπτει σε ένα μόριο, τότε σκεδάζει και μετράται ως συνάρτηση της γωνίας σκέδασης. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός μπορεί να επηρεαστεί από μια σειρά από ιδιότητες του δείγματος, όπως είναι το μοριακό βάρος, το μέγεθος των μορίων, τη συγκέντρωση, τις

αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στο μόριο, το δείκτη διάθλασης του σωματιδίου και του διαλύτη.

Η μέθοδος αυτή μας δίνει τη δυνατότητα γνωρίζοντας τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης με τη συγκέντρωση ( $dn/dc$ ) του συστήματος πολυμερούς/διαλύτη να υπολογίσουμε το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος  $M_w$  και το δεύτερο συντελεστή Virial ( $A_2$ ). Επιπλέον, αν η μέση μοριακή ακτίνα είναι μεγαλύτερη από  $\lambda/20$ , όπου  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, που χρησιμοποιείται στο φωτόμετρο σκέδασης, τότε είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του τετραγώνου της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς  $R_g^2$ , που εκφράζει τη μέση απόσταση των διαφορετικών σημείων της μακρομοριακής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της<sup>[119]</sup>.

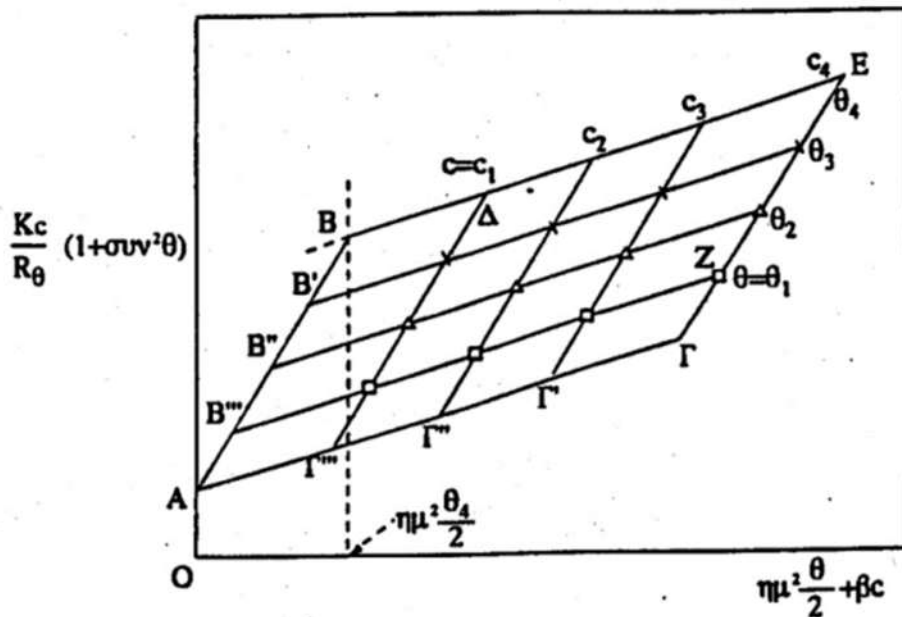
Η μέθοδος βασίζεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής Rayleigh ( $R_\theta$ ), που σχετίζεται με την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας  $I_\theta$  σε μία γωνία  $\theta$ , εξαρτάται από το  $M_w$  σύμφωνα με την εξίσωση<sup>[120]</sup>:

$$\frac{K_C}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta / 2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \right) + 2A_2C + 3A_3c^2 + \dots$$

Όπου:  $K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4}$

$N_A$  ο αριθμός Avogadro  $dn/dc$  ο διαφορικός δείκτης διάθλασης,  $n_0$  ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη,  $\lambda$  το μήκος κύματος του φωτός στο κενό,  $c$  η συγκέντρωση του δείγματος,  $\theta$  η γωνία σκέδασης,  $M_w$  το μέσο μοριακό βάρος του δείγματος,  $\Delta R_\theta = R_\theta(\text{διαλύματος}) - R_\theta(\text{διαλύτη})$ ,  $\langle s^2 \rangle_z$  το τετράγωνο της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς και  $A_2$  ο δεύτερος συντελεστής Virial για το ζευγάρι πολυμερές-διαλύτη στη θερμοκρασία μέτρησης.

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει μία τρισδιάστατη επιφάνεια με δύο ανεξάρτητες μεταβλητές, τη συγκέντρωση  $c$  και τη γωνία  $\theta$ . Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της μεθόδου Zimm, υπολογίζεται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε διαφορετικές γωνίες  $\theta$  και για διαφορετικές συγκεντρώσεις  $c$  και κατασκευάζεται το διάγραμμα  $(Kc/\Delta R_\theta)(1+\cos 2\theta)$  ως προς  $\eta^2(\theta/2) + \beta c$  (όπου  $\beta$  μία σταθερά που χρησιμεύει για να προκαλέσει διαχωρισμό των σημείων), όπως φαίνεται στην παρακάτω σχ. 2.2.



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα Zimm

Για σταθερή συγκέντρωση  $c$  δίνεται ευθεία γραμμή, όπως επίσης το ίδιο για σταθερή γωνία  $\theta$ . Από τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνεται μία ευθεία για την οριακή τιμή  $\theta \rightarrow 0$  και για διάφορες συγκεντρώσεις (ευθεία  $A\Gamma$ ) και παρόμοια μία άλλη ευθεία για την οριακή περίπτωση  $c \rightarrow 0$  και για διάφορες γωνίες (ευθεία  $AB$ ). Είναι σαφές ότι η οριακή τιμή για  $\theta=0$  και  $c=0$  είναι το  $1/M_w$ . Όταν η γωνία είναι ίση με μηδέν (ευθεία  $A\Gamma$ ) η παραπάνω εξίσωση ανάγεται στην:  $Kc/\Delta R_\theta = 1/\bar{M}_w + 2A_2C$ . Έτσι η κλίση της  $A\Gamma$  είναι ίση με  $2A_2$ , απ' όπου προσδιορίζεται ο δεύτερος συντελεστής Virial.

Στην οριακή περίπτωση  $c \rightarrow 0$  η εξίσωση ανάγεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{\bar{M}_w} \left( 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \right) + 2A_2C + 3A_3c^2 + \dots$$

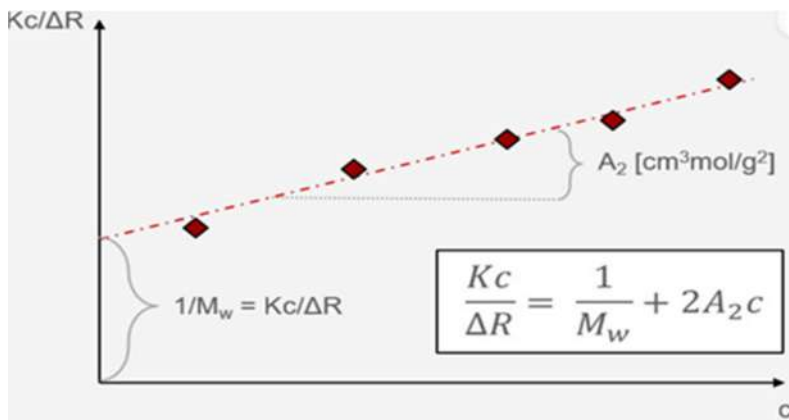
Όπου η κλίση της  $AB$  είναι ίση προς:  $[16\pi^2 n_0^2 / 3\lambda^2] \langle s^2 \rangle_z$ , απο όπου προσδιορίζεται η γυροσκοπική ακτίνα.

Εάν τα μετρούμενα σωματίδια είναι μικρότερα από  $\lambda/20$ , η εξίσωση Zimm απλοποιείται

στην εξίσωση Debye, ως εξής:

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c$$

Λαμβάνοντας δεδομένα σχετικά με τη συγκέντρωση και την ένταση της σκέδασης, η γραφική παράσταση Debye κατασκευάζεται, δηλαδή το  $Kc/\Delta R(\theta)$  συναρτήσει της συγκέντρωσης. Από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα τον  $y$ , βρίσκουμε το  $M_w$ , καθώς από την κλίση της ευθείας το δεύτερο συντελεστή virial ( $A_2$ ) (σχ. 2.3). Αυτή η παράμετρος περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και του διαλύτη, όπου για τιμές αρνητικές (ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου), μηδέν ή θετικές τιμές (ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-διαλύτη).



**Σχήμα 2.3** Γραφική παράσταση Debye

Πραγματοποιήθηκε η μέθοδος Debye για μια γωνία μέτρησης. Οι μετρήσεις έγιναν σε όργανο Brookhaven Nanobrook Omni. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα μακρομοномерών και πολυμακρομοномерών με διαλύτη THF. Το δείγμα διαλύεται στον διαλύτη και αφήνεται μία νύχτα να διαλυθεί πλήρως και να επέλθει ισορροπία. Την επόμενη μέρα γίνεται αραίωση του διαλύματος 5 φορές. Το κάθε δείγμα φιλτράρεται, ώστε να μην υπάρχει ούτε ίχνος σκόνης ή άλλου σωματιδίου πέρα από το πολυμερές που μπορεί να αλλοιώσει τις μετρήσεις. Τοποθετείται το πιο αραιό διάλυμα σε μία κυψελίδα και παίρνεται η μέτρηση. Έπειτα, καθαρίζεται η κυψελίδα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία με το αμέσως επόμενο αραιό διάλυμα.



## 2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο συνθετικό κομμάτι, παρασκευάστηκε αρχικά, το CTA για τον πολυμερισμό της πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) και στη συνέχεια τροποποιήθηκε χημικά προκειμένου να δημιουργηθεί πολυ(N-βινυλοπυρρολιδονη) με ακραία ομάδα ικανή να αντιδράσει με παράγωγο μόριο νορβορνενίου προκειμένου να παραχθεί μακρομονομερές πολυ-N-βινυλοπυρρολιδόνης το οποίο αποτέλεσε συστάδα στην πολυμερική βούρτσα πολυ(δ-βαλερολακτόνη)-b-πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη).

Παρασκευάστηκε μακρομονομερές πολυ-δ βαλερολακτόνης (PVAL) μέσω ROP, το οποίο μέσω αντίδρασης με ROMP, έγινε μακρομοριακή βούρτσα.

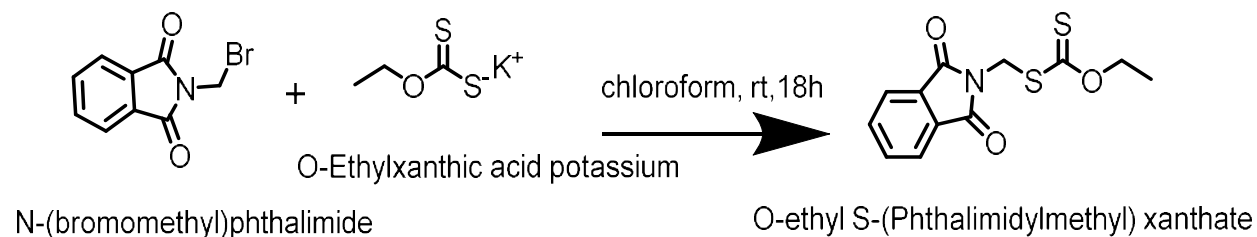
Παρασκευάστηκε διπλό μακρομονομερές PVAL έπειτα από χημική τροποποίηση της ένωσης σερινόλης με αντίδραση της με νορβονενικό ανυδρίτη, μετέπειτα πολυμερισμό με δ-βαλερολακτόνη προς τη σύνθεση διπλού μακρομονομερούς το οποίο εν συνέχεια μέσω ROMP πολυμερίστηκε σε δομή βούρτσας.

Σύνθεση μερικών μπλοκ μακρομοριακών βουρτσών PVAL-b-PNVP και διπλών PVAL-b-PNVP βουρτσών (προερχόμενο από το διπλό μακρομονομερές).

Οι αντιδράσεις διατυπώνονται στο επόμενο κεφάλαιο και τα πολυμερή δ-βαλερολακτόνη και N-βινυλοπυρρολιδόνη θα γράφονται και ως PDVL και PNVP για διευκόλυνση.

### 2.3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(N-ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΡΟΛΙΔΟΝΗΣ)

Για τη σύνθεση του μακρομονομερούς πυρρολιδόνης, συντέθηκε αρχικά το CTA O-ethyl S-(Phthalimidylmethyl) xanthate μέσω την αντίδρασης:



Σχήμα 2.4 Αντίδραση σύνθεσης O-ethyl S-(Phthalimidylmethyl) xanthate

Πιο αναλυτικά, 5gr (0,03 mol) O-Ethylxanthic acid potassium διαλύθηκε σε 100 ml χλωροφορμίου σε μια στεγνή φιάλη δίλαιμη. Αντίστοιχα, 5gr (0,02 mol) N-(bromo methyl)phthalimide διαλύθηκε σε 100 ml χλωροφορμίου και προστέθηκε στάγδην αφού πρώτα τοποθετήθηκε σε σταγονομετρικό χοάνη, στην δίλαιμη φιάλη. Η αντίδραση αφέθηκε σχεδόν 18 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το διάλυμα την επόμενη μέρα να αποκτά κίτρινο χρώμα, παρουσία άλατος KBr χρώματος άσπρου. Ακολούθησε διήθηση υπό κενό ώστε να απομακρυνθεί το αλάτι, και κρατώντας την κάτω φάση (διάλυμα χλωροφορμίου με το προϊόν), ακολούθησε εκχυλίση με υπερκάθαρο νερό (2x100ml) και διάλυμα Brine(2x100ml). Αφού συλλέχθηκε η οργανική φάση, προστέθηκε άνυδρο  $MgSO_4$  προκειμένου να δεσμευτεί η υγρασία και τελικώς έγινε απλή διήθηση υπό βαρύτητα, ώστε να απομακρυνθεί το θειικό μαγνήσιο. Στην συνέχεια, ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι ξηρού ώστε να φύγει το χλωροφόρμιο στη γραμμή κενού, και αφήνεται για ένα βράδυ υπό κενό για περαιτέρω ξήρανση, ώστε την επόμενη μέρα να ζυγιστεί ( 4.8 gr ,98% απόδοση).

**Για τον πολυμερισμό μέσω RAFT της N-βινυλοπυρρολιδόνης:** επιλέχθηκε το συγκεκριμένο CTA προκειμένου μετά τον πολυμερισμό, να υποστεί περαιτέρω συνθετική επεξεργασία για τη σύνθεση του μακρομονομερούς πυρρολιδόνης. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: 24 ml N-βινυλοπυρρολιδόνης τοποθετούνται σε εσφυρισμένη φιάλη των 100ml, μαζί με 0,64 gr CTA, 0,073 gr AIBN (αναλογία σε mol 100/1/0,2) και περίπου 30 ml απεσταγμένου βενζολίου και τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού. Ακολουθούν 3 κύκλοι απαερώσεων και στη συνέχεια, κόβεται με την βοήθεια πυρσού στο στένωμα, υπό κενό και τοποθετείται σε προθερμασμένο ελαιόλουτρο στους 70-80°C για 12 ώρες. Τερματίζεται την επόμενη μέρα εφόσον έρθει σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια, ακολουθεί καταβύθιση σε διαιθυλαιθέρα (επαναδιαλυτοποίηση σε χλωροφόρμιο, 3 φορές τουλάχιστον η διαδικασία), ώστε να φύγουν τα ίχνη μονομερούς που δεν αντέδρασαν.

**Για την απομάκρυνση της ομάδας RS-C=S του ενός άκρου του πολυμερούς:** χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο tri-n-butylstannane ( $C_{12}H_{28}Sn$ ), όπου με παρουσία του AIBN και μέσω ενός ριζικού μηχανισμού, οδηγεί στην αναγωγή των οργανικών μορίων που περιέχουν αλογόνα ή θείο πχ στην άκρη, προς απλούς υδρογονάνθρακες.

Ειδικότερα, 5 gr PNVP (0,735 mmol ως προς την πυρρολιδόνη), 8,16 ml  $C_{12}H_{28}Sn$  (30,4 mmol), 217 mg (1,3 mmol) με αναλογία σε mol (1/41/1.8) και 100 ml απεσταγμένου βενζολίου, τοποθετήθηκαν σε φιάλη τύπου shlenk και ύστερα από 3 κύκλους απαερώσεων, τοποθετούνται σε ελαιόλουτρο στους  $70^{\circ}C$  για 3 ώρες. Το διάλυμα από κιτρινωπό, μετατρέπεται σε άχρωμο και απομακρύνεται ο διαλύτης με συμπύκνωση στη γραμμή κενού μέχρι ξηρού. Ύστερα, επαναδιαλύεται σε χλωροφόρμιο και καταβυθίζεται σε διαιθυλαιθέρα (2 φορές). Ακολουθεί διήθηση υπο κενό, ξήρανση στη γραμμή κενού και ζύγιση την επόμενη μέρα (4,5 gr).

**Για την απομάκρυνση και του άλλου άκρου, δηλαδή τη μετατροπή της φθαλιμιδικής ομάδας σε αμίνη:** χρησιμοποιείται η υδραζίνη ως ισχυρή βάση, όπου με διάφορα στάδια αντίδρασης, αντιδρά με τα καρβονύλια του φθαλιμιδίου, ενώ παράλληλα παράγεται και πρωτοταγής αμίνη. Πιο συγκεκριμένα, 4.5 gr PNVP (0,7 mmol) της προηγούμενης σύνθεσης, 0,10ml (2,1mmol)  $NH_2NH_2$ , σε αναλογία mol (1/3), 225 ml υπερκάθαρης αιθανόλης και μικρής ποσότητας 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol τοποθετείται σε φιάλη όπου απαερώνεται στη γραμμή κενού και μετά υπό ψυκτήρα και παροχή αερίου  $N_2$ , τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους  $100^{\circ}C$ , όπου και επαναρρέει για 12 ώρες. Στη συνέχεια, ακολουθεί συμπύκνωση, επαναδιαλυτοποίηση σε χλωροφόρμιο και 2 φορές καταβύθιση σε διαιθυλαιθέρα, ώστε τελικά να συλλεχθούν 3.2 gr N-βινυλοπυρρολιδόνης με ακραία αμινομάδα.

**Για τη σύνθεση μακρομονομερούς:** επιβάλλεται η ύπαρξη στα άκρα μιας ομάδας που να πολυμερίζεται με ROMP. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε ένα παράγωγο του νορβορνενίου (το norbornene-exanoic acid) που πιθανώς να πλεονεκτεί στο ότι υπάρχει απόσταση μεταξύ νορβορνενικής ομάδας και πολυμερούς, με αποτέλεσμα να μειώνονται τα φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης και να επιτυγχάνεται πιο εύκολα ο ROMP. Πιο ειδικά, 2,3 gr PNVP- $NH_2$ , 164 mg από το παράγωγο του νορβορνενίου, 108 mg EDC, 70 ml διχλωρομεθάνιο, διατηρώντας την αναλογία σε mol (1/1.5/1.5) χρησιμοποιήθηκαν ως εξής. Το πολυμερές μαζί με το οξύ και ποσότητα διαλύτη τοποθετήθηκαν σε φιάλη και υπό τη βοήθεια σταγονομετρικής χοάνης, ρίχθηκε στάγδην το EDC μαζί με την υπόλοιπη ποσότητα διαλύτη σε διάστημα 1 ώρας, παρουσία πάγου. Ύστερα, απομακρύνθηκε το παγόνερο και η αντίδραση

αφέθηκε για 12 ώρες περίπου, όπου και ακολούθησε καταβύθιση, διήθηση υπο κενό, ξήρανση και ζύγιση (1.8 gr, 78% απόδοση).

### **2.3.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ)**

Για την σύνθεση, χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής η 5-νορβορνενο-2-μεθανόλη, καταλύτης το  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , διαλύτης τολουόλιο και το μονομερές δ-βαλερολακτόνη. Ειδικότερα, σε συσκευή τύπου shlenk ,τοποθετήθηκε ποσότητα του μονομερούς (5ml,50mmol) αφού έχει αποσταχθεί πρώτα, και τοποθετώντας το στην γραμμή αργού και υπό ροή αερίου τοποθετείται ο απεσταγμένος διαλύτης με σύριγγα (20ml) και ακολουθεί ανάδευση. Στην συνέχεια τοποθετείται με σύριγγα ο απαρχητής (0,14ml,1.1mmol) και ο καταλύτης (0,11632ml,0.359mmol). Στη συνέχεια, ακολουθεί ένας κύκλος απαέρωσης στην γραμμή κενού και τοποθετείται η συσκευή shlenk σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο στους  $120^{\circ}\text{C}$  με ψυκτήρα κατά προτίμηση και αφήνεται υπό ανάδευση για 24h. Το ίδιο πείραμα έγινε και για 12h. Η αντίδραση τερματίζεται αφού σταματήσει η θέρμανση. Στην συνέχεια καταβυθίζεται το προϊόν σε μεθανόλη ή εξάνιο (συνήθως σε δεκαπλάσια ποσότητα μη διαλύτη). Παρατηρείται η καταβύθιση λευκού στερεού. Αφήνεται στην κατάψυξη για λίγες ώρες, διηθείται το διάλυμα, επαναδιαλύεται σε ελάχιστη ποσότητα καλού διαλύτη (χλωροφόρμιο πχ) και ξανακαταβυθίζεται (όσο περισσότερες καταβυθίσεις τόσο πιο καθαρό προϊόν). Τελικά, διηθείται υπό κενό, ξηραίνεται το προϊόν , ζυγίζεται (5gr) και τοποθετείται στο ψυγείο.

### **2.3.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(N-ΒΙΝΥΛΟΠΥΡΙΔΙΝΗΣ)**

Αρχικά συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό το πολυμερές πολυ(2-βίνυλοπυριδίνη) και στην συνέχεια με αντίδραση εστεροποίησης, το μακρομονομερές.

#### **Πολυμερισμός 2-βίνυλοπυριδίνης με ανιοντικό πολυμερισμό:**

Όλα τα αντιδραστήρια καθαρίστηκαν υπό προϋποθέσεις ανιοντικού πολυμερισμού στο εργαστήριο, πριν χρησιμοποιηθούν, που για συντομία παραλείπεται ο τρόπος καθαρισμού τους από προσμίξεις. Στην συγκεκριμένη πειραματική πορεία, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το THF (80ml), απαρχητής το κανονικό βουτυλολίθιο σε

εξάνιο (n-BuLi/hexane, 3.9 mmol, 2 ml), το μονομερές 2-βινυλοπυριδίνης ( 74 mmol, 8 ml), αιθυλενοξείδιο ως αντιδραστήριο τερματισμού (19.5 mmol, 1 ml) και μεθανόλη ( 2 ml) ως αντιδραστήριο τερματισμού των αλυσίδων που δεν τερματίστηκαν με το ΕΟ. Επίσης κατά τον πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε στερεό νάτριο (μικρή ποσότητα) καθώς επίσης και τριοκτυλοαργίλιο (4 ml), τα οποία απαιτούνται για περαιτέρω καθαρισμό του μονομερούς και απαιτείται ο πολυμερισμός να γίνει την ίδια μέρα καθώς υπάρχει πιθανότητα να πολυμεριστεί το μονομερές απο ίχνη προσμίξεων ακόμα και αν τοποθετηθεί στους -20°C.

Ειδικότερα, μέσω μίας κατάλληλης υαλορυγημένης διάταξης περιέχονται όλα μαζί:

1. Αμπούλα του μονομερούς
2. Φιάλη με στο στερεό Νάτριο
3. Φιάλη με το τριοκτυλοαργίλιο (ΤΟΑ)
4. Αμπούλα σκέτη που να χωράει την ποσότητα του μονομερούς, αφού πρώτα γίνει καθαρισμός από το στερεό νάτριο και το ΤΟΑ.
5. Κύρια φιάλη του πολυμερισμού
6. Ενσωματωμένες στην κύρια φιάλη πολυμερισμού 3 αμπούλες που περιέχουν τον απαραίτητο n-BuLi, το αιθυλενοξείδιο και την μεθανόλη. Επίσης φιάλη που περιέχει το διαλύτη THF

Πιο συγκεκριμένα, η συσκευή ανεβαίνει στην γραμμή υψηλού κενού και γίνεται 3 φορές απαέρωση με τον πυρσό για να φύγει και η υγρασία. Ύστερα κατεβαίνει, τοποθετείται το στερεό νάτριο με προσοχή ( είτε σκέτο είτε παρουσία ενός αδρανούς διαλύτη π.χ. πετρεϊλαικό αιθέρα) που αποτρέπει το νάτριο να έρθει σε επαφή με την υγρασία του περιβάλλοντος και τοποθετείται στη γραμμή. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη στην παγίδα και στη συνέχεια με μέτρια φλόγα περιμετρικά της φιάλης, λιώνει το νάτριο και γίνεται θραύση της αμπούλας του μονομερούς προκειμένου να αντιδράσει με το στερεό νάτριο (περίπου 30 λεπτά). Αφού ακολουθήσει 1 απαέρωση (πάγωμα-ξεπάγωμα με υγρό άζωτο), προστίθεται το ΤΟΑ με έγχυση με βελόνα στην άλλη φιάλη και αποστάζεται το μονομερές στην φιάλη με το ΤΟΑ, ενώ όταν αποσταχθεί, απομονώνεται η πρώτη φιάλη με σύντηξη μέσω φλόγας. Αφήνεται να αντιδράσει με το ΤΟΑ για 20 λεπτά και ακολουθεί 1 απαέρωση ( έχει ενσωματωθεί στην γραμμή από άλλο σημείο

που περιέχει εσμύρισμα αφού η πρώτη φιάλη με το εσμύρισμα απομακρύνθηκε). Στη συνέχεια, αποστάζεται στη σκέτη αμπούλα, απομακρύνεται με σύντηξη η φιάλη του ΤΟΑ και ακολουθεί απαέρωση στην αμπούλα με το καθαρό μονομερές. Απομακρύνεται από την γραμμή κενού με σύντηξη μέσω φλόγας και στη συνέχεια ακολουθεί θραύση της αμπούλας που περιέχει τη φιάλη με το διαλύτη THF όπου και εισέρχεται στην κύρια φιάλη πολυμερισμού. Ψύχεται η συσκευή με εμβάπτιση σε μείγμα ισοπροπανόλης-υγρού αζώτου ( $-78^{\circ}\text{C}$ ) καθώς ο απαρχητής είναι δραστικός και μπορεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες να αντιδράσει με το άτομο του αζώτου της 2-βινυλοπυριδίνης. Ακολουθεί θραύση της αμπούλας του απαρχητή όπου ενσωματώνεται στην κύρια φιάλη και απόσταξη του μονομερούς με το κενό που έχει η συσκευή καθώς και ήπιας θερμοκρασίας στην αμπούλα ( $40^{\circ}\text{C}$ ), προκειμένου να αποστάξει πιο γρήγορα λόγω υψηλού σημείου ζέσης ( $158^{\circ}\text{C}$ ) της 2-βινυλοπυριδίνης. Αφού αποσταχθεί η ποσότητα στην κύρια φιάλη, αφήνεται να αντιδράσει για 1 ώρα περίπου, ενώ προσοχή μεγάλη απαιτείται καθώς απότομο «τίναγμα» του διαλύματος που περιέχει τον απαρχητή στο σημείο που εισέρχεται το μονομερές, προκαλεί άμεσο πολυμερισμό και πιθανόν να φράξει την είσοδο του μονομερούς, στην κύρια φιάλη του πολυμερισμού. Καθώς προστίθεται το μονομερές, το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε κόκκινο, ένδειξη ότι πολυμερίζεται η 2-βινυλοπυριδίνη. Τελικά, με θραύση της αμπούλας του ΕΟ, ακολουθεί τερματισμός της αντίδρασης και σταδιακή υποχώρηση του κόκκινου χρώματος (αφήνεται για 12 h), ενώ την επόμενη μέρα με θραύση της αμπούλας της μεθανόλης, τερματίζονται και όσες αλυσίδες πιθανόν να μην είχαν τερματιστεί (μισή ώρα). Έπειτα, ανοίγεται η συσκευή με την βοήθεια του πυρσού και ακολουθεί συμπύκνωση ποσότητας του διαλύτη και μετά καταβυθίζεται σε πετραιλαϊκό αιθέρα (τουλάχιστον 3 καταβυθίσεις). Ύστερα διηθείται υπό κενό και τοποθετείται στον φούρνο κενού ή γραμμή κενού για περαιτέρω ξήρανση.

### **Σύνθεση μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης)-Αντίδραση εστεροποίησης:**

Η συγκεκριμένη σύνθεση, αποτελεί μια αντίδραση εστεροποίησης, αφού χρησιμοποιείται ένα οξύ ( παράγωγο του νορβορνείου που περιέχει ένα εξανοϊκό οξύ, 0.5 mmol, 145mg) και το μονομερές το οποίο περιέχει ακραία υδροξυλομάδα ( 0.75 mmol, 1.5.gr). Επίσης χρησιμοποιείται το EDC (0.75 mmol, 143 mg) και το DMAP (0.05

mmol, 6.1 mg) ως αντιδραστήρια που συμβάλουν στην εστεροποίηση (DMAP επιταχύνει την αντίδραση εστεροποίησης). Η αναλογία σε mol των αντιδρώντων είναι με την σειρά 1.5/1.0/15/0.1.

Για την αντίδραση, τοποθετούνται σε σφαιρική φιάλη των 100ml τα στερεά υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (ώστε οι εναπομείναντες ποσότητες των αντιδραστηρίων να μην πάρουν υγρασία), και σε συνθήκες χωρίς κενό, τοποθετούνται 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> υπό ανάδευση και αφήνεται για 20 ώρες να αντιδράσουν. Αφού τελειώσει η αντίδραση, πραγματοποιούνται εκχυλίσεις σε διάλυμα NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O καθώς και H<sub>2</sub>O προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια οξέος και το EDC που είναι διαλυτά στο νερό. Τελικά, καταβυθίζεται σε πετρωλαϊκό αιθέρα ή εξάνιο και ξηράνεται.

#### **2.3.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΙΠΛΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ)**

Για την σύνθεση του, χρησιμοποιήθηκαν τα εξής: σερινόλη (2αμινο-1,3-προπανοδιόλη, m=0,641gr, 7mmol), cis-5-endo2,3δικαρβοξυλικός ανυδρίτης του νορβορνεπίου (1,1gr, 6.7mmol), τολουόλιο (25ml), τριαιθυλαμίνη (93,13μL ,0.737mmol).

Ειδικότερα, υπό ατμόσφαιρα αργού, τοποθετούνται τα καθαρισμένα αντιδραστήρια σε φιάλη shlenk και τοποθετείται σε παγίδα Dean-stark και υπο ροή N<sub>2</sub>, θερμαίνεται στους 120°C οπότε και επαναρρέει. Έπειτα απο 12h, η αντίδραση σταματά και το διάλυμα αποκτά ένα κιτρινωπό χρώμα. Έπειτα ακολουθούν εκχυλίσεις με σύστημα διαλυτών χλωροφόρμιο/νερό (2 φορές) και τελικά αποστάζεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού ώστε να μείνει το προϊόν της αντίδρασης (150mg,15% απόδοση). Το νερό στο σύστημα εκχύλισης δεν ήταν καλή επιλογή αφού το τελικό προϊόν ήταν υδατοδιαλυτό και χάθηκε ποσότητα στην υδατική φάση.

Σε επόμενο βήμα, ακολουθεί πολυμερισμός της δVL (15ml) με το παραπάνω προϊόν (150mg), τολουόλιο (30ml) και Sn(oct)<sub>2</sub> (0,2ml) με συνθήκες όμοιες με τη σύνθεση του απλού μακρομονομερούς πολυδVL και ίδια διακασία καθαρισμού. Τελικά ελήφθησαν 10gr απο το διπλό μακρομονομερές που θα το ονομάζουμε και poly-ser-dVL.

### 2.3.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΠΟΛΥ(δ-ΒΑΛΕΡΟΛΑΚΤΟΝΗΣ)

Για τη σύνθεση των πολυμακρομονομερών, ένα τυπικό πείραμα που χρησιμοποιήθηκε είναι με καταλύτη ρουθηνίου G3 τρίτης γενιάς (3mg, 0.033mmol), διαλύτη διχλωρομεθάνιο (5ml), μακρομονομερές (1gr, 0.2mmol) έτσι ώστε η αναλογία καταλύτη/μακρομονομερές να είναι περίπου 1/(50-100). Με το συγκεκριμένο σύστημα, συντέθηκε η βούρτσα PδVAL με μοριακό βάρος 80.000.

Ειδικότερα, μακρομονομερές με την ακραία ομάδα νορβορνενίου, εισάγεται σε φιάλη Schlenk προσαρμοσμένη στη γραμμή αργού-κενού και διαλύεται σε απεσταγμένο διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Κατάλληλη ποσότητα καταλύτη εισάγεται σε άλλη φιάλη Schlenk στο θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (glove box) και αφού προσαρμοστεί η φιάλη στη γραμμή αργού-κενού με σύριγγα προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθάνιου. Το διάλυμα αναδεύεται για την ομογενοποίησή του, αποκτώντας παράλληλα ένα πορφυρό χρώμα, το οποίο οφείλεται στον καταλύτη. Στο τέλος, το διάλυμα του μακρομονομερούς προστίθεται στο διάλυμα του καταλύτη. Σε λίγα λεπτά επέρχεται σταδιακή αλλαγή του χρώματος του διαλύματος πολυμερισμού σε καφε-κίτρινο χρώμα, η ένταση του οποίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του καταλύτη. Μετά από 24 ώρες, λάμβανει χώρα ο τερματισμός της αντίδρασης πολυμερισμού με την προσθήκη, μέσω σύριγγας, λίγων ml αίθυλοβινυλαιθέρα (EVE). Το διάλυμα συνεχίζεται να αναδεύεται για λίγα λεπτά, ώστε να διαχυθεί το αντιδραστήριο τερματισμού σε όλη τη μάζα του και πλέον καταβυθίζεται σε μεθανόλη. Τοποθετείται σε θερμοκρασία  $-20^{\circ}\text{C}$  για να ολοκληρωθεί η καταβύθιση. Μετά από ώρες, το διάλυμα διηθείται για την απομόνωση του στερεού, το οποίο στη συνέχεια εκπλένεται με μεθανόλη 2-3 φορές και το λευκό στερεό ξηραίνεται υπό κενό.

Ακριβώς ίδια διαδικασία ακολουθείται και για το διπλό μακρομονομερές. Γενικά έγιναν πολλές προσπάθειες σύνθεσης πολυμακρομονομερών με διαφορετικές αναλογίες καταλύτη-μακρομονομερούς και διαλυτών, όμως δεν φέραν ιδιαίτερο αποτέλεσμα καθώς όλα στο τέλος χρειάστηκαν κλασματοποίηση, όπως θα δούμε και στα αποτελέσματα.



### **2.3.6 ΣΥΝΘΕΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ PδVL-b-PNVP**

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι ακριβώς ίδια με την προηγούμενη με τη διαφορά ότι μετά απο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα προστίθεται το δεύτερο μακρομονομερές ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που προστέθηκε και το πρώτο. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκε καταλύτης ρουθηνίου G3 τρίτης γενιάς (6mg, 0.0067mmol), διαλύτης διχλωρομεθάνιο (συνολικά 8ml), μακρομονομερές PδVL (1gr, 0.062mmol), μακρομονομερές PNVP (0.2gr, 0.032mmol) . Σαν μη διαλύτης κατά την καταβύθιση, χρησιμοποιείται εξάνιο καθώς η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) είναι διαλυτή σε μεθανόλη.

### **2.3.7 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ P2VP**

Παρόμοια με τα υπόλοιπα πολυμακρομονομερή, χρησιμοποιήθηκαν 200 mg μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), 1.5 gr καταλύτη Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς και περίπου 4 ml διχλωρομεθάνιο. Η μέθοδος ceding χρησιμοποιήθηκε με προσθήκη του διαλύματος μακρομονομερούς, στο διάλυμα του καταλύτη και το πράσινο χρώμα του καταλύτη μετατράπηκε σε καφέ αμέσως. Η αντίδραση αφέθηκε για 2 μέρες και τερματίστηκε με ποσότητα βινυλαιθέρα.

Λόγω μικρής ποσότητας μακρομονομερούς καθώς επίσης και ότι τα άκρα του πολυμερούς πιθανόν να μην τερματίστηκαν όλα με ΕΟ, όσα πειράματα έγιναν με διαλύτη διχλωρομεθάνιο, δεν έφεραν το επιθυμητό αποτέλεσμα καθώς η αντίδραση ήταν πολύ αργή. Απομονώθηκε μόνο ένα πολυμακρομονομερές μικρού μοριακού βάρους.

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

### **3.0 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ / ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ**

Τα πολυμερή που συντέθηκαν είναι μακρομονομερές πολυ(δ-βαλερολακτόνης) διαφορετικού μοριακού βάρους, διπλό μακρομονομερές πολυ(δ-βαλερολακτόνης), μακρομονομερές πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης), βούρτσες και των 2 τύπων με διαφορεικά μοριακά βάρη (για την polyδVL) , βούρτσα με συμπολυμερή PδVL-b-PNVP και των 2 τύπων, μακρομονομερές P2VP και βούρτσα μικρού μοριακού βάρους.

Παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα 3, τα μοριακά χαρακτηριστικά τους που λήφθηκαν από το GPC σε διαλύτη THF και DMF ( για το PNVP).

**Πίνακας 3 Πίνακας συντιθέμενων μακρομονομερών-βουρτσών**

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>D=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>
PVL4.5 macromonomer	4500	8400	1.70
PVL16 macromonomer	16000	31000	1.70
PVL double macromonomer	16000	23900	1.30
PNVP macromonomer	6100	7800	1.50
P2VP macromonomer	3200	4770	1.40
P2VP8 brush	8000	10500	1.35
PVL80 brush	80000	156900	1.80
PVL165 brush	165000	205500	1.20
PVL-b-PNVP185 brush	185000	233700	1.25
PVL-b-PNVP165 brush	165000	198000	1.16
PVL125 double	125000	151700	1.20

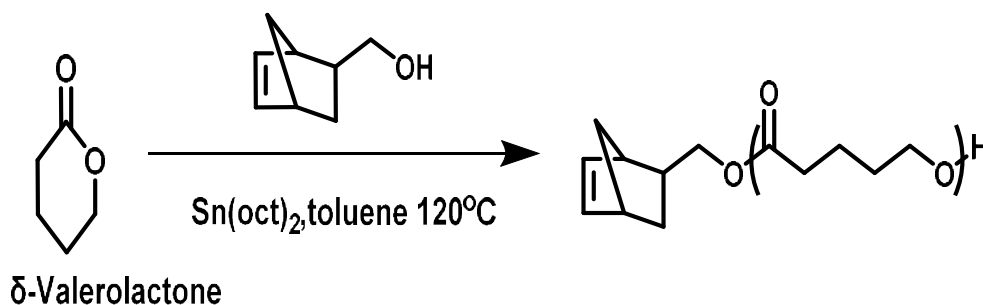
brush			
PVL-b-PNVP111 double brush	111000	128700	1.16

### 3.1 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ PVL

Η σύνθεση των μακρομονομερών έγινε με τη λογική να υπάρχουν στα άκρα ομάδες νορβορνερίου, το οποίο όπως ειπώθηκε και στο θεωρητικό μέρος, λόγω της υψηλής τάσης διάνοιξης δακτυλίου που έχει, είναι εύκολο να πολυμεριστεί με πολυμερισμό ROMP, υπό την παρουσία καταλύτη Grubbs 3<sup>ης</sup> γενιάς.

Για τα μακρομονομερή PδVL, όλα πολυμερίστηκαν υπό την παρουσία του Sn(oct)<sub>2</sub>, ο οποίος φαίνεται να μην είναι τοξικός, να διαλύεται στους συνηθισμένους οργανικούς διαλύτες και συνήθως οδηγεί σε καλές κατανομές, αν και δεν σημαίνει ότι οι λακτόνες δεν θα υποστούν παράπλευρες αντιδράσεις μετεστεροποίησης.

Το πρώτο μακρομονομερές παρασκευάστηκε από νορβορνένιο με ακραία υδροξυλική ομάδα που δρα ως απαρχητής στον ROP, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σχήμα 3.1 Αντίδραση σύνθεσης πολυ(δ-βαλερολακτόνης)

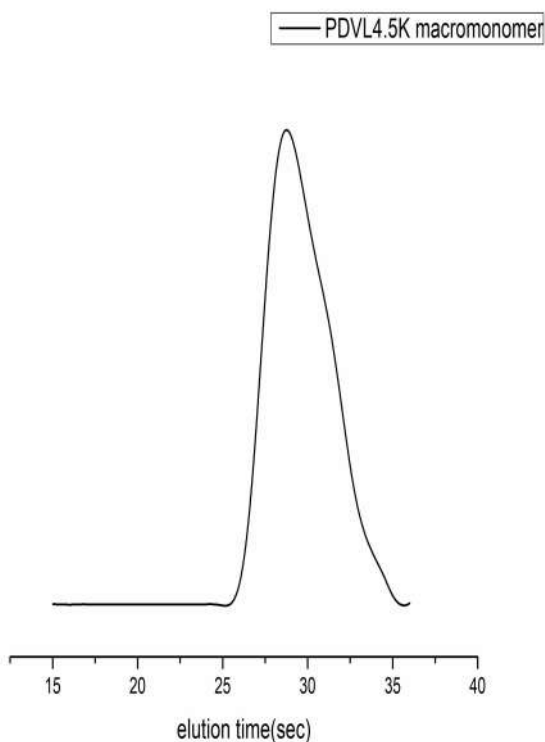
Τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν αρχικά με GPC και NMR (πίνακας 4).

Πίνακας 4 Πίνακας μακρομονομερών, ο βαθμός πολυμερισμού είναι με βάση το NMR

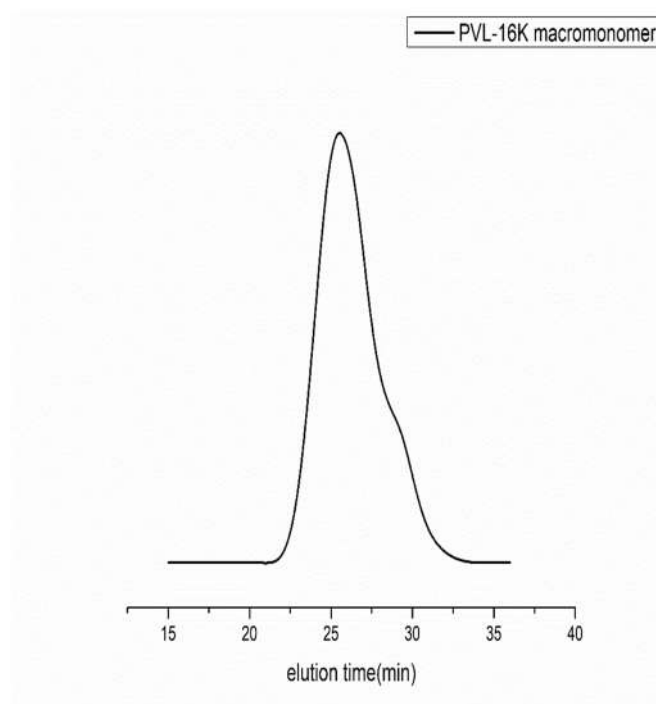
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	M <sub>n</sub> (GPC)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	M <sub>n</sub> (NMR)	DP (βαθμός πολυμερισμού)
PVL4.5	4500	1.7	2200	20
PVL16	16000	1.7	10200	100

PVL16 double macromonomer	16000	1.3	5350	50
PNVP macromonomer	6100	1.5	9100	80
P2VP macromonomer	3200	4770	3770	33

Πιο συγκεκριμένα, για το PVL4.5 (σχ. 3.2), διακρίνουμε ότι το αρχικό μακρομονομερές εμφανίζει μεγάλο ώμο και ευρεία κατανομή μοριακών βαρών που σημαίνει ότι δεν έλαβε χώρα γρήγορη ενάρξη του πολυμερισμού και ότι υπήρξαν παράπλευρες αντιδράσεις μετεστεροποίησης.



Σχήμα 3.2 Χρωματογράφημα GPC πολυ(δ-βαλερολακτόνης) 4.5K



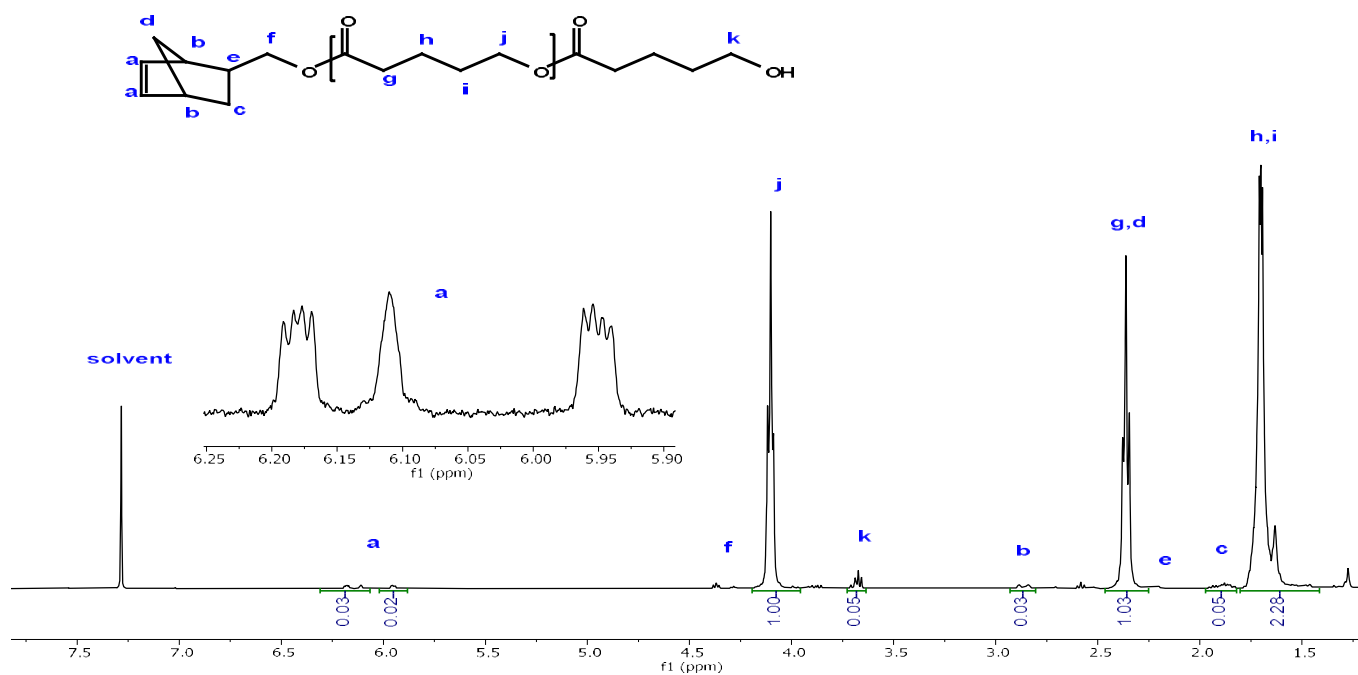
Σχήμα 3.3 Χρωματογράφημα GPC πολυ(δ-βαλερολακτόνης) 16K

Για το αντίστοιχο διάγραμμα (σχ, 3.3 για το PVL16, παρατηρούμε κάπως πιο συμμετρική κατανομή (πάλι έχει ώμο) και αυτό διότι η αντίδραση έμεινε στο μισό χρόνο πολυμερισμού συγκριτικά με το προηγούμενο δείγμα, οπότε μειώθηκαν οι πιθανότητες για παράπλευρες αντιδράσεις.

Όσο αναφορά τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των 2 μακρομονομερών (σχ. 3.4-3.5), διαφορά υπάρχει μόνο στις ολοκληρώσεις των κορυφών.

Η χαρακτηριστική κορυφή των ακραίων πρωτονίων  $-\text{CH}=\text{CH}-$  της ομάδας του NBE στα 5.9-6.1 ppm δείχνει ότι το πολυμερές έχει όντως στα άκρα νορβορνένιο, ενώ από την κορυφή j συγκρίνοντάς την με την ακραία του νορβορνενίου a, μπορούμε να βρούμε το μοριακό βάρος, καθώς και το βαθμό πολυμερισμού της ένωσης έχοντας υπόψιν ότι  $\text{MB}=100.12 \text{ g/mol}$ , είναι της μονομερικής μονάδας της βαλερολακτόνης.

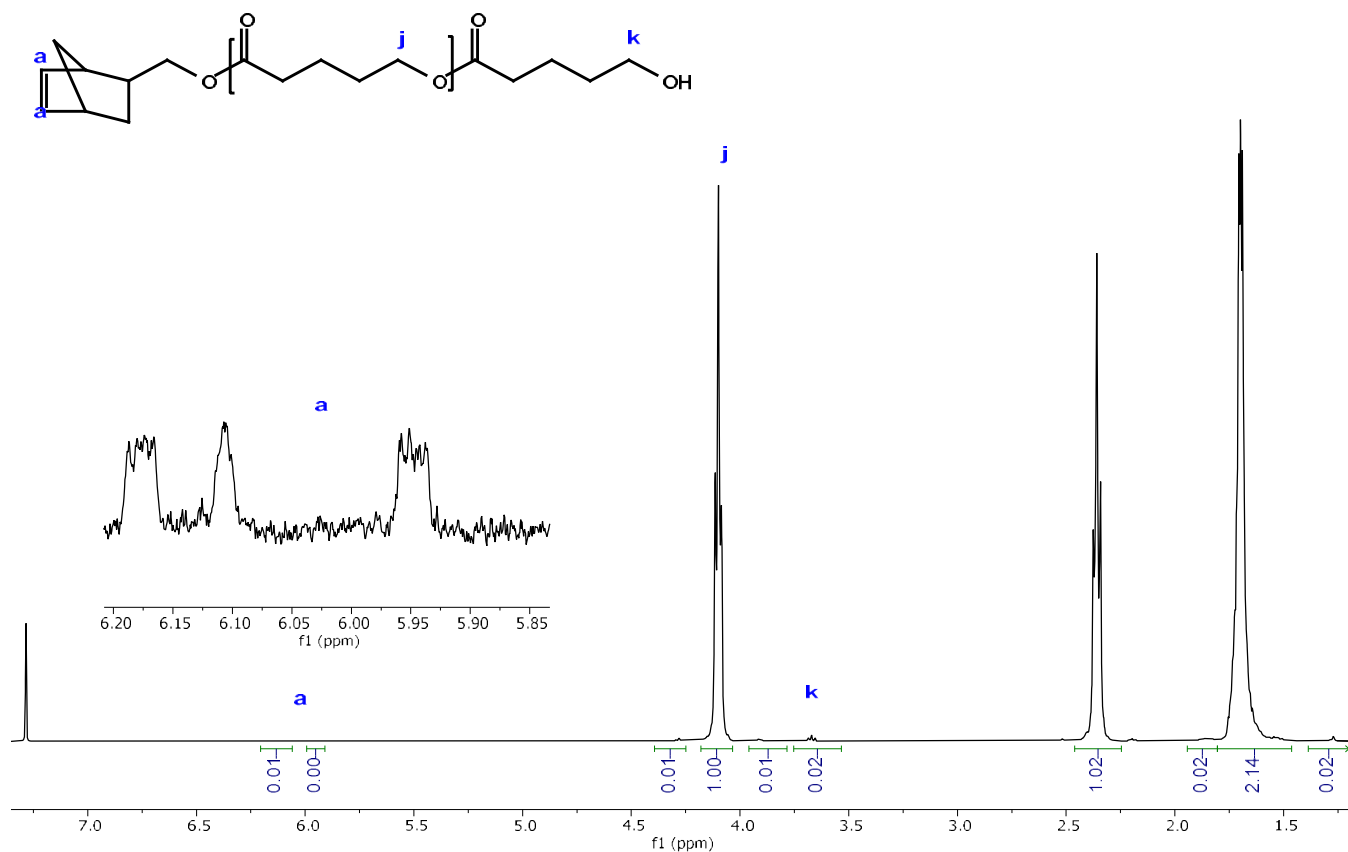
Για παράδειγμα,  $\text{Mn(NMR)}=(\text{E}_{\text{PVL}}/2)/(\text{E}_{\text{NORB}}/2) \times \text{MB}_{(\text{dval})}$  όπου E είναι το εμβαδόν των κορυφών ύστερα απο ολοκλήρωση (σαν εμβαδόν 1 θέσαμε κορυφή που αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια, κάθε φορά κοιτάμε όταν ορίζουμε σαν βάση το 1). Για το ακριβές μοριακό βάρος, πρέπει να προσθέσουμε και τις ακραίες ομάδες που είναι εκτός των επαναλαμβανόμενων μονάδων του πολυμερούς.



**Σχήμα 3.4** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR για το πολυμερές PδVL 4.5K

Το φάσμα για το PVL16K είναι ολόιδιο, όπως φαίνεται και παρακάτω (σχ. 3.5). Φαίνεται επίσης όπως και προηγουμένως, κορυφή στα 3.7 ppm που αντιστοιχεί στο ακραίο πρωτόνιο k του CH-OH δεσμού, το οποίο διαφέρει από του κύριου κορμού και είναι πιο προστατευμένο.

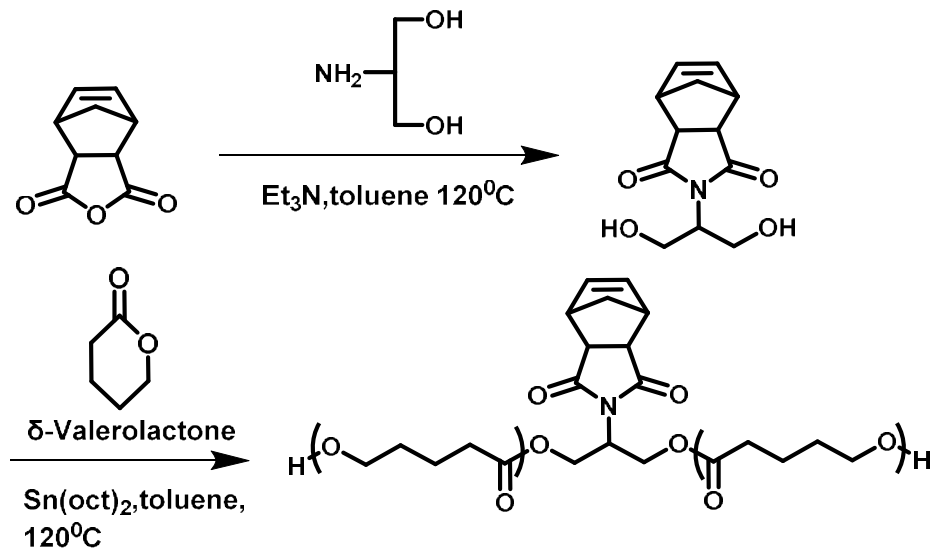
Είναι λογικό καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του μακρομονομερούς, να μειώνεται το σήμα που δίνουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του νορβορνενίου στο φάσμα, διότι μειώνεται το ποσοστό τους στο συνολικό μόριο.



Σχήμα 3.5 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για το πολυμερές PδVL 16K

### 3.2 ΔΙΠΛΟ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ PδVL

Συνεχίζοντας, παρασκευάστηκε διπλό μακρομονομερές PδVL, το οποίο συντέθηκε ξεκινώντας από 2 ακραίες ομάδες υδροξυλίου απο μόριο σερινόλης, που αντέδρασε με ανυδρίτη του νορβορνενίου (cis-5-norbornene-endo-2,3-dicarboxylic anhydrite), και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής. Με παρουσία  $\text{Sn}(\text{oct})_2$  και δ-βαλερολακτόνης πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός μέσω ROP, σύμφωνα την αντίδραση (σχ.3.6):



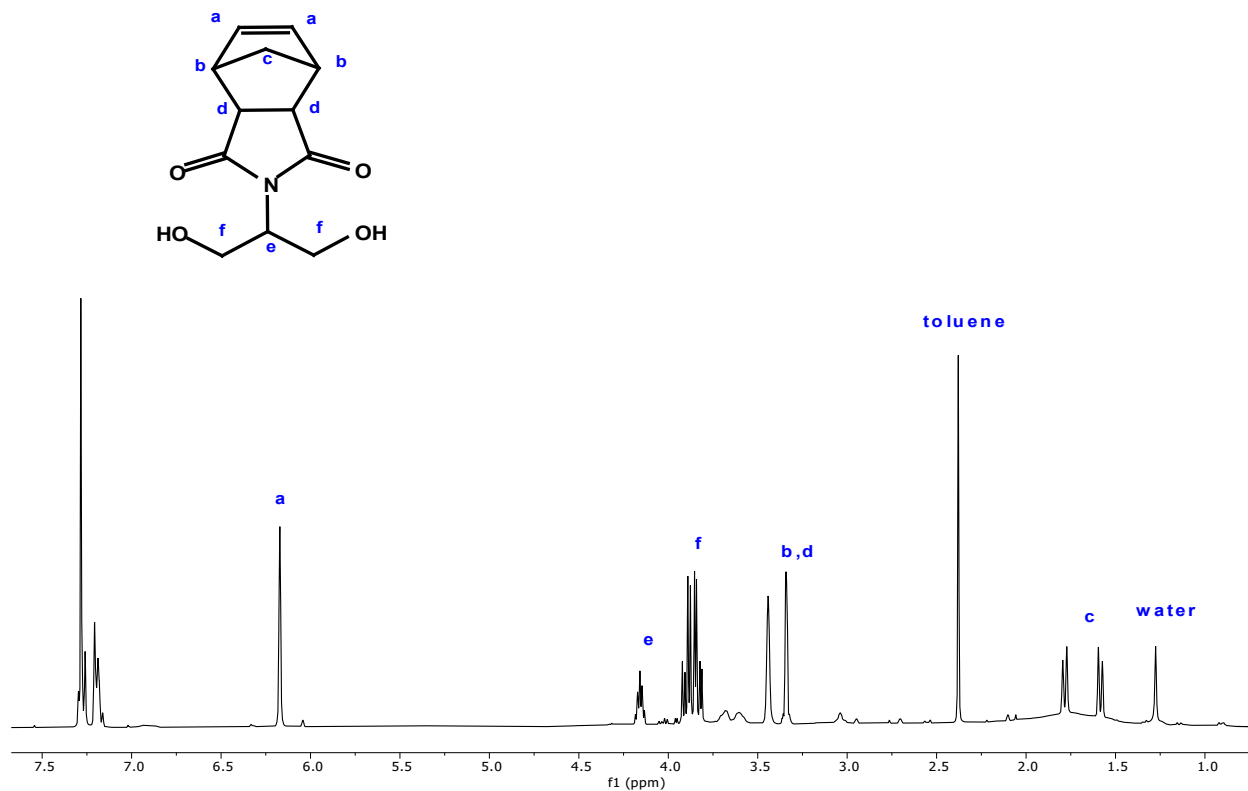
Σχήμα 3.6 Σύνθεση διπλού μακρομονομερούς ser-PδVL

Από το φάσμα <sup>1</sup>H NMR για την norb-serinol, διακρίνουμε χαρακτηριστική κορυφή στα 6.0-6.2 ppm των ακραίων ομάδων νορβορνείου καθώς επίσης διακρίνονται οι περισσότερες κορυφές. Η αναλογία των εμβαδών αν συγκρίνουμε τα f,a που πρέπει να είναι 2/1 ήταν σωστή που δείχνει ότι συντέθηκε η ένωση επιτυχώς. Υπάρχουν και κορυφές που οφείλονται στα αντιδρώντα, σερινόλη και ανυδρίτη.

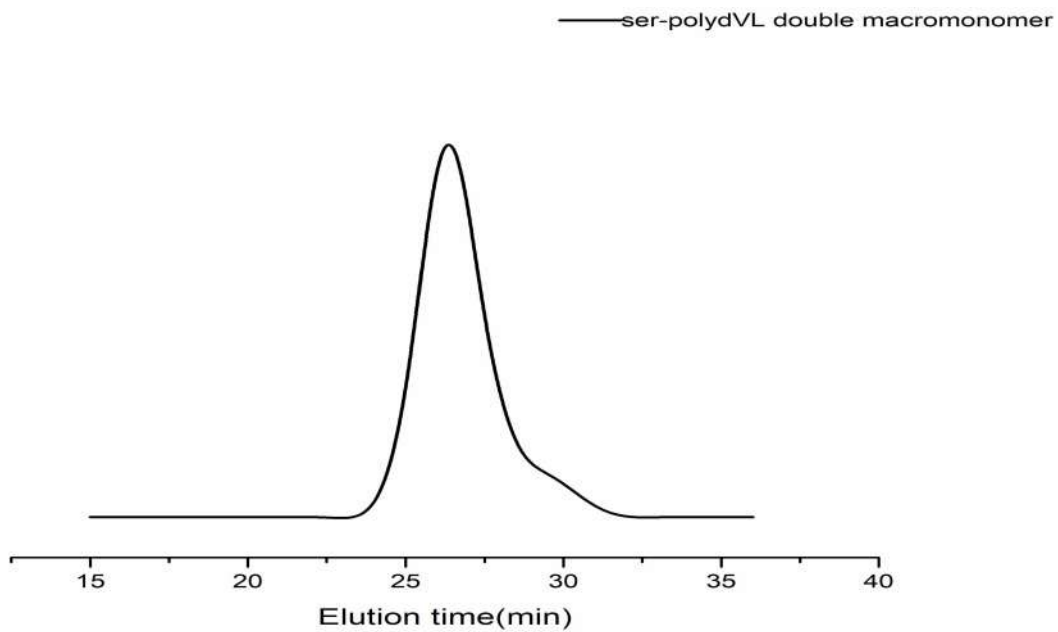
Από το χρωματογράφημα GPC για το διπλό μακρομονομερές (σχ. 3.8), παρατηρούμε ότι έχει εμφανώς πιο στενή κατανομή και εμφανίζει έναν μικρό ώμο προς τα μικρότερα μοριακά βάρη, που σημαίνει ότι υπήρξαν περιορισμένες παράπλευρες αντιδράσεις μετεστεροποίησης.

Για το φάσμα <sup>1</sup>H NMR του διπλού μακρομονομερούς (σχ. 3.9), φαίνονται οι κορυφές a στα 6.0-6.2 ppm του διπλού δεσμού του νορβορνείου και οι χαρακτηριστικές κορυφές της πολυ(δ-βαλερολακτόνης) στα 4.0-4.2 ppm, από τις οποίες, βρίσκουμε το μοριακό βάρος και το βαθμό πολυμερισμού.

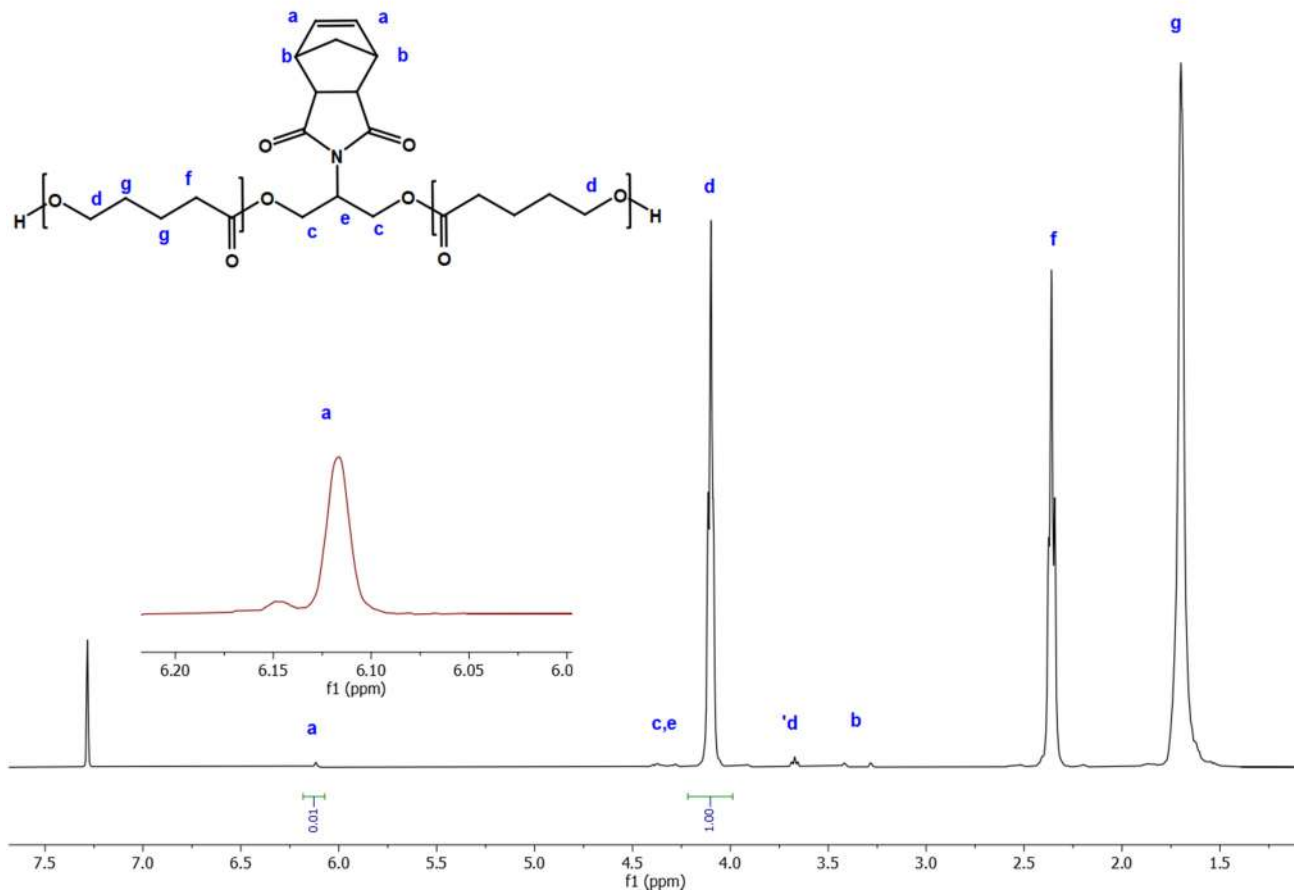




Σχήμα 3.7 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του norbornene-serinole



Σχήμα 3.8 Χρωματογράφημα GPC του διπλού μακρομονομερούς ser-PδVL



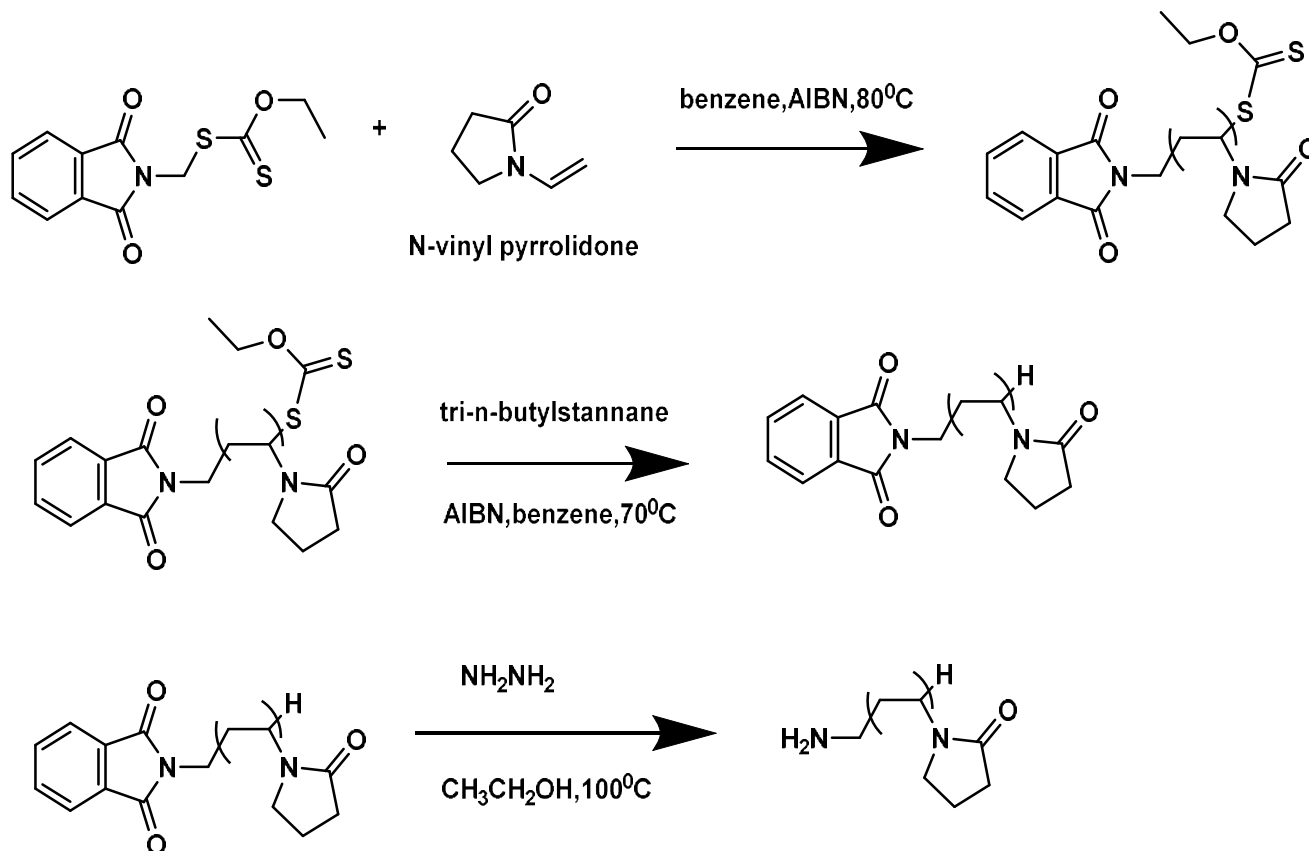
Σχήμα 3.9 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του διπλού μακρομονομερούς

### 3.3 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ PNVP

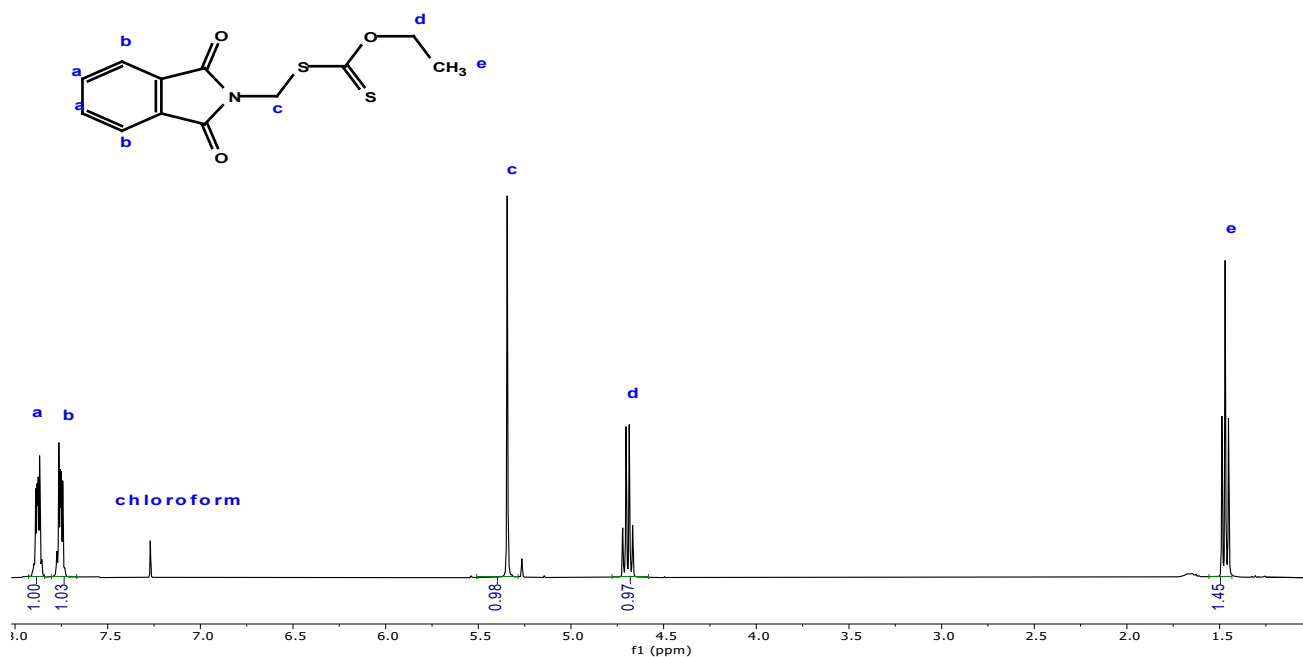
Για το μακρομονομερές της πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης), αρχικά έγινε ο πολυμερισμός μέσω RAFT, ακολούθησε απομάκρυνση των 2 άκρων που έφερε στα άκρα του, λόγω του CTA προκειμένου να συντεθεί πολυμερές με ακραία αμινομάδα που μπορεί μετέπειτα να κάνει αμιδικό δεσμό. Η επιλογή απομάκρυνσης πρώτα του άκρου της διθειοκαρβόνυλο ομάδας έγινε, διότι αν μετατρέπαμε πρώτα το άλλο άκρο σε ακραία αμινομάδα, θα αντιδρούσε μαζί του. Από το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για το CTA (σχ.3.11) βλέπουμε όλες τις κορυφές των οποίων τα εμβαδά συμφωνούν με τα αντίστοιχα πρωτόνια που τους αναλογούν. Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης)

(σχ. 3.12), με σύγκριση των πρωτονίων στα 3.5-4.0 ppm που αντιστοιχούν στο πρωτόνιο ε δίπλα στο N της πυρρολιδόνης και των α,β της ακραίας φθαλιμιδικής ομάδας, μπορούμε να βρούμε το μοριακό βάρος και το βαθμό πολυμερισμού ( $M_n=9170$ ,  $D_p=80$ ), προσθέτοντας και τις ακραίες ομάδες κατά τον υπολογισμό ( $MB_{NVP}=111.14\text{gr/mol}$ ).

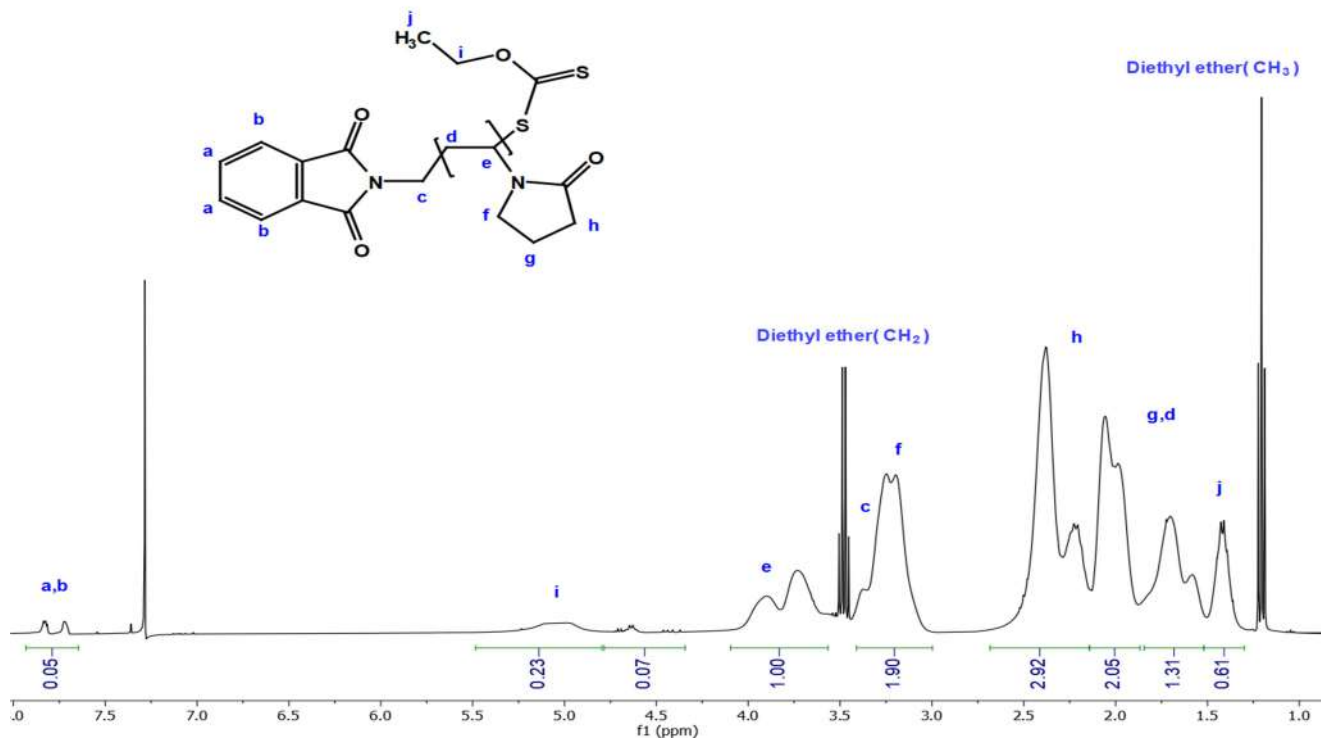
Οι αντιδράσεις είναι οι εξής:



Σχήμα 3.10 Αντιδράσεις σύνθεσης πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) με ακραία αμινομάδα

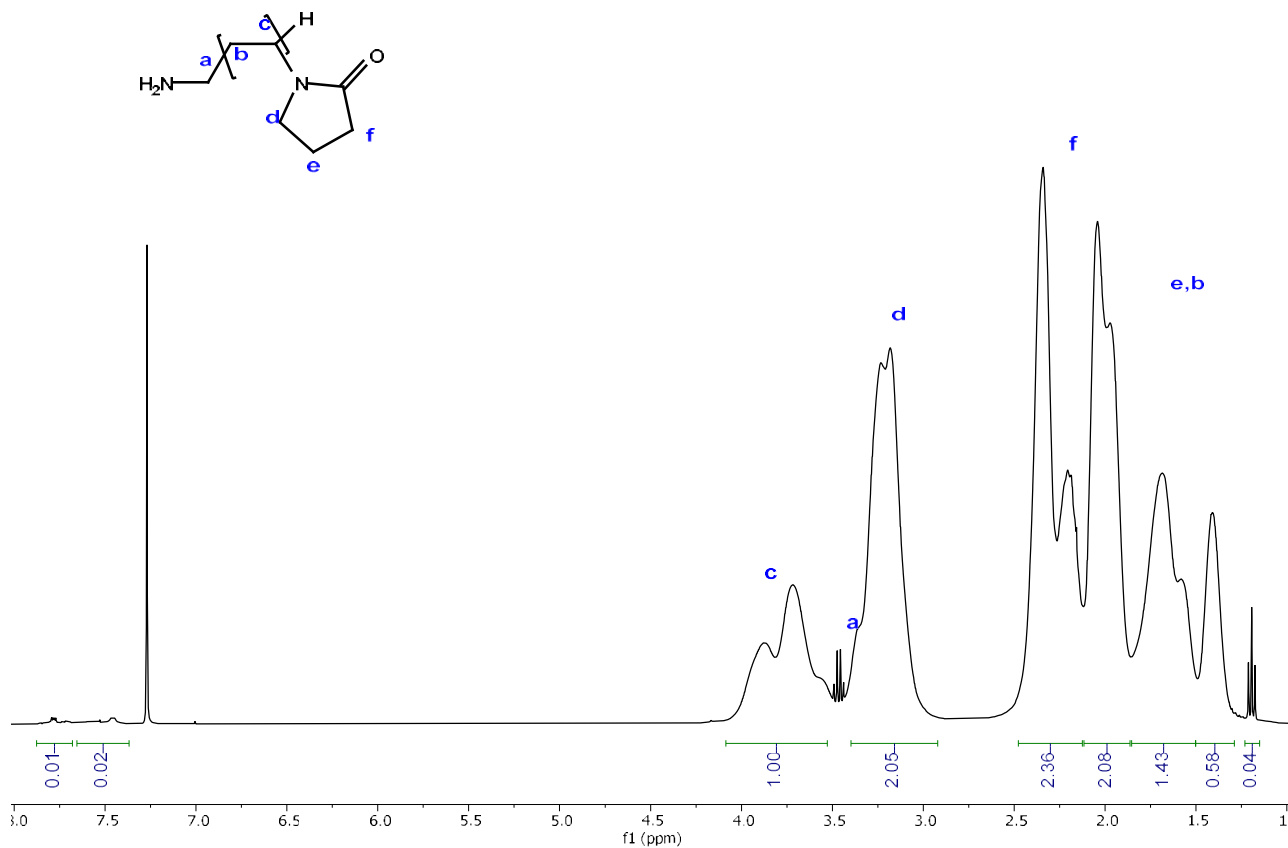


Σχήμα 3.11 Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του CTA



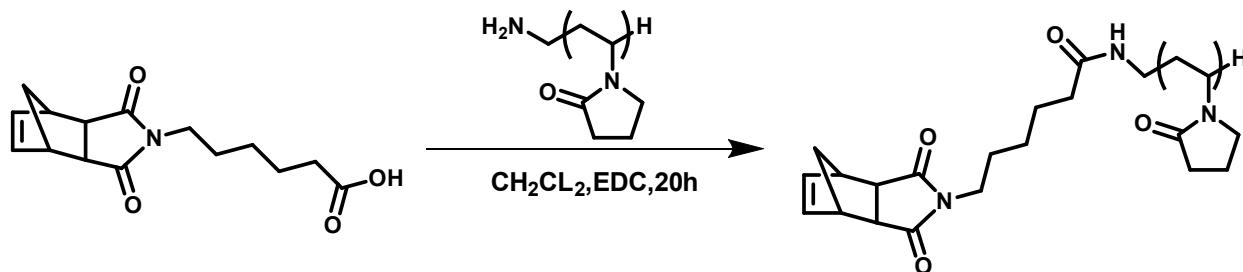
Σχήμα 3.12 Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του πολυμερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη).

Από το φάσμα για την πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) με ακραία αμινομάδα (σχ. 3.13), διακρίνουμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές a,b στα 7.5-7.7 ppm, έχουν σχεδόν εξαφανιστεί που σημαίνει ότι η αντίδραση αποπροστασίας επιτεύχθηκε σε έναν βαθμό. Όμως διακρίνουμε υπολείμματα κορυφών, τα οποία αρχικά θεωρήσαμε ότι είναι παραπροϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση των αζώτων της υδραζίνης με τα καρβονύλια του φθαλιμιδίου, όμως δεν απομακρύνθηκαν ύστερα από καταβύθιση.



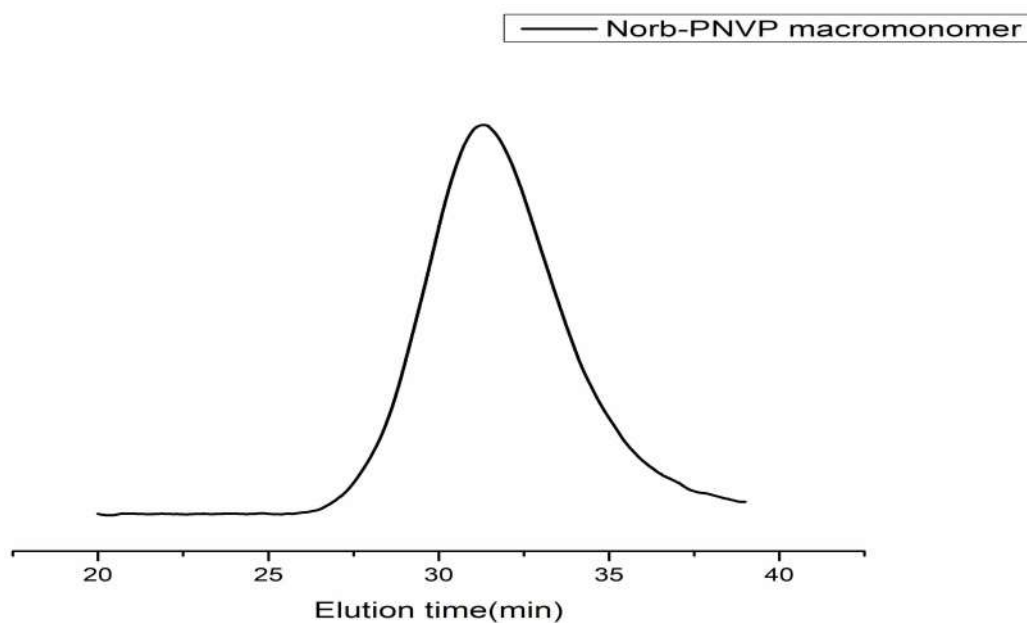
**Σχήμα 3.13** Φάσμα <sup>1</sup>H NMR πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) με ακραία αμινομάδα

Το μακρομονομερές PNVP με ακραία νορβορνεϊκή ομάδα συντέθηκε ως εξής:



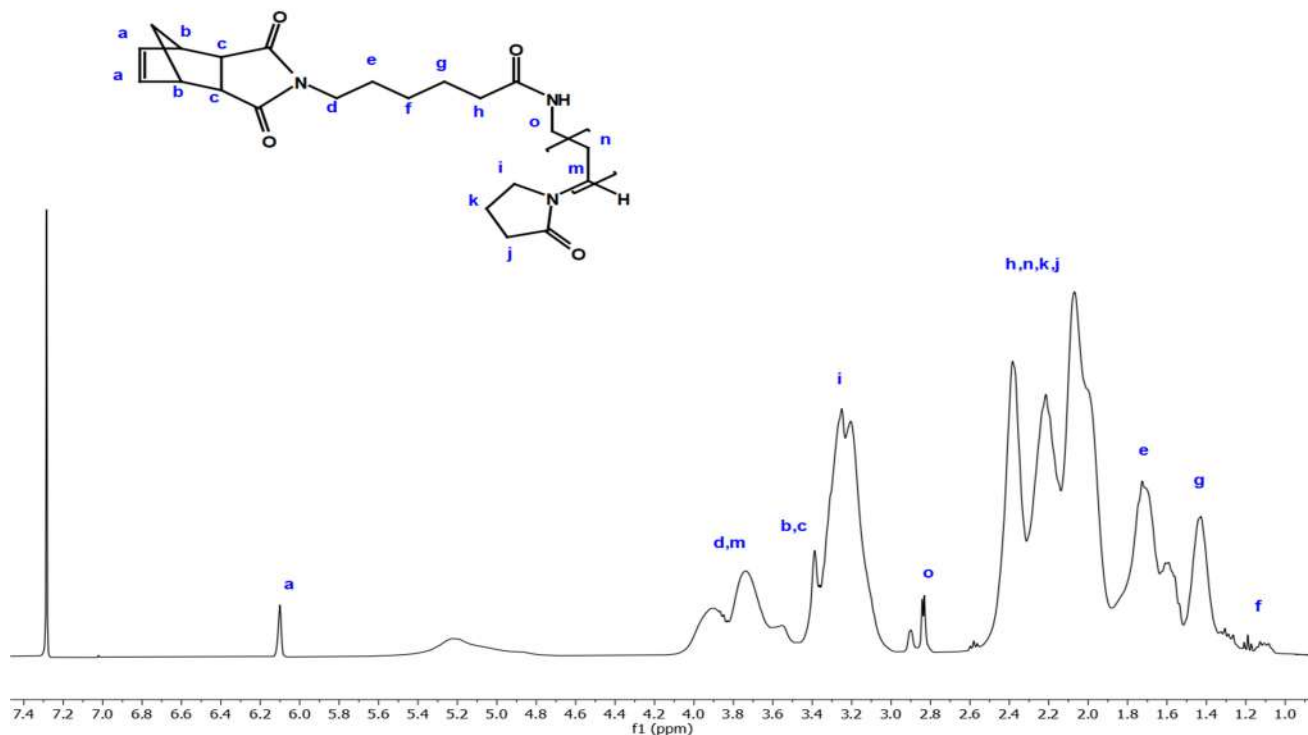
Σχήμα 3.14 Σύνθεση μακρομονομερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης)

Το χρωματογράφημα GPC σε διαλύτη DMF για το μακρομονομερές (σχ. 3.15), δείχνει σχετικά ευρεία αλλά συμμετρική κατανομή.



Σχήμα 3.15 Χρωματογράφημα GPC μακρομονομερούς πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης)

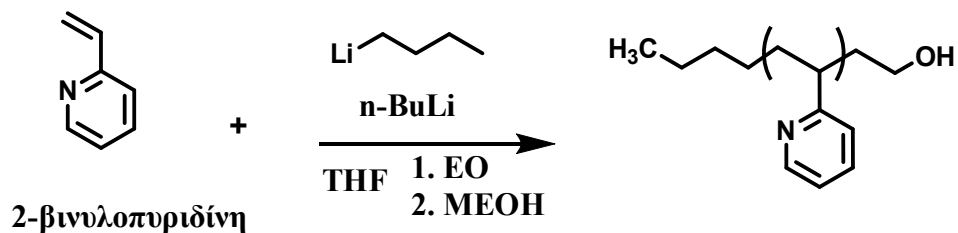
Τα αποτελέσματα από το NMR για το μακρομονομερές (σχ. 3.16), δείχνουν τις κορυφές τόσο στα 6,1 ppm, όσο και τις χαρακτηριστικές κορυφές m ή i, από τις οποίες μπορούμε συγκρίνοντας με τις a, να βρούμε μοριακά βάρη και βαθμό πολυμερισμού.

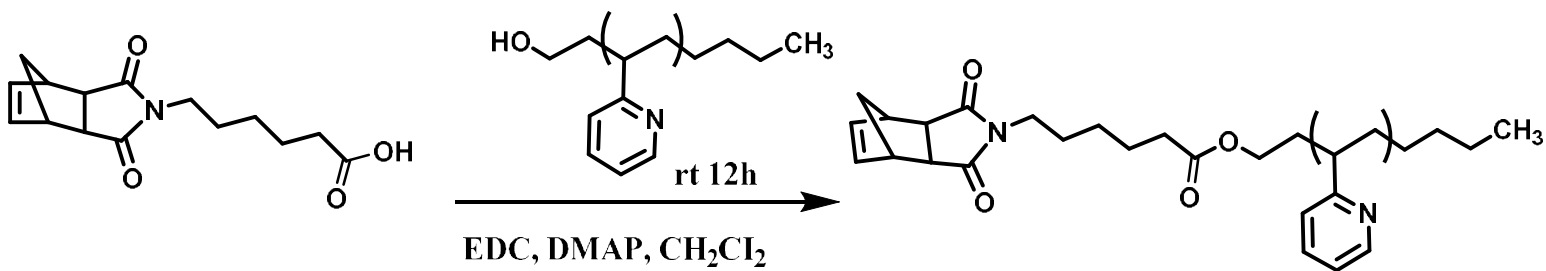


Σχήμα 3.16 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του μακρομονομερούς PNVP

### 3.4 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ P2VP

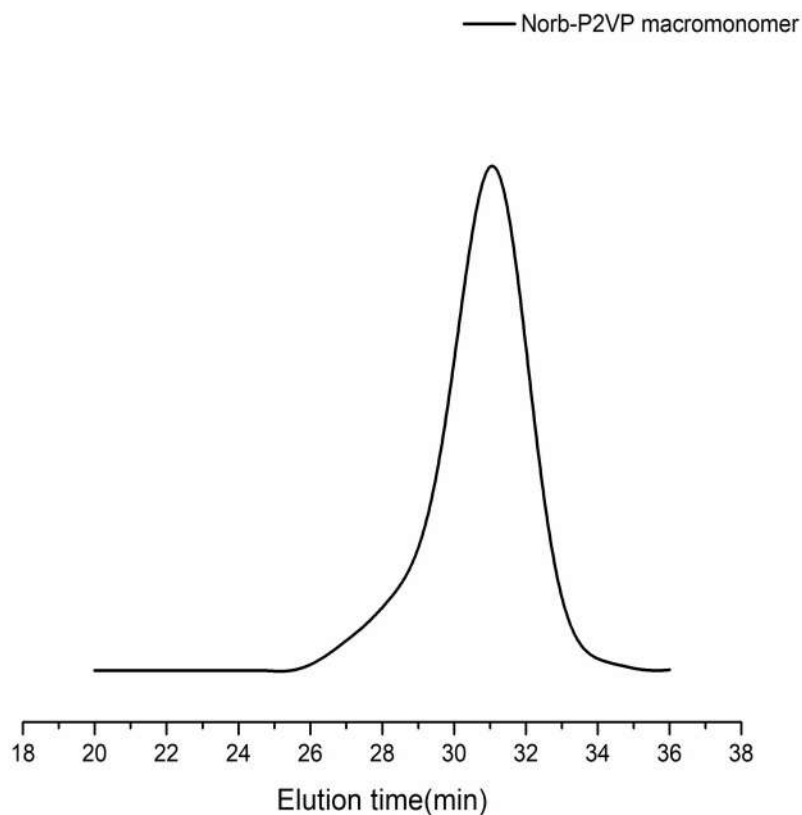
Συντέθηκε μακρομονομερές πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), το οποίο αρχικά πολυμερίστηκε με ανιοντικό πολυμερισμό και στην συνέχεια αντέδρασε με ένα παράγωγο του νορβορνεπίου το οποίο φέρει καρβοξυλική ομάδα στην άκρη, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (σχ. 3.17).





**Σχήμα 3.17** Αντιδράσεις σύνθεσης μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης)

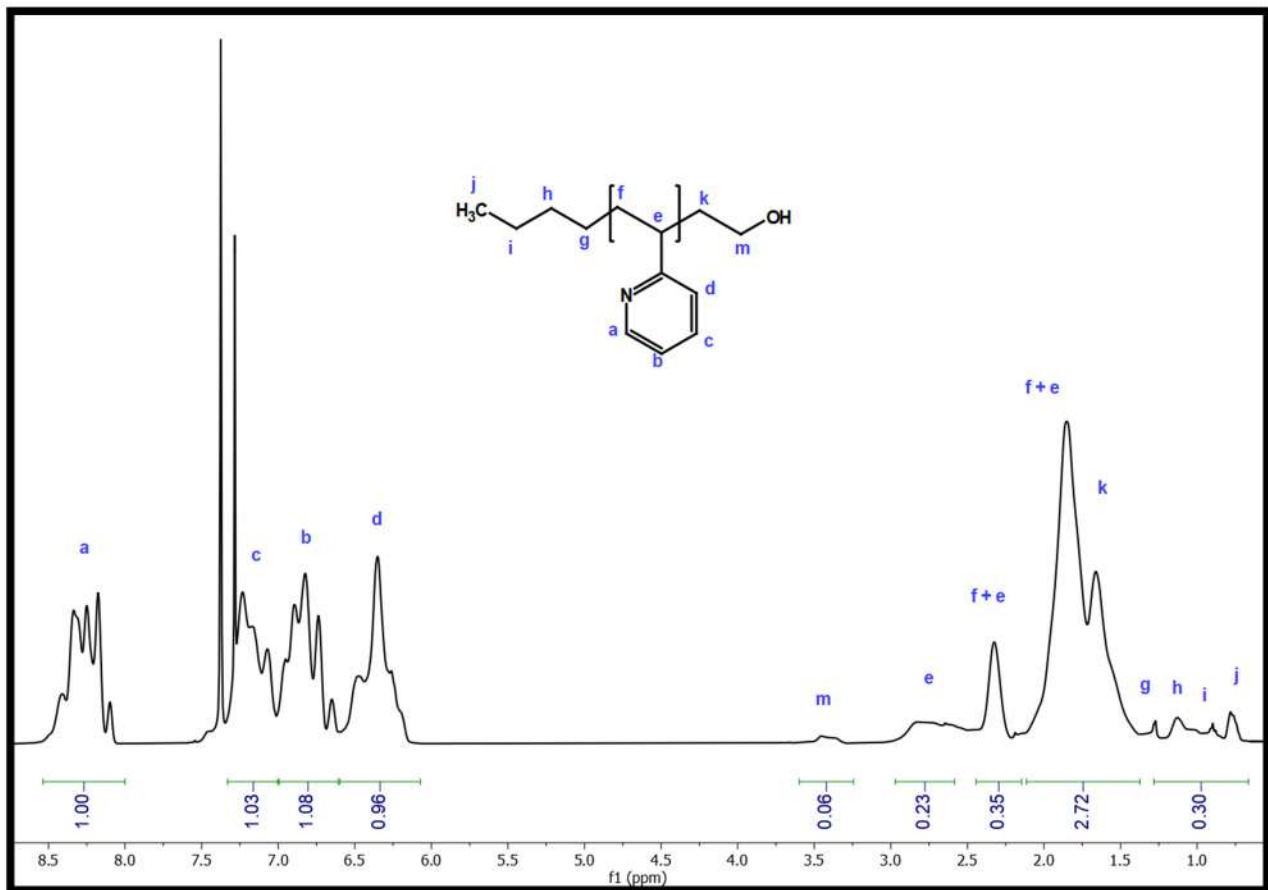
Στο χρωματογράφημα GPC του μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (σχ. 1.18), παρατηρούμε ένα μικρό ώμο προς τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη ο οποίος δεν υπήρχε τις πρώτες μέρες μετά τον πολυμερισμό της 2-βίνυλοπυριδίνης και ίσως οφείλεται σε συνένωση μερικών αλυσίδων που περιέχουν -OH στα άκρα τους.



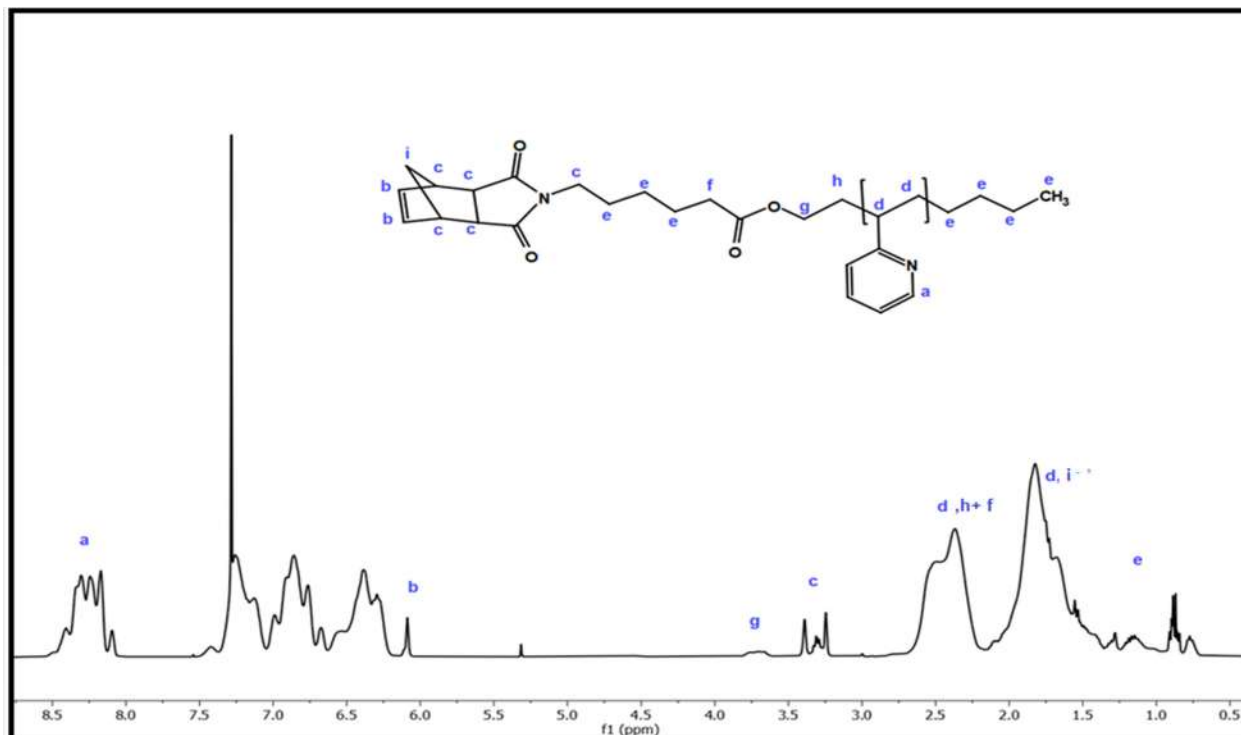
**Σχήμα 3.18** Χρωματογράφημα GPC του μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης)



Από τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR, παρατηρούμε τις χαρακτηριστικές κορυφές τόσο του πολυμερούς P2VP, όσο και του μακρομονομερούς και στο φάσμα του σχήματος 3.20, από τις κορυφές b και a, βρίσκουμε μοριακό βάρος και το βαθμό πολυμερισμού γνωρίζοντας ότι  $\text{MB}_{2\text{VP}} = 105 \text{ gr/mol}$ .



Σχήμα 3.19 Φάσμα  $^1\text{H}$ NMR του πολυμερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)



Σχήμα 3.20 Φάσμα <sup>1</sup>NMR του μακρομονομερούς πολυ(2-βινυλοπυριδίνης)

### 3.5 ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ PVL

Οι πολυμερικές βούρτσες παρασκευάστηκαν όλες με καταλύτη 3<sup>ης</sup> γενιάς Grubbs και με τη μέθοδο “grafting through”.

Επιλέχθηκε η μέθοδος σποράς (ceding), κατά την οποία ποσότητα μακρομονομερούς διαλύεται στην επιθυμητή ποσότητα διαλύτη (συνήθως διχλωρομεθάνιο, το οποίο συμπλέκεται λιγότερο με τον καταλύτη και διαλύονται τα περισσότερα πολυμερή). Στη συνέχεια και αφού έχει διαλυθεί στον ίδιο διαλύτη και ο καταλύτης, ρίχνεται μικρή ποσότητα διαλύματος μακρομονομερούς στο διάλυμα του καταλύτη. Έτσι επιτυγχάνεται τα αρχικά μόρια να προσδεθούν στον καταλύτη και να έχουμε γρήγορο στάδιο έναρξης. Μετά από 10-15 δευτερόλεπτα, ρίχνεται και η υπόλοιπη ποσότητα διαλύματος μακρομονομερούς με αποτέλεσμα η διάδοση να είναι ομοιόμορφη και να επιτυγχάνονται πιο στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Για την απομόνωση των περισσότερων πολυμακρομονομερών, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση (ή εκλεκτική καταβύθιση), διότι κάποια ποσότητα πολυμακρομονομερούς δεν αντέδρασε με τον καταλύτη (ή αντέδρασε και τερματίστηκε), με

αποτέλεσμα οι κατανομές να είναι ευρείες και να υπάρχουν πολλαπλοί ώμοι. Με την κλασματοποίηση καταφέραμε να πάρουμε τις μακρομοριακές βούρτσες, όπως θα δούμε και παρακάτω.

Η τεχνική έγκειται στη χρήση ενός συστήματος διαλυτών που πρέπει να αναμιγνύονται και ο ένας είναι ο καλός διαλύτης, ενώ ο άλλος είναι ο μη διαλύτης για το πολυμακρομονομερές και παίζει ρόλο και η διαφορά διαλυτότητας που έχουν τα πολυμερή με διαφορετικά μοριακά βάρη<sup>[121]</sup>. Η προσθήκη του μη διαλύτη, προκαλεί θόλωμα στο διάλυμα όταν προστίθεται, το οποίο με θέρμανση φεύγει. Αφού προστεθεί πάλι μη διαλύτης στο διάλυμα και ακολουθήσει θέρμανση για δεύτερη φορά, τοποθετείται σε διαχωριστική χοάνη για λίγες ώρες. Λαμβάνονται συνήθως 2 φάσεις στη χοάνη, όπου τα μεγάλα μοριακά βάρη βρίσκονται κάτω και τα μικρά επάνω. Συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύματα 0,5-5 % w/v και πολλές φορές χρειάζονται δοκιμές για να βρούμε το σωστό σύστημα διαλυτών (στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε σύστημα χλωροφορμίου/επτανίου).

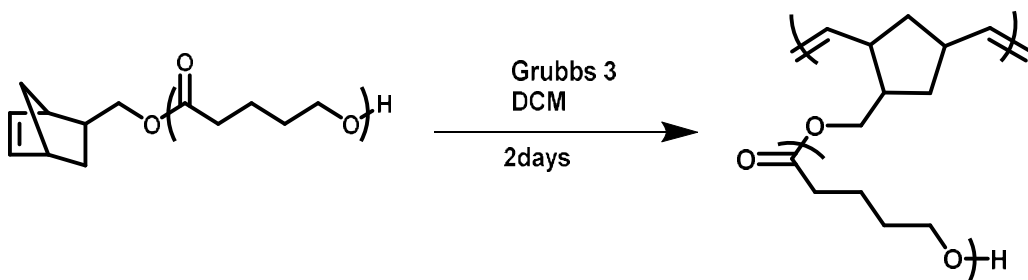
Παρακάτω στον πίνακα 5 φάνινονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμακρομονομερών που παρασκευάστηκαν και μετέπειτα οι αντιδράσεις σύνθεσης και τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR και τα χρωματογραφήματα GPC.

**Πίνακας 5 Πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών πολυμερικών βουρτσών**

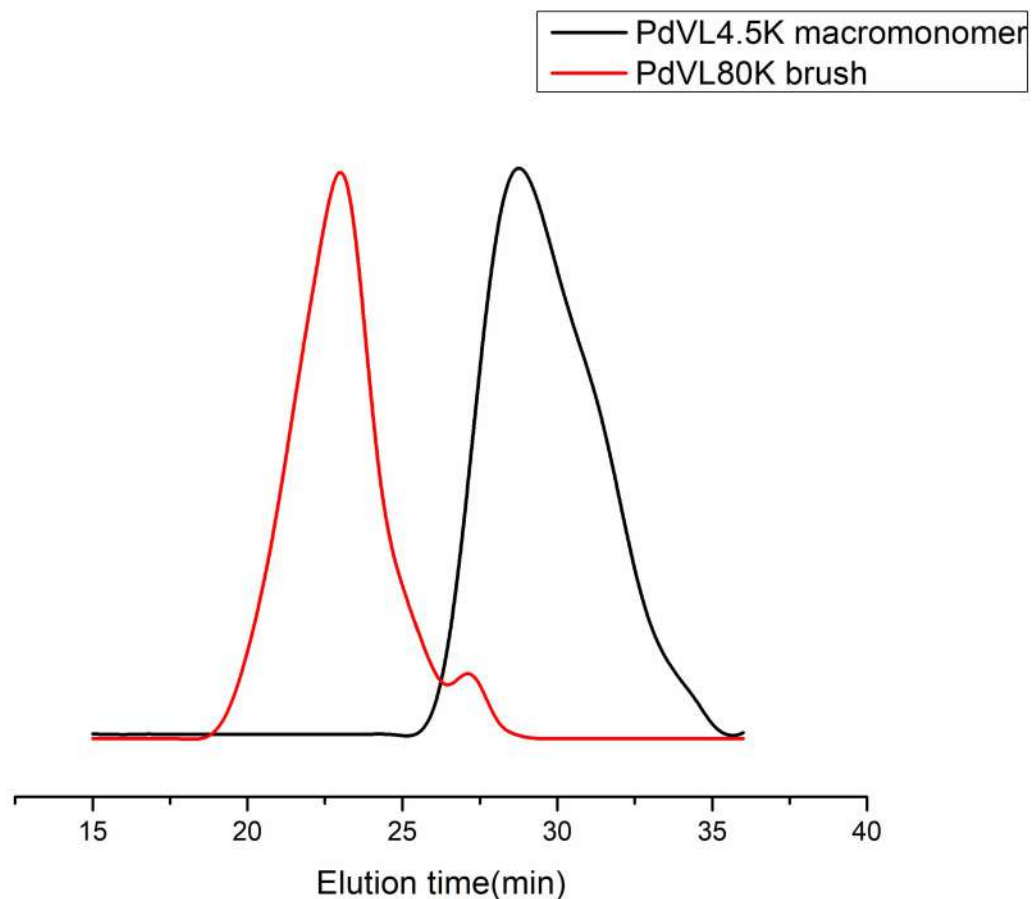
<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	<b>% PNVP</b>	<b>ΚΛΑΔΟΙ PδVL</b>	<b>ΚΛΑΔΟΙ PNVP</b>	<b>ΚΛΑΔΟΙ P2VP</b>
PVL80 brush(απο PVL4.5)	80000	157000	1.8	-	18	-	-
PVL165 brush(PVL16)	165000	205500	1.2	-	10	-	-
PVL-b-PNVP185 brush(PVL16)	185000	234000	1.25	5.50	11	2	-

+PNVP							
PVL-b- PNVP165 brush(PVL16)	165000	198000	1.16	3.50	10	1	-
PVL124 double brush(ser- PVL16)	124000	152000	1.2	-	8	-	-
PVL-b- PNVP111 double brush(ser- PVL16)	111000	129000	1.16	8,5	6	1	-
P2VP 8 brush	8000	10.500	1.35	-	-	-	3

Για το πολυμακρομονομερές PδVL80 brush, η αντίδραση σύνθεσης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 3.18, ενώ το GPC δείχνει ότι υπάρχει μικρή ποσότητα μακρομονομερούς που δεν αντέδρασε και αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα άκρα του μακρομονομερούς PVL4.5 δεν είχαν όλα ακραίο νορβονένιο. Παρά όλα αυτά παρασκευάστηκε επιτυχώς, όπως φαίνεται και στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (σχ. 3..21).



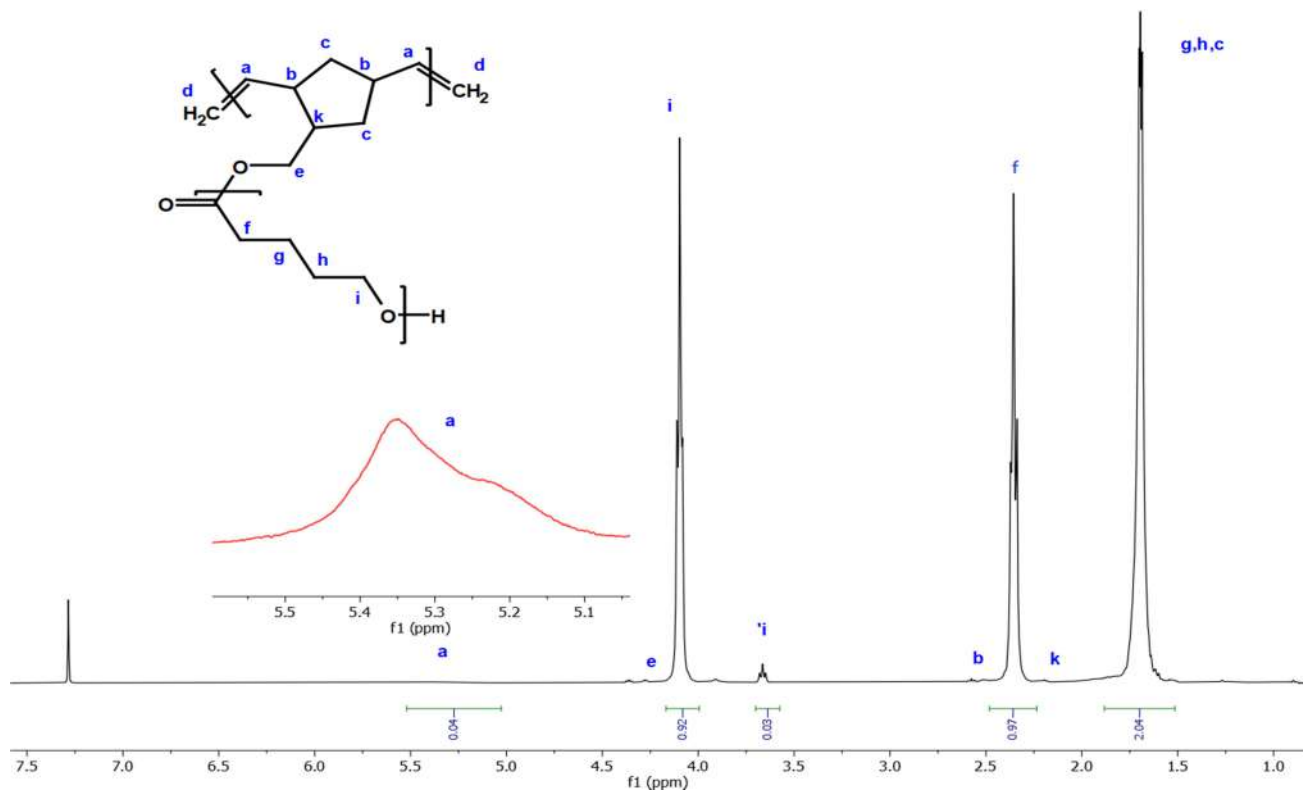
Σχήμα 3.21 Αντίδραση σύνθεσης πολυμακρομονομερούς PδVL80



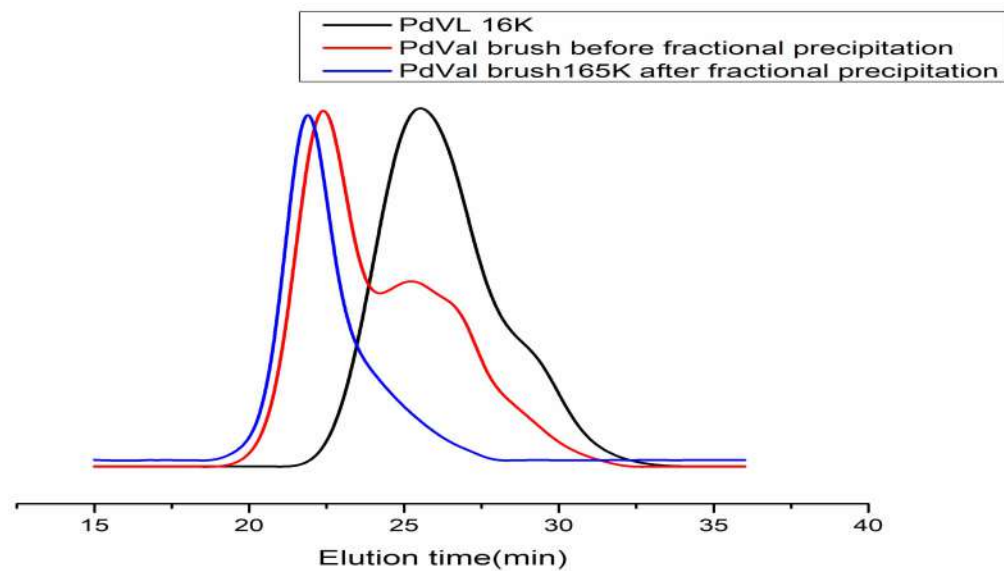
**Σχήμα 3.22 Χρωματογράφημα GPC της PδVL80K βούρτσας**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR, οι κορυφές του νορβορνεπίου του μακρομονομερούς που οφείλονται στα ακραία πρωτόνια στα 6.1, όπως είδαμε προηγουμένως (σχ. 3.4), έχουν μετατοπιστεί στα 5.1-5.5 ppm (κορυφές α), πράγμα το οποίο δείχνει ότι συντέθηκε η μακρομοριακή βούρτσα. Οι κορυφές της PδVL παραμένουν ίδιες, όπως παρατηρούμε.

Για την βούρτσα PδVL165K και για την απομόνωση της, πραγματοποιήθηκε κλασματοποίηση (ή εκλεκτική καταβύθιση), διότι μεγάλη ποσότητα μακρομονομερούς δεν αντέδρασε (σχ. 3.24). Όπως διαπιστώνουμε, η κορυφή συγκριτικά με πριν, έγινε πιο στενή και λάβαμε τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη που αντιστοιχούν στην βούρτσα.

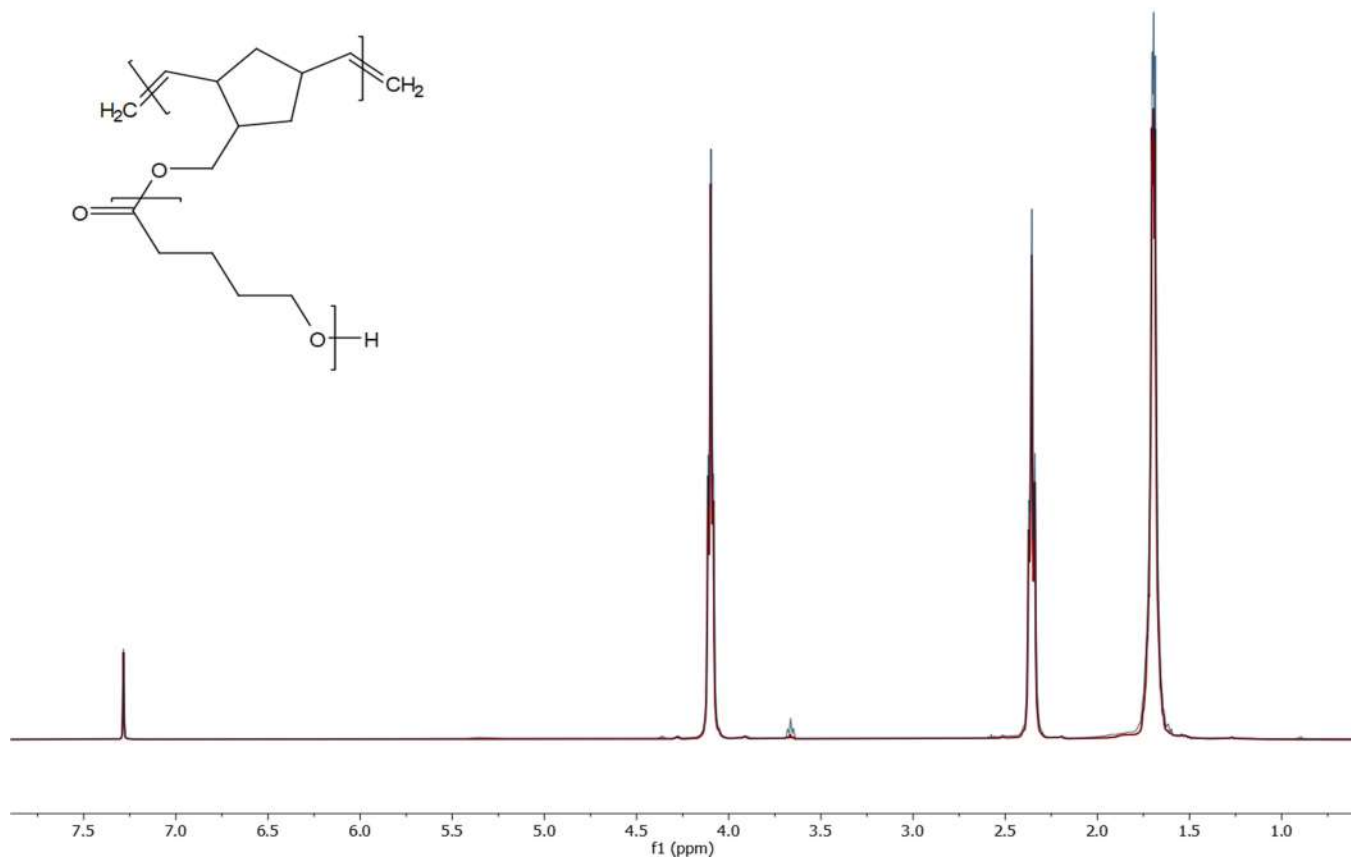


Σχήμα 3.23 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της μακρομοριακής βούρτσας PδVL80



Σχήμα 3.24 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας PδVL165K

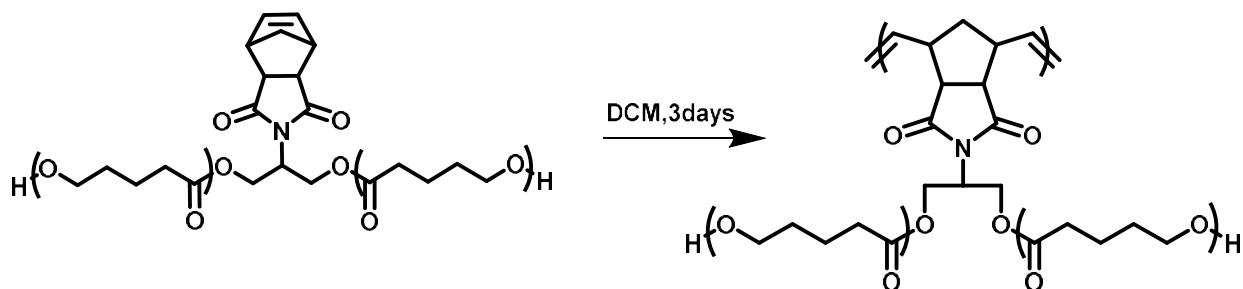
Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (σχ. 3.25), είναι όμοιο με την βούρτσα PVL80 και φαίνεται και παρακάτω στο συγκριτικό φάσμα όπου οι κορυφές είναι όλες ίδιες. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του κορμού του νορβορνεπίου δεν φαίνονται, επειδή είναι μικρές σε ποσοστό, αλλά υπάρχουν, όπως δείξαμε και παραπάνω.



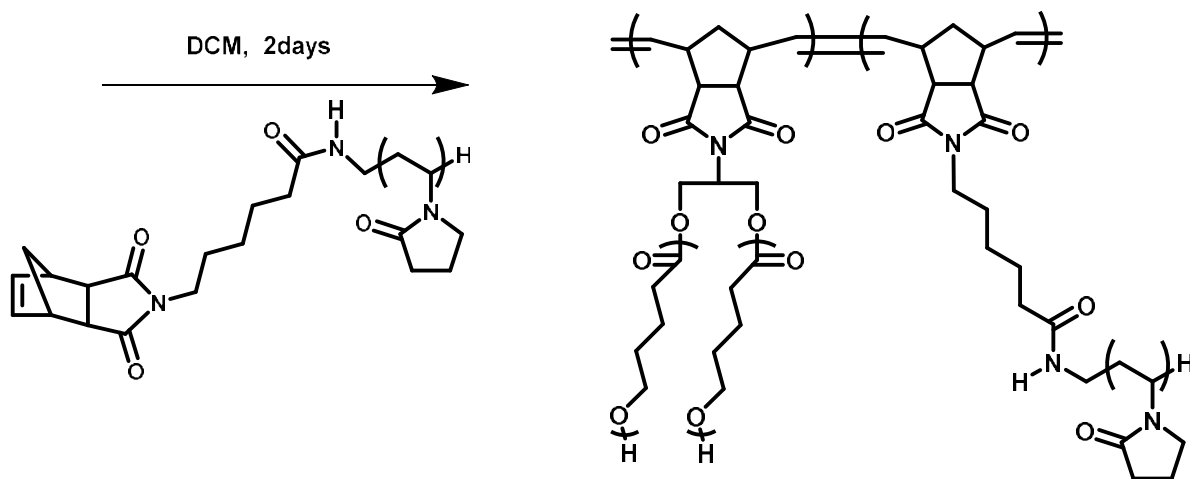
Σχήμα 3.25 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της βούρτσας PδVL165K

### 3.6 ΔΙΠΛΑ ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ PδVL ΚΑΙ PδVL-b-PNVP

Όσο αναφορά τα διπλά πολυμακρομονομερή, η αντίδραση σύνθεσης τους (πχ ser-PδVL16 double brush και ser-PδVL-b-PNVP brush) είναι η εξής (σχ. 3.26-3.27) :



Σχήμα 3.26 Σύνθεση διπλής μακρομοριακής βούρτσας PδVL



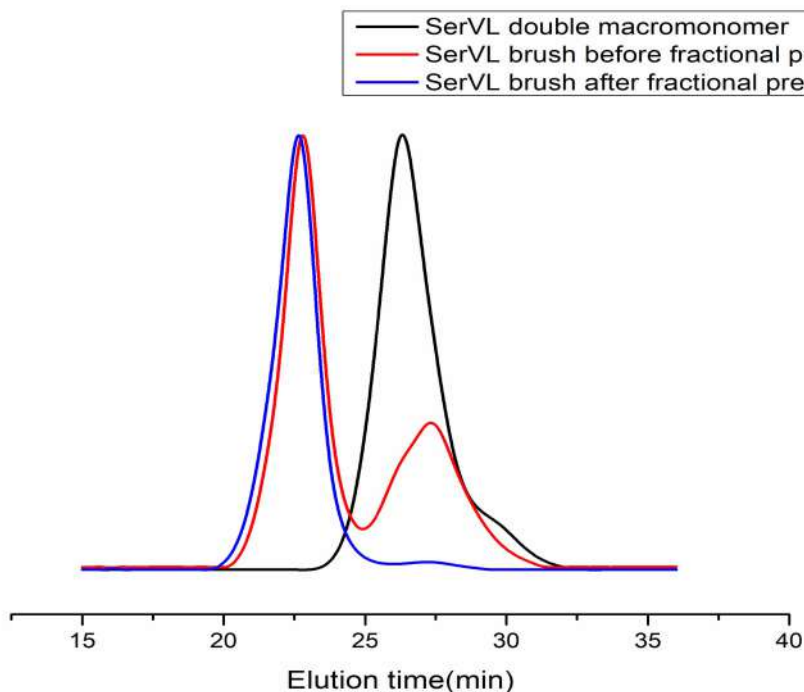
Σχήμα 3.27 Σύνθεση μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP

Στις συγκεκριμένες βούρτσες όπως και σε όσες ακολουθήσουν, όλες απομονώθηκαν με κλασματοποίηση καθώς μεγάλη ποσότητα μακρομονομερούς δεν αντιδρούσε. Το χρωματογράφημα GPC (σχ. 3.28 και 3.29) φανερώνει το συγκεκριμένο πρόβλημα. Βλέπουμε ότι στην πρώτη εικόνα δεν υπάρχει υπόλειμμα μακρομονομερούς, ενώ στην δεύτερη υπάρχει σε βαθμό περίπου 5%. Ύστερα από την προσθήκη του μακρομονομερούς PNVP, η κορυφή μετατοπίστηκε ελάχιστα, γεγονός που δείχνει ότι η αντίδραση είναι αργή και τερματίζεται γρήγορα. Εξάλλου, κατά την προσπάθεια σχηματισμού βούρτσας PNVP, δεν καταφέραμε να πάρουμε καθαρό προϊόν βούρτσας παρά μόνο μεγάλους ώμους που δεν ήταν δυνατό να κλασματοποιηθούν στις προσπάθειες που έγιναν (σχ. 3.30). Σε αυτό, μπορεί να επιδρά και το σύστημα διαλυτών της κλασματοποίησης.

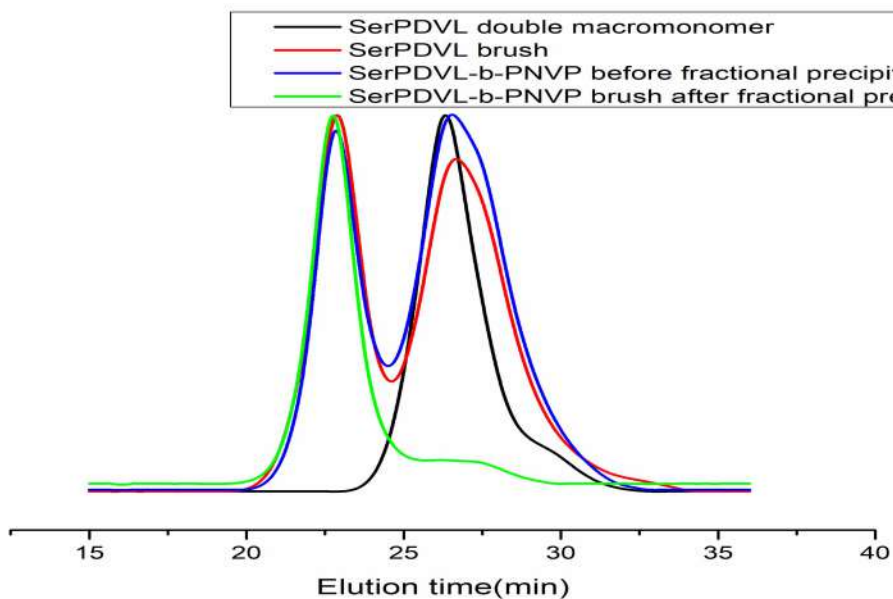
Για αυτό έγινε και προσπάθεια να εισαχθεί ως συστάδα στη συγκεκριμένη περίπτωση, με την λογική ότι τα ενεργά κέντρα του καταλύτη είναι δεσμευμένα με την πολυ(δ-



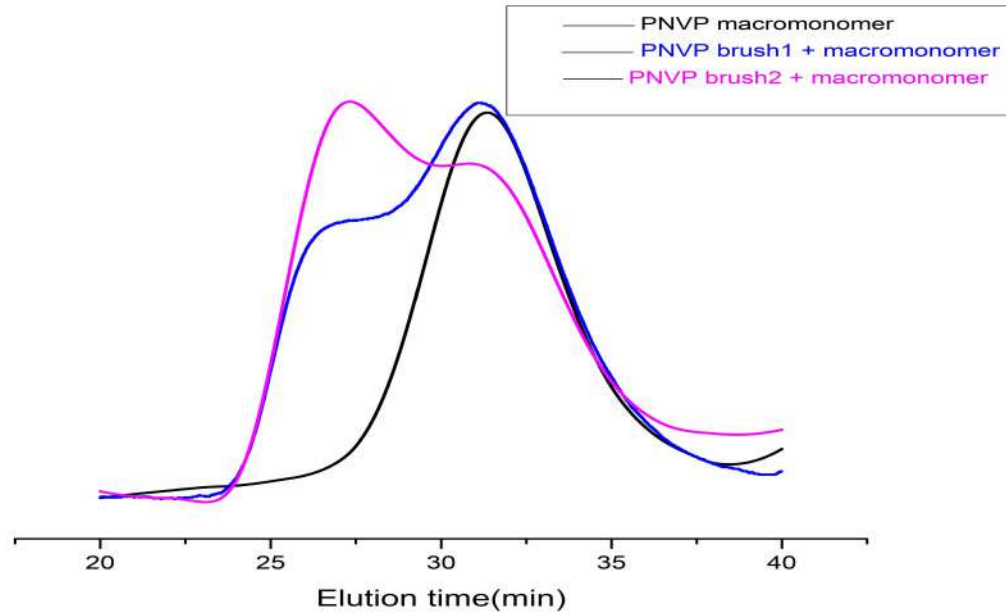
βαλερολακτόνη), οπότε δεν υπάρχει άμεση επαφή των ομάδων C=O και N με το μέταλλο του Ru του καταλύτη Grubbs. Παρά όλα αυτά τα ποσοστά εισαγωγής ήταν πολύ μικρά όπως φαίνεται και απο τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR (σχ. 3.31-3.32).



Σχήμα 3.28 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας ser-PδVL

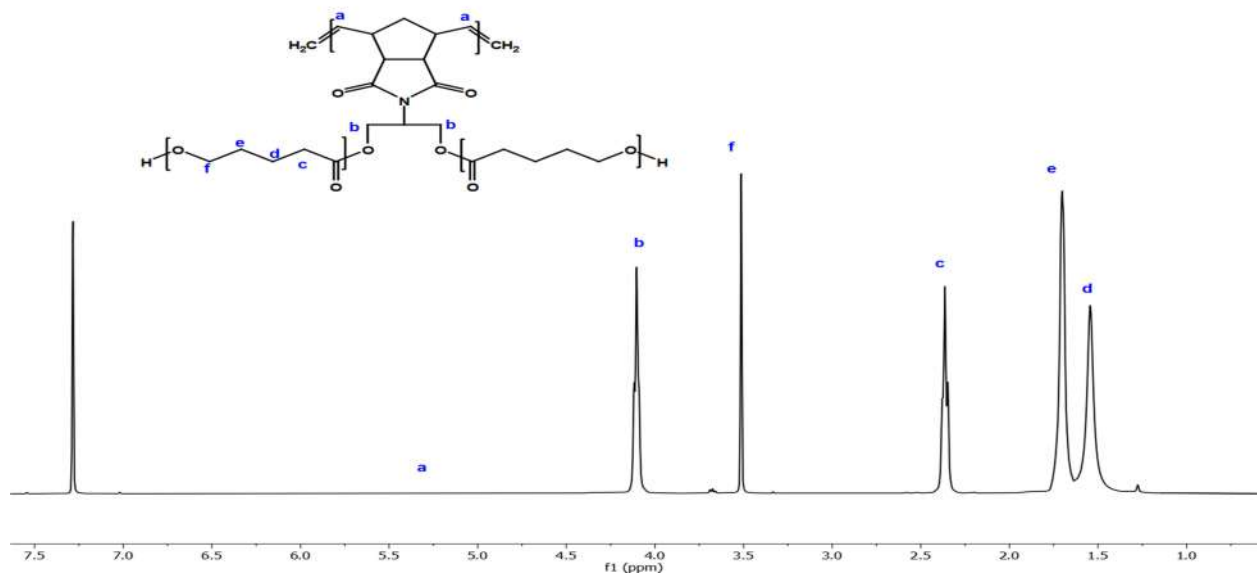


Σχήμα 3.29 Χρωματογράφημα GPC της βούρτσας ser-PδVL-b-PNVP



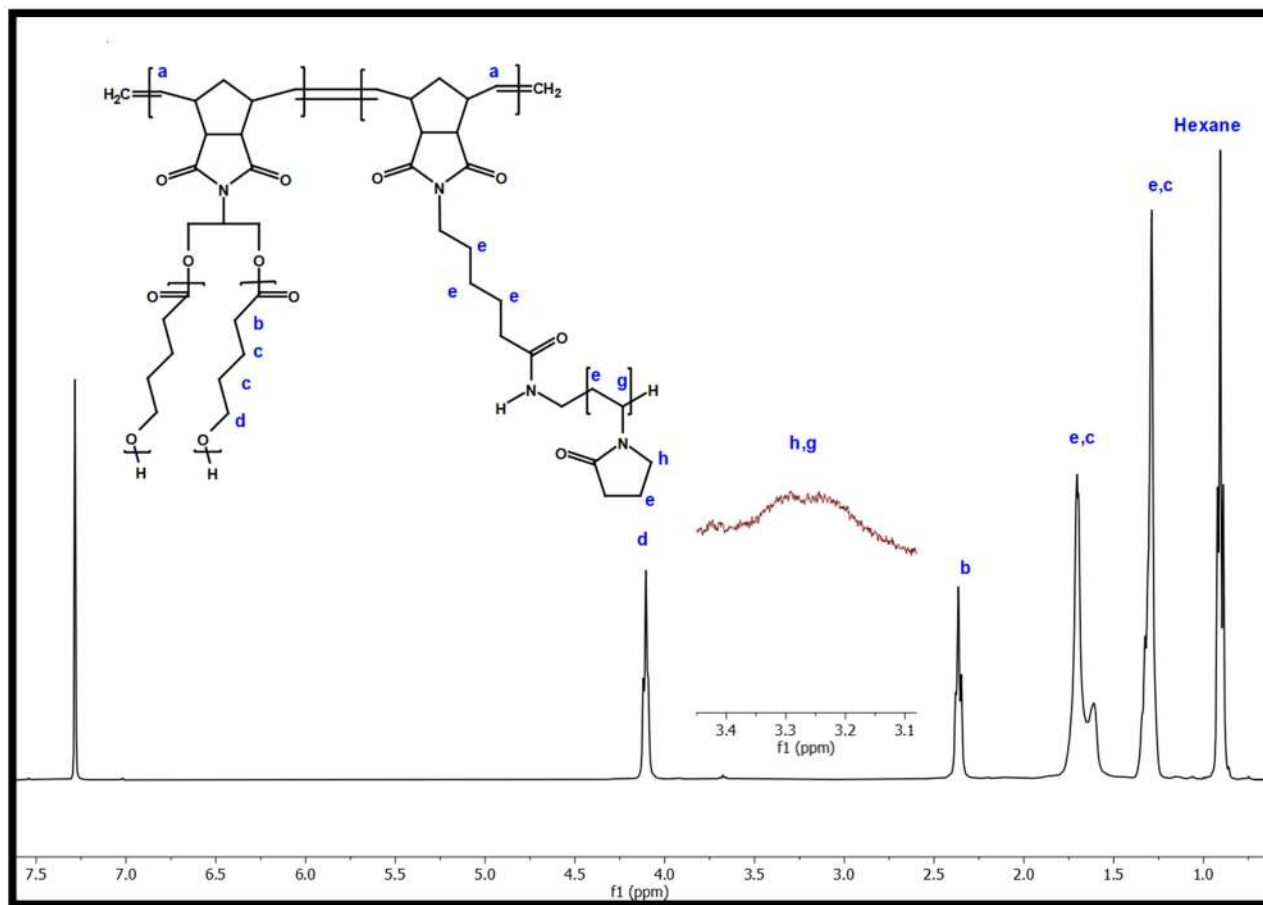
**Σχήμα 3.30** Χρωματογράφημα σύνθεσης πολυμακρομοномерών PNVP, παρουσία μακρομοномерών

Στο πρώτο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (σχ 3.31), βλέπουμε ότι οι κορυφές στα 6.1 ppm δεν υπάρχουν γεγονός που συνηγορεί ότι η μακρομομοριική βούρτσα συντέθηκε. Οι κορυφές (a) στα 5.1-5.5 ppm του κορμού του νορβορνεπίου έχουν μικρό σήμα και δεν φαίνονται (συγκριτικά με τα πρωτόνια της ΡδVL είναι πολύ λιγότερα αναλογικά).



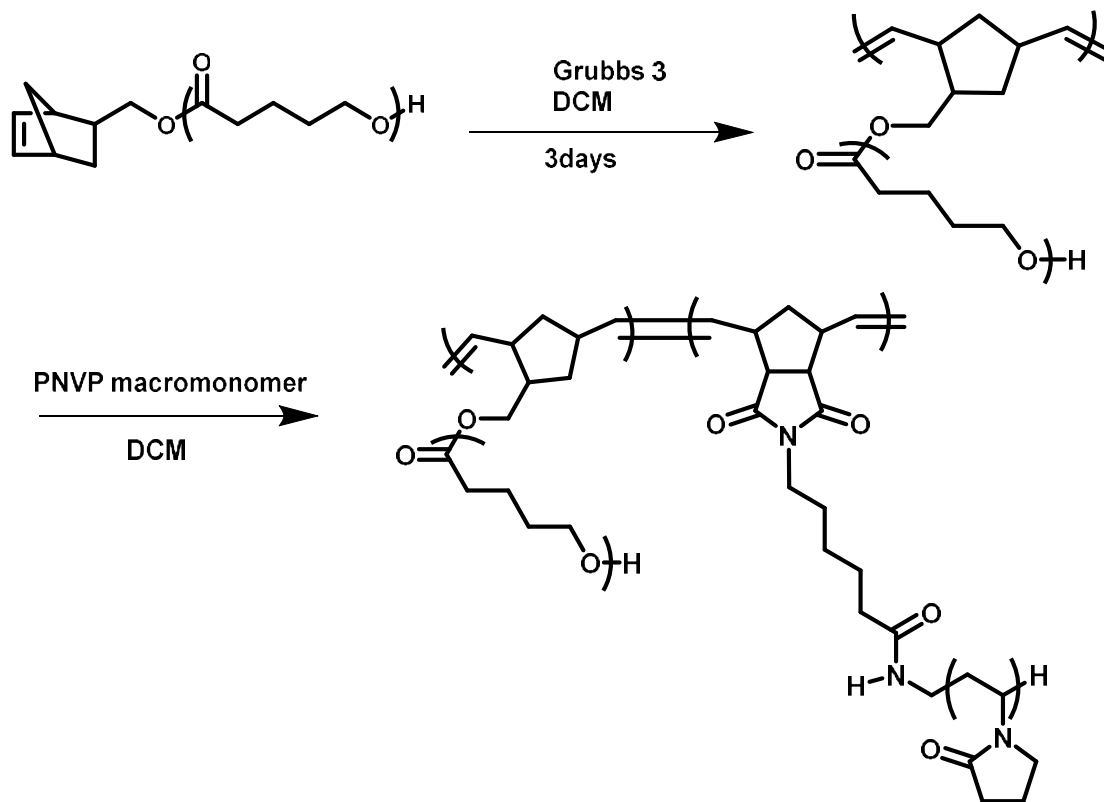
**Σχήμα 3.31** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR της βούρτσας ser-PδVL

Στο δεύτερο φάσμα (σχ. 3.32), φαίνεται ότι έχει εισαχθεί και πολυμεριστεί το μακρομονομέρες της PNVP, αφού διακρίνουμε χαρακτηριστικές κορυφές στα 3.1-3.4 ppm (h,g) του βασικού κορμού της πυρρολιδόνης. Συγκρίνοντας τα με τα υδρογόνα που αντιστοιχούν στον κορμό της PVL στα 4.2ppm (d), μπορούμε να βρούμε την αναλογία των δυο πολυμακρομονομερών στο τελικό μόριο. Διακρίνονται επίσης και οι υπόλοιπες κορυφές της PNVP που συμπίπτουν με αυτές της PδVL.



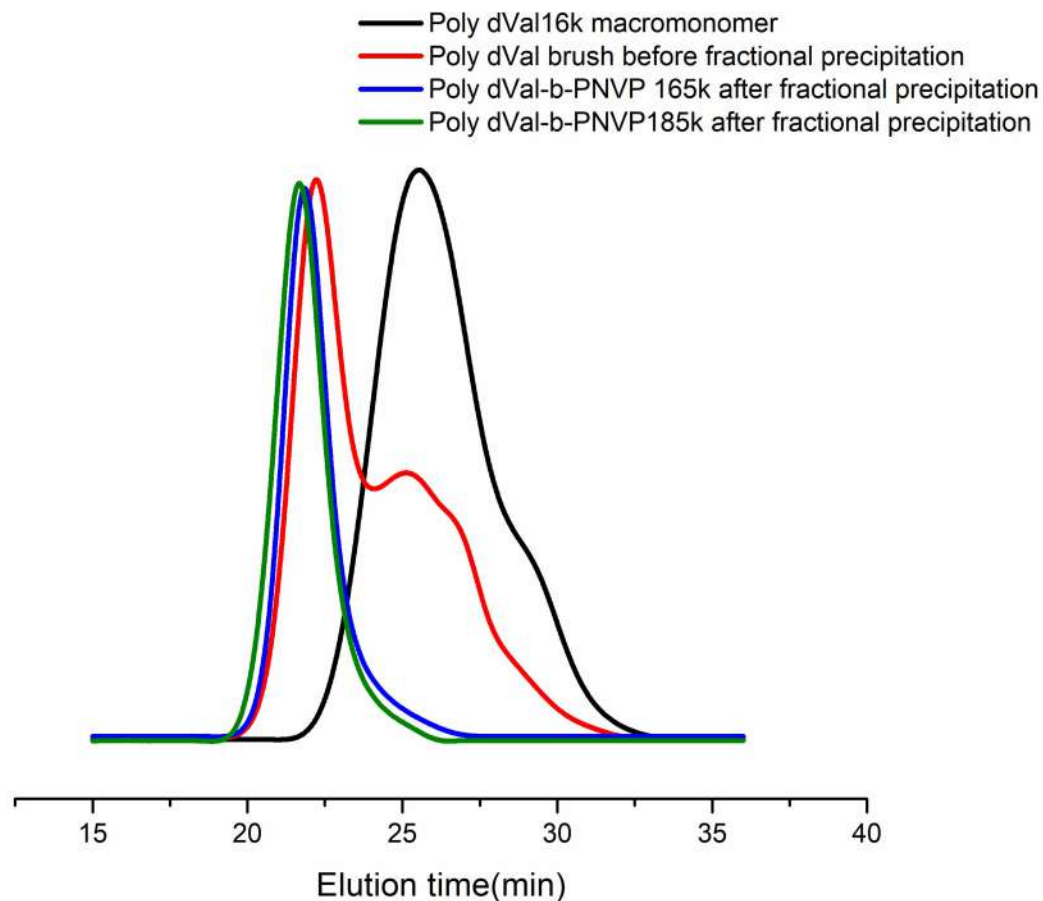
Σχήμα 3.32 Φάσμα <sup>1</sup>H NMR της βούρτσας ser-PδVL-b-PNVP

Το τελευταίο πολυ-μακρομονομερές είναι το PδVL-b-PNVP, το οποίο αποτελεί προϊόν κλασματοποίησης και πήραμε δύο προϊόντα με μοριακά βάρη 165K και 185K. Η αντίδραση είναι λίγο διαφορετική σε σύγκριση με τα διπλά μακρομονομερή, αλλά παρόμοιας λογικής (σχ. 3.33):



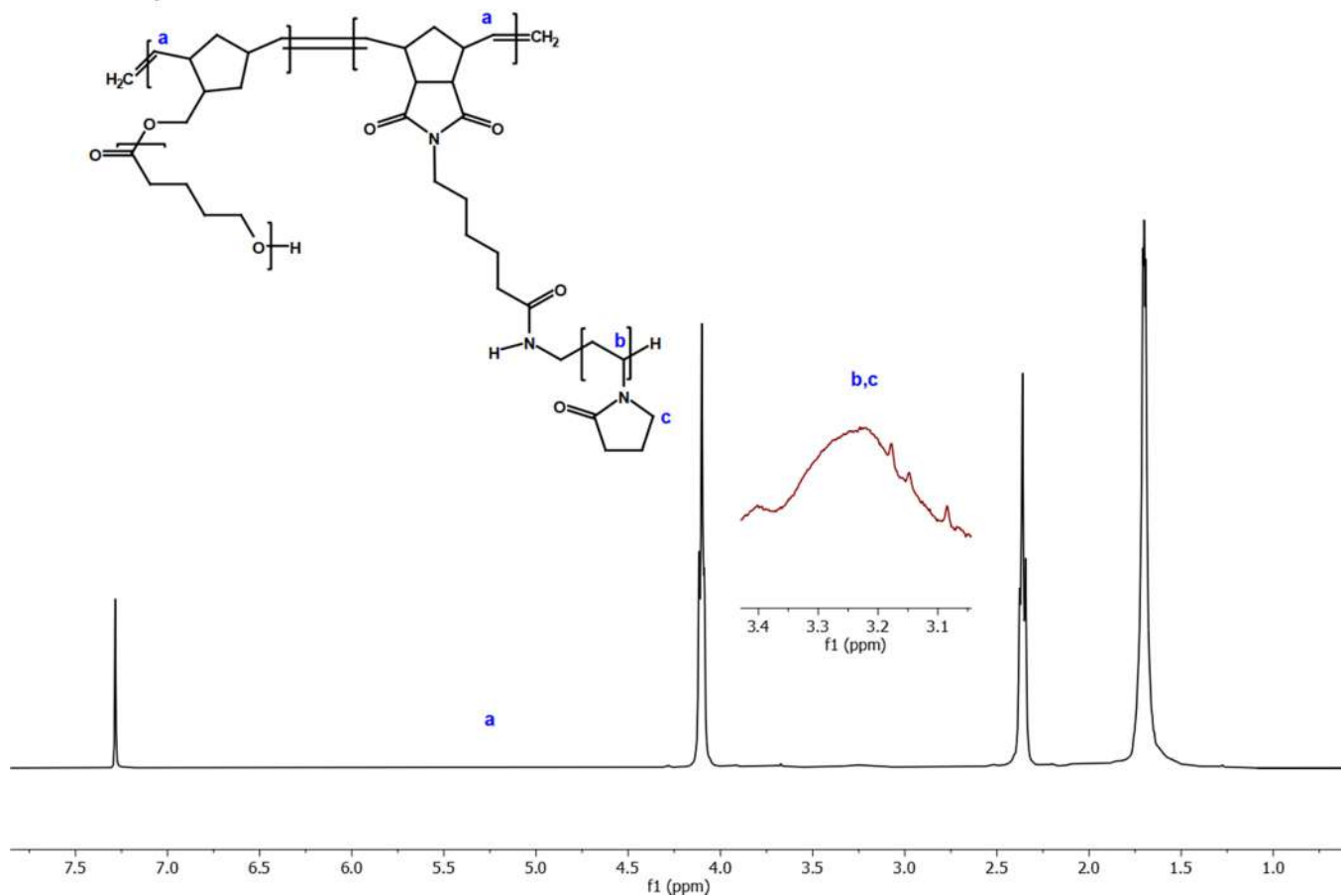
**Σχήμα 3.33** Σύνθεση μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP

Στο χρωματογράφημα GPC (σχ. 3.34) παρακάτω παρατηρούμε ότι η καμπύλη με το PδL-b-PNVP185, είναι μετατοπισμένη προς ελαφρώς μικρότερους χρόνους έκλουσης σε σχέση με PδL-b-PNVP165. Μικρό ποσοστό πυρρολιδόνης εισήχθει και σε αυτήν την περίπτωση.



**Σχήμα 3.34 Χρωματογράφημα GPC μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP**

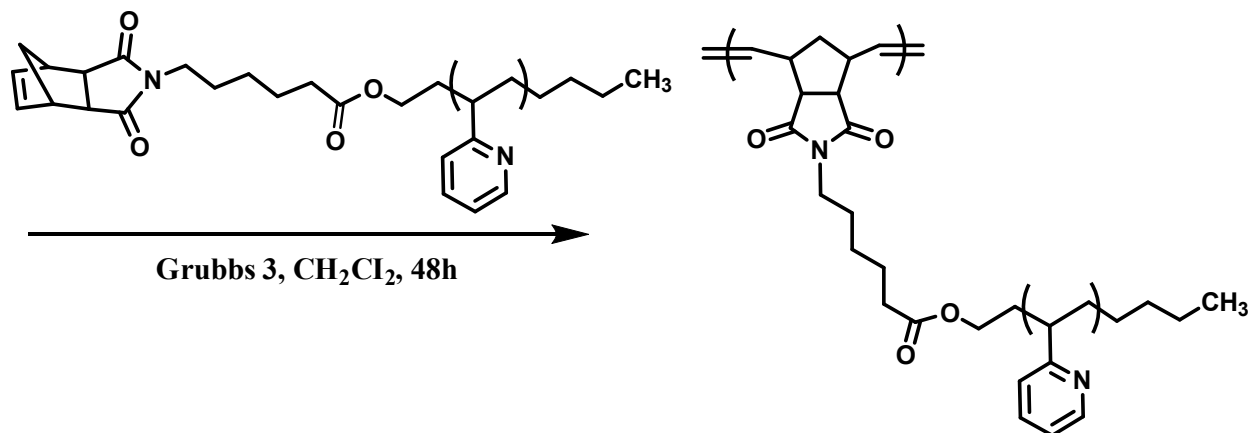
Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (σχ. 3.35), παρατηρούμε πάλι χαρακτηριστικές περιοχές της πυρρολιδόνης στα 3.1-3.5 ppm που αντιστοιχούν στα πρωτόνια b,c. Στα 5.2-5.5 ppm υπάρχουν αλλά δεν είναι ευδιάκριτες, οι κλασσικές κορυφές των πρωτονίων a του νορβορνείου. Συγκρίνοντας την αναλογία πρωτονίων στα 3.1-3.4 ppm της PNVP και στα 4.2ppm του PδVL, βρίσκουμε τα ποσοστά των δύο βουρτσών. Η διαφορά του φάσματος αυτού με το αντίστοιχο της διπλής βούρτσας, είναι ότι δεν φαίνονται κάποιες κορυφές που αντιστοιχούν κυρίως σε πρωτόνια της πυρρολιδόνης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι στη διπλή βούρτσα, υπάρχει μεγαλύτερο ποσοστό πυρρολιδόνης σε σχέση με το απλό. Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR για την PδVL-b-PNVP 165K, είναι ακριβώς ίδιο.



Σχήμα 3.35 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR μακρομοριακής βούρτσας PδVL-b-PNVP185K

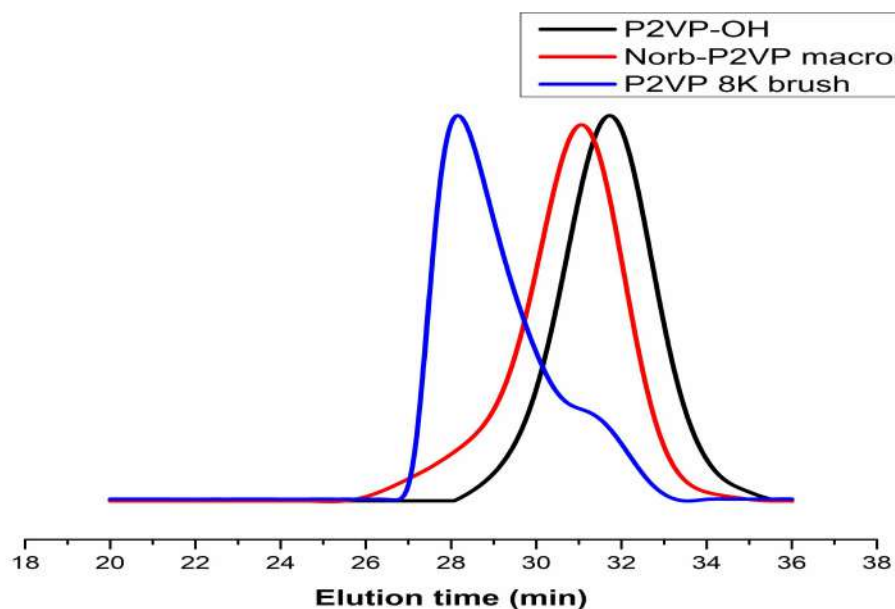
### 3.7 ΠΟΛΥΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ P2VP

Έγιναν διάφορες προσπάθειες σύνθεσης πολυμακρομονομερών P2VP, χωρίς να υπάρχει ιδιαίτερη επιτυχία καθώς επιτεύχθηκε η απομόνωση μόνο ενός πολυμακρομονομερούς μικρού μοριακού βάρους (8000). Η αντίδραση σύνθεσης παρατίθεται στο σχ. 3.36 :

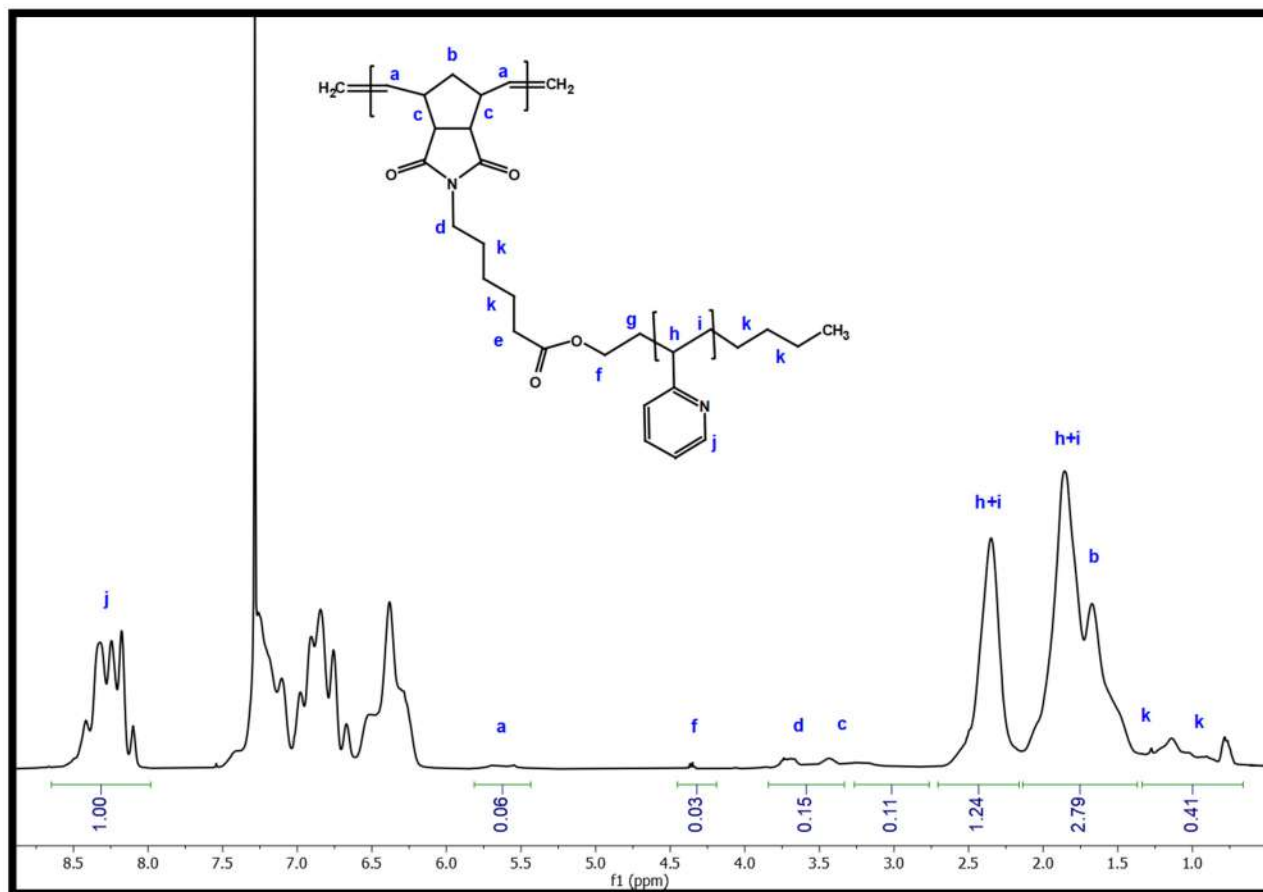


Σχήμα 3.36 Μέθοδος σύνθεσης πολυμακρομονομερών πολυ(2-βίνυλοπυριδίνης)

Από το διάγραμμα GPC (σχ,3.37), παρατηρούμε αρχικά τη μικρή μετατόπιση του μακρομονομερούς προς μεγαλύτερα μοριακά βάρη λόγω της προσθήκης του νορβορνετίου στα άκρα του πολυμερούς, και τη μετατόπιση λόγω του πολυμακρομονομερούς, το οποίο έχει έναν ώμο που οφείλεται σε υπόλειμμα μακρομονομερούς. Στο φάσμα <sup>1</sup>H NMR (σχ. 3.38), παρατηρούνται οι κορυφές α του νορβορνετίου.



Σχήμα 3.37 Χρωματογράφημα GPC πολυμακρομονομερούς P2VP.



Σχήμα 3.38 Φάσμα <sup>1</sup>H NMR του πολυμακρομονομερούς P2VP

#### 4.0 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC/TGA)

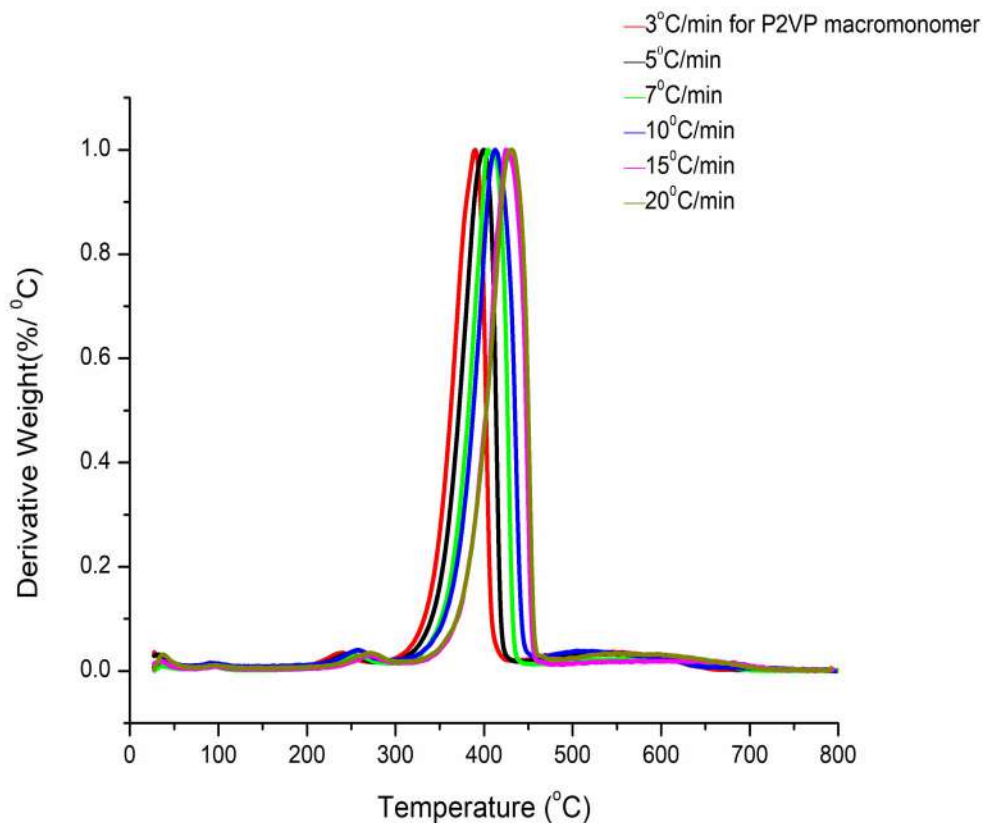
Για τη μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης, παρατίθενται τα παρακάτω θερμογράφηματα DTG (1<sup>η</sup> παράγωγος) και TGA (ημιτονοειδής καμπύλη) σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης.

#### 4.1 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ P2VP

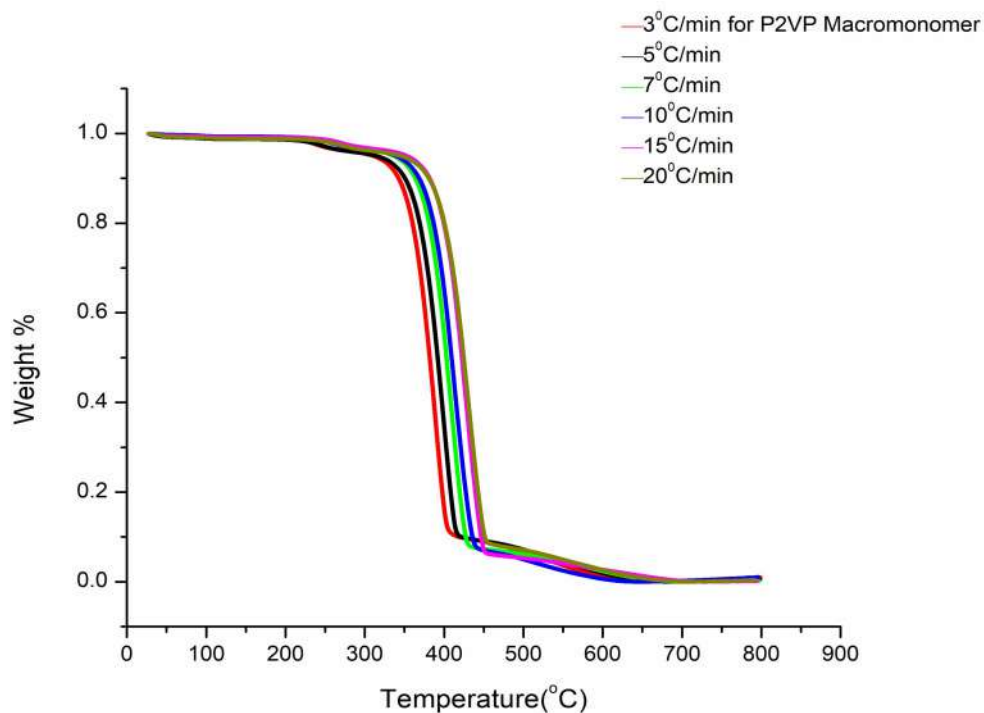
Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης (Thermogravimetric Analysis, TGA) (σχήμα 4.1) και της διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (Differential Thermogravimetry, DTG) (σχήμα 4.2) καταδεικνύουν την ύπαρξη ενός σχετικά απλού μηχανισμού θερμικής αποικοδόμησης του μακρομονομερούς της P2VP. Παρατηρείται μία κύρια κορυφή θερμικής αποικοδόμησης στην περιοχή θερμοκρασιών από περίπου



390°C ως 430°C, ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης του δείγματος. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνεται η θερμοκρασία στο μέγιστο της αποικοδόμησης. Αυτό το φαινόμενο είναι γενικό σε μία πορεία θερμικής αποικοδόμησης και οφείλεται στο μικρότερο χρόνο θέρμανσης που απαιτείται για ένα δείγμα, για να φτάσει σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία σε όλο και περισσότερο αυξανόμενους ρυθμούς θέρμανσης. Υπέρ του συμπεράσματος σχετικά με τον απλό μηχανισμό θερμικής διάσπασης συνηγορεί και το γεγονός ότι σε όλους τους ρυθμούς θέρμανσης το εύρος των θερμοκρασιών αποικοδόμησης είναι σταθερό.



**Σχήμα 4.1** Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές P2VP



**Σχήμα 4.2 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές P2VP**

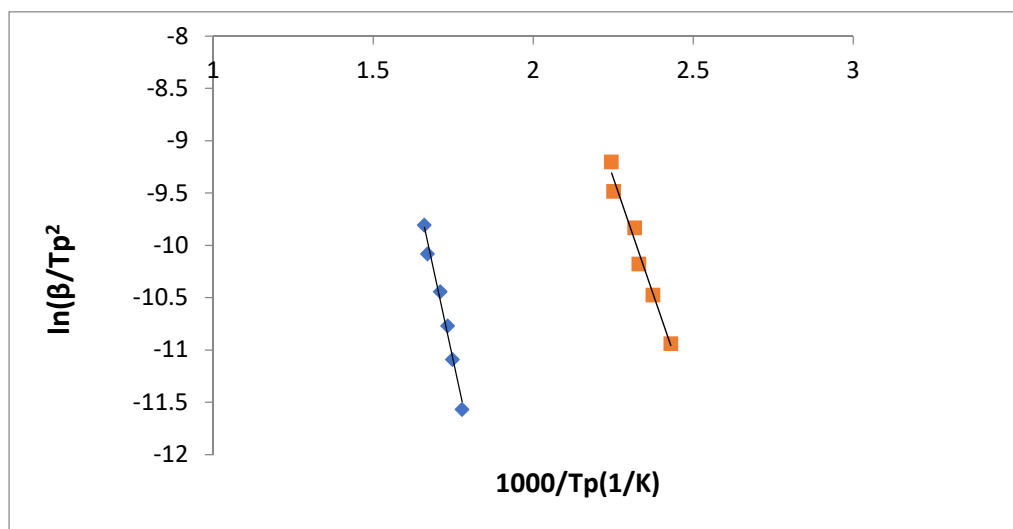
Παρατηρείται και μία πολύ μικρή κορυφή αποικοδόμησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γύρω στους 250°C. Αυτό το θερμικό γεγονός δύσκολα μπορεί να συνδεθεί με διάσπαση τμήματος της αλυσίδας του μακρομονομερούς, αλλά μάλλον σε υπολειπόμενα ίχνη από μονομερές ή διαλύτη στο τελικό δείγμα, χωρίς αυτό να επηρεάζει καθόλου τη θερμική διάσπαση που παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το γεγονός ότι εμφανίζεται μία και μόνο κύρια κορυφή θερμικής αποικοδόμησης χωρίς ώμους ή άλλες παράπλευρες κορυφές επιτρέπει την εφαρμογή της εξίσωσης Kissinger για τη μέτρηση της ενέργειας ενεργοποίησης της πορείας θερμικής αποικοδόμησης. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 6, ενώ το σχετικό διάγραμμα στο σχήμα 4.3.

Πίνακας 6 Δεδομένα θερμικής αποικοδόμησης και ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης του μακρομονομερούς της P2VP μέσω της εξίσωσης Kissinger.

Heat rate (β)	ΑΡΧΗ ΚΟΡΥΦΗΣ1 (°C)	ΤΕΛΟΣ ΚΟΡΥΦΗΣ1 (°C)	ΚΟΡΥΦΗ1 Θp(°C)	ΚΟΡΥΦΗ1 Tp(K)	lnβ/Tp <sup>2</sup>	SLOPE	Ea
3	199.59	276.00	238.40	411.55	-10.94	8.91	74.06
5	208.08	283.88	248.10	421.25	-10.48		
7	209.90	292.98	255.99	429.14	-10.18		
10	220.81	283.88	258.41	431.56	-9.83		
15	231.12	305.71	271.15	444.30	-9.48		
20	229.30	299.65	272.36	445.51	-9.20		

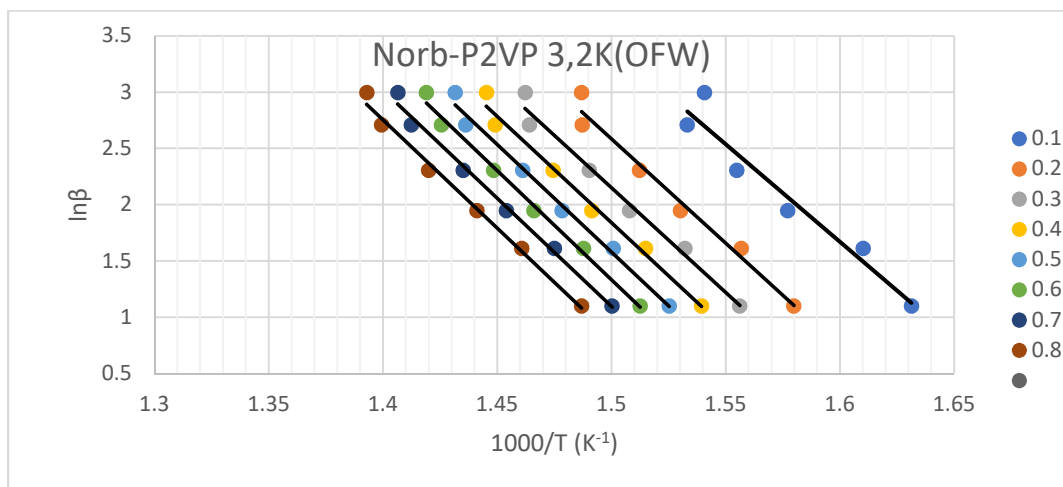
Heat rate (β)	ΑΡΧΗ ΚΟΡΥΦΗΣ2 (°C)	ΤΕΛΟΣ ΚΟΡΥΦΗΣ2 (°C)	ΚΟΡΥΦΗ2 Θp(°C)	ΚΟΡΥΦΗ2 Tp(K)	lnβ/Tp <sup>2</sup>	SLOPE	Ea
3	300.26	429.43	389.40	562.55	-11.57	14.13	117.46
5	310.57	430.64	399.11	572.26	-11.09		
7	315.42	443.38	403.96	577.11	-10.77		
10	325.73	456.71	411.84	584.99	-10.44		
15	334.82	463.99	425.79	598.94	-10.08		
20	340.89	472.48	429.43	602.58	-9.81		



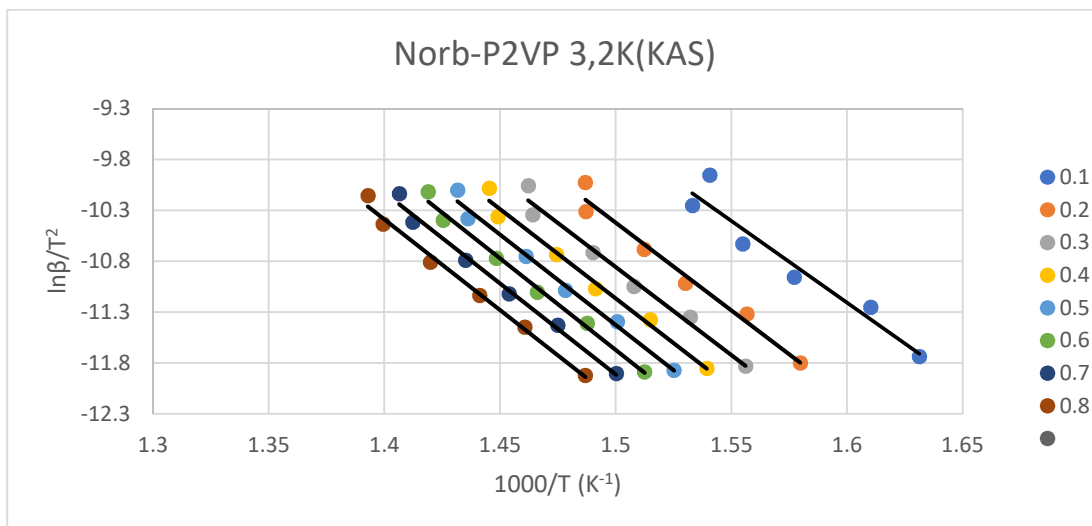
Σχήμα 4.3 Εξίσωση Kissinger της θερμικής διάσπασης του μακρομονομερούς της P2VP

Η γραμμικότητα του διαγράμματος είναι εξαιρετική, γεγονός που επιβεβαιώνει τη δυνατότητα της μεθόδου του Kissinger να δίνει μία αντιπροσωπευτική τιμή ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης. Η τιμή αυτή ( $E_a=117,46$  J) είναι σχετικά μεγάλη, γεγονός που συνάδει με τη σχετικά μεγάλη θερμική σταθερότητα του μαρομονομερούς. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η παρουσία του αρωματικού δακτυλίου της πυριδίνης ενισχύει τη θερμική σταθερότητα του πολυμερούς, ενώ σημαντικό ρόλο παίζει προς την κατεύθυνση αυτή και το γεγονός ότι το πολυμερές έχει ως ακραία ομάδα τη θερμικά σταθερή ομάδα του νορβορνεπίου. Πιθανή θερμική διάσπαση μέσω διαδικασίας αποπολυμερισμού ξεκινώντας από την ακραία ομάδα θα παρεμποδίζεται πλέον από τη θερμικά σταθερή ομάδα του νορβορνεπίου.

Παρά την απλότητα και τη δυνατότητα εύκολης εφαρμογής της εξίσωσης Kissinger, είναι δεδομένο ότι η ακρίβειά της είναι περιορισμένη και ότι δε δίνει πλήρη εικόνα της πορείας της θερμικής αποικοδόμησης ενός πολυμερούς. Σαφέστατα μεγαλύτερης ακρίβειας είναι οι μέθοδοι OFW και KAS, όπως αναλυτικά έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος. Το κύριο πλεονέκτημα των μεθόδων είναι ότι μπορούν να δώσουν τις τιμές  $E_a$  σε κάθε στάδιο της θερμικής αποικοδόμησης ενός πολυμερούς δίνοντας πληροφορίες για το μηχανισμό της θερμικής διάσπασης. Τα διαγράμματα OFW και KAS για διάφορες τιμές μετατροπών θερμικής αποικοδόμησης του μακρομονομερούς της P2VP δίνονται στα σχήματα 4.4 και 4.5 αντίστοιχα, ενώ οι τιμές  $E_a$  για διάφορες μετατροπές στον Πίνακα 7.



**Σχήμα 4.4 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της P2VP**



Σχήμα 4.5 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της P2VP

Πίνακας 7 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της P2VP από τις μεθόδους OFW και KAS.

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
0.1	613.01	621.02	634.04	643.12	652.24	649.03
0.2	632.99	642.36	653.49	661.23	672.4	672.52
0.3	642.6	652.64	663.17	671.02	682.98	683.87
0.4	649.58	660.1	670.52	678.19	690.05	691.88
0.5	655.63	666.33	676.42	684.35	696.29	698.48
0.6	661.14	672.15	682.07	690.39	701.49	704.71
0.7	666.54	677.95	687.77	696.79	708.01	710.97
0.8	672.53	684.57	693.87	704.24	714.57	717.92
0.9						
<b>Υπόλειμμα (%)</b>	3.60	6.19	2.45	6.03	4.20	4.13
<b>Υπόλειμμα (mg)</b>	0.11	0.19	0.08	0.12	0.13	0.11

Ρυθμός θέρμαν σης (β)	lnβ	Slope (Κλίση)	Ea	Slope (Κλίση)	Ea
		<b>OFW</b>	<b>OFW</b>	<b>KAS</b>	<b>KAS</b>
<b>3</b>	1.10	-17.33	<b>144.02</b>	-16.07	<b>133.51</b>
<b>5</b>	1.61	-18.51	<b>153.80</b>	-17.20	<b>142.94</b>
<b>7</b>	1.95	-18.63	<b>154.79</b>	-17.30	<b>143.75</b>
<b>10</b>	2.30	-18.89	<b>156.98</b>	-17.55	<b>145.83</b>
<b>15</b>	2.71	-19.10	<b>158.74</b>	-17.75	<b>147.48</b>
<b>20</b>	3.00	-19.36	<b>160.88</b>	-17.99	<b>149.53</b>
		<u>-19.24</u>	<b>159.85</b>	-17.86	<b>148.39</b>
		<u>-19.24</u>	<b>159.86</b>	-17.85	<b>148.30</b>
			<b>Μέσος όρος</b>		<b>Μέσος όρος</b>
			<b>156.12</b>		<b>144.97</b>

Παρατηρείται μία μικρή μόνο εξάρτηση των τιμών Ea από τη μετατροπή, γεγονός που και αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη ενός απλού μηχανισμού θερμικής αποικοδόμησης. Οι τιμές Ea από τις μεθόδους OFW και KAS είναι σχετικά κοντά μεταξύ τους, ενώ μεγαλύτερη απόκλιση εμφανίζει η εξίσωση Kissinger, για λόγους που έχουν προαναφερθεί. Γενικά τα αποτελέσματα δείχνουν για τις διάφορες μεθόδους προσδιορισμού ότι:  $(Ea)_{\text{Kissinger}} < (Ea)_{\text{KAS}} < (Ea)_{\text{OFW}}$ .

Εφαρμόζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα στα διάφορα μοντέλα θερμικής αποικοδόμησης, όπως αυτά αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος, είναι δυνατό να υπολογιστεί για κάθε μοντέλο η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης, καθώς και ο προεκθετικός παράγοντας της εξίσωσης Arrhenius, που περιγράφει την πορεία της θερμικής αποικοδόμησης. Συγκρίνονται οι τιμές αυτές με τα πειραματικά αποτελέσματα και από τα μοντέλα, που δίνουν συμφωνία με το πείραμα επιλέγονται ως πιθανότερα αυτά που δίνουν στο αντίστοιχο διάγραμμα τη μεγαλύτερη γραμμικότητα. Τα συνολικά αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 8, από όπου προκύπτει ότι τα μοντέλα 2 (chemical reaction, σχήμα 4.6) και 31 (contracting sphere, σχήμα 4.7)

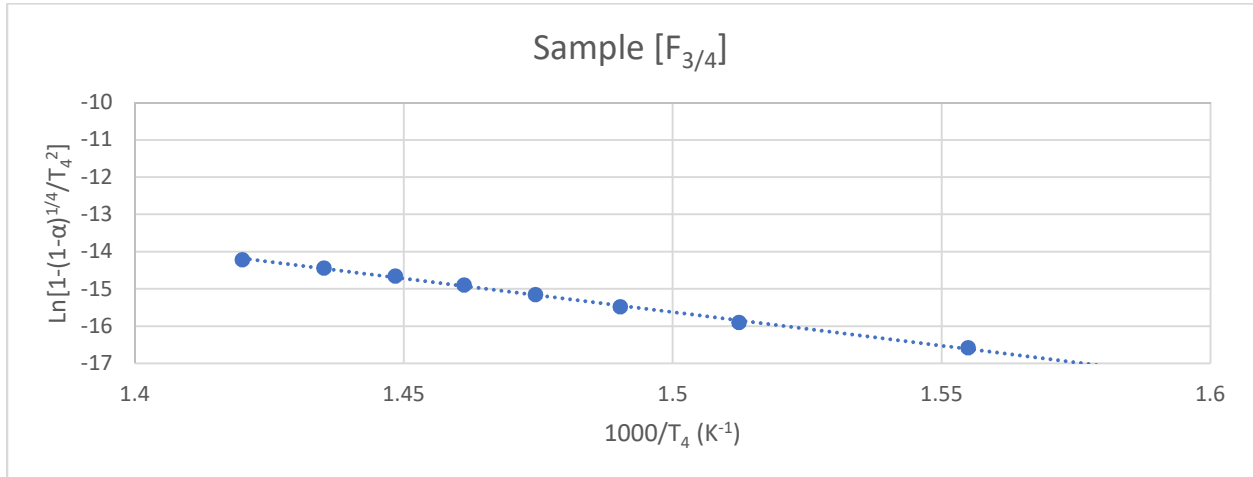
είναι τα περισσότερο πιθανά να ισχύουν στην περίπτωση της θερμικής διάσπασης του μακρομονομερούς της P2VP.

**Πίνακας 8 Προβλέψεις για τις τιμές Ea και A από τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα**

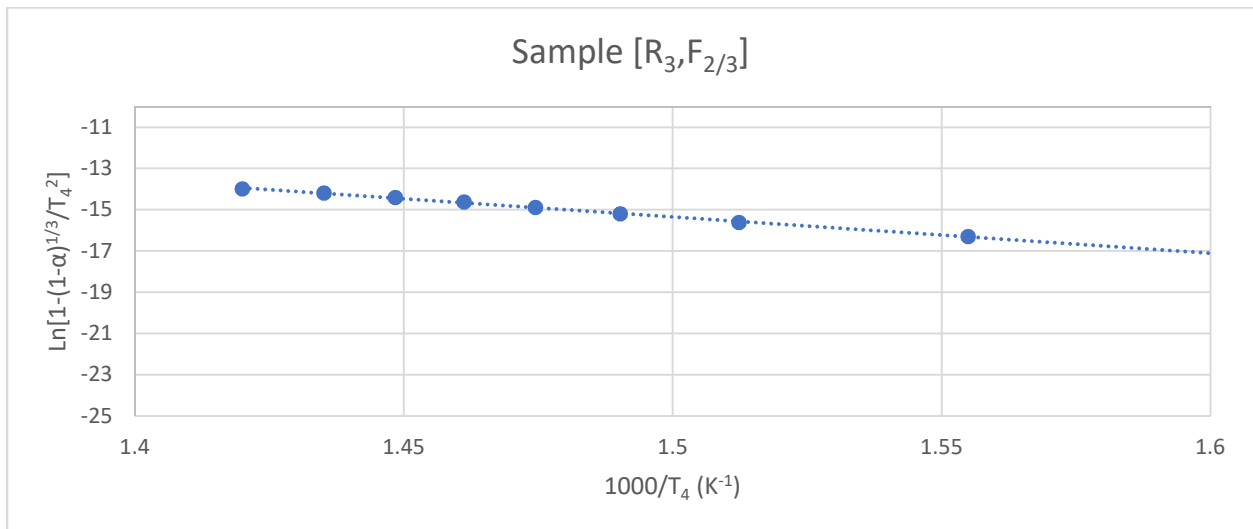
	<b>Norb-P2VP 3.2K macr.</b>	<b>Ea</b>	<b>A</b>	<b>R</b>
1	Chemical reaction	133.15	$176.40 \times 10^4$	9.31
<b>2</b>	<b>Chemical reaction</b>	<b>149.72</b>	<b><math>160.93 \times 10^5</math></b>	<b>11.40</b>
3	Chemical reaction	184.48	$247.9 \times 10^8$	18.53
4	Chemical reaction	211.12	$7.8 \times 10^{11}$	24.15
5	Chemical reaction	-		
6	Chemical reaction	-		
7	Chemical reaction	92.10	$173.9 \times 10^1$	2.75
8	Chemical reaction	70.82	36.88	-0.84
9	Chemical reaction	55.15	1.97	-3.52
10	Nucleation (power law)	187.48	$318.0 \times 10^8$	18.76
11	Nucleation (power law)	55.04	$153.97 \times 10^{-2}$	-3.76
12	Nucleation (power law)	32.96	$215.9 \times 10^{-4}$	-7.52
13	Nucleation (power law)	21.93	$2.2 \times 10^{-4}$	-9.39
14	Nucleation (parabolic law)	253.70	$3,3 \times 10^{15}$	30.03
15	Nucleation (exponential law)	-		
16	Nucleation (exponential law)	-		
17	Random nucleation/first order (Mampel)	160.60	$518 \times 10^6$	14.80
18	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	246.49	$238.61 \times 10^{-13}$	29.72
19	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	103.33	$160.521 \times 10^2$	4.86
20	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	217.85	$1.5 \times 10^{13}$	24.75

21	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	57.53	$313.93 \times 10^{-2}$	-3.09
22	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	74.71	80.48	-0.11
23	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	46.08	$34.4 \times 10^{-2}$	-5.08
24	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	31.76	$2 \times 10^{-2}$	-7.57
25	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	332.38	$9,7 \times 10^{21}$	44.63
26	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	504.16	$1.3 \times 10^{35}$	74.45
27	Random nucleation (Avrami-Erofeev)	675.94	$1.6 \times 10^{48}$	-81.34
28	Branching nuclei (Prout-Tompkins)	-		
29	Contracting disk	121.26	$264.093 \times 10^3$	7.50
30	Contracting cylinder	139.55	$454.5040 \times 10^4$	10.20
<b>31</b>	<b>Contracting sphere</b>	<b>146.25</b>	<b><math>110.22 \times 10^5</math></b>	<b>11.05</b>
32	One-dimensional diffusion	253.70	$3.34 \times 10^{15}$	30.03
33	Three-dimensional diffusion	276.47	$1.26 \times 10^{17}$	33.57
34	Three-dimensional diffusion (Jander)	303.69	$4.8 \times 10^{18}$	37.11
35	Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein)	285.48	$1.5 \times 10^{17}$	33.73
36	Three-dimensional diffusion (Crank)	363.60	$3.8 \times 10^{23}$	48.21
37	Three-dimensional diffusion	209.40	$7 \times 10^{10}$	19.46
38	Three-dimensional diffusion	238.14	$2 \times 10^{13}$	24.87
39	Three-dimensional diffusion	209.40	$7 \times 10^{10}$	19.47
40	Other kinetic equations with unjustified mechanism	64.18	$694.44 \times 10^{-2}$	-2.41
41	Other kinetic equations with unjustified mechanism	67.53	$11.11 \times 10^2$	2.99





Σχήμα 4.6 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών E<sub>a</sub> και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction)

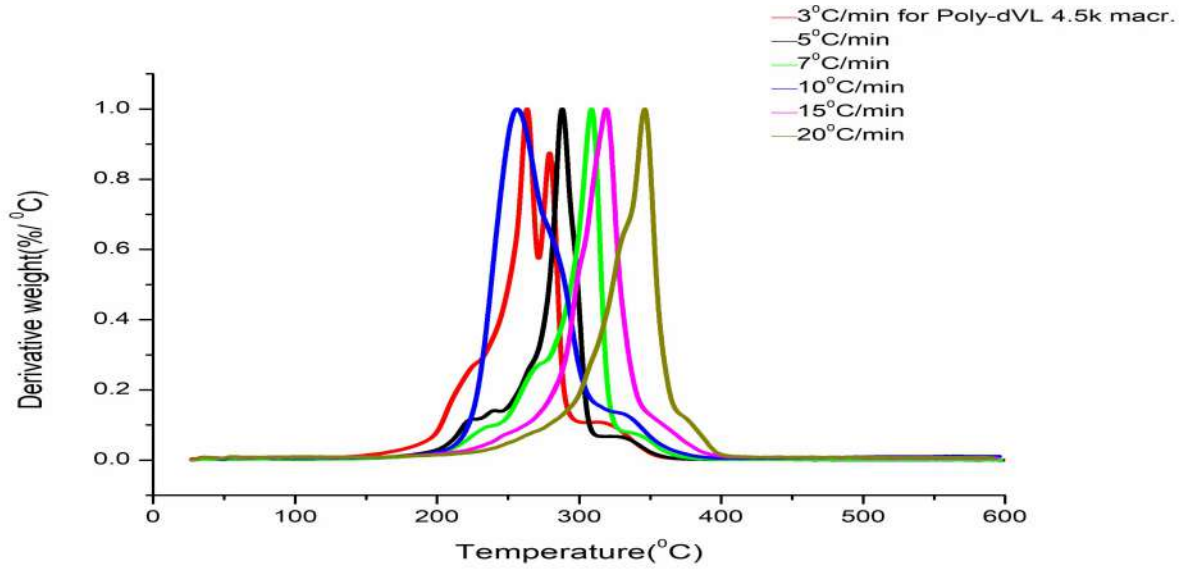


Σχήμα 4.7 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών E<sub>a</sub> και A από το μοντέλο 31 (contracting sphere)

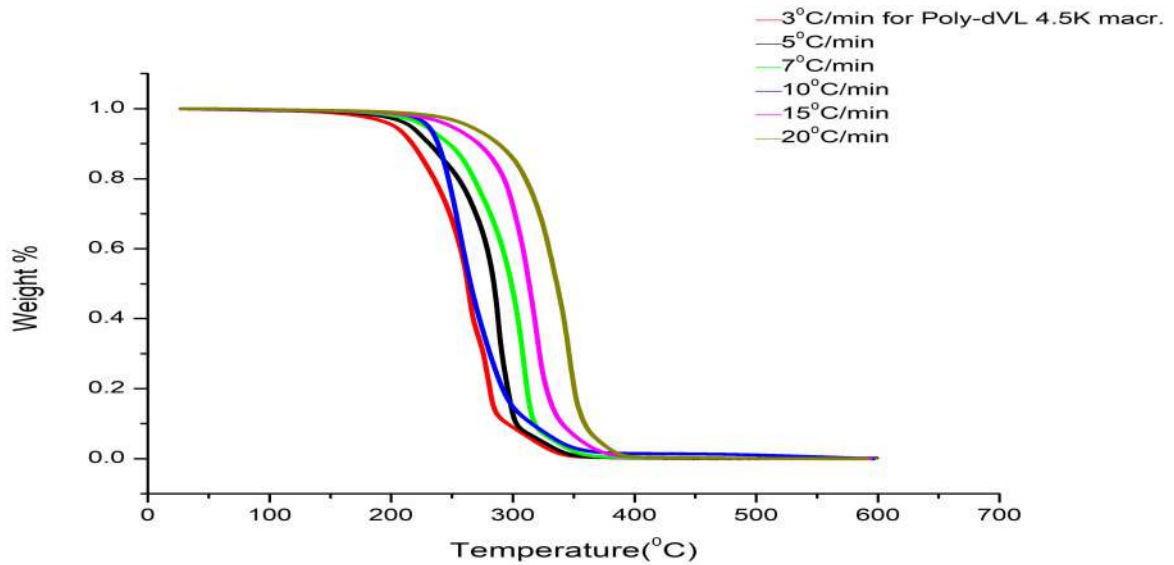
## 4.2 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΩΝ ΡΔVL

Παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικά μακρομερή ΡΔVL με δύο διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη κατ' αριθμό 4500 και 16000. Αρχικά θα αναφερθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG στο δείγμα μικρού μοριακού βάρους, ΡΔVL-4.5K και κατόπιν στο δείγμα μεγαλύτερου μοριακού βάρους ΡΔVL-16K.

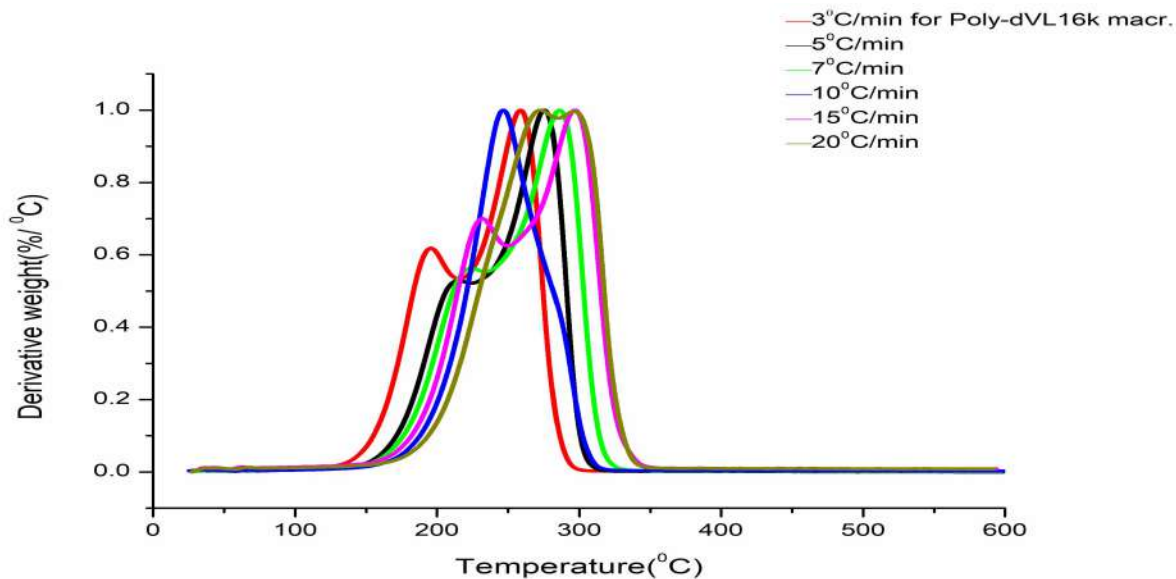
Τα διαγράμματα μετρήσεων TGA και DTG για τα δείγματα ΡΔVL-4.5K και ΡΔVL-16K δίνονται στα σχήματα 4.8-4.11.



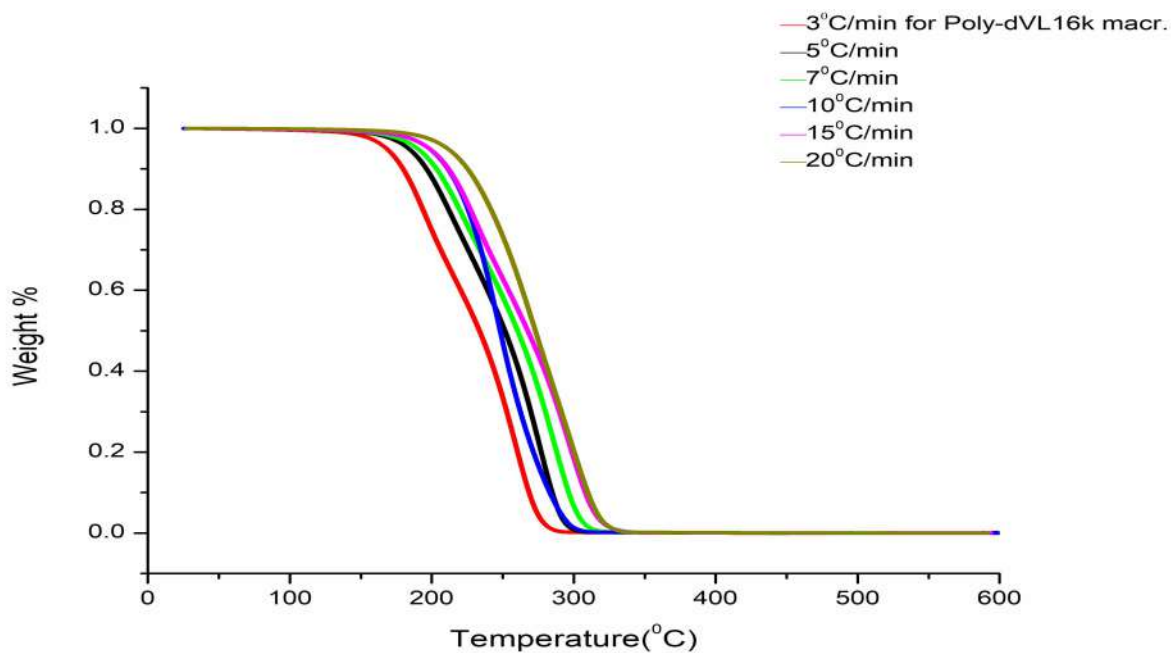
Σχήμα 4.8 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές ΡδVL-4.5K



Σχήμα 4.9 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές ΡδVL-4.5K



Σχήμα 4.10 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομοномерές PδVL-16K



Σχήμα 4.11 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομοномерές PδVL-16K

Είναι σαφές ότι η αύξηση του μοριακού βάρους επιφέρει σημαντικές αλλαγές στην πορεία της θερμικής διάσπασης των μακρομονομερών, παρά το γεγονός ότι η χημική δομή παραμένει η ίδια. Η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις μακρομοριακές αλυσίδες, γεγονός το οποίο επηρεάζει σημαντικά τις θερμικές ιδιότητες των πολυμερών.

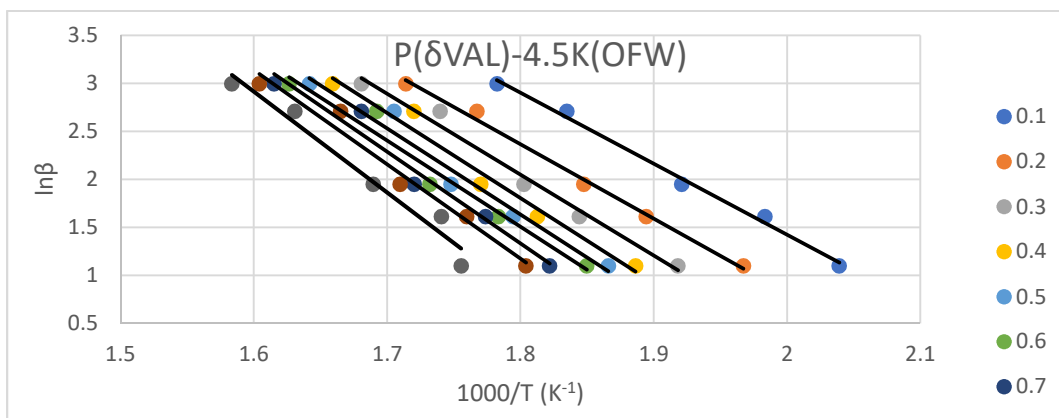
Το μακρομονομερές PδVL-4.5K δείχνει στις μετρήσεις DTG πολύπλοκο μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης. Εμφανίζεται μία κύρια κορυφή αποικοδόμησης, αλλά αυτή συνοδεύεται από εκτεταμένους ώμους τόσο σε υψηλότερες, όσο και, κυρίως, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η κύρια αυτή κορυφή εμφανίζεται σε θερμοκρασίες από περίπου 260 ως 345°C, ενώ το εύρος των θερμοκρασιών αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα μεγάλο. Για τη συγκεκριμένη αυτή θερμική συμπεριφορά ευθύνεται το σχετικά μικρό μοριακό βάρος του δείγματος, αλλά και η ευρεία κατανομή μοριακών βαρών του μακρομονομερούς ( $\bar{M}=1,7$ ), που οδηγεί σε αλυσίδες με αρκετά διαφορετικά μοριακά βάρη και κατά συνέπεια με διαφορετική θερμική σταθερότητα.

Το μακρομονομερές PδVL-16K με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος εμφανίζει μία αρκετά διαφορετική συμπεριφορά. Υπάρχουν πλέον δύο σαφή στάδια θερμικής αποικοδόμησης. Το πρώτο, που αντιστοιχεί σε μικρότερη απώλεια βάρους, εντοπίζεται μεταξύ των θερμοκρασιών 195 και 272,5°C, ενώ το δεύτερο και σημαντικότερο στάδιο αποικοδόμησης μεταξύ των θερμοκρασιών 256 και 298°C. Και εδώ το συνολικό εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης είναι ιδιαίτερα μεγάλο, όπως και στο δείγμα μακρομονομερούς με μικρότερο μοριακό βάρος. Είναι σαφές ότι η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε αύξηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και σε μία ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας, αλλά και σε ένα είδος ομογενοποίησης των πορειών-μηχανισμών θερμικής διάσπασης. Η συνύπαρξη επιμέρους κορυφών και ώμων στα διαγράμματα DTG στο δείγμα PδVL-4.5K, πλέον συγχωνεύονται σε δύο θερμικά γεγονότα διάσπασης στο δείγμα PδVL-16K.

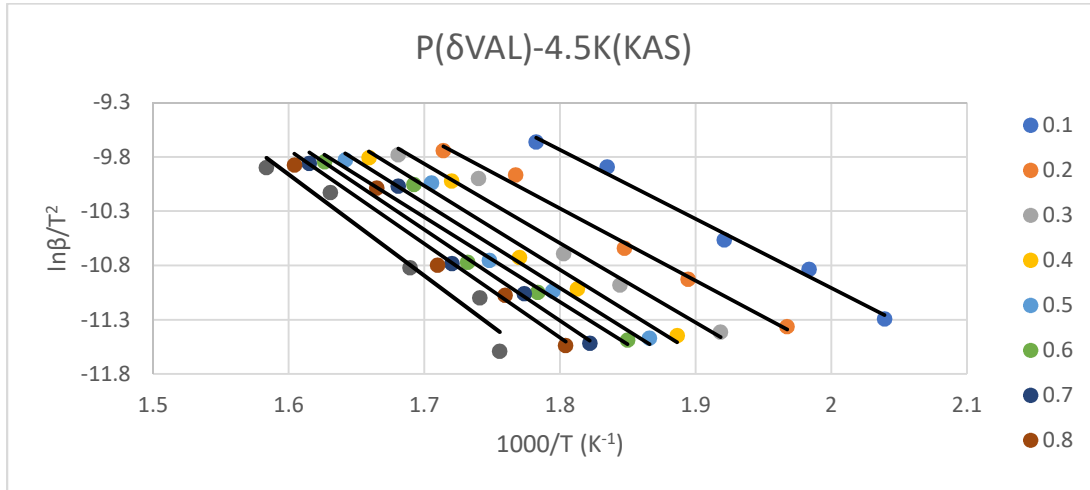
Σύγκριση με το μακρομονομερές της P2VP φανερά καταδεικνύει, ότι το τελευταίο είναι σαφώς θερμικά σταθερότερο από τα μακρομονομερή της PδVL και με πολύ απλούστερη πορεία θερμικής αποικοδόμησης. Αντίστοιχα μακρομονομερή με πολυ(ε-καπρολακτόνη), PεCL, και ίδια ακραία ομάδα νορβορνείου έχουν παρασκευαστεί και

μελετηθεί στο παρελθόν<sup>[122]</sup> [*Polymers* **2019**, 11(10), 1606]. Και τα δύο μακρομονομερή ανήκουν στην ίδια κατηγορία πολυεστέρων με διαφορά στη δομική μονάδα κατά μία ομάδα μεθυλενίου. Η διαφοροποίηση που επιφέρει αυτή η μικρή διαφορά στη χημική δομή στις θερμικές ιδιότητες είναι αρκετά εντυπωσιακή. Το μακρομονομερές της ΡεCL εμφανίζει μία απλή κορυφή θερμικής αποικοδόμησης με μέγιστο περίπου στους 320°C, δηλαδή είναι θερμικά πιο σταθερή από το αντίστοιχο μακρομονομερές της ΡδVL. Και στις δύο περιπτώσεις η θερμική διάσπαση παρατηρείται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, αλλά σίγουρα το εύρος αυτό είναι πιο περιορισμένο στην περίπτωση της ΡεCL. Η μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα της ΡεCL πιθανότατα είναι η αιτία για τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και τον απλούστερο μηχανισμό αποικοδόμησης.

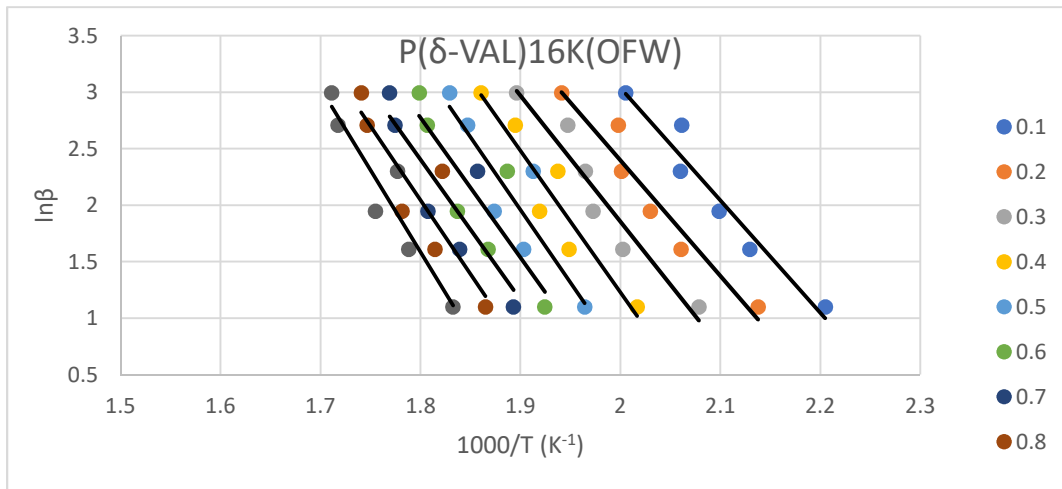
Αντίθετα με την περίπτωση του μακρομονομερούς της Ρ2VP, όπου είχε νόημα η εφαρμογή της εξίσωσης Kissinger για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της πορείας θερμικής διάσπασης, στα μακρομονομερή της ΡδVL κάτι τέτοιο δε μπορεί να γίνει. Η ύπαρξη πολλαπλών ώμων και κορυφών στα διαγράμματα DTG καταστούν άνευ ιδιαίτερης σημασίας τη χρήση αυτής της μεθόδου, ενώ από την άλλη πλευρά κάνουν επιτακτική την ανάγκη της εφαρμογής μεθόδων, όπως οι OFW και KAS για την εύρεση των τιμών  $E_a$  σε διάφορες τιμές μετατροπής στην πορεία της θερμικής αποικοδόμησης. Τα διαγράμματα των μεθόδων OFW και KAS για το δείγμα ΡδVL-4.5K δίνονται στα σχήματα 4.12 και 4.13, ενώ τα αντίστοιχα διαγράμματα για το μακρομονομερές ΡδVL-16K στα σχήματα 4.14 και 4.15. Οι Πίνακες 9 και 10 συνοψίζουν τις τιμές  $E_a$  σε διάφορες τιμές μετατροπής για τα δείγματα ΡδVL-4.5K και ΡδVL-16K αντίστοιχα.



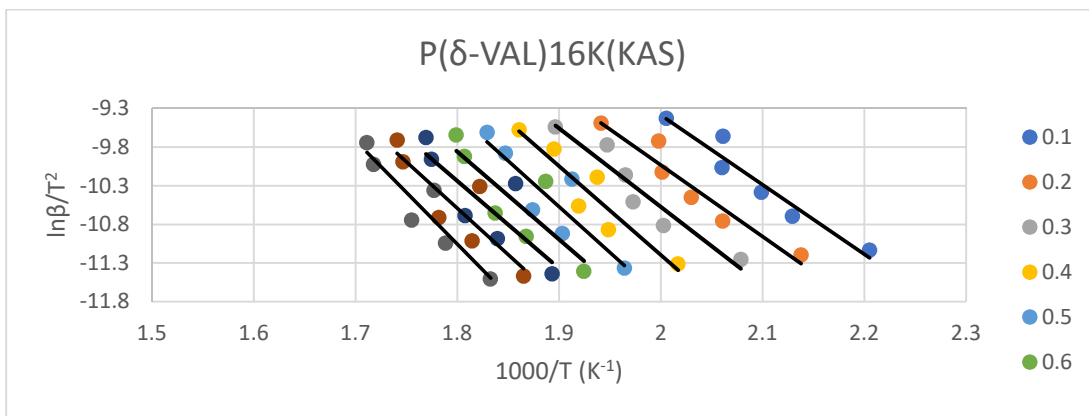
**Σχήμα 4.12 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της ΡδVL-4.5K**



Σχήμα 4.13 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVL-4.5K



Σχήμα 4.14 Διαγράμματα OFW για το μακρομονομερές της PδVL-16K



Σχήμα 4.15 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της PδVL-16K

Πίνακας 9 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της ΡδVL-4.5K από τις μεθόδους OFW και KAS

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
0.1	490.39	504.16	520.58		545.02	561.02
0.2	508.31	527.9	541.29		565.83	583.42
0.3	521.31	542.22	554.77		574.76	594.96
0.4	530.12	551.62	564.92		581.4	602.72
0.5	535.93	557.24	572.1		586.45	609.12
0.6	540.61	560.69	577.37		590.94	614.84
0.7	548.88	563.78	581.31		594.96	619.13
0.8	554.27	568.32	584.9		600.61	623.37
0.9	569.64	574.45	591.9		613.25	631.49
<u>Υπόλειμμα (%)</u>	0.3421	-	0.8441	-	0.05058	0.2314
<u>Υπόλειμμα (mg)</u>	0.00999	-	0.0384	-	0.00153	0.00895

Ρυθμός θέρμανσης (β)	lnβ	Slope (Κλίση η)	Ea		Ea
			OFW	KAS	
3	1.10	-7.41	61.56	-6.36	52.85
5	1.61	-7.75	64.38	-6.66	55.33
7	1.95	-8.43	70.02	-7.31	60.77
10	2.30	-8.86	73.64	-7.73	64.25
15	2.71	-8.98	74.60	-7.84	65.11
20	3.00	-8.97	74.52	-7.82	64.95
		-9.54	79.28	-8.38	69.60
		-9.82	81.59	-8.64	71.83
		-10.52	87.43	-9.32	77.48
			<b>Μέσος όρος</b>		<b>Μέσος όρος</b>
			74.11		64.69

Πίνακας 10 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της ΡδVL-16K από τις μεθόδους OFW και KAS

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
<b>0.1</b>	463.51	480.61	472.85	478.82	490.8	492.12
<b>0.2</b>	477.34	496.03	487.14	493.68	506.29	507.74
<b>0.3</b>	486.75	506.25	496.94	503.97	516.29	518.65
<b>0.4</b>	494.25	514.47	504.49	510.69	523.5	527.05
<b>0.5</b>	500.53	521.77	510.45	518.62	529.72	534.05
<b>0.6</b>	507.54	529.71	516.1	527.61	536.17	541.23
<b>0.7</b>	522.36	541.1	523.31	539.18	543.55	550.43
<b>0.8</b>	-	-	-	-	-	-
<b>0.9</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Υπόλειμμα (%)</b>	-	-	-	5.028	1.736	1.87
<b>Υπόλειμμα (mg)</b>	-	-	-	0.592	0.1519	0.1395

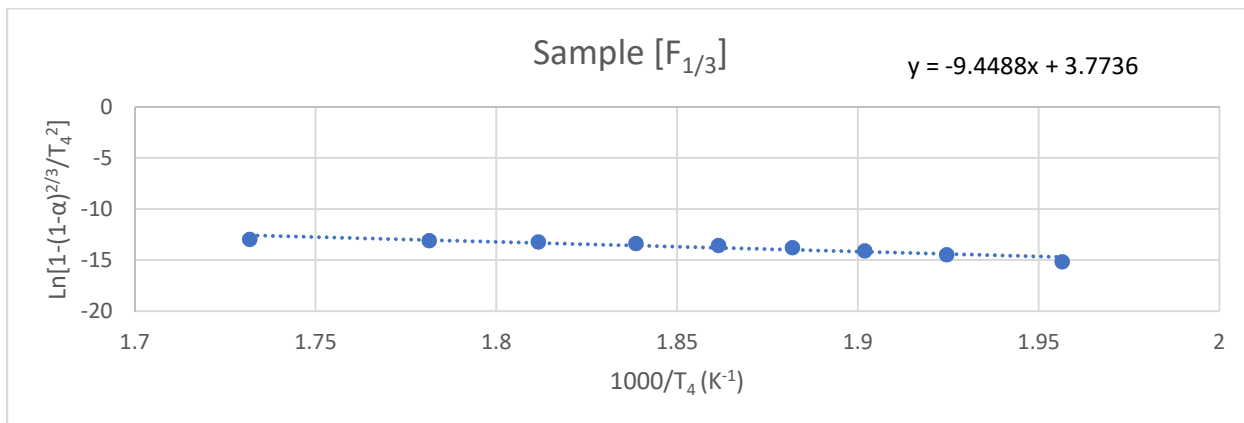
Ρυθμός θέρμανσης (β)	lnβ	Slope (Κλίση)	Ea		Ea
			OFW	Slope (Κλίση)	
		OFW	OFW	KAS	KAS
<b>3</b>	1.10	-9.95	<b>82.66</b>	-9.00	<b>74.77</b>
<b>5</b>	1.61	-10.22	<b>84.94</b>	-9.24	<b>76.80</b>
<b>7</b>	1.95	-11.14	<b>92.57</b>	-10.14	<b>84.22</b>
<b>10</b>	2.30	-12.51	<b>103.97</b>	-11.48	<b>95.41</b>
<b>15</b>	2.71	-12.88	<b>107.04</b>	-11.83	<b>98.27</b>
<b>20</b>	3.00	-12.40	<b>103.08</b>	-11.33	<b>94.13</b>
		-12.39	<b>102.99</b>	-11.30	<b>93.89</b>
		-13.10	<b>108.84</b>	-11.99	<b>99.60</b>
		-14.49	<b>120.45</b>	-13.36	<b>111.05</b>
			<b>Μέσος όρος</b>		<b>Μέσος όρος</b>
			<b>100.73</b>		<b>92.02</b>



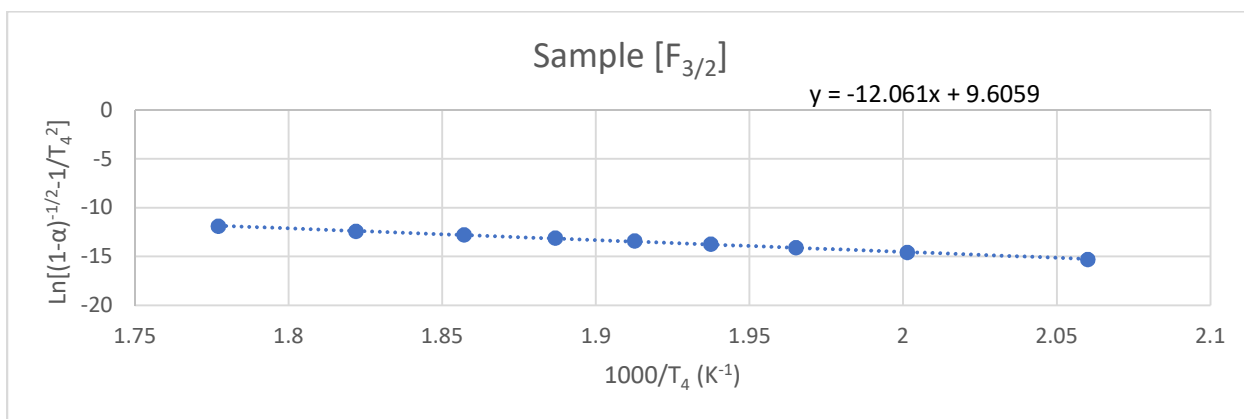
Εξετάζοντας τα αντίστοιχα διαγράμματα και των δύο μεθόδων είναι εμφανές ότι η γραμμικότητα των επιμέρους ευθειών στο δείγμα PδVL-16K είναι σαφώς καλύτερη από ότι στο δείγμα PδVL-4.5K. Η πολυπλοκότητα της πορείας θερμικής αποικοδόμησης στο μακρομονομερές του μικρού μοριακού βάρους, με τους πολλαπλούς ώμους στα διαγράμματα DTG είναι η πιθανότερη αιτία για αυτή τη συμπεριφορά. Η σχετική πολυπλοκότητα του μηχανισμού αποικοδόμησης και στα δύο μακρομονομερή γίνεται φανερή από τη σχετικά μεγάλη διακύμανση των τιμών  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή. Οι τιμές  $E_a$  στο μακρομονομερές μεγαλύτερου μοριακού βάρους, PδVL-16K, είναι καθαρά μεγαλύτερες από ότι στο μακρομονομερές με το μικρότερο μοριακό βάρος PδVL-4.5K, επιβεβαιώνοντας τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα του πρώτου έναντι του δεύτερου. Ωστόσο, σε σύγκριση με το μακρομονομερές της P2VP, έστω και αν αυτό έχει μικρό μοριακό βάρος, οι τιμές  $E_a$  στα μακρομονομερή της PδVL είναι εμφανέστατα μικρότερες, σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG, που καταδεικνύουν τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα του μακρομονομερούς της P2VP.

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην περίπτωση του μακρομονομερούς της P2VP είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα, για να ελεγχθούν τα διάφορα μοντέλα θερμικής αποικοδόμησης, με σκοπό να υπολογιστεί για κάθε μοντέλο η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης, καθώς και ο προεκθετικός παράγοντας της εξίσωσης Arrhenius, που περιγράφει την πορεία της θερμικής αποικοδόμησης. Συγκρίνονται οι τιμές αυτές με τα πειραματικά αποτελέσματα και από τα μοντέλα, που δίνουν συμφωνία με το πείραμα επιλέγονται ως πιθανότερα αυτά που δίνουν στο αντίστοιχο διάγραμμα τη μεγαλύτερη γραμμικότητα. Προκύπτει ότι τα μοντέλα 1,3 (chemical reaction, σχήμα 4.16,4.17) είναι τα περισσότερο πιθανό να ισχύει στην περίπτωση της θερμικής διάσπασης των μακρομονομερών της PδVL. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι ανεξαρτήτως μοριακού βάρους ισχύει ο ίδιος μηχανισμός αποικοδόμησης και παρά τη διαφορετική εμφάνιση των αποτελεσμάτων από μετρήσεις TGA και DTG. Αυτό σημαίνει ότι η διαφορά στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και η προφανώς μεγαλύτερη χημική ετερογένεια στο δείγμα μικρού μοριακού βάρους πιθανώς είναι οι υπεύθυνοι παράγοντες για το διαφορετικό προφίλ θερμικής αποικοδόμησης των δύο δειγμάτων, χωρίς όμως αυτές οι διαφοροποιήσεις να μεταβάλλουν ο μηχανισμό αποικοδόμησης, που οφείλεται κυρίως στη χημική δομή.

Τέλος άξιο αναφορά είναι ότι ο ίδιος μηχανισμός αποικοδόμησης είναι αρκετά πιθανό να ισχύει και στην περίπτωση του μακρομονομερούς της P2VP παρά τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα αυτού του δείγματος σε σχέση με τις PδVL.



Σχήμα 4.16 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Eα και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVL-4.5K.

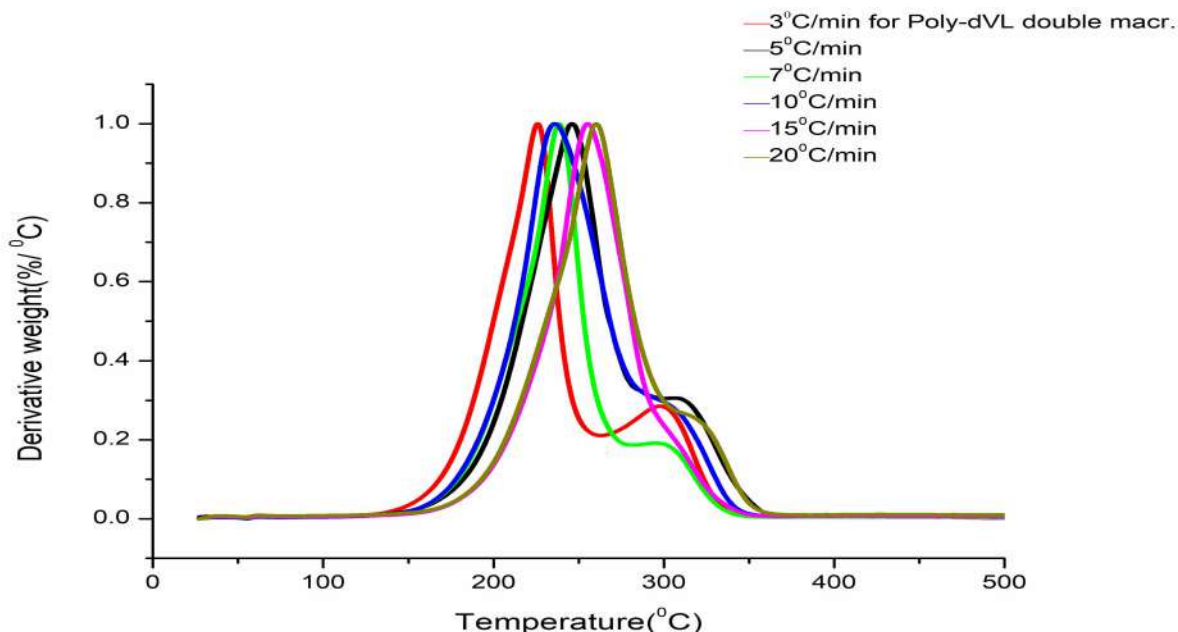


Σχήμα 4.17 Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών Eα και A από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVL-16K

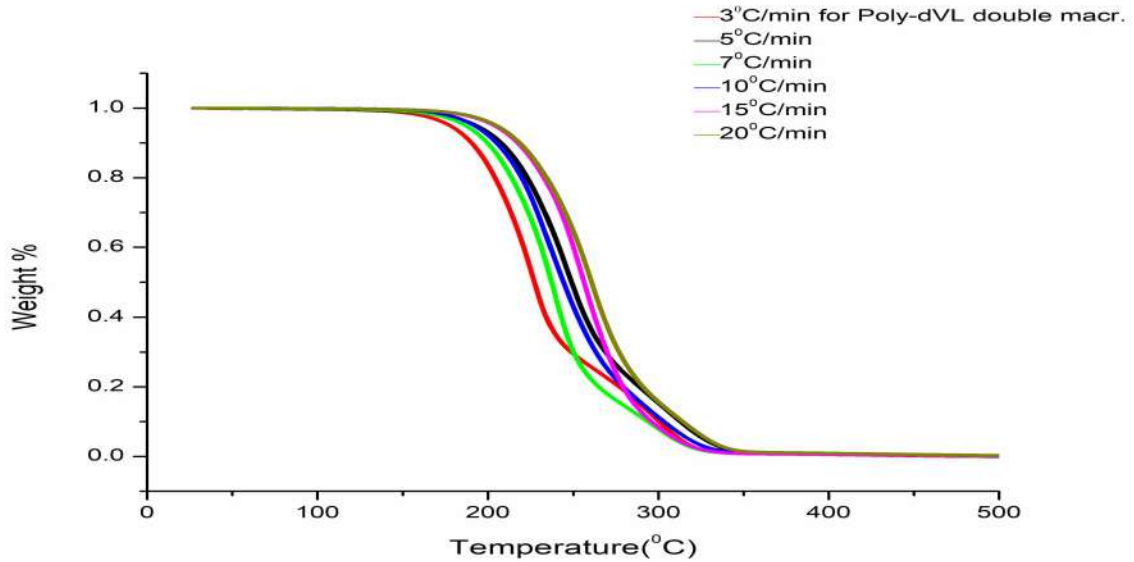
### 4.3 ΔΙΠΛΟ ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΕΣ Ser-PδVL

Η μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του διπλού μακρομονομερούς της PδVLSer έδειξε ομοιότητες, αλλά και διαφορές σε σχέση με τα απλά μακρομονομερή. Απ' ευθείας σύγκριση μπορεί να γίνει με το απλό μακρομονομερές PδVL-16K, το οποίο έχει περίπου ίδιο συνολικό μοριακό βάρος με το διπλό μακρομονομερές. Το δείγμα PδVL-16K έχει την ομάδα του νορβορνενίου στο άκρο της αλυσίδας, ενώ το δείγμα PδVLSer φέρει την ίδια ομάδα νορβορνενίου στο μέσο ακριβώς της αλυσίδας.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις TGA (σχήμα 4.18) και DTG (σχήμα 4.19) δείχνουν την εμφάνιση δύο κορυφών αποικοδόμησης στο μακρομονομερές PδVLSer, όπως ακριβώς και στο μακρομονομερές PδVL-16K. Ωστόσο, οι κορυφές αποικοδόμησης της PδVLSer είναι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και το κύριο γεγονός θερμικής διάσπασης είναι η πρώτη κορυφή. Με άλλα λόγια παρατηρείται αντίστροφη εικόνα ανάμεσα στο διπλό και το απλό μακρομονομερές. Λαμβάνοντας αυτά υπόψιν, αλλά και το γεγονός ότι στο απλό μακρομονομερές η θερμική διάσπαση αρχίζει σε λίγο υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να προκύψει το συμπέρασμα ότι το απλό μακρομονομερές είναι σχετικά θερμικά σταθερότερο του διπλού μακρομονομερούς. Το αποτέλεσμα αυτό είναι διαφορετικό από αυτό που είχε προκύψει από την εξέταση των αντίστοιχων απλών και διπλών μακρομονομερών βασισμένα σε PεCL, όπου το προφίλ της θερμικής αποικοδόμησης ήταν παρόμοιο και στις δύο περιπτώσεις<sup>[122]</sup>. Προφανώς, στην περίπτωση των μακρομονομερών της PδVL με τις ασθενέστερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις η διαφορά στη μακρομοριακή αρχιτεκτονική οδηγεί σε διαφορετική θερμική συμπεριφορά. Αυτό είχε καταγραφεί και στα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC.

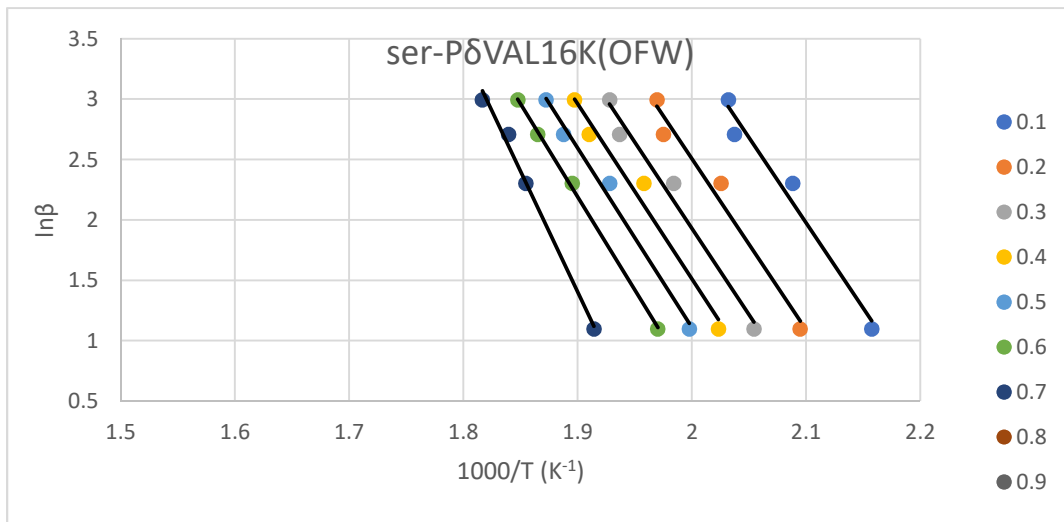


Σχήμα 4.18 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομονομερές PδVLSer

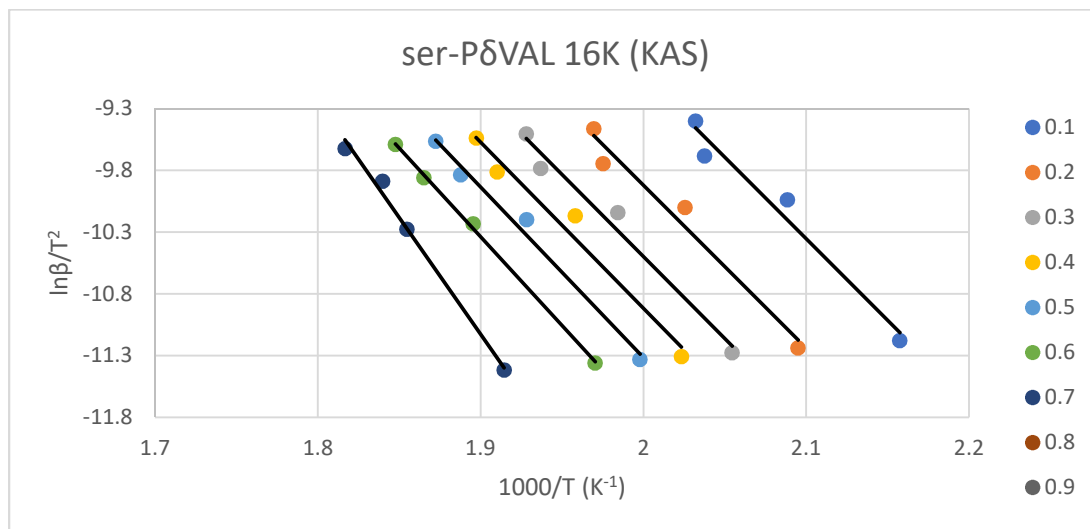


**Σχήμα 4.19** Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στο μακρομοномерές PδVLSer

Οι γνωστές μέθοδοι OFW και KAS και πάλι χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των τιμών  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή για το διπλό μακρομοномерές. Τα διαγράμματα των μεθόδων OFW και KAS για το δείγμα αυτό δίνονται στα σχήματα 4.20 και 4.21 ενώ ο Πίνακας 11 καταγράφει τις τιμές  $E_a$  σε διάφορες τιμές μετατροπής για ίδιο δείγμα.



**Σχήμα 4.20** Διαγράμματα OFW για το μακρομοномерές της PδVLSer



Σχήμα 4.21 Διαγράμματα KAS για το μακρομονομερές της ΡδVLSer

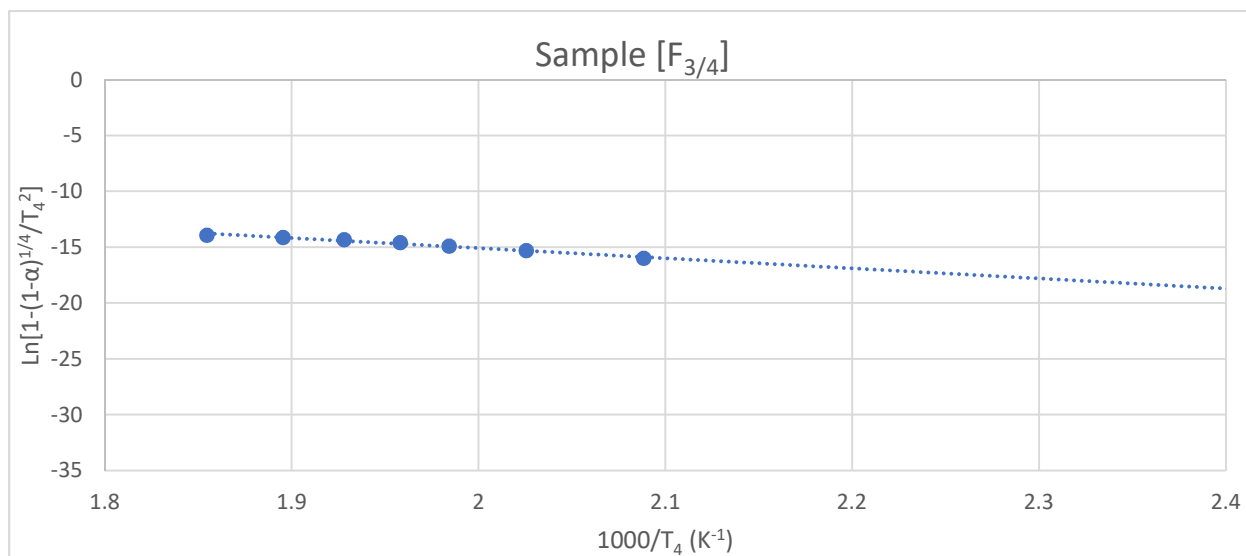
Πίνακας 11 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για το μακρομονομερές της ΡδVLSer από τις μεθόδους OFW και KAS

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
<b>0.1</b>	463.51	480.61	472.85	478.82	490.8	492.12
<b>0.2</b>	477.34	496.03	487.14	493.68	506.29	507.74
<b>0.3</b>	486.75	506.25	496.94	503.97	516.29	518.65
<b>0.4</b>	494.25	514.47	504.49	510.69	523.5	527.05
<b>0.5</b>	500.53	521.77	510.45	518.62	529.72	534.05
<b>0.6</b>	507.54	529.71	516.1	527.61	536.17	541.23
<b>0.7</b>	522.36	541.1	523.31	539.18	543.55	550.43
<b>0.8</b>	-	-	-	-	-	-
<b>0.9</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Υπόλειμμα (%)</b>	-	-	-	5.028	1.736	1.87
<b>Υπόλειμμα (mg)</b>	-	-	-	0.592	0.1519	0.1395

Ρυθμός θέρμανσης(β)	lnβ	Slope (Κλίση)	Ea	Slope (Κλίση)	Ea
			OFW	KAS	OFW
3	1.10	-13.41	111.47	-12.46	103.52
5	1.61	-13.28	110.37	-12.30	102.17
7	1.95	-13.37	111.11	-12.37	102.75
10	2.30	-13.40	111.37	-12.38	102.89
15	2.71	-13.42	111.53	-12.39	102.94
20	3.00	-13.29	110.44	-12.24	101.74
		-13.78	114.49	-12.71	105.60
			<b>Μέσος όρος</b>		<b>Μέσος όρος</b>
			111.54		103.09

Είναι σαφές ότι οι τιμές Ea στο διπλό μακρομονομερές είναι σαφώς μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές του απλού μακρομονομερούς, επιβεβαιώνοντας ότι η μακρομοριακή αρχιτεκτονική στην περίπτωση αυτή επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από το διπλό μακρομονομερές είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν, για να ελεγχθούν τα διάφορα μοντέλα θερμικής αποικοδόμησης. Προκύπτει ότι το μοντέλο 2 (chemical reaction, σχήμα 4.22) είναι το περισσότερο πιθανό να ισχύει στην περίπτωση της θερμικής διάσπασης του διπλού μακρομονομερούς της PδVLSer. Αναφέρθηκε νωρίτερα ότι το μοριακό βάρος δεν επηρεάζει το μηχανισμό θερμικής αποικοδόμησης. Το συμπέρασμα αυτό συμπληρώνεται από το γεγονός ότι ούτε η μακρομοριακή αρχιτεκτονική μεταβάλλει το μηχανισμό και αυτό παρά τη διαφορετική εμφάνιση των αποτελεσμάτων από μετρήσεις TGA και DTG μεταξύ απλού και διπλού μακρομονομερούς. Αυτό σημαίνει ότι ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης επηρεάζεται σχεδόν αποκλειστικά από τη χημική δομή του μακρομονομερούς.

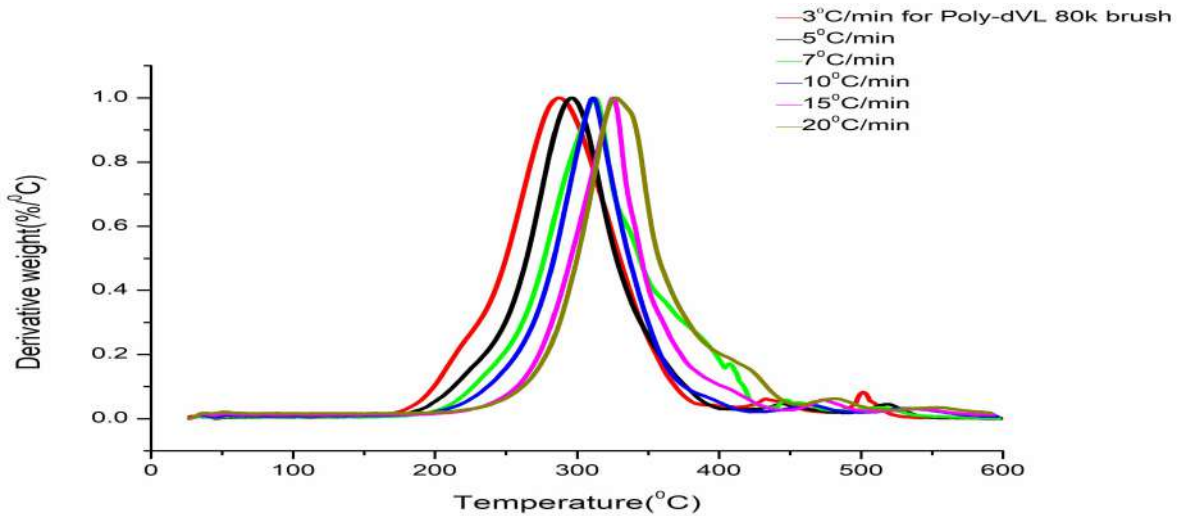


**Σχήμα 4.22** Διάγραμμα πρόβλεψης τιμών  $E_a$  και  $A$  από το μοντέλο 2 (chemical reaction) για το δείγμα PδVLSer

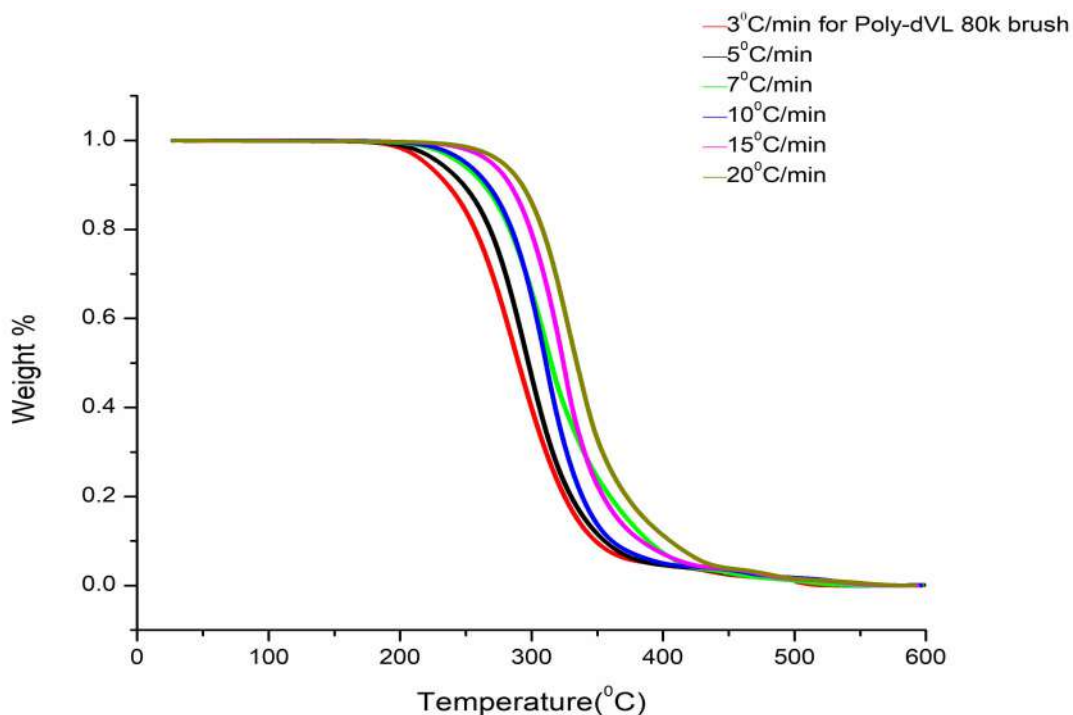
#### 4.4 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ PδVL

Παρασκευάστηκαν τρία δείγματα μακρομοριακών βουρτσών: α) PδVL-80K brush από το μακρομονομερές PδVL-4.5K, β) PδVL-165K brush από το μακρομονομερές PδVL-16K και γ) PδVLSer brush από το μακρομονομερές PδVLSer. Τα αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης των βουρτσών θα συγκριθούν αρχικά με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που αφορούν τα μακρομονομερή από τα οποία προήρθαν και στο τέλος θα γίνει σύγκριση μεταξύ τους.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG στο δείγμα PδVL-80K brush δίνονται στα σχήματα 4.23 και 4.24. Είναι σαφές ότι η πολυπλοκότητα του προφίλ αποικοδόμησης του μακρομονομερούς δεν εμφανίζεται στην αντίστοιχη βούρτσα. Ένα είναι το κυρίαρχο γεγονός θερμικής αποικοδόμησης σε όλους του ρυθμούς θέρμανσης. Παρατηρούνται βέβαια και κάποιοι ώμοι σε μικρότερες και υψηλότερες περιοχές θερμοκρασιών, αλλά είναι ήσσονος μόνο σημασίας και πάλι όχι σε όλους τους ρυθμούς θέρμανσης. Το εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης είναι και εδώ μεγάλο, όπως στο μακρομονομερές, αλλά το σημαντικό είναι ότι η βούρτσα αποικοδομείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι θερμικά σταθερότερη από το αντίστοιχο μακρομονομερές.



Σχήμα 4.23 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush

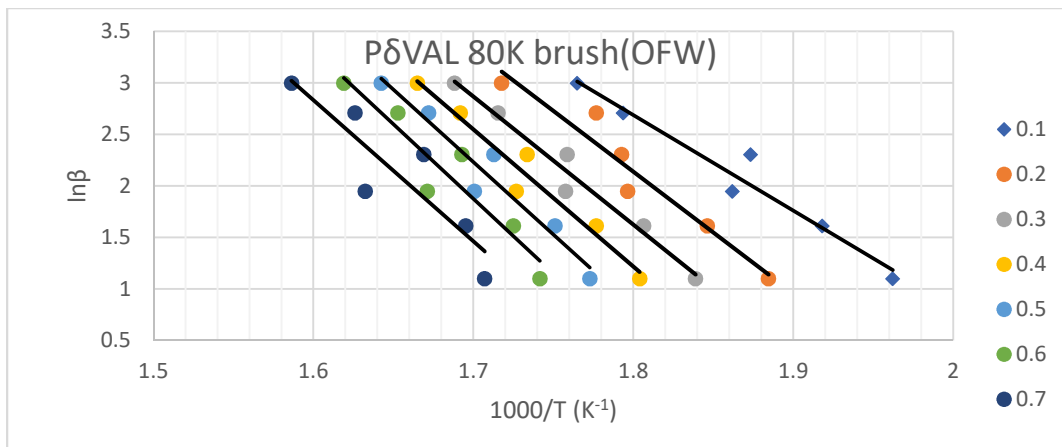


Σχήμα 4.24 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush

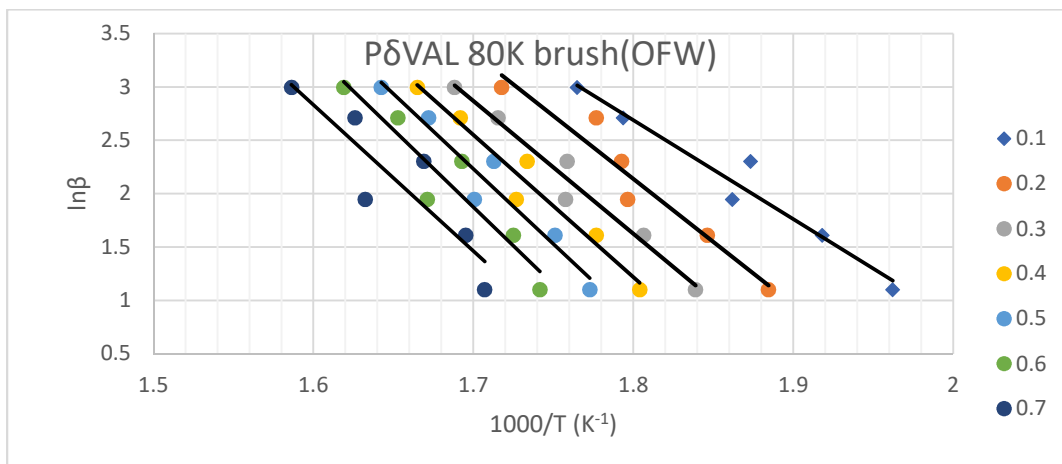
Τα συμπεράσματα αυτά που αφορούν τη θερμική σταθερότητα της βούρτσας επιβεβαιώνονται και από τη μέτρηση των ενεργειών ενεργοποίησης της βούρτσας με τη βοήθεια των μεθόδων OFW και KAS. Τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται στα σχήματα



4.25 και 4.26 ενώ ο Πίνακας 12 παρέχει τις τιμές  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή της διαδικασίας θερμικής διάσπασης. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι σαφώς οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι αρκετά μεγαλύτερες στη μακρομοριακή βούρτσα σε σχέση με το μακρομονομερές και ότι το εύρος διακύμανσης των τιμών  $E_a$  με τη μετατροπή είναι επίσης μεγαλύτερο στη βούρτσα. Η αυξημένη θερμική σταθερότητα και οι μεγαλύτερες τιμές  $E_a$  στη βούρτσα είναι κυρίως αποτέλεσμα της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής και της παρουσίας της κύριας αλυσίδας του θερμικά πολύ σταθερού πολυνορβορνείου.



Σχήμα 4.25 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush



Σχήμα 4.26 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush

Πίνακας 12 Τιμές  $E_a$  σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-80K brush από τις μεθόδους OFW και KAS

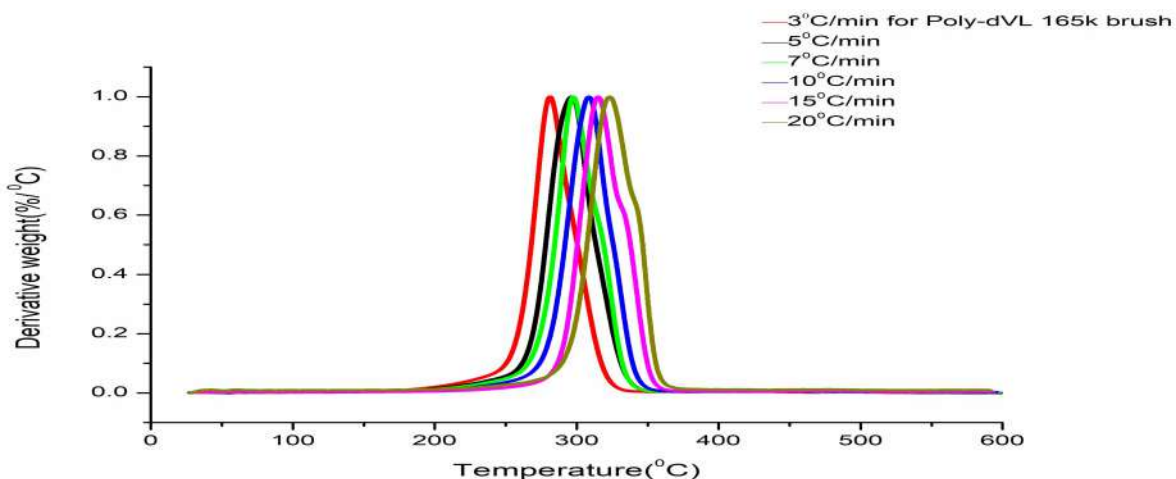
Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Loss ( $\alpha$ )	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
<b>0.1</b>	509.63	521.36	537.07	533.84	557.54	566.61
<b>0.2</b>	530.63	541.64	556.67	557.84	562.76	582.18
<b>0.3</b>	543.8	553.58	568.97	568.6	582.97	592.31
<b>0.4</b>	554.33	562.77	579.07	576.8	591.1	600.61
<b>0.5</b>	564.07	571.11	588.03	583.81	598.05	608.85
<b>0.6</b>	574.2	579.69	598.39	590.72	605.03	617.63
<b>0.7</b>	585.78	589.9	612.58	599.16	614.98	630.39
<b>0.8</b>						
<b>0.9</b>						
<b>Υπόλειμμα (%)</b>	1.926	1.084	1.738	1.17	-	4.228
<b>Υπόλειμμα (mg)</b>	0.04527	0.02167	0.0578	0.03215	-	0.1303

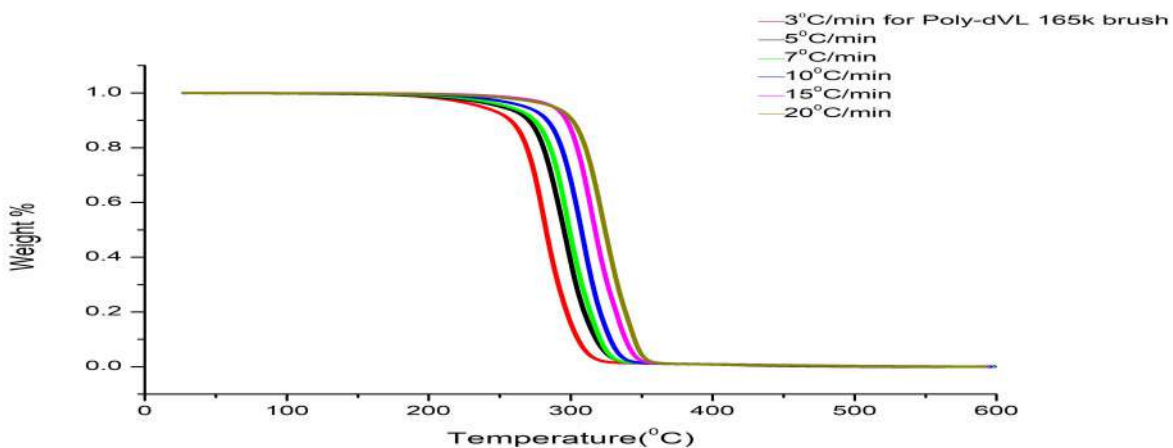
  

	Ρυθμός θέρμανσης ( $\beta$ )	$\ln\beta$	Slope (Κλίση)	Ea	Slope (Κλίση)	Ea
			OFW	OFW	KAS	KAS
<b>3</b>	1.10	-9.27	77.03	-8.19	68.09	
<b>5</b>	1.61	-11.80	98.05	-10.69	88.83	
<b>7</b>	1.95	-12.44	103.40	-11.31	93.98	
<b>10</b>	2.30	-13.32	110.66	-12.16	101.08	
<b>15</b>	2.71	-14.04	116.68	-12.87	106.95	
<b>20</b>	3.00	-14.49	120.41	-13.30	110.53	
		-13.69	113.77	-12.48	103.68	
			<b>Μέσος όρος</b>		<b>Μέσος όρος</b>	
			105.72		96.16	

Η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε για τη βούρτσα PδVL-80K brush επιβεβαιώθηκε και από το δείγμα PδVL-165K brush σε σχέση με το αντίστοιχό του μακρομονομερές PδVL-16K. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG στο δείγμα PδVL-160K brush δίνονται στα σχήματα 4.27 και 4.28. Απλές κορυφές αποικοδόμησης με μέγιστο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μικρότερο εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης παρατηρούνται στη βούρτσα έναντι του αντίστοιχου μακρομονομερούς. Συνεπώς και στην περίπτωση αυτή η μακρομοριακή δομή της βούρτσας οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

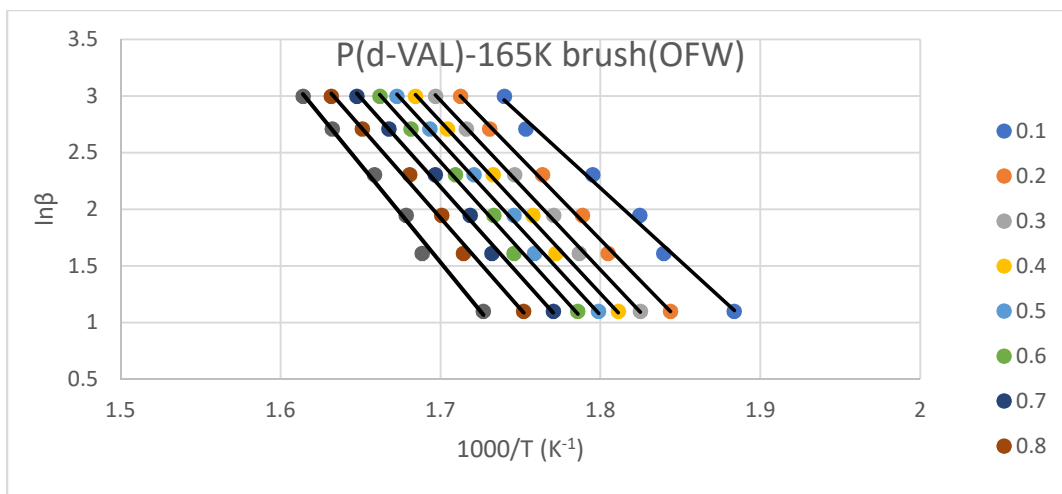


Σχήμα 4.27 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush

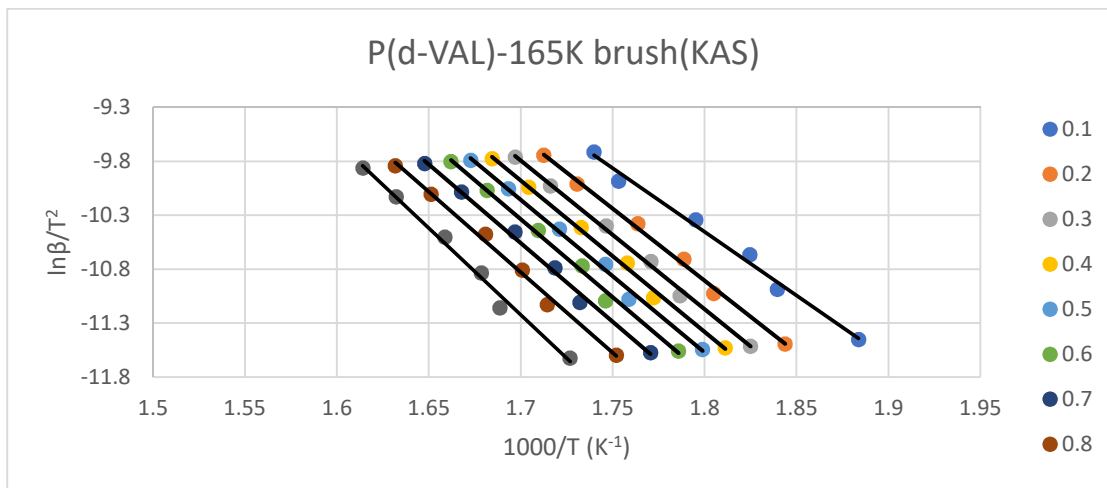


Σχήμα 4.28 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush

Τα παραπάνω συμπεράσματα αυτά που αφορούν τη θερμική σταθερότητα της βούρτσας επιβεβαιώνονται και από τη μέτρηση των ενεργειών ενεργοποίησης της βούρτσας με τη βοήθεια των μεθόδων OFW και KAS. Τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται στα σχήματα 4.29 και 4.30, ενώ ο Πίνακας 13 παρέχει τις τιμές  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή της διαδικασίας θερμικής διάσπασης. Οι τιμές  $E_a$  είναι σαφώς μεγαλύτερες στη βούρτσα, έναντι του αντίστοιχου μακρομονομερούς, ενώ και η διακύμανση των τιμών ως προς τη μετατροπή είναι ακόμα στενότερη, γεγονός που καταδεικνύει ακόμα πιο ομοιόμορφο μηχανισμό θερμικής διάσπασης.



**Σχήμα 4.29 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush**



**Σχήμα 4.30 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-165K brush**

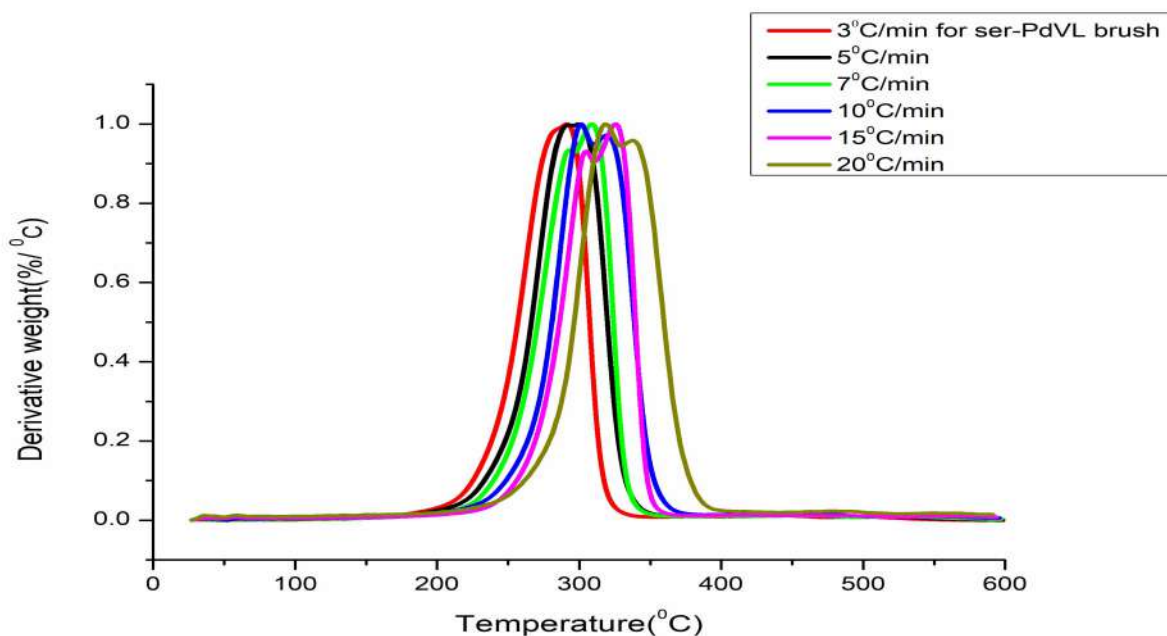
Πίνακας 13 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα ΡδVL-165K brush από τις μεθόδους OFW και KAS

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
0.1	530.86	543.61	548.06	557.04	570.35	574.74
0.2	542.36	554.05	559.05	566.98	577.8	583.91
0.3	547.96	559.68	564.69	572.6	582.68	589.29
0.4	552.12	564.29	568.87	577.05	586.71	593.67
0.5	555.91	568.56	572.73	581.06	590.54	597.8
0.6	559.96	572.73	576.91	584.97	594.66	601.65
0.7	564.79	577.3	581.86	589.33	599.57	606.88
0.8	570.77	583.28	587.96	594.95	605.62	612.8
0.9	579.1	592.19	595.75	602.89	612.61	619.53
<b>Υπόλειμμα (%)</b>	0.8687	1.16	2.178	2.585	2.119	2.445
<b>Υπόλειμμα (mg)</b>	0.05097	0.04727	0.07437	0.149	0.2045	0.06203

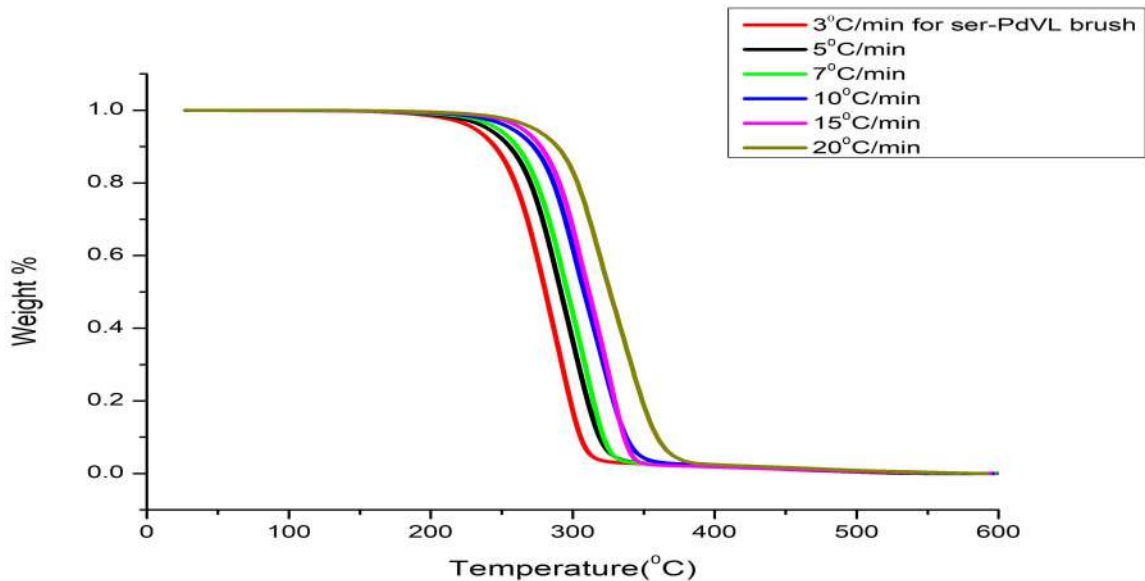
  

Ρυθμός θέρμανσης (β)	lnβ	Slope (Κλίση)	Ea	
			OFW	KAS
3	1.10	-12.90	107.20	98.00
5	1.61	-14.48	120.30	110.94
7	1.95	-14.94	124.18	114.73
10	2.30	-15.17	126.07	116.56
15	2.71	-15.33	127.38	117.79
20	3.00	-15.61	129.72	120.07
		-15.75	130.91	121.18
		-16.10	133.76	123.93
		-17.27	143.52	133.57
			<b>Μέσος όρος</b>	<b>Μέσος όρος</b>
			127.00	117.42

Σε γενικές γραμμές η ίδια εικόνα επιβεβαιώνεται και από τη βούρτσα PδVLSer brush, που παρασκευάζεται από το διπλό μακρομονομερές PδVLSer. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG στο δείγμα PδVLSer brush δίνονται στα σχήματα 4.31 και 4.32. Στη βούρτσα εμφανίζεται μία απλή κορυφή αποικοδόμησης σε χαμηλούς ρυθμούς θέρμανσης, η οποία όμως σταδιακά χωρίζεται σε δύο αρκετά στενές κορυφές, που έχουν μέγιστα σε πολύ κοντινές τιμές θερμοκρασιών. Στο αντίστοιχο διπλό μακρομονομερές εμφανίζονταν δύο κορυφές αποικοδόμησης με μεγάλη διαφοροποίηση στα μέγιστά τους. Οι θερμοκρασίες διάσπασης στη βούρτσα είναι σαφώς μεγαλύτερες από αυτές του διπλού μακρομονομερούς, γεγονός που καταδεικνύει και στην περίπτωση αυτή τη μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα της βούρτσας.

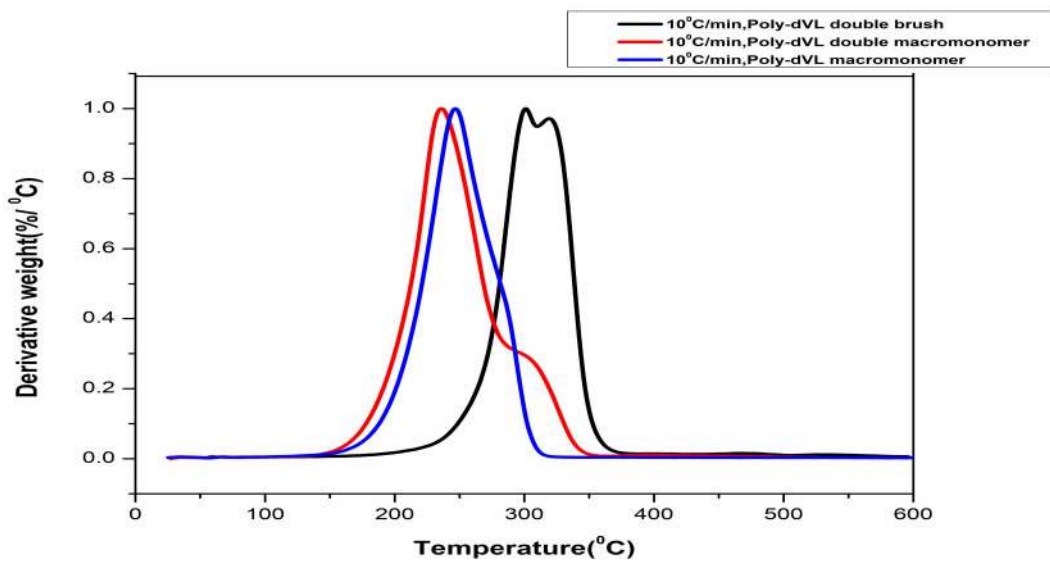


**Σχήμα 4.31** Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush



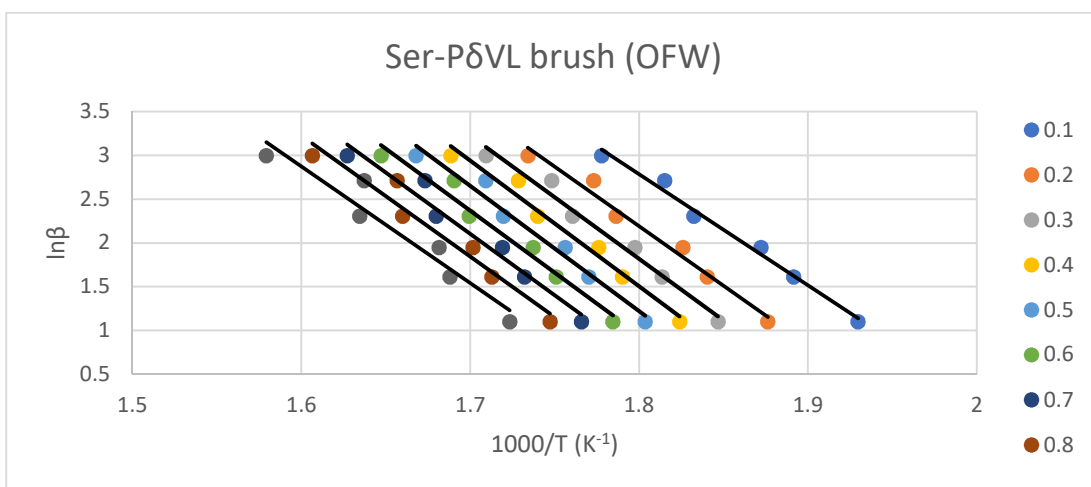
**Σχήμα 4.32** Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush

Με σύγκριση του απλού και διπλού μακρομονομερούς. Καθώς επίσης και της διπλής βούρτσας σε θερμογράφημα με ρυθμό θέρμανσης 10<sup>0</sup>C, παρατηρούμε ότι η βούρτσα όπως ειπώθηκε είναι πιο σταθερή. Ενώ μετά το απλό μακρομονομερές έχει κορυφή αποικοδόμησης σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από το διπλό μακρομονομερές, οπότε είναι πιο σταθερό (σχ. 4.33).

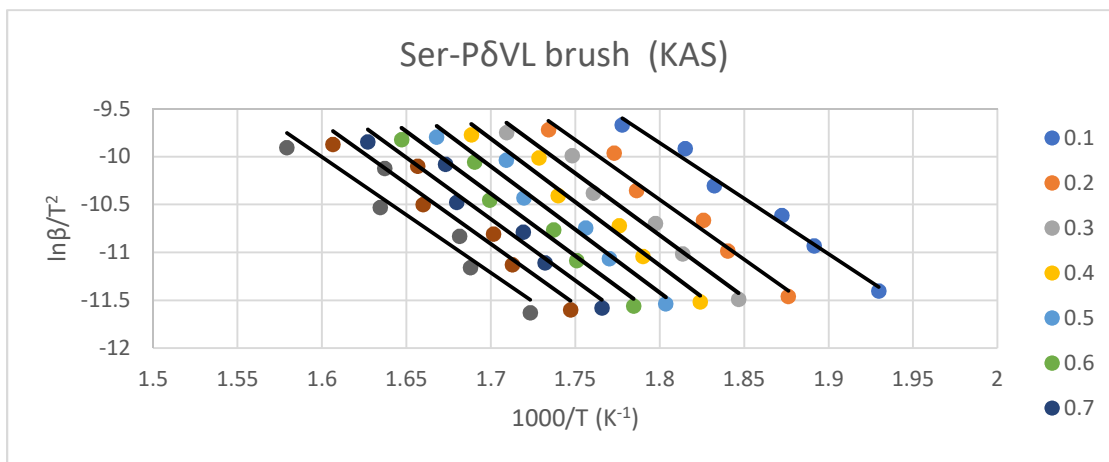


**Σχήμα 4.33** Μέτρηση DTG σε ρυθμό θέρμανσης 10<sup>0</sup>C/min

Τα παραπάνω συμπεράσματα αυτά που αφορούν τη θερμική σταθερότητα της βούρτσας επιβεβαιώνονται και από τη μέτρηση των ενεργειών ενεργοποίησης της βούρτσας με τη βοήθεια των μεθόδων OFW και KAS. Τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται στα σχήματα 4.34 και 4.35, ενώ ο Πίνακας 14 παρέχει τις τιμές  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή της διαδικασίας θερμικής διάσπασης. Οι τιμές  $E_a$  στη βούρτσα είναι παρόμοιες έναντι του αντίστοιχου μακρομονομερούς. Να σημειωθεί ότι η γραμμικότητα στα διαγράμματα OFW και KAS είναι εξαιρετική στην περίπτωση της βούρτσας και με αρκετά στενή διακύμανση τιμών  $E_a$ , γεγονός που δείχνει ότι στην περίπτωση αυτή τα αποτελέσματα είναι ακόμη πιο αξιόπιστα σε σχέση με αυτά που αφορούν το διπλό μακρομονομερές.



**Σχήμα 4.34 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush**



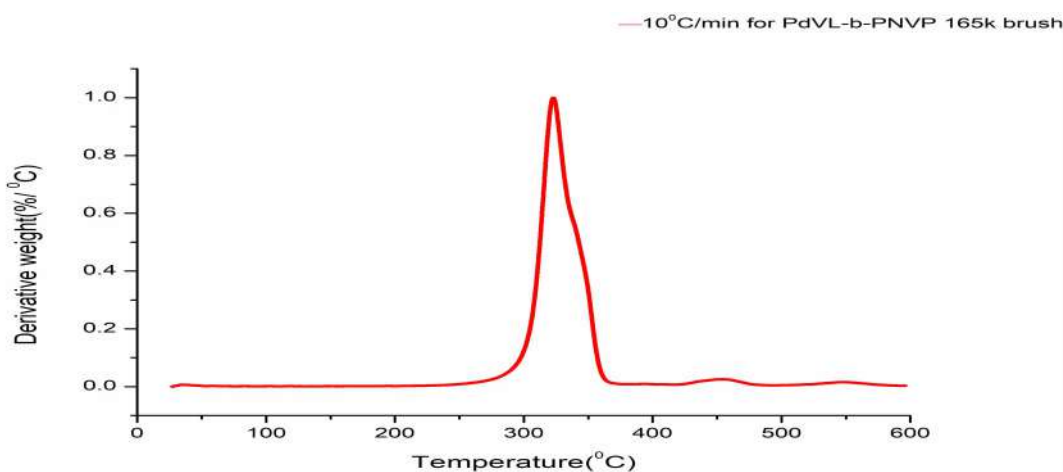
**Σχήμα 4.35 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer brush**



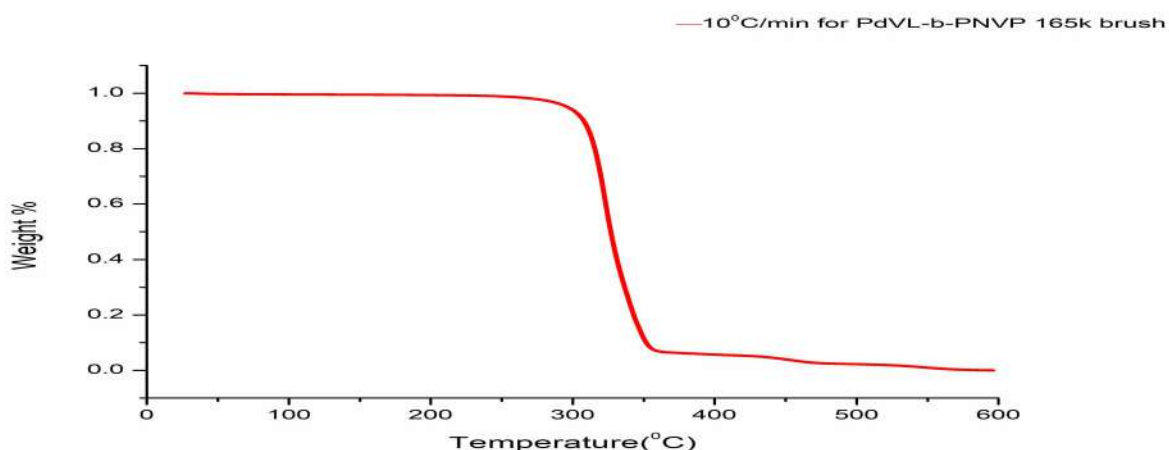


#### 4.5 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΟΥΡΤΣΩΝ ΜΕ ΚΛΑΔΟΥΣ ΡΔVL ΚΑΙ PNVP

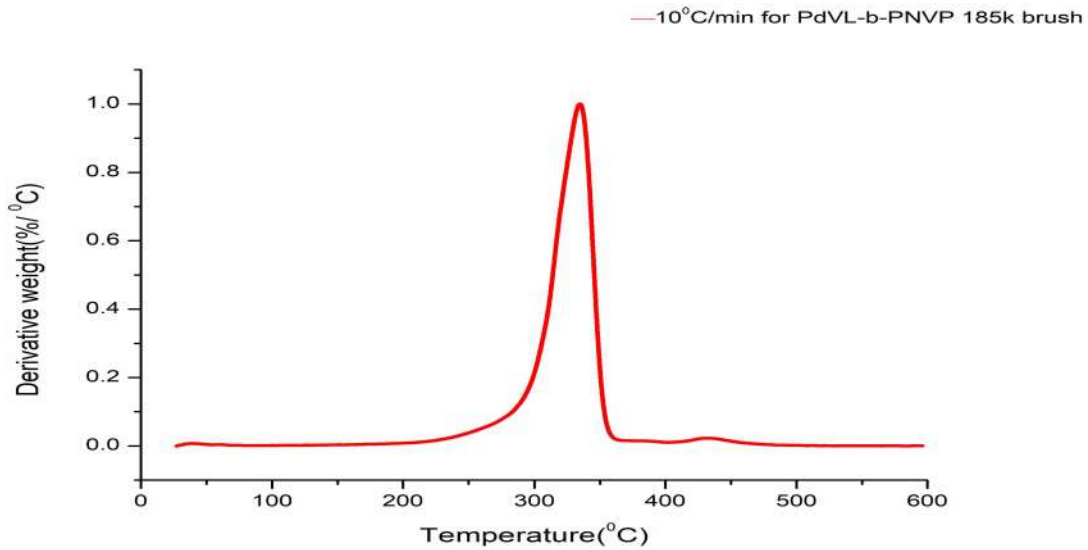
Παρασκευάστηκαν δύο κατά συστάδες συμπολυμερικές βούρτσες με πρώτη συστάδα βούρτσα από ΡΔVL και δεύτερη μικρότερη συστάδα βούρτσα από PNVP. Το πρώτο δείγμα αναφέρεται ως ΡΔVL-b-PNVP 165K brush, ενώ το δεύτερο ως ΡΔVL-b-PNVP 185K brush. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG για το πρώτο δείγμα δίνονται στα σχήματα 4.35 και 4.36, ενώ για το δεύτερο δείγμα στα σχήματα 4.37 και 4.38.



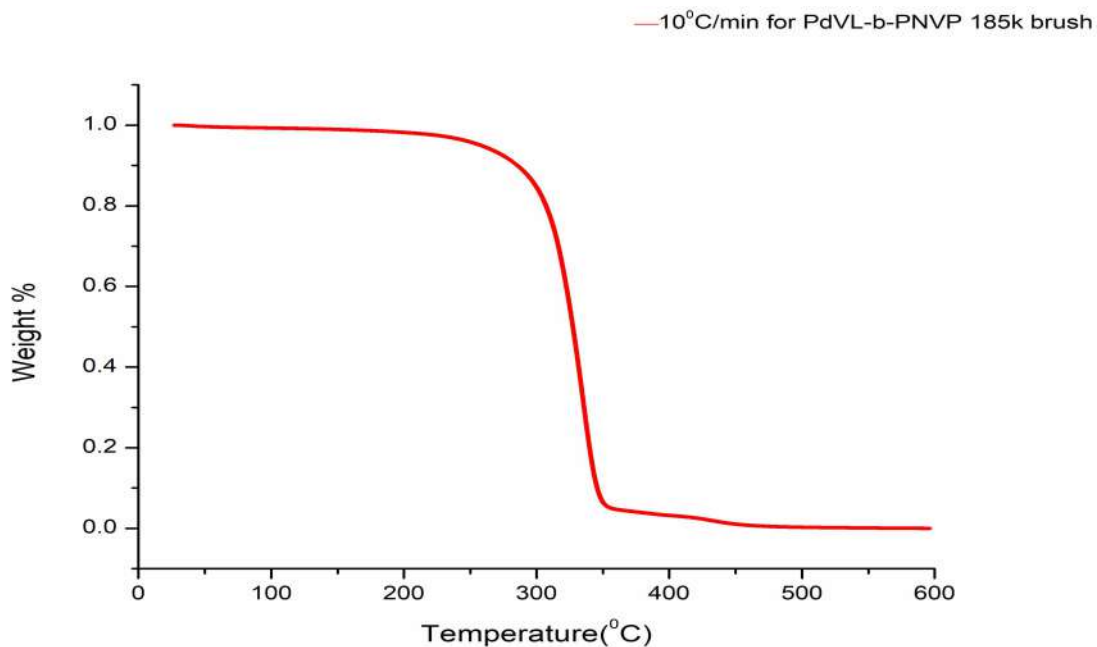
Σχήμα 4.36 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα ΡΔVL-b-PNVP 165K brush



Σχήμα 4.37 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα ΡΔVL-b-PNVP 165K brush



**Σχήμα 4.38** Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 185K brush



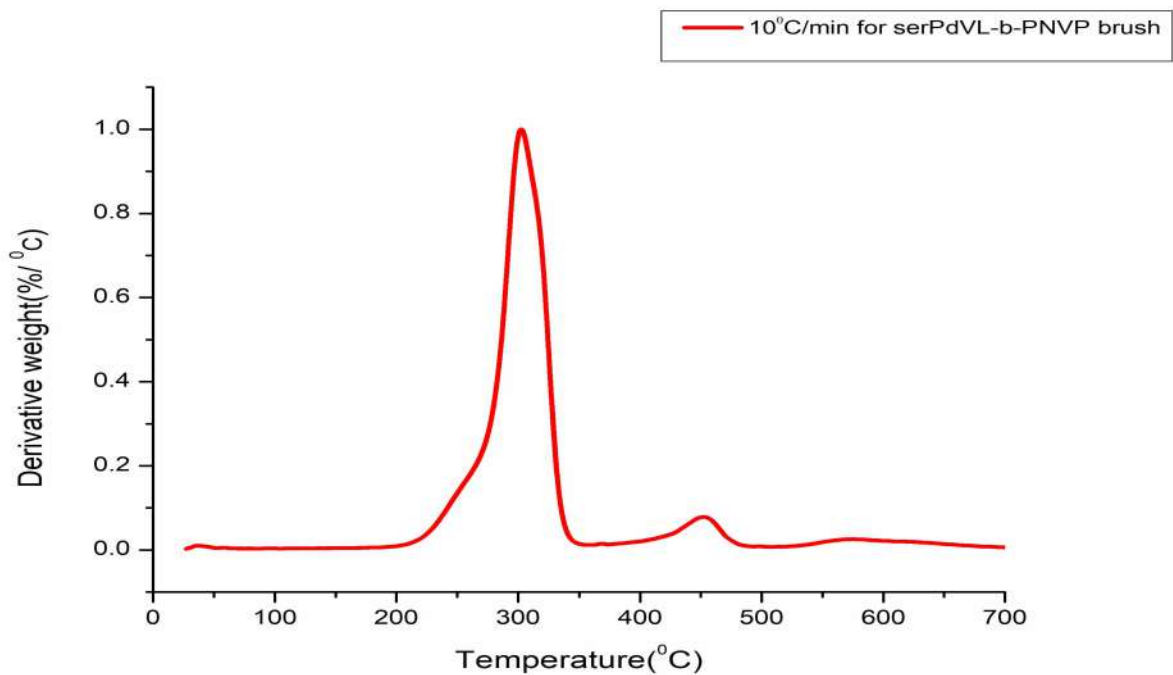
**Σχήμα 4.39** Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVL-b-PNVP 185K brush

Το προφίλ αποικοδόμησης του δείγματος PδVL-b-PNVP 165K brush είναι σε μεγάλο βαθμό παρόμοιο με αυτό της βούρτσας PδVL-165K brush, γεγονός μάλλον φυσιολογικό, αφού και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε το ίδιο μακρομονομερές της PδVL και άρα η θερμική συμπεριφορά θα πρέπει να είναι παρόμοια. Η μόνη

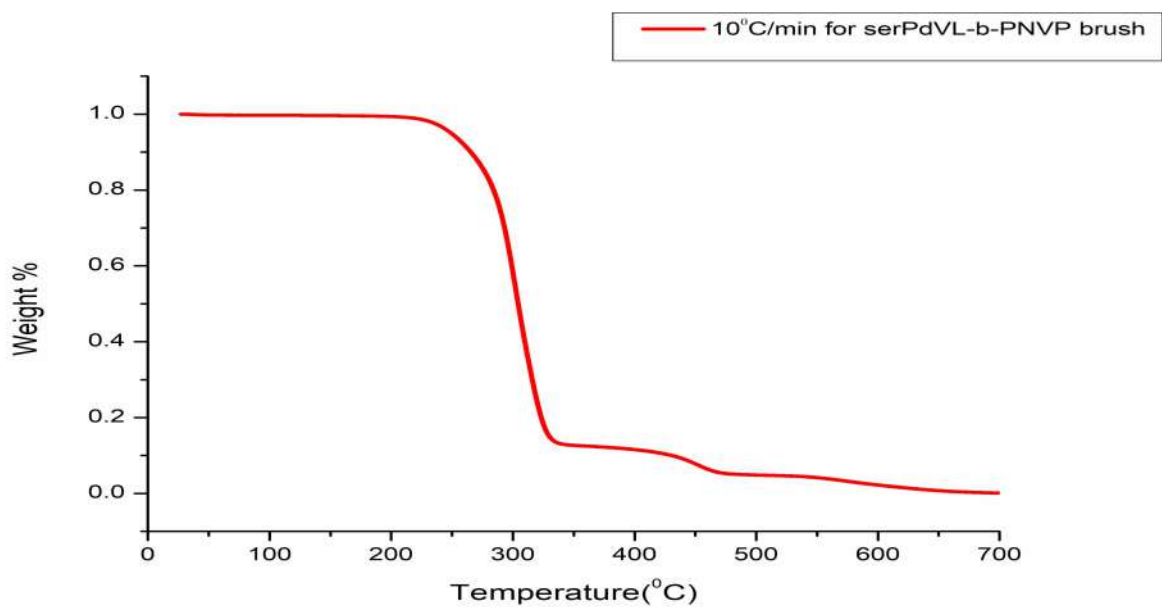
διαφοροποίηση είναι ότι στη συμπολυμερική βούρτσα η θερμική αποικοδόμηση της συστάδας της βούρτσας από PδVL είναι μετατοπισμένη σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες (κατά 15 με 20°C). Αυτό το γεγονός πιθανότατα οφείλεται στην παρουσία της δεύτερης συστάδας της συμπολυμερικής βούρτσας, δηλαδή στη βούρτσα PNVP, η οποία παρέχει θερμική σταθερότητα στη συστάδα της PδVL και κάνει δυσχερέστερη τη θερμική της αποικοδόμηση. Μία άλλη κορυφή διάσπασης εμφανίζεται σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (περίπου στους 450°C). Αυτή η επιπλέον κορυφή μπορεί να αποδοθεί στη μικρή, αλλά θερμικά σταθερή συστάδα της συμπολυμερικής βούρτσας με πλευρικές αλυσίδες από PNVP.

Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα που προκύπτουν και από την εξέταση του προφίλ αποικοδόμησης της δεύτερης συμπολυμερικής βούρτσας PδVL-b-PNVP 185K brush. Η μόνη διαφοροποίηση βρίσκεται στο γεγονός ότι η κύρια κορυφή αποικοδόμησης είναι εδώ περισσότερο συμμετρική σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα και ελαφρά μετατοπισμένη σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Οι μικρές αυτές διαφορές οφείλονται στις μικρές διαφορές σύστασης των δύο δειγμάτων, αφού οι χημικές δομές είναι πανομοιότυπες.

Χρησιμοποιώντας το διπλό μακρομονομερές PδVLSer παρασκευάστηκε και η αντίστοιχη συμπολυμερική βούρτσα με δεύτερη μικρότερη συστάδα βούρτσα από PNVP. Το δείγμα αυτό αναφέρεται ως PδVLSer-b-PNVP brush. Το προφίλ θερμικής διάσπασης και εδώ είναι παρόμοιο με τα προαναφερθέντα δείγματα. Το κύριο γεγονός αποικοδόμησης οφείλεται στη βούρτσα που προκύπτει από το διπλό μακρομονομερές της PδVLSer και κυριαρχεί εφόσον η σύσταση σε PδVL είναι σημαντικά μεγαλύτερη, αυτής της βούρτσας PNVP. Η δεύτερη κορυφή αποικοδόμησης αντιστοιχεί στο δεύτερο συστατικό της συμπολυμερικής βούρτσας, δηλαδή στη βούρτσα της PNVP. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG για το δείγμα αυτό δίνονται στα σχήματα 4.40 και 4.41. Όπως και στη σύγκριση απλού-διπλού μακρομονομερούς και εδώ φαίνεται ότι το απλό πολυμακρομονομερές είναι πιο σταθερό από το διπλό πολυμακρομονομερές επειδή η κορυφή αποικοδόμησης βρίσκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



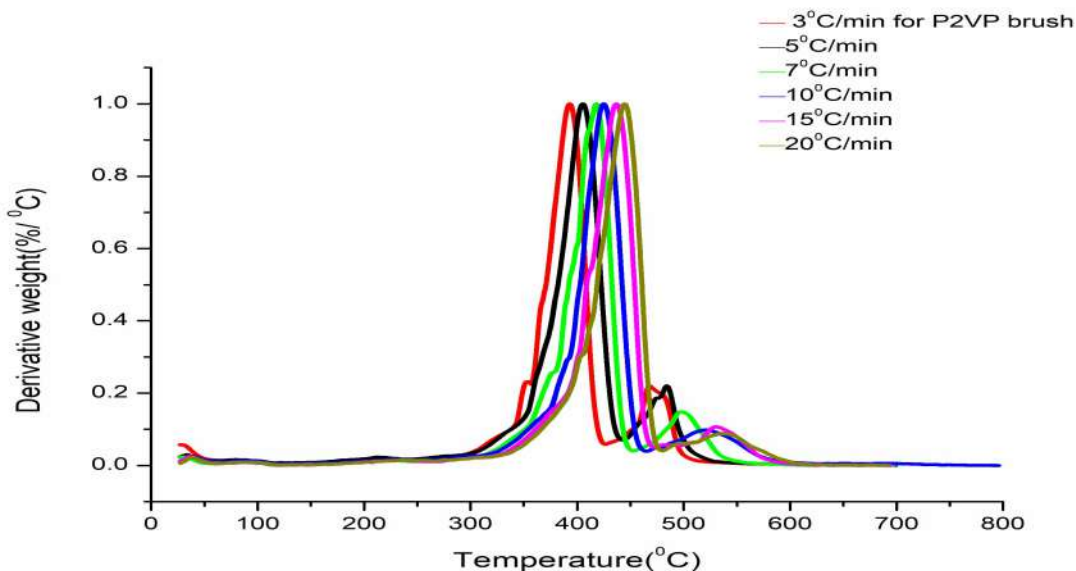
Σχήμα 4.40 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer-b-PNVP brush



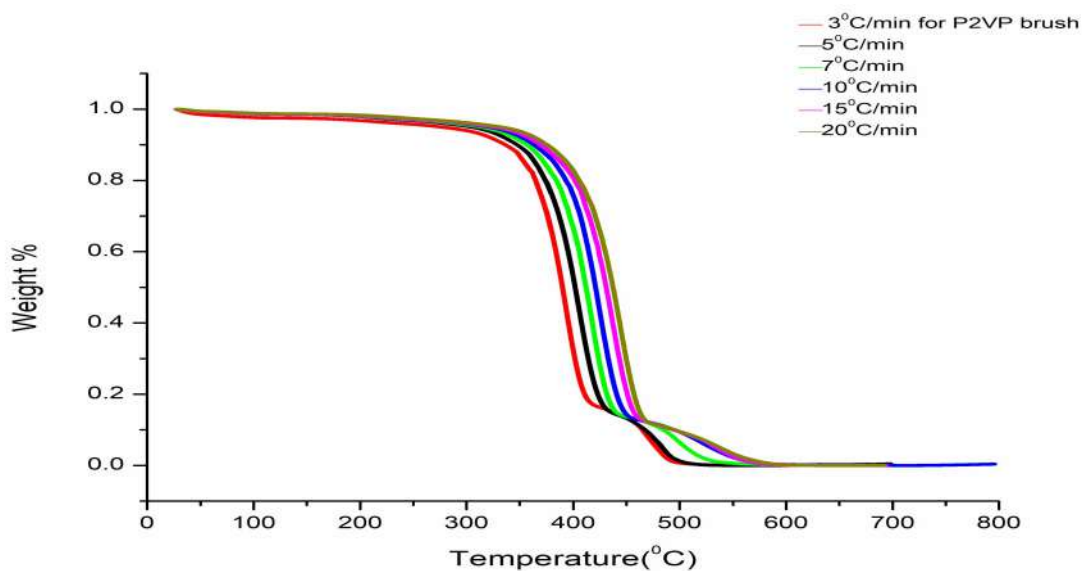
Σχήμα 4.41 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα PδVLSer-b-PNVP brush

#### 4.6 ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΒΟΥΡΤΣΑΣ P2VP

Συντέθηκε μακρομοριακή βούρτσα P2VP μικρού μοριακού βάρους (8000) και τα αποτελέσματα των μετρήσεων TGA και DTG για το δείγμα δίνονται στα σχήματα 4.42 και 4.43.



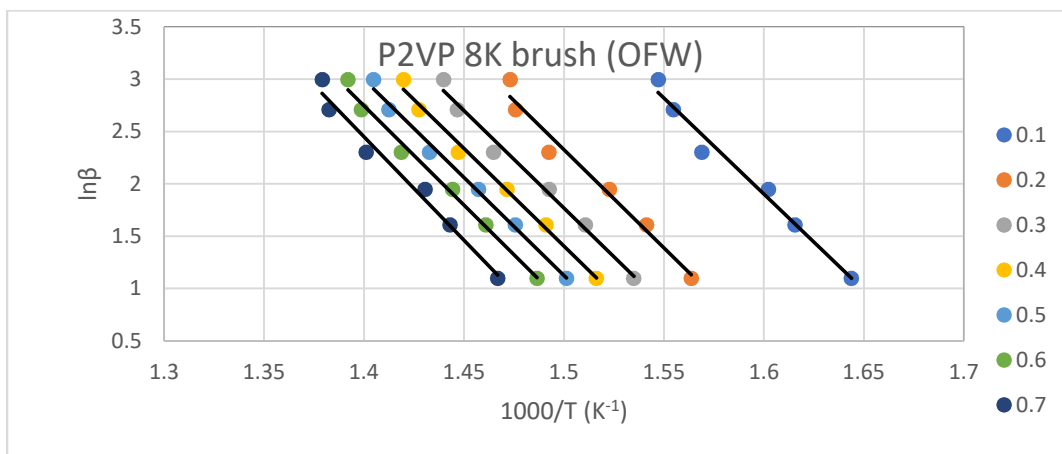
Σχήμα 4.42 Αποτελέσματα μετρήσεων DTG για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα P2VP



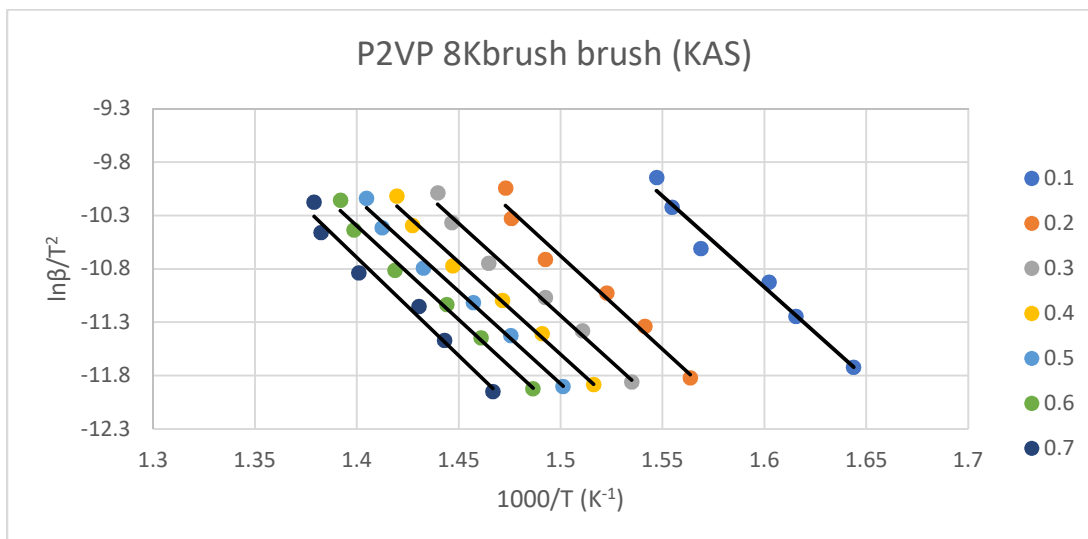
Σχήμα 4.43 Αποτελέσματα μετρήσεων TGA για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης στη μακρομοριακή βούρτσα P2VP

Παρατηρούμε ότι παρά το ότι περιέχει πολλούς ώμους που οφείλονται σε ετερογένεια του συστήματος, οι βασικές κορυφές αποικοδόμησης είναι μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες συγκριτικά με το μακρομονομερές και πόσο μάλλον από τα υπόλοιπα πολυμερή. Συνεπώς αποτελεί την πιο σταθερή θερμικά ένωση.

Τα παραπάνω συμπεράσματα αυτά που αφορούν τη θερμική σταθερότητα της βούρτσας επιβεβαιώνονται και από τη μέτρηση των ενεργειών ενεργοποίησης της βούρτσας με τη βοήθεια των μεθόδων OFW και KAS. Τα αντίστοιχα διαγράμματα δίνονται στα σχήματα 4.44 και 4.45, ενώ ο Πίνακας 15 παρέχει τις τιμές  $E_a$  σε σχέση με τη μετατροπή της διαδικασίας θερμικής διάσπασης.



Σχήμα 4.44 Διαγράμματα OFW για τη μακρομοριακή βούρτσα P2VP



Σχήμα 4.45 Διαγράμματα KAS για τη μακρομοριακή βούρτσα P2VP

Πίνακας 15 Τιμές Ea σε διάφορες μετατροπές για τη μακρομοριακή βούρτσα ΡδVL-80K brush από τις μεθόδους OFW και KAS

Weight	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
Loss (α)	3°C	5°C	7°C	10°C	15°C	20°C
	/min	/min	/min	/min	/min	/min
0.1	608.35	618.98	624.1	637.38	643.21	646.35
0.2	639.53	648.78	656.73	670.02	677.58	678.86
0.3	651.49	661.94	669.98	682.7	691.2	694.57
0.4	659.54	670.71	679.55	691.04	700.56	704.36
0.5	666.13	677.66	686.23	697.97	708	711.85
0.6	672.73	684.48	692.42	704.87	714.99	718.4
0.7	681.76	692.96	699.07	713.74	723.35	725.13
0.8						
0.9						
<u>Υπόλειμμα (%)</u>	11.23	9.63	5.26	12.86	12.18	5.09
<u>Υπόλειμμα (mg)</u>	0.39	0.20	0.18	0.56	0.32	0.13

	Heat Rate (β)	lnβ	Slope (Κλίση)	Ea	Slope (Κλίση)	Ea
			OFW	OFW	KAS	KAS
3	1.10	-18.34	152.42	-17.09	141.99	
5	1.61	-18.78	156.04	-17.46	145.07	
7	1.95	-18.62	154.69	-17.27	143.51	
10	2.30	-18.65	154.95	-17.28	143.61	
15	2.71	-18.69	155.31	-17.31	143.85	
20	3.00	-18.96	157.53	-17.57	145.97	
			-19.75	164.08	-18.34	152.37
			Μέσος όρος		Μέσος όρος	
			156.43		145.20	

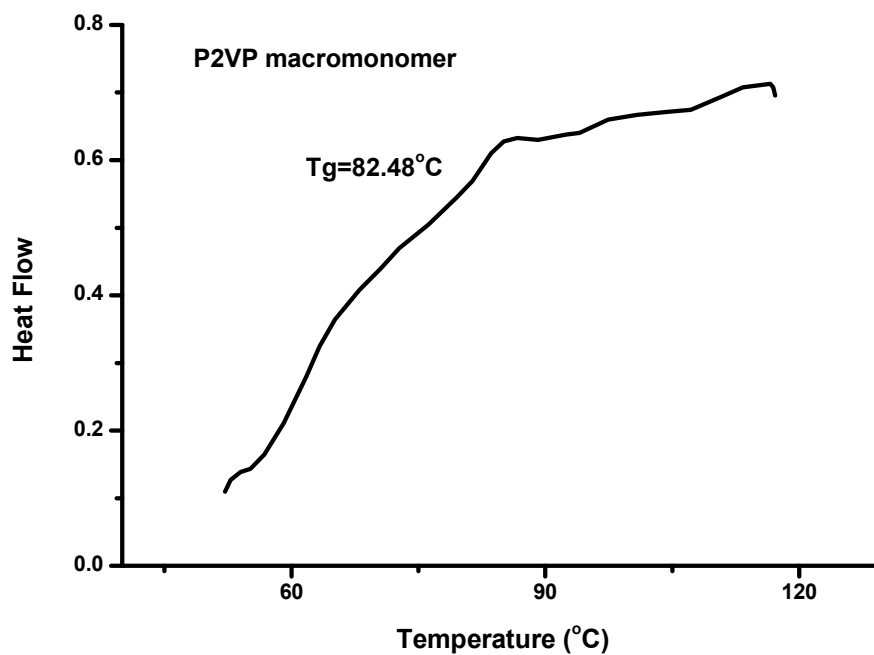


## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC/SLS

Παρακάτω, φαίνονται τα διαγράμματα ύστερα απο ανάλυση και τα αποτελέσματα που προκύπτουν.

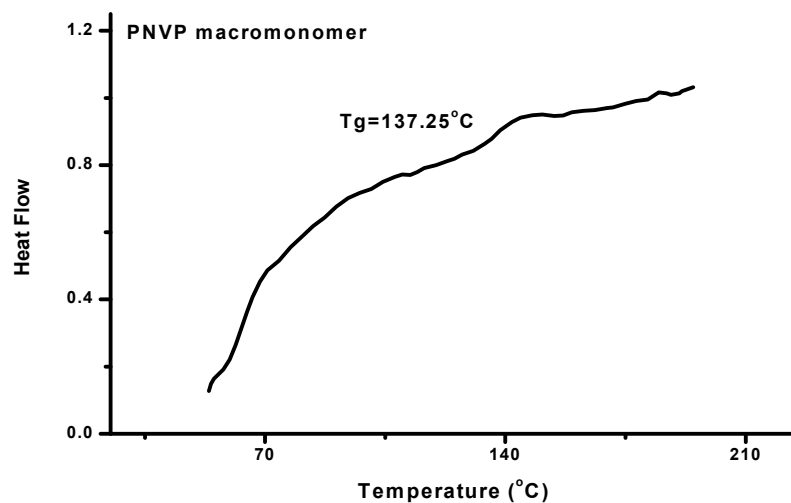
### 4.7 ΜΑΚΡΟΜΟΝΟΜΕΡΗ

#### P2VP Macromonomer



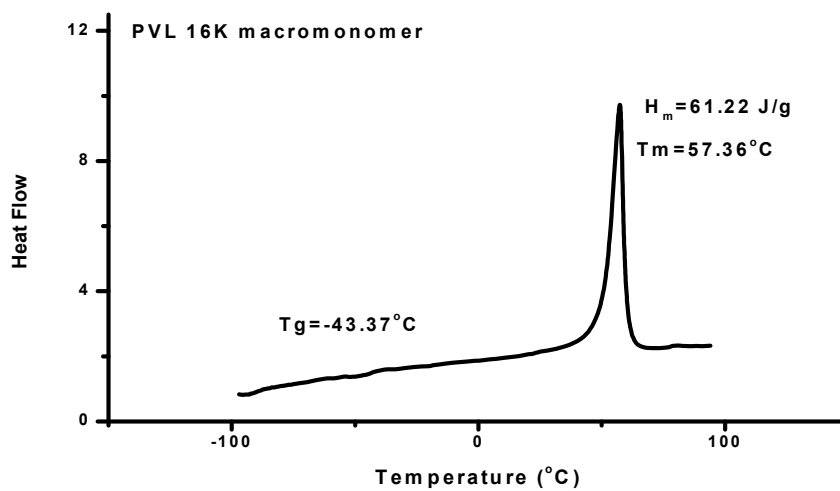
Σχήμα 4.46 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς P2VP

## PNVP Macromonomer



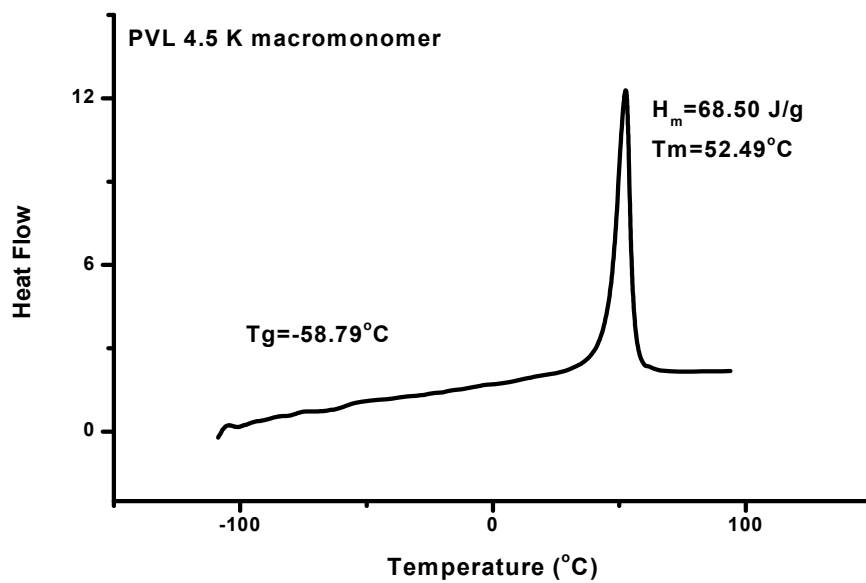
Σχήμα 4.47 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PNVP

## PVL 16K Macromonomer



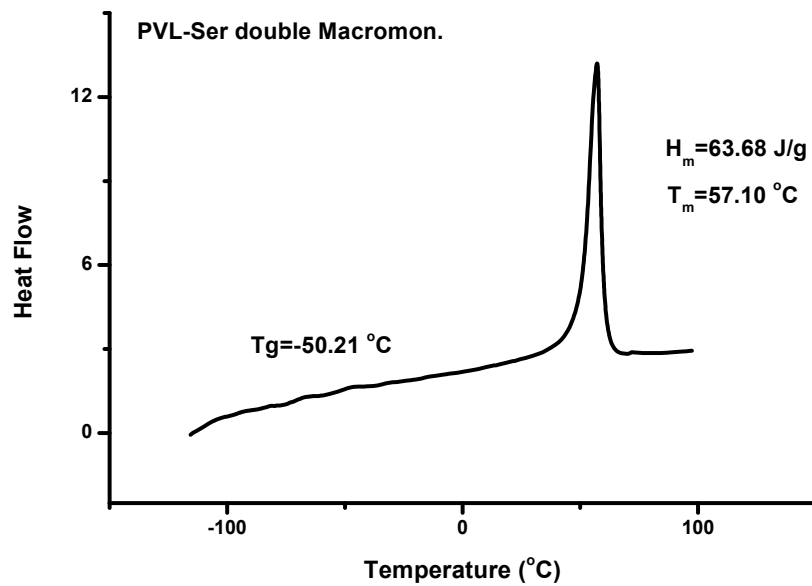
Σχήμα 4.48 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PVL16K

## PVL 4.5K Macromonomer



Σχήμα 4.49 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς PVL4.5K

## PVL-Ser Double Macromonomer

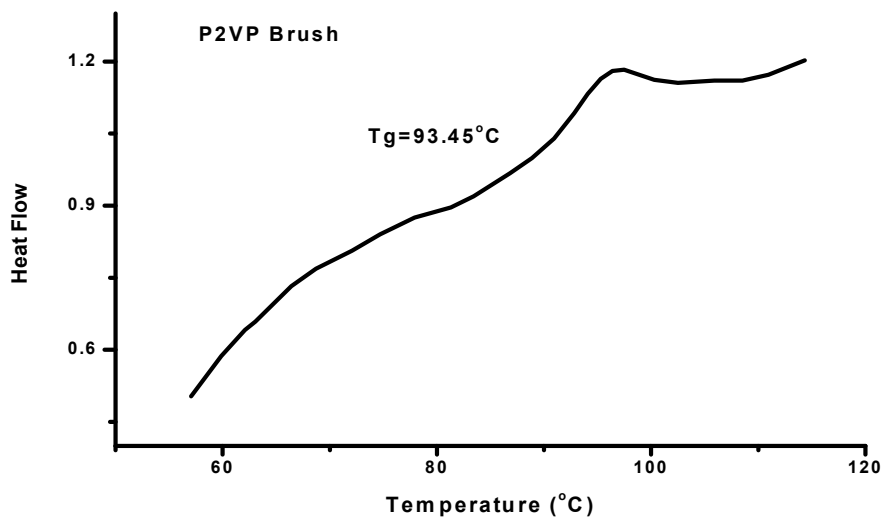


Σχήμα 4.50 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του μακρομονομερούς Ser-PVL

- Τα μακρομονομερή P2VP και PNVP είναι άμορφα και εμφανίζουν τιμές στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μικρότερες από τις τιμές  $T_g^\circ$  των αντίστοιχων ομοπολυμερών, εξαιτίας του γεγονότος ότι το μοριακό τους βάρος είναι μικρότερο από το κρίσιμο μοριακό βάρος για την εμφάνιση της τιμής  $T_g^\circ$ .
- Τα μακρομονομερή της PδVL είναι ημικρυσταλλικά, αφού εμφανίζουν άμορφες περιοχές με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και κρυσταλλικές με σημείο τήξεως. Στα απλά μακρομονομερή αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, λόγω της μείωσης του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς (μείωση του ποσοστού των ακραίων ομάδων) και σε αύξηση του σημείου τήξεως, εξαιτίας της αύξησης της ισχύος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των μακρομορίων. Ωστόσο, το ποσοστό κρυσταλλικότητας στο μακρομονομερές του μεγαλύτερου μοριακού βάρους είναι λίγο μικρότερο, πιθανότατα για κινητικούς λόγους. Οι πιο δυσκίνητες μεγάλες αλυσίδες θέλουν περισσότερο χρόνο, για να οργανωθούν σε κρυσταλλικές περιοχές.
- Το διπλό μακρομονομερές έχει ενδιάμεση συμπεριφορά σε σχέση με τα απλά μακρομονομερή. Με βάση το συνολικό μοριακό βάρος θα έπρεπε να συμπεριφέρεται όπως το μακρομονομερές PδVL 16K, ενώ με βάση το μοριακό βάρος του κάθε κλάδου όπως το μακρομονομερές PδVL 4.5K. Από τα δεδομένα αυτά συμπεραίνεται ότι η αρχιτεκτονική επηρεάζει σημαντικά τις θερμικές μεταπτώσεις των πολυμερών.

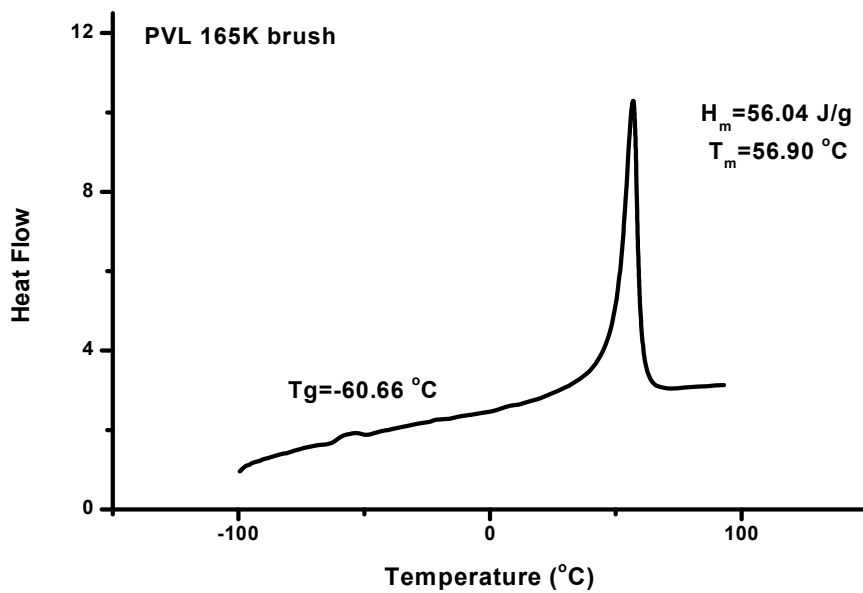
## 4.8 ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΒΟΥΡΤΣΕΣ

### P2VP Brush



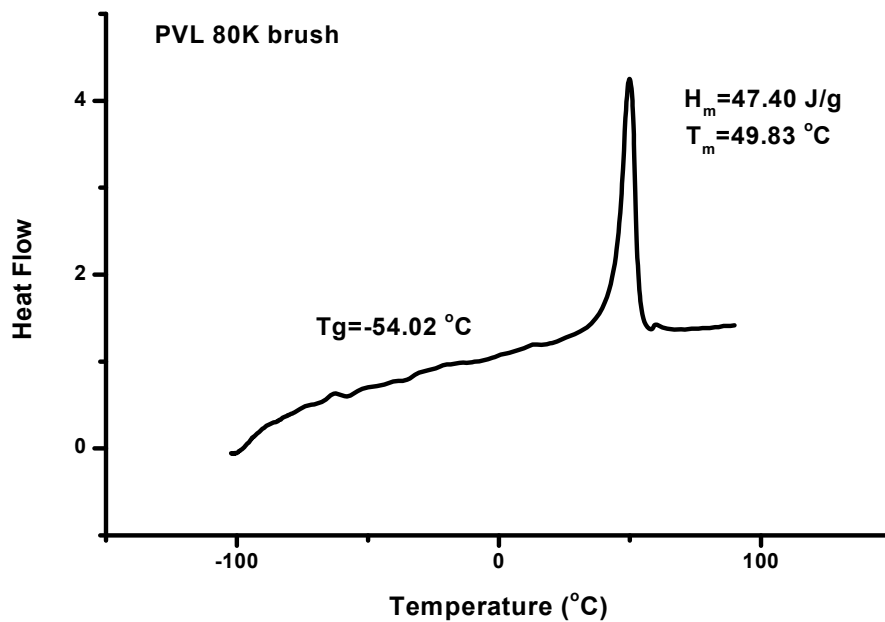
Σχήμα 4.51 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομοномерού P2VP

### PVL 165K Brush



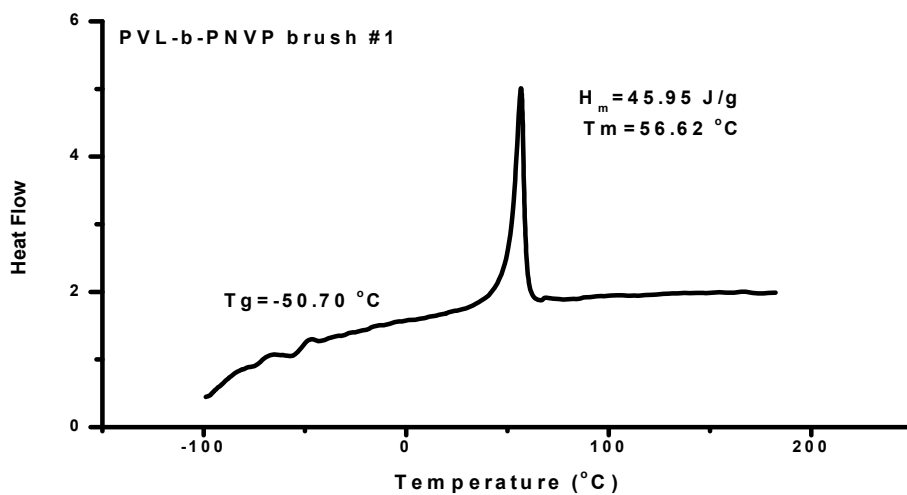
Σχήμα 4.52 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομοномерού PVL165K

## PVL 80K Brush



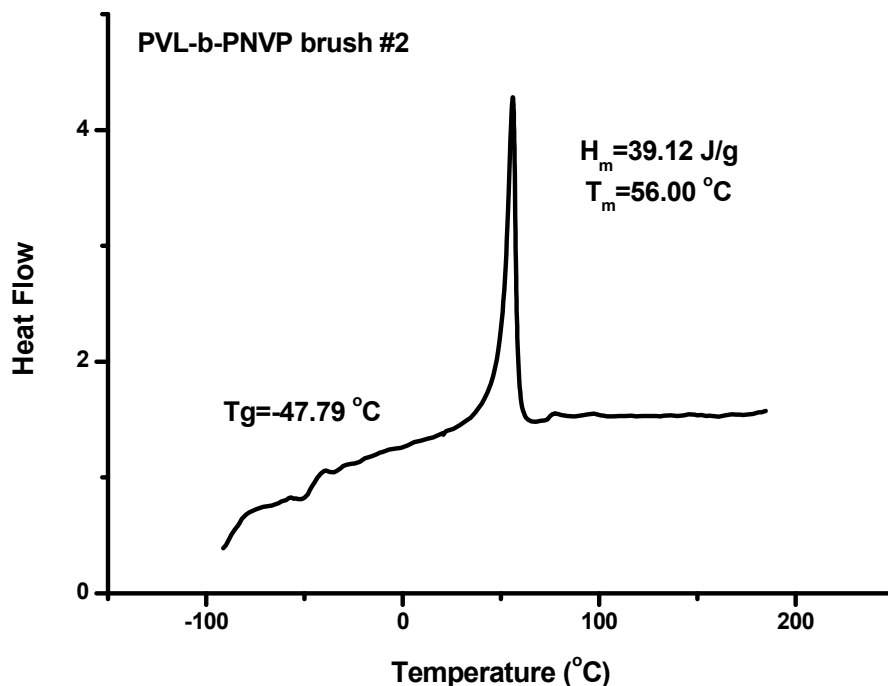
Σχήμα 4.53 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του πολυμακρομομερούς PVL80K

## PVL-b-PNVP Brush #1



Σχήμα 4.54 55 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ης</sup> θέρμανσης του συμπολυμακρομομερούς PVL-b-PNVP

## PVL-b-PNVP Brush #2



Σχήμα 4.56 Θερμογράφημα DSC 2<sup>ns</sup> θέρμανσης του συμπολυμακρομονομερούς PVL-b-PNVP

- Στην P2VP brush παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με το αντίστοιχο μακρομονομερές, αφού λόγω της αρχιτεκτονικής οι κινήσεις των πλευρικών αλυσίδων είναι περισσότερο περιορισμένες (μειώνεται ο αριθμός των ελεύθερων άκρων στη μακρομοριακή βούρτσα).
- Στις μακρομοριακές βούρτσες PδVL από τα απλά μακρομονομερή εμφανίζεται παρόμοια συμπεριφορά. Παρατηρείται στις βούρτσες μείωση του σημείου τήξεως και του ποσοστού κρυσταλλικότητας, εξαιτίας του γεγονότος ότι η συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική παρεμποδίζει την αυτό-οργάνωση σε κρυσταλλικές περιοχές. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε άλλες μακρομοριακές βούρτσες με κλάδους από ημικρυσταλλικά πολυμερή (βούρτσες με κλάδους PEO, PεCL, PLLA κλπ)<sup>[123]</sup>. Παράλληλα, λόγω της αύξησης της άμορφης μάζας και της διευκόλυνσης της πραγματοποίησης των τοπικών κινήσεων των

αλυσίδων μειώνεται σημαντικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στις μακρομοριακές βούρτσες.

- Στις βούρτσες PδVL-b-PNVP, λόγω του μικρού ποσοστού της βούρτσας της PNVP δεν είναι διακριτή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ωστόσο, η παρουσία της συστάδας αυτής επηρεάζει τις μεταπτώσεις της βούρτσας της PδVL. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της PδVL μειώνεται, ενώ παράλληλα μειώνεται η κρυσταλλικότητα και το σημείο τήξεως. Με άλλα λόγια η παρουσία της άμορφης συστάδας της βούρτσας της PNVP παρεμποδίζει την αυτο-οργάνωση της πολυλακτόνης και ενισχύει το ποσοστό της άμορφης μάζας.

**Πίνακας 16 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων μακρομοномерών/πολυμακρομοномерών**

<b>Δείγμα</b>	<b>T<sub>g</sub>, °C</b>	<b>T<sub>m</sub>, °C</b>	<b>ΔH<sub>m</sub>, J/g</b>
<b>P2VP</b>	<b>82.48</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>PNVP</b>	<b>137.25</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>PVL 16K</b>	<b>-43.37</b>	<b>57.36</b>	<b>61.22</b>
<b>PVL 4.5K</b>	<b>-58.79</b>	<b>52.49</b>	<b>68.50</b>
<b>PVL-Ser</b>	<b>-50.21</b>	<b>57.10</b>	<b>63.68</b>
<b>P2VP brush</b>	<b>93.45</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>PVL 165K brush</b>	<b>-60.66</b>	<b>56.90</b>	<b>56.04</b>
<b>PVL 80K brush</b>	<b>-54.02</b>	<b>49.83</b>	<b>47.40</b>
<b>PVL-b-PNVP #1</b>	<b>-50.70</b>	<b>56.62</b>	<b>45.95</b>
<b>PVL-b-PNVP #2</b>	<b>-47.79</b>	<b>56.00</b>	<b>39.12</b>

#### **4.9 ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ (SLS)**

Από την στατική σκέδαση φωτός, πάρθηκαν πληροφορίες για το μοριακό βάρος 7 δειγμάτων και τον συντελεστή νίγαλ  $A_2$  (πίνακας 17). Κάποια δείγματα αποκλείουν πολύ



από το μοριακά βάρη που λήφθηκαν από το GPC. Κυρίως τα δείγματα με την πυρρολιδόνη που ίσως να είναι λογικό αφού το THF δεν είναι καλός διαλύτης για τα συγκεκριμένα.

**Πίνακας 17 Δεδομένα από την στατική σκέδαση**

Δείγμα	$\bar{M}_w$	$A_2$	$M_w$ (GPC)
Ser-Pδval16K	$(3,48 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$(1,38 \pm 0,80) \cdot 10^{-3}$	8400
Pδval80K	$(1,78 \pm 0,19) \cdot 10^5$	$(4,80 \pm 4,5) \cdot 10^{-4}$	156900
PδVal-b-PNVP165K brush	$(2,54 \pm 0,18) \cdot 10^5$	$(2,00 \pm 17) \cdot 10^{-3}$	198000
PδVal16K	$(1,21 \pm 0,86) \cdot 10^5$	$(7,3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	31000
PδVal165K brush	$(1,959 \pm 0,059) \cdot 10^5$	$(1,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$	205500
PδVal4,5K	$(1,08 \pm 0,36) \cdot 10^4$	$(6,0 \pm 4,7) \cdot 10^{-3}$	6975
PδVal-b-PNVP185K brush	$(2,72 \pm 0,55) \cdot 10^6$	$(-4,0 \pm 5,6) \cdot 10^{-5}$	233700

## 5. ΣΥΝΟΨΗ/ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Παρασκευάστηκαν επιτυχώς μακρομονομερή πολυ(δ-βαλερολακτόνης), πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης και πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και έγιναν επιτυχείς προσπάθειες σύνθεσης μακρομοριακών βούρτσων, κυρίως πολυ(δ-βαλερολακτόνης), καθώς επίσης εισήχθησαν συμπεράσματα για την θερμική τους αποικοδόμηση, όπως επίσης και για τις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά την σύνθεση τους .

Μελλοντικά, θα μπορούσαν να συντεθούν ξανά τέτοιου είδους βούρτσες, κυρίως πολυμακρομονομερή πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνης) όπου μάλλον απαιτούν συνθήκες ήπιας θέρμανσης και δοκιμής ποικιλίας διαλυτών ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος.

Θα μπορούσε να δοκιμαστεί η σύνθεση τριπλού μακρομονομερούς όπως αντίστοιχα έγινε η σύνθεση του διπλού μακρομονομερούς της πολυ(δ-βαλερολακτόνης), προκειμένου να γίνει σύνθεση τριπλής μακρομοριακής βούρτσας, που ίσως βέβαια

λόγω στερεοχημικών παρεμποδίσεων που θα προκαλούν οι πλευρικές αλυσίδες, να δυσκολεύεται η επίτευξη του πολυμερισμού. Ακόμα θα μπορούσε να συντεθεί 3συσταδική βούρτσα PδVL-b-PNVP-b-PδVL καθώς επίσης και στατιστικά συμπολυμακρομονομερή των δύο.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. The foundation of polymer science by Hermann Staudinger (1881-1965) Freiburg, an international historic chemical landmark baden-württemberg april 19, 1999
2. Owen W. Webster, *Science*, Feb. 22, 1991, New Series, Vol. 251, No. 4996 (Feb. 22, 1991), pp. 887-893
3. S. Aoshima and S. Kanaoka, *Chem. Rev.*, 2009, 109, 5245–5287.
4. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas and H. Iatrou, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3747–3792.
5. C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 1–29.
6. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, 32, 93–146.
7. M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3689–3746.
8. Staudinger, H.; Frost, W. Über hochpolymere Verbindungen, 129. Mitteil.: Über die Polymerisation als Kettenreaktion. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 1935, 68, 2351–2356.
9. International Union of Pure and Applied Chemistry. "chain transfer". *Compendium of Chemical Terminology* Internet edition.
10. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, p. 136.
11. K. Ziegler, *Angew. Chem.* 49, 499 (1936)
12. M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2656 (1956).
13. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1953)
14. P. H. Plesh, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 32, 299 (1990).
15. Bates, C. M.; Bates, F. S. 50th Anniversary Perspective: Block Polymers Pure Potential. *Macromolecules* 2017, 50, 3–22.

16. Chen, W.-L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. 50th Anniversary Perspective: Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. *Macromolecules* 2017, in press.
17. Polymeropoulos, G.; Zapsas, G.; Ntetsikas, K.; Bilalis, P.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. 50th Anniversary Perspective: Polymers with Complex Architectures. *Macromolecules* 2017, 50, 1253–1290
18. KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, *science*, 26 Aug 2011, Vol 333, Issue 6046, pp. 1104-1105
19. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 1068–1132.
20. Franta, E.; Hogen-Esch, T.; van Beylen, M.; Smid, J. Fifty years of living polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2007, 45, 2576– 2579
21. Müller, A. H. E., Matyjaszewski, K., Eds.; *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, 2009
22. Tsarevsky, N. V., Sumerlin, B. S., Eds.; *Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization*; The Royal Society of Chemistry: 2013
23. Steinbüchel, A., Doi, Y., Eds. *Biopolymers: Vol. 3a, 3b, 4: Polyesters I–III*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002; (b) Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 762
24. Szwarc, M. *Nature* 1956, 178, 1168.
25. P. A. Small, *Trans. Faraday. SOC.*, 51, 1717 (1955).
26. F. Korte and W. Glet, *J. Polym. Sci.*, 4, 685 (1966).
27. V. C. Lebedev and A. A. Evstropov, *Dokl. Anad. Nauk. SSSR (Phys. Chem.)*, 264(I), 102 (1982).
28. D. B. Johns, R. W. Lenz, and A. Luecke, in *Ring-Opening Polymerization*, Vol. 1 (K. J. Ivin and T. Saegusa, Eds.), 1984, p. 464.
29. Chen, T.; Qin, Z.; Qi, Y.; et al. *Polym. Chem.* 2011, 2, 1190.

30. D. Mecerreyes, R. Jerome and P. Dubois, Novel Macromolecular Architectures Based on Aliphatic Polyesters: Relevance of the "CoordinationInsertion" Ring-Opening Polymerization, *Adv. Polym. Sci.*, vol. 147, 1999, pp.1-59
31. H. Kricheldorf and I. Kreiser-Saunders, Polylactides - synthesis, characterization and medical application, *Macromol.Symp.*, vol. 103, no. 1, 1996, pp.85-102
32. H. Cherdrón, H. Ohse, and F. Korte, Die polymerisation von lactonen. Teil 1: Homopolymerisation 4-, 6- und 7-gliedriger lactone mit kationischen initiatoren, *Macromol. Chem.*, vol. 56, no. 1, 1962, pp.179-186.
33. A. Albertsson and R. Palmgren, Cationic Polymerization of 1,5- Dioxepan-2-one with Lewis Acids in Bulk and Solution, *J. Macromol. Chem.: Pure Appl. Chem.*, vol. 33, no. 6, 1996, pp.747-758.
34. A. Rozenberg, Cationic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone in the presence of diols via activated monomer mechanism, *Macrom.Symp.*, vol. 60, no. 1, 1992, pp.177-188.
35. R.D. Lundberg, E.F. Cox, Lactones in Ring-Opening Polymerization, K. Frish, S. Reegen, M. Dekker, eds., New York, 1969, pp. 247.
36. Dechy-Cabaret et al., *Chemical Reviews*, 2004, Vol. 104, No. 12
37. H. R. Kricheldorf, M. Berl, and N. Scharnagl, *Ibid.*, 21, 286 (1988)
38. I. Barakat, Ph. Dubois, R. JCrBme, and Ph. Teyssie, *Ibid.*, 24, 6542 (1991)
39. T. M. Ovitt and G. W. Coates, Stereoselective Ring-Opening Polymerization of meso-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly (lactic acid), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 16, 1999, pp.4072-4073
40. H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst and H. Hachmann-Thiessen, *Macromolecules*, 2005, 38(12), 5017–5024
41. S. Kaihara, S. Matsumura, A. G. Mikos and J. P. Fisher, *Nat. Protoc.*, 2007, 2(11), 2767–2771
42. J.-P. Puaux, I. Banu, I. Nagy and G. Bozga, *Macromol. Symp.*, 2007, 259(1), 318–326

43. Albertsson A-C, Varma IK (2003) Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* 4(6):1466–1486.
44. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and A. Stricker, *Polylactones* 48. SnOct<sub>2</sub>-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study, *Macromolecules*, vol. 33, no. 3, Jan. 2000, pp.702-709.
45. A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, Kinetics and Mechanism of Cyclic Esters Polymerization Initiated with Tin (II) Octoate. 3. Polymerization of L,L-Dilactide, *Macromolecules*, vol. 33, no. 20, Sep. 2000, pp.7359-7370
46. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, and C. Boettcher, *Polylactones*: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, *Polymer*, vol. 36, no. 5, Mar. 1995, pp.1253-1259
47. G. Rafler and J. Dahlmann, *Acta Polym.*, 43, 91 (1992)
48. Fortman, D.J.; Brutman, J.P.; De Hoe, G.X.; Snyder, R.L.; Dichtel, W.R.; Hillmyer, M.A. Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 11145–11159,
49. Albertsson, A.-C.; Varma, I.K. Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications. *Biomacromolecules* 2003, 4, 1466–1486
50. Pelouze, J. Memoir on lactic acid. *Comptes Rendus* 1844, 19, 1219–1227.
51. Fittig, R.; Liepmann, H.I. Ueber das Fluoranthen, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer. *Eur. J. Org. Chem.* 1880, 200, 1–21
52. Chen, B.; Evans, J.R.G. Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Clay Nanocomposites: Structure and Mechanical Properties. *Macromolecules* 2006, 39, 747–754
53. Vaida, C.; Takwa, M.; Martinelle, M.; Hult, K.; Keul, H.; Moller, M.  $\gamma$ -Acyloxy- $\epsilon$ -caprolactone: Synthesis, ring-opening polymerization vs. rearrangement by means of chemical and enzymatic catalysis. *Macromol. Symp.* 2008, 272, 28

54. D'Auria, I.; Mazzeo, M.; Pappalardo, D.; Lamberti, M.; Pellecchia, C. Ring-opening polymerization of cyclic esters promoted by phosphido-diphosphine pincer group 3 complexes. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2011, **49**, 403–413
55. J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Macromolecules*, 1998, **31**, 5559–5562
56. Wentao Peng, Yingying Cai: Nanoengineering with RAFT polymers: from nanocomposite design to applications. *Polym. Chem.*, 2021, **12**, 6198-6229
57. S. Perrier, *Macromolecules*, 2017, **50**, 7433–7447
58. Yildirim, T.; Rinkenauer, A. C.; Weber, C.; Traeger, A.; Schubert, S.; Schubert, U. S. RAFT made methacrylate copolymers for reversible pH-responsive nanoparticles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2015, **53** (23), 2711–2721.
59. Sebastien Perrier 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization: A User Guide *Macromolecules* 2017, **50**, 7433-7447
60. Ivin, K. J. and J. C. M. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. (Academic Press: San Diego, CA, 1997)
61. W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. M. Polynorbornene by Coordination Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2337–2340 (1960).
62. Calderon, N., Ofstead, E. A., Ward, J. P., Judy, W. A. & Scott, K. W. Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4133–4140 (1968)
63. Calderon, N., Chen, H. Y. & Scott, K. W. Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons. *Tetrahedron Lett.* **8**, 3327–3329 (1967).
64. Par Jean-Louis Hérisson and Yves Chauvin. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfin acycliques. *Makromolekular Chem. Phys.* **141**, 161–176 (1970).
65. Lebedev, B. and N. S. Thermodynamics of cycloalkenes,. *Makromolekular Chem. Phys.* **195**, 35–63 (1994).

66. Mol, J. C., Moulijn, J. A. & Boelhouwer, C. Carbon-14 studies on the mechanism of the disproportionation of propene. *Chem. Commun. (London)* 633 (1968). doi:10.1039/C19680000633
67. Chen, Z.-R., Claverie, J. P., Grubbs, R. H. & Kornfield, J. A. Modeling Ring-Chain Equilibria in Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins. *Macromolecules* 28, 2147–2154 (1995).
68. Ofstead, E. A. & Calderon, N. Equilibrium ring-opening polymerization of mono- and multicyclic unsaturated monomers. *Die Makromol. Chemie* 154, 21–34 (1972).
69. Höcker, H. & Musch, R. Über die oligomerisierung von Cycloocten. *Die Makromol. Chemie* 157, 201–218 (1972).
70. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 32, 1–29 (2007).
71. Handbook of Metathesis. (Wiley-VCH, 2015).
72. Katz, T. J., Lee, S. J. & Acton, N. Stereospecific polymerizations of cycloalkenes induced by a metal-carbene. *Tetrahedron Lett.* 17, 4247–4250 (1976).
73. Katz, T. J. & Acton, N. Metatheses induced by (phenylmethoxycarbene)pentacarbonyltungsten. *Tetrahedron Lett.* 17, 4251–4254 (1976).
74. Gilliom, L. R. & Grubbs, R. H. Titanacyclobutanes derived from strained, cyclic olefins: the living polymerization of norbornene. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 733–742 (1986).
75. Gilliom, L. R. & Grubbs, R. H. A titanacyclobutane precursor to alkyl- substituted titanium carbene complexes. *Organometallics* 5, 721–724 (1986).
76. Perrott, M. G. & Novak, B. M. Living Ring-Opening Metathesis Polymerizations of 3,4-Difunctional Cyclobutenes. *Macromolecules* 28, 3492–3494 (1995).
77. Trzaska, S. T., Lee, L.-B. W. & Register, R. A. Synthesis of Narrow-Distribution “Perfect” Polyethylene and Its BlockCopolymers by Polymerization of Cyclopentene. *Macromolecules* 33, 9215–9221 (2000).



78. Bazan, G. C. & Schrock, R. R. Synthesis of star block copolymers by controlled ring-opening metathesis polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 24, 817–823 (1991).
79. Bazan, G. C., Oskam, J. H., Cho, H. N., Park, L. Y. & Schrock, R. R. Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized 7-oxanorbornenes and 7-oxanorbornadienes by  $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-iso-Pr}_2\text{-2,6})(\text{O-tert-Bu})_2$  and  $\text{Mo}(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{NC}_6\text{H}_3\text{-iso-Pr}_2\text{-2,6})(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ . *J. Am. Chem. Soc.* 113, 6899–6907 (1991)
80. Dall'Asta, G., Mazzanti, G., Natta, G. & Porri, L. Anionic-coordinated polymerization of cyclobutene. *Die Makromol. Chemie* 56, 224–227 (1962).
81. Lynn, D. M., Kanaoka, S. & Grubbs, R. H. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization in Aqueous Media Catalyzed by Well-Defined Ruthenium Carbene Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 118, 784–790 (1996).
82. Maughon, B. R. & Grubbs, R. H. Ruthenium alkylidene initiated living ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of 3-substituted cyclobutenes. *Macromolecules* 30, 3459–3469 (1997).
83. Schwab, P., France, M. B., Ziller, J. W. & Grubbs, R. H. A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of  $[\text{RuCl}_2(\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$  and Its Reactions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* 34, 2039–2041 (1995).
84. Maughon, B. R., Weck, M., Mohr, B. & Grubbs, R. H. Influence of Backbone Rigidity on the Thermotropic Behavior of Side-Chain Liquid Crystalline Polymers Synthesized by Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* 30, 257–265 (1997).
85. Choi, T.-L. & Grubbs, R. H. Controlled Living Ring-Opening-Metathesis Polymerization by a Fast-Initiating Ruthenium Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed.* 42, 1743–1746 (2003).
86. Fredrickson, G. H. Surfactant-induced lyotropic behavior of flexible polymer solutions. *Macromolecules* 26, 2825–2831 (1993).

87. Bin Zhang, Franziska Gröhn, Jan Skov Pedersen, K. F. & Schmidt, and M. Conformation of Cylindrical Brushes in Solution: Effect of Side Chain Length. *Macromolecules* 39, 8440–8450 (2006).
88. Sheiko, S. S. & and Martin Möller. Visualization of Macromolecules A First Step to Manipulation and Controlled Response. *Chem. Rev.* 101, 4099–4124 (2001).
89. Rathgeber, S., Pakula, T., Wilk, A., Matyjaszewski, K. & Beers, K. L. On the shape of bottle-brush macromolecules: Systematic variation of architectural parameters. *J. Chem. Phys.* 122, (2005).
90. Sheiko, S. S., Sumerlin, B. S. & Matyjaszewski, K. Cylindrical molecular brushes: Synthesis, characterization, and properties. *Prog. Polym. Sci.* 33, 759–785 (2008)
91. (α) P. Dreyfuss and R. P. Quirk, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, vol. 7, 1986, pp.551-579. (β) G. Koutalas ,H. Iatrou , D. J. Lohse and N. Hadjichristidis, Well-Defined Comb, Star-Comb, and Comb-on-Comb Polybutadienes by Anionic Polymerization and the Macromonomer Strategy, *Macromolecules*, vol. 38, 2005, pp. 4996–5001. (γ) A. Vazaios ,D. J. Lohse and N. Hadjichristidis, Linear and Star Block Copolymers of Styrenic Macromonomers by Anionic Polymerization, *Macromolecules*, vol. 38, 2005, pp 5468–5474. (δ) N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis , S. Pispas and H. Iatrou, Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization, *Chem. Rev.*, vol. 101, 2001, pp 3747–3792.
92. D. A. Skoog, J. F. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* (5 ed.), New York. pp. 805–808, 1998
93. C. S. Wu, *Handbook of size exclusion chromatography*, Marcel Dekker, 1995
94. P. Hiemenz and T. Lodge, *Polymer Chemistry*, CRC Press, 2007
95. H. Barth and J. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, Wiley, New York, 1991.
96. P. Hiemenz, “Polymer Chemistry: The Basic Concepts”, Marcel Dekker, New York, Chap. 1, pp. 642-652, 1984.

97. U. W. Gedde, "Polymer Physics", Chapman and Hall: UK, Chap.1, pp.118, 1995.
98. Κοκκορόγιαννη Όλγα, Σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών βασισμένων στην πολυ(N-Βινυλοπυρρολιδόνη): Με την τεχνική του Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση., Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 2019
99. Θ. Μαυρομούστακος, Ι. Ματσούκας, Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, Εκδόσεις Παρισιάνος, 200
100. D. Campell, R. Pethrick and J. White, Polymer Characterization-Physical Techniques, Stanley Thornes Ltd, 2000
101. K. Hatada, NMR Spectroscopy of Polymers, Springer, Berlin, 2004
102. F. A. Bovey, P. A. Mirau, NMR of Polymers, Academic Press, London, 1996
103. O. Colombani, O. Langelier, and E. Martwong, Polymerization Kinetics: Monitoring Monomer Conversion Using an Internal Standard and the Key Role of Sample to. Journal of Chemical Education 2011, 88,116
104. A. J. Brandolini, NMR Spectra of polymers and polymer additives, Marcel Dekker Inc., 2000
105. J. L. Koenig, Spectroscopy of Polymers, ACS, Washington, 1992.
106. D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Thomson Brooks/Cole, 2007
107. La Macrogalleria. The University of Southern Mississippi. <http://pslc.ws/macrog/maindir.htm> (last use 26/12/2016).
108. Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εκδόσεις Ζήτη, 1999
109. Gaisford, Kett and Haines, eds, Principles of thermal analysis and calorimetry. The Royal Society of Chemistry, 2016
110. H. E. Kissinger, Reaction kinetic in differential thermal analysis. Anal. Chem. 1957, 29, 1702

111. H. E. Kissinger, Variation of Peak Temperature with Heating Rate In Differential Thermal Analysis. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1956, 57, 217
112. T. Ozawa, A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965, 38, 1881.
113. J. H. Flynn, and L. A. Wall, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Polym. Sci. B Polym. Lett. 1966, 4, 323.
114. R. Serway, Physics for Scientists and Engineers With Modern Physics. Saunders Golden Sunburst Series, 1990
115. Θεοδοσόπουλος Γεώργιος, Σύνθεση και μελέτη δραστηριότητας τριδραστικού απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα 20
116. ζουγανέλης Σταύρος, Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολύ(2-χλωροαιθυλοβινυλαιθερα) με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και χημική τροποποίηση αυτού, για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών. Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, Αθήνα 2016
117. .A.C.R. Lim, B.L.F. Chin, Z.A. Jawad, and K.L. Hii, Kinetic analysis of rice husk pyrolysis using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method, Procedia Engin. 148, 1247-1251, 2016
118. H. E. Kissinger "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis" J. Res. Nat. Bur. Stand., 57, 217-221, 1956
119. Santos N. C., Castanho M., Teaching Light Scattering Spectroscopy: The Dimension and Shape of Tobacco Mosaic Virus, Biophysics Journal, vol. 71, pp 1641-1646, 1996
120. Ασημακόπουλος Θ., Διπλωματική Εργασία Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στην Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Μελέτη των Αλληλεπιδράσεων της Αλβουμίνης Ορού Βοοειδούς με Κατιοντικούς Πολυηλεκτρολύτες σε Φυσιολογικές Συνθήκες, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012, pp.47-48.

121. Hu, X., Goff, H.D., Fractionation of polysaccharides by gradient non-solvent precipitation: A review, Trends in Food Science & Technology (2018), doi: 10.1016/j.tifs.2018.09.011

122. Νικοβιά Χριστιάνα, Σύνθεση μακρομοριακών αρχιτεκτονικών με πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου ROMP, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας Εκπα, Αθήνα 2017

123. Θεοδοσόπουλος Γεώργιος, Σύνθεση Πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών με συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού μετάθεσης και διάνοιξης δακτυλίου ROMP, διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας Εκπα, Αθήνα 2016

