ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ »

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Στατιστικών Συμπολυμερών Ν-Βινυλοπυρρολιδόνης, μέσω Ριζικού Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΜΗΤΣΩΝΗ
ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΜΒΡΙΟΣ 2018

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Στατιστικών Συμπολυμερών Ν-Βινυλοπυρρολιδόνης, μέσω Ριζικού Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση.

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΜΗΤΣΩΝΗ

Α.Μ.: 161006

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

κ. Μαρίνος Πιτσικάλης**,** Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 12/10/2018

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν με την τεχνική Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση (RAFT) στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) και P(SMA-co-NVP), όπου NVP η N-Βινυλοπυρρολιδόνη, HMA ο μεθακρυλικός εξυλεστέρας και SMA ο μεθακρυλικός στεαρυλεστέρας. Ως αντιδραστήρια μεταφοράς χρησιμοποιήθηκαν τα O-αιθυλοξανθυλο-μεθυλοβενζόλιο (CTA 1) και 1-O-αιθυλοξανθυλο-αιθυλοβενζόλιο (CTA 2), καθώς και ως απαρχητής το αζωδιςισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN). Όλες οι συνθέσεις πραγματοποιήθηκαν υπό τεχνικές υψηλού κενού ώστε να αποφευχθεί η παρουσία του οξυγόνου και της υγρασίας.

Στη συνέχεια, τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους όπως χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (^{1}H-NMR) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Τέλος υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, θερμοκρασίες τήξης, κρυσταλλικότητα καθώς και οι δομικές παράμετροι των συμπολυμερών με τη βοήθεια διαφόρων υπολογιστικών μεθόδων και του προγράμματος COPOINT.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πολυμερή.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΔΙΑ: RAFT, N-Βινυλοπυρρολιδόνη, μεθακρυλικός εξυλεστέρας, μεθακρυλικός στεαρυλεστέρας, Βιοϋλικά.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of Statistical Copolymers of N-Vinyl Pyrrolidone via RAFT.

Eleftheria Mitsoni, M.Sc. Thesis, 2018.

The subject of this thesis is the synthesis and characterization of the statistical copolymers P(HMA-co-NVP) and P(SMA-co-NVP), where HMA, NVP and SMA are hexyl methacrylate, N-vinyl pyrrolidone ans steraryl methacrylate respectively. The copolymer where prepared via RAFT, by using [(O-Ethylxanthyl)methyl]benzene and [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene as CTA's. All polymerizations were conducted using high-vacuum and glassblowing techniques.

The molecular weight of the copolymers and the molecular weight distribution were determined by size exclusion chromatography (SEC), while the composition of the copolymers was determined by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

The reactivity ratios were estimated with the computer program COPOINT and with conventional graphical methods. Structural parameters of the copolymers were obtained by calculating the dyad, triad monomer sequence fractions and the mean sequence length.

The glass-transition (T_g), melting (T_m) and crystallization temperatures of the copolymers were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

All the copolymers synthesized in this thesis are biocompatible and biodegradable and they could be used in biorelated applications.

SUBJECT AREA: Polymers.

KEYWORDS: RAFT, N-vinylpyrrolidone, hexyl methacrylate, stearyl methacrylate, Biomaterials.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρίν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της. Πρώτο από όλους θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, Καθηγητή κο Μαρίνο Πιτσικάλη για την πολύτιμη καθοδήγηση του και την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που μου έδειξε.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον διευθυντή του Μεταπτυχιακού Προγράμματος και διευθυντή του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας Καθηγητή κο Ερμόλαο Ιατρού που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στο συγκεκριμένο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών.

Ευχαριστώ θερμά τον επίκουρο καθηγητή κο Γεώργιο Σακελλαρίου για τη βοήθειά του και για τα μαθήματα πάνω στον Ελεγχόμενο Ριζικό Πολυμερισμό.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στην υποψήφια διδάκτορα Ρόκα Νικολέττα που με τόση υπομονή και με τα πλούσια πνευματικά προσόντα και το ήθος της συνέβαλε ουσιαστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου για τις ανταλλαγές απόψεων, το ειλικρινές ενδιαφέρον τους και για τη σημαντική βοήθειά τους σε όλα τα στάδια της εργασίας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ **16**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ..... **17**

1.1 Ριζικός πολυμερισμός με αντιστρεπτή απενεργοποίηση, RDRP 18

1.2 Πολυμερισμός RAFT 21

1.3 Μηχανισμός RAFT 24

1.4 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA's 26

1.5 Απαρχητές 32

1.6 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT - Επιβράδυνση Πολυμερισμού 33

1.7 Μονομερή που πολυμερίζονται με RAFT 34

1.7.1 N-βινυλοπυρρολιδόνη: Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις 34

1.7.2 Μεθακρυλικός-εξυλεστέρας (HMA): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις 36

1.7.3 Μεθακρυλικός-στεαρυλεστέρας (SMA):Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις 37

1.8 Συμπολυμερισμός: Λόγοι Δραστικότητας και Δομικές Παράμετροι ... 37

1.8.1 Εξίσωση Συμπολυμερισμού 37

1.8.2 Μέθοδοι προσδιορισμού λόγων δραστικότητας 40

1.8.3 Αποκλίσεις από το μοντέλο της ακραίας δομικής μονάδας..... 43

1.8.4 Κατηγορίες συμπολυμερισμού 46

1.8.5 Επίδραση της δομής στη δραστικότητα των μονομερών..... 48

1.8.6 Δομικές παράμετροι των συμπολυμερών 50

1.9 Μοριακός χαρακτηρισμός 52

1.9.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC 52

1.9.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR..... 54

1.10 Θερμική ανάλυση 57

1.10.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC 57

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 62

2.1 Τεχνικές υψηλού κενού 62

2.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων 65

2.3 Σύνθεση CTA's 67

2.4 Σύνθεση πολυμερών με την τεχνική RAFT 68

2.4.1 Ομοπολυμερή 69

2.4.2 Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και CTA 2 70

2.4.3 Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1 καιCTA 2. 70

2.5 Μοριακός χαρακτηρισμός 71

2.5.1 Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους και κατανομής με GPC.. 71

2.5.2 Υπολογισμός σύστασης συμπολυμερών με NMR. 72

2.6 Θερμική ανάλυση. 72

2.6.1 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και τήξης με DSC. 72

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 73

3.1 Σύνθεση CTA's 73

3.2 Σύνθεση ομοπολυμερών 74

3.3 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερώνP(HMA-co-NVP) 76

3.3.1 Μοριακά χαρακτηριστικά 76

3.3.2 Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι 80

3.3.3 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (DSC)..... 90

3.4 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(SMA-co-NVP)..... 93

3.4.1 Μοριακά χαρακτηριστικά 93

3.4.2 Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι 97

3.4.3 Μελέτη θερμικών μεταπτώσεων με DSC..... 97

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... 112

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ 114

6. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ 115

7. ΠΙΚΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ..... 116

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 117

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ 127

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ 139

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 150

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σύγκριση κλασσικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP 20

Σχήμα 2 :Σχηματική παράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT 23

Σχήμα 3^{0}:Μηχανισμός RAFT 25

Σχήμα 4: Μηχανισμός για αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας προσθήκης–απόσπασης. (RAFT) 26

Σχήμα 5: Δραστικότητα των CTA's 29

Σχήμα 6: Δομές συντονισμού των ξανθογονικών εστέρων και των διθειοκαρβαμιδικών εστέρων. 30

Σχήμα 7: Διάγραμμα για την επιλογή ενός αντιδραστηρίου μεταφοράς. 32

Σχήμα 8: Τυπικό θερμογράφημα του DSC 59

Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράστασηγραμμής υψηλού κενού 63

Σχήμα 10: Αντιδράσεις σύνθεσης των CTA's 67

Σχήμα 11:Αντίδραση σύνθεσης του P(HMA-co-NVP). 70

Σχήμα 12: Αντίδραση σύνθεσης του P(SMA-co-NVP) 71

Σχήμα 13:Φάσμα ^{1}H-NMR του CTA 1 73

Σχήμα 14: Φάσμα ^{1}H-NMR του CTA 2 74

Σχήμα 15: Χρωματογραφήματα SEC P(HMA-co-NVP) με CTA 1 79

Σχήμα 16: Χρωματογραφήματα SEC P(HMA-co-NVP) με CTA 2 79

Σχήμα 17: Φάσμα^{1}H-NMR συμπολυμερούς P(HMA-co-NVP) (40-60) με CTA 1 80

Σχήμα 18: Διάγραμμα Barson-Fenn P(HMA-co-NVP) με CTA 1 85

Σχήμα 19:Τριάδες αλληλουχιών για το P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού 87

Σχήμα 20: Τριάδες αλληλουχιών για το P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού 88

Σχήμα 21: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με CTA 1.....90

Σχήμα 22: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με CTA 2.....91

Σχήμα 23: Χρωματογραφήματα SEC P(SMA-co-NVP) με CTA 1.....96

Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα SEC P(SMA-co-NVP) με CTA 2.....96

Σχήμα 25: Φάσμα ^{1}H-NMR συμπολυμερούς P(SMA-co-NVP) (60-40) με CTA 1.....97

Σχήμα 26: Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(SMA-co-NVP) με CTA 1 100

Σχήμα 27: Δυάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού.....101

Σχήμα 28: Τριάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 1 101

Σχήμα 29: Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(SMA-co-NVP) με CTA 2 105

Σχήμα 30: Δυάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 2 και δεδομένα συμπολυμερισμού.....105

Σχήμα 31: Τριάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 2 106

Σχήμα 32: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με CTA 1.....109

Σχήμα 33: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με CTA 2.....110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 1 και CTA 2. 75

Πίνακας 2: Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1 77

Πίνακας 3: Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 2 77

Πίνακας 4: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του 80

Πίνακας 5: Λόγοι δραστικότητας P(HMA-co-NVP) με CTA1 81

Πίνακας 6: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του 82

Πίνακας 7: Λόγοι δραστικότητας P(HMA-co-NVP) με CTA2 83

Πίνακας 8: Λόγοι δραστικότητας από Barson-Fenn του HMA 85

Πίνακας 9: Τριάδες αλληλουχίων δομικών μονάδων P(HMA-co-NVP) με CTA 1 86

Πίνακας 10: Τριάδες αλληλουχίων δομικών μονάδων P(HMA-co-NVP) με CTA 2 87

Πίνακας 11:Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης P(HMA-co-NVP) με CTA1 91

Πίνακας 12: Σημεία υαλώδους μετάπτωσης P(HMA-co-NVP) με CTA 2 . 92

Πίνακας 13: Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1 94

Πίνακας 14: Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2 94

Πίνακας 15: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας των P(SMA-co-NVP) με CTA 1 98

Πίνακας 16: Λόγοι δραστικότητας P(SMA-co-NVP) με CTA 1 99

Πίνακας 17: Δυάδες αλληλουχίων και το μέσο μήκος των αλληλουχιών P(SMA-co-NVP) με CTA 1 99

Πίνακας 18:Τριάδες αλληλουχιών δομικών μονάδων P(SMA-co-NVP) με CTA 1 100

Πίνακας 19: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας των P(SMA-co-NVP) με CTA 2 102

Πίνακας 20:Λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2 102

Πίνακας 21:Δυάδες αλληλουχιών και το μέσο μήκος των αλληλουχιών P(SMA-co-NVP) με CTA 2 103

Πίνακας 22:Τριάδες αληλουχιών δομικών μονάδων P(SMA-co-NVP) με CTA 2 104

Πίνακας 23 : Θερμικές μεταπτώσειςP(SMA-co-NVP) με CTA1 108

Πίνακας 24 : Θερμικές μεταπτώσεις P(SMA-co-NVP) με CTA 2 109

Πίνακας 25: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων 116

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας ερευνητικής εργασίας πραγματοποιήθηκε εξολοκλήρου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της». Η εργασία υποβλήθηκε στο Τμήμα Χημείας για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η σύνθεση μέσω Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση (RAFT), στατιστικών Συμπολυμερών της Ν-Βινυλοπυρρολιδόνης και ο χαρακτηρισμός τους.

Τα πειράματα σύνθεσης και χαρακτηρισμούτων ομοπολυμερών και συμπολυμερών πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πολυμερή αποτελούν τη βάση της δομής όλων των ζωντανών οργανισμών. Η ταχεία ανάπτυξη των πολυμερών, οδηγεί στην αντικατάσταση όλων των συμβατικών υλικών. Λόγω των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων τους τα νέα αυτά υλικά είναι περισσότερο ανθεκτικά σε διαβρωτικό περιβάλλον, είναι εύπλαστα και μπορούν να αναπτυχθούν στον τρισδιάστατο χώρο χωρίς να μεταβάλλονται οι ιδιότητές τους. Έτσι, καθίστανται πολύτιμα υλικά.

Τα πολυμερή είναι συνθετικές ουσίες με μεγάλα μόρια. Τα λεγόμενα μακρομόρια που σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών όμοιων μικρών μορίων, που λέγονται μονομερή και χρησιμοποιούνται ευρύτατα είτε μόνα τους είτε σε σύνθετα υλικά. Καθώς προκύπτουν συνεχώς ανάγκες για νέα υλικά με προκαθορισμένες ιδιότητες, με βάση τα πολυμερή και έπειτα από επεξεργασία τους με μια σειρά βελτιωτικές ουσίες (τα πρόσθετα), σχηματίζονται τα γνωστά σε όλους μας πλαστικά. Όταν έγινε αντιληπτό ότι οι ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από τη δομή του πολυμερούς, η αναζήτηση στράφηκε στη σύνθεση πολυμερών με προκαθορισμένη αρχιτεκτονική.

Ο όρος πολυμερές, σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία, που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων δομικών μονάδων (Hull D, 1996).

Οι πολυμερισμοί που περιγράφονται ως ζωντανοί, αποτελούν την καλύτερη πρόταση για τον έλεγχο της αρχιτεκτονικής, ο οποίος περιλαμβάνει ελεγχόμενο μοριακό βάρος, ελεγχόμενη κατανομή μοριακού βάρους και ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων στο μόριο του πολυμερούς με ελεγχόμενη σύσταση[(1)].

Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer), δηλαδή ο πολυμερισμός με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας

πρωτοεμφανίστηκε στο CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) της Αυστραλίας. Η τεχνική RAFT είναι ίσως η καλύτερη τεχνική για να προσθέσει κανείς ζωντανά χαρακτηριστικά στον ριζικό πολυμερισμό, ένα πολυμερισμό που έχει κυρίαρχη θέση στο βιομηχανικό χώρο[2]. Τα πολυμερή που συνθέτονται με RAFT μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πολλούς χώρους[3], από την απλή χρήση τους ως παράγοντες που ελέγχουν τη ροή ή ως επιστρώματα, μέχρι σύγχρονες βιοεφαρμογές ως μεταφορείς φαρμακευτικών ουσιών[4], ως βιο-λιθογραφικά υλικά και ως υδροπηκτές (hydrogel)[5].

Στην παρούσα εργασία θα συντεθούνμε την τεχνική RAFT συμπολυμερή που χαρακτηρίζονται ως βιοϋλικά και μάλιστα έξυπνα υλικά (smart).

1.1 Ριζικός πολυμερισμός με αντιστρεπτή απενεργοποίηση, RDRP

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι ο παλαιότερος μηχανισμός για τον πολυμερισμό βίνυλο μονομερών. Αυτό το είδος πολυμερισμού χρησιμοποιείται ευρέως για τη βιομηχανική παραγωγή ενός μεγάλου αριθμού πολυμερικών υλικών (LDPE, PVC κ.λ.π.) με μεγάλα μοριακά βάρη[6]. Πραγματοποιείται κάτω από λιγότερο αυστηρές πειραματικές συνθήκες έναντι των ανιοντικών πολυμερισμών. Οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στον ριζικό πολυμερισμό είναι ανεκτικές σε πρωτικά (ενώσεις με άτομα Η ικανά να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου), υδάτινα διαλυτικά μέσα και σε ορισμένα δραστικά μονομερή. Κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού το μειονέκτημα του μηχανισμού ελεύθερων ριζών είναι η σύνθεση πολυμερικών υλικών με πολυδιασπορά (I >> 1.1) με μικρό έως ελάχιστο έλεγχο των μοριακών τους χαρακτηριστικών, λόγω του αυτόματου τερματισμού και αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδων. Επιπλέον, ο ριζικός πολυμερισμός δεν προσφέρεται για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική, οπότε περιορίζεται στη σύνθεση προϊόντων με συγκεκριμένες, περιορισμένες ίσως, ιδιότητες.

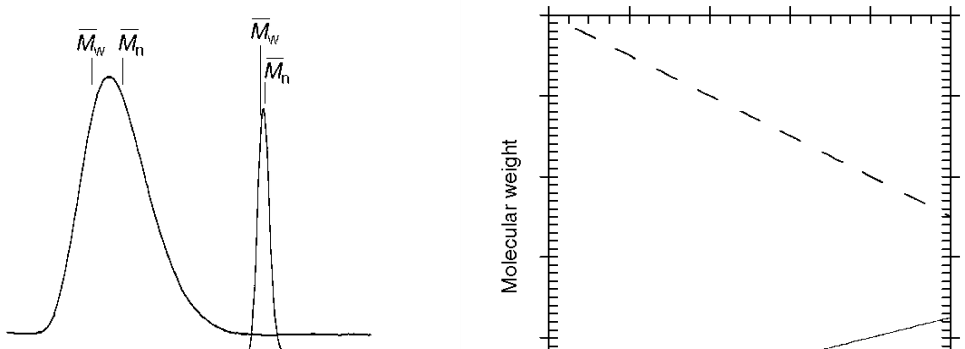
Τα προβλήματα αυτά έρχεται να λύσει ο ριζικός πολυμερισμός με αντιστρεπτή απενεργοποίηση (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP). Κατά τον RDRP, με χρήση διαφόρων τεχνικών, μειώνεται ο αριθμός των

ενεργών ριζών που υπάρχουν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και ταυτόχρονα αυξάνεται ο χρόνος ζωής της κάθε ρίζας, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντιδράσεις τερματισμού και να παρέχεται έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των προϊόντων. Αν και ο όρος «ζωντανός» ριζικός πολυμερισμός χρησιμοποιήθηκε στις πρώτες ημέρες, αποθαρρύνθηκε από την IUPAC, επειδή ο ριζικός πολυμερισμός δεν μπορεί να είναι μια πραγματικά ζωντανή διαδικασία, λόγω των αναπόφευκτων αντιδράσεων τερματισμού μεταξύ δύο ριζών. Χρησιμοποιείται συνήθως ο χρησιμοποιούμενος όρος ελεγχόμενος πολυμερισμός ριζών, αλλά συνιστάται αντιστρέψιμος - απενεργοποιημένος πολυμερισμός ριζών ή ελεγχόμενος πολυμερισμός ριζικών αντιστρεπτών-απενεργοποιήσεων (RDRP).

Η διαφορά ανάμεσα στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό και στον πολυμερισμό RDRP φαίνεται οπτικά στα επόμενα διαγράμματα (σχήμα 1).

Από τη μία, δίνεται ένα διάγραμμα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC, όπου φαίνεται καθαρά η διαφορά στις κατανομές. Η πιο ευρεία καμπύλη του κλασικού πολυμερισμού αντιστοιχεί σε πιο ευρεία κατανομή μοριακών βαρών. Από την άλλη, δίνεται το διάγραμμα του μοριακού βάρους ως προς τη μετατροπή.

Αυτό του ριζικού, ξεκινάει με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία μειώνονται όσο προχωράει ο πολυμερισμός. Αντίθετα, το διάγραμμα του RDRP είναι όπως ακριβώς των ζωντανών πολυμερισμών. Όσο μεγαλώνει η μετατροπή, τόσο μεγαλώνει και το μοριακό βάρος.



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

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

Σχήμα 1: Σύγκριση κλασσικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP

Ένα μειονέκτημα του συμβατικού ριζικού πολυμερισμού είναι ο περιορισμένος έλεγχος της αρχιτεκτονικής της αλυσίδας, της κατανομής μοριακού βάρους και της σύνθεσης. Στα τέλη του 20ου αιώνα παρατηρήθηκε ότι όταν ορισμένα συστατικά προστέθηκαν σε συστήματα πολυμερισμού με μηχανισμό αλυσίδας, είναι ικανά να αντιδράσουν αντιστρεπτά με τα ενεργά κέντρα, θέτοντάς τους προσωρινά σε κατάσταση "αδρανοποίησης"[7,8].

Όπως υποδηλώνει το όνομα, η προϋπόθεση επιτυχούς RDRP είναι η γρήγορη και αναστρέψιμη ενεργοποίηση/απενεργοποίηση των πολλαπλασιαστικών αλυσίδων. Υπάρχουν τρείς τύποι RDRP δηλαδή απενεργοποίηση με καταλυόμενη αναστρέψιμη σύζευξη, απενεργοποίηση με αυθόρμητη αναστρέψιμη σύζευξη και απενεργοποίηση.

Ο RDRP περιλαμβάνει κυρίως τους μηχανισμούς:

- Πολυμερισμός μέσω νιτροξειδίων (Nitroxide Mediated Polymerization **NMP**)[9]. Στα μέσα της δεκαετίας του 1980, η πρώτη τεχνική που βασίζεται στην αναστρέψιμη απενεργοποίηση των ριζών με μια σταθερή ελεύθερη ρίζα αναπτύχθηκε στην ομάδα του E. Rizzardo στο CSIRO στην Αυστραλία. Ο Rizzardo και οι συνεργάτες του διαπίστωσαν ότι οι σταθερές ελεύθερες ρίζες νιτροξειδίων ήταν ικανές να προστεθούν σε ρίζες άνθρακα για να σχηματίσουν αλκοξυ αμίνες [10].

- Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, **ATRP**)[11]. Παρόμοια με τον πολυμερισμό μέσω νιτροξειδίου, ο ATRP βασίζεται στην αναστρέψιμη απενεργοποίηση των αναπτυσσόμενων ριζών. Το ATRP αποδείχθηκε μια ευέλικτη τεχνική για τον ελεγχόμενο πολυμερισμό[12,13].
- Πολυμερισμός μέσω αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (Reversible Addition - Fragmentation chain Transfer, **RAFT**) [14]. Η RAFT αναπτύχθηκε από τον Rizzardo και τους συναδέλφους αργά στη δεκαετία του '90

Η τεχνική RAFT με την οποία θα ασχοληθούμε παρακάτω, είναι μία από τις πιο ευέλικτες και βολικές τεχνικές για τον πολυμερισμό των μεθακρυλικών εστέρων[15,16]. Καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο αριθμό μονομερών χωρίς ιδιαίτερους περιορισμούς, σε ποικίλες πειραματικές συνθήκες ακόμη και υδατικές και προσφέρεται ιδιαίτερα για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική[17].

1.2 Πολυμερισμός RAFT

Η μέθοδος πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης-μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (RAFT) είναι μια σχετικά καινούργια μέθοδος πολυμερισμού, για την οποία έγινε αναφορά για πρώτη φορά το 1995 από τον Rizzardo και συνεργάτες. Τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια ο πολυμερισμός RAFT έχει εξελιχθεί σε μια ισχυρή τεχνική για τη σύνθεση συμπολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική και μικρές κατανομές μοριακών βαρών. Το 1998 εμφανίστηκε ο πολυμερισμός RAFT από το Common wealth Scientific and Industrial Research Organisation CSIRO της Αυστραλίας και την ίδια χρονιά, λίγο αργότερα, εμφανίστηκε ο πολυμερισμός MADIX (Macromolecular design by interchange of xanthate) από τη RHODIA της Γαλλίας[18,19]. Και οι δύο στηρίζονται στον ίδιο μηχανισμό πολυμερισμού με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας, όμως, η τεχνική MADIX χρησιμοποιεί αποκλειστικά ξανθογονικούς εστέρες (xanthates, ZOC(=S)SR) ως αντιδραστήρια μεταφοράς (Chain Transfer Agent, CTA). Η τεχνική RAFT αρχικά δεν είχε περιορισμούς ως προς το CTA, αλλά, με την

πάροδο του χρόνου, ταυτίστηκε με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων (thiocarbonylthio compounds, ZC(=S)SR) [20]. Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer) είναι ένας αναστρέψιμος πολυμερισμός ριζικής απενεργοποίησης (RDRP) και μία από τις πιο ευπροσάρμοστες μεθόδους παροχής ζωντανών χαρακτηριστικών για ριζικό πολυμερισμό.

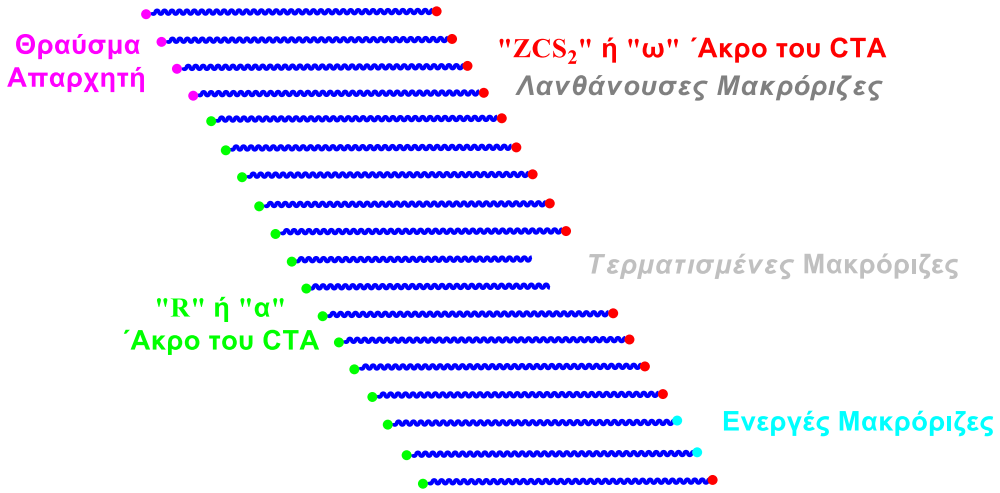
Τα πλεονεκτήματα του πολυμερισμού RAFT περιλαμβάνουν[21]:

- Ικανότητα ελέγχου του πολυμερισμού των περισσότερων μονομερών πολυμεριζόμενων με πολυμερισμό ριζών. Αυτά περιλαμβάνουν (μεθ) ακρυλικοί εστέρες, (μεθ) ακρυλαμίδια, ακρυλονιτρίλιο, στυρενικά μονομερή και διένια.
- Διεξαγωγή των πολυμερισμών σε υδατικά ή πρωτικά μέσα.
- Συμβατότητα με τις συνθήκες αντίδρασης (π.χ. οργανικό ή υδατικό διάλυμα, γαλάκτωμα, μίνι γαλάκτωμα, εναιώρημα).
- Ευκολία υλοποίησης και ανέξοδη σε σχέση με ανταγωνιστικές τεχνολογίες.
- Το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent,CTA), μπορεί να δράσει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150^{0}C).
- Μετά το τέλος του πολυμερισμού, τα ενεργά άκρα παραμένουν στο πολυμερές οπότε αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως macro-CTA και με τη διαδοχική προσθήκη μονομερών να συνθέτονται κατά συστάδες συμπολυμερή.
- Επίτευξη επιθυμητών μοριακών βαρών. Το μοριακό βάρος αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του βαθμού μετατροπής. Το αναμενόμενο μοριακό βάρος του πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW\rho}}{[CTA]_0} + CTA_{MW} \qquad (\mathbf{1.2})$$

Όπου $[M]_0$ η αρχική συγκέντρωση μονομερούς, M_{Mw} το μοριακό βάρος του μονομερούς, ρ είναι η μετατροπή του μονομερούς, $[CTA]_0$ η αρχική συγκέντρωση του CTA και CTA_{Mw} είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή.

Σε έναν ιδανικό πολυμερισμό, όλες οι αλυσίδες αρχίζουν στην αρχή της αντίδρασης, αναπτύσσονται με παρόμοιο ρυθμό και επιβιώνουν. Από τον πολυμερισμό δεν υπάρχει μη αναστρέψιμη μεταφορά αλυσίδας ή τερματισμός. Εάν η εκκίνηση είναι ταχεία σε σχέση με τη διάδοση, η κατανομή μοριακού βάρους είναι πολύ στενή και οι αλυσίδες μπορούν να επεκταθούν με περαιτέρω προσθήκη μονομερών στην αντίδραση. Σε ριζικό πολυμερισμό όλες οι αλυσίδες δεν μπορούν να είναι ταυτόχρονα ενεργές. Στην RDRP, όπως στον πολυμερισμό RAFT, τα χαρακτηριστικά αυτά εμφανίζονται παρουσία αντιδραστηρίων που είναι ικανά να απενεργοποιούν αναστρέψιμα τις αναπτυσσόμενες αλυσίδες έτσι ώστε η πλειονότητα των ζωντανών αλυσίδων να διατηρούνται σε μια αδρανή μορφή και συνθήκες αντίδρασης που υποστηρίζουν μια ταχεία ισορροπία μεταξύ του ενεργού και τις αδρανείς αλυσίδες.



Σχήμα 2 :Σχηματική παράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT

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

Στο παραπάνω σχήμα (2) φαίνεται ότι η ποσότητα του απαρχητή αντιστοιχεί στις ενεργές (active) και στις τερματισμένες (dead) αλυσίδες. Οι τερματισμένες

αλυσίδες θα πρέπει σχεδόν να μην υπάρχουν και οι προσωρινά ανενεργές ή λανθάνουσες (dormant) αλυσίδες να είναι πολύ περισσότερες από τις ενεργές.

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

1.3 Μηχανισμός RAFT

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού RAFT δίνεται στο παρακάτω σχήμα 3[22,23]. Η διαδικασία ξεκινάει με τη δημιουργία των πρώτων ριζών μέσω κάποιου απαρχητή και τη δημιουργία των πρώτων μακρο-ριζών ($P_n^{\bullet}$) με την προσθήκη μονομερούς.

Οι μακρο-ρίζες ($P_n^{\bullet}$) προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς RSC(Z)=S (**1**) και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας (**2**) δίνοντας ένα μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς $P_nS(Z)C=S$ (**3**) και μια νέα ρίζα ($R^{\bullet}$).

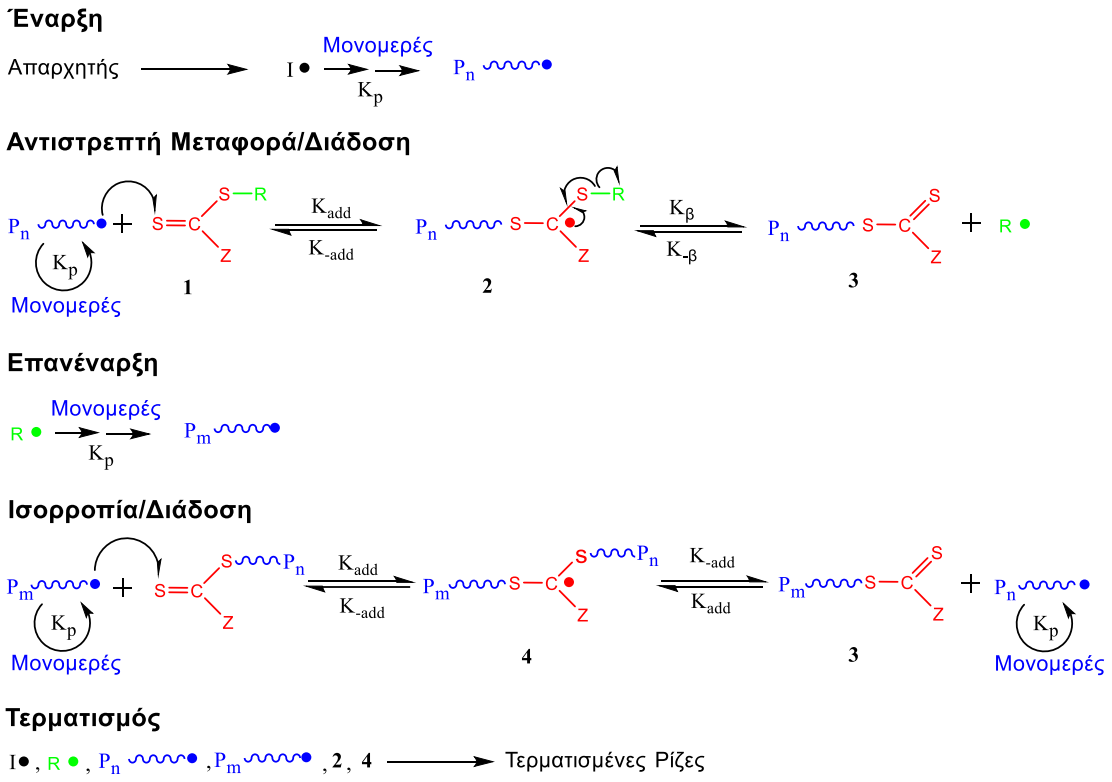
Στη συνέχεια, η νέα αυτή ρίζα ($R^{\bullet}$) αντιδρά με μονομερές δίνοντας μια νέα μακρο-ρίζα ($P_m^{\bullet}$). Η συνεχής παραγωγή ριζών έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αντικαταστήσει ρίζες που χάθηκαν σε τυχόν αντιδράσεις τερματισμού και βοηθά στη διατήρηση του ρυθμού πολυμερισμού σε σταθερά επίπεδα.

Γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στις ενεργές μακρο-ρίζες $P_n^{\bullet}$ ή $P_m^{\bullet}$ και του αντίστοιχου προσωρινά ανενεργού (dormant) μακρο-αντιδραστηρίου μεταφοράς $P_{n/m}S(Z)C=S$ (**3**), μέσω του ενδιάμεσου (**4**), μας δίνει ίδια δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων οπότε και στενές κατανομές μοριακών βαρών. Για να επιτευχθούν στενές κατανομές μοριακών βαρών το στάδιο προϊσορροπίας πρέπει να ολοκληρωθεί νωρίς για όλες τις αλυσίδες, έτσι ώστε να μπούν στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας την ίδια στιγμή.

Το στάδιο προ-ισορροπίας ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε όλα τα θραύσματα R• να προσθέσουν μονομερικές μονάδες για να σχηματιστούν διαδιδόμενες αλυσίδες Pm• και διέπεται από τις τέσσερις σταθερές k_{add}, k_{-add}, k_{β} και $k_{-\beta}$.

Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρωθεί (ή διακοπεί), οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή ή αδρανή (dormant) κατάσταση, θα περιέχουν τη διθειοανθρακική (thiocarbonylthio) ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια $P_{n/m}S(Z)C{=}S$ (**3**). Από το μηχανισμό[24,25,26] δε μπορούν να λείψουν κάποιοι ελάχιστοι τερματισμοί που υπάρχουν σε κάθε ριζικό πολυμερισμό[27].

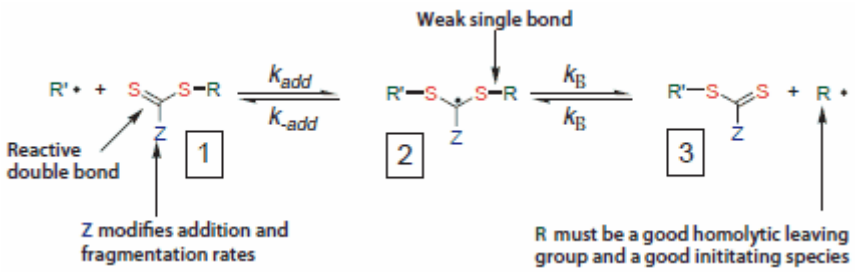
Όπως σε όλες τις τεχνικές ζωντανού ριζικού πολυμερισμού, ο RAFT δουλεύει για να περιορίσει τον αριθμό των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού, με το να ελαχιστοποιεί την συγκέντρωση ριζών που είναι διαθέσιμες για τερματισμό κάθε στιγμή.



Σχήμα 3[28]:Μηχανισμός RAFT

Ο μηχανισμός ενεργοποίησης / απενεργοποίησης της αλυσίδας στην πορεία RAFT παρουσιάζεται στο σχήμα 4. Οι αντιδράσεις που σχετίζονται με την ισορροπία RAFT είναι επιπλέον εκείνων (δηλαδή, έναρξης, διάδοσης και τερματισμού) που συμβαίνουν κατά το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό. Σε μια ιδανική διαδικασία RAFT, ο παράγοντας RAFT θα πρέπει να συμπεριφέρεται ως παράγοντας μεταφοράς. Ο τερματισμός δεν καταστέλλεται από τη διαδικασία RAFT. Η συγκράτηση των διθειοανθρακικών ομάδων στο

πολυμερές προϊόν είναι υπεύθυνη για τον ζωντανό χαρακτήρα του πολυμερισμού RAFT και καθιστά την μέθοδο κατάλληλη για τη σύνθεση κατά συστάδων (block) συμπολυμερών και ακροδραστικών πολυμερών. Η απομάκρυνση ή ο μετασχηματισμός της διθειοανθρακικής ομάδας μπορεί να απαιτηθεί για μερικές εφαρμογές. Ένας αριθμός μεθόδων για την επίτευξη της απομάκρυνσης της τελικής ομάδας έχουν επινοηθεί και μπορούν να ενσωματωθούν εύκολα στις συνθέσεις πολυμερών.



Σχήμα 4: Μηχανισμός για αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας προσθήκης–απόσπασης. (RAFT)

1.4 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA's

Τα δύο πιο σημαντικά κριτήρια ώστε να υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους σε έναν πολυμερισμό RAFT είναι η επιλογή του κατάλληλου CTA για τον πολυμερισμό του επιθυμητού μονομερούς και η επαρκώς υψηλότερη συγκέντρωση CTA σε σχέση με αυτή του απαρχητή.

Η επιλογή του αντιδραστηρίου μεταφοράς RAFT (ZC (= S) SR) για τα μονομερή και τις συνθήκες αντίδρασης είναι κρίσιμη για την επιτυχία ενός πειράματος πολυμερισμού RAFT[29]. Επίσης, η ενσωμάτωση δραστικών μονομερών και η επιλογή του κατάλληλου μέσου μεταφοράς αλυσίδας (Chain Transfer Agent, CTA) επιτρέπει την εύκολη τροποποίηση των πλευρικών ή ακραίων ομάδων μετά τον πολυμερισμό. Ωστόσο, αυτό δεν πρέπει να είναι ένα αποθαρρυντικό έργο. Η αποτελεσματικότητα των αντιδραστηρίων μεταφοράς επηρεάζεται από τους υποκαταστάτες R και Z. Έχουν προταθεί κατευθυντήριες γραμμές για την επιλογή κατάλληλου μέσου μεταφοράς αλυσίδας πολυμερισμού των περισσότερων μονομερών ώστε να μπορεί να ελεγχθεί και να εξασφαλιστεί

ελάχιστη επιβράδυνση και υψηλό κλάσμα ζωντανών αλυσίδων χρησιμοποιώντας έναν από τους δύο μόνο παράγοντες RAFT[30,31].

Τα αντιδραστήρια μεταφοράς θα πρέπει να έχουν έναν διπλό δεσμό C=S, ώστε η k_{add} να παραμένει υψηλή, ενώ οι ενδιάμεσες ρίζες πρέπει να αποσπώνται εύκολα. Καθοριστικό ρόλο σε αυτό έχει η ομάδα Z η οποία βοηθάει στη δραστικότητα του δεσμού καθώς και στη σχηματιζόμενη ενδιάμεση ρίζα. Επιπλέον βοηθά στην απόσπαση της ομάδας R[32] χωρίς να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα παράπλευρες αντιδράσεις. Η ομάδα R χρειάζεται να είναι μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα, οπότε η ενδιάμεση ρίζα να προτιμά να διασπαστεί προς την κατεύθυνση της ρίζας του R. Αυτό σημαίνει πώς η σταθερά k_β πρέπει να είναι υψηλή, ο δεσμός S-R ασθενής στο ενδιάμεσο στάδιο. Τέλος, η ομάδα R ως ελεύθερη ρίζα, που έχει αποσπαστεί πρέπει να είναι ικανή να επανεκκινήσει τον πολυμερισμό, δηλαδή η k_i να είναι επαρκώς μεγαλύτερη από την k_p όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.

Οι ιδιότητες των αντιδραστηρίων μεταφοράς μπορούν να εκφραστούν με τους συντελεστές μεταφοράς $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ και $C_{-tr} = k_{-tr}/k_{iR}$ όπου:

$$k_{tr} = k_{add}\varphi = k_{add}\frac{k_\beta}{k_{-add} + k\beta} \qquad (\mathbf{1.4.1})$$

$$k_{-tr} = k_{-\beta}(1-\varphi) = k_{-\beta}\frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_\beta} \qquad (\mathbf{1.4.2})$$

ενώ ο συντελεστής διαχωρισμού φ δίνεται από τη σχέση:

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

(Η σημειολογία των διαφόρων συντελεστών φαίνεται στο σχήμα 3)

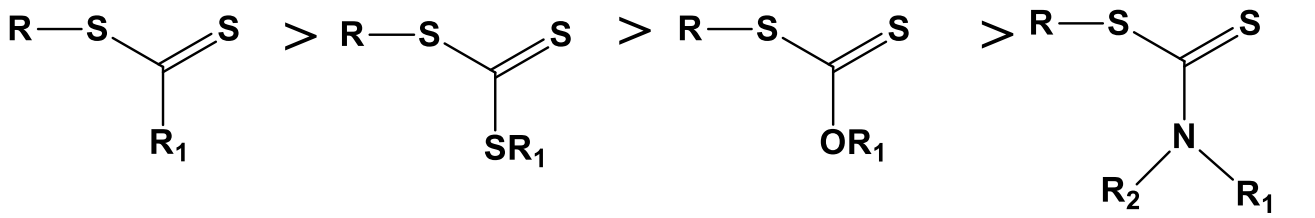
Ο συντελεστής διαχωρισμού φ εκφράζει την προτίμηση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στην κατάσταση των αντιδρώντων.

Για έναν αποτελεσματικό πολυμερισμό RAFT, ο φ θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 0.5, ενώ ο συντελεστής μεταφοράς C_{tr} θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10. Τα πιο επιτυχημένα αντιδραστήρια μεταφοράς έχουν C_{tr} μεγαλύτερο του 100. Καθώς και να πληρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Οι ρυθμοί προσθήκης και απόσπασης πρέπει να είναι παρόμοιοι με το ρυθμό διάδοσης του πολυμερισμού, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η γρήγορη κατανάλωση του αρχικού CTA και γρήγορη ισορροπία ανάμεσα στις ενεργές και ανενεργές ενώσεις. Για να ευνοείται η προσθήκη ρίζας πρέπει η ομάδα Z να ενεργοποιεί το δεσμό C=S.
- Για να εξασφαλίζεται η πρόοδος του πολυμερισμού μέχρι τον επιθυμητό βαθμό, πρέπει η αποχωρούσα ομάδα R να είναι καλή αποχωρούσα ομάδα ως ρίζα και να έχει την ικανότητα να επανεργοποιεί τον πολυμερισμό. Σε περίπτωση που δε συμβαίνει αυτό, υπάρχει αυξημένος κίνδυνος καθυστέρησης του μηχανισμού και εμφάνισης ανεπιθύμητων αντιδράσεων μέσω ριζών, όπως παράδειγμα πρόωρος τερματισμός.

Το πρώτο CTA που έχει χρησιμοποιηθεί στην ιστορία του RAFT είναι ένα μάκρο-CTA της μορφής $CH_2=C(Z)CH_2R$[33]. Από τότε, έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα και σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εμπορικά διαθέσιμων αντιδραστηρίων[34] και ένας ακόμα μεγαλύτερος αριθμός αντιδραστηρίων που έχουν χρησιμοποιηθεί πετυχημένα ως CTA[35], αλλά δε διατίθενται στο εμπόριο και απαιτούν τη σύνθεσή τους πριν τη χρήση τους στον πολυμερισμό.

Ως CTA έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διθειοανθρακικών (thiocarbonylthio) αντιδραστηρίων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί διθειεστέρες (dithioesters, Z=αλκύλιο R_1 ή αρύλιο), οι τριθειοανθρακικοί εστέρες (trithiocarbonates, $Z=SR_1$), οι ξανθογονικοί εστέρες (xanthates, $Z=OR_1$) και οι διθειοκαρβαμιδικοί εστέρες (dithiocarbamates, $Z=NR_1R_2$). Σημειώνεται ότι ο διπλός δεσμός C=S είναι πιο δραστικός στις δύο πρώτες κατηγορίες, όπου ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομο άνθρακα ή θείου, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.



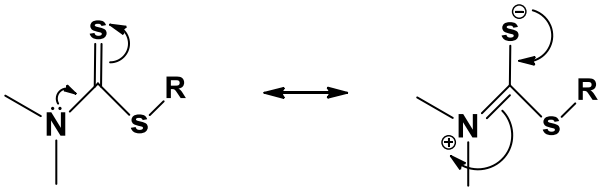
dithioesters trithiocarbonates xanthates dithiocarbamates

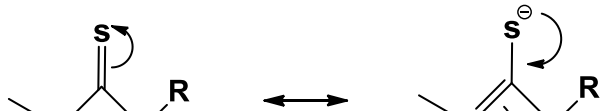
Περισσότερο δραστικά → Λιγότερο δραστικά

Σχήμα 5: Δραστικότητα των CTA's

Στις άλλες δυο κατηγορίες, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου στους ξανθογονικούς εστέρες[36] και του αζώτου στα διθειοκαρβαμίδια[37] επιδρά στο διπλό δεσμό μέσω συντονισμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 6, και μειώνεται η ικανότητα του διπλού δεσμού για αντιδράσεις προσθήκης.

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





Σχήμα 6: Δομές συντονισμού των ξανθογονικών εστέρων και των διθειοκαρβαμιδικών εστέρων.

Κατ' αντιστοιχία με τα CTA's, μπορούν να χωριστούν και τα μονομερή σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα περισσότερο δραστικά μονομερή (more activated monomers, MAMs) είναι αυτά, στα οποία ο διπλός δεσμός που πρόκειται να διασπαστεί για να γίνει ο πολυμερισμός συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, οπότε και η αντίστοιχη ρίζα θα συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, θα απεντοπίζεται και θα γίνεται σταθερότερη.

Έτσι, τα περισσότερο δραστικά μονομερή αντιστοιχούν σε σταθερότερες άρα λιγότερο δραστικές ρίζες που θα έχουν μικρότερη ικανότητα να ενωθούν με το CTA. Τα λιγότερο δραστικά μονομερή (less activated monomers, LAMs) είναι ακριβώς το αντίθετο. Έτσι, οι RAFT παράγοντες, όπως οι διθειοεστέρες (Z)αρύλιο, αλκύλιο ή τριθειοκαρβονικά (Z) αλκυλοθείο είναι κατάλληλοι για τον έλεγχο του πολυμερισμού των "περισσότερο δραστικών" μονομερών (MAMs), όπως στυρένιο, βινυλοπυριδίνη (VP) και μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA). Αναστέλλουν ή καθυστερούν τον πολυμερισμό των "λιγότερο ενεργοποιημένων" μονομερών (LAMs), όπως ο οξικός βινυλεστέρας (VAc), N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) και N-βινυλκαρβαζόλη (NVC). Με βάση αυτή την κατάταξη των μονομερών και των CTA γίνεται εύκολη η επιλογή του κατάλληλου CTA για μια αντίδραση πολυμερισμού.

Τα περισσότερο δραστικά μονομερή έχουν ανάγκη από ένα περισσότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστούν, ενώ τα λιγότερο δραστικά CTA μπορούν να λειτουργήσουν σωστά ως αντιδραστήρια μεταφοράς μόνο με τα λιγότερο δραστικά μονομερή. Στις αντίθετες επιλογές παρατηρείται επιβράδυνση ή αναστολή του πολυμερισμού. Σχετικά με την επιλογή του (R), αυτά με τους

περισσότερους υποκαταστάτες μπορούν να σταθεροποιήσουν καλύτερα μία ρίζα, οπότε το αντίστοιχο CTA έχει μεγαλύτερο συντελεστή μεταφοράς C_{tr} και είναι πιο αποτελεσματικό.

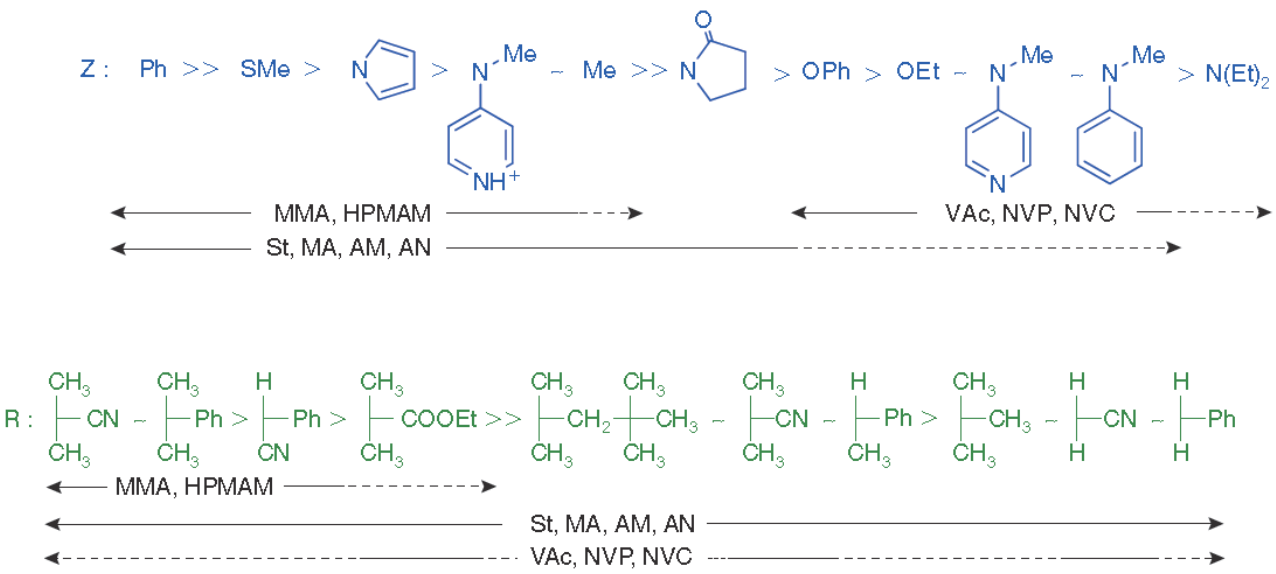
Επιπλέον, πολύ σημαντική παράμετρος για την επιλογή του CTA είναι η επιθυμητή ταχύτητα πολυμερισμού. Το αντιδραστήριο μεταφοράς δεν πρέπει να καθυστερεί τον πολυμερισμό και δεν πρέπει να ξεκινάει παράπλευρες αντιδράσεις. Τα αντιδραστήρια με μεγάλη C_{tr} για παράδειγμα, είναι συνήθως επιρρεπή στις παράπλευρες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

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

Τα CTA's έχουν τη τάση να μειώνουν το μέσο μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς.

Με βάση όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα αντιδραστήριο μεταφοράς, έχουν καταρτιστεί διάφορα ευρετήρια για την επιλογή του κατάλληλου CTA.

Στο σχήμα 7, δίδεται ένα απλό και εύχρηστο διάγραμμα για την επιλογή, ανάλογα με τα μονομερή.

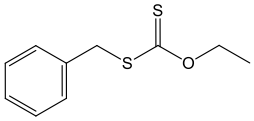


Σχήμα 7: Διάγραμμα για την επιλογή ενός αντιδραστηρίου μεταφοράς.

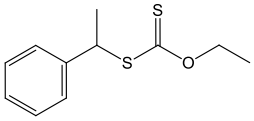
Με βάση τα παραπάνω, δύο μόνο CTA, ένα περισσότερο και ένα λιγότερο δραστικό, θα μπορούσαν θεωρητικά να επαρκέσουν για τον πολυμερισμό όλων των μονομερών. Παρόλα αυτά, γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία ενός και μόνο CTA για όλους τους πολυμερισμούς[38,39].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια μεταφοράς:

1. [(O-αιθυλοξανθυλο)μεθυλο]βενζόλιο
   [(O-Ethylxanthyl) methyl]benzene **(CTA 1)**



2. [1-(O-αιθυλοξανθυλο)αιθυλο]βενζόλιο
   [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene (**CTA 2**)



Τα δύο CTA έχουν παρόμοια δομή, με τη διαφορά ότι στο δεύτερο, το R είναι περισσότερο υποκατεστημένο, οπότε αναμένεται θεωρητικά να παρέχει καλύτερο έλεγχο στον πολυμερισμό.

Πρόκειται για λιγότερο δραστικά αντιδραστήρια, ως ξανθογονικοί εστέρες που είναι, και μάλιστα με δεύτερο υποκαταστάτη του οξυγόνου την ομάδα αιθυλίου, η οποία δεν προσφέρεται για συντονισμό.

1.5 Απαρχητές

Εφόσον ο RAFT αποτελεί έναν ριζικό πολυμερισμό που διεξάγεται με την παρουσία ενός CTA, το στάδιο της έναρξης μπορεί να επιτευχθεί μόνο χρησιμοποιώντας απαρχητή. Κατά την διάρκεια ενος πολυμερισμού RAFT απαιτείται πάντα ένας ριζικός απαρχητής δηλαδή χρειάζεται να προστεθεί μια εξωτερική πηγή ελευθέρων ριζών. Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών. Αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αρθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού (DP), στο ζωντανό

πολυμερισμό, αυξάνεται αντίστροφα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Έτσι δίνεται η εξής εξίσωση:

$$DP=[M]_0/[\text{απαρχητής}]_0 \times \text{μετατροπή}$$

Ο απαρχητής χρειάζεται να διασπάται γρήγορα ώστε να δημιουργούνται ταυτόχρονα όλες οι πολυμερικές μακρο-ρίζες. Αποδεικνύεται ότι το AIBN είναι εξαιρετικά καλό για την εξυπηρέτηση αυτού του σκοπού. Οι ριζικοί απαρχητές όπως το αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) και το 4,4'-αζωδις (4-κυανοβαλερικό οξύ) (ACVA), που ονομάζεται επίσης 4,4'-αζωδις (4-κυανοπεντανοϊκό οξύ), χρησιμοποιούνται ευρέως ως απαρχητής στην RAFT. Η αντίδραση ξεκινά από μία πηγή ελεύθερων ριζών η οποία μπορεί να είναι ένας ριζικός απαρχητής, όπως το AIBN. Η συνεχής παραγωγή ριζών έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αντικαταστήσει ρίζες που χάθηκαν σε τυχόν αντιδράσεις τερματισμού και βοηθά στη διατήρηση του ρυθμού πολυμερισμού σε σταθερά επίπεδα.

Το AIBN είναι διαλυτό σε μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών αλλά και αδιάλυτο στο νερό.

1.6 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT - Επιβράδυνση Πολυμερισμού

Η κινητική πολυμερισμού RAFT έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές. Οι μέθοδοι και οι μηχανισμοί είναι αναθεωρημένοι από τους Perrier, Takolpuckdee [40] και Barner-Kowolik. Υπάρχουν δύο κύριες θεωρίες σχετικά με το μηχανισμό, και κάθε μοντέλο δίνει αντιφατικές προβλέψεις για τις συγκεντρώσεις και τη ζωή διαφόρων ριζικών ειδών[41]. Το μοντέλο των Barner-Kowollik[42] προϋποθέτει ότι η ενδιάμεση ρίζα που σχηματίζεται στη διαδικασία πολυμερισμού RAFT είναι σχετικά σταθερή και μακροχρόνια.

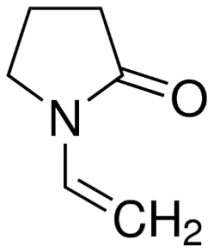
Στην τεχνική RAFT εμφανίζεται πολλές φορές μια χαρακτηριστική περίοδος αναστολής (inhibition period) του πολυμερισμού. Η επιβράδυνση αυτή

παρουσιάζεται κυρίως σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις CTA. Και αυτό γιατί η ρίζα R● προτιμά να ενωθεί με το CTA απ' ότι με το μονομερές, οπότε καθυστερεί το στάδιο της επανέναρξης. Επίσης προβλήματα στον πολυμερισμό δημιουργούν οι παράπλευρες αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός παράπλευρων αντιδράσεων που μπορούν να προκαλέσουν, εκτός από επιβράδυνση, και μεγάλες κατανομές μοριακού βάρους, και οφείλονται κυρίως στο μη κατάλληλο συνδυασμό μονομερούς και CTA.

1.7 Μονομερή που πολυμερίζονται με RAFT

1.7.1 N-βινυλοπυρρολιδόνη: Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις

Ο συντακτικός τύπος της NVP είναι:



και ο χημικός τύπος της είναι (C_6H_9NO). Αποτελείται από ένα δακτύλιο λακτάμης που δεν είναι ιδιαίτερα δραστικός. Και αυτό γιατί το άζωτο είναι απευθείας ενωμένο με τη βινυλική ομάδα, και η βινυλική ομάδα δεν είναι σε θέση συντονισμού με την καρβονυλομάδα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα ακρυλαμίδια.

Η πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) που έχει μοριακά βάρη (M_w) από 2500 έως περίπου 1 εκατομμύριο λαμβάνεται κυρίως με ριζικό πολυμερισμό. Τα προϊόντα υψηλού μοριακού βάρους λαμβάνονται σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας το υπεροξείδιο του υδρογόνου[43] ως απαρχητή. Έτσι τα λαμβανόμενα πολυμερή έχουν υδροξυλικές και καρβονυλικές τελικές ομάδες.

Η κατανομή μοριακού βάρους της διαλυτής PVP είναι ευρεία, λόγω των αντιδράσεων μεταφοράς. Η πολυ (N-βινυλοπυρρολιδόνη) (PNVP) είναι ένα πολύ ενδιαφέρον πολυμερές, επειδή είναι υδατοδιαλυτό και βιοσυμβατό[44].
Είναι εξαιρετικά διαλυτή σε οξέα, χλωροφόρμιο,αιθανόλη, κετόνες, μεθανόλη και νερό, ενώ είναι πρακτικά αδιάλυτη σε αιθέρα, υδρογονάνθρακες και ορυκτό έλαιο.
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους (M_w = 1 εκατομμύριο) είναι περίπου 173°C και μειώνεται σε τιμές κάτω από τους 100°C με μειούμενο μοριακό βάρος ως M_w = 2500.
Διακρίνονται διάφορα είδη πολυβινυλοπυρρολιδόνης ανάλογα με το ιξώδες που εμφανίζει σε υδατικό διάλυμα.

Η PVP σχηματίζει σύμπλοκα με διάφορες ενώσεις, ειδικά με Η-δότες, όπως φαινόλες και καρβοξυλικά οξέα. Είναι ένα πολυμερές ιδιαίτερα δημοφιλές στον χώρο της βιομηχανίας. Κύρια εμπορική χρήση είναι του ιωδίου PVP, η οποία οδηγεί σε αποτελεσματικά απολυμαντικά πολύ χαμηλής τοξικότητας. Σημαντικές εφαρμογές της PVP εχούν καταγραφεί στην φαρμακευτική[45], ενώ βρίσκει εφαρμογή στο χώρο της ιατρικής και χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στη κοσμητολογία[46,47].

Οι μοναδικές ιδιότητες αυτού του πολυμερούς οφείλονται στην ιδιόμορφη στερεοχημική δομή του. Η PNVP δεν εμφανίζει Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST), σε αντίθεση με το πολυ (αιθυλενοξείδιο) (PEO) και είναι άμορφη. Ως εκ τούτου, το PNVP μπορεί να αντικαταστήσει το PEO ως υποκατάστατο πλάσματος αίματος και παράγοντα δέσμευσης για χορήγηση φαρμάκου. Τέλος έχει την ικανότητα να συμπλέκεται με άλλες ουσίες αλλά και να απλώνεται σε χαρακτηριστικά φίλμ στις διάφορες επιφάνειες.

Το μονομερές N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) υποβάλλεται σε παράπλευρες αντιδράσεις με την παρουσία λειτουργικών ξανθογονικών εστέρων R. Έχει αναγνωριστεί μεγάλος αριθμός υποπροϊόντων. Σημαντικές πλευρικές αντιδράσεις που επηρεάζουν την NVP περιλαμβάνουν το σχηματισμό ενός ακόρεστου διμερούς. Οι συνθήκες για την εμφάνιση τέτοιων παράπλευρων αντιδράσεων συζητούνται με την έννοια να αυξάνεται ο έλεγχος της κινητικής

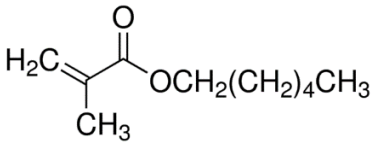
πολυμερισμού, της λειτουργικότητας της τελικής ομάδας και του ελέγχου της κατανομής μοριακής μάζας.

Σύμφωνα με την κατάταξη των μονομερών του σχήματος 7, πρόκειται για ένα λιγότερο δραστικό μονομερές, οπότε έχει ανάγκη από ένα λιγότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστεί. Τα CTA's που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία πληρούν αυτή την ανάγκη του NVP, όμως πρέπει πρώτα να ελεχθεί η καθαρότητα τους, διότι τα χλωρίδια που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στις αντιδράσεις σύνθεσης των CTA δημιουργούν πολλές παράπλευρες αντιδράσεις.

Η NVP, λόγω της δομής του, είναι ένα μονομερές σχετικά δύσκολο στον πολυμερισμό του. Αρχικά πολυμερίζονταν μόνο με κλασικό ριζικό πολυμερισμό[48,49]. Στη συνέχεια όμως, οι τεχνικές NMP και RAFT προσέφεραν τη δυνατότητα περισσότερου ελεγχόμενου πολυμερισμού[50].

1.7.2 Μεθακρυλικός-εξυλεστέρας (HMA): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις

Ο συντακτικός τύπος του HMA είναι :

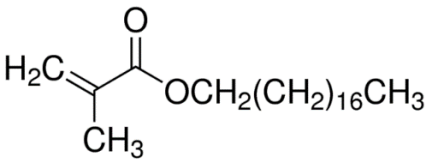


και ο μοριακός του τύπος είναι $C_{10}H_{18}O_2$. Τα αλκυλομεθακρυλικά πολυμερή χρησιμοποιούνται εδώ και χρόνια ως φορείς φαρμάκων[51]. Συμπολυμερή που περιέχουν μεθακρυλικό εξυλεστέρα (HMA) καθώς και NVP έχουν χρησιμοποιηθεί για βίοσυμβατά στρώματα επικάλυψης ιατρικών συσκευών[52,53]. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία, αναφέρεται η χρήση

πολυδραστικών πολυ (αλκυλομεθακρυλικών) ως φίλμ που βρίσκουν εφαρμογή στην οδοντιατρική[54]. Ο Shalaby αναφέρει τη χρήση φίλμ συμπολυμερούς NVP και nHMA, ως ψεκαστικό προστατευτικό ιστών[55]. Τέλος έχει χρησιμοποιηθεί για βελτίωση υδροφοβικότητας βαμβακερών υφασμάτων[56].

1.7.3 Μεθακρυλικός-στεαρυλεστέρας (SMA):Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις

Ο συντακτικός τύπος του SMA είναι:



και ο μοριακός του τύπος είναι $C_{22}H_{42}O_2$. Ο μεθακρυλικός στεαρυλεστέρας (SMA) είναι ενδιαφέρον μονομερές, διότι έχει μια μακριά αλκυλική πλευρική αλυσίδα η οποία μπορεί να σχηματίσει κρυσταλλικές δομές. Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκαν μερικές μελέτες η σύνθεση και η αυτοσυναρμολόγηση του τύπου βούρτσας[57] αμφίφιλων συμπολυμερών λόγω των ενδιαφερόντων ιδιοτήτων. Πολλές μελέτες έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία συγκεντρώνοντας στις ιδιότητες των μικκυλίων συμπολυμερή με βάση το PSMA[58]. Τέλος το PSMA έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πολυσωμάτων με ρυθμιζόμενα μεγέθη[59], για κλασματοποίηση πρωτεινών [60] και για μεμβράνες διαχωρισμού γαλακτώματος λάδι/νερό[61].

1.8 Συμπολυμερισμός: Λόγοι Δραστικότητας και Δομικές Παράμετροι

1.8.1 Εξίσωση Συμπολυμερισμού

Το 1994 οι Mayo και Lewis[62] θεώρησαν ότι κατά τον συμπολυμερισμό δύο μονομερών υπάρχουν δύο είδη μακροριζών και κατά την πρόοδο του συμπολυμερισμού λαμβάνουν χώρα τέσσερις αντιδράσεις ανάπτυξης αλυσίδας. Σχεδόν ταυτόχρονα δημοσιεύτηκε ανεξάρτητα και από τους Alfrey

και Goldfinger[63], αλλά παρέμεινε γνωστή ως εξίσωση των Mayo και Lewis, πιθανόν διότι μόνον αυτοί πρότειναν και μία πειραματική μέθοδο προσδιορισμού των λόγων δραστικότητας σε συμπολυμερή.

Λαμβάνοντας υπόψη ένα μείγμα μονομερών δύο συστατικών M_1, M_2 η μακρορίζα P• που αναπτύσσεταικαι οι τέσσερις διαφορετικές αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα στο άκρο της αντιδραστικής αλυσίδας, που καταλήγει σε οποιοδήποτε μονομερές (P*) με τις σταθερές τους ρυθμού αντίδρασης k[64]:

$$\mathbf{P_1}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{11}} \mathbf{P_{11}}^{\bullet}$$

$$\mathbf{P_1}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{12}} \mathbf{P_{12}}^{\bullet}$$

$$\mathbf{P_2}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{21}} \mathbf{P_{21}}^{\bullet}$$

$$\mathbf{P_2}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{22}} \mathbf{P_{22}}^{\bullet}$$

και με αναλογίες δραστικότητας που ορίζονται ως:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \ , \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

η εξίσωση του συμπολυμερούς δίνεται ως[65]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2}\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \qquad (\mathbf{1.8.1})$$

με τη συγκέντρωση των συστατικών που δίνονται σε αγκύλες και τα dM_1 και dM_2 εκφράζουν τη στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς, ενώ τα M_1 και M_2 εκφράζουν τη σύσταση τροφοδοσίας[66,67,68], δηλαδή τη σύσταση του διαλύματος των μονομερών. Η εξίσωση παρέχει τη σύνθεση συμπολυμερούς σε οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Εφόσον τα δύο

μονομερή δεν καταναλώνονται με την ίδια ταχύτητα η σύσταση του διαλύματος των μονομερών θα μεταβάλλεται με την πρόοδο του συμπολυμερισμού.

Από τον τρόπο που ορίζονται οι λόγοι δραστικότητας είναι φανερό πως για $r_1>1$ το μονομερές M_1 προτιμάει να αντιδρά με τον εαυτό του, ενώ για $r_1<1$ το μονομερές M_1 προτιμάει να αντιδρά με το M_2. Οι λόγοι δραστικότητας στις περισσότερες περιπτώσεις δεν επηρεάζονται από την παρουσία παρεμποδιστών, μέσων μεταφοράς ή διαλυτών, μεταβάλλονται όμως με την θερμοκρασία. Εφόσον οι σταθερές ταχύτητας έναρξης και τερματισμού του συμπολυμερισμού δεν εμφανίζονται στην παραπάνω εξίσωση αυτό σημαίνει ότι η σύσταση του συμπολυμερούς δεν εξαρτάται από την ολική ταχύτητα του συμπολυμερισμού και από τη συγκέντρωση του απαρχητή[69].

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

$$f_a = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \quad , \quad F_a = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \qquad (\mathbf{1.8.2})$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1.8.2) στην (1.8.1), η εξίσωση γίνεται:

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

Η παραπάνω εξίσωση υπολογίζει τη μέση στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς, η οποία είναι πολύ σημαντική σε αντιδράσεις συμπολυμερισμού και δίνει με πολύ απλό τρόπο τη σύσταση του συμπολυμερούς, που παράγεται κάθε χρονική στιγμή συναρτήσει της σύστασης του μίγματος των μονομερών με τη χρήση δύο μόνο παραμέτρων, των λόγων δραστικότητας.

1.8.2 Μέθοδοι προσδιορισμού λόγων δραστικότητας

Προκειμένου να υπολογιστούν οι λόγοι δραστικότητας r_1 και r_2 πρέπει να γίνει αρχικά ο προσδιορισμός της σύστασης των συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν από διαφορετικές αρχικές αναλογίες μονομερών. Τότε με βάση την εξίσωση συμπολυμερισμού μπορούν να υπολογιστούν οι λόγοι δραστικότητας r_1 και r_2. Στην παρούσα διατριβή θα ασχοληθούμε με γραμμικές μεθόδους και συγκεκριμένα με τις μεθόδους Finemann-Ross, αντίστροφη Finemann-Ross, Kelen-Tüdos, καθώς και το στατιστικό πρόγραμμα COPOINT.

Οι παρακάτω μέθοδοι προσδιορισμού των r_1 και r_2 των Fineman-Ross, Kelen-Tüdos ισχύουν για χαμηλές μετατροπές (<10%), επειδή στηρίζονται στη διαφορική μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού. Όταν οι συμπολυμερισμοί πραγματοποιούνται έως υψηλές μετατροπές, τότε για τον προσδιορισμό r_1 και r_2 πρέπει να εφαρμοστεί η ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού.

- **Η μέθοδος Finemann-Ross**

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

$$G = Hr_1 - r_2 \qquad (\mathbf{1.8.3})$$

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

ενώ τα X, Y δίνονται από τις σχέσεις:

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

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το G μεταβάλλεται γραμμικά με το H, οπότε η γραφική παράσταση G συναρτήση του H θα είναι μια ευθεία, με κλίση ίση με το λόγο r_1, ενώ η τεταγμένη επί την αρχή θα ισούται με τον λόγο r_2.

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με αναστροφή του συμβολισμού των μονομερών και των λόγων δραστικότητας το r_1 που υπολογίστηκε ως κλίση μετά την αναστροφή υπολογίζεται ως τεταγμένη επί την αρχή. Πάντα υπάρχει ένας βαθμός πειραματικού σφάλματος στον προσδιορισμό της σύστασης του συμπολυμερούς και τα πειραματικά δεδομένα δεν αντιμετωπίζονται ισοβαρώς. Αυτό καθιστά τη μέθοδο όχι απόλυτα ικανοποιητική.

- **Η Αντίστροφη μέθοδος Finemann-Ross**

Σύμφωνα με την αντίστροφη (inverted) μέθοδο Finemann-Ross ισχύει η εξίσωση:

$$\frac{G}{H} = r_1 - \frac{1}{H} r_2 \qquad (\mathbf{1.8.4})$$

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

- **Η μέθοδος Kelen-Tüdos**

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου Fineman-Ross αναιρούνται εάν γα τον προσδιορισμό των r_1 και r_2 χρησιμοποιηθεί η παρακάτω γραμμική εξίσωση, η οποία προτάθηκε από τους Kelen και Tüdos, οι οποίοι εισήγαγαν μια αυθαίρετη σταθερά[70]:

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

Όπου H_{min} και H_{max} είναι οι υψηλότερες και οι χαμηλότερες τιμές του Η από τη μέθοδο Fineman-Ross.

Η μέθοδος Kelen Tüdos βασίζεται στην εξίσωση:

$$\frac{G}{a+H} = \left(r_1 + \frac{r_2}{a}\right)\frac{H}{H+a} - \frac{r_1}{a} \qquad (\mathbf{1.8.5})$$

Ή αν θέσουμε $\eta = \frac{G}{a+H}$ και $\xi = \frac{H}{a+H}$ προκύπτει η εξίσωση:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)\xi - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (\mathbf{1.8.6})$$

Η γραφική παράσταση η συναρτήση τουξείναι μια ευθεία από την οποία υπολογίζονται τα r_1 και r_2 τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους και τη μετατροπή των μονομερών ως προς το συμπολυμερές. Αυτό διανέμει τα δεδομένα πιο συμμετρικά και μπορεί να αποφέρει καλύτερα αποτελέσματα.

Έχει αναφερθεί σαφώς ότι όλες αυτές οι μέθοδοι επιβαρύνονται με στατιστικούς περιορισμούς εγγενείς στην εφαρμοζόμενη γραμμικοποίηση, επειδή η «ανεξάρτητη» μεταβλητή αυτών των γραμμικών εξισώσεων δεν είναι πραγματικά ανεξάρτητη και η διακύμανση της εξαρτώμενης μεταβλητής δεν είναι σταθερή. Ως εκ τούτου, στατιστικά η πιο ηχηρή μέθοδος για τον προσδιορισμό των r_1 και r_2 είναι η προσαρμογή της εξίσωσης συμπολυμερισμού μέσω μη γραμμικών διαφορών ελάχιστης τετραγωνικής διαφοράς. Μια εκτεταμένη έκδοση είναι το μοντέλο "σφάλμα σε μεταβλητή" που εκτελεί αξιοπρεπή στατιστική ανάλυση επί των παρουσιαζόμενων δεδομένων και υπολογίζει τα όρια σφάλματος και τα διαστήματα εμπιστοσύνης των ληφθέντων παράμετρων συμπολυμερισμού.

- **Υπολογιστικό Πρόγραμμα COPOINT**

Οι μέθοδοι που έχουν εξεταστεί μέχρι τώρα είναι γραμμικές. Το σημαντικότερο μειονέκτημά τους είναι ότι θεωρούν τα πειραματικά δεδομένα γραμμικά και τα εξαναγκάζουν να ακολουθήσουν αυτή τη γραμμικότητα. Το σφάλμα αυτό έρχεται να διορθώσει το COPOINT.

Είναι ένα πρόγραμμα υπολογιστή που αξιολογεί τις παραμέτρους των δυαδικών συμπολυμερισμών από δεδομένα συνθέσεως συμπολυμερούς, όπως λαμβάνονται από πειράματα πολυμερισμού με μετατροπή πεπερασμένων μονομερών[71].

Το πρόγραμμα ενσωματώνει μια δεδομένη εξίσωση συμπολυμερισμού και μπορεί να εφαρμοστεί σε μια ευρεία ποικιλία λειτουργιών. Παράμετροι συμπολυμερισμού αποκτώνται ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγωνικών διαφορών ανάμεσα στις μετρούμενες και τις υπολογισμένες πολυμερείς συνθέσεις συμπολυμερών σε σχέση με τον συμπολυμερισμό. Σφάλματα των προσαρμοσμένων παραμέτρων υπολογίζονται από το στατιστικό σφάλμα του αθροίσματος των τετραγωνικών διαφορών, καθώς και από μια τετραγωνική προσέγγιση του αθροίσματος αυτού κοντά στις βελτιστοποιημένες τιμές των παραμέτρων συμπολυμερισμού.

Το COPOINT υπολογίζει τους λόγους δραστικότητας χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις συστάσεις τροφοδοσίας των μονομερών, τις συστάσεις των συμπολυμερών, καθώς και την απόδοση του πολυμερισμού, όπως αυτά προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία.

1.8.3 Αποκλίσεις από το μοντέλο της ακραίας δομικής μονάδας

Το μοντέλο της προτελευταίας δομικής μονάδας (penultimate) είναι γνωστό σε πολλούς τύπους πολυμερισμού. Ίσως τα πιο μελετημένα παραδείγματα είναι στο στάδιο διάδοσης του συμπολυμερισμού ελευθέρων ριζών, όπου, μετά τη μελέτη του Fukuda[72] το 1985, καθιερώθηκε ότι τα προτελευταία (και όχι τα ακραία) μοντέλα είναι απαραίτητα για μια ακριβή περιγραφή της κινητικής συμπολυμερισμού των περισσότερων ζευγών μονομερούς. Σε αρκετές περιπτώσεις συμπολυμερών έχει βρεθεί ότι το μοντέλο της ακραίας δομικής μονάδας (terminal) που καταλήγει στη γνωστή εξίσωση

του συμπολυμερισμού, είναι ανίκανο να περιγράψει σωστά τα πειραματικά δεδομένα. Στην περίπτωση αυτή έχουν προταθεί διάφορα εναλλακτικά μοντέλα με πλέον διαδεδομένο το λεγόμενο μοντέλο της προτελευταίας δομικής μονάδας. Σύμφωνα με αυτό, η αντίδραση προόδου στο συμπολυμερισμό δεν επηρεάζεται μόνο από την ακραία δομική μονάδα της αυξανόμενης μακρόριζας, αλλά και από την προτελευταία δομική μονάδα. Στην περίπτωση αυτή[73], το σύστημα των τεσσάρων αντιδράσεων προόδου γίνεται πλέον πολύπλοκο και αποτελείται από οκτώ αντιδράσεις:

$$\mathbf{P_{11}}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{111}} \mathbf{P_{111}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{11}}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{112}} \mathbf{P_{112}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{22}}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{221}} \mathbf{P_{221}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{22}}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{222}} \mathbf{P_{222}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{12}}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{121}} \mathbf{P_{121}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{12}}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{122}} \mathbf{P_{122}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{21}}^{\bullet} + \mathbf{M_1} \xrightarrow{k_{211}} \mathbf{P_{211}}^{\bullet}$$
$$\mathbf{P_{21}}^{\bullet} + \mathbf{M_2} \xrightarrow{k_{212}} \mathbf{P_{212}}^{\bullet}$$

Έτσι, ορίζονται τέσσερις λόγοι δραστικότητας:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}, \qquad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}, \qquad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}, \qquad r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}$$

και η σύσταση του συμπολυμερούς από τη σχέση:

$$F_1 = \frac{1 + r_{12}\left(\frac{f_1}{f_2}\right)\left(\frac{r_1 f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2}\right)}{2 + \frac{r_{21}\left(\frac{f_1}{f_2}\right)(r_{11} f_1 + f_2)}{r_{21} f_1 + f_2} + \frac{r_{12}\left(\frac{f_2}{f_1}\right)(r_{22} f_2 + f_1)}{r_{21} f_1 + f_2}} \qquad (\mathbf{1.8.7})$$

η εξίσωση του συμπολυμερούς δίδεται ως:

$$x = \frac{f_1}{f_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X(r_1 X+1)}{(r'_1 X+1)}}{1 + \frac{r'_2(r_2+X)}{X(r'_2+X)}}\ , \qquad X = \frac{F_1}{F_2} \qquad (\mathbf{1.8.8})$$

Επομένως, κάθε μονομερές χαρακτηρίζεται από δυο λόγους δραστικότητας που αντιπροσωπεύουν τη δίαδοση όπου η προτελευταία και η ακραία μονάδα είναι οι ίδιες (r_1, r_2) και οι άλλοι αντιπροσωπεύουν τη διάδοση στην οποία διαφέρουν η προτελευταία και η ακραία μονάδα (r'_1, r'_2).

Οι διάφοροι λόγοι προτελευταίας δραστικότητας θα μπορούσαν να επιλυθούν με βάση την εξίσωση αυτή, χρησιμοποιώντας μια μη γραμμική μέθοδο με τη βοήθεια του προγράμματος COPOINT. Πρίν από την ανάλυση του υπολογιστή, οι τιμές των r_2 και r'_2 για τα δύο συστήματα θα μπορούσαν επίσης να καθοριστούν από μία γραφική μέθοδος βασισμένη στην αρχική μέθοδο του Fenn και Barson[74]. Σε αυτή τη μέθοδο υποθέτουμε ότι η προτελευταία μονάδα γίνεται αισθητή μόνο σε σχέση με τις ρίζες που τερματίζονται σε ένα συγκεκριμένο μονομερές.

Η αρχική εξίσωση Barson-Fenn δίνεται ως εξής:

$$r_{1=} \frac{Xk}{x} + \frac{X^2 k}{x r'_1} - X \qquad (\mathbf{1.8.9})$$

Όπου $k=1+r_2X-x$. Αυτή η εξίσωση είναι γραμμική με κατάλληλη αναδιάρθωση υποθέτοντας την τιμή του r_2.

$$X\left[\frac{k-x}{x}\right] = \frac{-X^2k}{xr'_1} + r_1 \qquad (\mathbf{1.8.10})$$

Όπου τα x, X έχουν δοθεί από τις εξισώσεις (1.8.8), f το ποσοστό του μονομερούς που προκύπτει από την ολοκλήρωση στο συνολικό πολυμερές και F το ποσοστό τροφοδοσίας.

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το $X\left[\frac{k-x}{x}\right]$ μεταβάλλεται γραμμικά με το $\frac{x^2k}{x}$, οπότε η γραφική παράσταση $X\left[\frac{k-x}{x}\right]$ συναρτήση του $\boldsymbol{\frac{x^2k}{x}}$ θα είναι μια ευθεία, με κλίση ίση με το λόγο r'_1, όπου η κλίση δίδεται ως $\frac{-1}{r'_1}$ ενώ η τεταγμένη επί την αρχή θα ισούται με τον λόγο r_1.

1.8.4 Κατηγορίες συμπολυμερισμού

Η εξίσωση συμπολυμερισμού περιγράφει την ολική σύσταση του συμπολυμερούς, αλλά δεν δίνει πληροφορίες για την κατανομή των μονομερών μονάδων στο συμπολυμερές. Οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την πρόβλεψη της σύνθεσης του συμπολυμερούς και για την κατανόηση της κινητικής του συμπολυμερισμού.

Σχετικά με τους λόγους δραστικότητας υπάρχουν οι παρακάτω οριακές περιπτώσεις[75]:

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

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

Επομένως, στην περίπτωση αυτή παράγεται ένα τέλεια εναλλασσόμενο συμπολυμερές με σύσταση, F_1= 0.5. Οι περισσότεροι συμπολυμερισμοί

παρουσιάζουν μια συμπεριφορά ενδιάμεση μεταξύ του ιδανικού και εναλλασσόμενου συμπολυμερισμού: $0<r_1r_2$. Όσο το γινόμενο r_1r_2 τείνει προς το μηδέν τόσο η τάση των μονομερών για εναλλαγή είναι μεγαλύτερη.

- $r_1 = r_2 \rightarrow \infty$. Στην περίπτωση αυτή, αντίθετα με την προηγούμενη, οι δύο σταθερές $k_{12} = k_{21} = 0$. Επομένως, ουσιαστικά δεν γίνεται συμπολυμερισμός και παράγεται μίγμα των δύο ομοπολυμερών.
- $r_1 = r_2 = 1$. Στην περίπτωση αυτή όλες τις κινητικές σταθερές είναι ίσες μεταξύ τους ($k_{11} = k_{12} = k_{21} = k_{22}$) κι, επομένως, παράγεται ένα ιδανικά τυχαίο συμπολυμερές.
- $r_1 \times r_2 = 1$. Ιδανικός συμπολυμερισμός: Χαρακτηρίζεται ο συμπολυμερισμός στον οποίο η σχετική δραστικότητα των ενεργών κέντρων M_1^* και M_2^* ως προς τα δύο μονομερή είναι ανεξάρτητη από τη φύση των ενεργών κέντρων. Στην περίπτωση αυτή το ενεργό κέντρο δεν επηρεάζει καθόλου τη σχετική δραστικότητα προσθήκης των μονομερών με αποτέλεσμα να σχηματίζεται τυχαίο συμπολυμερές στο οποίο η σχετική αναλογία των μονομερών μονάδων να προσδιορίζεται από την αναλογία των μονομερών στο διάλυμα πολυμερισμού και τη σχετική δραστικότητα των δυο μονομερών (r_1, r_2). Η περίπτωση αυτή έχει οριστεί ως ιδανικός συμπολυμερισμός και σημαίνει ότι:

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

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

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

- Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός: Ενδιαφέρον παρουσιάζει και μια ειδική περίπτωση όπου και οι δύο λόγοι δραστικότητας είναι μικρότεροι από τη μονάδα ($r_1 < 1$ και $r_2 < 1$), δηλαδή σε κάθε μακρόριζα υπάρχει μεγαλύτερη

τάση να προστεθεί το άλλο μονομερές, τότε σε μία ορισμένη αναλογία μονομερών πραγματοποιείται αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Για τη σύσταση αυτή του μίγματος των μονομερών (f_1) ο συμπολυμερισμός προχωρά χωρίς να αλλοιώνεται η αναλογία των μονομερών διότι το συμπολυμερές που παράγεται έχει την ίδια σύσταση με το μίγμα. Στην περίπτωση αυτή ισχύει,

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

και η εξίσωση του συμπολυμερούς γίνεται,

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

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

$(f_1)_c$ είναι η κρίσιμη σύσταση του μίγματος των μονομερών όπου λαμβάνει χώρα αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Αζεοτροπικός συμπολυμερισμός μπορεί επίσης να παρατηρηθεί σε μίγματα μονομερών όπου $r_1 = r_2$ ή $r_1 > 1$ και $r_2 > 1$. Στην τελευταία περίπτωση όπου και οι δύο λόγοι δραστικότητας είναι μεγαλύτεροι της μονάδας τα μονομερή έχουν την τάση να σχηματίσουν συσταδικά συμπολυμερή.

1.8.5 Επίδραση της δομής στη δραστικότητα των μονομερών

Η δραστικότητα των μονομερών καθορίζεται από παράγοντες όπως ο συντονισμός, η πολικότητα και η στερεοχημική παρεμπόδιση.[76,77]

- Σταθεροποίηση με συντονισμό. Σε μία σταθεροποιημένη μέσω συντονισμού ρίζα η ενέργεια του συστήματος ελαττώνεται λόγω

συζυγίας και η ρίζα είναι λιγότερο δραστική από μία μη σταθεροποίμενη, υψηλής ενέργειας ρίζα. Η δραστικότητα των ριζών είναι αντίστροφη της δραστικότητας των μονομερών από τα οποία προέρχονται. Η επίδραση όμως του υποκαταστάτη στην ελάττωση της ενέργειας μιας ρίζας είναι πολύ μεγαλύτερη από την επίδραση στην αύξηση της ενέργειας του μονομερούς.

Ένα μονομερές προστίθεται με μεγάλη ταχύτητα σε μία ρίζα, όταν μ' αυτή την προσθήκη από μία μη σταθεροποιημένη με συντονισμό ρίζα προκύπτει μία σταθεροποιημένη με συντονισμό ρίζα, γιατί η αντίδραση αυτή σχετίζεται με πτώση της ενέργειας του συστήματος. Συνεπώς δύο μονομερή θα συμπολυμεριστούν μόνο αν οι δραστικότητες των δύο ριζών είναι παρόμοιες, ενώ η δραστικότητα των μονομερών δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο.

- Πολικότητα. Με ποίο τρόπο θα συμπολυμεριστούν δύο μονομερή εξαρτάται και από την πολικότητά τους, δηλαδή αν εμφανίζονται στο διπλό δεσμό τους αρνητικά ή θετικά φορτία. Η φύση του υποκαταστάτη σ' ένα μονομερές είναι αυτή που προσδίδει αρνητικό ή θετικό φορτίο αντίστοιχα και η ίδια επίδραση παρατηρείται και σε μία ρίζα. Μια ηλεκτραρνητική ρίζα θα αντιδράσει με ένα ηλεκτροθετικό μονομερές και όχι με το δικό της που είναι επίσης ηλεκτραρνητικό και το προϊόν θα είναι μία ηλεκτροθετική ρίζα, η οποία με τη σειρά της θα αντριδράσει μ' ένα ηλεκτραρνητικό μονομερές και όχι με το μονομερές που προήλθε, το οποίο είναι ηλεκτροθετικό. Συνεπώς όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην πολικότητα του διπλού δεσμού των δύο μονομερών ή οι ιδιότητες δότη-δέκτη αυτών, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών κατά τον συμπολυμερισμό. Η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών εκφράζεται από το γινόμενο των λόγων δραστικότητας r_1*r_2, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Όσο το γινόμενο αυτό πλησιάζει προς το μηδέν, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση εναλλαγής των δύο μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα του συμπολυμερούς που παράγεται απ' αυτά.
- Στερεοχημική παρεμπόδιση. Ένας τρίτος παράγοντας που επηρεάζει τη δραστικότητα ενός μονομερούς είναι η στερεοχημική παρεμπόδιση. Αν

υπάρχει υποκαταστάτης στη β-θέση, παρατηρείται ελάττωση της δραστικότητας του μονομερούς, εξαιτίας της στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ του μονομερούς και της ρίζας στην οποία πρόκειται να προστεθεί. Παρ' όλα αυτά α-β υποκατεστημένα μονομερή μπορούν να συμπολυμεριστούν, αν και δεν ομοπολυμερίζονται εύκολα, γιατί η στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ δύο ομοίων α-β υποκατεστημένων μονομερών είναι πολύ μεγαλύτερη έναντι αυτής κατά την προσθήκη ενός άλλου μονοϋποκατεστημένου μονομερούς στο α-β υποκατεστημένο μονομερές.

1.8.6 Δομικές παράμετροι των συμπολυμερών

Η στατιστική κατανομή των δυάδων M_1-M_1, M_2-M_2 και M_1-M_2 αλληλουχιών των δομικών μονάδων, μπορεί να προσδιοριστεί σε ένα μόριο συμπολυμερούς από X Y Z αντιστοίχως, υπολογίζεται με τη μέθοδο Igarashi που εκφράζεται με τις εξισώσεις[78]:

$$X = \varphi_1 - \frac{2\varphi_1(1-\varphi_1)}{1+[(2\varphi_1-1)^2+4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1)]^{\frac{1}{2}}} \qquad (\mathbf{1.8.10})$$

$$Y = (1-\varphi_1) - \frac{2\varphi_1(1-\varphi_1)}{1+[(2\varphi_1-1)^2+4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1)]^{\frac{1}{2}}} \qquad (\mathbf{1.8.11})$$

$$Z = \frac{4\varphi_1(1-\varphi_1)}{1+[(2\varphi_1-1)^2+4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1)]^{\frac{1}{2}}} \qquad (\mathbf{1.8.12})$$

Όπου είναι προφανές ότι: X+Y+Z=1, και φ_1 είναι το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές.

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις μπορεί να προσδιοριστεί η μέση τιμή του μήκους αλληλουχίας των μονομερών, του M_1, μ_1 καθώς και του M_2, μ_2 στην

αλυσίδα του πολυμερούς. Το μέσο μήκος της αλληλουχίας των μονομερών δίνεται από τις σχέσεις[79]:

$$\mu_1 = \frac{1}{1 - P_{11}} = \frac{1}{P_{12}} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \qquad (\mathbf{1.8.13})$$

$$\mu_2 = \frac{1}{1 - P_{22}} = \frac{1}{P_{21}} = 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \qquad (\mathbf{1.8.14})$$

Στη περίπτωση όμως που ισχυεί το μοντέλο της προτελευταίας δομικής μονάδας, η στατιστική κατανομή των τριάδων M_1-M_1-M_1, M_2-M_1-M_1, M_1-M_1-M_2 και M_2-M_1-M_2 αλληλουχιών των δομικών μονάδων, μπορούν να προσδιοριστούν σε ένα μόριο συμπολυμερούς από A_{111}, A_{211} και A_{212} αντιστοίχως[80].

Η στατιστική κατανομή των τριάδων αλληλουχιών των δομικών μονάδων υπολογίζονται με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$A_{111} = \frac{r_{21} r_{11} [M_1]^2}{r_{21} r_{11} [M_1]^2 + 2 r_{21} [M_1][M_2] + [M_2]^2} \qquad (\mathbf{1.8.15})$$

$$A_{211} = A_{112} = \frac{r_{21} [M_1][M_2]}{r_{21} r_{11} [M_1]^2 + 2 r_{21} [M_1][M_2] + [M_2]^2} \qquad (\mathbf{1.8.16})$$

$$A_{212} = \frac{[M_2]^2}{r_{21} r_{11} [M_1]^2 + 2 r_{21} [M_1][M_2] + [M_2]^2} \qquad (\mathbf{1.8.17})$$

Είναι προφανές ότι: $A_{111}+A_{211}+A_{212}=1$

Όπου $[M_1]$ το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές, $[M_2]$ το μοριακό κλάσμα του δευτέρου μονομερούς στο συμπολυμερές και r_{11}, r_{21} ισούνται με r_1, r'_1 αντίστοιχα.

Επιλέγονται ως r_1, r'_1 και r_2 οι λόγοι δραστικότητας που προκύπτουν από το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT.

1.9 Μοριακός χαρακτηρισμός

1.9.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC

Η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) αποτελεί σήμερα μία από τις δυναμικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και στη βιομηχανία[81]. Αποτελεί μια απλή, γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών.

Ο προσδιορισμός μέσω της SEC της κατανομής του μοριακού βάρους είναι πολύ σημαντικός μιας και αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, όπως η ελαστική αντοχή, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα, η αντοχή στην κρούση και το ιξώδες πολυμερικού μίγματος

Η χρωματογραφία διαπέρασης πηκτής (GPC) είναι ένας τύπος χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγέθους (SEC)[82], ο οποίος διαχωρίζει τους αναλύτες με βάση το μέγεθος[83]. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών[84]. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγάλου εύρους πόρων (500-10^6 Å).

Μέσα στις στήλες τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας αρκετά σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία εκλούονται νωρίτερα, αφού αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους[85]. Έτσι επιτυγχάνεται

διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους [86]. Η ανίχνευση των εκλουόμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές βασίζονται σε μεταβολές του δείκτη διάθλασης ή σε μεταβολές στην απορρόφηση του διαλύματος σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (SEC-UV). Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους.

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

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

Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης $\log([\eta] \times M_w) = f(V_e)$, όπου [η] το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου της SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις, γιατί το γινόμενο $[\eta] \times M_w$ είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς. Ο προσδιορισμός μέσω της SEC της κατανομής του μοριακού βάρους είναι πολύ σημαντικός μιας και αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, όπως η ελαστική αντοχή, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα, η αντοχή στην κρούση και το ιξώδες

πολυμερικού μίγματος. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες είναι πολύ ευαίσθητες στις λεπτές διαφορές της κατανομής του μοριακού βάρους, γι' αυτό και οποιαδήποτε μεταβολή μπορεί να επιφέρει αξιοσημείωτες διαφορές στην τελική χρήση και συμπεριφορά των πολυμερών. Κατά καιρούς η μέθοδος αποκλεισμού μεγεθών έχει βελτιωθεί, ενώ δόθηκε και ώθηση για την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων.

1.9.2 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[87]. Αποτελεί εργαλείο για τον προσδιορισμό της μοριακής δομής καθώς προσδιορίζει τον αριθμό και το είδος των ατόμων σε ένα μόριο, καθώς και τον τρόπο σύνδεσής τους και εφαρμόζεται σε ένα μεγάλο εύρος χημικών συστημάτων. Η λειτουργία του βασίζεται στην ιδιότητα της ύλης που ονομάζεται πυρηνικό spin. Τα πυρηνικά spin μπορούν να εξαναγκαστούν σε αλλαγή του ενεργειακού τους επιπέδου μέσω έκθεσης του δείγματος σε συγκεκριμένης συχνότητας ραδιοκύματα, η συχνότητα μεταβάλλεται και όταν συμπέσει ακριβώς με την χαρακτηριστική συχνότητα των πυρήνων την συχνότητα συντονισμού παράγεται ηλεκτρικό σήμα στον ανιχνευτή. Το φάσμα NMR είναι το διάγραμμα του σήματος ως προς την συχνότητα. Οι συχνότητες εξαρτώνται και από το χημικό περιβάλλον των πυρήνων. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, εφόσον με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ παράλληλα έχει αναπτυχθεί και τεχνική για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση[88].

Η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται για την μελέτη μιας μεγάλης ποικιλίας πυρήνων, όπως ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F και ^{31}P. Οι πυρήνες πρωτονίου (^{1}H) και άνθρακα (^{13}C), θεωρούνται από τους οργανικούς χημικούς οι χρησιμότεροι, αφού το υδρογόνο και ο άνθρακας αποτελούν τα κύρια συστατικά των οργανικών ενώσεων.

Το φάσμα πρωτονίου ^{1}H-NMR[89,90], το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρείς βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα[91,92,93]:

1. Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους.
2. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.
3. Το εύρος της φασματικής γραμμής, το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

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

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

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

Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πυρήνων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση συμπολυμερών.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοπυρίτιο ($Si(CH_3)_4$), TMS, που διαθέτει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρώς προασπισμένα πρωτόνια.

Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

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

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

όπου B_α και B_δ, τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος, αντιστοίχως, ν_α και ν_δ, οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος, αντιστοίχως. Όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ), τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη του αριθμού των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Από το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων, μπορεί να προσδιορισθεί η σύσταση των συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που παίρνουμε δίνεται από τον τύπο:

$$(2n_x I_x + 1)$$

όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και I_x το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του ^1H και του ^{13}C, όπου το spin τους είναι:

$$I = ½$$

Η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$. Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διασχίζεται από δύο άλλους γειτονικούς, θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

Πολύ σημαντική είναι επίσης η συμβολή του NMR στην ανάλυση των ακραίων ομάδων[(94)]. Αποτελεί ίσως, τον ευκολότερο τρόπο υπολογισμού του μοριακού βάρους M_η ενός πολυμερούς, όταν δεν υπάρχει αλληλεπικάληψη των κορυφών των ακραίων ομάδων και των μονομερικών μονάδων. Συγκρίνοντας το εμβαδό

αυτών των δύο κορυφών, υπολογίζουμε το βαθμό πολυμερισμού DP 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.

1.10 Θερμική ανάλυση

Η θερμική ανάλυση είναι μία από τις βασικές τεχνικές ανάλυσης με ευρύτατο πεδίο εφαρμογών σε θέματα που μελετώνται από τις επιστήμες της Χημείας, της Επιστήμης των Υλικών και των Περιβαλλοντικών Εφαρμογών με την θερμική ανάλυση μελετώνται ομογενείς και ετερογενείς διεργασίες όπως: διάσπαση, αφυδάτωση, τήξη, κρυστάλλωση, αποικοδόμηση υλικών, οξείδωση, πολυμερισμός, μετατροπή φάσεων σε στερεή κατάσταση, θερμότητα αντιδράσεων (ΔΗ). Συγκεκριμένα είναι μέθοδοι ανάλυσης, με τις οποίες προσδιορίζεται το πως μεταβάλλεται μια φυσική ιδιότητα της ουσίας που μελετάται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε μια καθορισμένη θερμική κατεργασία, υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να εκκινήσουν μια ποικιλία χημικών και φυσικών διεργασιών σε πολυμερικά συστήματα, όπως η θερμική αποικοδόμηση, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάπτωση.

1.10.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θερμοκρασιών και ροών θερμότητας που σχετίζονται με μεταπτώσεις υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου[95].

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μία ουσία δείγμα και μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή και ψύξης.

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, που

αφορούνενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα. Οι μεταβολές της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων αντικατοπτρίζονται με δύο πολύ σημαντικές θερμοκρασίες. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), που αναφέρεται στα άμορφα μέρη των πολυμερών και σχετίζεται με την κίνηση πολύμικρών τμημάτων της αλυσίδας, η οποία επηρεαζέται από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις, τη φύση καθώς και τον όγκο των πλευρικών ομάδων των μονομερών, και τη θερμοκρασία τήξεως (T_m), που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με κίνηση ολόκληρου τουμακρομορίου.
Όσον αφορά την πειραματική διαδικασία οι καμπύλες που λαμβάνονται σε ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από την αντίδραση και το ύψος της καμπύλης είναι ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.

Η ροή θερμότητας στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση:

$$\frac{dQ}{dT} = K(T_b - T) \qquad (\mathbf{1.10.1})$$

όπου K, η θερμική αγωγιμότητα του υλικού που περιβάλλει το δείγμα, T, η θερμοκρασία του δείγματος και T_b, η προγραμματισμένη θερμοκρασία. Οι θερμικές μεταβάσεις ταξινομούνται σε πρώτης και δεύτερης τάξης. Οι μεταβάσεις στις οποίες η ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση δεδομένης κατάστασης μεταβλητού όγκου V, πίεσης P και θερμοκρασίας T, είναι συνεχής ενώ η πρώτη παράγωγος είναι ασυνεχής ή βαθμωτή αποτελεί πρώτης τάξης μετάβαση.
Οι πρώτης τάξης θερμοδυναμικές ποσότητες εκφράζονται ώς η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Συνεπώς η εντροπία (S), ο όγκος (V) και η ενθαλπία (H) αποτελούν πρώτης τάξης θερμοδυναμικές ποσότητες. Αν οι παραπάνω θερμοδυναμικές ποσότητες μελετώνται συναρτήσει της

θερμοκρασίας εμφανίζουν ασυνέχεια και παρατηρούνται μεταβάσεις, όπως η τήξη ή κρυστάλλωση.

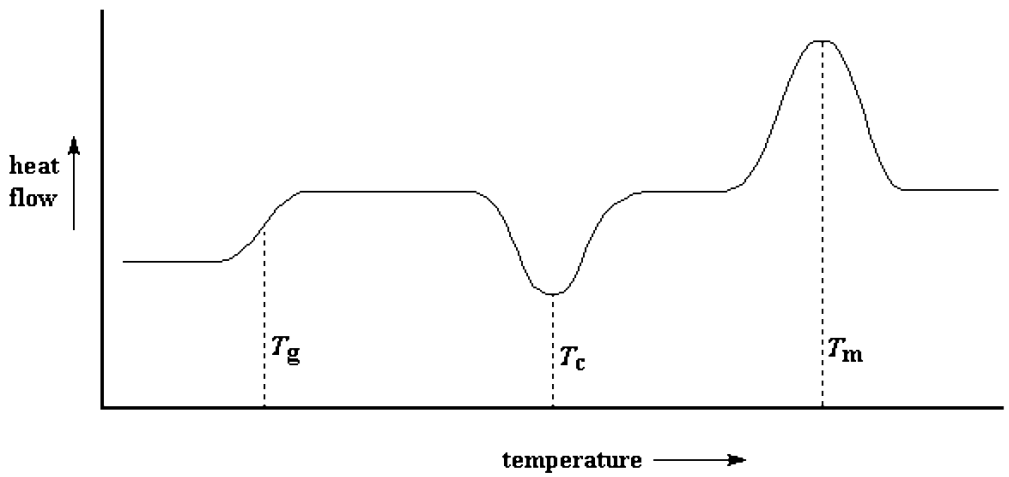
Αντίθετα οι δεύτερης τάξης μεταπτώσεις εκφράζονται από την δεύτερη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας όπως η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p. Πραγματοποιώντας τη μέτρηση υπό σταθερή πίεση εξάγεται η διαφορική θερμότητα dQ που απαιτείται προκειμένου την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος κατά μια διαφορική μεταβολή θερμοκρασίας dT. Με αυτό τον τρόπο εκφράζεται η προαναφερθείσα θερμοχωρητικότητα. Και περιγράφεται με την εξής εξίσωση:

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p \qquad (\mathbf{1.10.2})$$

Όπου q/t η ροή θερμότητας και ΔT/t ο ρυθμός θέρμανσης.

Κατά τη διάρκεια μιας μετάβασης πρώτης τάξεως στο δείγμα εμφανίζεται κορυφή, ενώ εκτελείται η θερμοκρασιακή σάρωση και η περιοχή (εμβαδόν) κάτω από την κορυφή είναι η ενθαλπία που σχετίζεται με τη συγκεκριμένη μετάβαση[96].

Οι δεύτερης τάξης μεταβάσεις εμφανίζονται ως αλλαγή στην κλίση του διαγράμματος ή ως βήμα. Οι μεταβάσεις αύτες περιγράφονται από το παρακάτω θερμογράφημα, σχήμα 8.



Σχήμα 8: Τυπικό θερμογράφημα του DSC

Καθώς η τεχνική αυτή είναι πλέον από τις ευρέως γνωστές τεχνικές. Μια από τις συνηθέστερες μεταπτώσεις πρώτης τάξης είναι η μετάβαση ενός υλικού από τη στερεά κατάσταση στην υγρή. Εμφανίζεται στο θερμογράφημα ως μια οξεία ενδόθερμη κορυφή, καθώς η περιοχή που περικλείεται από την καμπύλη τήξεως και τον άξονα των τετμημένων, αντιστοιχεί στην ενθαλπία τήξεως. Το χαρακτηριστικό της καμπύλης τήξεως είναι η απότομη αύξηση της θερμοχωρητικότητας του υλικού μετά την τήξη μέχρις ενός μεγίστου, ενώ η κατάληξη είναι κατακόρυφη ισόθερμη μείωση της θερμοχωρητικότητας, αφού το φαινόμενο τήξεως είναι ισόθερμο[97].

Η θερμοκρασία στο ανώτατο πάνω μέρος της καμπύλης είναι η Tm. Η εξίσωση δίνεται ως:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u} \qquad (\mathbf{1.10.3})$$

Όπου ΔH_u και ΔS_u ενθαλπία και εντροπία τήξης αντίστοιχα ανά mol δομικής μονάδας και $\Delta H = \frac{E}{q}$. Η ενθαλπία τήξης εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας (X_C).

Κρυστάλλωση

Όταν το πολυμερές υποβληθεί σε ελεγχόμενη ψύξη από το τήγμα του, τότε κρυσταλλώνεται και το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται ως μία ισχυρή, εξώθερμη καμπύλη. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι χαμηλώτερη από αυτή της τήξης εξαιτίας της υπέρτηξης του τήγματος, όταν η ταχύτητα ψύξης είναι ίδια με αυτή της θερμάνσεως. Άν η κρυστάλλωση είναι πλήρης, τότε οι ενθαλπίες κρυσταλλώσεως και τήξεως πρέπει να είναι οι ίδιες. Τα περισσότερα όμως υλικά δεν κρυσταλλώνονται πλήρως ή πολλές φορές και καθόλου.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση [98,99,100]:

$$X_C = \frac{\Delta H_f(T_m)}{\Delta H_f^0(T_m^0)} \qquad (\mathbf{1.10.4})$$

Όπου X_C το κλάσμα βάρους κρυσταλλικότητας, $\Delta H_f(T_m)$ η ενθαλπία της σύντηξης που μετράται στο σημείο τήξης, T_m και $\Delta H_f^0(T_m^0)$ είναι η ενθαλπία σύντηξης κρυσταλλικότητας του πολυμερούς που μετράται στο σημείο τήξεως ισορροπίας $T_m^{0(101)}$.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προκύπτει από τη διαίρεση της μετρούμενης ενθαλπίας τήξης δια την ενθαλπία τήξης ενός τελείου κρυστάλλου του ιδίου πολυμερούς.

• Για 100% κρυσταλλικό πολυμερές (ιδανική περίπτωση) :

$$\Delta H_c = m\ \Delta c \qquad (\mathbf{1.10.5})$$

Όπου m η μάζα του πολυμερούς δοκιμίου και ΔH_c η γνωστή λανθάνουσα θερμότητα τήξεώς του.

• Για ημικρυσταλλικό πολυμερές ο βαθμός κρυσταλλικότητας X ορίζεται ως:

$$X = \Delta H / \Delta Hc \qquad (\mathbf{1.10.6})$$

και δηλώνει το ποσοστό της μάζας του πολυμερούς που είναι κρυσταλλικό.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης, το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει και ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα ερευνητική εργασία αφορά τη σύνθεση με την τεχνική RAFT των στατιστικών συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) και P(SMA-co-NVP) με δύο διαφορετικά CTA's. Πιο συγκεκριμένα, θα συντεθεί για το κάθε συμπολυμερές, μια σειρά συμπολυμερών από μονομερή με διαφορετική αναλογία mol τροφοδοσίας. Αρχικά όμως θα γίνουν οι ομοπολυμερισμοί των αντίστοιχων μονομερών, για να εξεταστεί ο τρόπος που επιδρούν τα CTA's στο κάθε μονομερές ξεχωριστά.

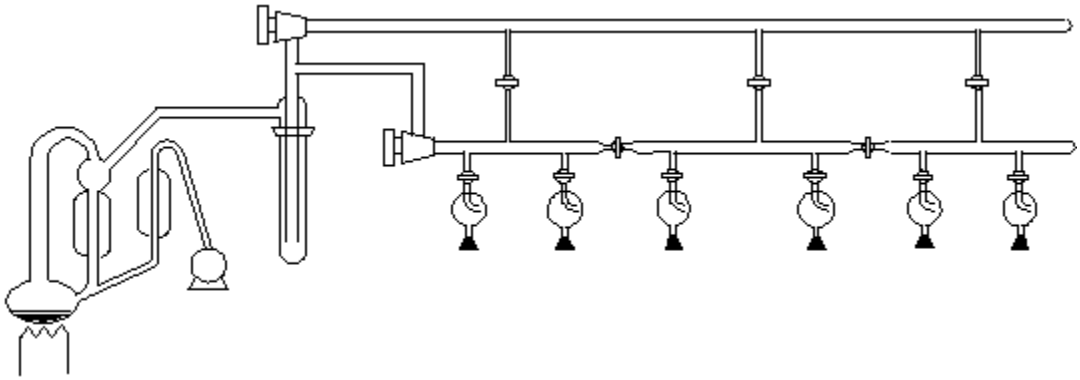
Στη συνέχεια, θα γίνουν οι συμπολυμερισμοί, με σκοπό να τερματισθούν σε χαμηλές αποδόσεις περίπου 10%, γιατί η συμπεριφορά των πολυμερικών αλυσίδων είναι πιο χαρακτηριστική στις χαμηλές μετατροπές και η μελέτη των λόγων δραστικότητας και της δομής αυτών των συμπολυμερών πιο εύκολη.

Οι τέσσερις σειρές συμπολυμερών στην πορεία θα χαρακτηρισθούν με διάφορες μεθόδους. Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) θα βρεθεί το μοριακό βάρος και η κατανομή, από φασματοσκοπία ^{1}H-NMR θα προσδιοριστεί η δομή και η σύσταση των συμπολυμερών. Με τη βοήθεια της DSC θα προσδιοριστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τήξης για το καθένα συμπολυμερές. Με βάση αυτά τα στοιχεία, θα μπορέσει να γίνει εκτεταμένη στατιστική ανάλυση για τον υπολογισμό της δραστικότητας των μονομερών και να διασαφηνιστεί η δομή των συμπολυμερών.

2.1 Τεχνικές υψηλού κενού

Η χρήση της δεν είναι η συνήθης μέθοδος επιλογής κυρίως λόγω των δυσκολιών και των υψηλών απαιτήσεων που συνεπάγεται. Απαιτείται η γνώση και η χρήση τεχνικών υαλουργίας[102].

Η συνδεσμολογία της γραμμής υψηλού κενού φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 9:



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράστασηγραμμής υψηλού κενού

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται ουσιαστικά από δύο αντλίες, μία μηχανική αντλία λαδιού και μία αντλία διάχυσης υδραργύρου, οι οποίες είναι τοποθετημένες και δουλεύουν σε σειρά, γυάλινους σωλήνες (πυρέξ) και στρόφιγγες τεφλόν υψηλού κενού (Rotaflon HP 10mm, 10^{-8} mmHg).

Ο τρόπος σύνδεσης των δύο αντλιών στη γραμμή κενού δεν είναι τυχαίος. Η λειτουργία της γραμμής, όσον αφορά στο μηχανικό μέρος και στο τμήμα διάχυσης, βασίζεται στην αρχή του Daniel Bernoulli ο οποίος στην εργασία του με τίτλο «Υδροδυναμική» που δημοσιεύτηκε το 1738[(103)] απέδειξε ότι καθώς η ταχύτητα ροής ενός ρευστού αυξάνεται, η πίεσή του μειώνεται. Ουσιαστικά, καθώς το ρευστό κινείται μέσα σε ένα σωλήνα μεταβλητής διατομής και μεταβλητού ύψους, η πίεση μεταβάλλεται κατά μήκος του σωλήνα άρα και η ταχύτητα. Κάνοντας μια απλή εφαρμογή της αρχής διατήρησης της ενέργειας σε ένα ιδανικό ρευστό, ο Bernoulli επινόησε μια σχέση που συνδέει την πίεση με την ταχύτητα του ρευστού και το ύψος. Ενώ λοιπόν τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά, διέρχονται από τη στένωση που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, με αποτέλεσμα να προκαλείται αύξηση της ταχύτητας και ταυτόχρονη μείωση της πίεσης.

Όμως, για να επιταχυνθεί ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού θα πρέπει να κινείται από μια περιοχή υψηλής πίεσης προς μια άλλη χαμηλής, έτσι ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Μάλιστα από την παραπάνω σχέση προκύπτει ότι όταν μεταβάλλεται η διατομή του

σωλήνα ροής θα πρέπει να αλλάζει και η πίεση ακόμα και όταν δεν υπάρχει διαφορά στο ύψος. Έτσι προκαλείται αύξηση της ταχύτητας των μορίων του υδραργύρου κατά τη δίοδό τους μέσα από την στένωση και εξαιτίας της ελάττωσης της πίεσης που προκαλείται με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται διαφορά πίεσης στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται. Δημιουργείται λοιπόν υψηλό κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Η επιλογή του υδραργύρου, ως ρευστού για τη λειτουργία της αντλίας διάχυσης γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ μέταλλο, του οποίου η ροή των ατμών διαθέτει μεγάλη ορμή, κάτι που είναι επιθυμητό σε εφαρμογές σαν κι αυτή, αφού εξασφαλίζει τη γρήγορη κίνηση χάρη στη μεγάλη ταχύτητα.

Τα λάδια στις αντλίες ελαίου, για την ομαλή λειτουργία των αντλιών, θα πρέπει να αντικαθίστανται με νέες ποσότητες μία φορά το μήνα σε γραμμές κενού που δουλεύουν καθημερινά. Τόσο η αντλία ελαίου όσο και η αντλία διαχύσεως προστατεύονται από πτητικά συστατικά με παγίδες υγρού αζώτου, οι οποίες προστατεύουν επίσης τις γυάλινες συσκευές από ατμούς υδραργύρου που είναι πιθανόν να εισέλθουν σε αυτές κατά τη διάρκεια εργασίας στη γραμμή κενού. Για την εφαρμογή υψηλού κενού στα επιθυμητά τμήματα της γραμμής, χρησιμοποιούνται στρόφιγγες, ενώ ταυτόχρονα η γραμμή διαθέτει πολλές εξόδους με εσμυρίσματα, μέσω των οποίων συνδέονται οι διάφορες συσκευές απόσταξης (καθαρισμός μονομερών, διαλυτών, άλλων αντιδραστηρίων). Πριν ξεκινήσει οποιαδήποτε διαδικασία απόσταξης ή καθαρισμού στη γραμμή κενού, είναι απαραίτητος ο έλεγχος των συσκευών που χρησιμοποιούνται για την εύρεση πιθανών μικροοπών, η ύπαρξη των οποίων επιτρέπει την εισαγωγή υγρασίας ή οξυγόνου στις συσκευές με ανεπιθύμητα αποτελέσματα τόσο για αντιδραστήρια όσο και για τον υδράργυρο (μπορεί να οξειδωθεί). Επίσης, η μηχανική αντλία μπορεί να υποστεί βλάβη αν μεγάλες ποσότητες αέρα εισρεύσουν σε αυτή για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο έλεγχος για την ύπαρξη μικροοπών γίνεται με τη βοήθεια σπινθηριστή-πηνίου (tesla-coil), ο ήχος του οποίου προδίδει την ύπαρξη κενού ή αέρα αντίστοιχα, όταν τον πλησιάσουμε σε μια συσκευή ή στη γραμμή κενού.

Ο πολυμερισμός RAFT δεν έχει ανάγκη τις συνθήκες υψηλού κενού. Όπως κάθε ριζικός πολυμερισμός, απαιτεί τον αποκλεισμό του αέρα, που μπορεί να αναστείλει ή να επιταχύνει τον πολυμερισμό, καθώς και τον αποκλεισμό της υγρασίας που αναστέλλει τη δράση του συγκεκριμένου απαρχητή που θα χρησιμοποιήσουμε (AIBN). Αυτό, όμως, θα μπορούσε να επιτευχθεί και με πιο απλούς τρόπους. Εκείνο που αναμένεται από τη χρήση του υψηλού κενού, είναι να συμβάλλει στον καλύτερο έλεγχο του συστήματος πολυμερισμού και γενικά να δημιουργεί τις πρότυπες συνθήκες που ένας ερευνητικός χώρος χρειάζεται.

2.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων

Ο πολυμερισμός RAFT δεν είναι ιδιαίτερα απαιτητικός ως προς την καθαρότητα των αντιδραστηρίων, όμως, σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να απομακρυνθεί η υγρασία καθώς και οι προσμίξεις-παρεμποδιστές που περιέχουν τα εμπορικά σκευάσματα, τα οποία θα παρεμποδίσουν τη λειτουργία του απαρχητή AIBN και κατά συνέπεια τον πολυμερισμό.

- **Διαλύτης: Τετραϋδροφουράνιο:**

Κάποιοι πολυμερισμοί (HMA-co-NVP) στην παρούσα εργασία είναι πολυμερισμοί μάζας (bulk). Όμως, στα συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) θα χρειαστεί διαλύτης και εκεί θα χρησιμοποιηθεί τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofurane, THF). Το τετραϋδροφουράνιο (THF) αφήνεται υπό επαναρροή, παρουσία μεταλλικού νατρίου για τρεις ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και οι κατώτερες αλκοόλες και στη συνέχεια μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CaH_2. Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και μεταφέρεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του THF[104]. Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Το χρώμα αυτό, έχει προταθεί ότι προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς

ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2K \xrightarrow{THF} K^{+} + K^{-}$$

Το τετραϋδροφουράνιο στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για την σύνθεση των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP).

- **Μονομερή**

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα:

- Ν-Βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) (≥97% FLUCA) με υδροξείδιο του νατρίου ως παρεμποδιστή.
- Μεθακρυλικός εξυλεστέρας (HMA) (98% TCI).
- Μεθακρυλικός στεαρυλεστέρας (SMA) (95% TCI).

Ο μεθακρυλικός εξυλεστέρας (HMA) καθώς και η Ν-Βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) τοποθετούνται σε συσκευή που περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) και αφήνονται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Την επόμενη μέρα, η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται.

Ο καθαρισμός του τερματισμένου μεθακρυλικού στεαρυλεστέρα πραγματοποιήθηκε με τη διάλυσή του σε THF και τη διέλευσή του από ειδικά διαμορφωμένη στήλη (εμπορικά διαθέσιμη από την εταιρεία Aldrich, με ονομασία inhibitor removers), η οποία συγκρατεί τους παρεμποδιστές πολυμερισμού που περιέχονται στα εμπορικά διαθέσιμα μονομερή. Και στη συνέχεια τοποθετείται σε συσκευή, προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται ο διαλύτης.

Έτσι, το NVP που έχει σημείο ζέσεως bp 92-95°C αποστάζει στους 50°C, το HMA με bp 203°C αποστάζει στους 45°C και το SMA με bp 195°C όπου το THF αποστάζει στους 25°C.

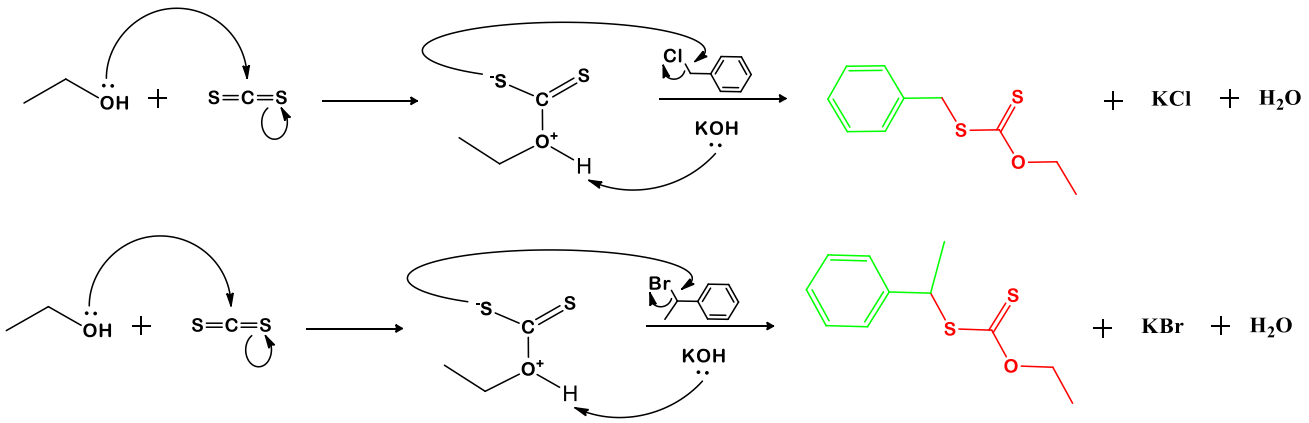
Σημειώνεται ότι τα μονομερή πρέπει να χρησιμοποιούνται το συντομότερο δυνατό μετά την απόσταξή τους, ο χρόνος διατήρησης των μονομερών στους -20°C, εξαρτάται από την ευαισθησία που παρουσιάζουν και διαφοροποιείται από μονομερές σε μονομερές.

- **Απαρχητής**

Χρησιμοποιήθηκε 2,2΄-αζωδιισοβουτυρονιτρίλιο (2,2′-Azobisisobutyronitrile, AIBN) (98% ALDRICH), το οποίο διαλύθηκε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε διηθημένη μεθανόλη, ώστε να ληφθεί το κορεσμένο διάλυμα, ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές σε μεθανόλη. Για την ανακρυστάλλωση διαλύθηκαν 5 g AIBN σε 100 mL διαλύτη, αφέθηκαν για μια νύχτα στους 0°C και στη συνέχεια, για λίγες ώρες στους -20 ^{0}C οπότε το AIBN ανακρυσταλλώθηκε και καταβυθίστηκε. Στη συνέχεια, μετά την απόχυση του διαλύτη, ο απαρχητής ξηράνθηκε υπό κενό με τη βοήθεια αντλίας ελαίου και διατηρείται στους -20 ^{0}C.

2.3 Σύνθεση CTA's

Τα CTA που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα [(O-αιθυλοξανθυλο) μεθυλο]βενζόλιο [(O-Ethylxanthyl)methyl]benzene **CTA1** και [1-(O-αιθυλοξανθυλο)αιθυλο]βενζόλιο [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene **CTA 2**. Η σύνθεση και των δύο CTA είναι παρόμοια, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σχήμα 10: Αντιδράσεις σύνθεσης των CTA's

Προκειμένου να παρασκευαστούν τα CTA's, το υδροξείδιο του καλίου (5.6 g, 0.1 mol) διαλύεται σε περίσσεια αιθανόλης (40mL). Στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται στάγδην διθειάνθρακας (20 mL) σε περίσσεια. Το διάλυμα αναδεύεται για δεκαεπτά ώρες, και στη συνέχεια, αποστάζεται η περίσσεια διθειάνθρακα που δεν αντέδρασε, με κλασική μέθοδο απόσταξης. Στο διάλυμα που προκύπτει (20 mL), προστίθεται το διάλυμα του βενζυλοχλωριδίου (9.5 mL) για το CTA 1 ή του 1-βρωμοαιθυλοβενζόλιου για το CTA 2 (9.5mL) σε αιθανόλη 50% v/v. Το διάλυμα αναδεύεται στους 60°C για 5 ώρες με χρήση κάθετου ψυκτήρα επαναρροής. Κατόπιν, απομακρύνεται ο διαλύτης, δηλαδή η αιθανόλη, με τη μέθοδο της απόσταξης. Στο προϊόν προστίθεται ύδωρ (50mL) και γίνεται εκχύλισή του με αιθέρα (3 x40mL). Τέλος μετά την ξήρανση της οργανικής στοιβάδας με $MgSO_4$, το προιόν φιλτράρεται και αποστάζεται ο αιθέρας σε υψηλό κενό. Η σύνθεση των CTA's έχει ολοκληρωθεί και ακολουθείται οέλεγχός τους από φασματοσκοπία ^{1}H-NMR για την καθαρότητά του.

Τα CTA's φυλάσσονται στους 0^{0}C σε σκουρόχρωμη φιάλη.

2.4 Σύνθεση πολυμερών με την τεχνική RAFT

Σε έναν RAFT πολυμερισμό, τα μονομερή, ο απαρχητής και το CTA τοποθετούνται απ' ευθείας στη συσκευή πολυμερισμού, η οποία έχει κατασκευαστεί στο εργαστήριο μας με την τεχνική της υαλουργίας. Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται με τρεις κύκλους ψύξης-απαέρωσης-τήξης, και όπου απαιτείται η χρήση διαλύτη, αποστάζεται THF από Alloy μέσω της γραμμής. Το διάλυμα απαερώνεται και ενώ το μίγμα βρίσκεται σε στερεή κατάσταση, αποκόπτεται με φλόγα οξυγόνου ο λαιμός της συσκευής πολυμερισμού στο σημείο στένωσης. Η συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται σε υδρόλουτρο θερμοστατημένο στους 60°C για τον επιθυμητό χρόνο πολυμερισμού υπό ανάδευση, ο οποίος εξαρτάται από τα μονομερή. Ο τερματισμός επέρχεται καθώς η κλειστή φιάλη χαράζεται στο πάνω μέρος της, ανοίγεται μετά από πύρωση με φλόγα οξυγόνου και το πολυμερές έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, όπου αντιδρά με τις ρίζες και τις

απενεργοποιεί. Ακολουθεί διάλυση των προϊόντων αν αυτά είναι στερεά, σε ελάχιστο διαλύτη και καταβύθιση αυτών σε κατάλληλο μη διαλύτη, όπου θα διαλύονται τα μονομερή, αλλά τα πολυμερή θα παραμένουν αδιάλυτα ως ίζημα. Η καταβύθιση γίνεται σε δεκαπλάσια ποσότητα μη διαλύτη. Η επιλογή του προκύπτει μετά από δοκιμές διαλυτότητας καθώς ο διαλύτης θα πρέπει να απομακρύνει τα υπολείμματα μονομερών, αλλά όχι και το πολυμερές. Το ίζημα παραλαμβάνεται ανάλογα με τη φύση του, με διήθηση ή με απόχυση, ξεπλένεται με τον ίδιο μη διαλύτη της καταβύθισης και ξηραίνεται σε φούρνο κενού μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του.

2.4.1 Ομοπολυμερή

Τα ομοπολυμερή που συντέθηκαν είναι τα PNVP με CTA 1, CTA 2 και PHMA, PSMA με CTA 1.

Το SMA είναι στερεό, συνεπώς ο πολυμερισμός του πραγματοποιήθηκε σε THF. Αντιθέτως τα ομοπολυμερή PNVP, PHMA πολυμερίστηκαν απουσία διαλύτη.

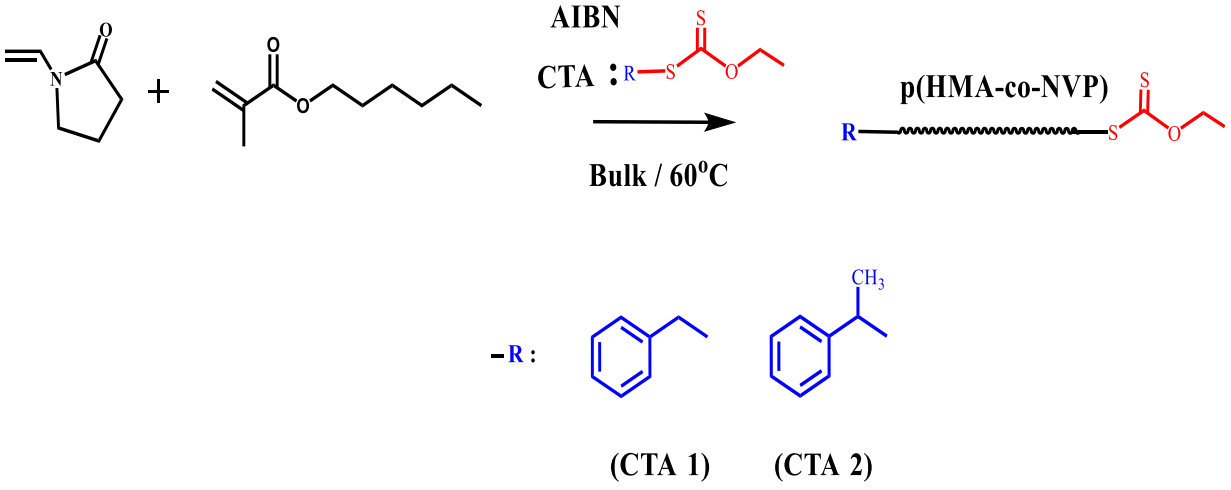
Ο πολυμερισμός μάζας (bulk) αποτελεί την απλούστερη τεχνική διεξαγωγής της αντίδρασης πολυμερισμού. Η αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδρώντος μίγματος, λόγω του εξώθερμού της αντίδρασης και της μικρής θερμικής αγωγιμότητας του πολυμερούς, οδηγεί σε ανεξέλεγκτες καταστάσεις ταχύτητας αντίδρασης και μοριακών ιδιοτήτων πολυμερούς. Έτσι επιτυγχάνονται μεγάλες ταχύτητες αντίδρασης ψηλού μοριακού βάρους πολυμερή.

Έπειτα τοποθετείται σε υδρόλουτρο θερμοστατημένο στους 60^0C υπό ανάδευση και διάρκεια πολυμερισμού εξαρτώμενη από το κάθε μονομερές. Η χρονική διάρκεια του πολυμερισμού καθορίζεται από το ιξώδες του διαλύματος. Δηλαδή, ο πολυμερισμός τερματίζεται όταν η ανάδευση του διαλύματος εμποδίζεται έντονα από το σχηματισμένο πολυμερές.

Τέλος μετά από δοκιμές διαλυτότητας η καταβύθιση της PNVP γίνεται σε διαιθυλαιθέρα και των PHMA, PSMA σε μεθανόλη.

2.4.2 Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και CTA 2

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με μονομερή σε διάφορες αναλογίες mol τροφοδοσίας, με τη χρήση των CTA 1/CTA 2 και AIBN. Μία χαρακτηριστική αντίδραση του συμπολυμερισμού είναι:



Σχήμα 11:Αντίδραση σύνθεσης του P(HMA-co-NVP).

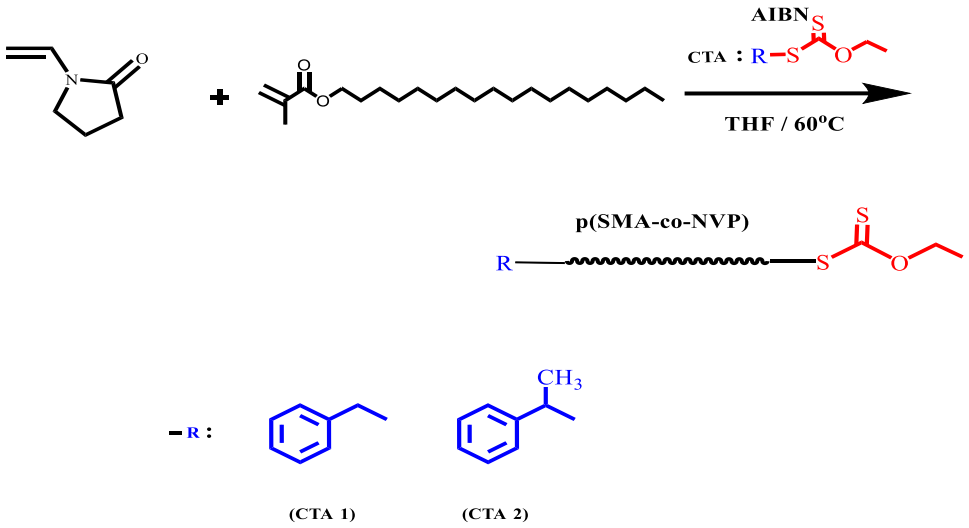
Οι συμπολυμερισμοί έγιναν όλοι απουσία διαλύτη, (bulk).

Η διάρκεια πολυμερισμού είναι 35 λεπτά για τα συμπολυμερή με CTA 1 και CTA 2.

2.4.3 Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1 καιCTA 2.

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με μονομερή σε διάφορες αναλογίες mol τροφοδοσίας, με τη χρήση των CTA 1/CTA 2 και AIBN.

Μία χαρακτηριστική αντίδραση του συμπολυμερισμού είναι:



Σχήμα 12: Αντίδραση σύνθεσης του P(SMA-co-NVP)

Οι συμπολυμερισμοί έγιναν όλοι με διαλύτη THF.

Η διάρκεια πολυμερισμού είναι τρείς ώρες για τα συμπολυμερή με CTA 1 και CTA 2.

2.5 Μοριακός χαρακτηρισμός

2.5.1 Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους και κατανομής με GPC.

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές μοριακών βαρών των πολυμερών προσδιορίστηκαν με τη χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, (SEC). Η συσκευή αποτελείται από αντλία Waters 510, με υποδοχέα δείγματος U6K και διαφορικό διαθλασίμετρο Waters 401 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (poly(styrene-co-divinylbenzene)) με μέγεθος πόρων από 500 ως 10^6 Å. Ο φέρων διαλύτης είναι χλωροφόρμιο με παροχή 1ml/min σε θερμοκρασία δωματίου.

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με εννέα πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου (PS) με στενές κατανομές μοριακών βαρών και μέσα μοριακά βάρη στο εύρος 970 έως 600.000 g/mol.

2.5.2 Υπολογισμός σύστασης συμπολυμερών με NMR.

Τα φάσματα ^{1}H-NMR ελήφθησαν από ένα φασματόμετρο Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα ^{1}H-NMR εμφανίστηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση έγινε σε αραιά διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, $CDCl_3$. Τέλος η ανάλυση των φασμάτων NMR έγινε με τη χρήση του λογισμικού MestReNova.

2.6 Θερμική ανάλυση.

2.6.1 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και τήξης με DSC.

Για την ανάλυση με DSC χρησιμοποιήθηκε όργανο 2910 DSC model της εταιρίας TAInstruments. Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων, οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα από διαφορετικά θερμαντκά σώματα με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς, ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα περίπου 7 mg μάζας. Σε όλες τις μετρήσεις έγινε μια πρώτη θέρμανση για ανόπτηση του υλικού και στη συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα. Προκειμένου να ερευνηθεί η ύπαρξη ή όχι μικροφασικού διαχωρισμού μεταξύ των διαφορετικών συστάδων των πολυμερών που συντέθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

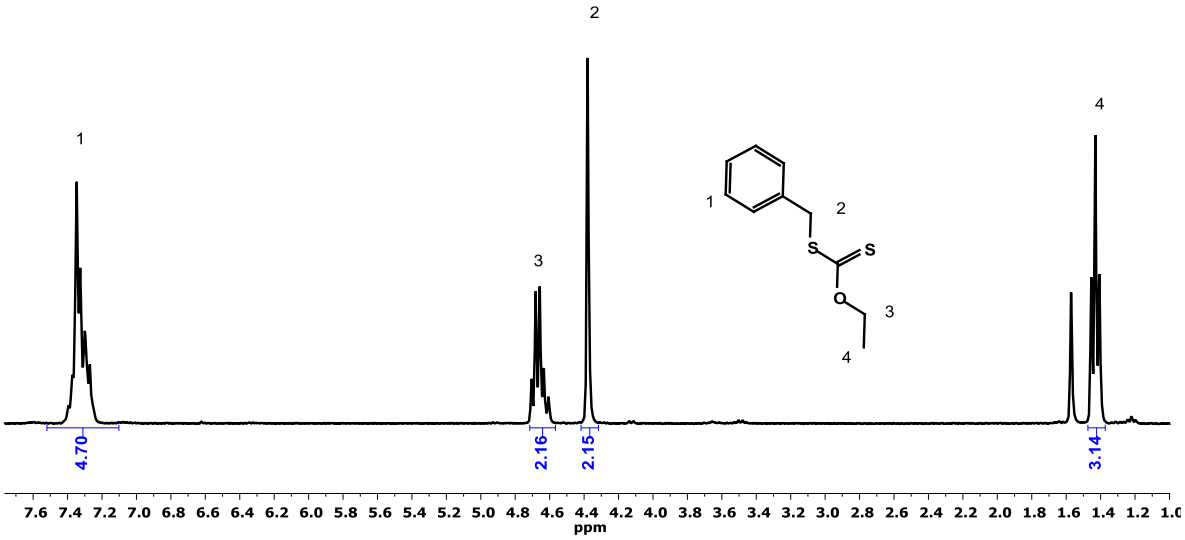
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Σύνθεση CTA's

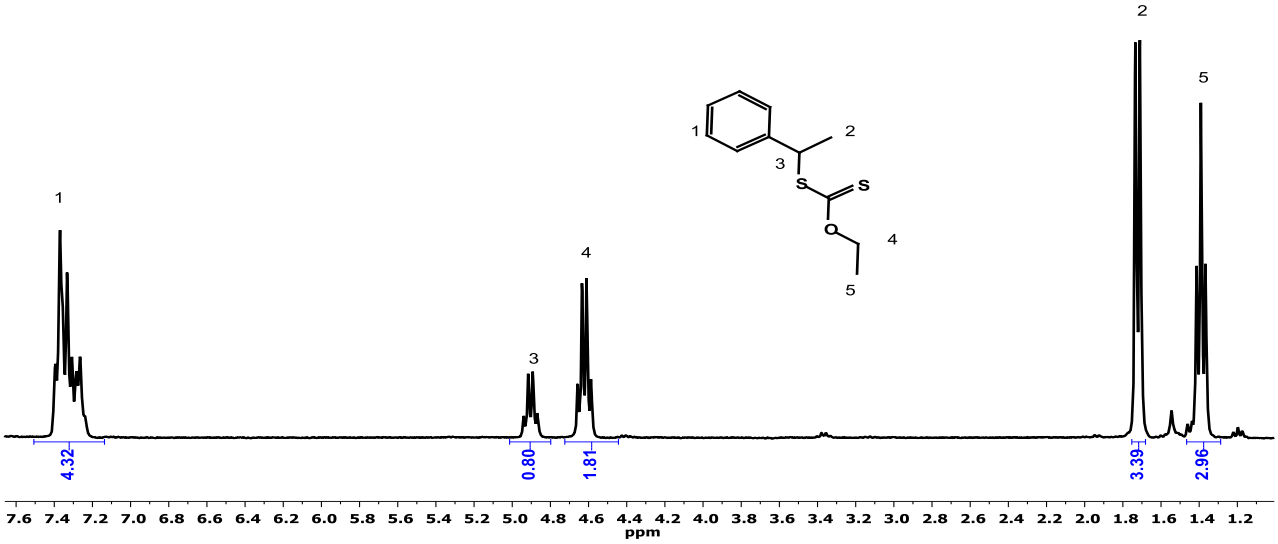
Σύνθεση Ο-αιθυλοξανθυλο-μεθυλοβενζόλιο (CTA 1) και 1-Ο-αιθυλοξανθυλο-αιθυλοβενζόλιο (CTA 2).

Η απόδοση της αντίδρασης είναι 69% για το CTA 1 και 62% για το CTA 2.

Η καθαρότητα των αντιδραστηρίων ελέγχθηκε από φασματοσκοπία^{1}H-NMR. Τα αντίστοιχα φάσματα δίνονται παρακάτω:



Σχήμα 13:Φάσμα ^{1}H-NMR του CTA 1



Σχήμα 14: Φάσμα ^{1}H-NMR του CTA 2

Η βαθμονόμηση των φασμάτων γίνεται με σημείο αναφοράς τον διαλύτη, που είναι δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, $CDCl_3$ και εμφανίζεται στο 7.26 δ. Στην προκειμένη περίπτωση αλληλεπικαλύπτεται με τις κορυφές των CTA's. Το $CDCl_3$ έχει απορροφήσει υγρασία κατά τη διάρκεια του χειρισμού του και αυτό φαίνεται από τη μικρή κορυφή στο 1.6 δ.

Από το φάσμα φαίνεται ότι οι κορυφές και οι απορροφήσεις είναι ακριβώς οι αναμενόμενες και αυτό πιστοποιεί την καθαρότητα των CTA's.

3.2 Σύνθεση ομοπολυμερών

Αρχικά συντέθηκαν τα ομοπολυμερή των αντίστοιχων μονομερών, έτσι ώστε να εξεταστεί ο τρόπος που επιδρούν τα CTA's στο κάθε μονομερές ξεχωριστά καθώς και για να βρεθούν οι κατάλληλες συνθήκες συμπολυμερισμού. Οι ομοπολυμερισμοί PHMA, PSMA πραγματοποιήθηκαν μόνο με τη χρήση του CTA 1 καθώς η επίδραση των CTA 1 και CTA 2 αναμένεται να είναι παρόμοια, αφού οι δομές των CTA's είναι παρόμοιες.

Οι χρόνοι πολυμερισμού για τα ομοπολυμερή διαφέρουν. Η διάρκεια αντίδρασης για τα PNVP και PSMA είναι δώδεκα ώρες, ενώ για το PHMA είναι τρείς. Έτσι αποδεικνύεται η διαφορά στη δραστικότητα. Τα PNVP και PSMA έχουν παρόμοια δραστικότητα (αργός πολυμερισμός), ενώ το PHMA είναι πολύ πιο γρήγορο.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των ομοπολυμερών που συντέθηκαν με CTA 1 και CTA 2 δίνονται στον παρακάτω πίνακα 1.

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 1 και CTA 2.

Αναλογία mol τροφοδοσίας	**Συνθήκες**	**Απόδοση %**	**Θεωρητικό M_w x10^{-3} (Dalton)**	**M_w x10^{-3} (Dalton)**	**M_w/M_n**
NVP:CTA1:AIBN 300:1:0.1	Bulk	99.4	33.1	36.9	1.6
NVP:CTA1:AIBN 100:1:0.2	Bulk	99.5	11.5	12.6	1.4
NVP:CTA2:AIBN 300:1:0.2	Bulk	91	30.3	73.0	1.5
HMA:CTA1:AIBN 200:1:0.2	Bulk	33	11.4	558.6	1.1
SMA:CTA1:AIBN 50:1:0.2	THF	68	11.7	132.4	1.6

Από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών SEC δόθηκαν οι τιμές M_w και M_w/M_n. Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα βρίσκονται στο παράρτημα Ι.

Το θεωρητικό μοριακό βάρος υπολογίζεται από την εξίσωση που περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος, στην ενότητα §1.2.

Παρατηρείται ότι στα ομοπολυμερή PHMA και PSMA υπάρχουν ιδιαίτερα μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στο πειραματικό και στο θεωρητικά υπολογισμένο μοριακό βάρος, που οφείλονται κυρίως στο ότι τα CTA που επιλέχτηκαν είναι κατάλληλα για λιγότερο δραστικά μονομερή όπως η N-βινυλοπυρρολιδόνη. Παρόλα αυτά ο πολυμερισμός των μεθακρυλικών έγινε με πολύ καλές κατανομές και μεγάλα μοριακά βάρη.

Παρατηρείται ότι η PNVP έχει μικρότερο μοριακό βαρος απ' όλα τα ομοπολυμερή. Επίσης παρατηρείται ότι οι κατανομές της είναι καλύτερες με τη χρήση του CTA 2, και αυτό είναι αναμενόμενο αφού η ομάδα R του δεύτερου CTA είναι περισσότερο διακλαδισμένη, οπότε μπορεί να αποσπαστεί ευκολότερα ως ρίζα.

Από τα φάσματα ^{1}H-MNR που εμφανίζονται στο παράρτημα II, των ομοπολυμερών PNVP, PHMA και PSMA επιβεβαιώνεται η σύνθεση τους αφού υπάρχουν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές στα αναμενόμενα ppm.

3.3 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερώνP(HMA-co-NVP)

3.3.1 Μοριακά χαρακτηριστικά

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με μονομερή σε διάφορες αναλογίες mol τροφοδοσίας, με τη χρήση των CTA 1/CTA 2 και AIBN. Η διάρκεια πολυμερισμού είναι 35 min σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 60℃ υπό ανάδευση. Έπειτα μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού υπολογίστηκαν τα παρακάτω μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών, πίνακας (2, 3).

Πίνακας 2: Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1

Δείγμα mol Τροφοδοσίας HMA:NVP	***Απόδοση %***	***M_w×10^{-3} (Dalton)***	***M_W /M_n***	**Αναλογία mol Συμπολυμερούς HMA:NVP**	**Αναλογία κατά βάρος Συμπολυμερούς HMA:NVP**
20:80	8	276	1.2	63.94:36.06	53.62:46.38
40:60	3	312	1.3	69.56:30.44	59.84:40.16
50**:** 50	6	412	1.2	70.54:29.46	60.96:39.04
60:40	5	433	1.3	74.97:25.03	66.13:33.86
80:20	7	457	1.2	76.42:23.58	67.88:32.12

Πίνακας 3: Στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 2

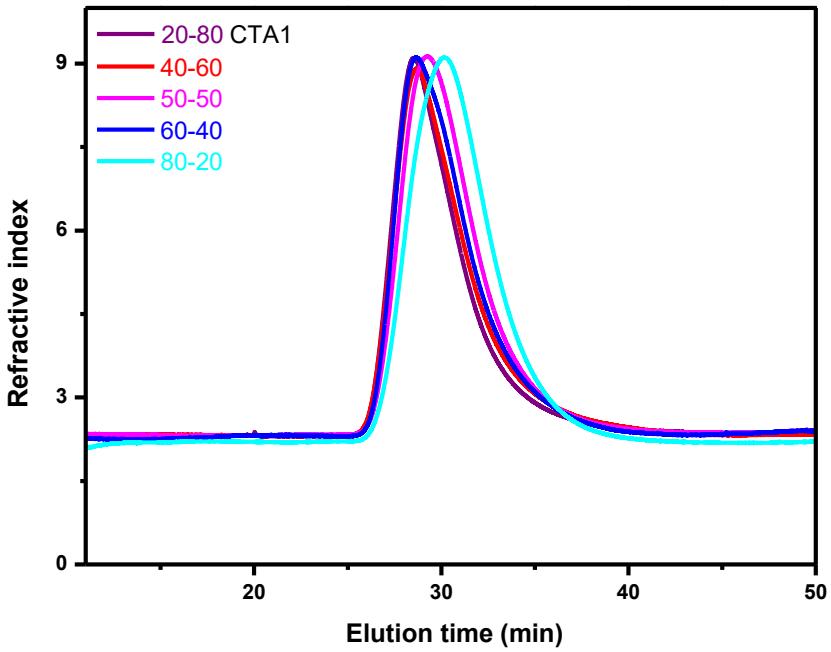
Δείγμα mol Τροφοδοσίας HMA:NVP	***Απόδοση %***	***M_Wx10^{-3} (Dalton)***	***M_W/M_n***	***Αναλογία mol Συμπολυμερούς HMA:NVP***	**Αναλογία κατά βάρος Συμπολυμερούς HMA:NVP**
20:80	6	133	1.4	65.35:34.65	55.34:44.66
40:60	10	265	1.4	70.27:29.73	60.65:39.35
50**:**50	17	265	1.4	73.28:26.72	64.13:35.87
60:40	7	228	1.4	75.47:24.53	66.74:33.26
80:20	14	282	1.3	77.01:22.99	68.60:31.40

Τα M_w και M_w/M_n προκύπτουν από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size exclusion Chromatography, SEC). Η ανάλυση του χρωματογραφήματος GPC μπορεί να δώσει τιμές για τα M_n, M_w και M_w/M_n. Παρακάτω εμφανίζονται τα αντίστοιχα συγκριτικά χρωματογραφήματα για τα δυο CTA's (σχήματα 15, 16). Πιο αναλυτικά τα χρωματογραφήματα βρίσκονται στο παράρτημα Ι. Παρατηρείται συμμετρία στα διαγράμματα αποδεικνύοντας ότι ο πολυμερισμός είναι ελεγχόμενος και δεν υπάρχουν ανεπιθύμητοι τερματισμοί σε μεγάλο ποσοστό.

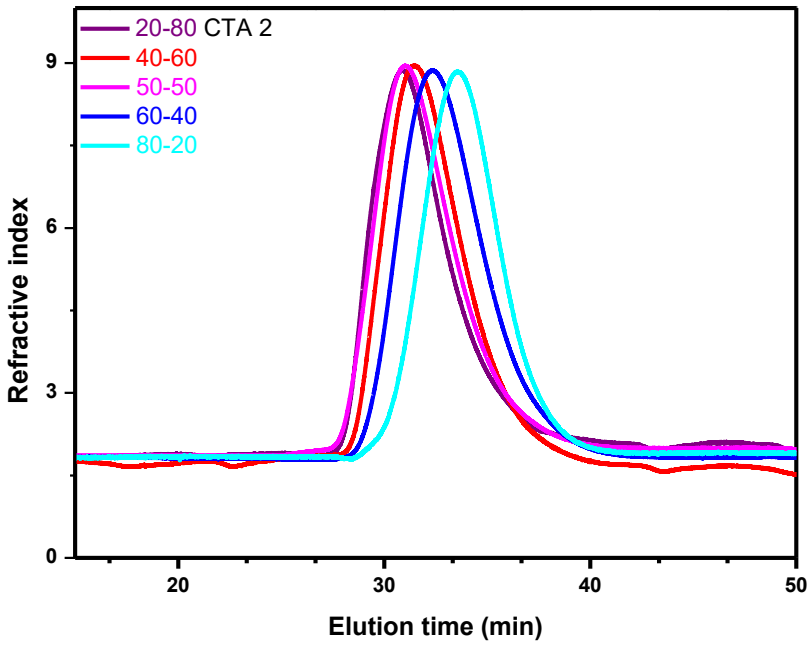
Από τα αποτελέσματα με CTA 1, παρατηρείται ότι υπάρχουν σχετικά στενές κατανομές, και σε κάθε περίπτωση πολύ καλύτερες από αυτές των ομοπολυμερών της NVP. Επιπλέον εμφανίζονται μεγάλα μοριακά βάρη, και μάλιστα αυξάνονται όσο μεγαλώνει το ποσοστό HMA στην τροφοδοσία. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι και το ομοπολυμερές PHMA, είχε πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από τη NVP. Το ίδιο συμβαίνει και με τη χρήση του CTA 2.

Από τα αποτελέσματα με CTA 2 παρατηρείται ότι οι κατανομές έχουν αυξήθει σχετικά με τα προηγούμενα αποτελέσματα με το CTA 1, αλλά παραμένουν σε χάμηλα επίπεδα. Αντίθετα το μοριακό βάρος με το CTA 2 έχει μειωθεί αρκετά σε σχέση με το CTA 1.

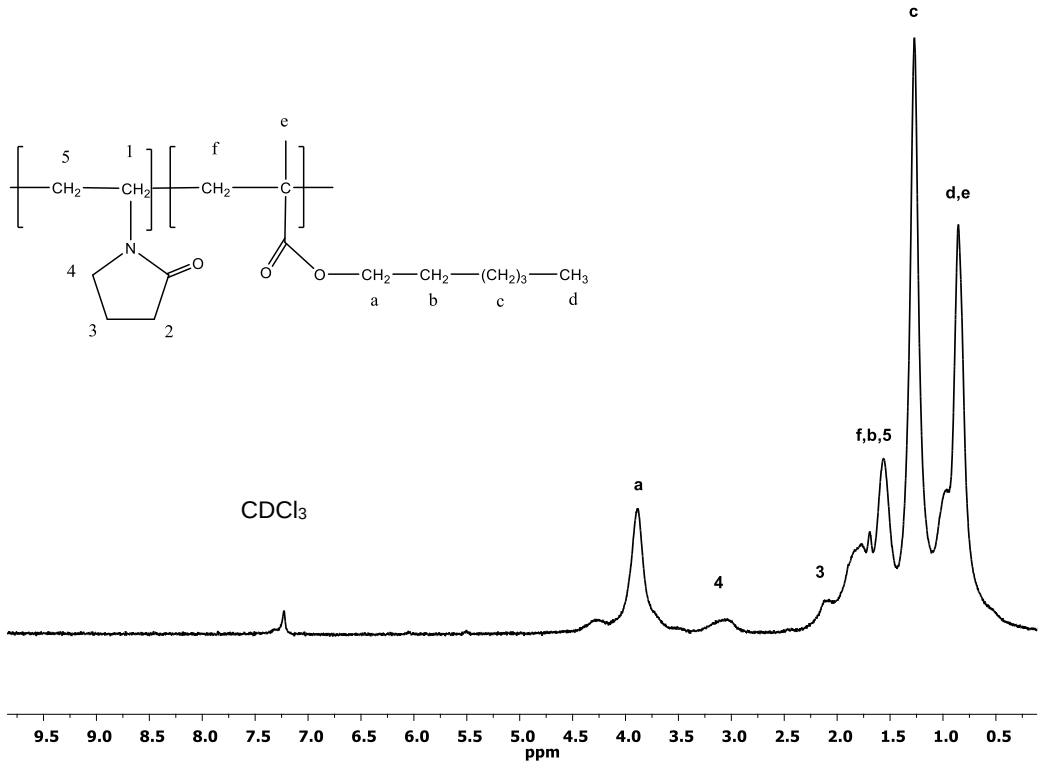
Από το παρακάτω φάσμα ^{1}H-NMR, P(HMA-co-NVP) (40-60) με CTA 1 (σχήμα 17), φαίνεται ότι οι κορυφές και οι απορροφήσεις είναι ακριβώς οι αναμενόμενες. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί η ενσωμάτωση των δυο επιμέρους μονομερών, HMA και NVP, στην πολυμερική αλυσίδα του συμπολυμερούς. Με την τεχνική της φασμακοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) έγιναν και οι υπόλοιποι υπολογισμοί (πίνακες 2, 3), με βάση τις ολοκληρώσεις των κορυφών για τον προσδιορισμό της σύστασης των συμπολυμερών, τα φάσματα των οποίων βρίσκονται στο παράρτημα ΙΙ.



Σχήμα 15: Χρωματογραφήματα SEC P(HMA-co-NVP) με CTA 1



Σχήμα 16: Χρωματογραφήματα SEC P(HMA-co-NVP) με CTA 2



Σχήμα 17: Φάσμα^{1}H-NMR συμπολυμερούς P(HMA-co-NVP) (40-60) με CTA 1

3.3.2 Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι

Συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1:

Πίνακας 4: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(HMA-co-NVP) με CTA 1

Δείγμα HMA/NVP	M(HMA)	dM(HMA)	M(NVP)	dM(NVP)	Απόδοση %	H	G
20/80	0.1997	0.6394	0.8003	0.3606	8.21	0.0351	0.1088
40/60	0.3911	0.6956	0.6089	0.3044	3.18	0.1806	0.3613
50/50	0.5000	0.7054	0.5000	0.2946	6.14	0.4176	0.5823
60/40	0.6026	0.7497	0.3974	0.2503	3.05	0.7676	1.0100
80/20	0.7947	0.7642	0.2053	0.2358	7.02	4.6208	2.6758

(Συνέχεια Πίνακα)

Δείγμα HMA/NVP	1/H	G/H	ξ	η
20/80	28.467	3.0979	0.08002	0.2484
40/60	5.5370	2.0005	0.3095	0.6192
50/50	2.3948	1.3946	0.5089	0.7098
60/40	1.3028	1.3159	0.6558	0.8629
80/20	0.2164	0.5791	0.9198	0.5326

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1, με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Οι τιμές δίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα (5).

Πίνακας 5: Λόγοι δραστικότητας P(HMA-co-NVP) με CTA1

Μέθοδος	r (HMA)	r (NVP)
F-R	0.51	-0.32
IF-R	1.12	-0.07
K-T	1.38	-1.00

Στατιστικό σφάλμα: $6.975*10^{-4}$

Συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 2:

Πίνακας 6: **Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(HMA-co-NVP) με CTA 2**

Δείγμα HMA/NVP	**M(HMA)**	**dM(HMA)**	**M(NVP)**	**dM(NVP)**	**Απόδοση %**	**H**	**G**
20/80	0.2081	0.6535	0.7919	0.3465	6.0	0.0366	0.1234
40/60	0.3993	0.7027	0.6007	0.2973	10.0	0.1870	0.3836
50/50	0.5137	0.7328	0.4863	0.2672	17.0	0.4068	0.6711
60/40	0.6069	0.7547	0.3931	0.2453	7.0	0.7745	1.0419
80/20	0.7859	0.7701	0.2141	0.2299	14.0	4.0218	2.5747

(Συνέχεια Πίνακα)

Δείγμα HMA/NVP	**1/H**	**G/H**	**ξ**	**η**
20/80	27.320	3.3722	0.0871	0.2937
40/60	5.3472	2.0510	0.3285	0.6737
50/50	2.4584	1.6498	0.5155	0.8504
60/40	1.2912	1.3453	0.6695	0.9006
80/20	0.2486	0.6402	0.9132	0.5846

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 2 με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Οι τιμές δίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα (7).

Πίνακας 7: Λόγοι δραστικότητας P(HMA-co-NVP) με CTA2

Μέθοδος	r (HMA)	r (NVP)
F-R	0.56	-0.34
IF-R	1.20	-0.08
K-T	1.60	-1.19

Στατιστικό σφάλμα: $7.307*10^{-4}$

Προκειμένου να βρεθούν οι λόγοι δραστικότητας για τα στατιστικά συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με τα CTA 1 και CTA 2, χρησιμοποιήθηκαν γραμμικές εξισώσεις συμπολυμερισμού, συγκεκριμένα οι μέθοδοι Finemann-Ross, αντίστροφη Finemann-Ross και Kelen-Tüdos, το αποτέλεσμα που δώθηκε όμως ήταν αρνητικές τιμές r_{NVP}. Λόγω των αρνητικών τιμών δραστικότητας το μοντέλο της ακραίας δομικής μονάδας (terminal model) δεν μπορούσε να περιγράψει τη συμπεριφορά του συμπολυμερισμού. Επίσης, δεν μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια το προφίλ σύνθεσης του συμπολυμερούς για ολόκληρη την περιοχή συστάσεων.

Οι ανεπάρκειες του μοντέλου ακραίας δομικής μονάδας οδήγησαν στη χρήση του μοντέλου προτελευταίας δομικής μονάδας (penultimate model).

Χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT προσαρμοσμένο στο μοντέλο προτελευταίας δομικής μονάδας (penultimate model) και χρησιμοποιώντας ως δεδομένα τις συστάσεις τροφοδοσίας των μονομερών, τις συστάσεις των συμπολυμερών, καθώς και την απόδοση του πολυμερισμού (πίνακες 4, 6) καταγράφηκαν οι παρακάτω λόγοι δραστικότητας.

Λόγοι δραστικότητας P(HMA-co-NVP) από COPOINT:

CTA 1:

$r_{HMA} = 0.50$, $r'_{HMA} = 8.03$, $r_{NVP} = 0$, $r'_{NVP} = 0$

Στατιστικό σφάλμα: $8.138*10^{-5}$

CTA 2:

$r_{HMA} = 0.60$, $r'_{HMA} = 9.12$, $r_{NVP} = 0$, $r'_{NVP} = 0$

Στατιστικό σφάλμα: $1.111*10^{-4}$

Οι τιμές των r_{HMA} και r'_{HMA} για τα δύο συστήματα θα μπορούσαν να καθοριστούν με μια γραμμική μέθοδο βασισμένη στην αρχική μέθοδο των Barson και Fenn που τροποποιήθηκε. Σε αυτή τη μέθοδο, υποτίθεται ότι η προτελευταία μονάδα είναι αισθητή μόνο σε σχέση με τις ρίζες που τερματίζονται στη NVP. Αυτό είναι αληθές, αφού η δραστικότητα του HMA δεν επηρεάζεται από την προτελευταία μονάδα λόγω του σχετικά ογκώδους μεγέθους και των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Ως εκ τούτου, η προσέγγιση Barson Fenn ισχύει για αυτό το ζευγάρι. Η αρχική εξίσωση Barson-Fenn[105] είναι η εξής:

$$r_{HMA} = \frac{X_k}{x} + \frac{X^2{}_k}{xr'_{HMA}} - \mathrm{X}$$

Όπου $k = 1 + r_{NVP}X - x$, $x = \frac{f_{HMA}}{f_{NVP}}$, $X = \frac{F_{HMA}}{F_{NVP}}$ και οι τιμές για f, F είναι το ποσοστό του μονομερούς που προκύπτει από την ολοκλήρωση στο συνολικό πολυμερές και το ποσοστό τροφοδοσίας αντίστοιχα. Αυτή η εξίσωση έγινε γραμμική με την κατάλληλη αναδιάρθρωση υποθέτοντας την τιμή του r_{NVP}. Στην παρούσα περίπτωση, τόσο το r_{NVP} όσο και το r'_{NVP} θεωρούνται ότι είναι μηδέν:

$$X\left[\frac{k-x}{x}\right] = \frac{-X^2k}{xr'_{HMA}} + r_{HMA}$$

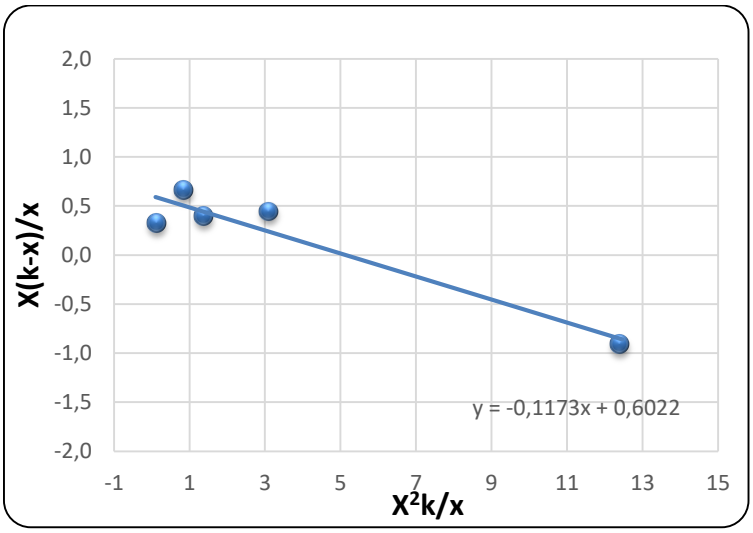
Ενσωματώνοντας τις τιμές στην παραπάνω εξίσωση κατασκεύαστηκε διάγραμμα θέτωντας ως τετμημένη $\frac{X^2k}{x}$ και ως τεταγμένη $X\left[\frac{k-x}{x}\right]$. Με τη χρήση του οποίου υπολογίστηκε το r_{HMA} ως τεταγμένη και το r'_{HMA} ως κλίση της ευθείας.

Από τα παρακάτω διαγράμματα (σχήματα 18, 19) δίδεται η τεταγμένη ως r_{HMA} και η κλίση ως $-1/r'_{HMA}$, οι τιμές των r_{HMA} και r'_{HMA}. Οι λόγοι δραστικότητας του HMA παρουσιάζονται στον πίνακα 8.

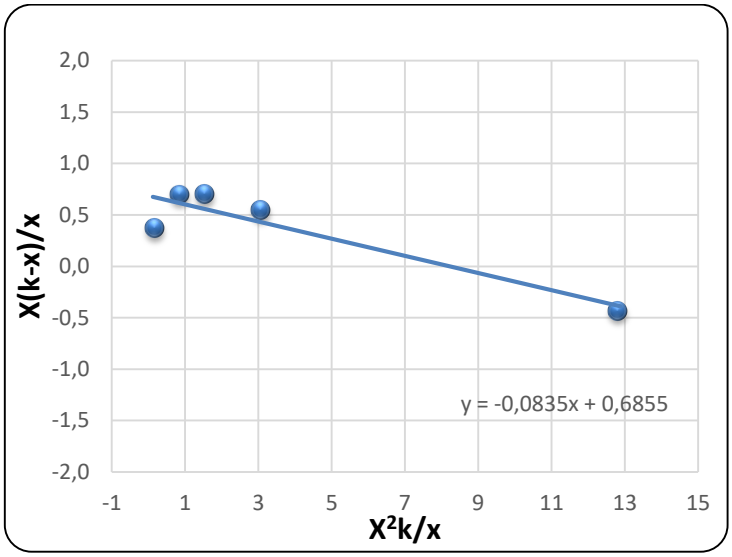
Επιβεβαιώνοντας έτσι τις τιμές από υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT, καθώς οι τιμές είναι παρόμοιες.

Πίνακας 8: Λόγοι δραστικότητας από Barson-Fenn του HMA

P(HMA-co-NVP)	r_{HMA}	r'_{HMA}
CTA 1	0.60	8.52
CTA 2	0.68	11.72



Σχήμα 18: Διάγραμμα Barson-Fenn P(HMA-co-NVP) με CTA 1



Σχήμα 19: Διάγραμμα Barson-Fenn P(HMA-co-NVP) με CTA 2

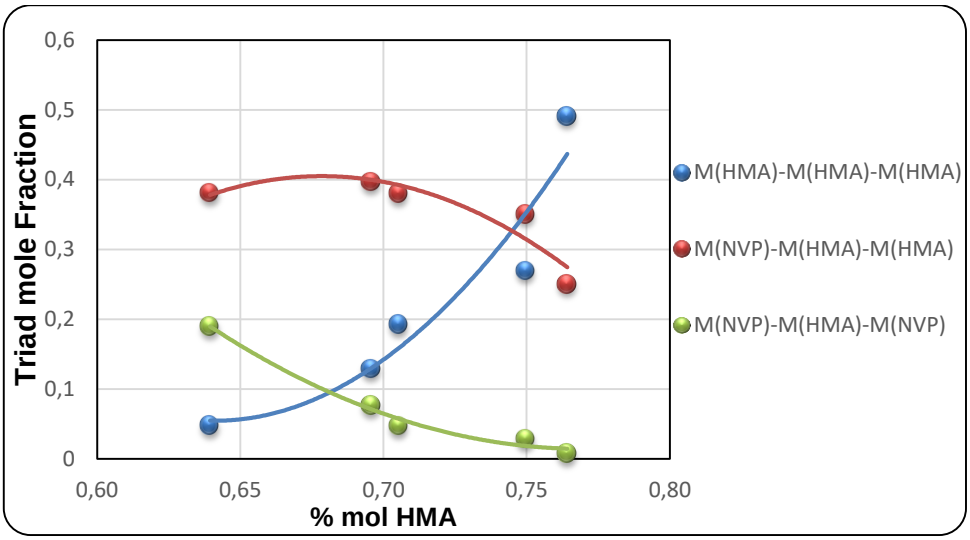
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (1.8.15) - (1.8.17) του θεωρητικού μέρους §1.8.6, υπολογίστηκε η κατανομή των τριάδων αλληλουχιών στα συμπολυμερή και δίνονται στους πίνακες 9, 10:

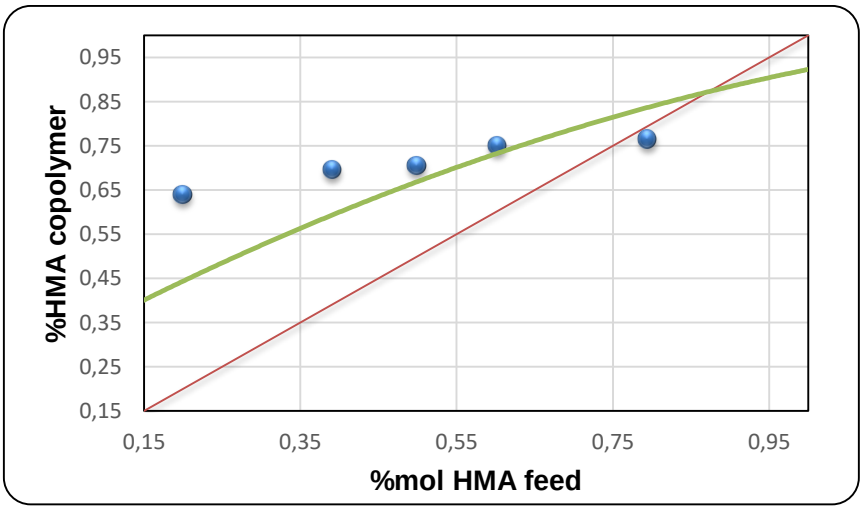
***Πίνακας 9: Τριάδες* αλληλουχίων δομικών μονάδων P(HMA-co-NVP) με CTA 1**

Δείγμα HMA/NVP	M(HMA)-M(HMA)-M(HMA)	M(NVP)-M(HMA)-M(HMA)	M(NVP)-M(HMA)-M(NVP)
20/80	0.04818	0.38090	0.19000
40/60	0.12925	0.39691	0.07691
50/50	0.19266	0.38001	0.04730
60/40	0.26966	0.35076	0.02879
80/20	0.49128	0.25033	0.00804

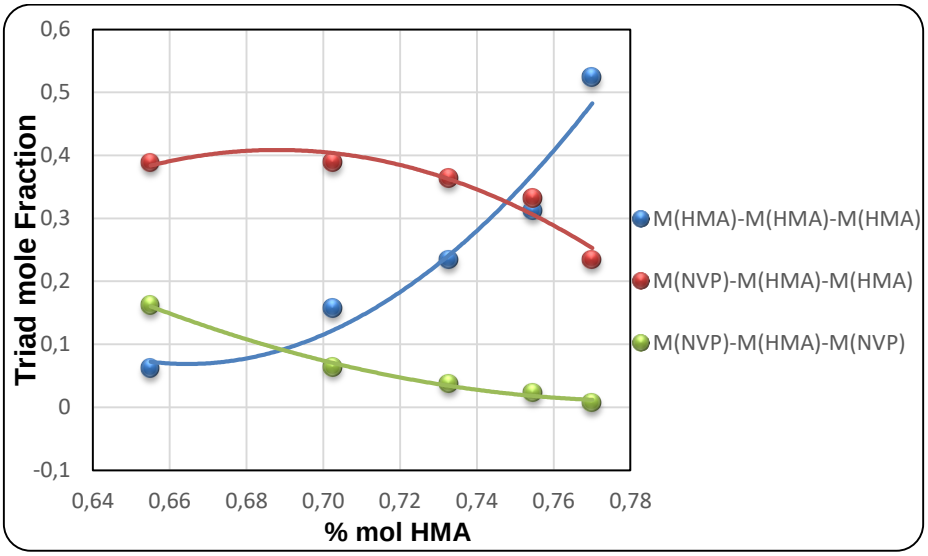
Πίνακας 10: **Τριάδες αλληλουχίων δομικών μονάδων P(HMA-co-NVP) με CTA 2**

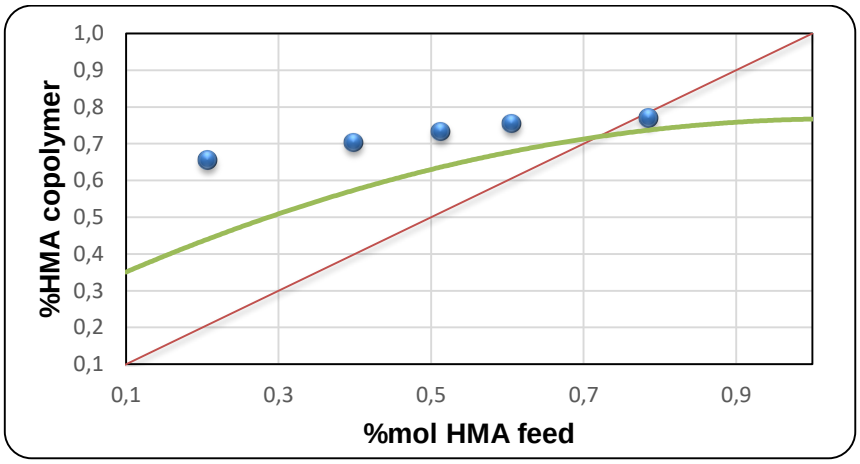
Δείγμα HMA/NVP	M(HMA)-M(HMA)-M(HMA)	M(NVP)-M(HMA)-M(HMA)	M(NVP)-M(HMA)-M(NVP)
20/80	0.06210	0.38805	0.16179
40/60	0.15753	0.38915	0.06414
50/50	0.23418	0.36402	0.03775
60/40	0.31224	0.33209	0.02356
80/20	0.52410	0.23444	0.00699





Σχήμα 19:Τριάδες αλληλουχιών για το P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού





Σχήμα 20: Τριάδες αλληλουχιών για το P(HMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού

Παρατηρούμε ότι οι λόγοι δραστικότητας με τα δύο CTA΄s είναι παρόμοιοι. Και αυτό γιατί τα δύο CTA's έχουν παρόμοια δομή, με μοναδική διαφορά ότι στο CTA 2, το R είναι περισσότερο υποκατεστημένο.

Υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά στο λόγο δραστικότητας του ενός μονομερούς με το άλλο, η N-βινυλόπυρρολιδόνη αποδεικνύεται ότι είναι λιγότερο δραστική από τον μεθακρυλικό εξυλεστέρα καθώς οι λόγοι δραστικότητας της ισούνται με μηδέν (r_{NVP}, r'_{NVP}=0), κάτι το οποίο ισχύει και στα δύο CTA΄s.

Από τη βιβλιογραφία αποδεικνύεται άλλωστε ότι η N-βινυλοπυρρολιδόνη όταν πολυμερίζεται με κλασικό ριζικό πολυμερισμό, σχεδόν πάντα έχει μικρότερο

λόγο δραστικότητας από τα συμπολυμερή της[51,106]. Συγκεκριμένα, υπάρχει στη βιβλιογραφία παράδειγμα συμπολυμερισμού της NVP με το HMA με κλασικό ριζικό πολυμερισμό όπου δείχνει να ισχύει οριακά το μοντέλο ακραίας δομικής μονάδας[51]. Επίσης, αποδεικνύεται και η προτίμηση της NVP να ενώνεται με μονομερή διαφορετικής φύσεως, καθώς προτιμά σε μεγαλύτερο βαθμό να αντιδράσει με το HMA παρά με το δικό της μονομερές.

Οι ελάχιστες εξαιρέσεις, όπου η N-βινυλοπυρρολιδόνη είναι πιο δραστική είναι κάποια σπάνια συμπολυμερή, όπως για παράδειγμα το συμπολυμερές με κινίνη (Quinine)[107].

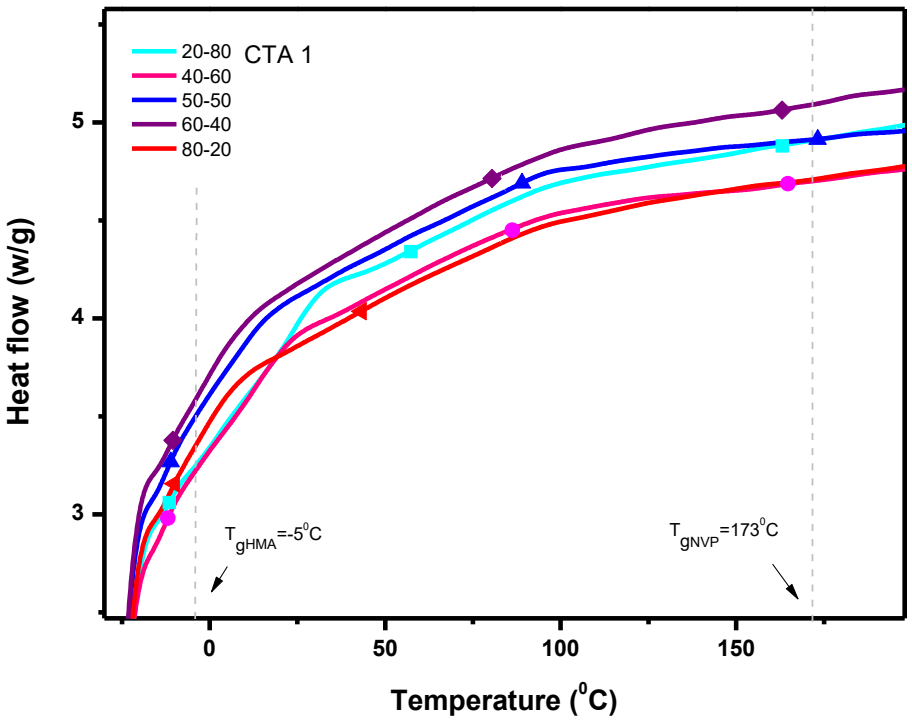
Με βάση τους παραπάνω πίνακες (9, 10), σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα της κατανομής των τριάδων αλληλουχιών, που βρίσκονται στα σχήματα (20, 21). Όπως ήταν προβλεπόμενο οι τριάδες με τις υψηλότερες τιμές είναι οι M(NVP) - M(HMA) - M(HMA), καθώς το HMA είναι πιο δραστικό από τη NVP.

Στα ίδια σχήματα βρίσκονται και τα διαγράμματα, όπου δίνεται η μεταβολή της μέσης σύστασης του συμπολυμερούς σε HMA (mol%) έναντι της σύστασης τροφοδοσίας HMA (mol%) με CTA 1 και CTA 2. Τα διαγράμματα αυτά αποτελούν ένα δεύτερο τρόπο παρουσίασης των πειραματικών δεδομένων. Παρατηρείται ότι η περιεκτικότητα του συμπολυμερούς HMA είναι αρχκά μεγαλύτερη απ' αυτή της τροφοδοσίας. Καθώς όμως το ποσοστό τροφοδοσίας ξεπερνά το αζεοτροπικό σημείο, η περιεκτικότητα του συμπολυμερούς μειώνεται. Αυτός ο τύπος συμπολυμερισμού χαρακτηρίζεται ως μη ιδανικός, αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Η καμπύλη σύστασης τέμνει την ευθεία F = f στο σημείο $F_Z = f_Z = 0.861$ για τα συμπολυμερή με CTA 1, και στο σημείο 0.688 για το CTA 2. Έτσι επιβεβαιώνεται για ακόμα μια φορά η μεγαλύτερη δραστικότητα του HMA έναντι της NVP.

3.3.3 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (DSC)

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης για τα ομοπολυμερή είναι $T_{g(NVP)}$=173^{0}C[108] και $T_{g(HMA)}$=-5^{0}C[109].

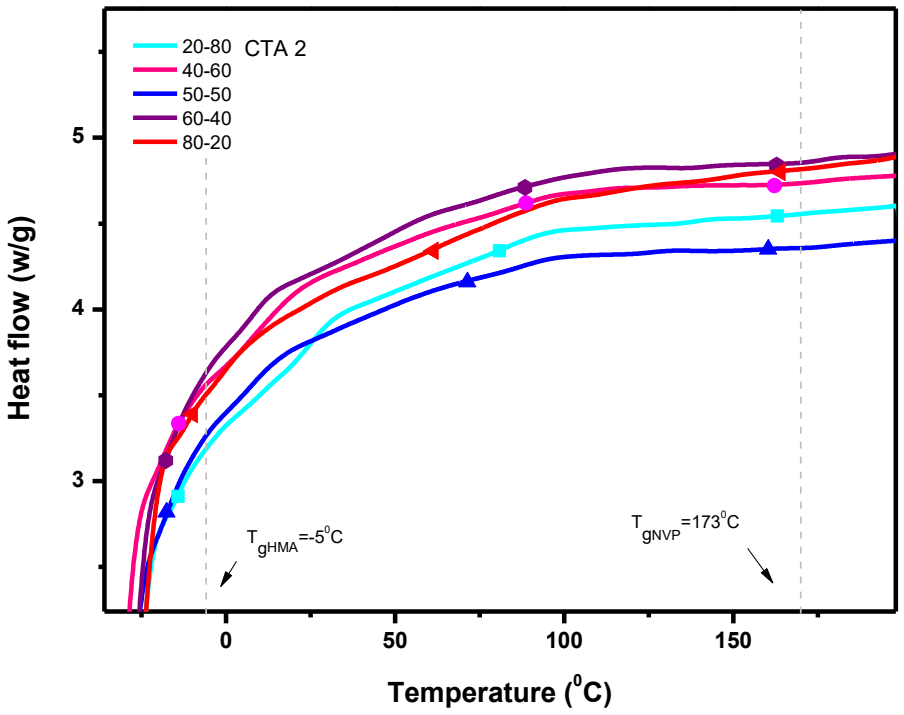
Παρακάτω, δίνονται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα σάρωσης που προέκυψαν από την ανάλυση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC στα συμπολυμερή P(HMA-co-NVP) με CTA 1, CTA 2 και ακολουθούν οι πίνακες 11, 12 με τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίσθηκαν για τις δύο σειρές συμπολυμερών. Τα θερμογραφήματα αναλυτικά βρίσκονται στο παράρτημα III.



Σχήμα 21: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με CTA 1

Πίνακας 11:Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης P(HMA-co-NVP) με CTA1

P(HMA-co-NVP)	$T_{g1}(^0C)$	$T_{g2}(^0C)$	$T_{g3}(^0C)$
20-80	-11.46	57.30	163.05
40-60	-11.81	86.29	164.74
50-50	-11.10	88.96	173.11
60-40	-10.43	80.16	163.03
80-20	-10.53	43.18	-



Σχήμα 22: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με CTA 2

Πίνακας 12: Σημεία υαλώδους μετάπτωσης P(HMA-co-NVP) με CTA 2

HMA-co-NVP	$T_{g1}(^0C)$	$T_{g2}(^0C)$	$T_{g3}(^0C)$
20-80	-14.25	80.81	162.86
40-60	-14.09	88.67	162.25
50-50	-17.56	71.35	160.25
60-40	-17.83	88.39	162.71
80-20	-9.95	61.11	163.93

Το T_g οδηγεί σε σημαντικές πληροφορίες για τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των μικροφάσεων.

Παρατηρείται λοιπόν ότι υπάρχουν τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης και στις δύο σειρές συμπολυμερών, οπότε υπάρχει μικροφασικός διαχωρισμός με μερική αναμιξιμότητα. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι αυτά τα συμπολυμερή έχουν αρκετά μεγάλα μοριακά βάρη και σχετικά μεγάλη διαφορά μεταξύ των αναλογιών δραστικότητας των δύο μονομερών HMA και NVP. Στα άκρα της αλυσίδας του συμπολυμερούς εμφανίζονται δύο σχεδόν καθαρές συστάδες PHMA, PNVP και είναι περίπου ίδια με αυτά που αναμένονται για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή. Το τρίτο σημείο εμφανίζεται σε ενδιάμεση περιοχή εξαιτίας της ανάμειξης των τμημάτων των διαφορετικών αλυσίδων. Εμφανίζει ασθενή ή ενδιάμεσο διαχωρισμό και τα συμπολυμερή είναι pseudo-diblock και μάλιστα με μεγάλα μοριακά βάρη. Στα αποτελέσματα του CTA 2, βλέπουμε ότι ο διαχωρισμός δεν είναι έντονος, διότι τα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι μικρότερα σε σχέση με αυτά του CTA 1.

Στα συμπολυμερή με συγκέντρωση τροφοδοσίας 80 HMA - 20NVP, CTA 1 το T_g της PNVP δεν εμφανίζεται, λόγω του μικρότερου ποσοστού της. Αντίθετα με CTA 2, το T_g της PNVP εμφανίζεται κοντά στη θεωρητική τιμή της.

Τέλος παρατηρείται η τιμή του θεωρητικού σημείου υαλώδης μετάπτωσης για το HMA να διαφέρει ελλάχιστα από την πειραματική, αυτό οφείλεται στο ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται ισχυρά από τη δομή και τη μορφολογία του συμπολυμερούς. Άλλωστε με το συμπολυμερισμό τροποποιείται η συμμετρία της μακρομοριακής αλυσίδας και διαφοροποιούνται οι διαμοριακές και ενδομοριακές δυνάμεις με αποτέλεσμα ιδιότητες όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να ποικίλλει ανάμεσα σε εκτεταμένα όρια. Σημαντικό ακόμη ρόλο στη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ενός συμπολυμερούς έχει και το μοριακό του βάρος καθώς το μειωμένο μοριακό βάρος συνεπάγεται και με τη μείωση του μήκους των αλυσίδων άρα απαιτείται μικρότερη ενέργεια για την αύξηση της κινητικότητάς της [110].

3.4 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(SMA-co-NVP)

3.4.1 Μοριακά χαρακτηριστικά

Πραγματοποιήθηκε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με μονομερή σε διάφορες αναλογίες mol τροφοδοσίας, με τη χρήση των CTA 1/CTA 2 και AIBN. Η διάρκεια πολυμερισμού είναι, τρείς ώρεςσε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 60℃ υπό ανάδευση. Έπειτα μέσω διαφόρων τεχνικών υπολογίστηκαν τα παρακάτω μοριακά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 13: Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1

Δείγμα mol Τροφοδοσίας SMA:NVP	***Απόδοση %***	***M_w×10^{-3} (Dalton)***	***M_W /M_n***	**Αναλογία mol Συμπολυμερούς SMA:NVP**	**Αναλογία κατά βάρος Συμπολυμερούς SMA:NVP**
20:80	21	203	1.5	47.31:52.69	73.24:26.76
40:60	28	241	1.4	53.43:46.57	77.77:22.23
50:50	10	265	1.4	58.06:41.94	80.84:19.16
60:40	23	275	1.4	66.49:33.51	85.81:14.19
80:20	13	245	1.4	79.84:20.16	92.35:7.65

Πίνακας 14: Στατιστικά συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2

Δείγμα mol Τροφοδοσίας SMA:NVP	***Απόδοση %***	***M_w×10^{-3} (Dalton)***	***M_W /M_n***	**Αναλογία mol Συμπολυμερούς SMA:NVP**	**Αναλογία κατά βάρος Συμπολυμερούς SMA:NVP**
20:80	30	95	1.6	48.80:51.20	74.40:25.60
40:60	22	143	1.5	64.10:35.90	84.48:15.52
50: 50	25	171	1.5	65.78:34.22	85.42:14.58.
60:40	33	243	1.6	68.30:31.70	86.79:13.21
80:20	27	216	1.4	81.42:18.58	93.03:6.97

Τα M_n, M_w και M_w/M_n προκύπτουν από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size exclusion Chromatography, SEC). Παρακάτω εμφανίζονται τα αντίστοιχα

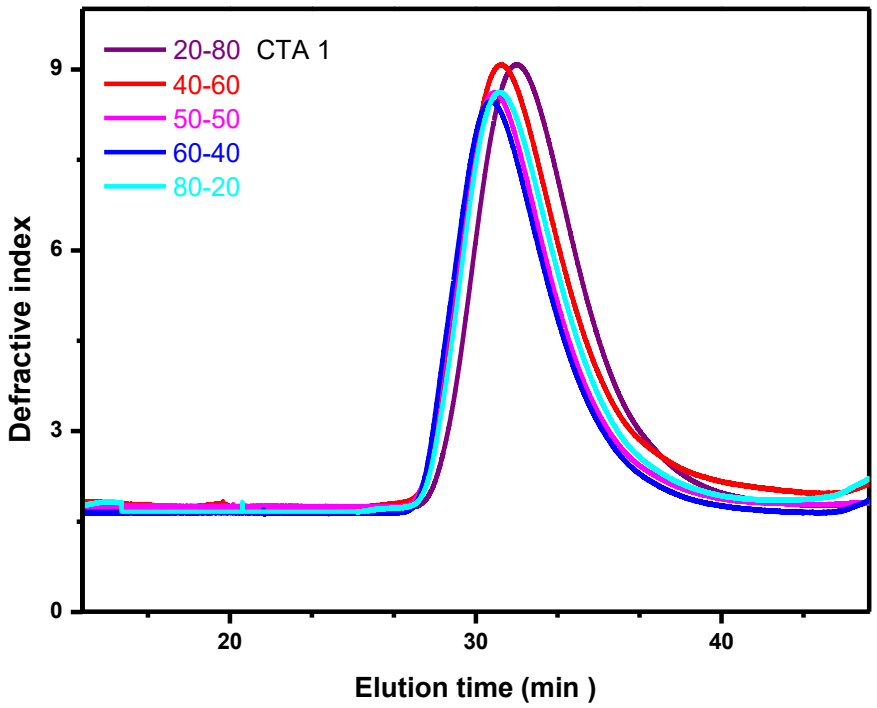
συγκριτικά χρωματογραφήματα για τα δυο CTA's. (σχήματα 24, 25). Πιο αναλυτικά παρουσιάζονται στο παράρτημα Ι. Παρατηρείται συμμετρία στα διαγράμματα αποδεικνύοντας ότι ο πολυμερισμός είναι ελεγχόμενος και δεν υπάρχουν ανεπιθύμητοι τερματισμοί σε μεγάλο βαθμό.

Από τα αποτελέσματα με CTA 1 παρατηρείται ότι οι κατανομές είναι σχετικά στενές και τα μοριακά βάρη είναι μεγάλα. Όσο αυξάνεται η αναλογία του SMA αυξάνεται και το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι και το ομοπολυμερές PSMA, έχει πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το PNVP. Το ίδιο συμβαίνει και με τη χρήση του CTA 2.

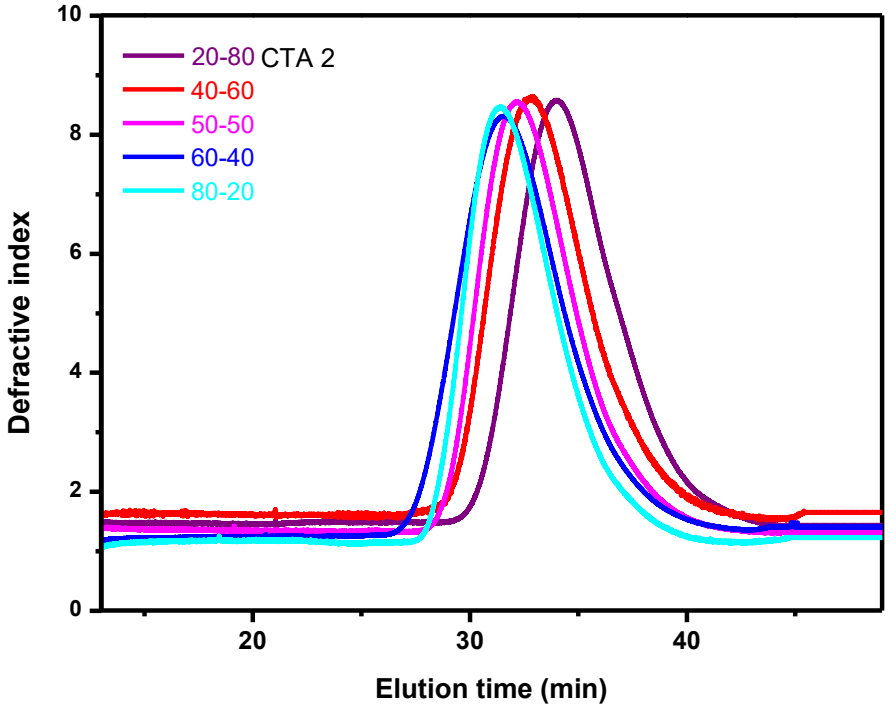
Από τα αποτελέσματα με CTA 2 παρατηρείται μία μικρή αύξηση στη κατανομή του συμπολυμερούς αλλά οι κατανομές παραμένουν σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

Για την ταυτοποίηση των πολυμερών και τον προσδιορισμό της σύστασης των συμπολυμερών, χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (^{1}H-NMR). Ελήφθησαν φάσματα ^{1}H-NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών με διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (*$CDCl_3$*). Οι ολοκληρώσεις των αντίστοιχων κορυφών από φάσμα φαίνονται στους πίνακες 13 και 14. Παρακάτω εμφανίζεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα P(SMA-co-NVP) (60-40) με τη χρήση του CTA 1 (σχήμα 25), όπου μπορεί να εκτιμηθεί η ενσωμάτωση των δυο επιμέρους μονομερών, NVP και SMA, στην πολυμερική αλυσίδα του συμπολυμερούς.

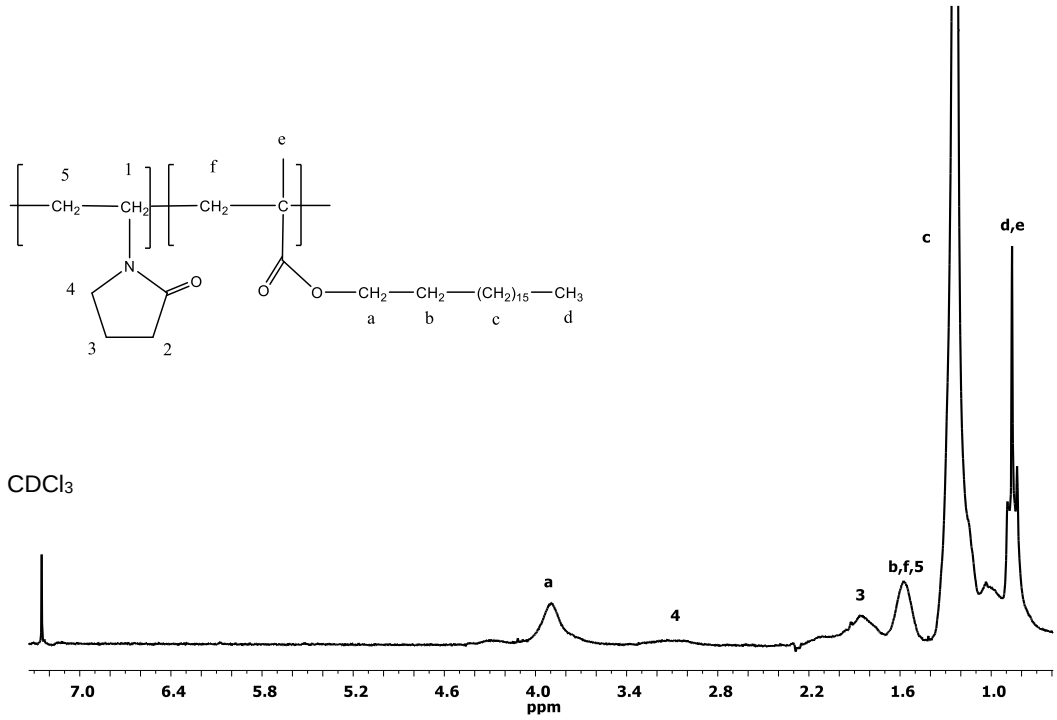
Η ενσωμάτωσή τους διακρίνεται και στα υπόλοιπα φάσματα, τα οποία βρίσκονται στο παράρτημα ΙΙ.



Σχήμα 23: Χρωματογραφήματα SEC P(SMA-co-NVP) με CTA 1



Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα SEC P(SMA-co-NVP) με CTA 2



Σχήμα 25: Φάσμα^{1}H-NMR συμπολυμερούς P(SMA-co-NVP) (60-40) με CTA 1

3.4.2 Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι

Έχει δοθεί μεγάλη προσοχή πρόσφατα στη μέθοδο ακραίων ομάδων στην κινητική του συμπολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Το μοντέλο Mayo-Lewis (ή μοντέλο ακραίας ομάδας) περιγράφει πολυμερισμό ελευθέρων ριζών σε όρους τεσσάρων σταθερών ταχύτητας διάδοσης (k_{11}, k_{12}, k_{21} και k_{22}), των οποίων το μέγεθος αντανακλά την αλληλεπίδραση μεταξύ του άκρου της αλυσίδας και του μονομερούς. Το μοντέλο αυτό χαρακτηρίζεται από δύο λόγους δραστικότητας r_{SMA} και r_{NVP} που ορίζονται ως:

$$r_{SMA} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_{NVP} = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Χρησιμοποιώντας τις γραμμικές μεθόδους και συγκεκριμένα τις μεθόδους Finemann-Ross, αντίστροφη Finemann-Ross, Kelen-Tüdos, του θεωρητικού μέρους §1.8.2 (εξισώσεις 1.8.3-1.8.6), σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα των αντίστοιχων στατιστικών μεθόδων, υπολογίστηκε η κατανομή των δυάδων, τριάδων αλληλουχιών στα συμπολυμερή καθώς και το μέσο μήκος των αλληλουχιών μ(SMA) και μ(NVP). Και τέλος μέσα από το υπολογιστικό πρόγραμμα COPOINT βρέθηκαν οι λόγοι δραστικότητας.

Συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1:

Πίνακας 15: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας των P(SMA-co-NVP) με CTA 1

Δείγμα SMA/NVP	M(SMA)	dM(SMA)	M(NVP)	dM(NVP)	Απόδοση %	H	G
20/80	0.2003	0.4731	0.7997	0.5269	21.32	0.0698	-0.0285
40/60	0.4000	0.5343	0.6000	0.4657	28.33	0.3875	0.0857
50/50	0.5006	0.5806	0.4994	0.4194	10.53	0.7260	0.2783
60/40	0.6002	0.6649	0.3998	0.3351	23.49	1.1363	0.7448
80/20	0.7984	0.7984	0.2016	0.2016	13.38	3.9601	2.9602

(Συνέχεια Πίνακα)

Δείγμα SMA/NVP	1/H	G/H	Ξ	η
20/80	14.3204	-0.4078	0.1172	-0.0478
40/60	2.5809	0.2211	0.4242	0.0938
50/50	1.3775	0.3834	0.5799	0.2223
60/40	0.8801	0.6555	0.6836	0.4481
80/20	0.2525	0.7475	0.8826	0.6599

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκαν λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 1, με διαφορετικές μεθόδους. Οι τιμές δίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 16.

Πίνακας 16: Λόγοι δραστικότητας P(SMA-co-NVP) με CTA 1

Μέθοδος	r (SMA)	r (NVP)
F-R	0.79	0.185
IF-R	0.604	0.073
K-T	0.71	0.121
COPOINT	0.65	0.06

Στατιστικό σφάλμα: $7.844*10^{-5}$

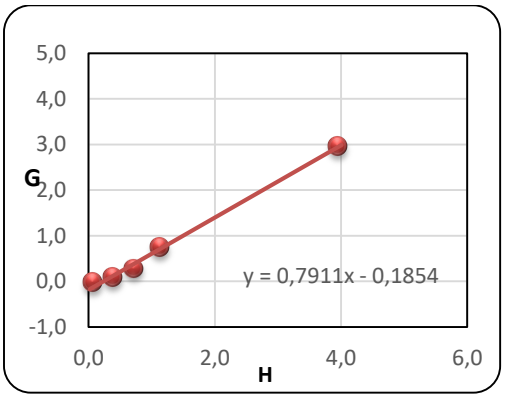
Οι δυάδες, τριάδες αλληλουχιών και το μέσο μήκος των αλληλουχιών δίνονται στους πίνακες 17, 18. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις του θεωρητικού μέρους, υπολογίστηκε η κατανομή των δυάδων αλληλουχιών στα συμπολυμερή (1.8.10) - (1.8.12), η κατανομή τριάδων αλληλουχιών (1.8.15) - (1.8.17) καθώς και το μέσο μήκος των αλληλουχιών (1.8.13),(1.8.14) μ(SMA) και μ(NVP).

Πίνακας 17: Δυάδες αλληλουχίων και το μέσο μήκος των αλληλουχιών P(SMA-co-NVP) με CTA 1

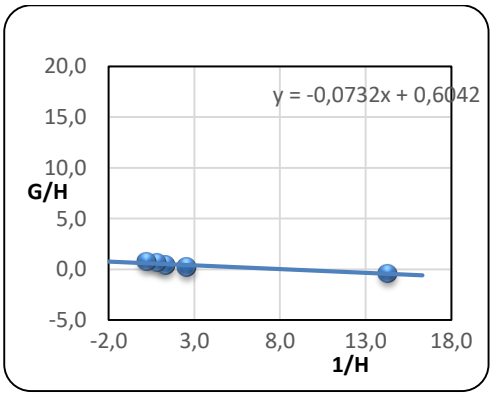
Δείγμα SMA/NVP	M(SMA)-M(SMA)	M(NVP)-M(NVP)	M(SMA)-M(NVP)	μ(SMA)	μ(NVP)
20/80	0.06108	0.11488	0.82405	1.16426	1.1216
40/60	0.12444	0.05579	0.81976	1.43740	1.0944
50/50	0.19328	0.03208	0.77464	1.65763	1.0628
60/40	0.34236	0.01256	0.64508	1.98499	1.0419
80/20	0.59953	0.00273	0.39775	3.59790	1.0159

Πίνακας 18:Τριάδες αλληλουχιών δομικών μονάδων P(SMA-co-NVP) με CTA 1

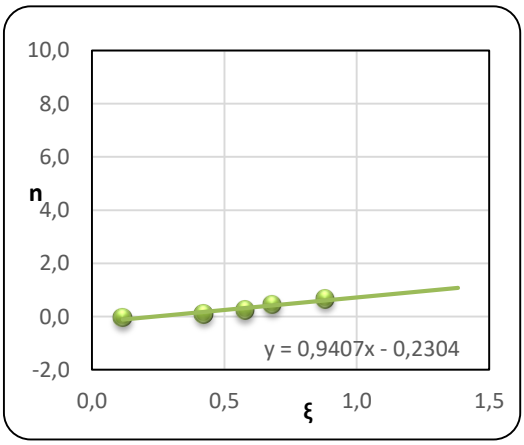
Δείγμα SMA/NVP	M(SMA)-M(SMA)-M(SMA)	M(NVP)-M(SMA)-M(SMA)	M(NVP)-M(SMA)-M(NVP)
20/80	0.10300	0.33969	0.21761
40/60	0.26491	0.32808	0.07893
50/50	0.35981	0.29638	0.04742
60/40	0.46325	0.25476	0.02722
80/20	0.70152	0.14627	0.00592



Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross

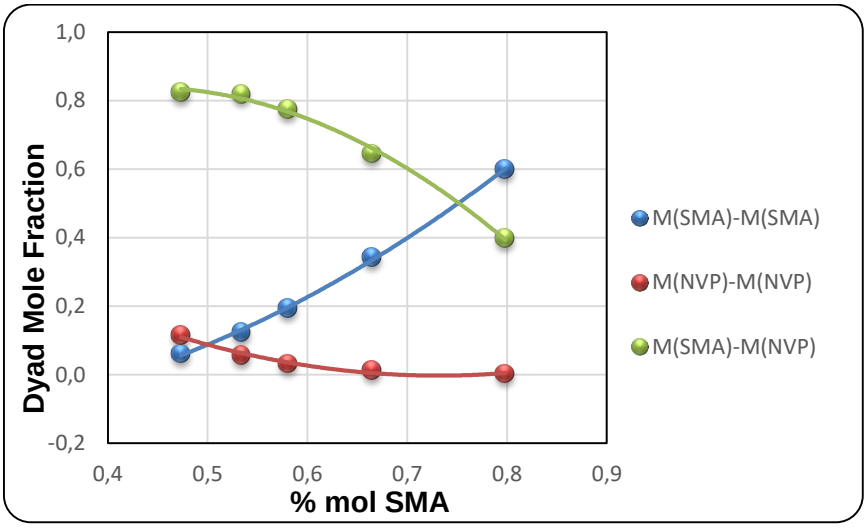


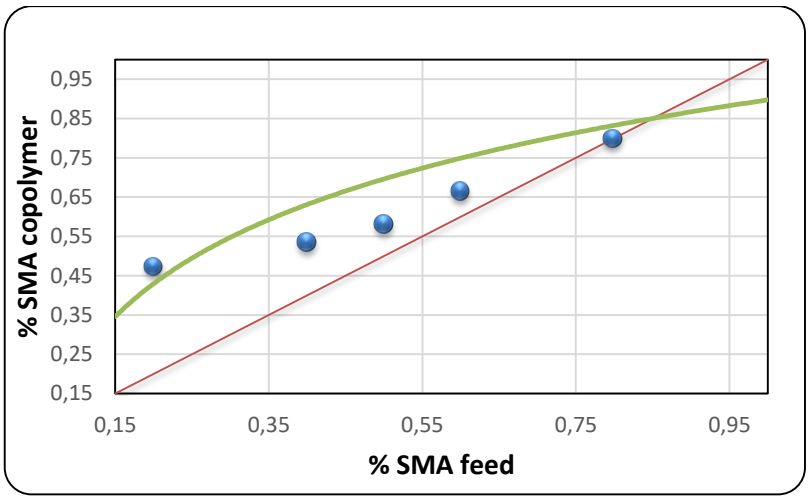
Διάγραγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross



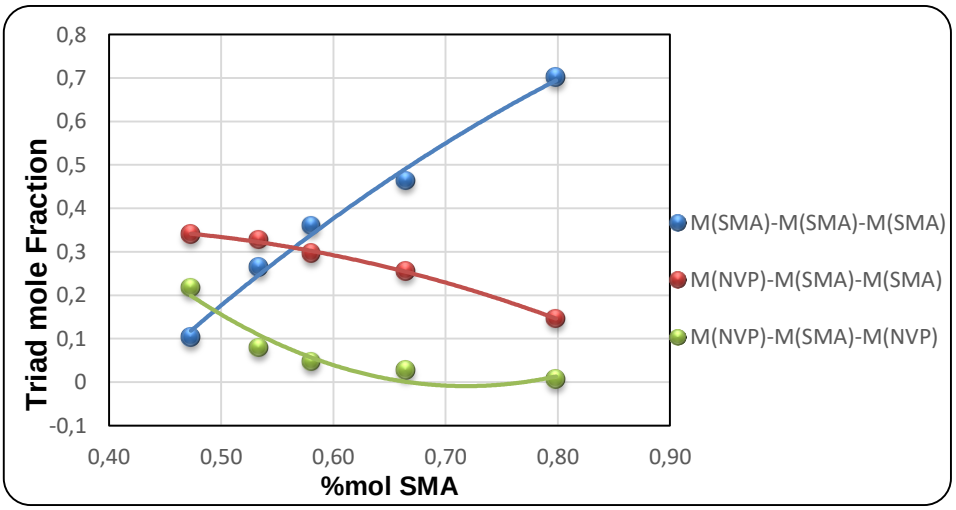
Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdos

Σχήμα 26: Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(SMA-co-NVP) με CTA 1





Σχήμα 27: Δυάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού



Σχήμα 28: Τριάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 1

Συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2:

Πίνακας 19: Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας των P(SMA-co-NVP) με CTA 2

Δείγμα SMA/NVP	M(SMA)	dM(SMA)	M(NVP)	dM(NVP)	Απόδοση %	H	G
20/80	0.2003	0.4880	0.7997	0.5120	0.3099	0.0658	-0.0123
40/60	0.4000	0.6410	0.6000	0.3590	0.2236	0.2490	0.2933
50/50	0.5006	0.6578	0.4994	0.3422	0.2594	0.5228	0.4810
60/40	0.6002	0.6830	0.3998	0.3170	0.3345	1.0464	0.8046
80/20	0.7984	0,8142	0.2016	0.1858	0.2741	3.5789	3.0565

(Συνέχεια Πίνακα)

Δείγμα SMA/NVP	1/H	G/H	ξ	η
20/80	15.2013	-0.1872	0.1194	-0.0223
40/60	4.0153	1.1775	0.3392	0.3994
50/50	1.9127	0.9200	0.5186	0.4771
60/40	0.9557	0.7689	0.6832	0.5253
80/20	0.2794	0.8540	0.8806	0.7521

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2, με διαφορετικές μεθόδους. Οι τιμές δίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 20:Λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή P(SMA-co-NVP) με CTA 2

Μέθοδος	r (SMA)	r (NVP)
F-R	0.85	0.006
IF-R	1.03	0.073
K-T	0.87	0.017
COPOINT	1.01	0.028

Στατιστικό σφάλμα: $8.897*10^{-5}$

Λόγω της μεγάλης διαφοράς των δύο μονομερών σε πολικότητα, δραστικότητα και στερεοχημική παρεμπόδιση, είναι απαραίτητο οι λόγοι δραστικότητας να μελετηθούν και με τη μέθοδο προτελευταίας δομικής μονάδας. Σύμφωνα με αυτή, η αντίδραση προόδου στο συμπολυμερισμό δεν επηρεάζεται μόνο από την ακραία δομική μονάδα της αυξανόμενης μακρόριζας, αλλά και από την προτελευταία δομική μονάδα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το COPOINT με τη μέθοδο της προτελευταίας δομικής μονάδας δίδονται παρακάτω.

CTA 1:

$r_{SMA} = 1.211$, $r'_{SMA} = 6.234$, $r_{NVP} = 0$, $r'_{NVP} = 10.630$

Στατιστικό σφάλμα: $4.42*10^{-5}$

CTA 2:

$r_{SMA} = 0.549$, $r'_{SMA} = 9.284$, $r_{NVP} = 0.039$, $r'_{NVP} = 0.203$

Στατιστικό σφάλμα: $3.469*10^{-5}$

Τα σφάλματα των προσαρμοσμένων παραμέτρων υπολογίζονται από το στατιστικό σφάλμα του αθροίσματος των τετραγωνικών διαφορών. Συγκρίνοντας τα σταστικά αυτά σφάλματα παρατηρείται ότι με τη μέθοδο προτελευταίας δομικής μονάδας το σφάλμα είναι ελαφρώς μικρότερο. Επιβαιβεώνοντας έτσι ότι η κατάλληλη μέθοδος για τα συγκεκριμένα συμπολυμερή είναι μέθοδος προτελευταίας δομικής μονάδας.

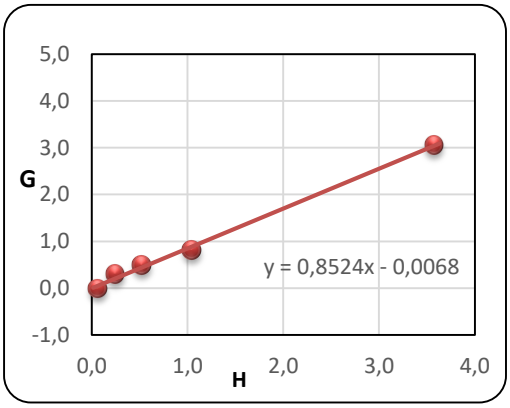
Η κατανομή δυάδων, τριάδων και το μέσο μήκος των αλληλουχιών δίνονται στους πίνακες 21, 22. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις του θεωρητικού μέρους.

Πίνακας 21:Δυάδες αλληλουχιών και το μέσο μήκος των αλληλουχιών P(SMA-co-NVP) με CTA 2

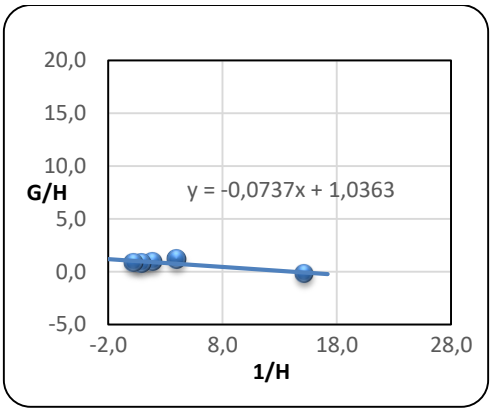
Δείγμα SMA/NVP	M(SMA) - M(SMA)	M(NVP) - M(NVP)	M(SMA) - M(NVP)	μ(SMA)	μ(NVP)
20/80	0.06107	0.08507	0.97600	1.2549	1.1118
40/60	0.29371	0.01171	0.71809	1.6787	1.0419
50/50	0.32529	0.00969	0.68440	2.0205	1.0279
60/40	0.37623	0.00720	0.63400	2.5285	1.0186
80/20	0.62994	0.00154	0.37160	5.0315	1.0070

Πίνακας 22:Τριάδες αληλουχιών δομικών μονάδων P(SMA-co-NVP) με CTA 2

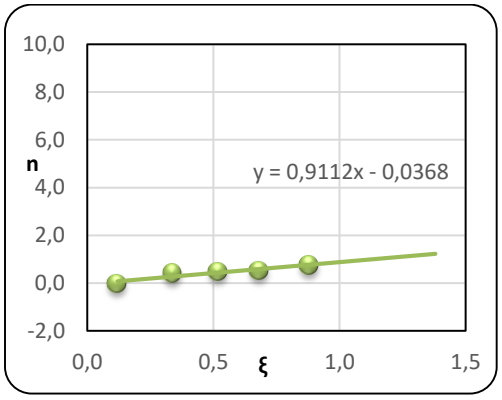
Δείγμα SMA/NVP	M(SMA)-M(SMA)-M(SMA)	M(NVP)-M(SMA)-M(SMA)	M(NVP)-M(SMA)-M(NVP)
20/80	0.05354	0.38946	0.16753
40/60	0.14482	0.39563	0.06391
50/50	0.20707	0.37625	0.04042
60/40	0.28464	0.34529	0.02477
80/20	0.51749	0.23801	0.00647



Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross

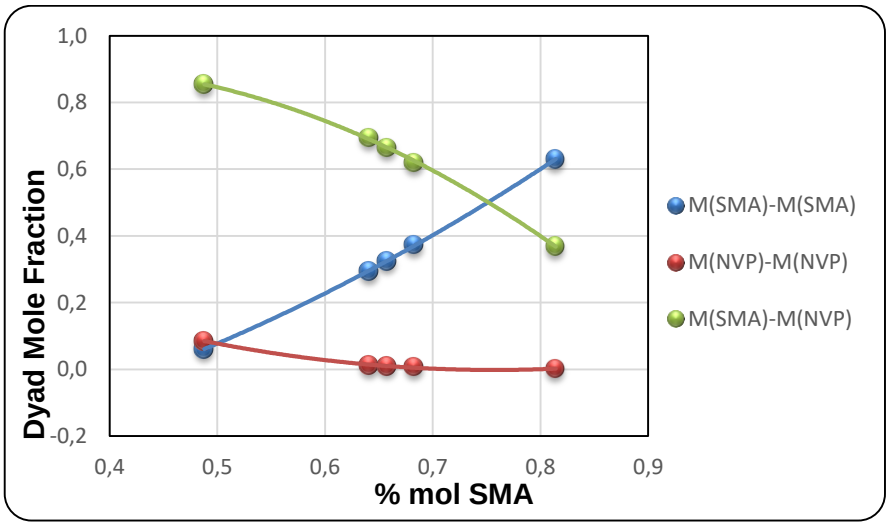


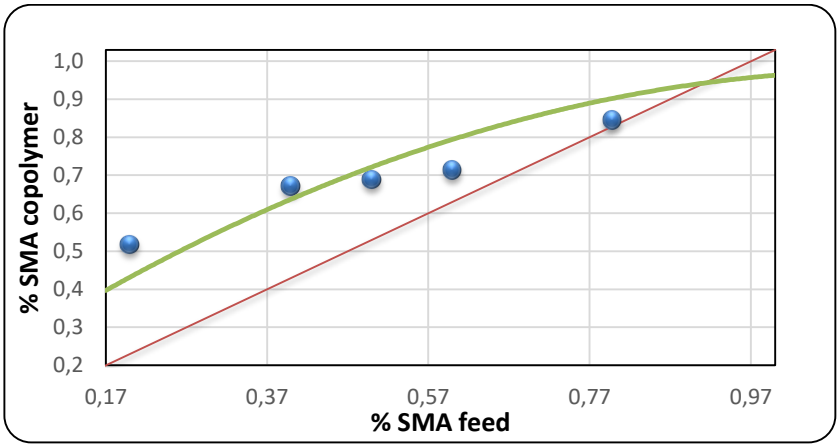
Διάγραγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross



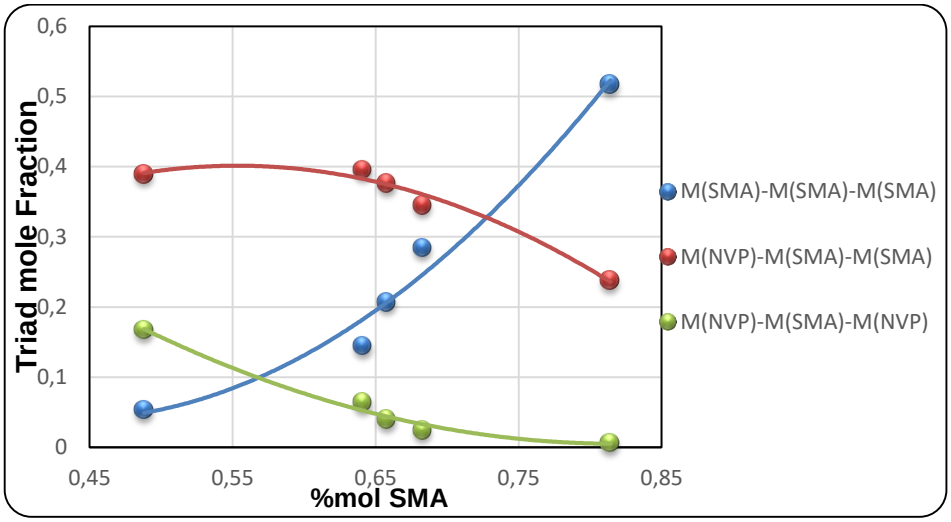
Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdos

Σχήμα 29: Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του P(SMA-co-NVP) με CTA 2





Σχήμα 30: Δυάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 2 και δεδομένα συμπολυμερισμού



Σχήμα 31: **Τριάδες αλληλουχιών για το P(SMA-co-NVP) με CTA 2**

Οι τιμές των r_{SMA} και r_{NVP} είναι κάπως διαφοροποιημένες ανάλογα με την κάθε μέθοδο προσδιορισμού και την επιλογή CTA.

Παρατηρούμε ότι με τη χρήση του CTA 2, το SMA είναι πιο δραστικό σε σχέση με το CTA 1, καθώς το εύρος μεταξύ των αναλογιών δραστικότητας των δύο μονομερών είναι μεγαλύτερο. Όλες οι μέθοδοι υπολογισμού του λόγου δραστικότητας συμφωνούν ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά στο λόγο δραστικότητας του ενός μονομερούς με το άλλο, όμως η διαφορά αυτή δεν είναι τόση μεγάλη όση ήταν στο HMA και στη NVP, όπως αποδεικνύεται και από το αυξημένο ποσοστό των ετεροδυάδων. Και πάλι όμως, η πιθανότητα ενσωμάτωσης των μονάδων SMA είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι για την ενσωμάτωση μονάδων NVP. Έτσι, τα προϊόντα μοιάζουν να είναι ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή (pseudo-diblocks). Στην αρχή θα υπάρχει μια μεγάλη αλυσίδα PSMA, στο τέλος PNVP και στο ενδιάμεσο gradient (βαθμίδωση) των δομικών μονάδων, γι αυτό και ονομάζονται και βαθμωτά κατά συστάδες συμπολυμερή (Gradient Diblocks).

Με βάση τους παραπάνω πίνακες (17, 18, 21, 22), σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα (28, 29, 31, 32) της κατανομής των δυάδων, τριάδων αλληλουχιών, P(SMA-co-NVP) με τα δύο CTA's. Τα αποτελέσματα από τη μελέτη των δυάδων, τριάδων αλληλουχιών δίνουν μια καθαρή εικόνα των δομών των συμπολυμερών καθώς επίσης και των κατανομών των

μονομερικών μονάδων στην αλυσίδα του συμπολυμερούς. Τα συμπολυμερή που συντίθενται με το CTA 1 έχουν παρόμοια μικροδομή με εκείνα με CTA 2. Είναι προφανές από τα κλάσματα mol των δυάδων M(NVP) - M(NVP) και τριάδων M(NVP)-M(SMA)-M(NVP) που έχουν τη μικρότερη τιμή, ότι το NVP θα έχει την μικρότερη συμμετοχή στο συμπολυμερές. Επίσης παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένο το κλάσμα mol των M(SMA)-M(NVP), M(NVP) - M(SMA) - M(SMA) κάτι που υποδεικνύει ότι η διαφορά της δραστικότητας των δύο μονομερών δεν είναι τόσο μεγάλη όσο για παράδειγμα με το HMA.

Στο ίδιο σχήμα 28, 31 βρίσκεται και το διάγραμμα, όπου δίνεται το κλάσμα mol του SMA στα συμπολυμερή ως προς αυτό της τροφοδοσίας. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί ένα δεύτερο τρόπο παρουσίασης των πειραματικών δεδομένων.

Παρατηρείται λοιπόν ότι το SMA ενσωματώνεται στο συμπολυμερές με μεγαλύτερη αναλογία απ' αυτή που υπήρχε στο αρχικό διάλυμα μονομερών. Έτσι επιβεβαιώνεται για ακόμα μια φορά η μεγαλύτερη δραστικότητα του SMA έναντι της NVP για όλες τις αρχικές αναλογίες μονομερών. Η καμπύλη σύστασης τέμνει την ευθεία F = f στο σημείο $F_Z = f_Z = 0.856$ για τα συμπολυμερή με CTA 1 και στο σημείο 0.889 για το CTA 2. Αυτό το είδος συμπολυμερισμού χαρακτηρίζεται ως μη ιδανικό, αζεοτροπικό και το σημείο διασταύρωσης ορίζεται αζεοτροπικό σημείο.

3.4.3 Μελέτη θερμικών μεταπτώσεων με DSC

Οι θερμικές μεταπτώσεις για τα ομοπολυμερή είναι $T_{g(NVP)}=173^0C$[111], $T_{g(SMA)}=-30^0C$, $\Delta H_m{}^o{}_{(SMA)}=75.9$ J/g, $T_{m(SMA)}=34^0C$. [99]

Παρακάτω, παρατίθενται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα σάρωσης που προέκυψαν από την ανάλυση DSC και ακολουθούν οι πίνακες με τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, τήξης καθώς και ο βαθμός κρυσταλλικότητας που υπολογίσθηκαν για τις δύο σειρές συμπολυμερών από αυτά. Τα θερμογραφήματα αναλυτικά βρίσκονται στο παράρτημα III.

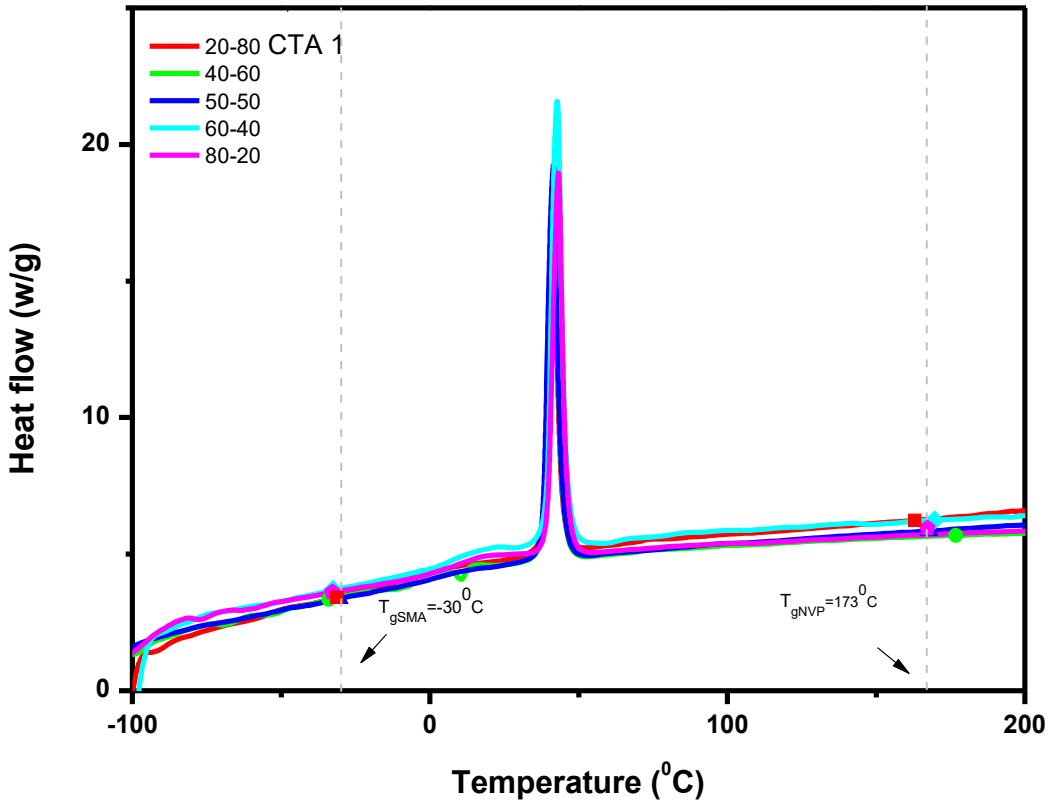
Οι θερμοκρασίες T_m ελήφθησαν ως οι θερμοκρασίες στην κορυφή των ενδόθερμων καμπυλών τήξης, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

υπολογίστηκε από τη μέση απόσταση των εφαπτόμενων των σημείων μέγιστης καμπύλωσης για την αρχή και το τέλος του φαινομένου. Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκε ο βαθμός κρυσταλλικότητας (κατά βάρος) των συστάδων του SMA από το λόγο $X_c = \Delta H_{SMA}/\Delta H_m^o$, όπου ΔH_{SMA} η μετρούμενη θερμότητα τήξης για το ποσοστό του SMA σε κάθε δείγμα και ΔH_m^o η θερμότητα τήξης για 100% κρυσταλλικό SMA.

Παρατηρείται σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, το σημείο τήξης και το μήκος της πλευρικής αλυσίδας[112]. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό στη παρούσα έρευνα είναι η ικανότητα της πλευρικής αλυσίδας PSMA να σχηματίζει κρυσταλλικά τμήματα. Τέλος η ΔH_m προσδιορίστηκε ολοκληρώνοντας την περιοχή κάτω από τη ενδόθερμη καμπύλη, που αντιστοιχεί στην τήξη του πολυμερούς.

Πίνακας 23 : Θερμικές μεταπτώσειςP(SMA-co-NVP) με CTA1

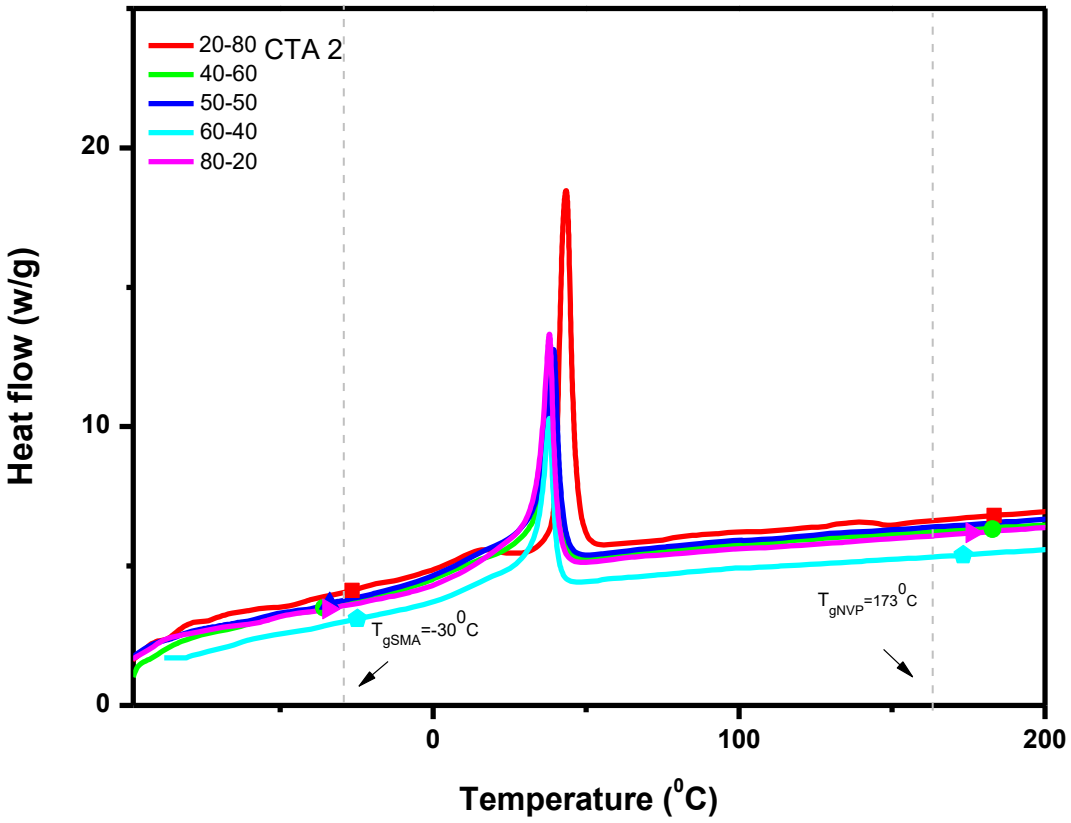
SMA-co-NVP	T_m(^{0}C)	ΔH_m(j/g)	ΔH_{SMA}	% X_c	T_{g1}(^{0}C)	T_{g2}(^{0}C)
20-80	41.50	33.59	45.86	60.42	-32.89	164.32
40-60	41.67	47.78	61.43	80.93	-33.95	175.12
50-50	41.58	51.33	63.49	83.65	-30.71	166.19
60-40	42.77	53.26	62.07	81.77	-33.88	169.70
80-20	43.21	54.29	58.79	77.45	-33.32	168.86



Σχήμα 32: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με CTA 1

Πίνακας 24 : Θερμικές μεταπτώσεις P(SMA-co-NVP) με CTA 2

SMA-co-NVP	$T_{m(^0C)}$	$\Delta H_{m(j/g)}$	ΔH_{SMA}	% X_c	$T_{g1(^0C)}$	$T_{g2(^0C)}$
20-80	44.61	35.48	47.68	62.81	-28.11	184.69
40-60	39.21	34.10	40.36	53.17	-36.75	184.26
50-50	39.41	38.76	45.37	59.77	-34.81	179.88
60-40	38.04	42.19	48.61	64.04	-23.06	174.73
80-20	38.03	55.69	59.86	78.86	-36.85	177.53



Σχήμα 33: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP) με CTA 2

Παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετά πτωσης στα συμπολυμερή. Οι συστάδες δεν είναι αναμίξιμες, οπότε υπάρχει μικροφασικός διαχωρισμός στα συμπολυμερή. Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης τόσο του PSMA όσο και της PNVP κυμαίνονται στα αντίστοιχα θεωρητικά T_g. Το ίδιο συμβαίνει και στις θερμοκρασίες τήξης των συμπολυμερών,οι οποίες και στις δύο περιπτώσεις (CTA 1, CTA 2) είναι παρόμοιες, πλησιάζοντας τη θεωρητική τιμή.

Η ενθαλπία ΔH_m αυξάνεται αναλογικά με το ποσοστό του μεθακρυλικού στεαρυλεστέρα, καθώς, όπως φαίνεται στους πίνακες 23 και 24, αυξάνοντας την αναλογία κατά mol του SMA αυξάνεται και το ΔH_m.

Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στο λόγο δραστικότητας της NVP με το SMA, τα προϊόντα μοιάζουν να είναι βαθμωτά συμπολυμερή (Gradient) με καθαρές συστάδες PNVP και PSMA, οπότε τα T_g είναι εμφανείς και η αύξηση της κρυσταλλικότητας πιο εμφανής με την αύξηση της σύστασης σε PSMA.

Η κρυσταλλικότητα ωστόσο μειώνεται με την παρουσία της PNVP, διότι εμποδίζει την οργάνωση του SMA. Παρατηρείται από τους πίνακες λοιπόν ότι καθώς το ποσοστό τροφοδοσίας του PSMA αυξάνεται το ποσοστό κρυσταλλικότητας υφίσταται αύξηση. Το οποίο είναι περαιτέρω επιβεβαίωση ότι η κρυστάλλωση στα συμπολυμερή οφείλεται σε εκείνη των πλευρικών αλυσίδων SMA. Παρόλα αυτά η κρυσταλλικότητα στο CTA 1 παρουσιάζει χαμηλές τιμές καθώς μειώνεται η PNVP, λόγω παρεμβολής των ομάδων NVP (αυξημένα ποσοστά δυάδων SMA-NVP) που μειώνουν την κρυσταλλικότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε ότι, όλα τα συμπολυμερή εμφανίζονται με μεγάλο μοριακό βάρος και σχετικά στενή κατανομή. Το αντιδραστήριο μεταφοράς CTA 1 όμως, δίνει στενότερες κατανομές σε όλες τις περιπτώσεις.

Και στα δύο συμπολυμερή που συντέθηκαν, συμπολυμερίστηκαν ένα περισσότερο δραστικό μονομερές με ένα λιγότερο δραστικό. Στις περιπτώσεις αυτές, προτείνεται η χρήση ενός περισσότερο δραστικού CTA για να γίνει ο πολυμερισμός. Όμως, παρατηρείται ότι στα δύο CTA's οι λόγοι δραστικότητας είναι παρόμοιοι, οπότε υπάρχει μικρή επίδραση του CTA.

Επιπλέον, σε όλες τις σειρές πειραμάτων οι λόγοι δραστικότητας υπολογίστηκαν μέσω γραμμικών και μη γραμμικών μεθόδων, συμπεριλαμβανομένου του προγράμματος υπολογιστή COPOINT.
Παρόλο που τα διαγράμματα των μεθόδων είναι γραμμικά, οι διαφορές μεταξύ της πολικότητας και των στερεοχημικών παραγόντων της NVP και των μεθακρυλικών μονομερών, οδηγούν στη μέθοδο πρότελευταιας δομικής μονάδας ως την καλύτερη προσέγγιση συμπολυμερισμού.
Οι λόγοι δραστικότητας για τα δύο συμπολυμερή P(HMA-co-NVP), P(SMA-co-NVP) διαφέρουν, αποδεικνύοντας ότι εξαρτώνται από τα μονομερή και τις συνθήκες πολυμερισμού. Μελετώντας τα αποτελέσματα παρατηρούμε ότι όλες οι μέθοδοι υποδεικνύουν ότι οι λόγοι δραστικότητας των μεθακρυλικών είναι πολύ μεγαλύτεροι από εκείνους της NVP, πράγμα που υποδηλώνει ότι υπάρχει τάση για σύνθεση ψεύδο ή βαθμωτά κατά συστάδες συμπολυμερών.

Κύριο πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι η δραστικότητα μιάς χαρακτηριστικής ομάδας μπορεί να μειωθεί λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης από γειτονικά τμήματα του μακρομορίου.

Τα αποτελέσματα από τη μελέτη των δυάδων, τριάδων αλληλουχιών δίνουν μια καθαρή εικόνα των δομών των συμπολυμερών, καθώς επίσης και των κατανομών των μονομερικών μονάδων στην αλυσίδα του συμπολυμερούς.

Είναι προφανές από το κλάσμα mol των M(NVP) - M(NVP) δυάδων που έχει τη μικρότερη τιμή, ότι το NVP θα έχει την μικρότερη συμμετοχή στο συμπολυμερές. Αυτό είναι μια έμμεση απόδειξη της τεράστιας διαφοράς των λόγων δραστικότητας των μονομερών.

Στα παραπάνω συμπεράσματα συνηγορούν και τα αποτελέσματα του DSC, που οδηγούν σε σημαντικές πληροφορίες για τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των μικροφάσεων. Στα συμπολυμερή με HMA, εμφανίζεται μικροφασικός διαχωρισμός σε συνδιασμό με μερική αναμιξιμότητα, αντιθέτως στα συμπολυμερή με SMA, παρατηρείται απλά μικροφασικός διαχωρισμός.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) και P(SMA-co-NVP) έδειξε ότι αυτές κυμαίνονται μεταξύ των T_g των αντίστοιχων ομοπολυμερών τους.

Αποδεικνύοντας ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται κυρίως από τη στερεοκανονικότητα του πολυμερούς. Το μήκος, η ευκινησία και ο όγκος της πλευρικής ομάδας των μεθακρυλικών εστέρων είναι παράγοντας που επηρεάζουν το T_g. Καθώς αυξάνεται το μήκος της πλευρικής αλυσίδας παρατηρείται ελάττωση του T_g του πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Ένας πρώτος μελλοντικός στόχος είναι ο παιρετέρω χαρακτηρισμός των συμπολυμερών της βινυλοπυρρολιδόνης. Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης για τα συμπολυμερή με TGA και με τη βοήθεια των μεθόδων Ozawa-Flynn-Wall και Kissinger, ώστε να βρεθεί θερμική συμπεριφορά των συμπολυμερών επηρεασμένη από τα δύο μονομερή απ' τα οποία αποτελούνται. Επίσης σημαντική είναι και η τεχνική της σκέδασης του φωτός DLS η οποία αποτελεί μια από τις σημαντικότερες πειραματικές τεχνικές για το χαρακτηρισμό των πολυμερών σε αραιά διαλύματα, διότι επιτρέπει τον προσδιορισμό του απολύτου μέσου – βάρους μοριακού βάρους, M_w και της γυροσκοπικής ακτίνας, R^2_g (στατική σκέδαση φωτός), καθώς και της υδροδυναμικής ακτίνας R_h(δυναμική σκέδαση του φωτός).

Τέλος μελλοντικός στόχος είναι η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών της NVP με HMA και SMA με τη βοήθεια των ακραίων ομάδες είναι που δίνουν ιδιαίτερη αξία στα πολυμερή, γιατί μπορούν να οδηγήσουν σε επόμενο πολυμερισμό και σε συμπολυμερή με πολύπλοκη αρχιτεκτονική.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

NVP	N-vinylpyrrolidone
PNVP	Poly(N-vinylpyrrolidone)
HMA	Hexyl-methacrylate
SMA	Stearyl-methacrylate
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
RDRP	Reversible Deactivation Radical Polymerization
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
LCST	Lower critical solution temperature
CTA	Chain Transfer Agent
AIBN	2,2′-Azobisisobutyronitrile
THF	Tetrahydrofurane
GPC	Gel Permeation Chromatography
SEC	Size Exclusion Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
^{1}HNR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
$CDCl_3$	Deuterium Chloroform
DSC	Differential Scanning Calorimetry

ΠΙΚΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

***Πίνακας 25*: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων**

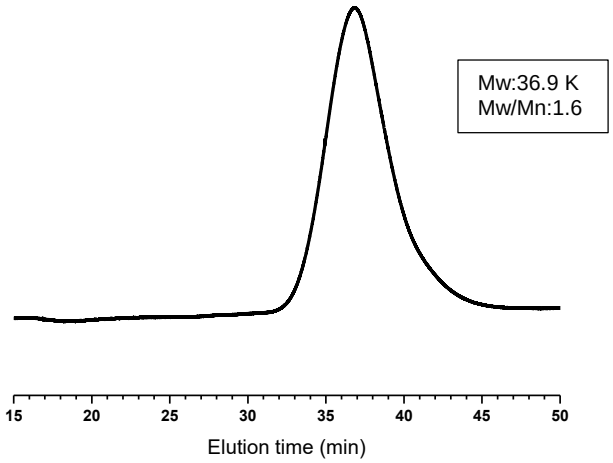
Ξενόγλωσσος όρος	**Ελληνικός Όρος**
Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer	Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση
Reversible Deactivation Radical Polymerization	Ριζικός Πολυμερισμός με Αντιστρεπτή Απενεργοποίηση
Atom Transfer Radical Polymerization	Ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου
Chain Transfer Agent	Μόριο μεταφοράς αλυσίδας
Block	Κατά συστάδων
Terminal model	Μοντέλο της ακραίας δομικής μονάδας
Penultimate model	Μοντέλο της προτελευταίας δομικής μονάδας
Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
Nuclear Magnetic Resonance	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
Differential Scanning Calorimetry	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
Bulk	Πολυμερισμός μάζας
Dormant	Αδρανή κατάσταση

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

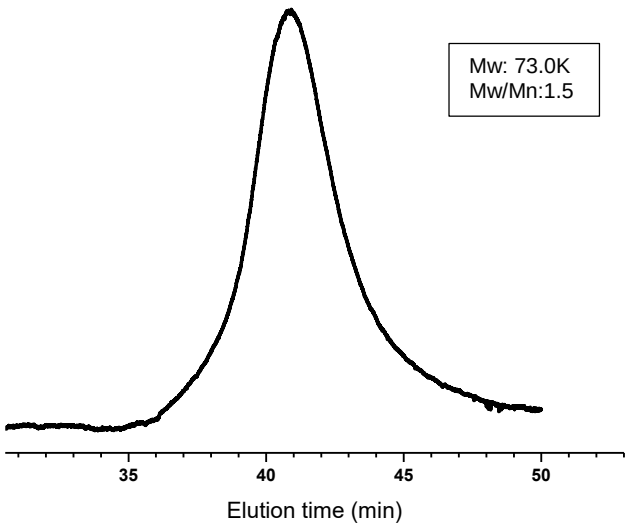
Χρωματογραφήματα SEC

Χρωματογραφήματα SEC ομοπολυμερών

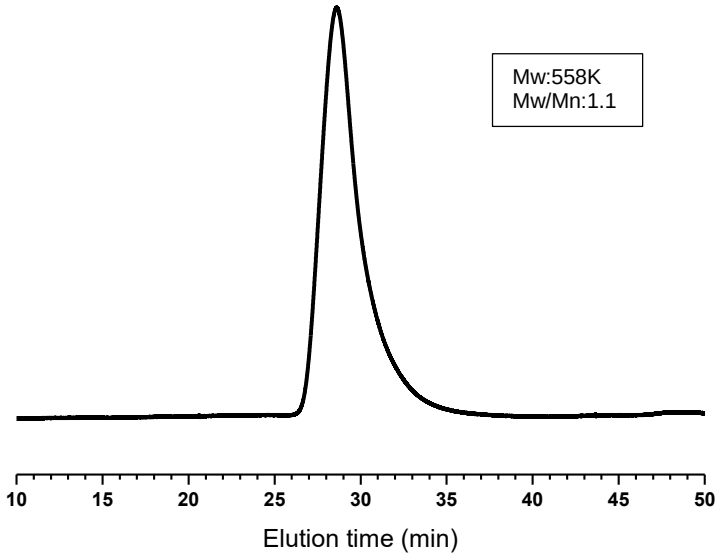
Διάγραμμα PNVP με CTA1



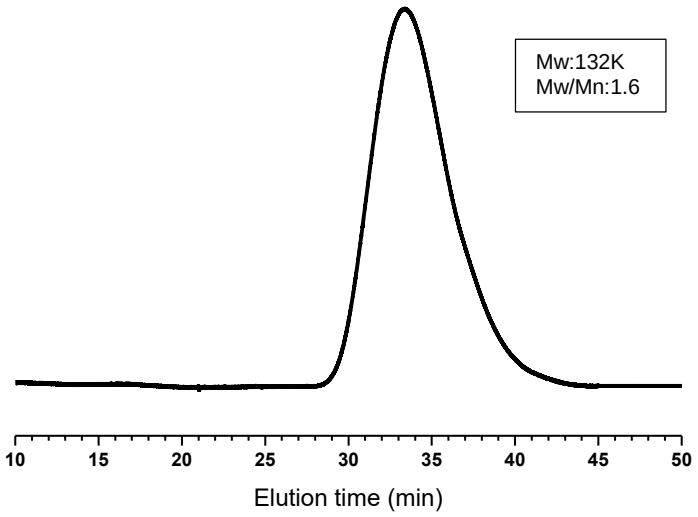
Διάγραμμα PNVP με CTA 2



Διάγραμμα PHMA με CTA 1

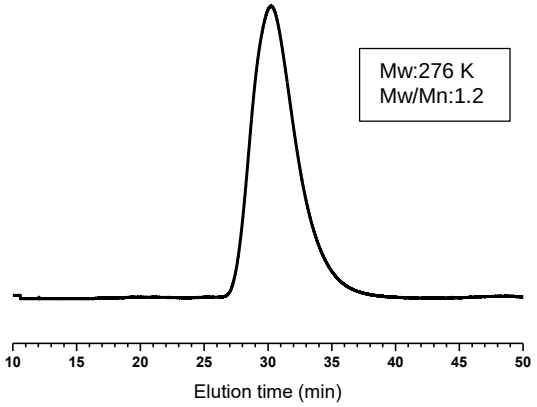


Διάγραμμα PSMA με CTA 1

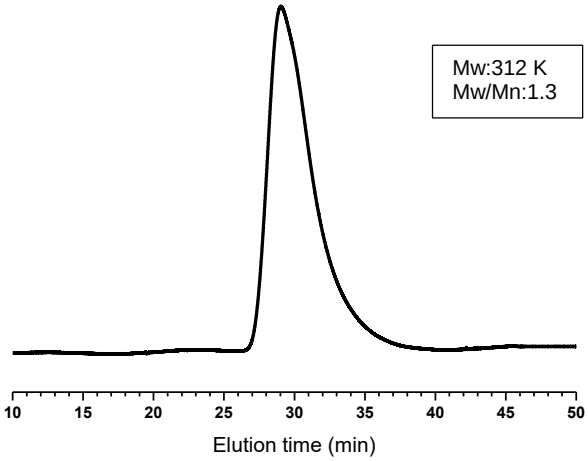


Διαγράμματα SEC συμπολυμερών P(HMA-co-NVP)

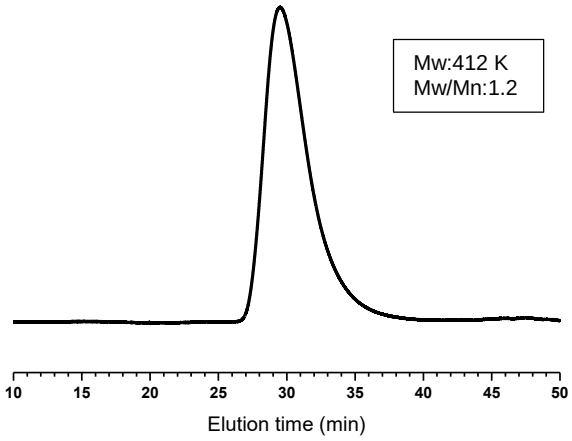
P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA1



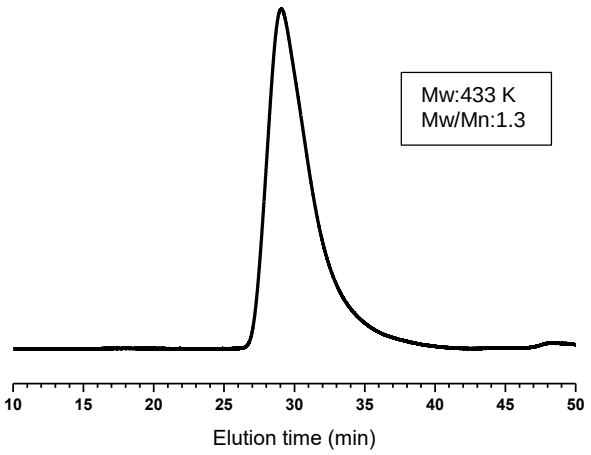
P(NVP-co-HMA)(40-60) με CTA1



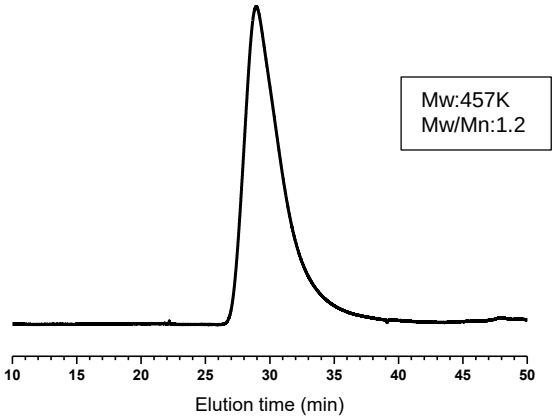
P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA1



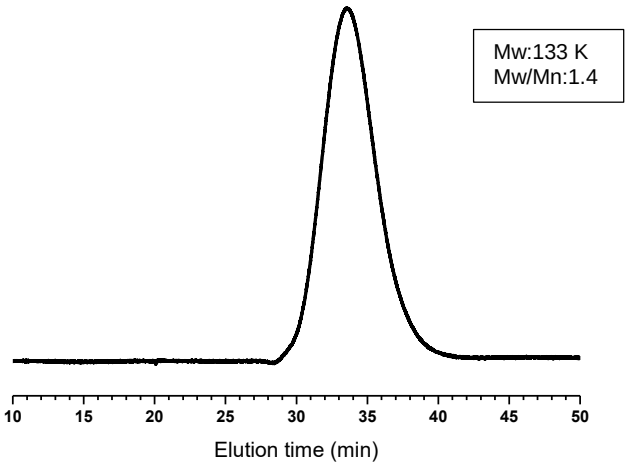
P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA1



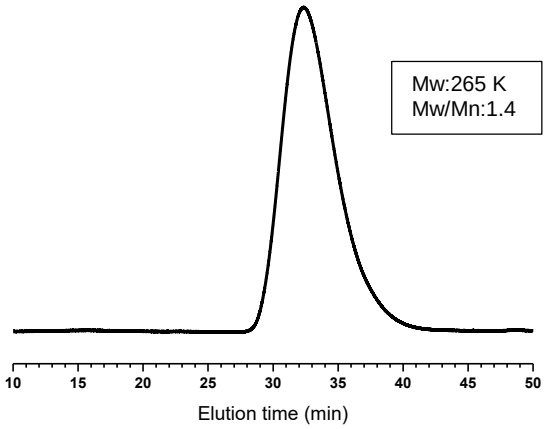
P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA1



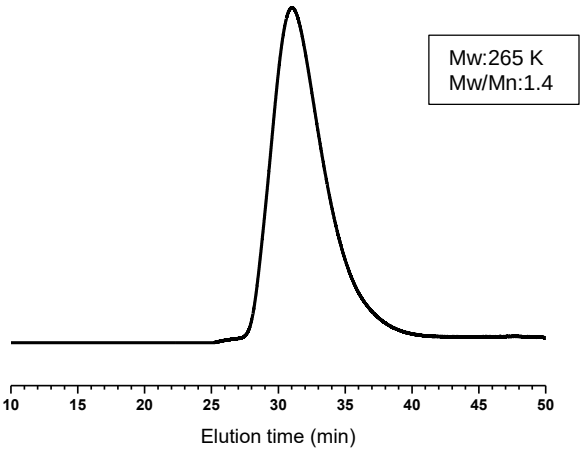
P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA2



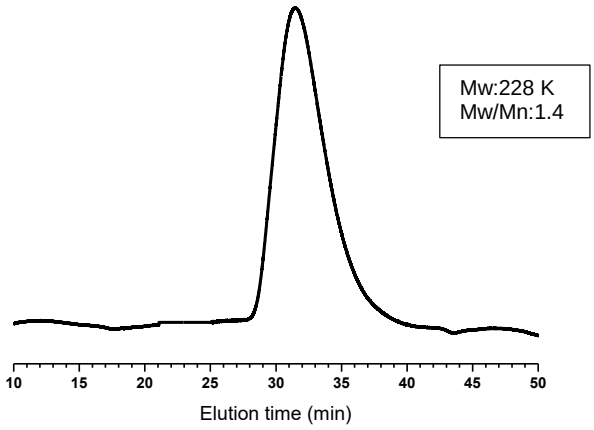
P(HMA-co-NVP)(40-60) με CTA2



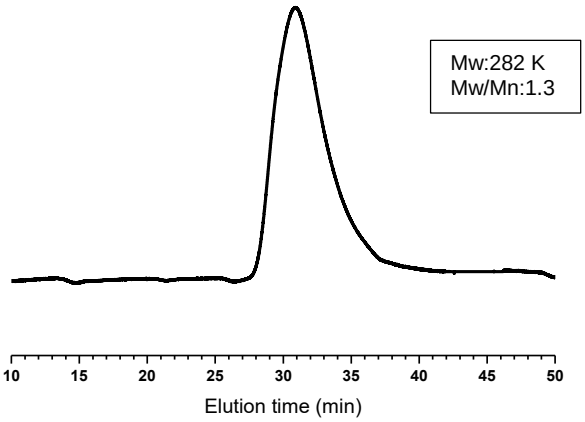
P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA2



P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA2

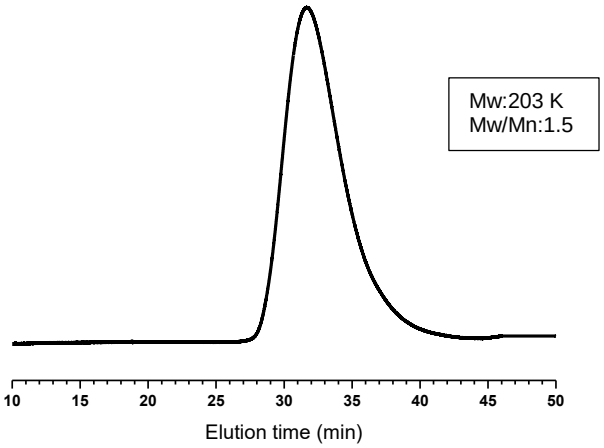


P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA2

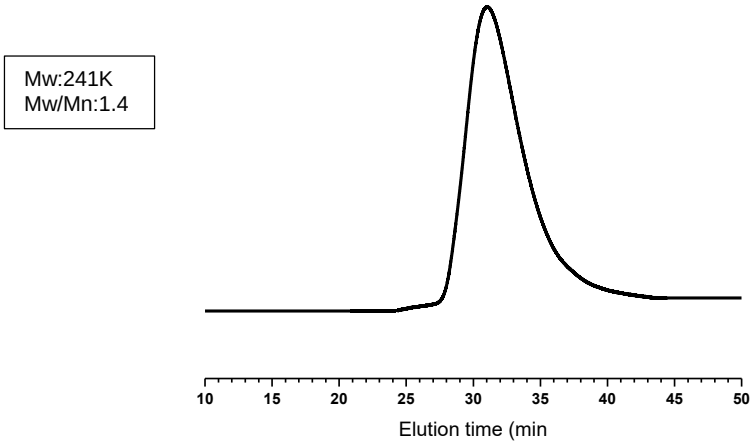


Διαγράμματα συμπολυμερών P(SMA-co-NVP)

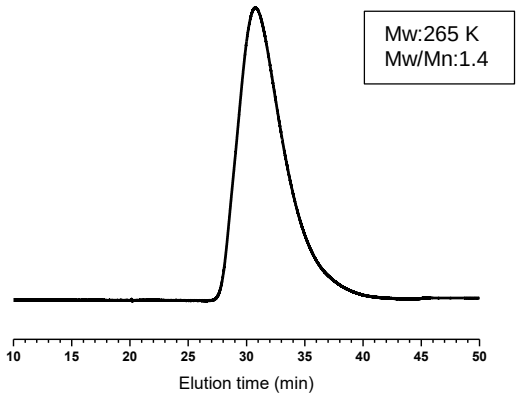
P(SMA-co-NVP) (20-80)με CTA1



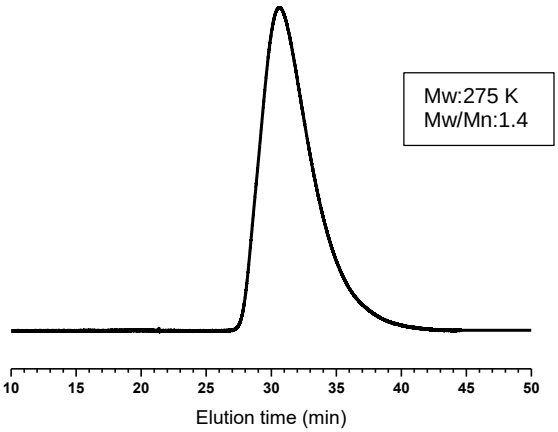
P(SMA-co-NVP) (40-60) με CTA1



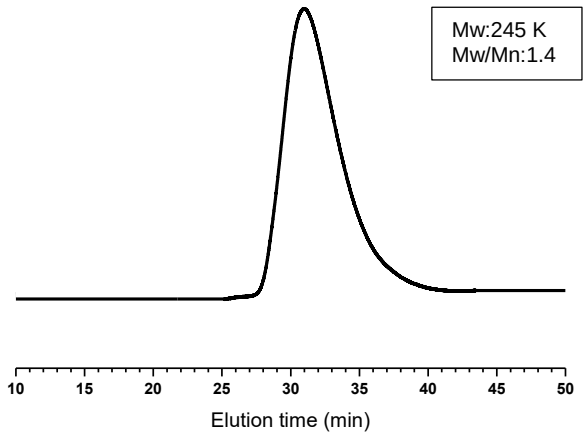
P(SMA-co-NVP) (50-50)με CTA1



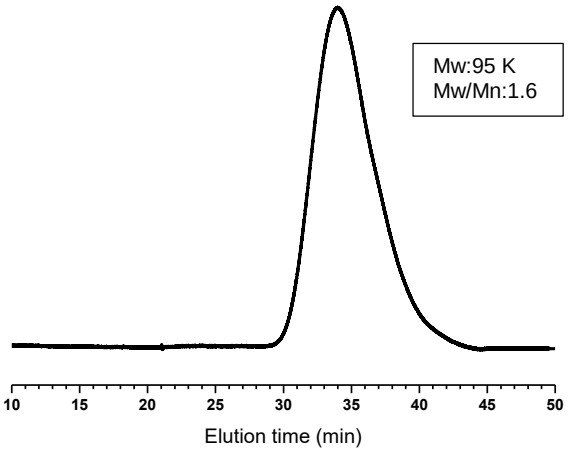
P(SMA-co-NVP) (60-40) με CTA1



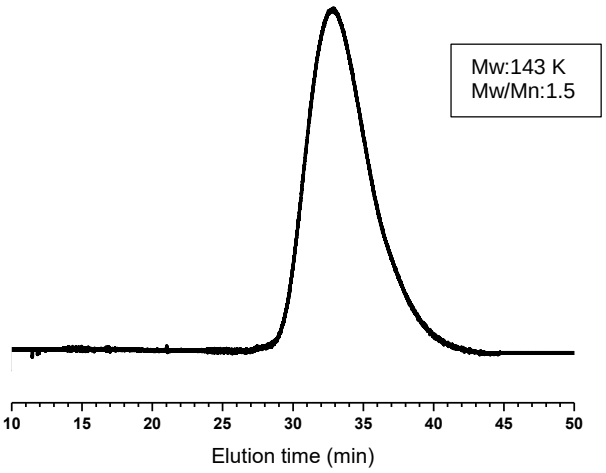
P(SMA-co-NVP) (80-20) με CTA1


Mw:245 K
Mw/Mn:1.4
10
15
20
25
30
35
40
45
50
Elution time (min)

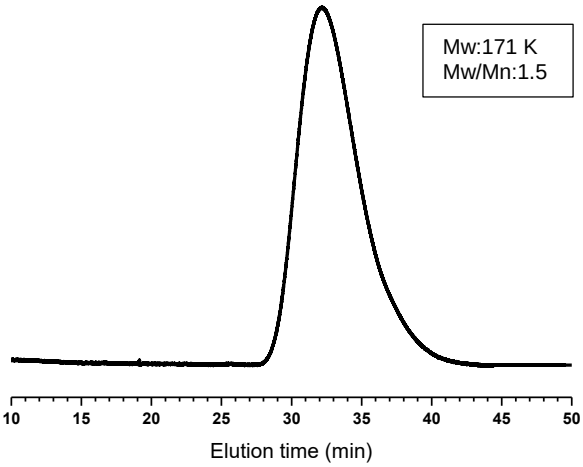
P(SMA-co-NVP) (20-80) με CTA2



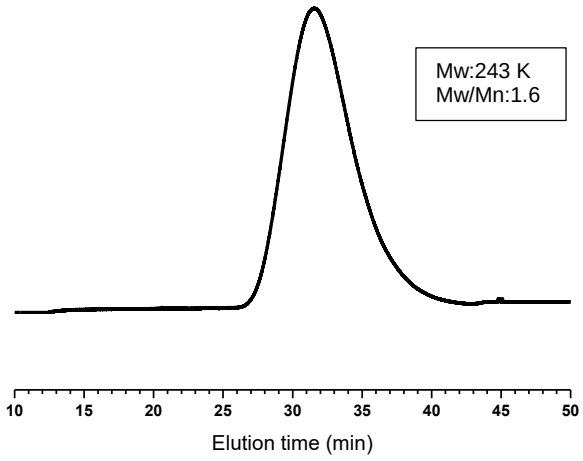
P(SMA-co-NVP) (40-60) με CTA2



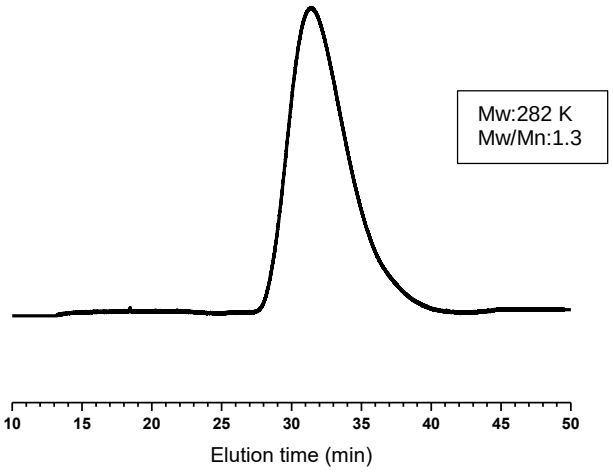
P(SMA-co-NVP) (50-50) με CTA2



P(SMA-co-NVP) (60-40) με CTA2



PSMA-co-NVP) (80-20) με CTA2

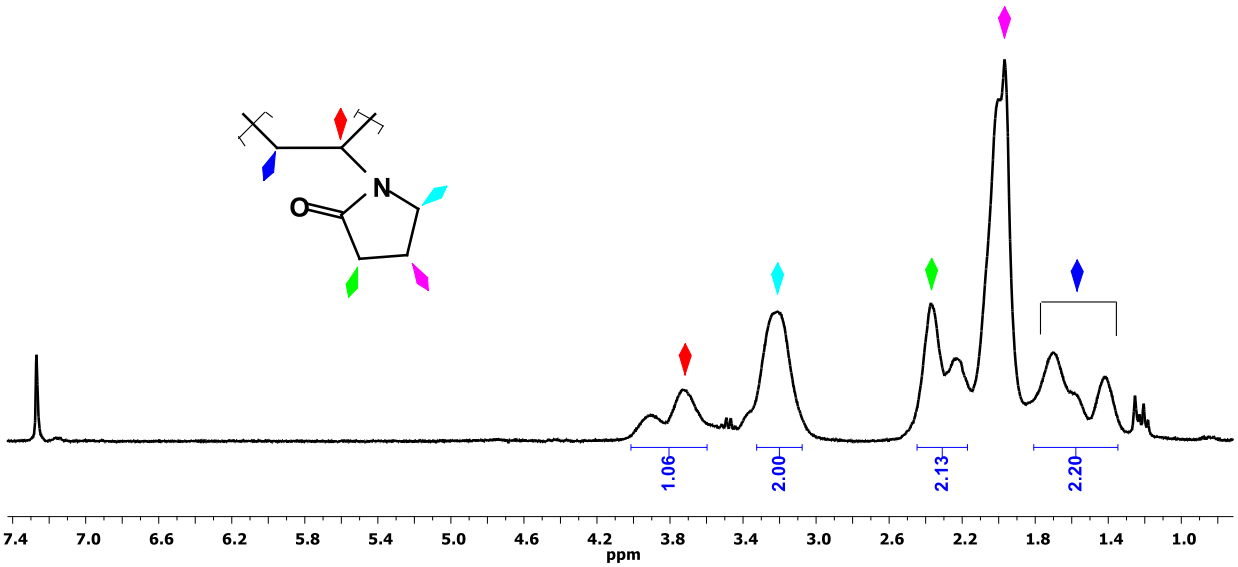


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

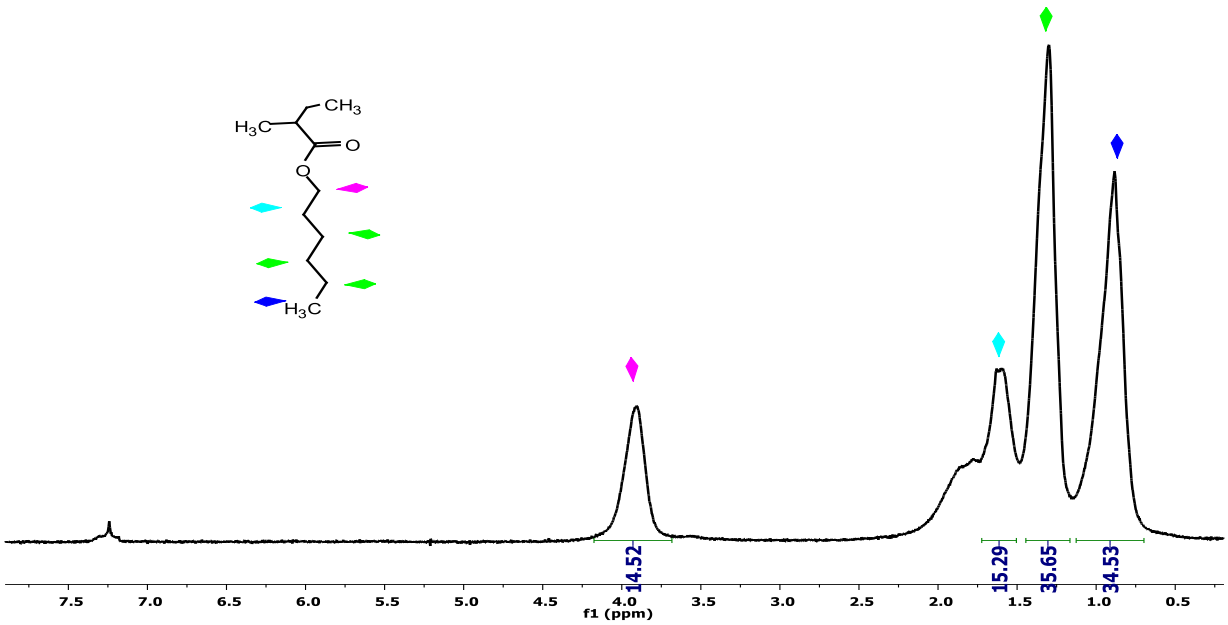
Φάσματα ^{1}NMR

Φάσματα NMR ομοπολυμερών

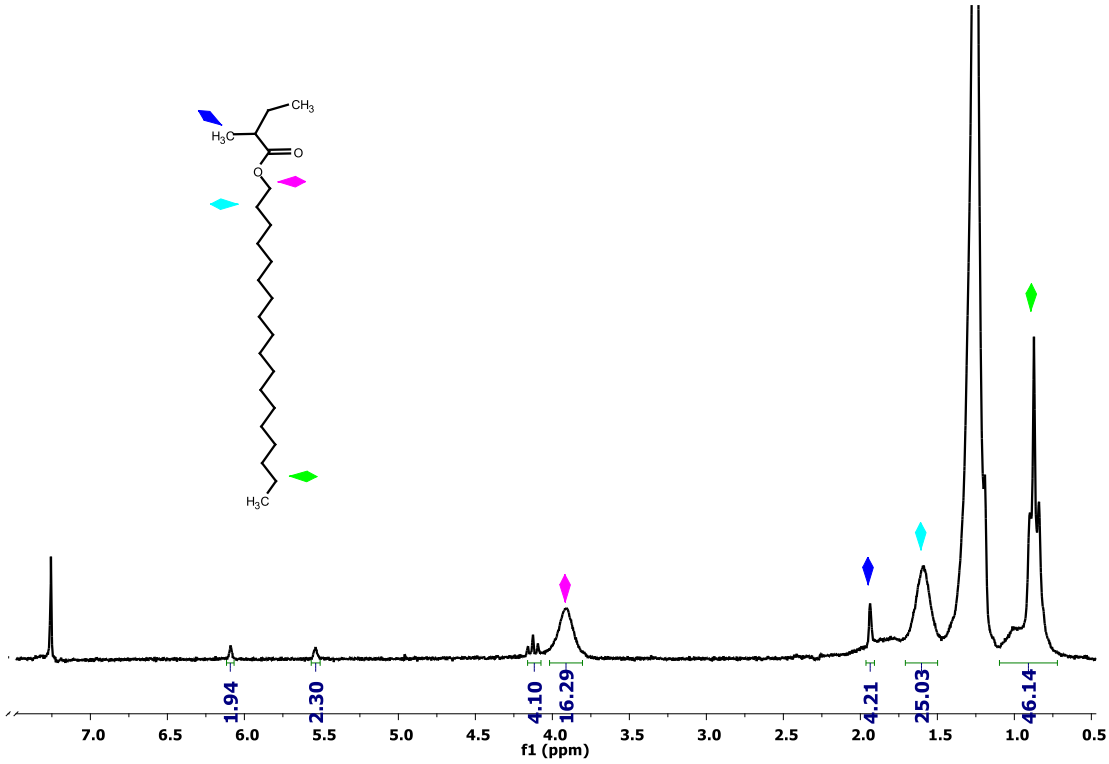
Φάσμα PNVP



Φάσμα PHMA

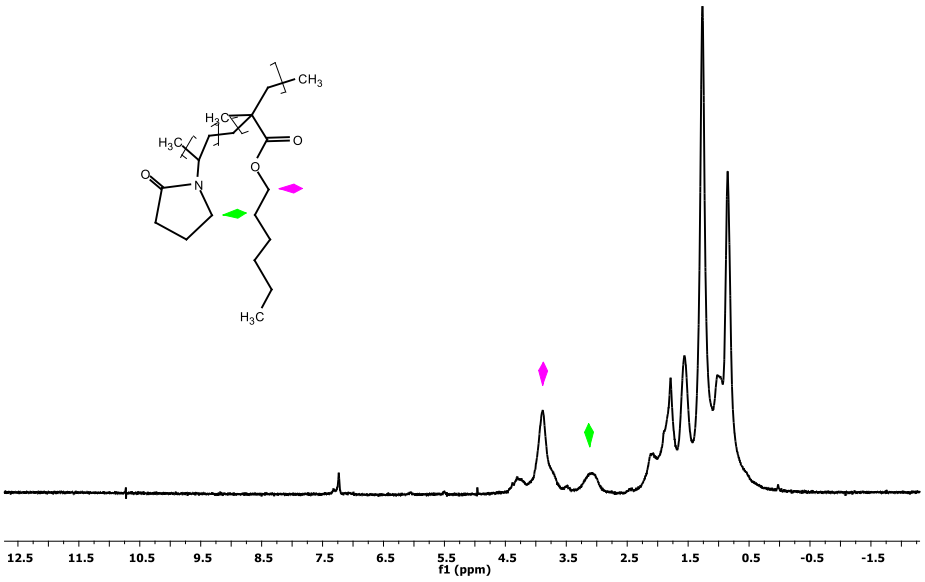


Φάσμα PSMA

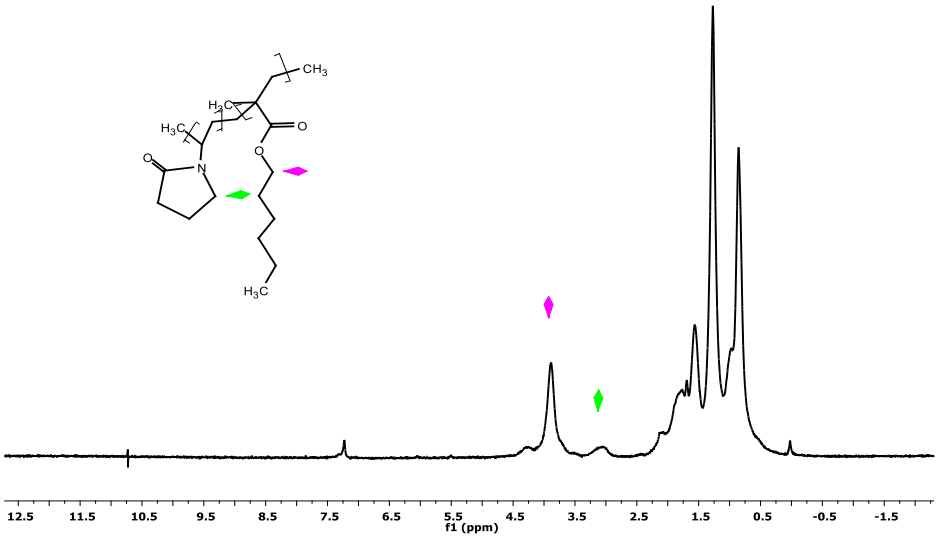

CH3
H3C
O
O
H3C
1.94
2.30
4.10
16.29
4.21
25.03
46.14
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
f1 (ppm)

Φάσματα ^{1}H NMR συμπολυμερών

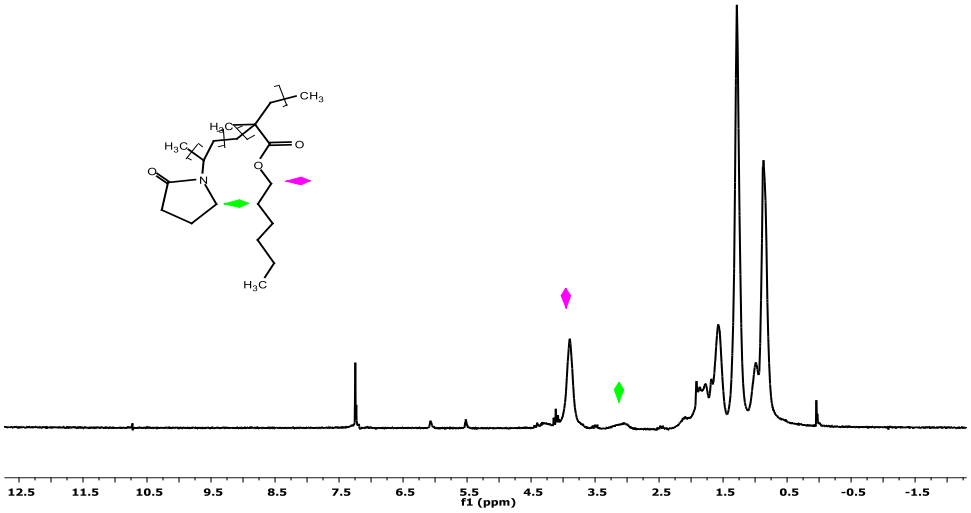
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA1



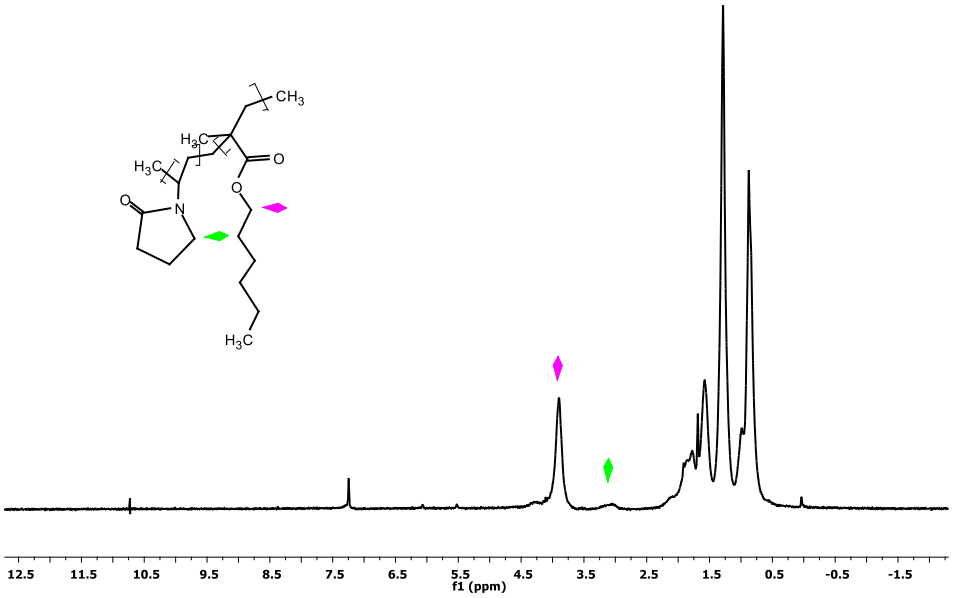
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(40-60) με CTA1



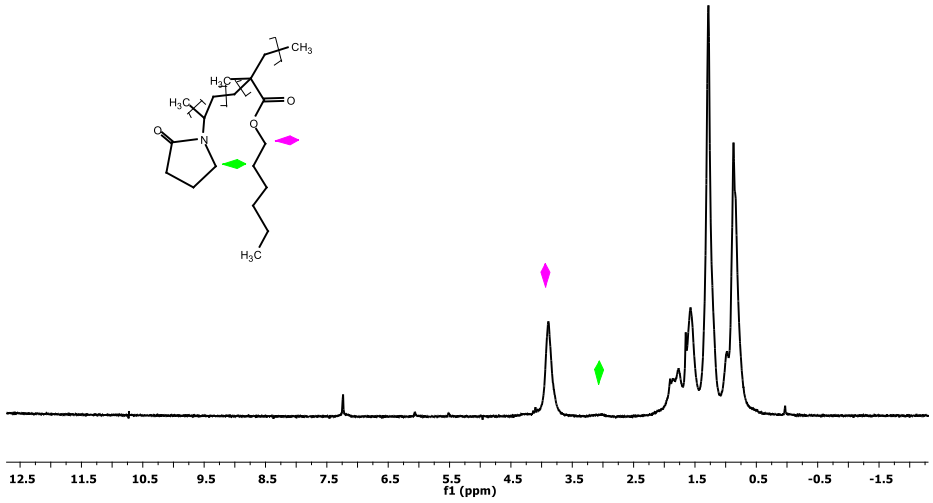
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA1



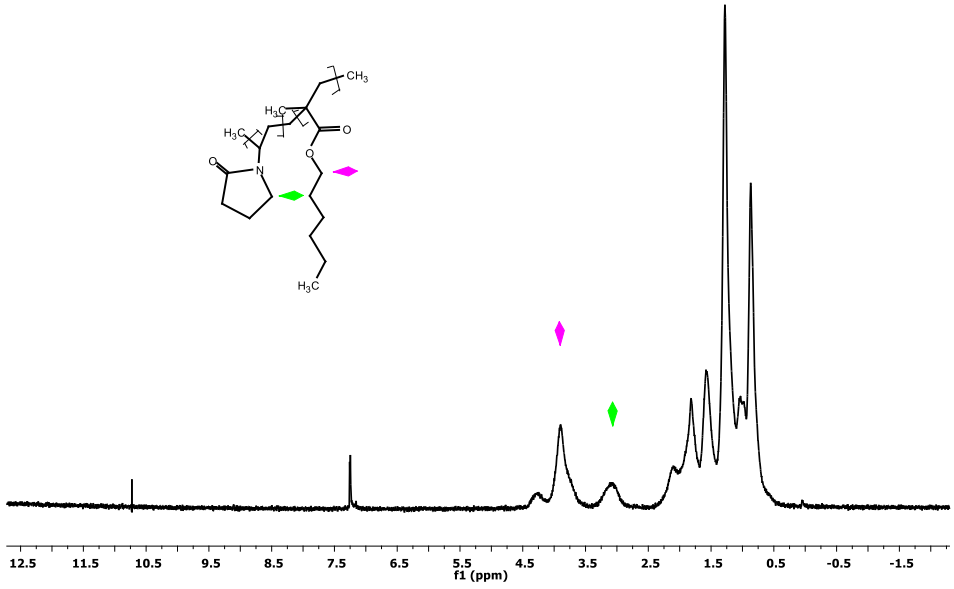
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA1



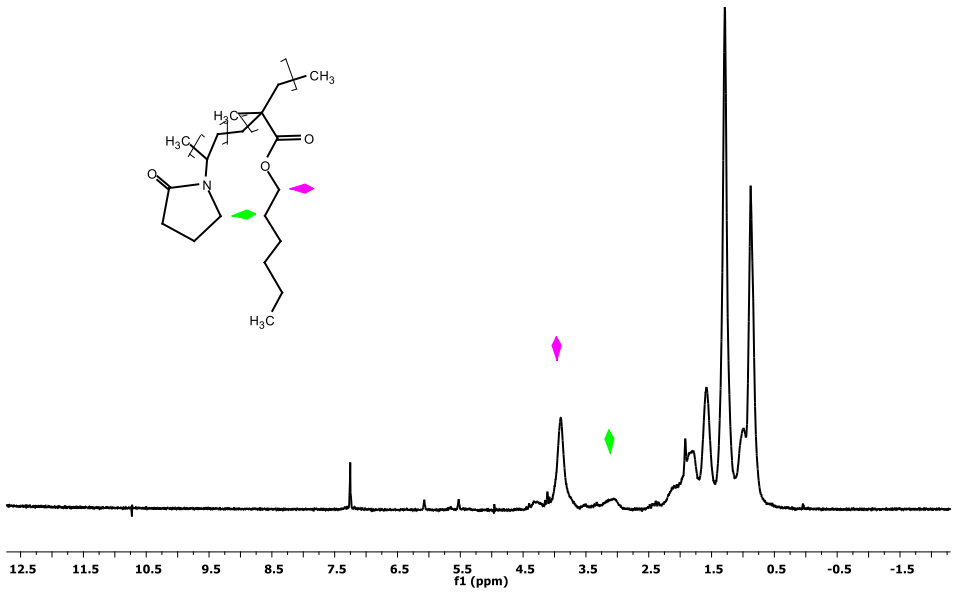
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA 1



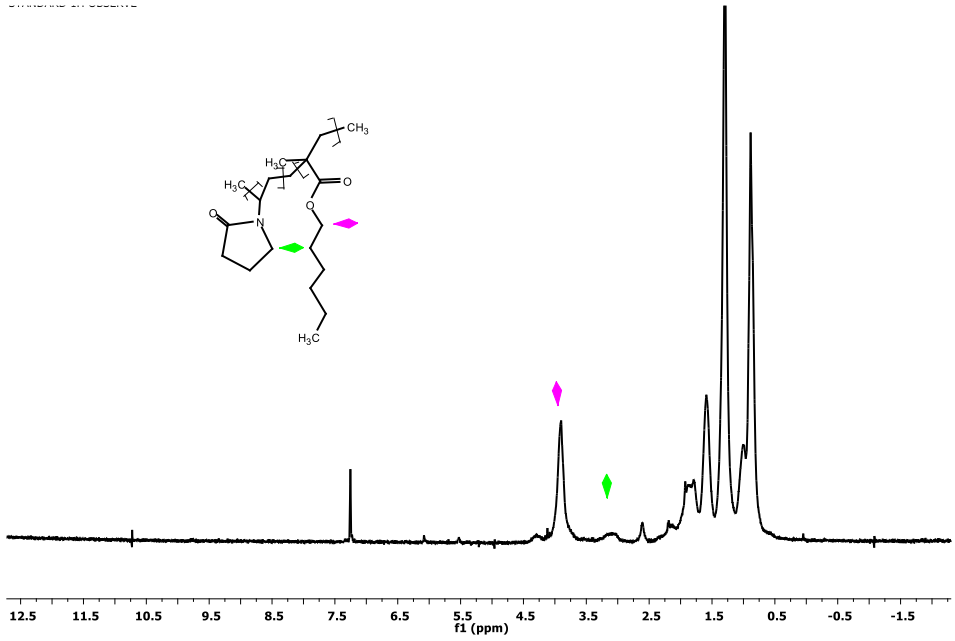
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA2



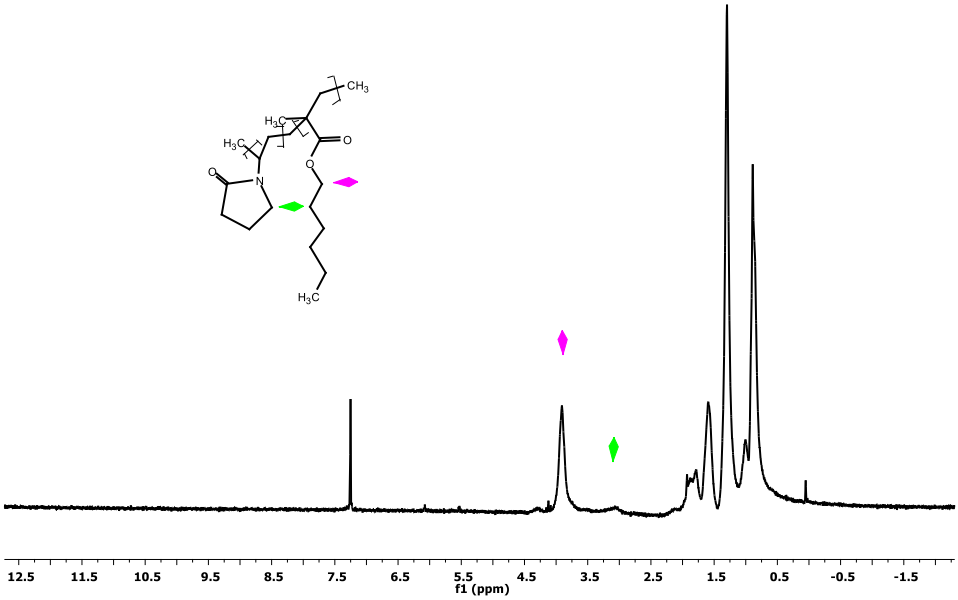
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(40-60) με CTA2



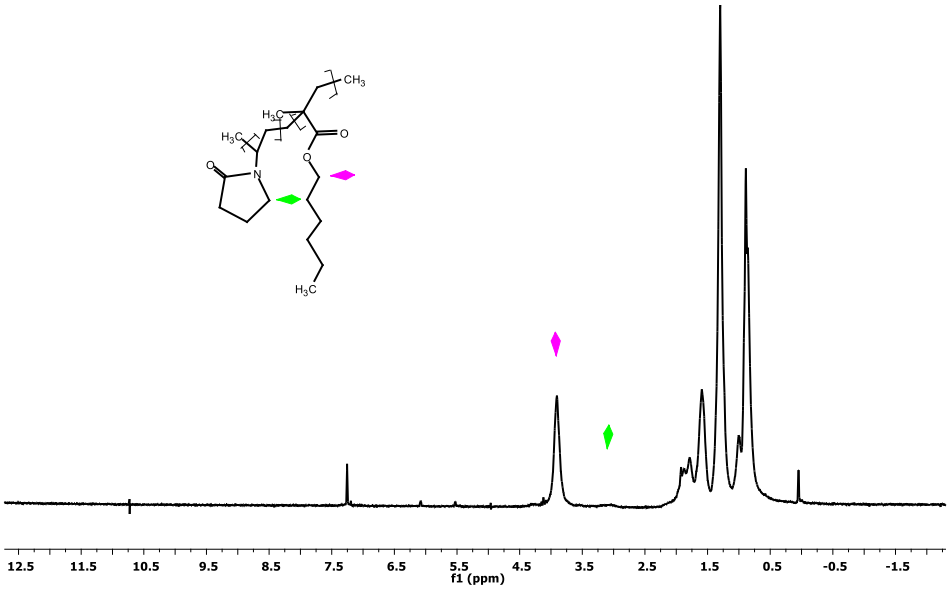
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA2



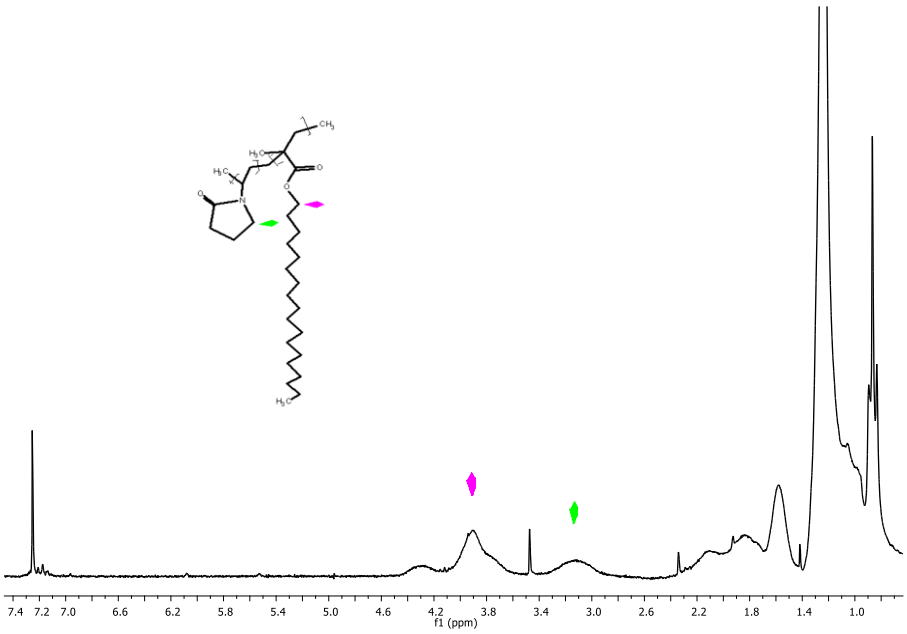
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA2



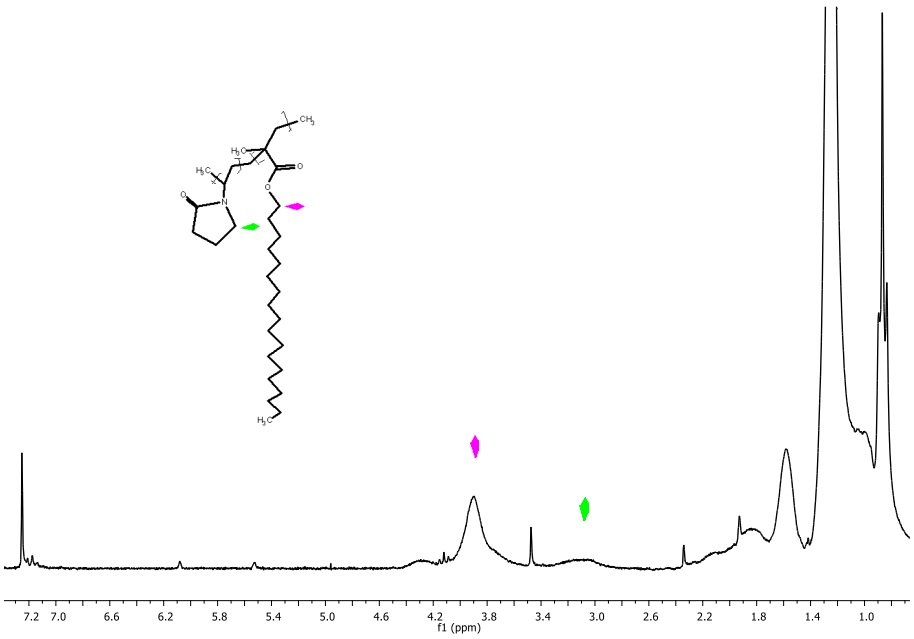
Φάσμα P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA2



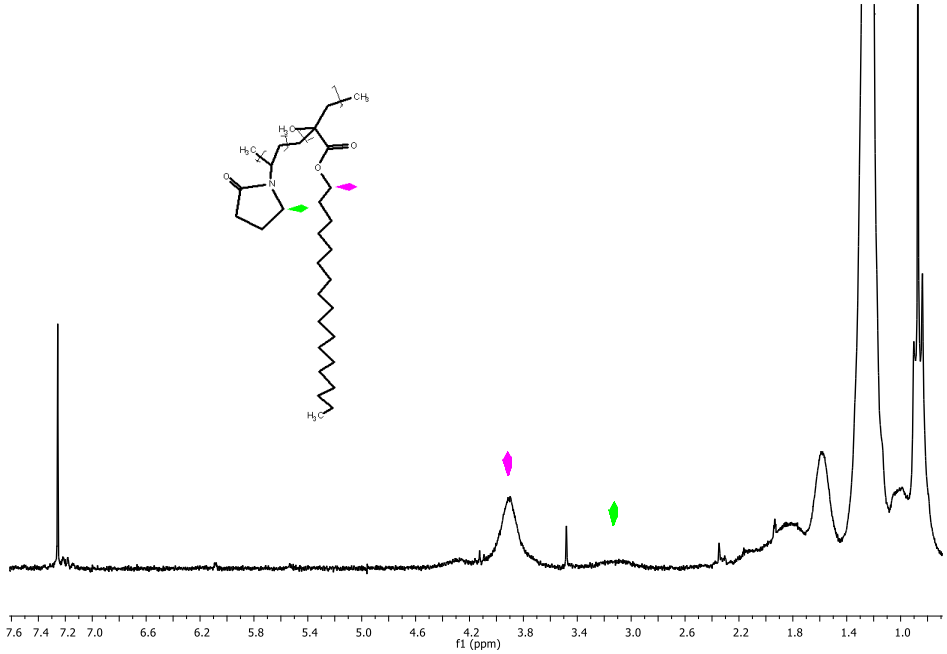
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(20-80) με CTA 1



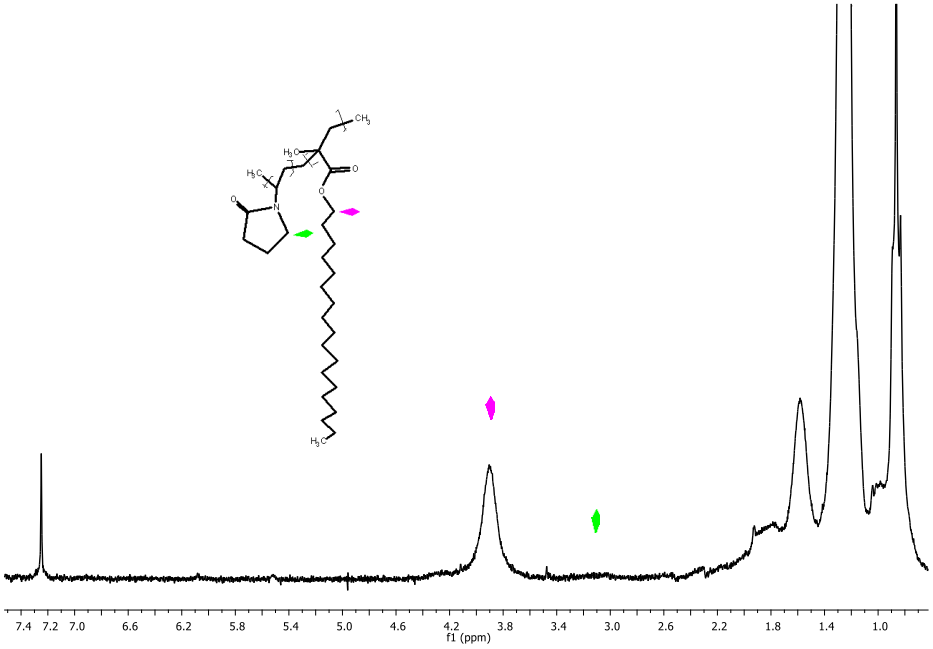
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(40-60) με CTA 1



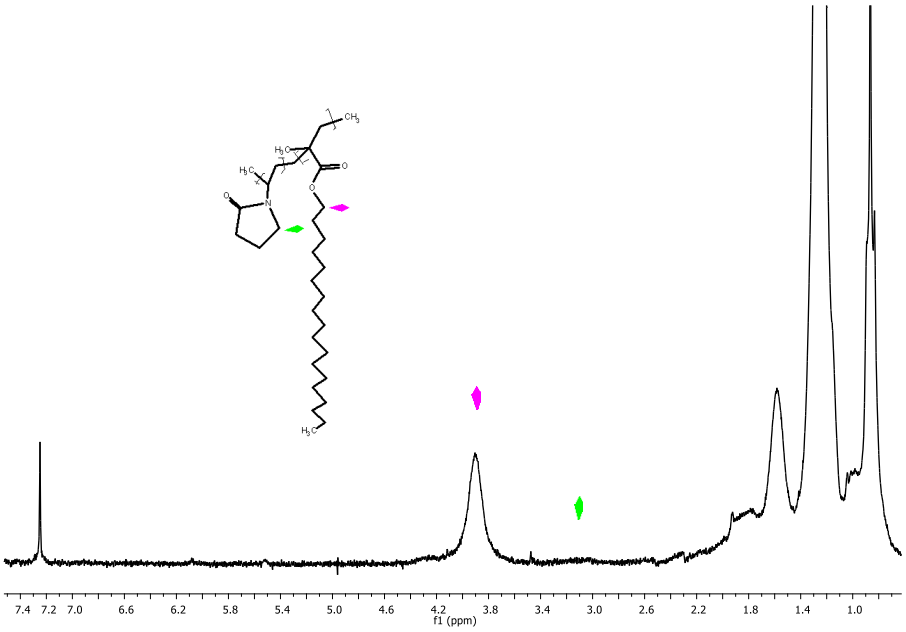
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(50-50) με CTA 1



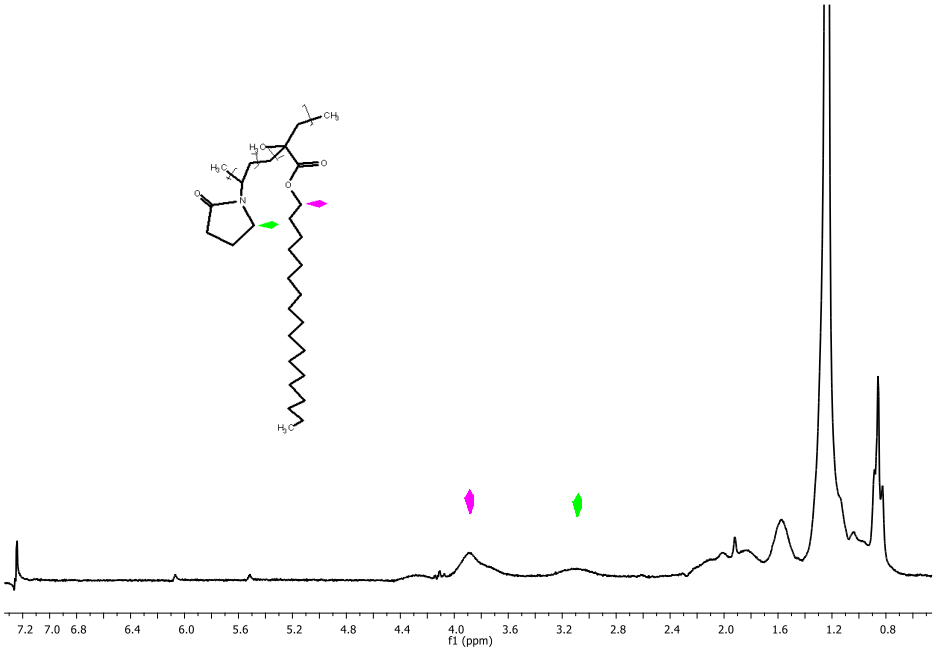
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(60-40) με CTA 1



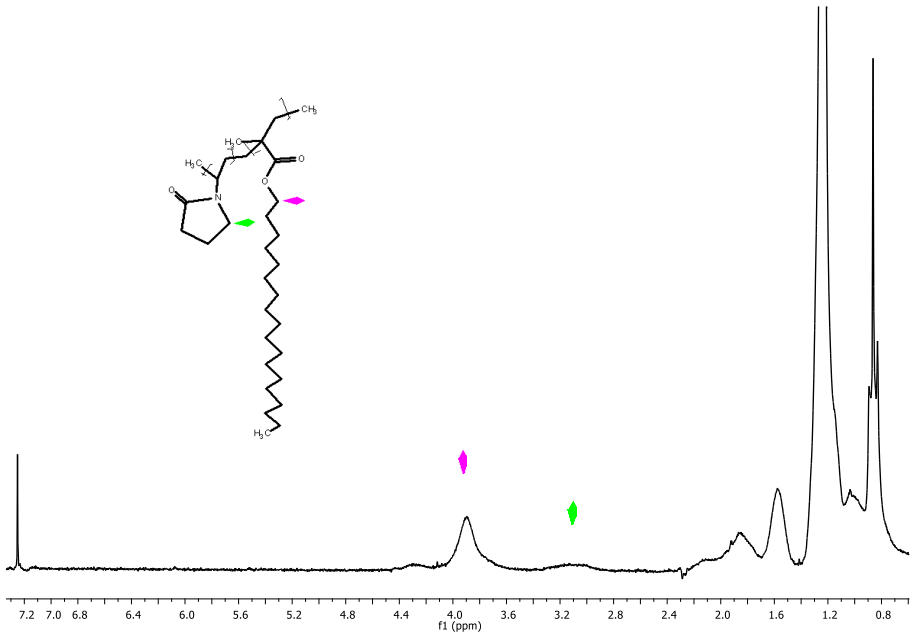
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(80-20) με CTA 1



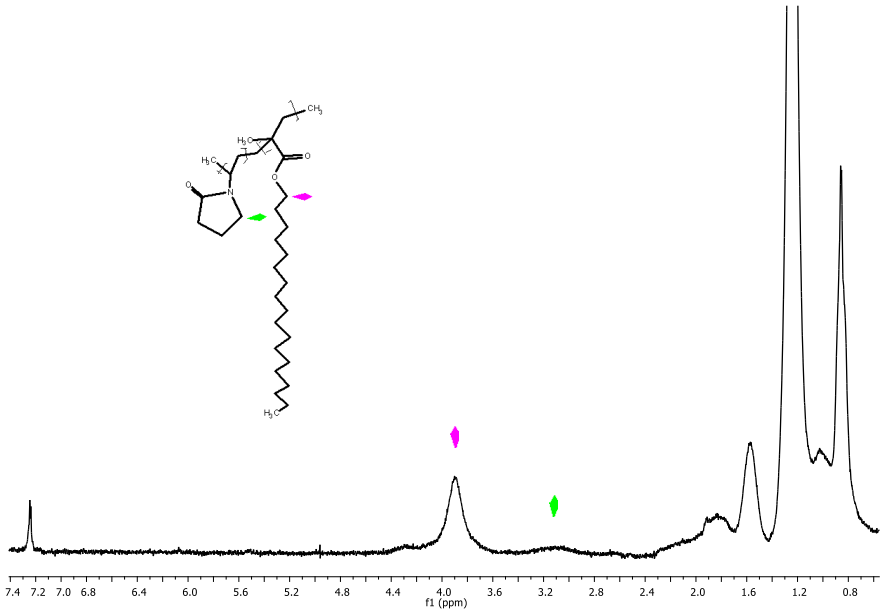
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(20-80) με CTA 2



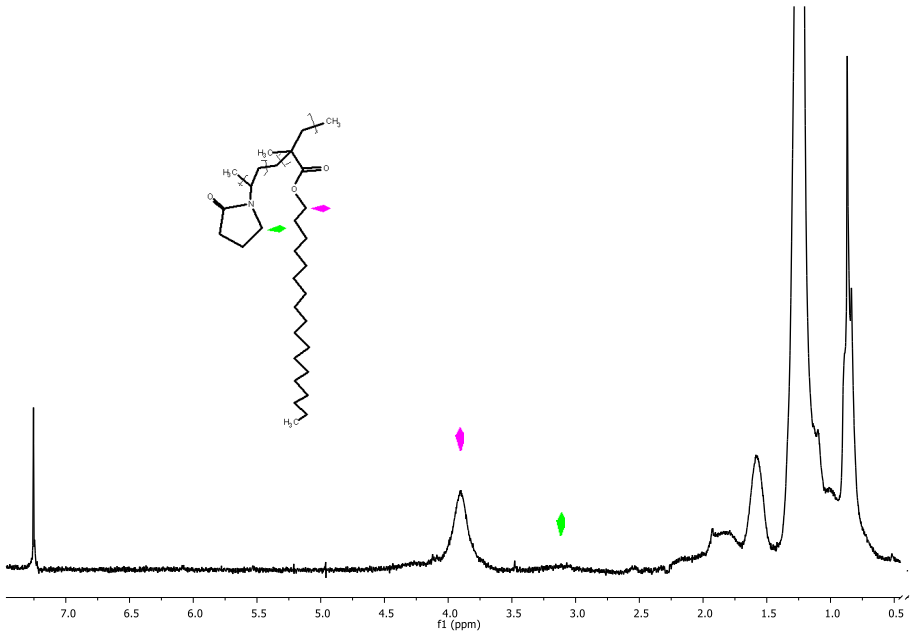
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(40-60) με CTA 2



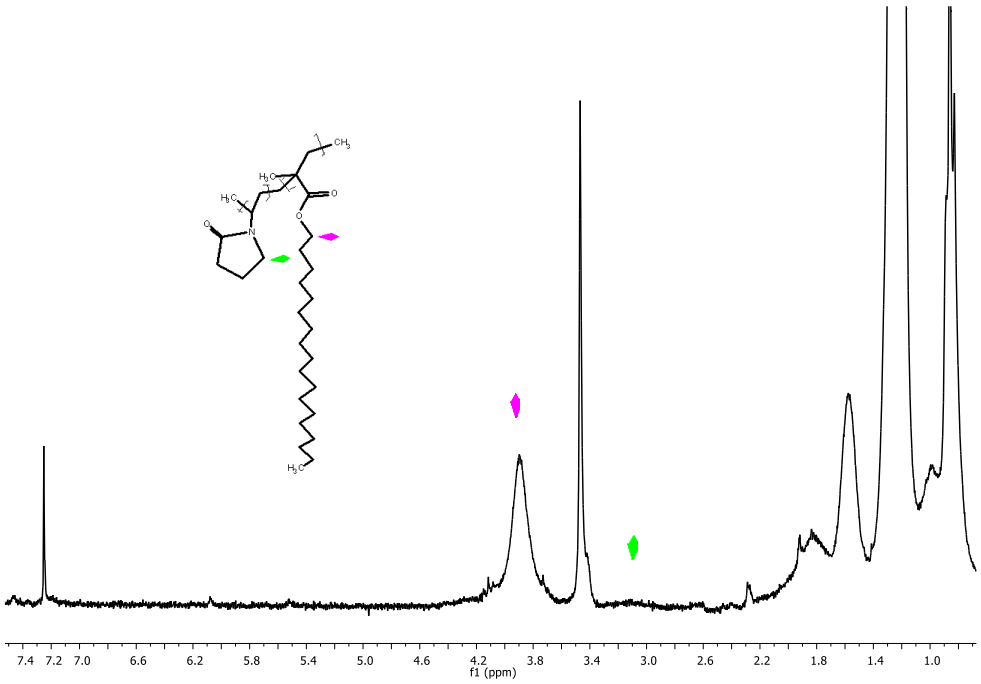
Φάσμα P(SMA-co-NVP)(50-50) με CTA 2



Φάσμα P(SMA-co-NVP)(60-40) με CTA 2



Φάσμα P(SMA-co-NVP)(80-20) με CTA 2

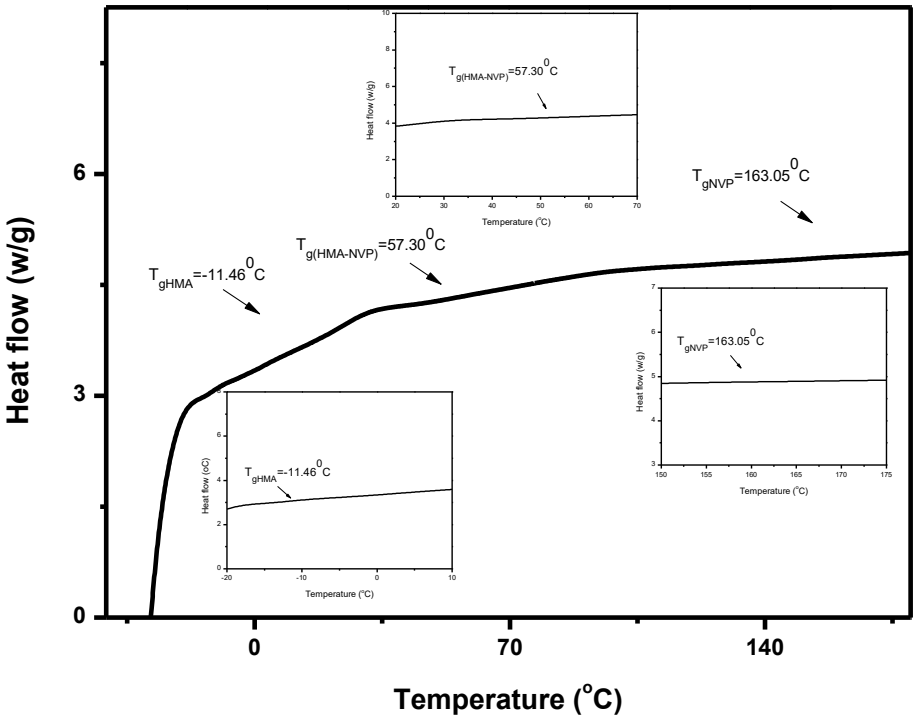


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

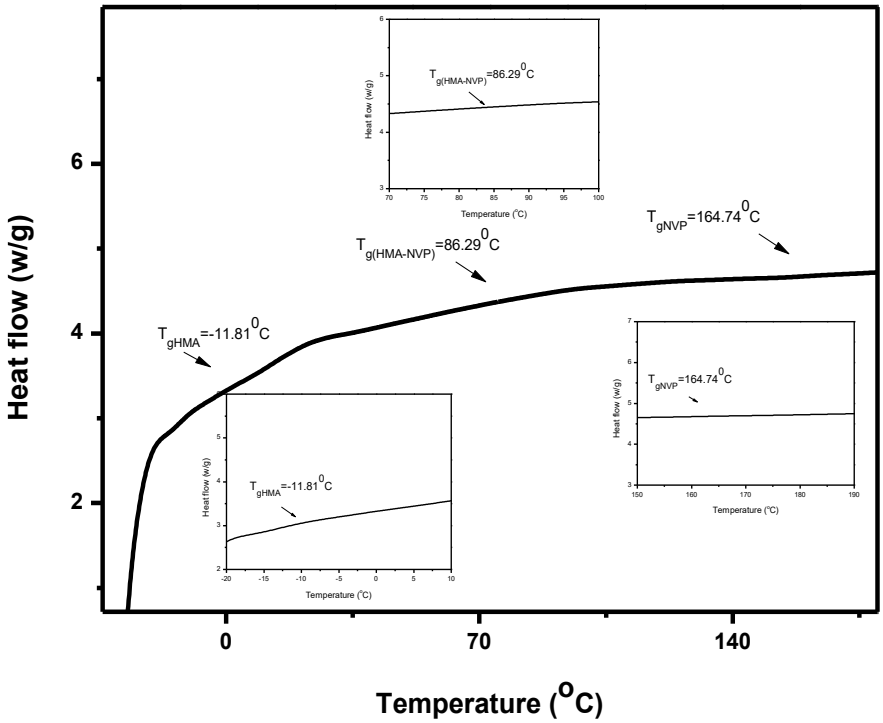
Θερμογραφήματα DSC

Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών P(HMA-co-NVP) με CTA 1

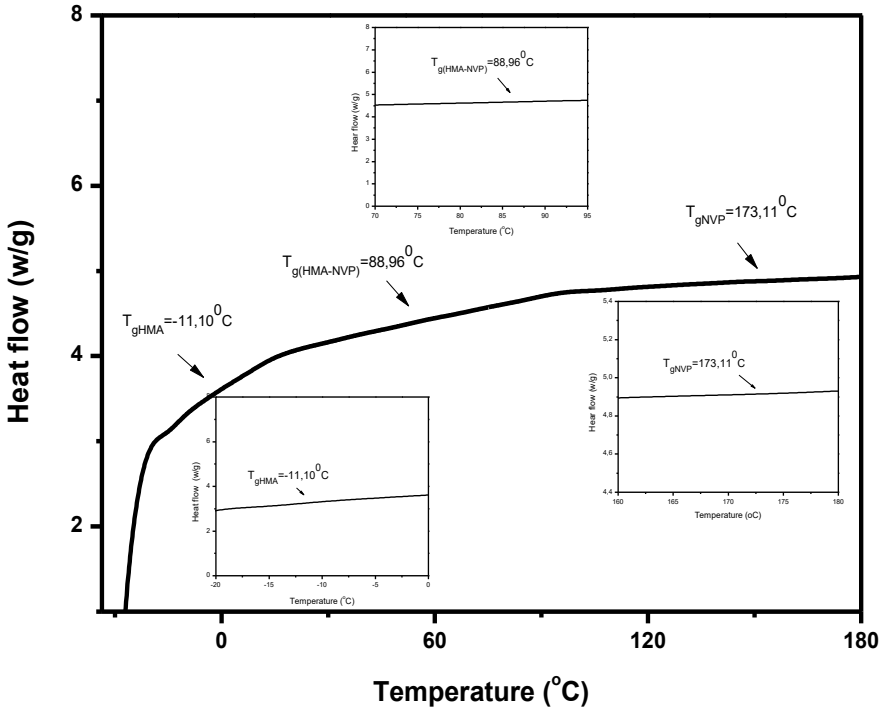
<u>P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA 1</u>



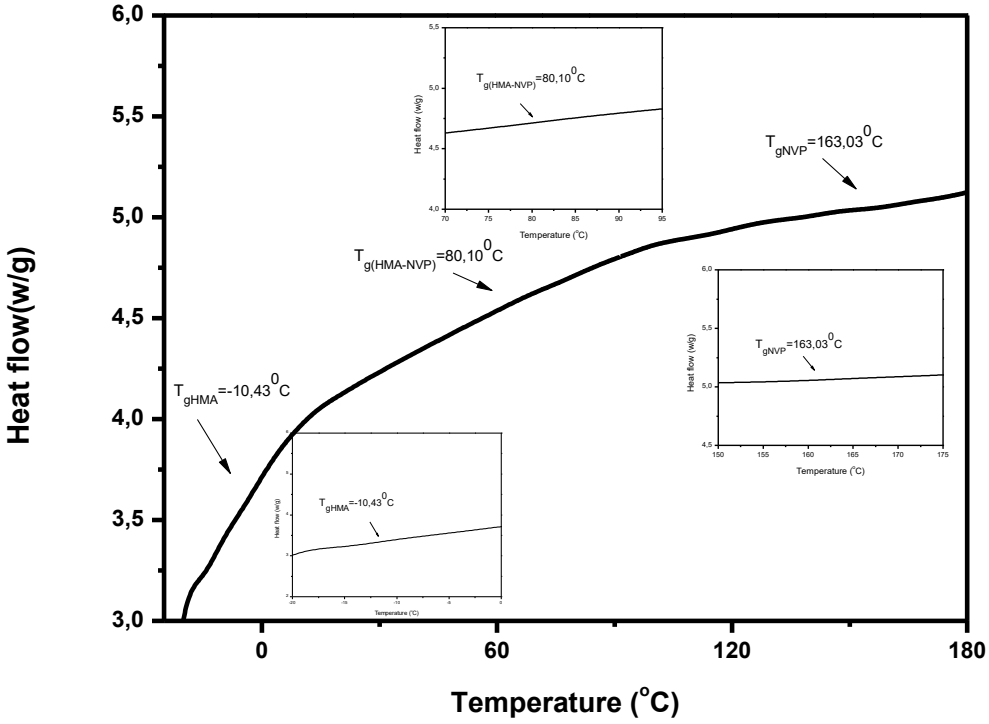
P(HMA-co-NVP)(40-60) με CTA 1



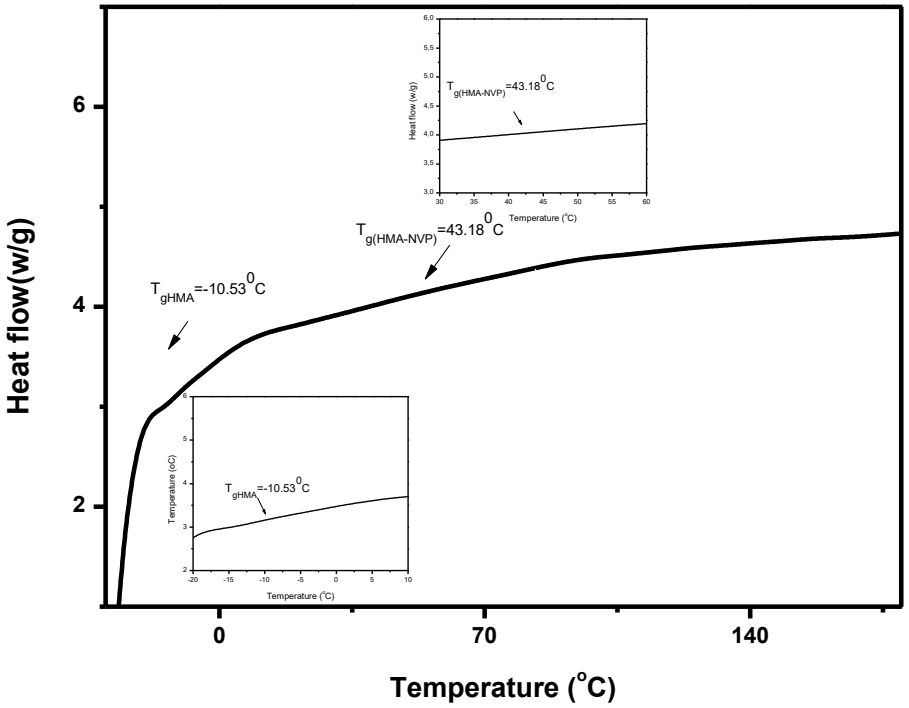
P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA 1



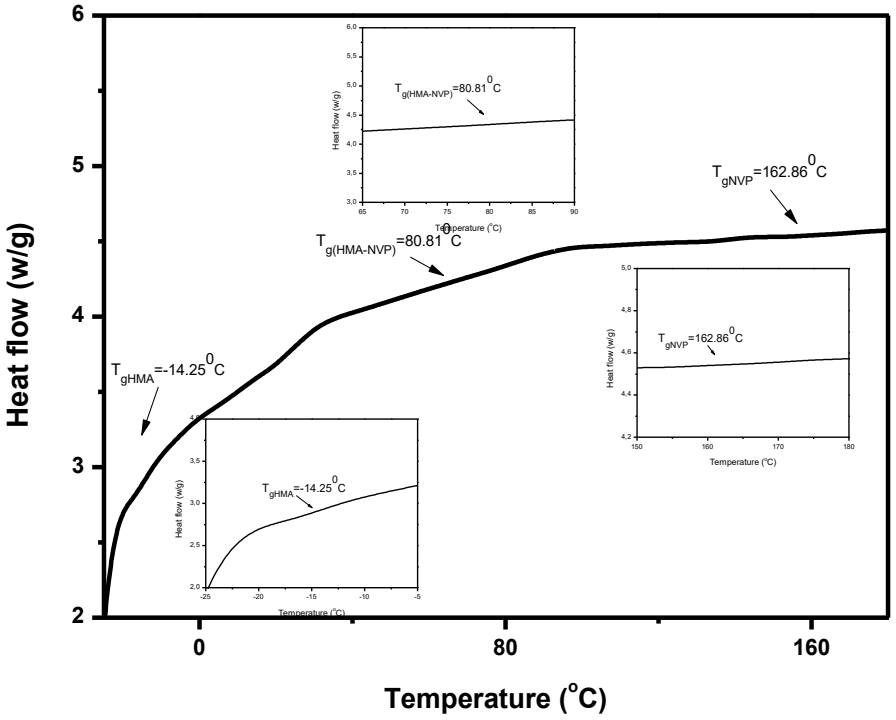
P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA 1



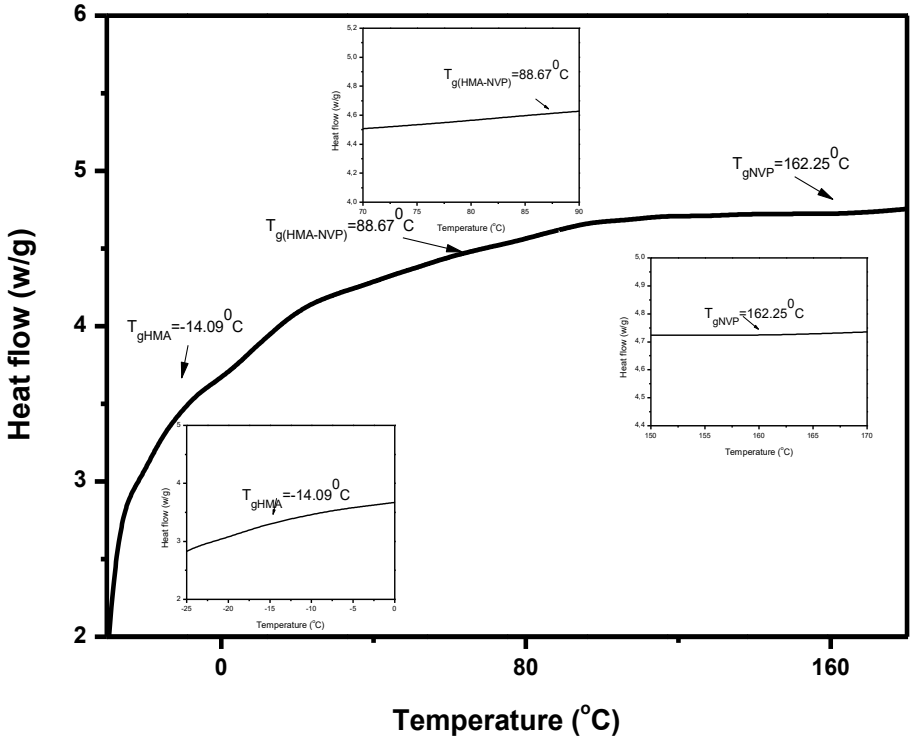
P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA 1



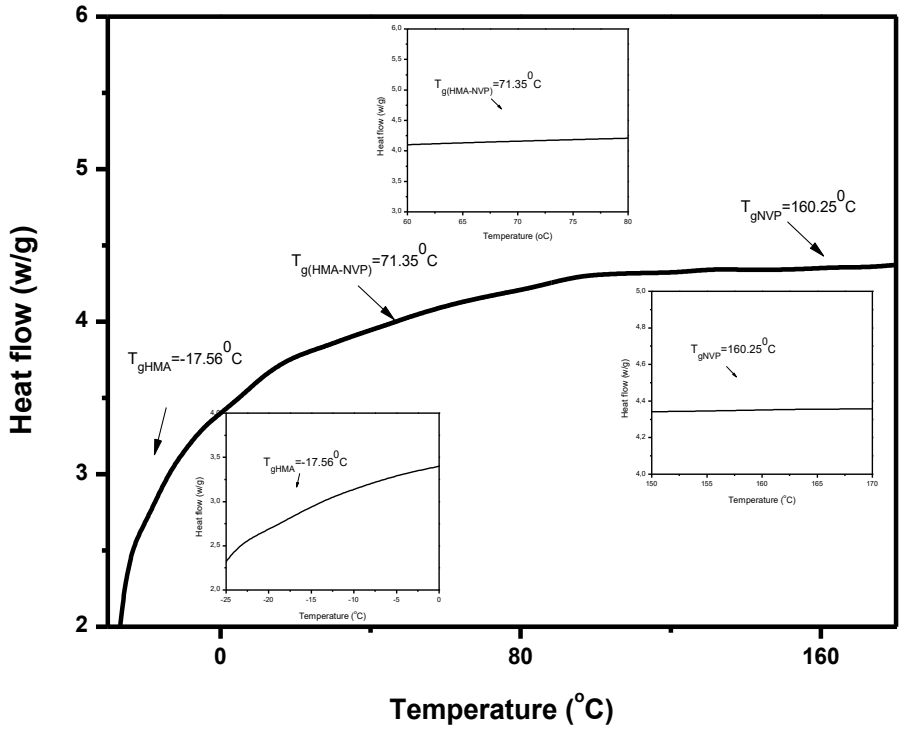
P(HMA-co-NVP)(20-80) με CTA 2



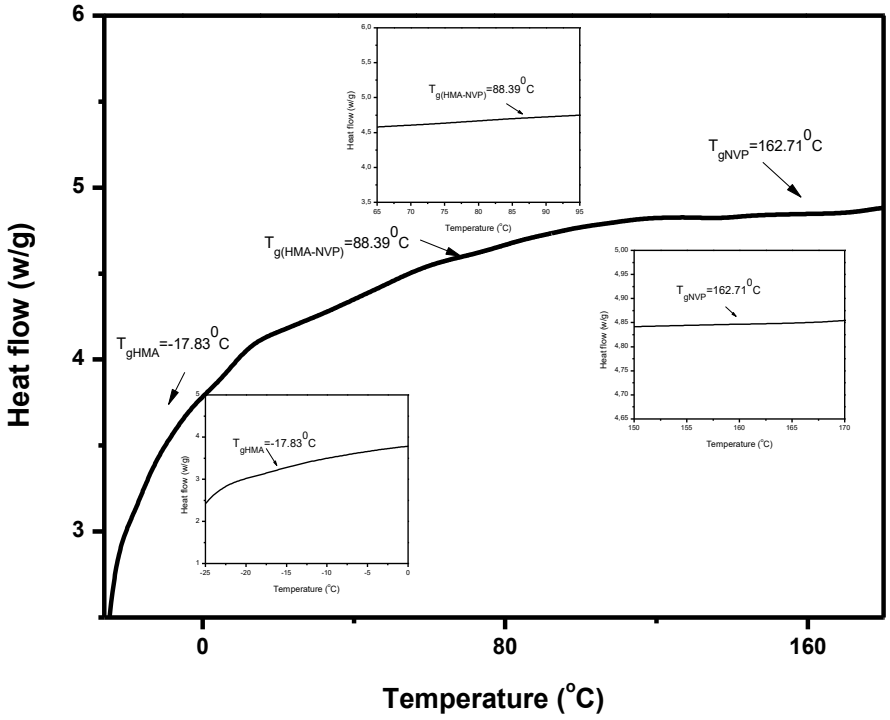
P(HMA-co-NVP)(40-60) με CTA 2



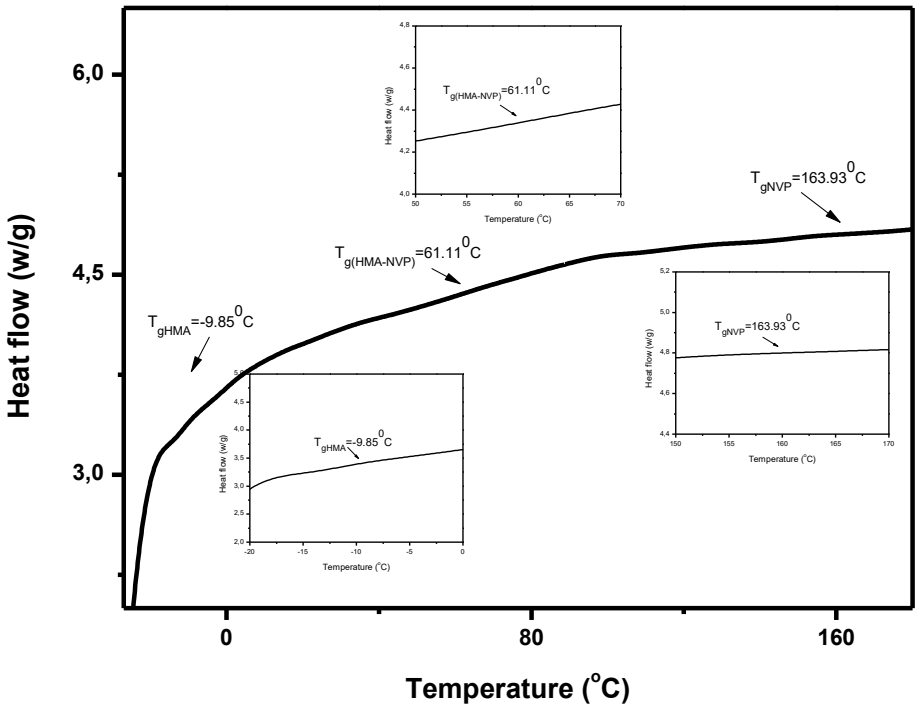
P(HMA-co-NVP)(50-50) με CTA 2



P(HMA-co-NVP)(60-40) με CTA 2

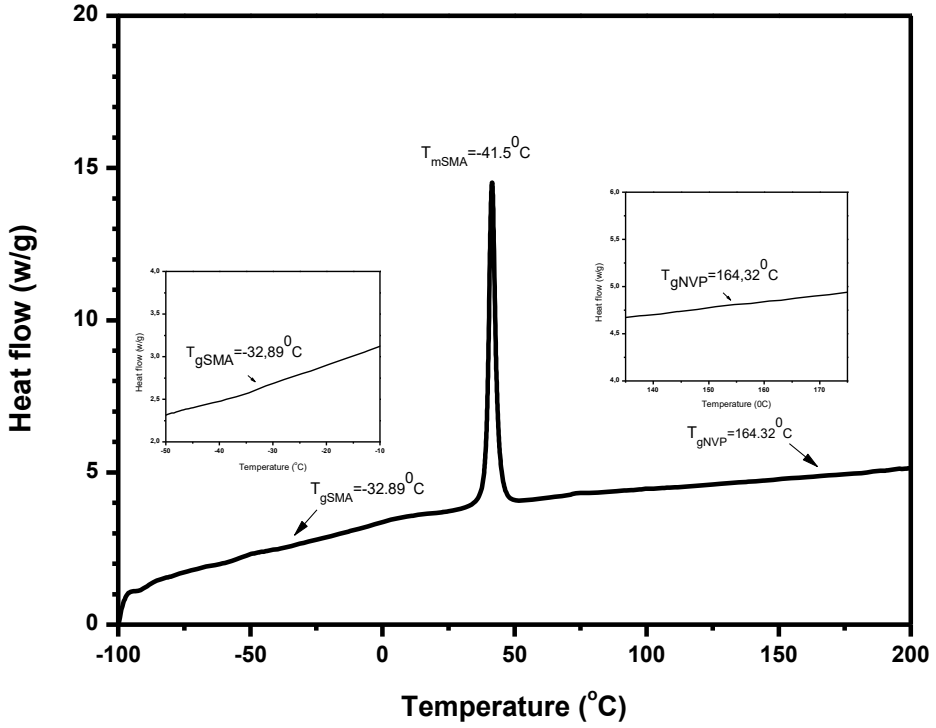


P(HMA-co-NVP)(80-20) με CTA 2

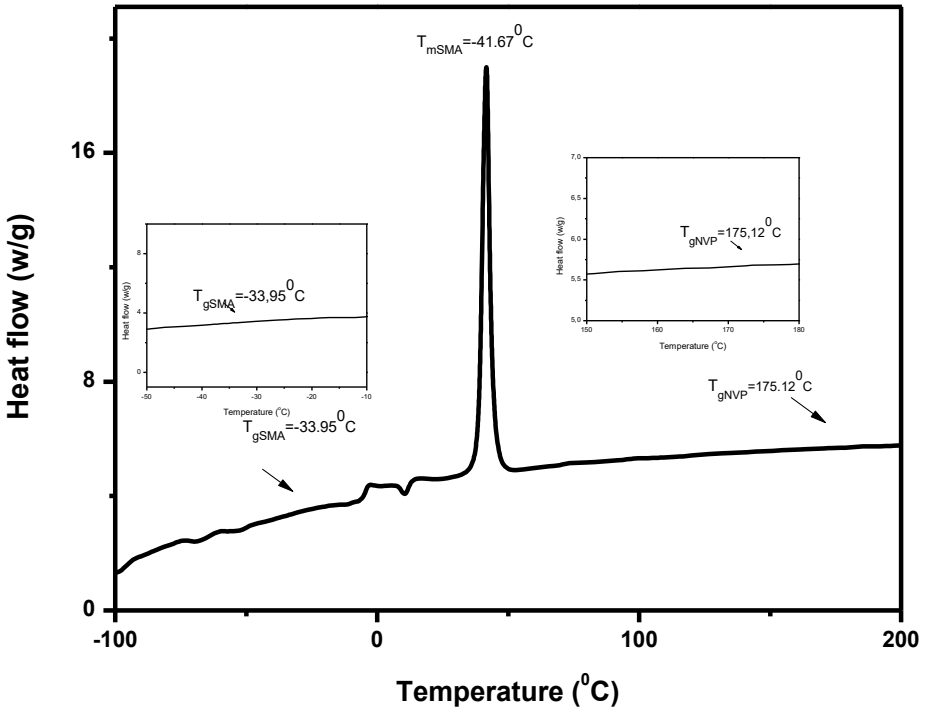


Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών P(SMA-co-NVP).

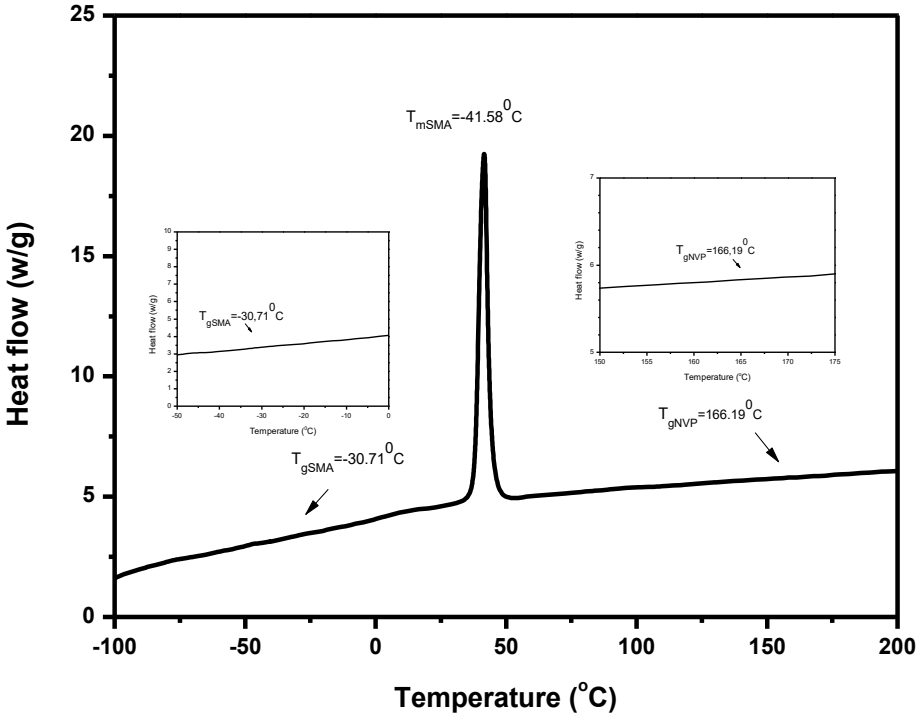
P(SMA-co-NVP)(20-80) με CTA 1



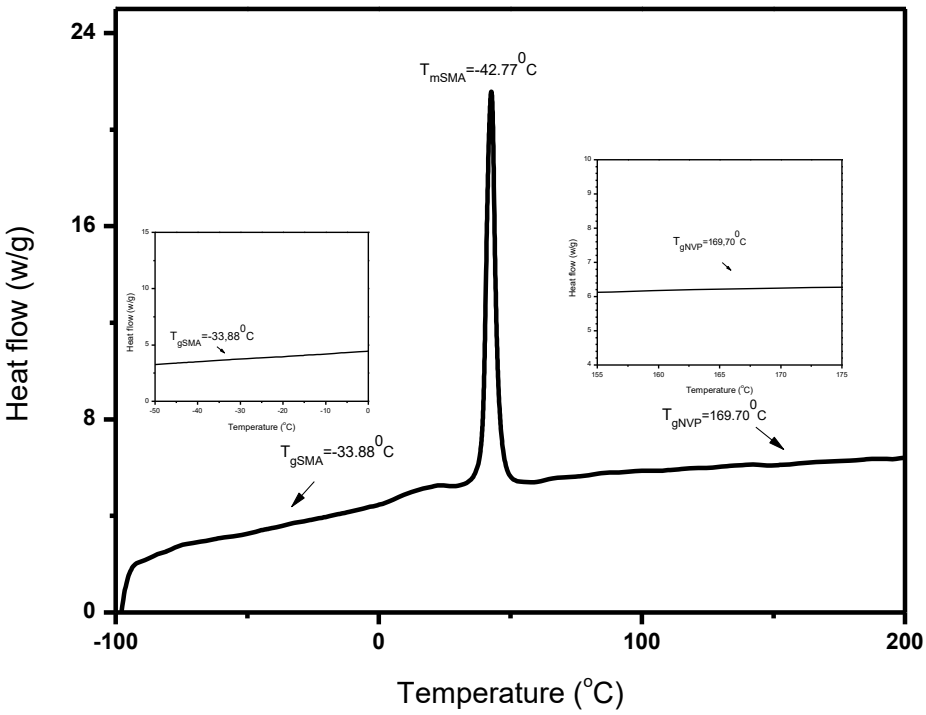
P(SMA-co-NVP)(40-60) με CTA 1



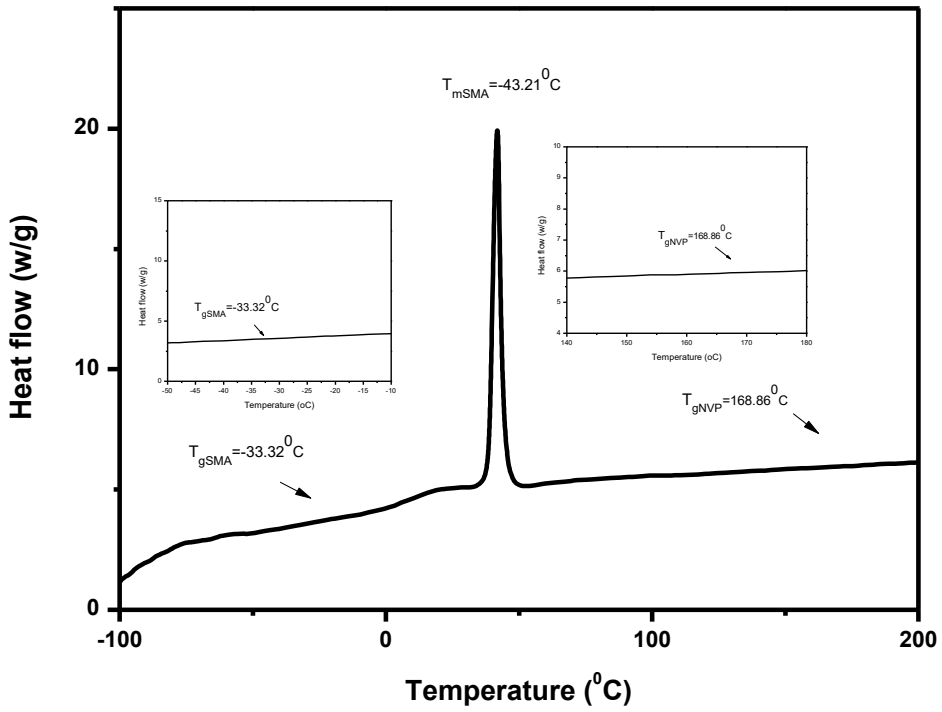
P(SMA-co-NVP)(50-50) με CTA 1



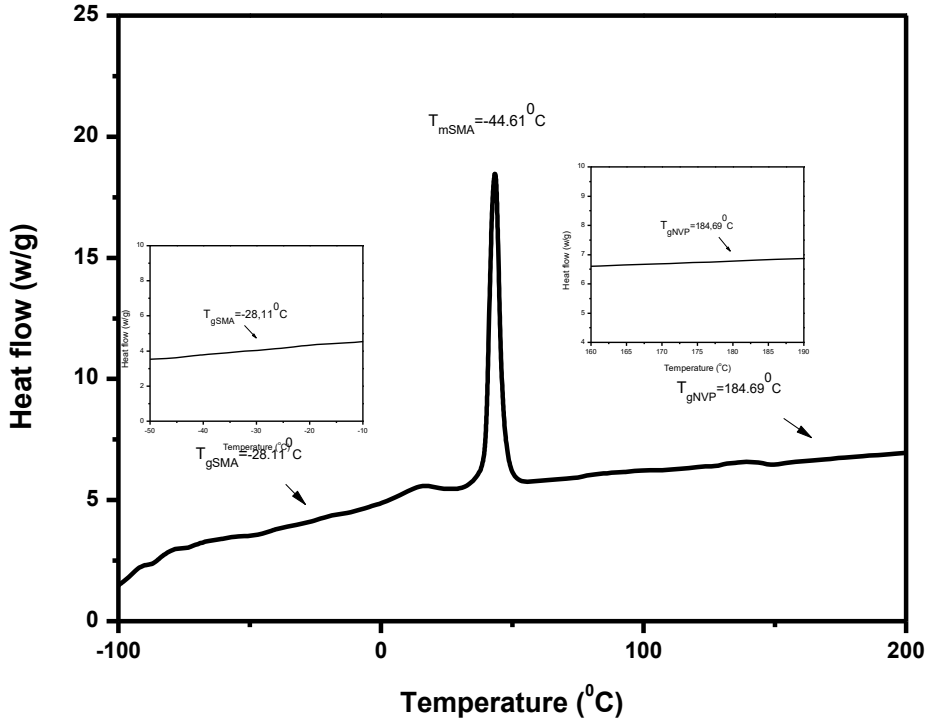
P(SMA-co-NVP)(60-40) με CTA 1



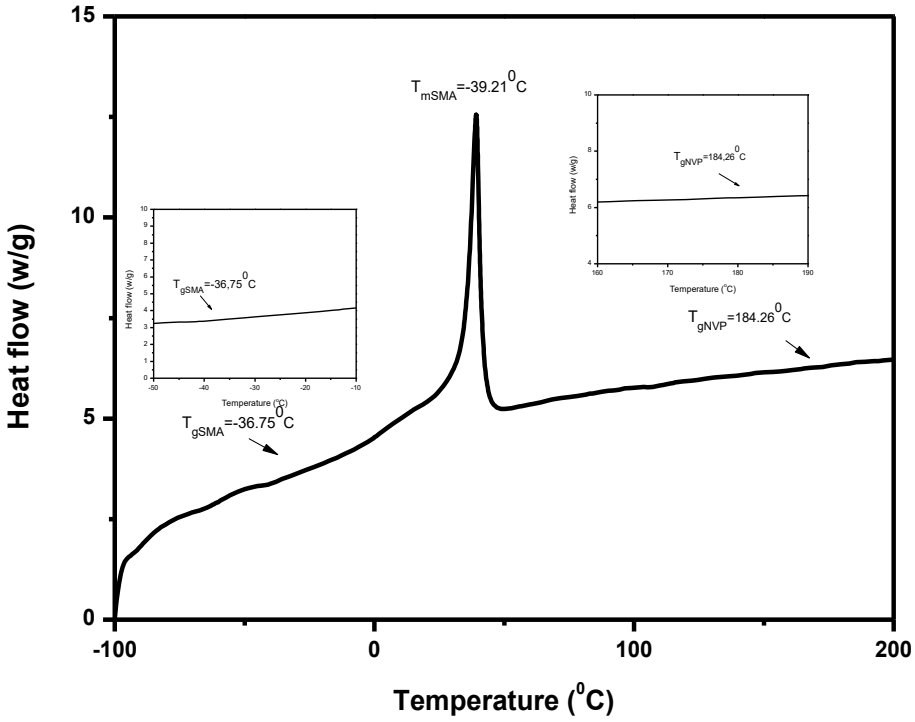
P(SMA-co-NVP)(80-20) με CTA 1



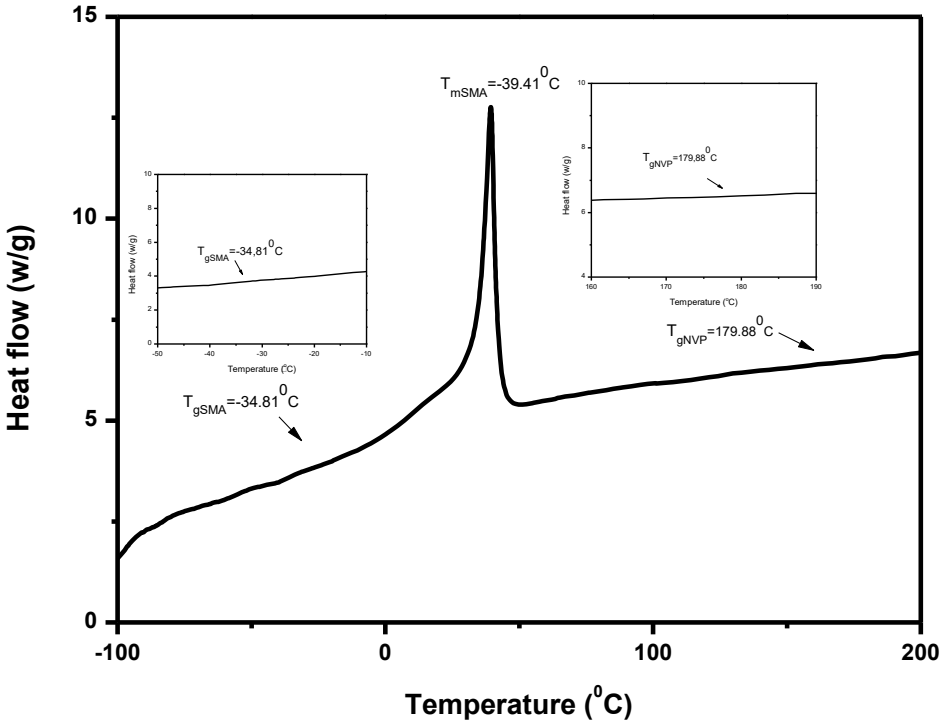
P(SMA-co-NVP)(20-80) με CTA 2



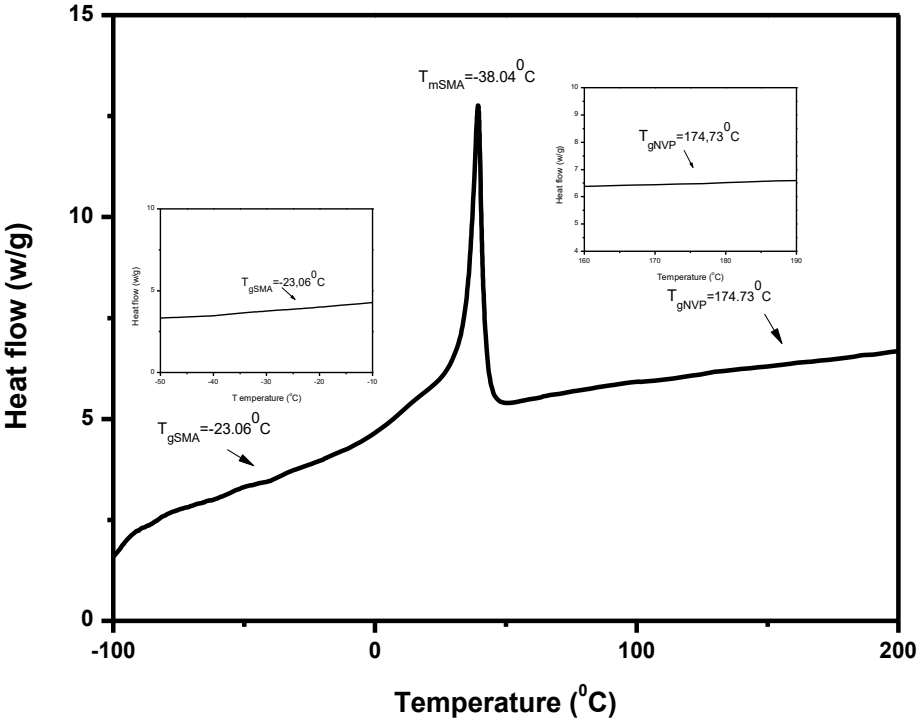
P(SMA-co-NVP)(40-60) με CTA 2



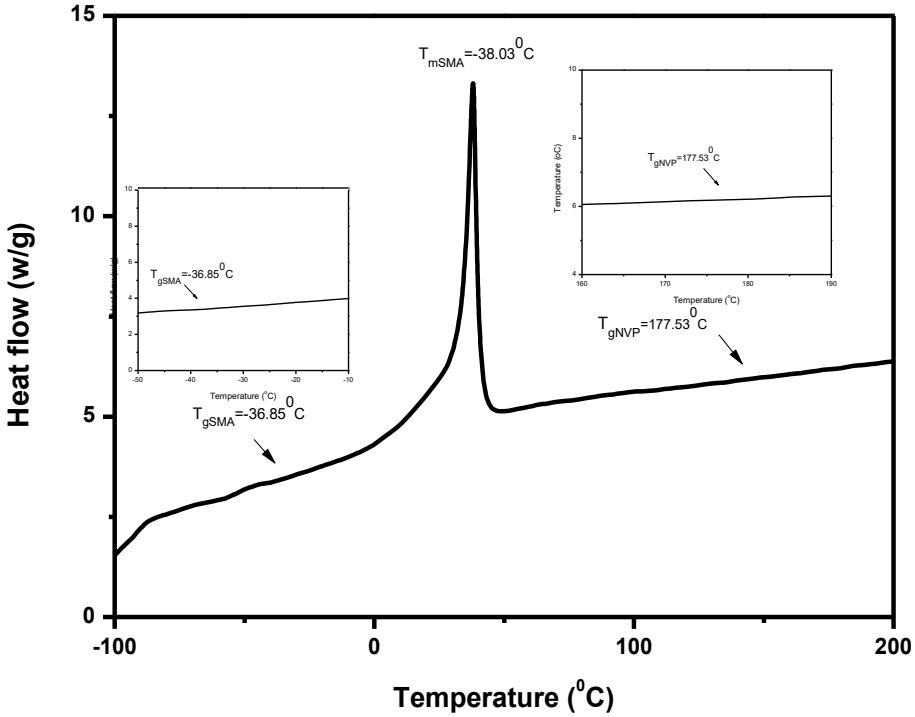
P(SMA-co-NVP)(50-50) με CTA 2



P(SMA-co-NVP)(60-40) με CTA 2



P(SMA-co-NVP)(80-20) με CTA 2



ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. M. Szwarc, *Living Polymers. Their Discovery, Characterization, and Properties*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1998, 36, 9.

2. G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update*, Aust. J. Chem. 2012, 65, 985.

3. G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *RAFT Polymerization and Some of its Applications*, Chem. Asian J. 2013, 8, 1634.

4. B. D. Fairbanks, P. A. Gunatillake and L. Meagher, *Biomedical applications of polymers derived by reversible addition/ fragmentation chain-transfer (RAFT)*, Adv. Drug Delivery Rev. 2015, 91, 141.

5. B. Adhikari, C. Sowmya, C. S. Reddy, C. Haranath, H. P. Bhatta, and R. N. Inturi, *Recent advances in nanogels drug delivery systems*, 2016, 5, 505.

6. K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of radical polymerization*, Wiley-Interscience, 2002.

7. G. Moad and E. Rizzardo, *Alkoxyamine-Initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates*, Macromolecules. 28: 8722–8728, 1995.

8. Y Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe and C. L. Mc Cormick, Water-Soluble Polymers. *Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT,* Macromolecules, 2001, 34 (7), pp 2248–2256.

9. V. Sciannamea, R. Jérôme and C. Detrembleur, *In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization,* Chem. Rev. 2008, 108, 1104.

10. D. H. Solomon, E. Rizzardo and P. Cacioli, *Common wealth Scientific and Industrial Research Organization*, Eur. Pat. EP 135280 A2 1985.

11. K. Matyjaszewski, *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*. Macromolecules, 45 (10), 4015–4039, 2012.

12. V. Coessens, T. Pintauer and K. Matyjaszewski, *Functional polymers by atom transfer radical polymerization*. Prog. Polym. Sci. 26, 337 2001.

13. D. M. Haddleton, D. Kukulj, E. J. Kelly and C. Waterson, *Atom transfer polymerization: Use of uridine and adenosine derivatized monomers and initiators*, Polym. Mater. Sci. Eng. 80, 145–146 1999.

14. C. Barner-Kowollik and S. Perriered, *The future of reversible addition fragmentation chain transfer polymerization,* Polym. Sci, 2008.

15. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, Ezio Rizzardo, and S. H. Thang*, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, Macromolecules 1998, 31, 5559.

16. B. Klumperman, *Reversible Deactivation Radical Polymerization.* Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1–27. 2015.

17. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, Ezio Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process,* Macromolecules 1998, 31, 5559.

18. T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Polymerization with living characteristics*, PATENT 1998.

19. P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard and D. Michelet*, Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation,* PATENT 1998.

20. S. Perrier and P. Takolpuckdee, *Macromolecular Design via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) / Xanthates (MADIX) Polymerization*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2005, 43, 5347.

21. G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process*, Aust. J. Chem. 2005, 58, 379.

22. G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update,* Aust. J. Chem. 2009, 62, 1402.

23. E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad and S. H. Thang, *Tailored polymers by free radical processes*, Macromol. Symp. 1999, 143, 291

24. G. Moad, J. Chiefari, J. Krstina, R. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer*, Polym. Int. 2000, 49, 993.

25. E. Rizzardo, J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, G. Moad and S. H. Thang, ACS Symp. T*hiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S−R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z*, Ser.2000,768,278.

26. G. Moad and E. Rizzardo, *Alkoxyamine-initiated Living Radical Polymerization: Factors*, Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates Macromolecules 1995, 28, 8722.

27. R. T. A. Mayadunne and E. Rizzardo, *Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization and Properties of the Perspective Polymer and Copolymers,* (Ed. J. Jagur-Grodzinski) 2005 (Nova Science Publishers Hauppauge, NY).

28. Ν. Ρόκα, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης. *Στατιστικά Συμπολυμερή της Ν-Βινυλοπυρρολιδόνης: Σύνθεση μέσω Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση, Χαρακτηρισμός, Θερμικές Ιδιότητες*, 2017.

29. M. Destarac, *On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization*, Polymer Rev. 2011, 51, 163.

30. J. Chiefari, R. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, and S. H. Thang, *Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z*, Macromolecules 2003, 36, 2273.

31. J. Chiefari, R. T. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang*, Living Radical Polymerization by the RAFT Process*, Int.Pat.9931144, (Chem. Abstr. 1999, 131, 45250w).

32. Y. K. Chong, J. Krstina, T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R),* Macromolecules 2003, 36, 2256.

33. P. Cacioli, D. G. Hawthorne, R. L. Laslett, E. Rizzardo and D. H. Solomon, *Copoly-merization of ω-Unsaturated Oligo (Methyl Methacrylate): New Macromonomers*, J. Macromol. Sci.: Chem. 1986, 23, 839.

34. Controlled Radical Polymerization Guide, Aldrich Materials Science, 2012.

35. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang*, RAFT Agent Design and Synthesis*, Macromolecules 2012, 45, 5321.

36. M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau and S. Z. Zard, *Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O-Alkyl Group. Macromol*, Rapid Commun. 2002, 23, 1049.

37. R. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents,* Macromolecules 1999, 32, 6977.

38. M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo and S. H. Thang, *Universal (Switchable) RAFT Agents*, JACS 2009, 131, 6914.

39. E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Kristina, J. Jeffery, T. P.T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, S. H. Thang, Mayadunne, G. Moad and S. H. Thang*, Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*, Macromolecules 1998, 31, 5559-5562.

40. S. Perrier and S. Takolpuckdee, *The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization*, P. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 5347–5393.

41. C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge and P. J. Vana*, Mechanism and kinetics of dithiobenzoate-mediated RAFT polymerization. I. The current situation,* Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 5809–5831.

42. J. F. Quinn, R. P. Chaplin and T. P. Davis, *Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 40(17), 2002, 2956–2966.

43. F. Haaf, A. Sanner and F. Straub*, Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses,* Polym. J. 1985, 17, 143.

44. Y. Maeda, T. Nakamura and I. Ikeda, *Hydration and Phase Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) and Poly(N-vinylpyrrolidone) in Water*, Macromolecules 2002, 35, 217.

45. A. Laukkanen, L. Valtola, F. M. Winnik and H. Tenhu, *Formation of Colloidally Stable Phase Separated Poly(N-vinylcaprolactam) in Water: A Study by Dynamic Light Scattering, Microcalorimetry, and Pressure Perturbation Calorimetry*, Macromolecules 2004, 37, 2268.

46. V. Boyko, S. Richter, I. Grillo and E. Geissler*, Structure of Thermosensitive Poly (N-vinylcaprolactam-co-N-vinyl pyrrolidone) Microgels,* Macromolecules 2005, 38, 5266.

47. W. Bae, S. Kwon, H.-S. Byun and H. Kima, *Phase behavior of the poly(vinyl pyrrolidone) + N-vinyl-2-pyrrolidone + carbon dioxide system*, J. of Supercritical Fluids 30, 2004, 127–137

48. L. Luo, M. Ranger, D. G. Lessard, D. Le Garrec, S. Gori, J. C. Leroux, S. Rimme and D. Smith, *Novel Amphiphilic Diblock Copolymer of Low Molecular*

Weight Poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(d,l-lactide): Synthesis, Characterization, and Micellization, Macromolecules 2004, 37, 4008.

49. M. Biswas and P. K. Mishra, *Some aspects of the polymerization of α-methyl styrene and N-vinyl pyrrolidone by $AsCl_3$ and $POCl_3$*, Polymer letters 1973, 11, 639.

50. G. Pound, Z. Eksteen, R. Pfukwa, J. M. McKenzie, R, Lange and B. Klumperman, *Unexpected Reactions Associated with the Xanthate-Mediated Polymerization of N-Vinylpyrrolidone*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2008, 46, 6575.

51. F. Huma, Z. Akhter, M. Zafar-Uz-Zaman and M. Yasin, *Release of dexamethasone from poly (N-vinyl pyrrolidone-co-n-hexyl methacrylate) copolymers of controlled hydrophilicity*, T. Journal of Applied Polymer Science, 128(1), 444–450, 2012.

52. K. Udipi, P. Cheng, M. Chen and S. P. U. S. Lyu, *Stent coating with gradient porosity*, Pat. 2,005,0084,515 A1, 2005.

53. P. Cheng, K. Udipi and M. U. S. Chen, *Terpolymers for controlled release of bioactive agents from implantable medical devices*, Pat. 7,815,927 B2, 2010.

54. B. V. Nielsen, T. G. Nevell, E. Barbu, J. R. Smith, G. D. Rees and C. Tsibouklis, *Multifunctional poly(alkyl methacrylate) films for dental care*, J. Biomed. Mater. 2011, 6, 015003.

55. W. A. Shalaby and J. U. S. Lindsey, *Tissue protecting spray-on copolymeric film composition*, Patent 7,842,749 B2, 2010.

56. J. Wu, J. Li, B. Deng, H. Jiang, Z. Wang, M. Yu, L. Li, C. Xing and Y. Li, *Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics,* Sci. Rep. 3 2013.

57. J. Yuan, Y. Li, X. Li, S. Cheng, L. Jiang, L. Feng and Z. Fan, *The "crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly (ethylene oxide)-b-polystyrene triblock copolymers in aqueous media*, Eur Polym J 2003, 39:767.

58. E. T. Kang and K. G. Neoh, *Brush-Type Amphiphilic Diblock Copolymers from "Living"/Controlled Radical Polymerizations and Their Aggregation Behavior*, 2005, 21(16):7180.

59. M. Huo, Z. Xu, M. Zeng, P. Chen, L. Liu, L. T. Yan, Y. Wei and J. Yuan, *Controlling Vesicular Size via Topological Engineering of Amphiphilic Polymer in Polymerization-Induced Self-Assembly*, Macromolecules 2017, 50, 9750−9759.

60. D. Zhang, Q. Zhang, L. Bai, D. Han, H. Liu and H. Yan, *Fabrication of an ionic-liquid-based polymer monolithic column and its application in the fractionation of proteins from complex biosamples*, Journal of Separation Science, 41(9), 1923–1929, 2018.

61. X. Yuan, W. Li, Z. Zhu, N. Han and X. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem,* Eng. Aspects 516, 2017, 305–316

62. F. R. Mayo, F. M. Lewis and J. Am. Copolymerization. I., *A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, Chem. Soc, 66,1594, 1944.

63. T. Jr. Alfrey and G. Goldfinger, *Determination of the reactivity ratios of methyl acrylate with the vinyl acetate, vinyl 2,2-dimethyl-propanoate, and vinyl 2-ethylhexanoate,* J. Chem. Phys., 12,205, 1994.

64. J. P. Kennedy, T. Kelen and F. Tüdös, *Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios.* Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 13(10), 2277–2289, 1975.

65. Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος, 2000.

66. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, 2004.

67. M. J. Bowden, *Formation of Macromolecules in ''Macromolecules''*, ed. F. A. Bovey and F. H. Winslow, New York 1979, chapter 2, p. 129.

68. P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker Inc, New York 1984, chapter 7, p. 423.

69. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, Third Edition, John Wiley and Sons Inc, New York 1984, p. 101.

70. T. Kelen and F. Tudos, *Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method*, J. Macromol, Sci, Chem, 9, 1, 1975.

71. U. Beginn, *COPOINT – a simple computer program to determine copolymerization parameters by numerical integration*, e-Polymers 2005, 73, 1.

72. T. Fukuda, Y.-D. Ma and H. Inagaki, *Free-radicalcopolymerization. Determination of rate constants of propagation and termination for styrene/methyl methacrylate system. A critical test of terminal-model kinetics,* Macromolecules,1985,18(1), pp 17–26.

73. T. Fukuda, A. Goto, Y. Kwak, C. Yoshikawa and Y.-D. Ma., *Penultimate unit effects in free radical copolymerization*, Macromolecular Symposia, 2002, 182(1), 53–64.

74. C. A. Barson and D. R. Fenn, *A method for determining reactivity ratios when copolymerizations are influenced by penultimate group effects*, D. R. Eur. Polym. J. 1987, 23, 833.

75. G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, 2004.

76. M. J. Bowden, F. A. Bovey and F. H. Winslow, *Formation of Macromolecules in ‘’Macromolecules’’* New York 1979, chapter 2.

77. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, Third Edition, John Wiley and Sons Inc., New York 1984.

78. S. Igarashi, *Representation of composition and blockiness of the copolymer by a trianfhlar coordinate system*, Polymer Letters 1963, 1, 359.

79. H-G. Elias, Macromolecules. Vol 2*: Synthesis, Materials, and Technology*, Springer, New York, 1984.

80. A. L. Burke, T. A. Duever and A. Penlidis, *Model discrimination via designed experiments: Discriminating between the terminal and penultimate models based on triad fraction data*, Macromolecular Theory and Simulations, 3(6), 1005–1031, 1994.

81. D. A. Skoog, J. F. Holler and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis* (5 ed.), New York. pp. 805–808, 1998.

82. C. S. Wu, *Handbook of size exclusion chromatography*, Marcel Dekker, 1995.

83. P. Hiemenz and T. Lodge, *Polymer Chemistry*, CRC Press, 2007.

84. H. Barth and J. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, Wiley, New York, 1991.

85. P. Hiemenz, "*Polymer Chemistry: The Basic Concepts*", Marcel Dekker, New York, Chap. 1, pp. 642-652, 1984.

86. U. W. Gedde, "*Polymer Physics*", Chapman and Hall: UK, Chap.1, pp.118, 1995.

87. Θ. Μαυρομούστακος, Ι. Ματσούκας, *Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού*, Εκδόσεις Παρισιάνος, 2006.

88. D. Campell, R. Pethrick and J. White, *Polymer Characterizaton-Physical Techniques*, Stanley Thornes Ltd, 2000.

89. J. McMurry, Οργανική Χημεία Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998, ch. 13.

90. T. Yalcin and L. Li, *Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for polymer analysis: solvent effect in samples preparation*, J. Am. Soc. Mass Specrom, 1998, 9, 1303.

91. K. Hatada, *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer, Berlin, 2004.

92. H. G. Barth and J. W. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Willey & Sons Ed., 1991, ch. 11, p. 408-485.

93. M. L. Martin, J. J. Delpuech and G. J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., 1980.

94. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, ACS, Washington, 1992.

95. D. A. Skoog, J. F. Holler and S. R. Crouch, Principles *of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007.

96. Γ. Καραγιαννίδης και Ε. Σιδερίδου, *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη, 1999.

97. Y. Kong and J. N. Hay, *The measure of the crystallinity of polymers by DSC*, Polymer, 43(14), 3873–3878, 2002.

98. N. S. Murthy, Y. P. Khanna and A. Signorelli, *Crystallinities of poly(chlorotrifluoroethylene) and its copolymers by differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and density measurements*, Polym Enging Sci 1991, 29:14707.

99. D. C. Bassett, R. H. Olley and I. M Al. Raheil, *On crystallization phenomena in PEEK Polymer,* 1998, 29(10), 1745–1754, Polymer.

100. T. Toda, H. Yoshida and K. Fukunishi, *Structure and molecular motion changes in poly(ethylene terephthalate) induced by annealing under dry and wet conditions*, Polymer 1995;36:699.

101. J. M. Huang, P. P. Chu and F. C. Chang, *Crystallization and melting behaviors of poly(trimethylene terephthalate),* Polymer 2000, 41:1741.

102. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas and M. Pitsikalis, *Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques,* J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2000, 38, 3211.

103. R. Serway, Physics for Scientists and Engineers With Modern Physics Saunders Golden Sunburst Series, 1990.

104. D. Uhrig and J. W. Mays, *Experimental Techniques in High–Vacuum Anionic Polymerization*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2005, 43, 6179.

105. C. A. Barson and D. R. Fenn, *Copolymers of 4-(3',4'-Dimethoxycinnamoyl) phenyl Acrylate and MMA: Synthesis, Characterization, Photocrosslinking Properties, and Monomer Reactivity Ratios*, Polym. J. Vol. 25, No. 7/8, 1989, pp. 719-720.

106. F. Huma, Z. Akhter, M. Zafar-Uz-Zaman and T. J. Yasin, *Crosslinking of poly(N-vinyl pyrrolidone-co-n-butyl methacrylate) copolymers for controlled drug delivery*, Appl. Polym. Sci. 2012

107. S. Borchan, I. Zadneprovskaya, T. M. Babayev and U.N. Musayev, *Copoly-merization of N-vinylpyrrolidone with quinine*, Polym. Sci. U.S.S.R. 1987, 29, 43.

108. N. Roka, O. Kokkorogianni and M. Pitsikalis, *Statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate via RAFT: Monomer reactivity ratios, thermal properties and kinetics of thermal decomposition*. Polymer chemistry 2017.

109. S. Mahajan, S. Renker, P. F. W. Simon, J. S. Gutmann, A. Jain, Sol M. Gruner, L. J. Fetters, G. W. Coates and U. Wiesner, *Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Dendrimers Based on Aliphatic Polyether-Type Dendritic Cores*, Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 1047–1055.

110. J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Textbook Company Limited, London, 1973.

111. M. Pitsikalis, E. Siakali-Kioulafa, and N. Hadjichristidis, *Block Copolymers of Styrene and Stearyl Methacrylate*, Macromolecules 2000, 33, 5460-5469.

112. N. A. Plate and V. P. J. Shibaev, *Comb-like polymers. Structure and properties*, Polym. Sci., Macromol. Rev. 1974, 8, 117.