



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός αμφίφιλων δισυσταδικών
συμπολυμερών πολυ(ακρυλικού οξέος)-πολυστυρενίου
και αγώγιμων δισυσταδικών συμπολυμερών
πολυ(παρα-φαινυλενίου)-πολυστυρενίου**

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΜΥΓΙΑΚΗΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ

Οκτώβριος 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών
πολυ(ακρυλικού οξέος)-πολυστυρενίου και αγώγιμων δισυσταδικών
συμπολυμερών πολυ(παρα-φαινυλενίου)-πολυστυρενίου**

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΜΥΓΙΑΚΗΣ

A.M.: 121008

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

03.10.2014

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών (AmBC) πολυστυρενίου-πολυ(ακρυλικού οξέος) (PS-b-PAA). Η σύνθεση των πολυμερών αυτών έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό, σε συνδυασμό με τις τεχνικές υψηλού κενού και υαλουργίας. Αρχικά συντέθηκε δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολυ(τριτοταγούς βουτυλεστέρα), (PS-b-PtBA) με διαδοχική προσθήκη των μονομερών στυρενίου και ακρυλικού τριτοταγούς βουτυλεστέρα με απαραίτητη δευτεροταγές βουτυλολίθιο. Ακολούθως έγινε αποπροστασία της ομάδας t-butyl στην συστάδα του (PtBA) προς σχηματισμό πολυ(ακρυλικού οξέος), με την χρήση υδροχλωρικού οξέος και με παράλληλη θέρμανση. Σκοπός των συνθέσεων αυτών είναι η ανάπτυξη βιομιμικών υλικών, συνδέοντας ολιγοπεπτίδια κρυσταλλικής δομής β-φύλλου με αντίδραση click στην συστάδα του πολυ(ακρυλικού οξέος), μετά την χημική τροποποίησή της. Τα σύνθετα αυτά υλικά σχηματίζουν αυτο-οργανούμενες υπερμοριακές δομές, με μηχανικές ιδιότητες που αναμένεται να προσομοιάζουν αυτές του μεταξιού και των οστών.

Επιπροσθέτως, περιγράφεται η σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου πολυπαραφαινυλενίου, (PS-b-PPP) με ανιοντικό πολυμερισμό και χρήση των τεχνικών υψηλού κενού και υαλουργίας. Αρχικά συντέθηκε δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου, πολυ(1,4-κυκλοεξαδιενίου) με διαδοχική προσθήκη στυρενίου και 1,3-κυκλοεξαδιενίου. Ακολούθως η συστάδα του κυκλοεξαδιενίου αφυδρογονώθηκε, με χρήση 2,3-διχλωρο-5,6-δικύανο-1,4-βενζοκινόνης(DDQ) σε λουτρό υπερήχων, προς πολυπαραφαινυλένιο. Η σύνθεση αυτή αποτέλεσε προκαταρκτικό πείραμα για την μελλοντική μελέτη δισυσταδικών ημιαγωγικών πολυμερών όπου η συστάδα του πολυπαραφαινυλενίου συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων και η συστάδα του πολυστυρενίου εμβολιασμένου με φουλερένια ως δέκτης, με σκοπό την βελτιστοποίηση της ετεροεπαφής στην κατασκευή πολυμερών φωτοβολταϊκών στοιχείων. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε με την μέθοδο της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών(SEC), ενώ ο δομικός χαρακτηρισμός

έγινε με φασματοσκοπία υπερύθρων(FT-IR) και με πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό(NMR).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία πολυμερών, σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ανιοντικός πολυμερισμός, αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή, αποπροστασία, αφυδρογόνωση, πολύ(ακρυλικό οξύ), πολύ(ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας) πολυκυκλοεξαδιένιο, πολυπαραφαινυλένιο, πολυστυρένιο, συζυγιακά πολυμερή, SEC, φασματοσκοπία IR, φασματοσκοπία NMR

Abstract

In this thesis, the synthesis of polystyrene-poly(acrylic acid) amphiphilic block co-polymers (AmBC) is described. These polymers were synthesized via anionic polymerization, combined with high vacuum technique and the usage of scientific glass blowing. The synthesis was achieved through sequential addition of styrene and tert-butyl acrylate to form polystyrene-block-poly(tert-butyl acrylate) copolymer using sec-butyl lithium as initiator, followed by de-protection of the poly(tert-butyl acrylate) to poly(acrylic acid), using hydrochloric acid and heating. This synthesis is aiming to the development of new biomimetic materials, by connecting oligopeptides of beta-sheets crystallic order by click reaction, on the previously chemically modified poly(acrylic acid) block. These composite materials are anticipated to simulate the mechanical properties of silk and bone, due to their self assembly at supramolecular structures.

Furthermore, the synthesis of polystyrene-block-polyparaphenylene with anionic polymerization in combination with high vacuum technique and scientific glass blowing is described. At first, polystyrene-block-polycyclohexadiene was synthesized, with sec-butyl lithium as initiator. Subsequently, the polycyclohexadiene block was dehydrogenated using 2,3-dichloro-5,6dicyano-1,4-benzoquinone, over ultrasonication, in order to form polyparaphenylene. This synthesis constitutes preliminary experiments in the conjugated organic photovoltaics field, in order to optimize the heterojunction properties. Throughout the experiments, the molecular characteristics of the resulting polymers were observed through size exclusion chromatography (SEC), whereas the structural characterization was achieved using infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR).

SUBJECT AREA: Polymer chemistry, polymer synthesis and characterization.

KEYWORDS: Anionic polymerization, amphiphilic block copolymers, deprotection, dehydrogenation, poly(acrylic acid), poly(tert butyl acrylate), polycyclohexadiene, polyparaphenylene, polystyrene, SEC, IR spectroscopy, NMR spectroscopy

Στην οικογένειά μου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Σακελλαρίου Γεώργιο, λέκτορα του τμήματος Χημείας και επιβλέποντα αυτής της εργασίας, για την καθοδήγησή του και για την άριστη μεταξύ μας συνεργασία.

Επίσης ευχαριστώ τους κυρίους Ιατρού Ερμόλαο και Πιτσικάλη Μαρίνο, αναπληρωτές καθηγητές του τμήματος Χημείας, για τις γνώσεις που μου χάρισαν στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές τους».

Ακόμα ευχαριστώ τους συναδέλφους μου και όσους άλλους ήταν δίπλα μου και με βοήθησαν, σε όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού αυτού.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, για την στήριξη και την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ.....	19
1.1 Δισυσταδικά Αμφίφιλα Συμπολυμερή (Amphiphilic Block Copolymers ABCs).....	19
1.1.1 Πολυμερισμός (μεθ)ακρυλικού οξέος.....	23
1.1.2 Ανιοντικός πολυμερισμός.....	24
1.1.3 Άλλοι ελεγχόμενοι πολυμερισμοί.....	26
1.1.4 Αντιδράσεις μεταπολυμερισμού(αποπροστασία).....	27
1.1.5 Αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυ((μεθ)ακρυλικού οξέος) (polystyrene-block-poly(meth)acrylic acid) (PS-b-P(M)AA).....	28
1.2 Συζυγιακά πολυμερή.....	30
1.2.1 Πολυ(1,4-φαινυλένιο) (PPP).....	32
1.3 Ανιοντικός πολυμερισμός.....	34
1.3.1 Απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού.....	36
1.3.2 Διαλύτες.....	37
1.3.3 Μονομερή που πολυμερίζονται ανιοντικά.....	37
2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ.....	38
2.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).....	38
2.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (H-NMR).....	39
2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).....	41
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	43
3.1 Γραμμή υψηλού κενού.....	43
3.2 Διαλύτες.....	48
3.2.1 Βενζόλιο.....	48
3.2.2 Τετραϋδροφουράνιο(THF).....	49

3.2.3 Εξάνιο	49
3.3 Καθαρισμός Μονομερών	50
3.3.1 Στυρένιο	51
3.3.2 1,3-Κυκλοεξαδιένιο	52
3.3.3 Αιθυλενοξειδίο	52
3.3.4 1,1-διφαινυλο-αιθυλένιο(DPE)	53
3.3.5 Ακρυλικός Τριποταγής Βουτυλεστέρας (tBA)	54
3.4 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων	55
3.4.1 1,3-διαζα-δικυκλο[2,2,2]οκτάνιο(DABCO)	55
3.4.2 Χλωριούχο λίθιο	56
3.4.3 Μεθανόλη.....	57
3.4.4 Δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο	58
3.5 Καθαρισμός Συσκευών	58
3.6 Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου	62
3.7 Αραίωση αντιδραστηρίων	63
3.8.1 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA δύο σταδίων	66
3.8.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA ενός σταδίου ...	70
3.8.3 Αποπροστασία PS-b-PtBA	72
3.9 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυ(1,4 φαινυλενίου) (PS-b-PPP).....	73
3.9.1 Σύνθεση πρόδρομου δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυ(1,4-κυκλοεξαδιενίου) (PS-PCHD)	73
3.9.2 Αφυδρογόνωση συστάδας πολυκυκλοεξαδιενίου προς πολυφαινυλένιο.....	74
3.10 Συσκευές Μοριακού Χαρακτηρισμού	74
3.10.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	74

3.10.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹ H NMR)	74
3.10.3 Φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)....	75
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	76
4.1 Σύνθεση PS-b-PtBA σε βενζόλιο/THF #1 και αποπροστασία.....	76
4.1.1 Σύνθεση PS-DPE ⁻ Li ⁺ #1.....	76
4.1.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA #1	77
4.1.3 Αντίδραση αποπροστασίας #1.....	80
4.2 Σύνθεση PS-b-PtBA σε βενζόλιο/THF και αποπροστασία #2.....	83
4.2.1 Σύνθεση PS-DPE ⁻ Li ⁺ #2.....	83
4.2.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2.....	83
4.2.3 Αντίδραση αποπροστασίας.....	86
4.3 Σύνθεση PS-b-PAA #3	88
4.3.1 Πολυμερισμός PS-b-PtBA σε THF	88
Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, φαίνεται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2966cm ⁻¹ , που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των μεθυλίων, της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας, στα 1726cm ⁻¹ η κορυφή της έκτασης του δεσμού C=O, και η κορυφή στα 1384cm ⁻¹ λόγω της συμμετρικής παραμόρφωσης των μεθυλίων.....	92
4.3.2 Αντίδραση αποπροστασίας.....	92
4.4 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PPP	94
4.4.1 Πολυμερισμός δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PCHD.....	94
4.4.2 Αφυδρογόνωση συστάδας PCHD προς PPP	98
5. Συμπεράσματα-Μελλοντικοί στόχοι	102
6. Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια	104
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	106

κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση αμφίφιλου δισυσταδικού συμπολυμερούς.	19
Εικόνα 2: a) <i>tBA</i> , b) <i>tBMA</i>	20
Εικόνα 3: a) μικκύλιο και b) κυστίδιο, του δισυσταδικού συμπολυμερούς σε εκλεκτικό διαλύτη.....	21
Εικόνα 4: Πολύπλοκες αρχιτεκτονικές συμπολυμερών <i>P(M)AA</i>	22
Εικόνα 5: Διάφορα προστατευμένα είδη του (μεθ)ακρυλικού οξέος.....	24
Εικόνα 6: Διάφορα συζυγιακά πολυμερή, με το συζυγιακό σύστημα(π) και την διαλυτή πλευρική ομάδα(<i>sub</i>)	31
Εικόνα 7: <i>PPP</i>	32
Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα γραμμής υψηλού κενού	44
Εικόνα 9: <i>Tesla Coil HF Generator</i>	46
Εικόνα 10: α) Break-seal, β) seal-off.....	46
Εικόνα 11: Τυπική συσκευή συλλογής καθαρισμένων μονομερών	50
Εικόνα 12: Στυρένιο	51
Εικόνα 13: 1,3-κυκλοεξαδιένιο	52
Εικόνα 14: Αιθυλενοξείδιο	52
Εικόνα 15: <i>DPE</i>	53
Εικόνα 16: Συσκευή καθαρισμού <i>DPE</i>	54
Εικόνα 17: Ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας	55
Εικόνα 18: <i>DABCO</i>	55
Εικόνα 19: Συσκευή καθαρισμού <i>DABCO</i>	56
Εικόνα 20: Συσκευή καθαρισμού <i>LiCl</i>	57
Εικόνα 21: Συσκευή για απομόνωση μεθανόλης	58
Εικόνα 22: α) Τμήμα καθαρισμού συσκευής <i>Roovers</i> , β) απλό τμήμα καθαρισμού	59
Εικόνα 23: Συσκευή σύνθεσης δευτεροταγούς βουτυλολιθίου	63

Εικόνα 24: Συσκευή αραίωσης.....	65
Εικόνα 25: Συσκευή Roovers για την σύνθεση PS-DPE Li.....	66
Εικόνα 26: Συσκευή πολυμερισμού για το PS-b-PtBA.....	68
Εικόνα 27: Συσκευή πολυμερισμού PS-b-PtBA.....	70
Εικόνα 28: Χρωματογράφημα SEC του PS-DPE(1).....	77
Εικόνα 29: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA1.....	78
Εικόνα 30: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA1.....	79
Εικόνα 31: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA1.....	80
Εικόνα 32: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA1.....	81
Εικόνα 33: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA1.....	82
Εικόνα 34: Χρωματογράφημα SEC του PS-DPE(2).....	83
Εικόνα 35: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2	84
Εικόνα 36: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2.....	85
Εικόνα 37: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2.....	86
Εικόνα 38: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA2.....	87
Εικόνα 39: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA2.....	88
Εικόνα 40: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA3.....	90
Εικόνα 41: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA3.....	91
Εικόνα 42: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA3.....	92
Εικόνα 43: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA3.....	93
Εικόνα 44: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA3.....	94
Εικόνα 45: Χρωματογράφημα SEC συστάδας πολυστυρενίου.....	95
Εικόνα 46: Χρωματογράφημα SEC δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PCHD.....	96

Εικόνα 47: Φάσμα NMR πολυμερούς PS-b-PCHD	97
Εικόνα 48: Χρωματογράφημα SEC δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PPP.	99
Εικόνα 49: Φάσμα NMR πολυμερούς PS-b-PPP	100

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Σύνθεση μακροαπαρχητή <i>PS-DPE Li</i>	67
Πίνακας 2: Πολυμερισμός <i>PS-b-PtBA</i> δύο σταδίων	70
Πίνακας 3: Πολυμερισμός <i>PS-b-PtBA</i> ενός σταδίου	71
Πίνακας 4: Αντίδραση αποπροστασίας	72
Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας πολυμερισμών	101

Πρόλογος

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

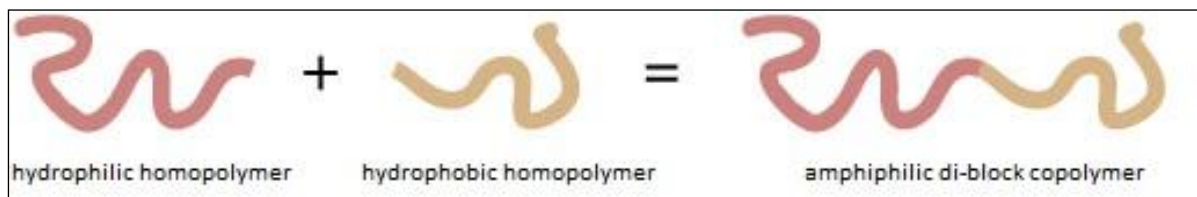
Η εργασία υποβλήθηκε στο Τμήμα Χημείας για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Η σύνθεση ομοπολυμερών και συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε στις γραμμές υψηλού κενού και τις συσκευές πολυμερισμού του Εργαστηρίου Πολυμερών. Η λήψη των φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού πραγματοποιήθηκε στα Εργαστήρια Οργανικής και Ανόργανης Χημείας του Τμήματος.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

1.1 Δισυσταδικά Αμφίφιλα Συμπολυμερή (Amphiphilic Block Copolymers ABCs)

Με τον όρο αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή, αναφερόμαστε στα πολυμερή εκείνα, τα οποία αποτελούνται από δύο συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης, η μία υδρόφιλη και το άλλη υδρόφοβη, ενωμένες στο ένα τους άκρο με ομοιοπολικό δεσμό(Εικόνα 1). Αυτή η συνύπαρξη στην ίδια μακρομοριακή αλυσίδα, δύο συστάδων με διαφορετική διαλυτότητα στο νερό, δίνει στα ABCs την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται προς διατεταγμένες νανοδομές, όταν βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα, ή γενικότερα σε εκλεκτικούς ως προς την μία συστάδα διαλύτες ^[1-4].

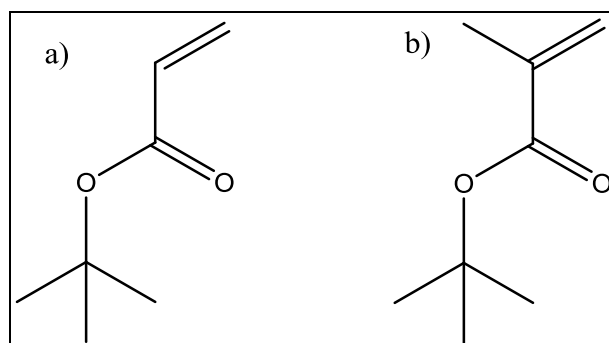


Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση αμφίφιλου δισυσταδικού συμπολυμερούς

Τα πολυμερή αυτά βρίσκουν εφαρμογή σε ποικίλα πεδία. Ενδεικτικά, ABCs έχουν χρησιμοποιηθεί ως νανομεταφορείς σε συστήματα μεταφοράς και απελευθέρωσης φαρμάκων, ως νανοεκμαγεία για την σύνθεση νανοδομημένων υλικών, ως επειφανιοδραστικές ουσίες και σταθεροποιητές, σε έξυπνα συστήματα καταλυτικού διαχωρισμού, στην κατασκευή μεμβρανών, λεπτών υμενίων, αισθητήρων κ.α. ^[5-11]

Μεταξύ των άλλων, μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον συγκεντρώνουν και τα αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή του πολυ(μεθακρυλικού οξέος) (poly(methacrylic acid)) (PMAA) και του πολυ(ακρυλικού οξέος) (poly(acrylic acid)) (PAA) (Εικόνα 2). Τα κατά συστάδες πολυμερή που περιέχουν PMAA και PAA ανήκουν στην κατηγορία των ιοντικών κατά συστάδες συμπολυμερών ή

πολυηλεκτρολυτών, με βαθμό ιονισμού άμεσα εξαρτώμενο από το pH και την ιοντική ισχύ του υδατικού διαλύματος ^[12].

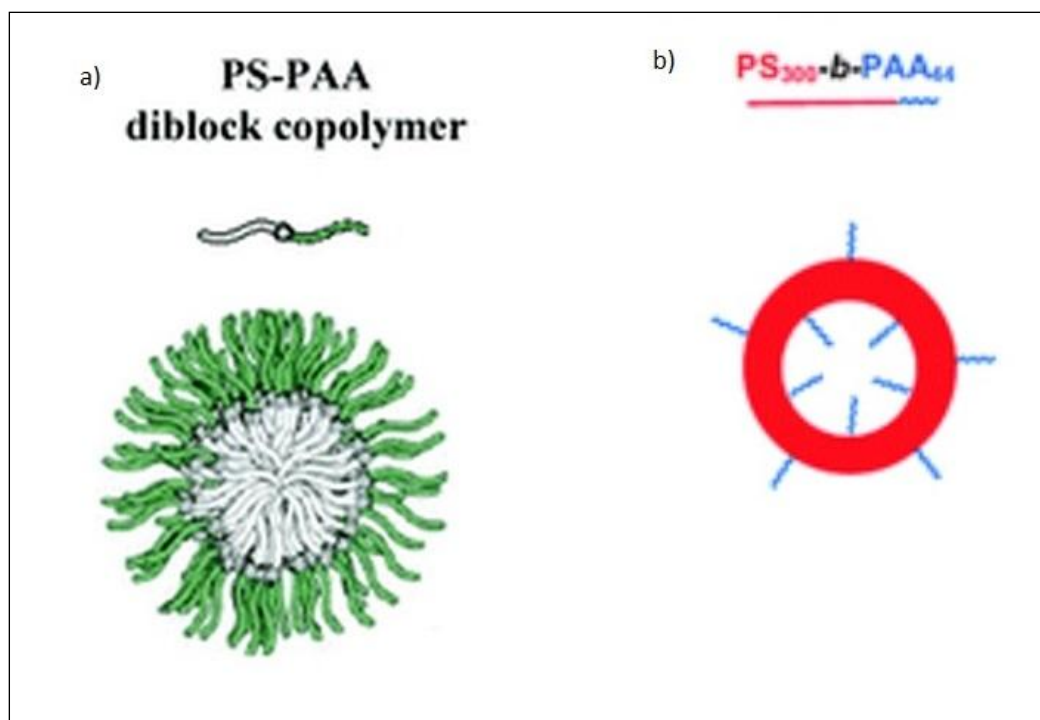


Εικόνα 2: a) *tBA*, b) *tBMA*

Τέτοια πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τα πεδία της επιστήμης των υλικών, της φαρμακευτικής, της βιοχημείας και της επιστήμης των πολυμερών. Όταν διαλύονται σε εκλεκτικό διαλύτη για την μία από τις δύο συστάδες υπό ελεγχόμενες συνθήκες, έχουν την ικανότητα να αυτό-οργανώνονται σε μικκύλια ή κυστίδια με διαστάσεις στην περιοχή της νανοκλίμακας (Εικόνα 3). Η δομή, το μέγεθος και οι ιδιότητες των μικκυλίων τόσο του PS-*b*-PAA^[13-16] όσο και του PS-*b*-PMAA^[17-19] έχουν μελετηθεί διεξοδικά, ενώ παράλληλα έχουν βρει εφαρμογή στην παραγωγή πολλών προηγμένων υλικών και διατάξεων, όπως ημιαγωγίμα νανοσωματίδια^[20], μικκύλια με ενσωματωμένους νανοσωλήνες^[21], δημιουργία επαναλαμβανόμενων δομών σε επιφάνειες (surface patterning)^[22], και θερμοελεγχόμενους φωτονικούς κρυστάλλους^[23].

Ένα άλλο πεδίο στο οποίο αναζητούν εφαρμογή τα τελευταία χρόνια τέτοια πολυμερή, είναι τα βιομιμικά υλικά. Τα υλικά δηλαδή τα οποία φέρουν κάποια από τα συστατικά ή/και γίνεται προσπάθεια να προσομοιάσουν τις εξωτικές ιδιότητες υλικών βιολογικής προέλευσης^[94-97]. Στα αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυ(ακρυλικού οξέος), των οποίων η σύνθεση περιγράφεται στην παρούσα διατριβή, πρόκειται να γίνει χημική τροποποίηση στην συστάδα του πολυ(ακρυλικού οξέος), και προσθήκη ολιγοπεπτιδίων με αντίδραση click, στα πλαίσια της έρευνας για νέα βιομιμικά υλικά, που αναπαριστούν τις μηχανικές ιδιότητες του μεταξιού και των οστών. Τα ολιγοπεπτίδια αυτά αυτοοργανώνονται σε κρυσταλλικό σύστημα β-φύλλου, και

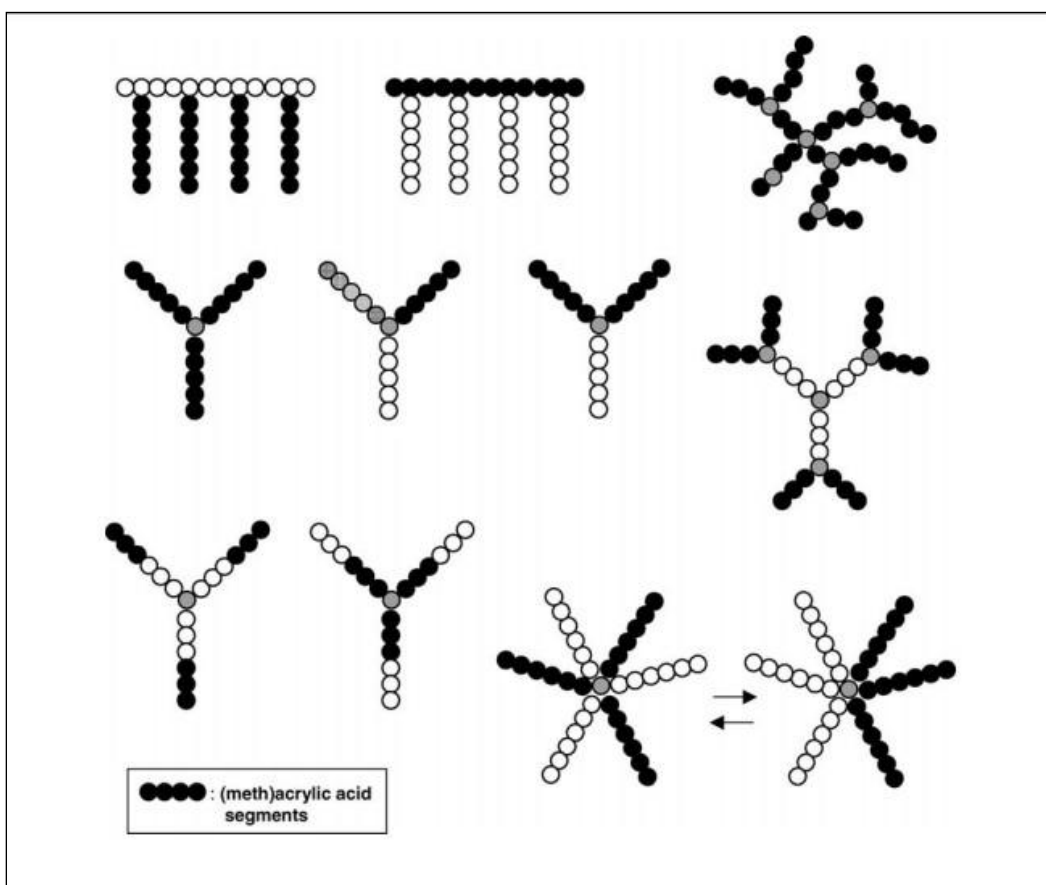
βελτιώνουν δραστικά τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών, δημιουργώντας ένα σύστημα απορρόφησης ενέργειας σε μοριακό επίπεδο, βασισμένο στον μηχανισμό θυσιαζόμενων δεσμών-κρυμμένου μήκους. Ως θυσιαζόμενοι δεσμοί(sacrificial bonds) ορίζονται οι δευτερογενείς δεσμοί που συγκροτούν την δομή του β-φύλου οι οποίοι διασπώνται πριν από τους ομοιοπολικούς δεσμούς της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, ενώ το κρυμμένο μήκος(hidden length) αναφέρεται στην πολυμερική αλυσίδα η οποία συγκρατείται σε μια αναδιπλωμένη μορφή, από τους θυσιαζόμενους δεσμούς. Από θερμοδυναμική σκοπιά, η αύξηση αυτή της αντοχής οφείλεται στην ενέργεια της κλίμακας των 100eV που απορροφάει το υλικό με την μείωση της εντροπίας και αύξηση της ενθαλπίας του συστήματος κατά την διάσπαση των θυσιαζόμενων δεσμών και την έκταση του κρυμμένου μήκους των αναδιπλωμένων αλυσίδων. Η ενέργεια αυτή είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση με την ενέργεια της τάξης των μερικών eV που απαιτούνται για την διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών της μακρομοριακής αλυσίδας^[98].



Εικόνα 3: α)μικκύλιο και β) κυστίδιο, του δισυσταδικού συμπολυμερούς σε εκλεκτικό διαλύτη

Με την ανάπτυξη των ζωντανών ελεγχόμενων μεθόδων πολυμερισμού και δη του ανιοντικού πολυμερισμού, έγινε δυνατή η σύνθεση πολυμερών με προκαθορισμένα μοριακά βάρη και στενές κατανομές μοριακών βαρών, ενώ παράλληλα η σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες έγινε περισσότερο αποδοτική^[24-29].

Με την εφαρμογή στρατηγικών όπως η διαδοχική προσθήκη μονομερών (ή και ζωντανών πολυμερών) και τη χρήση πολυδραστικών συστημάτων, επιτεύχθηκε η σύνθεση αμφίφιλων συμπολυμερών με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές, όπως γραμμικά συμπολυμερή με δύο ή περισσότερες συστάδες, αστέρια, εμβολιασμένα πολυμερή κ.α. (Εικόνα 4) με ελεγχόμενα χαρακτηριστικά της κάθε συστάδας, και στενές κατανομές μοριακών βαρών^[30-36].

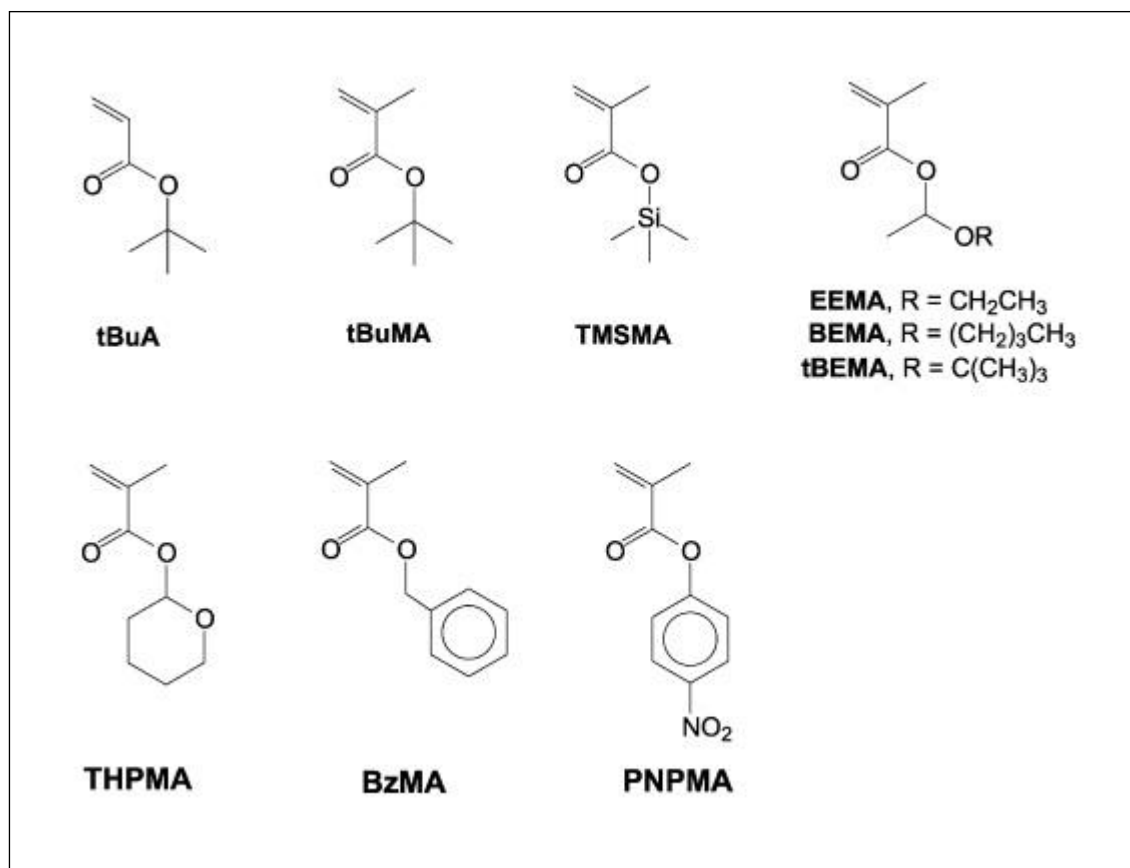


Εικόνα 4: Πολύπλοκες αρχιτεκτονικές συμπολυμερών P(M)AA

1.1.1 Πολυμερισμός (μεθ)ακρυλικού οξέος

Ένα εμπόδιο που παρουσιάζεται στην χρήση του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού για την σύνθεση υδρόφιλων πολυμερών, έγκειται στη δυσανεξία που παρουσιάζει σε πολικές ομάδες, οι οποίες συχνά είναι παρούσες στα μονομερή που χρησιμοποιούνται. Γίνεται έτσι από δύσκολος έως αδύνατος ο πολυμερισμός πολικών μονομερών με ανιοντικό πολυμερισμό. Γενικά, το πρόβλημα αυτό μπορεί να λυθεί με την χρήση μίας προστατευμένης μορφής του μονομερούς, για την σύνθεση ενός πρόδρομου πολυμερούς και την μετέπειτα χημική τροποποίηση προς το επιθυμητό πολυμερές, με κάποια ελεγχόμενη αντίδραση οργανικής χημείας^[37,38].

Εκτός από τον ανιοντικό πολυμερισμό, τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει προσπάθειες για την σύνθεση ομοπολυμερών αλλά και συμπολυμερών μεθακρυλικού οξέος και ακρυλικού οξέος, με άλλους ελεγχόμενους πολυμερισμούς. Μέχρι στιγμής έχει γίνει χρήση συστημάτων, ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου(ATRP), ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας(GTP), ριζικού πολυμερισμού με νιτροξειδικές ρίζες(NMP) και ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη και απόσπαση(RAFT). Όλα τα συστήματα ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, βασίζονται στην αρχή της άμεσης δημιουργίας ισορροπίας, μεταξύ μίας μειοψηφίας αναπτυσσόμενων αλυσίδων και μίας μεγάλης πλειοψηφίας αδρανών ειδών, ώστε να προαχθεί ο ζωντανός χαρακτήρας τους. Ενώ όμως οι ριζικοί πολυμερισμοί εμφανίζουν υψηλότερη ανοχή σε λειτουργικές ομάδες, σε σύγκριση με τον ανιοντικό πολυμερισμό, με εξαίρεση τον RAFT κανένας από αυτούς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό όξινων μονομερών, όπως το (μεθ)ακρυλικό οξύ. Έτσι απαιτείται και εδώ η χρήση μίας προστατευμένης μορφής του (μεθ)ακρυλικού οξέος. Τέτοια μονομερή είναι ο μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (tert-Butyl methacrylate) (tBMA), ο ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας (tert-Butyl acrylate) (tBA), ο μεθακρυλικός τριμεθυλο-σιλυλ-εστέρας (trimethylsilyl methacrylate) (TMSMA), ο μεθακρυλικός βενζυλεστέρας (benzyl methacrylate) (BzMA) και ο μεθακρυλικός παρα-νιτροφαινυλο-εστέρας (p-nitrophenyl methacrylate) (PNPMA) (Εικόνα 5).



Εικόνα 5: Διάφορα προστατευμένα είδη του (μεθ)ακρυλικού οξέος

1.1.2 Ανιοντικός πολυμερισμός

Τα κύρια προστατευμένα μονομερή που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον ανιοντικό πολυμερισμό του ακρυλικού οξέος και του μεθακρυλικού οξέος είναι ο ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας και ο μεθακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας αντίστοιχα, ενώ έχει αναφερθεί και η χρήση του TMSMA^[39-41]. Ήδη από το 1981 δημοσιεύτηκε ο πρώτος επιτυχής ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός PtBMA από τους Muller et al, χρησιμοποιώντας αντισταθμιστικά ιόντα Na⁺ και Cs⁺, σε THF, χωρίς την παρουσία παράπλευρων αντιδράσεων ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, δίνοντας πολύ καλές κατανομές μοριακών βαρών^[39]. Στην συνέχεια, με αντίδραση οργανικής χημείας στο πρόδρομο πολυμερές παράγεται πολυ(μεθακρυλικό οξύ), χωρίς να αλλοιωθούν τα μοριακά χαρακτηριστικά(βαθμός πολυμερισμού, κατανομή μοριακών βαρών)^[42].

Το TMSMA έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στον ανιοντικό πολυμερισμό από τους Hadata et al. για την σύνθεση στερεοκανονικού PMAA με έλεγχο στο μοριακό βάρος και στενές κατανομές μοριακών βαρών^[40]. Η χρήση τριτοταγούς βουτυλολιθίου (tert-butyllithium) ως απαρχητή, σε τολουόλιο στους -78°C , έδωσε ισοτακτικό πολυμερές, ενώ σύστημα απαρχητών τριτοταγούς βουτυλολιθίου (tert-butyllithium) και δις (2,6-δι-τριτοταγές βουτυλφαινοξυ) μεθυλαργιλίου (bis(2,6-di-tert-butylphenoxy) methylaluminium) έδωσε συνδιοτακτικό πολυμερές.

Όσον αφορά τον ακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα, αν και υπάρχουν αναφορές για προσπάθειες πολυμερισμού του, ήδη από το 1977^[43], δεν λήφθηκαν καλά αποτελέσματα, λόγω της επιρρέπειας του μονομερούς αυτού σε παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού. Και άλλα πρόδρομα μονομερή δοκιμάστηκαν εκείνη την περίοδο, όπως ο ακρυλικός κυκλοεξυλεστέρας (cyclohexyl acrylate), ο ακρυλικός διυδροπυρανυλ-εστέρας (dihydropyranyl acrylate) και ο ακρυλικός τριμεθυλο-σιλυλ εστέρας (trimethylsilyl acrylate) (TSA), χωρίς όμως να δώσουν αξιόλογα αποτελέσματα. Στην πορεία έγιναν αξιοσημείωτα βήματα έως ότου βρεθεί ένα αξιόπιστο σύστημα για τον ζωντανό πολυμερισμό του tBA. Ενδεικτικά αναφέρονται η χρήση νέων συστημάτων απαρχητών, όπως το δευτεροταγές βουτυλολιθίο (sec-Butyl Lithium) σε συνδυασμό με 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο (1,1-diphenylethylene) (DPE)^[44-45], ο καθαρισμός του μονομερούς με τριαλκυλαργιλία (trialkylaluminium species), κυρίως τριέθυλ-αργίλιο (triethylaluminium) (TEA) και τριοκτυλ-αργίλιο (trioktylaluminium) (TOA)^[40]. Σημαντικότερη καινοτομία όμως, η οποία τελικά οδήγησε στον ζωντανό και ελεγχόμενο πολυμερισμό του tBA με κατανομές μοριακών βαρών κάτω από 1,1 και ελεγχόμενα μοριακά βάρη, ήταν η χρήση υποκαταστατών τύπου μ (μ -type ligands), και ειδικότερα του χλωριούχου λιθίου (LiCl), αλκοξειδίων του λιθίου, υπερχλωρικού λιθίου (LiClO_4), διεθυλο-ψευδαργύρου (Et_2Zn), τριεθυλο-βορανίου (Et_3B)^[99]. Η προσθήκη αυτή του υποκαταστάτη, φαίνεται να ελαχιστοποιεί τις αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού, που λαμβάνουν χώρα μεταξύ του ενεργού κέντρου, και της καρβονυλικής ομάδας ή του όξινου α-υδρογόνου, δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες γύρω από το ενεργό άκρο, που ευνοούν την διάδοση έναντι των αντιδράσεων τερματισμού^{[46-}

^{48]}. Ακόμα, έχουν αναφερθεί ελεγχόμενοι πολυμερισμοί του tBA με απαρχητή διφαινυλο-μεθυλο-κάλιο, παρουσία τριεθυλο-βορανίου^[49] και διακυλο-ψευδαργύρου^[50] οι οποίοι παρουσίασαν αρκετά καλά μοριακά χαρακτηριστικά.

1.1.3 Άλλοι ελεγχόμενοι πολυμερισμοί.

Στον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας όπως και στον ανιοντικό πολυμερισμό, δεν μπορεί να γίνει απευθείας πολυμερισμός του (μεθ)ακρυλικού οξέος αλλά απαιτείται μια προστατευμένη του μορφή, όπως το TMSMA, το THPMA, το BzMA, και το tBu(M)A, για να εμφανίσει ζωντανά χαρακτηριστικά. Διάφορες ομάδες έχουν ασχοληθεί με τα συγκεκριμένα μονομερή παρουσιάζοντας ενδιαφέροντα αποτελέσματα, παρόλα αυτά ο ανιοντικός πολυμερισμός παραμένει η μέθοδος με τον πιο ζωντανό χαρακτήρα, η οποία δίνει πολυμερή με καλύτερο έλεγχο πάνω στα μοριακά βάρη και τις πιο στενές κατανομές μοριακών βαρών, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση συμπολυμερών και πολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική. Ο Muller et al. παρουσίασε κινητικές πολυμερισμού tBMA, σε πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας, χρησιμοποιώντας πυριτική ακετάλη κετένης ως απαρχητή σε συνδυασμό με έναν πυρηνόφιλο καταλύτη, καταδεικνύοντας την επίδραση της θερμοκρασίας στον ζωντανό χαρακτήρα του συστήματος^[51]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ελεγχόμενος πολυμερισμός του BzMA, επίσης με σύστημα απαρχητή πυριτικής ακετάλης κετένης και πυρηνόφιλο καταλύτη, που παρουσιάζει καλό έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος, και κατανομές μοριακών βαρών μικρότερες από 1,1^[52]. Τέλος με GTP έχει πολυμεριστεί και THPMA, με καλά μοριακά χαρακτηριστικά, το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά για σύνθεση αμφίφιλων αμφολυτικών συμπολυμερών^[53].

Το (μεθ)ακρυλικό οξύ μπορεί να πολυμεριστεί με συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, δίνοντας όμως ευρείες κατανομές μοριακών βαρών. Για τη σύνθεση πολυμερών, με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, οι ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί έχουν δώσει αξιολογικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας κυρίως το tB(M)A. Ο Matyjaszewski και οι συνεργάτες του παρουσίασαν ελεγχόμενο πολυμερισμό tBA με απαρχητή 2-βρωμοπροπανικού μεθυλεστέρα (methyl- 2-

bromopropionate) (MBrP), και καταλυτικό σύστημα CuBr/πενταμεθυλο-δισιλο-τριαμίνη (pentamethyldiethyltriamine) (PMDETA), με καλά μοριακά χαρακτηριστικά^[54,55].

Τέλος ο ριζικός πολυμερισμός με νιτροξειδικές ρίζες, (NMP) εμφανίζει ιδιαίτερη πολυπλοκότητα στον πολυμερισμό των ακρυλικών και κυρίως των μεθακρυλικών μονομερών λόγω της συσσωμάτωσης των ριζών, που καθυστερεί ή και εμποδίζει την διάδοση του πολυμερισμού. Από τον Fukuda^[56], έχει χρησιμοποιηθεί NMP για τον πολυμερισμό του tBA, και τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η ταχύτητα πολυμερισμού μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας ριζικού απαρχητή δικουμυλικό υπεροξειδίο (dicumyl peroxide) (DCP), χωρίς να προκληθεί διεύρυνση της κατανομής μοριακών βαρών. Επίσης με την χρήση δι-τριτοταγούς βουτυλο-νιτροξειδίου (di-tert-butyl nitroxide) (DBN), επιτεύχθηκε πολυμερισμός σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 120°C που απαιτείται για την ενεργοποίηση της ρίζας (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy) TEMPO.

1.1.4 Αντιδράσεις μεταπολυμερισμού(αποπροστασία)

Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, εξέχουσα σημασία για την παραγωγή του επιθυμητού πολυμερούς, κατέχει η ποσοτική και εκλεκτική αποπροστασία, του προστατευμένου πολυμερούς, χωρίς να επηρεαστούν τα μοριακά του χαρακτηριστικά. Θα πρέπει λοιπόν η αποπροστασία να γίνει με τέτοια μέσα, ώστε να μην προκύψουν μακρομόρια μικρότερου μοριακού βάρους λόγω ανεπιθύμητων διασπάσεων ομοιοπολικών δεσμών της κύριας αλυσίδας, να μην αναπτυχθούν σταυροδεσμοί και δικτυώσεις μεταξύ διαφορετικών περιοχών του πολυμερούς και να μην γίνει καμία ανεπιθύμητη τροποποίηση σε κάποια άλλη συστάδα του συμπολυμερούς.

Η τριμεθυλ-σιλυλ-ομάδα του πολυ(μεθακρυλικού τριμεθυλο-σιλυλεστέρα) μπορεί να απομακρυνθεί εύκολα, με όξινη υδρόλυση ή μεθανόλυση, δίνοντας ποσοτικά PMAA^[41,57]. Στο πολυ((μεθ)ακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα) (PtB(M)A),

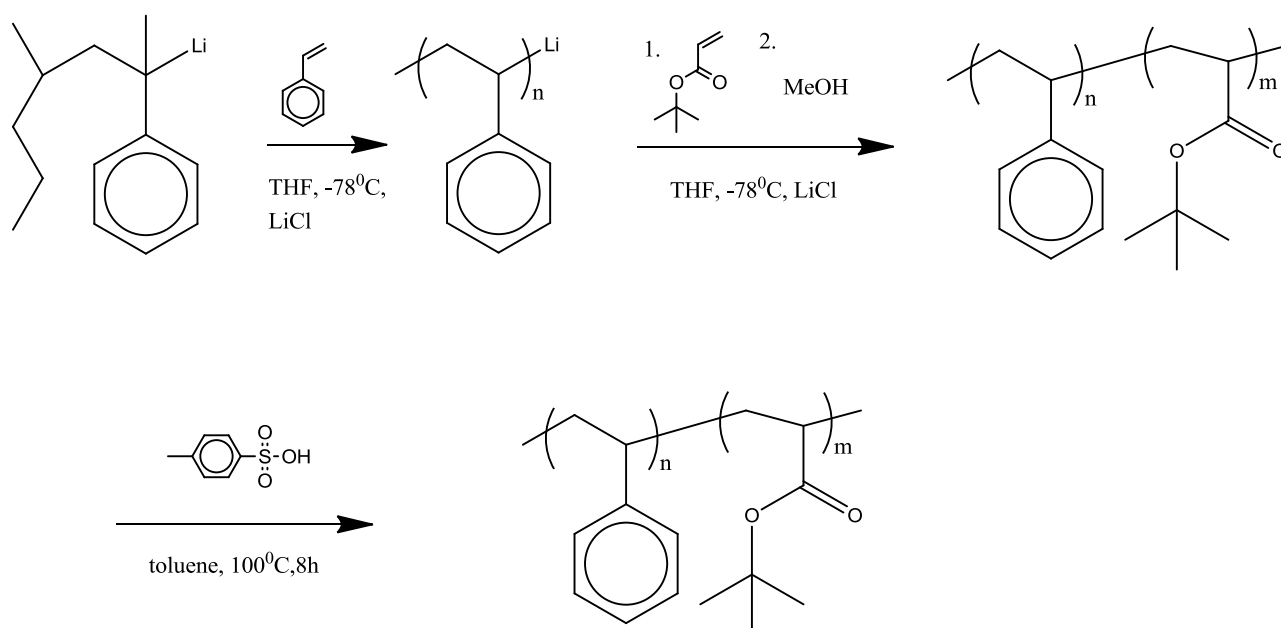
μπορεί επίσης εύκολα να γίνει αποπροστασία με απομάκρυνση του ισοβουτυλενίου, σε όξινες συνθήκες, όπως με παρα-τολουολο-θειικό οξύ, σε διαλύτη τολουόλιο, στους 100-110⁰C για 8-24^[13,58] ώρες ή με HCl σε διοξάνιο στους 85⁰C για 5 ώρες^[59]. Τέλος έχουν γίνει αναφορές για την αποπροστασία των PtB(M)A σε ακόμα πιο ήπιες συνθήκες, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες με τριφθοροξικό οξύ^[59-62]. Στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού βενζυλεστέρα) PBzMA, η αποπροστασία γίνεται με υδρογόνωση χρησιμοποιώντας καταλύτη παλλαδίου/άνθρακα, υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος^[52]. Η αποπροστασία του πολυ(μεθακρυλικού τετρα-υδρο-πυρανυλ-εστέρα) (PTHMPMA) έχει αναφερθεί, με πυρόλυση του πολυμερούς στους 140⁰C υπό δυναμικό κενό για 48 ώρες^[63]. Ποσοτική αποπροστασία έχει επιτευχθεί και σε πιο ήπιες συνθήκες, με όξινη υδρόλυση, χρησιμοποιώντας HCl 0.1M σε θερμοκρασία περιβάλλοντος^[53].

Τέλος, έχουν αναφερθεί απ ευθείας πολυμερισμοί του ακρυλικού οξέος χωρίς κάποια προστατευτική ομάδα, με RAFT, που έχουν δώσει σχετικά καλά αποτελέσματα. Ο Rizzardo et al. συνέθεσαν PAA απευθείας από AA, χωρίς προστασία, με κατανομή μοριακών βαρών $I=1.23$, με αντιδραστήριο μεταφοράς αλυσίδας διθειοβενζυλικό φαινυλο-αιθυλο-εστέρα (1-phenylethyl dithiobenzoate), και απαρχητή AIBN(Azobisisobutyronitrile), σε DMF στους 60⁰C^[64].

1.1.5 Αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυ((μεθ)ακρυλικού οξέος) (polystyrene-block-poly(meth)acrylic acid) (PS-b-P(M)AA)

Όπως αναφέρεται και παραπάνω, ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι το παλαιότερο ζωντανό σύστημα για την σύνθεση καλά καθορισμένων πολυμερών, και αυτό που έχει χρησιμοποιηθεί περισσότερο^[65,66]. Η στρατηγική που ακολουθείται για την σύνθεση των συμπολυμερών με δύο ή περισσότερες συστάδες, είναι η διαδοχική προσθήκη των μονομερών, χωρίς να παρεμβάλλεται στάδιο τερματισμού και επανεκκίνησης του πολυμερισμού.

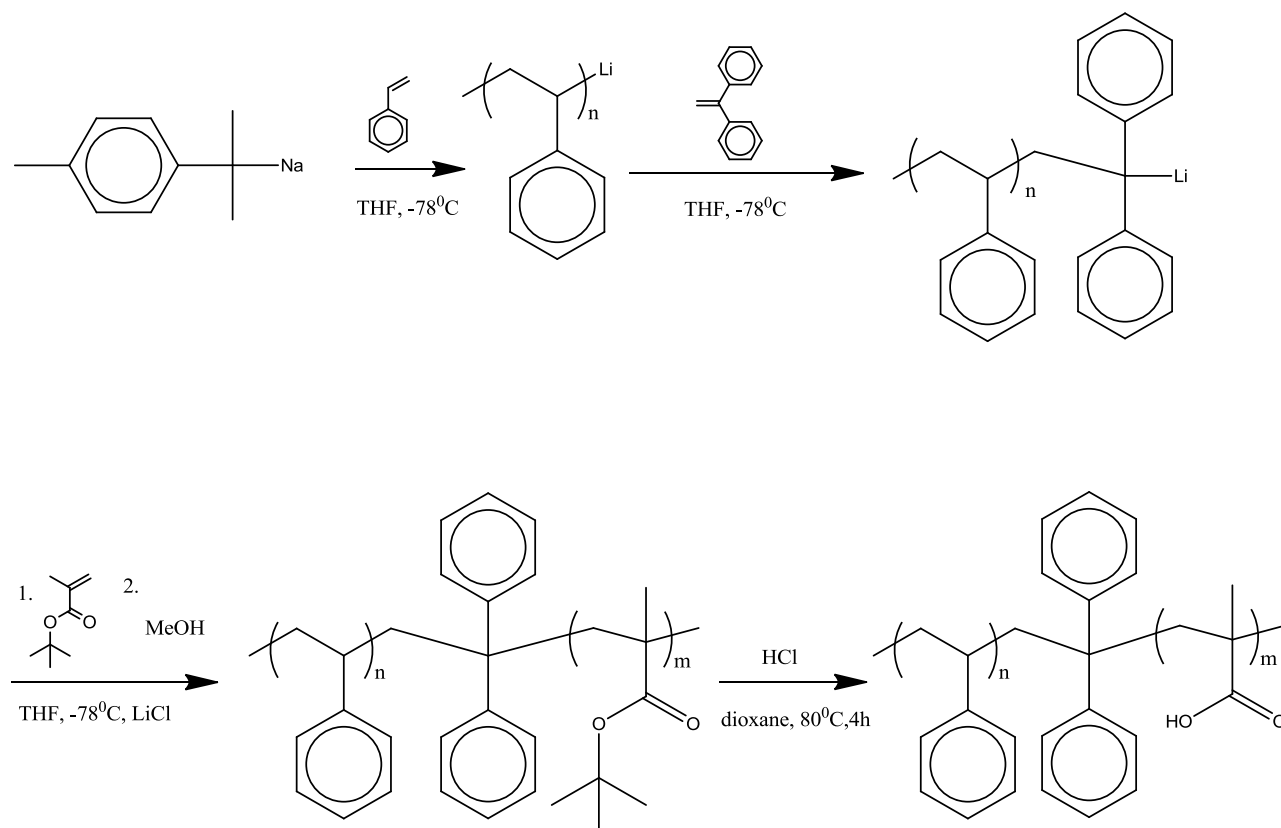
Οι Teyssie et al.^[58] αναφέρουν την επιτυχή σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA και τρισυσταδικού συμπολυμερούς PtBA-b-PS-b-PtBA, με ανιοντικό πολυμερισμό, δίνοντας στενές κατανομές μοριακών βαρών και έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος της κάθε συστάδας του συμπολυμερούς. Ο πολυμερισμός διεξήχθη με διαδοχική προσθήκη στυρενίου και tBA, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή α-μεθυλο-στυριλολίθιο στους -78°C σε THF, παρουσία LiCl. Ακολούθως, έγινε αποπροστασία με υδρόλυση, χρησιμοποιώντας παρα-τολουολο-θειικό οξύ, στους 100°C για 8 ώρες.



Καλά καθορισμένα δισυσταδικά συμπολυμερή, PS-b-PtBMA με στενή κατανομή μοριακών βαρών ($I < 1.1$), επίσης έχουν συντεθεί με διαδοχική προσθήκη στυρενίου και tBMA, προσθέτοντας ενδιάμεσα μία μονάδα 1,1 διφαινυλοαιθυλενίου (DPE), ώστε να μειωθεί η πυρηνοφιλικότητα του μακρانيόντος, και να αποφευχθούν έτσι παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού^[59].

Ο πολυμερισμός έγινε σε διαλύτη THF στους -78°C , χρησιμοποιώντας ως απαρχητή κουμυλοκάλιο (cumylpotassium). Στη συνέχεια, έγινε η προσθήκη του στυρενίου και μετά τον πολυμερισμό του προστέθηκε DPE σε διπλάσια περίσσεια ως προς τα moles του απαρχητή. Το DPE δεν πολυμερίζεται λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης, συνεπώς μόνο μία μονάδα προστίθεται σε κάθε

αλυσίδα. Ακολούθως προστέθηκε στάγδην και το tBMA και ο πολυμερισμός τερματίστηκε με μεθανόλη. Η υδρόλυση της συστάδας του tBMA έγινε με υδροχλωρικό οξύ, σε διοξάνιο στους 85⁰C, για 5 ώρες.

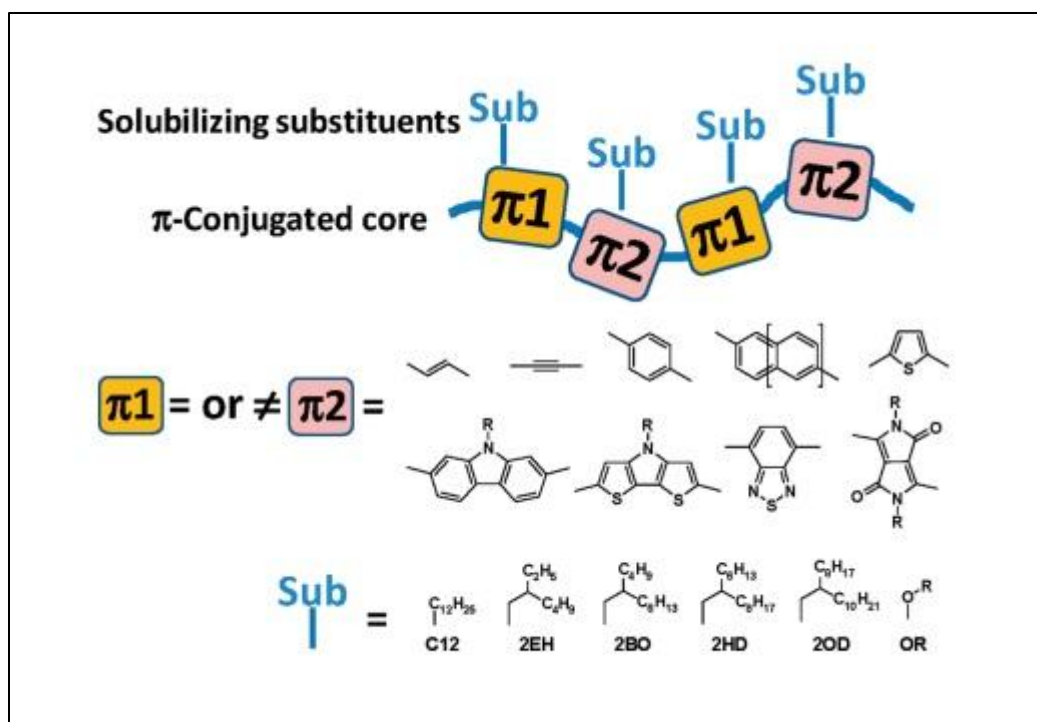


Προσπάθειες σύνθεσης του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P(M)AA, έχουν γίνει και με άλλες μεθόδους πολυμερισμού, όπως ο ATRP^[67] και ο RAFT^[68]. Τα αποτελέσματα όμως που έδωσαν είναι υποδεέστερα από αυτά που μπορούν να επιτευχθούν με χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού. Παρ όλα αυτά, τόσο ο RAFT και ο ATRP, όσο και άλλες μέθοδοι πολυμερισμού ή συνδυασμός περισσότερων του ενός πολυμερισμού έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών του P(M)AA με άλλα πολυμερή που δεν μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό.

1.2 Συζυγιακά πολυμερή

Μεγάλο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα γύρω από τα συζυγιακά πολυμερή. Κοινό χαρακτηριστικό των πολυμερών αυτών, από

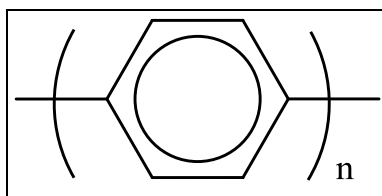
όπου και παίρνουν το όνομά τους, είναι το εκτεταμένο συζυγιακό σύστημα π-τροχιακών, κατά όλο το μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας (Εικόνα 6). Οι εναλλασσόμενοι μονοί και διπλοί δεσμοί, οι οποίοι απαρτίζουν την κύρια μακρομοριακή αλυσίδα, προκαλούν έναν απεντοπισμό των p -ηλεκτρονίων κατά μήκος της, δίνοντας στα συζυγιακά πολυμερή ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των ημιαγωγών. Η αύξηση του μοριακού βάρους ενός οργανικού μορίου, εντείνει το φαινόμενο του απεντοπισμού σε περισσότερα π-τροχιακά, χαμηλώνοντας έτσι τις ενέργειες των ηλεκτρονίων, καθώς επίσης και το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ενεργειακών τους ζωνών E_g . Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού φάσματος απορρόφησης από το υπεριώδες προς στο ορατό^[69], κάνοντας αξιοποιήσιμα αυτά τα πολυμερή σε εφαρμογές οργανικών φωτοβολταϊκών[] (OPVs), οργανικών διόδων εκπομπής φωτός[] (OLEDs) και πληθώρας άλλων ηλεκτρονικών και οπτο-ηλεκτρονικών διατάξεων[]. Τα πολυμερή αυτά λόγω του συζυγιακού τους συστήματος, παίρνουν μία επίπεδη διαμόρφωση που τους επιτρέπει να επιτυγχάνουν υψηλά επίπεδα κρυσταλλικότητας(έως και 80%)[], ενώ παράλληλα είναι αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες[].



Εικόνα 6: Διάφορα συζυγιακά πολυμερή, με το συζυγιακό σύστημα(π) και την διαλυτή πλευρική ομάδα(sub)

1.2.1 Πολυ(1,4-φαινουλένιο) (PPP)

Το πολυπαραφαινουλένιο αποτελείται από διαδοχικές μονάδες βενζολικών δακτυλίων (Εικόνα 7), συνδεδεμένες μεταξύ τους στον 1 και 4 άνθρακα. Το PPP χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες^[70-72], χημική σταθερότητα^[73], ηλεκτρική αγωγιμότητα^[70] και ιδιαίτερες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες^[73]. Οι ηλεκτρικές του ιδιότητες βελτιώνονται ραγδαία με την αύξηση του μοριακού βάρους και την διατήρηση μιας στενής κατανομής μοριακών βαρών[], ταυτόχρονα όμως πολυμερή με περισσότερες από έξι μονάδες παρα-φαινουλενίου είναι πρακτικά αδιάλυτα, λόγω της αύξησης της κρυσταλλικότητάς τους^[71].



Εικόνα 7: PPP

Για την σύνθεση αξιοποιήσιμων πολυμερών PPP, κρίσιμοι παράγοντες είναι η διατήρηση στο ελάχιστο δυνατό της 1,2-μικροδομής, ενώ εξίσου σημαντικός είναι ο έλεγχος πάνω στο μοριακό βάρος και η στενή κατανομή μοριακών βαρών. Οι πρώτες προσπάθειες που έγιναν για τον πολυμερισμό του PPP οδήγησαν σε ολιγομερή και μικρού μοριακού βάρους PPP, κύριο πρόβλημα των οποίων ήταν η χαμηλή καθαρότητα και η δυσκολία μοριακού χαρακτηρισμού λόγω κακής διαλυτότητας των προϊόντων. Ο Konacic et al. αναφέρει τη σύνθεση PPP, με τη χρήση ενός συνδυασμού καταλύτη/οξειδωτικού μέσου, οξέος κατά Lewis, όπως το $AlCl_3/CuCl_2$ ^[74]. Ο Stille et al. Αναφέρει την σύνθεση PPP υψηλού μοριακού βάρους, χρησιμοποιώντας Diels-Adler κυκλοπροσθήκη της δι(2-πυρόνης) (bis(2-pyrone)) με δι-αιθυλο-βενζόλιο^[75]. Επίσης αναφορές έχουν γίνει για σύνθεση του παραπάνω μονομερούς, με συμπύκνωση δι-αλογονομένου βενζολίου, χρησιμοποιώντας μέταλλα όπως ο χαλκός^[76] ή με αλκάλια^[77]. Ο Yamamoto et al. αναφέρει την σύνθεση PPP με κατάλυση του

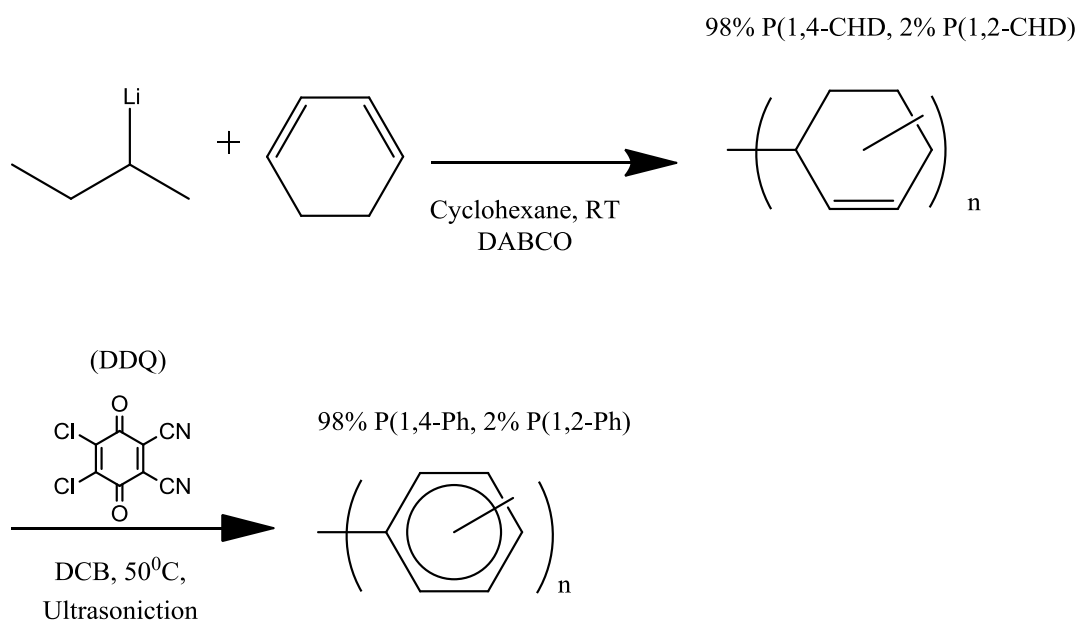
αντιδραστηρίου Griniard 1,2-διβρωμο-βενζόλιο, χρησιμοποιώντας καταλύτη νικελίου^[78]. Οι προσπάθειες όμως αυτές, οδηγούν σε πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους με ευρεία κατανομή και συνήθως αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες, ενώ προσμίξεις από 1,2- και 1,3-πολυφαινυλένια, κυκλικά ολιγομερή, φαινόλες και κατάλοιπα καταλύτη που δεν απομακρύνονται εύκολα, είχαν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του πολυμερούς.

Πιο πρόσφατες μελέτες κυρίως σε υποκατεστημένα PPP με ποικιλία πλευρικών αρωματικών και αλκυλο-ομάδων, οδήγησαν σε διαλυτά πολυμερή υψηλότερης καθαρότητας, με βελτιωμένα μοριακά χαρακτηριστικά και έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος του πολυμερούς. Ο Yokozawa et al αναφέρει την σύνθεση του διϋποκατεστημένου πολυ(2,5-εξυλ-οξυ-φαινυλενίου), με την μέθοδο καταλυτικής συμπύκνωσης Kumada-Tamao, χρησιμοποιώντας καταλύτη νικελίου, παρουσία LiCl^[79]. Ενώ αργότερα η ίδια ομάδα με την μέθοδο πολυσυμπύκνωσης Suzuki-Miyaura χρησιμοποιώντας καταλύτη παλλαδίου κατάφερε την σύνθεση του, με αντίστοιχα μοριακά χαρακτηριστικά^[80].

Μία άλλη πολλά υποσχόμενη μέθοδος για την σύνθεση διαλυτού PPP υψηλότερου μοριακού βάρους, περιλαμβάνει τον πολυμερισμό 1,3-κυκλοεξαδιενίου, με ακόλουθη αντίδραση μεταπολυμερισμού κατά την οποία γίνεται αφυδρογόνωση του πολυκυκλοεξαδιενίου PCHD, προς PPP. Η ικανότητα του 1,3-CHD να πολυμερίζεται με ανιοντικό ζωντανό πολυμερισμό, σε συνδυασμό με την βελτίωση των τεχνικών αφυδρογόνωση, αναπτέρωσε το ενδιαφέρον πάνω στα PPP μιας και δίνεται η δυνατότητα για σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών, και πολυμερών με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές.

Ο Natori et al.^[81-87] αναφέρει τον επιτυχή πολυμερισμό του 1,3-CHD, με έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος και στενές κατανομές μοριακών βαρών, υψηλό ποσοστό 1,4-μικροδομής και την ποσοτική αφυδρογόνωση του, προς PPP. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε βενζόλιο στους 5⁰C, χρησιμοποιώντας ως απαρχητή δευτεροταγές ή τριτοταγές βουτυλολίθιο, παρουσία διαζα-δικυκλοοκτανίου (DABCO). Το DABCO προστίθεται ως πολικό μέσο ώστε το

λαμβάνόμενο πολυμερές να έχει στο υψηλότερο δυνατό ποσοστό (98%) την 1,4 μικροδομή. Η αφυδρογόνωση του πολυμερούς γίνεται με 2,3-διχλωρο-5,6-δικυανο-1,4-βενζοκινόνη (DDQ) ή 3,4,5,6-τετραχλωρο-ορθο-βενζοκινόνη (TOQ) σε λουτρό υπερήχων και είναι σχεδόν ποσοτική(98%). Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε διαλυτά πολυμερή PPP με καλό έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος και με τις επιθυμητές οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες.



1.3 Ανιοντικός πολυμερισμός

Τα στάδια τα οποία περιγράφουν την πορεία ενός πολυμερισμού, είναι το στάδιο της έναρξης, όπου ο απαρχητής συμπλέκεται με την πρώτη μονομερική μονάδα, το στάδιο της διάδοσης, στο οποίο προστίθενται διαδοχικά μονομερή στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα του πολυμερούς και τέλος το στάδιο του τερματισμού του πολυμερισμού. Αυτό που διαφοροποιεί τον ανιοντικό πολυμερισμό από τα άλλα είδη αλυσωτού πολυμερισμού, είναι ότι υπό κάποιες προϋποθέσεις, όπως η απουσία προσμίξεων, το σταδίου του τερματισμού απουσιάζει. Το χαρακτηριστικό αυτό του ανιοντικού πολυμερισμού, τον κάνει τον καταλληλότερο, για την σύνθεση καλά καθορισμένων πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με υψηλή χημική ομοιογένεια και στενές κατανομές μοριακών βαρών, I:

$$I = M_w / M_n$$

Όπου M_w το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος και M_n το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό.

Ιδιαίτερη σημασία ωστόσο, έχει η σωστή εκλογή συστήματος απαρχητή/μονομερούς/διαλύτη, καθώς και η ρύθμιση παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, ώστε η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού να είναι πολύ υψηλότερη από την ταχύτητα της διάδοσης:

$$R_i \gg R_p$$

κι έτσι να επιτευχθεί όσον το δυνατό ταυτόχρονη έναρξη από όλα τα μόρια του απαρχητή. Ένα άλλο πλεονέκτημα του ανιοντικού πολυμερισμού, λόγω του ελεγχόμενου χαρακτήρα του, είναι η σχετικά ακριβής πρόβλεψη που μπορούμε να κάνουμε πάνω στο μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς, M_n . Υποθέτοντας εκ των προτέρων, ότι από κάθε μόριο απαρχητή θα προκύψει και μία πολυμερική αλυσίδα και ότι θα έχουμε μία στενή κατανομή μοριακών βαρών, μπορούμε με ασφάλεια να κάνουμε χρήση του κανόνα:

$$M_n = \text{γραμμάρια μονομερούς} / \text{moles απαρχητή}$$

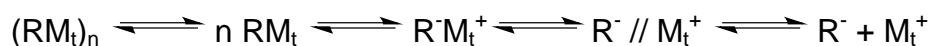
Αξίζει να σημειωθεί, ότι μετά την κατανάλωση όλης της ποσότητας του μονομερούς, με περαιτέρω προσθήκη του ίδιου ή άλλου μονομερούς, ο πολυμερισμός συνεχίζεται κανονικά, με γραμμική αύξηση του συνολικού μοριακού βάρους.

Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, έχουν οδηγήσει στον χαρακτηρισμό του ανιοντικού πολυμερισμού ως «ζωντανός και ελεγχόμενος» πολυμερισμός^[88],

καθιστώντας τον καταλληλότερο πολυμερισμό για την σύνθεση προτύπων πολυμερών, και πολυμερών με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές. Έτσι από την εφεύρεση του και τις πρώτες επιτυχείς συνθέσεις πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό^[65, 66], διάφορες ομάδες έχουν συνθέσει πολυμερή με ενδιαφέρουσες δομές και ιδιαίτερες φυσικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικές οικογένειες τέτοιων πολυμερών, αποτελούν τα κατά συστάδες συμπολυμερή, αστεροειδή πολυμερή, εμβολιασμένα πολυμερή σε μεγάλο εύρος υποστρωμάτων, συνδυασμοί των παραπάνω κ.α.^[34-36]

1.3.1 Απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού

Ως απαρχητές του ανιοντικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται οργανοαλκαλικές ενώσεις της μορφής: RM_t , με πιο συνήθη το κανονικό, το δευτεροταγές και το τριτοταγές βουτυλολίθιο. Οι απαρχητές αυτοί λόγω του πολικού τους χαρακτήρα, όταν διαλύονται σε οργανικούς διαλύτες βρίσκονται σε συσσωματωμένη μορφή. Όσο μικρότερος ο βαθμός συσσωμάτωσης, τόσο μεγαλύτερη και η δραστηριότητα του απαρχητή. Έτσι οι ευθύγραμμης αλυσίδας απαρχητές εμφανίζουν υψηλότερο βαθμό συσσωμάτωσης, ενώ οι διακλαδισμένοι στον α- ή β- άνθρακα έχουν χαμηλότερη συσσωμάτωση και έτσι είναι δραστικότεροι. Έτσι, ανάλογα με την πολικότητα του περιβάλλοντός, τα μόρια του απαρχητή μπορούν να βρίσκονται σε διάφορες καταστάσεις, από τη συσσωματωμένη μορφή, έως και τα ελεύθερα ιόντα η οποία είναι και η δραστικότερή του μορφή:



Στην μορφή αυτή μπορεί να επιτευχθεί και η υψηλότερη ταχύτητα έναρξης, η οποία όπως είπαμε παραπάνω, είναι κρίσιμη προϋπόθεση στη λήψη πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών.

1.3.2 Διαλύτες

Μια από τις σημαντικές λειτουργίες του διαλύτη, είναι να επιδιαλυτώνει καλά τον απαρχητή, ώστε να τον φέρει στην κατάσταση των ελευθέρων ιόντων που περιγράψαμε παραπάνω. Έτσι, πολικοί διαλύτες, όπως το τετραϋδροφουράνιο, επιτυγχάνουν τον σκοπό αυτό καλύτερα, μπορούν όμως λόγω της πολικότητάς τους, να επηρεάσουν την μικροδομή του πολυμερούς που θα ληφθεί. Επί παραδείγματι στον πολυμερισμό διενίων, ενώ σε άπολους διαλύτες λαμβάνουμε κυρίως την *cis*-1,4 μικροδομή, έστω και με προσθήκη μικρής ποσότητας πολικού μέσου η μικροδομή που λαμβάνεται, είναι κυρίως η 1,2 και ένα μικρό ποσοστό *trans*-1,4.

1.3.3 Μονομερή που πολυμερίζονται ανιοντικά

Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν μέσω του ανιοντικού πολυμερισμού, μπορούμε να τα χωρίσουμε σε τρεις οικογένειες. Τα βινυλικού τύπου, όπως το στυρένιο και τα παράγωγά του, διενικού τύπου όπως το βουταδιένιο και το ισοπρένιο και κυκλικά μονομερή, όπως το αιθυλενοξειδίο και τα κυκλοσιλοξάνια. Πολικά μονομερή δεν μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά, λόγω παραπλεύρων αντιδράσεων τερματισμού με τις πολικές ομάδες. Παρ' όλα αυτά σε ειδικές συνθήκες, όπως προσθήκη 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου στον απαρχητή και χαμηλές θερμοκρασίες, μπορεί να γίνει επιτυχής πολυμερισμός κάποιων πολικών μονομερών, όπως η βινυλοπυριδίνη ή οι (μεθ)ακρυλικοί εστέρες. Γενικό χαρακτηριστικό όλων των παραπάνω μονομερών είναι ότι έχουν ομάδες οι οποίες μπορούν να σταθεροποιήσουν το αρνητικό φορτίο. Μονομερή που δεν έχουν αυτή την ικανότητα, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο, δίνουν μόνο ολιγομερή.

2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

2.1 Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, είναι μία μέθοδος για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών ενός πολυμερούς, όπως το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό: \overline{M}_n , το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος: \overline{M}_w , καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς: I , όπου:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Μεγέθη τα οποία έχουν ιδιαίτερη σημασία στον χαρακτηρισμό των πολυμερών.

Η αρχή λειτουργία της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση ενός διαλύματος του πολυμερούς με μία σειρά από στήλες, πακεταρισμένες με πορώδες υλικό ευρείας κατανομής πόρων (10^2 – 10^6 Å), συνήθως οργανικής φύσης όπως πολυστυρένιο, δικτυωμένο με διβινυλοβενζόλιο. Ένα διάλυμα του πολυμερούς ενίεται στο σύστημα των στηλών, από όπου υπάρχει διαρκής και σταθερή ροή διαλύτη. Καθώς το διαλυμένο πολυμερές εξαναγκάζεται να διέλθει από τις στήλες, υφίσταται ένα διαχωρισμό ως προς τα μοριακά βάρη, καθώς οι μικρότερου μοριακού βάρους αλυσίδες καθυστερούν, λόγω του μικρότερου υδροδυναμικού όγκου, που τους επιτρέπει να διέλθουν από περισσότερους πόρους. Οι μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλυσίδες αποκλείονται από αυτούς λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης και έτσι εκλούνται νωρίτερα. Στην έξοδο των στηλών βρίσκεται ένας ανιχνευτής συγκέντρωσης (διαφορικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο, συσκευή σκέδασης φωτός) ο οποίος λαμβάνοντας ως είσοδο την ένταση του σήματος και τον όγκο έκλουσης του πολυμερούς, κατασκευάζει την καμπύλη της κατανομής των μοριακών βαρών του πολυμερούς.

Η τεχνική αυτή αν και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού στην χημεία των πολυμερών λόγω ευχρηστίας και ταχύτητας^[89], αποτελεί μία έμμεση μέθοδο χαρακτηρισμού. Δηλαδή τα μοριακά χαρακτηριστικά ενός μετρούμενου πολυμερούς προκύπτουν από τη σύγκριση

του χρόνου έκλυσης τους με αυτά μιας σειράς καλά καθορισμένων (προτύπων) πολυμερών. Αναλυτικότερα, αφού ληφθεί το χρωματογράφημα των προτύπων πολυμερών, κατασκευάζεται μία καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία συνδέει τους όγκους έκλυσης (V_e) με το μοριακό τους βάρος (M_w):

$$\log M_w = f(V_e)$$

Για να εφαρμοστεί η μέθοδος και σε πολυμερή με διαφορετική χημική σύσταση ή αρχιτεκτονική από τα πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη βαθμονόμησης, γίνεται χρήση της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης:

$$\log([\eta]M_w) = f(V_e) \quad [90]$$

όπου $[\eta]$, το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς και σύμφωνα με την εξίσωση ιξώδους του Einstein:

$$[\eta]M_w = 0,025 N_A V_h$$

και έτσι κατασκευάζεται το διάγραμμα $[\eta]M_w$ προς V_e , το οποίο είναι ανεξάρτητο από το χημικό είδος ή την αρχιτεκτονική του πολυμερούς.

2.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (H-NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, είναι ένα από τα αποτελεσματικότερα εργαλεία αφ' ενός για τον προσδιορισμό της δομής και αφ' ετέρου για τον ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ουσιών. Βασίζεται στην απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4-900 Mhz), εν αντιθέσει όμως με τις τεχνικές απορρόφησης υπεριώδους, ορατής και υπέρυθρης ακτινοβολίας, στη διαδικασία απορρόφησης

μετέχουν οι πυρήνες και όχι τα ηλεκτρόνια των ατόμων. Επιπλέον για την δημιουργία των προϋποθέσεων που απαιτούνται για να λάβει χώρα η απορρόφηση, επιβάλλεται η εφαρμογή ισχυρού μαγνητικού πεδίου.

Υποθέτοντας ότι οι πυρήνες των ατόμων περιστρέφονται γύρω από έναν άξονα και λόγω του φορτίου που φέρουν, δημιουργούν μαγνητικό πεδίο όμοιο με αυτό ενός πηνίου που διαρρέεται από ρεύμα. Η κατεύθυνση του διανύσματος της μαγνητικής ροπής του πυρήνα αυτού, μπορεί να είναι παράλληλη ή αντιπαράλληλη με την κατεύθυνση της στροφορμής του. Έτσι για τους πυρήνες με κβαντικό αριθμό $1/2$ (^1H , ^{13}C) δημιουργούνται δύο εκφυλισμένες ενεργειακές καταστάσεις ίσης ενέργειας και ίσης πιθανότητας, μία για κάθε τιμή της στροφορμής ($l=+1/2$ και $l=-1/2$). Όταν ένας τέτοιος πυρήνας τεθεί εντός υψηλού μαγνητικού πεδίου B_0 , αίρεται ο εκφυλισμός και οι πυρήνες με μαγνητικό πεδίο παράλληλο προς το εξωτερικό βρίσκονται πλέον σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση, ενώ όσοι έχουν αντιπαράλληλο βρίσκονται σε υψηλότερη. Η διαφοροποίηση των δύο αυτών ενεργειακών επιπέδων, δημιουργεί και τις απαραίτητες συνθήκες, ώστε να έχουμε απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας.

Τα ηλεκτρόνια τα οποία περιβάλλουν τους πυρήνες επίσης αλληλεπιδρούν με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 , παρέχοντας έτσι μία προάσπιση στον πυρήνα, μεταβάλλοντας το τελικό μαγνητικό πεδίο που θα εφαρμοστεί σε αυτόν B_{loc} . Κατ'αυτόν τον τρόπο, οι παράγοντες στο κοντινό περιβάλλον του ατόμου, που δύνανται να μεταβάλλουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ηλεκτρονιακού του νέφους, επηρεάζουν και την συχνότητα συντονισμού του πυρήνα αυτού.

Συγκρίνοντας τη συχνότητα συντονισμού του πυρήνα αυτού με τη συχνότητα συντονισμού μίας πρότυπης ουσίας αναφοράς, προκύπτει η έννοια της χημικής μετατόπισης δ :

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

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

όπου B_{α} και B_{δ} τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_{α} και ν_{δ} οι συχνότητες συντονισμού της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Επίσης έχει παρατηρηθεί κάποιοι πυρήνες να εμφανίζουν παραπάνω από μία γραμμές απορρόφησης, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται σε γειτονικούς ομοειδείς πυρήνες. Η διάσχιση αυτή της κορυφής, αποκαλείται σχάση spin-spin και για τους πυρήνες 1H και ^{13}C , ο αριθμός των κορυφών ενός πυρήνα με n γειτονικούς ομοειδείς πυρήνες θα είναι $n+1$. Ενώ οι σχετικές εντάσεις των κορυφών αυτών, θα δίνονται από τους συντελεστές του αναπτύγματος $(1+x)^n$. Έτσι π.χ. ένας πυρήνας με 2 ομοειδείς γειτονικούς πυρήνες θα δώσει 3 κορυφές, με σχετικές εντάσεις 1:2:1.

Τέλος, στην φασματοσκοπία 1H NMR, το εμβαδόν το οποίο ορίζει μία κορυφή, είναι ανάλογο προς το πλήθος των πυρήνων στους οποίους οφείλεται. Έτσι συγκρίνοντας τα εμβαδά που περικλείουν διαφορετικές κορυφές, μπορούμε να εξάγουμε ποσοτικά συμπεράσματα σε ένα δείγμα^[91,92].

2.3 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία IR βρίσκει χρήση στην ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό χημικών ουσιών. Βασίζεται στην απορρόφηση που παρουσιάζει μία χημική ουσία στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, με πιο διαδεδομένο το φάσμα 300MHz-6THz(μέσο υπέρυθρο). Στο φάσμα αυτό οι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δεν έχει την απαιτούμενη ενέργεια για να προκαλέσει ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις όπως π.χ. η φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους. Αντιθέτως όμως σε αυτά τα μήκη κύματος απορροφούν τα διάφορα μόρια λόγω ενεργειακών μεταβολών, όπως οι μεταπτώσεις που υφίστανται από μία δονητική ή περιστροφική κατάσταση σε μία άλλη.

Αναλυτικότερα, όταν σε ένα μόριο μεταβάλλεται η διπολική του ροπή σαν συνέπεια της δονητικής ή περιστροφικής κίνησής του, μόνο τότε μπορεί η υπέρυθη ακτινοβολία να αλληλεπιδράσει με το μόριο αυτό και να αλλάξει το μέγεθος κάποιας κίνησής του. Παραδείγματος χάρη, ένα μόριο υδροχλωρίου, λόγω διαφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας ανάμεσα στα άτομα υδρογόνου και χλωρίου παρουσιάζει μία διπολική ροπή. Έτσι, η δόνηση ενός τέτοιου μορίου δημιουργεί ένα πεδίο, το οποίο αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο της ακτινοβολίας. Παρομοίως, η περιστροφή ενός ασύμμετρου μορίου έχει ως αποτέλεσμα μία περιοδική διακύμανση της διπολικής ροπής η οποία μπορεί επίσης να αλληλεπιδράσει με την ακτινοβολία.

Έτσι αν η συχνότητα της ακτινοβολίας συμπίπτει με τη συχνότητα μίας κανονικής δόνησης ή περιστροφής του μορίου, τότε έχουμε καθαρή μεταφορά ενέργειας με αλλαγή του πλάτους ταλάντωσης και συνεπώς απορρόφηση. Μόρια που δεν παρουσιάζουν μεταβολές στην διπολική τους ροπή κατά την δόνηση, όπως τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (O_2 , N_2 , Cl_2), δεν απορροφούν στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Εκτός κάποιων εξαιρέσεων αυτού του είδους, όλα τα άλλα μόρια απορροφούν στην υπέρυθη ακτινοβολία^[93].

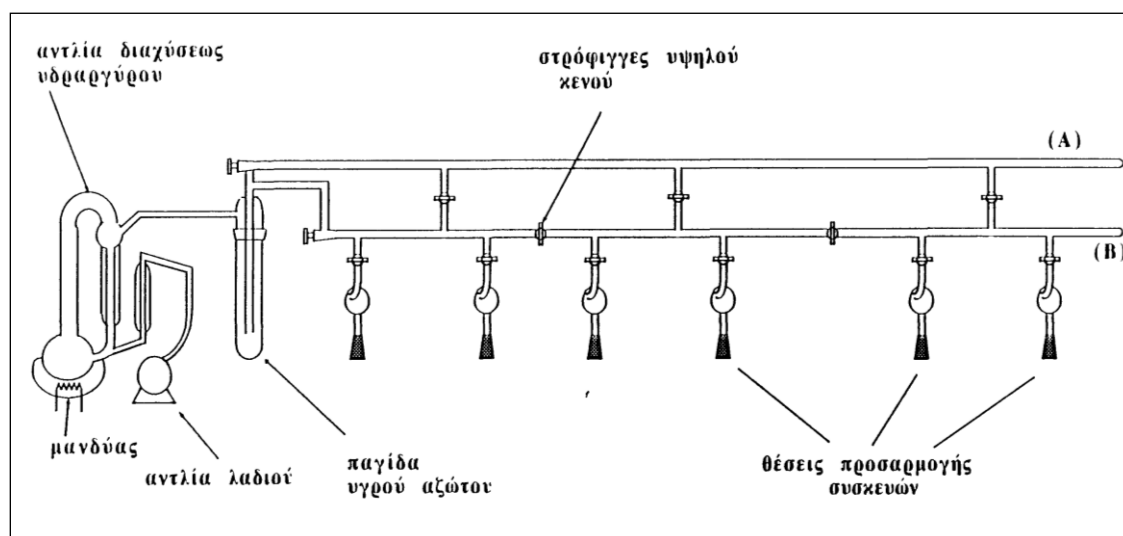
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, με τη χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού, μπορούμε να συνθέσουμε επιτυχώς, πολύπλοκα πολυμερή με εξαιρετικά μοριακά χαρακτηριστικά, όπως στενές κατανομές μοριακών βαρών και χημική ομοιογένεια, σε υψηλές αποδόσεις. Όλα αυτά τα εντυπωσιακά χαρακτηριστικά όμως, έρχονται με ένα τίμημα. Οι πειραματικές διαδικασίες οι οποίες περιλαμβάνονται σε μία σύνθεση με τη χρήση ανιοντικού πολυμερισμού, είναι κάθε άλλο παρά απλές και σύντομες. Η ευαισθησία που παρουσιάζει ο ιοντικός δεσμός στο ενεργό κέντρο ενός απαρχητή ή μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας, σε διάφορες ανεπιθύμητες προσμείξεις, κάνουν ένα πείραμα πολυμερισμού, μία χρονοβόρα και επίπονη διαδικασία. Έτσι γίνεται απαραίτητος ο σχολαστικός καθαρισμός, τόσο των αντιδραστηρίων και των διαλυτών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν, όσο και των ίδιων των συσκευών πολυμερισμού και προσωρινής αποθήκευσης των αντιδραστηρίων. Απαραίτητη προϋπόθεση δε, αποτελεί και η απουσία κάθε ίχνους ατμοσφαιρικού αέρα και υγρασίας, από το περιβάλλον της αντίδρασης. Για τη δημιουργία ενός τέτοιου περιβάλλοντος, δεν αρκεί ο καθαρισμός που αναφέραμε παραπάνω. Αναπόσπαστο κομμάτι των πειραμάτων είναι η χρήση της υαλοφυγίας σε συνδυασμό με την εφαρμογή υψηλού κενού.

3.1 Γραμμή υψηλού κενού

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από ένα σύστημα γυάλινων σωληνώσεων, στο οποίο προσαρμόζονται συσκευές που χρησιμοποιούνται για τις ανάγκες του ανιοντικού πολυμερισμού, ώστε να γίνουν οι απαραίτητες απαερώσεις και αποστάξεις των διαφόρων αντιδραστηρίων. Η σύνδεση των συσκευών με τη γραμμή υψηλού κενού γίνεται μέσω κωνικών εσφυρισμάτων. Η εφαρμογή κενού είναι ικανή να συγκρατήσει τις ελαφρές συσκευές, ενώ οι βαρύτερες πρέπει οπωσδήποτε να στηρίζονται με κατάλληλες βάσεις. Κατά την σύνδεση χρησιμοποιείται ειδικό λίπος, το οποίο αφενός στεγανοποιεί την σύνδεση, αλλά παράλληλα αποτρέπει το κλείδωμα των δύο συνδέσμων. Τα διάφορα τμήματα της γραμμής μπορούν να απομονωθούν με στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflo HP 10 mm, 10 -8 mm Hg) και έτσι να γίνουν παράλληλα διαφορετικές εργασίες

όπως απαερώσεις και αποστάξεις. Το σύστημα αυτό καταλήγει μέσω μιας παγίδας πτητικών υγρών σε ένα σύστημα μίας αντλίας διαχύσεως υδραργύρου υψηλού κενού, και μίας περιστροφικής αντλίας λαδιού χαμηλού κενού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Σχεδιάγραμμα γραμμής υψηλού κενού

Αρχικά η αντλία λαδιού εφαρμόζει στο σύστημα υποπίεση της τάξεως των 10^{-5} - 10^{-6} bar, αφού σε υψηλότερες πιέσεις, η αντλία διαχύσεως (υδραργύρου) δεν μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά. Η αντλία υδραργύρου αποτελείται από ένα κύκλωμα ατμοποίησης και επανασυμπύκνωσης υδραργύρου, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ της αντλίας λαδιού και της υπόλοιπης γραμμής κενού. Η λειτουργία της βασίζεται στην δημιουργία μιας ροής ατμών υδραργύρου υψηλής ταχύτητας(jet), η οποία συμπαρασύρει τα αέρια από την γραμμή κενού, και τα κατευθύνει προς στην έξοδο, από όπου συλλέγονται από την αντλία λαδιού. Έτσι εφαρμόζεται στην γραμμή, κενό της τάξεως των 10^{-9} bar, όσο δηλαδή και η τάση ατμών υδραργύρου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η γραμμή κενού, μας επιτρέπει να απαερώσουμε τόσο τους διαλύτες και τα διάφορα άλλα αντιδραστήρια, όσο και τις ίδιες τις συσκευές, παράλληλα όμως χρησιμεύει και στην απόσταξή τους, αφού με το κενό που εφαρμόζει, η απόσταξη γίνεται σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από το σημείο ζέσεως τους σε ατμοσφαιρική πίεση. Έτσι μία τυπική απόσταξη συμπεριλαμβάνει έντονη

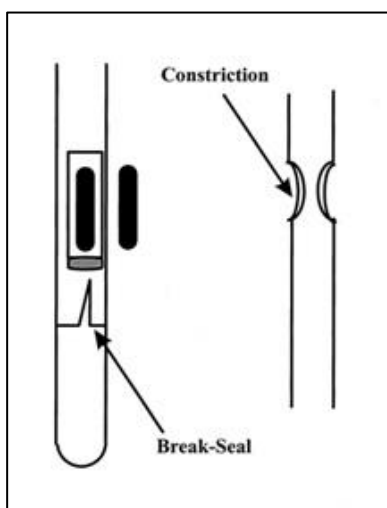
ανάδευση του υγρού που πρόκειται να αποσταχθεί, ενώ παράλληλα εφαρμόζεται ελαφριά θέρμανση ώστε να ισοσταθμιστεί η ψύξη που προκαλείται από την εξάτμιση και παράλληλα να την επιταχύνει. Παράλληλα η φιάλη στην οποία πρόκειται να συλλεχθεί το υγρό ψύχεται διαρκώς με υγρό άζωτο. Ακριβώς πριν την αντλία διαχύσεως υδραργύρου όπως φαίνεται στο σχήμα, τοποθετείται μία παγίδα, η οποία ψύχεται με υγρό άζωτο και συλλέγει όλα τα πτητικά υγρά, αποτρέποντάς τα από το να περάσουν από την αντλία διαχύσεως υδραργύρου και την αντλία λαδιού, αφού υπάρχει κίνδυνος να αντιδράσουν με τον υδράργυρο ή με τα λάδια της αντλίας, υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του κενού.

Καθ όλη την διάρκεια των εργασιών που γίνονται στη γραμμή, το κενό ελέγχεται με τη χρήση μίας γεννήτριας υψηλής τάσης και συχνότητας(tesla coil)(Εικόνα 9). Αν για κάποιο λόγο η γραμμή δεν έχει το απαιτούμενο κενό και πλησιάσουμε το tesla coil στην γραμμή, ο αέρας που βρίσκεται μέσα ιονίζεται και παρατηρούμε μία γαλάζια εκκένωση στην περιοχή της αντλίας διαχύσεως, σε συνδυασμό με έναν έντονο ηλεκτρικό ήχο. Καθώς όμως το κενό αποκαθίσταται, αρχικά χάνεται η οπτική ένδειξη, ενώ αργότερα και ο θόρυβος φθίνει έως ότου τελικά εκλείψει εντελώς. Μία άλλη εξ ίσου σημαντική λειτουργία του tesla coil είναι η εντοπισμός μικρών οπών, οι οποίες συνήθως δημιουργούνται κατά την κατασκευή των συσκευών και δεν είναι ορατές με γυμνό μάτι. Έτσι κάθε συσκευή πριν χρησιμοποιηθεί, συνδέεται στην γραμμή κενού, εφαρμόζεται κενό σε αυτήν και με το tesla coil σαρώνεται η κάθε συγκόλληση. Αν υπάρχει οπή, η ηλεκτρική εκκένωση εντοπίζεται σε αυτήν, οπότε η συσκευή αποσυνδέεται και η οπή επιδιορθώνεται.



Εικόνα 9: *Tesla Coil HF Generator*

Η διασφάλιση της ποιότητας ενός αντιδραστηρίου από τη στιγμή που θα καθαριστεί έως ότου χρησιμοποιηθεί, προϋποθέτει αυτό να παραμένει υπό κενό και μην έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα ή με άλλες προσμίξεις και ακαθαρσίες. Κάτι τέτοιο γίνεται εφικτό με τις τεχνικές υαλουργίας εφόσον η χρήση συμβατικών μεθόδων μεταφοράς και αποθήκευσής δεν είναι ικανοποιητική.



Εικόνα 10: α) Break-seal, β) seal-off

Πιο συγκεκριμένα όταν ένα τμήμα μίας συσκευής με το περιεχόμενό της πρέπει να απομονωθεί, αυτό συνήθως επικοινωνεί με την υπόλοιπη συσκευή με μία στένωση(seal off)(Εικόνα 10.α). Η στένωση αυτή θερμαίνεται εστιασμένα με τον πυρσό χειρός, με αποτέλεσμα λόγω του εσωτερικού κενού, να σφραγίζεται και στη συνέχεια να μπορεί να αποκοπεί με περαιτέρω θέρμανση, αφήνοντας και τα δύο μέρη της συσκευής σφραγισμένα. Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή ένα αντιδραστήριο πρόκειται να εισαχθεί από μία αμπούλα στον κύριο όγκο μίας συσκευής, αυτό γίνεται με ένα εύθραυστο γυάλινο υμένιο (break seal) (Εικόνα 10.β), το οποίο διαχωρίζει την αμπούλα από την υπόλοιπη συσκευή και ακολουθείται από έναν κυλινδρικό μαγνήτη κλεισμένο μέσα σε γυαλί (breaker). Έτσι όταν πρόκειται να γίνει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το διαχωριστικό υμένιο διαρρηγνύεται κατευθύνοντας επαγωγικά τον breaker με έναν εξωτερικό μαγνήτη.

3.2 Διαλύτες

3.2.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο αρχικά τοποθετείται σε κωνική φιάλη μαζί με πυκνό θειικό οξύ, υπό ανάδευση, για μία εβδομάδα τουλάχιστον. Το οξύ αντιδρά με προσμείξεις του βενζολίου, όπως το τολουόλιο και το θειοφαίνιο και τα προϊόντα της αντίδρασης αυτής όντας υδατοδιαλυτά απομακρύνονται από το βενζόλιο το οποίο δεν είναι αναμίξιμο με το νερό. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) το οποίο αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας έχουν μεταφερθεί από το προηγούμενο στάδιο καθαρισμού. Το στάδιο αυτό διαρκεί 24 ώρες και αφού ολοκληρωθεί, η φιάλη συνδέεται στην γραμμή υψηλού κενού, όπου γίνεται η απαέρωση του βενζολίου μέσω τριών κύκλων παγώματος με υγρό άζωτο, απαέρωσης, και επανυγροποίησης με υδατόλουτρο. Αυτό γίνεται γιατί καθώς ένα υγρό στερεοποιείται, η ικανότητά του να διαλύει αέρια μειώνεται δραματικά, ενώ παράλληλα η τάση ατμών του προσεγγίζει πρακτικά το μηδέν. Έτσι μπορεί να γίνει η απαέρωση πολύ αποτελεσματικά. Τέλος, το βενζόλιο αποστάζεται σε βαθμονομημένη φιάλη, η οποία σφραγίζεται με στρόφιγγα υψηλού κενού αφού πρώτα έχουμε εισάγει κανονικό βουτυλολίθιο. Το βουτυλολίθιο όντας απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού, θα αντιδράσει με την όποια υγρασία έχει παραμείνει στο βενζόλιο, αλλά και με κάθε άλλη πρόσμιξη που θα μπορούσε να προκαλέσει μία αντίδραση τερματισμού σε ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού. Το βενζόλιο απαερώνεται για μία ακόμη φορά, απομακρύνεται από τη γραμμή αφού πρώτα σφραγιστεί με τη στρόφιγγα και φυλάσσεται σε ασφαλές μέρος.

Μερικές φορές μαζί με το βουτυλολίθιο, προστίθεται και μικρή ποσότητα στυρενίου, το οποίο πολυμερίζεται και μας δίνει ζωντανό πολυστυριλολίθιο, με το χαρακτηριστικό πορτοκαλί έως βαθύ κόκκινο χρώμα, το οποίο αποτελεί και ένδειξη, ότι το κενό υφίσταται ακόμα εντός της φιάλης. Αυτή η τεχνική όμως συνήθως αποφεύγεται, αφενός επειδή ο ιοντικός δεσμός στο πολυστυριλολίθιο δεν είναι τόσο δραστικός όσο στο βουτυλολίθιο, και αφ ετέρου, το χρώμα αποτελεί ένδειξη αλλά όχι απόδειξη της ύπαρξης κενού, καθώς για να επέλθει τερματισμός του ζωντανού πολυμερούς και αισθητός αποχρωματισμός του θα,

πρέπει να μολυνθεί με μεγάλη ποσότητα αέρα. Γι αυτό το λόγο το κενό θα πρέπει να ελέγχεται στη γραμμή κενού με το tesla coil, πριν από κάθε χρήση του βενζολίου.

3.2.2 Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο χρησιμοποιείται σε αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού είτε ως διαλύτης ή ως πολικό πρόσθετο, αφού επηρεάζει την μικροδομή των πολυδιενίων αλλά παράλληλα αυξάνει και την δραστικότητα του ενεργού κέντρου ενός μακρανιόντος. Γίνεται έτσι εύκολα αντιληπτή η ανάγκη της υψηλής καθαρότητάς του.

Το τετραϋδροφουράνιο αρχικά τοποθετείται για 24 ώρες υπό ανάδευση σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου. Στη συνέχεια απαερώνεται και αποστάζεται σε μία δεύτερη φιάλη η οποία περιέχει τεμαχισμένο μεταλλικό νάτριο, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε για το βενζόλιο. Αφού παραμείνει υπό ανάδευση για 4 ώρες, απαερώνεται μία ακόμη φορά και αποστάζεται σε φιάλη με στρόφιγγα, στην οποία έχει τοποθετηθεί εκ των προτέρων νάτριο και κάλιο σε αναλογία 3:1. Τα δύο αυτά μέταλλα όταν αναμειχθούν, ομογενοποιούνται προς ένα υγρό κράμα με ισχυρή υγροσκοπική δράση. Σε αυτό το στάδιο το τετραϋδροφουράνιο αποκτά ένα κυανό χρώμα, χαρακτηριστικό της καθαρότητάς του.

3.2.3 Εξάνιο

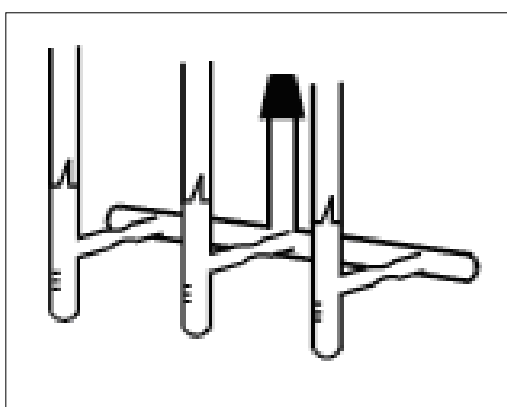
Το εξάνιο χρησιμοποιείται κυρίως σαν διαλύτης απαρχητών ανιοντικού πολυμερισμού. Η διαδικασία καθαρισμού του είναι παρεμφερής με αυτή του βενζολίου.

Αρχικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη μαζί με υδρίδιο του ασβεστίου υπό ανάδευση για 24 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια γίνεται απαέρωση του εξανίου στη γραμμή κενού όπως περιγράφηκε παραπάνω και αποστάζεται σε φιάλη με στρόφιγγα στην οποία έχει τοποθετηθεί κανονικό

βουτυλολίθιο, απαερώνεται μία ακόμη φορά και αποθηκεύεται σε ασφαλές μέρος. Στην περίπτωση του εξανίου δεν μπορεί να τοποθετηθεί στυρένιο ώστε να έχουμε χρωματική ένδειξη για την καθαρότητά του, αφού το πολυστυρένιο δεν είναι διαλυτό στο εξάνιο.

3.3 Καθαρισμός Μονομερών

Όλα τα εμπορικά διαθέσιμα μονομερή, περιέχουν μικρή ποσότητα παρεμποδιστών πολυμερισμού καθώς και πιθανά ίχνη υγρασίας ή άλλων παραπροϊόντων, τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν τον πολυμερισμό τους. Για το λόγο αυτό περνούν από κάποια στάδια καθαρισμού, στα οποία χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια με υγροσκοπική δράση όπως επίσης και κάποιες οργανομεταλλικές ουσίες, οι οποίες δεσμεύουν τους παρεμποδιστές και τις προσμίξεις δημιουργώντας σύμπλοκα υψηλού σημείου ζέσεως, κάνοντας έτσι δυνατό τον καθαρισμό των μονομερών μέσω απόσταξης. Τα μονομερή τελικά συλλέγονται σε βαθμονομημένες αμπούλες προσαρτημένες σε μία συσκευή μέσω στενώσεων όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Αφού συλλεχθεί η επιθυμητή ποσότητα μονομερούς στην κάθε αμπούλα, με τη χρήση πυρσού μπορεί να σφραγισθεί και να απομονωθεί από την υπόλοιπη συσκευή στα seal-off.

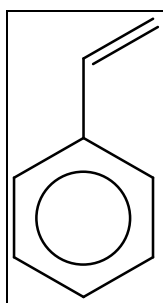


Εικόνα 11: Τυπική συσκευή συλλογής καθαρισμένων μονομερών

Να σημειωθεί εδώ η ύψιστη σημασία που έχει ο σωστός προγραμματισμός στον ανιοντικό πολυμερισμό, δεδομένου ότι αφ' ης στιγμής ένα μονομερές συλλεχθεί σε μία αμπούλα, λόγω της υψηλής του καθαρότητας είναι πλέον επιρρεπές σε αυτο-πολυμερισμό. Έτσι ο χρόνος ζωής του είναι περιορισμένος και ποικίλει από μερικές ώρες για πιο ευαίσθητα μονομερή έως και αρκετούς μήνες για λιγότερο δραστικά. Λαμβάνοντας υπόψη τη χρονοβόρα προετοιμασία ενός πολυμερισμού, θα πρέπει να έχουν προηγηθεί της προετοιμασίας του μονομερούς οι καθαρισμοί των υπολοίπων ανθεκτικότερων αντιδραστηρίων, η κατασκευή της συσκευής πολυμερισμού κ.α.

3.3.1 Στυρένιο

Το στυρένιο (Εικόνα 12) αρχικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με CaH_2 για 24 ώρες ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια μέσω της γραμμής υψηλού κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε φιάλη στην οποία περιέχεται μικρή ποσότητα διβουτυλο-μαγνησίου $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}]$. Σε αυτή τη φάση, το στυρένιο πρέπει να διατηρηθεί σε χαμηλή θερμοκρασία και όχι για παρατεταμένο χρονικό διάστημα, διαφορετικά αρχίζει να πολυμερίζεται, αφού το διβουτυλομαγνήσιο λειτουργεί ως απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού. Γι αυτό το λόγο το στυρένιο παραμένει υπό ανάδευση για μία περίπου ώρα στους 0°C , ώστε να αντιδράσουν μόνο οι δραστικές προσμίξεις. Κατόπιν, αποστάζεται σε αμπούλες, οι οποίες αποκόπτονται και φυλάσσονται στους -20°C .

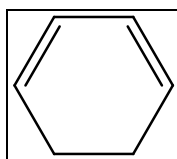


Εικόνα 12: Στυρένιο

Το στυρένιο θεωρείται σχετικά ανθεκτικό μονομερές, και μπορεί να αποθηκευθεί για αρκετούς μήνες πριν τη χρήση του.

3.3.2 1,3-Κυκλοεξαδιένιο

Το κυκλοεξαδιένιο(Εικόνα 13) αρχικά τοποθετείται σε φιάλη με CaH_2 για 24 ώρες. Στην συνέχεια, αφού απαερωθεί, αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει κάτοπτρο νατρίου, όπου παραμένει υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Ακολούθως αποστάζεται διαδοχικά σε άλλες δύο φιάλες με κάτοπτρο νατρίου, όπου στο καθένα παραμένει για μία περίπου ώρα. Τελικά συλλέγεται σε αμπούλες οι οποίες αποκόπτονται με τη χρήση πυρσού και φυλάσσονται στους -20°C .

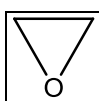


Εικόνα 13: 1,3-κυκλοεξαδιένιο

Λόγω της ευαισθησίας του, το κυκλοεξαδιένιο πρέπει να χρησιμοποιηθεί σε λιγότερο από μία εβδομάδα από τον καθαρισμό του.

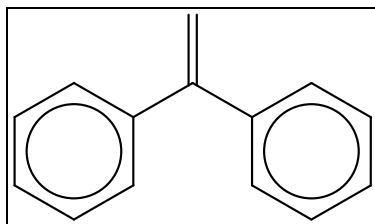
3.3.3 Αιθυλενοξειδίο

Το αιθυλενοξειδίο(Εικόνα 14) είναι αέριο σε συνθήκες περιβάλλοντος και άκρως τοξικό. Γι αυτό το λόγο ο χειρισμός του πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή. Η οβίδα που περιέχει το αιθυλενοξειδίο προσαρμόζεται στην γραμμή κενού και συμπυκνώνεται με τη βοήθεια λουτρού ισοπροπανόλης-υγρού αζώτου(-78°C), σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο CaH_2 . Στη συνέχεια τοποθετείται σε λουτρό παγόνερου(0°C), όπου παραμένει για 2-3 ώρες και αποστάζεται διαδοχικά σε δύο φιάλες που περιέχουν κανονικό βουτυλολίθιο, παραμένοντας για μισή ώρα στην κάθε μία. Τελικά συλλέγεται σε υγρή μορφή σε βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάσσεται στους -20°C για 3-4 μήνες.



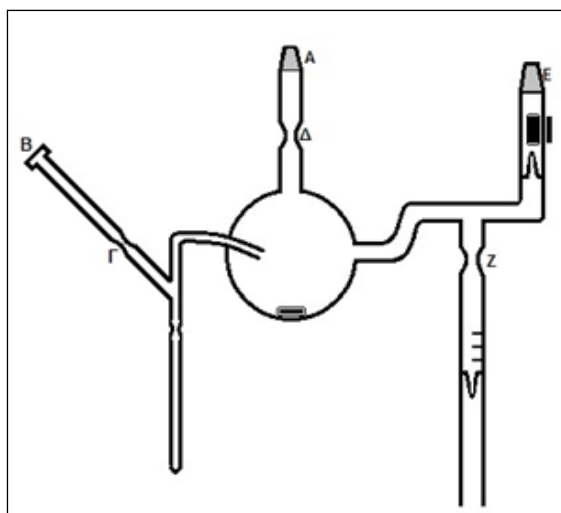
Εικόνα 14: Αιθυλενοξειδίο

3.3.4 1,1-διφαινυλο-αιθυλένιο(DPE)



Εικόνα 15: DPE

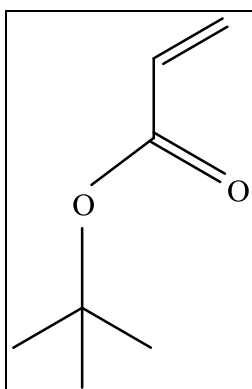
Το DPE(Εικόνα 15) λόγω του υψηλού σημείου ζέσεως, εμφανίζει μία δυσκολία στην απόσταξη, ακόμα και σε συνθήκες κενού. Για τον λόγο αυτό, για τον καθαρισμό του χρησιμοποιείται η συσκευή της Εικόνας 16. Αρχικά εισάγεται το DPE στη συσκευή και συνδέεται στην γραμμή κενού από το εσμύρισμα Α. Το DPE απαερώνεται, και από το λαστιχένιο πώμα Β εισάγεται στη συσκευή βουτυλολίθιο διαλυμένο σε εξάνιο . Αφού σφραγιστεί και απομονωθεί η συσκευή με πύρωση στα seal-off Γ και Δ, το βουτυλολίθιο εισάγεται στάγδην στο DPE υπό συνεχή ανάδευση, έως ότου αποκτήσει ένα παραμένον πορφυρό χρώμα. Στη συνέχεια η συσκευή συνδέεται στη συσκευή από το εσμύρισμα Ε και αφού σπάσουμε το γυάλινο υμένιο, απομακρύνεται το εξάνιο στη γραμμή κενού. Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 85⁰C και η αμπούλα ψύχεται με υγρό άζωτο ώστε να γίνει απόσταξη του DPE. Αφού συλλεχθεί η επιθυμητή ποσότητα, η αμπούλα σφραγίζεται και απομονώνεται από τη συσκευή με πύρωση στο seal-off Ζ και αποθηκεύεται στους -20⁰C. Το DPE είναι γενικά σταθερό μόριο και μπορεί να μείνει σε αυτή τη μορφή επ' αόριστον.



Εικόνα 16: Συσκευή καθαρισμού DPE

3.3.5 Ακρυλικός Τριτοταγής Βουτυλεστέρας (tBA)

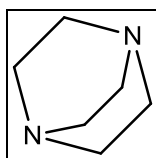
Αρχικά το tBA(Εικόνα 17) τοποθετείται σε φιάλη με CaH_2 για 24 ώρες. Στη συνέχεια, αφού απαερωθεί, αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει τριαιθυλοαργίλιο και παραμένει για 15 περίπου λεπτά υπό ανάδευση στους 0°C . Στην συνέχεια αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του σε ομο-πολυμερισμό, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί άμεσα αφού από την πρώτη ώρα μετά τον καθαρισμό του, ξεκινά να αυτοπολυμερίζεται. Για να παραταθεί η διάρκεια ζωής του μονομερούς είναι απαραίτητο να ληφθεί μία σειρά από μέτρα. Αρχικά στην αμπούλα στην οποία συλλέγεται τοποθετείται τουλάχιστον ίση ποσότητα από τον διαλύτη στον οποίο πρόκειται να γίνει ο πολυμερισμός του. Αφού συλλεχθεί στην αμπούλα και έως ότου χρησιμοποιηθεί, παραμένει σε λουτρό ισοπροπανόλης(-78°C), το οποίο αντικαθίσταται με λουτρό παγόνερου-αλατιού, τη στιγμή που πρόκειται να αποσταχθεί στην κυρίως φιάλη της συσκευής πολυμερισμού. Παρ όλα αυτά ο χρόνος παραμονής του σε καθαρή μορφή, δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 20-30 λεπτά αφού ακόμα και σε τέτοιους χρόνους δεν εξασφαλίζεται η διατήρηση της ποιότητάς του.



Εικόνα 17: Ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας

3.4 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων

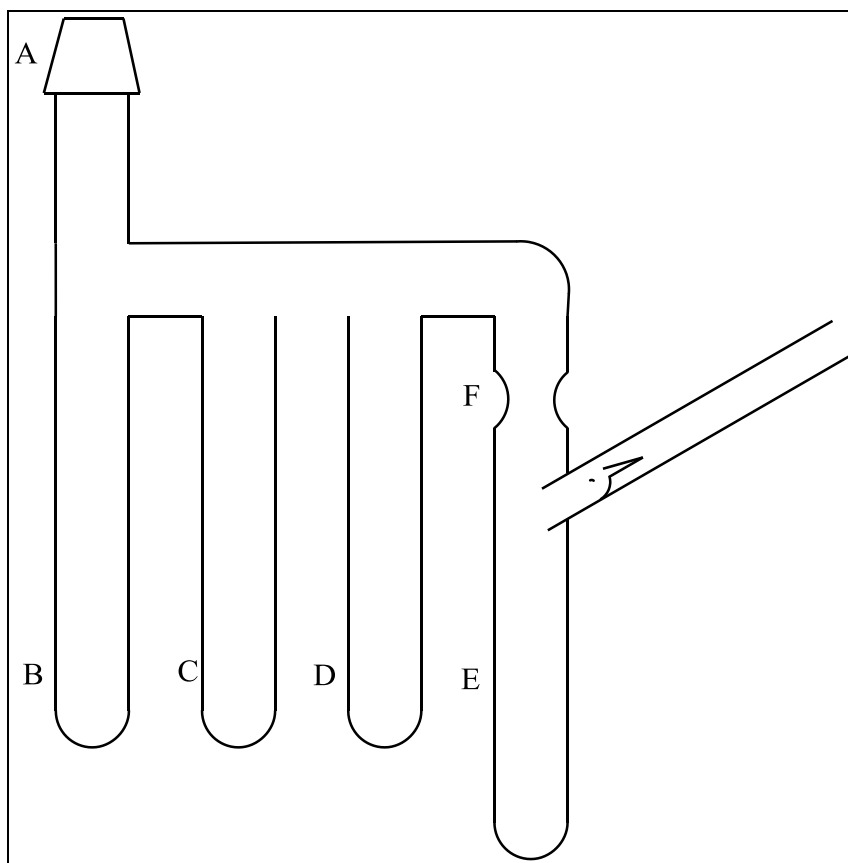
3.4.1 1,3-διαζα-δικυκλο[2,2,2]οκτάνιο(DABCO)



Εικόνα 18: DABCO

Το DABCO (Εικόνα 18) είναι ένα στερεό, διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες, που χρησιμοποιείται ως πολικό πρόσθετο για τον πολυμερισμό του 1,3-κυκλοεξαδιενίου. Ο καθαρισμός του γίνεται με τη συσκευή της Εικόνας 19 και περιλαμβάνει τρεις διαδοχικές εξαχνώσεις. Αρχικά η επιθυμητή ποσότητα, ζυγίζεται και τοποθετείται μέσω του στομίου Α στον κύλινδρο Β. Αφού συνδεθεί στην γραμμή κενού, ψύχεται με λουτρό αζώτου (-178°C) και απαερώνεται. Κατόπιν ο κύλινδρος C ψύχεται με υγρό άζωτο ενώ στον Β τοποθετείται χλιαρό νερό. Ακολουθούν άλλες δύο εξαχνώσεις στους κυλίνδρους D και E. Κατόπιν στην θέση E αποστάζεται και βενζόλιο μέσω της γραμμής κενού και αφού απαερωθεί ακόμη μία φορά, η αμπούλα E σφραγίζεται αποκόπτεται από τη συσκευή με τη χρήση του πυρσού, στο seal-off F. Η αμπούλα στη συνέχεια προσαρμόζεται σε άλλη συσκευή ώστε να γίνει περαιτέρω αραίωση έως την επιθυμητή συγκέντρωση. Το DABCO μπορεί να αποθηκευθεί επ' αόριστον χωρίς να αλλοιωθεί. Η τοποθέτησή του στους -20°C αποφεύγεται, καθώς

υπάρχει η πιθανότητα να προκληθεί ράγισμα των γυάλινων υμενίων κατά το ξεπάγωμα της συσκευής.

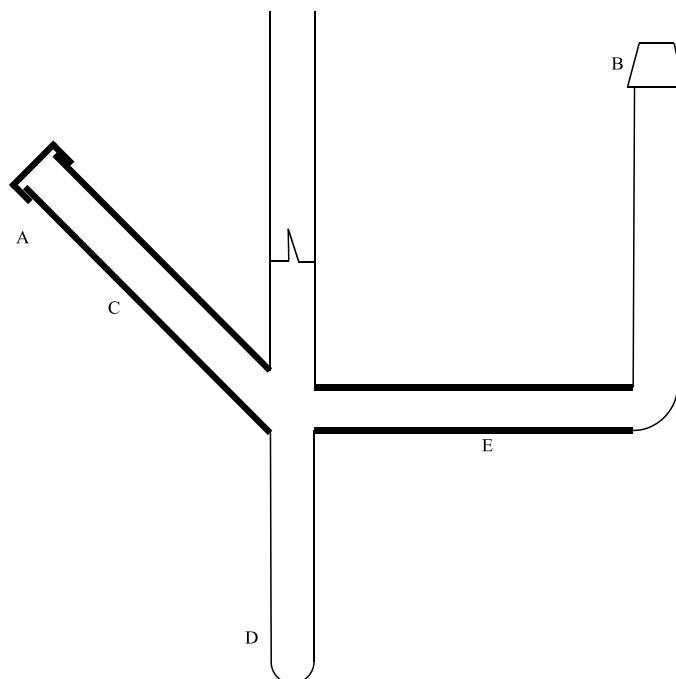


Εικόνα 19: Συσκευή καθαρισμού DABCO

3.4.2 Χλωριούχο λίθιο

Το χλωριούχο λίθιο (LiCl) είναι ένα στερεό, έντονα υγροσκοπικό, άλας που χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό στον πολυμερισμό των ακρυλικών, αφού εμποδίζει παράπλευρες αντιδράσεις που επηρεάζουν αρνητικά την κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς. Αρχικά η επιθυμητή ποσότητα LiCl ζυγίζεται και τοποθετείται στην αμπούλα της συσκευής που φαίνεται στην Εικόνα 20, από τα στόμια A. Στη συνέχεια το στόμιο σφραγίζεται με λαστιχένιο πώμα και η συσκευή συνδέεται στην γραμμή κενού μέσω του εσφυρίσματος B. Το στόμιο σφραγίζεται με τη χρήση πυρσού στη θέση C και οι αμπούλα D θερμαίνεται στους 80°C με ελαιόλουτρο για μία νύχτα, ώστε το άλας να απελευθερώσει την υγρασία που έχει προσροφήσει. Την επόμενη μέρα στην αμπούλα αποστάζεται

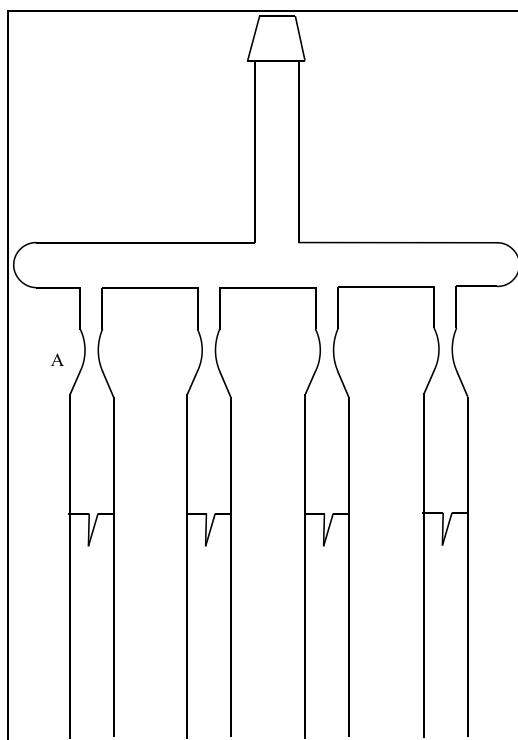
διαλύτης όμοιος με αυτόν στον οποίο πρόκειται να γίνει ο πολυμερισμός, και αφού γίνει ακόμη μία απαέρωση, οι αμπούλα αποκόπτεται από την συσκευή με την χρήση πυρσού στη θέση E.



Εικόνα 20: Συσκευή καθαρισμού LiCl

3.4.3 Μεθανόλη

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο τερματισμού, συνεπώς δεν κρίνεται απαραίτητος ο διεξοδικός καθαρισμός της εν αντιθέσει με αντιδραστήρια, παρόντα κατά την έναρξη ή την διάδοση ενός πολυμερισμού. Αρκεί μόνο η αφαίρεση προσμίξεων, όπως το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα, που μπορεί να οδηγήσουν σε σύζευξη δύο έως τεσσάρων ζωντανών αλυσίδων πολυμερούς, λαμβάνοντας έτσι ένα κλάσμα πολυμερούς με υψηλότερο μοριακό βάρος από το επιθυμητό. Έτσι η μεθανόλη απαερώνεται και κατόπιν αποστάζεται σε αμπούλες όπως αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 21. Οι αμπούλες σφραγίζονται και απομονώνονται με πύρωση στα seal-off A. Κατόπιν αποθηκεύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επ' αόριστον έως ότου χρησιμοποιηθούν.



Εικόνα 21: Συσκευή για απομόνωση μεθανόλης

3.4.4 Δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο

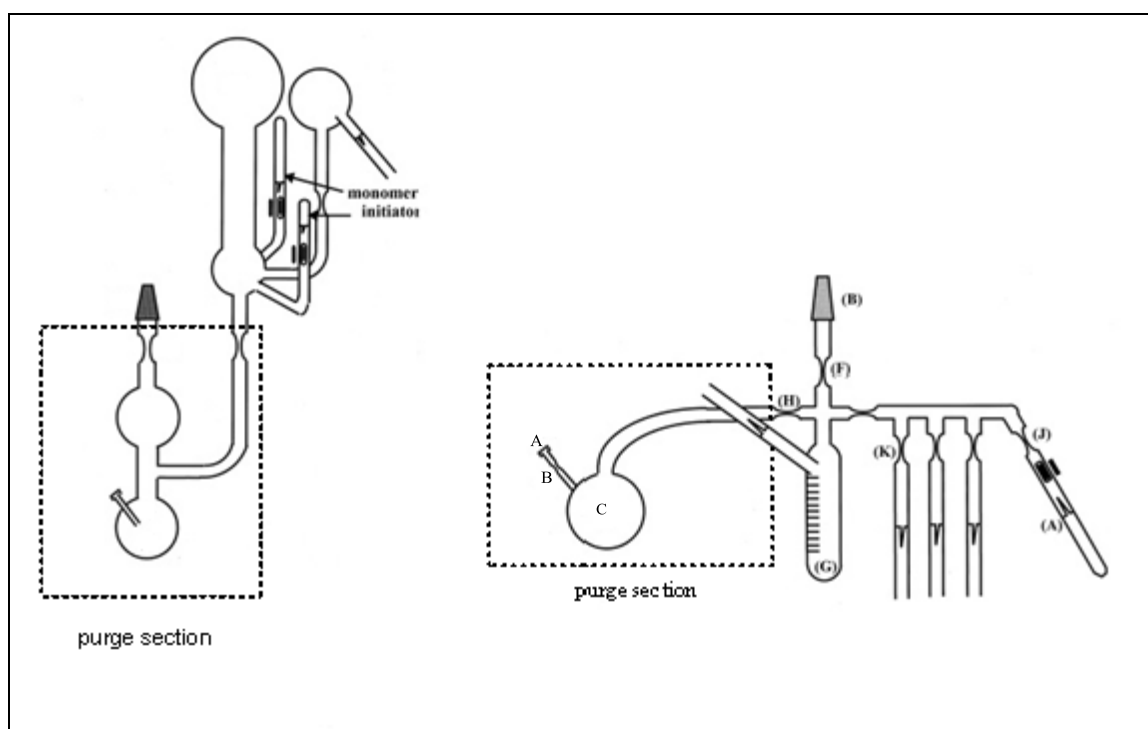
Το δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο αποτελεί την πρόδρομη ένωση για την παρασκευή του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου. Για τον καθαρισμό του, αρχικά τοποθετείται σε φιάλη σε CaH_2 για 24 ώρες, στη συνέχεια απεαerώνεται και συλλέγεται σε βαθμονομημένες αμπούλες.

3.5 Καθαρισμός Συσκευών

Επισημάνθηκε νωρίτερα, η εξέχουσα σημασία της απουσίας ανεπιθύμητων προσμίξεων από το περιβάλλον ενός πολυμερισμού. Ο σχολαστικός καθαρισμός όμως των αντιδραστηρίων, από προσμίξεις που θα μπορούσαν να υποβαθμίσουν την ποιότητα ενός πολυμερισμού, δεν φαίνεται αρκετός. Εξ ίσου απαραίτητος είναι και ο καθαρισμός των συσκευών πολυμερισμού, καθώς και των συσκευών προσωρινής αποθήκευσης αντιδραστηρίων όπως π.χ. οι συσκευές αραίωσης στις οποίες αποθηκεύεται ο απαρχητής. Τέτοιες προσμίξεις μπορεί να είναι, υγρασία η οποία δεν αφαιρέθηκε επιτυχώς από το εσωτερικό

της συσκευής με την απαέρωση, στερεά υπολείμματα που προϋπήρχαν ή εισήλθαν στην συσκευή κατά την διάρκεια της κατασκευής της, σκόνης κ.α.

Έτσι σε κάθε συσκευή η οποία πρόκειται να φιλοξενήσει στο εσωτερικό της ουσίες ευπαθείς σε τέτοιες προσμίξεις, όπως απαρχητές, ζωντανά πολυμερή κ.α., ειδικά στην περίπτωση που οι συσκευές αυτές έχουν μεγάλη επιφάνεια γυαλιού, κρίνεται απαραίτητο να καθαριστούν εσωτερικά. Για το λόγο αυτό οι συσκευές αυτές περιλαμβάνουν ένα διαμέρισμα, το οποίο επικοινωνεί με την υπόλοιπη συσκευή μέσω ενός seal-off, και αποτελείται από μία φιάλη, η οποία φέρει μία είσοδο σφραγισμένη με λαστιχένιο πώμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 22. Το διαμέρισμα αυτό αποκαλείται διαμέρισμα καθαρισμού.

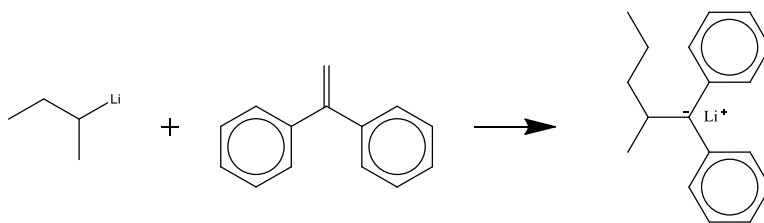


Εικόνα 22: α) Τμήμα καθαρισμού συσκευής Roovers, β) απλό τμήμα καθαρισμού

Η ευπάθεια της πλειοψηφίας των συστημάτων που αφορούν τον ανιοντικό πολυμερισμό, εντοπίζεται στην δραστικότητα του ιοντικού δεσμού στο ενεργό κέντρο των μορίων του απαρχητή ή των αναπτυσσόμενων αλυσίδων πολυμερούς. Επομένως η εσκεμμένη προσθήκη μίας ποσότητας απαρχητή και

μεταφοράς της σε όλο το εσωτερικό της συσκευής, αποτελεί μία σίγουρη μέθοδο για την απενεργοποίηση των προσμίξεων αυτών. Η διαδικασία η οποία ακολουθείται για τον καθαρισμό μίας συσκευής περιλαμβάνει τρία κύρια στάδια. Την απαέρωση της συσκευής κατά την οποία αφαιρείται από το εσωτερικό της ο αέρας και η υγρασία, την απενεργοποίηση των ακαθαρσιών και την απομάκρυνση όσων από αυτές δεν είναι ισχυρά προσροφημένες στην επιφάνεια του γυαλιού, με επαναροή διαλύτη .

Αρχικά η συσκευή τοποθετείται στην γραμμή κενού και απαερώνεται. Προκειμένου να απομακρυνθεί όση περισσότερη υγρασία, η συσκευή θερμαίνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με τη χρήση πυρσού, ενώ παράλληλα το κενό ελέγχεται με το tesla coil. Αφού επιτευχθεί το επιθυμητό κενό, και διακοπεί η άντληση κενού από την συσκευή κλείνοντας την στρόφιγγα της γραμμής κενού, από το λαστιχένιο πώμα του τμήματος καθαρισμού A, ενίεται μικρή ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου διαλυμένου σε εξάνιο, συνήθως 2-3 mL συγκέντρωσης 2,5M. Ακολούθως, τυλίγουμε μία λωρίδα υφάσματος, η οποία προηγουμένως έχει βυθιστεί σε υγρό άζωτο, στη στένωση B. Προκαλείται έτσι επαναροή διαλύτη ο οποίος απομακρύνει υπολείμματα βουτυλολιθίου από την στένωση. Η συσκευή στη συνέχεια σφραγίζεται πυρώνοντας με πυρσό τη στένωση B και απομακρύνοντας το περιττό τμήμα του σωλήνα. Αν παραμείνει βουτυλολίθιο στην στένωση, με την πύρωση ανοικοδομείται, δημιουργώντας ανεπιθύμητες προσμίξεις, ενώ παράλληλα υπάρχει κίνδυνος να μην σφραγιστεί σωστά. Στη συνέχεια απομακρύνεται το εξάνιο από το τμήμα καθαρισμού μέσω της γραμμής κενού, και μεταφέρεται σε αυτό η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη. Να σημειωθεί εδώ ότι για πολικούς διαλύτες όπως το THF, οι οποίοι αντιδρούν με τον απαρχητή, προστίθεται μαζί με το βουτυλολίθιο και διφαινυλοαιθυλένιο, σε διπλάσια τουλάχιστον περίσσεια, το οποίο αντιδρά με τον απαρχητή,



κάνοντάς τον λιγότερο δραστικό. Κατόπιν η φιάλη Γ ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου και απαερώνεται, έως ότου αποκατασταθεί το κενό. Κατόπιν η συσκευή σφραγίζεται στην στένωση που βρίσκεται μετά το εσμύρισμα μέσω του οποίου είναι συνδεδεμένη στη γραμμή κενού και απομακρύνεται από αυτή.

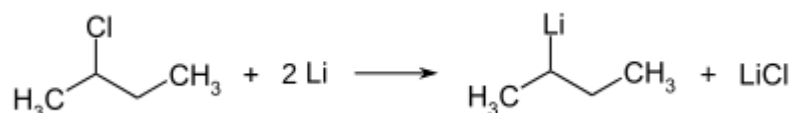
Αφού ο διαλύτης επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μεταφέρεται σε όλους τους χώρους της συσκευής, ώστε οι όποιες ακαθαρσίες να αντιδράσουν με το βουτυλολίθιο. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές. Κατόπιν ο διαλύτης μεταφέρεται στο τμήμα καθαρισμού, το οποίο τοποθετείται σε λουτρό με χλιαρό νερό, προκαλώντας την επαναρροή του διαλύτη προς τα τοιχώματα της συσκευής, ώστε να παρασυρθεί πίσω στο τμήμα καθαρισμού όλο το βουτυλολίθιο και όσες ακαθαρσίες δεν είναι προσροφημένες στην επιφάνεια του γυαλιού. Η διαδικασία αυτή επιταχύνεται τυλίγοντας γύρω από διάφορα σημεία της συσκευής μία λωρίδα υφάσματος, την οποία προηγουμένως έχουμε βουτήξει σε υγρό άζωτο.

Μόλις το πλύσιμο της συσκευής ολοκληρωθεί, ο διαλύτης αποστάζεται στον κύριο χώρο της συσκευής από το τμήμα καθαρισμού, τοποθετώντας την συσκευή σε λουτρό νερού-πάγου ενώ παράλληλα το τμήμα καθαρισμού σε λουτρό με χλιαρό νερό. Τέλος, αφού αποσταχθεί η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη, το τμήμα καθαρισμού αποκόπτεται, πυρώνοντας με τον πυρσό το seal-off μέσω του οποίου συνδέεται στην συσκευή.

Για την συσκευή τύπου Roovers, μολονότι η μορφολογία του τμήματος καθαρισμού διαφέρει, η διαδικασία καθαρισμού η οποία ακολουθείται είναι ίδια. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 22β, η διαφορά έγκειται στην τοποθέτηση του εσμυρίσματος στο τμήμα καθαρισμού.

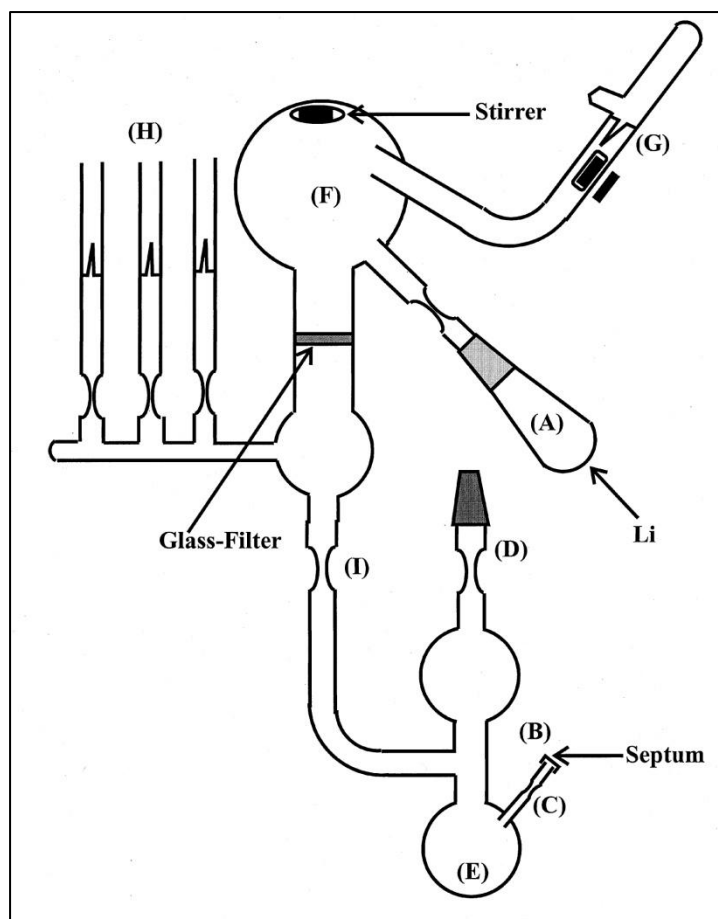
3.6 Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου

Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο είναι ο πιο διαδεδομένος μονοδραστικός απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού, κυρίως λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του, η οποία οφείλεται στον χαμηλό βαθμό συσσωμάτωσης. Η σύνθεση του γίνεται σε διαλύτη εξάνιο, στους 0°C μέσω της αντίδρασης:



Η σύνθεση του απαρχητή γίνεται με χρήση της συσκευής της Εικόνας 23, η οποία συνδέεται στην γραμμή κενού από το εσμύρισμα και απαερώνεται. Στη συνέχεια το κενό διακόπτεται και τοποθετείται μεταλλικό λίθιο με 2% περιεκτικότητα σε νάτριο στον ειδικό υποδοχέα Α. Το κενό αποκαθίσταται και από το ελαστικό πώμα Β, ενίεται μικρή ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου στην συσκευή. Το τμήμα αυτό στη συνέχεια σφραγίζεται και απομακρύνεται θερμαίνοντας με πυρσό στο seal-off C. Απομακρύνεται ο διαλύτης του βουτυλολιθίου και αποστάζεται στη φιάλη Ε, η επιθυμητή ποσότητα εξανίου. Το εξάνιο ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται, και η συσκευή σφραγίζεται στο seal-off D και απομακρύνεται από τη γραμμή. Αφού το διάλυμα επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με τη βοήθεια του διαλύτη μεταφέρεται το Li φιάλη F, και η αμπούλα απομακρύνεται με πύρωση στο seal-off. Ακολουθεί η διαδικασία καθαρισμού που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.5. Αφού απομακρυνθεί το τμήμα καθαρισμού με πύρωση στη στένωση Ι, η συσκευή με το περιεχόμενο εξάνιο και το λίθιο τοποθετείται σε παγόλουτρο υπό ανάδευση και κατόπιν διαρρηγνύεται το διαχωριστικό υμένιο της αμπούλας G, αναγκάζοντας το βουτυλοχλωρίδιο να αποστάξει στην φιάλη F. Αφού αποσταχθεί το βουτυλοχλωρίδιο, αφήνεται να αντιδράσει με το λίθιο για 4 ώρες υπό ανάδευση και τελικά παραμένει στους 0°C μέχρι την επόμενη ημέρα.

Στη συνέχεια το διάλυμα φιλτράρεται μέσω του γυάλινου φίλτρου και τελικά συλλέγεται στις αμπούλες.



Εικόνα 23: Συσσκευή σύνθεσης δευτεροταγούς βουτυλολιθίου

3.7 Αραίωση αντιδραστηρίων

Οι κλειστές συσκευές στις οποίες θα πρέπει να παραμένουν τα καθαρισμένα αντιδραστήρια, δυσχεραίνουν τον χειρισμό τους και την απομόνωση της επιθυμητής ποσότητας για τις ανάγκες του κάθε πειράματος, ειδικά όταν η επιθυμητή ποσότητα είναι πολύ μικρή. Για τον λόγο αυτό, τέτοια αντιδραστήρια αραιώνονται και αποθηκεύονται σε κατάλληλη συσκευή αραιώσης (Εικόνα 24). Μία τέτοια συσκευή αποτελείται κυρίως από έναν βαθμονομημένο κύλινδρο Α, βαθμονομημένες αμπούλες για την απομόνωση της επιθυμητής ποσότητας Β, μία αμπούλα με το αντιδραστήριο που πρόκειται να αραιωθεί Γ, και ένα διαμέρισμα καθαρισμού (purge section) Δ.

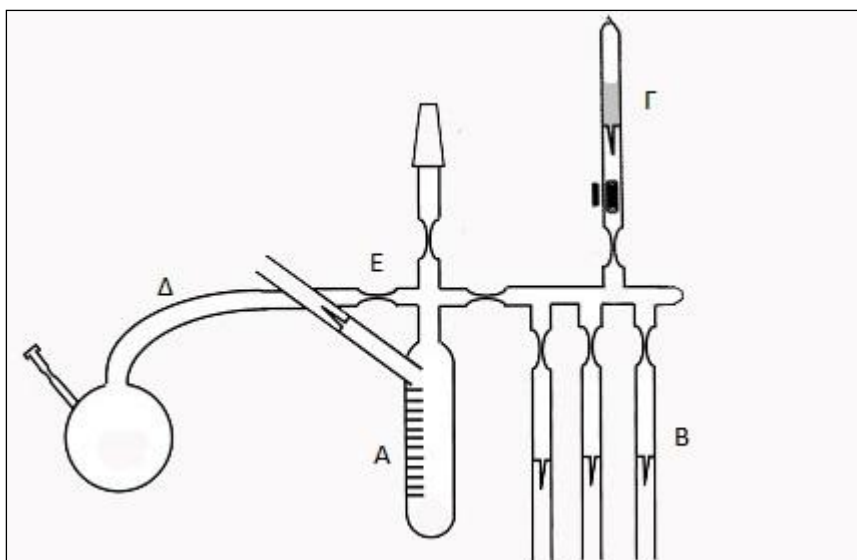
Αρχικά η συσκευή καθαρίζεται και αποστάζουμε τον διαλύτη στον οποίο πρόκειται να γίνει η αραιώση, όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.5. Αφού ολοκληρωθεί αυτό το στάδιο, αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη από

το τμήμα καθαρισμού στον βαθμονομημένο κύλινδρο με ήπια απόσταξη, τοποθετώντας το τμήμα καθαρισμού σε υδρόλουτρο (40°C) και τον κύλινδρο σε λουτρό νερού – πάγου. Στη συνέχεια, αποκόπτουμε το τμήμα καθαρισμού με πύρωση στο seal-off E και σπάμε το γυάλινο υμένιο της αμπούλας Γ ώστε να γίνει η αραίωση, και αφού ξεπλύνουμε εσωτερικά το seal-off της αμπούλας Γ, απομακρύνουμε την αμπούλα. Τέλος, αφού μεταφέρουμε όλη την ποσότητα του διαλύματος στον κύλινδρο μετράμε τον όγκο του με ακρίβεια (V_{tot}). Κατόπιν προσδιορίζουμε την τελική συγκέντρωση του αντιδραστηρίου (C_{tot}), μέσω του τύπου:

$$C_{tot}V_{tot}=C_aV_a$$

όπου C_a , η αρχική συγκέντρωση του αντιδραστηρίου στην αμπούλα Γ και V_a , ο όγκος της.

Όταν θέλουμε να απομονώσουμε μία ποσότητα αντιδραστηρίου, μεταφέρουμε την επιθυμητή ποσότητα σε μία από τις βαθμονομημένες αμπούλες (B), ξεπλύνουμε την στένωση της αμπούλας με επαναρροή διαλύτη και αποκόπτουμε την αμπούλα πυρώνοντας το seal-off. Σημαντικό είναι πριν κόψουμε μία αμπούλα, να μεταφέρουμε με απόσταξη τον επιπλέον διαλύτη που έχει μεταφερθεί εκεί, κατά το πλύσιμο της στένωσης, ώστε να διατηρηθεί η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου στην συσκευή.



Εικόνα 24: Συσκευή αραίωσης

3.8 Αμφίφιλα δισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολύ(ακρυλικού οξέος) (PS-b-PAA)

Για την σύνθεση τριών δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-πολύ(ακρυλικού οξέος), έλαβαν χώρα τουλάχιστον εικοσιπέντε απόπειρες πολυμερισμού σε διάστημα επτά μηνών. Αφενός η εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία του ακρυλικού τριτοταγούς βουτυλεστέρα (tBA), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του πρόδρομου πολυμερούς, σε συνδυασμό με την πολυπλοκότητα και τον μεγάλο όγκο εργασίας που απαιτείται για κάθε πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού, δεν επέτρεψαν την ολοκλήρωση των πειραμάτων σε συντομότερο χρονικό διάστημα. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών, αναδείχθηκε η σημασία της παρατηρητικότητας και αξιολόγησης κάθε ανεπιτυχούς πειράματος με σκοπό την βελτιστοποίηση της πειραματικής διαδικασίας. Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφούν μόνο τα επιτυχή πειράματα πολυμερισμού.

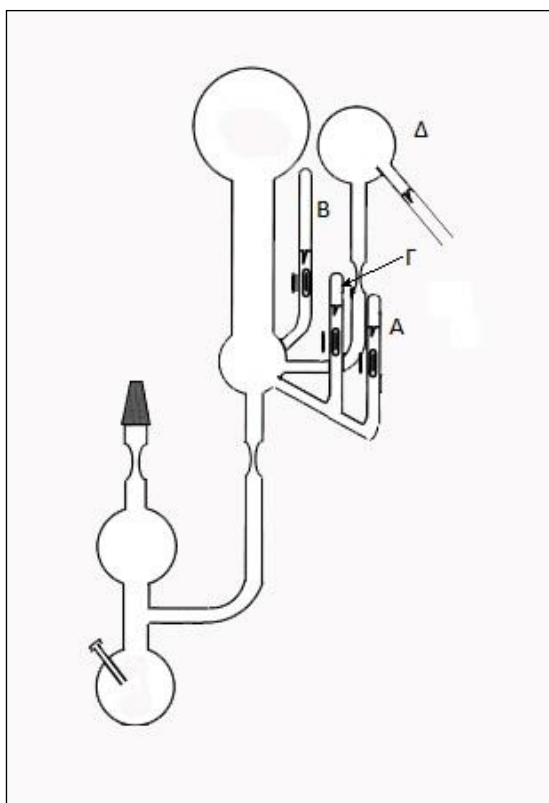
Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, η εγγενής δυσανεξία του ανιοντικού πολυμερισμού σε μονομερή που περιέχουν πολικές πλευρικές ομάδες, όπως η καρβοξυλομάδα του ακρυλικού οξέος, επιβάλλει την εναλλακτική χρήση μιας προστατευμένης του μορφής με μία καλά αποχωρούσα ομάδα, και την απομάκρυνση της προστασίας μετά το πέρας του πολυμερισμού. Εν

προκειμένω χρησιμοποιήθηκε ο ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας, ο οποίος μετά τον πολυμερισμό του μετατράπηκε με όξινη υδρόλυση σε πολυ(ακρυλικό οξύ).

3.8.1 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA δύο σταδίων

3.8.1.1 Σύνθεση συστάδας πολυστυρενίου

Αρχικά έγινε πολυμερισμός στυρενίου σε συσκευή πολυμερισμού τύπου Roovers(Εικόνα 25), στην οποία ήταν προσαρτημένα, μία αμπούλα με διάλυμα δευτεροταγούς βουτυλολιθίου σε βενζόλιο Α, μία αμπούλα με στυρένιο Β, μία αμπούλα με DPE διαλυμένο σε εξάνιο Γ, και τρεις βαθμονομημένες αμπούλες για την συλλογή του ζωντανού πολυστυρολιθίου Δ.



Εικόνα 25: Συσκευή Roovers για την σύνθεση PS-DPE Li

Αρχικά η συσκευή απαερώθηκε, έγινε ένεση με 3mL διαλύματος πρωτοταγούς βουτυλολιθίου σε εξάνιο, συγκέντρωσης 2.5M, αποστάχθηκε τέτοια ποσότητα βενζόλιου, ώστε το μονομερές να διαλυθεί σε συγκέντρωση 8-10%w/v, και η συσκευή πλύθηκε όπως περιγράφηκε στην ενότητα 3.5. Αφού ολοκληρώθηκε το πλύσιμο, αποστάχθηκε το βενζόλιο στον κύριο χώρο της συσκευής, και αποκόπηκε το τμήμα καθαρισμού με πύρωση στο seal-off (Δ). Αφού επανέλθει το βενζόλιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθεται το στυρένιο και αφού αυτό διαλυθεί, προστίθεται ο απαρχητής. Αμέσως, το διάλυμα αποκτά ένα πορτοκαλί έως αιματέρυθρο χρώμα, χαρακτηριστική ένδειξη της έναρξης του πολυμερισμού. Το διάλυμα αναδεύεται και συγκεντρώνεται στην κυρίως φιάλη της συσκευής, όπου και αφήνεται να εξελιχθεί ο πολυμερισμός για 18 ώρες. Τελευταίο προστίθεται το DPE, το οποίο αφήνεται να αντιδράσει για 2 ώρες. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση, το διάλυμα χωρίζεται στις τρεις βαθμονομημένες αμπούλες, οι οποίες αποκόπτονται με πύρωση στα seal-off. Προηγουμένως θα πρέπει να απομακρυνθεί το πολυμερές από αυτά, ώστε να μην γίνει αποδόμηση του πολυμερούς από την πύρωση των στενώσεων. Αυτό επιτυγχάνεται με επαναροή διαλύτη στις στενώσεις, τυλίγοντάς τις με ύφασμα που προηγουμένως έχουμε βυθίσει σε υγρό άζωτο.

Οι ακριβείς ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

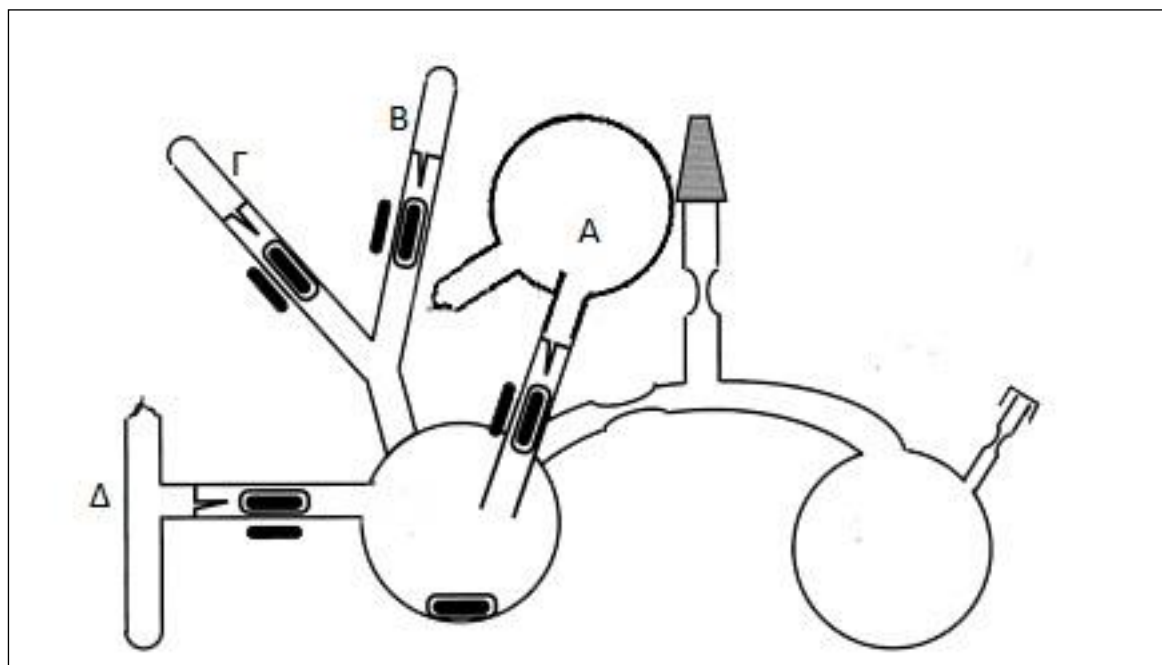
Πίνακας 1: Σύνθεση μακροαπαρχητή PS-DPE Li

	Στυρένιο	DPE	s-BuLi	Βενζόλιο
PS-DPE Li#1	10,54g	$13,86 \times 10^{-3}$ moles/ 20,23ml	$2,10 \times 10^{-3}$ moles 19,5ml	120ml
PS-DPE Li#1	3,64g	$12,12 \times 10^{-4}$ moles/ 7ml	$6,06 \times 10^{-4}$ moles/ 5,6ml	40ml

3.8.1.2 Σύνθεση πρόδρομου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-B-PtBA

Αρχικά σε μία συσκευή πολυμερισμού προσαρμόζονται (Εικόνα 26), η αμπούλα με τον μακροαπαρχητή A, μία αμπούλα με χλωριούχο λίθιο B σε πενταπλάσια τουλάχιστον περίσσεια ως προς τα moles του μακροαπαρχητή, μία αμπούλα με μεθανόλη Γ και η αμπούλα με τον ακρυλικό τριτοταγή βουτυλεστέρα Δ. Για να αποφευχθεί αυτοπολυμερισμός του tBA πριν προστεθεί, αφενός βρίσκεται διαλυμένος σε THF (περίπου 50% v/v), ενώ παραμένει σε λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου (-78°C) έως τη στιγμή του πολυμερισμού του.

Η συσκευή συνδέεται στην γραμμή κενού και από το λαστιχένιο πώμα A ενίονται 2mL DPE και ακολούθως 2mL διαλύματος πρωτοταγούς βουτυλολιθίου σε εξάνιο, συγκέντρωσης 2.5M. Η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων αυτών δεν είναι τυχαία, καθώς το διαλυμένο σε εξάνιο βουτυλολίθιο, παρασέρνει το πιο ιξώδες DPE προς το τμήμα καθαρισμού.



Εικόνα 26: Συσκευή πολυμερισμού για το PS-b-PtBA

Στη συνέχεια, αποστάζεται στη συσκευή ποσότητα THF, τέτοια ώστε το μονομερές να διαλυθεί σε συγκέντρωση 5% w/v, ενώ παράλληλα θα πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσιο από την ποσότητα του βενζολίου στο οποίο είναι αραιωμένος ο μακροαπαρχητής, ώστε να διατηρηθεί η ομοιογένεια του διαλύματος στην θερμοκρασία του πολυμερισμού(-78⁰C). Ακολουθεί πλύσιμο της συσκευής σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί στην ενότητα 3.5.

Στη συνέχεια προστίθεται το χλωριούχο λίθιο υπό συνεχή ανάδευση έως ότου διαλυθεί πλήρως. Η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου(-78⁰C) και αφού σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό της, η αμπούλα του μακροαπαρχητή ψύχεται ελαφρώς και προστίθεται στον κυρίως χώρο της συσκευής. Η ψύξη της αμπούλας γίνεται για να αποφευχθεί η απόσταξη του βενζολίου από την αμπούλα προς την φιάλη της συσκευής λόγω διαφοράς θερμοκρασίας, αφήνοντας πίσω τον μακροαπαρχητή. Μετά από 5 λεπτά που η θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί στους -78⁰C, το λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου στο οποίο βρίσκεται η αμπούλα του tBA, αντικαθίσταται με λουτρό νερού - πάγου και θρυμματίζεται το γυάλινο υμένιο, ώστε να γίνει απόσταξη του μονομερούς προς τον κυρίως χώρο της συσκευής, υπό έντονη ανάδευση. Αμέσως μόλις ξεκινήσει η απόσταξη και γίνει έναρξη του πολυμερισμού του tBA, παρατηρείται ένας αποχρωματισμός στο διάλυμα του ζωντανού πολυμερούς. Δυστυχώς, ο αποχρωματισμός αυτός δεν αποτελεί απόδειξη για την διάδοση του πολυμερισμού, αφού ο αποχρωματισμός αυτός μπορεί να οφείλεται και στον πιθανό τερματισμό του πολυμερισμού. Αφού ολοκληρωθεί η απόσταξη του μονομερούς, και μετά από μισή επιπλέον ώρα, προστίθεται η μεθανόλη, ώστε να τερματιστεί ο πολυμερισμός.

Ακολούθως το πολυμερές καταβυθίζεται σε εξαπλάσια περίπου ποσότητα παγωμένου επτανίου σε σχέση με το THF, διηθείται και τοποθετείται σε φούρνο κενού για να ξηρανθεί. Το επτάνιο που χρησιμοποιείται για την καταβύθιση θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία -20 με -30⁰C, καθώς το PtBA σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι μερικώς διαλυτό στο επτάνιο.

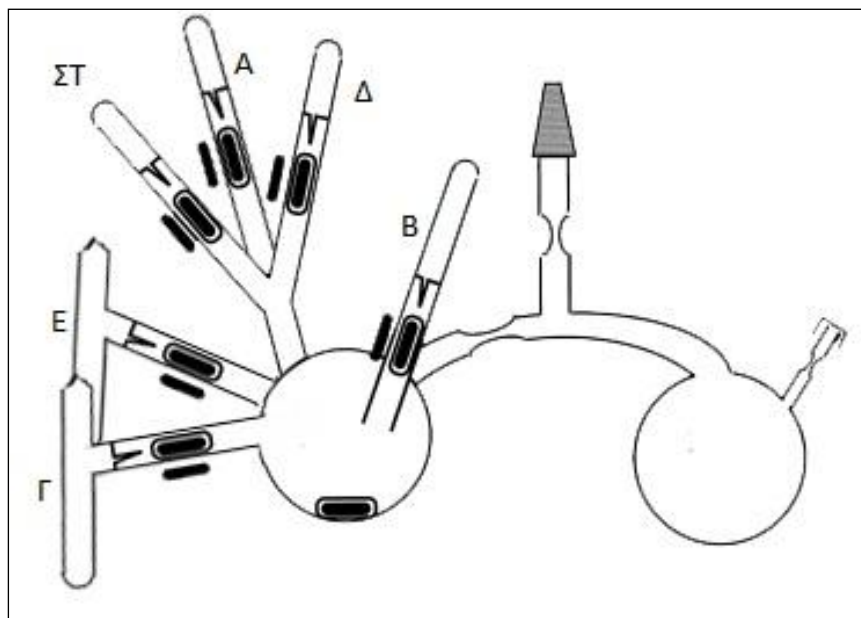
Συνολικά συντέθηκαν επιτυχώς δύο πολυμερή με αυτή τη μέθοδο, όπως φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Πολυμερισμός *PS-b-PtBA* δύο σταδίων

	PS-DPE ⁻ Li ⁺	tBA	LiCl	THF
PS-b-PtBA #1	2,79x10 ⁻⁴ moles/ 20ml	6,80ml	0,06g	100ml
PS-b-PtBA #2	1,71x10 ⁻⁴ moles/ 18ml	6,95ml	0,05g	120ml

3.8.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA ενός σταδίου

Μία άλλη μέθοδος που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του πρόδρομου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA, ήταν ο διαδοχικός πολυμερισμός της συστάδας του PS και του PtBA στην ίδια συσκευή (Εικόνα 27), με διαδοχική προσθήκη των μονομερών και διαλύτη THF.



Εικόνα 27: Συσκευή πολυμερισμού *PS-b-PtBA*

Η διαδικασία που ακολουθείται είναι παρεμφερής με αυτής που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η ποσότητα THF που αποστάχθηκε στην συσκευή, ήταν τέτοια ώστε τα δύο μονομερή συνολικά να είναι διαλυμένα σε συγκέντρωση 5%w/v. Αφού αποσταχθεί η επιθυμητή ποσότητα THF στην συσκευή από το τμήμα καθαρισμού και αυτό απομακρυνθεί, προστίθεται το LiCl A. Μόλις αυτο διαλυθεί πλήρως, η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου(-78⁰C), και όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό της, η αμπούλα του βουτυλολιθίου B ψύχεται με υγρό άζωτο και προστίθεται στο διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθεται το στυρένιο, το οποίο αφήνεται να αποστάξει στην φιάλη του πολυμερισμού. Είναι σημαντικό η προσθήκη του στυρενίου να ξεκινήσει όσο το δυνατόν γρηγορότερα μετά την προσθήκη του απαραίτητη, καθώς αυτός θα αντιδράσει σταδιακά με το THF, απουσία άλλου δραστικότερου αντιδραστήριου. Αφού ολοκληρωθεί η απόσταξη και ο πολυμερισμός του στυρενίου, μετά από μία περίπου ώρα, προστίθεται το DPE, το οποίο εκχύνεται στη φιάλη και μετά την πάροδο άλλης μισής ώρας η αμπούλα που περιέχει το tBA μεταφέρεται από λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου(-78⁰C) σε λουτρό νερού – πάγου. Κατόπιν θρυμματίζεται και το γυάλινο υμένιο του tBA και μισή ώρα μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης, προστίθεται και η μεθανόλη. Το πολυμερές απομονώνεται όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Ένα πολυμερές συντέθηκε με αυτή τη μέθοδο και οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3: Πολυμερισμός *PS-b-PtBA* ενός σταδίου

	Στυρένιο	tBA	LiCl	s-BuLi	DPE
PS-b-PtBA #3	1,2g	7,75g	0,06	2,18x10 ⁻⁴ mol/ 2,02ml	4,36x10 ⁻⁴ mol/ 2,51ml

3.8.3 Αποπροστασία PS-b-PtBA

Παρασκευάζεται διάλυμα του πολυμερούς σε διοξάνιο, συγκέντρωσης 4% v/w, και τοποθετείται σε φιάλη 500ml. Στην φιάλη προσαρμόζεται ψυκτήρας και συνδέεται παροχή υγρού αζώτου, ενώ η όλη διάταξη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 90⁰C. Προστίθεται πυκνό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος, συγκέντρωσης 11M, σε διπλάσια τουλάχιστον περίσσεια HCl ως προς τις μονομερικές μονάδες του tBA. Το διάλυμα παραμένει στους 90⁰C σε επαναροή για 5 ώρες. Στη συνέχεια η φιάλη απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και συνδέεται στην γραμμή κενού. Το πολυμερές συμπυκνώνεται και ακολούθως επαναδιαλύεται σε THF σε συγκέντρωση 20-30% w/v, καταβυθίζεται σε εξαπλάσια περίπου ποσότητα επτανίου, διηθείται και τοποθετείται σε φούρνο κενού έως ότου ξηραθεί πλήρως.

Οι ακριβείς ποσότητες των αντιδραστηρίων για τις τρεις αποπροστασίες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4: Αντίδραση αποπροστασίας

	πολυμερές	διοξάνιο	HCl(11,64M)
PS-b-PtBA#1	4g	100ml	5ml
PS-b-PtBA#2	4g	100ml	5ml
PS-b-PtBA#3	4g	100ml	5ml

3.9 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυ(1,4 φαινυλενίου) (PS-b-PPP)

3.9.1 Σύνθεση πρόδρομου δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυ(1,4-κυκλοεξαδιενίου) (PS-PCHD)

Αρχικά σε μία συσκευή πολυμερισμού τύπου Roovers προσαρμόζεται μία αμπούλα με 1.18g στυρένιο (A), μία αμπούλα με 2.35g 1,3-κυκλοεξαδιένιο (B), μία αμπούλα με DABCO σε βενζόλιο(2,7ml) συγκέντρωσης: $8,9 \times 10^{-5}$ mol/ml, μία αμπούλα με δευτεροταγές βουτυλολίθιο σε βενζόλιο(2,46ml) συγκέντρωσης 4.89×10^{-5} mol/ml και μία αμπούλα με μεθανόλη.

Η συσκευή απαερώθηκε και πλύθηκε με 3mL πρωτοταγούς βουτυλολιθίου, διαλυμένου σε εξάνιο συγκέντρωσης 2.5M, και διαλύτη βενζόλιο σε ποσότητα 40ml, σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στην ενότητα 3.5. Αφού αποστάχθηκε το βενζόλιο στον κύριο χώρο της συσκευής πολυμερισμού, απομακρύνθηκε το τμήμα καθαρισμού και ο διαλύτης επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται το στυρένιο και ο απαρχητής. Αφού αναδευτεί παραμένει για 18 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου καταναλωθεί το στυρένιο. Ακολούθως, προστίθεται το DABCO και η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό παγόνερου (5°C). Αφού αποκατασταθεί η θερμοκρασία στο εσωτερικό της συσκευής, προστίθεται το κυκλοεξαδιένιο (CHD), και παραμένει στους 5°C υπό ανάδευση για 6 ώρες. Με την προσθήκη του CHD στο διάλυμα του πολυμερούς, παρατηρήθηκε μεταβολή του χρώματος από πορτοκαλί προς υποκίτρινο. Τέλος, μετά την κατανάλωση όλου του μονομερούς, προστίθεται μεθανόλη για τον τερματισμό του πολυμερισμού. Το πολυμερές καταβυθίζεται σε εξαπλάσια περίπου ποσότητα μεθανόλης, θερμοκρασίας -20°C , σταθεροποιημένη με κρεσόλη 10%w/v ως προς τα γραμμάρια του κυκλοεξαδιενίου, διηθείται, και τοποθετείται σε φούρνο κενού έως ότου ξηρανθεί πλήρως.

3.9.2 Αφυδρογόνωση συστάδας πολυκυκλοεξαδιενίου προς πολυφαινυλένιο

Για την αφυδρογόνωση 0,7g πολυμερούς διαλύθηκαν σε 50ml 1,2-διχλωροβενζόλιο. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε φιάλη Schlenk και απαερώθηκε στη γραμμή κενού. Κατόπιν μεταφέρθηκε σε glove box όπου προστέθηκαν 5,3g 2,3-δίχλωρο-5,6-δικύανο-1,4-βενζοκινόνη(DDQ) (τετραπλάσια περίσσεια ως προς τις μονομερικές μονάδες που κυκλοεξαδιενίου). Αφού διαλύθηκε το DDQ, η φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων θερμοκρασίας 50°C για 4 ώρες. Στη συνέχεια το πολυμερές καταβυθίστηκε σε μεθανόλη, διηθήθηκε και εκπλύθηκε με μεθανόλη, ώστε να απομακρυνθεί το DDQ. Τελικά τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού έως ότου ξηρανθεί.

3.10 Συσκευές Μοριακού Χαρακτηρισμού

3.10.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η μελέτη της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε με τη χρησιμοποίηση αντλίας Waters 610 και ενός διαφορικού διαθλασιμέτρου Waters 410 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων από 10^2 ως 10^6 Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο με παροχή 1mL/min σε θερμοκρασία 40 °C.

3.10.2 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H NMR)

Για την ταυτοποίηση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, CHCl_3 , σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα ^1H NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

3.10.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Το φάσμα υπερύθρου λαμβάνεται χρησιμοποιώντας ένα Nicolet NEXUS 470 FT-IR σύστημα με grazing γωνία πρόσπτωσης σύνδεσης (προσκόλλησης) για μετρήσεις κατοπτρικών ή μικρών γωνιών πάνω σε υποστρώματα χρυσού. Τα φάσματα λαμβάνονται χρησιμοποιώντας ένα Nicolet MAGNA-IR 860 φασματόμετρο εφοδιασμένο με ένα σύστημα ψύξης υγρού αζώτου, ένα ανιχνευτή υδραργύρου-καδμίου-τελλουριδίου και ένα τροποποιητή (37 kHz) Hinds Instruments PEM-90. Το φως ανακλάται από τα δείγματα σε γωνία 800 και συλλέγεται από 256 σαρώσεις με διαχωριστική ικανότητα της τάξης των 4 cm^{-1} .

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

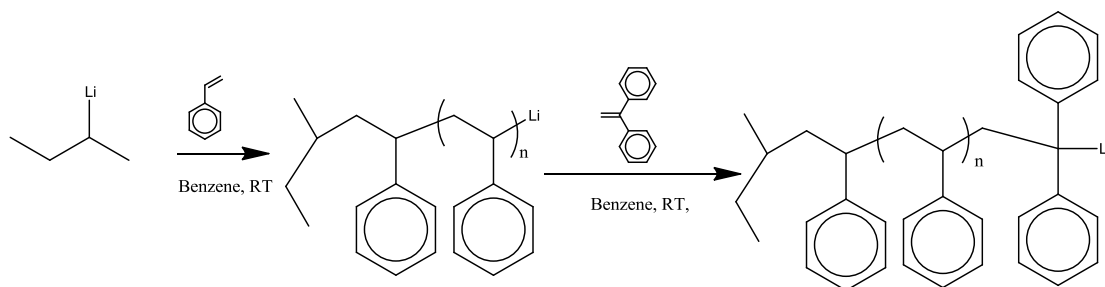
4.1 Σύνθεση PS-b-PtBA σε βενζόλιο/THF #1 και αποπροστασία

Με αυτή την τεχνική έγινε πρώτα ο πολυμερισμός της συστάδας του πολυστυρενίου σε διαλύτη βενζόλιο, ενώ η σύνθεση της συστάδας του ακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα έγινε σε THF/βενζόλιο 2:1 v/v, χρησιμοποιώντας την ζωντανή συστάδα του πολυστυρενίου ως μακροαπαρχητή.

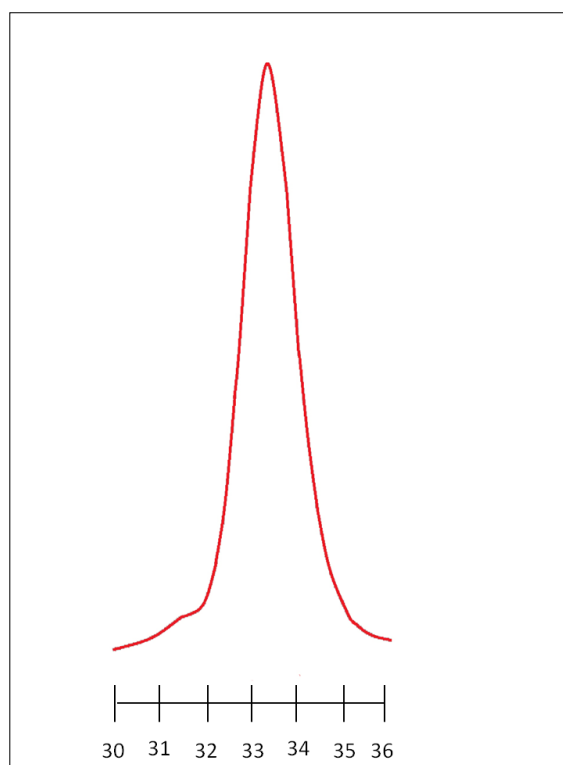
4.1.1 Σύνθεση PS-DPE⁻ Li⁺ #1

Αρχικά έγινε η σύνθεση του ζωντανού πολυστυρενίου, το οποίο συλλέχθηκε σε αμπούλες ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μακροαπαρχητής, για την σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PS-b-PtBA. Λόγω όμως του μεγάλου όγκου πειραμάτων, έως ότου επιτευχθεί και η σύνθεση του δεύτερου δισυσταδικού συμπολυμερούς, καταναλώθηκε όλος ο απαρχητής και έτσι έγινε και μία δεύτερη σύνθεση.

Για τον πολυμερισμό του μακροαπαρχητή χρησιμοποιήθηκε βενζόλιο ως διαλύτης, με απαρχητή sec-BuLi, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο τέλος κάθε αλυσίδας προστέθηκε μία μονάδα DPE ώστε να μειωθεί η πυρηνοφιλικότητα του μακρانيόντος, και να αποφευχθούν έτσι παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού.



Μικρή ποσότητα του μακροαπαρχητή συλλέχθηκε σε αμπούλα η οποία απομονώθηκε από την συσκευή, τερματίστηκε με μεθανόλη ώστε να χαρακτηριστεί με SEC. Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα SEC για την πρώτη σύνθεση, PS-DPELi #1

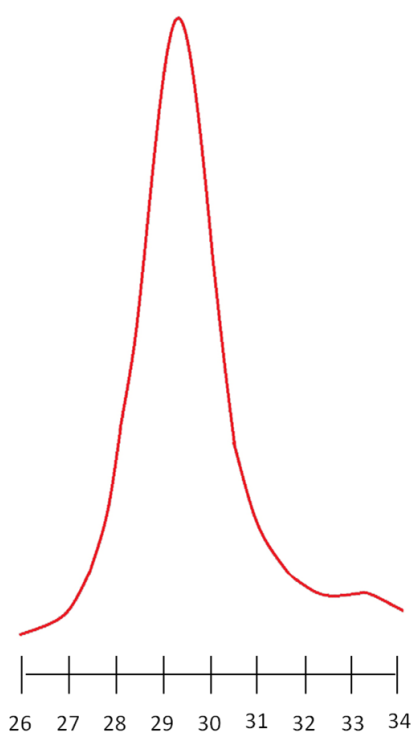
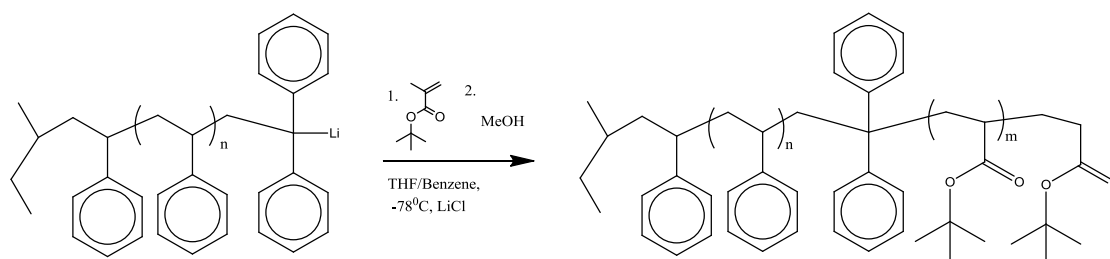


Εικόνα 28: Χρωματογράφημα SEC του PS-DPE(1)

Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα, το μέσο μοριακό βάρος $\overline{M}_n = 6000$ g/mol ενώ η κατανομή $I=1.06$. Η κορυφή που εμφανίζεται κάτω αριστερά οφείλεται σε διμερές που σχηματίστηκε κατά το άνοιγμα της αμπούλας όπου ένα κλάσμα του πολυμερούς αντέδρασε με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

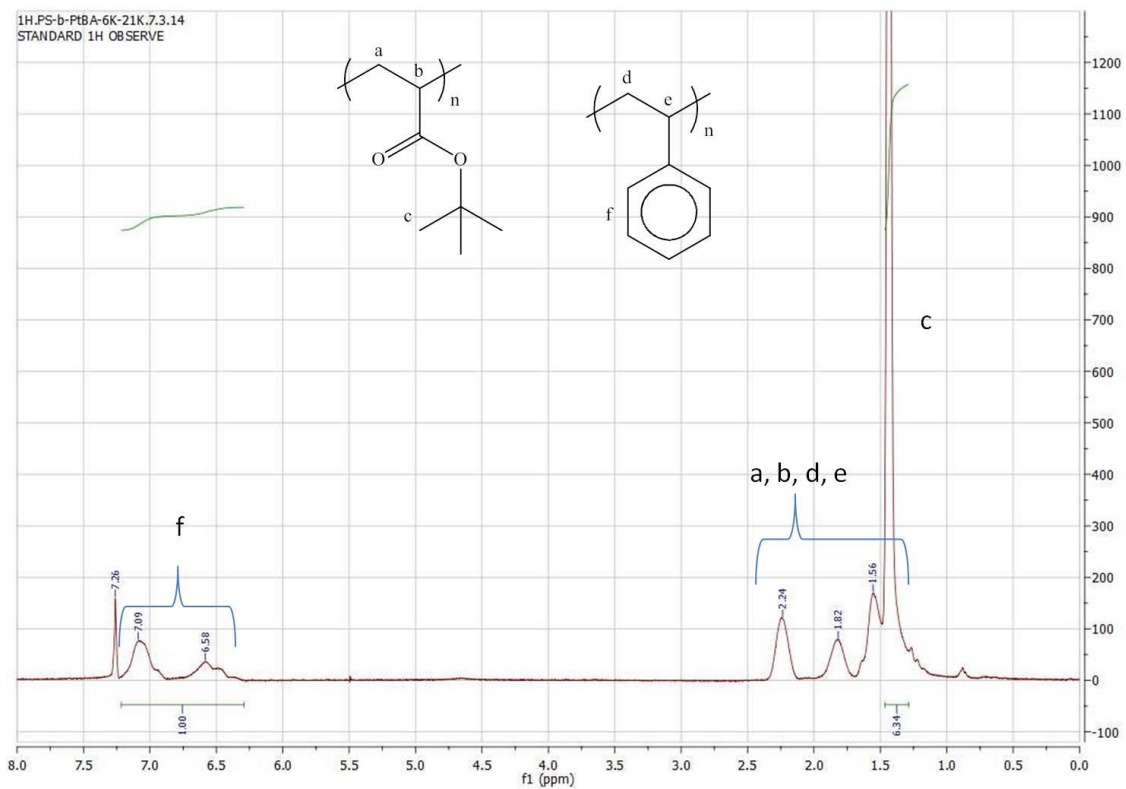
4.1.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA #1

Ο πολυμερισμός της συστάδας του tBA έγινε σε διαλύτη THF/βενζόλιο σε αναλογία 2:1, στους -78°C , χρησιμοποιώντας τον μακροαπαρχητή PS-DPELi, παρουσία χλωριούχου λιθίου. Το χλωριούχο λίθιο συμπλέκεται στο ιοντικό ζεύγος της αναπτυσσόμενης αλυσίδας, και επηρεάζει την κινητική και τον μηχανισμό του πολυμερισμού, αποτρέποντας την πυρηνόφιλη επίθεση στο όξινο α-υδρογόνο του tBA και συνεπώς τον τερματισμό του πολυμερισμού, ευνοώντας έτσι την διάδοση του πολυμερισμού και την διατήρηση του «ζωντανού» του χαρακτήρα. Ο τερματισμός έγινε με μεθανόλη και το πολυμερές χαρακτηρίστηκε με SEC, IR και NMR.



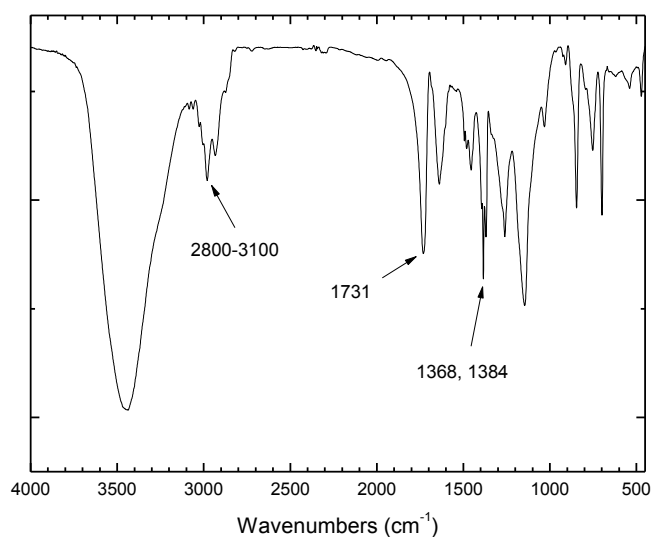
Εικόνα 29: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PtBA1*

Από το χρωματογράφημα SEC το μέσο μοριακό βάρος βρέθηκε $\overline{M}_n = 29000 \text{ g/mol}$, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών, $I=1.13$. Αφαιρώντας το μοριακό βάρος της συστάδας του πολυστυρενίου, προκύπτει ότι το μοριακό βάρος της συστάδας του PtBA είναι, $\overline{M}_n = 23000 \text{ g/mol}$. Η μικρή κορυφή στα δεξιά, οφείλεται σε μακροαπαρχητή που τερματίστηκε κατά τον πολυμερισμό της δεύτερης συστάδας.



Εικόνα 30: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA1

Στο φάσμα NMR φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των υδρογόνων του βενζολικού δακτυλίου στα 6-7.5 ppm, οι κορυφές των μεθυλενικών και των μεθινικών υδρογόνων στα 1.5-2.5ppm, ενώ η οξεία κορυφή στα 1.44ppm οφείλεται στα μεθυλικών υδρογόνα της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας.

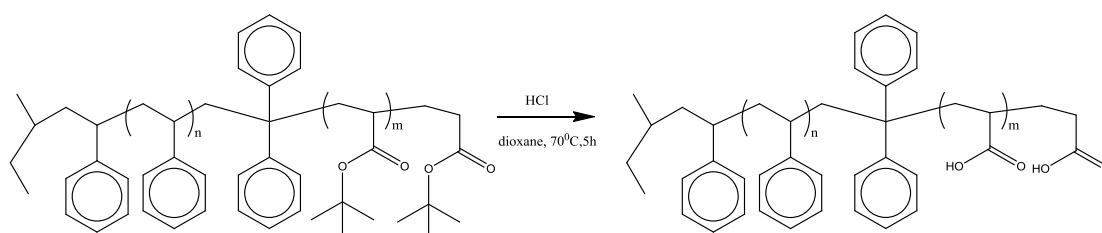


Εικόνα 31: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA1

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, φαίνεται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα $2800-3100\text{cm}^{-1}$, που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των αρωματικών δεσμών, της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας και των μεθυλενικών δεσμών, στα 1731cm^{-1} η κορυφή της έκτασης του δεσμού C=O, και η διπλή κορυφή στα 1368 και 1384cm^{-1} λόγω της συμμετρικής παραμόρφωσης των μεθυλίων.

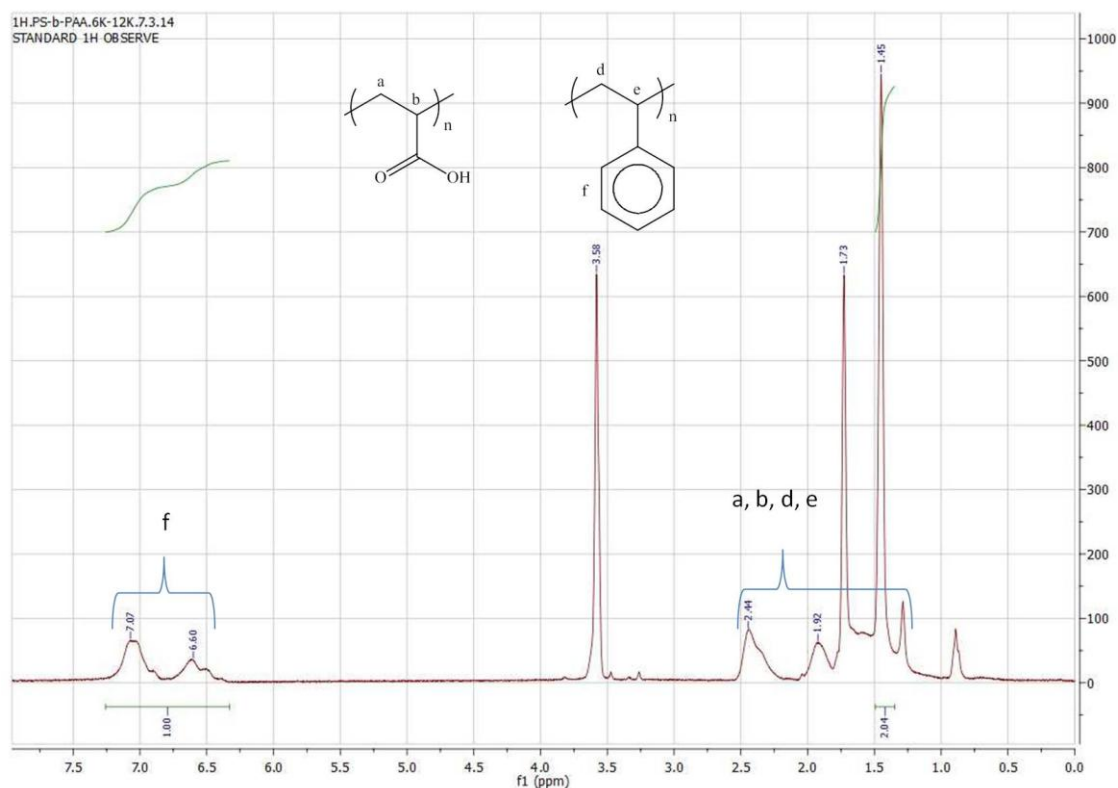
4.1.3 Αντίδραση αποπροστασίας #1

Η αντίδραση της αποπροστασίας έγινε σε διοξάνιο στους 70°C , υπό επαναροή και σε ατμόσφαιρα αζώτου χρησιμοποιώντας πυκνό υδατικό διάλυμα HCl για 5 ώρες.



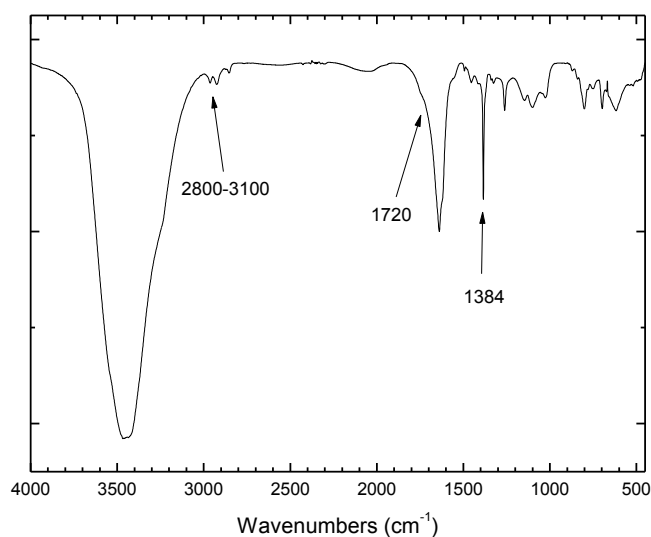
Ο χαρακτηρισμός του αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA, έγινε με φασματοσκοπία NMR και IR, ενώ αποφεύχθηκε ο χαρακτηρισμός με SEC,

καθώς η παρουσία των καρβοξυλίων αλλάζει δραματικά τόσο τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, όσο και την αλληλεπίδρασή του με την στήλη, κάνοντας τα αποτελέσματα μη αξιοποιήσιμα.



Εικόνα 32: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA1

Όπως προκύπτει από το φάσμα NMR, η αποπροστασία έχει γίνει μόνο σε ένα μέρος του πολυμερούς και όχι συνολικά, όπως μαρτυρά η κορυφή στα 1.45ppm, η οποία οφείλεται στην τριτοταγή βουτυλο-ομάδα. Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι έχει μειωθεί δραματικά το σχετικό εμβαδόν το οποίο καλύπτει, από 6.34 σε 2.04, δηλαδή κατά 67.8%. Η μερική αυτή αποπροστασία αποδίδεται στο γεγονός ότι έπρεπε να διεξαχθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία.



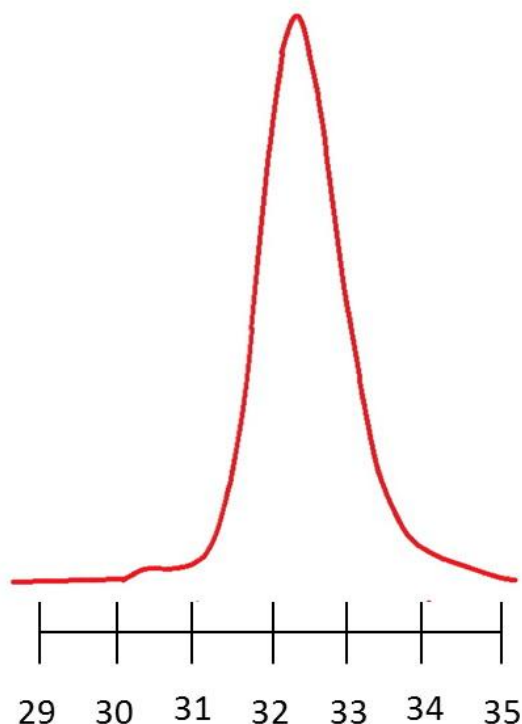
Εικόνα 33: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA1

Η μερική αποπροστασία πιστοποιείται και από το IR, όπου η ευδιάκριτη κορυφή της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας στα 1731^{cm⁻¹} έχει εξαφανιστεί, ενώ παρατηρείται ένας ώμος στα 1720^{cm⁻¹}, παράλληλα με την σχετική μείωση της έντασης των κορυφών στα 2800-3100 και 1384^{cm⁻¹}. Οι μεταβολές αυτές αποδίδονται αθροιστικά στην τριτοταγή βουτυλο-ομάδα που έχει απομείνει και στο καρβοξυλικό οξύ που έχει σχηματιστεί στη θέση της.

4.2 Σύνθεση PS-b-PtBA σε βενζόλιο/THF και αποπρωστασία #2

4.2.1 Σύνθεση PS-DPE⁻ Li⁺#2

Για την δεύτερη σύνθεση, PS-DPELi#2, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Ο μακροαπαρχητής χαρακτηρίστηκε με SEC.



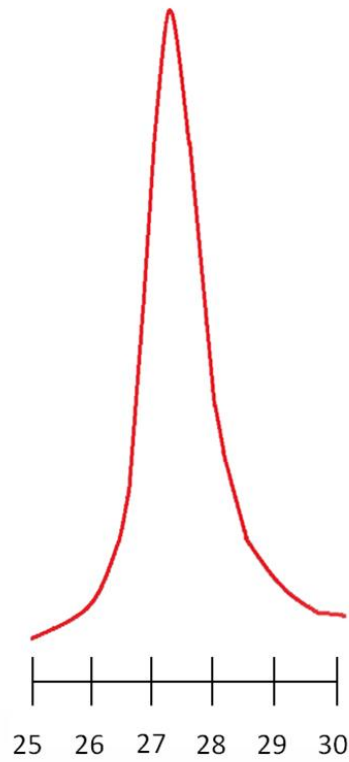
Εικόνα 34: Χρωματογράφημα SEC του PS-DPE(2)

Το μοριακό βάρος βρέθηκε $\overline{M}_n=7000\text{g/mol}$ ενώ η κατανομή μοριακών βαρών $I=1.05$. Η μικρή κορυφή που φαίνεται στα αριστερά οφείλεται σε διμερές που σχηματίστηκε κατά τον τερματισμό του απαρχητή, και οφείλεται σε κλάσμα του πολυμερούς που αντέδρασε με την ατμόσφαιρα.

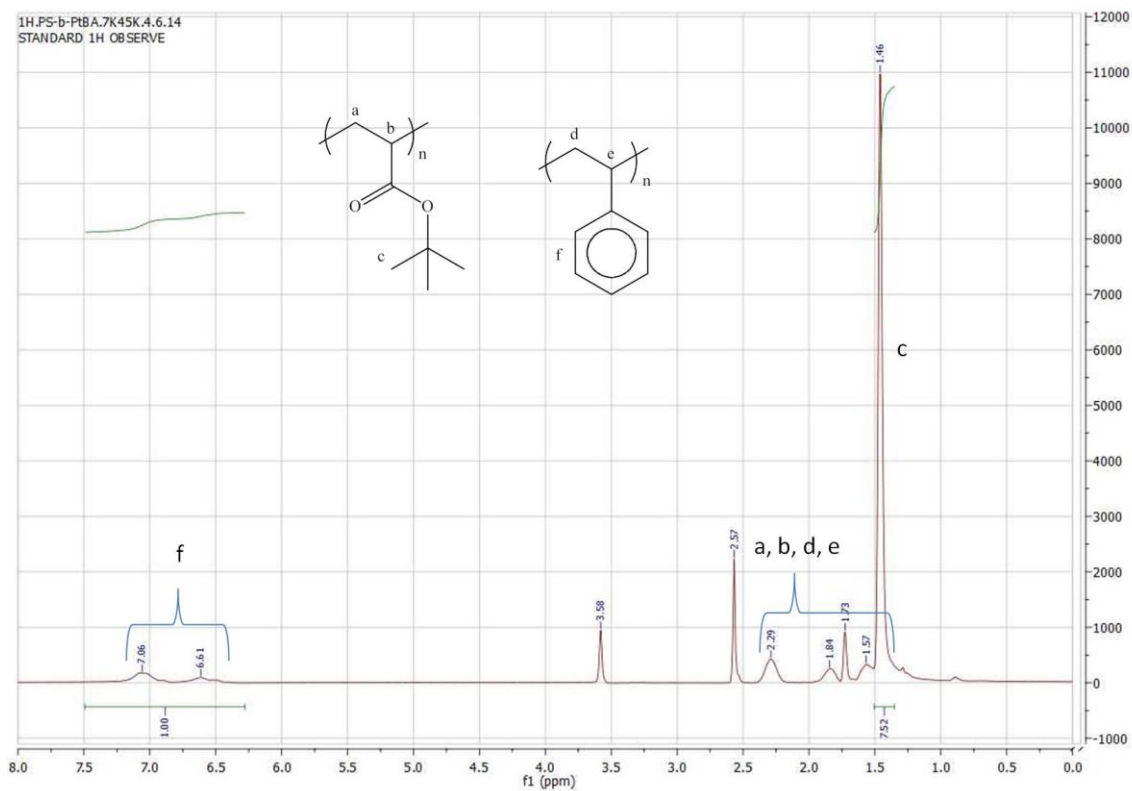
4.2.2 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2

Το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PtBA2 χαρακτηρίστηκε με SEC και όπως προέκυψε από το χρωματογράφημα, το μοριακό του βάρος βρέθηκε $\overline{M}_n = 52000\text{g/mol}$. Αφαιρώντας το γνωστό μοριακό βάρος της πρώτης συστάδας,

προκύπτει ότι η δεύτερη συστάδα έχει μοριακό βάρος $\overline{M}_n = 45000\text{g/mol}$, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών $I=1.12$.

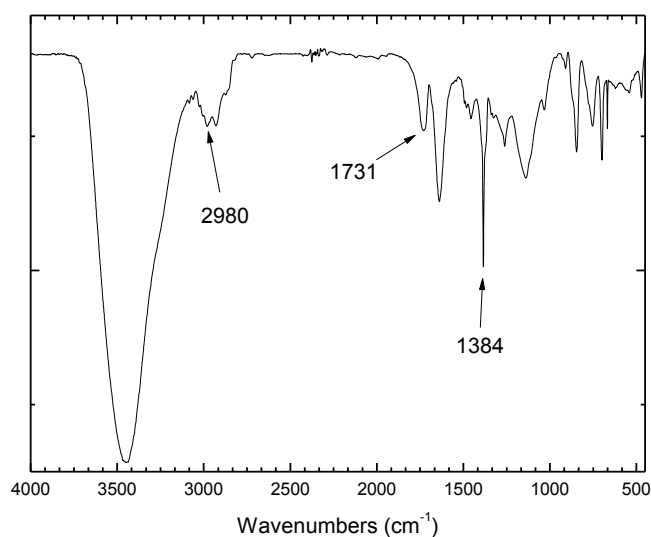


Εικόνα 35: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PtBA2*



Εικόνα 36: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2

Στο φάσμα NMR, φαίνονται οι κορυφές των υδρογόνων του βενζολικού δακτυλίου στα 6-7.5ppm, οι κορυφές στα 1.5-2.5ppm των υδρογόνων των μεθυλενικών και των μεθινικών ανθράκων, ενώ η οξεία κορυφή στα 1.46ppm οφείλεται στα υδρογόνα της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας.

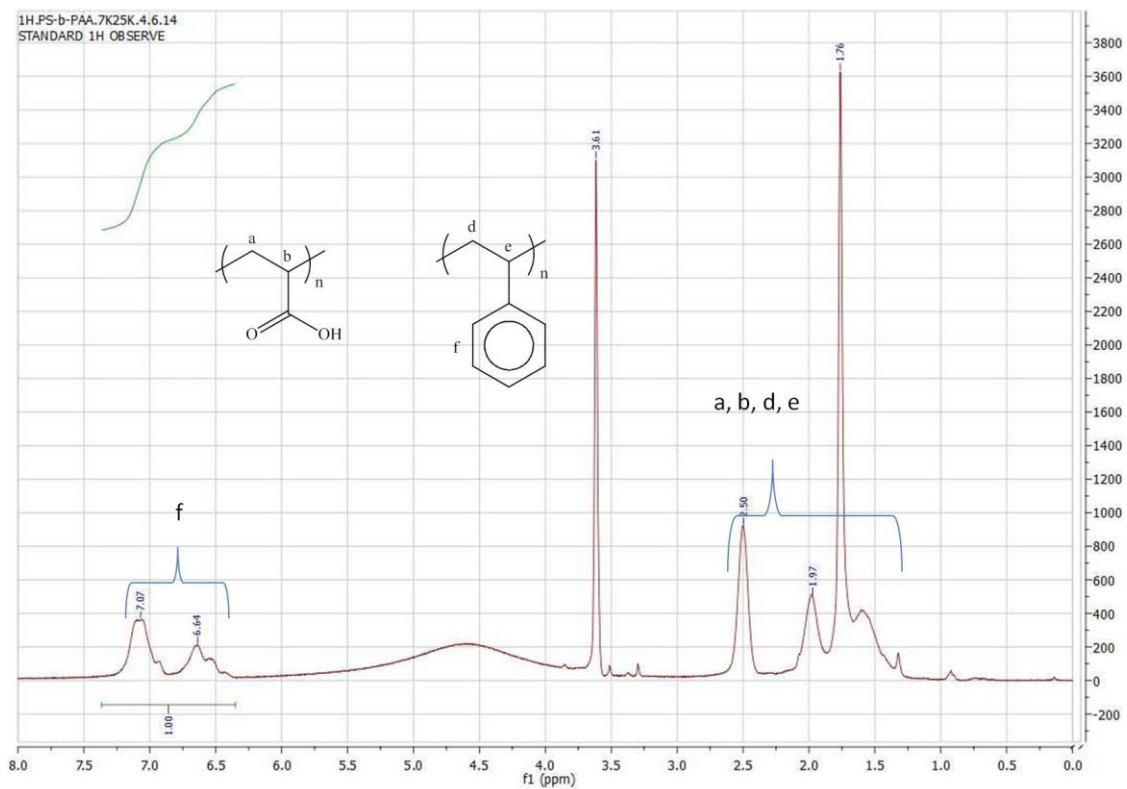


Εικόνα 37: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA2

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, φαίνεται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2980cm^{-1} , που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των μεθυλίων, της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας, στα 1731cm^{-1} η κορυφή της έκτασης του δεσμού C=O, και η κορυφή στα 1384cm^{-1} λόγω της συμμετρικής παραμόρφωσης των μεθυλίων.

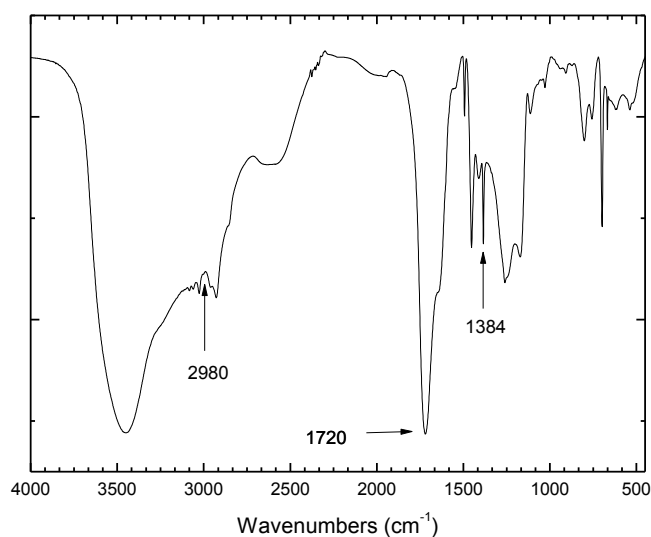
4.2.3 Αντίδραση αποπροστασίας

Για την αποπροστασία του δισυσταδικού συμπολυμερούς ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτήν για το PS-b-PtBA1, με μόνη διαφορά ότι αυτή τη φορά έγινε στους 90°C αντί για τους 70°C . Το πολυμερές που προέκυψε χαρακτηρίστηκε επίσης με NMR και IR.



Εικόνα 38: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA2

Όπως προκύπτει από το φάσμα NMR, η αντίδραση της αποπροστασίας ήταν ποσοτική, αφού η χαρακτηριστική οξεία κορυφή της τριτοταγούς βουτλο-ομάδας στα 1,4ppm έχει εκλείψει. Επίσης παρατηρείται μία πολύ ευρεία κορυφή στα 4,6 ppm η οποία αποδίδεται στο υδρογόνο του καρβοξυλικού οξέος.



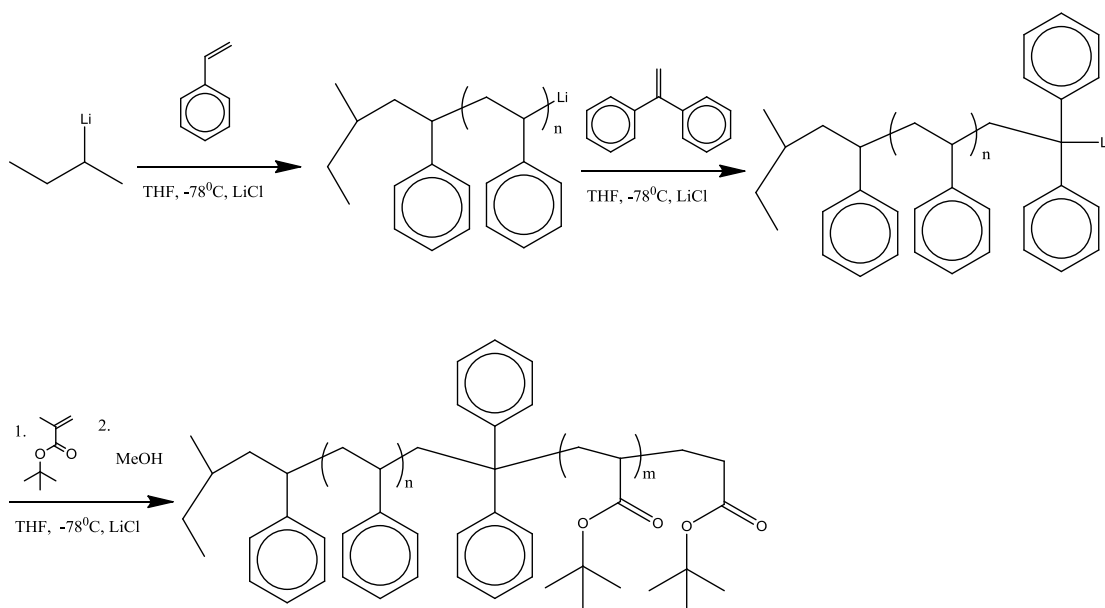
Εικόνα 39: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA2

Η αποπροστασία επιβεβαιώνεται και από το φάσμα IR, όπου η κορυφή στα 2980cm⁻¹ έχει εξαφανιστεί, η κορυφή στα 1731cm⁻¹ έχει μετατοπιστεί στα 1720cm⁻¹, ενώ η κορυφή στα 1384cm⁻¹ έχει μειωθεί σημαντικά. Ακόμα παρατηρείται η σημαντική διεύρυνση της κορυφής στα 2800-3800cm⁻¹.

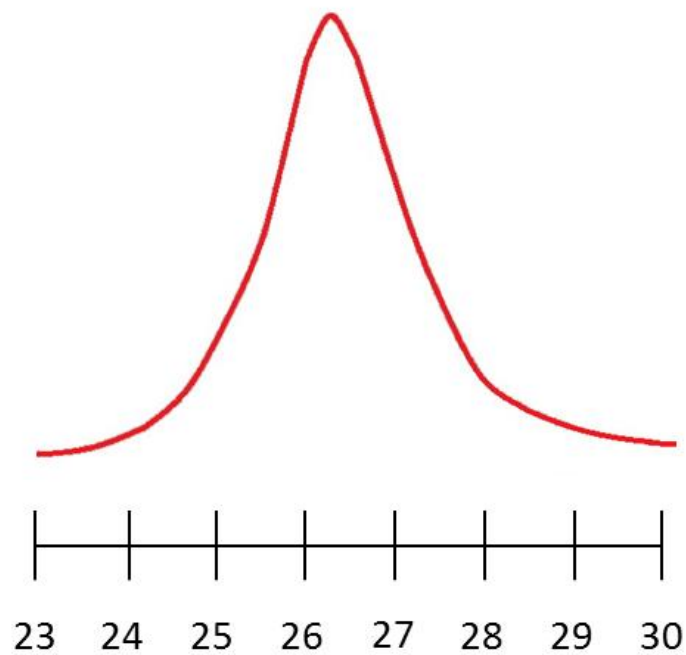
4.3 Σύνθεση PS-b-PAA #3

4.3.1 Πολυμερισμός PS-b-PtBA σε THF

Αυτή η σύνθεση έγινε σε μία συσκευή, χρησιμοποιώντας THF ως διαλύτη. Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε δευτεροταγές βουτυλολίθιο, παρουσία χλωριούχου λιθίου, με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Μετά τον πολυμερισμό του στυρενίου προστέθηκε μία μονάδα DPE σε κάθε πολυμερική αλυσίδα και στη συνέχεια προστέθηκε το tBA. Ο τερματισμός έγινε με μεθανόλη.

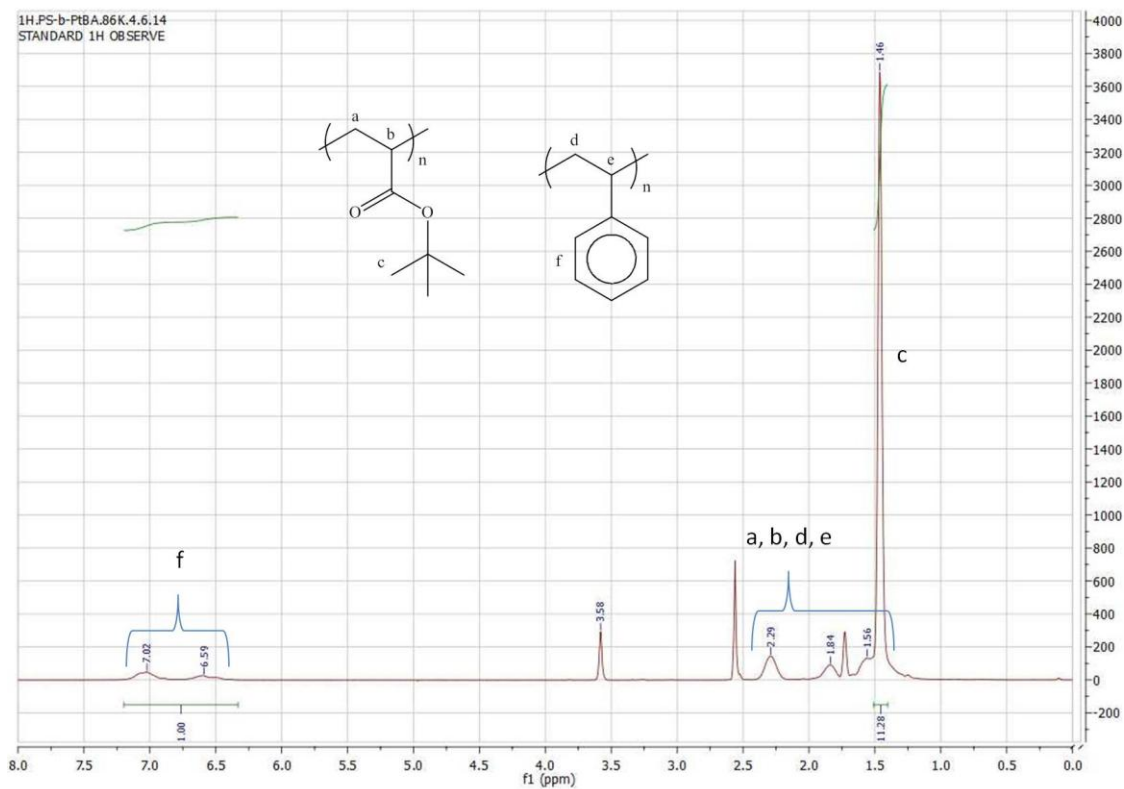


Το πολυμερές χαρακτηρίστηκε με SEC, NMR και IR. Αυτή η τεχνική υστερεί σε σχέση με την προηγούμενη κυρίως σε δύο σημεία. Αφενός είναι αδύνατο να ληφθεί δειγματολήπτης μετά τον πολυμερισμό της πρώτης συστάδας για τον χαρακτηρισμό της, για πρακτικούς λόγους. Αφετέρου ο ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας θα πρέπει να παραμείνει παραπάνω χρόνο έως ότου πολυμεριστεί το στυρένιο και μπει η ομάδα του διφαινυλο-αιθυλενίου, με αποτέλεσμα να εντείνεται το πρόβλημα του ομο-πολυμερισμού του.



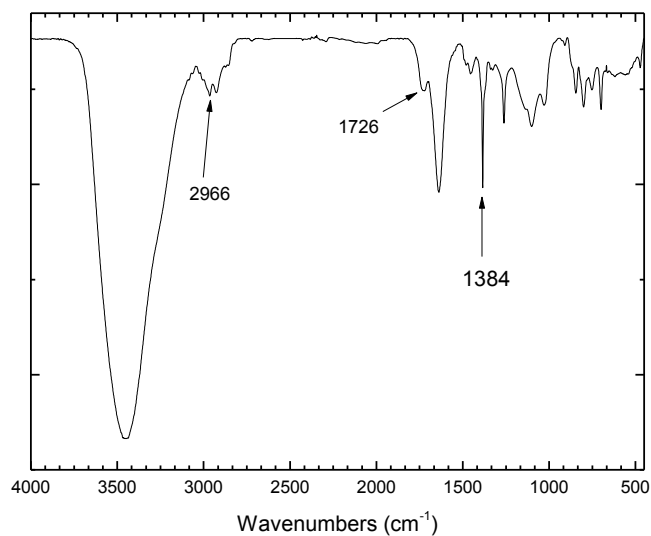
Εικόνα 40: Χρωματογράφημα SEC του δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PtBA3*

Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα SEC, υπάρχει μόνο η κορυφή του δισυσταδικού συμπολυμερούς, χωρίς προσμίξεις ομοπολυμερούς πολυστυρενίου. Το μοριακό βάρος βρέθηκε $\overline{M}_n = 86000 \text{ g/mol}$ ενώ η κατανομή μοριακών βαρών $I=1.12$.



Εικόνα 41: Φάσμα NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA3

Στο φάσμα NMR φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των υδρογόνων του βενζολικού δακτυλίου στα 6.25-7.25 ppm, οι κορυφές των υδρογόνων των μεθυλενικών και των μεθινικών ανθράκων στα 1.5-2.5ppm, ενώ η οξεία κορυφή στα 1.44ppm οφείλεται στα υδρογόνα της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας.

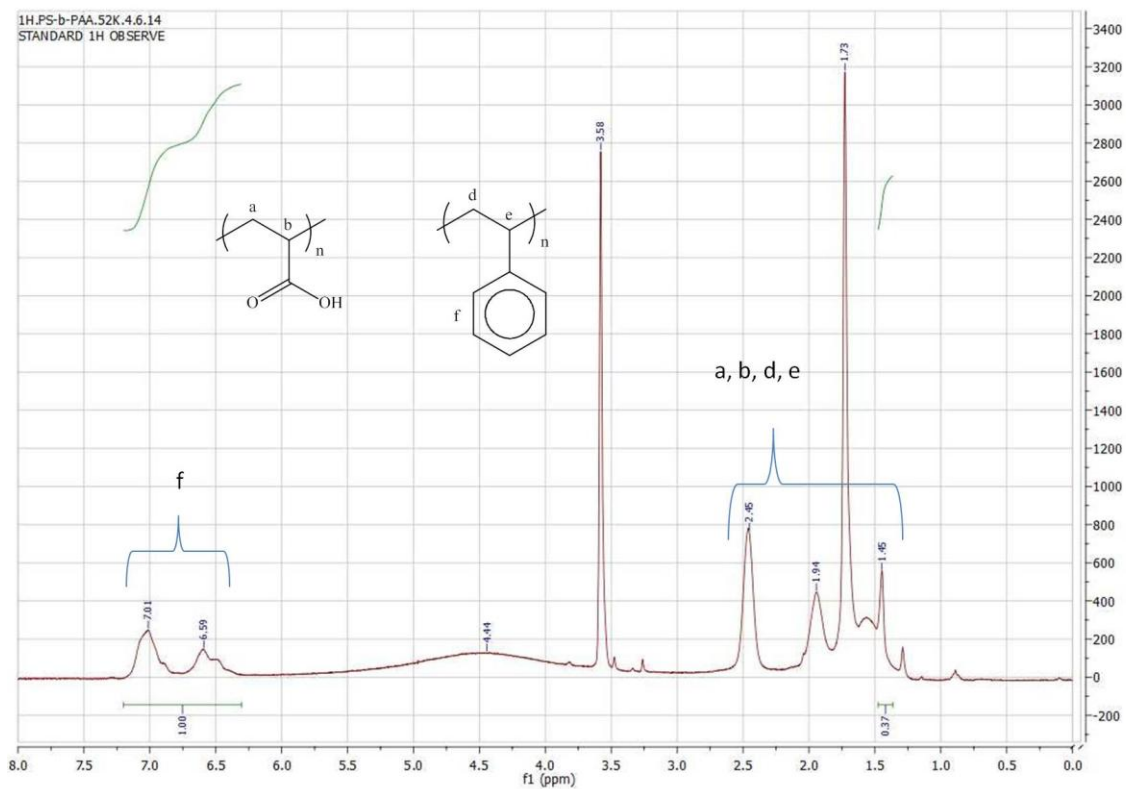


Εικόνα 42: Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PtBA3

Στο φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, φαίνεται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα 2966cm^{-1} , που οφείλεται στην ασύμμετρη δόνηση έκτασης των μεθυλίων, της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας, στα 1726cm^{-1} η κορυφή της έκτασης του δεσμού C=O, και η κορυφή στα 1384cm^{-1} λόγω της συμμετρικής παραμόρφωσης των μεθυλίων.

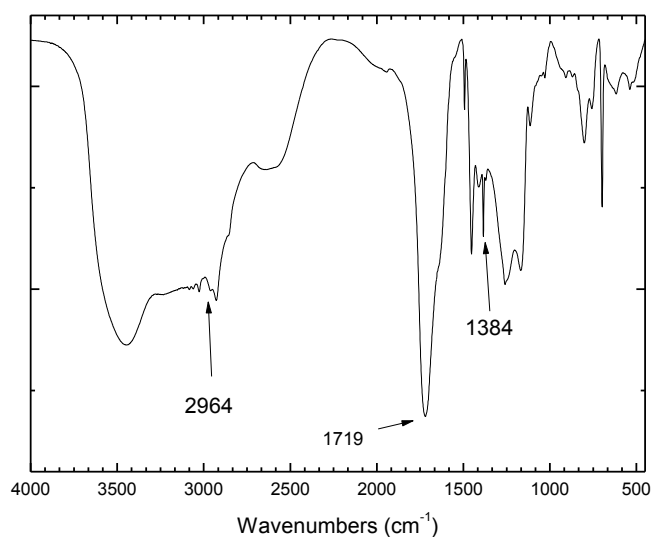
4.3.2 Αντίδραση αποπροστασίας

Η αποπροστασία αυτού του πολυμερούς έγινε όπως και στο PS-b-PtBA #2, σε διαλύτη διοξάνιο στους 90°C , χρησιμοποιώντας πυκνό υδατικό διάλυμα HCl, υπό ατμόσφαιρα αζώτου, για πέντε ώρες.



Εικόνα 43: Φάσμα NMR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA3

Όπως φαίνεται από το φάσμα NMR, η αποπροστασία δεν έχει γίνει σε όλες τις μονάδες του tBA, αλλά στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, αφού η κορυφή της τριτοταγούς βουτυλο-ομάδας στα 1.45ppm έχει μειωθεί δραματικά. Η ευρεία κορυφή στα 4.44ppm αποδίδεται στα υδρογόνα του καρβοξυλικού οξέος.



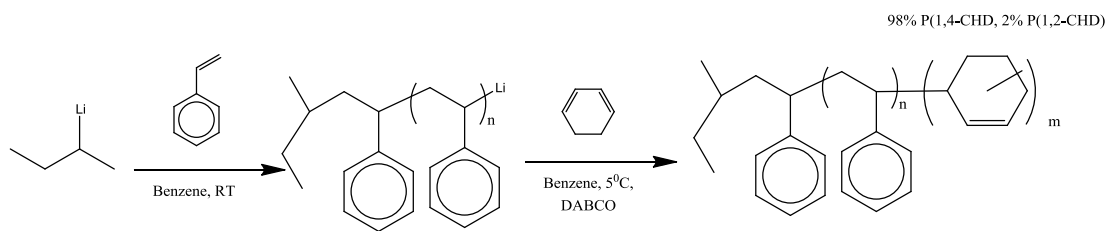
Εικόνα 44: Φάσμα IR, αποπροστατευμένου πολυμερούς PS-b-PAA3

Η αποπροστασία επιβεβαιώνεται και από το φάσμα IR, όπου η κορυφή στα 2964cm^{-1} έχει εξαφανιστεί, η κορυφή στα 1726cm^{-1} έχει μετατοπιστεί στα 1719cm^{-1} , ενώ η κορυφή στα 1384cm^{-1} έχει μειωθεί σημαντικά. Ακόμα παρατηρείται η σημαντική διεύρυνση της κορυφής στα $2800\text{-}3800\text{cm}^{-1}$.

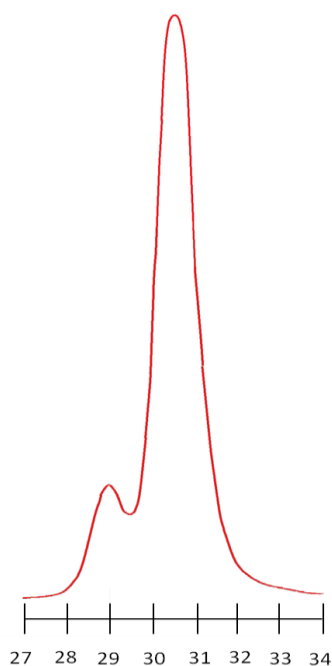
4.4 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PPP

4.4.1 Πολυμερισμός δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PCHD

Ο πολυμερισμός έγινε σε διαλύτη βενζόλιο χρησιμοποιώντας δευτεροταγές βουτυλολίθιο ως απαρχητή, με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Πρώτα πολυμερίστηκε η συστάδα του στυρενίου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ο πολυμερισμός της συστάδας του κυκλοεξαδιενίου έγινε στους 5°C , παρουσία DABCO, υπό συνεχή ανάδευση. Πριν γίνει ο πολυμερισμός της συστάδας του κυκλοεξαδιενίου, λήφθηκε δειγματολήπτης, ώστε να χαρακτηριστεί η συστάδα του πολυστυρενίου.

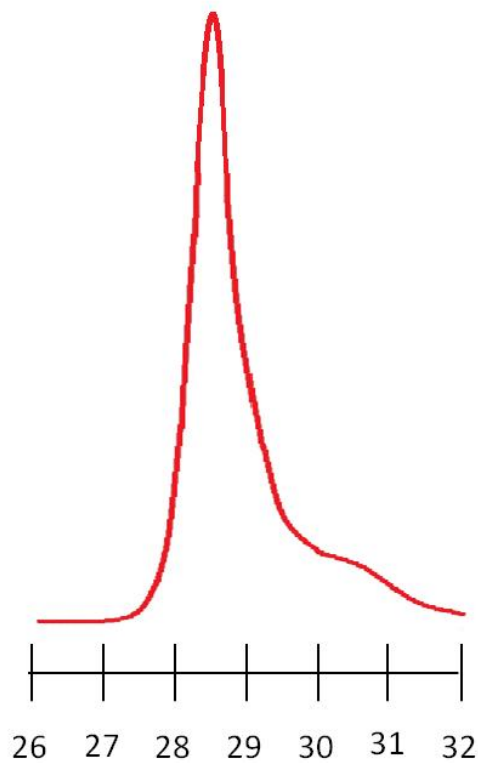


Το πολυμερές χαρακτηρίστηκε με SEC και NMR.



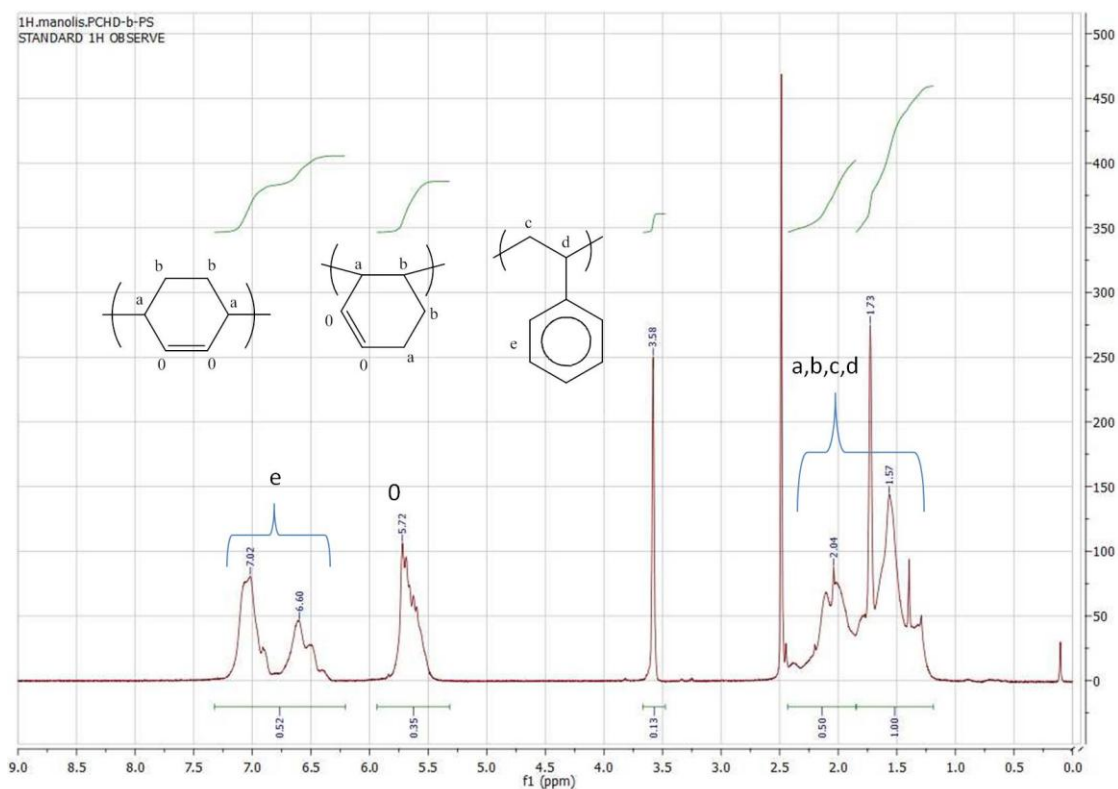
Εικόνα 45: Χρωματογράφημα SEC συστάδας πολυστυρενίου

Όπως προκύπτει από το χρωματογράφημα SEC, η συστάδα του PS, έχει μοριακό βάρος $\overline{M}_n = 10000 \text{ g/mol}$. Η κατανομή μοριακών βαρών, επηρεασμένη από το υψηλό ποσοστό διμερών που δημιουργήθηκαν κατά τον τερματισμό του πολυμερισμού στον δειγματολήπτη, βρέθηκε $I=1.13$.



Εικόνα 46: Χρωματογράφημα SEC δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PCHD

Όπως προκύπτει στο χρωματογράφημα SEC, το δισυσταδικό συμπολυμερές έχει φαινόμενο μοριακό βάρος $\overline{M}_n = 33000g/mol$, με κατανομή μοριακών βαρών $I=1.13$. Η μικρή κορυφή που φαίνεται κάτω δεξιά οφείλεται σε αντιδράσεις τερματισμού κατά την έναρξη και την διάδοση του πολυμερισμού του CHD.



Εικόνα 47: Φάσμα NMR πολυμερούς PS-b-PCHD

Στο φάσμα NMR φαίνονται οι κορυφές των υδρογόνων του βενζολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου στα 6.2-7.2ppm, και οι κορυφές των υδρογόνων H_0 στα 5,72ppm, και των H_a , H_b , H_c , H_d στα 1-2.5 ppm. Ειδικά τα H_a εντοπίζονται σε μετατοπίσεις μικρότερες από 1.8ppm και τα H_b σε μετατοπίσεις υψηλότερες από 1.8ppm. Ο λόγος των υδρογόνων $H_a/(H_a+H_b)$, παρατηρούμε ότι είναι 1/2 για το 1,2-PCHD και 1/3 για το 1,4-PCHD. Αν $\phi_{1,2}$ το κλάσμα όγκου της 1,2 μικροδομής, και $(1-\phi_{1,2})$ της 1,4 μικροδομής, και λ_a ο λόγος των εμβαδών των κορυφών των υδρογόνων $A_a/(A_a+A_b)$ στο φάσμα, τότε:

$$\lambda_a = (1/2)\phi_{1,2} + (1/3)(1-\phi_{1,2})$$

λύνοντας ως προς $\phi_{1,2}$, βρίσκουμε ότι $\phi_{1,2} = 6\lambda_a - 2$ και έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την σύσταση του πολυμερούς σε 1,2 και 1,4 μικροδομή. Εν προκειμένω η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται, μιας και η κορυφή των H_b υδρογόνων συμπίπτει με τα αλειφατικά υδρογόνα του πολυστυρενίου. Ακόμα

από το φάσμα NMR, μπορούμε να υπολογίσουμε την σύσταση κατά βάρος για την κάθε συστάδα, με τη βοήθεια του παρακάτω κανόνα:

$$\frac{MB_{PS}}{MB_{PCHD}} = \frac{(A_{He}/n_{He}) * MB_S}{((A_{H0} / n_{H0}) * MB_{CHD})}$$

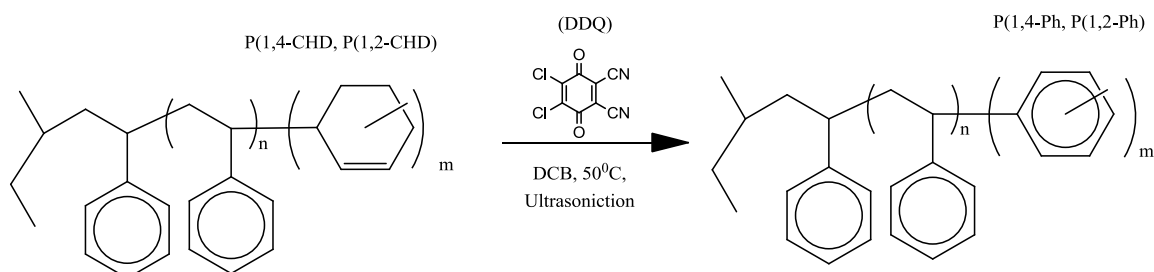
Όπου A, το εμβαδόν της επιλεγμένης κορυφής στο φάσμα NMR και n, ο αριθμός των υδρογόνων που συνεισφέρουν σε αυτή την κορυφή. Εν προκειμένω για την κορυφή των 5 αρωματικών υδρογόνων του στυρενίου στα 6-7.5ppm και την κορυφή των 2 ολεφινών υδρογόνων στα 5-6ppm,

$$\frac{MB_{PS}}{MB_{PCHD}} = 0,77$$

Συνεπώς γνωρίζοντας ότι η συστάδα του πολυστυρενίου έχει μοριακό βάρος, $\overline{M}_{nPS} = 10000g/mol$, προκύπτει ότι η συστάδα του πολυκυκλοεξαδιενίου θα έχει μοριακό βάρος $\overline{M}_{nPCHD} = 13000g/mol$.

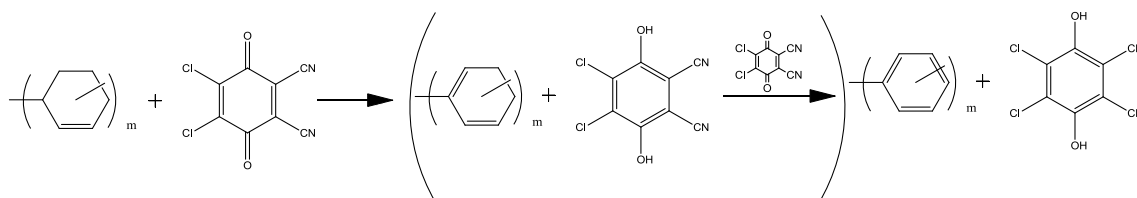
4.4.2 Αφυδρογόνωση συστάδας PCHD προς PPP

Η αφυδρογόνωση έγινε σε διαλύτη 1,2 διβινυλοβενζόλιο στους 50°C, για τέσσερις ώρες χρησιμοποιώντας ως μέσο αφυδρογόνωση DDQ, υπό αδρανή ατμόσφαιρα και σε λουτρό υπερήχων.

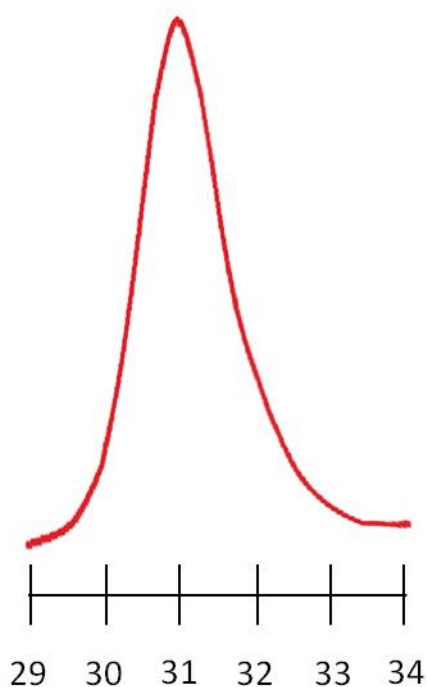


Ο ακριβής μηχανισμός λειτουργίας του DDQ, περιλαμβάνει την αντίδραση δύο μονάδων DDQ με μία μονομερική μονάδα κυκλοεξαδιενίου, για την παραγωγή

μίας μονομερής μονάδας φαινυλενίου. Η ενδιάμεση διεθνική κατάσταση όπου έχει γίνει μερική μόνο αφυδρογόνωση, δεν θεωρείται σταθερή και γι αυτό υποθέτουμε ότι γίνεται άμεση μετάβαση σε φαινυλένιο.

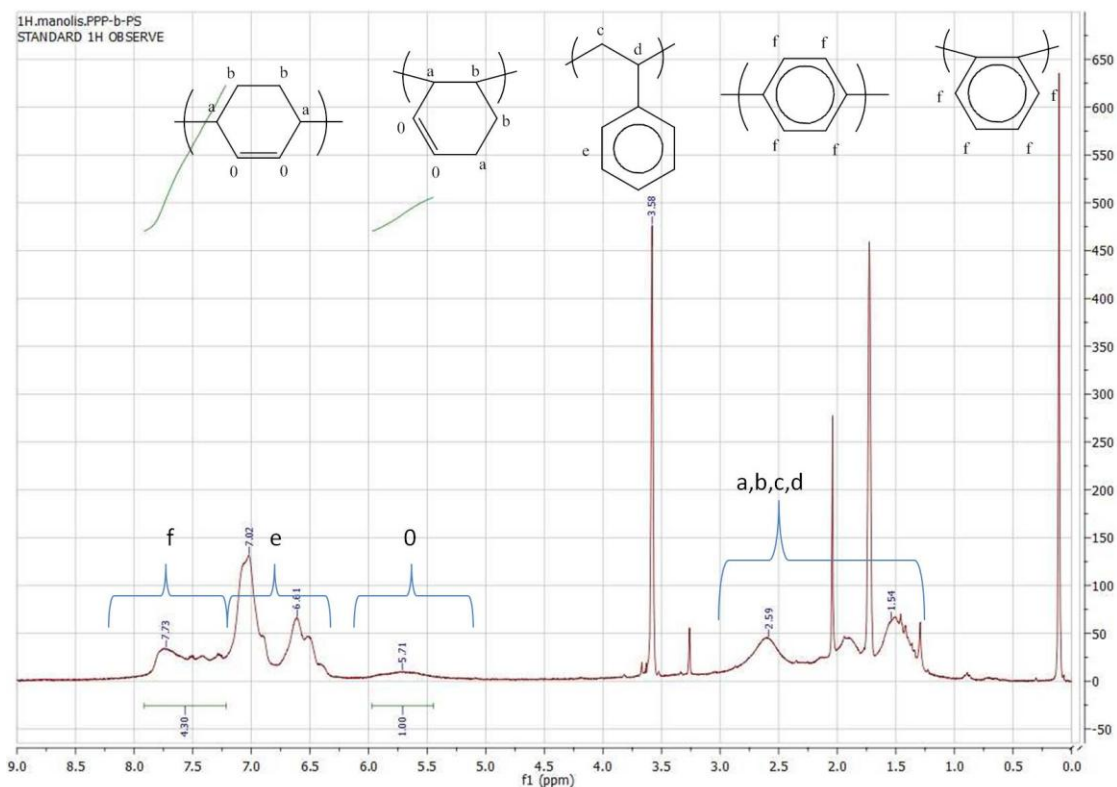


Το πολυμερές χαρακτηρίστηκε με SEC και NMR.



Εικόνα 48: Χρωματογράφημα SEC δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PPP

Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα SEC, το πολυμερές έχει διατηρήσει την κατανομή του, ενώ το φαινόμενο μοριακό βάρος έχει μετατοπιστεί σε $\overline{M}_n = 12000g/mol$, λόγω της χημικής τροποποίησης που έχει υποστεί με αποτέλεσμα την μεταβολή του υδροδυναμικού του όγκου.



Εικόνα 49: Φάσμα NMR πολυμερούς PS-b-PPP

Όπως φαίνεται στο φάσμα NMR, η κορυφή A_o στα 5.71ppm η οποία οφείλεται στα 2 ολεφινικά υδρογόνα H_o , έχει υποχωρήσει ενώ η κορυφή A_α των αρωματικών υδρογόνων έχει ενισχυθεί από τα τέσσερα υδρογόνα του αρωματικού συστήματος του PPP, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την αφυδρογόνωση σε αρκετά υψηλό ποσοστό. Το ποσοστό της αφυδρογόνωσης μπορεί να υπολογιστεί σε ομοπολυμερή PPP από αυτές τις δύο κορυφές ως ο λόγος του σήματος των τεσσάρων αρωματικών υδρογόνων, προς τα ολεφινικά συν τα αρωματικά υδρογόνα:

$$z * 100\% = (A_\alpha / 4) / (A_\alpha / 4 + A_o / 2)$$

Το σήμα των αρωματικών υδρογόνων όμως δεν οφείλεται μόνο στα αρωματικά υδρογόνα του PCHD αλλά και σε αυτά του πολυστυρενίου, κάνοντας έτσι τον υπολογισμό του ποσοστού της αφυδρογόνωσης αναξιόπιστο. Στην προκειμένη

περίπτωση με τη χρήση του παραπάνω κανόνα, το ποσοστό αφυδρογόνωση υπολογίζεται σε 68.2%.

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας πολυμερισμών

Δείγμα	M_n (g/mol)	$I(M_w/M_n)$	Σύσταση w/w% PS
PS-b-PtBA#1	29000	1.13	20.7%
PS-b-PtBA#2	52000	1.12	13.4%
PS-b-PtBA#3	86000	1.12	άγνωστο
PS-b-PCHD	23000	1.13	43.5%

5. Συμπεράσματα-Μελλοντικοί στόχοι

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-πολυ(ακρυλικού τριποταγούς βουτυλεστέρα) με ανιοντικό πολυμερισμό και η χημική τροποποίησή τους με αντίδραση αποπροστασίας μεταπολυμερισμού, προς σχηματισμό αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-πολυ(ακρυλικού οξέος). Για την σύνθεση των πρόδρομων πολυμερών ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές πορείες. Η πρώτη περιλαμβάνει την σύνθεση της συστάδας του πολυστυρενίου σε βενζόλιο και της συστάδας του πολύ(ακρυλικού τριποταγούς βουτυλεστέρα) σε σύστημα διαλυτών βενζολίου/THF χρησιμοποιώντας το ζωντανό πολυστυρένιο ως απαρχητή, ενώ κατά την δεύτερη έγινε διαδοχική προσθήκη του στυρενίου και του ακρυλικού τριποταγούς βουτυλεστέρα σε διαλύτη THF. Το πρώτο σύστημα φαίνεται να δίνει καλύτερο έλεγχο πάνω στο μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς, με το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι υπάρχει η δυνατότητα μοριακού χαρακτηρισμού της συστάδας του πολυστυρενίου. Ακολούθως έγινε αντίδραση υδρόλυσης στα πολυμερή αυτά με χρήση υδροχλωρικού οξέος και την εφαρμογή θέρμανσης, κατά την οποία απομακρύνεται η τριποταγής βουτυλο-ομάδα, και λαμβάνεται τελικά το αμφίφιλο δισυσταδικό συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολύ(ακρυλικού οξέος). Κατά την αντίδραση της αποπροστασίας αναδείχθηκε η σημασία της θερμοκρασίας στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση, αφού στις αντιδράσεις που έγιναν στους 90°C οι απόδοση ήταν σε υψηλότερο ποσοστό από ότι στους 70°C, όπως προέκυψε από τα φάσματα IR και NMR. Τα πολυμερή αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την μελέτη πάνω στην κατασκευή βιομιμητικών υλικών που προσομοιάζουν τις μηχανικές ιδιότητες τους μεταξιού ή/και των οστών.

Ακόμα έγινε σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυκυκλοεξαδιενίου, με ακόλουθη αντίδραση αφυδρογόνωση της συστάδας του πολυκυκλοεξαδιενίου προς πολυπαραφαινυλένιο. Η σύνθεση του πρόδρομου πολυμερούς έγινε με την χρήση ανιοντικού πολυμερισμού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τη συστάδα του πολυστυρενίου και στους 5°C, παρουσία DABCO για τη συστάδα του κυκλοεξαδιενίου. Το πρόδρομο πολυμερές που προέκυψε είχε τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά, ο προσδιορισμός όμως

των μικροδομών από τα φάσματα NMR κρίθηκε ανακριβής, λόγω της επικάλυψης από το σήμα του διαλύτη. Στη συνέχεια έγινε αντίδραση αφυδρογόνωση στην συστάδα του πολυκυκλοεξαδιενίου προς τον σχηματισμό πολυπαραφαινυλενίου, χρησιμοποιώντας διχλωρο-δικυανο-παρα-βενζοκινόνη σε λουτρό υπερήχων. Όπως προέκυψε από τον χαρακτηρισμό με NMR, η αφυδρογόνωση επετεύχθη σε υψηλό βαθμό, αλλά το ακριβές ποσοστό δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί λόγω της επικάλυψης των κορυφών του πολυφαινυλενίου και του πολυστυρενίου.

Οι μελλοντικοί στόχοι συμπεριλαμβάνουν την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών τύπου δότη/δέκτη, για την βελτιστοποίηση της ετεροεπαφής οργανικών φωτοβολταϊκών, όπου η συστάδα του πολυπαραφαινυλενίου λειτουργεί ως δότης και η συστάδα του εμβολιασμένου με φουλερένια πολυστυρενίου λειτουργεί ως δέκτης.

6. Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

ABCs	Amphiphilic block copolymers
PMAA	Poly(methacrylic acid)
PAA	Poly(acrylic acid)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
GTP	Group Transfer Polymerization
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
RAFT	Reverse Addition Fragmentation Polymerization
tBMA	tert-Butyl Methacrylate
tBA	tert-Butyl Acrylate
TMSMA	Trimethyl-silyl-methacrylate
BzMA	Benzyl methacrylate
PNPMA	p-nitrophenyl methacrylate
THF	Tetrahydrofuran
DPE	Diphenyl-ethylene
TEA	Triethyl-aluminum
TOA	Trioctyl-aluminum
LiCl	Lithium Chloride
THPMA	Tetrahydro-pyranyl-methacrylate
tBu(M)A	tert-Butyl (Meth)acrylate
MbrP	methyl- 2-bromopropionate
PMDETA	Pentamethyl-triethyl-diamine

DCP	di-cumyl-peroxide
DBN	di-tert-butyl nitroxide
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy
HCl	Hydrochloric acid
PtB(M)A	
PBzMA	Poly(Benzyl methacrylate
PTHPMA	Poly(tetra-hydro-pyranyl-methacrylate)
AA	Acrylic acid
AIBN	Azobisisobutyronitrile
DMF	Dimethyl-formamide
ATRP	Aton Transfer Radical Polymerization
OPVs	Organic Photovoltaics
OLEDs	Organic Light Emmiting Diodes
PPP	Polyparaphenylene
PCHD	Polycyclohexadiene
1,3-CHD	1,3-cyclohexadiene
DABCO	Diaza-bicyclo-octane
TOQ	Tetrachloro-ortho-benzoquinone
DDQ	Dichloro-dicyano-cenzoquinone
SEC	Size Exclusion Cromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
IR	Infrared Spectroscopy

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P. Alexandridis, B. Lindman, Amphiphilic Block Copolymers. Self Assembly and Applications. Amsterdam: Elsevier; 2000.
2. J.F. Gohy, Block copolymer micelles. *Adv Polym Sci* 2005 (190), 65-136.
3. S. Foster, V. Abetz, A. Muller, Polyelectrolyte block copolymer micelles. *Adv Polym Sci* 2004 (166), 173-210.
4. M. Cohen Stuart, B. Hofs, I.K. Voets, A. Keizer, Assembly of polyelectrolyte-containing block copolymers in aqueous media. *Curr Opin Colloids Interface Sci* (2005), (10), 30-6.
5. Förster S, Antonietti M. Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Adv Mater* (Weinheim, Ger.) 1998;10:195–217.
6. Förster S, Plantenberg T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. *Angew Chem Int Ed* 2002; 41:688–714.
7. Liu T, Burger C, Chu B. Nanofabrication in polymer matrices. *Prog Polym Sci* 2003;28:5–26.
8. Mayer ABR. Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers. *Polym Adv Technol* 2001;12: 96–106.
9. Discher DE, Eisenberg A. Materials science: soft surfaces: polymer vesicles. *Science* (Washington, DC, United States) 2002;297:967 –73.
10. Rosler A, Vandermeulen GWM, Klok H-A. Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Adv Drug Delivery Rev* 2001;53:95–108.
11. Sauer M, Meier W. Polymer nanocontainers with controlled permeability. *Aust J Chem* 2001;54:149–51.
12. New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments
13. Zhang LF, Shen HW, Eisenberg A. Phase separation behavior and crew-cut micelle formation of polystyrene-b- poly(acrylic acid) copolymers in solutions. *Macromolecules* 1997;30:1001 –11.

14. Zhang LF, Eisenberg A. Thermodynamic vs kinetic aspects in the formation and morphological transitions of crew-cut aggregates produced by self-assembly of polystyrene-*b*- poly(acrylic acid) block copolymers in dilute solution. *Macromolecules* 1999;32:2239–49.
15. Zhang L, Eisenberg A. Multiple morphologies of ‘crew-cut’ aggregates of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) block copolymers. *Science* 1995;268:1728–31.
16. Burke SE, Eisenberg A. Effect of sodium dodecyl sulfate on the morphology of polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) aggregates in dioxane – water mixtures. *Langmuir* 2001;17: 8341–7.
17. Quin A, Tian M, Ramireddy C, Webber SE, Munk P, Tuzar Z. Polystyrene–poly(methacrylic acid) block copolymers micelles. *Macromolecules* 1994;27:120–6.
18. Stepanek M, Prochazka K, Brown W. Time-dependent behavior of block polyelectrolyte micelles in aqueous media studied by potentiometric titrations, QELS and fluorometry. *Langmuir* 2000;16:2502–7
19. Matejicek P, Uhlik F, Limpouchova Z, Prochazka K, Tuzar Z, Webber SE. Experimental study of hydrophobically modified amphiphilic block copolymer micelles using light scattering and nonradiative excitation energy transfer. *Macromolecules* 2002;35:9487 –96.
20. Moffitt M, Vali H, Eisenberg A. Spherical assemblies of semiconductor nanoparticles in water-soluble block copolymer aggregates. *Chem Mater* 1998;10:1021–8.
21. Kang Y, Taton TA. Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. *J Am Chem Soc* 2003;125: 5650–1.
22. Jiang X, Zheng H, Gourdin S, Hammond PT. Polymer-on-polymer stamping: universal approaches to chemically patterned surfaces. *Langmuir* 2002;18:2607 –15.
23. Osuji C, Chao C-Y, Bitai I, Ober CK, Thomas EL. Temperature-dependent photonic bandgap in a self- assembled hydrogen-bonded liquid-crystalline diblock copolymer. *Adv Funct Mater* 2002;12:753– 8.

24. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, Polymers with complex architectures by living anionic polymerization. *Chem Rev* 2001, (101), 3747-92.
25. D. Baskaran, A. Muller, Anionic polymerization-50 years after Michael Szwarc. *Prog Polym Sci*, 2007, (32), 173-219.
26. E.J. Goethals, F. Du Prez, Carbocationic polymerizations. *Prog Polym Sci* 2007, (32), 220-46.
27. W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives. *Prog Polym Sci* 2007, (32), 93-146.
28. C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, Living ring-opening metathesis polymerization. *Prog Polym Sci*, 2007 (32), 1-29.
29. S. Penczek, M. Cypryk, A. Duda, P. Kubisa, S. Slomkowski, Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers. *Prog Polym Sci* 2007, (32), 247-82.
30. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, Block Copolymers: synthetic strategies, physical properties and applications. Hoboken: J. Wiley & Sons Inc.; 2003 [chapter 8]
31. M. Pitsikalis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, J.W. Mays, Nonlinear block copolymer architectures. *Adv Polym Sci* 1998, 135:1-137.
32. Z. Ge, S. Liu, Supramolecular self-assembly of nonlinear amphiphilic and double hydrophilic block copolymers in aqueous media. *Macromol Rapid Commun* 2009, (30), 1523-32.
33. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J.W. Mays, Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog Polym Sci* 2006, (31), 1068-132.
34. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, Polymers with complex architectures by living anionic polymerization. *Chem Rev* 2001, (101), 1347-92.
35. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, Anionic polymerization: high vacuum techniques. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, (38), 3211-34.
36. D. Urig, J.W. Mays, Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2005, (43), 6179-222.

37. Nakahama S, Hirao A. Protection and polymerization of functional monomers: anionic living polymerization of protected monomers. *Prog Polym Sci* 1990;15:299–335.
38. Hirao A, Nakahama S. Anionic living polymerization of functionalized monomers. *Acta Polym* 1998;49:133–44.
39. Müller AHE. Kinetics of the anionic polymerization of tert-butyl methacrylate in tetrahydrofuran. *Makromol Chem* 1981;182:2863–71.
40. Allen RD, Long TE, McGrath JE. Preparation of high purity, anionic polymerization grade alkyl methacrylate monomers. *Polym Bull (Berlin, Germany)* 1986;15:127–34.
41. Kitayama T, He S, Hironaka Y, Iijima T, Hatada K. Preparation of highly stereoregular poly(methacrylic acid) by stereospecific anionic polymerization of trimethylsilyl methacrylate. *Polym J (Tokyo)* 1995;27:314–8.
42. Leon A, Vincent B, Cawdery N. The synthesis and characterization of monodisperse poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). *Colloid Polym Sci* 1994;272: 427 –32.
43. Kitano T, Fujimoto T, Nagasawa M. Anionic polymerization of tert-butyl acrylate. *Polym J (Tokyo, Japan)* 1977;9:153 –9.
44. Freyss D, Rempp P, Benoit H. Polydispersity of anionically prepared block copolymers. *J Polym Sci* 1964;Part B2: 217 –22.
45. Wiles DM, Bywater S. Polymerization of methyl methacrylate initiated by 1,1-di-phenylhexyllithium. *Trans Faraday Soc* 1965;61:150– 8.
46. Fayt R, Forte R, Jacobs C, Jerome R, Ouhadi T, Teyssie P, Varshney SK. New initiator system for the living anionic polymerization of tert-alkyl acrylates. *Macromolecules* 1987;20:1442–4.
47. Janata M, Lochmann L, Vlcek P, Dybal J, Müller AHE. Mechanisms and kinetics of the anionic polymerization of acrylates. 2. Polymerization of tert-butyl acrylate in a flow tube reactor and effect of lithium chloride and lithium tert-butoxide. *Makromol Chem* 1992;193:101– 12.

48. Varshney SK, Hautekeer JP, Fayt R, Jerome R, Teyssie P. Anionic polymerization of (meth)acrylic monomers. 4. Effect of lithium salts as ligands on the 'living' polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators. *Macromolecules* 1990;23:2618–22.
49. Ishizone T, Yoshimura K, Yanase E, Nakahama S. Controlled anionic polymerization of tert-butyl acrylate with diphenylmethylpotassium in the presence of triethylborane. *Macromolecules* 1999;32:955–7.
50. Ishizone T, Yoshimura K, Hirao A, Nakahama S. Controlled anionic polymerization of tert-butyl acrylate with diphenyl-methyl anions in the presence of dialkylzinc. *Macromolecules* 1998;31:8706–12.
51. Doherty MA, Mu'ller AHE. Kinetics of group transfer polymerization of tert-butyl methacrylate in tetrahydrofuran. *Makromol Chem* 1989;190:527 –39.
52. Mykytiuk J, Armes SP, Billingham NC. Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: a convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acids). *Polym Bull (Berlin, Germany)* 1992;29:139–45.
53. Lowe AB, Billingham NC, Armes SP. Synthesis and aqueous solution properties of novel zwitterionic block copolymers. *Chem Commun (Cambridge)* 1997;1035–6.
54. Davis KA, Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization of tert-butyl acrylate and preparation of block copolymers. *Macromolecules* 2000;33:4039-47.
55. Davis KA, Charleux B, Matyjaszewski K. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(t-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2000;38:2274 –83.
56. Goto A, Fukuda T. Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate. *Macromolecules* 1999;32:618 –23.
57. Sanji T, Nakatsuka Y, Kitayama F, Sakurai H. Encapsulation of polysilane into shell cross-linked micelles. *Chem Commun (Cambridge)* 1999;2201– 2.

58. Hautekeer J-P, Varshney SK, Fayt R, Jacobs C, Jerome R, Teyssie P. Anionic polymerization of acrylic monomers. 5. Synthesis, characterization and modification of polystyrene– poly(tert-butyl acrylate) di- and triblock copolymers. *Macromolecules* 1990;23:3893–8.
59. Ramireddy C, Tuzar Z, Prochaska K, Webber SE, Munk P. Styrene–tert-butyl methacrylate and styrene–methacrylic acid block copolymers: synthesis and characterization. *Macromolecules* 1992;25:2541–5.
60. Burguiere C, Pascual S, Bui C, Vairon J-P, Charleux B, Davis KA, Matyjaszewski K, Betremieux I. Block copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) of various molar masses, topologies, and compositions prepared via controlled/living radical polymerization. Application as stabilizers in emulsion polymerization. *Macromolecules* 2001;34: 4439–50.
61. Mori H, Chan Seng D, Lechner H, Zhang M, Müller AHE. Synthesis and characterization of branched polyelectrolytes. 1. Preparation of hyperbranched poly(acrylic acid) via self- condensing atom transfer radical copolymerization. *Macromolecules* 2002;35:9270–81.
62. Zhang M, Breiner T, Mori H, Müller AHE. Amphiphilic cylindrical brushes with poly(acrylic acid) core and poly(n-butyl acrylate) shell and narrow length distribution. *Polymer* 2003;44:1449–58.
63. Patrickios CS, Hertler WR, Abbott NL, Hatton TA. Diblock, ABC triblock, and random methacrylic polyampholytes: synthesis by group transfer polymerization and solution behavior. *Macromolecules* 1994;27:930–7.
64. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, Mayadunne RTA, Meijs GF, Moad CL, Moad G, Rizzardo E, Thang SH. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules* 1998;31:5559–62.
65. M. Swarc, Living Polymers. *Nature* 1956, (178), 1168-9.
66. M. Swarc, M. Levy, R. Milkovitch, Polymerization initiated by electron transfer to monomer-a new method of formation of block copolymers. *J Am Chem Soc*, 1956, (78), 2656-7.

67. Burguiere C, Pascual S, Bui C, Vairon J-P, Charleux B, Davis KA, Matyjaszewski K, Betremieux I. Block copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) of various molar masses, topologies, and compositions prepared via controlled/living radical polymerization. Application as stabilizers in emulsion polymerization. *Macromolecules* 2001;34: 4439–50
68. Bendejacq D, Ponsinet V, Joanicot M, Loo YL, Register RA. Well-ordered microdomain structures in polydisperse poly(- styrene)–poly(acrylic acid) diblock copolymers from controlled radical polymerization. *Macromolecules* 2002;35: 6645–9.
69. Στέφανος Τραχανάς, “Κβαντομηχανική Ι, Θεμελιώδεις αρχές – δομή της ύλης”. 2007, κεφάλαιο 13, σελ. 629
70. Xing Fu Zhong, Bernard Francois. Synthesis of soluble polystyrene (PS)-poly(p-phenylene (PPP) block copolymers: A new way towards pure PPP films, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988, 9;411-416
71. Kocacic P, Jones M. Dehydro Coupling of Aromatic Nuclei by Catalyst-Oxidant Systems:
Poly (p -phenylene). *Chem. Rev.* 1987, 87;357-379
72. Xing Fu Zhong, Bernard Francois. *Synthetic Metals*, 1989, 29;E35- E40
73. Kovacic P, Feldman M, Kovacic J, Lando J. Polymerization of Aromatic Nuclei. XIII. X-Ray
Analysis and Properties of Poly(pphenylene) Pellets. *Journal of Applied Polymer Science.* 1968, 12;1735-1743
74. P Kovacic, A Kyriakis, Polymerization of benzene to p-polyphenyl by aluminum chloride-cupric chloride, *Journal of the American Chemical Society*, 1963, 85;454
75. J N Braham, T Hodgins, . Katto, R T Kohl, J K Stille, Polyphenylenes via Bis(2-pyrones) and Diethynylbenzenes. The Effect of m-and p-Phenylene Units in the Chain. 1978, 11;343
76. G K Noren, J K Stille, Polyphenylenes, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews.* 1971, 5;385

77. G A Edwards, George Goldfinger, Polyphenyl, *Journal of Polymer Science*, 1955, 16;589
78. T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, A novel type of polycondensation utilizing transition metal-catalyzed C-C coupling. I. Preparation of thermostable polyphenylene type polymers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1978, 51;2091
79. Ryo Miyakoshi, Kyohei Shimono, Akihiro Yokoyama, and Tsutomu Yokozawa, Catalyst-Transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(p-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity. *T. J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 16012–16013
80. Tsutomu Yokozawa, Haruhiko Kohno, Yoshihiro Ohta, and Akihiro Yokoyama, Catalyst-Transfer Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization for Precision Synthesis of Poly(p-phenylene). *Macromolecules* 2010, 43, 7095–7100
81. Itaru Natori, Hisaya Sato, Oxidation of Poly(1,3-cyclohexadiene): Influence of the Polymer Chain Structure, *Journal of Polymer Science*, 2006, 44,837–845
82. Itaru Natori, Shizue Natori, Ultrasound-accelerated dehydrogenation of poly(1,3-cyclohexadiene): efficient synthesis of poly(para-phenylene), *Polymer International*, 2011, 60, 543–548
83. Itaru Natori, Hisaya Sato, Reactivity of quinones for the dehydrogenation of poly(1,3-cyclohexadiene), *Polymer International*, 2007, 56, 810–815
84. Itaru Natori, Shizue Natori, Kenji Ogino, Soluble High Molecular Weight Poly(p-phenylene) as a Charge-Transfer Complex, *Macromolecules*, 2009, 42 (6), pp 1964–1969
85. Itaru Natori, Shizue Natori, Hiroyuki Sekikawa, Kenji Ogino, Effect of Solvent on the Dehydrogenation of Poly(1,3-cyclohexadiene): Formation and Characteristics of Benzoquinone–Aromatic Hydrocarbon Charge-Transfer Complexes, *Journal of Polymer Science*, 2010, 48, 342–350
86. Itaru Natori, Shizue Natori, Hisaya Sato, Synthesis of Soluble Polyphenylene Homopolymers as Polar Macromolecules: Complete Dehydrogenation of

Poly(1,3-cyclohexadiene) with Controlled Polymer Chain Structure, *Macromolecules*, 2006, 39 (9), pp 3168–3174

87. Itaru Natori, Shizue Natori, Thermal Degradation of Poly(1,3-cyclohexadiene) and its Dehydrogenated Derivatives: Influence of a Controlled Microstructure, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, 207, 1387–1393

88. M. Szwarc, ‘*Living Polymers*’, *Nature*, vol. 178, 1956, pp. 1168-1169

89. Balke, S. T., *Modern Methods Of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1991

90. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. *Polym.Sci. Polym. Letters Ed.* 1967, B5,753.

91. Skoog, Holler, Nieman “*Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*”, (Μεταφρασμένη Πέμπτη έκδοση 2002), κεφάλαιο 19, σελ. 519-558.

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

93. Skoog, Holler, Nieman “*Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*”, (Μεταφρασμένη Πέμπτη έκδοση 2002), κεφάλαια 16,17 σελ. 446-500

94. A Carlsen, S Lecommandoux, Self-assembly of polypeptide-based block copolymer amphiphiles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2009;14, Issue 5, 329–339

95. S Belegirinou, J Dorn, M Kreiter, K Kita-Tokarczyk, E Sinnerbc and W Meier, Biomimetic supported membranes from amphiphilic block copolymers. *Soft Matter*, 2010; 6, 179-186

96. A Taubert, A Napoli, W Meier, Self-assembly of reactive amphiphilic block copolymers as mimetics for biological membranes. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2004; 8, 598–603

97. J Hardy, T Scheibel, Silk-inspired polymers and proteins. *Biochem. Soc. Trans.*, 2009; 37, 677–681

98. G E Fantner, E Oroudjev, G Schitter, L S Golde, P Thurner, M Finch, P Turner, T Gutschmann, D Morse, H Hansma, and P Hansma, Sacrificial Bonds

and Hidden Length: Unraveling Molecular Mesostructures in Tough Materials. *Biophysics Journal*, 2006; 90(4): 1411–1418.

99. D. Baskaran, Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth)acrylates, *Prog. Polym. Sci.*, 2003; 28, 521–581