



**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 ομοπολυμερών και  
δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(3-  
εξυλοθειοφαινίου) για οργανικά φωτοβολταϊκά  
βέλτιστης ετεροεπαφής**

**ΑΛΚΜΗΝΗ ΝΕΓΚΑ**

**ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Ιούλιος 2014**



**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός ομοπολυμερών και δισυσταδικών  
συμπολυμερών πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) για οργανικά φωτοβολταϊκά  
βέλτιστης ετεροεπαφής**

**ΑΛΚΜΗΝΗ ΝΕΓΚΑ**

**A.M.: 121007**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

Γεώργιος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Γεώργιος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Αλέξανδρος Α. Βασιλειάδης, Καθηγητής ΤΕΙ Πειραιά

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

**24.07.2014**



## Περίληψη

Στην εργασία αυτή περιγράφεται μια συνθετική πορεία παραγωγής ημιαγώγιμων πολυμερών (κυρίως, για χρήση σε οργανικά φωτοβολταϊκά), των οποίων οι ενεργές στοιβάδες μπορούν να αυτο-οργανωθούν στη νανοκλίμακα και να σχηματίσουν μια μορφολογία τύπου «βέλτιστης ετεροεπαφής» με ρυθμίσιμο, ταυτοχρόνως, ενεργειακό χάσμα. Με τον τρόπο αυτόν ελπίζεται ότι θα ξεπεραστεί το κύριο πρόβλημα της χαμηλής αποδοτικότητας μετατροπής που παρατηρείται στα κοινά φωτοβολταϊκά «δισπαρμένης ετεροεπαφής». Για την επίτευξη «βέλτιστης ετεροεπαφής» εκτελείται μια από κάτω προς τα επάνω υπερμοριακή αυτο-οργάνωση, ώστε να ληφθούν νέες, καλώς καθορισμένες δομές των αντιστοιχών δραστικών ημιαγώγιμων στοιβάδων.

Κατά συστάδες συμπολυμερή πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου), P3HT και πολυστυρενίου, PS, που ενεργούν ως στοιβάδα δότη/μονωτή, παρασκευάζονται μέσω ελεγχόμενου ανιοντικού πολυμερισμού, πολυσυμπύκνωσης καταλυτικής μεταφοράς Kumada και τεχνικών χημείας *click*. Τα τελικά υλικά αναμένεται να παρουσιάζουν τη δυνατότητα ιεραρχικής αυτο-συγκρότησής τους, δημιουργώντας εξαγωνικώς διατεταγμένους κυλίνδρους P3HT σε πολυστυρενική μήτρα, εναλλασσόμενες μορφολογίες φύλλων ή πολυστυρενικούς κυλίνδρους σε μήτρα P3HT. Η συνθετική προσπάθεια οδηγεί στο συνολικό έλεγχο μορφολογίας και σύστασης της στοιβάδας δότη/μονωτή.

Όλα τα καινοτόμα μονομερή και πολυμερή που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν εκτενώς ως προς τη χημική τους δομή, καθώς και τις οπτικές και μορφολογικές τους ιδιότητες, μέσω Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών, Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας, Φασματοσκοπίας Ορατού–Υπεριώδους, Θερμοσταθμικής Ανάλυσης και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Χημεία πολυμερών, σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ανιοντικός πολυμερισμός, πολυσυμπύκνωση καταλυτικής μεταφοράς Kumada, πολυστυρένιο, συζυγιακά πολυμερή 3-εξυλοθειοφαινίου, φωτοβολταϊκά στοιχεία, SEC, φασματοσκοπία NMR, φασματοφωτομετρία UV–Vis, φασματοσκοπία IR, TGA, DSC



## *Abstract*

In this work a synthetic process is described, to produce semiconducting polymers (mainly for use in organic photovoltaics), the active layers of which may self-organize in the nanoscale and form a morphology of “optimal heterojunction” type with a simultaneously tuneable band gap. In this way, the main problem of low conversion efficiency observed in the common “bulk heterojunction” photovoltaics will be hopefully overcome. For the achievement of an “optimal heterojunction”, a bottom-up supramolecular self-organization is implemented, in order to receive new well-defined structures of the respective active semiconductive layers.

Block copolymers of poly(3-hexylthiophene), P3HT, and polystyrene, PS, serving as donor/insulator layer, are synthesized via controlled anionic polymerization, Kumada catalyst-transfer polycondensation and click chemistry techniques. The final materials are expected to present the ability to hierarchically self-assemble creating hexagonally-packed cylinders of P3HT in the polystyrene matrix, alternating lamellae morphologies, or cylinders of polystyrene in the P3HT matrix. The synthetic effort leads to the overall control of the morphology and composition of the donor/insulator layer.

All novel monomers and polymers synthesized were extensively characterized with regards to their chemical structure, as well as optical and morphological properties via Size Exclusion Chromatography, Nuclear Magnetic Resonance, Infrared Spectroscopy, Ultraviolet–Visible Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry techniques.

**SUBJECT AREA:** Polymer chemistry, synthesis and characterization of polymers

**KEYWORDS:** Anionic polymerization, Kumada catalyst-transfer polycondensation, polystyrene, conjugated polymers of 3-hexylthiophene, photovoltaic cells, SEC, NMR spectroscopy, UV–Vis spectrophotometry, IR spectroscopy, TGA, DSC





Στους γονείς μου



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες και την εκτίμησή μου στον επιβλέποντα αυτής της εργασίας, Λέκτορα του Τμήματος Χημείας κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, για τη συνεχή καθοδήγηση, την υποστήριξη που μου προσέφερε και την εμπιστοσύνη, με την οποία με περιέβαλε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επίσης, ευχαριστώ τους Αναπληρωτές Καθηγητές του Τμήματος κ. Μαρίνο Πιτσικάλη και κ. Ερμόλαο Ιατρού για χρήσιμες πληροφορίες και υποδείξεις.

Στον Καθηγητή του Τμήματος Κλωστοϋφαντουργών Μηχανικών του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πειραιά κ. Αλέξανδρο Α. Βασιλειάδη αξίζω ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθειά του.

Ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας για την άριστη συνεργασία μας.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και όσους στήριξαν και συνεχίζουν να στηρίζουν τις επιλογές μου.



# Περιεχόμενα

|  |    |
|--|----|
| Πρόλογος   | 18 |
| 1. Εισαγωγή  | 19 |
| 2. Θεωρητικό Μέρος                                 | 22 |
| 2.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός                        | 22 |
| 2.2 Πολυμερή Παραγώγων Θειοφαινίου                 | 24 |
| 2.3 Διασταυρούμενη Σύζευξη Kumada                  | 26 |
| 2.4 Μορφολογία Πολυμερών και Φωτοβολταϊκά          | 30 |
| 2.5 Σχέση Δομής και Κρυσταλλικότητας               | 35 |
| 2.6 Αντίδραση <i>Click</i>                         | 38 |
| 2.7 Σύνθεση Συμπολυμερών με Αντίδραση <i>Click</i> | 41 |
| 3. Μοριακός Χαρακτηρισμός                          | 43 |
| 3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών              | 43 |
| 3.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός               | 45 |
| 3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου                        | 47 |
| 3.4 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης                      | 52 |
| 3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης                | 53 |
| 3.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση                          | 53 |
| 3.7 Φασματοσκοπία Ορατού–Υπεριώδους                | 56 |
| 4. Πειραματικό Μέρος                               | 59 |
| 4.1 Γραμμή Υψηλού Κενού                            | 59 |
| 4.2 Καθαρισμός Διαλυτών                            | 60 |
| 4.3 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων               | 62 |
| 4.4 Καθαρισμός Μονομερών                           | 64 |
| 4.5 Παρασκευή Απαρχητή                             | 65 |
| 4.6 Βρωμίωση 3-Εξυλοθειοφαινίου                    | 67 |
| 4.7 Σύνθεση Πολυμερών                              | 68 |
| 4.8 Σύνθεση Πολυστυρενίου και Βρωμίωση             | 68 |
| 4.9 Αντίδραση Προσθήκης Αζιδίου                    | 70 |
| 4.10 Σύνθεση P3HT με Ακραία Αιθυλομομάδα           | 70 |
| 4.11 Σύνθεση Συμπολυμερούς PS-b-P3HT               | 70 |
| 4.12 Συσκευές Μοριακού Χαρακτηρισμού               | 71 |

|  |    |
|--|----|
| 5. Αποτελέσματα–Συζήτηση                   | 74 |
| 5.1 Αντίδραση Βρωμίωσης 3-Εξυλοθειοφαινίου | 74 |
| 5.2 Σύνθεση Πολυστυρενίου και Βρωμίωση     | 76 |
| 5.3 Αντίδραση Προσθήκης Αζιδίου            | 77 |
| 5.4 Σύνθεση P3HT με Ακραία Αιθυλομομάδα    | 79 |
| 5.5 Σύνθεση Συμπολυμερούς PS-b-P3HT        | 84 |
| 6. Συμπεράσματα                            | 88 |
| Συντμήσεις–Αρκτικόλεξα–Ακρωνύμια           | 91 |
| Βιβλιογραφία                               | 93 |

# Κατάλογος Σχημάτων

|   |    |
|---|----|
| <b>Σχήμα 2.1</b> Στάδια ανιοντικού πολυμερισμού   | 22 |
| <b>Σχήμα 2.2</b> Μόριο 3-εξυλοθειοφαινίου   | 24 |
| <b>Σχήμα 2.3</b> Πιθανές στερεοχημικές διαμορφώσεις διμερούς 3-εξυλοθειοφαινίου   | 25 |
| <b>Σχήμα 2.4</b> Οι τέσσερις διαφορετικοί τύποι διαμόρφωσης τριάδων   | 25 |
| <b>Σχήμα 2.5</b> Καταλυτικός κύκλος διασταυρούμενης σύζευξης Kumada   | 26 |
| <b>Σχήμα 2.6</b> Μέθοδος McCullough   | 27 |
| <b>Σχήμα 2.7</b> Μετάθεση Grignard  | 28 |
| <b>Σχήμα 2.8</b> Μηχανισμός μεθόδου GRIM για τη σύνθεση τοποκανονικού P3HT<br>(L: PPh <sub>2</sub> )                                    | 29 |
| <b>Σχήμα 2.9</b> Διαχωρισμός μικροφάσεων σε συμπολυμερή AB (f <sub>A</sub> , κλάσμα όγκου της συστάδας A)                               | 31 |
| <b>Σχήμα 2.10</b> Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες   | 32 |
| <b>Σχήμα 2.11</b> Προτιμώμενη διευθέτηση αλυσίδων του P3HT (κεφαλή–ουρά)  | 34 |
| <b>Σχήμα 2.12</b> Σχηματικό διάγραμμα μορφολογίας BHJ (κυανό: δέκτης e <sup>-</sup> , ερυθρό: δότης e <sup>-</sup> )                    | 35 |
| <b>Σχήμα 2.13</b> Αντίδραση Diels-Alder, αντίδραση Huisgen, κυκλοπροσθήκη Huisgen   | 38 |
| <b>Σχήμα 2.14</b> Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης <i>click</i>  | 40 |
| <br>  |    |
| <b>Σχήμα 3.1</b> Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson   | 48 |
| <b>Σχήμα 3.2</b> Συμβολογράμματα αναφοράς (background) και δείγματος (sample)   | 50 |
| <b>Σχήμα 3.3</b> Φάσματα απλής δέσμης στο μέσο υπέρυθρο: οπτική διαδρομή χωρίς δείγμα (συνεχής γραμμή) και με δείγμα (εστιγμένη γραμμή) | 50 |
| <b>Σχήμα 3.4</b> Φάσματα διαπερατότητας (T) και απορρόφησης (A) στο υπέρυθρο  | 51 |
| <b>Σχήμα 3.5</b> Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας   | 54 |
| <br>  |    |
| <b>Σχήμα 4.1</b> Γραμμή υψηλού κενού  | 59 |
| <b>Σχήμα 4.2</b> Αντλία διαχύσεως υδραργύρου  | 60 |
| <b>Σχήμα 4.3</b> Καθαρισμός βενζολίου με πυκνό H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 61 |
| <b>Σχήμα 4.4</b> Αντίδραση τερματισμού ζωντανής πολυμερικής αλυσίδας με μεθανόλη  | 63 |
| <b>Σχήμα 4.5</b> Συσκευή καθαρισμού του 1,1 διφαινυλοαιθυλενίου   | 63 |
| <b>Σχήμα 4.6</b> Συσκευή καθαρισμού του 1,4-διβρωμοβουτανίου  | 64 |
| <b>Σχήμα 4.7</b> Αντίδραση σύνθεσης απαραίτητη sec-BuLi   | 65 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Σχήμα 4.8</b> Παρασκευή απαρχηγή ανιοντικού πολυμερισμού  | 65 |
| <b>Σχήμα 4.9</b> Απόσταξη του καθαρού διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στον κύριο αντιδραστήρα της συσκευής | 66 |
| <b>Σχήμα 4.10</b> Στήλη καθαρισμού του μονομερούς από τα παραπροϊόντα της βρωμίωσης                        | 67 |
| <b>Σχήμα 4.11</b> Συσκευή πολυμερισμού και βρωμίωσης   | 69 |
| <b>Σχήμα 4.12</b> Αντίδραση <i>click</i>   | 71 |
| <b>Σχήμα 4.13</b> Συσκευή Schlenk  | 71 |
| <br>   |    |
| <b>Σχήμα 5.1</b> Αντίδραση βρωμίωσης 3-εξυλοθειοφαινίου  | 74 |
| <b>Σχήμα 5.2</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του DBHT σε διαλύτη $\text{CHCl}_3$ στους 25 °C                    | 75 |
| <b>Σχήμα 5.3</b> Φάσμα $^{13}\text{C}$ NMR του DBHT σε διαλύτη $\text{CHCl}_3$ στους 25 °C                 | 75 |
| <b>Σχήμα 5.4</b> Αντίδραση πολυμερισμού στυρενίου και βρωμίωσης του πολυμερούς                             | 76 |
| <b>Σχήμα 5.5</b> Αντίδραση προσθήκης αζιδίου   | 77 |
| <b>Σχήμα 5.6</b> Χρωματογράφημα SEC του PS-N <sub>3</sub> σε διαλύτη THF στους 25 °C                       | 77 |
| <b>Σχήμα 5.7</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του PS-N <sub>3</sub>  | 78 |
| <b>Σχήμα 5.8</b> Φάσμα FTIR του PS-N <sub>3</sub>  | 78 |
| <b>Σχήμα 5.9</b> Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PS-N <sub>3</sub>             | 79 |
| <b>Σχήμα 5.10</b> Αντίδραση σύνθεσης του P3HT με προσθήκη ακραίας αιθινυλομάδας                            | 79 |
| <b>Σχήμα 5.11</b> Χρωματογράφημα της σύνθεσης P3HT σε διαλύτη THF  | 80 |
| <b>Σχήμα 5.12</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του P3HT  | 80 |
| <b>Σχήμα 5.13</b> Φάσμα $^{13}\text{C}$ NMR του P3HT   | 81 |
| <b>Σχήμα 5.14</b> Φάσμα FTIR του P3HT με ακραία αιθινυλομάδα   | 82 |
| <b>Σχήμα 5.15</b> Φάσμα UV-Vis του P3HT σε διαλύτη $\text{CHCl}_3$   | 82 |
| <b>Σχήμα 5.16</b> Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει θερμοκρασίας για το P3HT                             | 83 |
| <b>Σχήμα 5.17</b> Διάγραμμα καμπύλης DSC για το ομοπολυμερές P3HT  | 83 |
| <b>Σχήμα 5.18</b> Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς με αντίδραση χημείας <i>click</i> '                   | 84 |
| <b>Σχήμα 5.19</b> Χρωματογράφημα του PS-b-P3HT σε THF  | 84 |
| <b>Σχήμα 5.20</b> Φάσμα $^1\text{H}$ NMR του PS-b-P3HT   | 85 |
| <b>Σχήμα 5.21</b> Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P3HT  | 85 |
| <b>Σχήμα 5.22</b> Φάσμα UV-Vis του δισυσταδικού PS-b-P3HT σε διαλύτη $\text{CHCl}_3$                       | 86 |



|   |    |
|---|----|
| <b>Σχήμα 5.23</b> Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PS-b-P3HT | 86 |
| <b>Σχήμα 5.24</b> Διάγραμμα καμπύλης DSC για το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-P3HT      | 87 |

## 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 του Τμήματος με ειδίκευση στην «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

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

Τα πειράματα σύνθεσης των ομοπολυμερών και συμπολυμερών εκτελέστηκαν στις γραμμές υψηλού κενού και τις συσκευές ανιοντικού πολυμερισμού του Εργαστηρίου Πολυμερών. Η λήψη των φασμάτων Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού και απορρόφησης Ορατού-Υπεριώδους πραγματοποιήθηκε στα Εργαστήρια Οργανικής και Ανόργανης Χημείας του Τμήματος.

# 1. Εισαγωγή

Από την ανακάλυψη των αγώγιμων πολυμερών, πριν από τέσσερις περίπου δεκαετίες, τα συζυγιακά μακρομοριακά συστήματα<sup>1</sup> συνεχίζουν να αποδεικνύονται χρήσιμα και ενδιαφέροντα, λόγω των δυνατοτήτων τους σε πλήθος εφαρμογών. Τα συζυγιακά πολυμερή έχουν ερευνηθεί διεξοδικώς λόγω των τεράστιων δυνατοτήτων τους σε ευρύτατη περιοχή χρήσεων, οι οποίες περιλαμβάνουν αισθητήρες, οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, παρεμποδιστές διάβρωσης και ενζυματικούς καταλύτες<sup>2</sup>. Εντούτοις, ο έλεγχος του εύρους αγωγιμότητας των *π*- συζυγιακών συστημάτων εξακολουθεί να αποτελεί πρόκληση.

Η δημιουργία πολυμερών με επιθυμητές, εξατομικευμένες ιδιότητες επιτρέπει την αξιοποίησή τους σε ειδικές εφαρμογές με αντικατάσταση παραδοσιακών υλικών και σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως το χαμηλό βάρος, η χημική σταθερότητα και η ευκολία παραγωγής και μορφοποίησης. Μεταξύ των συζυγιακών πολυμερών, τα πολυ(αλκυλοθειοφαίνια), PAT, προτιμώνται σε πολυάριθμες οργανικές ηλεκτρονικές εφαρμογές. Τα πρώτα πολυθειοφαίνια, που παρασκευάστηκαν μέσω πολυμερισμού μη υποκατεστημένων θειοφαινίων με σύζευξη κεφαλής–ουράς, ήταν πολυμερή εξαιρετικώς αγώγιμα, περιβαλλοντικώς σταθερά και αδιάλυτα σε οργανικούς διαλύτες. Αντιθέτως, τα πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια), P3AT, ήταν τα πρώτα διαλυτά σε κοινούς διαλύτες αγώγιμα πολυθειοφαίνια που παρασκευάστηκαν<sup>1</sup>.

Τα P3AT προσελκύουν το έντονο ενδιαφέρον των ερευνητών, όχι μόνο λόγω της αγωγιμότητας, αλλά και λόγω της ηλεκτροφωταύγειας και των μη γραμμικών οπτικών ιδιοτήτων τους. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες αυτών των πολυμερών εξαρτώνται, σε μεγάλο βαθμό, από τη στερεοκανονικότητα και το μοριακό τους βάρος, από το διαλύτη, τη συνθετική πορεία και τις συνθήκες κρυστάλλωσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής του πολυ(3-οκτυλοθειοφαινίου), P3OT, αποτελεί η παραγωγή σύνθετου με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, CNT<sup>2</sup>. Επίσης, το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), P3HT, προβάλλει ως αρχέτυπο για την αναπτυσσόμενη περιοχή των οργανικών ηλεκτρονικών, η οποία αξιοποιεί παρόμοια υλικά. Μεγάλη προσοχή

έχει δοθεί στον προσδιορισμό των δομικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών του P3HT<sup>3</sup>, καθώς και στις θερμικές ιδιότητες και τη μοριακή διάταξη των oligομερών του<sup>4</sup>.

Το P3HT είναι ένα από τα πλέον υποσχόμενα συζυγιακά πολυμερή για εφαρμογές σε ηλιακά στοιχεία και αποτελεί εξαιρετικό υπόδειγμα για την ανάπτυξη συσχετισμών δομής–ιδιοτήτων και δομής–λειτουργιών. Η χημεία του P3HT είναι επίσης μοναδική, διότι παρέχεται η δυνατότητα ανάπτυξης μακρομορίων με στενές κατανομές και λειτουργικότητα κατάλληλη για τη σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες. Τα συμπολυμερή αυτά αυτο-συγκροτούνται σε ποικίλες νανοδομές και αποτελούν πολύ ελκυστικό στόχο για οπτικοηλεκτρονικές εφαρμογές, στις οποίες ο ακριβής έλεγχος της οργάνωσης στη νανοκλίμακα αποδεικνύεται κρίσιμος<sup>5</sup>. Φωτοβολταϊκά στοιχεία, βασισμένα στα νανοσύνθετα φυσικής ανάμειξης P3HT και CNT, έχουν παρουσιάσει αυξημένη απόδοση, λόγω βελτιωμένης κρυσταλλικότητας του P3HT στη δραστική στοιβάδα του νανοσύνθετου<sup>2</sup>.

Τα πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια) –και συγκεκριμένα το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο)– βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος των ερευνητών, όπως προαναφέρθηκε, λόγω του συζυγιακού συστήματος που τα καθιστά αγωγίμα. Από την πρώτη προσπάθεια πολυμερισμού τους<sup>6</sup>, αυτά τα αγωγίμα πολυμερή βρίσκουν πλήθος εφαρμογών σε καινοτόμες τεχνολογίες και οργανικές ηλιακές κυψέλες.

Ο πολυμερισμός για τη σύνθεση P3HT αντιπροσωπεύει μια αντίδραση καταλυόμενης πολυσυμπύκνωσης με μηχανισμό αναπτυσσόμενης αλυσίδας. Η επιτυχία του πολυμερισμού αυτού του είδους οφείλεται στο γεγονός, ότι παράγονται καλώς καθορισμένα oligομερή και πολυμερή. Συμπολυμερή του πολυστυρενίου με πολυθειοφαινυλικές συστάδες παρουσιάζουν χρήσιμες ιδιότητες<sup>7</sup>, ενώ ο συνδυασμός ανιοντικού πολυμερισμού και τροποποίησης τελικών ομάδων παρέχει τη δυνατότητα δημιουργίας περίπλοκων αρχιτεκτονικών δομών.

Οι διεπιφάνειες δότη και δέκτη e<sup>-</sup> είναι κρίσιμης σημασίας για την παραγωγή φωτός σε ορισμένες κατηγορίες φωτοβολταϊκών στοιχείων. Η τροποποίηση χημικής δομής και τοπικής τάξης σε οργανικές ετεροεπαφές αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την αξιοποίηση του συνόλου των δυνατοτήτων των υλικών που χρησιμοποιούνται στα οργανικά ηλιακά στοιχεία. Πολλές από τις προκλήσεις, ως προς τη μορφολογία και τον έλεγχο της διαφασικής δομής, μπορούν να αντιμετωπισθούν από κατά συστάδες συμπολυμερή μικροφασικού διαχωρισμού, τα οποία αποτελούνται από πολυμερή-δότες και πολυμερή-δέκτες ηλεκτρονίων<sup>8</sup>.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών με αρχιτεκτονική δομή ηλεκτρονιοδότη/μονωτή. Για τη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκε ο συνδυασμός ανιοντικού πολυμερισμού και καταλυτικής

πολυσυμπύκνωσης. Παράχθηκαν ομοπολυμερή στυρενίου, PS, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού και, στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε αντίδραση βρωμίωσης για την προετοιμασία εισαγωγής ακραίας ομάδας αζιδίου. Παρασκευάστηκε, με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, ομοπολυμερές πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), τερματισμένο με την προσθήκη αλκινίου. Ο συνδυασμός των δύο αυτών πολυμερών σε μια αντίδραση *click* παράγει το επιθυμητό δισυσταδικό συμπολυμερές με δυνατότητα αυτο-οργάνωσης στη νανοκλίμακα.

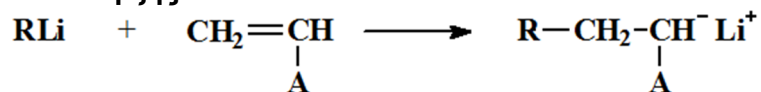
## 2. Θεωρητικό Μέρος

### 2.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός

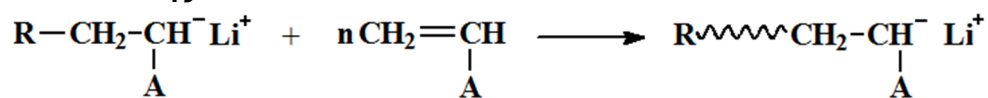
Ο ανιοντικός πολυμερισμός προσφέρει τη δυνατότητα σύνθεσης πλήθους προτύπων υλικών με προκαθορισμένα μακρομοριακά χαρακτηριστικά, καθώς και υψηλό βαθμό μοριακής και συνθετικής ομοιογένειας<sup>9</sup>.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης, όπως περιγράφεται στο Σχήμα 2.1, ενώ το γεγονός ότι απουσιάζει το στάδιο της αυθόρμητης αντίδρασης τερματισμού χαρακτηρίζει αυτό το είδος πολυμερισμού ως ζωντανό<sup>10</sup>.

#### Στάδιο Έναρξης



#### Στάδιο Διάδοσης



Σχήμα 2.1 Στάδια ανιοντικού πολυμερισμού

Επομένως, παρέχεται η δυνατότητα πλήρους ελέγχου του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών ( $I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} < 1,1$ ) των προϊόντων. Το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος,  $\bar{M}_n$ , προκαθορίζεται από το λόγο της μάζας ( $g$ ) του μονομερούς δια της ποσότητας ( $mol$ ) του απαρχητή,

$$\bar{M}_n = \frac{g \text{ μονομερούς}}{mol \text{ απαρχητή}} \quad (2.1)$$

Μονομερή που πολυμερίζονται ανιοντικώς είναι εκείνα που μπορούν να σχηματίσουν σταθερά καρβανιόντα, αποκλεισμένων των μονομερών που διαθέτουν τελικές ομάδες με όξινα υδρογόνα (ή άλλα ηλεκτρονιόφιλα), διότι τα ηλεκτρονιόφιλα αντιδρούν με τα καρβανιόντα και, είτε απενεργοποιούν τον απαραίτητο, είτε τερματίζουν τη διάδοση του ανιόντος<sup>11</sup>. Αυτά τα μονομερή χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, βινυλικού τύπου (στυρενίου και παράγωγά του<sup>12-16</sup>, μεθακρυλικό εστέρες<sup>17-20</sup>), διένια (βουταδιένιο<sup>21,22</sup>, ισοπρένιο<sup>23</sup>) και κυκλικά (αιθυλενοξειδίο<sup>24</sup>). Η μεγάλη τους δραστηριότητα καθιστά τα ανιοντικά κέντρα ευαίσθητα σε ίχνη οξυγόνου, υγρασίας ή διοξειδίου του άνθρακα, με αποτέλεσμα να τερματίζονται οι ζωντανές μακρομοριακές αλυσίδες. Προκειμένου να αποφευχθούν οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού, χρησιμοποιούνται ειδικώς σχεδιασμένες συσκευές πολυμερισμού, σε συνδυασμό με τεχνικές υψηλού κενού<sup>25</sup>.

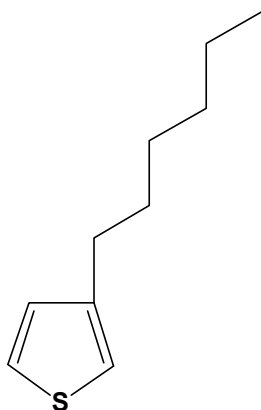
Στον ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιούνται ως απαραίτητες αλκυλολιθιακές ενώσεις, οι οποίες μπορούν να παρασκευασθούν με αντίδραση του καταλλήλου αλκυλοχλωριδίου με Li. Ο δεσμός C–Li συνδυάζει ιδιότητες ομοιοπολικού και ετεροπολικού χαρακτήρα. Ο ομοιοπολικός χαρακτήρας του δεσμού αυτού είναι, πιθανότατα, υπεύθυνος για την υψηλή διαλυτότητα των οργανολιθιακών ενώσεων σε υδρογονάνθρακικούς διαλύτες, οι οποίοι ευνοούν την ισχυρή συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών<sup>26,27</sup>.

Ο βαθμός συσσωμάτωσης, για τον πολυμερισμό του στυρενίου με απαραίτητο μια αλκυλολιθιακή ένωση, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το διαλύτη. Σε πολικούς διαλύτες (τετραϋδροφουράνιο) η συσσωμάτωση είναι μικρότερη, η ταχύτητα έναρξης γίνεται μεγαλύτερη και ο πολυμερισμός εξελίσσεται ταχύτατα, ενώ σε αρωματικούς (βενζόλιο) και αλειφατικούς (κυκλοεξάνιο) υδρογονάνθρακες ο πολυμερισμός είναι αργός, διότι η συσσωμάτωση είναι μεγαλύτερη και η ταχύτητα έναρξης μικρότερη. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική κατάσταση επιδιάλυσης και συσσωμάτωσης των καρβανιόντων στους συγκεκριμένους διαλύτες. Τα χαρακτηριστικά του καρβανιόντος εξαρτώνται από την πολικότητα του διαλύτη, στον οποίο το ανιόν παρασκευάζεται και χρησιμοποιείται, από τις διαμοριακές ιοντικές αλληλεπιδράσεις και από το μέγεθος του μεταλλικού αντισταθμιστικού ιόντος. Η σταθεροποίηση των ανιόντων μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων και τα συσσωματωμένα ανιόντα βρίσκονται πάντοτε σε δυναμική ισορροπία με τα μη συσσωματωμένα. Ανιόν σε στενή σύνδεση με το αντισταθμιστικό κατιόν εμφανίζεται ως ιοντικό ζεύγος επαφής και ανιόν σε χαλαρή σύνδεση με το επιδιαλυτωμένο κατιόν ως διαχωρισμένο (λόγω του διαλύτη) ιοντικό ζεύγος αποστάσεως. Ως εκ τούτου, ο μηχανισμός του ανιοντικού πολυμερισμού είναι πολύπλοκος, λόγω της συμμετοχής ιοντικών ζευγών διαφορετικής μορφής. Αναλόγως της συγκεντρώσεως, τα

διαχωρισμένα από το διαλύτη ζεύγη ιόντων μπορούν να διασταθούν σε ελεύθερα ιόντα, αλλά και να συνενωθούν διαμοριακώς προς σχηματισμό τριπλών ιόντων<sup>11</sup>.

## 2.2 Πολυμερή Παραγώγων Θειοφαινίου

Τα συζυγιακά πολυμερή αποτελούν αντικείμενο πολλών ερευνών τα τελευταία χρόνια, διότι τα υλικά αυτά ενσωματώνουν δυνατότητες επεξεργασίας και αυξημένες μηχανικές αντοχές (ιδιότητες που τα συνδέουν άρρηκτα με τα πολυμερή), αλλά και ηλεκτρονικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν χρήσιμα για εφαρμογές σε οργανικές ηλιακές κυψέλες<sup>28</sup>, οργανικές διόδους εκπομπής φωτός<sup>29</sup>, αισθητήρες<sup>30</sup> και κρυσταλλοτριόδους επίδρασης πεδίου (field-effect transistors)<sup>31</sup>. Συνήθως, τα συζυγιακά πολυμερή διαλύονται με δυσκολία στους περισσότερους διαλύτες. Ένας τρόπος για να αποφευχθεί το πρόβλημα αυτό είναι η σύνδεση μιας διαλυτής ομάδας στο μόριο του μονομερούς.

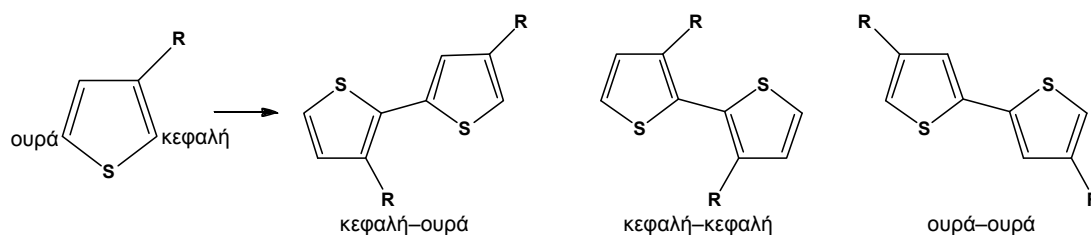


**Σχήμα 2.2** Μόριο 3-εξυλοθειοφαινίου

Το θειοφαίνιο είναι οικονομικό και ευρύτατα διαθέσιμο μονομερές, πλούσιο σε ηλεκτρόνια, επίπεδο, αρωματικό ετεροκυκλικό μόριο, το οποίο αποτελεί κατάλληλη επιλογή για τις προαναφερθείσες εφαρμογές. Έχει τη δυνατότητα να πολυμερίζεται και να συμπολυμερίζεται με πλήθος αρωματικών μονομερών, ώστε να προκύπτουν πολυμερή με εκτεταμένο  $\pi$ - σύστημα ηλεκτρονίων, μη εντοπισμένο κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Η εναλλαγή διπλών και απλών δεσμών του απεντοπισμένου συζυγιακού μη εκφυλισμένου συστήματος οδηγεί σε ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) και το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO). Το υψηλό ενεργειακό επίπεδο HOMO είναι υπεύθυνο για την οξειδωτική αστάθεια του P3HT που παρατηρείται, συνήθως, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα και υγρασίας<sup>32</sup>.

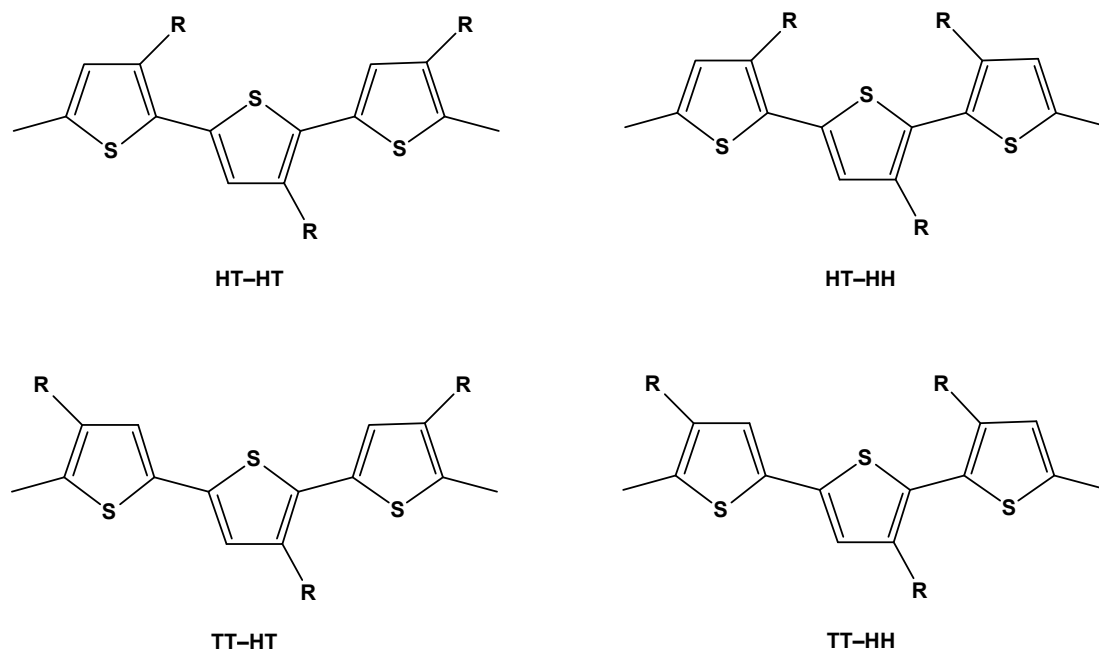


Μια ιδιαίτερως μελετημένη κατηγορία πολυμερών θειοφαινίου είναι τα πολυ(3-αλκυλοθειοφαινία) και, ειδικότερα, το εξυλο-υποκατεστημένο πολυμερές πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου), διότι η εξυλομάδα προσδίδει καλή διαλυτότητα στο πολυμερές χωρίς να επηρεάζει τη συζυγία της κύριας αλυσίδας. Το 3-εξυλοθειοφαινίου είναι μη συμμετρικό μονομερές (Σχήμα 2.2), το οποίο διαθέτει δύο θέσεις (2-, 5-) για έναρξη του πολυμερισμού, ώστε να προκύψουν οι τρεις<sup>33</sup> στερεοχημικές διαμορφώσεις κεφαλή–ουρά (H–T), κεφαλή–κεφαλή (H–H) και ουρά–ουρά (T–T) (Σχήμα 2.3).



**Σχήμα 2.3** Πιθανές στερεοχημικές διαμορφώσεις διμερούς 3-εξυλοθειοφαινίου

Για τις τριάδες 3-εξυλοθειοφαινίου υπάρχουν τέσσερις πιθανές δομές διαφορετικών διαμορφώσεων που θα μπορούσαν να λάβουν οι αλυσίδες του πολυμερούς, HT–HT, HT–HH, TT–HT, TT–HH, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



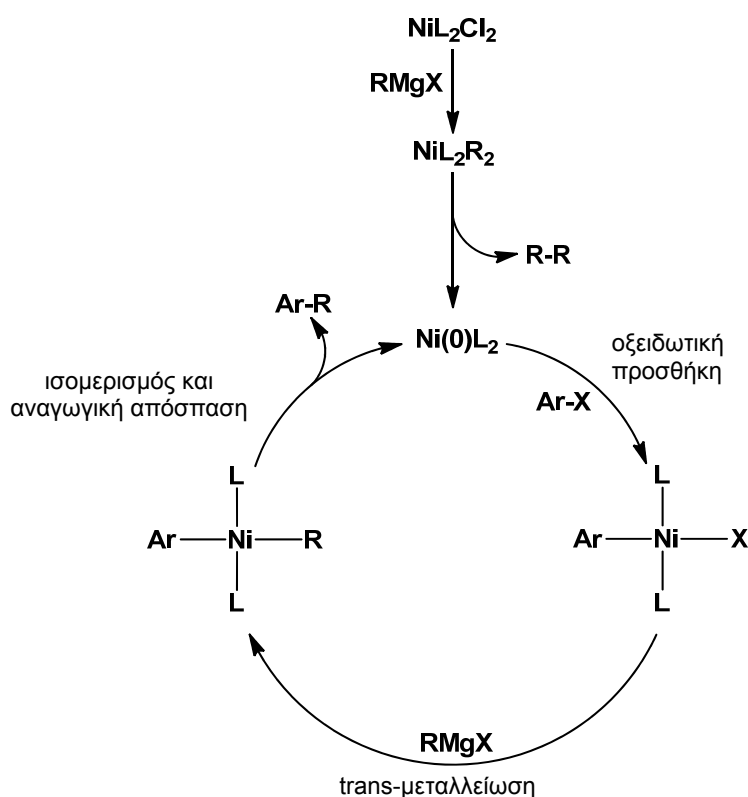
**Σχήμα 2.4** Οι τέσσερις διαφορετικοί τύποι διαμόρφωσης τριάδων

Η διαμόρφωση κεφαλή–ουρά ονομάζεται τοποκανονικότητα (regioregularity) του πολυμερούς και είναι δυνατό να προσδιορισθεί μέσω Πυρηνικού Μαγνητικού

Συντονισμού ( $^1\text{H NMR}$ )<sup>34</sup>. Η κορυφή στα 6,98 ppm αντιστοιχεί στο αρωματικό μέρος που αποδεικνύει την HT–HT διαμόρφωση<sup>35</sup>. Απλές κορυφές που αντιστοιχούν στις μη τοποκανονικές διαμορφώσεις HT–HH, TT–HT και TT–HH εμφανίζονται στα 7,00, 7,02 και 7,05 ppm, αντιστοίχως (Σχήμα 2.4). Η τοποκανονικότητα του P3HT μπορεί να προσδιορισθεί με υπολογισμό της αναλογίας του ολοκληρώματος που αντιπροσωπεύει την τριάδα HT–HT, σε σχέση με τα τέσσερα πιθανά είδη τριάδων.

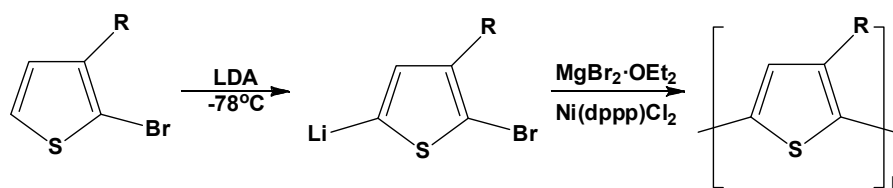
### 2.3 Διασταυρούμενη Σύζευξη Kumada

Η αναπτυσσόμενη αλυσίδα πολυσυμπύκνωση Kumada είναι μια νέα μέθοδος για τη σύνθεση καλώς καθορισμένων συζυγιακών πολυμερών. Τα περισσότερα συζυγιακά πολυμερή συντίθενται με ένα σύμπλοκο μετάλλου μεταπτώσεως<sup>36</sup> (συνήθως σύμπλοκα Ni, Pd), μέσω αντιδράσεων καταλυόμενης σύζευξης<sup>37–40</sup>. Η σύζευξη ενός οργανομαγνησιακού αντιδραστήριου Grignard με αλκυλ-, βινυλ- ή αρυλ-αλογονίδια καλείται διασταυρούμενη σύζευξη (cross-coupling) Kumada και διατυπώθηκε το 1972<sup>37</sup>. Ο βασικός μηχανισμός της σύζευξης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5 Καταλυτικός κύκλος διασταυρούμενης σύζευξης Kumada

Ο καταλυτικός κύκλος των αντιδράσεων περιλαμβάνει συνήθως τρία βήματα, την οξειδωτική προσθήκη, την *trans*-μεταλλείωση και την αναγωγική απόσπαση. Συνήθως, τα σταθερά στον ατμοσφαιρικό αέρα σύμπλοκα Ni(II) χρησιμοποιούνται ως προκαταλύτες και τα υψηλής ευαισθησίας (στον ατμοσφαιρικό αέρα και την υγρασία) σύμπλοκα Ni(0) παρασκευάζονται *in situ* με αναγωγικό διμερισμό δύο ισοδυνάμων αντιδραστηρίων Grignard. Οι χαρακτηριστικότεροι καταλύτες, που παρουσιάζουν βέλτιστη δραστηριότητα, είναι τα 1,3-δι(δифαινυλοφωσφίνο)-προπανο-διχλωρονικέλιο, (Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>)<sup>41</sup>, 1,3-δι(δифαινυλοφωσφίνο)-αιθανο-διχλωρονικέλιο, (Ni(dprpe)Cl<sub>2</sub>)<sup>42</sup>. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης τοποκανονικού πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίου) πραγματοποιήθηκε από τους McCullough και Lowe<sup>43</sup> με χρησιμοποίηση, ως αντιδραστήριου για τη λιθίωση της θέσης 5- του πενταμελούς δακτυλίου, μιας ισχυρής βάσης, διισοπροπυλαμιδίου του λιθίου (LDA), σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία και ως καταλύτη, του Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 2.6*.

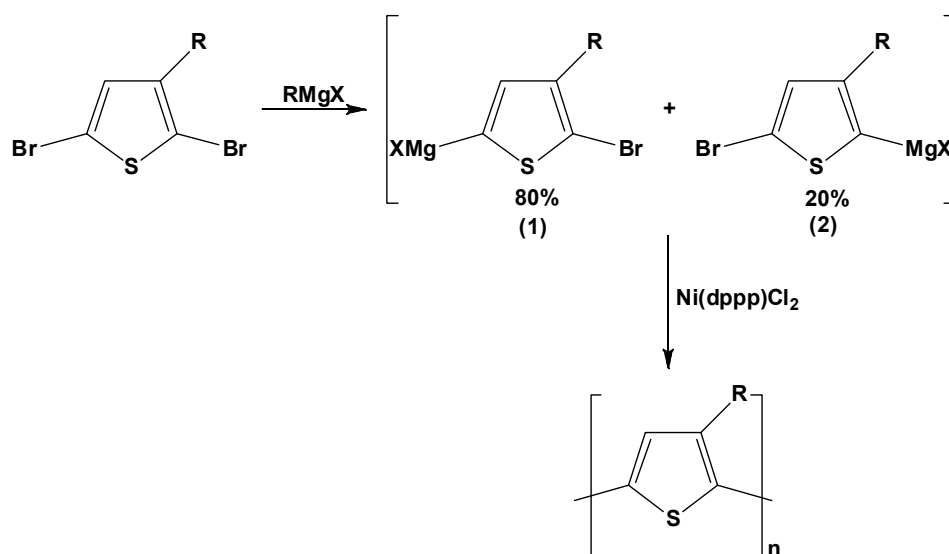


**Σχήμα 2.6** Μέθοδος McCullough

Αργότερα δημοσιεύθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος για τη σύνθεση των πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων), γνωστή ως μετάθεση Grignard (GRIM)<sup>44</sup>, μέσω της οποίας μπορούν να συντεθούν τοποκανονικά πολυ(αλκυλοθειοφαινία) (τύπου κεφαλής–ουράς). Η αντίδραση αυτή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας, αρχικά, το μονομερές 2,5-διβρωμο-3-αλκυλοθειοφαινίο σε διαλύτη άνυδρο τετραϋδροφουράνιο με ένα απλό διάλυμα αντιδραστήριου Grignard σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθησε ο πολυμερισμός του, όπως φαίνεται στο *Σχήμα 2.7*.

Η αντίδραση GRIM καθιερώθηκε ταχύτατα ως η μέθοδος πολυμερισμού τοποκανονικών πολυ(3-αλκυλοθειοφαινίων), λόγω της απλότητάς της και του άριστου συντελεστή κόστους–αποδοτικότητας. Οι πρώτες μελέτες επικεντρώθηκαν στη δυνατότητα του πολυμερισμού ενός τοποϊσομερούς (regioisomer) να αποδώσει τοποκανονικό πολυμερές. Ο αυτοπολυμερισμός του μονομερούς (1) ή (2) του *Σχήματος 2.7* παράγει τοποκανονικό πολυμερές τύπου κεφαλής–ουράς και η επιλογή του καταλύτη θεωρείται κρίσιμης σημασίας<sup>44</sup>. Οι καταλύτες νικελίου οδηγούν σε τοποκανονικά P3HT με στενή κατανομή μοριακών βαρών<sup>45</sup>, καλώς καθορισμένα

μοριακά βάρη<sup>46</sup> σύμφωνα με το «ζωντανό» μηχανισμό<sup>47,48</sup> αναπτυσσόμενης αλυσίδας.



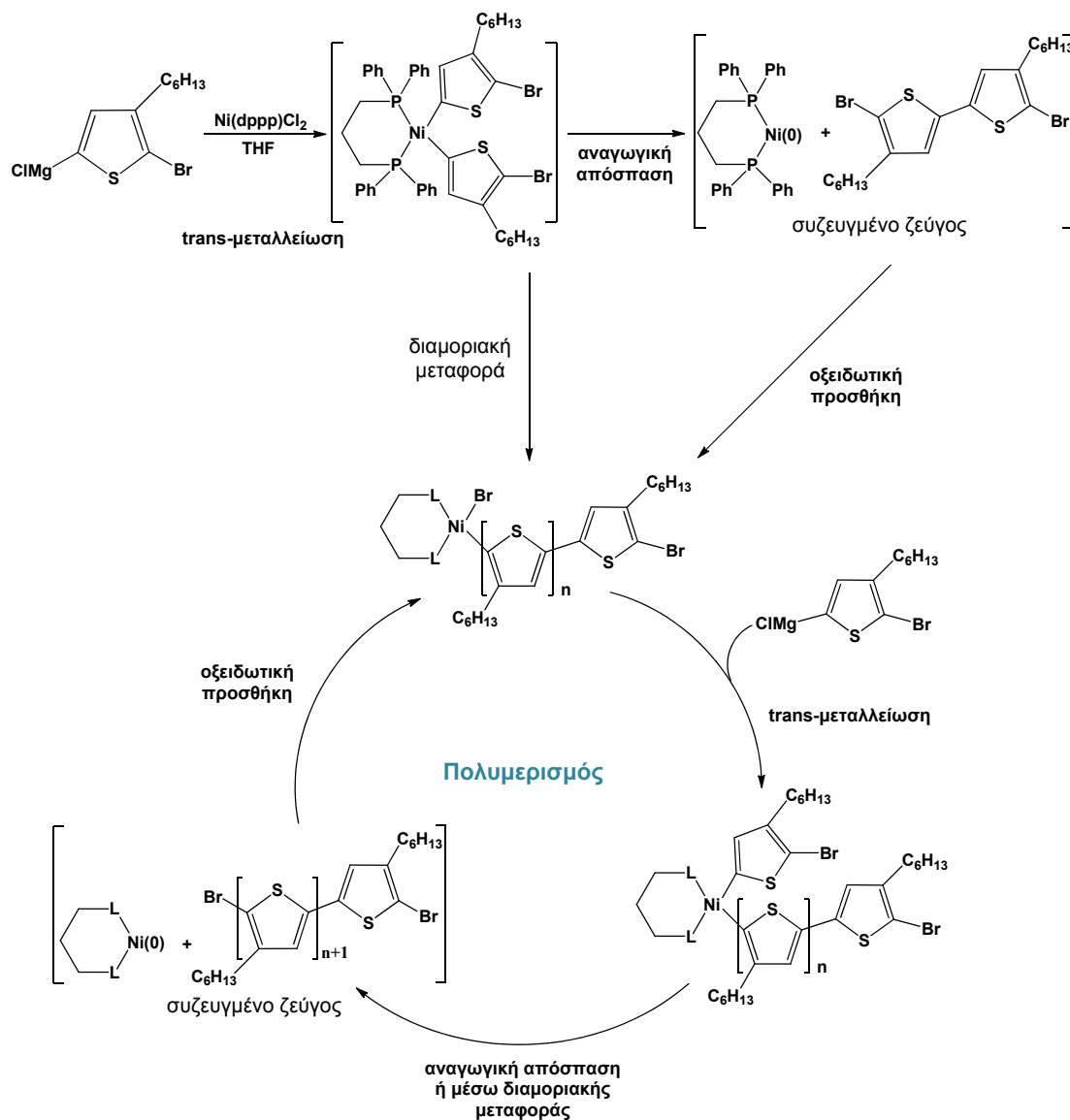
**Σχήμα 2.7** Μετάθεση Grignard

Αντιθέτως, ο πολυμερισμός με καταλύτες παλλαδίου ακολουθεί σταδιακό μηχανισμό αναπτυσσόμενης αλυσίδας, με αποτέλεσμα να παράγονται πολυμερή με ποσοστό συζεύξεων κεφαλής–ουράς μικρότερο του 80%, ενώ οι καταλύτες λευκοχρύσου παράγουν προϊόντα με πολύ μικρά μοριακά βάρη<sup>46</sup>. Σημαντικό ρόλο παίζουν και οι υποκαταστάτες, αφού καταλύτες με στερεοχημικώς ογκώδεις υποκαταστάτες (όπως dppp ή dppe) και μικρά μεταλλικά κέντρα, όπως αυτό του Ni, δίνουν υψηλά ποσοστά στερεοεκλεκτικότητας. Αντιθέτως, υποκαταστάτες όπως η τριφαινυλοφωσφίνη, PPh<sub>3</sub>, οδηγούν σε τοποτυχαία (regiorandom) πολυμερή, με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών και μη ομοιόμορφες ακραίες ομάδες, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στη σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες<sup>49</sup>.

Οι ερευνητικές ομάδες των Yokozawa<sup>50</sup> και McCullough<sup>51</sup> ανέφεραν ότι ο πολυμερισμός GRIM παρουσιάζει χαρακτηριστικά μηχανισμού αναπτυσσόμενης αλυσίδας. Αυτό αποτέλεσε ενδιαφέρον συμπέρασμα, αφού η αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Kumada (ουσιαστικά, μια αντίδραση συμπύκνωσης) παρουσίαζε τα χαρακτηριστικά μηχανισμού σταδιακής ανάπτυξης αλυσίδας, η οποία απαιτεί μονομερές υψηλής καθαρότητας και παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλό μοριακό βάρος, αν και το μεγαλύτερο μειονέκτημα πολυμερισμού αυτού του είδους εντοπίζεται στην αδυναμία ελέγχου.

Σε μεταγενέστερες έρευνες, με χρησιμοποίηση μείγματος μονομερών (1) και (2) που προέκυψαν από την αντίδραση Grignard και Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> ως καταλύτη (Σχήμα 2.7),

επιβεβαιώθηκε η εμφάνιση τυπικών χαρακτηριστικών αναπτυσσόμενης αλυσίδας, ενώ η συγκεκριμένη μέθοδος πολυμερισμού παρέχει ΡΑΤ τύπου κεφαλής–ουράς με καλώς καθορισμένα μοριακά βάρη και στενές κατανομές<sup>52</sup>. Επίσης, επιτρέπει τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη διαφορετικών μονομερών 3-αλκυλοθειοφαινίου.



**Σχήμα 2.8** Μηχανισμός μεθόδου GRIM για τη σύνθεση τοπκανονικού P3HT (L: PPh<sub>2</sub>)

Ο μηχανισμός πολυμερισμού αναπτυσσόμενης αλυσίδας, όπως προτάθηκε από τους Yokoyama et al<sup>50</sup> και Sheina et al<sup>51</sup>, παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Στο πρώτο βήμα, η αντίδραση εκκινεί με trans-μεταλλείωση των δύο ισοδύναμων 2-βρωμο-3-εξυλο-5-θειενυλο-μαγνησιοχλωριδίων μέσω της χρήσης  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , από όπου προκύπτει ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο δι(θειενυλο) $\text{Ni(II)}$ , το οποίο υποβάλλεται σε αναγωγική

απόσπαση, με αποτέλεσμα ένα συνδεδεμένο ζεύγος 5,5'-διβρωμοδιθειενυλίου (σύζευξη τύπου ουράς–ουράς) και το μεταλλικό κέντρο μεταβαίνει σε οξειδωτική βαθμίδα μειωμένη κατά 2, δηλαδή σε μορφή Ni(0).

Το διμερές υφίσταται ταχεία οξειδωτική προσθήκη στο μεταλλικό κέντρο Ni(0), δημιουργώντας μια νέα οργανομεταλλική<sup>53</sup> ένωση. Η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας προκύπτει μέσω της εισαγωγής κάθε φορά μιας μονομερικής μονάδας, στην οποία ενσωματώνεται η διχλωρο-ομάδα του καταλύτη ως ακραία ομάδα της αλυσίδας. Με βάση τον προτεινόμενο μηχανισμό, κατά τη διάρκεια του καταλυτικού κύκλου δημιουργείται μόνο ένα δομικό ελάττωμα ανά πολυμερική αλυσίδα, η σύζευξη τύπου ουράς–ουράς.

Κινητικές μελέτες και υπολογιστικά αποτελέσματα δείχνουν ότι ο καταλύτης νικελίου δρα ως εκκινήτης<sup>46</sup> και παραμένει συνδεδεμένος με την αναπτυσσόμενη αλυσίδα (Σχήμα 2.8) του πολυμερούς (φαινόμενο που δεν παρατηρείται στους καταλύτες παλλαδίου, οι οποίοι αποσπώνται από τη μακρομοριακή αλυσίδα). Για το λόγο αυτό, ο πολυμερισμός ονομάστηκε πολυσυμπύκνωση καταλυτικής μεταφοράς Kumada<sup>54</sup>.

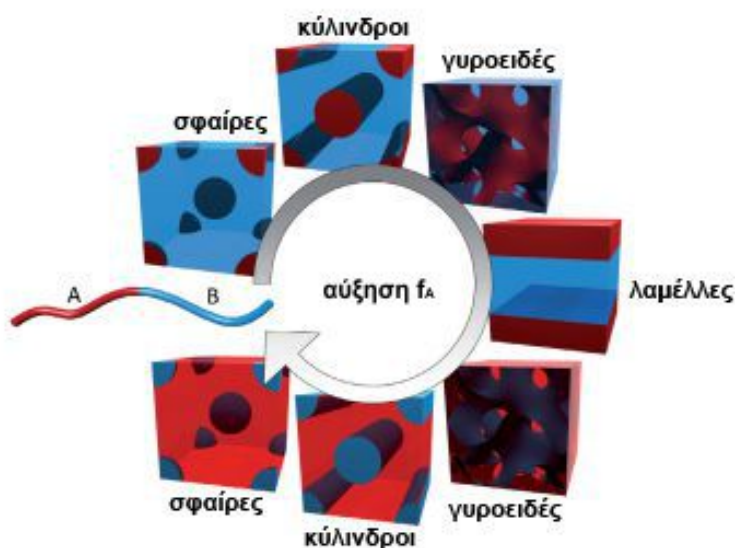
Η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να τερματισθεί με πρωτόνιο στο ένα άκρο και βρώμιο στο άλλο (H/Br), με πρωτόνιο και στα δύο άκρα (H/H) ή με βρώμιο και στα δύο άκρα (Br/Br)<sup>55</sup>. Τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας εξαρτώνται από την περίσσεια του εκάστοτε αντιδραστήριου Grignard. Προκειμένου να επιτευχθεί πολύ καλός έλεγχος των ακραίων ομάδων, μπορεί να χρησιμοποιηθεί LiCl ως πρόσθετο (αντιδραστήριο τερματισμού). Με τον τρόπο αυτό, λαμβάνονται P3HT με 100% H/Br ως ακραίες ομάδες και, συνεπώς, χαμηλή πολυδιασπορά<sup>56</sup>. Οι προσμείξεις στο μονομερές 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαίνιο (DBHT), όπως ίχνη 3-εξυλοθειοφαινίου, μπορούν να συμβάλουν σε σημαντικό βαθμό στη δημιουργία H/H αλυσίδων. Ως εκ τούτου, υψηλής καθαρότητας DBHT (σε ποσοστό που αγγίζει το 100%) μπορεί να εξαλείψει το πρόβλημα.

#### **2.4 Μορφολογία Πολυμερών και Φωτοβολταϊκά**

Τα τελευταία χρόνια, οι οργανικές ηλιακές κυψέλες βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας, καθώς συνδυάζουν μια σειρά σημαντικών πλεονεκτημάτων. Στα θετικά τους στοιχεία περιλαμβάνονται η αφθονία, η ανακυκλωσιμότητα και το χαμηλό κόστος των οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους (ενώ οι ιδιότητές τους μπορούν να τροποποιούνται κατά βούληση), το γεγονός ότι τα οργανικά αυτά υλικά μετατρέπονται με ευκολία και χαμηλό κόστος στα επιθυμητά λεπτά υμένια μέσω πλειάδας τεχνικών (όπως η εκτύπωση ψεκασμού –ink-jet printing– και η εναπόθεση

ατμού –*vaor deposition*–), το μικρό βάρος και η δυνατότητα δημιουργίας οργανικών ηλιακών κυψελών σε εύκαμπτα υποστρώματα. Ωστόσο, τα οργανικά ηλιακά στοιχεία παρουσιάζουν κάποια σημαντικά μειονεκτήματα, με βασικότερο τις σχετικώς χαμηλές ολικές αποδόσεις μετατροπής φωτεινής ισχύος σε ηλεκτρική. Η ανάπτυξη οργανικών ηλιακών κυψελών «*διεσπαρμένης ετεροεπαφής*» (BHJ) οδήγησε σε αύξηση των αποδόσεων μετατροπής, σε σχέση με τις κυψέλες που αποτελούνται από μια απλή επίπεδη διεπαφή. Οι υπάρχουσες κυψέλες τύπου BHJ χαρακτηρίζονται από σημαντικά προβλήματα επαναληψιμότητας και απέχουν πολύ από τις μέγιστες θεωρητικές τιμές αποδόσεων μετατροπής που υπολογίζονται περίπου σε 10 έως 15%.

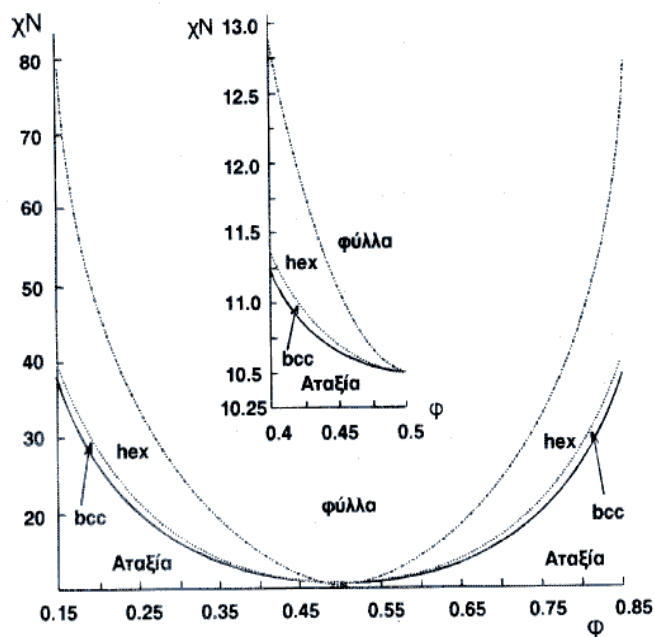
Τα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν ποικιλία από καλώς καθορισμένες και ελεγχόμενες πολυφασικές μορφολογίες πολύ μικρών διαστάσεων. Τα είδη των μορφολογιών αυτο-οργάνωσης, οι οποίες λαμβάνονται από γραμμικά συμπολυμερή δύο συστάδων (τύπου AB), αποτελούμενα από δύο μόνο χημικώς διαφορετικά συστατικά (Σχήμα 2.9), διαπιστώνονται από μελέτες<sup>57</sup> που αφορούν τη μικροφασική ιεραρχική αυτο-συγκρότησή τους.



**Σχήμα 2.9** Διαχωρισμός μικροφάσεων σε συμπολυμερή AB ( $f_A$ , κλάσμα όγκου της συστάδας A)<sup>57</sup>

Το είδος της μορφολογίας εξαρτάται από τα φυσικά και τα χημικά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς και των επιμέρους συστάδων του (όπως το μοριακό βάρος, η κατανομή μοριακών βαρών, η σύσταση, η αρχιτεκτονική και η άμορφη ή κρυσταλλική φύση των συστάδων). Οι συνθήκες κατεργασίας ενός δείγματος επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την τελικώς λαμβανόμενη μορφολογία και η κατάλληλη επιλογή τους μπορεί να αξιοποιηθεί για τη δημιουργία δομών ισορροπίας ή μη ισορροπίας.

Είναι γνωστό ότι, χημικώς διαφορετικές συστάδες εμφανίζουν μεταξύ τους απωστικές αλληλεπιδράσεις και οδηγούν σε ελάττωση της εντροπίας διαμόρφωσης, δεδομένου ότι οι συστάδες αυτές θα αυτο-οργανωθούν σε μικροφασικό επίπεδο. Σε τέτοια υλικά, τα σημεία συνδέσεως (κομβικά σημεία) βρίσκονται σε μια ενιαία διεπιφάνεια ώστε, όσο αυξάνεται το πάχος της συστάδας, τόσο ελαττώνεται η εντροπία διαμόρφωσης.



**Σχήμα 2.10** Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες

Στο Σχήμα 2.10 απεικονίζεται διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές δύο συστάδων στο όριο ασθενούς διαχωρισμού. Όταν η απόλυτη θερμοκρασία,  $T$ , είναι επαρκώς υψηλή και/ή το μοριακό βάρος των αλυσίδων μικρό, οι συστάδες αλληλεπιδρούν κατά το ελάχιστο δυνατό. Όταν η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από μια κρίσιμη τιμή, το συμπολυμερές υπόκειται σε μετάπτωση από την αταξία στην τάξη. Όπως προκύπτει από το Σχήμα 2.10, ο μικροφασικός διαχωρισμός συμπολυμερούς αυτού του τύπου εξαρτάται από τη σύσταση,  $\phi$  και το βαθμό πολυμερισμού,  $N$ .

Οι όροι συμβατά και μη συμβατά πολυμερή χρησιμοποιούνται για να κατονομάσουν τις περιπτώσεις ύπαρξης μίας ή πολλών φάσεων, αντιστοίχως, σε μείγματα δύο ή περισσότερων πολυμερών. Προσφάτως χρησιμοποιήθηκαν οι όροι αναμείξιμα και μη αναμείξιμα πολυμερή, σε μια προσπάθεια να δοθεί έμφαση στις θερμοδυναμικές επιδράσεις των συστάδων κατά το φαινόμενο του μακροφασικού και μικροφασικού διαχωρισμού.

Η αναμειξιμότητα ενός μείγματος δύο ομοπολυμερών εξαρτάται από την τιμή της ελεύθερης ενέργειας αναμείξεως Gibbs,  $\Delta G_M$ , που υπολογίζεται από τη σχέση



$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2.2)$$

όπου  $\Delta H_M$ ,  $\Delta S_M$  εκφράζουν την ενθαλπία και την εντροπία αναμείξεως, αντιστοίχως. Η μη αναμειξιμότητα ομοπολυμερών οφείλεται κυρίως στην ασυνήθως χαμηλή τιμή της εντροπίας αναμείξεως, ενώ ο ενθαλπικός όρος της εξίσωσης 2.2 είναι, γενικώς, θετικός.

Η ολική ελεύθερη ενέργεια,  $F$ , για το διαχωρισμό φάσεων δύο ομοπολυμερών δίνεται από την εξίσωση

$$\frac{F}{kT} = \chi_{AB}\varphi_A\varphi_B + \left(\frac{\varphi_A}{N_A}\right)\ln(\varphi_A) + \left(\frac{\varphi_B}{N_B}\right)\ln(\varphi_B) \quad (2.3)$$

όπου  $k$ , η σταθερά Boltzmann,  $\varphi_A$  και  $\varphi_B$ , τα κλάσματα όγκου των συστατικών A και B,  $N_A$  και  $N_B$ , ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων του A και του B στην πολυμερική αλυσίδα (ανάλογος του μοριακού βάρους) και  $\chi$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory–Huggins μεταξύ των ομοπολυμερών A και B.

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 2.3 εκφράζει την ενθαλπική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δύο ανόμοια πολυμερή και, όπως προαναφέρθηκε, είναι συνήθως θετικός. Ο δεύτερος και ο τρίτος όρος αντιπροσωπεύουν την εντροπία αναμείξεως των δύο ομοπολυμερών. Αφού οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το  $1/N$ , όσο αυξάνονται το μοριακό βάρος των πολυμερών και ο βαθμός πολυμερισμού των αλυσίδων,  $N$ , τόσο θα μειώνεται η εντροπία αναμείξεως. Όταν οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το  $1/N$  και η ενθαλπική από τη  $\chi$ , ο διαχωρισμός φάσεων καθορίζεται κυρίως από τη τιμή του γινομένου  $\chi N$ , με δεδομένο ότι  $\chi \ll N$ . Η παράμετρος  $\chi$  παριστάνει αδιάστατο μέγεθος και καθορίζεται από τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο ομοπολυμερών· συνεπώς, όπως προαναφέρθηκε, αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ διαφορετικών ομοπολυμερών και είναι ανάλογη του τετραγώνου της διαφοράς των παραμέτρων διαλυτότητας των A και B,  $\delta_A$  και  $\delta_B$ , αντιστοίχως,

$$\chi \approx (\delta_A - \delta_B)^2. \quad (2.4)$$

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory–Huggins είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας, όπως διαπιστώνεται από τη σχέση 2.5,

$$\chi \sim \alpha T^{-1} + \beta \quad (2.5)$$

όπου  $\alpha$  και  $\beta$  είναι αδιάστατες σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των  $\varphi$  και  $N$ .

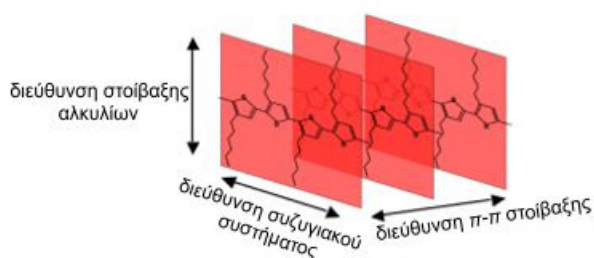
Η συμβατότητα του πολυμερούς με διάφορους διαλύτες και με άλλα πολυμερή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory–Huggins,  $\chi_{i-j}$ , διαλύτη–πολυμερούς ή πολυμερούς–πολυμερούς. Οι τιμές των παραμέτρων  $\chi_{i-j}$  μπορούν να υπολογισθούν από την παράμετρο διαλυτότητας,  $\delta$ , με τη βοήθεια της θεωρίας Flory–Huggins. Όσο περισσότερο διαφέρουν οι παράμετροι διαλυτότητας,

τόσο λιγότερο αναμείξιμα είναι τα πολυμερή και, επομένως, το διάλυμα είναι μη ιδανικό.

Η θεωρία Flory–Huggins προβλέπει μια σταθερή τιμή,  $\chi_{i-j}$  πολυμερούς–διαλύτη, η οποία δεν είναι πάντοτε ακριβής για κακούς διαλύτες, αφού η  $\chi_{i-j}$  αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Το εύρος τιμών της παραμέτρου διαλυτότητας του P3HT κυμαίνεται στη βιβλιογραφία<sup>58–62</sup> από 12,8 έως 20,0  $\text{MPa}^{1/2}$ , αναλόγως με την πειραματική μέθοδο που έχει χρησιμοποιηθεί (μέτρηση της γωνίας επαφής, διόγκωση πολυμερικού υμενίου μέσω ατμών διαλύτη, στατική σκέδαση φωτός).

Οι παράμετροι διαλυτότητας μεταξύ THF ( $\delta_T = 19,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ) και  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta_C = 19,0 \text{ MPa}^{1/2}$ ) διαφέρουν ελάχιστα. Μέσω χρησιμοποίησης της μεθόδου διόγκωσης, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης για το PS είναι  $\chi_{T-PS} = 0,41 \pm 0,02 \text{ MPa}^{1/2}$  σε THF και  $\chi_{C-PS} = 0,39 \pm 0,01 \text{ MPa}^{1/2}$  σε  $\text{CHCl}_3$ . Τέλος, η παράμετρος αλληλεπίδρασης<sup>63</sup> πολυμερούς–πολυμερούς βρέθηκε, μετά από υπολογισμούς, ίση με  $0,48 \pm 0,06 \text{ MPa}^{1/2}$ .

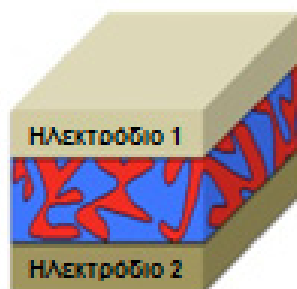
Συμπολυμερές αποτελούμενο από μια αγώγιμη συστάδα τοποκανονικού πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου), rr-P3HT και από μια μονωτική συστάδα πολυστυρενίου εμφανίζει χαρακτηριστικά αυτο-οργάνωσης σε συνήθεις μορφολογίες, όπως φυλλοειδείς και κυλινδρικές. Η πρώτη συστάδα έχει τη δυνατότητα να άγει φορτία, ενώ η επίπεδη διαμόρφωση του πολυμερικού σκελετού (η οποία προάγει, επίσης, ενδο- και δια-πολυμερικές π-π ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις) ενεργοποιείται, λόγω της σύζευξης τύπου κεφαλής–ουράς στο μόριο του θειοφαινίου<sup>64</sup> (Σχήμα 2.11). Η μορφολογία παρατηρείται, τόσο μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), όσο και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).



**Σχήμα 2.11** Προτιμώμενη διεύθυνση αλυσίδων του P3HT (κεφαλή–ουρά)<sup>64</sup>

Τα στάδια επεξεργασίας, καθώς και οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται (πίεση, θερμοκρασία), προκειμένου να ληφθούν δείγματα αυτο-οργανωμένων πολυμερικών δομών, επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την παρατηρούμενη μορφολογία. Δείγματα

λαμβάνομενα υπό συνθήκες ταχείας εξάτμισης διαλυμάτων παράγουν ιδιαίτερως διαταραγμένες δομές, ενώ υπό συνθήκες αργής και σταθερού ρυθμού εξάτμισης παράγονται περισσότερο επιθυμητές μορφολογίες (νανοϊνες). Η πλέον κοινή δομή πολυμερούς για οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV) είναι η μορφολογία «δισπαρμένης ετεροεπαφής» που παρουσιάζεται στο *Σχήμα 2.12*.



**Σχήμα 2.12** Σχηματικό διάγραμμα μορφολογίας BHJ (κυανό: δέκτης  $e^-$ , ερυθρό: δότης  $e^-$ )

Μια εξιδανικευμένη μορφολογία, όπως αυτή του *Σχήματος 2.12*, αποτελείται από αλληλοδισιδύοντα (interpenetrating), ασυνεχή δίκτυα ενός δέκτη ηλεκτρονίων, [6,6]-φαινυλο- $C_{61}$ -βουτανικού μεθυλεστερά<sup>62</sup>, PCBM και ενός πολυμερούς που λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων, πάχους 4–20 nm. Συνήθως, μείγματα PCBM και P3HT, χωρίς περαιτέρω μηχανική ή θερμική επεξεργασία, παρουσιάζουν καλή αναμειξιμότητα, η οποία οδηγεί σε μη ιδανικές αποδόσεις, όπως ο διαχωρισμός φάσεων των P3HT και PCBM που απαιτείται για την κρυστάλλωση του πρώτου και την παραγωγή των απαιτούμενων διεπαφών για διαχωρισμό φορτίου. Η ενίσχυση του διαχωρισμού φάσεων και η αύξηση της αποδοτικότητας της ενεργής στοιβάδας επιτυγχάνονται, συχνά, μέσω ανόπτησης (θερμικής ή με διαλύτη). Η ανόπτηση με διαλύτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί, σε αντίθεση με τη θερμική, για συσκευές οργανικών φωτοβολταϊκών με εύκαμπτα υποστρώματα, ευαίσθητα στην θερμοκρασία.

## 2.5 Σχέση Δομής και Κρυσταλλικότητας

Η κατανόηση της γενικής συμπεριφοράς του P3HT και η ανάπτυξη των εγγενών βασικών ιδιοτήτων του με την αύξηση του μήκους της αλυσίδας παρεμποδίζονται, γενικώς, από πλήθος παραμέτρων, όπως η τοποκανονικότητα (rr), η πολυδιασπορά (PDI), οι συνθήκες επεξεργασίας, καθώς και η επίδραση αυτών των παραμέτρων στη μικροδομή και την κρυσταλλικότητα.

Παρά τις προσπάθειες που καταβάλλονται για τη βελτίωση των ηλιακών κυψελών, το πρόβλημα της επαναληψιμότητας εξακολουθεί να υφίσταται και οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, στην εξάρτηση των τελικών ιδιοτήτων του P3HT από τη μικροδομή και την κρυσταλλικότητα<sup>65</sup>, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από το μοριακό βάρος<sup>28,66</sup>, την τοποεκλεκτικότητα<sup>28</sup>, την πολυδιασπορά, τις ακραίες ομάδες και τις συνθήκες επεξεργασίας<sup>67</sup>. Η μετακίνηση φορτίου στα πολυμερή αυτά συνιστά μια πολύπλοκη, πολυεπίπεδη διαδικασία.

Σε τοπική κλίμακα, αυτό συνεπάγεται ενδο- και δια-σκελετική μετακίνηση στο εσωτερικό των κρυσταλλικών περιοχών. Η ενδο-σκελετική μετακίνηση επηρεάζεται, κυρίως, από τη διαμόρφωση της αλυσίδας, δηλαδή τη διάρρηξη του συζυγιακού συστήματος λόγω της ύπαρξης χημικών ελαττωμάτων (τα οποία τροποποιούν την τοποκανονικότητα της αλυσίδας), ενώ η δια-σκελετική μετακίνηση εξαρτάται, σε σημαντικό βαθμό, από τη δυνατότητα της  $\pi$ -στοίβαξης ανάμεσα σε παρακείμενα τμήματα αλυσίδας. Σε ευρύτερη κλίμακα, η μετακίνηση επηρεάζεται επίσης από τη συνδεσιμότητα μεταξύ κρυσταλλικών περιοχών. Ο ημικρυσταλλικός χαρακτήρας των πολυμερών, δηλαδή το αξιοσημείωτο γεγονός ότι άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές συνυπάρχουν σε λεπτές μεμβράνες, είναι ακόμη ένα κομβικό ζήτημα προς εξέταση για την κατανόηση και την προτυποποίηση της μετακίνησης φορτίου στο εσωτερικό του υλικού.

Στο πεδίο των ευδιάλυτων  $\pi$ -συζυγιακών πολυμερών, τα πολυ(3-αλκυλοθειοφαίνια) και, ειδικώς, το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), έχουν αναδυθεί ως κομβικά υλικά για την επεξεργασία οργανικών κρυσταλλοτριόδων επίδρασης πεδίου, αλλά και οργανικών ηλιακών στοιχείων, λόγω του συνδυασμού της ευκολίας επεξεργασιμότητας, των μεγάλων δυνατοτήτων μεταφοράς φορτίου και της σταθερότητάς τους στο περιβάλλον<sup>67</sup>.

Επιπλέον, η τοποκανονικότητα, το μοριακό βάρος,  $\bar{M}_w$  και η πολυδιασπορά επιδρούν στο σκελετό του πολυμερούς: τα υπολείμματα ακαθαρσιών μπορεί να προκαλούν σημαντική επίδραση, τόσο στην ηλεκτρονιακή δομή του πολυμερούς, όσο και στην απόδοση του ενεργειακού συστήματος. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο P3HT<sup>68</sup> έχουν δείξει ότι το  $\bar{M}_w$  του πολυμερούς μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στις κρυσταλλοτριόδους και τις συσκευές ηλιακών κυψελών<sup>69</sup>.

Η αύξηση του μοριακού βάρους ενισχύει τις διαμοριακές διαμορφώσεις του πολυμερούς, οδηγεί σε πιο εκτεταμένες κρυσταλλικές περιοχές και βελτιώνει τις επιδόσεις. Η έρευνα που έχει διεξαχθεί σε διαλύματα P3HT υψηλού μοριακού βάρους έχει αποδείξει<sup>70</sup> ότι η έναρξη αναδίπλωσης της αλυσίδας (που συμβαίνει λόγω εσωτερικής αταξίας του πολυμερούς) προάγει, σε ορισμένους διαλύτες, την έναρξη συσσωμάτωσης, η οποία οδηγεί σε ζελατινοποίηση<sup>71</sup>. Αυτό μπορεί να

δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα σε ορισμένες από τις τεχνικές εκτύπωσης. Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η αύξηση της πολυδιασποράς, μέσω ανάμειξης κλασμάτων μεγάλου και μικρού μοριακού βάρους, θα μπορούσε να καταστείλει την τάση ζελατινοποίησης διατηρώντας, παραλλήλως, λογικές ενεργειακές αποδόσεις στο σύστημα.

Η ενθαλπία τήξεως,  $\Delta H_m$ , μπορεί να προσδιορισθεί μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης από τον τύπο

$$\%Κρυσταλλικότητα = \frac{\Delta H_{\text{πειραματικό}}}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.6)$$

όπου  $\Delta H_{\text{πειραματικό}}$ , μετρούμενη ενθαλπία τήξεως και  $\Delta H_m^0$ , ενθαλπία τήξεως πολυμερούς που παρουσιάζει κρυσταλλικότητα 100%, προκειμένου να προσδιορισθεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας του εξεταζόμενου πολυμερούς.

Το μοριακό βάρος και η στερεοκανονικότητα επηρεάζουν τη μορφολογία και την κρυσταλλικότητα των συζυγιακών πολυμερών και, συνεπώς, προκαλούν καθοριστική εξάρτηση της κινητικότητας των φορέων φορτίου σε εφαρμογές ηλεκτρο-οπτικών συσκευών<sup>72</sup>.

Οι ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των πολυμερών αλκυλοθειοφαινίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη στερεοκανονικότητα, το διαλύτη και το μοριακό βάρος του δείγματος. Η μεταβολή του μοριακού βάρους κατά μία τάξη μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή στην κινητικότητα των φορέων φορτίου του δείγματος κατά τέσσερις τάξεις μεγέθους. Αυτή η επίδραση σχετίζεται, σε αρκετά μεγάλο βαθμό, με τις αντίστοιχες αλλαγές στην κρυσταλλικότητα. Κατά συνέπεια, η κινητικότητα των φορέων φορτίου σε θερμοκρασία δωματίου είναι σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους υψηλότερη σε πολύ τοποκανονικά πολυ(3-εξυλοθειοφαίνια) (98% H-T), συγκριτικώς με δείγματα χαμηλότερου περιεχομένου σε H-T (81%), ενώ για ακόμη περισσότερο μη κανονικά δείγματα η ηλεκτρονική αγωγιμότητα μειώνεται κατά 20 έως 50 φορές επιπλέον<sup>33,72</sup>.

Η τοποκανονικότητα, δηλαδή το ποσοστό των στερεοκανονικών H-T συνάψεων, ως προς τις πλευρικές αλκυλο-αλυσίδες που συνδέονται στη θέση 3- του θειοφαινυλικού δακτυλίου (Σχήμα 2.3), καθορίζεται από τη φύση του καταλύτη που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό<sup>72</sup>.

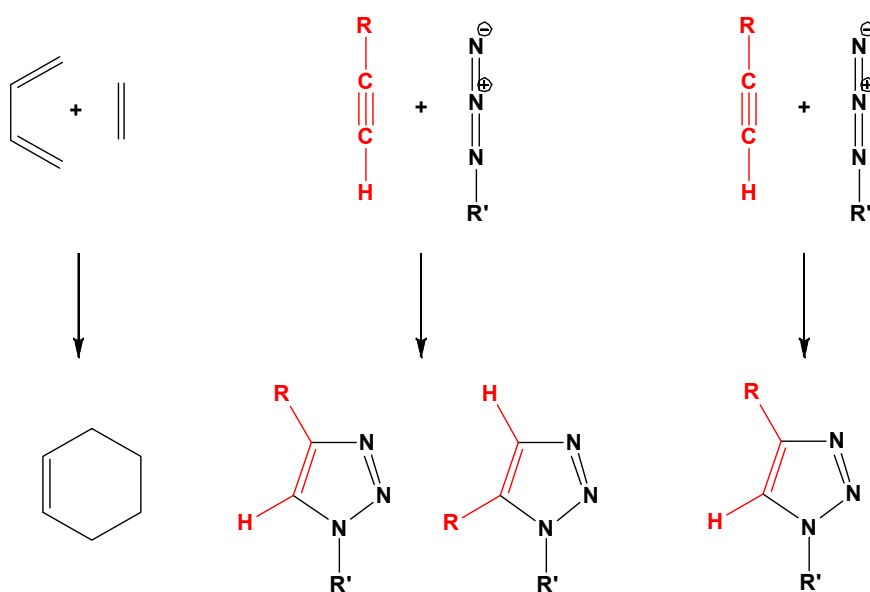
Το P3HT είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές και η κρυσταλλική δομή του είναι ιδιαίτερος ανισοτροπική. Οι επίπεδοι πολυμερικοί σκελετοί του παρουσιάζουν π-π στοιβάξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.11 και, λόγω διαχωρισμού μεταξύ κύριων και πλευρικών αλυσίδων, προκαλείται μια δομή νανοφασικού διαχωρισμού μεγάλης κλίμακας κατά τη διεύθυνση στοιβάξης αλκυλίων του Σχήματος 2.11. Η μοναδιαία

κυψελίδα περιγράφεται, γενικώς, ως ορθορομβική και λεπτομερέστερη έρευνα δείχνει αποκλίσεις προς μονοκλινή δομή<sup>72</sup>.

Για το χαρακτηρισμό απαιτούνται δείγματα, τα οποία προέρχονται από πολύ αργή διαδικασία κρυστάλλωσης ή από ανόπτηση μακράς διάρκειας σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από την υψηλότερη θερμοκρασία τήξεως του πολυμερούς, ώστε τα δείγματα να είναι πολύ σταθεροποιημένα ως προς τη διαμόρφωσή τους. Από την υψηλότερη ενθαλπία τήξεως του πολυμερούς υπολογίζεται η ενθαλπία του πλήρως κρυσταλλικού πολυμερούς,  $\Delta H^\circ$ . Από μετρήσεις DSC και <sup>13</sup>C NMR σε δείγματα πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) έχει υπολογισθεί<sup>70,72</sup> η τιμή της ενθαλπίας τήξεως,  $\Delta H_m^\circ = 33 \pm 3 \text{ J g}^{-1}$ .

## 2.6 Αντίδραση Click

Η αντίδραση *click* ήταν ανέκαθεν γνωστή ως παραλλαγή της αντίδρασης Diels–Alder, μελετήθηκε διεξοδικώς κατά τη δεκαετία του 1960 από τον Huisgen<sup>73</sup> και, μόλις το 2002, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σύμπλοκα Cu(I) για την κατάλυση<sup>74</sup> της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης, γνωστής πλέον ως αντίδρασης *click*.



**Σχήμα 2.13** Αντίδραση Diels–Alder, αντίδραση Huisgen, κυκλοπροσθήκη Huisgen

Η βασική αντίδραση *click* που χρησιμοποιείται στη χημεία πολυμερών είναι μια 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη Huisgen, καταλυόμενη από μέταλλα, συνήθως Cu(I), μεταξύ ενός αλκινίου με ακραίο τριπλό δεσμό και ενός αζιδίου. Για τη συγκεκριμένη αντίδραση απαιτούνται, ως επιμέρους συστατικά, τα υποστρώματα, οι καταλύτες, οι υποκαταστάτες και οι διαλύτες.

Σχεδόν όλες οι δραστικές ομάδες, οι οποίες μπορεί να υπάρχουν στο μόριο, όχι μόνο δεν την επηρεάζουν, αλλά παραμένουν ανέπαφες μετά το πέρας της αντίδρασης. Κάποιες δραστικές ομάδες δεν είναι συμβατές με τις αντιδράσεις *click*, είτε επειδή συμμετέχουν οι ίδιες στην αντίδραση, είτε διότι σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη οδηγώντας στην απενεργοποίησή του. Συνεπώς, μερικές απαγορευμένες ομάδες είναι τα ισχυρά ενεργοποιημένα αζίδια, όπως ακυλο- και σουλφονυλο-αζίδια και οι κυανικές ομάδες<sup>75</sup>. Τα αλκένια δεν επηρεάζονται από την αντίδραση *click*, εκτός εάν είναι ηλεκτρονικώς ενεργοποιημένα, για παράδειγμα, από υποκατάστατες δέκτες ηλεκτρονίων, ή βρίσκονται σε κυκλικά υποστρώματα, στα οποία υπάρχει τάση δακτυλίου.

Βασικό συστατικό της αντίδρασης *click* που τη διαφοροποιεί από την απλή (θερμικώς καταλυόμενη) αντίδραση Huisgen, αποτελεί ο καταλύτης, ο οποίος επιταχύνει σε πολύ μεγάλο βαθμό την αντίδραση, προσδίδοντας τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα των αντιδράσεων *click* (στερεοειδικότητα, ποσοτικές αποδόσεις και αντίδραση σε ήπιες συνθήκες).

Στις αντιδράσεις *click* έχει χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποικιλία καταλυτικών συστημάτων, εντούτοις, οι καταλύτες Cu(I) συγκεντρώνουν τη μεγαλύτερη προτίμηση. Στις περισσότερες αντιδράσεις *click* προστίθενται απευθείας άλατα Cu(I), ενώ σε μερικές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται άλατα Cu(II), από τα οποία παράγεται η δραστική μονοσθενής μορφή του μετάλλου με προσθήκη καταλλήλου αναγωγικού συστατικού, όπως το ασκορβικό νάτριο. Ο πρώτος τρόπος υπερτερεί ως προς την ευκολία χρήσης του καταλύτη, όμως τα άλατα Cu(I) αντιδρούν ταχέως με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παράγοντας τα αντίστοιχα οξειδία, τα οποία δεν επιδεικνύουν καταλυτική δραστηριότητα. Μερικοί από τους πλέον χρησιμοποιούμενους καταλύτες χαλκού είναι οι Cu(I)X, όπου X= Br, I, Cu(I)(PPh<sub>3</sub>)Br, Cu(II)SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

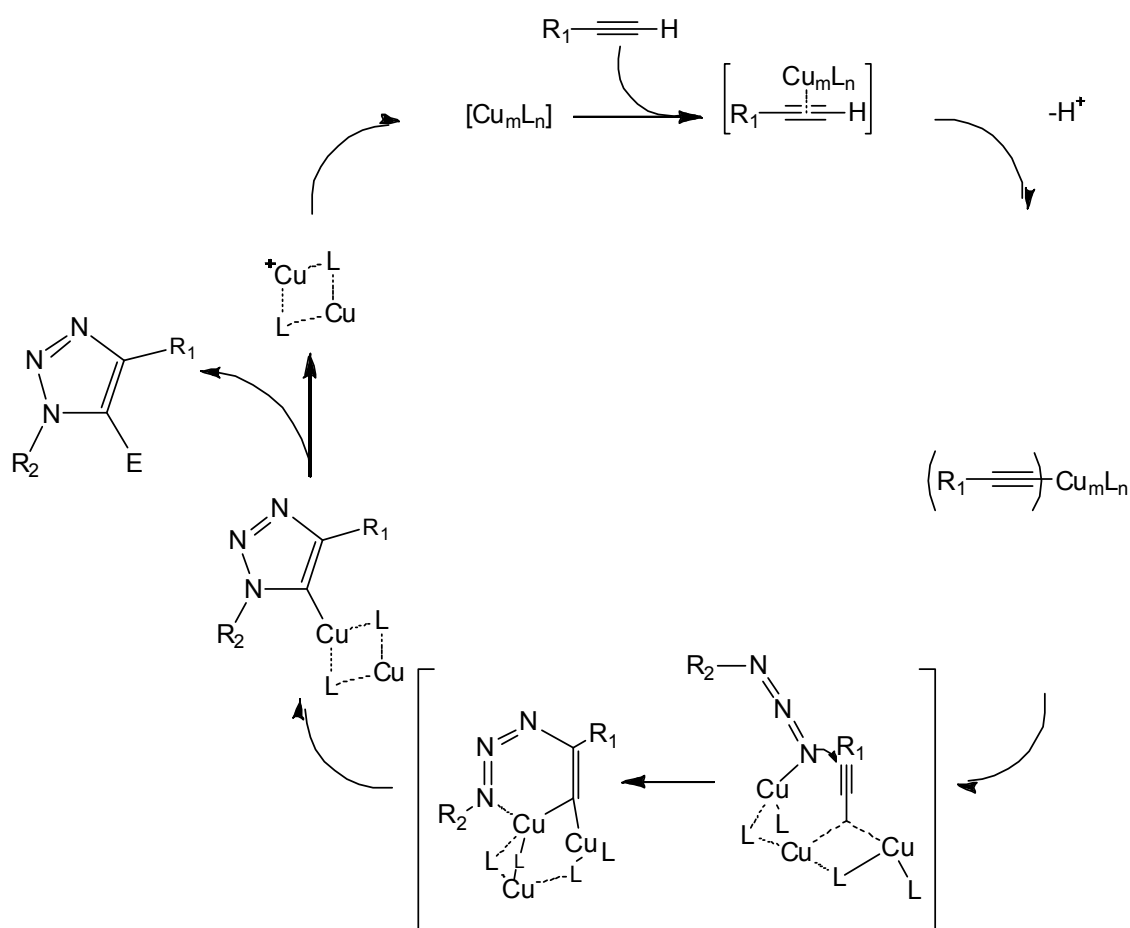
Για την πραγματοποίηση της αντίδρασης *click* απαιτείται η παρουσία μιας βάσεως στο διάλυμα της αντίδρασης, σε αναλογία 1 έως 5 ισοδυνάμων σε σχέση με το μεταλλικό κέντρο. Ο ρόλος της βάσεως εστιάζεται στην προώθηση του σχηματισμού του ενδιαμέσου προϊόντος Cu(I)-ακετυλενίου. Απουσία βάσεως είναι πολύ δύσκολο να σχηματισθεί το προηγούμενο σύμπλοκο, καθώς πιστεύεται ότι στην περίπτωση των καταλυτών Cu(I)Br και Cu(I)I τα μεταλλικά κέντρα του Cu(I) σχηματίζουν πολύ σταθερές πλειάδες, οι οποίες δεν αντιδρούν με τα μόρια ακετυλενίου<sup>76</sup>.

Ένας άλλος ρόλος των βάσεων είναι η σύμπλεξη τους με το μεταλλικό κέντρο και, συνεπώς, η αποτροπή της οξειδωσης του τελευταίου από την πιθανή παρουσία οξυγόνου. Όμως, οι βάσεις δε θα πρέπει να συμπλέκονται ισχυρώς με τον καταλύτη, καθώς στην περίπτωση αυτή «υπερπροστατεύουν» το μέταλλο και μειώνουν την καταλυτική του δραστηριότητα. Η πλέον συνήθης και εκτενώς χρησιμοποιούμενη βάση

στη χημεία πολυμερών είναι η αμίνη *N,N,N',N',N''*-πενταμεθυλο-διαιθυλενο-τριαμίνη (PMDETA).

Οι αντιδράσεις *click* δεν επηρεάζονται καθόλου από το χρησιμοποιούμενο διαλύτη, γεγονός που προσδίδει ισχυρό πλεονέκτημα στη μέθοδο, καθώς είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν όλοι σχεδόν οι κοινοί διαλύτες. Έχουν χρησιμοποιηθεί οι διαλύτες εξάνιο, τολουόλιο, νερό, αλκοόλες (βουτανόλη), αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), DMF, DMSO, THF και διαιθυλαιθέρας. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διφασικά συστήματα (όπως νερό/βουτανόλη ή νερό/τολουόλιο) με πολύ καλά αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 2.14 παρουσιάζεται ο πλέον πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης με καταλύτες μεταλλικών αλάτων Cu(I). Ο μηχανισμός προκύπτει από δεδομένα πειραματικών μελετών, οι οποίες υποδεικνύουν κινητική δευτέρας τάξεως ως προς το Cu(I), καθώς και από κρυσταλλογραφικές μελέτες των ενδιαμέσων συμπλόκων Cu(I)-αλκυνίου.



Σχήμα 2.14 Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης *click*<sup>76</sup>



Η αντίδραση μεταξύ ενός αλκυνίου και ενός αζιδίου δεν ευνοείται θερμοδυναμικώς, καθώς παρουσιάζει πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης και μεγάλη ελεύθερη ενέργεια ( $\Delta G$ ), ως αποτέλεσμα της μικρής πολικότητας των αντιδρώντων. Η μεγάλη επίδραση του  $\text{Cu(I)}$  στη κατάλυση μπορεί να αποδοθεί στην απόσπαση του όξινου ακετυλενικού πρωτονίου και στο σχηματισμό ισχυρώς πολωμένων αλκυνίων, συνδεδεμένων σε πλειάδες  $\text{Cu(I)}$ , τα οποία προσβάλλουν ακολούθως τα αζίδια, οδηγώντας στο σχηματισμό των 1,4-τριαζολών.

Τόσο η επιτάχυνση της συγκεκριμένης αντίδρασης, όσο και η στερεοειδικότητά της, θα μπορούσαν να ερμηνευθούν επαρκώς από τον προτεινόμενο μηχανισμό του Σχήματος 2.14.

## 2.7 Σύνθεση Συμπολυμερών με Αντίδραση *Click*

Με βάση τα προηγηθέντα, η αντίδραση *click* προσφέρει εξαιρετικές δυνατότητες για την αποτελεσματική σύνθεση συμπολυμερών με συγκεκριμένη επιθυμητή δομή. Για παράδειγμα, συμπολυμερή που περιέχουν συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) είναι δυνατό να παρασκευασθούν επιτυχώς μέσω μηχανισμού αντίδρασης *click*.

Οι 1,3-διπολικές προσθήκες αποτελούν, όπως προαναφέρθηκε, μια σημαντική κατηγορία κυκλοπροσθηκών με πολλές και σημαντικές εφαρμογές στην οργανική σύνθεση. Στις αντιδράσεις αυτές συμμετέχει μια ένωση με έναν  $\pi$  δεσμό (αλκένιο, αλκύνιο), η οποία ονομάζεται διπολαρόφιλο και μια ιοντισμένη ένωση της μορφής 1,3-διπόλου. Κατά την αντίδραση ενός διπόλου με ένα διπολαρόφιλο παράγεται ένας πενταμελής δακτύλιος, ο οποίος μπορεί να είναι ομοκυκλικός ή ετεροκυκλικός.

Στην αντίδραση συμμετέχουν τρία τροχιακά  $p$  του  $\pi$  συστήματος του διπόλου και δύο τροχιακά  $p$  του  $\pi$  συστήματος του διπολαρόφιλου, άρα χαρακτηρίζεται ως  $[3 + 2]$  κυκλοπροσθήκη. Επιπλέον, το δίπολο συμμετέχει με τέσσερα  $\pi$  ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται στα τρία άτομα που το συνιστούν, ενώ το διπολαρόφιλο με δύο  $\pi$  ηλεκτρόνια, οπότε πρόκειται για μια  $4\pi + 2\pi$  κυκλοπροσθήκη.

Όπως συμβαίνει και στις αντιδράσεις Diels–Alder, η αντίδραση αφορά μια HOMO–LUMO αλληλεπίδραση μεταξύ του διπόλου και του διπολαρόφιλου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, αυτή η αλληλεπίδραση συμβαίνει μεταξύ HOMO<sub>διπόλου</sub> και LUMO<sub>διπολαρόφιλου</sub>, διότι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών τροχιακών είναι μικρότερη από τη διαφορά μεταξύ HOMO<sub>διπολαρόφιλου</sub> και LUMO<sub>διπόλου</sub>. Εντούτοις, υποκαταστάτες του διπόλου που έλκουν ηλεκτρόνια και διπολαρόφιλα πλούσια σε

ηλεκτρόνια θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην αντίδραση μέσω αλληλεπίδρασης  
HOMO<sub>διππολαρόφιλου</sub> με LUMO<sub>διπόλου</sub>.

## 3. Μοριακός Χαρακτηρισμός

### 3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού πολυμερών, λόγω της ευκολίας χρήσης και του μικρού χρόνου που απαιτείται για την ανάλυση. Πρόκειται για μια τεχνική υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, η οποία παρέχει πληροφορίες ποιοτικές (καθαρότητα δείγματος), αλλά και ποσοτικές (μοριακό βάρος, κατανομή μοριακών βαρών). Η μέθοδος βασίζεται στο διαχωρισμό των μακρομορίων με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο.

Το δείγμα διοχετεύεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες, οι οποίες περιέχουν πορώδες υλικό συσκευασμένο καταλλήλως, το οποίο έχει μεγάλο εύρος πόρων ( $10^2$ – $10^6$  Å). Το υλικό πλήρωσης των στηλών μπορεί να είναι οργανικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) ή ανόργανο (silica ή πορώδης ύαλος). Συνήθως, προτιμάται πληρωτικό υλικό από πολυστυρένιο, επειδή δε δημιουργούνται δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις (όπως προσρόφηση ή ασυμβατότητα) που θα οδηγούσαν σε δευτερογενείς διαδικασίες κατανομής.

Γενικώς, τέτοιες διαδικασίες αυξάνουν το χρόνο έκλουσης και οδηγούν στον προσδιορισμό μοριακού βάρους μικρότερου του πραγματικού για άγνωστο δείγμα. Σε ιδανικές στήλες, ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μοριακό μέγεθος (υδροδυναμικό όγκο), χωρίς κανενός άλλου είδους αλληλεπίδραση μεταξύ πορώδους υλικού και μακρομορίων. Ο μηχανισμός διαχωρισμού (αποκλεισμός λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης) επιτρέπει στα μεγαλύτερα μόρια να διέλθουν από ένα μικρό ποσοστό πόρων, ενώ τα μικρότερα μόρια εισέρχονται σε περισσότερους πόρους. Κατά συνέπεια, οι πολυμερικές αλυσίδες διαχωρίζονται αναλόγως του μεγέθους τους, αφού τα μεγαλύτερα μακρομόρια διανύουν μικρότερη απόσταση και εκκλούνται σε μικρότερους χρόνους συγκριτικώς με τα μικρότερα. Στην έξοδο των στηλών υπάρχει κατάλληλος ανιχνευτής, ο οποίος ελέγχει την τιμή μιας ιδιότητας,

ανάλογης της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές βασίζονται σε διαφορές δείκτη διάθλασης μεταξύ διαλύτη και διαλύματος ή σε μεταβολές στην απορρόφηση των συστατικών του διαλύματος σε μήκη κύματος στη περιοχή του υπεριώδους (UV) και στη μέτρηση της σκέδασης φωτός σε μικρές γωνίες.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο χαρακτηρισμού, συνεπώς απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών με μέτρηση του χρόνου έκλουσης προτύπων δειγμάτων (δείγματα γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής μοριακών βαρών και ορισμένης αρχιτεκτονικής). Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς  $\log M_w$  ως προς τον όγκο έκλουσης  $V_e$  [ $\log M_w = f(V_e)$ ]. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να υπολογισθεί το μοριακό βάρος ενός άγνωστου πολυμερούς από τον όγκο έκλουσης, ενώ από το εύρος του χρωματογραφήματος υπολογίζεται ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών. Για να εφαρμοσθεί αυτή η μέθοδος θα πρέπει το άγνωστο δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα δείγματα βαθμονόμησης.

Κατά τη μελέτη μειγμάτων ομοπολυμερών, συμπολυμερών και διακλαδισμένων ή αστεροειδών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι, για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από τον όγκο του αντίστοιχου γραμμικού και ότι, σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος  $M_i/V_h$  είναι διαφορετικός για καθεμία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης  $\log[\eta] M_w = f(V_e)$ , όπου  $[\eta]$  το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας της συσκευής SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις διότι το γινόμενο  $[\eta] \bar{M}_w$  είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς. Για ορισμένες πολύπλοκες αρχιτεκτονικές (όπως είναι τα μεικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή), δεν καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός του ακριβούς μοριακού βάρους και τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τη παρακολούθηση της πορείας αντιδράσεων που σχετίζονται με τη σύνθεση, όπως οι αντιδράσεις σύζευξης.

Στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού, τα μόρια παρουσιάζουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών και, συνεπώς, διαχωρίζονται με ευκολία. Ο διαχωρισμός που επιτυγχάνεται εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, το εύρος του πορώδους των στηλών, τη θερμοκρασία και την ποιότητα του διαλύτη σε σχέση με τα διαχωριζόμενα μόρια.

### 3.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού<sup>77-78</sup> αντιπροσωπεύει μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται εκτενώς σε όλους σχεδόν τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί μια τεχνική προσδιορισμού της στερεοχημικής απεικόνισης (τακτικότητας) του πολυμερούς, της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των συμπολυμερών ενώ, τελευταίως, έχει αναπτυχθεί η μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού προτάθηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος είπε ότι ο πυρήνας ενός ατόμου πρέπει να έχει spin και μαγνητική ροπή ώστε με έκθεση του σε μαγνητικό πεδίο να υποστούν διάσχιση οι ενεργειακές του στάθμες. Κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας αποδείχθηκε πειραματικά η ορθότητα των παραπάνω προτάσεων. Το 1946 ο Bloch στο Stanford και ο Purcell στο Harvard εργαζόμενοι ανεξαρτήτως απέδειξαν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ως αποτέλεσμα της διάσχισης των ενεργειακών τους επιπέδων, εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου.

Στα επόμενα πέντε χρόνια που ακολουθούν της ανακάλυψης του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, οι χημικοί είδαν ότι το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση της ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 600 MHz) ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο και ότι αυτή η επιρροή μπορεί να συσχετισθεί με τη χημική δομή. Το 1953 κατασκευάστηκε το πρώτο φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τη μελέτη της δομής χημικών ενώσεων.

Σήμερα, υπάρχουν δύο είδη φασματοφωτόμετρων, τα συνεχούς κύματος και τα παλμικά ή με μετασχηματισμό Fourier. Τα φασματοφωτόμετρα συνεχούς κύματος διέπονται από την ίδια αρχή που ισχύει και για τα οπτικά φασματοφωτόμετρα, στα οποία το σήμα απορρόφησης καταγράφεται ως συνάρτηση της συχνότητας της πηγής. Στα παλμικά το δείγμα δέχεται περιοδικά ακτινοβολία, με αποτέλεσμα ένα σήμα στη περιοχή του χρόνου το οποίο φθίνει. Αυτό το σήμα μετατρέπεται, στη συνέχεια, με μετασχηματισμό Fourier σε σήμα στην περιοχή των συχνοτήτων, με αποτέλεσμα ένα φάσμα ανάλογο με το λαμβανόμενο από τα φασματοφωτόμετρα συνεχούς κύματος.

Το φάσμα πρωτονίου  $^1\text{H}$  NMR, το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών που οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Από ένα φάσμα λαμβάνονται τρεις βασικές πληροφορίες, η θέση της φασματικής γραμμής ή χημική μετατόπιση, η οποία

είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων, το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο του αριθμού των σωματιδίων που υπάρχουν στο δείγμα και, τέλος, το εύρος της φασματικής γραμμής το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

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

$$B_{loc} = B (1 - \sigma) \quad (3.1)$$

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

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

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (3.2)$$

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

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

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής επιτρέπει την ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που λαμβάνονται είναι  $2n_x I_x + 1$ , όπου  $n_x$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και  $I_x$  το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του  $^1H$  και του  $^{13}C$ , όπου το spin είναι  $I = 1/2$ , η παραπάνω σχέση ανάγεται στην  $n_x + 1$ . Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος

$(1 + x)^n$ . Ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς πυρήνες, για παράδειγμα, θα δίνει μια τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1 : 2 : 1.

### 3.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η συνολική ενέργεια ενός μορίου οφείλεται σε πυρηνικές ( $E_{\text{nucl}}$ ) και ηλεκτρονιακές ( $E_{\text{elec}}$ ) συνεισφορές και δίδεται από τη σχέση

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{nucl}} + E_{\text{elec}} \quad (3.3)$$

Η ενεργειακή αυτή διάκριση βασίζεται στο γεγονός ότι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων είναι πολύ μεγαλύτερη αυτής των πυρήνων. Η  $E_{\text{nucl}}$  απαρτίζεται από επί μέρους ενέργειες

$$E_{\text{nucl}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} \quad (3.4)$$

όπου  $E_{\text{trans}}$  είναι η ενέργεια παραλλήλου μετακινήσεως του μορίου,  $E_{\text{rot}}$  η ενέργεια περιστροφής και  $E_{\text{vib}}$  η ενέργεια ταλαντώσεως (δονήσεως).

Όταν ένα μόριο τίθεται σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο γίνεται μεταφορά ενέργειας από το πεδίο στο μόριο όταν ικανοποιείται η συνθήκη του Bohr,  $\Delta E = h\nu$ , όπου  $\Delta E$  η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο κβαντισμένων ενεργειακών καταστάσεων του μορίου,  $h$  η σταθερά του Planck και  $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας. Κάθε ηλεκτρονιακή στάθμη υποδιαιρείται σε στάθμες ταλαντώσεως, οι οποίες χαρακτηρίζονται από τον κβαντικό αριθμό  $u$ , ενώ κάθε στάθμη ταλαντώσεως υποδιαιρείται σε στάθμες περιστροφής των οποίων η ενέργεια χαρακτηρίζεται από τον κβαντικό αριθμό  $J$ .

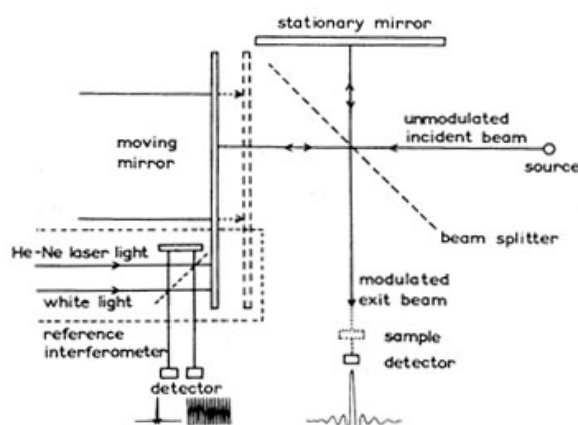
Οι ενεργειακές στάθμες, λόγω περιστροφής, ευρίσκονται η μία πλησίον της άλλης και επομένως μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών σταθμών λαμβάνουν χώρα σε χαμηλές συχνότητες. Τέτοιες μεταπτώσεις δίδουν τα φάσματα περιστροφής τα οποία μετρώνται στην περιοχή των μικροκυμάτων και του άπυ υπερύθρου, δηλαδή  $1 \text{ cm}^{-1}$  έως  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ . Η απόσταση μεταξύ δονητικών ενεργειακών σταθμών είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα οι σχετικές ενεργειακές μεταπτώσεις να λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες συχνότητες από ότι οι μεταπτώσεις λόγω περιστροφής. Τα δονητικά φάσματα μετρώνται συνήθως στη περιοχή  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  έως  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (περιοχή υπερύθρου, IR). Τέλος, η μεγάλη ενεργειακή απόσταση μεταξύ των ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών έχει ως αποτέλεσμα τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φάσματα να μετρώνται στη περιοχή  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  έως  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  (περιοχή ορατού και υπεριώδους).

Τα φάσματα ταλαντώσεως ή δονητικά φάσματα συνήθως μετρώνται πειραματικά ως φάσματα υπερύθρου και φάσματα Raman. Οι δύο αυτοί τύποι των δονητικών φασμάτων έχουν διαφορετική φυσική προέλευση. Δηλαδή, ενώ τα φάσματα υπερύθρου προέρχονται από μεταπτώσεις μεταξύ δύο γειτονικών ενεργειακών σταθμών του μορίου λόγω απορρόφησης ή εκπομπής υπερύθρου ακτινοβολίας, τα

φάσματα Raman οφείλονται στη σκέδαση της ακτινοβολίας λόγω ηλεκτρονιακής πόλωσης του μορίου.

#### α. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σε πολύ σημαντικό βαθμό τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτορα και ανιχνεύεται κατά συχνότητες  $\nu + \Delta\nu$ , όπου το  $\Delta\nu$  καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου.



**Σχήμα 3.1** Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson

Αντίθετα, στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία 45° (Σχήμα 3.1).

Για τη κατανόηση της λειτουργίας του συμβολομέτρου ας θεωρήσουμε την απλούστερη περίπτωση κατά την οποία η πηγή εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία  $\nu_0$  και ο διαιρέτης δέσμης χωρίζει την αρχική δέσμη σε δύο δέσμες ίσης έντασης,  $I(\nu_0)$ . Όταν μετά την ανάκλαση στους δύο καθρέπτες οι δύο δέσμες συναντώνται εκ νέου στον διαιρέτη δέσμης συμβάλλουν και δίνουν συνολική ένταση

$$I(\varphi) = I(\nu_0) (1 + \cos\varphi) \quad (3.5)$$

όπου  $\varphi$  είναι η διαφορά φάσης των δύο δεσμών. Η ακτινοβολία έντασης  $I(\varphi)$  κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης  $\varphi$



μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών διαδρομών,  $s$ , και του μήκους κύματος,  $\lambda_0$ , της ακτινοβολίας

$$\varphi = 2\pi (s/\lambda_0) = 2\pi v_0 s \quad (3.6)$$

Συνεπώς, ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή γίνεται

$$I(s) = I(v_0) (1 + \cos 2\pi v_0 s) \quad (3.7)$$

Είναι προφανές ότι παρατηρείται ενισχυτική συμβολή όταν

$$s = n \lambda_0 = n/v_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.8)$$

ενώ, αντίθετα, παρατηρείται μηδενική ένταση όταν

$$s = (n + 1/2) \lambda_0 = (n + 1/2)/v_0 \quad (3.9)$$

Στη πραγματικότητα όμως η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων  $\nu$  και, επομένως, η ένταση της ακτινοβολίας μετά τη συμβολή είναι

$$I(s) = \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos 2\pi \nu s) d\nu = \int_0^\infty I(\nu) d\nu + \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu = I_\infty + \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu$$

Συνεπώς, η ένταση  $I(s)$  αποτελείται από ένα σταθερό μέρος,  $I$ , και ένα μεταβαλλόμενο:  $\int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu$ . Το μεταβαλλόμενο μέρος είναι υπεύθυνο για τη χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής και ονομάζεται συνάρτηση του συμβολομέτρου

$$F(s) = \int_0^\infty I(\nu) \cos 2\pi \nu s d\nu \quad (3.10)$$

Από τη μετρούμενη συνάρτηση  $F(s)$ , δηλαδή ένταση ακτινοβολίας ως συνάρτηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, προκύπτει εύκολα το φάσμα υπερώθρου  $I(\nu)$ , μέσω του μετασχηματισμού Fourier, εκ του οποίου προέρχεται και η ονομασία Fourier transform spectroscopy,

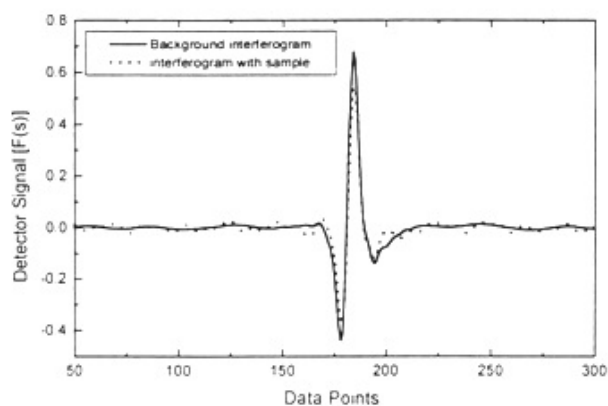
$$I(\nu) = \int_0^\infty F(s) \cos 2\pi \nu s ds \quad (3.11)$$

Όπως παρατηρείται στο *Σχήμα 3.1*, το κινητό κάτοπτρο του συμβολομέτρου Michelson αποτελεί επίσης μέρος ενός μικρότερου συμβολομέτρου (συμβολόμετρο αναφοράς), όπου οι φωτεινές πηγές είναι ένα μικρό laser He-Ne και μια πηγή λευκού φωτός. Το laser He-Ne χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου με μεγάλη ακρίβεια, και συνεπώς της συχνότητας της ακτινοβολίας, δεδομένου ότι η  $\nu(\text{He-Ne}) = 15802, 4117 \text{ cm}^{-1}$ . Το συμβολόγραμμα του λευκού φωτός χρησιμοποιείται για να καθορίζει την έναρξη της διαδικασίας συλλογής δεδομένων. Το σταθερό κάτοπτρο του συμβολομέτρου αναφοράς ρυθμίζεται έτσι ώστε το μέγιστο του συμβολογράμματος του λευκού φωτός να εκδηλώνεται όταν το  $s$  τείνει στο  $s_{\max}$  για το συμβολόμετρο.

### β. Συλλογή δεδομένων και υπολογισμός φάσματος FTIR

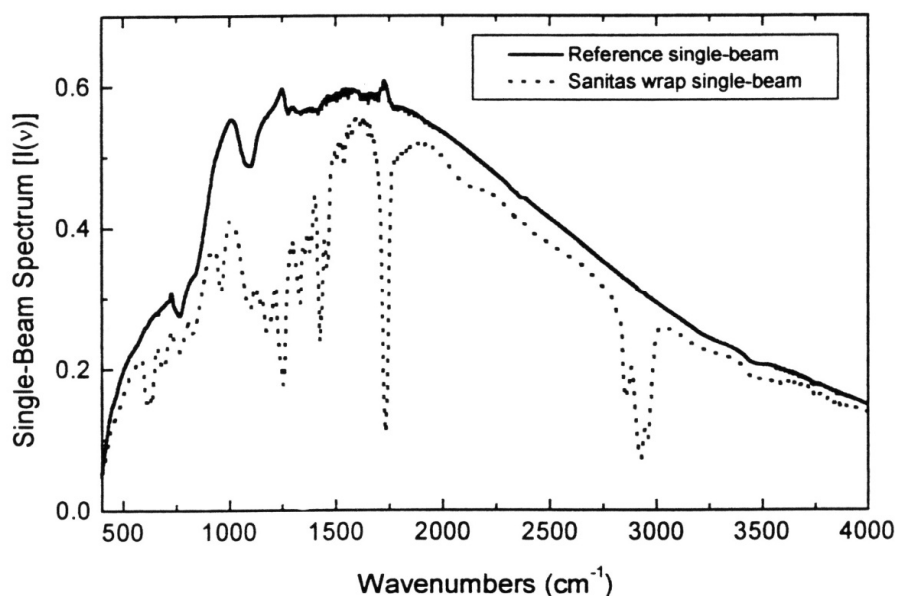
Τα συνήθη φωτόμετρα υπερώθρου με μετασχηματισμό Fourier λειτουργούν ως φωτόμετρα απλής δέσμης, και συνεπώς μετρώνται χωριστά τα συμβολογράμματα

$F(s)$  του δείγματος και της αναφοράς. Ως αναφορά θεωρείται η οπτική διαδρομή του φωτομέτρου πριν από την τοποθέτηση του δείγματος.



**Σχήμα 3.2** Συμβολογράμματα αναφοράς (background) και δείγματος (sample)

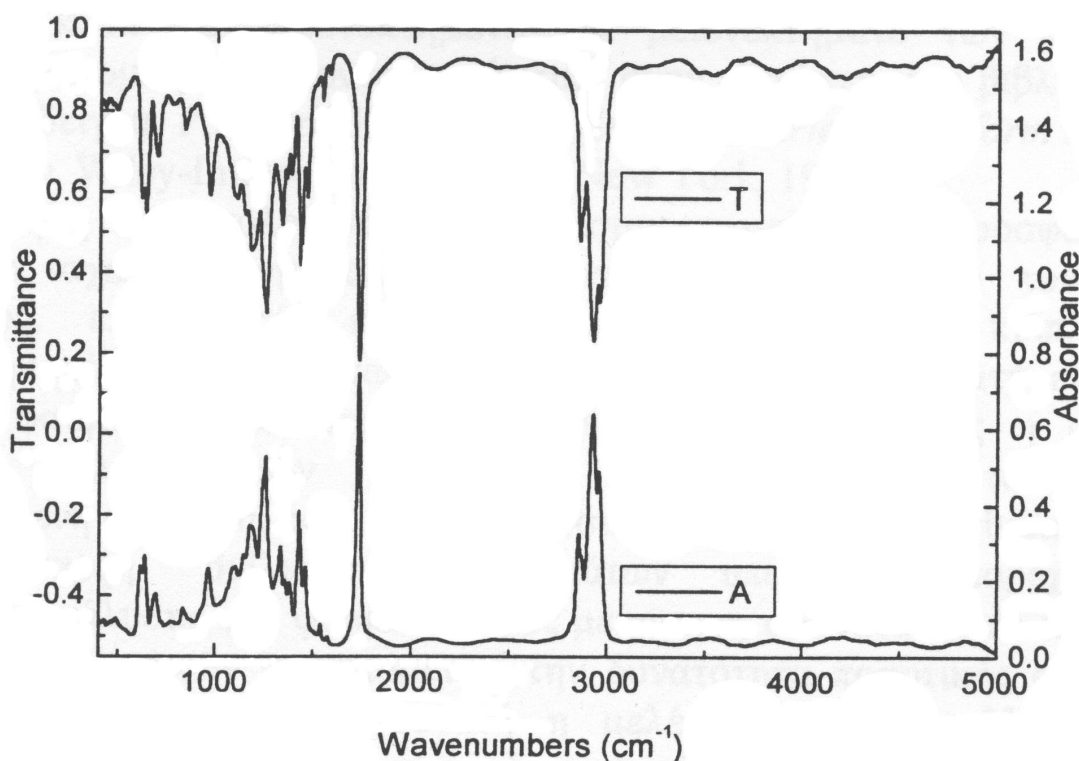
Στο Σχήμα 3.2 φαίνεται ένα τυπικό συμβολογράμμα αναφοράς. Το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα, παρεμβάλλεται σε κατάλληλο σημείο της οπτικής διαδρομής του φωτομέτρου και επαναλαμβάνεται η μέτρηση συμβολογράμματος. Η παρεμβολή του δείγματος προκαλεί σχετική ελάττωση της έντασης και τροποποίηση του αρχικού συμβολογράμματος.



**Σχήμα 3.3** Φάσματα απλής δέσμης στο μέσο υπέρυθρο: οπτική διαδρομή χωρίς δείγμα (συνεχής γραμμή) και με δείγμα (εστιγμένη γραμμή)

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα φάσματα,  $I(\nu)$ , δηλαδή η ένταση της ακτινοβολίας υπερέθρου ως προς τη συχνότητα, μετασχηματίζοντας κατά Fourier τα συμβολογράμματα  $F(s)$ . Τα προκύπτοντα φάσματα  $I(\nu)$  για την αναφορά και ένα πολυμερικό δείγμα φαίνονται στο *Σχήμα 3.3*.

Είναι προφανές ότι το φάσμα αναφοράς αντιστοιχεί στο φάσμα εκπομπής της πηγής υπερέθρου, ενώ το φάσμα  $I(\nu)$  του δείγματος δίνει το τροποποιημένο φάσμα εκπομπής της πηγής λόγω επιλεκτικής απορρόφησης ορισμένων συχνοτήτων από το δείγμα. Στο τελικό στάδιο, υπολογίζεται το φάσμα διαπερατότητας του δείγματος ή το φάσμα απορρόφησης (*Σχήμα 3.4*).



**Σχήμα 3.4** Φάσματα διαπερατότητας (T) και απορρόφησης (A) στο υπέρυθρο

#### γ. Πλεονεκτήματα και δυνατότητες της Φασματοσκοπίας FTIR

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι φασματοφωτομέτρων FTIR, τα οποία παρουσιάζουν διαφορές ως προς το είδος του συμβολομέτρου που χρησιμοποιούν, το είδος του διαχωριστού δέσμης, την σχεδίαση της οπτικής διαδρομής, το είδος των ανιχνευτών. Η χρήση των υπολογιστών στη φασματοσκοπία FTIR προσφέρει τη δυνατότητα ταχείας λήψης πολλαπλών φασμάτων, υπολογισμού του μέσου όρου τους, επεξεργασίας και αποθήκευσης των

δεδομένων. Αυτό οδηγεί στην μέτρηση φασμάτων υψηλής ποιότητας. Είναι δυνατή επίσης η αφαίρεση φασμάτων και επομένως η ακριβής ανίχνευση πολύ μικρών μεταβολών που οφείλονται τόσο στη μεταβαλλόμενη σύσταση, όσο και στην φυσική κατάσταση του δείγματος.

Η ύπαρξη «βιβλιοθήκης» φασμάτων υπερύθρου παρέχει την δυνατότητα ανάλυσης του φάσματος ενός μείγματος συστατικών σε αυτά των επί μέρους συστατικών και επομένως την δυνατότητα ποσοτικής ανάλυσης του μείγματος. Τέλος, είναι δυνατή η μελέτη μοριακών αλλαγών και αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις προκαλούν συνήθως είτε μετατοπίσεις στη συχνότητα απορρόφησης, είτε στο συντελεστή μοριακής απορρόφησης. Και οι δύο αυτές φασματικές διαφορές μπορούν να μελετηθούν λεπτομερώς με την τεχνική των φασμάτων διαφοράς.

Τονίζεται ότι η μεγάλη ευαισθησία που χαρακτηρίζει την φασματοσκοπία FTIR μπορεί να μετατραπεί σε μειονέκτημα στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα του φωτομέτρου δεν έχει πλήρως εκκενωθεί ή αντικατασταθεί με άζωτο. Τότε, το φάσμα υπερύθρου παρουσιάζει έντονες απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις-περιστροφές των υδρατμών ( $1650$  και  $3750\text{ cm}^{-1}$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $670$  και  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) που έχουν παραμείνει στο χώρο του φωτομέτρου. Το σοβαρότερο όμως μειονέκτημα της φασματοσκοπίας FTIR είναι η απαιτούμενη ακριβής ρύθμιση των οπτικών του οργάνου και κυρίως του συμβολομέτρου. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα, τα οποία δεν είναι καλά ρυθμισμένα δίνουν κακής ποιότητας αλλά χρησιμοποιούμενα φάσματα, τα φωτόμετρα FTIR δεν παρέχουν καμία πληροφορία όταν δεν έχουν καλή οπτική ρύθμιση.

### **3.4 Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης**

Ιδιαίτερα σημαντικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών είναι οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, με τις οποίες προσδιορίζεται το πως μεταβάλλεται μια φυσική ιδιότητα της ουσίας που μελετάται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε μια καθορισμένη θερμική κατεργασία, υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Τα πλεονεκτήματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης είναι τα εξής

- i) παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια,
- ii) δεν έχουν ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες,
- iii) είναι ευρέως διαδεδομένες με αποτέλεσμα να υπάρχει στο εμπόριο κατάλληλη οργανολογία με ποικιλία μοντέλων,
- iv) απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος (της τάξεως των mg) και τέλος
- v) παρέχουν πολλές και σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες του δείγματος.

Οι πιο διαδεδομένες θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η θερμική οπτική ανάλυση (TOA).

### 3.5 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης<sup>79</sup> ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θερμοκρασιών και ροών θερμότητας που σχετίζονται με μεταπτώσεις υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου. Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα.

Οι μεταβολές της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων αντικατοπτρίζονται με δύο πολύ σημαντικές θερμοκρασίες. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), που αναφέρεται στα άμορφα μέρη των πολυμερών και σχετίζεται με την κίνηση πολύ μικρών τμημάτων της αλυσίδας και η θερμοκρασία τήξεως ( $T_m$ ), που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με κίνηση ολόκληρου του μακρομορίου.

Όσον αφορά την πειραματική διαδικασία οι καμπύλες που λαμβάνονται σε ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από την αντίδραση και το ύψος της καμπύλης είναι ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.

Η ροή θερμότητας στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση

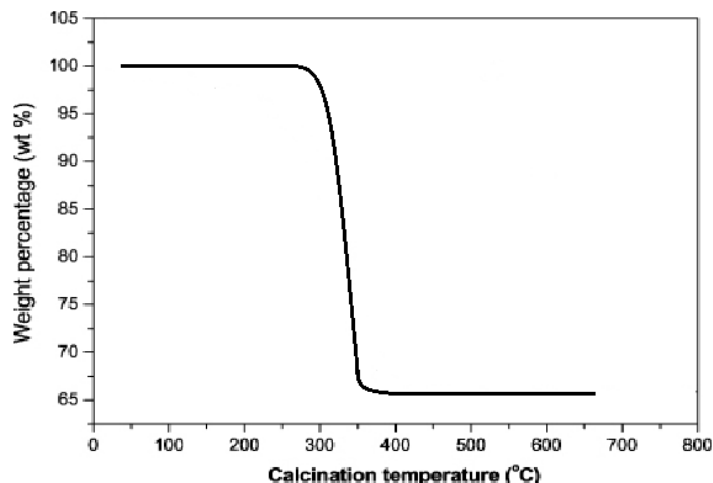
$$\frac{dQ}{dt} = K(T_b - T) \quad (3.12)$$

όπου  $K$ , η θερμική αγωγιμότητα του υλικού που περιβάλλει το δείγμα,  $T$ , η θερμοκρασία του δείγματος και  $T_b$ , η προγραμματισμένη θερμοκρασία.

### 3.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση<sup>80,81</sup> είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία μετράται η μεταβολή της μάζας δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η μεταβολή μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, αλλαγές στην κρυσταλλική δομή ή μεταβολή μορίων λόγω διάσπασης.

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.5.



**Σχήμα 3.5** Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5 η ευθεία είναι σιγμοειδής και η απώλεια μάζας διακρίνεται μεταξύ των 480 και 500 °C.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης και σε συνδυασμό με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Από το συνδυασμό αυτό η καμπύλη του θερμοδιαγράμματος DSC δίνει πληροφορίες για τα διάφορα θερμικά φαινόμενα (φυσικά ή χημικά) και για τις θερμοκρασίες, στις οποίες αυτά λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή.

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό, ή συνδυασμός των δύο προηγούμενων καταστάσεων. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , είναι η θερμοκρασία μετάβασης των πολυμερών από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή, που σημαίνει πως, κατά την μετάβαση αυτή, τα σκληρά πολυμερή μετατρέπονται σε μαλακά και εύκαμπτα.

Στην ελαστομερή κατάσταση, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ενεργοποιημένες τμηματικές κινήσεις ενώ οι μοριακές κινήσεις διατηρούνται «παγωμένες». Κατά την θέρμανση ενός δείγματος στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις της μακρομοριακής αλυσίδας.

Για να μελετηθεί το φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης καθώς και οι αλλαγές που συμβαίνουν στις ιδιότητες του δείγματος κατά την μετάπτωση αυτή έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες.

Κατά τους Fox και Flory<sup>82</sup> όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δε μεταβάλλεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , τότε στο υλικό συμβαίνει υαλώδης μετάπτωση.

Γενικά, η υαλώδης μετάπτωση είναι μια διαδικασία χαλάρωσης που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Στην υαλώδη περιοχή δεν μπορεί να υπάρξει κίνηση τμημάτων των μακρομορίων σε μεγάλη κλίμακα, διότι η διαθέσιμη θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή για την περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς. Όμως, καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται επαρκώς, ώστε η κίνηση των τμημάτων του μορίου να είναι δυνατή. Αυτή η μετάπτωση λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών, η οποία είναι το όριο μεταξύ υαλώδους και ελαστομερούς κατάστασης. Γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μερικές ιδιότητες, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως ο όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία.

Όσον αφορά στα συμπολυμερή, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , επηρεάζεται από τη χημική δομή, τη σύστασή τους και την αλληλουχία των μονομερικών μονάδων<sup>83</sup>.

Η εξίσωση DiMarzio και Gibbs<sup>84</sup> είναι η απλούστερη εξίσωση που περιγράφει την επίδραση της σύστασης των συμπολυμερών στον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

$$T_g = \varphi_A T_{gA} + \varphi_B T_{gB} \quad (3.13)$$

όπου  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ , τα γραμμομοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερών και  $T_{gA}$ ,  $T_{gB}$ , οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών<sup>85-89</sup>.

Μια παρόμοια εξίσωση έχει προταθεί από το Fox<sup>90</sup> και συσχετίζει την  $T_g$  του συμπολυμερούς με τις σχετικές ποσότητες κάθε μονομερούς στο μακρομόριο

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \dots \quad (3.14)$$

όπου  $w_A$ ,  $w_B$ , τα κλάσματα βάρους των μονομερικών μονάδων στην αλυσίδα.

Οι προαναφερθείσες εξισώσεις εμφανίζουν συνήθως μεγάλες αποκλίσεις, επειδή βασίζονται μόνο στη θερμοδυναμική και σε θεωρίες «ελευθέρου όγκου», χωρίς να λαμβάνουν υπόψη την αλληλουχία των δομικών μονάδων στο εσωτερικό της αλυσίδας του πολυμερούς.

Ο Johnston<sup>87</sup>, υποθέτοντας ότι τα ζεύγη  $M_A M_A$ ,  $M_B M_B$ ,  $M_A M_B$  και  $M_B M_A$  εμφανίζουν διαφορετικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση βάσει της θεωρίας «ελευθέρου όγκου»

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{w_B P_{BB}}{T_{gBB}} + \frac{w_A P_{AB} + w_B P_{BA}}{T_{gAB}} \quad (3.15)$$

όπου  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$ ,  $P_{BB}$ , οι πιθανότητες των δυάδων των μονομερών στην αλυσίδα,  $T_{gAA}$ ,  $T_{gBB}$ , οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών A και B,

αντιστοίχως,  $T_{gAB}$  η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που προσδιορίζεται για το 100% εναλλασσόμενο συμπολυμερές.

Τέλος, ο Barton<sup>86</sup> πρότεινε ότι η  $T_g$  επηρεάζεται από τα γραμμομοριακά κλάσματα με τα οποία συμμετέχουν οι διάφορες αλληλουχίες δυάδων των μονομερικών μονάδων που συνδυάζονται στην αλυσίδα ενός γραμμικού συμπολυμερούς και κατέληξε στην εξίσωση

$$T_g = \varphi_{AA}T_{gAA} + \varphi_{BB}T_{gBB} + (\varphi_{AB} + \varphi_{BA})T_{gAB} \quad (3.16)$$

όπου  $\varphi_{AA}$ ,  $\varphi_{AB}$ ,  $\varphi_{BA}$ ,  $\varphi_{BB}$ , τα γραμμομοριακά κλάσματα των αντίστοιχων δυάδων των μονομερών στο συμπολυμερές.

Γενικώς, η αλληλουχία των μονομερών στην αλυσίδα ενός συμπολυμερούς αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που καθορίζει την  $T_g$  ενός τυχαίου συμπολυμερούς.

### 3.7 Φασματοσκοπία Ορατού–Υπεριώδους

Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, στις οποίες ανήκει και η φασματοφωτομετρία UV–Vis, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την επίλυση διαφόρων χημικών προβλημάτων, που σχετίζονται με τη δομή, την κινητική, την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση διαφόρων ενώσεων.

Κατά τη μελέτη φασματοσκοπίας ορατού, μια δέσμη ακτινοβολίας κατευθύνεται στο εξεταζόμενο δείγμα. Ακολουθεί η μέτρηση της –ελαττωμένης λόγω απορρόφησης– εντάσεως της εξερχόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας. Η έντασή της είναι ανάλογη του αριθμού φωτονίων ανά επιφάνεια κάθετης διατομής και ανά χρόνο. Τα φωτόνια που μεταφέρονται από την ακτινοβολία πρέπει να έχουν ίση ενέργεια με αυτή που απαιτείται για να προκληθεί μια κβαντισμένη ενεργειακή μεταβολή.

Για να προσδιορισθεί η ακτινοβολία που απορροφήθηκε, συγκρίνεται η ένταση της εξερχόμενης δέσμης από την κυψελίδα με το δείγμα που περιέχει τα χημικά είδη που απορροφούν με την ένταση της δέσμης που εξέρχεται από την κυψελίδα αναφοράς (που περιέχει τυφλό δείγμα, το οποίο έχει υποστεί όλες ακριβώς τις επεξεργασίες όπως και το άγνωστο, αλλά δεν περιέχει την εξεταζόμενη ουσία). Η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το τυφλό δείγμα θεωρείται διορθωμένη ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα. Η ένταση αυτή είναι πρακτικώς ίση με την πραγματική ένταση της προσπίπτουσας, επειδή οι απώλειες στο τυφλό δείγμα (λόγω σκέδασης, ανάκλασης ή απορρόφησης) είναι πολύ μικρές.

Η απορρόφηση ενέργειας απαιτεί μια φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός φωτονίου και ενός σωματιδίου του χημικού είδους που απορροφά στο δείγμα. Η μελέτη αυτής της απορρόφησης οδήγησε στη σχέση

$$dI_a = -k I_a c d\beta \quad (3.17)$$



όπου  $k$  μια σταθερά αναλογίας,  $c$  η συγκέντρωση του χημικού είδους που απορροφά και  $\beta$  το πάχος της κυψελίδας. Το αρνητικό πρόσημο εισάγεται επειδή η ένταση,  $I$ , ελαττώνεται, καθώς το στρώμα απορρόφησης γίνεται παχύτερο. Μετά από ολοκλήρωση η παραπάνω εξίσωση δίνει

$$\log \frac{I_{\delta}}{I_0} = -\frac{k}{2,303} \beta c \quad (3.18)$$

Επειδή το κλάσμα της προσπίπτουσας εντάσεως που εξέρχεται από το δείγμα ορίζει τη διαπερατότητα, η τελευταία μετασχηματίζεται ως

$$\log T_0 = -\varepsilon_0 \beta c \quad (3.19)$$

Αν τεθεί  $\frac{k}{2,303} = \varepsilon_0$  και επειδή  $A_0 = -\log T_0$ , η παραπάνω σχέση γίνεται

$$A_0 = -\varepsilon_0 \beta c \quad (3.20)$$

Η εξίσωση 3.19 είναι γνωστή ως νόμος Beer–Lambert. Η διατύπωση του νόμου προϋποθέτει ότι η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική, τα χημικά είδη που απορροφούν δεν αλληλεπιδρούν, η διατομή του δείγματος είναι ομοιόμορφη, δεν παρατηρούνται φαινόμενα φθορισμού και οι συγκεντρώσεις σε δραστικά συστατικά των διαλυμάτων, από τα οποία προέρχονται τα δείγματα, είναι μικρές.

Αν χρησιμοποιούνται κατά βάρος συγκεντρώσεις διαλυμάτων, η  $\varepsilon_0$  αντικαθίσταται από την  $\alpha_0$ , οπότε ο νόμος Beer–Lambert τροποποιείται στη μορφή

$$A_0 = -\alpha_0 \beta c_m \quad (3.21)$$

όπου  $c_m$ , η συγκέντρωση της ουσίας σε  $g L^{-1}$ ,  $\beta$ , το μήκος διανυσθείσας διαδρομής μέσα στο διάλυμα (στην πράξη αντιστοιχεί, όπως προαναφέρθηκε, στο πάχος της κυψελίδας που είναι συνήθως 1 cm) και  $\alpha$ , η σταθερά αναλογίας, η οποία ονομάζεται απορροφητικότητα.

Η γραφική παράσταση της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση είναι ευθεία με κλίση  $\alpha_0 \beta$ .

Όπως προκύπτει από τη δεύτερη διατύπωση του νόμου Beer–Lambert, διαλύματα που έχουν την ίδια κατά βάρος συγκέντρωση και περιέχουν το ίδιο δραστικό συστατικό θα εμφανίζουν την ίδια απορρόφηση. Αν όμως αυτά είναι διαλύματα πολυμερών, τα οποία διαθέτουν ένα δραστικό μονομερές, που περιέχεται στη μακρομοριακή αλυσίδα σε διαφορετική στο καθένα ποσότητα, τότε οι τιμές της απορρόφησης θα είναι ανάλογες της περιεκτικότητας του συγκεκριμένου μονομερούς στα εξεταζόμενα διαλύματα.

Σε γενικές γραμμές, ο όρος χρωμισμός (chromism) αναφέρεται στο φαινόμενο της αναστρέψιμης μεταβολής του χρωματισμού ενός υλικού, το οποίο υποβάλλεται σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως η θερμότητα, η επίδραση ενός πολικού διαλύτη, η προσθήκη ιόντων ή η συμπλοκοποίηση με άλλες ενώσεις<sup>91</sup>.

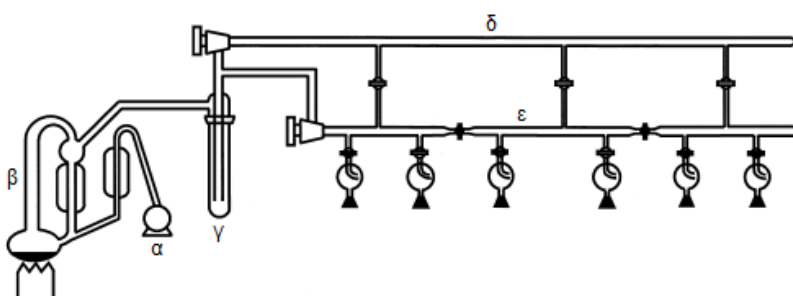
Το συνηθέστερα παρατηρούμενο φαινόμενο χρωτισμού είναι ο επιδιαλυτοχρωτισμός (solvatochromism), ο οποίος αναφέρεται στην αλλαγή χρωματισμού μεταξύ στερεάς και διαλυμένης κατάστασης ενός συζυγιακού πολυμερούς. Η κινητήριος δύναμη του επιδιαλυτοχρωτισμού προέρχεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ της αλυσίδας του πολυμερούς και του διαλύτη, βάσει της διαφοράς πολικότητάς τους. Τα P3AT είναι γνωστά ως επιδιαλυτοχρωμικά πολυμερή. Καθώς η αλυσίδα του P3AT καθιζάνει από το διάλυμα, τροποποιείται η διαμόρφωση από συνεστραμμένη σε πτυχωτή και ο κίτρινος χρωματισμός μεταβάλλεται σε ιώδη<sup>92</sup>.

## 4. Πειραματικό Μέρος

### 4.1 Γραμμή Υψηλού Κενού

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με το συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού και πολυμερισμού μετάθεσης Grignard. Ο ανιοντικός πολυμερισμός απαιτεί ειδικά σχεδιασμένες συσκευές πολυμερισμού, τεχνικές υψηλού κενού και καθαρισμό των αντιδραστηρίων και των διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Η τεχνική υψηλού κενού εξασφαλίζει την απομάκρυνση (από τη συσκευή πολυμερισμού) προσμείξεων του ατμοσφαιρικού αέρα, ικανών να προκαλέσουν τερματισμό των αναπτυσσομένων αλυσίδων, ενώ με τον καθαρισμό αντιδραστηρίων και διαλυτών επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ανεπιθυμητών εμπεριεχομένων ουσιών.

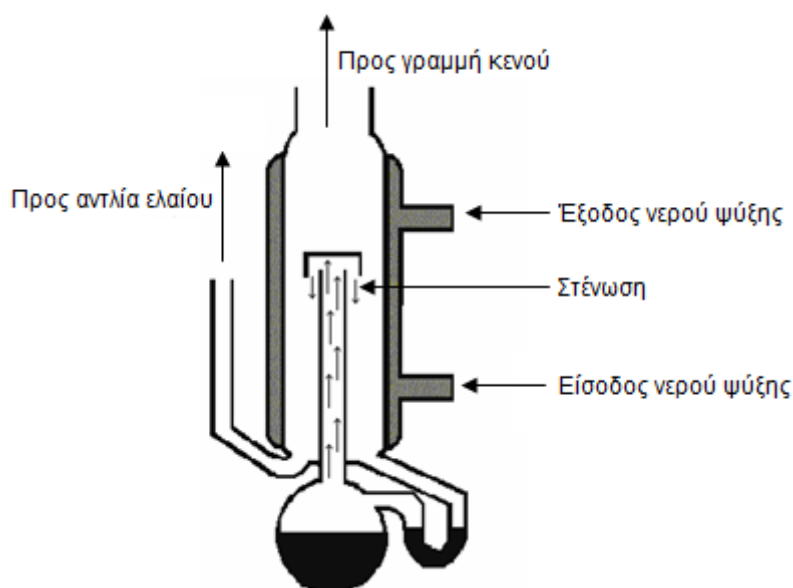
Η γραμμή υψηλού κενού (Σχήμα 4.1) αποτελείται από μια αντλία ελαίου (α) συνδεδεμένη με μια αντλία διαχύσεως υδραργύρου (β), μια παγίδα υγρού αζώτου (γ), γυάλινους σωλήνες (δ, ε) και στρόφιγγες teflon υψηλού κενού (Rotaflon HP 10 mm,  $10^{-8}$  mmHg).



Σχήμα 4.1 Γραμμή υψηλού κενού

Η αντλία ελαίου δημιουργεί κενό της τάξης των  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mmHg, απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως (Σχήμα 4.2) σε

σχετικώς χαμηλή θερμοκρασία. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικώς, διέρχονται από τη στένωση, η οποία προκαλεί αύξηση της ταχύτητάς τους με ταυτόχρονη ελάττωση της πίεσής τους, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli. Κατά την αρχή αυτή, όταν ένα ασυμπίεστο ρευστό ρέει κατά μήκος ενός σωλήνα, που δεν έχει σταθερή διατομή, η ταχύτητά του μεταβάλλεται. Όταν ένα στοιχείο του ασυμπίεστου ρευστού επιταχύνεται, θα πρέπει να κινείται από μία περιοχή υψηλής πίεσης προς άλλη χαμηλής, έτσι ώστε να υπάρχει συνισταμένη δύναμη που να το επιταχύνει προς τα εμπρός. Όταν η διατομή του σωλήνα ροής μεταβάλλεται, θα αυξομειώνεται και η πίεση, ακόμη και όταν δεν υπάρχει υψομετρική διαφορά. Επομένως, κατά τη δίοδο των μορίων του υδραργύρου μέσα από τη στένωση προκαλείται αύξηση της ταχύτητάς τους και, λόγω της μείωσης της πίεσης που αυτό προκαλεί, δημιουργείται διαφορά πίεσης στα άκρα της στήλης. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στη φιάλη, όπου η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Έτσι δημιουργείται ένα κενό της τάξης των  $10^{-6}$  mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.



**Σχήμα 4.2** Αντλία διαχύσεως υδραργύρου

#### 4.2 Καθαρισμός Διαλυτών

**Τετραϋδροφουράνιο:** Το τετραϋδροφουράνιο (THF) αφήνεται υπό επαναροή, παρουσία μεταλλικού νατρίου για χρόνο 3 h, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και οι κατώτερες αλκοόλες και, στη συνέχεια, μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει



Στη συνέχεια, ποσότητα βενζολίου μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει ως ξηραντικό μέσο  $\text{CaH}_2$  σε λεπτό διαμερισμό και αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα, ώστε να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Την επόμενη ημέρα, η σφαιρική φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και το βενζόλιο αποστάζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος περιέχει κατάλληλη ποσότητα *n*-BuLi (με το οποίο θα αντιδράσουν τα τελευταία ίχνη προσμείξεων) και ελάχιστη ποσότητα μονομερούς στυρενίου. Το βενζόλιο απαερώνεται πάλι και αφήνεται υπό ανάδευση για μια ακόμη ημέρα. Η έντονη πορτοκαλί απόχρωση, χαρακτηριστική του πολυστυρυλολίου, αποτελεί, ταυτοχρόνως, ένδειξη της καθαρότητας του βενζολίου. Το λαμβανόμενο βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ως διαλύτης πολυμερισμού.

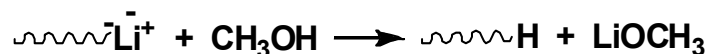
**Εξάνιο:** Το εξάνιο παραμένει για μια νύχτα σε σφαιρική φιάλη υπό ανάδευση, παρουσία υδριδίου του ασβεστίου σε λεπτό διαμερισμό. Την επομένη απαερώνεται στη γραμμή κενού και αποστάζεται σε δεύτερη σφαιρική που περιέχει ποσότητα *n*-BuLi. Απαερώνεται εκ νέου και αφήνεται τουλάχιστον για 3 h υπό ανάδευση, ώστε να αντιδράσουν όλες οι ακαθαρσίες που περιέχονται στο διαλύτη με το βουτυλολίθιο. Η διατήρηση της κίτρινης απόχρωσης αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του εξανίου. Το εξάνιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης κατά τη σύνθεση του απαρχητή *sec*-BuLi.

**Διμεθυλοφορμαμίδιο:** Για τη διεξαγωγή των πολυμερισμών και για την αραίωση μονομερών και απαρχητή χρησιμοποιείται διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) υψηλής καθαρότητας (ποιότητας extra dry και περιεκτικότητα σε  $\text{H}_2\text{O}$  <50 ppm). Για τον περαιτέρω καθαρισμό του αντιδραστήριου προστίθεται αρχικώς το DMF σε σφαιρική φιάλη, η οποία έχει υποστεί θερμική ξήρανση (flame drying) στη γραμμή κενού και περιέχει ποσότητα ισοκυανικής ρητίνης (0,1 g ανά 100 mL διαλύτη). Στη συνέχεια, αναδεύεται για 5 h σε θερμοκρασία δωματίου για απομάκρυνση των δραστικών προσμείξεων και το διάλυμα διηθείται υπό ατμόσφαιρα αργού σε νέα βαθμονομημένη, εφοδιασμένη με στρόφιγγα, σφαιρική φιάλη που έχει ξηρανθεί επισταμένως στη γραμμή κενού. Η φιάλη προσαρμόζεται αμέσως στη γραμμή κενού, ο διαλύτης απαερώνεται και τα πρώτα κλάσματά του συμπυκνώνονται στην παγίδα αζώτου. Ακολούθως, κλείνεται η στρόφιγγα και η φιάλη παραμένει προσαρμοσμένη στη γραμμή κενού. Τα τελευταία κλάσματα του διαλύτη πάντοτε απορρίπτονται.

#### **4.3 Καθαρισμός Λοιπών Αντιδραστηρίων**

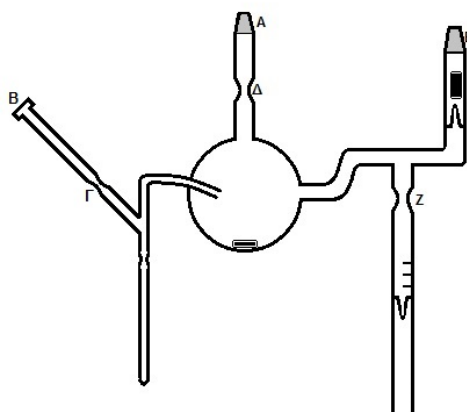
**Μεθανόλη:** Ποσότητα μεθανόλης απαερώνεται τουλάχιστον δύο φορές στη γραμμή κενού και, στη συνέχεια, αποστάζεται σε γυάλινα φιαλίδια (αμπούλες). Η απαέρωση

είναι απαραίτητη, επειδή η ύπαρξη στη μεθανόλη ανεπιθύμητων προσμείξεων (για παράδειγμα, CO<sub>2</sub>) οδηγεί, κατά μεγάλο ποσοστό, σε διπλασιασμό μοριακού βάρους του τερματιζόμενου μακροανιόντος. Η παραγόμενη μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού, όπως παρουσιάζεται στο *Σχήμα 4.4*.



**Σχήμα 4.4** Αντίδραση τερματισμού ζωντανής πολυμερικής αλυσίδας με μεθανόλη

**1,1-Διφαινυλοαιθυλένιο:** Για τον καθαρισμό του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE) χρησιμοποιείται συσκευή ανάλογη με την εικονιζόμενη στο *Σχήμα 4.5*. Η συσκευή περιέχει ποσότητα DPE και προσαρμόζεται στη γραμμή κενού από το σημείο Α. Το εσωτερικό της στένωσης (σημείο Δ) πλένεται με υγρό άζωτο και αποστάζεται στην παγίδα της γραμμής κενού το εξάνιο που περιέχεται στο DPE. Μέσω του ελαστικού πώματος (σημείο Β) προστίθεται, με τη βοήθεια σύριγγας, *n*-BuLi (~1,5 mL) και το πωματισμένο άκρο απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Γ. Ακολουθεί σύντηξη στο σημείο Δ και, στη συνέχεια, προστίθεται στάγδην στη σφαιρική φιάλη υπό συνεχή ανάδευση διάλυμα κανονικού βουτυλολιθίου σε εξάνιο, μέχρι το διάλυμα να αποκτήσει μόνιμο έντονο ερυθρό χρώμα.

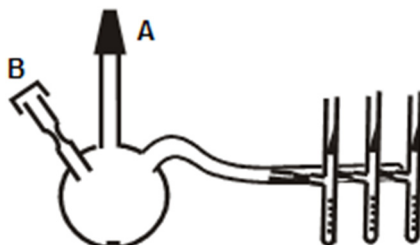


**Σχήμα 4.5** Συσκευή καθαρισμού του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου

Η συσκευή επανατοποθετείται στη γραμμή κενού από το σημείο Ε, θραύεται ο γυάλινος υμένας και το εξάνιο απομακρύνεται μέσω της γραμμής κενού. Με τη βοήθεια ελαιόλουτρου, η φιάλη θερμαίνεται στους 85 °C και το DPE αποστάζεται στο φιαλίδιο της συσκευής. Η αμπούλα απομακρύνεται από τη συσκευή με σύντηξη στο

σημείο Z και φυλάσσεται στους  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  μέχρι τη στιγμή που προσαρμόζεται στη συσκευή αραίωσης.

**1,4-Διβρωμοβουτάνιο:** Για τον καθαρισμό του διβρωμοβουτανίου χρησιμοποιείται συσκευή παρόμοια με εκείνη του Σχήματος 4.6.



**Σχήμα 4.6** Συσκευή καθαρισμού του 1,4-διβρωμοβουτανίου

Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού από το σημείο A, ελέγχεται για παρουσία οπών, απαερώνεται και το διβρωμοβουτάνιο προστίθεται από το ελαστικό πώμα (σημείο B) με τη βοήθεια σύριγγας. Ακολουθεί απόσταξη και συλλογή του αντιδραστηρίου στα βαθμονομημένα φιαλίδια της συσκευής. Μόλις αποσταχθεί η επιθυμητή ποσότητα, το φιαλίδιο απομακρύνεται από την υπόλοιπη συσκευή με σύντηξη και φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου, απουσία φωτός.

#### 4.4 Καθαρισμός Μονομερών

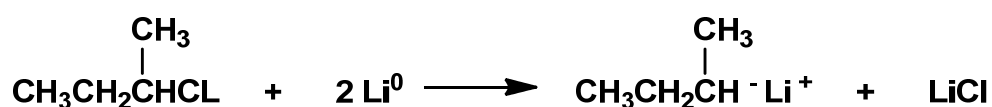
**Στυρένιο:** Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση σε  $\text{CaH}_2$  για μία ημέρα. Ακολούθως, μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε γυάλινο φιαλίδιο, το οποίο τοποθετείται σε μια δεύτερη συσκευή για επιπλέον καθαρισμό. Η συσκευή μεταφέρεται στη γραμμή κενού, και μέσω του ελαστικού πώματος, εισάγεται με τη βοήθεια σύριγγας διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου  $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$  σε επτάνιο, ώστε η αναλογία συγκεντρώσεων στυρενίου : διαλύματος διβουτυλομαγνησίου να είναι 20 : 1. Το επτάνιο απομακρύνεται ποσοτικώς στη γραμμή κενού. Θραύεται ο γυάλινος υμένας του φιαλιδίου του μονομερούς και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινης απόχρωσης, που οφείλεται στην έναρξη πολυμερισμού του καθαρού στυρενίου, αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου. Ακολούθως, το καθαρό μονομερές αποστάζεται σε βαθμονομημένα φιαλίδια και φυλάσσεται στους  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στον καθαρισμό του στυρενίου δε χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις όπως στις περιπτώσεις καθαρισμού διενίων, διότι αυτές πολυμερίζουν το στυρένιο ταχύτατα. Επιπλέον, η



αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη και υπάρχει πιθανότητα να οδηγήσει σε έκρηξη.

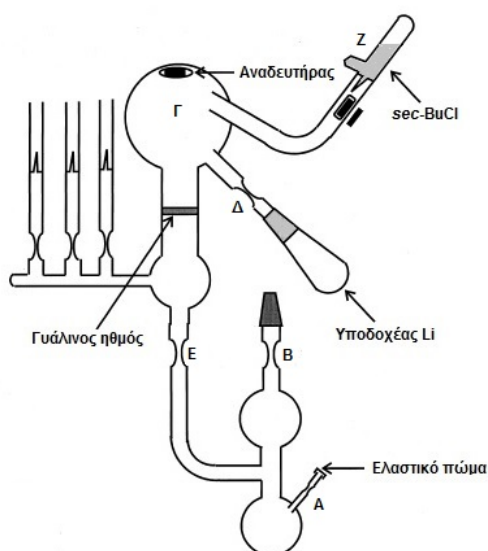
#### 4.5 Παρασκευή Απαρχητή

**Δευτεροταγές βουτυλολίθιο:** Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) λαμβάνεται υπό κενό από την αντίδραση του αντίστοιχου δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου (*sec*-BuCl) με μεταλλικό λίθιο, με βάση την αντίδραση του Σχήματος 4.7.



**Σχήμα 4.7** Αντίδραση σύνθεσης απαρχητή *sec*-BuLi

Η συσκευή σύνθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.8. Το μεταλλικό λίθιο εισάγεται στον υποδοχέα Li, η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και προστίθεται από το ελαστικό πώμα, με σύριγγα, ποσότητα διαλύματος *n*-BuLi σε εξάνιο 2,5 M (3–4 mL). Με σύντηξη στο σημείο A απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και, μέσω της γραμμής κενού, αποστάζεται στη συσκευή διαλύτης (εξάνιο) από σφαιρική φιάλη που είναι ήδη προσαρτημένη σε άλλο σημείο της γραμμής.

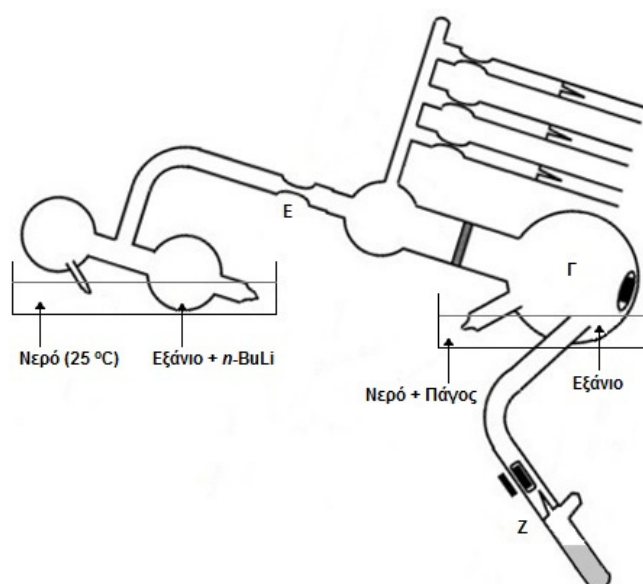


**Σχήμα 4.8** Παρασκευή απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού

Το εξάνιο ψύχεται και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Στη συνέχεια, απομακρύνεται από τη γραμμή κενού, με σύντηξη στο σημείο Β. Το λίθιο μεταφέρεται μέσω του

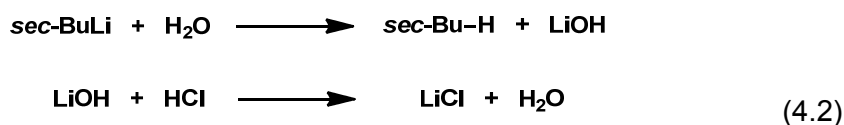
σωλήνα στη φιάλη Γ και ο υποδοχέας Li αποκόπτεται από τη συσκευή με σύντηξη στο σημείο Δ.

Ακολουθεί έκπλυση της συσκευής με το διάλυμα του *n*-BuLi, προκειμένου να απομακρυνθεί οποιαδήποτε δραστική πρόσμειξη από την επιφάνειά της. Η περίσσεια του *n*-BuLi που χρησιμοποιήθηκε για τον καθαρισμό της συσκευής, καθώς και τα τυχόν παραπροϊόντα απομακρύνονται από τη συσκευή με επανειλημμένη απόσταξη του διαλύτη στα επιμέρους τμήματά της. Μετά την έκπλυση της συσκευής, το σύνολο της ποσότητας του διαλύματος συγκεντρώνεται στο τμήμα καθαρισμού. Το εξάνιο αποστάζεται (Σχήμα 4.9) στην κύρια φιάλη Γ της συσκευής και το τμήμα καθαρισμού με το *n*-BuLi απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Ε, οπότε απομένει η κύρια συσκευή αντίδρασης.



**Σχήμα 4.9** Απόσταξη του καθαρού διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στον κύριο αντιδραστήρα της συσκευής

Το μείγμα εξανίου–λιθίου ψύχεται στους 0 °C και με θραύση του γυάλινου υμένα Ζ αποστάζεται το *sec*-BuCl. Η απόσταξη του βουτυλοχλωριδίου διεξάγεται αργά μέσα στο μείγμα εξανίου–λιθίου, το οποίο αναδεύεται συνεχώς στους 0 °C για μια νύχτα. Το διάλυμα που προκύπτει διηθείται μέσω του γυάλινου ηθμού και το διαυγές πλέον διάλυμα διαμοιράζεται σε βαθμονομημένα φιαλίδια, τα οποία διατηρούνται στους –20 °C, επειδή το *sec*-BuLi είναι ασταθές σε θερμοκρασία δωματίου. Η συγκέντρωση, δηλαδή ο τίτλος του διαλύματος, υπολογίζεται μέσω εξουδετέρωσης των ανιοντικών κέντρων με H<sub>2</sub>O, οπότε παράγεται LiOH που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl, παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (Εξίσωση 4.2).



Η μέθοδος αυτή δίνει μια προσεγγιστική τιμή του τίτλου του διαλύματος. Μεγαλύτερη ακρίβεια παρέχει ο πολυμερισμός γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρενίου). Με βάση το γεγονός ότι, η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με αυτή του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε. Με προσδιορισμό του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών και γνωστή την ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε, υπολογίζονται τα mol του απαρχητή με βάση την εξίσωση:

$$\text{mol απαρχητή} = \frac{\text{g μονομερούς}}{\bar{M}_n} \quad (4.3)$$

Με αναγωγή στον όγκο που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος απαρχητή.

#### 4.6 Βρωμίωση 3-Εξυλοθειοφαινίου

Η αντίδραση βρωμίωσης πραγματοποιείται σε διαλύτη αποτελούμενο από μείγμα διμεθυλοφορμαμίδιου και χλωροφορμίου, απουσία φωτός σε θερμοκρασία δωματίου και αδρανή ατμόσφαιρα, υπό ανάδευση για 20–22 h.

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL, η οποία έχει υποστεί ξήρανση, προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα 3-εξυλοθειοφαινίου (4,38 g, 0,026 mol) και χλωροφορμίου (25 mL) και προσαρμόζεται στη γραμμή αργού, όπου αφήνεται υπό ανάδευση για 5 min. Στη φιάλη προσαρμόζεται σταγονομετρική συσκευή με στρόφιγγα που περιέχει N-βρωμοσουλφοναμίδιο (10,394 g, 0,058 mol) διαλυμένο σε διμεθυλοφορμαμίδιο (25 mL), το οποίο προστίθεται στάγδην. Το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 20–22 h, απουσία φωτός.



**Σχήμα 4.10** Στήλη καθαρισμού του μονομερούς από τα παραπροϊόντα της βρωμίωσης

Στη συνέχεια, προστίθεται στο μείγμα θειοθειικό νάτριο (1M), προς απενεργοποίηση του βρωμίου που δεν έχει αντιδράσει. Ακολουθούν τρεις εκχυλίσεις με χλωροφόρμιο, η οργανική φάση συλλέγεται, ξηραίνεται με  $MgSO_4$  και ο διαλύτης απομακρύνεται με τη βοήθεια περιστροφικού συμπυκνωτή. Το κατάλοιπο (υποκίτρινο έλαιο) καθαρίζεται με χρωματογραφία στήλης silica gel (Σχήμα 4.10) και εξάνιο ως διαλύτη έκλουσης, ενώ, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ελέγχεται η απομόνωση μόνο του 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC). Το λαμβανόμενο τελικό προϊόν έχει μάζα 8,5 g.

#### 4.7 Σύνθεση Πολυμερών

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι η ανάπτυξη νέων, νανοδομημένων ενεργών υμενίων, για χρήση σε πρωτοποριακές οργανικές ηλιακές κυψέλες τύπου «βέλτιστης ετεροεπαφής». Τα υμένια αυτά θα αποτελούνται από κατά συστάδες συμπολυμερή, αρχιτεκτονικής δομής δότη/μονωτή, τα οποία θα μπορούν να αυτο-οργανώνονται στη νανοκλίμακα.

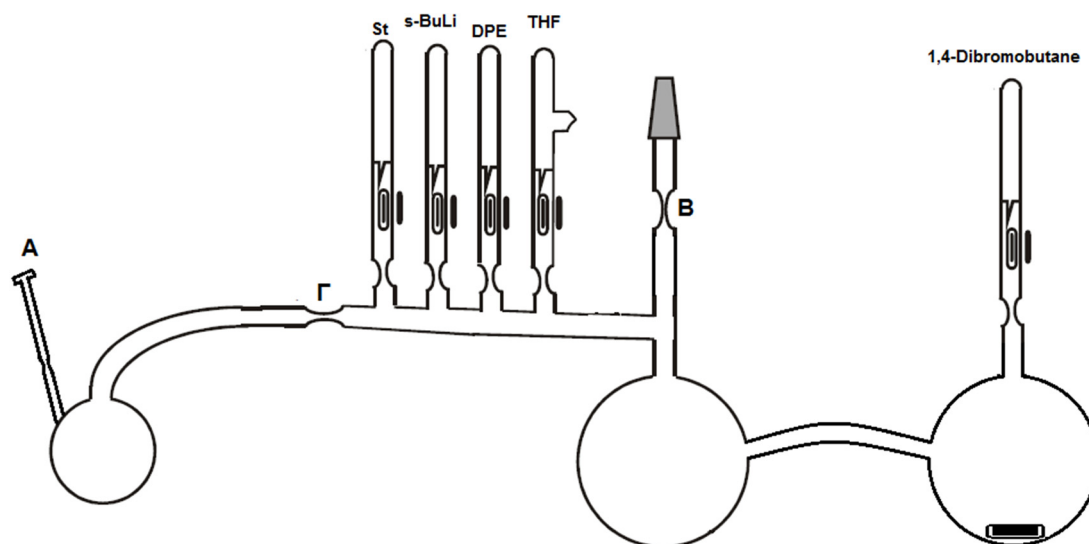
#### 4.8 Σύνθεση Πολυστυρενίου και Βρωμίωση

Η συσκευή αποτελείται από το κυρίως τμήμα, στο οποίο λαμβάνει χώρα η σύνθεση, από το τμήμα καθαρισμού και από τη φιάλη, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η βρωμίωση. Η συσκευή πολυμερισμού προσαρμόζεται στη γραμμή κενού με τη βοήθεια εσφυρίσματος, ελέγχεται για την ύπαρξη οπών και απαερώνεται για περισσότερο από 1 h. Κατά τη διάρκεια της απαέρωσης και με τη βοήθεια φλόγας απομακρύνεται η υγρασία που παραμένει στο εσωτερικό των τοιχωμάτων της συσκευής.

Εισάγεται στο τμήμα καθαρισμού της συσκευής (Σχήμα 4.11), μέσω του ελαστικού πώματος, ποσότητα διαλύματος  $n-BuLi$  σε εξάνιο και το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη στη στένωση Α. Ακολούθως, εισάγεται μέσω της γραμμής κενού ποσότητα βενζολίου επαρκής, ώστε –μετά τις διαδικασίες που περιγράφονται στη συνέχεια– το τελικό διάλυμα πολυμερισμού να περιέχει από 20 έως 80% βενζόλιο.

Μετά την ψύξη και στερεοποίηση του βενζολίου, η συσκευή του Σχήματος 4.11 απαερώνεται εκ νέου και αποκόπτεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Β. Μόλις υγροποιηθεί ο διαλύτης, τα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής εκπλένονται με το διάλυμα  $n-BuLi$ , ώστε όλες οι δραστικές προσμείξεις, που είναι πιθανώς παρούσες, να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα του  $n-BuLi$ . Η διαδικασία αυτή

επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Μόλις η συσκευή εκπλυθεί πλήρως, ακολουθεί απόσταξη από το τμήμα καθαρισμού στο κυρίως τμήμα της συσκευής. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τοποθέτηση της κεντρικής σφαιρικής φιάλης της συσκευής σε λουτρό νερού-πάγου και της φιάλης του τμήματος καθαρισμού σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας δωματίου.



**Σχήμα 4.11** Συσκευή πολυμερισμού και βρωμίωσης

Μετά την απόσταξη της επιθυμητής ποσότητας διαλύτη στο κυρίως τμήμα της συσκευής, το τμήμα καθαρισμού (που περιέχει ολόκληρη την ποσότητα του *n*-BuLi και τις προσμείξεις) αποκόπτεται από την υπόλοιπη συσκευή με σύντηξη της στένωσης στο σημείο Γ.

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του γυάλινου μαγνήτη θραύεται, αρχικώς, ο γυάλινος υμένας της αμπούλας του μονομερούς (ώστε αυτό να αναμειχθεί στη φιάλη του πολυμερισμού με το διαλύτη) και, στη συνέχεια ο γυάλινος υμένας του απαρχητή. Ο πολυμερισμός του μονομερούς αφήνεται να λάβει χώρα για 20 h.

Μετά το πέρας των 20 h, θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας που περιέχει διάλυμα διφαινυλοαιθυλενίου, το οποίο αφήνεται να αντιδράσει για 2 h. Ακολουθεί η θραύση του υμένα του THF, το οποίο ελαττώνει τη θερμοκρασία πήξεως του βενζολίου επιτρέποντας την πραγματοποίηση της βρωμίωσης στους  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Μετά από 20 min αποστάζεται μικρή ποσότητα διαλύτη από την κεντρική φιάλη της συσκευής σε εκείνη που υποστηρίζει την αντίδραση βρωμίωσης. Μόλις συλλεχθεί κατάλληλη ποσότητα, θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας του 1,4-διβρωμοβουτανίου και, μετά την πλήρη ανάμειξή του με το διαλύτη, ακολουθεί η σταδιακή προσθήκη του διαλύματος πολυμερούς στη φιάλη. Το διάλυμα αφήνεται

υπό ανάδευση για 24 h και ακολουθεί καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη, διήθηση και ξήρανση στον κλίβανο κενού.

#### **4.9 Αντίδραση Προσθήκης Αζιδίου**

Σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL αποστάζεται ποσότητα DMF, προστίθεται το βρωμιωμένο πολυστυρένιο και αφήνεται υπό ανάδευση σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι να διαλυθεί πλήρως.

Στο διάλυμα προστίθεται νατραζίδιο ( $\text{NaN}_3$ ), σε περίσσεια ως προς την ποσότητα (mol) του απαραίτητου πολυμερισμού και η αντίδραση διεξάγεται υπό ανάδευση σε αδρανή ατμόσφαιρα για 48 h. Το προϊόν καταβυθίζεται σε μεθανόλη, διηθείται και ξηραίνεται σε κλίβανο κενού. Ακολουθεί σειρά εκχυλίσεων για την απομάκρυνση του άλατος NaBr.

#### **4.10 Σύνθεση P3HT με Ακραία Αιθυλομαγνήσια**

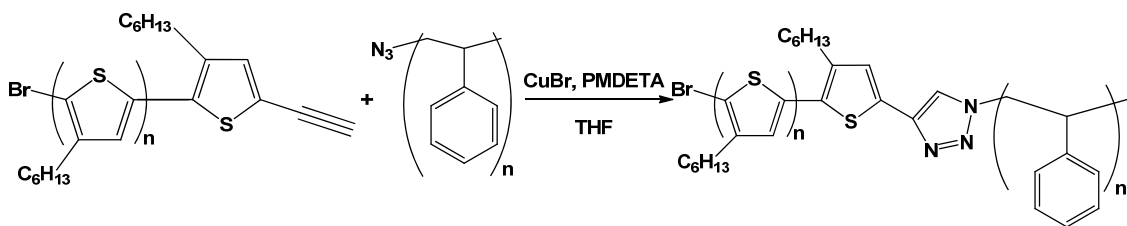
Σε τρίλιμη σφαιρική φιάλη των 500 mL, απαλλαγμένη από υγρασία, προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου (10 g, 31 mmol) και THF (30 mL) και το μείγμα αφήνεται υπό ανάδευση και ροή αργού για 15 min. Στη συνέχεια, προστίθεται διάλυμα 1 M τριτοταγούς βουτυλομαγνησιο-χλωριδίου (31 mL, 31 mmol) και αφήνεται να αντιδράσει για 2 h σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα αραιώνεται με επιπλέον ποσότητα άνυδρου THF (280 mL) και προστίθενται στο μείγμα 0,271 g  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ .

Μετά από 10 min προστίθεται περίσσεια αιθυλομαγνησιο-χλωριδίου (12 mL) και η αντίδραση τερματίζεται με μεθανόλη μετά το πέρας 3 min επιπλέον. Το προϊόν της αντίδρασης καθαρίζεται με διαδοχικές εκχυλίσεις στη συσκευή Soxhlet με διαλύτες μεθανόλη, εξάνια και χλωροφόρμιο.

Το λαμβανόμενο διάλυμα πολυμερούς-χλωροφορμίου συμπυκνώνεται στη γραμμή κενού και καταβυθίζεται σε παγωμένη μεθανόλη. Τελικώς, το πολυμερές διηθείται, ξηραίνεται σε κλίβανο κενού και λαμβάνονται 2 g P3HT που αντιπροσωπεύουν απόδοση 20%.

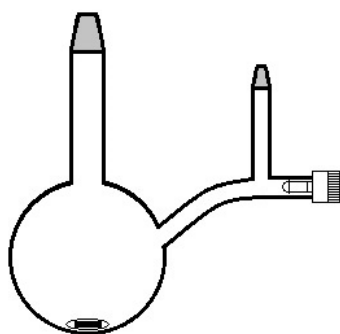
#### **4.11 Σύνθεση Συμπολυμερούς PS-b-P3HT**

Η σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς πραγματοποιείται (Σχήμα 4.12) μέσω της αντίδρασης *click*.



**Σχήμα 4.12** Αντίδραση *click*

Σε συσκευή Schlenk (Σχήμα 4.13) προστίθενται PS-N<sub>3</sub> (0,3 g, 8,23 × 10<sup>-5</sup> mol), P3HT (0,84 g, 1,646 × 10<sup>-4</sup>), CuBr (26 mg, 1,811 × 10<sup>-4</sup> mol) και PMDETA (31,4 mg, 38 μL, 1,811 × 10<sup>-4</sup> mol), τα οποία διαλύονται σε THF (80 mL) που αποστάζεται μέσω της γραμμής κενού στη συσκευή.



**Σχήμα 4.13** Συσκευή Schlenk

Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 5 min και, στη συνέχεια, απαιρώνεται τρεις φορές. Τέλος, η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό ελαίου με σταθερή θερμοκρασία 40 °C για 3 ημέρες. Το διάλυμα καθαρίζεται από το χαλκό με τη βοήθεια στήλης, η οποία πληρούται με silica gel μέχρι τα 2/3 του μήκους της, ενώ στο κατώτερο μέρος της τοποθετείται ένα στρώμα υαλοβάμβακα που παρεμποδίζει τη μεταφορά του υλικού πλήρωσης στο διάλυμα.

Ακολουθούν εκπλύσεις του περιεχομένου της στήλης με χλωροφόρμιο, συμπύκνωση του διαλύματος, καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη και ξήρανση του προϊόντος υπό κενό.

#### **4.12 Συσκευές Μοριακού Χαρακτηρισμού**

##### **α. 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  $\mu$ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγέθους πόρων από  $10^2$  ως  $10^6$  Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο με παροχή  $1\text{ mL min}^{-1}$  σε θερμοκρασία  $40\text{ }^\circ\text{C}$ .

β. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H NMR}$ )

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

γ. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

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

δ. Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

Η φασματοφωτομετρία ορατού χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τον προσδιορισμό του ομοπολυμερούς P3HT και του συμπολυμερούς PS-b-P3HT. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα UV-Vis με διαλύτη χλωροφόρμιο σε συσκευή Perkin-Elmer Lambda 650. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

ε. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Χρησιμοποιήθηκε η συσκευή DSC 2910 της TA Instruments. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μέτρηση ήταν περίπου  $10\text{ mg}$ , κλεισμένη σε «μη ερμητική» κάψα αργιλίου. Η κάψα που περιέχει το δείγμα θερμαίνεται συνήθως μέχρι τους  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , με ρυθμό θέρμανσης  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , όπου παραμένει για  $10\text{ min}$  και ψύχεται με υγρό άζωτο και ρυθμό ψύξης  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  μέχρι τους  $-150\text{ }^\circ\text{C}$ . Η θερμοκρασία σταθεροποιείται για  $10\text{ min}$  στη συνέχεια, το δείγμα θερμαίνεται πάλι μέχρι  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , με ρυθμό θέρμανσης  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  και, τελικώς, ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

στ. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

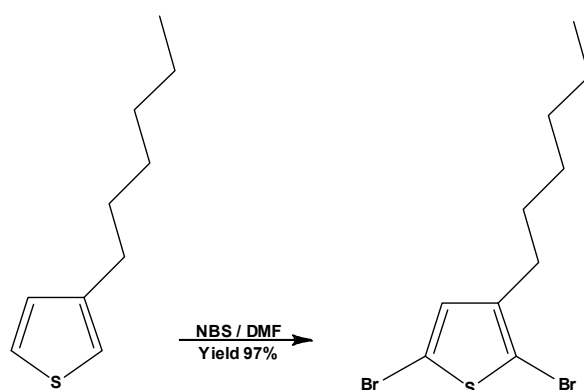


Για τη θερμοσταθμική ανάλυση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Q50 της TA Instruments. Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι τους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 5. Αποτελέσματα–Συζήτηση

### 5.1 Αντίδραση Βρωμίωσης 3-Εξυλοθειοφαινίου

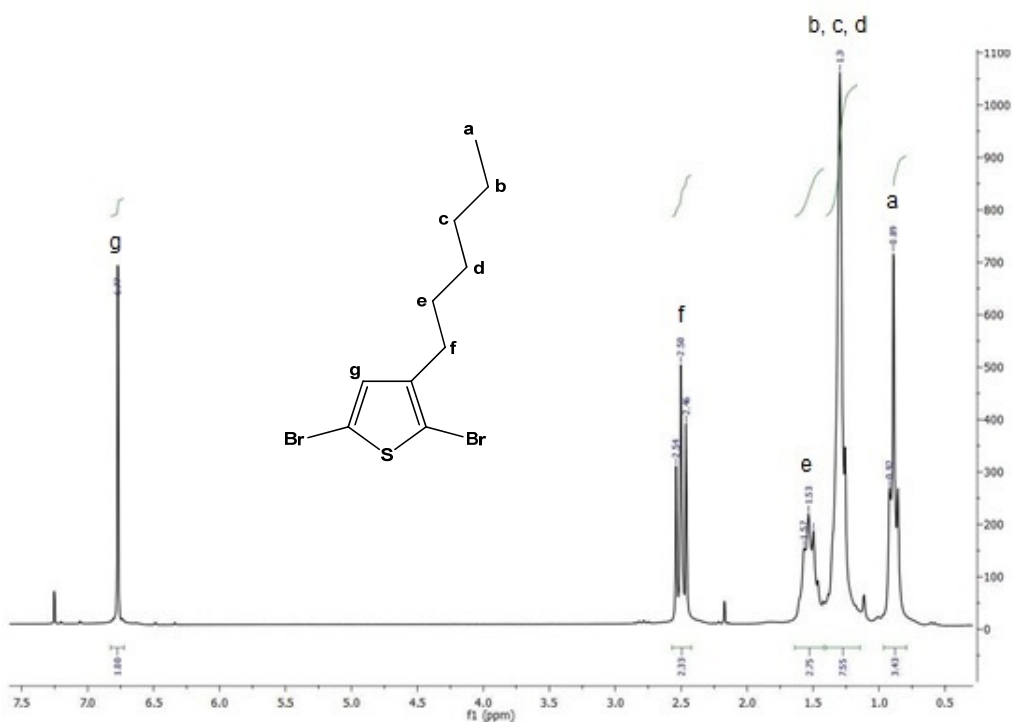
Η αντίδραση βρωμίωσης πραγματοποιείται με προσθήκη του αντιδραστήριου *N*-βρωμοσουλφοκινιμίδιου (NBS) στο διάλυμα 3-εξυλοθειοφαινίου απουσία φωτός. Τα προϊόντα της αντίδρασης προκύπτουν μέσω της υποκατάστασης του υδρογόνου από βρώμιο στην αλλυλική θέση.



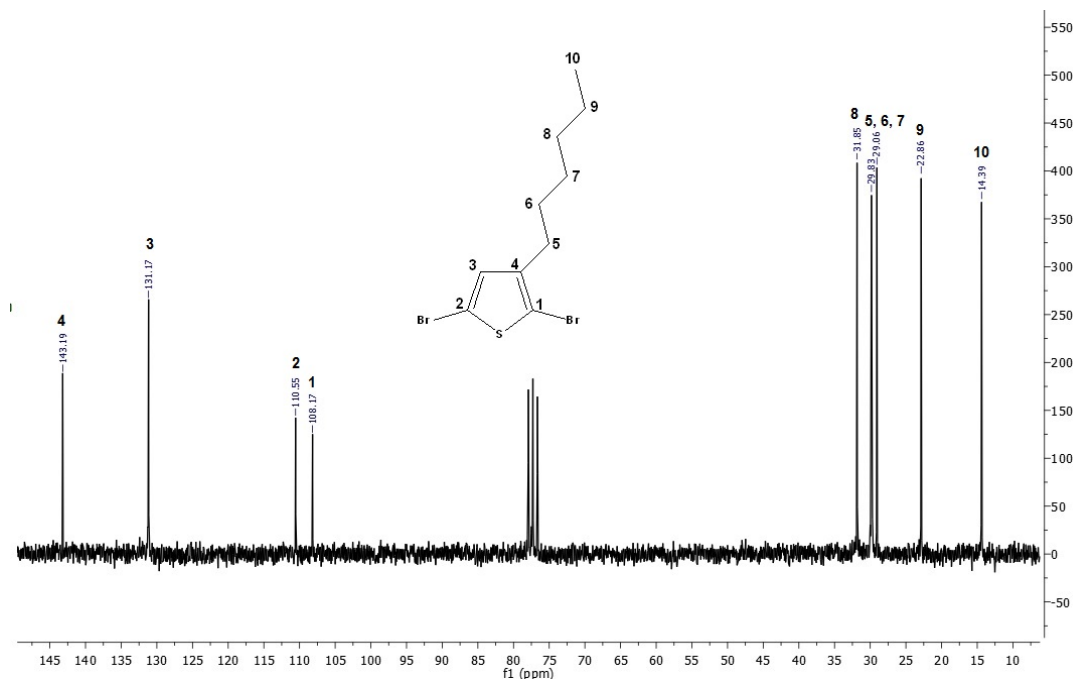
**Σχήμα 5.1** Αντίδραση βρωμίωσης 3-εξυλοθειοφαινίου

Κατά τη βρωμίωση κάποιος δεσμός C–H σε έναν κορεσμένο άνθρακα διασπάται και το υδρογόνο αντικαθίσταται από αλογόνο. Από μελέτες προκύπτει ότι οι αλλυλικές βρωμιώσεις με NBS πραγματοποιούνται μέσω ενός αλυσωτού μηχανισμού ριζών δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο, το οποίο προσδιορίζει το προϊόν, περιλαμβάνει την απόσπαση ενός αλλυλικού υδρογόνου και του Br• με σχηματισμό της αντίστοιχης αλλυλικής ρίζας. Στη συνέχεια, η αλλυλική ρίζα αντιδρά με το Br<sub>2</sub> σχηματίζοντας το προϊόν και μια ρίζα Br•, η οποία ανακυκλώνεται επιστρέφοντας στο πρώτο στάδιο για να συνεχίσει την αλυσωτή αντίδραση.

Η πιστοποίηση του τελικού προϊόντος 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου επιτυγχάνεται με λήψη φάσματος <sup>1</sup>H NMR (Σχήμα 5.2) και <sup>13</sup>C NMR (Σχήμα 5.3).



Σχήμα 5.2 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του DBHT σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$  στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$



Σχήμα 5.3 Φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR του DBHT σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$  στους  $25\text{ }^\circ\text{C}$

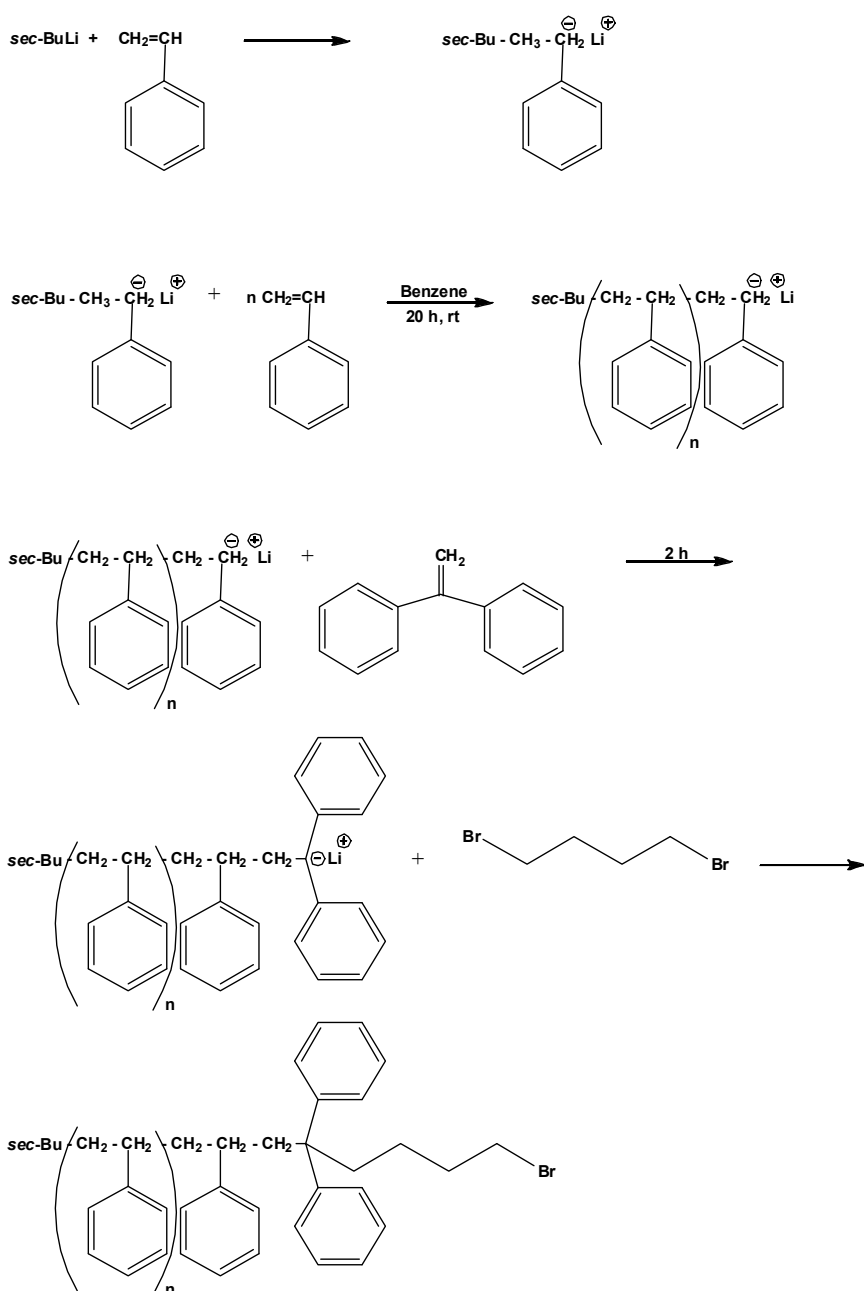
Η απόδοση της αντίδρασης βρωμίωσης προκύπτει σχεδόν 70%. Το ποσοστό της υπολογίζεται μετά τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) 6,77 (s, 1 H), 2,50 (t, 2 H), 1,53 (pentet, 2 H), 1,30 (m, 6 H), 0,89 (t, 3 H)

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz) 142,98, 130,94, 110,29, 107,91, 31,56, 29,54, 29,48, 28,78, 22,56, 14,07.

## 5.2 Σύνθεση Πολυστυρενίου και Βρωμίωση

Η πορεία σύνθεσης του πολυστυρενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4.

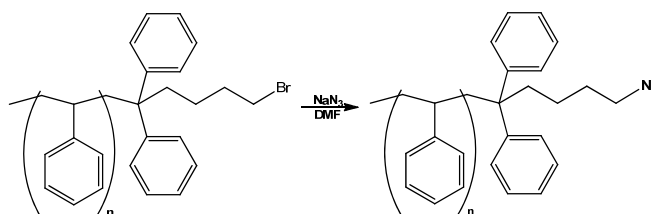


**Σχήμα 5.4** Αντίδραση πολυμερισμού στυρενίου και βρωμίωσης του πολυμερούς

Αρχικώς, πραγματοποιείται ο πολυμερισμός του στυρενίου χρησιμοποιώντας ως απαρχητή *sec*-BuLi. Μόλις ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός ακολουθεί η προσθήκη του DPE στο ζωντανό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας προς αποφυγή δημιουργίας διμερών πολυμερούς. Η βρωμίωση πραγματοποιείται με το αντιδραστήριο 1,4-διβρωμοβουτάνιο σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (-10 °C).

### 5.3 Αντίδραση Προσθήκης Αζιδίου

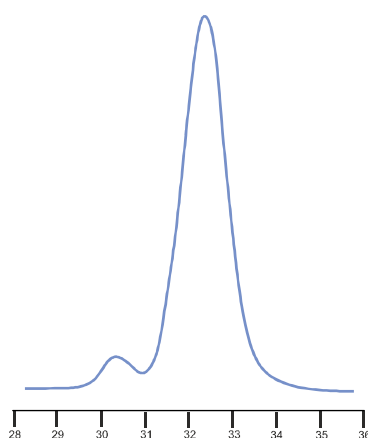
Σε διάλυμα του πολυμερούς PS-Br προστίθεται περίσσεια νατραζιδίου (NaN<sub>3</sub>). Κατά την αντίδραση, στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας λαμβάνει χώρα αντικατάσταση του Br από N<sub>3</sub> με σχηματισμό NaBr (Σχήμα 5.5). Το τελικό πολυμερές χαρακτηρίζεται με SEC, <sup>1</sup>H NMR, IR και TGA.



**Σχήμα 5.5** Αντίδραση προσθήκης αζιδίου

#### α. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Η κορυφή που παρουσιάζει το PS-N<sub>3</sub> στη SEC φαίνεται στο Σχήμα 5.6.



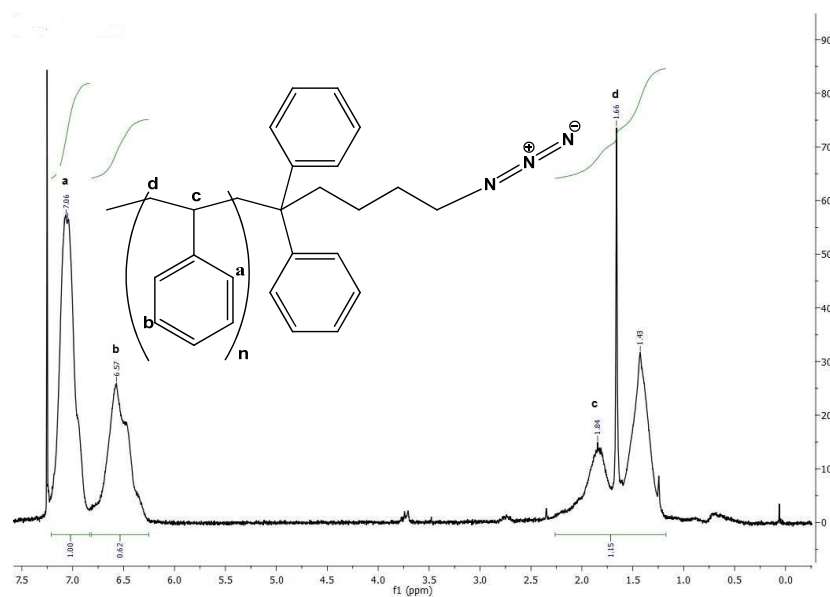
**Σχήμα 5.6** Χρωματογράφημα SEC του PS-N<sub>3</sub> σε διαλύτη THF στους 25 °C

Η μικρή κορυφή, που αντιστοιχεί σε όγκο έκλουσης 30,5 mL, οφείλεται στην ύπαρξη διμερούς του πολυμερούς σε ποσοστό ~10%, το οποίο δημιουργήθηκε από τη

σύνδεση δύο πολυμερικών αλυσίδων στις ακραίες θέσεις του 1,4-διβρωμοβουτανίου κατά τη βρωμίωση του πολυμερούς.

### β. $^1\text{H}$ Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

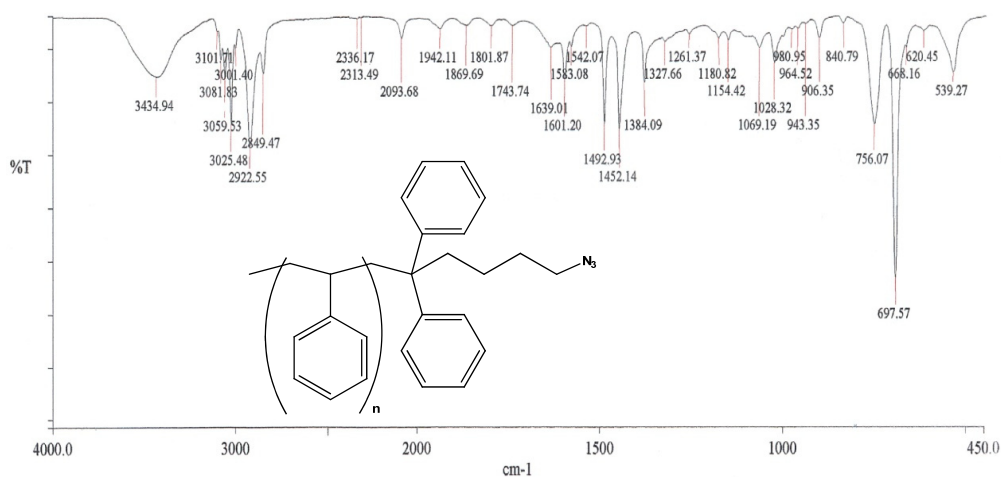
Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του Σχήματος 5.7 επιβεβαιώνει τη σύνθεση του PS- $\text{N}_3$ , αφού υπάρχουν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές στα αναμενόμενα ppm.



Σχήμα 5.7 Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του PS- $\text{N}_3$

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz) 7,06 (s, 2 H), 6,57 (t, 2 H), 1,84 (m 2 H), 1,66 (m, 2 H).

### γ. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

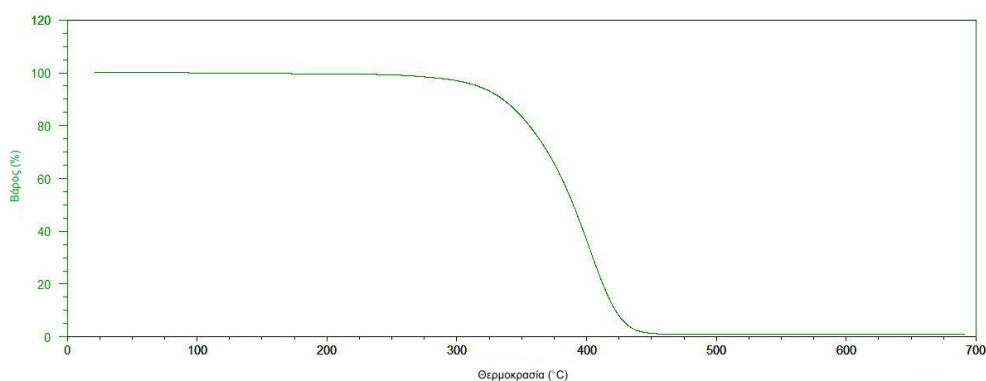


Σχήμα 5.8 Φάσμα FTIR του PS- $\text{N}_3$

Οι κορυφές στα 3082, 3059 και 3025  $\text{cm}^{-1}$  (Σχήμα 5.8), καθώς και στα 1601, 1493 και 1452  $\text{cm}^{-1}$  είναι οι απορροφήσεις από το τμήμα του αρωματικού δακτυλίου. Οι κορυφές στα 2922 και 2849  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στα μεθυλένια. Τέλος, οι κορυφές 765 και 668  $\text{cm}^{-1}$  αντιπροσωπεύουν τους δεσμούς C–H εκτός του αρωματικού δακτυλίου.

#### δ. Θερμοσταθμική Ανάλυση

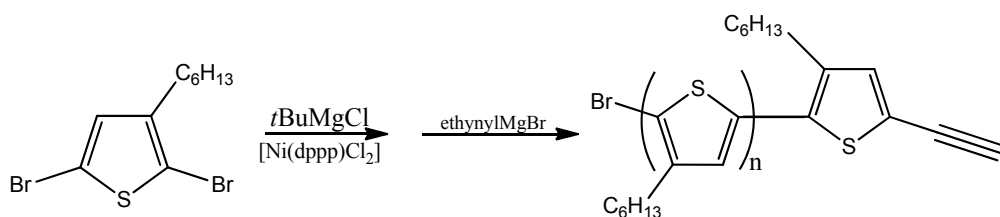
Η θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς (Σχήμα 5.9) εκκινεί με μια μετάπτωση στη θερμοκρασία των 310 °C. Το πολυμερές αποικοδομείται πλήρως στους 430 °C.



Σχήμα 5.9 Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PS–N<sub>3</sub>

### 5.4 Σύνθεση P3HT με Ακραία Αιθυνολομάδα

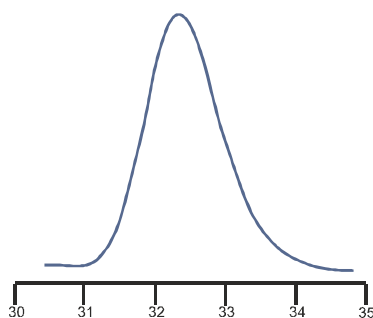
Η πορεία σύνθεσης πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.10. Στο βρωμιωμένο μονομερές προστίθεται αντιδραστήριο Grignard, το οποίο υποκαθιστά το μεγαλύτερο ποσοστό του Br της θέσης 5 με χλωριούχο μαγνήσιο. Ακολουθεί η προσθήκη καταλύτη νικελίου, στις θέσεις των Cl του οποίου συνδέονται δύο μονομερικές μονάδες και η οξειδωτική βαθμίδα του Ni αυξάνεται κατά 2. Μέσω αναγωγικής απόσπασης δημιουργείται ένα διμερές, ο καταλύτης επαναδημιουργείται και η πολυμερική αλυσίδα αναπτύσσεται μετά από σειρά καταλυτικών κύκλων.



Σχήμα 5.10 Αντίδραση σύνθεσης του P3HT με προσθήκη ακραίας αιθυνολομάδας

Ακολούθως, προστίθεται στο διάλυμα περίσσεια αιθυνολυομαγνησιο-βρωμιδίου, το οποίο εισάγεται ως ακραία ομάδα της πολυμερικής αλυσίδας. Το πολυμερές χαρακτηρίζεται με SEC,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR, UV-Vis, TGA και DSC.

α. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

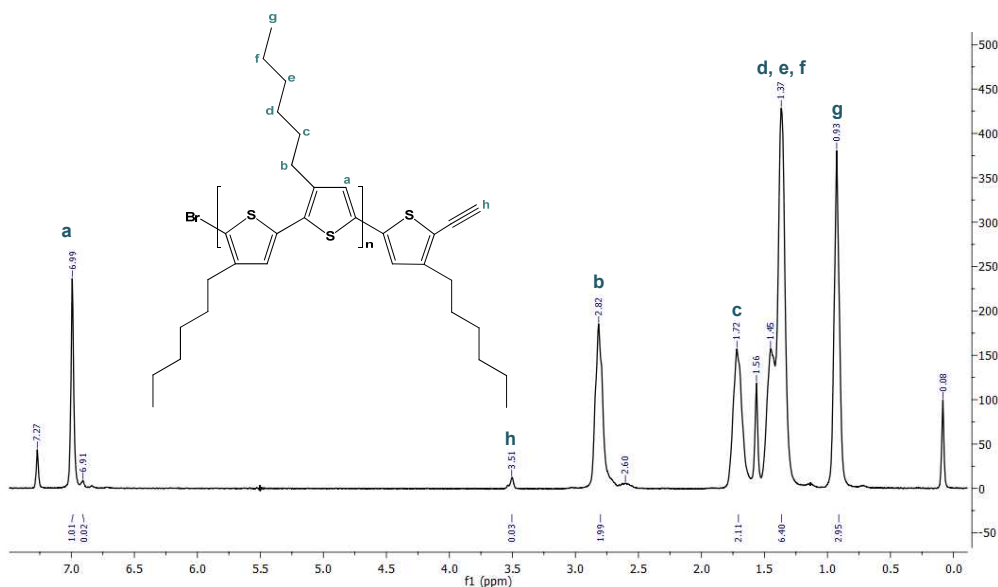


**Σχήμα 5.11** Χρωματογράφημα της σύνθεσης P3HT σε διαλύτη THF

Η σύζευξη του σκελετού του P3HT πιστεύεται ότι δημιουργεί ένα δύσκαμπτο μόριο με ραβδοειδή εμφάνιση, γεγονός που αυξάνει την υδροδυναμική ακτίνα και, ως εκ τούτου, το μοριακό βάρος που υπολογίζεται μέσω GPC υπερεκτιμάται<sup>93</sup> κατά 1,6–2 φορές, σε σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου.

β.  $^1\text{H}$  Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

Το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του P3HT φαίνεται στο *Σχήμα 5.12*.



**Σχήμα 5.12** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του P3HT

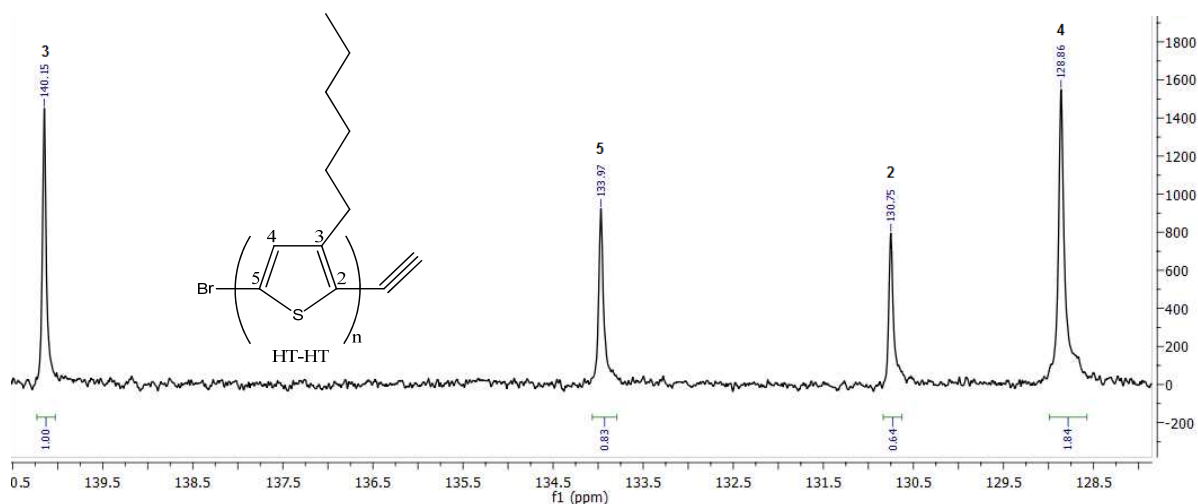


Οι κορυφές του φάσματος αποτελούν απόδειξη του πολυμερισμού του 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου. Η πιο χαρακτηριστική κορυφή είναι εκείνη του αρωματικού πρωτονίου στα 6,99 ppm, η οποία αποδεικνύει HT–HT διαμόρφωση<sup>94</sup>. Από το φάσμα <sup>1</sup>H NMR είναι δυνατό να υπολογισθεί και το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Η κορυφή h αντιστοιχεί στο συντονισμό ενός πρωτονίου και η κορυφή b στο συντονισμό δυο πρωτονίων. Επομένως, h/b = 1/2x, από το φάσμα 1/2x = 0,03/1,99 άρα x = 50 μονομερικές μονάδες. Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος του 3HT είναι 168, το  $\bar{M}_w$  του P3HT θα είναι 50 × 168 = 8400.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz) 6,99 (s, 2 H), 3,51 (s, 1 H), 2,82 (s, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 1,37 (m, 2 H), 0,93 (s, 3 H).

γ. <sup>13</sup>C Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

Το *Σχήμα 5.13* παρουσιάζει το φάσμα <sup>13</sup>C NMR του P3HT.



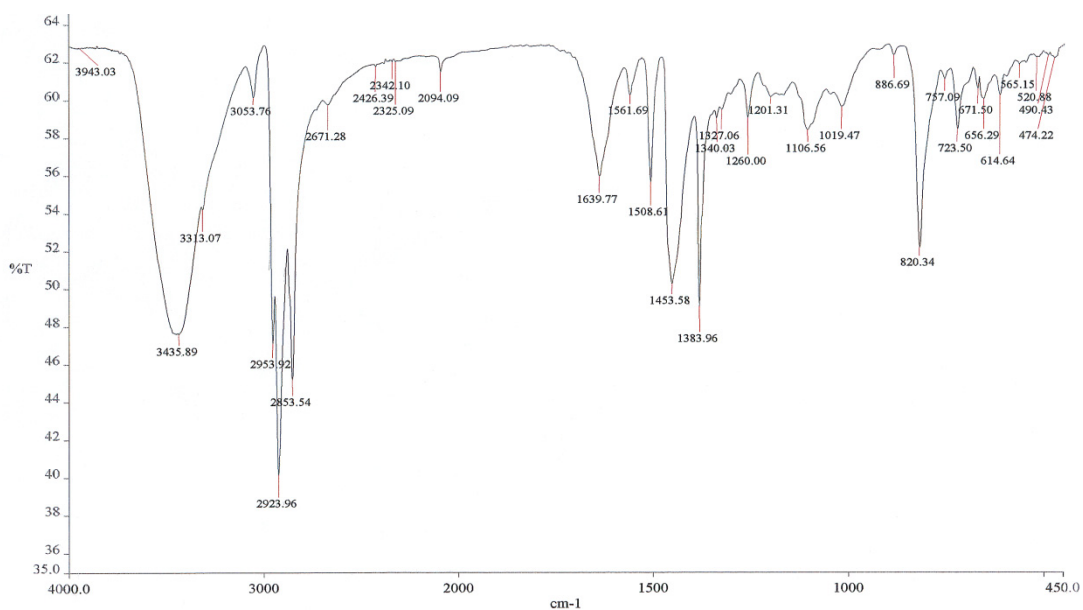
**Σχήμα 5.13** Φάσμα <sup>13</sup>C NMR του P3HT

Μέσω του φάσματος αυτού μπορεί να ταυτοποιηθεί η διαμόρφωση του πολυμερούς. Από τις κορυφές του <sup>13</sup>C NMR επιβεβαιώνεται ότι η διαμόρφωση του πολυμερούς είναι τοποκανονική (HT–HT).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz) 140,15, 133,97, 130,97, 130,75, 128,86.

δ. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Όπως προκύπτει από το *Σχήμα 5.14*, η χαρακτηριστική κορυφή της αιθυλοματάδας στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας πιστοποιείται από το φάσμα FTIR του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου).

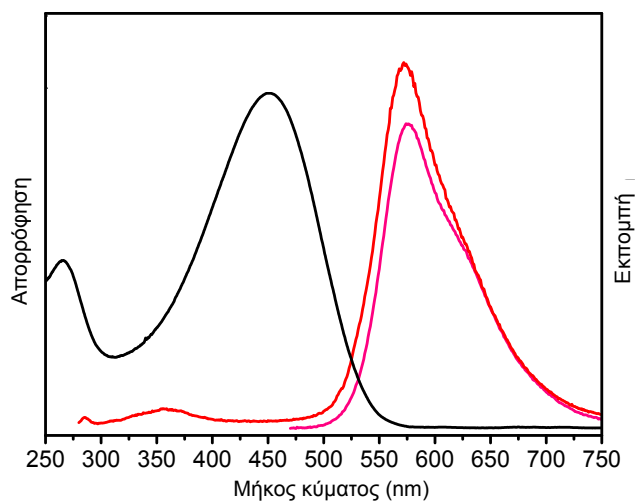


**Σχήμα 5.14** Φάσμα FTIR του P3HT με ακραία αιθυλομομάδα

Στο φάσμα φαίνονται οι κορυφές στα  $3313\text{ cm}^{-1}$  και  $2094\text{ cm}^{-1}$  από τις δονήσεις του τριπλού δεσμού του αιθυλίου και του τριπλού δεσμού μεταξύ C–C, αντιστοίχως.

ε. Φασματοσκοπία Ορατού–Υπεριώδους

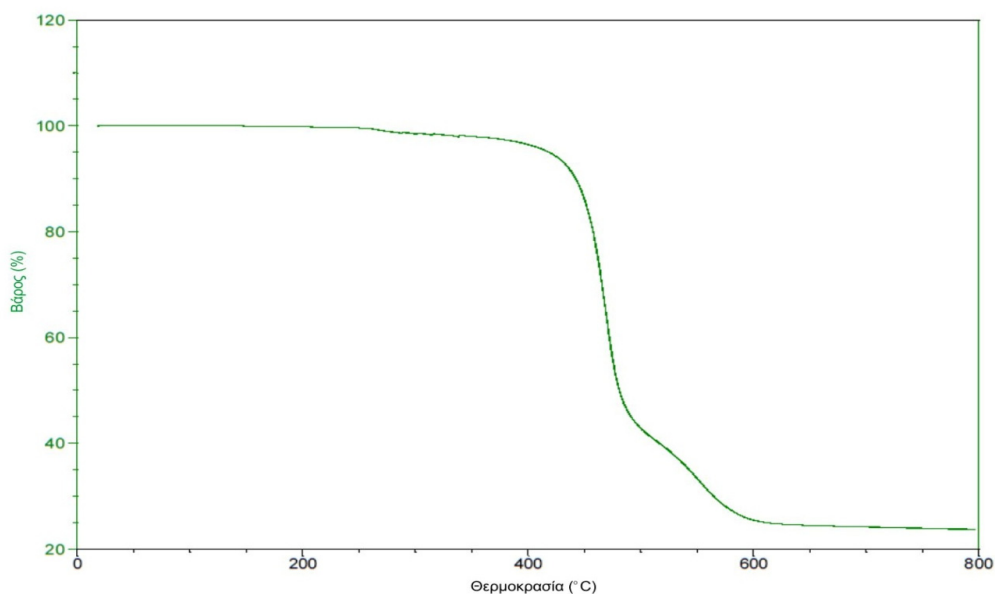
Το πολυμερές απορροφά κυανό (Σχήμα 5.15) και το μέγιστο εκπομπής αντιστοιχεί στα  $575\text{ nm}$  (πορτοκαλί απόχρωση). Το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης σε χλωροφόρμιο,  $\lambda_{max}$  είναι  $450\text{ nm}$ .



**Σχήμα 5.15** Φάσμα UV–Vis του P3HT σε διαλύτη  $\text{CHCl}_3$

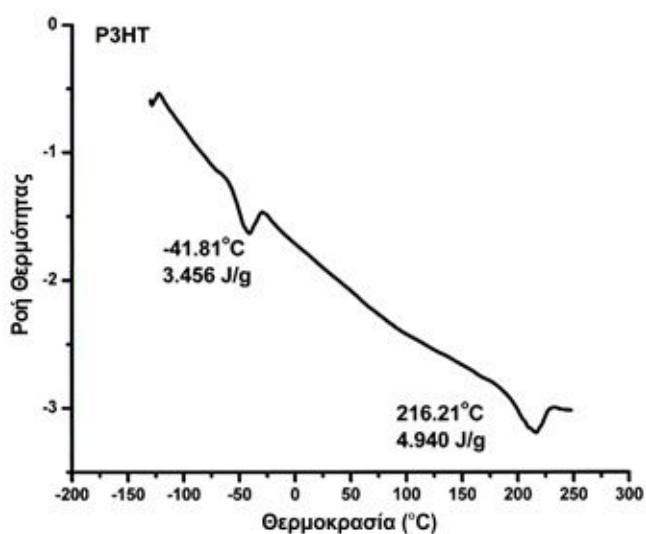
### στ. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Η θερμική αποικοδόμηση του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) εκκινεί στη θερμοκρασία των 450 °C και ακολουθεί μια απότομη μετάπτωση στους 490 °C (Σχήμα 5.16). Η ολική απώλεια βάρους λαμβάνει χώρα στους 570 °C, όπου το πολυμερές αποικοδομείται πλήρως.



**Σχήμα 5.16** Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει θερμοκρασίας για το P3HT

### ζ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

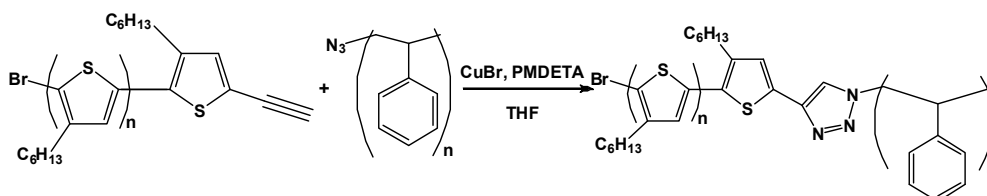


**Σχήμα 5.17** Διάγραμμα καμπύλης DSC για το ομοπολυμερές P3HT

Το πολυμερές θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι ορισμένης θερμοκρασίας. Αυτή καθορίζεται με τρόπο, ώστε να υπερβαίνει τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως του ομοπολυμερούς. Το ομοπολυμερές παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να αποκτήσει τη σταθερότερη διαμόρφωση και, ακολούθως, αρχίζει να ψύχεται. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται ανόπτηση (annealing). Από την καμπύλη του Σχήματος 5.17 μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας του ομοπολυμερούς. Το πολυμερές εμφανίζει σημείο τήξεως 216 °C. Η μετάπτωση στη θερμοκρασία των -41 °C οφείλεται στην εξυλ-ομάδα.

### 5.5 Σύνθεση Συμπολυμερούς PS-*b*-P3HT

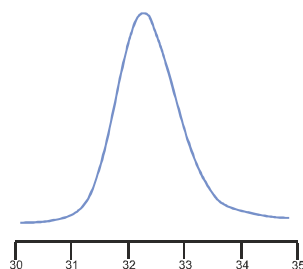
Η σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς πραγματοποιήθηκε μέσω της αντίδρασης *click*. Πρόκειται για μια 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη με αλκυλοαζίδια. Τα αλκυλοαζίδια παράγονται με ευκολία από την αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με NaN<sub>3</sub> και μπορούν να αντιδράσουν, τόσο με ηλεκτρονιακά πτωχά (HOMO<sub>διπτόλου</sub> / LUMO<sub>διπολαρόφιλου</sub>), όσο και με ηλεκτρονιακά πλούσια (HOMO<sub>διπολαρόφιλου</sub> / LUMO<sub>διπτόλου</sub>) αλκύνια. Τα προϊόντα που παράγονται με τη βοήθεια αλκυνίων καλούνται τριαζόλια και ο δακτύλιος που σχηματίζεται δακτύλιος τριαζολίου.



**Σχήμα 5.18** Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς με αντίδραση χημείας *click*

Το πολυμερές χαρακτηρίζεται με SEC, <sup>1</sup>H NMR, IR, UV-Vis, TGA και DSC.

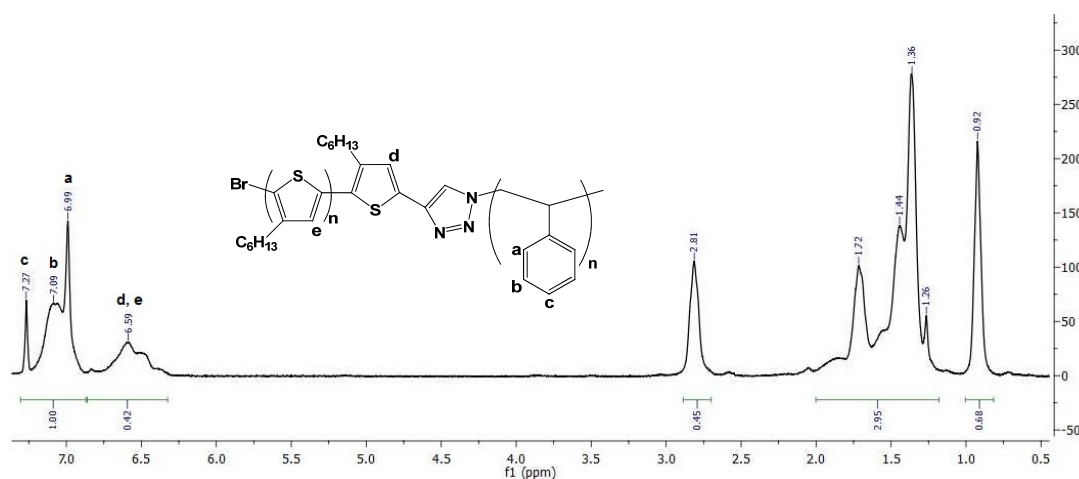
α. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών



**Σχήμα 5.19** Χρωματογράφημα του PS-*b*-P3HT σε THF

Από το χρωματογράφημα του Σχήματος 5.19 προκύπτει η μοριακή κατανομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς ίση με 1,04.

### β. $^1\text{H}$ Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός

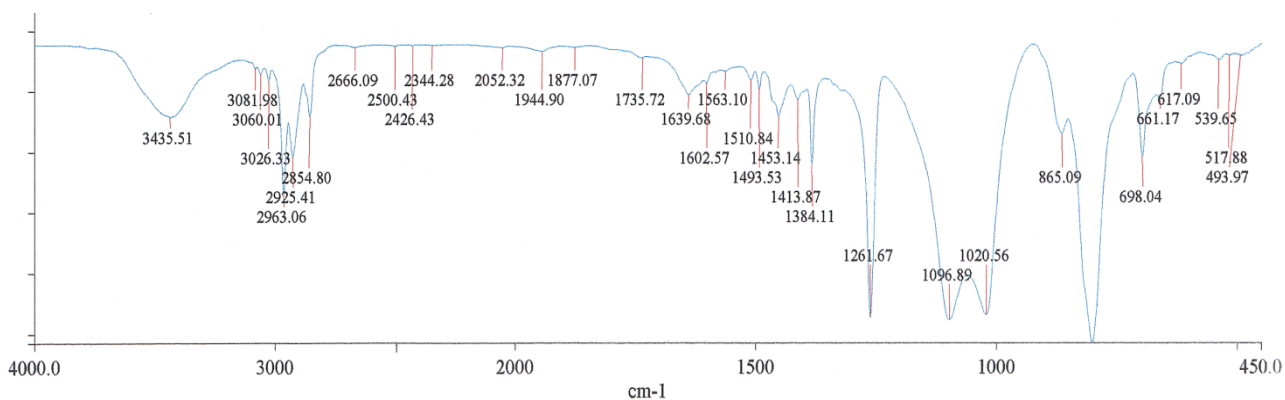


**Σχήμα 5.20** Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του PS-b-P3HT

Από το φάσμα  $^1\text{H}$  NMR (Σχήμα 5.20) φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του PS και του P3HT, οι οποίες διαπιστώθηκαν από τα Σχήματα 5.7 και 5.12, αντιστοίχως.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz) 7,27 (m, 2 H), 7,09 (m, 2 H), 6,.99 (m, 2 H), 6,60 (m, 2 H).

### γ. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

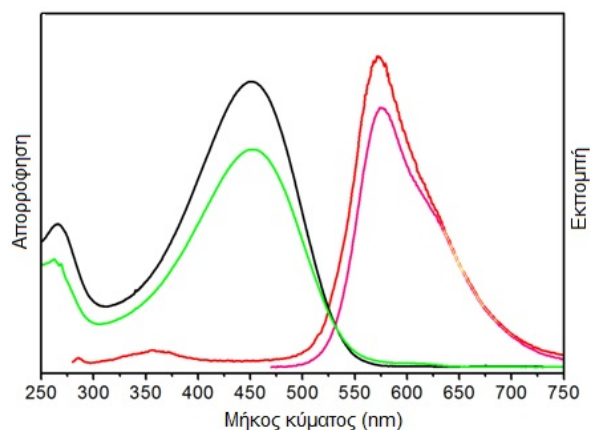
Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P3HT.



**Σχήμα 5.21** Φάσμα IR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-P3HT

#### δ. Φασματοσκοπία Ορατού–Υπεριώδους

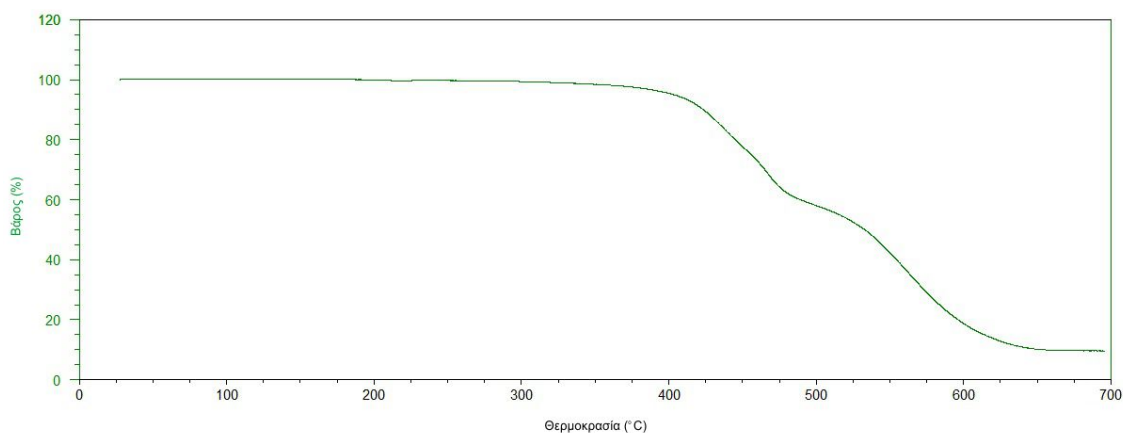
Η ένωση των δύο συσταδών που αποτελούν το συμπολυμερές δε δημιουργεί τροποποίηση ή μεταβολή στην απορροφώσα ομάδα του Ρ3ΗΤ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.22.



**Σχήμα 5.22** Φάσμα UV–Vis του δισυσταδικού PS-b-P3HT σε διαλύτη CHCl<sub>3</sub>

Η καμπύλη που αντιστοιχεί στο δισυσταδικό συμπολυμερές (πράσινο χρώμα) δείχνει την ίδια ακριβώς απορρόφηση (450 nm) με το ομοπολυμερές του 3-εξυλοθειφαινίου.

#### ε. Θερμοσταθμική Ανάλυση

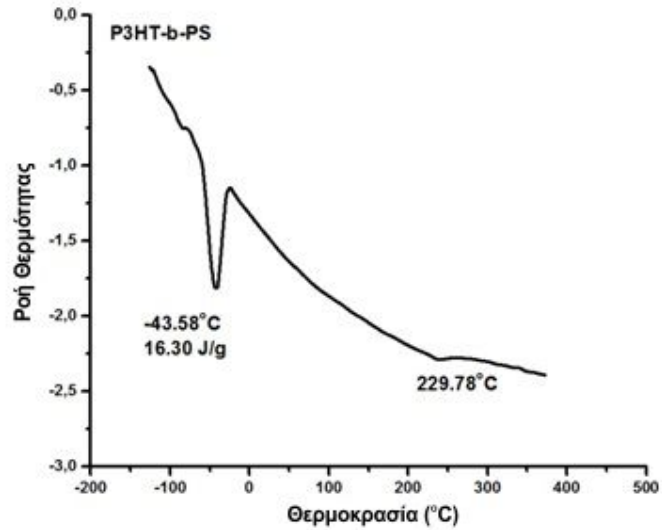


**Σχήμα 5.23** Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το PS-b-P3HT

Η θερμική αποικοδόμηση του δισυσταδικού συμπολυμερούς εκκινεί στη θερμοκρασία των 425 °C περίπου. Παρουσιάζει μια μετάπτωση στους 470 °C και συνεχίζει να αποικοδομείται έως τους 610 °C. Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται αποτελούν ένδειξη της ύπαρξης δύο συσταδών.

στ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Όπως προκύπτει από τη DSC, το πολυμερές 3-εξυλοθειοφαινίου παρουσιάζει  $T_m$  στους 229,78 °C (Σχήμα 5.24).



**Σχήμα 5.24** Διάγραμμα καμπύλης DSC για το δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-P3HT

Η  $T_m$  για το δισυσταδικό συμπολυμερές φαίνεται μεγαλύτερη (Σχήμα 5.24), γεγονός που οφείλεται στη συστάδα του PS, η οποία αυξάνει τη θερμοκρασία τήξεως.

## 6. Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία μελετά τη σύνθεση ομοπολυμερών του 3-εξυλοθειοφαινίου και των δισυσταδικών συμπολυμερών του με πολυστυρένιο, καταλλήλων για χρήση σε οργανικά φωτοβολταϊκά στοιχεία βέλτιστης ετεροεπαφής. Για τη σύνθεση των γραμμικών συμπολυμερών 3-εξυλοθειοφαινίου και στυρενίου συνδυάζονται τεχνικές ανιοντικού πολυμερισμού και καταλυτικής πολυσυμπύκνωσης.

Η σύνθεση των ομοπολυμερών στυρενίου με προσθήκη ακραίας ομάδας αζιδίου πραγματοποιήθηκε μέσω ανιοντικού πολυμερισμού και ελήφθησαν τα επιθυμητά μοριακά χαρακτηριστικά (μοριακό βάρος, κατανομή μοριακών βαρών) και υψηλή απόδοση πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός του στυρενίου πραγματοποιήθηκε με απαρχητή *sec*-BuLi. Ακολούθησε η προσθήκη διφαινυλοαιθυλενίου στο ζωντανό άκρο της αλυσίδας και η βρωμίωση του πολυμερούς με 1,4-διβρωμοβουτάνιο σε θερμοκρασία  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Από το βρωμιωμένο πολυστυρένιο παρασκευάστηκε –μέσω της προσθήκης νατραζιδίου– το τελικό πολυμερές PS–N<sub>3</sub>, το οποίο χαρακτηρίστηκε με <sup>1</sup>H NMR, Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών, Θερμοσταθμική Ανάλυση και Φασματοσκοπία IR.

Η πειραματική διαδικασία για τη σύνθεση του αγώγιμου ομοπολυμερούς, P3HT, με ακραία αιθυλομάδα έλαβε χώρα σε διάλυμα τετραϋδροφουρανίου και θερμοκρασία δωματίου. Ο πολυμερισμός οδήγησε σε απόδοση μικρότερη από την αναμενόμενη, γεγονός που ίσως να οφείλεται στους χρόνους αντίδρασης ή σε προσμείξεις των αντιδρώντων. Προηγήθηκε η αντίδραση βρωμίωσης του 3-εξυλοθειοφαινίου και η πιστοποίηση της σύνθεσης του βρωμιωμένου παραγώγου, μέσω Φασματοσκοπίας NMR (<sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C).

Μετά την προσθήκη της ακραίας ομάδας πιστοποιήθηκε, από το φάσμα FTIR του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου), η χαρακτηριστική κορυφή της αιθυλομάδας στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας. Το ομοπολυμερές απορροφά ορατή ακτινοβολία στην περιοχή του κυανού και το μέγιστο εκπομπής αντιστοιχεί στα 575 nm. Από το φάσμα



Ορατού–Υπεριώδους του πολυμερούς προκύπτει ότι το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης σε χλωροφόρμιο είναι 450 nm.

Το ομοπολυμερές πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο) χαρακτηρίστηκε με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών. Το μοριακό βάρος που προσδιορίστηκε ήταν 13000, το οποίο θεωρείται 1,6–2 φορές μεγαλύτερο από το πραγματικό, λόγω της ακαμψίας της μακρομοριακής αλυσίδας. Η κατανομή μοριακών βαρών κρίθηκε ικανοποιητική. Προσδιορίστηκε μειωμένο, σχετικώς, ποσοστό κρυσταλλικότητας (~15%), όπως διαπιστώνεται από το διάγραμμα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, γεγονός που παρατηρείται, συνήθως, στις αλυσίδες P3HT με μεγάλα μοριακά βάρη. Όπως προκύπτει από αναλύσεις σκέδασης ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες (SAXS)<sup>70</sup>, αυτό συμβαίνει λόγω της έναρξης αναδίπλωσης των μακρομοριακών αλυσίδων, η οποία οφείλεται στην εσωτερική αταξία των κρυσταλλικών περιοχών του P3HT. Τέλος, από το φάσμα <sup>1</sup>H NMR επιβεβαιώθηκε η μετατροπή του 2,5-διβρωμο-3-εξυλοθειοφαινίου σε πολυμερές, προσδιορίστηκε το μοριακό βάρος του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) (8400) και αποδείχθηκε η HT–HT διαμόρφωσή του. Οι κορυφές του <sup>13</sup>C Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ταυτοποίησαν και επιβεβαίωσαν την τοποκανονική διαμόρφωση (rr-P3HT) του πολυμερούς.

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση απέδειξε ότι η θερμική αποικοδόμηση του πολυ(3-εξυλοθειοφαινίου) εκκινεί στη θερμοκρασία των 450 °C και ακολουθεί μια απότομη μετάπτωση στους 490 °C. Ολική απώλεια βάρους παρατηρείται στους 570 °C, όπου το πολυμερές αποικοδομείται πλήρως.

Μετά την ανεξάρτητη σύνθεση των δύο συστάδων ακολούθησε η αντίδραση *click*, μέσω της οποίας δημιουργήθηκε το δισυσταδικό συμπολυμερές δομής δότη/μονωτή που παρουσιάζει χαρακτηριστικά αυτο-οργάνωσης στη νανοκλίμακα. Η μέθοδος αυτή αντιπροσωπεύει μια 1,3 διπολική κυκλοπροσθήκη με αλκυλοαζίδια, τα οποία παράγονται από την αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με NaN<sub>3</sub>. Κατά την εφαρμογή της πειραματικής διαδικασίας δεν παρατηρήθηκαν δυσκολίες, ενώ τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοριακό χαρακτηρισμό του συμπολυμερούς (Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών, <sup>1</sup>H Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός, Φασματοσκοπία IR, Φασματοφωτομετρία Ορατού–Υπεριώδους, Θερμοσταθμική Ανάλυση και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης) ήταν τα αναμενόμενα.

Η μοριακή κατανομή του δισυσταδικού συμπολυμερούς προσδιορίστηκε από το χρωματογράφημα SEC ίση με 1,04. Η ομάδα του P3HT που απορροφά στο ορατό δεν υπέστη τροποποίηση ή μεταβολή κατά την ενσωμάτωση του ομοπολυμερούς στο συμπολυμερές, όπως διαπιστώθηκε από το φάσμα UV–Vis. Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται κατά τη Θερμοσταθμική Ανάλυση αποτελούν ένδειξη της ύπαρξης

δύο συστάδων. Το συμπολυμερές PS-b-P3HT παρουσιάζει μια μετάπτωση στους 470 °C και συνεχίζει να αποικοδομείται έως τους 610 °C.

Μελλοντικό στόχο αποτελεί η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών P3HT με αρχιτεκτονική δότη/δέκτη  $e^-$ . Η συστάδα του π-P3HT θα λειτουργεί ως δότης ηλεκτρονίων και η δεύτερη συστάδα θα αποτελείται από PS, εμβολιασμένο με μονάδες φουλερενίου, το οποίο λειτουργεί ως δέκτης ηλεκτρονίων.

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ–ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ–ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

|                         |  |
|-------------------------|--|
| PAT                     | Poly(alkylthiophene)                                       |
| P3AT                    | Poly(3-alkylthiophene)                                     |
| P3OT                    | Poly(3-octylthiophene)                                     |
| CNT                     | Carbon Nanotubes   |
| P3HT                    | Poly(3-hexylthiophene)                                     |
| rr-P3HT                 | regioregular poly-3-hexyl thiophene                        |
| HOMO                    | Highest Occupied Molecular Orbital                         |
| LUMO                    | Lowest Unoccupied Molecular Orbital                        |
| Ni(dppp)Cl <sub>2</sub> | 1,3- <i>bis</i> (diphenylphosphino)-propane dichloronickel |
| Ni(dppe)Cl <sub>2</sub> | 1,3- <i>bis</i> (diphenylphosphino)-ethane dichloronickel  |
| GRIM                    | Grignard Metathesis  |
| BHJ                     | Bulk Heterojunction  |
| LDA                     | Lithium Diisopropylamide                                   |
| PCBM                    | Phenyl-C <sub>61</sub> -butyric acid methyl ester          |
| PDI                     | Polydispersity Index                                       |
| SEC                     | Size Exclusion Chromatography                              |
| TLC                     | Thin Layer Chromatography                                  |
| NMR                     | Nuclear Magnetic Resonance                                 |
| UV–Vis                  | Ultraviolet–Visible spectroscopy                           |
| SEM                     | Scanning Electron Microscopy                               |
| AFM                     | Atomic Force Microscopy                                    |
| PMDETA                  | Pentamethyldiethylenetriamine                              |
| DMF                     | Dimethylformamide  |
| DMSO                    | Dimethyl Sulfoxide   |
| THF                     | Tetrahydrofuran  |
| PS                      | Polystyrene  |

|      |                                   |
|------|-----------------------------------|
| IR   | Infrared Spectroscopy             |
| DSC  | Differential Scanning Calorimetry |
| TGA  | Thermogravimetric Analysis        |
| DPE  | Diphenylethylene                  |
| DBHT | 2,5-dibromo-3-hexylthiophene      |
| NBS  | N-Bromosuccinimide                |

## Βιβλιογραφία

1. B. C. Achord, J. W. Rawlins, Evidence of Ni(0) Complex Diffusion during Grignard Metathesis Polymerization of 2,5-Dibromo-3-hexylthiophene, *Macromolecules*, **2009**, 42, 8634
2. B. K. Kuila, K. Park, L. Dai, Soluble P3HT-Grafted Carbon Nanotubes: Synthesis and Photovoltaic Application, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6699
3. C. S. Lee, M. D. Dadmun, Important Thermodynamic Characteristics of Poly(3-hexyl thiophene), *Polymer*, **2014**, 55, 4
4. F. P. V. Koch, M. Heeney, P. Smith, Thermal and Structural Characteristics of Oligo(3-hexylthiophene)s (3HT)<sub>n</sub>, n = 4–36 *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13699
5. E. Kaul, V. Senkovskyy, R. Tkachov, V. Bocharova, H. Komber, Synthesis of a Bifunctional Initiator for Controlled Kumada Catalyst-Transfer Polycondensation/Nitroxide-Mediated Polymerization and Preparation of Poly(3-hexylthiophene)-Polystyrene Block Copolymer Therefrom, *Macromolecules*, **2010**, 43, 77
6. J. W. P. Lin, L. P. Dudek, Synthesis and Properties of Poly(2,5-thienylene), *J. Polym. Sci., A*, **1980**, 18, 2869
7. A. Britze, V. Mollmann, G. Grundmeier, H. Luftmann, D. Kuckling, Synthesis of Blockcopolymers P3HT-b-PS Using a Combination of Grignard-Metathesis and Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212, 679
8. C. Guo, Y-H Lin, M. D. Witman, K. A. Smith, C. Wang, A. Hexemer, J. Strzalka, E. D. Gomez, R. Verduzco, Conjugated Block Copolymer Photovoltaics with near 3% Efficiency through Microphase Separation, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 2957
9. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques, *J. Polym. Sci., A*, **2000**, 38, 3211

10. M. Szwarc, "Living" Polymers, *Nature*, **1956**, 178, 1168
11. D. Baskaran, A. H. E. Müller, Anionic Vinyl Polymerization, στο "Controlled and Living Polymerizations", A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski, Ed., *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*, Weinheim, **2009**, σ. 1
12. L. J. Fetters, M. Morton, Synthesis and Properties of Block Polymers. I. Poly- $\alpha$ -methylstyrene–Polyisoprene–Poly- $\alpha$ -methylstyrene, *Macromolecules*, **1969**, 2, 453
13. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Synthesis of High Molecular Weight Near-Monodisperse Poly(4-Methylstyrene) by Anionic Polymerization, *Polym. Bull.*, **1989**, 22, 71
14. D. A. Conlon, J. V. Crivello, J. L. Lee, M. J. O'Brien, Synthesis, Characterization and Deblocking of Poly(4-*tert*-butoxystyrene) and Poly(4-*tert*-butoxy- $\alpha$ -methylstyrene), *Macromolecules*, **1989**, 22, 509
15. O. Okay, W. Funke, Anionic Dispersion Polymerization of 1,4-Divinylbenzene, *Macromolecules*, **1990**, 23, 2623
16. G. Sakellariou, D. Baskaran, N. Hadjichristidis, J. W. Mays, Well-Defined Poly(4-vinylbenzocyclobutene): Synthesis by Living Anionic Polymerization and Characterization, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3525
17. R. D. Allen, T. E. Long, J. E. McGrath, Preparation of High Purity, Anionic Polymerization Grade Alkyl Methacrylate Monomers, *Polym. Bull.*, **1986**, 15, 127
18. K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Stereoregular Polymerization of  $\alpha$ -Substituted Acrylates, *Prog. Polym. Sci.*, **1988**, 13, 189
19. S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, Anionic Polymerization of Acrylic Monomers. 6. Synthesis, Characterization, and Modification of Poly(methylmethacrylate)-Poly(*tert*-butyl acrylate) Di- and Triblock Copolymers, *Macromolecules*, **1991**, 24, 4997
20. H. Ozaki, A. Hirao, S. Nakahama, Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 11. Anionic Living Polymerization of 3-(Tri-2-propoxysilyl)propyl Methacrylate, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1391
21. A. F. Halasa, D. F. Lohr, J. E. Hall, Anionic Polymerization to High Vinyl Polybutadiene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 1357
22. M. Pitsikalis, S. Pispas, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Nonlinear Block Copolymer Architectures, *Adv. Polym. Sci.*, **1998**, 135, 1
23. A. Tran, J. Prud'homme, Microstructure and Physical Properties of Hydrochlorinated 1,4-Polyisoprene Prepared by Butyllithium in Nonpolar Solvent, *Macromolecules*, **1977**, 10, 149

24. L. V. Vinogradova, V. N. Sgonnik, A. A. Ilina, D. T. Dotcheva, Ch. B. Tsvetanov, Anionic Polymerization in Oxiranes. Polymerization of Methyl Methacrylate and 2-Vinylpyridine in Ethylene Oxide, *Macromolecules*, **1992**, 25, 6733
25. D. Uhrig, J. W. Mays, Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization, *J. Polym. Sci., A*, **2005**, 43, 6179
26. T. L. Brown, The Structures of Organolithium Compounds, *Adv. Org. Chem*, **1966**, 3, 365
27. G. Odian, Principles of Polymerization, *John Wiley & Sons Inc.*, 4th Ed., New Jersey, **1981**, σ. 373
28. M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3597
29. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, Light-Emitting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2281
30. H.-A. Ho, M. Leclerc, Chemical and Biological Sensors Based on Polythiophenes, στο Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka Ed., John Wiley & Sons, Chichester, UK, **2009**, σ. 813
31. R. C. G. Naber, C. Tanase, P. W. M. Blom, G. H. Gelinck, A. W. Marsman, F. J. Touwslager, S. Setayesh, D. M. De Leeuw, High-Performance Solution-Processed Polymer Ferroelectric Field-Effect Transistors, *Nature Mater.*, **2005**, 4, 243
32. D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, Stability of n-type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices, *Synthetic Metals*, **1997**, 87, 53
33. R. D. McCullough, The Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93
34. T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-state Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 233
35. M. Trznadel, A. Pron, M. Zagorska, R. Chrzaszcz, J. Pielichowski, Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules* **1998**, 31, 5051
36. K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, Nickel-Phosphine Complex-catalyzed Grignard Coupling – II, Grignard Coupling of Heterocyclic Compounds, *Tetrahedron*, **1982**, 38, 22, 3347
37. K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, Selective Carbon–Carbon Bond Formation

- by Cross-coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel–Phosphine Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374
38. Y. Yamamoto, K. Maruyama, Regiocontrolled Head-to-Tail Coupling of Allylic Boron "Ate" Complexes with Allylic Halides, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6282
39. N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, A New Stereospecific Cross-coupling by the Palladium-catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 36, 3437
40. N. Miyaura, A. Suzuki, Stereoselective Synthesis of Arylated (*E*)-Alkenes by the Reaction of Alk-1-enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866
41. K. Tamao, X. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, Alkyl Group Isomerization in the Cross-coupling Reaction of Secondary Alkyl Grignard Reagents with Organic Halides in the Presence of Nickel–Phosphine Complexes as Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 9268
42. K. Okamoto, C. K. Luscombe, Controlled Polymerizations for the Synthesis of Semiconducting Conjugated Polymers, *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2424
43. R. D. McCullough, R. D. Lowe, Enhanced Electrical Conductivity in Regioselectively Synthesized Poly(3-alkylthiophenes), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 70
44. R. S. Loewe, P. I. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4324
45. R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, Catalyst-transfer Polycondensation for the Synthesis of Poly(*p*-phenylene) with Controlled Molecular Weight and Low Polydispersity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16012
46. M. P. Bhatt, H. D. Magurudeniya, P. Sista, E. E. Sheina, M. Jeffries-EL, B. G. Janesko, R. D. McCullough, M. C. Stefan, Role of the Transition Metal in Grignard Metathesis Polymerization (GRIM) of 3-Hexylthiophene, *J. Mater. Chem., A*, **2013**, 1, 12841
47. T. Beryozkina, V. Senkovskyy, E. Kaul, A. Kiriy, Kumada Catalyst-transfer Polycondensation of Thiophene-based Oligomers: Robustness of a Chain-growth Mechanism, *Macromolecules*, **2008**, 41, 7817
48. M. C. Stefan, M. P. Bhatt, P. Sista, H. D. Magurudeniya, Grignard Metathesis (GRIM) Polymerization for the Synthesis of Conjugated Block Copolymers



- Containing Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *Polym. Chem.*, **2012**, 3, 1693
49. H. A. Bronstein, C. K. Luscombe, Externally Initiated Regioregular P3HT with Controlled Molecular Weight and Narrow Polydispersity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12894
50. A. Yokoyama, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, Chain-growth Polymerization for Poly(3-hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity, *Macromolecules*, **2004**, 37, 1169
51. E. E. Sheina, J. Liu, M. C. Iovu, D. W. Laird, R. D. McCullough, Chain Growth Mechanism for Regioregular Nickel-initiated Cross-coupling Polymerizations, *Macromolecules*, **2004**, 37, 3526
52. M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, Experimental Evidence for the Quasi-“Living” Nature of the Grignard Metathesis Method for the Synthesis of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes), *Macromolecules*, **2005**, 38, 8649
53. P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, Highly Functionalized Organomagnesium Reagents Prepared through Halogen–Metal Exchange, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, 42, 4302
54. R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, Catalyst-transfer Polycondensation. Mechanism of Ni-Catalyzed Chain-growth Polymerization Leading to Well-defined Poly(3-hexylthiophene), *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17542
55. J. Liu, R. D. McCullough, End Group Modification of Regioregular Polythiophene through Postpolymerization Functionalization, *Macromolecules*, **2002**, 35, 9882
56. R. H. Lohwasser, M. Thelakkat, Synthesis of Amphiphilic Rod–Coil P3HT-b-P4VP Carrying a Long Conjugated Block Using NMRP and Click Chemistry, *Macromolecules*, **2012**, 45, 3070
57. A. Yassar, L. Miozzo, R. Gironda, G. Horowitz, Rod–coil and all-conjugated Block Copolymers for Photovoltaic Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, 38, 791
58. A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, U. Asawapirom, U. Scherf, Comparative Study of the Field-effect Mobility of a Copolymer and a Binary Blend Based on Poly(3-alkylthiophene)s, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 781
59. F. Machui, S. Abbott, D. Waller, M. Koppe, C. J. Brabec, Determination of Solubility Parameters for Organic Semiconductor Formulations, *Macromol. Chem. Phys.*, **2011**, 212, 2159
60. J. Y. Kim, S. Noh, Y. M. Nam, J. Y. Kim, J. Roh, M. Park, J. J. Amsden, D. Y. Yoon, C. Lee, W. H. Jo, Effect of Nanoscale SubPc Interfacial Layer on the

- Performance of Inverted Polymer Solar Cells Based on P3HT/PC<sub>71</sub>BM, *Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3, 4279
61. F. Machui, S. Langner, X. Zhu, S. Abbott, C. J. Brabec, Determination of the P3HT:PCBM Solubility Parameters via a Binary Solvent Gradient Method: Impact of Solubility on the Photovoltaic Performance, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **2012**, 100, 138
  62. J. A. Emerson, D. T. W. Toolan, J. R. Howse, E. M. Furst, Thomas H. Epps, Determination of Solvent–Polymer and Polymer–Polymer Flory–Huggins Interaction Parameters for Poly(3-hexylthiophene) via Solvent Vapor Swelling, *Macromolecules*, **2013**, 46, 6533
  63. J. Jaczewska, I. Raptis, A. Budkowski, D. Goustouridis, J. Raczowska, M. Sanopoulou, E. Pamuła, A. Bernasik, J. Rysz, Swelling of Poly(3-alkylthiophene) Films Exposed to Solvent Vapors and Humidity: Evaluation of Solubility Parameters, *Synthetic Metals*, **2007**, 157, 726
  64. M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric Acid Methyl Ester System., *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 3734
  65. O. G. Reid, J. A. Nekuda Malik, G. Latini, S. Dayal, N. Kopidakis, C. Silva, N. Stingelin, G. Rumbles, The Influence of Solid-state Microstructure on the Origin and Yield of Long-lived Photogenerated Charge in Neat Semiconducting Polymers, *J. Polym. Sci., B*, **2012**, 50, 27
  66. A. Zen, M. Saphiannikova, D. Neher, J. Grenzer, S. Grigorian, U. Pietsch, U. Asawapirom, S. Janietz, U. Scherf, I. Lieberwirth, G. Wegner, Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, **2006**, 39, 2162
  67. M. Brinkmann, Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *J. Polym. Sci., B*, **2011**, 49, 1218
  68. R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Fréchet, M. F. Toney, Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-effect Mobility on Molecular Weight, *Macromolecules*, **2005**, 38, 3312
  69. P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, C. J. Brabec, Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2175
  70. J. Balko, R. H. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, Determination of the Crystallinity of Semicrystalline Poly(3-hexylthiophene) by

- Means of Wide-angle X-ray Scattering, *Macromolecules*, **2013**, 46, 9642
71. M. Koppe, C. J. Brabec, S. Heiml, A. Schausberger, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, Influence of Molecular Weight Distribution on the Gelation of P3HT and Its Impact on the Photovoltaic Performance, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4661
  72. O. F. Pascui, R. Lohwasser, M. Sommer, M. Thelakkat, T. Thurn-Albrecht, K. Saalwächter, High Crystallinity and Nature of Crystal–Crystal Phase Transformations in Regioregular Poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules*, **2010**, 43, 9401
  73. R. Huisgen, The Chemical Adventurer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1963**, 2, 565
  74. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, A. Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2596
  75. W. H. Binder, R. Sachsenhofer, “Click” Chemistry in Polymer and Materials Science, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 15
  76. M. Meldal, Polymer “Clicking” by CuAAC Reactions, *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, 29, 1016
  77. J. McMurry, *Οργανική Χημεία, I*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998
  78. H. G. Barth, J. W. Mays, Modern Methods of Polymer Characterization, *John Wiley & Sons*, New York, **1991**
  79. U. W. Gedde, *Polymer Physics*, *Chapman & Hall*, London, **1995**
  80. G. R. Heal, Thermogravimetry & Derivative Thermogravimetry, στο Principles of Thermal Analysis & Calorimetry, P. J. Haines, Ed., *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, **2002**, σ. 10
  81. D. M. Price, D. J. Hourston, F. Dumont, Thermogravimetry of Polymers, στο Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, Ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2000**, σ. 8094
  82. T. G. Fox, Jr., P. J. Flory, Second-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J. Appl. Phys.*, **1950**, 21, 581
  83. L. A. Wood, Glass Transition Temperatures of Copolymers, *J. Polym. Sci.*, **1958**, 28, 319
  84. E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, Glass Temperature of Copolymers, *J. Polym. Sci.*, **1959**, 40, 121
  85. E. A. DiMarzio, J. H. Gibbs, Molecular Interpretation of Glass Temperature

- Depression by Plasticizers, *J. Polym. Sci., A*, **1963**, 1, 141
86. J. M. Barton, Relation of Glass Transition Temperature to Molecular Structure of Addition Copolymers, *J. Polym. Sci., C*, **1970**, 30, 573
87. N. W. Johnston, Sequence Distribution–Glass Transition Effects, *J. Macromol. Sci., C*, **1976**, 14, 215
88. P. R. Couchman, F. E. Karasz, A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-transition Temperatures, *Macromolecules*, **1978**, 11, 117
89. I. Havlíček, N. Coseglia, C. Migliaresi, Approach to the Glass Transition Temperature of Random Copolymers Using the Gibbs–DiMarzio Theory, *Polym. Bull.*, **1985**, 14, 455
90. T. G. Fox, Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Transition Temperature of a Polymer System, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1956**, 1, 123
91. S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, Color and Chromism of Polydiacetylene Vesicles, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 229
92. J. Mardalen, E. J. Samuelsen, A. Ø. Pedersen, The Nucleation Process and the Crystalline Structure of Poly(3-alkylthiophenes) Precipitated from Marginal Solvents, *Synth. Met.*, **1993**, 55–57, 378
93. R. Zhang, B. Li, M. C. Iovu, M. Jeffries-EL, G. Sauvé, J. Cooper, S. Jia, S. Tristram-Nagle, D. M. Smilgies, D. N. Lambeth, R. D. McCullough, T. Kowalewski, Nanostructure Dependence of Field-effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3480
94. G. Barbarella, A. Bonghini, M. Zambianchi, Regiochemistry and Conformation of Poly(3-hexylthiophene) *via* the Synthesis and the Spectroscopic Characterization of the Model Configurational Triads, *Macromolecules*, **1994**, 27, 3039