



**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 στατιστικών και κατά συστάδες  
οργανομεταλλικών συμπολυμερών βασισμένα στον  
πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα)**

**ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΔΡΟΥΛΙΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Νοέμβριος 2011**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός στατιστικών και κατά συστάδες οργανομεταλλικών συμπολυμερών βασισμένα στον πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα)

**ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΔΡΟΥΛΙΑ**

**A.M.:** 291002

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γιώργος Σακελλαρίου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/11/2011



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρα (MAEFC), μιας σειράς στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-co-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-co-PMAEFC) με κλασσικό ριζικό συμπολυμερισμό, μιας σειράς δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) και τέλος μιας σειράς δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρα) (PSt-b-PMAEFC) με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP).

Τα στατιστικά συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό ( $^1\text{H-NMR}$ ) και φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis). Μελετήθηκαν οι λόγοι δραστηκότητας σύμφωνα με τις μεθόδους Fineman-Ross (F-R), αντίστροφη Fineman-Ross (inv F-R), Kelen-Tüdös (K-T) και εκτεταμένη Kelen-Tüdös (ext K-T). Οι δομικές παράμετροι των συμπολυμερών μελετήθηκαν με βάση τον υπολογισμό του κλάσματος αλληλουχίας των δυνάδων των μονομερών και τον υπολογισμό του μέσου μήκους των αλληλουχιών. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών μελετήθηκε και υπολογίστηκε σύμφωνα με διάφορα θεωρητικά μοντέλα. Τέλος μελετήθηκε η θερμική αποικοδόμηση των συμπολυμερών σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ομοπολυμερή. Τα δισυσταδικά συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν επίσης με SEC,  $^1\text{H-NMR}$  και φασματοφωτομετρία UV-vis. Έτσι προσδιορίστηκαν τα μέσα μοριακά βάρη, η κατανομή των μοριακών βαρών και η σύσταση των συμπολυμερών.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Χημεία πολυμερών, χαρακτηρισμός πολυμερών, μακρομοριακή αρχιτεκτονική

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** οργανομεταλλικά πολυμερή, μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, μεθακρυλικός φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρας, στυρένιο, ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου, ριζικός πολυμερισμός, στατιστικά συμπολυμερή, κατά συστάδες συμπολυμερή



## ABSTRACT

Well-defined block copolymers of methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) with 2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate (MAEFC) with controlled molecular characteristics were prepared by atom transfer radical polymerization. Statistical copolymers of MMA with MAEFC were also prepared by free radical polymerization.

The copolymerization procedure for both block and statistical copolymers was monitored by size exclusion chromatography (SEC), nuclear magnetic resonance (NMR) and UV-vis spectroscopy. Using these methods, the molecular weight of the copolymers, the molecular weight distribution and the composition were determined.

Especially for the statistical copolymers the reactivity ratios were estimated using the Finemann-Ross, inverted Finemann-Ross, Kelen-Tüdös and extended Kelen-Tüdös graphical methods. Structural parameters of the copolymers were obtained by calculating the dyad monomer sequence fractions and the mean sequence length. The glass-transition temperature ( $T_g$ ) values of the copolymers were measured and examined by means of several theoretical equations, allowing the prediction of these  $T_g$  values. The thermal degradation behaviour of the copolymers was also studied and compared with the respective homopolymers.

**SUBJECT AREA:** polymer chemistry, polymer's characterization, macromolecular architecture

**KEYWORDS:** organometallic polymers, methyl methacrylate, 2-methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate, styrene atom transfer radical polymerization, radical polymerization, statistical copolymers, block copolymers





***Στον παππού και στη γιαγιά μου,***

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή κ. Νικόλαο Χατζηχρηστίδη που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω τη βαθύτατη εκτίμηση μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για την εμπιστοσύνη, την καθοδήγηση και τις επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε αφειδώς καθόλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού, την λέκτορα κ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη και τον λέκτορα κ. Γιώργο Σακελλαρίου για την πολύτιμη βοήθεια τους καθόλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την διδάκτορα Εύη Δρίβα, την υποψήφια διδάκτορα Μαριτζένη Κούρτη, την Ιωάννα Τανιώνου, τη Νατάσα Γιακουμάκη, τη Ματίνα Καρακίτσιου και όλους τους συναδέλφους στο εργαστήριο για τη φιλική διάθεση, την άριστη συνεργασία και τις πολύτιμες συμβουλές τους που άνευ αυτών η καθημερινότητα στο εργαστήριο δε θα ήταν τόσο δημιουργική.

Ότι και να πω για την στήριξη με την οποία με περιέβαλαν η μητέρα μου, η αδελφή μου, οι παππούδες μου και ο Νικόλας θα είναι λίγο. Κυρίως όμως τους ευχαριστώ για την τεράστια υπομονή με την οποία αντιμετώπισαν το καθημερινό μου άγχος όλο αυτό το διάστημα. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την αγαπημένη μου φίλη Ιωάννα που είναι πάντα δίπλα μου και στηρίζει τις επιλογές μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>18</b>
<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>19</b>
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>21</b>
2.1 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου.....	21
2.1.1 Μονομερή .....	22
2.1.2 Απαρχητές .....	23
2.1.3 Καταλύτες .....	25
2.1.4 Υποκαταστάτης.....	26
2.1.5 Διαλύτες.....	27
2.1.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης .....	27
2.1.7 Καθαρισμός πολυμερών από το χαλκό.....	28
2.2 Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες .....	28
2.2.1 Στάδιο έναρξης.....	29
2.2.2 Στάδιο διάδοσης [36-39] .....	30
2.2.3 Στάδιο τερματισμού ή περάτωσης της αντίδρασης [36, 37, 39].....	31
2.2.4 Κινητική του ριζικού συμπολυμερισμού.....	32
2.2.5 Λόγοι δραστηκότητας και είδη συμπολυμερισμού .....	35
2.2.6 Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστηκότητας .....	39
2.3 Μοριακός Χαρακτηρισμός .....	42
2.3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών.....	42
2.3.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance NMR).....	44
2.4 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης .....	46
2.5 Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης.....	49
2.6 Οργανομεταλλικά πολυμερή.....	51
<b>3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>55</b>

3.1	Τεχνική υψηλού κενού .....	55
3.2	Καθαρισμός διαλυτών .....	56
3.3	Καθαρισμός των εμπορικά διαθέσιμων μονομερών .....	57
3.4	Σύνθεση και καθαρισμός του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (MAEFC) .....	59
3.5	Καθαρισμός λοιπών αντιδραστηρίων .....	62
3.6	Σύνθεση μακροαπαρχητών πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA-Br), πολυστυρενίου (PSt-Br) με ATRP .....	63
3.7	Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) με ATRP .....	64
3.8	Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυ μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (PSt-b-PMAEFC) με ATRP .....	66
3.9	Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (P(MMA-co-MAEFC)) με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών .....	66
3.10	Οργανολογία μοριακού χαρακτηρισμού.....	67
<b>4.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>69</b>
4.1	Σύνθεση και καθαρισμός του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (MAEFC) .....	69
4.2	Σύνθεση, μοριακός χαρακτηρισμός, προσδιορισμός των λόγων δραστηρότητας και μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC).....	72
4.2.1	Εύρεση λόγων δραστηρότητας.....	77
4.2.2	Μελέτη δυάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων.....	82
4.2.3	Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών.....	84
4.2.4	Αποτελέσματα DSC (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης).....	85
4.2.5	Αποτελέσματα TGA (θερμοσταθμική ανάλυση) .....	91
4.3	Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC.....	93

4.4	Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC.....	101
<b>5.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>105</b>
<b>6.</b>	<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ .....</b>	<b>107</b>
<b>7.</b>	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>108</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Ισοροπία μεταφοράς ατόμου.....	21
Σχήμα 2: άζω-διισοβουτυρονιτρίλιο AIBN.....	29
Σχήμα 3: Καμπύλες ιδανικού μη αζεοτροπικού συμπολυμερισμού για διάφορες τιμές του $r_A$ [45, 46].....	37
Σχήμα 4: Καμπύλες σύστασης συμπολυμερών για διάφορους συνδυασμούς των $r_A$ και $r_B$ .....	38
Σχήμα 5: Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας .....	48
Σχήμα 6: Δομικές κατηγορίες των οργανομεταλλικών πολυμερών.....	52
Σχήμα 7: Μεθακρυλικά και ακρυλικά μονομερή που εμπεριέχουν το φερροκένιο στη δομική τους μονάδα.....	54
Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.....	55
Σχήμα 9: Σχεδιάγραμμα αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.....	56
Σχήμα 10: Συσκευή καθαρισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από $CaH_2$ .....	58
Σχήμα 11: Συσκευή καθαρισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από TOA.....	58
Σχήμα 12: Στήλη καθαρισμού του μονομερούς από τα παραπροϊόντα της εστεροποίησης.....	61
Σχήμα 13: Πλακίδιο χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (αριστερά παρουσιάζεται η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος του αρχικού μίγματος σε εξάνιο και δεξιά η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος που περιέχει το προϊόν απαλλαγμένο από τα παραπροϊόντα) ...	62
Σχήμα 14: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση PMMA-Br.....	63
Σχήμα 15: Συσκευή πολυμερισμού δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) με ATRP.....	65
Σχήμα 16: Συσκευή πολυμερισμού στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (P(MMA-co-MAEFC)) με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.....	67
Σχήμα 17: Αντίδραση εστεροποίησης.....	69
Σχήμα 18: Μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης.....	70

Σχήμα 19: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του MAEFC.....	71
Σχήμα 20: Αντίδραση σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC). ....	72
Σχήμα 21: Φάσματα UV των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC).....	74
Σχήμα 22: Καμπύλη αναφοράς στα 311 nm.....	74
Σχήμα 23: Φάσματα $^1\text{HNMR}$ των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC) (20/80 (a), 40/60 (b), 50/50 (c)). ....	76
Σχήμα 24: (1)Διάγραμμα G, H για τη μέθοδο F-R, (2) διάγραμμα G/H, 1/H για τη μέθοδο in F-R, (3) διάγραμμα n, ξ για τη μέθοδο K-T, (4) διάγραμμα n, ξ για τη μέθοδο ext K-T, (5) $r_{\text{MMA}}$ , $r_{\text{MAEFC}}$ για την Tidwell & Mortimer. ....	82
Σχήμα 25: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυνάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων συναρτήσεως του γραμμομοριακού κλάσματος του MMA.....	84
Σχήμα 26: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπύλων DSC για τα στατιστικά συμπολυμερή. ....	86
Σχήμα 27: Υπολογισμός του $T_g$ του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς P(MMA-alt-MAEFC).....	90
Σχήμα 28: Υπολογισμός του $T_g$ του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς με τη μέθοδο Barton.....	91
Σχήμα 29: Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσεως θερμοκρασίας για τα 5 στατιστικά συμπολυμερή. ....	92
Σχήμα 30: Αντίδραση σύνθεσης μακροαπαρχητών PMMA-Br. ....	94
Σχήμα 31: Χρωματογράφημα SEC των PMMA-Br <sup>1</sup> (αριστερά) και PMMA-Br <sup>2</sup> (δεξιά).....	95
Σχήμα 32: Αντίδραση σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC.....	96
Σχήμα 33: Χρωματογράφηματα SEC των PMMA -b-PMAEFCμαζί με τον PMMA-Br με μοριακά βάρη 50K(κόκκινο) και 72K(πράσινο). ....	98
Σχήμα 34: Φάσματα NMR του δείγματος 1 (πάνω) και 3 (κάτω) του πίνακα 12.....	99
Σχήμα 35: Καμπύλες αναφοράς στα 311 nm για τα δείγματα 1 (πάνω), 3 (κάτω). ....	100
Σχήμα 36: Αντίδραση σύνθεσης μακροαπαρχητών PSt -Br.....	101
Σχήμα 37: Χρωματογράφημα SEC των μακροαπαρχητών πολυστυρενίου (PSt-Br <sup>1</sup> 1, PSt -Br <sup>2</sup> 2, PSt -Br <sup>3</sup> 3). ....	102
Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC.....	103

Σχήμα 39: Χρωματογράφημα SEC των PSt -b-PMAEFC .....	104
Σχήμα 40: Φάσμα <sup>1</sup> HNMR του δισυσταδικού συμπολυμερους PSt-b-PMAEFC 22.7K. .....	104



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC) .....	73
Πίνακας 2: Είδος και αριθμός πρωτονίων καθώς και χημική μετατόπιση των μονομερών MMA, MAEFC.....	75
Πίνακας 3: Δεδομένα συμπολυμερισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC).....	79
Πίνακας 4: Δεδομένα συμπολυμερισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC) που χρησιμοποιήθηκαν στην ext K-T.....	79
Πίνακας 5: Λόγοι δραστηριότητας των συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC) .....	80
Πίνακας 6: Διάδες αλληλουχιών δομικών μονάδων για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC).....	83
Πίνακας 7: Μέσο μήκος αλληλουχιών.....	85
Πίνακας 8: Πειραματικές τιμές του σημείου υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ).....	86
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων θεωρητικών και πειραματικών τιμών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης .....	88
Πίνακας 10: Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης .....	92
Πίνακας 11: Μοριακά χαρακτηριστικά των μακροαπαρχητών PMMA-Br.....	94
Πίνακας 12: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC .....	96
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά των μακροαπαρχητών PSt-Br.....	101
Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC .....	103

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα εργασία μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της».

Πιο συγκεκριμένα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των δισυσταδικών και των στατιστικών συμπολυμερών έγιναν στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας υπό την επίβλεψη του κ. Μαρίνου Πιτσικάλη, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα οργανομεταλλικά πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών, λόγω των μοναδικών καταλυτικών, ηλεκτροχημικών και οπτικών ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερή που περιλαμβάνουν μεταλλοκένια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των πολλών εφαρμογών τους ως καταλύτες, ναοκεραμικά, βιοϊατρικά υλικά, αλλά και ως υλικά λιθογραφίας.

Παρόλο που τα οργανομεταλλικά πολυμερή έχουν κάνει την εμφάνιση τους στη βιβλιογραφία από το 1955, φαίνεται πως δεν κέρδισαν το ενδιαφέρον των ερευνητών, καθώς στις περισσότερες των περιπτώσεων οι προσπάθειες αυτές χαρακτηρίζονταν από την έλλειψη ελέγχου του μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών καθώς και της αδυναμίας να δημιουργηθούν πολύπλοκες σύνθετες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές. Όμως τη δεκαετία του '90 η ανάπτυξη των τεχνικών του ανιοντικού πολυμερισμού συνέβαλλε καθοριστικά στη σύνθεση καλά καθορισμένων οργανομεταλλικών ομοπολυμερών και συμπολυμερών.

Παράλληλα η βελτιστοποίηση των τεχνικών του «ελεγχόμενου-ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού οδήγησε το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στη σύνθεση οργανομεταλλικών πολυμερών με αυτές τις τεχνικές. Ο ATRP είναι μια τεχνική ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, που κατέχει κεντρική θέση στη χημεία των πολυμερών. Είναι χαρακτηριστικό της ανάπτυξης της τεχνικής του ATRP, ότι ο αριθμός αναφορών του στη βιβλιογραφία, αυξάνεται εντυπωσιακά κάθε χρόνο. Ο ATRP όπως και ο συμβατικός ριζικός πολυμερισμός δεν εμφανίζουν τις πειραματικές δυσκολίες του ανιοντικού πολυμερισμού οπότε τους καθιστά αυτόματα βιομηχανικά εφαρμόσιμους. Έτσι ο συνδυασμός βιομηχανικά εφαρμόσιμων τεχνικών και υλικών όπως τα οργανομεταλλικά πολυμερή αποτελεί αυτόματα πεδίο ιδιαίτερου επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η επέκταση της τεχνικής του ATRP στη σύνθεση κατά συστάδων οργανομεταλλικών συμπολυμερών, αλλά και η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών με κλασσικό ριζικό πολυμερισμό καθώς

μέχρι σήμερα δεν υπάρχει βιβλιογραφική αναφορά για τη σύνθεση τέτοιων υλικών.

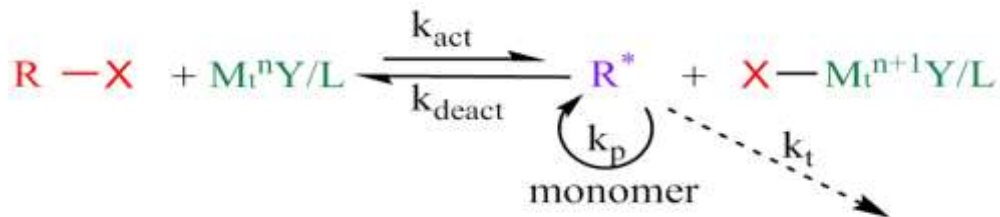
Είναι ευρέως διαδεμένο ότι ο συμπολυμερισμός είναι η πλέον ισχυρή μέθοδος για την κατασκευή υλικών με ειδικές ιδιότητες, λόγω της ενσωμάτωσης στην ίδια δομή, δύο διαφορετικών μονομερών με διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός επιτυχούς συμπολυμερισμού είναι η ικανότητα να ελεγχθεί το ποσοστό και η κατανομή των συμπολυμεριζόμενων μονομερών στο προϊόν. Από τις διάφορες αντιδράσεις συμπολυμερισμού, ο πιο σημαντικός είναι ο ριζικός, μιας και δεν απαιτεί αυστηρές πειραματικές συνθήκες και μπορεί να εφαρμοστεί σε μεγάλη ποικιλία μονομερών, οδηγώντας στο σχηματισμό πληθώρας νέων υλικών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 2.1 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου

Ο γενικός μηχανισμός του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Ισορροπία μεταφοράς ατόμου.

Οι ρίζες  $\text{R}^*$  (που προέρχονται από το αλκυλαλογονίδιο  $\text{R-X}$  το οποίο λειτουργεί ως απαρχητής του συστήματος) παράγονται δια μέσου μιας αντιστρέψιμης οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που καταλύεται από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης  $\text{M}_i^n\text{-Y/L}$ , όπου  $\text{L}$  ο κατάλληλος υποκαταστάτης και  $\text{Y}$  το αντισταθμιστικό ιόν (πρόκειται συνήθως για αλογόνο). Πιο συγκεκριμένα το μεταλλικό κέντρο πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο και η εναλλαγή μεταξύ τους να είναι γρήγορη.

Κατά τη μεταφορά του ατόμου το μέταλλο υφίσταται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός αλογόνου  $\text{X}$  από τον απαρχητή  $\text{R-X}$ . Αυτή η διαδικασία εξελίσσεται με σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης  $k_{\text{act}}$  και απενεργοποίησης  $k_{\text{deact}}$ . Με τρόπο παρόμοιο με το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται με τη προσθήκη των μονομερών του μονομερούς, με σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$ . Οι αντιδράσεις τερματισμού  $k_t$ , οφείλονται κυρίως σε σύζευξη των ριζών και/ή σε αυτοοξειδοαναγωγή του μετάλλου. Σε ένα καλά ελεγχόμενο σύστημα ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου ένα πολύ μικρό ποσοστό των πολυμερικών αλυσίδων τερματίζεται [1].

### 2.1.1 Μονομερή

Με τη μέθοδο του ATRP έχει επιτυχώς πολυμερισθεί ποικιλία από μονομερή. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται τα στυρενικά, μεθακρυλικά, μεθακρυλαμίδια και ακρυλονιτρίλια, που φέρουν υποκαταστάτες ικανούς να σταθεροποιούν τις αναπτυσσόμενες ρίζες [2,3]. Κάθε μονομερές έχει τη δική του, μοναδική, σταθερά ισορροπίας μεταξύ ενεργών και αδρανών σωματιδίων, σε συγκεκριμένες συνθήκες πολυμερισμού. Εφόσον δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις, όπως ο τερματισμός των ενεργών ριζών μέσω σύζευξης ή αυτοοξειδοαναγωγής του καταλυτικού κέντρου, η ταχύτητα πολυμερισμού καθορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας  $k_{eq}$  ( $k_{eq}=k_{act}/k_{deact}$ ) [4].

Αν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μικρή, ο πολυμερισμός είτε θα πραγματοποιηθεί πολύ αργά, είτε καθόλου. Πιθανόν αυτός να είναι και ο βασικός λόγος εξαιτίας του οποίου λιγότερο δραστικά μονομερή, όπως οι ολεφίνες, αλογονωμένα αλκένια και ο οξικός βινυλεστέρας δεν έχουν ακόμα πολυμερισθεί. Αντίθετα, αν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μεγάλη, θα υπάρχει ένα σημαντικό ποσοστό αντιδράσεων τερματισμού εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης των ριζών. Σε αυτή την περίπτωση, υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό απενεργοποιημένων καταλυτικών συμπλεγμάτων (το στοιχείο μεταπτώσεως βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση), η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αδρανή σωματίδια και ο πολυμερισμός είναι αργός. Επισημαίνεται, πως κάθε μονομερές έχει τη δική του ταχύτητα στη διάδοση των ριζών και για να έχουμε έναν ελεγχόμενο πολυμερισμό, θα πρέπει να ρυθμιστεί η συγκέντρωση και η ταχύτητα απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων ριζών. Παρόλα αυτά, επειδή ο ATRP είναι μία καταλυτική διαδικασία, η θέση της ισορροπίας δεν εξαρτάται μόνο από το μονομερές (ως ρίζα) και τα αδρανή σωματίδια, αλλά μπορεί να ρυθμιστεί επίσης και από το ποσό και τη δραστικότητα του στοιχείου μεταπτώσεως που προστίθεται [5].

Ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μονομερή στον ATRP, είναι ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl methacrylate-MMA). Ο ATRP αυτού του μονομερούς, έχει αναφερθεί με τη χρήση καταλυτικών συστημάτων του χαλκού, σιδήρου, νικελίου, ρουθηνίου, παλλαδίου και ροδίου [5-12].

Οι περισσότεροι πολυμερισμοί του MMA έχουν πραγματοποιηθεί σε διάλυμα, με θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 70 έως 90°C. Η χρήση διαλυτών στον πολυμερισμό είναι απαραίτητη, ώστε να υφίσταται ομοιογένεια στο σύστημα. Επιπρόσθετα, ο πολυμερισμός σε διάλυμα βοηθά στη συγκράτηση της συγκέντρωσης των αναπτυσσόμενων ριζών σε χαμηλά επίπεδα. Η ευκολία πολυμερισμού του MMA με τη μέθοδο του ATRP, οφείλεται στις υψηλές τιμές των σταθερών ισορροπίας  $K_{eq}$  και στη σχετική ευκολία ενεργοποίησης των αδρανών σωματιδίων. Για αυτόν το λόγο χρησιμοποιούνται αραιότερα διαλύματα, με χαμηλότερη συγκέντρωση καταλύτη, για τον πολυμερισμό του MMA σε σχέση με το στυρένιο (St) και τον ακρυλικό μεθυλέστερα (MA). Επισημαίνεται επίσης, ότι σε ορισμένες περιπτώσεις, οι σταθερές ισορροπίας  $K_{eq}$  στον πολυμερισμό του MMA είναι τόσο υψηλές που δεν πραγματοποιείται ελεγχόμενος πολυμερισμός [5].

Όσον αφορά το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου του στυρενίου πληθώρα καταλυτικών συστημάτων έχει αναφερθεί εξίσου στη βιβλιογραφία. Εντούτοις στην πλειονότητα των δημοσιευμένων εργασιών χρησιμοποιείται ο χαλκός. Ανάλογα με τον υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται στο εκάστοτε σύστημα η θερμοκρασία κυμαίνεται από τους 90 έως τους 110 °C. Ωστόσο για να επιτευχθεί η βέλτιστη διαλυτοποίηση του καταλύτη καθώς και υψηλός ρυθμός διάδοσης επιλέγεται υψηλότερη θερμοκρασία. Επισημαίνεται επιπλέον η χρήση μη πολικών διαλυτών για τον πολυμερισμό του στυρενίου [5].

### 2.1.2 Απαρχητές

Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών. Αν η έναρξη είναι γρήγορη, η μεταφορά και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού (DP), στο ζωντανό πολυμερισμό, αυξάνει αντίστροφα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή (εξίσωση 1).

$$DP = \frac{[M]_0}{[απαρχητής]_0} \times μετατροπή \quad (1)$$

Το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος σε αντίθεση με την ταχύτητα πολυμερισμού, δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων Cu(I) και Cu(II).

Τα μοριακά βάρη αυξάνουν γραμμικά με τη μετατροπή του μονομερούς, ενώ ταυτόχρονα η πολυδιασπορά των μοριακών βαρών ( $M_w/M_n$ ) μειώνεται με τη μετατροπή, όπως αναφέρεται αναλυτικότερα παρακάτω.

Τυπικοί απαρχητές για τον ATRP είναι τα αλκυλαλογονίδια (RX) και η ταχύτητα του πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους. Για να επιτευχθούν καλά καθορισμένα πολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών, το αλογόνο X θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του συμπλόκου του στοιχείου μεταπτώσεως.

Γενικά, η σειρά ισχύος των αλκυλαλογονιδίων είναι  $R-Cl > R-Br > R-I$ . Επομένως, τα αλκυλοχλωρίδια αναμένονται να είναι οι λιγότερο ικανοί απαρχητές και τα αλκυλοϊωδιδια οι περισσότερο αποτελεσματικοί. Το φθόριο δε χρησιμοποιείται, επειδή ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός και δε διασχίζεται ομοιολυτικά. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των μοριακών βαρών όταν χρησιμοποιείται ως αλογόνο το βρώμιο ή το χλώριο. Αν και το ιώδιο φαίνεται ότι αποδίδει στον πολυμερισμό των ακρυλικών σε σύστημα που στηρίζεται στο χαλκό [13], η χρήση των αλκυλοϊωδίων απαιτεί ιδιαίτερες προφυλάξεις. Είναι φωτοευαίσθητα και μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα του χαλκού με ασυνήθιστη δραστηριότητα (το σύμπλοκο του  $CuI_2$  είναι θερμοδυναμικά ασταθές, μη απομονώσιμο) και ο δεσμός R-I μπορεί να διασχιστεί ετερολυτικά.

Για να θεωρηθεί ένας απαρχητής ικανοποιητικός για τον ATRP, θα πρέπει η έναρξη να είναι γρήγορη και ποσοτική. Γενικά, κάθε αλκυλαλογονίδιο με ενεργοποιημένους υποκαταστάτες στον α-άνθρακα, όπως άρυλο-, καρβονύλο-, ή άλλυλο- ομάδες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής. Πολυαλογονίδια (όπως ο  $CCl_4$  και το  $CHCl_3$ ) και ενώσεις με ασθενή R-X δεσμό, όπως N-X, S-X και O-X μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές. Μία κατά προσέγγιση σειρά των ομάδων που σταθεροποιούν τον απαρχητή είναι  $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$ .



Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια είναι καλύτεροι απαρχητές από τα αντίστοιχα δευτεροταγή που με τη σειρά τους είναι καλύτεροι από τα πρωτοταγή [14].

### 2.1.3 Καταλύτες

Αδιαμφισβήτητα το πιο σημαντικό συστατικό ενός συστήματος ATRP είναι ο καταλύτης. Ο καταλύτης καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων. Μία σημαντική δυνατότητα, που εμφανίζει ο ATRP, δεν είναι μόνο η δυνατότητα προσαρμογής της συγκέντρωσης του καταλύτη σε επιθυμητά επίπεδα που μπορούν να οδηγήσουν σε αύξηση ή μείωση της δραστηριότητας ενός συγκεκριμένου συστήματος, αλλά και της αλλαγής της ίδιας της φύσης του καταλύτη.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες στον ATRP είναι ενώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως βασιζόμενα στο χαλκό [15-18] και στο ρουθίνιο [8, 21]. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται επίσης και συστήματα βασιζόμενα στο νικέλιο [10, 19] και στο σίδηρο [9, 20]. Υπάρχουν αρκετές προϋποθέσεις για να είναι αποτελεσματικό το στοιχείο μεταπτώσεως. Πιο συγκεκριμένα το μεταλλικό κέντρο:

- πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο οξειδωτικές καταστάσεις που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο,
- πρέπει να έχει σημαντική συγγένεια έναντι του αλογόνου,
- η σφαίρα συντάξεως γύρω από το μέταλλο πρέπει να έχει την ικανότητα να προσαρμόζει εκλεκτικά το αλογόνο μετά την οξείδωση του μετάλλου και τέλος
- πρέπει να συμπλέκεται ισχυρά από τον υποκαταστάτη.

Εφόσον τηρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις, η θέση και η δυναμική της ισορροπίας του ATRP θα πρέπει να είναι η κατάλληλη για το υποψήφιο σύστημα. Ο ιδανικός καταλύτης για το ATRP πρέπει να είναι ισχυρά εκλεκτικός για τη μεταφορά ατόμου και δε θα πρέπει να συμμετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αναγωγική διαδικασία. Η δραστηριότητα του καταλύτη διαφέρει στα διαφορετικά μονομερή και είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τον υποκαταστάτη.

#### 2.1.4 Υποκαταστάτης

Η επιλογή του κατάλληλου υποκαταστάτη (Ligand) είναι ιδιαίτερα σημαντική για έναν επιτυχή ATRP. Ο υποκαταστάτης είναι απαραίτητο να:

- συμπλέκεται σχετικά ισχυρά, ώστε να αυξάνει τη διαλυτότητα του άλατος του μετάλλου μεταπτώσεως στο μέσο της αντίδρασης,
- ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου για κατάλληλη δραστικότητα και δυναμική για τη μεταφορά ατόμου,
- συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος,
- σταθεροποιεί προσωρινά το μέταλλο στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση.

Ως εκ τούτου, το μέταλλο μπορεί πλέον να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να προχωρήσει ο πολυμερισμός.

Απαιτείται η χρήση περίσσειας ποσότητας του υποκαταστάτη σε σχέση με το σύμπλοκο χαλκού-αλογόνου με στόχο να αναπληρώνει τα ανταγωνιστικά σύμπλοκα που σχηματίζονται από το μονομερές-το διαλύτη-το αναγωγικό μέσο, που είναι παρόντα [22].

Αυξημένη καταλυτική ενεργότητα ή αποτελεσματικότητα, παρατηρείται όταν υπάρχει αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή/και ο υποκαταστάτης έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια από το μέταλλο. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία μελετών ως προς τα σύμπλοκα χαλκού και των αζωτούχων υποκαταστατών. Έχει παρατηρηθεί, ότι η αλλαγή του υποκαταστάτη, υπό συγκρίσιμες συνθήκες πολυμερισμού, οδηγεί σε δραματική αλλαγή των σταθερών  $k_{act}$  (έως και έξι τάξεις μεγέθους).

Η δραστικότητα των αζωτούχων υποκαταστατών, συσχετίζεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων μονάδων και μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου  $N4 > N3 > N2 \gg N1$  και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου  $C2 > C3 \gg C4$ . Η δραστικότητά τους επηρεάζεται και από την τοπολογία τους (κυκλικό ~ γραμμικό < διακλαδισμένο >), καθώς και από τη φύση του N-υποκαταστάτη (αρυλο-αμινο- (aryl amine) < αρυλο ιμινο- (aryl imine) < αλκυλο-ιμινο- (alkyl imine) < αλκυλο-αμινο- (alkyl amine) ~ πυριδίνη (pyridine)) [23].

### 2.1.5 Διαλύτες

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μάζα, σε διάλυμα ή σε ετερογενή συστήματα (όπως σε γαλάκτωμα ή αιώρημα). Ποικιλία από διαλύτες, όπως το βενζόλιο, το τολουόλιο, η ανισόλη, ο διφαινυλαιθέρας, ο οξικός αιθυλεστέρας, η ακετόνη, το διμεθυλοφορμαμίδιο, η αιθανόλη, το νερό, και πολλοί άλλοι, έχουν χρησιμοποιηθεί στον πολυμερισμό διαφορετικών μονομερών. Αρκετοί παράγοντες επιδρούν στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Επισημαίνεται ότι οι αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη πρέπει να είναι ελάχιστες. Επιπρόσθετα, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τυχόν αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το καταλυτικό σύστημα. Υπάρχει ωστόσο και η πιθανότητα ο καταλύτης να δηλητηριαστεί από το διαλύτη ή η δομή του καταλύτη να αλλάζει σε διαφορετικούς διαλύτες. Ως εκ τούτου η κατάλληλη επιλογή του διαλύτη είναι εξίσου σημαντική με εκείνη των υπολοίπων συστατικών ενός συστήματος ATRP [24].

### 2.1.6 Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο σύστημα.

Η ταχύτητα πολυμερισμού στον ATRP αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας της αύξησης τόσο της διάδοσης των ριζών όσο και της σταθεράς ισορροπίας μεταφοράς ατόμου. Σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται ο λόγος  $k_p/k_t$ , ως αποτέλεσμα της ενεργοποίησης των ριζών στη διάδοση σε σχέση με τον τερματισμό. Ωστόσο, οι αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις είναι πιο έντονες και παρατηρείται επίσης η απώλεια των ακραίων ομάδων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού [25].

Γενικά, η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, καθώς όμως και η πιθανότητα διάσπασής του [26]. Η ιδανική θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από την επιλογή του μονομερούς, του καταλύτη, και το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος. Το πλεονέκτημα όμως, που εμφανίζει ο πολυμερισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι ο καλύτερος έλεγχος του μοριακού βάρους του σχηματιζόμενου πολυμερούς καθώς και της πολυδιασποράς των μοριακών βαρών. Επιπρόσθετα, στις χαμηλότερες

θερμοκρασίες δεν ευνοείται η απώλεια των ακραίων δραστικών ομάδων. Εξαρτώμενο από το καταλυτικό σύστημα, ένα μεγάλο εύρος των θερμοκρασιών, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να επιτευχθεί ελεγχόμενος πολυμερισμός εντός ενός εύλογου χρονικού διαστήματος.

Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης, που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, μπορεί να μην αυξάνουν την πολυδιασπορά των μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, αλλά να προκαλέσουν την απώλεια των τελικών ομάδων [27]. Κατά συνέπεια, για να ληφθούν πολυμερή με υψηλό ποσοστό σε λειτουργικές τελικές ομάδες ή για να συντεθούν στη συνέχεια κατά συστάδες συμπολυμερή, η μετατροπή δεν πρέπει να υπερβαίνει το 95%, ώστε να αποφευχθεί η απώλεια των τελικών ομάδων. Παράλληλα, σε υψηλές μετατροπές μονομερούς, η ταχύτητα διάδοσης μειώνεται σημαντικά, αλλά η ταχύτητα των πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων δεν αλλάζει σημαντικά, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του μονομερούς.

### **2.1.7 Καθαρισμός πολυμερών από το χαλκό**

Η απομάκρυνση του συμπλόκου του χαλκού από τα προϊόντα του ATRP έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους, όπως η προσρόφηση σε στήλες από αλουμίνα ή πυριτική πηκτή, η εκλεκτική καταβύθιση του πολυμερούς σε κακό διαλύτη για το πολυμερές και καλό διαλύτη για το σύμπλοκο, η χρήση ιονανταλλακτικής ρητίνης [28, 29].

Στην παρούσα εργασία η απομάκρυνση του συμπλόκου του χαλκού από τα πολυμερή και τα συμπολυμερή πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ιονανταλλακτικής ρητίνης με εμπορική ονομασία DOWEX MSC-1. Η απομάκρυνση του χαλκού είναι μία σχετικά αργή διαδικασία, οπότε προτιμάται η ανάμειξη του διαλύματος του πολυμερούς με τη ρητίνη για αρκετές ώρες.

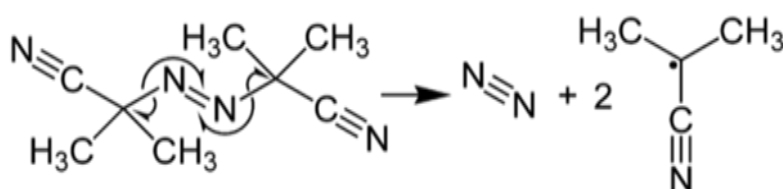
## **2.2 Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες**

Αδιαμφισβήτητα ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι ο σπουδαιότερος από βιομηχανική άποψη καθώς τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή

παρασκευάζονται με αυτόν. Η ολοκλήρωση μιας αλυσωτής αντίδρασης πολυμερισμού πραγματοποιείται σε τρία στάδια ή φάσεις. Πιο συγκεκριμένα τη φάση της έναρξης της αντίδρασης, τη φάση διάδοσης ή προόδου και τη φάση τερματισμού ή περάτωσης.

### 2.2.1 Στάδιο έναρξης

Η έναρξη γίνεται με τη βοήθεια απαρχητών. Οι ελεύθερες ρίζες παράγονται είτε μέσω μιας οξειδοαναγωγικής διαδικασίας είτε με την επίδραση θερμότητας ή φωτός. Η έναρξη μπορεί να γίνει και με συνδυασμό των παραπάνω. Οι απαρχητές συνήθως είναι οργανικά υπεροξειδία [30, 34, 35] αζωενώσεις [30, 31-33] (με σημαντικότερο το άζω-δισοβουτυρονιτρίλιο AIBN (Σχ. 2)), ή υπερθειικά άλατα.



Σχήμα 2: άζω-δισοβουτυρονιτρίλιο AIBN

Το στάδιο της έναρξης περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις [36-39]. Η πρώτη είναι η αντίδραση παραγωγής των ριζών (αντίδραση 1) και η δεύτερη είναι η αντίδραση κατά την οποία οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζει ο απαρχητής αντιδρούν με το μονομερές για να δώσουν τις πρωτογενείς ρίζες (αντίδραση 2).



Η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης  $V_i$  ισούται προς

$$V_i = -\frac{d[M]}{dt} = -\frac{d[R \bullet]}{dt} = +\frac{d[RM \bullet]}{dt} = k_i [R \bullet][M] \quad (2)$$

Από την αντίδραση (1) φαίνεται ότι η ταχύτητα δημιουργίας των ελευθέρων ριζών είναι διπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του απαρχητή R-R κατά συνέπεια θα ισχύει ότι:

$$\frac{d[R\bullet]}{dt} = 2k_d [R - R] \quad (3)$$

Γίνεται η παραδοχή ότι ο αριθμός των δημιουργουμένων ριζών κατά τη διάσπαση του απαρχητή στην αντίδραση (1) ισούται κάθε στιγμή με τον αριθμό των καταναλισκομένων ριζών κατά την αντίδραση (2). Έτσι,

$$2k_d [R - R] = k_i [R\bullet][M] \quad (4)$$

κατά συνέπεια η τιμή της συγκέντρωσης των ριζών ισούται με

$$[R\bullet] = \frac{2k_d}{k_i} \cdot \frac{[R-R]}{[M]} \quad (5)$$

και τέλος αντικαθιστώντας στην (2) την (5):

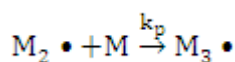
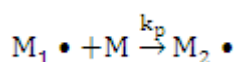
$$V_i = 2k_d [R - R] \quad (6)$$

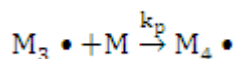
Εφόσον ένα τμήμα ή ποσοστό μόνο των ελευθέρων ριζών,  $f$ , μετέχει στην έναρξη του πολυμερισμού, δίνεται τελικά ότι

$$V_i = 2fk_d [R - R] \quad (7)$$

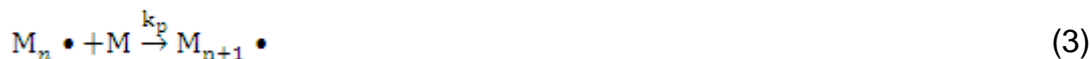
### 2.2.2 Στάδιο διάδοσης [36-39]

Το στάδιο της διάδοσης συνίσταται στη διαδοχική προσθήκη των μονομερικών μονάδων στην αρχική ρίζα  $M_1\bullet$  όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις.





ή γενικότερα



Κατά τη φάση προόδου των αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την προσθήκη των μονομερών είναι κατά πολύ μικρότερη από την απαιτούμενη για τη διάσπαση του εκκινητή και τη δημιουργία των ελευθέρων ριζών από την αντίδραση (1). Κατά συνέπεια ο σχηματισμός των αλυσίδων είναι πολύ σύντομος και τις περισσότερες φορές έχουμε σχηματισμό αλυσίδων με 1.000 μονομερή στοιχεία εντός ενός χιλιοστού του δευτερολέπτου. Η ταχύτητα της αντιδράσεως προόδου εκφράζεται σαν την ανά μονάδα χρόνου κατανάλωση των μονομερών στοιχείων (εξίσωση 8)

$$V_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M_1 \bullet] + k_p [M][M_2 \bullet] + k_p [M][M_3 \bullet] + \dots$$

$$V_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p \{ [M][M_1 \bullet] + [M][M_2 \bullet] + [M][M_3 \bullet] + \dots \}$$

$$V_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \{ [M_1 \bullet] + [M_2 \bullet] + [M_3 \bullet] + \dots \}$$

$$V_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \{ [\Sigma M \bullet] \} \quad (8)$$

όπου  $[\Sigma M \bullet]$  το σύνολο των ελευθέρων ριζών που υπάρχει κάθε στιγμή στο σύστημα.

### 2.2.3 Στάδιο τερματισμού ή περάτωσης της αντίδρασης [36, 37, 39]

Η περάτωση της αλυσωτής αντίδρασης λαμβάνει χώρα όταν απενεργοποιηθεί το ενεργό άκρο της αλυσίδας (ελεύθερη ρίζα).

Η εξουδετέρωση των ελευθέρων ριζών γίνεται κυρίως με δύο τρόπους:

Με συνένωση:



Με ανακατανομή:



Κατά τη συνένωση δύο αλυσίδες αντιδρούν μεταξύ τους. Ενώ στην ανακατανομή γίνεται μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου από τη μια αλυσίδα στην άλλη.

Με την παραδοχή ότι η περάτωση της αντίδρασης πολυμερισμού με συνένωση ή ανακατανομή γίνεται με την ίδια ταχύτητα ισχύει ότι

$$k_t = k_{tc} = k_{td} \quad (9).$$

Δεδομένου ότι τα ενεργά κέντρα των άκρων των αλυσίδων αντιδρούν κατά ζεύγη [αντιδράσεις (4) και (5)] η ταχύτητα τερματισμού θα ισούται προς:

$$V_t = - \left\{ \frac{d[M_n \bullet]}{dt} + \frac{d[M_m \bullet]}{dt} \right\} = k_t \{ [M_n \bullet] + [M_m \bullet] \}$$

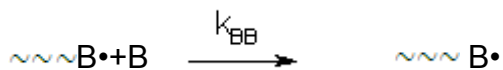
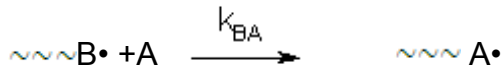
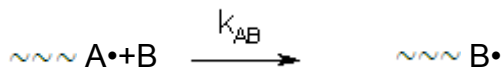
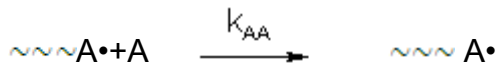
$$V_t = 2k_t [\Sigma M \bullet]^2 \quad (10)$$

όπου  $\Sigma M \bullet$  το σύνολο των ελευθέρων ριζών του συστήματος.

#### 2.2.4 Κινητική του ριζικού συμπολυμερισμού

Η ανάλυση που ακολουθεί επικεντρώνεται στον συμπολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες [40]. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ανάλυσης ισχύουν για κάθε αλυσωτό συμπολυμερισμό. Το πρώτο ζητούμενο είναι η σχέση μεταξύ της σύστασης του αντιδρώντος μείγματος των μονομερών και της σύστασης του παραγόμενου συμπολυμερούς. Για τον συμπολυμερισμό δύο μονομερών Α και Β, οι αντιδράσεις προόδου είναι οι ακόλουθες [41-43].





Όπου  $k_{AA}$  και  $k_{BB}$ , οι σταθερές των ταχυτήτων αυτοδιάδοσης (ομοπολυμερισμού) και  $k_{AB}$  και  $k_{BA}$ , οι αντίστοιχες σταθερές για τις αντιδράσεις ετεροδιάδοσης.

Εν συνεχεία γίνονται οι ακόλουθες παραδοχές:

- Σε μικρό χρονικό διάστημα μετά την έναρξη της αντίδρασης υπάρχει μια ψευδομόνιμη κατάσταση, όπου ο ρυθμός παραγωγής του κάθε είδους ρίζας είναι ίσος με το ρυθμό κατανάλωσής της, δηλαδή:

$$\left\{ \frac{\partial [A\cdot]}{\partial t} \right\}_{[A][B]} = \left\{ \frac{\partial [B\cdot]}{\partial t} \right\}_{[A][B]} = 0 \quad (11)$$

Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις  $[A]$  και  $[B]$  δεν είναι σταθερές σε όλη την πορεία της αντίδρασης. Στην πραγματικότητα οι συγκεντρώσεις αυτές αλλάζουν συνεχώς, λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης των αντίστοιχων μονομερών.

- Η δραστηριότητα μιας αυξανόμενης αλυσίδας καθορίζεται μόνο από την τελευταία μονάδα του μονομερούς που προστέθηκε στην αλυσίδα. Η δραστηριότητα αυτή είναι ανεξάρτητη του μήκους της.
- Οι παραπάνω τέσσερις αντιδράσεις προόδου είναι οι κύριες αντιδράσεις όπου κυρίως καταναλώνονται τα μονομερή.

Έτσι, τα ισοζύγια μάζας των μονομερών A και B δίνονται στις ακόλουθες εξισώσεις:

1. Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς A:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{AA} [A \bullet][A] + k_{BA} [B \bullet][A] \quad (12)$$

2. Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{BB} [B \bullet][B] + k_{AB} [A \bullet][B] \quad (13)$$

3. Ρυθμός παραγωγής ριζών (πρώτη υπόθεση, εξίσωση 1)

$$\frac{d[A \bullet]}{dt} = k_{BA} [B \bullet][A] - k_{AB} [A \bullet][B] = 0 \text{ ή}$$

$$\frac{[A \bullet]}{[B \bullet]} = \frac{k_{BA} [A]}{k_{AB} [B]} \quad (14)$$

Οι λόγοι δραστηκότητας ή οι σχετικές δραστηκότητες ορίζονται ως εξής:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}, r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (15)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις εξισώσεις 12 και 13 και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 14 παίρνουμε:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \{r_A [A] + [B]\}}{[B] \{r_B [B] + [A]\}} \quad (16)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση συμπολυμερισμού.

Τη στιγμή που η συγκέντρωση των μονομερών στο αντιδρών μείγμα είναι [A] και [B], ο ρυθμός ενσωμάτωσης των μονομερών A και B στη μακροαλυσίδα ισούται με  $-d[A]/dt$  και  $-d[B]/dt$  αντίστοιχα. Το γραμμομοριακό κλάσμα του μονομερούς A που ενσωματώνεται στην αυξανόμενη μακροαλυσίδα είναι:

$$dM_A = \frac{d[A]/dt}{\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt}} = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (17)$$

$$\text{επιπλέον ισχύει ότι } dM_B = 1 - dM_A \quad (18)$$

και

$$\frac{dM_A}{dM_B} = \frac{d[A]}{d[B]} \quad (19)$$

Τα  $dM_B$  και τα  $dM_A$  εκφράζουν τη στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς.

Παρόμοια η σύσταση της τροφοδοσίας δίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$M_A = \frac{[A]}{[A]+[B]}, M_B = 1 - M_A \quad (20)$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{[A]}{[B]} \quad (21)$$

Τα  $M_B$ ,  $M_A$  εκφράζουν τη σύσταση του αντιδρώντος μείγματος. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 17-21 στην εξίσωση συμπολυμερισμού:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{M_A}{M_B} \left\{ \frac{r_A M_A + M_B}{r_B M_B + M_A} \right\} \text{ ή}$$

$$M_A = \frac{r_A M_A^2 + M_A M_B}{r_A M_A^2 + 2M_A M_B + r_B M_B^2} \quad (22)$$

Η εξίσωση 22 είναι μια πολύ εύχρηστη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού και συνδέει τη στιγμιαία σύσταση του παραγόμενου συμπολυμερούς με τη στιγμιαία σύσταση της τροφοδοσίας.

### 2.2.5 Λόγοι δραστηκότητας και είδη συμπολυμερισμού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί πρωτίτερα οι λόγοι των σταθερών ταχύτητας  $\frac{k_{AA}}{k_{AB}}$ ,

$\frac{k_{BB}}{k_{BA}}$  ονομάζονται λόγοι δραστηκότητας  $r_A$ ,  $r_B$  των μονομερών A και B κατά την

αντίδραση συμπολυμερισμού (reactivity ratios). Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση την οποία παρουσιάζει μια ελεύθερη ρίζα ευρισκομένη στο άκρο της αλυσίδας, να αντιδράσει με ένα μονομερές της ίδιας με αυτή φύσεως, προς την προτίμηση της ίδιας ελεύθερης ρίζας να αντιδράσει με ένα μονομερές διαφορετικής φύσεως [40, 44].

Παρακάτω εξετάζονται ορισμένες ειδικές περιπτώσεις για τους λόγους δραστηκότητας.

1.  $r_A = r_B = 0$

Στη περίπτωση αυτή καμία ρίζα δεν μπορεί να αυτοαναπαραχθεί (ο ομοπολυμερισμός είναι αδύνατος), οπότε παράγεται ένα τέλεια εναλλασσόμενο συμπολυμερές ( $M_{A=0.5}$ ). Ο συμπολυμερισμός σταματά όταν ένα από τα μονομερή καταναλώνεται πλήρως.

$$2. r_A = r_B = \infty$$

Στη περίπτωση αυτή οι ρίζες του A μπορούν να αντιδράσουν μόνο με μονομερές A και ρίζες B μόνο με μονομερές B. Έτσι το πολυμερές που σχηματίζεται είναι μείγμα των δύο ομοπολυμερών του A και του B.

$$3. r_A = r_B = 1$$

Στη περίπτωση αυτή οι ρίζες της αυξανόμενης μακροαλύσου δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ των δύο μονομερών. Έτσι η προσθήκη των μονομερών είναι εντελώς τυχαία και εξαρτάται μόνο από τις συγκεντρώσεις των μονομερών στην περιοχή των άκρων των αυξανόμενων μακροαλυσίδων.

$$4. r_1 r_2 = 1$$

Η περίπτωση αυτή είναι γνωστή ως ιδανικός συμπολυμερισμός όπου κάθε ρίζα έχει την ίδια προτίμηση και για τα δύο μονομερή (η περίπτωση 3 είναι μια ειδική περίπτωση), δηλαδή:

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \quad (23)$$

Σε αυτή την περίπτωση, η εξίσωση 22 γίνεται:

$$\frac{M_A}{1-M_A} = r_A \frac{M_A}{1-M_A} \quad (24)$$

$$M_A = \frac{r_A M_A}{M_A(r_A-1)+1} \quad (25)$$

Η μορφή της εξίσωσης 24 θυμίζει την ισορροπία υγρού (σύσταση χ)-αερίου (σύσταση γ) για σταθερή σχετική πυκνότητα α:

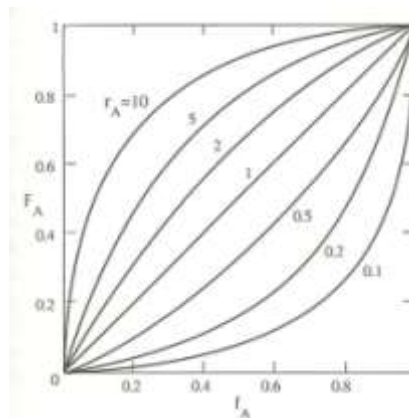
$$\frac{y}{1-y} = a \frac{x}{1-x} \quad (26)$$

Στην περίπτωση αυτή του ιδανικού συμπολυμερισμού, η καμπύλη σύστασης ποτέ δεν τέμνει την διαγώνιο, όπως και στην ισορροπία υγρού –αερίου των ιδανικών συστημάτων.

Από την εξίσωση 25 προκύπτει ότι αν  $r_A > 1$  το συμπολυμερές θα είναι πλουσιότερο σε A σε σχέση με τη τροφοδοσία. Επομένως, το στιγμιαίο μοριακό κλάσμα  $M_A$  θα πρέπει να μειώνεται με τη πρόοδο του πολυμερισμού. Το αντίστροφο συμβαίνει όταν  $r_A < 1$ . Τυπικά αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3. Παραγωγίζοντας την εξίσωση συμπολυμερισμού 22 ως προς την σύσταση  $M_A$  παίρνουμε τις ακραίες καταστάσεις όπου  $M_A=0$  και  $M_A=1$ :

$$\left(\frac{dM_A}{dM_A}\right)_{M_A=0} = \frac{1}{r_B}, \left(\frac{dM_A}{dM_A}\right)_{M_A=1} = \frac{1}{r_A} \quad (27)$$

Από τις κλίσεις λοιπόν των γραμμών του σχήματος 3 στα δύο άκρα, προσδιορίζονται οι λόγοι δραστικότητας  $r_A$  και  $r_B$ .



Σχήμα 3: Καμπύλες ιδανικού μη αζεοτροπικού συμπολυμερισμού για διάφορες τιμές του  $r_A$  [45, 46]

## 5. Αζεοτροπική σύσταση

Υπάρχουν ζεύγη μονομερών όπου κατά τον συμπολυμερισμό τους μέσω ελευθέρων ριζών, και για μία ορισμένη σύστασή τους λαμβάνεται

συμπολυμερές της ίδιας συστάσεως με τη σύσταση των μονομερών του μίγματος. Η σύσταση αυτή των μονομερών και του συμπολυμερούς ονομάζεται αζεοτροπική σύσταση.

Η αζεοτροπική σύσταση προκύπτει από την εξίσωση 22 αν θέσουμε όπου

$$M_A = m_A,$$

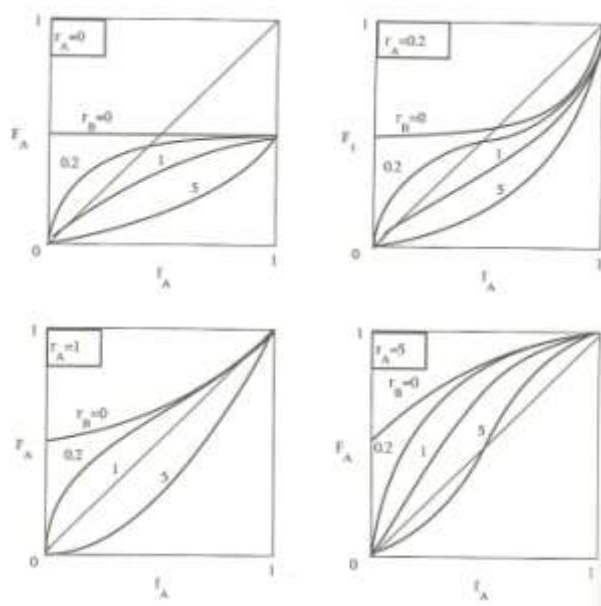
$$M_{AC} = m_{AC} = \frac{1-r_B}{2-r_A-r_B} \quad (28)$$

Στην αζεοτροπική σύσταση προφανώς ισχύει:

$$\left\{ \frac{r_A[A]+[B]}{r_B[B]+[A]} \right\} = 1 \quad \text{ή} \quad \frac{[A]}{[B]} = \frac{1-r_B}{1-r_A} \quad (29)$$

Δεδομένου ότι οι συστάσεις είναι θετικοί αριθμοί η εξίσωση 29 δείχνει ότι η συνθήκη για την εμφάνιση αζεοτροπικής σύστασης είναι:

$$r_A > 1, r_B > 1 \quad \text{ή} \quad r_A < 1, r_B < 1$$



Σχήμα 4: Καμπύλες σύστασης συμπολυμερών για διάφορους συνδυασμούς των  $r_A$  και  $r_B$

Δεδομένου ότι σπανίζουν οι περιπτώσεις όπου  $r_A r_B > 1$  και η συνηθέστερη περίπτωση είναι η  $r_A r_B < 1$ , οι αντιδράσεις ετεροδιάδοσης (AB ή BA) κυριαρχούν σε σχέση με τις αντιδράσεις ομοπολυμερισμού (AA ή BB).

Στο Σχ. 4 παρουσιάζονται διάφορα παραδείγματα συνδυασμών των  $r_A$  και  $r_B$ . Η αζεοτροπική σύσταση ορίζεται από την τομή της καμπύλης σύστασης με τη διαγώνιο και εμφανίζεται μόνο όταν  $r_A$ ,  $r_B$  είναι μικρότερα ή μεγαλύτερα της μονάδας.

Η δραστηριότητα των μονομερών κατά το συμπολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες έχει βρεθεί ανεξάρτητη της τεχνικής του πολυμερισμού (μάζας, γαλακτώματος κλπ), μεταβάλλεται όμως δραματικά, για το ίδιο ζεύγος μονομερών, με την αλλαγή του είδους του ενεργού κέντρου (απαρχητή). Έτσι ανάλογα με τον απαρχητή σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η αντίδραση έχει διαφορετική ταχύτητα, αφού κάθε απαρχητής έχει διαφορετικό ρυθμό αποικοδόμησης.

### 2.2.6 Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστηριότητας

Οι λόγοι δραστηριότητας των μονομερών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την πρόβλεψη της σύνθεσης του συμπολυμερούς και για την κατανόηση της κινητικής και μηχανιστικής πλευράς του συμπολυμερισμού.

Το 1965 στη δημοσιευμένη εργασία τους οι Tidwell και Mortimer [47] σχετικά με μια «βελτιωμένη μέθοδο υπολογισμού των λόγων δραστηριότητας στον συμπολυμερισμό», αναφέρονται στις προϋπάρχουσες μεθόδους ως μη ικανοποιητικές. Κατέληξαν σε αυτό το συμπέρασμα καθώς όλες μοιράζονται το ίδιο σφάλμα. Με αποτέλεσμα διαφορετικοί μελετητές να χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο για τον υπολογισμό των ίδιων δεδομένων και να καταλήγουν σε παραπλήσιες αλλά, ωστόσο διαφορετικές τιμές για τους λόγους δραστηριότητας.

Σύμφωνα με την κατάταξη των Tidwell και Mortimer υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι υπολογισμού των λόγων δραστηριότητας:

- η μέθοδος της προσέγγισης (approximation method),
- η μέθοδος της καμπύλης (curve-fitting method),

- η μέθοδος της διχοτόμησης (interrection method) και
- οι γραμμικές μέθοδοι (linearization methods).

Πιο συγκεκριμένα οι γραμμικές μέθοδοι καθορισμού των λόγων δραστηριότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι οι Finemann-Ross (F-R) [48], αντίστροφη Finemann-Ross (iF-R) [48], Kelen-Tüdös (K-T) [49], εκτεταμένη Kelen-Tüdös (eK-T) [49]. Από αυτές οι τρεις πρώτες είναι κατάλληλες για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας σε χαμηλές αποδόσεις, ενώ η τελευταία είναι κατάλληλη για το χειρισμό περιπτώσεων υψηλών αποδόσεων.

### 2.2.6.1 Η μέθοδος των Finemann-Ross

Η εξίσωση συμπολυμερισμού εναλλακτικά μπορεί να έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{[A]}{[B]} \left( \frac{d[B]}{d[A]} - 1 \right) = \left( \frac{d[B][A]}{d[A][B]} \right)^2 r_A - r_B \quad (30)$$

Κάνοντας τις ακόλουθες αντικαταστάσεις:

$$G = \frac{[A]}{[B]} \left( 1 - \frac{d[B]}{d[A]} \right), \quad H = \left( \frac{[A]}{[B]} \right)^2 / \left( \frac{d[A]}{d[B]} \right)^2 \quad (31)$$

Μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση 30 ως εξής:

$$G = H(r_A - r_B) \quad (30')$$

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το G μεταβάλλεται γραμμικά με το H. Η κλίση της ευθείας ισούται με το λόγο  $r_A$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με τον λόγο  $r_B$ . Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με αναστροφή του συμβολισμού των μονομερών και των λόγων δραστηριότητας, το  $r_A$  που υπολογίστηκε ως κλίση της ευθείας προηγούμενα υπολογίζεται μετά την αναστροφή ως τεταγμένη επί την αρχή.



### 2.2.6.2 Η αντίστροφη Finemann-Ross (iF-R)

Η αντίστροφη μέθοδος Finemann- Ross εκφράζεται από την εξίσωση 32:

$$\frac{G}{H} = r_A - \frac{1}{H} r_B, \quad (32)$$

έτσι αντίθετα από πριν η  $r_B$  είναι η κλίση της ευθείας ενώ η  $r_A$  είναι η τεταγμένη επί την αρχή.

### 2.2.6.3 Η μέθοδος Kelen - Tüdös

Για την άρση των παραπάνω μειονεκτημάτων οι Kelen και Tüdös πρότειναν την ακόλουθη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού:

$$\frac{G}{a+H} = \left( r_A + \frac{r_B}{a} \right) \frac{H}{H+a} - \frac{r_A}{a} \quad (33)$$

Τα G και H στην εξίσωση 33 ορίζονται όπως και στην εξίσωση 31. Το a είναι μια αυθαίρετη σταθερά, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τη σχέση:

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

όπου  $H_{\min}$  και  $H_{\max}$  είναι η ελάχιστη και μέγιστη τιμή του H αντίστοιχα.

Θέτοντας  $n = \frac{G}{a+H}$ ,  $\xi = \frac{H}{a+H}$  η εξίσωση 33 γίνεται

$$n = \left( r_A + \frac{r_B}{a} \right) \xi - \frac{r_B}{a} \quad (34)$$

Η μεταβολή του n με το ξ είναι μια ευθεία γραμμή. Για  $\xi=0$  και  $\xi=1$  προσδιορίζονται τα  $-r_B/a$  και τα  $r_A$  αντίστοιχα. Το σημαντικό πλεονέκτημα της εξίσωσης 34 είναι ότι παραμένει αμετάβλητη αν αντιστραφούν οι συμβολισμοί των μονομερών.

Οι παραπάνω μέθοδοι των Finemann και Ross και των Kelen και Tüdös για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηριότητας, ισχύουν για χαμηλές μετατροπές (<10%) επειδή στηρίζονται στη διαφορική μορφή της εξίσωσης

συμπολυμερισμού (εξίσωση 16). Όταν οι πολυμερισμοί πραγματοποιούνται μέχρι υψηλές μετατροπές, η σύσταση του παραγόμενου συμπολυμερούς αλλάζει σημαντικά και επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού.

#### 2.2.6.4 Εκτεταμένη μέθοδος Kelen-Tüdös για υψηλές μετατροπές

Η προηγούμενη μέθοδος των Kelen-Tüdös μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για υψηλές μετατροπές αν ληφθεί υπόψη και η μεταβολή στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος των μονομερών καθώς και του συμπολυμερούς. Στην περίπτωση αυτή ισχύει και πάλι η εξίσωση 34, όπου όμως τα G και H δίνονται τώρα από τις σχέσεις:

$$G = \frac{y-1}{z}, H = \frac{y}{z^2}$$

Η νέα παράμετρος z ορίζεται από το λόγο:

$$z = \frac{\log(1-\zeta_A)}{\log(1-\zeta_B)} \quad (35)$$

Όπου  $\zeta_A$  και  $\zeta_B$  είναι οι μερικές μετατροπές των μονομερών A και B αντίστοιχα σε βάρος:

$$\zeta_B = w \left( \frac{\mu+x}{\mu+y} \right), \zeta_A = \left( \frac{y}{x} \right) \zeta_B \quad (36)$$

W είναι η μετατροπή (ολικό βάρος) των μονομερών και  $\mu = (MB_B) / (MB_A)$  ο λόγος των μοριακών βαρών των μονομερών A και B.

Το σχετικό σφάλμα προσδιορισμού των λόγων δραστηκότητας με τη μέθοδο αυτή είναι, τυπικά, μικρότερο από 0,5% για μετατροπές μέχρι και 40%.

## 2.3 Μοριακός Χαρακτηρισμός

### 2.3.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών [50] (SEC, Size Exclusion Chromatography) αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους

προσδιορισμού της κατανομής των μοριακών βαρών των πολυμερών ( $I$ ), καθώς και του μέσου κατά αριθμό μοριακού τους βάρους ( $M_n$ ). Μετά τις προσπάθειες του Moore το 1965 [51, 52] η τεχνική αναπτύχθηκε σημαντικά με αποτέλεσμα να αποτελεί σήμερα την πλέον αναγνωρισμένη μέθοδο προσδιορισμού. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το δείγμα να είναι διαλυτό στο διαλύτη που χρησιμοποιείται.

Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό με μεγάλο εύρος πόρων από 50 ως  $10^5$  nm. Το πορώδες υλικό μπορεί να αποτελείται είτε από ανόργανα υλικά (silica gel, πορώδες γυαλί), είτε να είναι οργανικής φύσεως (δικτυωμένο πολυστυρένιο με διβινυλοβενζόλιο).

Ο διαχωρισμός των μακρομορίων γίνεται με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο. Τα μεγαλύτερα σε μέγεθος μόρια εκλούνται νωρίτερα, καθώς αδυνατούν να εισέλθουν σε όλους τους πόρους. Αντίθετα τα μόρια με μικρότερο υδροδυναμικό όγκο εμφανίζονται σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, αφού εισέρχονται σε περισσότερους πόρους. Με το τρόπο αυτό επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθος.

Η ανίχνευση των εκλούμενων μορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Αυτοί μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- ανιχνευτές μάζας (διαφορικό διαθλασίμετρο, πυκνόμετρο),
- ειδικοί ανιχνευτές (ανιχνευτές απορρόφησης) και
- ανιχνευτές ευαίσθητοι σε μοριακή μάζα (φωτόμετρο σκέδασης φωτός λέιζερ σε μικρές γωνίες).

Στην περίπτωση που ένα σύστημα SEC είναι εξοπλισμένο με περισσότερους του ενός ανιχνευτές, μπορεί να γίνει προσδιορισμός της σύστασης συμπολυμερών, σύμφωνα με τις εξής παραδοχές: α) η ολική απόκριση του ανιχνευτή ισούται με το σύνολο των αποκρίσεων των διαφόρων μονομερικών μονάδων του συμπολυμερούς, β) η απόκριση της κάθε μονομερικής μονάδας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της και γ) η σταθερά αναλογίας για κάθε μονομερική μονάδα είναι διαφορετική.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, οπότε απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, κάτι που επιτυγχάνεται μετρώντας τον χρόνο έκλουσης πρότυπων δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος (π.χ. πρότυπα πολυστυρένια). Η απευθείας αντιστοίχιση μοριακού βάρους σε όγκο έκλουσης μπορεί να γίνει μόνο στη περίπτωση που τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση και τα άγνωστα δείγματα είναι ομοειδή πολυμερή. Αντίθετα για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους πολυμερών διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση μιας παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς της μορφής  $\log([\eta]M)=f(V_e)$ , όπου  $[\eta]$  είναι το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς με μοριακό βάρος  $M$  και όγκο έκλουσης  $V_e$  [53]

Στην περίπτωση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της πορείας αντιδράσεων που σχετίζονται με τη σύνθεση. Στη περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού τα μόρια έχουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών και συνεπώς διαχωρίζονται εύκολα. Η διαχωριστική ικανότητα εξαρτάται από τη ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών. Τέλος κάποια άλλα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται (της τάξης των mg), καθώς επίσης η ευκολία μέτρησης (μικρός χρόνος, αυτοματισμός).

### **2.3.2 Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance NMR)**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού [54-56] αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο μια και με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς, καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια. Μπορούμε επίσης να προσδιορίσουμε τη δομή και τη σύσταση των

συμπολυμερών, ενώ τελευταία έχει αναπτυχθεί και η μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Το φάσμα πρωτονίου  $^1\text{H}$  NMR, το οποίο και χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα, τη θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται τη χημική μετατόπιση η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε πυρήνα, το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό 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  $B$ .

$$B_{loc} = B(1 - \sigma) \quad (37)$$

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

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα ισούται με τη διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και αυτήν μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση  $\delta$  ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ppm} \quad (38)$$

$$\delta = \frac{V_\alpha - V_\delta}{V_\alpha} \times 10^6 \text{ppm} \quad (39)$$

όπου,  $B_\alpha$  και  $B_\delta$  τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ  $\nu_\alpha$  και  $\nu_\delta$  οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο περισσότερο 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 με τον αριθμό των πυρήνων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη σωματιδίων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που παίρνουμε δίνεται από τον τύπο  $(2n_x I_x + 1)$ , όπου  $n_x$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και  $I_x$  το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του  $^1\text{H}$  και του  $^{13}\text{C}$ , όπου το spin τους είναι  $I = \frac{1}{2}$ , η παραπάνω σχέση ανάγεται στην  $n_x + 1$ . Οι δε σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος  $(1 + x)^n$ . Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

## 2.4 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

Ιδιαίτερα σημαντικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών είναι οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, με τις οποίες προσδιορίζεται το πώς 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:

- παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια,
- δεν έχουν ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες,
- είναι ευρέως διαδεδομένες με αποτέλεσμα να υπάρχει στο εμπόριο κατάλληλη οργανολογία με ποικιλία μοντέλων,
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος (της τάξεως των mg) και τέλος

- 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).

#### 2.4.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης [57, 58] 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 ακόλουθη εξίσωση:

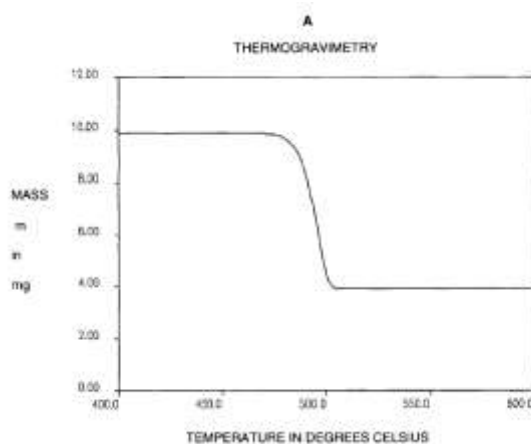
$$\frac{dQ}{dt} = K(T_b - T) \quad (40)$$

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

#### 2.4.1.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermo gravimetric Analysis, TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση [58-60] 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, μεταβολή μορίων λόγω διάσπασης κτλ.

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχ. 5).



Σχήμα 5: Μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται στο Σχ. 3 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 σε ποιες θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή.



## 2.5 Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης

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.

Σύμφωνα με τους Flory και Fox όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δεν μεταβάλλεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , τότε λέμε ότι συμβαίνει στο υλικό υαλώδης μετάπτωσης.

Γενικά, η υαλώδης μετάπτωση είναι μια διαδικασία χαλάρωσης που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Στην υαλώδη περιοχή δεν μπορούμε να έχουμε 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 αρκετά 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 την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μερικές ιδιότητες, όπως π.χ. το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως π.χ. 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 τους, τη σύνθεση και την αλληλουχία των μονομερικών μονάδων.

Η απλούστερη εξίσωση, που περιγράφει την επίδραση της σύνθεσης στην  $T_g$ , είναι η εξίσωση των Di Marzio και Gibbs [61, 62]:

$$T_g = \varphi_A T_{gA} + \varphi_B T_{gB} \quad (41)$$

όπου  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$ : τα γραμμομοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερών και  $T_{gA}$ ,  $T_{gB}$ : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Μια παρόμοια εξίσωση προτάθηκε από τον Fox [62], η οποία συσχετίζει την  $T_g$  του συμπολυμερούς με τις σχετικές ποσότητες του καθενός μονομερούς :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (42)$$

όπου  $w_A$ ,  $w_B$ : τα κλάσματα βάρους των μονομερικών μονάδων της αλυσίδας και  $T_{gA}$ ,  $T_{gB}$ : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών.

Οι παραπάνω εξισώσεις, όμως, εμφανίζουν συχνά μεγάλες θετικές αποκλίσεις, λόγω του ότι βασίζονται μόνο στην θερμοδυναμική και σε θεωρίες “ελεύθερου όγκου” της μετάπτωσης υάλου, χωρίς να λαμβάνουν υπόψιν, την αλληλουχία των δομικών μονάδων εντός της αλυσίδας του πολυμερούς.

Ο Johnston [62], υποθέτοντας ότι τα ζεύγη  $M_A M_A$ ,  $M_B M_B$ ,  $M_A M_B$  ή  $M_B M_A$  έχουν τις δικές τους θερμοκρασίες μετάπτωσης υάλου και βασιζόμενος επίσης στην θεωρία “ελεύθερου όγκου”, πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A P_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{w_B P_{BB}}{T_{gBB}} + \frac{w_A P_{AB} + w_B P_{BA}}{T_{gAB}} \quad (43)$$

Όπου,  $P_{AA}$ ,  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$ ,  $P_{BB}$ : οι πιθανότητες των δυάδων των μονομερών στην αλυσίδα, η  $T_{gAB}$  αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του 100% εναλλασσόμενου συμπολυμερούς.

Τέλος, ο Barton [62] πρότεινε ότι η  $T_g$  επηρεάζεται και από την διαδοχική αλληλουχία των μονομερικών μονάδων ενός γραμμικού συμπολυμερούς και κατέληξε στην εξίσωση:

$$T_g = \varphi_{AA} T_{gAA} + \varphi_{BB} T_{gBB} + \varphi_{AB} T_{gAB} \quad (44)$$

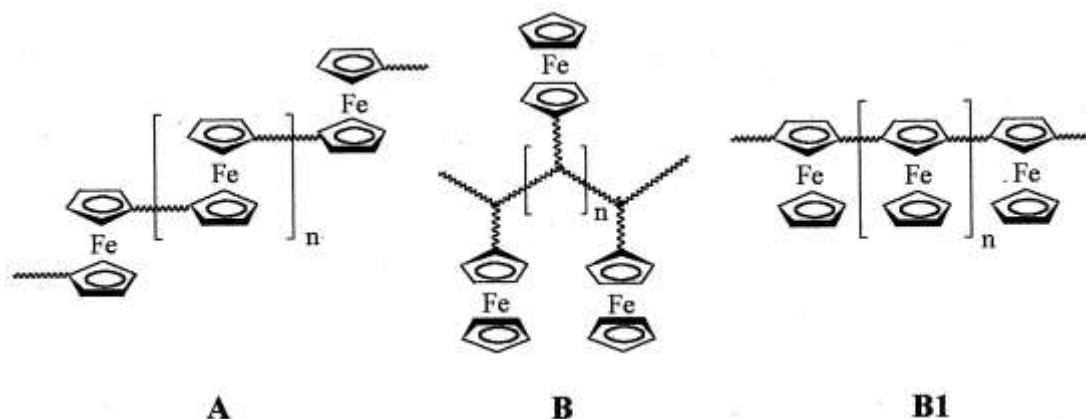
όπου  $\varphi_{AA}$ ,  $\varphi_{AB}$ ,  $\varphi_{BA}$ ,  $\varphi_{BB}$  : τα γραμμομοριακά κλάσματα των αντίστοιχων δυάδων των μονομερών στο συμπολυμερές.

Γενικά, η αλληλουχία των μονομερών στην αλυσίδα ενός συμπολυμερούς είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει την  $T_g$  ενός τυχαίου συμπολυμερούς.

## 2.6 Οργανομεταλλικά πολυμερή

Τα οργανομεταλλικά πολυμερή αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών, λόγω των μοναδικών καταλυτικών, ηλεκτροχημικών και οπτικών ιδιοτήτων τους [63, 64]. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερή που περιλαμβάνουν μεταλλοκένια [63, 65], έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των πολλών εφαρμογών τους ως καταλύτες, νανοκεραμικά και βιοιατρικά υλικά [63, 66], αισθητήρες οξειδοαναγωγής για την ανίχνευση σακχάρων και ιόντων [63, 67], πρότυπα για την κατασκευή νανοδομημένων ανόργανων επιφανειών [63, 68], αλλά και ως υλικά λιθογραφίας [63, 69].

Τα οργανομεταλλικά πολυμερή κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει το μεταλλοκένιο ως αναπόσπαστο κομμάτι της κύριας αλυσίδας (main-chain) (A) ενώ η δεύτερη ως πλευρική ομάδα (side-chain) (B). Υπάρχει και μια υποκατηγορία της δεύτερης, όπου το μεταλλοκένιο είναι ενσωματωμένο στην πλευρική αλυσίδα (embedded side-chain) (B1) [70].



**Σχήμα 6: Δομικές κατηγορίες των οργανομεταλλικών πολυμερών.**

Αξιοσημείωτο ενδιαφέρον ανάμεσα στα μεταλλοκένια επιδεικνύει το φερροκένιο. Η ανάκαυψη του το 1951 από τους Kealy και Pauson καθώς και η μεταγενέστερη προσπάθεια των Wilkinson, Woodward, Whiting και Rosenblum το 1952 να κατανοήσουν τη δομή και τη δραστικότητα του αποτέλεσαν απαρχή για την εξέλιξη της οργανομεταλλικής χημείας.

Η πρώτη αναφορά για προσθήκη μεταλλοκενίου σε πολυμερές γίνεται από τους Arimoto και Haven το 1955. Πιο συγκεκριμένα η έρευνα τους επικεντρώθηκε στον ομοπολυμερισμό του βινυλοφεροκενίου παρουσία ριζικών απαρχητών. Παρ' όλα αυτά η αναφορά των Arimoto και Haven δεν προσέλκυσε το ενδιαφέρον των ερευνητών, είτε λόγω της έλλειψης πληροφοριών, είτε λόγω του ασαφούς χαρακτηρισμού του εν λόγω πολυμερούς. Έτσι στο τέλος της δεκαετίας του '60, αρχές της δεκαετίας του '70 οι έρευνες των Baldwin και Johnson, Pittman, Hayes και George που περιλάμβαναν τον ριζικό πολυμερισμό και συμπολυμερισμό του βινυλοφεροκενίου και των φερροκενυλομέθυλο ακρυλικών και μεθακρυλικών εστέρων με μεγάλη γκάμα οργανικών μονομερών υπήρξαν καθοριστικές για την μετέπειτα εξέλιξη των οργανομεταλλικών πολυμερών [71].

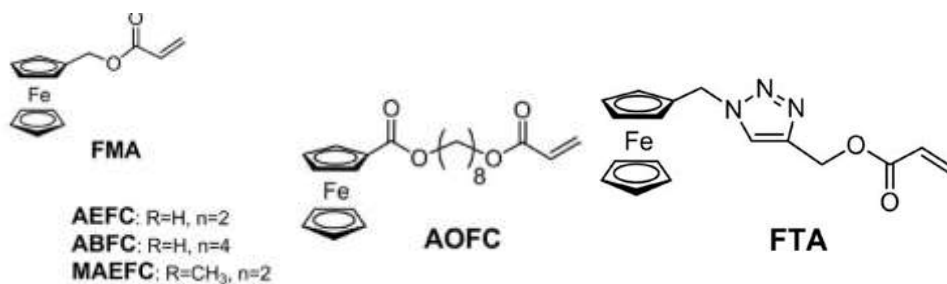
Οι μελέτες τις δεκαετίες του '70 και του '80, περιλάμβαναν τον ελεύθερο ριζικό, κατιοντικό και ανιοντικό πολυμερισμό του βινυλοφεροκενίου, ακρυλικών και μεθακρυλικών πολυμερών (με πλευρικές ομάδες φερροκενίου) και οδήγησαν στη σύνθεση οργανομεταλλικών πολυμερών που περιλαμβάνουν το μεταλλοκένιο ως πλευρική ομάδα (δεύτερη κατηγορία). Στις

περισσότερες των περιπτώσεων οι προσπάθειες αυτές χαρακτηρίζονταν από την έλλειψη ελέγχου του μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών καθώς και της αδυναμίας να δημιουργηθούν καθορισμένες σύνθετες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές.

Η ανάπτυξη των τεχνικών του ανιοντικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου των σιλαφεροκενοφανίων τη δεκαετία του '90, συνέβαλλε καθοριστικά στη σύνθεση ξεκάθαρων οργανομεταλλικών κατά συστάδες συμπολυμερών κύριας αλυσίδας. Αυτά τα συμπολυμερή, επέδειξαν συναρπαστικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Οι τεχνικές του ανιοντικού πολυμερισμού, χρησιμοποιήθηκαν επίσης για τον ζωντανό πολυμερισμό του βινυλοφεροκενίου και του φεροκενυλομεθυλομεθακρυλικού εστέρα οδηγώντας σε κατά συστάδες συμπολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών [63].

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε κυρίως στη σύνθεση οργανομεταλλικών πολυμερών και συμπολυμερών κύριας αλυσίδας. Παρ' όλα αυτά η βελτιστοποίηση των τεχνικών του «ελεγχόμενου-ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού οδήγησε στη σύνθεση οργανομεταλλικών πολυμερών με πλευρικές αλυσίδες, ελεγχόμενου μοριακού βάρους και στενής κατανομής μοριακών βαρών καθώς και σύνθετες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές [72].

Οι τελευταίες δημοσιευμένες εργασίες που αναφέρονται σε οργανομεταλλικά πολυμερή [63, 77, 78] περιλαμβάνουν τεχνικές «ελεγχόμενου-ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού γεγονός που φανερώνει την ανάγκη βελτιστοποίησης τεχνικών που δεν έχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις, όπως πχ. ο ανιοντικός πολυμερισμός. Πιο συγκεκριμένα οι Hardy et al ασχολήθηκαν με τον ομοπολυμερισμό διαφόρων μεθακρυλικών και ακρυλικών μονομερών που εμπεριέχουν το φεροκένιο στη δομική τους μονάδα (side chain polymers) όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.



**Σχήμα 7: Μεθακρυλικά και ακρυλικά μονομερή που εμπεριέχουν το φερροκένιο στη δομική τους μονάδα.**

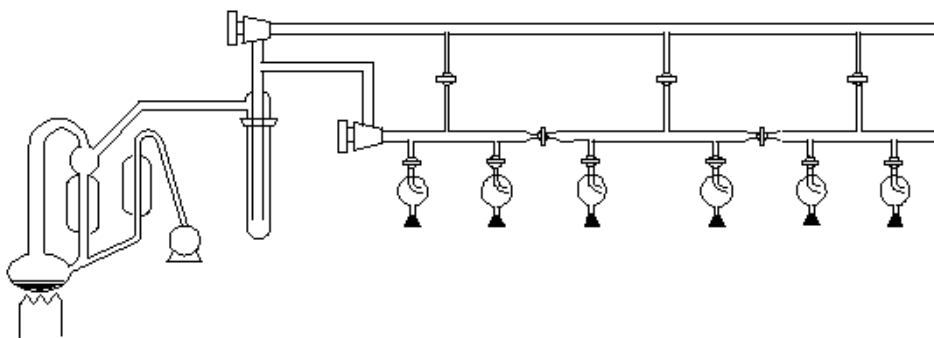
Το ενδιαφέρον της παραπάνω εργασίας επικεντρώθηκε κυρίως στο ρόλο που διαδραματίζει το μήκος της αλυσίδας μεταξύ του εστέρα και του φερροκενίου (linker) στον πολυμερισμό, στην κινητική του πολυμερισμού και στα μοριακά χαρακτηριστικά του παραγόμενου πολυμερούς. Επισημαίνεται ότι υπάρχει εξάρτηση των οπτικών, θερμικών, ηλεκτροχημικών, οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυμερών ανάλογα με τον linker. Νωρίτερα από αυτή την επιστημονική ομάδα, η ομάδα του Feng παρουσίασε την επίδραση του φερροκενικού δακτυλίου σε πολυμερή που τον περιλαμβάνουν ως πλευρική ομάδα. Πιο συγκεκριμένα έγινε σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών με τα μονομερή που έχουν το φερροκένιο, να αποτελούν τους κλάδους του παραγόμενου πολυμερούς και εξετάστηκαν κυρίως οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του, αλλά και η οργάνωση μικκυλίων σε υδατικό περιβάλλον.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Τεχνική υψηλού κενού

Η σύνθεση των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, ATRP, και με εκείνη του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών χρησιμοποιώντας την τεχνική του υψηλού κενού[73, 74]. Με την τεχνική υψηλού κενού επιτυγχάνεται σχεδόν πλήρως η απομάκρυνση διάφορων χημικών ουσιών από το σύστημα, όπως δραστικές προσμίξεις στα αντιδραστήρια, διοξείδιο του άνθρακα, υγρασία, ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η γραμμή υψηλού κενού φαίνεται στο Σχ. 8.

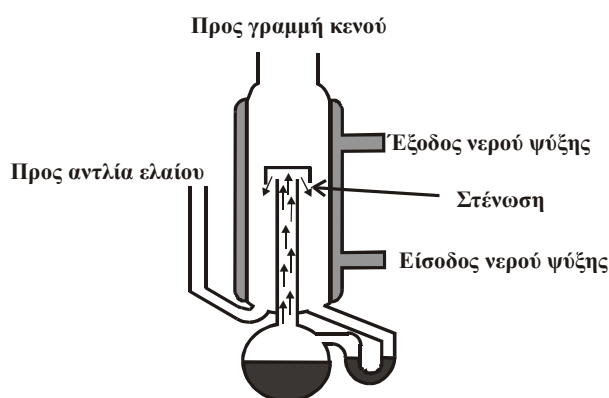


Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$ mmHg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου (Σχ. 9). Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας μέσω στένωσης, όπου και επαναποστάζει. Έτσι δημιουργείται ένα κενό της τάξης των  $10^{-6}$  mmHg.

Για την προστασία της αντλίας διαχύσεως και ελαίου από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Με τις στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων

εσμουρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, κλπ.) στις συγκεκριμένες συσκευές. Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερα μέτρα ασφαλείας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.



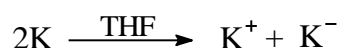
Σχήμα 9: Σχεδιάγραμμα αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.

### 3.2 Καθαρισμός διαλυτών

#### Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Το τετραϋδροφουράνιο (THF) αφήνεται υπό επαναρροή, παρουσία μεταλλικού νατρίου για τρεις ώρες, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και τα υπεροξειδία και στη συνέχεια μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει  $\text{CaH}_2$ . Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και μεταφέρεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση.

Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του THF. Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Το χρώμα αυτό, έχει προταθεί ότι προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [75].





### **Τολουόλιο (toluene)**

Η διαδικασία καθαρισμού του τολουολίου περιλαμβάνει: παραμονή υπό ανάδευση για 12-14 h σε επαρκή ποσότητα  $\text{CaH}_2$ , προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιέχει πολυστυρυλολίθιο (το έντονο κόκκινο χρώμα του διαλύματος των ιόντων αυτών σε τολουόλιο χρησιμεύει ως δείκτης), για να παραμείνει εκεί μέχρι τη χρησιμοποίησή του.

### **Βενζόλιο (benzene)**

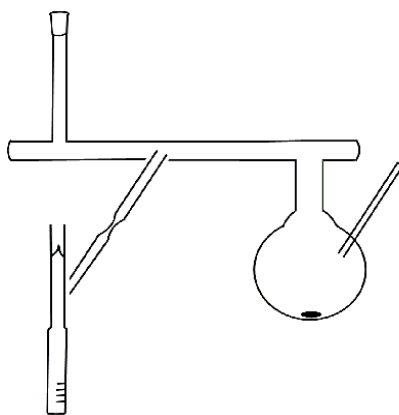
Ο καθαρισμός του βενζολίου (σ.ζ.  $80^\circ\text{C}$ ) περιλαμβάνει αρχικά την ανάδυσή του επί μία εβδομάδα μέσα σε κωνική φιάλη που περιέχει πυκνό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Η διαδικασία αυτή απαλλάσσει το βενζόλιο από ακόρεστες ενώσεις όπως το θειοφαίνιο (σ.ζ.  $84^\circ\text{C}$ ) και το τολουόλιο, τα οποία περιέχονται ως παραπροϊόντα στο εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο.

Στη συνέχεια, ποσότητα βενζολίου μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει λεπτά διαμερισμένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ), ως ξηραντικό μέσο και αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ, ώστε να πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση κάθε ίχνους υγρασίας. Την επόμενη ημέρα η σφαιρική του βενζολίου τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος περιέχει κατάλληλη ποσότητα n-BuLi (ώστε να αντιδράσουν και τα τελευταία ίχνη προσμίξεων με αυτό), και ελάχιστη ποσότητα μονομερούς στυρενίου. Το βενζόλιο απαερώνεται ξανά και αφήνεται για μία ακόμα ημέρα υπό ανάδευση. Το έντονο πορτοκαλί χρώμα, χαρακτηριστικό του πολυστυρυλολίου, αποτελεί ταυτόχρονα και ένδειξη της καθαρότητας του βενζολίου.

## **3.3 Καθαρισμός των εμπορικά διαθέσιμων μονομερών**

### **Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA)**

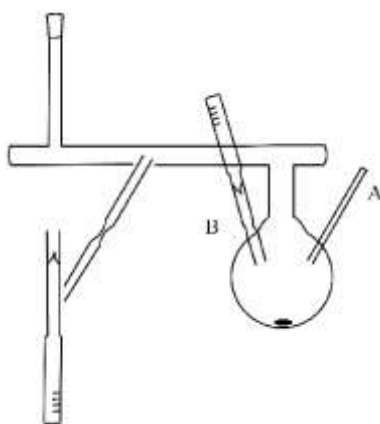
Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη συσκευής εφοδιασμένης με αμπούλες (Σχ.10), παρουσία λειοτριβημένου σε λεπτό διαμερισμό υδρίδιο του ασβεστίου.



**Σχήμα 10: Συσκευή καθαρισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από  $\text{CaH}_2$**

Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Την επόμενη μέρα το μονομερές αποστάζεται στις βαθμονομημένες αμπούλες. Οι αμπούλες φυλάσσονται στους  $-20^\circ\text{C}$ , μέχρι την ημέρα του πολυμερισμού.

Την ημέρα του πολυμερισμού η αμπούλα του MMA προσαρμόζεται σε κατάλληλη συσκευή (Σχ.11), στην οποία εισάγεται μέσω σύριγγας, διάλυμα τριοκτυλοαργιλίου (ΤΟΑ) και, αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης (εξάνιο), μέσω της γραμμής κενού με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα απομακρύνεται το ελαστικό πώμα στο σημείο Α. Στη συνέχεια θρυμματίζεται ο ευαίσθητος υμένας της αμπούλας του MMA στο σημείο Β. Το ΤΟΑ αφήνεται υπό ανάδευση για μισή ώρα για να αντιδράσει με το MMA και να απομακρυνθούν τυχόν ίχνη αλκοολών που υπάρχουν από τη σύνθεσή του.



**Σχήμα 11: Συσκευή καθαρισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από ΤΟΑ**

Η καθαρότητα του μονομερούς ελέγχεται από την εμφάνιση χαρακτηριστικού κιτρινοπράσινου χρώματος του συμπλόκου του ΤΟΑ με την καρβονυλική ομάδα του μονομερούς. Το καθαρό πλέον μονομερές αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα και χρησιμοποιείται αμέσως καθώς αυτοπολυμερίζεται ακόμα και σε θερμοκρασία  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Ο καθαρισμός του MMA γίνεται με ΤΟΑ γιατί το υδρίδιο του ασβεστίου δε μπορεί να διώξει όλη την υγρασία από υγροσκοπικά μονομερή, όπως οι μεθακρυλικοί εστέρες. Επίσης οι μεθακρυλικοί εστέρες μπορεί να περιέχουν προσμίξεις αλκοολών οι οποίες δεν μπορούν να απομακρυνθούν με το  $\text{CaH}_2$ . Το ΤΟΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μεθακρυλικών εστέρων [75] καθώς δεν αντιδρά με αυτούς και παράλληλα απομακρύνει την υγρασία και τις περισσότερες αλκοόλες.

### **Στυρένιο**

Το στυρένιο (σ.ζ.  $145^{\circ}\text{C}$ ) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη παρουσία λειοτριβημένου  $\text{CaH}_2$  και αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Στη συνέχεια μεταφέρεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε άλλη φιάλη που περιέχει διάλυμα κανονικού διβουτυλομαγνησίου  $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$  σε επτάνιο, από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά ο διαλυτής. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση στο διβουτυλομαγνήσιο για μια νύχτα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου. Ακολουθώς αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}\text{C}$ .

### **3.4 Σύνθεση και καθαρισμός του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (MAEFC)**

#### *Σύνθεση MAEFC*

Η σύνθεση του MAEFC [77, 78] γίνεται μέσω της αντίδρασης εστεροποίησης του φερροκενυλοκαρβοξυλικού οξέος (FCA, Alfa-Aesar, 98%) και του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα (HEMA, Aldrich, 97%) παρουσία του N,N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (DCC, Aldrich, 99%) και της 4-

διμεθυλοαμινοπυριδίνης (DMAP, Aldrich, 99%), σε ξηρό τετραϋδροφουράνιο στους 0°C για 2 ώρες υπό ανάδευση.

Πιο συγκεκριμένα σε τρίλαιμη φιάλη, υπό ροή αζώτου εισάγονται 11,5g φερροκενυλοκαρβοξυλικού οξέος (50mmol), 400ml ξηρού τετραϋδροφουρανίου, 7,3ml μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα (60mmol) και 0,73g 4-διμεθυλοαμινοπυριδίνης (6mmol). Η φιάλη τοποθετείται στο παγόλουτρο και προστίθενται 12,38g N,N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (60mmol).

Το διάλυμα αφήνεται, όπως αναφέρθηκε πρωτίτερα, υπό ανάδευση στους 0°C για δύο ώρες. Μετά το πέρας των δύο ωρών η φιάλη αφήνεται για εικοσιτέσσερις ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Την επομένη, το διάλυμα διηθείται και απομακρύνεται το άλας της δικυκλοεξυλουρίας (DCU) που αποτελεί παραπροϊόν της αντίδρασης.

Ακολουθεί ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος της αντίδρασης μέσω στήλης (column chromatography), ενώ η πορεία της απομάκρυνσης των παραπροϊόντων παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC), με σύστημα ανάπτυξης κανονικού εξανίου-οξικού αιθυλεστέρα (v/v=10/0,5) και εμφάνιση σε λάμπα UV (260nm).

#### *Καθαρισμός MAEFC*

Η χρωματογραφία στήλης είναι μια τεχνική διαχωρισμού που βασίζεται στην προσρόφηση των συστατικών ενός δείγματος πάνω σε μια ακίνητη φάση, συνήθως silica gel, που αποτελεί το πληρωτικό υλικό της στήλης και την εκλουσή τους με μια κινητή φάση, που είναι ένας διαλύτης ή μίγμα διαλυτών. Πιο συγκεκριμένα, οι πολικές ουσίες προσροφούνται στην αφετηρία (κορυφή) της στήλης και χρειάζονται έναν πιο πολικό διαλύτη για να προχωρήσουν. Αντιθέτως, οι άπολες ουσίες συνήθως προχωρούν μέσα στη στήλη πιο εύκολα, ακόμη και με διαλύτες χαμηλής πολικότητας.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός του μονομερούς από τα δύο αντιδρώντα (FCA, HEMA), το DCC και τη DMAP.

Αρχικά απομακρύνεται ο διαλύτης (τετραϋδροφουράνιο) στη γραμμή του υψηλού κενού. Στη συνέχεια, το μίγμα αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα silica gel και αφήνεται σε φούρνο κενού προς ξήρανση. Όπως απεικονίζεται στο

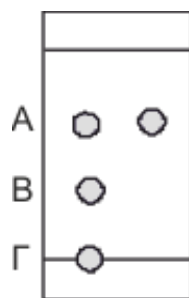
παρακάτω σχήμα (Σχ. 12), η στήλη πακετάρεται με silica gel διαμέτρου 0,063-0,2mm μέχρι τα 2/3 του μήκους της ενώ στο κατώτερο μέρος της στήλης υπάρχει ένα στρώμα υαλοβάμβακα, ώστε να μην περάσει η silica στο απαλλαγμένο από παραπροϊόντα διάλυμα. Ακολουθεί έκπλυση του πληρωτικού υλικού με εξάνιο δύο έως τρεις φορές. Έπειτα τοποθετείται στη στήλη το προς καθαρισμό μίγμα και γίνεται μία επιπλέον έκπλυση με εξάνιο. Ακολουθούν εκπλύσεις του περιεχομένου της στήλης με μίγματα εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα ( $v/v=10/0,5$ ) μέχρις ότου συλλεχθεί όλο το διάλυμα του μονομερούς.



**Σχήμα 12: Στήλη καθαρισμού του μονομερούς από τα παραπροϊόντα της εστεροποίησης**

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται με βάση τη διαφορά πολικότητας των διαφόρων συστατικών του μίγματος. Έτσι καθώς οι ταχύτητες με τις οποίες διατρέχουν την στήλη διαφέρουν, δίνεται η δυνατότητα διαχωρισμού τους.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η πορεία απομάκρυνσης των παραπροϊόντων παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας. Από τα κλάσματα που εκλούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνεται με τριχοειδή σωλήνα πολύ μικρή ποσότητα που αποτίθεται προσεκτικά σε σημειωμένη θέση, περίπου ένα εκατοστό επάνω από τη βάση του πλακιδίου. Δίπλα αποτίθεται σταγόνα διαλύματος του αρχικού μίγματος σε εξάνιο (Σχ. 13).



**Σχήμα 13:** Πλακίδιο χρωματογραφίας λεπτής στοιβάδας (αριστερά παρουσιάζεται η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος του αρχικού μίγματος σε εξάνιο και δεξιά η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος που περιέχει το προϊόν απαλλαγμένο από τα παραπροϊόντα)

Το πλακίδιο εμβαπτίζεται σε δοχείο με μίγμα εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα ( $v/v=10/1$ ) που βρίσκεται κάτω από τη γραμμή βάσης. Η ροή του διαλύτη εξασφαλίζεται με τριχοειδή αναρρόφηση μέσω της στοιβάδας και μόλις το μέτωπο του μίγματος διαλυτών φθάσει μερικά χιλιοστά από το άκρο του πλακιδίου, το πλακίδιο στεγνώνεται και τοποθετείται σε λάμπα UV.

Στο σχήμα 13 αριστερά παρουσιάζεται η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος του αρχικού μίγματος σε εξάνιο και δεξιά η ανάπτυξη σταγόνας διαλύματος που περιέχει το προϊόν απαλλαγμένο από τα παραπροϊόντα. Η κηλίδα που έχει μετατοπιστεί περισσότερο από το σημείο απόθεσής της είναι αυτή που αντιστοιχεί στο μονομερές (Α), η μεσαία στον μεθακρυλικό υδροξυαιθυλεστέρα (Β), ενώ αυτή που δεν έχει μετατοπιστεί καθόλου από τη γραμμή βάσης ανήκει στο φερροκενυλοκαρβοξυλικό οξύ (Γ). Η συλλογή των κλασμάτων σταματάει όταν αρχίσει να εκλούεται ο μεθακρυλικός υδροξυαιθυλεστέρας και το φερροκενυλοκαρβοξυλικό οξύ, δηλαδή όταν εμφανίζονται επιπλέον κηλίδες μετά την ανάπτυξη μίας σταγόνας διαλύματος έκλουσης. Η πιστοποίηση του τελικού προϊόντος γίνεται με λήψη φάσματος  $^1\text{H-NMR}$ .

### 3.5 Καθαρισμός λοιπών αντιδραστηρίων

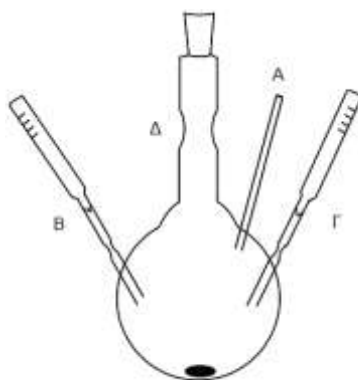
#### *Αζω-δισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN)*

Το αζω-δισοβουτυρονιτρίλιο ανακρυσταλλώνεται δύο φορές για να καθαριστεί. Παρασκευάζεται κορεσμένο διάλυμα AIBN σε μεθανόλη και το

AIBN ανακτάται με επανακρυστάλλωση με ψύξη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για να ληφθεί το AIBN απαλλαγμένο από προσμίξεις και φυλάσσεται στην κατάψυξη για τη μείωση της δραστικότητάς του.

### 3.6 Σύνθεση μακροαπαρχητών πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA-Br), πολυστυρενίου (PSt-Br) με ATRP

Η σύνθεση του πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) [79, 80] πραγματοποιείται απουσία φωτός σε θερμοκρασία 90°C με τη χρήση συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 14.



Σχήμα 14: Συσκευή πολυμερισμού για τη σύνθεση PMMA-Br.

Μέσω του παχύτοιχου σωλήνα από το σημείο Α εισάγεται ο καταλύτης χλωριούχος χαλκός ή βρωμιούχος χαλκός (CuCl ή CuBr). Η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού και απαερώνεται. Στη συνέχεια, εισάγονται με σύριγγα ο απαρχητής 2-αιθυλοϊσοβουτυλοϋλοβρωμίδιο (ethyl-2-bromoisobutyrate, 2-EBiB) και ο υποκαταστάτης N,N,N',N',N''-πενταμεθυλοδιεθυλοτριάμίνη (N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) από το ελαστικό πώμα. Με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο Α απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Δ. Η αναλογία, κατά mole, των αντιδραστηρίων είναι [MMA]:[2-EBiB]:[CuCl]:[PMDETA]=100:1:1:1.

Η συσκευή τοποθετείται σε ελαιόλουτρο κατάλληλης θερμοκρασίας (90°C) υπό ανάδευση και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας Β της αμπούλας που περιέχει τον διαλύτη. Το διάλυμα του απαρχητή /καταλύτη/ υποκαταστάτη στο τολουόλιο αφήνεται μέχρι να ομογενοποιηθεί. Τέλος θρυμματίζεται η αμπούλα Γ που περιέχει το μονομερές (MMA) με αποτέλεσμα να εκκινήσει ο πολυμερισμός.

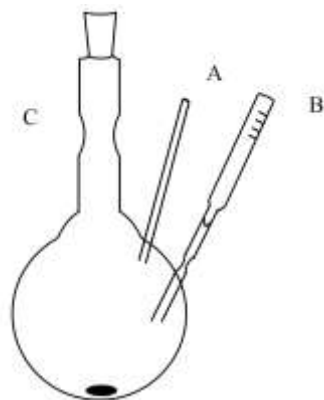
Ο χρόνος πολυμερισμού διαρκεί περίπου 15h. Έπειτα το πολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης ακολουθεί απόχυση, επανακαταβύθιση σε μεθανόλη, απόχυση, διάλυση σε τολουόλιο, προσθήκη ελάχιστης ποσότητας ιονανταλλακτικής ρητίνης DOWEX MSC, φιλτράρισμα μέσω πτυχωτού ηθμού, επανακαταβύθιση σε περίσσεια μεθανόλης, απόχυση και τέλος ξήρανση υπό κενό.

Όσον αφορά τη σύνθεση του πολυστυρενίου [79], η διαδικασία είναι ίδια με την παραπάνω. Αντί για χλωριούχος χαλκός χρησιμοποιήθηκε βρωμιούχος χαλκός (CuBr) και το πείραμα διεξήχθη σε θερμοκρασία 90 °C. Η αναλογία, κατά mole, των αντιδραστηρίων είναι [St]:[2-EBiB]:[CuBr]:[PMDETA]=96:1:1:1.

### **3.7 Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) με ATRP**

Η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ (μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) [77, 78] πραγματοποιήθηκε απουσία φωτός, στους 50 °C με τη χρήση συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 15.





**Σχήμα 15: Συσκευή πολυμερισμού δισυσταδικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PMMA-b-PMAEFC) με ATRP.**

Η αναλογία, κατά mole, των αντιδραστηρίων είναι [PMMA-Br]:[CuBr]:[PMDETA]=1/2:1:2.

Αρχικά εισάγονται από τον παχύτοιχο σωλήνα τα στερεά αντιδραστήρια δηλαδή το μονομερές (MAEFC), ο μακροαπαρχητής (PMMA-Br) και ο καταλύτης (CuBr). Η συσκευή προσαρμόζεται κατάλληλα στη γραμμή κενού, απαερώνεται και στη συνέχεια εισάγεται ο υποκαταστάτης (PMDETA) με σύριγγα. Με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο A απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Γ.

Η συσκευή τοποθετείται σε ελαιόλουτρο κατάλληλης θερμοκρασίας (50°C) υπό ανάδευση και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας B της αμπούλας που περιέχει τον διαλύτη (τολουόλιο). Ο χρόνος πολυμερισμού διαρκεί περίπου 24h. Έπειτα το πολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης ακολουθεί απόχυση, επανακαταβύθιση σε μεθανόλη, απόχυση, διάλυση σε τολουόλιο, προσθήκη ελάχιστης ποσότητας ιονανταλλακτικής ρητίνης DOWEX MSC, φιλτράρισμα μέσω πτυχωτού ηθμού, επανακαταβύθιση σε περίσσεια μεθανόλης, απόχυση και τέλος ξήρανση υπό κενό.

### **3.8 Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυμεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (PSt-b-PMAEFC) με ATRP**

Η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρενίου-b-πολυ(μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (PSt-b-PMAEFC) [77, 78] πραγματοποιήθηκε απουσία φωτός, στους 110 °C με τη χρήση παρόμοιας συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 15.

Η αναλογία, κατά mole, των αντιδραστηρίων είναι [PSt-Br]:[CuCl]:[PMDETA]=1/2:1:2.

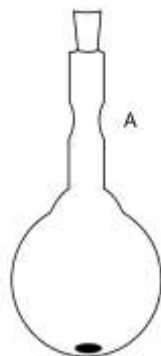
Αρχικά εισάγονται από τον παχύτοιχο σωλήνα τα στερεά αντιδραστήρια δηλαδή το μονομερές (MAEFC), ο μακροαπαρχητής (PSt-Br) και ο καταλύτης (CuCl). Η συσκευή προσαρμόζεται κατάλληλα στη γραμμή κενού, απαερώνεται και στη συνέχεια εισάγεται ο υποκαταστάτης (PMDETA) με σύριγγα. Με σύντηξη του παχύτοιχου σωλήνα στο σημείο Α απομακρύνεται το ελαστικό πώμα και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Γ.

Η συσκευή τοποθετείται σε ελαιόλουτρο κατάλληλης θερμοκρασίας (110°C) υπό ανάδευση και θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας Β της αμπούλας που περιέχει τον διαλύτη (τολουόλιο). Ο χρόνος πολυμερισμού διαρκεί περίπου 24h. Έπειτα το πολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης ακολουθεί απόχυση, επανακαταβύθιση σε μεθανόλη, απόχυση, διάλυση σε τολουόλιο, προσθήκη ελάχιστης ποσότητας ιονανταλλακτικής ρητίνης DOWEX MSC, φιλτράρισμα μέσω πτυχωτού ηθμού, επανακαταβύθιση σε περίσσεια μεθανόλης, απόχυση και τέλος ξήρανση υπό κενό.

### **3.9 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (P(MMA-co-MAEFC)) με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών**

Η σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα)

(P(MMA-co-MAEFC)) πραγματοποιήθηκε στους 60 °C, με τη χρήση συσκευής που παρουσιάζεται στο σχήμα 16.



**Σχήμα 16: Συσκευή πολυμερισμού στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) (P(MMA-co-MAEFC)) με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.**

Τα μονομερή (MAEFC, MMA) εισάγονται στη φιάλη μαζί με τον απαρχητή (AIBN) και το διαλύτη (βενζόλιο). Η αναλογία, κατά mole, των μονομερών είναι 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80. Η περιεκτικότητα του απαρχητή στο διάλυμα είναι 0,1% κατά βάρος.

Η συσκευή προσαρμόζεται κατάλληλα στη γραμμή κενού και ακολουθούν τρεις απαερώσεις του περιεχομένου της φιάλης. Έπειτα η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο A. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό 60°C για 3 ώρες. Έπειτα το πολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης ακολουθεί απόχυση, επανακαταβύθιση σε μεθανόλη, απόχυση, διάλυση σε τολουόλιο, καταβύθιση σε περίσσεια μεθανόλης, απόχυση και τέλος ξήρανση υπό κενό.

### **3.10 Οργανολογία μοριακού χαρακτηρισμού**

#### **Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) έγινε με τη χρήση αντλίας Waters 510, με υποδοχεία δείγματος U6K και ενός διαφορικού διαθλασίμετρου Waters 410 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων

από 500 ως  $10^6$  Å. Ο φέρον διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο ή χλωροφόρμιο με παροχή 1ml/min σε θερμοκρασία 40°C.

### **Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ )**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου ( $^1\text{H-NMR}$ ) χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των πολυμερών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. **Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis)**

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis), χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των MMA, MAEFC στα συμπολυμερή. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα UV-vis σε συσκευή Perkin-Elmer Lambda 650. Τα φάσματα UV-vis ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

### **Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)**

Χρησιμοποιήθηκε το όργανο DSC 2910, της TA Instruments. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μέτρηση ήταν περίπου 10 mg, η οποία κλεινόταν σε 'μη ερμητική' κάψουλα αλουμινίου. Η κάψουλα του δείγματος θερμαίνεται συνήθως μέχρι τους 180°C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, όπου παρέμεινε για 10 min και ψύχθηκε με τη χρήση υγρού αζώτου και ρυθμό ψύξης -10°C/min μέχρι τους -150°C, όπου και σταθεροποιήθηκε για 10 min. Στη συνέχεια το δείγμα θερμαίνεται και πάλι μέχρι τους 180°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και από τους 180°C ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

### **Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)**

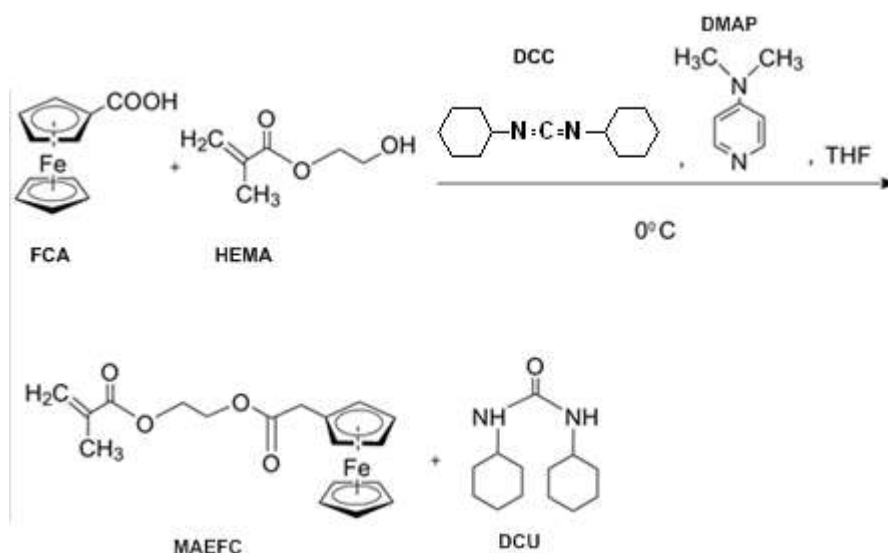
Για τη θερμοσταθμική ανάλυση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε το όργανο Q50, της TA Instruments. Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι τους 800 °C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

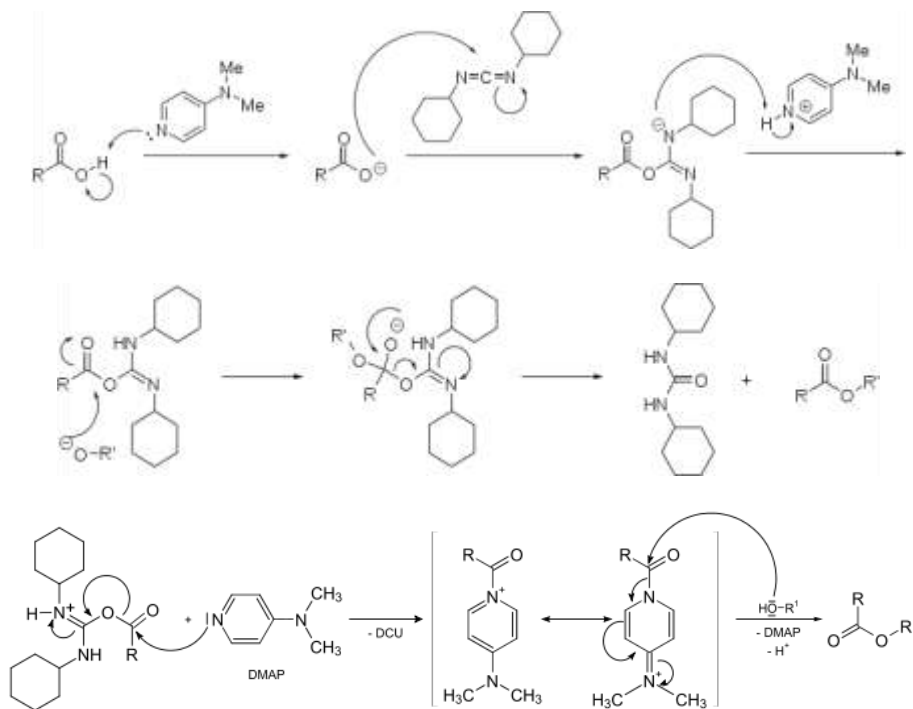
#### 4.1 Σύνθεση και καθαρισμός του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα (ΜΑΕFC)

Η σύνθεση του ΜΑΕFC [77, 78] γίνεται μέσω της αντίδρασης εστεροποίησης (Σχ.17) του φερροκενυλοκαρβοξυλικού οξέος (FCA) και του μεθακρυλικού υδροξυαιθυλεστέρα (HEMA) παρουσία του Ν,Ν'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (DCC) και της 4-διμεθυλοαμινοπυριδίνης (DMAP), σε ξηρό τετραϋδροφουράνιο στους 0°C για 2 ώρες υπό ανάδευση στη συνέχεια για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η αντίδραση φαίνεται στο σχήμα 17.



Σχήμα 17: Αντίδραση εστεροποίησης.

Ο μηχανισμός της παραπάνω αντίδρασης δίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχ.18)

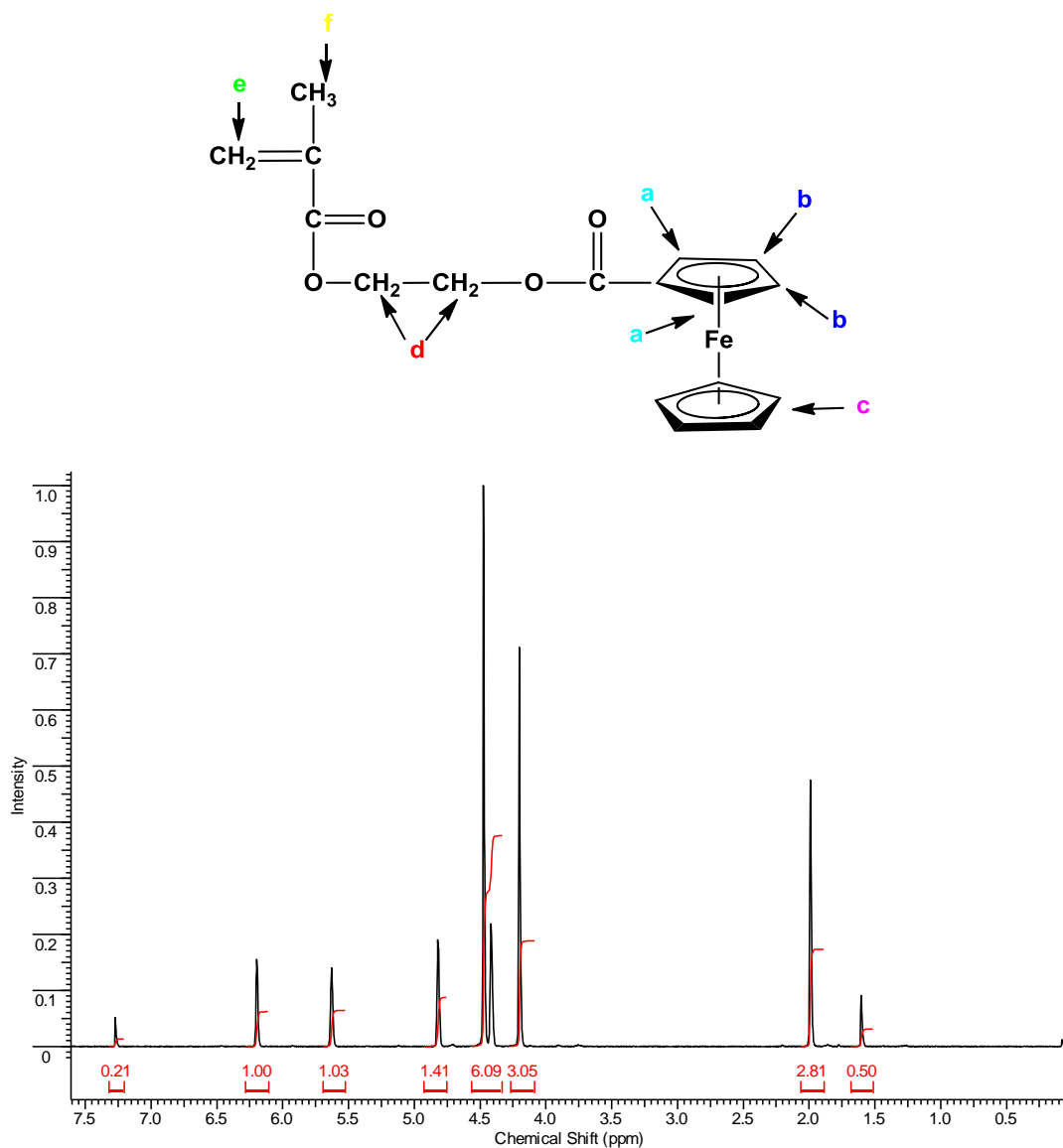


**Σχήμα 18: Μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης.**

Αρχικά όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα το καρβοξυλικό οξύ αντιδρά με το DCC προς σχηματισμό μιας Ο-ακυλισουρίας. Στη συνέχεια αντιδρά με την αλκοόλη προς σχηματισμό του επιθυμητού εστέρα και μιας δικυκλοεξυλοουρίας. Παράλληλα όμως η Ο-ακυλισουρίας μπορεί να υποστεί ενδομοριακό μετασχηματισμό προς Ν-ακυλουρία η οποία στη συνέχεια δε μπορεί να αντιδράσει με την αλκοόλη. Η χρήση του DMAP (σε πολύ μικρή ποσότητα) ενδείκνυται σε αυτή την περίπτωση καθώς ως ισχυρότερο πυρινόφιλο από την αλκοόλη αντιδρά με την Ο-ακυλισουρία. Το ενδιάμεσο που σχηματίζεται αντιδρά πολύ γρήγορα με την αλκοόλη προς σχηματισμό του επιθυμητού εστέρα.

Ακολουθεί ο καθαρισμός του τελικού προϊόντος της αντίδρασης, μέσω στήλης (column chromatography) και η πορεία της απομάκρυνσης των παραπροϊόντων παρακολουθείται με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (Thin Layer Chromatography, TLC), με σύστημα ανάπτυξης κανονικού εξανίου-οξικού αιθυλεστέρα ( $v/v=10/0,5$ ) και εμφάνιση σε λάμπα UV (260nm). Με την ολοκλήρωση του καθαρισμού ακολουθεί ξήρανση του MAEFC σε φούρνο κενού. Η πιστοποίηση του τελικού προϊόντος γίνεται με λήψη φάσματος  $^1\text{H}$ -

NMR (Σχ.19) ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  (ppm): 4.19, 4.40, 4.81 (9H, πρωτόνια φερροκενικού δακτυλίου a, b, c), 4.46 (4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$  d), 5.62, 6.19 (2H  $\text{CH}_2=\text{C}$  e), 1.98 (3H,  $\text{CH}_3$  f).



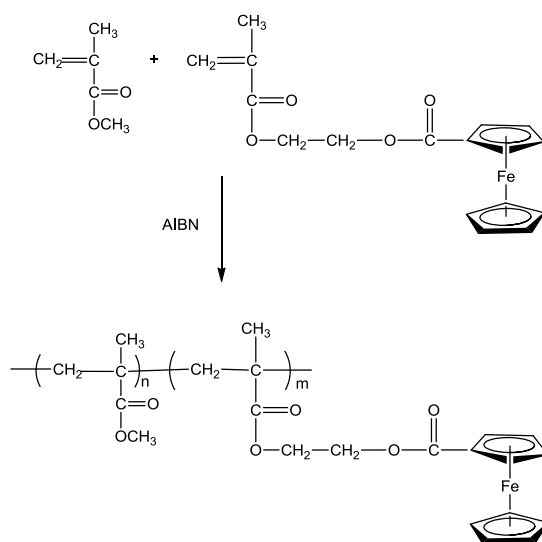
Σχήμα 19: Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του MAEFC.

Η απόδοση της αντίδρασης εστεροποίησης είναι 73%. Το ποσοστό αυτό υπολογίζεται μετά τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος μέσω στήλης.

#### 4.2 Σύνθεση, μοριακός χαρακτηρισμός, προσδιορισμός των λόγων δραστικότητας και μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC)

Η σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα-co-μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρα) (P(MMA-co-MAEFC)) πραγματοποιήθηκε στους 60 °C. Τα μονομερή (MAEFC, MMA) εισάγονται στη φιάλη μαζί με τον απαρχητή (AIBN) και το διαλύτη (βενζόλιο). Η αναλογία, κατά mole, των μονομερών είναι 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80. Η περιεκτικότητα του απαρχητή στο διάλυμα είναι 0,1% κατά βάρος.

Συνοπτικά η συνθετική πορεία περιγράφεται από την αντίδραση που φαίνεται στο σχήμα 20.



Σχήμα 20: Αντίδραση σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC).

Στον πίνακα 1 παρατίθενται τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών που συντέθηκαν.



**Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC)**

<b>Δείγμα</b>	<b>M<sub>w</sub> (g/mol)<sup>α</sup></b>	<b>I (M<sub>w</sub>/ M<sub>n</sub>)<sup>α</sup></b>	<b>% mol MMA<sup>β</sup></b>	<b>% mol MMA<sup>γ</sup></b>
20/80	309.900	1,53	24,80	25,23
40/60	176.300	1,57	49,77	51,32
50/50	220.500	1,50	63,44	61,72
60/40	203.900	1,49	72,58	74,80
80/20	272.100	1,52	88,73	85,67

(α): Προσδιορισμός με SEC σε CHCl<sub>3</sub>

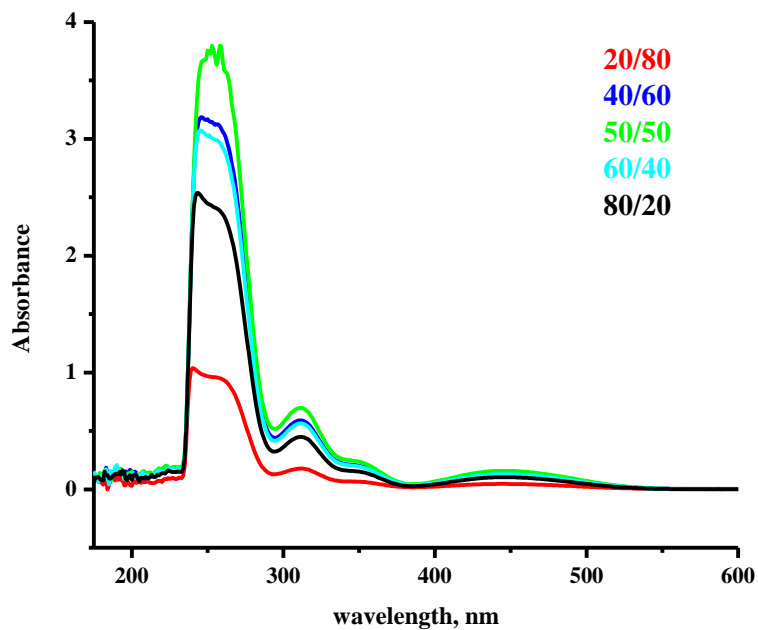
(β): Προσδιορισμός με NMR

(γ): Προσδιορισμός με UV-Vis

Τα δείγματα αναφέρονται σύμφωνα με την αναλογία σε mol των δύο μονομερών κατά την τροφοδοσία. Για παράδειγμα στο δείγμα 20/80 το μοριακό ποσοστό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα είναι 20%, ενώ του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα είναι 80%.

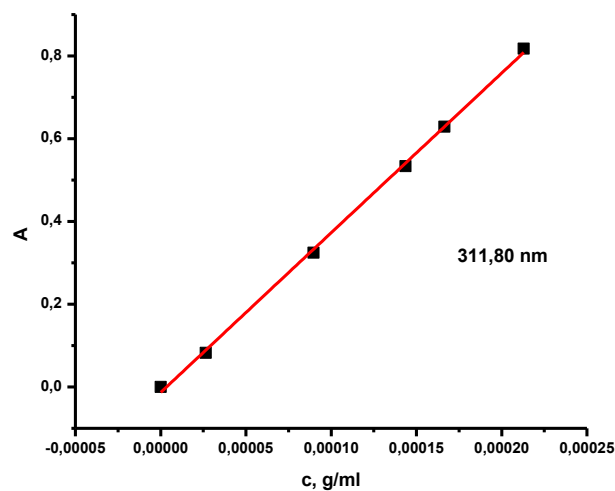
Στον παραπάνω πίνακα είναι εμφανής η συμφωνία των δύο μεθόδων (UV-Vis και NMR) που χρησιμοποιήθηκαν για το μοριακό χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

Στο σχήμα 21 δίνονται συγκεντρωτικά τα φάσματα UV για τα 5 στατιστικά συμπολυμερή. Παρατηρούνται τέσσερις περιοχές απορροφήσεων, στα 445, 311, 258 και στα 240 nm. Κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς για την περιοχή απορρόφησης που καταγράφεται στα 311 nm. Αν και είναι ασθενής σχετικά με τις υπόλοιπες η συγκεκριμένη περιοχή προτιμάται καθώς ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας απορροφά ελάχιστα συγκριτικά με το μεθακρυλικό φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα.



Σχήμα 21: Φάσματα UV των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC).

Στο σχήμα 22 δίνεται η καμπύλη αναφοράς στα 311 nm και παρατίθεται η εξίσωση που αντιστοιχεί στην ευθεία του διαγράμματος σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η θεωρητική απορρόφηση.



Σχήμα 22: Καμπύλη αναφοράς στα 311 nm.

$$A = -0.01317 + 3858.5420 \times c,$$

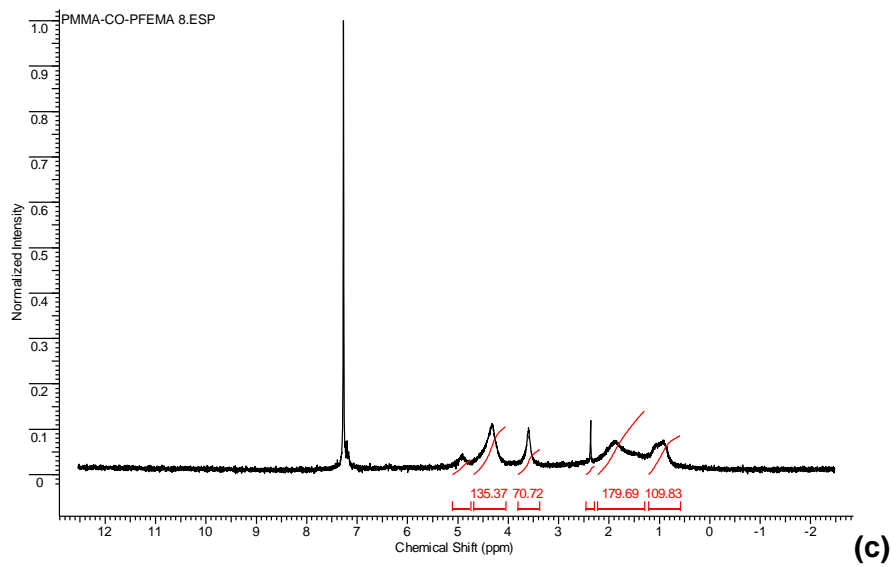
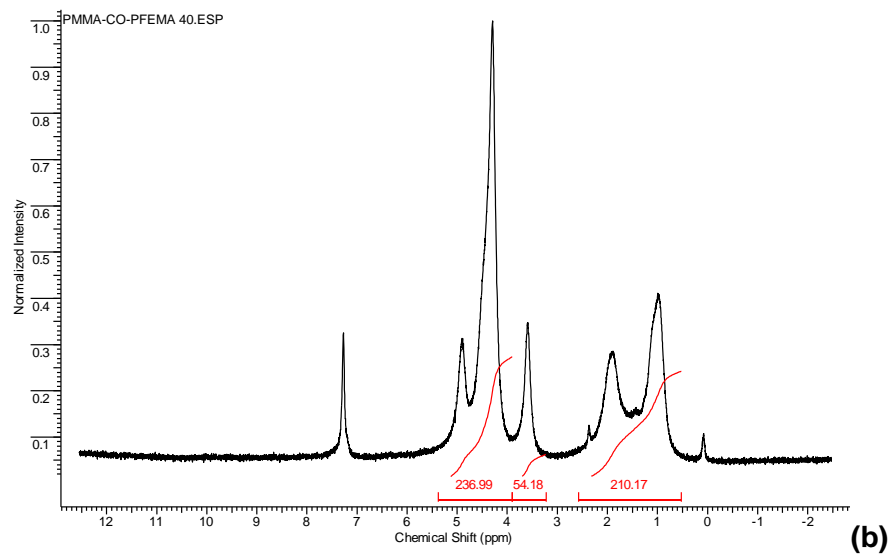
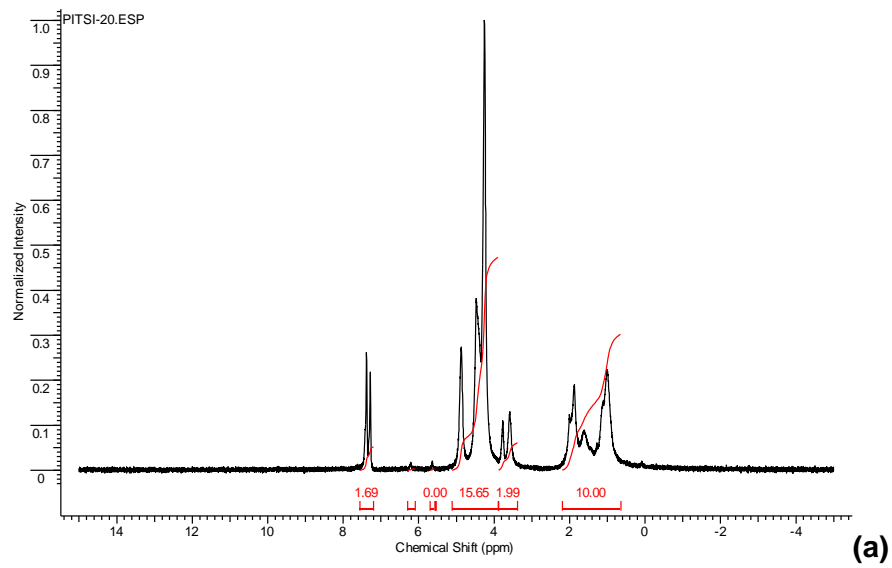
όπου A η απορρόφηση και c η συγκέντρωση του διαλύματος.

Στη συνέχεια παρατίθενται στο σχήμα 23 τα φάσματα  $^1\text{H}$ NMR των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC). Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται η χημική μετατόπιση που παρατηρείται στα φάσματα  $^1\text{H}$ NMR το είδος και ο αριθμός των πρωτονίων.

**Πίνακας 2: Είδος και αριθμός πρωτονίων καθώς και χημική μετατόπιση των μονομερών MMA, MAEFC**

Μονομερή	Είδος και αριθμός πρωτονίων	Χημική μετατόπιση ( $\delta$ ) (ppm)
Μεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (MMA)	3 H ( $\text{OCH}_3$ )	3.6
μεθακρυλικός φερροκενυλοκαρβόξυ-2-αιθυλεστέρας (MAEFC)	9 H (πρωτόνια φερροκενικού δακτυλίου), 4 H ( $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ )	4.19, 4.40, 4.81 4.46

Παρατηρείται μια διεύρυνση των φασματικών γραμμών, λόγω διάσχισης από γειτονικά υδρογόνα διαφορετικών δομικών μονάδων. Επειδή πρόκειται για τυχαίο συμπολυμερές τα υδρογόνα του MAEFC πιθανόν να διασχίζονται από γειτονικά υδρογόνα του MMA. Κάτι που δεν θα συνέβαινε εάν επρόκειτο για ομοπολυμερές ή για κατά συστάδες συμπολυμερές.



Σχήμα 23: Φάσματα  $^1\text{H}$ NMR των στατιστικών συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC) (20/80 (a), 40/60 (b), 50/50 (c)).

#### 4.2.1 Εύρεση λόγων δραστικότητας

Για την εύρεση των λόγων δραστικότητας των δύο μονομερών χρησιμοποιήθηκαν οι γραμμικές μέθοδοι Fineman-Ross (F-R), αντίστροφη Fineman-Ross (inv F-R), Kelen-Tüdös (K-T) και εκτεταμένη Kelen-Tüdös (ext K-T) καθώς και η μη γραμμική μέθοδος Tidwell και Mortimer.

Σύμφωνα με τη μέθοδο Fineman-Ross, οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών υπολογίζονται με βάση την εξίσωση 1:

$$G=Hr_{MMA}-r_{MAEFC}, \quad (1)$$

όπου  $r_{MMA}$ ,  $r_{MAEFC}$  οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών και οι παράμετροι  $G$ ,  $H$  υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση 2.

$$G=X(Y-1)/Y \text{ και } H=X^2/Y \quad (2)$$

$$\text{με } X=M_{MMA}/M_{MAEFC} \text{ και } Y=dM_{MMA}/dM_{MAEFC} \quad (3)$$

όπου  $M_{MMA}$ ,  $M_{MAEFC}$  είναι οι συγκεντρώσεις των μονομερών στην τροφοδοσία και  $dM_{MMA}$ ,  $dM_{MAEFC}$  είναι οι γραμμομοριακές συγκεντρώσεις των μονομερών στα συμπολυμερή.

Η εκτεταμένη Fineman-Ross βασίζεται στην εξίσωση 4.

$$G/H=r_{MMA}-(1/H) r_{MAEFC} \quad (4)$$

Σχεδιάζονται τα γραφήματα των τιμών της παραμέτρου  $G$  συναρτήσει των τιμών της παραμέτρου  $H$  και των  $G/H$  συναρτήσει των  $1/H$ . Από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζονται οι λόγοι δραστικότητας.

Σύμφωνα με τη γραφική μέθοδο Kelen-Tüdös οι λόγοι δραστικότητας υπολογίζονται με βάση την εξίσωση 5.

$$\eta=(r_{MMA}+r_{MAEFC}/\alpha)\xi-r_{MAEFC}/\alpha \quad (5)$$

όπου,

$$\eta=G/(\alpha+H) \text{ και } \xi=H/(\alpha+H) \quad (6)$$

Το  $\alpha$  είναι μια αυθαίρετη σταθερά, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τη σχέση  $(H_{\max}H_{\min})^{1/2}$ , όπου  $H_{\max}$ ,  $H_{\min}$  είναι η ελάχιστη και μέγιστη τιμή του  $H$  αντίστοιχα.

Η μεταβολή του  $\eta$  με το  $\xi$  είναι μια ευθεία γραμμή. Για  $\xi=0$  και  $\xi=1$  προσδιορίζονται τα  $-r_{MAEFC}/\alpha$  και τα  $r_{MMA}$  αντίστοιχα.

$$\xi=0 \Rightarrow \eta=-r_{MAEFC}/\alpha \text{ και } \xi=1 \Rightarrow \eta=r_{MMA} \quad (7)$$

Η προηγούμενη μέθοδος των Kelen-Tüdös μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για υψηλές μετατροπές (έως 30%) αν ληφθεί υπόψη και η μεταβολή στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος των μονομερών καθώς και του συμπολυμερούς. Στην περίπτωση της εκτεταμένης Kelen-Tüdös οι μερικές μετατροπές των μονομερών σε βάρος είναι

$$\zeta_{MMA} = W(\mu+X)/(\mu + Y) \quad (8)$$

όπου  $W$  είναι η μετατροπή των μονομερών και  $\mu = (MB_{MMA}) / (MB_{MAEFC})$  ο λόγος των μοριακών βαρών των μονομερών MAEFC και MMA.

$$\zeta_{MAEFC} = \zeta_{MMA} (Y/X) \quad (9)$$

Στην περίπτωση αυτή ισχύει και πάλι η εξίσωση 5, όπου όμως τα  $G$  και  $H$  δίνονται τώρα από τις σχέσεις:

$$H=Y/Z^2 \text{ και } G=(Y-1)/Z \quad (10)$$

Η νέα παράμετρος  $z$  ορίζεται από το λόγο:

$$Z=\log(1- \zeta_1)/\log(1- \zeta_2) \quad (11)$$

Για την εύρεση των λόγων δραστηριότητας σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους, κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα, βάση των παραπάνω εξισώσεων.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι πίνακες 3, 4 και 5 με τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς των παραπάνω εξισώσεων. Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 3 αναφέρονται τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους  $X$ ,  $Y$ ,  $G$ ,  $H$ ,  $\eta$ ,  $\xi$  που χρησιμοποιήθηκαν στις Fineman-Ross (F-R), αντίστροφη Fineman-Ross (inv F-R) και Kelen-Tüdös (K-T). Στον πίνακα 4 αναφέρονται τα αποτελέσματα των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτεταμένη Kelen-Tüdös (ext K-T). Τέλος στον πίνακα 5 παρατίθενται οι λόγοι δραστηριότητας που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους.

**Πίνακας 3: Δεδομένα συμπολυμερισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC)**

Δείγμα	$M_{MMA}$	$dM_{MMA}$	$M_{MAEFC}$	$dM_{MAEFC}$	X	Y	$G_m$	$H_m$	$1/H_m$	$G_m/H_m$	$\eta$	$\xi$
20/80	0.18928	0.248	0.81072	0.752	0.233471	0.329787	-0.47447	0.165285	6.05015	-2.87064	-0.6056	0.210964
40/60	0.406	0.4977	0.594	0.5023	0.683502	0.990842	-0.00632	0.471492	2.120925	-0.0134	-0.0058	0.432688
50/50	0.4985	0.6344	0.5015	0.3656	0.994018	1.73523	0.421173	0.569418	1.756178	0.739654	0.354639	0.479466
60/40	0.601	0.7258	0.399	0.2742	1.506266	2.646973	0.937214	0.857144	1.166666	1.093415	0.635255	0.580983
80/20	0.8101	0.88727	0.1899	0.11273	4.265929	7.870753	3.723932	2.312124	0.432503	1.610611	1.27083	0.789036
$\alpha=0.618191$												

**Πίνακας 4: Δεδομένα συμπολυμερισμού για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC) που χρησιμοποιήθηκαν στην ext K-T**

Δείγμα	W	$w_{tMMA}$	X	Y	$\zeta_{MMA}$	$\zeta_{MAEFC}$	Z	H	G	$\eta$	$\xi$
20/80	0.3213	0.0884	0.233471	0.329787	0.442134	0.313002	1.554607	0.136457	-0.431112	-0.571276	0.180822
40/60	0.1046	0.2257	0.683502	0.990842	0.141020	0.097278	1.485329	0.449116	-0.006166	-0.005777	0.420794
50/50	0.1540	0.3379	0.994018	1.73523	0.230031	0.131772	1.849988	0.507013	0.397424	0.353202	0.450596
60/40	0.1714	0.4877	1.506266	2.646973	0.272381	0.126735	2.346420	0.587990	0.953490	0.790503	0.487481
80/20	0.1560	0.6983	4.265929	7.870753	0.195766	0.106105	1.942327	2.086275	3.537382	1.307941	0.771418
$\alpha=0.618074$											

**Πίνακας 5: Λόγοι δραστικότητας των συμπολυμερών P(MMA-co-MAEFC)**

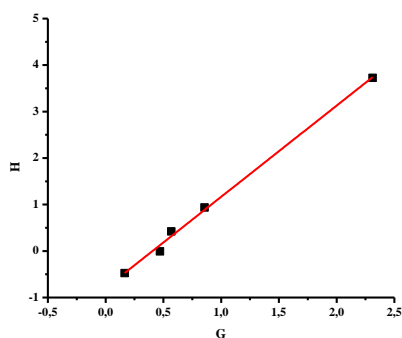
<b>Μέθοδος</b>	<b><math>r_{MMA}</math></b>	<b><math>r_{MAEFC}</math></b>
F-R	1.96	0.80
i F-R	1.97	0.80
K-T	1.98	0.81
e K-T	2.14	0.70

Αυτά τα αποτελέσματα μαρτυρούν ότι ο ομοπολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ευνοείται έναντι του ομοπολυμερισμού του μεθακρυλικού φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στον περιορισμό της δραστικότητας του δεύτερου μονομερούς, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Στον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών σπάνια συναντάται να ισχύει  $r_{MMA} > 1$ ,  $r_{MAEFC} < 1$  και παράλληλα  $r_{MMA} r_{MAEFC} > 1$ . Αυτή η περίπτωση αναφέρεται ως μη ιδανικός, μη αζεοτροπικός συμπολυμερισμός. Παρόλα αυτά στη βιβλιογραφία [63] έχουν αναφερθεί παρόμοιες περιπτώσεις και αποδίδονται σε συγκεκριμένα φαινόμενα επίδρασης του διαλύτη που αναφέρονται ως «bootstrap effect». Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται αφενός στη δημιουργία συμπλόκων ρίζας–διαλύτη και μονομερούς–διαλύτη, τα οποία δε συνεχίζουν τον πολυμερισμό, αλλά μεταβάλλουν τη συγκέντρωση των ριζών ή του μονομερούς. Αφετέρου σε κάποια εκλεκτική προσρόφηση του ενός εκ των δύο μονομερών γύρω από τις πολυμερικές αναπτυσσόμενες αλυσίδες.

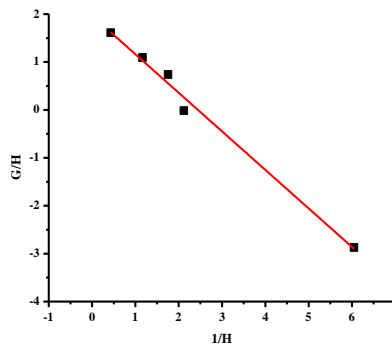
Στο σχήμα 24 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των γραμμικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας που παρατίθενται στον πίνακα 5. Επιπλέον οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών υπολογίστηκαν και από την μη γραμμική μέθοδο Tidwell-Mortimer [63]. Η μέθοδος των Tidwell και Mortimer είναι μια μη γραμμική μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων που εξασφαλίζει ταχεία σύγκλιση του ζεύγους τιμών των λόγων δραστικότητας. Καταρχήν απαιτούνται αρχικές



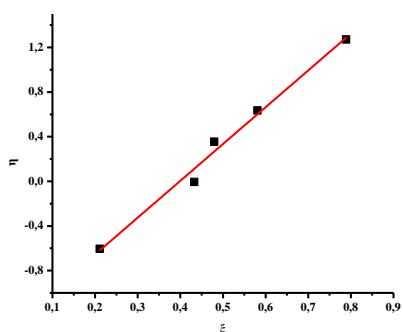
εκτιμήσεις των  $r_1$ ,  $r_2$ , ακολουθεί μια σειρά υπολογισμών που οδηγεί γρήγορα σε ένα ζεύγος τιμών για τους λόγους δραστικότητας, ενώ συγχρόνως αποδίδει τη μικρότερη τιμή του άθροισματος των τετραγώνων των διαφορών μεταξύ παρατηρούμενης και υπολογιζόμενης σύνθεσης για το πολυμερές. Αυτό το άθροισμα που ελαχιστοποιείται με επανάληψη αποδίδει τελικά τις τιμές για το ζεύγος  $r_1$ ,  $r_2$ . Αυτή η διαδικασία, παρόλο το πολύπλοκο των εξισώσεων της, οδηγεί σε μοναδικές τιμές των λόγων δραστικότητας. Οι τιμές των οποίων είναι  $r_{MMA} = 2.13 \pm 0.33$  και  $r_{MAEFC} = 0.804 \pm 0.16$ , και έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τις τιμές που παρατίθενται στον πίνακα 5.



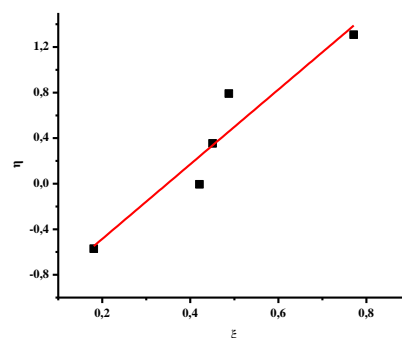
(1)



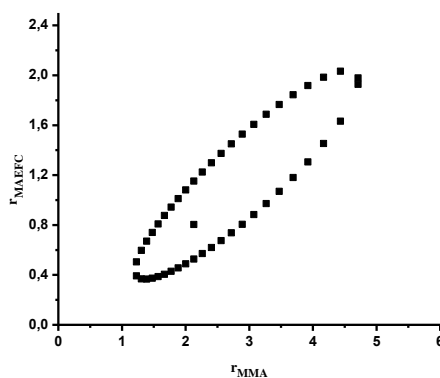
(2)



(3)



(4)



(5)

Σχήμα 24: (1)Διάγραμμα G, H για τη μέθοδο F-R, (2) διάγραμμα G/H, 1/H για τη μέθοδο inν F-R, (3) διάγραμμα η, ξ για τη μέθοδο K-T, (4) διάγραμμα η, ξ για τη μέθοδο ext K-T, (5)Γ<sub>MMA</sub>, Γ<sub>MAEFC</sub> για την Tidwell & Mortimer.

#### 4.2.2 Μελέτη δυάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων

Οι δυάδες των αλληλουχιών των δομικών μονάδων, υπολογίζονται με την μέθοδο που πρότεινε ο Igarashi:

$$X = \varphi_M - \frac{2\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2+4r_{MMA}r_{MAEFC}\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}} \quad (12)$$

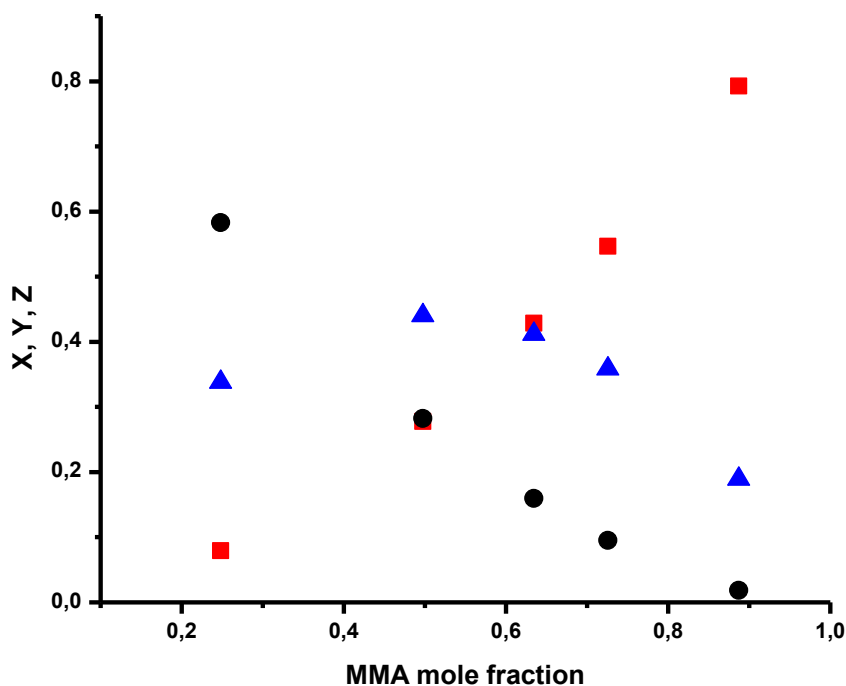
$$Y = (1 - \varphi_M) - \frac{2\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2 + 4r_{MMA}r_{MAEFC}\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}} \quad (13)$$

$$Z = \frac{4\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2 + 4r_{MMA}r_{MAEFC}\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}} \quad (14)$$

όπου X, Y και Z είναι τα μοριακά κλάσματα των δυάδων  $M_{MMA}-M_{MMA}$ ,  $M_{MAEFC}-M_{MAEFC}$  και  $M_{MMA}-M_{MAEFC}$  στο συμπολυμερές και το  $\varphi_M$  είναι το μοριακό κλάσμα του MMA στο συμπολυμερές.

**Πίνακας 6: Δυάδες αλληλουχιών δομικών μονάδων για τα στατιστικά συμπολυμερή P(MMA-co-MAEFC)**

Δείγμα	Δυάδες αλληλουχιών δομικών μονάδων		
	X	Y	Z
MMA/MAEFC			
20/80	0,07901	0,58301	0,337981
40/60	0,277443	0,282043	0,440513
50/50	0,428461	0,159661	0,411878
60/40	0,546494	0,094894	0,358612
80/20	0,792778	0,018178	0,189044



Σχήμα 25: Συγκεντρωτικό διάγραμμα δυάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων συναρτήσεϊ του γραμμομοριακού κλάσματος του MMA

( $X=M_{MMA}-M_{MMA}$  (■),  $Y=M_{MAEFC}-M_{MAEFC}$  (●) και  $Z=M_{MMA}-M_{MAEFC}$  (▲)).

Είναι προφανές ότι, το μοριακό κλάσμα των δυάδων  $M_{MMA}-M_{MMA}$  είναι το μεγαλύτερο σχεδόν για όλες τις συστάσεις. Αντίθετα, το μοριακό κλάσμα των δυάδων  $M_{MAEFC}-M_{MAEFC}$  είναι το μικρότερο σχεδόν για όλα τα δείγματα. Ενώ το μοριακό κλάσμα  $M_{MMA}-M_{MAEFC}$  είναι αρκετά υψηλό σε σύγκριση με τα άλλα δύο σχεδόν για όλα τα δείγματα. Το γεγονός αυτό επαληθεύει τη διαφορά στις δραστηκότητες των μονομερών, όπως αυτές φαίνονται στους προαναφερθέντες λόγους δραστηκότητας.

#### 4.2.3 Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών

Η μέση συχνότητα μήκους υπολογίζεται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\mu_{MMA} = 1 + \gamma_{MMA} \frac{[M_{MMA}]}{[M_{MAEFC}]}, \quad (15)$$

$$\mu_{MAEFC} = 1 + \gamma_{MAEFC} \frac{[M_{MAEFC}]}{[M_{MMA}]}, \quad (16)$$

Στον πίνακα 7 παρατίθενται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων.

**Πίνακας 7: Μέσο μήκος αλληλουχιών**

	$\mu_{MMA}$	$\mu_{MAEFC}$
20/80	1,46	4,48
40/60	2,36	2,19
50/50	2,97	1,82
60/40	3,99	1,54
80/20	9,46	1,19

Τα αποτελέσματα των μέσων μηκών των αλληλουχιών για τα συμπολυμερή επιβεβαιώνουν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τους λόγους δραστηκότητας. Τα μέσα μήκη  $\mu_{MMA}$  είναι μεγαλύτερα από τα  $\mu_{MAEFC}$  σχεδόν σε όλα τα δείγματα.

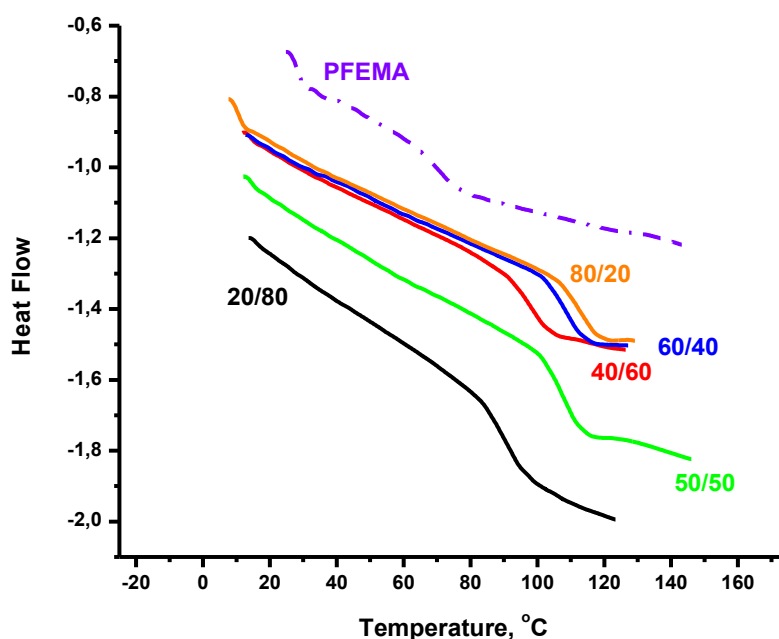
#### 4.2.4 Αποτελέσματα DSC (Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Το πολυμερές θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι ορισμένης θερμοκρασίας. Αυτή καθορίζεται ώστε να υπερβαίνει τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών. Το συμπολυμερές παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία για αρκετό χρονικό διάστημα ώστε να αποκτήσει την σταθερότερη διαμόρφωση. Κατόπιν, αρχίζει να ψύχεται. Αυτή η διαδικασία

ονομάζεται ανόπτηση (annealing). Για τον προσδιορισμό των  $T_g$  των πολυμερών ο κύκλος επαναλαμβάνεται ακόμη μία φορά.

**Πίνακας 8: Πειραματικές τιμές του σημείου υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ )**

Δείγμα (MMA/MAEFC)	$T_g$ (K)
0/100	338,17
20/80	360,15
40/60	365,67
50/50	375,56
60/40	376,75
80/20	382,29
100/0	387.00



**Σχήμα 26: Συγκεντρωτικό διάγραμμα καμπύλων DSC για τα στατιστικά συμπολυμερή.**

Αναμένεται για κάθε δείγμα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης να βρίσκεται μεταξύ αυτών των ομοπολυμερών των συστατικών του. Επίσης,

αναμένεται με την αύξηση της περιεκτικότητας στο μονομερές με τη μεγαλύτερη  $T_g$  να αυξάνεται η  $T_g$  του συμπολυμερούς.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα που απεικονίζεται στο σχήμα 26 όσο αυξάνει η σύσταση του MMA στο συμπολυμερές τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του, δηλαδή πλησιάζει το  $T_g$  του MMA. Το MMA είναι αυτό που καθορίζει σε μεγαλύτερο βαθμό τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, καθώς έχει μεγαλύτερο λόγο δραστηκότητας ( $r$ ) από το MAEFC και έτσι θα δημιουργεί μεγαλύτερες αλληλουχίες μονομερών. Βέβαια, η διαφορά των  $T_g$  για τα δύο ομοπολυμερή δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλη άρα το MAEFC απλά μειώνει ελαφρά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

#### 4.2.4.1 Υπολογισμός του $T_g$ με τις μεθόδους Di Marzio και Fox.

Όπως αναφέρθηκε, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  ενός πολυμερούς μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία για τη σύστασή του. Εν γένει, οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών επηρεάζονται από τη χημική τους δομή, τη σύστασή τους και από την κατανομή των μονομερικών μονάδων τους. Έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες οι οποίες επιχειρούν να περιγράψουν το πως και σε τι ποσοστό επηρεάζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών από αυτές τις παραμέτρους Έτσι τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα θεωρητικά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τις μεθόδους Gibbs-Di Marzio και Fox.

Εξίσωση Gibbs – Di Marzio:

$$T_g = \Phi_{MMA} T_{gMMA} + \Phi_{MAEFC} T_{gMAEFC} \quad (17)$$

όπου  $\Phi_x$  είναι η σύσταση του συμπολυμερούς στο  $x$  μονομερές σε mol και  $T_g$ ,

$T_{gx}$  είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς και του ομοπολυμερούς  $x$  αντίστοιχα.

Εξίσωση Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{MMA}}{T_{gMMA}} + \frac{w_{MAEFC}}{T_{gMAEFC}} \quad (18)$$

όπου  $w_x$  είναι η σύσταση του συμπολυμερούς στο  $x$  μονομερές κατά βάρος.

**Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων θεωρητικών και πειραματικών τιμών της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης**

Σύσταση συμπολυμερούς (MMA/MAEFC)	Gibbs-Di Marzio	Fox	T <sub>g</sub> (πειραματικά αποτελέσματα)
20/80	350.28	341.99	360.15
40/60	362.47	348.08	365.67
50/50	369.15	353.23	375.56
60/40	373.61	360.35	376.75
80/20	381.50	370.85	382.29
100/0			387.00

Είναι εμφανές ότι τα πειραματικά αποτελέσματα δεν συγκλίνουν απόλυτα με καμία από τις δύο μεθόδους. Παρόλα αυτά παρατηρείται ότι η μέθοδος Gibbs-Di Marzio προβλέπει με περισσότερη ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό συμβαίνει, διότι και οι δύο μέθοδοι βασίζονται, κυρίως σε θερμοδυναμικές προσεγγίσεις και σε θεωρίες ελευθέρου όγκου και δεν λαμβάνουν καθόλου υπ' όψιν τους την επίδραση των γειτονικών ανόμοιων μονομερικών μονάδων στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις και στις ενεργειακές ανισοροπίες που δημιουργούνται στην αλυσίδα του συμπολυμερούς. Οι αποκλίσεις αυτές είναι πιο έντονες στη μέθοδο του Fox, διότι λαμβάνονται υπ' όψιν τα κλάσματα βάρους των μονομερών.



#### 4.2.4.2 Υπολογισμός του Tg με τις μεθόδους Johnston και Barton

Για να μπορεί να γίνει πιο ασφαλής πρόβλεψη για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών, είναι αναγκαίο να ληφθεί υπ'όψιν η κατανομή των μονομερικών μονάδων όπως αυτή εκφράζεται σε δυάδες (AA, BB, AB) στο τυχαίο συμπολυμερές. Οι Tg των ομοπολυμερών (δυάδων AA ή BB) δεν αρκούν για να προσεγγιστεί η Tg του συμπολυμερούς, διότι έχουμε και την παρουσία AB δυάδων, οι οποίες παρουσιάζουν νέες αλληλεπιδράσεις μέσα στο συμπολυμερές και στις περισσότερες περιπτώσεις επηρεάζουν σημαντικά τις τελικές τιμές Tg των συμπολυμερών.

Μία από τις πολλές θεωρίες που συμφωνεί με τα προαναφερθέντα είναι η θεωρία του Johnston. Βασιζόμενος στην γενική ιδέα του ελεύθερου όγκου, πρότεινε την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{MMA} P_{MMA-MMA}}{T_{gMMA-MMA}} + \frac{w_{MAEFC} P_{MAEFC-MAEFC}}{T_{gMAEFC-MAEFC}} + \frac{w_{MMA} P_{MMA-MAEFC} + w_{MAEFC} P_{MAEFC-MMA}}{T_{gMMA-MAEFC}}$$

Θεωρούμε ότι οι δυάδες MMA-MMA, MAEFC-MAEFC, MMA-MAEFC έχουν τις δικές τους θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης  $T_{gMMA-MMA}$ ,  $T_{gMAEFC-MAEFC}$  και  $T_{gMMA-MAEFC}$ , αντίστοιχα. Εδώ οι  $T_{gMMA-MMA}$ ,  $T_{gMAEFC-MAEFC}$  αφορούν τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των αντίστοιχων ομοπολυμερών, ενώ η  $T_{gMMA-MAEFC}$  είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς  $P(MMA-alt-MAEFC)$ . Το  $w_i$  είναι το κλάσμα βάρους του εκάστοτε i-συστατικού και οι  $P_{MMA-MMA}$ ,  $P_{MMA-MAEFC}$ ,  $P_{MAEFC-MAEFC}$  και  $P_{MAEFC-MMA}$  είναι οι πιθανότητες να υπάρχουν διάφορες συνδέσεις μέσα στο συμπολυμερές. Αυτές οι πιθανότητες μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τους λόγους δραστηριότητας των αντίστοιχων μονομερών:

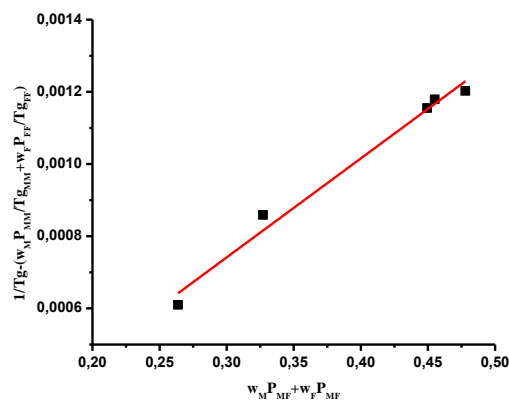
$$P_{MMA-MMA} = \frac{r_{MMA}}{r_{MMA} + \frac{[M_{MAEFC}]}{[M_{MMA}]}} ,$$

$$P_{MMA-MAEFC} = \frac{[M_{MAEFC}]}{r_{MMA}[M_{MMA}] + [M_{MAEFC}]} ,$$

$$P_{\text{MAEFC-MMA}} = \frac{[M_{\text{MMA}}]}{r_{\text{MAEFC}}[M_{\text{MAEFC}}] + [M_{\text{MMA}}]}$$

$$P_{\text{MAEFC-MAEFC}} = \frac{r_{\text{MAEFC}}[M_{\text{MAEFC}}]}{r_{\text{MAEFC}}[M_{\text{MAEFC}}] + [M_{\text{MMA}}]}$$

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του εναλασσόμενου συμπολυμερούς P(MMA-alt-MAEFC) δεν είναι γνωστή οπότε κατασκευάζεται διάγραμμα (Σχ. 27) όπου,  $\chi = w_{\text{MMA}}P_{\text{MMA-MAEFC}} + w_{\text{MAEFC}}P_{\text{MAEFC-MMA}}$  και  $y = 1/T_g - (w_{\text{MMA}}P_{\text{MMA-MMA}}/T_{g\text{MMA-MMA}} + w_{\text{MAEFC}}P_{\text{MAEFC-MAEFC}}/T_{g\text{MMA-MMA}})$



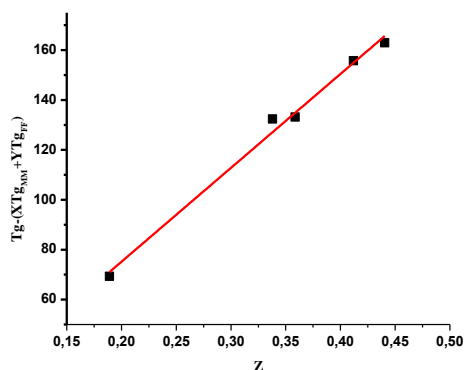
Σχήμα 27: Υπολογισμός του  $T_g$  του εναλασσόμενου συμπολυμερούς P(MMA-alt-MAEFC).

Έτσι με βάση το παραπάνω διάγραμμα  $y = 0,00274x - 8,12707 \cdot 10^{-5}$ , με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0,981$ . Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η  $T_{g\text{MAEFC-MMA}} = 364,96^\circ\text{K}$  ή  $91,96^\circ\text{C}$ .

Ο Barton πρότεινε την κάτωθι εξίσωση:

$$T_g = XT_{g\text{MMA-MMA}} + YT_{g\text{MAEFC-MAEFC}} + ZT_{g\text{MMA-MAEFC}}$$

Αντίστοιχα, στην μέθοδο Barton κατασκευάζεται διάγραμμα με τετμημένη το Z και τεταγμένη την παράσταση  $XT_{g\text{MMA-MMA}} + YT_{g\text{MAEFC-MAEFC}}$  και υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας το  $T_g$  του εναλασσόμενου συμπολυμερούς.



**Σχήμα 28: Υπολογισμός του T<sub>g</sub> του εναλλασσόμενου συμπολυμερούς με τη μέθοδο Barton.**

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα υπολογίζεται ότι  $y = 376,3x - 0,08666$ , με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0,987$  και

$$T_{g\text{MAEFC-MMA}} = 376,3^\circ\text{K ή } 103,3^\circ\text{C}$$

Γενικά, η εξίσωση Johnston και η εξίσωση Barton προβλέπουν τιμές T<sub>g</sub> που πλησιάζουν πιο πολύ στις πειραματικές. Αυτό συμβαίνει γιατί, όπως αναφέρθηκε και πρωτίτερα, οι θεωρίες αυτές λαμβάνουν υπόψη και τη μικροδομή των συμπολυμερών και όχι μόνο την σύστασή τους, όπως οι εξισώσεις Gibbs - Di Marzio και Fox. Είναι προφανές επίσης, ότι τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων συγκρινόμενα μεταξύ τους έχουν διαφορές. Αυτό συμβαίνει, κυρίως, γιατί το κλάσμα βάρους των δύο συστατικών του συμπολυμερούς δεν είναι αντιπροσωπευτικό της σύστασης του συμπολυμερούς (εν αντιθέσει με το γραμμομοριακό κλάσμα), λόγω της αρχιτεκτονικής του συμπολυμερούς. Γι'αυτό τον λόγο, η εξίσωση Johnston δεν προβλέπει με ασφάλεια τη θερμοκρασία T<sub>gMMA-MAEFC</sub>, και άρα, πιο ακριβή αποτελέσματα λαμβάνονται από την εξίσωση Barton.

#### 4.2.5 Αποτελέσματα TGA (θερμοσταθμική ανάλυση)

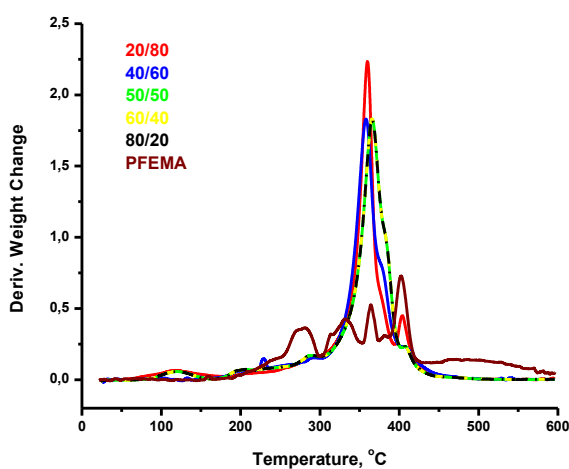
Στον πίνακα 10 παρατίθενται τα ποσοστά της κατά βάρος σύστασης του MAEFC στα στατιστικά συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν σε σύγκριση με τα ποσοστά που υπολογίζονται με βάση τα φάσματα του NMR. Στο σχήμα 28

παρατίθενται το διάγραμμα της διαφορικής απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα 5 στατιστικά συμπολυμερή.

**Πίνακας 10: Αποτελέσματα θερμοσταθμικής ανάλυσης**

Δείγμα	%υπόλειμμα	Θεωρητικό %υπόλειμμα	%wt MAEFC (TGA)	%wt MAEFC (NMR)
20/80	15.55	14.96	94.76	91.16
40/60	11.36	12.71	69.23	77.43
50/50	11.24	10.86	68.49	66.21
60/40	9.167	8.41	55.86	51.23
80/20	5.32	4.95	32.42	30.17
0/100	17.75	16.41		

Το υπόλειμμα αναφέρεται στο σίδηρο που παραμένει μετά την καύση του πολυμερούς. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ένδειξη της σύστασης του MAEFC στα στατιστικά συμπολυμερή. Όπως φαίνεται στο σχήμα 29 όλα τα δείγματα είναι σταθερά σε θερμοκρασίες κάτω των 220<sup>0</sup>C. Η θερμική αποικοδόμηση ξεκινά περίπου στους 250<sup>0</sup>C ενώ, η μεγαλύτερη απώλεια βάρους παρατηρήθηκε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300<sup>0</sup>C.



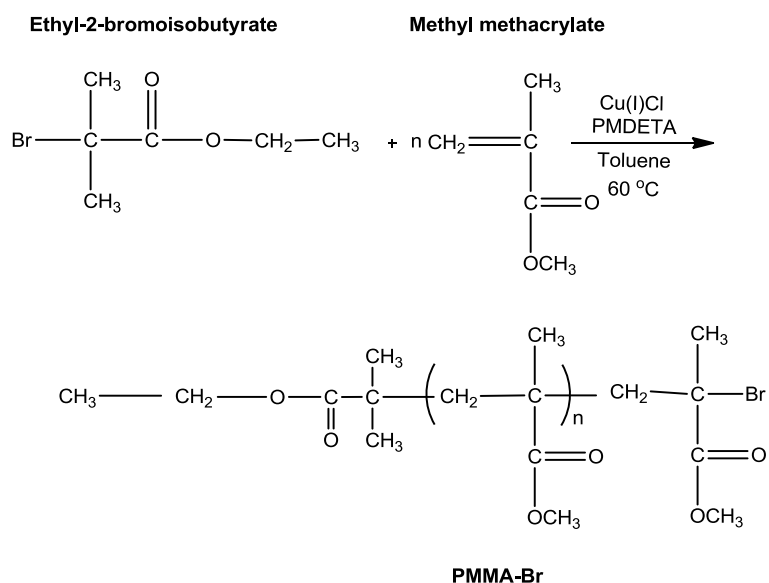
**Σχήμα 29: Διαφορική απώλεια βάρους συναρτήσει θερμοκρασίας για τα 5 στατιστικά συμπολυμερή.**

Στη βιβλιογραφία πολλές μελέτες αναφέρονται στη θερμική αποικοδόμηση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). Η θερμική αποικοδόμηση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) συμβαίνει σε περισσότερα από ένα στάδια. Πιο συγκεκριμένα ξεκινά με τη ριζική μεταφορά στο ακόρεστο άκρο της αλυσίδας, στη συνέχεια ακολουθεί η ομολυτική διάσπαση της αλυσίδας, λόγω των διασυνδέσεων κεφαλής-κεφαλής και τέλος αποδίδεται στην τυχαία διάσπαση. Οι γραφικές παραστάσεις της διαφορικής αλλαγής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, δείχνουν ότι η αποικοδόμηση ολοκληρώθηκε στους 400 °C. Όσον αφορά την αποικοδόμηση του πολυ(μεθακρυλικού (φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα), όπως φαίνεται στο σχήμα 29 και αυτή αποδίδεται σε πολλαπλά στάδια. Μια χαρακτηριστική κορυφή για το πολύ(μεθακρυλικό (φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα)) παρατηρείται στους 430 °C. Αυτή η κορυφή εμφανίζεται επίσης και στα συμπολυμερή 20/80, 40/60, 50/50. Η ένταση αυτής της κορυφής μειώνεται στα υπόλοιπα δείγματα καθώς μειώνεται και η σύσταση του MAEFC σε αυτά. Πιο συγκεκριμένα στα δείγματα 60/40 και 80/20 η κορυφή αυτή δεν υπάρχει κάτι που πιθανόν να οφείλεται στην μικρή σύσταση των μοριακών κλασμάτων των δυάδων  $M_{MAEFC}$ - $M_{MAEFC}$  στο συμπολυμερές όπως έχει ειπωθεί και προωύτερα.

#### **4.3 Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC**

Για τη σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου, όπως έχει αναφερθεί και στο τρίτο μέρος της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν μακροαπαρχητές πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα).

Η σύνθεση των μακροαπαρχητών [79, 80] έγινε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Σχ.30).



**Σχήμα 30: Αντίδραση σύνθεσης μακροαπαρχητών PMMA-Br.**

Στον πίνακα 11 συνοψίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των δύο μακροαπαρχητών PMMA-Br, που παρασκευάστηκαν στη συγκεκριμένη εργασία.

**Πίνακας 11: Μοριακά χαρακτηριστικά των μακροαπαρχητών PMMA-Br**

<b>Δείγμα</b>	<b>M<sub>w</sub> (g/mol)<sup>α</sup></b>	<b>I (M<sub>w</sub>/ M<sub>n</sub>)<sup>α</sup></b>	<b>% απόδοση p<sup>β</sup></b>
PMMA-Br <sup>1</sup>	35.400	1,13	45
PMMA-Br <sup>2</sup>	55.000	1,10	70

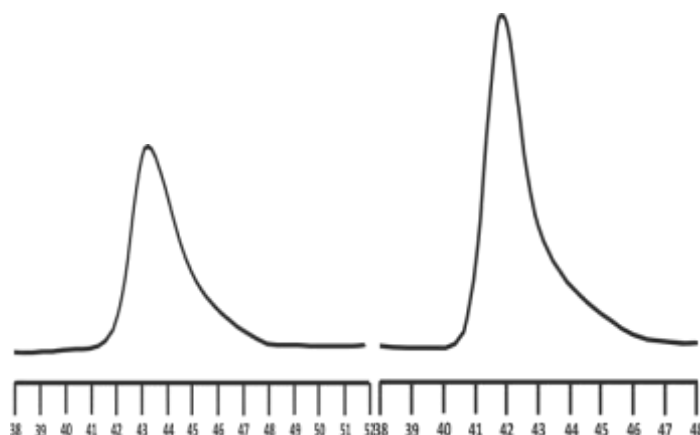
(α): Προσδιορισμός με SEC σε CHCl<sub>3</sub>

(β): Αναφέρεται στο προϊόν μετά τον καθαρισμό του από τον καταλύτη

Παρόλο που στη βιβλιογραφία οι πολυμερισμοί διεξάγονταν σε θερμοκρασία πολυμερισμού 90<sup>0</sup>C με σύστημα CuBr/PMDETA/2-EBiB, φαίνεται ότι η χρήση καταλυτικού συστήματος CuCl/PMDETA/2-EBiB σε θερμοκρασία πολυμερισμού 60<sup>0</sup>C, οδηγεί σε παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά τα μοριακά χαρακτηριστικά των μακροαπαρχητών που παρουσιάζονται στον παραπάνω πίνακα. Το σύστημα R-Br /CuCl, παρουσιάζει πιο αργή διάδοση από το σύστημα R-Br/CuBr. Επιπρόσθετα, η χρήση του συστήματος R-

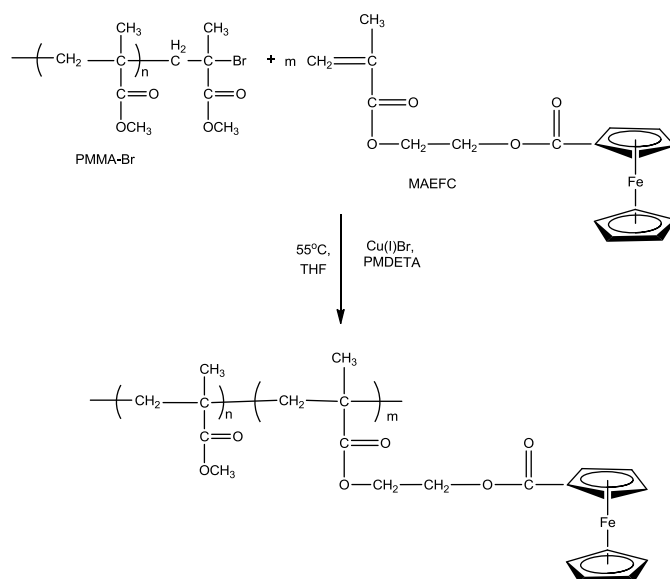
Br/CuCl, μειώνει τις παράπλευρες αντιδράσεις, καθώς η έναρξη του πολυμερισμού είναι γρήγορη, ενώ η διάδοση αργή, καθώς σταδιακά περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες φέρουν ακραίες ομάδες χλωρίου. Έχει δειχθεί, ότι όταν χρησιμοποιείται ως απαρχητής ένα πολυμερές με ακραία ομάδα του βρωμίου και CuCl ως καταλύτης, κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού περισσότερες από 80% των αναπτυσσόμενων αλυσίδων φέρουν ακραίες ομάδες χλωρίου [81]. Επιπλέον πρέπει να αναφερθεί ότι ο μακροαπαρχητής που θα προκύψουν σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση πρέπει να έχουν μεγάλη συγκέντρωση ενεργών κέντρων έτσι ώστε να ξεκινήσει ταυτόχρονα και συμμετρικά ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού (φερροκενυλοκαρβοξυ-2-αιθυλεστέρα) και να δημιουργηθούν τα τελικά συμπολυμερή. Γι' αυτό το λόγο οι πολυμερισμοί που αφορούν τη σύνθεση μακροαπαρχητών τερματίζονται νωρίτερα, ώστε να μην έχουμε απώλεια ακραίων ομάδων παρά τις χαμηλές αποδόσεις.

Στο σχήμα 31 παρατίθενται τα χρωματογραφήματα SEC των παραπάνω μακροαπαρχητών. Και στα δύο χρωματογραφήματα παρατηρείται μια μικρή ουρά που πιθανόν να οφείλεται σε αντιδράσεις τερματισμού ή λόγω αύξησης του ιξώδους του διαλύματος.



Σχήμα 31: Χρωματογράφημα SEC των PMMA-Br<sup>1</sup>(αριστερά) και PMMA-Br<sup>2</sup>(δεξιά).

Η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC με ATRP έγινε σύμφωνα με την αντίδραση που παρουσιάζεται στο σχήμα 32. Οι συνθήκες επιλέχθηκαν σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [77], που αφορά τον πολυμερισμό του MAEFC με ATRP.



**Σχήμα 32: Αντίδραση σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC.**

Στον πίνακα 12 συνοψίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC.

**Πίνακας 12: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PMMA-b-PMAEFC**

Δείγμα	$M_w$ (g/mol) <sup>α</sup>	$I (M_w/M_n)$ <sup>α</sup>	% mol MAEFC <sup>β</sup>	% mol MAEFC <sup>γ</sup>	%ρ <sup>δ</sup> (%απόδοση)
1	50.000	1,11	14,0	10,36	38
2	67.000	1,04	1,5	-	40
3	72.000	1,08	2,0	10,04	55
4	66.000	1,1	2,0	-	43
5	55.000	1,09	5,0	-	33

(α): Προσδιορισμός με SEC σε  $\text{CHCl}_3$  ή σε THF

(β): Προσδιορισμός με NMR

(γ): Προσδιορισμός με UV-Vis

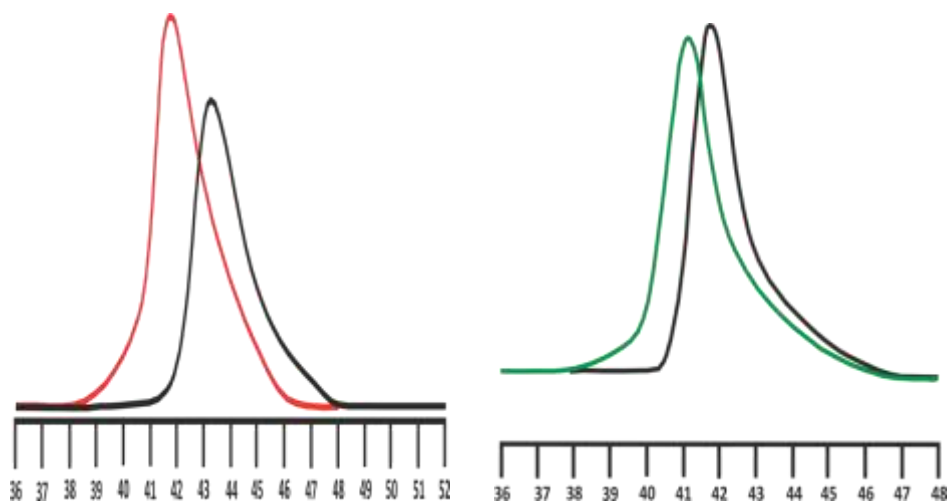
(δ): Αναφέρεται στην απόδοση του συμπολυμερούς και υπολογίζεται μετά τον καθαρισμό από τον καταλύτη



Τα δείγματα 1 και 5 συντέθηκαν με απαρχητή τον PMMA-Br<sup>1</sup> (Π.11). ενώ τα 2, 3, 4 με απαρχητή τον PMMA-Br<sup>2</sup> (Π.11).

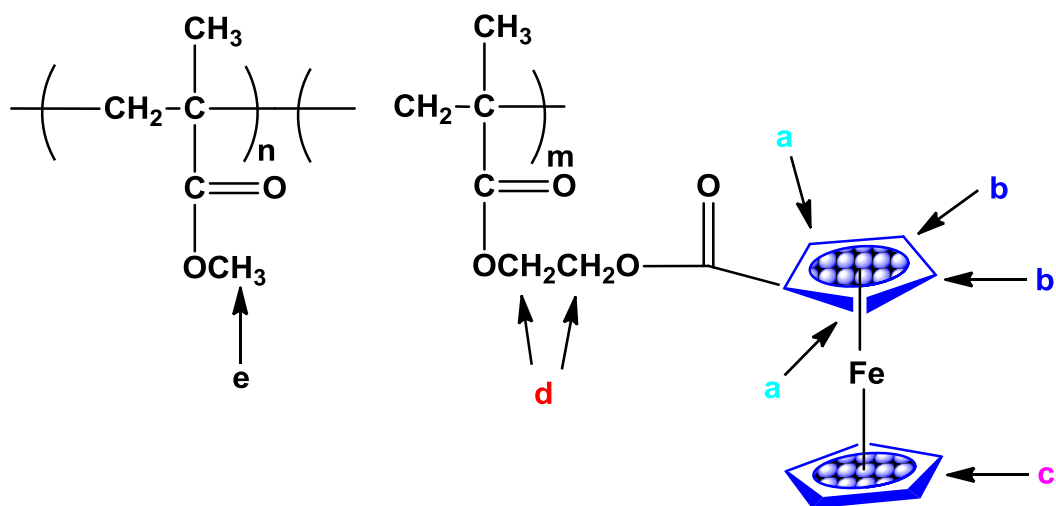
Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν (SEC, NMR, UV-Vis) για να προσδιοριστεί η σύσταση της του MAEFC στο συμπολυμερές δεν συγκλίνουν μεταξύ τους. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, οπότε απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, κάτι που επιτυγχάνεται μετρώντας τον χρόνο έκλουσης πρότυπων δειγμάτων με γνωστό μοριακό βάρος (π.χ. πρότυπα πολυστυρένια). Η απευθείας αντιστοίχιση μοριακού βάρους σε όγκο έκλουσης μπορεί να γίνει μόνο στη περίπτωση που τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για βαθμονόμηση και τα άγνωστα δείγματα είναι ομοειδή πολυμερή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα συμπολυμερή δεν αποτελούν ομοειδή πολυμερή με εκείνα που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου άρα και τα αποτελέσματα δεν είναι πλήρως αξιόπιστα. Όσον αφορά τις συστάσεις που προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τα φάσματα NMR που ελήφθησαν για τα παραπάνω συμπολυμερή επίσης δεν είναι απόλυτες. Στο NMR η μέτρηση του “εμβαδού” των φασματικών ταινιών δεν αποτελεί μέτρο για ποσοτική εκτίμηση, λόγω της εξάρτησής τους από τις συνθήκες του οργάνου και τους χρόνους αποκατάστασης των πυρήνων. Έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα είναι εκείνα που αποδόθηκαν σύμφωνα με τα φάσματα UV.

Ενδεικτικά στο σχήμα 33 παρατίθενται τα χρωματογραφήματα του πρώτου και του τρίτου δείγματος συνδιαστικά με τους μακροαπαρχητές που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους. Όπως φαίνεται στο σχήμα η κορυφή που αντιστοιχεί στο μακροαπαρχητή (μαύρη καμπύλη) μετατοπίστηκε προς τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη των συμπολυμερών (κόκκινη και πράσινη καμπύλη). Παρατηρήθηκε ότι κατά τη λήψη των χρωματογραφημάτων του GPC, χρησιμοποιώντας THF ως φέροντα διαλύτη, το δείγμα που εισάγεται κατά τη μέτρηση, ενδέχεται να προσροφάται στις στήλες του GPC και να εκλούεται σε υψηλότερους χρόνους, καθώς επίσης και να εμφανίζει ουρές στις κορυφές με συνεπακόλουθο τη διεύρυνση των κατανομών των μοριακών βαρών.



Σχήμα 33: Χρωματογράφημα SEC των PMMA -b-PMAEFCμαζί με τον PMMA-Br με μοριακά βάρη 50K(κόκκινο) και 72K(πράσινο).

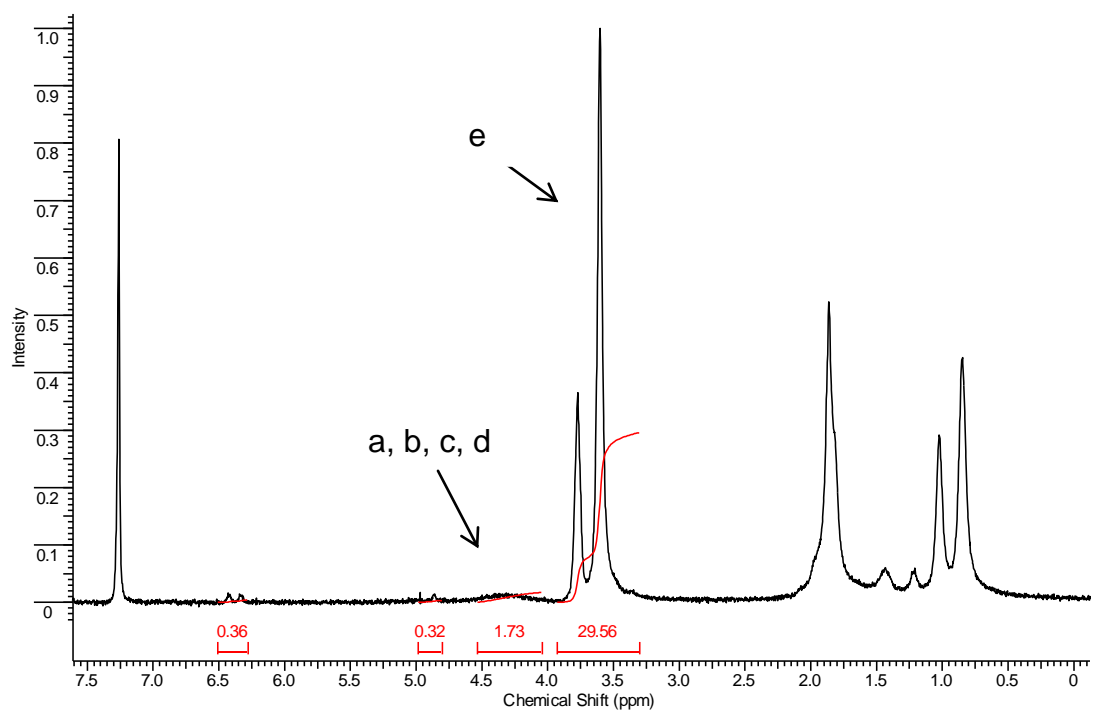
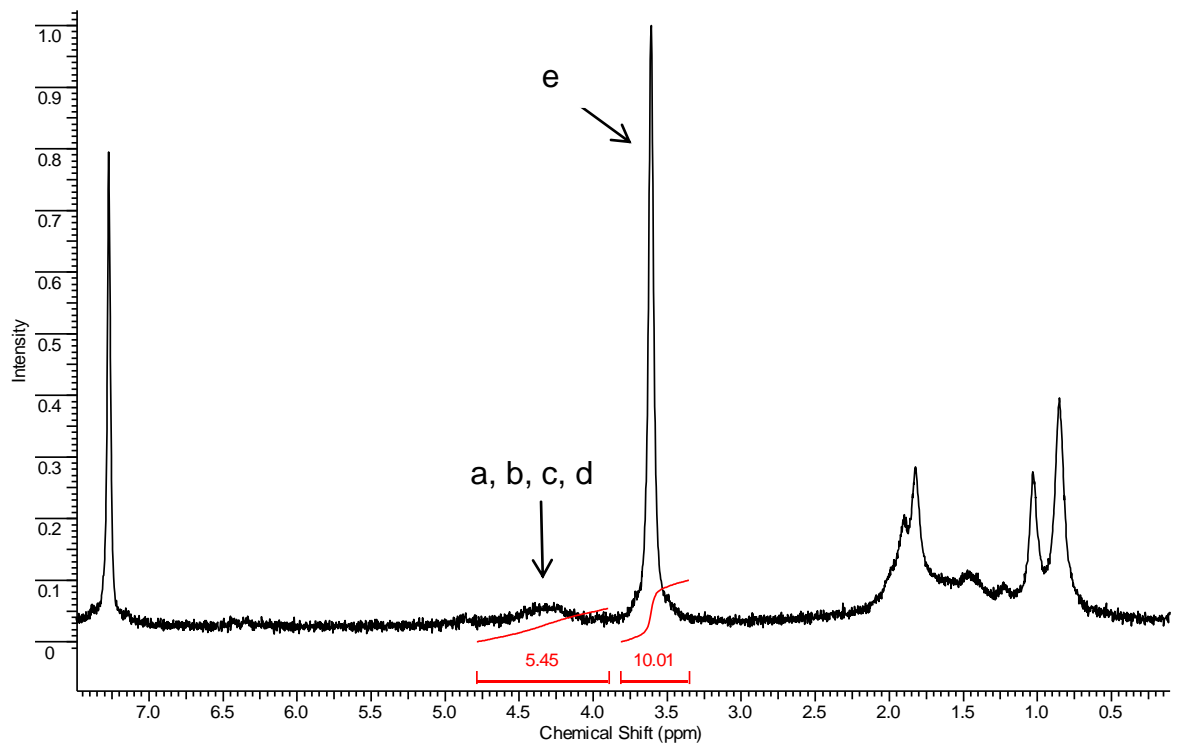
Στο σχήματα 34 και 35 που ακολουθούν παρατίθενται τα φάσματα του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού καθώς και η καμπύλες αναφοράς της φασματοφωτομετρίας υπεριώδους-ορατού.



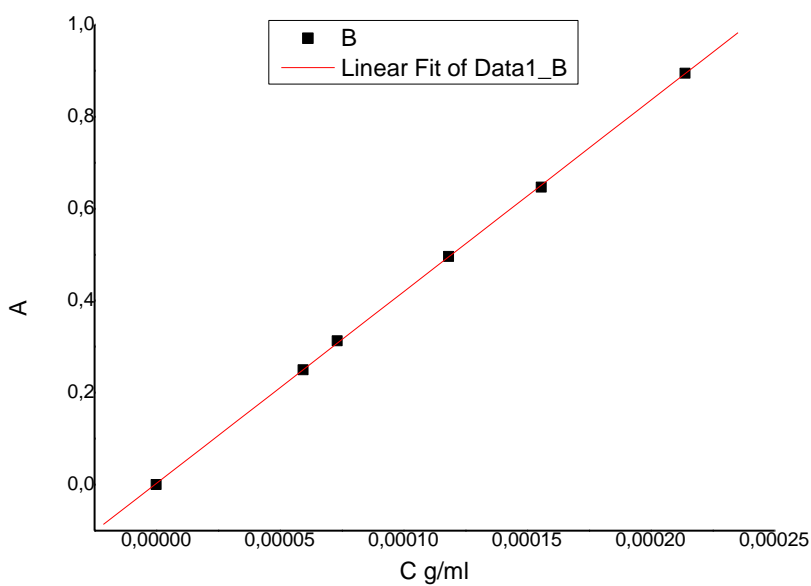
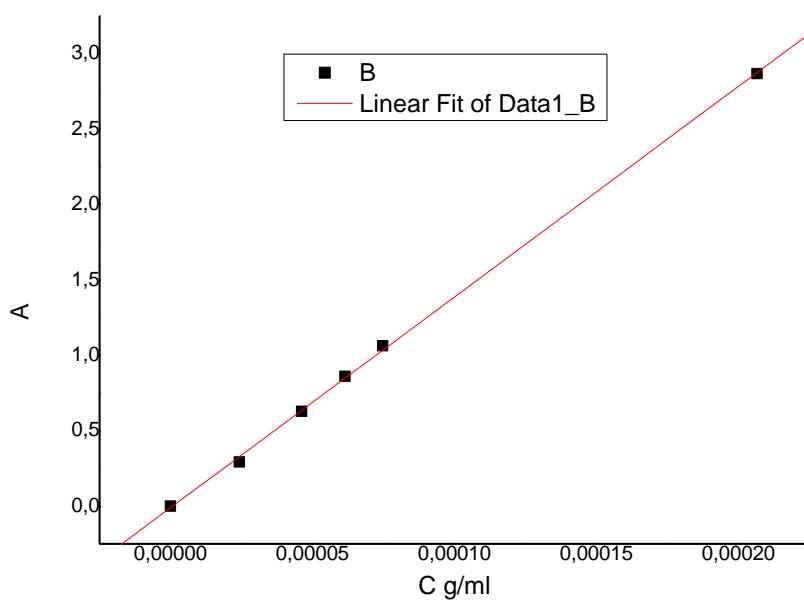
α, b, c → 9 πρωτόνια του φερροκενικού δακτυλίου

d → 4 πρωτόνια (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)

e → 3 πρωτόνια του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα



Σχήμα 34: Φάσματα NMR του δείγματος 1 (πάνω) και 3 (κάτω) του πίνακα 12.



**Σχήμα 35: Καμπύλες αναφοράς στα 311 nm για τα δείγματα 1 (πάνω), 3 (κάτω).**

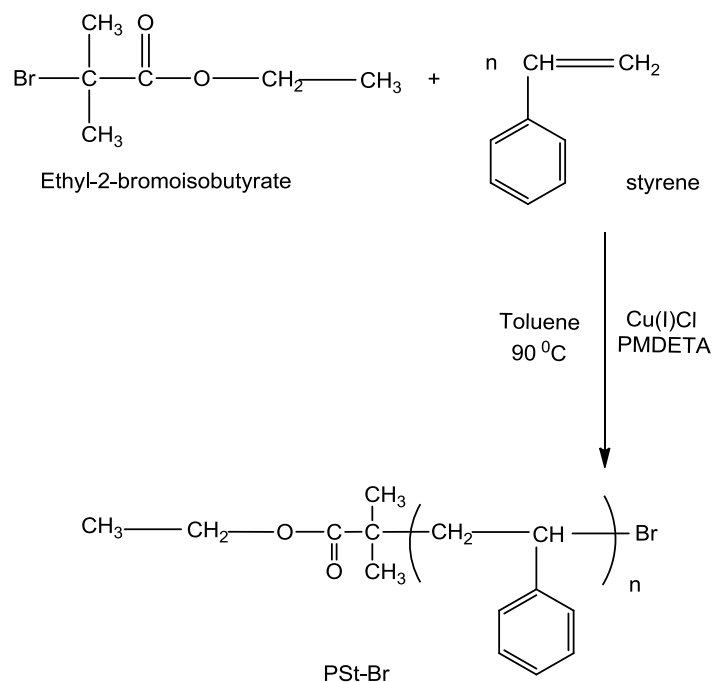
Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίζεται ότι

$y = -0,01018 + 13969,76189 x$ , με συντελεστή συσχέτισης 0,99805 (δείγμα 1) και

$y = 0,0248 + 4166,71575 x$ , με συντελεστή συσχέτισης 0,99995 (δείγμα 3).

#### 4.4 Σύνθεση και μοριακός χαρακτηρισμός των δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC

Για τη σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν μακροαπαρχητές πολυστερενίου τα μοριακά χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα 13. Η σύνθεση των μακροαπαρχητών έγινε σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση [5, 79] (Σχ.36).



Σχήμα 36: Αντίδραση σύνθεσης μακροαπαρχητών PSt –Br.

Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά των μακροαπαρχητών PSt-Br

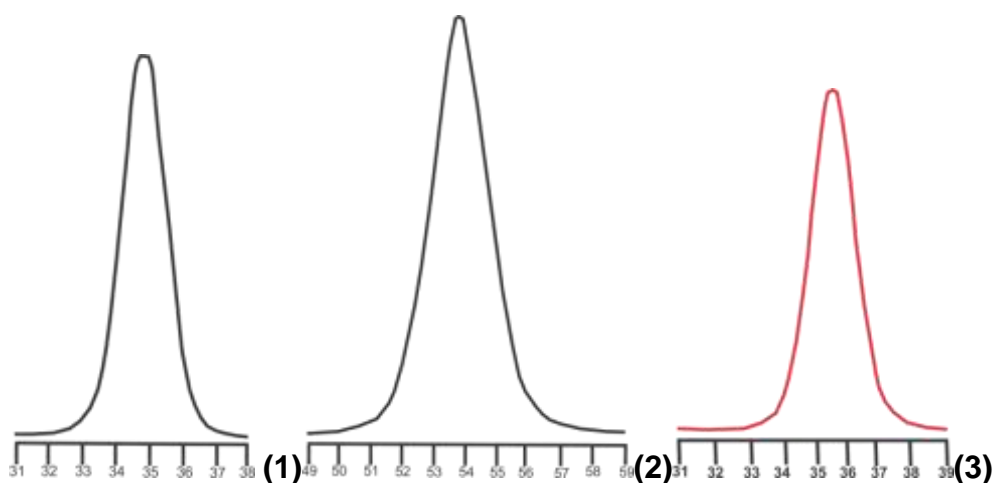
Δείγμα	$M_w$ (g/mol) <sup>α</sup>	$I (M_w/ M_n)$ <sup>α</sup>	% απόδοση (p) <sup>β</sup>
PSt –Br <sup>1</sup>	3.300	1,06	31
PSt –Br <sup>2</sup>	3.400	1,04	37
PSt –Br <sup>3</sup>	2.700	1,06	48

(α): Προσδιορισμός με SEC σε CHCl<sub>3</sub>

(β): Αναφέρεται στο προϊόν μετά τον καθαρισμό του από τον καταλύτη

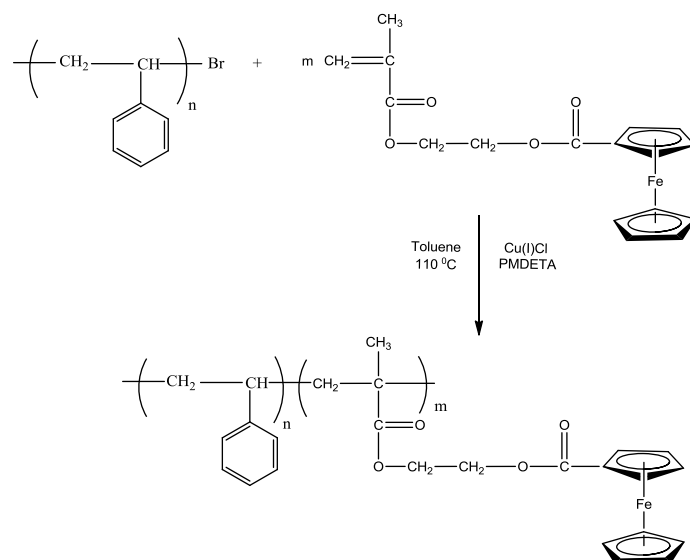
Όπως έχει ήδη αναφερθεί και πρωτίτερα σε υψηλές αποδόσεις έχουμε απώλεια ακραίων ομάδων, οπότε δεδομένου ότι τα πολυμερή θα χρησιμοποιηθούν ως μακροαπαρχητές οι πολυμερισμοί τερματίζονται νωρίτερα όποτε είναι προφανές γιατί οι αποδόσεις είναι μικρές. Επιπλέον σε αντίθεση με τους μακροαπαρχητές του PMMA τα μοριακά βάρη των παραπάνω είναι πολύ μικρότερα. Σκοπός ήταν να μελετηθούν μικυλλιακά συστήματα που πιθανόν να δημιουργούσαν τα δισυσταδικά συμπολυμερή σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον η περιεκτικότητα του MAEFC στο συμπολυμερές έπρεπε να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το St. Επομένως παρασκευάστηκαν μακροαπαρχητές με μικρά μοριακά βάρη ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση ακραίων ομάδων άρα και γρηγορότερη έναρξη για το δεύτερο μονομερές (Π.13).

Τέλος, όπως φαίνεται και από τα χρωματογραφήματα στο σχήμα 37 η κατανομή των πολυμερών είναι πολύ στενή αλλά και τα λαμβανόμενα μοριακά βάρη συμφωνούν με τα θεωρητικά που είχαν υπολογιστεί.



**Σχήμα 37: Χρωματογράφημα SEC των μακροαπαρχητών πολυστυρενίου (PSt-Br<sup>1</sup> 1, PSt-Br<sup>2</sup> 2, PSt-Br<sup>3</sup> 3).**

Η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου έγινε σύμφωνα με την αντίδραση που παρουσιάζεται στο σχήμα 38 [78].



**Σχήμα 38: Αντίδραση σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC.**

Στον πίνακα 14 συνοψίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC.

**Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC**

Δείγμα	$M_w$ (g/mol) <sup>α</sup>	$I (M_w / M_n)$ <sup>α</sup>	% mol MAEFC <sup>β</sup>	% απόδοση <sup>γ</sup> (ρ)
1	18.400	1,08	-	30
2	22.700	1,23	50	70
3	18.600	1,73	-	52

(α): Προσδιορισμός με SEC σε  $\text{CHCl}_3$

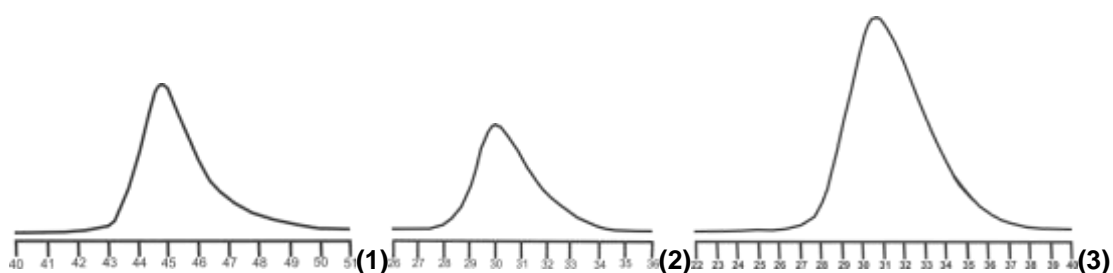
(β): Προσδιορισμός με NMR

(γ): Αναφέρεται στο συμπολυμερές μετά τον καθαρισμό του από τον καταλύτη

Κάθε συμπολυμερές του πίνακα 14 έγινε με τον αντίστοιχο σε αριθμό μακροαπαρηχτή πολυστυρενίου του πίνακα 13.

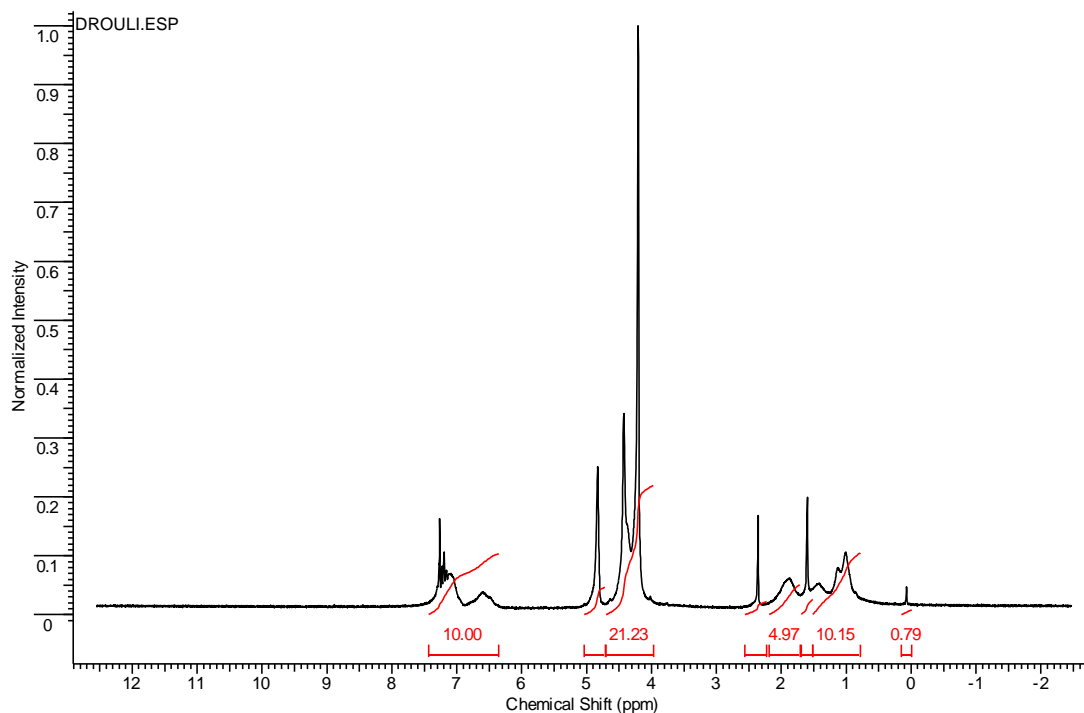
Στο σχήμα 39 παρατίθενται τα χρωματογραφήματα των δισυσταδικών συμπολυμερών PSt-b-PMAEFC. Όπως και στα προηγούμενα πολυμερή παρατηρήθηκε μια δυσκολία κατά τη λήψη των χρωματογραφημάτων, καθώς

ενδέχεται χρησιμοποιώντας THF ως φέροντα διαλύτη, το δείγμα που εισάγεται κατά τη μέτρηση, να προσροφάται στις στήλες του GPC και να εκλούεται σε υψηλότερους χρόνους, καθώς επίσης και να εμφανίζει ουρές στις κορυφές με συνεπακόλουθο τη διεύρυνση των κατανομών των μοριακών βαρών. Οι ουρές που φαίνονται και στα χρωματογραφήματα ενδεχομένως να οφείλονται και σε πιθανούς τερματισμούς.



Σχήμα 39: Χρωματογράφηματα SEC των PSSt -b-PMAEFC

Στο σχήμα 40 παρατίθεται το φάσμα NMR για το δεύτερο συμπολυμερές του παραπάνω πίνακα (για  $\delta=6.5-7.5$  χαρακτηριστική κορυφή των 5 πρωτονίων του φαινυλικού δακτυλίου του St, ενώ για  $\delta=4-5$  χαρακτηριστικές κορυφές των 13 πρωτονίων του MAEFC) .



Σχήμα 40: Φάσμα <sup>1</sup>HNMR του δισυσταδικού συμπολυμερους PSSt-b-PMAEFC 22.7K.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

#### Στατιστικά συμπολυμερή PMMA-co-PMAEFC

Παρασκευάστηκαν στατιστικά συμπολυμερή του MMA και του MAEFC με τη βοήθεια του ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα βενζολίου στους 60°C.

Υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας των συμπολυμερών, χρησιμοποιώντας γραμμικές γραφικές μεθόδους. Ο λόγος δραστικότητας του MMA ήταν μεγαλύτερος από εκείνον του MAEFC σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχει μία κινητική προτίμηση για την ενσωμάτωση του MMA στη δομή του συμπολυμερούς. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε από τον υπολογισμό του κλάσματος αλληλουχίας των δυάδων των μονομερών.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των στατιστικών συμπολυμερών ανακτήθηκαν και συγκρίθηκαν με τις θεωρητικές προβλέψεις που μας παρείχαν διάφορα θεωρητικά μοντέλα. Ανάμεσα σε αυτά τα μοντέλα, οι εξισώσεις Gibbs-Di Marzio και Barton συμπίπτουν περισσότερο με τα πειραματικά δεδομένα, επειδή χρησιμοποιούν την αναλογία των moles των συστατικών στα συμπολυμερή. Επιπρόσθετα, η εξίσωση Barton, λαμβάνει υπόψη την επίδραση της κατανομής της αλληλουχίας των μονομερών για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Η θερμική αποικοδόμηση των συμπολυμερών, επηρεάζεται τόσο από τη σύσταση, όσο και από την αλληλουχία των διαφορετικών δομικών μονάδων των μονομερών.

#### Δισυσταδικά συμπολυμερή PMMA-b-PMAEFC, PSt-b-PMAEFC

Όσον αφορά τα δισυσταδικά συμπολυμερή PMMA-b-PMAEFC, αρχικά στόχος ήταν να συντεθούν έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί η μορφολογία τους. Παρόλο που δεν ολοκληρώθηκε η μελέτη της μορφολογίας των συμπολυμερών συντέθηκαν δισυσταδικά συμπολυμερή με αρκετά στενή κατανομή μοριακών βαρών. Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι προέκυψαν προβλήματα κατά τον προσδιορισμό της σύστασης του MAEFC στα

συμπολερή καθώς τέτοια συστήματα δεν έχουν μελετηθεί μέχρι σήμερα πλήρως με αποτέλεσμα να προκύπτουν προβλήματα κατά τον χαρακτηρισμό τους.

Τέλος όσον αφορά τα δισυσταδικά συμπολυμερή PSt-b-PMAEFC, η σύνθεση τους έγινε με σκοπό να μελετηθούν πιθανά μικυλλιακά συστήματα που αυτά δημιουργούν σε εκλεκτικούς οργανικούς διαλύτες. Πο συγκεκριμένα οι μακροαπαρρητές του στυρενίου είχαν πολύ στενή κατανομή. Βέβαια τα συμπολυμερή αφενός είχαν πιο ευρεία κατανομή γεγονός που υποδηλώνει πιθανούς τερματισμούς και αφετέρου δεν ήταν εύκολος ο προσδιορισμός του μοριακού τους βάρους για τους λόγους που αναφέρθηκαν πρωτίτερα.

Παρόλα αυτά επετεύχθη η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των συμπολυμερών σε όλες τις περιπτώσεις γεγονός ιδιαίτερα αισιόδοξο για περαιτέρω μελέτη των παραπάνω συστημάτων.

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
MMA	Methyl methacrylate
St	Styrene
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)
SEC	Size Exclusion Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermogravimetric analysis
THF	Tetrahydrofuran
FCA	Ferrocene Carboxylic Acid
HEMA	Hydroxyethylmethacrylate
DCC	Dicyclohexylcarbodi-imide
DMAP	4-Dimethylaminopyridine
DCU	N,N'-dicyclohexyl-urea
TLC	Thin Layer Chromatography
MAEFC	(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization, *ACS Symposium Series*, Vol.685, 1998
2. Patten T. E., Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.*, Vol.10, no. 12, 1998, pp.901-915
3. Matyjaszewski K., Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Eur. J.*, Vol. 5, no. 11, 1999, p.3095
4. Queffelec J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., Optimization of atom transfer Radical polymerization using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amine as a catalyst, *Macromolecules*, Vol.33, 2000, pp.8629-8639
5. K. Matyjaszewski, J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, Vol. 101, 2001, pp.2921-2990
6. Haddleton D. M., Jasiieczek B. C., Hannon M. J., Shooter J. A., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes, *Macrom.*, Vol.30, no.7 1997, pp.2190-2193
7. Matyjaszewski K., Grimaud T., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macrom.*, Vol.30, no.7 1997, pp.2216-2218
8. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M. Higashimura T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macrom.*, Vol.28, no.5, 1995, pp.1721-1723

9. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macrom.*, Vol.30, no.16, 1997, pp.4507-4510
10. Granel C., Dubois P., Jerome R., Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macrom.*, Vol.29, no.27, 1996, p.8576
11. Lacompte P., Drapier I., Dubois P., Teysee P., Jerome R., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macrom.*, Vol.30, no.24, 1997, p.7631
12. Moineau C., Granel C., Dubois P., Jerome R., Teysee P., Controlled Radical Polymerization of MethylMethacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, *Macrom.*, Vol.31, no.2, 1998, p.542
13. Davis K., O'Malley J., Paik H., Matyjaszewski K., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, Vol.38, no.1, 1997, p.687
14. Matyjaszewski K., Goebelt B., Paik H., Horwitz C. P., Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure-Activity Study, *Macrom.*, Vol.34, no.3, 2001, p.430
15. Masař B., Janata M., Látalová P., Toman L., Křiř J., Vlček P., Malinowska A., ATRP of (meth)acrylates initiated with a bifunctional initiator bearing trichloromethyl functional groups and structural analysis of the formed polymer, *Polymer*, Vol.46, no.1, 2005, pp.5-14
16. Ohno K., Goto A., Fukuda T., Xia J., Matyjaszewski K., Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization, *Macrom.*, Vol.31, no.8, 1998, pp.2699-2701
17. Kajiwara A., Matyjaszewski K., EPR study of the atom transfer radical polymerization (ATRP) of (meth)acrylates, *Macrom. Rapid. Commun.*, Vol.19, no.6, 1998, pp.319-321

18. Haddleton D. M., Crossman C. M., Hunt H. K., Topping C., Waterson C., Suddaby G. K., Identifying the Nature of the Active Species in the Polymerization of Methacrylates: Inhibition of Methyl Methacrylate Homopolymerizations and Reactivity Ratios for Copolymerization of Methyl Methacrylate/n-Butyl Methacrylate in Classical Anionic, Alkylolithium/Trialkylaluminum-Initiated, Group Transfer Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Catalytic Chain Transfer, and Classical Free Radical Polymerization, *Macrom.*, Vol. 30, no.14 , 1997, pp.3992-3998
19. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate., *Macrom.*, Vol.30, no.8, 1997, pp.2249-2253
20. Matyjaszewski K., Wei M., Xia J., McDermott E. N., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes, *Macrom.*, Vol.30, no.26, 1997, 8161-8164
21. Ando T., Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Ruthenium Complex: Formation of Polymers with Controlled Molecular Weights and Very Narrow Distributions, *Macrom.*, Vol.29, no.3, 1996, pp.1070-1072
22. Jakubowski W., Min K., Matyjaszewski K., Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macrom.*, Vol.39, no. 1, 2006, pp.39-45
23. W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, Vol.32, no.1, pp.93-146
24. K. Matyjaszewski , and J. Xia, Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, in *Handbook of radical polymerization*, K. Matyjaszewski, and T. P. Davis (eds), Wiley-Interscience, , 2002, ch. 11, p.558
25. Matyjaszewski K., Davis K., Patten T., Wei M., Observation and Analysis of a Slow Termination Process in the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Tetrahedron*, Vol.53, no.45, 1997, p.15321.

26. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M., Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macrom.*, Vol.30, no. 8, 1997, p.2249
27. Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization Utilizing Preformed Metal Complexes Based on Substituted Bipyridines and Terpyridines, *ACS Symp. Ser.*, Vol.768, 2000, p.248
28. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, Vol.101, no.112, 2001, p.3689
29. Hong S. C., Paik H., Matyjaszewski K., An Immobilized/Soluble Hybrid Catalyst System for Atom Transfer Radical Polymerization *Macrom.*, Vol.34, 2001, p.5099
30. R. Yamada, and R.B. Zetterlund, general Chemistry of Radical Polymerization, in *Handbook of radical polymerization*, K. Matyjaszewski, and T. P. Davis (eds), Wiley-Interscience, 2002, ch.3, p.117
31. P. S. Engel, Mechanism of the Thermal Decomposition of Azoalkanes, *Chem. Rev.*, Vol.80, no.2, 1980, p.99
32. E. M. Y. Quinga and G. D. Mendenhall, Substituent Effects and Isokinetic Relations in the Homolysis of Hyponitrite Esters. The Question of Free-Radical Homoconjugation, *J. Org. Chem.*, Vol.50, no.16, 1985, p.2836
33. N. Minamii and B. Yamada, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone (ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p.432
34. K. W. Dixon, in *Polymer Handbook*, 4th ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (eds), Wiley, New York, 1999, p.II/12
35. G. Moad and D. H. Solomon, in *Comprehensive Polymer Science*, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt (eds), Pergamon, London, 1989, p.97
36. Ν.Χατζηχρησιτίδης, Μ.Πιτσικάλης, Ε.Ιατρού, *Σημειώσεις του μαθήματος: Βιομηχανική Χημεία-Πολυμερή*, Αθήνα: ΕΚΠΑ Τμήμα Χημείας, 2008

37. Ντόντος, Αναστάσιος Δ., *Συνθετικά Μακρομόρια*, Αθήνα: Εκδόσεις Κωσταράκη, 2006
38. K. Matyjaszewski, in *Controlled and Living Radical Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, A. Müller, and K. Matyjaszewski (eds), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009, pp 103-109
39. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1991, p. 205
40. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών*, 3η έκδοση, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2006
41. T. P. Davis, The Mechanism of Propagation in Free- Radical Copolymerization, *J. Pol. Sc.: Part A: Pol. Chem.*, Vol.39, 2001, pp.597-603
42. E. Z. Jenkel, *Phys. Chem. Abstr. A*, Vol.190, 1942, p.24
43. T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, Vol.12, 1944, p.205
44. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1991, pp.460-463
45. Mayo F. R., and C. Walling, Copolymerization, *Chem. Rev.*, Vol.46, no.2, 1950, p.191
46. Walling C., *Free Radicals in Solutions*, Wiley, New York, 1957, Chapter 4
47. Paul W. Tidwell and George A. Mortimer, An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios, *J. Pol. Sc.: Part A*, Vol. 3, 1965, pp. 369-387
48. Fineman M., Ross S., Letters to the Editors, *J Polym Sci A*, Vol.5, no.2, 1950, pp.259–262
49. Kelen T., Tüdös F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J Macromol Sci A*, Vol.A9, no.1, 1975, pp.1–27



50. Balke S. T., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991, Chapter 9
51. Moore J. C., Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers *J. Polymer Science*, Vol.2, no.2,1964, pp.835-843
52. Moore J. C., and J. C. Hendrickson, *J. Polymer Science*, Vol.C8, 1965, p.233
53. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H., *J. Polym. Sci.: Pol. Phys. Ed.*, Vol.5, , 1967, p.753
54. Barth H.G., Mays J.W., *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Willey & Sons ed., 1991, ch. 11, pp.408-485
55. Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., 1980, p.834
56. Skoog D.A., Leary J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. 1992, ch. 14
57. Gedde U.W., *Polymer Physics*, Eds Chapman & Hall, 1995
58. Μ. Βαμβακάκη, Σ. Παρούτη, Κ. Χρυσοπούλου, *Εργαστηριακές ασκήσεις σύνθεσης και χαρακτηρισμού χαλαρών υλικών*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2004
59. G. R. Heal, Thermogravimetry & Derivative Thermogravimetry, in P.J. Haines (ed.) *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*, ch. 4, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, pp. 10-54
60. D. M. Price, D. J. Hourston & F. Dumont, Thermogravimetry of Polymers, R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, pp. 8094-8105
61. (a) Wood L. A., Glass Transition Temperatures of Copolymers, *Journal of Polymer Science*, Vol.28, no.117, 1958, pp.319-330  
 (b) Couchman P. R., Karasz F. R., A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures, *Macromolecules*, Vol.11, no.1, 1978, pp.117-119

62. (a) J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, Molecular Interpretation of Glass Temperature Depression by Plasticizers, *Journal of Polymer Science*, Vol.1, no.4, 1963, pp. 1417-1428
- (b) E. A. DiMarzio and J. H. Gibbs, Glass Temperature of Copolymers, *Journal of Polymer Science*, Vol.XL, 1959, pp.121-131
- (c) I. Havlíček, N. Coseglia, and C. Migliaresi, Approach to the Glass Transition Temperature of Random Copolymers Using the Gibbs-DiMarzio Theory, *Polymer Bulletin*, Vol.14, 1985, pp.455-460
- (d) Fox T.G., Flory P. J., Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J Appl Phys*, Vol.21, no.6, 1950, pp.581-591
- (e) Johnston N.W., *J Macromol Sci Rev Macromol Chem Phys C*, Vol.14, 1976, pp.215-250
- (f) Barton J.M., *J Polym Sci C*, Vol.30, 1970, pp.573-597
63. M. Droulia, A. Anastasaki, A. Rokotas, M. Pitsikalis, P. Paraskevopoulou, Statistical Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Methacryloyloxyethyl Ferrocenecarboxylate: Monomer reactivity Ratios, Thermal and Electrochemical Properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.49, no.14, April 2011, pp.3080-3089
64. (a) Wöhle D., Pomogailo A.D., in *Metal complexes and metals in macromolecules*, Wiley-VCH Weinheim, 2003
- (b) Nguyen P., Gómez-Elipé P., Manners I., Organometallic Polymers with Transition Metals in the Main Chain, *Chem Rev*, Vol.99, no.6, 1999, pp.1515-1548
65. (a) Whittell G.R., Manners I., Metallopolymers: New multifunctional materials, *Adv Mater*, Vol.19, no.21, 2007, pp.3439-3468
- (b) Abd-El-Aziz A.S., Organometallic polymers of the transition metal, *Macromol Rapid Commun*, Vol.23, no.17, 2002, pp.995-1031

66. (a) MacLachlan M.J., Ginzburg M., Coombs N., Coyle T.W., Raju N.P., Greedan J.E., Ozin G.A., Manners I.I., *Science*, Vol.287, 2000, pp.1460-1463
- (b) Ma Y.J., Dong, W.F., Hempenius M.A., Möhwald H., Vancso G., *J. Nat Mater*, Vol.5, 2006, pp.724-729
- (c) Kaifer A.E., Electron Transfer and Molecular Recognition in Metallocene-Containing Dendrimers, *Eur J Inorg Chem*, Vol.2007, no.32, pp.5015-5027
- (d) Ornelas C., Ruiz J., Belin, C., Astruc D., Giant Dendritic Molecular Electrochrome Batteries with Ferrocenyl and Pentamethylferrocenyl Termini, *J Am Chem Soc*, Vol.131, no.3, 2008, pp.590-601
67. (a) Aranzaes J.R., Belin C., Astruc D., Assembly of Dendrimers with Redox-Active  $[\{\text{CpFe}(\mu_3\text{-CO})\}_4]$  Clusters at the Periphery and Their Application to Oxo-Anion and Adenosine-5'-Triphosphate Sensing, *Angew Chem Int*, Vol.45, no.1, 2006, pp.132-136
- (b) Ruiz J., Medel M.J.R., Daniel M.C., Blais J.C., Astruc D., Redox-robust pentamethylamidoferrocenyl metallodendrimers that cleanly and selectively recognize the  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ -anion, *Chem Commun*, 2003, pp.464-465
- (c) Castro R., Cuadrado I., Alonso B., Casado C.M., Morn M., Kaifer A.E., Multisite Inclusion Complexation of Redox Active Dendrimer Guests, *J Am Chem Soc*, Vol.119, no.24, 1997, pp.5760-5761
68. (a) Péter M., Lammertink R.G.H., Hempenius M.A., Vancso G.J., Electrochemistry of Surface-Grafted Stimulus-Responsive Monolayers of Poly(ferrocenyldimethylsilane) on Gold, *Langmuir*, Vol.21, no.11, 2005, pp.5115-5123
- (b) Lu J., Chamberlin D., Rider D.A, Liu M.Z., Manners I., Russell T.P., Using a ferrocenyldimethylsilane-based block copolymer as a template to produce nanotextured Ag surfaces: uniformly enhanced surface enhanced Raman scattering active substrates, *Nanotechnology*, Vol.17, no.23, 2006, pp.5792-5797

69. (a) Lastella S., Jung Y.J., Yang H.C., Vajtai R., Ajayan P.M., Ryu C.Y., Rider D.A., Manners I., *J Mater Chem*, Vol.14, 2004, pp.1791-1794
- (b) Hinderling C., Keles Y., Stockl, T., Knappy H.E., de los Acros T., Heinzelmann H., Organometallic Block Copolymers as Catalyst Precursors for Templated Carbon Nanotube Growth, *Adv Mater*, Vol.16, no. 11, 2004, pp.876-879
- (c) Galloway C.P., Rauchfuss T.B., Giant Organometallic Networks Derived from Ferrocenepolysulfides, *Angew Chem Int*, Vol.32, no.9, 1993, pp.1319-1321
70. Richard D.A. Hudson, Ferrocene polymers: current architectures, syntheses and utility, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol.637–639, June 2001, pp.47–69
71. Charles U. Pittman, The Discovery of Metallocene- and Metallocene-Like Addition Polymers, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 15, no. 1, March 2005, pp.33-55
72. C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue, C. Tang, Side-Chain Ferrocene-Containing (Meth)acrylate Polymers: Synthesis and Properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.49, January 2011, pp.1409–1420
73. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispis, M. Pitsikalis, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques, *J. of Polymer Science Part A: Pol. Chem.*, Vol.38, 2000, pp.3211-3234
74. Morton M., and L. J. Fetters, *Rubber Chem. Tech.*, Vol.48, no.3, 1975, p.359
75. Szwarc M., *Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Process*, Intel Publ, New York, 1968, p.352
76. Τσουκάτος Θ., *Διδακτορική Διατριβή*, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2003
77. Feng C., Shen Z., Yang D., Li Y., Hu J., Lu G., Huang X., Synthesis of Well-Defined Amphiphilic Graft Copolymer Bearing Poly(2-acryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate) Side Chains via Successive SET-

- LRP and ATRP, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, Vol.47, 2009, pp.4346-4357
78. Hardy C.G., Ren L., Tamboue T.C., Tang C., Side-Chain Ferrocene Containing (Meth)acrylate Polymers: Synthesis and Properties, *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, Vol.49, no.6, 2011, pp.1409-1420
  79. Xia J., Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization using Multidentate Amine Ligands, *Macromolecules*, Vol.30, no.25, 1997, pp.7697-7700
  80. Tunca U., Karliga B., Ertekin S., Ugur A.L., Sirkecioglu O., Hizal G., Synthesis of asymmetric difunctional initiators and their use in the preparation of block copolymers via ATRP and SFRP, *Polymer Communication*, Vol.42, 2001, pp.8489-8493
  81. R. Krishnan, K.S.V. Srinivasan, Homo and block copolymers of tert - butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, Vol.40,no.10, pp.2269-2276