



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολυ(2-χλωροαιθυλο-  
βινυλαιθέρα) με  
μεταλλοκενικά σύμπλοκα και χημική τροποποίηση αυτού για  
τη σύνθεση  
εμβολιασμένων συμπολυμερών**

**ΣΤΑΥΡΟΣ ΖΟΥΓΑΝΕΛΗΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2016**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός του πολυ(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και χημική τροποποίηση αυτού για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών

**ΖΟΥΓΑΝΕΛΗΣ ΣΤΑΥΡΟΣ**

**A.M.:** 141002

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ**

03/10/2016



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή τη διατριβή μελετάται ο κατιοντικός πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα με μεταλλοκενικά σύμπλοκα, οι περαιτέρω αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο πολυμερές και η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Για τον πολυμερισμό του CEVE χρησιμοποιήθηκαν δύο συστήματα. Το πρώτο ήταν το σύστημα απαρχητή/ενεργοποιητή  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον πολυμερισμό των βινυλαιθέρων: αιθυλο-βινυλαιθέρα (EVE), η-βουτυλο-βινυλαιθέρα (BVE) και ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα (iBVE). Το σύστημα λειτούργησε επιτυχώς και για το CEVE. Το δεύτερο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το σύμπλοκο  $[\text{CrTi}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}[\text{SbCl}_6]^{3-}$ , το οποίο ήταν περισσότερο διαλυτό στον διαλύτη της αντίδρασης, αλλά πραγματοποιούσε τον πολυμερισμό με εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα.

Μελετήθηκαν, στη συνέχεια, οι αντιδράσεις μετατροπής της ομάδας χλωρίου σε ομάδα αζιδίου και αμινομάδα. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με επιτυχία στο πολυμερές οδηγώντας στη σύνθεση ενός εμβολιασμένου συμπολυμερούς με το βενζυλικό εστέρα του γλουταμικού οξέος. Επιπλέον, έγινε χρήση του PCEVE ως απαρχητή ATRP για την παρασκευή ενός εμβολιασμένου συμπολυμερούς τύπου βούρτσας (brush-polymer) με πολυ-(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα).

Τέλος, έγινε μελέτη της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με εφαρμογή θερμοσταθμικής ανάλυσης και συσχέτιση των αποτελεσμάτων με αυτά από άλλους βινυλαιθέρες.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Πολυμερή

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** σύμπλοκες ενώσεις, 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας, κατιοντικός πολυμερισμός, θερμική αποικοδόμηση, πολυμερή με λειτουργικές ομάδες

## ABSTRACT

In the present thesis the cationic polymerization of 2-chloroethyl vinyl ether was studied by employing metallocene complexes as initiators. The chemical reactions of the chlorine group on the resulting polymer and the kinetics of the polymer's thermal decomposition were also examined.

The polymerization of CEVE was carried out using two different systems. Firstly, the previously successful on other vinyl ethers system of initiator/activator  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  was employed. Ethyl vinyl ether (EVE), n-butyl vinyl ether (BVE) and isobutyl vinyl ether have been successfully polymerized with the aforementioned system. The system behaved in the same way for PCEVE. Secondly, the complex  $[\text{CpTi}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}[\text{SbCl}_6]^{3-}$  was employed, which was more soluble to the reaction's solvent, but was found to perform the reaction extremely fast and without much control.

The next step was to study the chemical reactions of the chlorine groups. Chlorine groups were first replaced by azide groups and then the azide groups were reduced to amine groups. From those products a grafted polymer with poly-benzyl glutamate side chains. Additionally, PCEVE was used as a macroinitiator for ATRP in order to produce a brush polymer with methyl methacrylate side chains.

Finally, a kinetic study of the thermal decomposition of the polymer was carried out, using thermogravimetric analysis, and the results were correlated to those from other vinyl ethers.

**SUBJECT AREA:** Polymers

**KEYWORDS:** metal complexes, 2-chloroethyl vinyl ether, cationic polymerization, thermal decomposition, functionalized polymers

**Στην οικογένεια και στους φίλους μου,**





## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την εκτίμηση μου στον Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για τις επιστημονικές του συμβουλές, την καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία μας.

Ευχαριστώ πολύ τον διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος κ. Ερμόλαο Ιατρού και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για την πολύτιμη βοήθεια τους και τις συμβουλές τους.

Ευχαριστώ επίσης τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο για την βοήθεια τους σε ερευνητικά ζητήματα και για το κλίμα συνεργασίας που μου προσέφεραν.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την στήριξη τους όλο αυτό το διάστημα.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>18</b>
<b>I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>19</b>
<b>Εισαγωγή</b> .....	<b>19</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Χρήση μεταλλικών συμπλόκων για πολυμερισμό</b> .....	<b>21</b>
1.1. Γενικά περί καταλυτικών συστημάτων .....	21
1.2. Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες .....	22
1.3. Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια. Τρόπος δράσης .....	23
1.4. Συγκαταλύτες ενώσεων βορίου σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού .	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πολυμερισμός βινυλαιθέρων</b> .....	<b>28</b>
2.1. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων .....	28
2.2. Πολυμερισμός βινυλαιθέρων με σύμπλοκες ενώσεις τιτανίου .....	33
2.2.1. Πολυμερισμός n-βούτυλο-βινυλαιθέρα .....	33
2.2.2. Πολυμερισμός μέθυλο-βινυλαιθέρα, αίθυλο-βινυλαιθέρα και ισοβούτυλο-βινυλαιθέρα.....	34
2.3. Πολυμερισμός αιθυλο-βινυλαιθέρα, ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα και n-βουτυλο-βινυλαιθέρα με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και βορανικό ενεργοποιητή .....	34
2.4. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και χημικές τροποποιήσεις της λειτουργικής ομάδας χλωρίου .....	36
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)</b> .....	<b>40</b>
3.1. Μονομερή .....	41
3.2. Απαρχητές .....	41
3.3. Καταλύτες .....	42
3.4. Υποκαταστάτες .....	43
3.5. Διαλύτες .....	44
3.6. Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης .....	45
3.7. Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα MMA .....	45

3.8. Καθαρισμός πολυμερών από χαλκό.....	46
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών .....</b>	<b>47</b>
4.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$	47
4.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών .....	49
4.3. Φασματομετρία υπερύθρου (Fourier Transform Infrared Spectrometry FT-IR) .....	50
4.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC) .....	52
4.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).....	52
4.5.1. Οργανολογία.....	53
4.5.2. Κινητικές Μέθοδοι για τη Μελέτη της Θερμικής Αποικοδόμησης.....	55
<b>II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>58</b>
<b>Εισαγωγή – Σκοπός της εργασίας.....</b>	<b>58</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Πειραματικός σχεδιασμός .....</b>	<b>58</b>
5.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης απαρχητή/ενεργοποιητή.....	58
5.1.1. Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας.....	58
5.1.2. Τεχνική υψηλού κενού.....	62
5.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού.....	63
5.2.1. Αντιδραστήρια.....	63
5.2.2. Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών.....	63
5.2.3. Καθαρισμός μονομερών.....	64
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Συνθετική πορεία αντιδράσεων – Μοριακός χαρακτηρισμός .</b>	<b>66</b>
6.1. Ομοπολυμερισμοί και συμπολυμερισμοί βινυλαιθέρων με πρόδρομο συμπλόκο αφνίου παρουσία βορανικών ενώσεων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.....	66
6.1.1. Ομοπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $-20^\circ\text{C}$ .....	66

6.1.2. Τυχαίος συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του αιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $-20^\circ\text{C}$ .....	68
6.1.3. Ομοπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $25^\circ\text{C}$ .....	69
6.1.4. Τυχαίος Συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του αίθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $0^\circ\text{C}$ .....	70
6.1.5. Τυχαίος Συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $0^\circ\text{C}$ .....	70
6.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα.....	71
6.2.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ (σταθμική μέθοδος) .....	71
6.2.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ με τη χρήση NMR .....	72
6.3 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με απαρχητή το πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) (PCEVE).....	73
6.4. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του πολυμερούς PCEVE και συμπολυμερών του σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδας.....	77
6.4.1 Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του PCEVE σε ομάδες αζιδίου .....	77
6.4.2. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του PAzEVE σε αμινομάδες.....	79
6.4.3. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του P(EVE-co-CEVE) σε ομάδες αζιδίου .....	80
6.4.4. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του P(EVE-co-AzEVE) σε αμινομάδες .....	81
6.4.5. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του P(iBVE-co-CEVE) σε ομάδες αζιδίου .....	81

6.4.6. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του P(EVE-co-AzEVE) σε αμινομάδες .....	82
6.5. Σύνθεση της πολυμερικής βούρτσας PAzEVE-g-PBLG με τη χρήση χημείας κλικ .....	82
6.6. Πειράματα πολυμερισμού βινυλαιθέρων με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	84
6.6.1. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	84
6.6.2. Πολυμερισμοί βινυλαιθέρων με χρήση του συμπλόκου $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	85
6.6.1.α. Πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	85
6.6.1.β. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	86
6.7. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού .....	90
6.7.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC .....	90
6.7.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$ .....	90
6.7.3. Φασματομετρία υπέρυθρου IR (FTIR) .....	90
6.7.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	91
6.7.5 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) .....	91
<b>III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	<b>92</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Αντίδρασεις πολυμερισμού βινυλαιθέρων στους <math>-20^\circ\text{C}</math></b> .....	<b>92</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα με χρήση του συστήματος <math>\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-</math> στους <math>25^\circ\text{C}</math></b> .....	<b>94</b>
8.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	95
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Θερμική ανάλυση και μελέτη της κινητικής της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα.</b> .....	<b>101</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 Πολυμερισμός βινυλαιθερων με χρήση του συμπλόκου <math>[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}</math></b> .....	<b>111</b>

10.1. Πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	111
10.2. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	112
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 Σύνθεση της πολυμερικής βούρτσας PEVE-g-PMMA με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) με μακροαπαρχητή PCEVE .....</b>	<b>114</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 . Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα.....</b>	<b>116</b>
12.1. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο πολυμερές PCEVE.....	116
12.2. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο συμπολυμερές P(iBVE-co-CEVE) .....	117
12.3. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο συμπολυμερές P(EVE-co-CEVE) .....	119
12.4. Αντίδραση κλικ των πολυμερών PAzEVE και $\alpha$ -alkyne-PBLG .....	120
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>124</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14 Μελλοντικοί Στόχοι.....</b>	<b>125</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ .....</b>	<b>126</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ .....</b>	<b>128</b>
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>130</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1. Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής καταλύτη – συγκαταλύτη.....	23
Σχήμα 1.2. Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών. ....	26
Σχήμα 1.3. Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση. ....	27
Σχήμα 2.1. Αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς κατά τον κατιοντικό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων. ....	29
Σχήμα 2.2. Μηχανισμός “σχεδόν ζωντανού πολυμερισμού”. ....	30
Σχήμα 2.3. Μηχανισμός ζωντανού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την παρουσία ασθενούς και ισχυρού οξέος κατά Lewis. ....	32
Σχήμα 2.4. Απαρχητές που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό του BVE. ....	33
Σχήμα 2.5. Σύμπλοκο απαρχητή/ενεργοποιητή. ....	34
Σχήμα 2.6. Μηχανισμός πολυμερισμού του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύστημα $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . ....	36
Σχήμα 2.7. Δομή του μονομερούς 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα. ....	37
Σχήμα 2.8. Αντιδράσεις μετατροπής του πολυ(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) σε πολυ-(2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρα) με τη χρήση φθαλαμιδίου ....	38
Σχήμα 2.9. Αντίδραση μετατροπής ομάδας χλωρίου σε ομάδα αζιδίου και στη συνέχεια αντίδραση κλικ ή μετατροπή σε αμινομάδα ....	39
Σχήμα 3.1, Ισορροπία μεταφοράς ατόμου στον ATRP. ....	40
Σχήμα 4.1. Ένας τυπικός θερμοσταθμικός αναλυτής TGA Q50.....	53
Σχήμα 4.2. Παρουσίαση του μηχανισμού λειτουργίας του ζυγού ....	54
Σχήμα 4.3. Τυπική διάταξη των εξαρτημάτων ενός θερμοσταθμικού αναλυτή ..	55
Σχήμα 5.1. Αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού. ....	60
Σχήμα 5.2. Φιάλη τύπου Schlenk. ....	61
Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. ....	62
Σχήμα 5.4. Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου. ....	63
Σχήμα 5.5. Σφαιρική φιάλη διατήρησης των μονομερών ....	65
Σχήμα 5.6. Συσκευή καθαρισμού MMA από $\text{CaH}_2$ . ....	65



Σχήμα 6.1: Συσκευή πολυμερισμού ATRP.....	74
Σχήμα 6.2: Αντίδραση πολυμερισμού του MMA.....	76
Σχήμα 6.3: Στήλη καθαρισμού του πολυμερούς.....	76
Σχήμα 6.4. Πυρηνόφιλη υποκατάσταση της ομάδας χλωρίου από ομάδα αζιδίου .....	78
Σχήμα 6.5. Αναγωγή Staudinger της ομάδας αζιδίου προς αμινομάδα.....	80
Σχήμα 6.6. Σύνθεση του πολυμερικής βούρτσας PAzEVE-g-PBLG με χρήση χημείας click.....	83
Σχήμα 7.1. Αντίδραση συμπολυμερισμού του αιθυλο-βινυλαιθέρα και του 2- χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα.....	92
Σχήμα 7.2. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του συμπολυμερούς P(EVE-co-CEVE) 60-40 .....	93
Σχήμα 8.1. Αντίδραση πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα .....	94
Σχήμα 8.2. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του ομοπολυμερούς του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα (PCEVE) .....	95
Σχήμα 8.3. Εξάρτηση του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών από τον χρόνο .....	96
Σχήμα 8.4. Εξάρτηση της απόδοσης από τον χρόνο για τον πολυμερισμό του 2- χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα (NMR) .....	97
Σχήμα 8.5. Εξάρτηση της απόδοσης του πολυμερισμού του CEVE από τον χρόνο (σταθμική μέθοδος).....	98
Σχήμα 8.6. Εξάρτηση του μοριακού βάρους από την απόδοση (σταθμική μέθοδος) .....	99
Σχήμα 8.7. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών από τις αντιδράσεις κινητικής του PCEVE.....	99
Σχήμα 8.8. Συνδυασμένα φάσματα <sup>1</sup> H-NMR από τα δείγματα που λήφθηκαν κατά την διάρκεια της κινητικής μελέτης με NMR.....	100
Σχήμα 9.1. Μεταβολή % βάρους του πολυμερούς PCEVE ως προς τη θερμοκρασία για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης .....	102
Σχήμα 9.2. Πρώτη παράγωγος μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το πολυμερές PCEVE για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης.....	102

Σχήμα 9.3. Λογάριθμος του $\beta/Tr^2$ συναρτήσει του $1000/Tr$ για το ομοπολυμερές PCEVE (1 <sup>η</sup> κορυφή).....	106
Σχήμα 9.4. Λογάριθμος του $\beta/Tr^2$ συναρτήσει του $1000/Tr$ για το ομοπολυμερές PCEVE (2 <sup>η</sup> κορυφή).....	107
Σχήμα 9.5. Λογάριθμος του $\beta/Tr^2$ συναρτήσει του $1000/Tr$ για το ομοπολυμερές PCEVE (3 <sup>η</sup> κορυφή).....	107
Σχήμα 9.6. Λογάριθμος του ρυθμού θέρμανσης ( $\beta$ ) συναρτήσει του $1000/T$ για το πολυμερές PCEVE.....	109
Σχήμα 10.1. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του πολυμερούς PCEVE που προέκυψε από τον τελευταίο πολυμερισμό με το σύμπλοκο $[CpTi(MeCN)_5]^{3+}[(SbCl_6)_3]^{3-}$ .....	113
Σχήμα 11.1. Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του πολυμερούς PEVE-g-PMMA.....	115
Σχήμα 12.1. Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών PCEVE/PAzEVE/PAmEVE .....	117
Σχήμα 12.3. Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών P(EVE-co-CEVE)/ P(EVE-co-AzEVE)/ P(EVE-co-AmEVE) .....	120
Σχήμα 12.4. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών του PAzEVE και του PAzEVE-g-PBLG .....	121
Σχήμα 12.5 Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG .....	122
Σχήμα 12.6. Θερμογραφήματα των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG με τη χρήση θερμοσταθμικής ανάλυσης .....	123

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Αποτελέσματα πολυμερισμών βινυλαιθέρων με διαφορετικά συστήματα μεταλλοκενίου/ενεργοποιητή .....	35
Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα των συμπολυμερισμών του αίθυλο-βινυλαιθέρα με τον 2-χλωροαίθυλο-βινυλαιθέρα στους -20°C .....	93
Πίνακας 8.1.Αποτελέσματα του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα .....	94
Πίνακας 8.2. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (σταθμική μέθοδος) .....	96
Πίνακας 8.3. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (NMR) .....	97
Πίνακας 9.1. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min .....	103
Πίνακας 9.2. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min .....	103
Πίνακας 9.3. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 7 °C/min .....	103
Πίνακας 9.4. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min .....	104
Πίνακας 9.5. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 15 °C/min .....	104
Πίνακας 9.6. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min .....	104
Πίνακας 9.7. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το πολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης .....	105
Πίνακας 9.8. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το ομοπολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης .....	105
Πίνακας 9.9. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το ομοπολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης .....	106

Πίνακας 9.10. Τιμές των Ενεργειών Ενεργοποίησης (J) της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς βάσει της μεθόδου Kissinger .....	108
Πίνακας 9.11. Ανάλυση δεδομένων για το πολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης.....	109
Πίνακας 9.12. Τιμές των Ενεργειών Ενεργοποίησης (J) ομοπολυμερών σε κάθε ποσοστό αποικοδόμησης.....	110
Πίνακας 10.1. Αποτελέσματα πολυμερισμού του EVE με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	112
Πίνακας 10.2. Αποτελέσματα πολυμερισμών του CEVE με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ .....	113
Πίνακας 11.1. Αποτελέσματα πολυμερισμού ATRP του MMA με χρήση του PCEVE ως απαρχητή.....	114
Πίνακας 12.1. Αποτελέσματα του συμπολυμερισμού iBVE-CEVE .....	118
Πίνακας 12.2. Αποτελέσματα του συμπολυμερισμού EVE-CEVE.....	119
Πίνακας 12.3. Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG .....	121

## **ΠΡΟΛΟΓΟΣ**

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος “Επιστήμης των πολυμερών και εφαρμογές της” του Τμήματος Χημείας του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Οι πειραματικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Μ.Πιτσικάλη, στη χρονική περίοδο Οκτώβριος του 2014 έως Ιούλιος 2016.

# I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερικά υλικά έχουν γίνει αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινής ζωής του ανθρώπου με πολλαπλές εφαρμογές. Ξεκινάνε από τις απλές πλαστικές συσκευασίες, κάποια φαρμακευτικά σκευάσματα και επεκτείνονται μέχρι και σε πιο υψηλής τεχνολογίας εφαρμογές όπως η τρισδιάστατη εκτύπωση (3D printing), τα ολοκληρωμένα κυκλώματα των ηλεκτρονικών υπολογιστών ή η κατασκευή υλικών ανθεκτικών σε συνθήκες του διαστήματος.

Ο ριζικός και ακολούθως ο κατιοντικός πολυμερισμός έχουν οδηγήσει σε σημαντική ανάπτυξη του βιομηχανικού κλάδου των πολυμερών, καθώς προσφέρουν τον ευκολότερο τρόπο λήψης νέων πολυμερικών υλικών τόσο από άποψη κόστους όσο και από άποψη δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων. Ωστόσο, τα συστήματα απαρχητών που χρησιμοποιούνταν στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης του κατιοντικού πολυμερισμού παρουσίαζαν σοβαρά μειονεκτήματα, όπως η ετερογένεια του συστήματος ή η λήψη προϊόντων με μη ικανοποιητικές ιδιότητες (κακός έλεγχος του μοριακού βάρους, αυξημένες κατανομές μοριακών βαρών). Στη συνέχεια, μετά από εκτεταμένη έρευνα οι επιστήμονες κατάφεραν να αναπτύξουν καταλύτες και απαρχητές, οι οποίοι μείωσαν σημαντικά τα προβλήματα παλαιότερων συστημάτων και οδήγησαν σε καλύτερα ελεγχόμενους πολυμερισμούς. Σημαντικό είναι να αναφερθούν οι απαρχητές που βασίζονται μεταλλοκένια, που ώθησαν τον κατιοντικό πολυμερισμό σε μια νέα εποχή και οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται σε ελεγχόμενους ριζικούς πολυμερισμούς, όπως ο ATRP που ανακαλύφθηκε από τον Krzysztof Matyjaszewski.

Εκτός όμως από τα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την έναρξη πολυμερισμών, αποφασιστικό ρόλο στην ανάπτυξη νέων υλικών έχουν παίξει και τα μονομερή που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τον πολυμερισμό. Στην κατεύθυνση αυτή οι ερευνητές προσπαθούν να αξιοποιήσουν μονομερή που μπορούν να δώσουν προϊόντα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (αντοχή, βιοσυμβατότητα, εύκολη αποικοδόμηση,

παραγωγή φιλικών ως προς το περιβάλλον παραπροϊόντων κατά τη διαδικασία αποσύνθεσης κλπ.). Στην κατηγορία αυτή των μονομερών ανήκουν και οι βινυλαιθέρες. Ο πολυ-(αιθυλο-βινυλαιθέρας) είναι ένας από τους πιο χρήσιμους πολυ(βινυλαιθέρες), καθώς βρίσκει εφαρμογές σε διαλύματα για επιφανειακή ενυδάτωση, αλλά και σε υμένια για τη συγκράτηση του χαλκού. Ο πολυμερισμός του ισοβούτυλο-βινυλαιθέρα μελετήθηκε διεξοδικά στα πλαίσια της προσπάθειας να αποδειχθεί η παρουσία ζωντανών πολυμερικών συστημάτων. Επιπλέον, ο πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας) είναι ένα υλικό με μεγαλύτερη θερμική αντοχή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό λιθγραφίας ακτίνων Χ. Εξίσου σημαντική είναι και η χρήση του ως πρόδρομο πολυμερές για τη σύνθεση πιο πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών με την αντικατάσταση του χλωρίου από άλλες ομάδες ή πολυμερή<sup>1</sup>.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο κατιοντικός πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με μεταλλοκενικά σύμπλοκα του αφνίου και του τιτανίου. Έγινε κινητική μελέτη του πολυμερισμού και της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς. Ακόμα, έγινε μετατροπή της ομάδας του χλωρίου του πολυμερούς σε αζωτούχες ομάδες και πολυμερισμός ATRP με χρήση του PCEVE ως μακροαπαρχητή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### Χρήση μεταλλικών συμπλόκων για πολυμερισμό

#### 1.1. Γενικά περί καταλυτικών συστημάτων

Η βιομηχανική ανάπτυξη των πολυμερικών υλικών εξαρτάται άμεσα από την εξέλιξη των καταλυτικών συστημάτων για τη σύνθεση τους. Από τους πρώτους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι καταλύτες Ziegler-Natta, οι οποίοι άνοιξαν το δρόμο για τη σύνθεση πολυμερών με καλύτερα μοριακά χαρακτηριστικά (ελεγχόμενο μοριακό βάρος και στενές κατανομές μοριακών βαρών). Για την τελειοποίηση αυτών των καταλυτών δοκιμάστηκαν διάφορα συστήματα με ένα από το πιο σημαντικά να είναι το σύστημα που αποτελούταν από  $\gamma\text{-TiCl}_3 / \text{MgCl}_2$  και ένα οξύ Lewis<sup>2</sup> για τον έλεγχο της στερεοχημείας του πολυπροπυλενίου. Η χρήση καταλυτών για την πραγματοποίηση πολυμερισμών αναπτύχθηκε ακόμα περισσότερο με την εξέλιξη των συστημάτων ενός ενεργού κέντρου όπως τα μεταλλοκένια και τα ημιμεταλλοκένια. Ωστόσο, αναπτύχθηκαν και νέα συστήματα συμπλόκων όπως αυτά των late transition metals που πραγματοποιούν πολυμερισμούς ολεφινικής μετάθεσης. Λόγω της ανθεκτικότητας τους σε οξειδωτικές συνθήκες, καθώς και της δυνατότητας τους να τροποποιηθούν εύκολα με διάφορες λειτουργικές ομάδες, χρησιμοποιούνται για πολλά διαφορετικά είδη αντιδράσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι ο μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP), ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization, ROP) και ο πολυμερισμός μετάθεσης ακυκλικού διενίου (acyclic diene metathesis polymerization, ADMET)<sup>3,4,5</sup>. Εξαιτίας αυτής της ευκολίας στη χρήση τους, οι καταλύτες αυτοί έχουν βρει ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών σε διάφορους τομείς της επιστημονικής έρευνας<sup>6,7,8</sup>.

Εκτός των καταλυτών ολεφινικής μετάθεσης και άλλα μέταλλα από αυτά που χαρακτηρίζονται ως late transition metals έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση συμπλόκων ικανών να πολυμερίσουν διάφορα μονομερή. Ενδεικτικά μπορούν να αναφερθούν σύμπλοκα του νικελίου<sup>9</sup> και του σιδήρου<sup>10</sup>, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό αιθυλενίου



και προπυλενίου, αλλά και σύμπλοκα των ίδιων μετάλλων, τα οποία ήταν καταλύτες για τον πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων<sup>11</sup>.

## 1.2. Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες

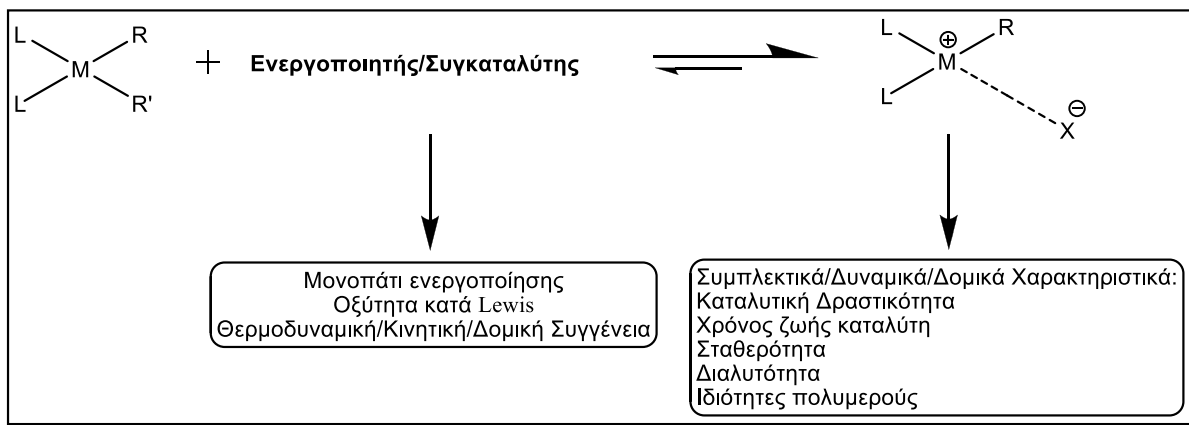
Καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη των καταλυτικών συστημάτων και της χρήσης τους σε αντιδράσεις πολυμερισμού έπαιξε η ανάπτυξη των συμπλόκων ενός ενεργού κέντρου, κυριότερα δε των μεταλλοκενίων. Τα μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα αποτελούνται από δύο συστατικά, ένα σύμπλοκο κάποιου στοιχείου μεταπτώσεως (precursors/πρόδρομα, συνηθέστερα της III<sub>B</sub> ή IV<sub>B</sub> ομάδας του Περιοδικού Πίνακα) και μια οργανομεταλλική ένωση στοιχείων των κυρίων ομάδων του Περιοδικού Πίνακα, η οποία παίζει το ρόλο συγκαταλύτη (cocatalysts), βοηθώντας την παραγωγή της ενεργής μορφής του καταλύτη in situ. Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα που έχουν οι μεταλλοκενικοί καταλύτες είναι η δυνατότητα τροποποίησης των ιδιοτήτων του λαμβανόμενου πολυμερούς μέσω της αλλαγής των υποκαταστατών του συμπλόκου, ενώ παρουσιάζουν αυξημένη δραστικότητα σε σχέση με τους καταλύτες Ziegler-Natta.

Η ανακάλυψη αυτών των καταλυτών ήταν ένα τυχαίο γεγονός, όταν προστέθηκε κατά τύχη νερό σε σύστημα που περιείχε Cr<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, AlMe<sub>3</sub> και αιθυλένιο στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου το 1975 από την ομάδα του Kaminsky<sup>12</sup>, η οποία οδήγησε σε άμεσο πολυμερισμό του αιθυλενίου. Οι έρευνες που ακολούθησαν είχαν σαν αποτέλεσμα την ανακάλυψη του MAO (μεθυλαλουμινοξάνιο), μια ένωση του τύπου (-AlMe-O-)<sub>n</sub>, με n = 5-20, με όχι επακριβώς καθορισμένη δομή, η οποία όμως είναι σε θέση να αυξήσει δραματικά τη δραστικότητα των μεταλλοκενικών συμπλόκων, συμβάλλοντας στη σύνθεση πολυμερών, κυρίως πολυολεφινών, με πολύ ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά. Μετά το πρώτο αυτό βήμα πολλές επιστημονικές ομάδες ασχολήθηκαν με την εξέλιξη των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων<sup>13,14,15,16</sup>, με σκοπό τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών, αλλά και των ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυμερικών υλικών.

### 1.3. Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια. Τρόπος δράσης

Οι συγκαταλύτες διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό με μεταλλοκενικά σύμπλοκα, αφού επηρεάζουν άμεσα τη σταθερότητα και τη διαλυτότητα του καταλύτη, καθώς και την κινητική της ίδιας της αντίδρασης πολυμερισμού. Επιπλέον, είναι δυνατό σε κάποιες περιπτώσεις να επηρεάσουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος, όπως το μοριακό βάρος ή τη στερεοκανονικότητα.

Η σημασία των συγκαταλυτών στο μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό προκύπτει μέσα από τα διαφορετικά στάδια στα οποία αυτοί συμμετέχουν (Σχήμα 1.1.). Κατ' αρχάς, ο συγκαταλύτης δρα ως ενεργοποιητής, καθώς αλληλεπιδρώντας με την πρόδρομη καταλυτική ένωση (μεταλλοκένιο) συμβάλλει στη δημιουργία του ενεργού καταλυτικού κέντρου.



Σχήμα 1.1. Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής καταλύτη – συγκαταλύτη.

Σε ένα δεύτερο επίπεδο, το μόριο του συγκαταλύτη πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένα δομικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά, έτσι ώστε να προσβάλλει επιτυχώς το μεταλλοκενικό σύμπλοκο, μετασχηματίζοντάς το στην καταλυτικά ενεργή μορφή του. Τέλος, το ανιόν που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του συγκαταλύτη με την πρόδρομη καταλυτική ένωση, είναι καθοριστικής σημασίας, μιας και το ιοντικό ζεύγος καταλύτη-συγκαταλύτη που σχηματίζεται, επηρεάζει αποφασιστικά, αφενός μεν την πορεία της

αντίδρασης πολυμερισμού, αφετέρου δε τα μοριακά χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου πολυμερικού προϊόντος.

#### **1.4. Συγκαταλύτες ενώσεων βορίου σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού**

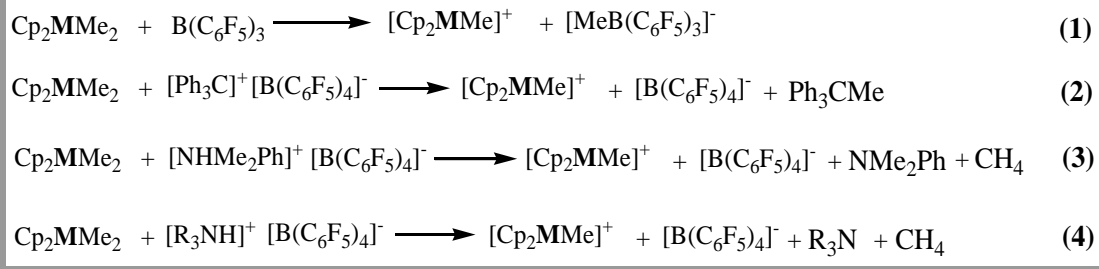
##### **Δομή και ρόλος**

Με στόχο τη σύνθεση πολυμερικών υλικών με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες, οι επιστήμονες οδηγήθηκαν στην κατεύθυνση εξεύρεσης των καταλυτικών εκείνων συστημάτων που θα ικανοποιούσαν ένα μεγαλύτερο αριθμό προϋποθέσεων, τόσο στο κομμάτι του ελέγχου της αντίδρασης αυτής καθεαυτής, όσο και σε ότι έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Το MAO, ως συγκαταλύτης, αν και υπήρξε πολύ σημαντικός παράγοντας στη χρήση των μεταλλοκενικών συστημάτων, παρουσίαζε συγκεκριμένα μειονεκτήματα που καθιστούσαν δυσχερή τη χρήση του. Παραδείγματος χάριν, ήταν απαραίτητη η χρήση μεγάλης περισσειας σε σχέση με τον καταλύτη και δεν χαρακτηριζόταν από καλή διαλυτότητα σε κοινούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Επιπλέον, η δομή του δεν είναι καλά καθορισμένη, γεγονός που οδηγεί σε δυσκολία χαρακτηρισμού της πορείας ενεργοποίησης, αλλά και των ενεργών κέντρων του συμπλόκου

Την πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών ήρθε να αντιμετωπίσει η αντικατάσταση του MAO από άλλα οξέα Lewis, ως επί το πλείστον ενώσεις του βορίου, κυρίως δε τα φθοριωμένα παράγωγα αυτών. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε αναλογία 1:1 με τον καταλύτη, εμφανίζουν σαφώς μεγαλύτερη διαλυτότητα στους περισσότερους υδρογονανθρακικούς διαλύτες, ενώ λόγω της καλά καθορισμένης δομής τους, καθιστούν τη μελέτη των μηχανιστικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού πολύ πιο εύκολη. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα που απορρέει από τη χρήση των βορανικών συγκαταλυτών έχει να κάνει με την ασθενέστερη σύμπλεξή τους με το ενεργό μεταλλικό κέντρο, γεγονός που αυξάνει τη δραστικότητα των συγκεκριμένων καταλυτικών συστημάτων.

Το πιο κοινό υπερφθοριωμένο αρυλοβοράνιο που χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης σε αντιδράσεις πολυμερισμού με μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα είναι το τρις(πενταφθοροφαινυλο)βοράνιο  $B(C_6F_5)_3$ , η σύνθεση του οποίου πρωτοπαρουσιάστηκε το 1964 από τους Massey και Park<sup>17,18</sup>. Παρόλ' αυτά, πέρασαν σχεδόν τρεις δεκαετίες για να αρχίσει η εκτεταμένη χρήση του ως συγκαταλύτης, ύστερα από τις ανεξάρτητες αναφορές των ομάδων των Marks<sup>19</sup> και Ewen<sup>20</sup> ότι συνδυασμός του με μεταλλοκενικά αλκύλια της IV<sub>B</sub> ομάδας του Περιοδικού Πίνακα οδηγεί σε πολυμερισμό ολεφινών, επιτρέποντας παράλληλα την απομόνωση και τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων μεταλλοκενικών κατιοντικών συμπλόκων. Εκτός του  $B(C_6F_5)_3$ , τα τελευταία χρόνια έχει συντεθεί ένας σημαντικός αριθμός βορανικών συμπλόκων με σκοπό τη χρήση τους ως συγκαταλύτες σε μεταλλοκενικά καταλυόμενους πολυμερισμούς. Σε αυτά περιλαμβάνονται ορισμένα στερεοχημικά παρεμποδισμένα μόρια, όπως το τρις(2,2',2''-υπερφθοροδιφαινυλο)βοράνιο (tris(2,2',2''-perfluorobiphenyl) borane, (PBB)<sup>21</sup>, το δι(πεντα-φθοροφαινυλο) (2-υπερφθοροδιφαινυλο) βοράνιο (bis(pentafluorophenyl)(2-perfluorobiphenyl) borane, (BPB)<sup>22</sup> και το τρις(β-υπερφθοροναφθυλο)βοράνιο (tris(β-perfluoronaphthyl)borane, PNB)<sup>23</sup>, ή άλατα τα οποία περιέχουν το ανιόν  $[B(C_6F_5)_4]^-$  και αντισταθμιστικό κατιόν την ομάδα  $[Ph_3C]^+$ <sup>24</sup>, ή την ομάδα  $[HNRR'_2]^+$ <sup>25</sup>.

Ο τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιος με αυτόν του MAO, προκαλούν δηλαδή απόσπαση ενός ανιόντος μεθυδίου από τη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, με σκοπό τη δημιουργία της συμπλεκτικά ακόρεστης, κατιοντικής μορφής του μεταλλοκενικού συμπλόκου (Σχήμα 1.2.).



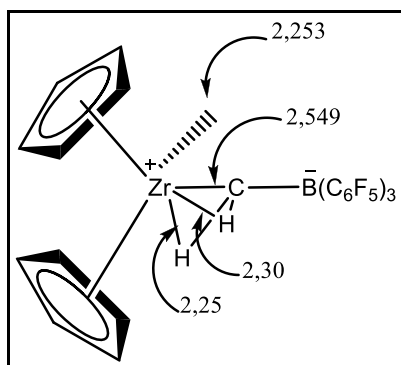
**Σχήμα 1.2. Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών.**

Από μελέτες με περίθλαση ακτίνων Χ, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες που βοηθούν στην πληρέστερη κατανόηση της καταλυτικής συμπεριφοράς των βορανικών ενώσεων, από όπου είναι εμφανής η δημιουργία μιας ισχυρά ασύμμετρης γέφυρας  $\text{Zr}-\text{CH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ , γεγονός που καταδεικνύει τη σύμπλεξη του βορανικού ανιόντος με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη<sup>26</sup>.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η μελέτη των μηκών του δεσμού του συγκεκριμένου συμπλόκου, από όπου φαίνεται να υπάρχει σημαντικός διαχωρισμός φορτίων, γεγονός που κάνει πιο ευπρόσβλητο το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη από ένα μόριο μονομερούς (Σχήμα 2.3.). Στο σχήμα φαίνεται επίσης η ύπαρξη αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατόμου του μετάλλου και δύο ατόμων υδρογόνου του μεθυλίου που συμπλέκεται με το βορανικό συγκαταλύτη, με τις αποστάσεις και τις γωνίες των «δεσμών» αυτών να οδηγούν στο συμπέρασμα της εμφάνισης α-αγωγικών αλληλεπιδράσεων<sup>27</sup>.

Εφόσον οι βορανικές ενώσεις διαλύονται στην πλειοψηφία των διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις πολυμερισμού (τολουόλιο, βενζόλιο, THF, κ.α.), πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μελετήσουν την επίδραση του διαλύτη στο ποια από τις προαναφερθείσες κινητικές πορείες είναι πιθανό να επικρατήσει, κάτι στο οποίο βασικό ρόλο παίζει η πολικότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Η ομάδα του Eisch πρότεινε ότι με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη θα πρέπει να συμβαίνει καλύτερη ενεργοποίηση των καταλυτικών κέντρων, μια και τα ιοντικά ζεύγη είναι σαφώς καλύτερα διαχωρισμένα<sup>28</sup>. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από την σημαντικότερη αύξηση της σταθεράς αναδιοργάνωσης  $k_{\text{reorg}}$  όταν ο διαλύτης

αλλάζει από το μη πολικό τολουόλιο σε περισσότερο πολικούς διαλύτες ( $C_6D_5Cl$ ,  $C_6D_4Cl_2$ ,  $CD_2Cl_2$ )<sup>29,30</sup>.



**Σχήμα 1.3.** Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Πολυμερισμός βινυλαιθέρων

Έχουν ήδη γίνει προσπάθειες πολυμερισμού των βινυλαιθέρων με κλασσικό κατιοντικό πολυμερισμό, με συμπλοκες ενώσεις τιτανίου, σε ρόλο απαρχητή, σε συνδυασμό με MAO άλλα και βορανικές ενώσεις, σε ρόλο ενεργοποιητή. Επιπλέον, έχει γίνει και σύνθεση τους με μεταλλοκενικές ενώσεις ζιρκονίου και αφνίου με συγκαταλύτη το βοράνιο N,N-(dimethyl anilinium) tetra(pentafluorophenyl) borate.

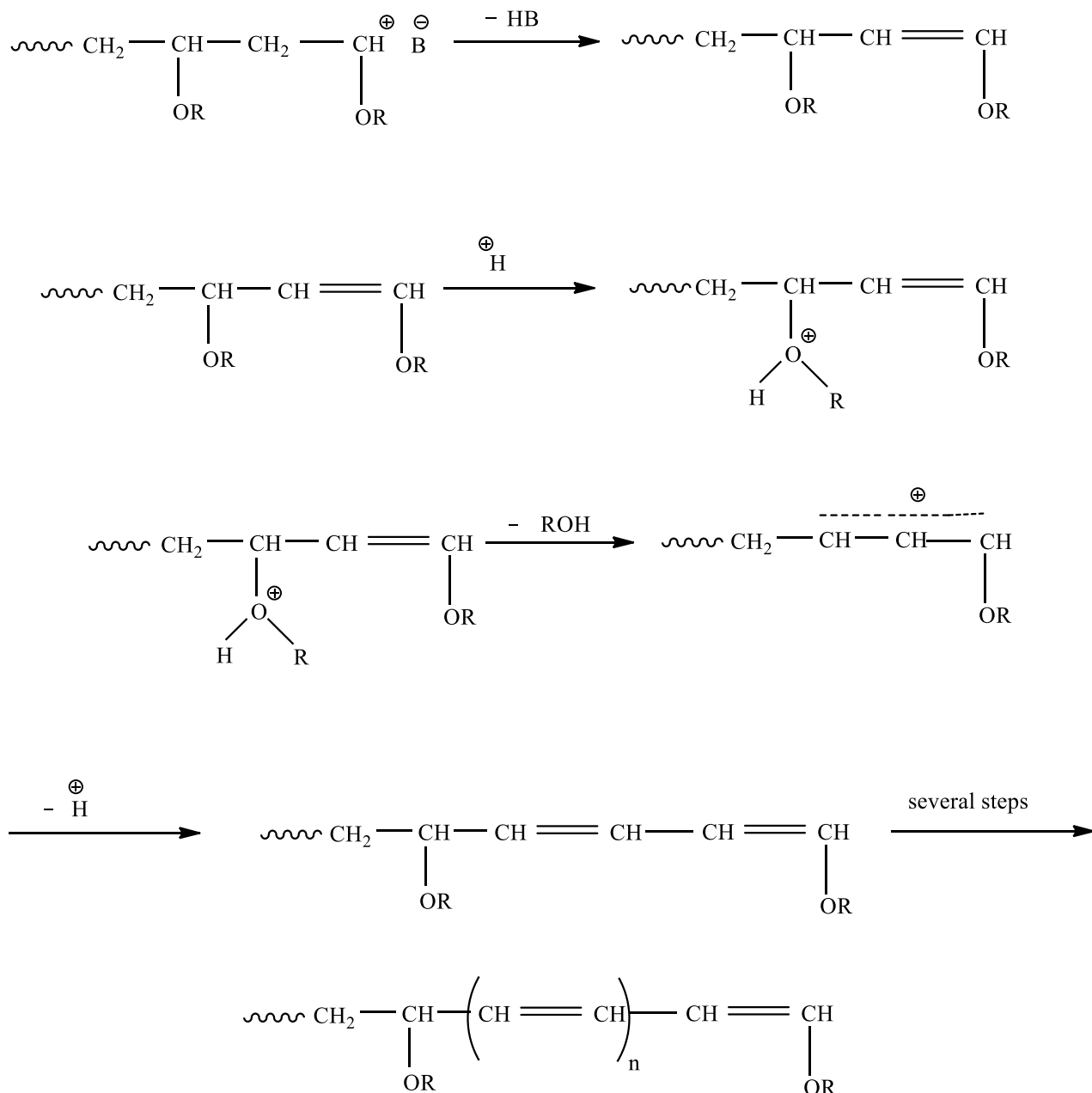
#### 2.1. Κατιοντικός πολυμερισμός βινυλαιθέρων

Ο κατιοντικός, μη ζωντανός, πολυμερισμός των βινυλαιθέρων είναι γνωστός εδώ και πολλά χρόνια και έχει εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα. Ο κατιοντικός πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από μεγάλες αποδόσεις πολυμερισμού, ενώ πραγματοποιούνται αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς, που οδηγούν στο σχηματισμό διαφόρων ειδών ακραίων ομάδων<sup>31</sup>, (Σχήμα 2.1.).

Οι Johnson και Young στα τέλη της δεκαετίας του '70 χρησιμοποίησαν ιώδιο, ως απαρχητή, για να πολυμερίσουν τον κανονικό βουτυλο-βινυλαιθέρα. Το μοριακό βάρος κατά αριθμό αυξανόταν κατά τη διαδοχική προσθήκη του μονομερούς<sup>32</sup>. Την ίδια εποχή οι Sawamoto και Kennedy δημοσίευσαν τον πολυμερισμό του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα και του μεθυλο-βινυλαιθέρα και παρατήρησαν ότι με αργή και συνεχή προσθήκη των μονομερών, το μοριακό βάρος κατά αριθμό αυξάνεται αναλογικά με την προσθήκη αυτών<sup>33</sup>. Ωστόσο τα μοριακά βάρη κατά αριθμό δεν ήταν αναλογικά με το συνολικό ποσό του προστιθέμενου μονομερούς, ενώ οι κατανομές ήταν πολύ ευρείες.

Η πρώτη αναφορά για “σχεδόν ζωντανό πολυμερισμό” έγινε από την ομάδα του Sawamoto<sup>34</sup>, όταν περιέγραψαν τον πολυμερισμό του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα με απαρχητή ισομοριακό μίγμα HI/I<sub>2</sub> σε διαλύτη εξάνιο στους -15°C. Η αύξηση του M<sub>n</sub> των πολυμερών ήταν αναλογική με τη συγκέντρωση του μονομερούς και αντιστρόφως ανάλογη με αυτή του HI. Ο ζωντανός χαρακτήρας αυτού του συστήματος επιβεβαιώθηκε επίσης και από το σχηματισμό κατά συστάδων συμπολυμερών, με τη διαδοχική προσθήκη του

δεύτερου μονομερούς<sup>35</sup>. Μετά από μελέτες κινητικής καθώς και μηχανιστικές μελέτες<sup>36</sup> προέκυψε ο μηχανισμός που απεικονίζεται στο (Σχήμα 2.2.).

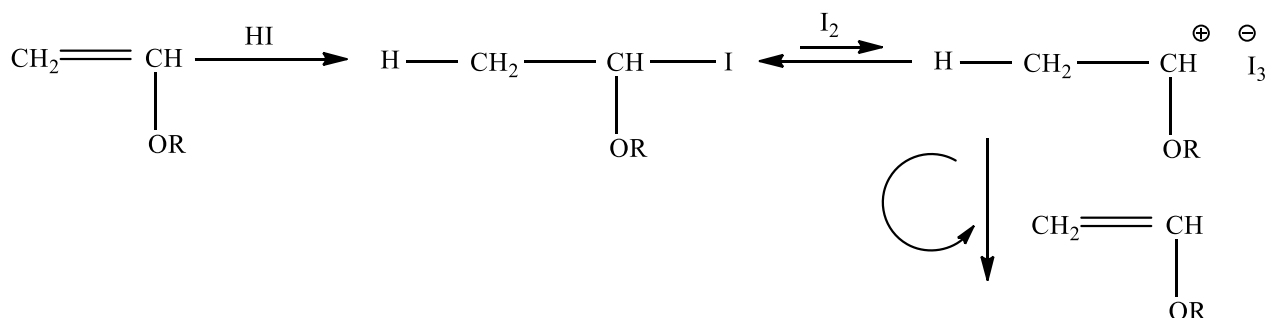


Σχήμα 2.1. Αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς κατά τον κατιοντικό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων.

Η έναρξη του πολυμερισμού πραγματοποιείται με την ποσοτική προσθήκη HI στο μονομερές προς σχηματισμό του α-ιώδο αιθέρα. Η ένωση αυτή είναι



πολύ σταθερή ώστε να ξεκινήσει ο πολυμερισμός, έτσι ακολουθεί η προσθήκη I<sub>2</sub> με σκοπό να ενεργοποιηθεί ο δεσμός άνθρακα ιωδίου και να προχωρήσει ο πολυμερισμός.



Σχήμα 2.2. Μηχανισμός “σχεδόν ζωντανού πολυμερισμού”.

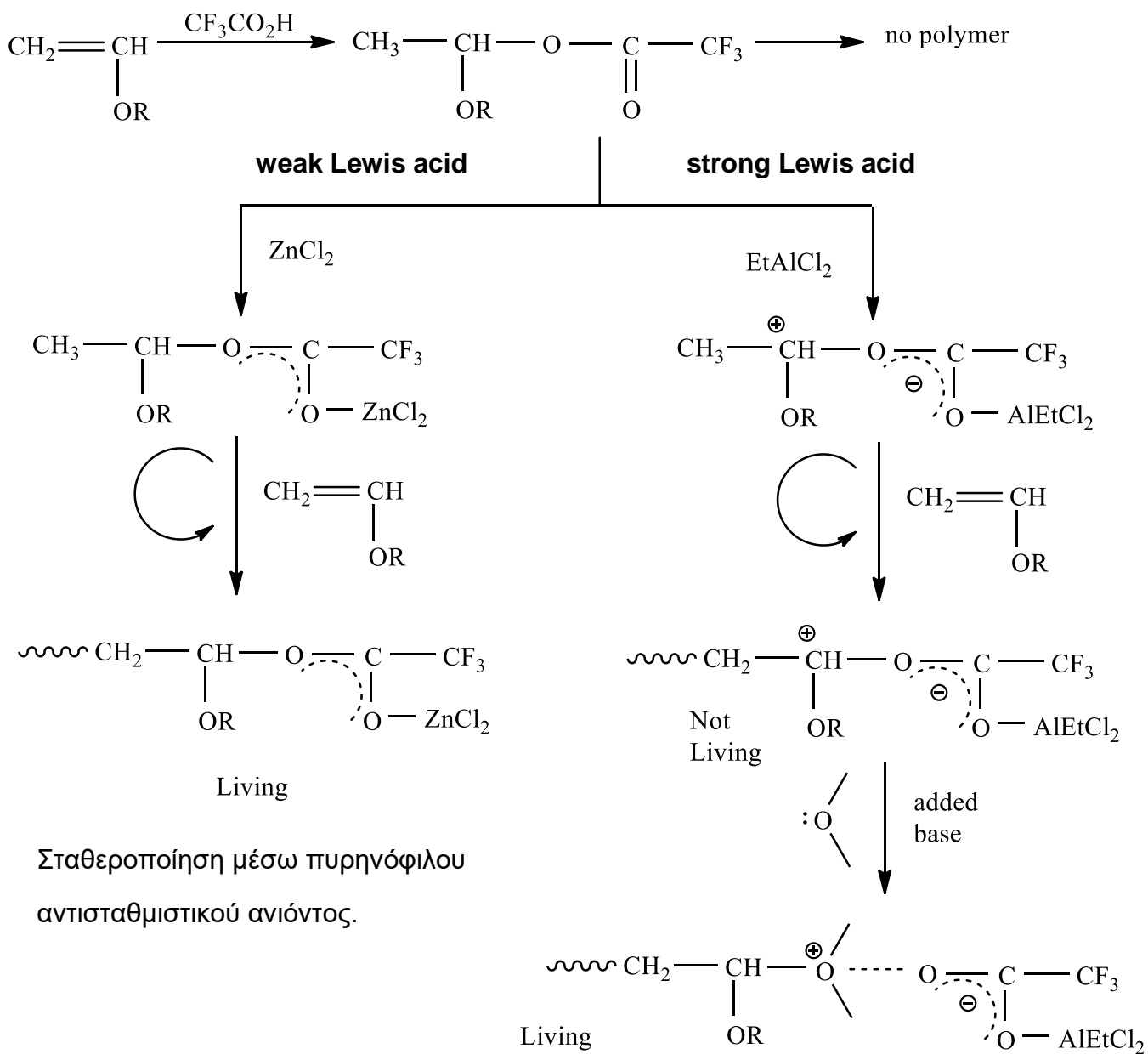
Η ανακάλυψη του μηχανισμού του συστήματος απαρχητή/ενεργοποιητή με τη χρήση HI/I<sub>2</sub>, ήταν η αρχή για την ανακάλυψη μιας ποικιλίας συστημάτων απαρχητή που επίσης οδηγούσαν σε ελεγχόμενο και ‘ζωντανό’ πολυμερισμό των βινυλαιθέρων. Το γεγονός ότι ο πολυμερισμός είχε ζωντανό χαρακτήρα, τότε, αποδιδόταν στη σταθεροποίηση του καρβοκατιόντος από πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ανιόντα<sup>37</sup>. Αλλά τώρα ο ζωντανός χαρακτήρας αποδεικνύεται ότι προκύπτει, λόγω της ελεγχόμενης μείωσης της συγκέντρωσης των καρβενικών ιόντων, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με την ανενεργή μορφή.

Το σύστημα HI/ZnI<sub>2</sub> παρείχε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά του HI/I<sub>2</sub> και τα συστήματα αυτά εξελίχθηκαν σε μια ποικιλία της μορφής HB/ενεργοποιητής (B : I, Br, Cl). Οι Schaprecher και Deffieux αναφέρουν ότι ο πολυμερισμός του χλωριωμένου αιθυλο-βινυλαιθέρα μπορεί να ξεκινήσει με ενεργό αιθέρα που φέρει σε α-θέση χλώριο ή βρώμιο και αλογονίδιο του ψευδαργύρου ως ενεργοποιητή. Η δραστηκότητα του ενεργοποιητή μειώνεται με την ακόλουθη σειρά I > Br >> Cl<sup>38</sup>, ενώ μίγματα αλογονιδίων οδηγούν σε μέσες τιμές δραστηκότητας.

Την ίδια εποχή βρέθηκε ότι κάποια καρβοξυλικά οξέα σε συνδυασμό με αλογονίδια του ψευδαργύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το ζωντανό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων<sup>39</sup>. Όταν το οξύ κατά Lewis είναι ασθενές,

ενεργοποιεί την μη δραστική εστερική ομάδα. Το ενεργό αυτό τμήμα φέρει αντισταθμιστικό ανιόν αρκετά πυρηνόφιλο ώστε να σταθεροποιεί το ενεργό κέντρο της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και να μην επιτρέπεται ο επανασχηματισμός του εστέρα. Στην περίπτωση αυτή ο πολυμερισμός είναι "ζωντανός". Ενώ όταν το οξύ κατά Lewis είναι ισχυρό ( $\text{EtAlCl}_2$ ) ο πολυμερισμός δεν είναι ζωντανός. Μπορεί όμως να αποκτήσει ζωντανό χαρακτήρα αν προστεθεί μια ασθενής βάση (διοξάνιο).

Ο ζωντανός χαρακτήρας του πολυμερισμού σχετίζεται με τη γρήγορη αποκατάσταση της ισορροπίας μεταξύ της μη δραστικής και δραστικής δομής των ιόντων. Η συγκέντρωση των παραγόμενων ιόντων θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλή και αυτή επηρεάζεται από τη φύση του απαρχητή, την παρουσία ή όχι βάσης στην περίπτωση ισχυρού οξέος κατά Lewis και τις συνθήκες της αντίδρασης.



Σταθεροποίηση μέσω προστιθέμενης βάσης.

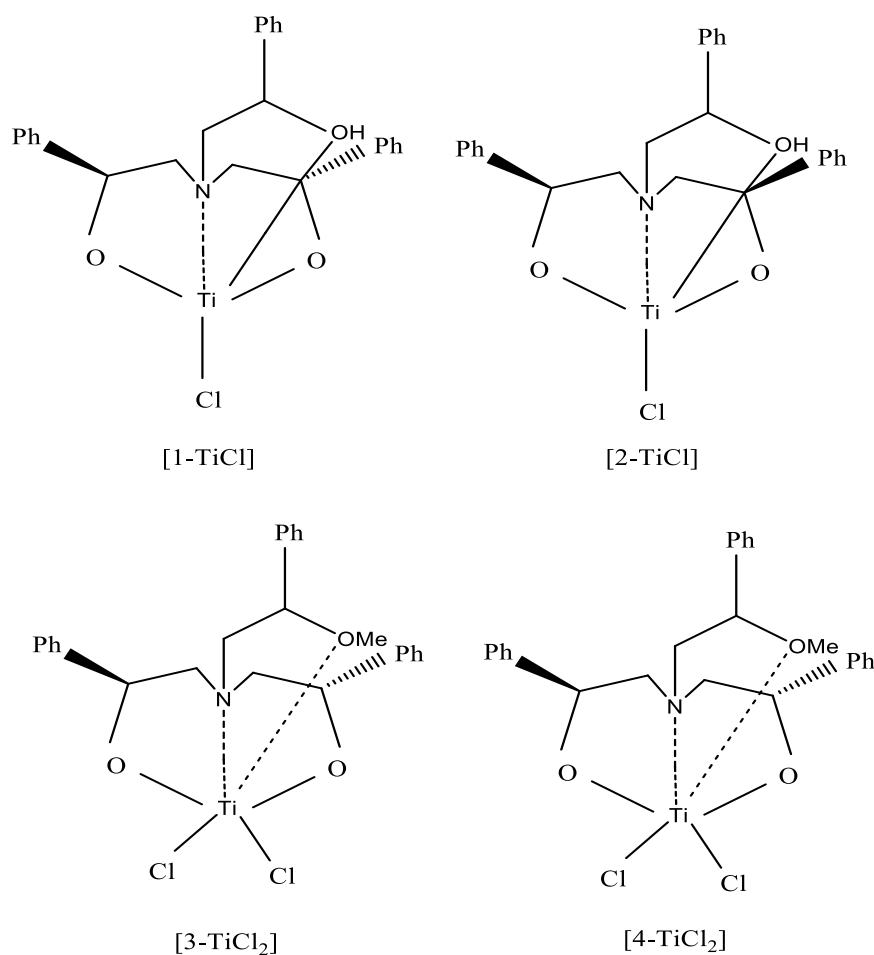
Σχήμα 2.3. Μηχανισμός ζωντανού πολυμερισμού βινυλαιθέρων με την παρουσία ασθενούς και ισχυρού οξέος κατά Lewis.

## 2.2. Πολυμερισμός βινυλαιθέρων με σύμπλοκες ενώσεις τιτανίου

Εκτός από τον κλασικό κατιοντικό πολυμερισμό των βινυλαιθέρων, έχει γίνει σύνθεση αυτών και με σύμπλοκες ενώσεις τιτανίου.

### 2.2.1. Πολυμερισμός η-βούτυλο-βινυλαιθέρα

Για τον πολυμερισμό του η-βούτυλο-βινυλαιθέρα (BVE) έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από απαρχητές του τιτανίου<sup>40</sup> (Σχήμα 4.4). Το ρόλο του ενεργοποιητή είχε το μεθυλαλουμινοξάνιο (MAO) καθώς και η βορανική ένωση με την ακόλουθη δομή  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .



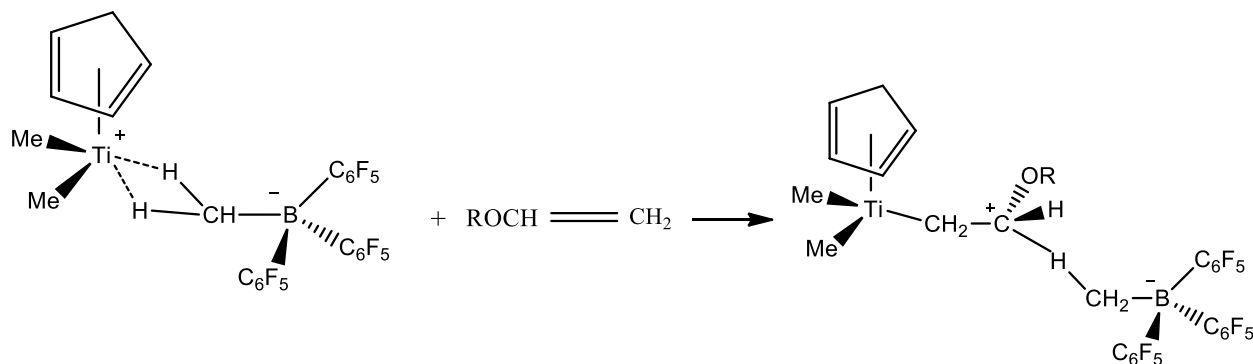
Σχήμα 2.4. Απαρχητές που χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό του BVE.

## 2.2.2. Πολυμερισμός μέθυλο-βινυλαιθέρα, αίθυλο-βινυλαιθέρα και ισοβουτύλο-βινυλαιθέρα

Επιπλέον, έχει πραγματοποιηθεί πολυμερισμός βινυλαιθέρων με πιο απλά σύμπλοκα τιτανίου και βορανικές ενώσεις<sup>41</sup> (σχήμα 2.5).

Ο πολυ-(αιθυλο-βινυλαιθέρας) χρησιμοποιείται σε διαλύματα επιφανειακής ενυδάτωσης<sup>42</sup> και σε υμένα για τη συγκράτηση του χαλκού<sup>43</sup>. Επίσης έχει γίνει εκτεταμένη μελέτη του πολυμερισμού του ισοβουτύλο-βινυλαιθέρα, κυρίως για να αποδειχθεί η ύπαρξη ζωντανών πολυμερικών συστημάτων<sup>34,44,45,46</sup>. Τέλος ο πολυμερισμός του μεθυλο-βινυλαιθέρα παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω των ασυνήθιστων φυσικών του ιδιοτήτων, όπως είναι η διαλυτότητά του τόσο σε κρύο νερό, όσο και σε πολλούς κοινούς οργανικούς διαλύτες.

Το σύμπλοκο απαρχητή/ενεργοποιητή που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό των αιθέρων παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5. που ακολουθεί.



Σχήμα 2.5. Σύμπλοκο απαρχητή/ενεργοποιητή.

Τα μοριακά βάρη των πολυμερών ήταν αρκετά υψηλότερα από τα θεωρητικά, ενώ οι κατανομές ήταν σχετικά ευρείες (1,5-1,7).

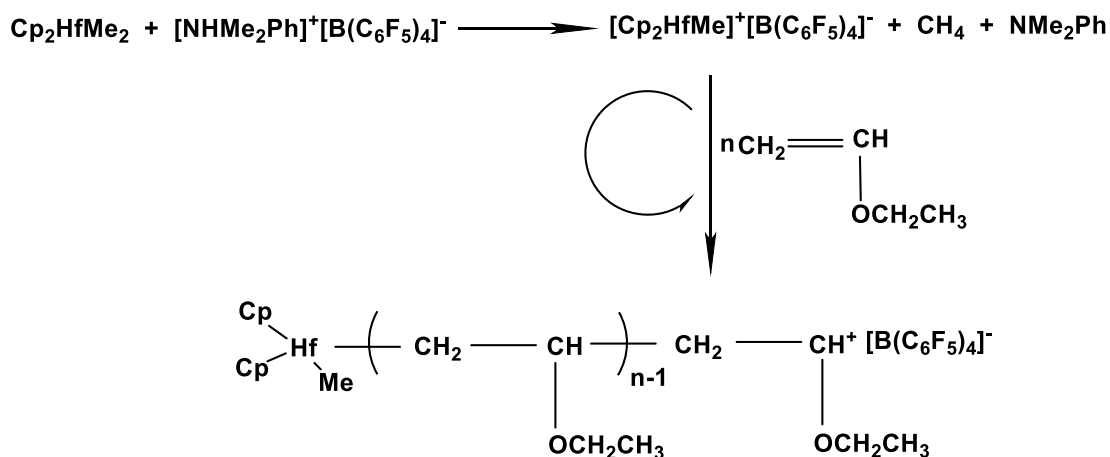
## 2.3. Πολυμερισμός αιθυλο-βινυλαιθέρα, ισοβουτύλο-βινυλαιθέρα και n-βουτύλο-βινυλαιθέρα με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και βορανικό ενεργοποιητή

Έχει πραγματοποιηθεί πολυμερισμός των τριών αυτών μονομερών με διαφορετικά συστήματα μεταλλοκενικών συμπλόκων, ενώ το σύστημα που φαίνεται να λειτούργησε καλύτερα (καλύτερες κατανομές, αποδόσεις,

μοριακά βάρη) είναι το σύστημα  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε στους  $-10^\circ\text{C}$  και ο χρόνος πολυμερισμού κυμαινόταν από 7 ώρες έως 14 ανάλογα με το μονομερές<sup>47</sup>. Στον πίνακα 3.1. φαίνονται τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής. Επίσης στο σχήμα 3.6. φαίνεται ο μηχανισμός πολυμερισμού του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύστημα που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα.

**Πίνακας 2.1. Αποτελέσματα πολυμερισμών βινυλαιθέρων με διαφορετικά συστήματα μεταλλοκενίου/ενεργοποιητή**

Complex	Activator	Monomer	Solvent	Mw	Mw/Mn	Yield
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	EVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	33500	1.18	100
$\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	EVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	24300	1.41	100
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	EVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	23600	1.75	25
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	EVE	$\text{CH}_3\text{Ph}$	263200	1.28	60.5
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	EVE	$\text{CH}_3\text{Ph}$	42100	2.38	100
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	EVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	11800	2.12	100
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	BVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	14600	1.29	100
$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	iBVE	$\text{CH}_3\text{CN}$	20000	1.47	100



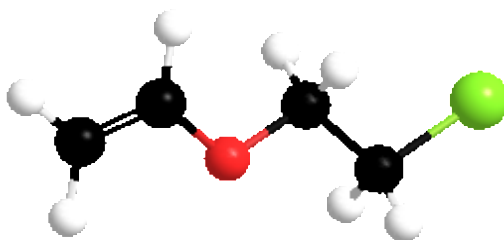
Σχήμα 2.6. Μηχανισμός πολυμερισμού του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύστημα  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ .

#### 2.4. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και χημικές τροποποιήσεις της λειτουργικής ομάδας χλωρίου

Έχει πραγματοποιηθεί πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα (Σχήμα 2.7.) με κλασσικά συστήματα κατιοντικού πολυμερισμού. Αρχικά, από την ομάδα του Fontanille<sup>48</sup> έγινε μελέτη της αντίδρασης του πολυμερισμού του CEVE σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες με το σύστημα  $\text{HI/I}_2$  και παρατηρήθηκε ότι στους  $-30^\circ\text{C}$  δίνει καλύτερες κατανομές. Έπειτα μελετήθηκε η κινητική του πολυμερισμού σε αυτές τις συνθήκες από την οποία προέκυψε ότι η απόδοση % και ο χρόνος πολυμερισμού χαρακτηρίζονται από γραμμική εξάρτηση, κάτι που είναι ένδειξη ελεγχόμενου πολυμερισμού.

Πραγματοποιήθηκε επίσης τυχαίος συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του μεθυλο-βινυλαιθέρα με το σύστημα 1-δισαιθυλοαιθάνιο/τριμεθυλοσίλυλο ιωδίδιο/ ιωδίδιο του Ζιρκονίου ( $\text{DEE/TMSI/ZnI}_2$ )<sup>49</sup>. Μελετήθηκε η κινητική του συμπολυμερισμού και παρατηρήθηκε γραμμική εξάρτηση της απόδοσης με το χρόνο, που είναι ένδειξη ζωντανού πολυμερισμού.

Μία νέα μέθοδος πολυμερισμού του CEVE πραγματοποιήθηκε από τους Chabani et al.<sup>50</sup> όπου ως απαρχητής πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε πυριτική άργιλος που είχε φορτιστεί με πρωτόνια (Maghnite H<sup>+</sup>). Το υλικό αυτό μετά το πέρας του πολυμερισμού ήταν δυνατό να απομακρυνθεί εύκολα από το προϊόν και μετά από κατάλληλη προετοιμασία να επαναχρησιμοποιηθεί για πολυμερισμό. Επιπλέον, ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες κοντά στους 20°C (ήπιες συνθήκες). Ωστόσο, οι κατανομές μοριακών βαρών του προϊόντος ήταν σχετικά ευρείες (2,0-2,7).



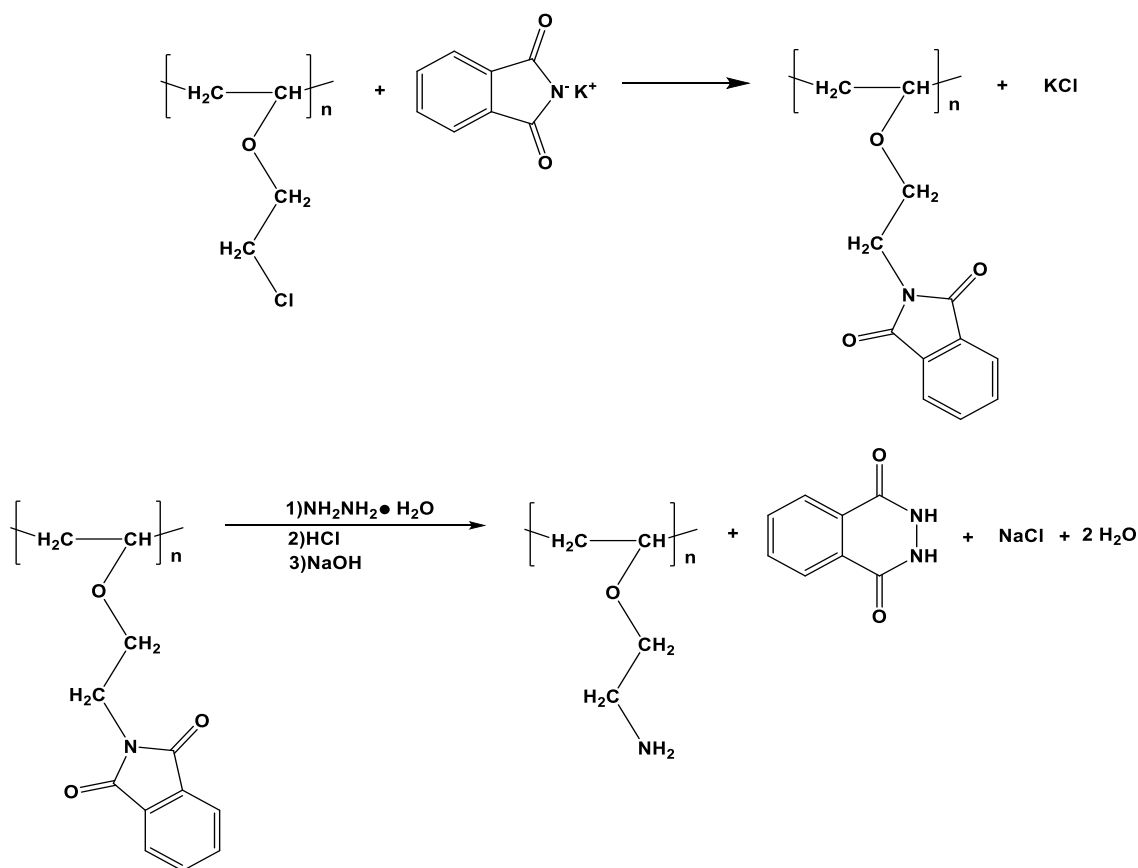
Σχήμα 2.7. Δομή του μονομερούς 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα.

Ο πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας) παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον ως πολυμερές, εξαιτίας της δραστικότητας των ομάδων χλωρίου, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πραγματοποίηση μιας ποικιλίας οργανικών αντιδράσεων καθώς και για την πραγματοποίηση πολυμερισμών με απαρχητές αλκυλαλογονίδια, όπως ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ATRP).

Η ομάδα του Du Prez<sup>51</sup> χρησιμοποίησε το σύστημα 1-δαιοξυαιθάνιο/τριμεθυλοσίλυλο ιωδίδιο/ ιωδίδιο του Ζιρκονίου DEE/TMSI/ZnI<sub>2</sub>, που αναφέρθηκε και παραπάνω, για τη σύνθεση του PCEVE και στη συνέχεια με την προσθήκη φθαλαμιδίου του καλίου αντικαταστάθηκαν οι ομάδες του χλωρίου από το φθαλαμίδιο. Αφού συλλέχθηκε και ξηράνθηκε, το προϊόν πολυ-(φθαλαμιδοαιθυλο-βινυλαιθέρας) PPEVE διαλύθηκε σε διοξάνιο και μεθανόλη, όπου μετά έγινε προσθήκη μονοϋδρική υδραζίνης και παράχθηκε ο πολυ-(2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρας) PAmEVE (Σχήμα 2.8.). Η ομάδα του Aoshima<sup>52</sup> χρησιμοποίησε έναν εναλλακτικό τρόπο για τη σύνθεση του PAmEVE. Αρχικά πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός του



φθαλαμιδίου του αιθυλο-βινυλαιθέρα, έγινε προσθήκη της μονοϋδρικής υδραζίνης και παράχθηκε το επιθυμητό προϊόν.



Σχήμα 2.8. Αντιδράσεις μετατροπής του πολυ(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) σε πολυ-(2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρα) με τη χρήση φθαλαμιδίου

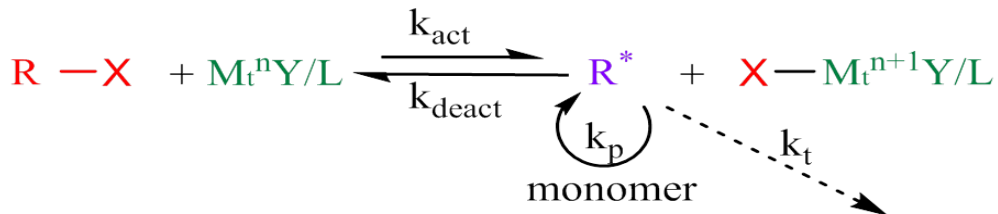
Ο 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας χρησιμοποιήθηκε από την ομάδα του Sawamoto για τη σύνθεση του 2-αζιδοαιθυλο-βινυλαιθέρα (AzEVE), τον πολυμερισμό του και στη συνέχεια τη χημική μετατροπή των ομάδων αζιδίου είτε με αντίδραση κλικ ή με αναγωγή Staudinger που οδήγησε πάλι στη σύνθεση του PAmEVE<sup>53</sup> (Σχήμα 2.9.). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, με τη διαφορά ότι η μετατροπή της ομάδας χλωρίου προς ομάδα αζιδίου έγινε στο πολυμερές του CEVE και όχι στο μονομερές.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

Ο γενικός μηχανισμός για το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) παρουσιάζεται στο (Σχήμα 3.1.).



Σχήμα 3.1, Ισορροπία μεταφοράς ατόμου στον ATRP.

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 μεταπτώσεως ( $\text{M}_t^{n+}\text{Y} / \text{L}$ , 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 ατόμου το μέταλλο υφίσταται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός αλογόνου  $\text{X}$  από το αδρανές σωματίδιο  $\text{R-X}$  (απαρχητή). 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 την προσθήκη των μορίων του μονομερούς, με σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$ . Οι αντιδράσεις τερματισμού ( $k_t$ ), οφείλονται κυρίως σε σύζευξη των ριζών και/ή αυτοοξειδοαναγωγή του μετάλλου. Σε ένα καλά «ζωντανό»/ελεγχόμενο σύστημα πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, θα πρέπει μόνο ένα μικρό ποσοστό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων να υφίσταται τερματισμό<sup>54</sup>. Παράλληλα, χρειάζεται να υπάρχει ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των

αλυσίδων που επιτυγχάνεται μέσω μιας γρήγορης έναρξης και γρήγορης αντιστρέψιμης επανεργοποίησης (Δυναμική ισορροπία).

### 3.1. 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<sup>55,56</sup>. Με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις, η ταχύτητα πολυμερισμού καθορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας  $k_{eq}$  ( $k_{eq}=k_{act}/k_{deact}$ )<sup>57</sup>. Μικρή σταθερά ισορροπίας οδηγεί σε εξαιρετικά αργό πολυμερισμό ή σε μη πραγματοποίησή του. Αντίθετα, πολύ μεγάλη σταθερά πολυμερισμού οδηγεί σε σημαντικό ποσοστό αντιδράσεων τερματισμού. Για καλύτερα αποτελέσματα, πρέπει να γίνει ρύθμιση της συγκέντρωσης και της ταχύτητας απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων ριζών, κάτι που εξαρτάται και από τη φύση του μονομερούς και την ταχύτητα διάδοσης 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 δραστηριότητα του στοιχείου μεταπτώσεως που προστίθεται<sup>58</sup>.

### 3.2. 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 σύμφωνα με την εξίσωση:

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

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, η αλογονο-ομάδα 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 αλκυλοϊωδιδία οι περισσότερο αποτελεσματικοί. Το φθόριο δε χρησιμοποιείται επειδή ο δεσμός C-F είναι πολύ ισχυρός και δε διασχίζεται ομοιολογικά. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των μοριακών βαρών όταν χρησιμοποιείται ως αλογόνο το βρώμιο ή το χλώριο, ενώ η χρήση τα αλκυλοϊωδιδίων μπορεί να γίνει επικίνδυνη.

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<sup>59</sup>.

### 3.3. Καταλύτες

Πιθανότατα το πιο σημαντικό συστατικό του ATRP είναι ο καταλύτης. Ο καταλύτης καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων.

Υπάρχουν πολλές προϋποθέσεις ώστε ένας καταλύτης να θεωρείται αποτελεσματικός. Συγκεκριμένα, το μεταλλικό κέντρο πρέπει να εμφανίζει συγκεκριμένες ιδιότητες:

- θα 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 θα πρέπει να έχει την ικανότητα να προσαρμόζει εκλεκτικά το αλογόνο μετά την οξείδωση του μετάλλου και τέλος
- πρέπει να συμπλέκεται σχετικά 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 πρέπει να είναι ισχυρά εκλεκτικός για τη μεταφορά ατόμου και δεν πρέπει να συμμετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αναγωγική διαδικασία. Η δραστικότητα του καταλύτη διαφέρει στα διάφορα μονομερή και είναι ισχυρά εξαρτώμενη από τον υποκαταστάτη.

### 3.4. Υποκαταστάτες

Ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι το είδος του υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται στον ATRP. Οι υποκαταστάτες αυξάνουν την διαλυτότητα του μετάλλου και μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα μέσω στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, συμβάλλοντας έτσι στην οξειδοαναγωγή του μετάλλου και άρα και στην ισορροπία μεταξύ ενεργών και ανενεργών σωματιδίων.

Η επιλογή του υποκαταστάτη (ligand) είναι πολύ 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,
- να συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος να το σταθεροποιεί προσωρινά στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση, ρυθμίζοντας έτσι το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου. Τότε, το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα και να προχωρήσει ο πολυμερισμός.

- να συμπλέκεται ισχυρότερα με το άτομο του χαλκού σε σχέση με τις φέρουσες ομάδες του μονομερούς, στην περίπτωση μονομερών που φέρουν ομάδες που μπορούν να συμπλεχθούν με το χαλκό (π.χ. το άτομο αζώτου του DMAEMA).

Αυξημένη καταλυτική ενεργότητα ή αποτελεσματικότητα παρατηρείται όταν υπάρχει μειωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή/και όταν υπάρχει υποκαταστάτης που έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια από το μέταλλο. Η δραστικότητα των υποκαταστατών με άζωτο, συσχετίζεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων μονάδων και μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου  $N_4 > N_3 > N_2 \gg N_1$  και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου  $C_2 > C_3 \gg C_4$ .

### 3.5. 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, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), αιθανόλη, νερό, και πολλοί άλλοι, έχουν χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά μονομερή. 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. Ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί από το διαλύτη (π.χ. καρβοξυλικά οξέα ή φωσφίνη σε καταλυτικό σύστημα χαλκού)<sup>60</sup> και να υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις σχετιζόμενες με το διαλύτη, όπως η απόσπαση του HX από πολυστυρυλο-αλογονίδια, που ευνοείται σε πολικούς διαλύτες<sup>61</sup>. Ένας πολικός διαλύτης μπορεί επίσης να βοηθήσει τον υποκαταστάτη στη διάλυση του στοιχείου μεταπτώσεως.

Ως αποτέλεσμα, η κατάλληλη επιλογή του διαλύτη είναι εξίσου σημαντική με εκείνη των υπόλοιπων συστατικών ενός συστήματος ATRP<sup>62</sup>.

### 3.6. Θερμοκρασία και χρόνος αντίδρασης

Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές 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, και παρατηρείται καλύτερος έλεγχος (ζωντανό σύστημα). Ωστόσο, οι αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις είναι πιο έντονες σε αυξημένες θερμοκρασίες<sup>63</sup>. Γενικά, η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, καθώς όμως και η πιθανότητα διάσπασής του<sup>64</sup>. Η ιδανική θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, τον καταλύτη, και το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος.

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<sup>65</sup>. 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.

### 3.7. Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα MMA

Ο ATRP του MMA έχει αναφερθεί τόσο με μέταλλο μεταπτώσεως το χαλκό<sup>66,67</sup> όσο και με άλλα μέταλλα μεταπτώσεως. 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 διαλύεται το σχηματιζόμενο PMMA, το οποίο έχει σημείο υαλώδους μεταπτώσεως  $T_g \sim 100$  °C. Επιπρόσθετα, ο πολυμερισμός σε διάλυμα βοηθά στη συγκράτηση της συγκέντρωσης των αναπτυσσόμενων ριζών σε χαμηλά επίπεδα. Στην παρούσα εργασία έγινε εμβολιασμός του PMMA σε πολυμερές PCEVE. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε βασίστηκε στην εργασία των Mandal et.al<sup>68</sup>, όπου χρησιμοποιείται το σύστημα CuCl/CuCl<sub>2</sub>/PMDETA για τον εμβολιασμό PMMA σε πολυμερές του χλωριομένου μεθυλοστουρενίου. Η χρήση του CuCl<sub>2</sub>, που δρα ως απενεργοποιητής στην αντίδραση του ATRP, είναι απαραίτητη, γιατί η παραγωγή του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (αδρανής μορφή συμπλόκου) δεν αρκεί από μόνη της για να σταματήσει τη γρήγορη ανάπτυξη των ριζών στο διάλυμα<sup>68</sup>.

### **3.8. Καθαρισμός πολυμερών από χαλκό**

Παρόλη τη γρήγορη ανάπτυξη του ATRP, δεν έχει εξελιχτεί ακόμα η τεχνική αυτή στην πλήρη βιομηχανική εφαρμογή της, που θα δώσει τη δυνατότητα για παραγωγή μεγάλης ποσότητας υλικών.

Για τη βιομηχανική βιωσιμότητα, ιδιαιτέρως για την παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα, πρέπει να υπάρχουν εφικτές προσεγγίσεις (οικονομικές και προς το περιβάλλον φιλικές λύσεις) για τη μείωση της ποσότητας του καταλύτη στο τελικό προϊόν.

Μέχρι στιγμής, η επιτυχής 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<sup>57,58</sup>.

Στην παρούσα εργασία η απομάκρυνση του συμπλόκου του χαλκού από τα πολυμερή πραγματοποιήθηκε με την καταβύθιση σε διαλύτη που συμπλοκοποιείται με τον χαλκό (μεθανόλη) και στη συνέχεια χρήση στήλης από πυριτική πηκτή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών

#### 4.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, εφόσον με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ έχει αναπτυχθεί και τεχνική για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Το φάσμα πρωτονίου  $^1\text{H NMR}$ , το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα:

- i. Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του χημικού περιβάλλοντός τους.
- ii. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.
- iii. 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  $B$ .

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

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

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

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

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

όπου  $B_\alpha$  και  $B_\delta$  τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ  $\nu_\alpha$  και  $\nu_\delta$  οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του  $\sigma$ ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

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

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

για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διασχίζεται από δύο άλλους γειτονικούς, θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

#### 4.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Ουσιαστικά, πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγάλου εύρους πόρων ( $500-10^6 \text{ \AA}$ ). Μέσα στις στήλες τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας αρκετά σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία εκκλύονται νωρίτερα, αφού αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους. Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η ανίχνευση των εκκλυόμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές βασίζονται σε μεταβολές του δείκτη διάθλασης ή σε μεταβολές στην απορρόφηση του διαλύματος σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (SEC-UV).

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

i. Για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού.

ii. Σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος  $M_i/V_h$  είναι διαφορετικός για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης  $\log[\eta]M_w=f(V_e)$ , όπου  $[\eta]$  το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου της SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις, γιατί το γινόμενο  $[\eta]M_w$  είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς.

#### **4.3. Φασματομετρία υπερύθρου (Fourier Transform Infrared Spectrometry FT-IR)**

Όταν οργανική ένωση προσβληθεί από μία δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, αλλά αφήνει να διέλθει ενέργεια σε διαφορετικά μήκη κύματος. Αν ακτινοβολήσουμε ένα δείγμα με ενέργεια πολλών διαφορετικών μηκών κύματος και εντοπίσουμε ποια απορροφώνται και ποια διέρχονται, μπορούμε να προσδιορίσουμε το φάσμα απορρόφησης της ένωσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε ένα γράφημα που καταγράφει το μήκος σε σχέση με την διερχόμενη ακτινοβολία.

Η περιοχή υπερύθρου (IR) του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος καλύπτει την περιοχή αμέσως μετά το ορατό ( $7,8 \cdot 10^{-5} \text{cm}$ ), μέχρι τα  $10^{-2} \text{cm}$  περίπου, αλλά μόνο η ενδιάμεση περιοχή, από τα  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{cm}$  ως τα  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{cm}$ , χρησιμοποιείται για την οργανική χημεία. Τα μήκη κύματος εντός της περιοχής IR δίνονται συνήθως σε μικρά ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{cm}$ ), ενώ οι συχνότητες εκφράζονται σε κυματάρια ( $\nu$ ) μάλλον παρά σε Hertz. Ο κυματάριας, που εκφράζεται σε μονάδες αντιστρόφων εκατοστόμετρων ( $\text{cm}^{-1}$ ), είναι απλώς το αντίστροφο του μήκους κύματος. Έτσι η χρήσιμη περιοχή του IR είναι από τα  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ως τα  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Χρησιμοποιώντας την εξίσωση  $E = (20 \times 10^{-2} \text{kJ/mol})/\lambda$ , μπορούμε να υπολογίσουμε τα επίπεδα ενέργειας της ακτινοβολίας IR.

Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας, κατανομημένη σε όλη την δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων είναι οι παρακάτω: η συμμετρική δόνηση τάσης, η αντισυμμετρική δόνηση τάσης, η ομοεπίπεδη κάμψη και η κάμψη εκτός πεδίου.

Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια, όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο δονητικών συχνοτήτων. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μία προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα του IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο<sup>69</sup>.

Η υπέρυθη περιοχή από τις  $4.000\text{ cm}^{-1}$  ως τα  $400\text{ cm}^{-1}$  είναι δυνατό να χωριστεί σε τέσσερα τμήματα:

- Η περιοχή από  $4.000\text{ cm}^{-1}$  έως  $2500\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις επιμηκύνσεις (τάσεις) των απλών δεσμών N-H, C-H, και O-H. Οι δεσμοί N-H και O-H απορροφούν στην περιοχή  $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , ενώ ο δεσμός C-H απορροφά γύρω στα  $3000\text{ cm}^{-1}$
- Στην περιοχή  $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης (τάσης) του τριπλού δεσμού. Εδώ απορροφούν τα νιτρίλια, τα αζίδια και τα αλκίνια.
- Στην περιοχή από  $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί. Οι καρβονυλικές ομάδες απορροφούν γενικά στην περιοχή μεταξύ  $1680$  και  $1750\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η επιμήκυνση του δεσμού των αλκενίων συμβαίνει συνήθως σε μια περιορισμένη περιοχή μεταξύ  $1640$  και  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

- Η περιοχή κάτω από τα  $1500\text{ cm}^{-1}$  είναι περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις που οφείλονται σε μια ποικιλία δεσμών C-C, C-O, C-N, C-X.

#### **4.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC)**

Πρόκειται για μία θερμική μέθοδο, στην οποία μετρείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μια ουσία δείγμα και προς μια ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, καθώς οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας. Η βασική της διαφορά από την διαφορική θερμική ανάλυση είναι ότι με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης στην ουσία μετρούνται διαφορές στην ενέργεια αντί για διαφορές στην θερμοκρασία. Είναι η πιο διαδεδομένη από τις θερμικές τεχνικές. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους προσδιορισμούς, όπως της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, των σημείων ζέσεως και τήξεως, της θερμικής αντοχής, του βαθμού κρυσταλλικότητας και άλλων.

#### **4.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)**

Με τη συγκεκριμένη θερμική μέθοδο ανάλυσης μετρείται η μεταβολή της μάζας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας, ή σε συνάρτηση με τον χρόνο όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή αυξάνεται γραμμικά με αυτόν. Η θερμοσταθμική ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ποικιλία ατμοσφαιρών, όπως αζώτου, ηλίου, αέρα ή κενού. Η μέθοδος TGA χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων υλικών, που με αύξηση της θερμοκρασίας παρουσιάζουν μείωση της μάζας τους, λόγω αποικοδόμησης, οξειδωσης ή απώλειας πτητικών ουσιών. Μερικές από τις εφαρμογές της μεθόδου TGA είναι ο χαρακτηρισμός ουσιών μέσω της ανάλυσης χαρακτηριστικών μοτίβων αποικοδόμησης, η μελέτη των μηχανισμών αποικοδόμησης καθώς και ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχομένου σε ένα υλικό.



**Σχήμα 4.1.** Ένας τυπικός θερμοσταθμικός αναλυτής TGA Q50

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς θερμικής αποικοδόμησης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Μάλιστα το κάθε είδος πολυμερούς έχει χαρακτηριστικό διάγραμμα αποσύνθεσης.

Τα θερμογραφήματα, που παραλαμβάνονται από τη μέθοδο, παρουσιάζουν τη μεταβολή της μάζας ως προς τη θερμοκρασία. Ωστόσο, επειδή πολλά από αυτά είναι παρόμοια μεταξύ τους, είναι απαραίτητο να γίνει τροποποίηση τους για να προκύψουν πιο ξεκάθαρα αποτελέσματα. Για να επιτευχθεί αυτό, συνήθως χρησιμοποιείται η πρώτη παράγωγος των διαγραμμάτων.

#### **4.5.1. Οργανολογία**

Ένα σύγχρονο όργανο θερμοσταθμικής ανάλυσης (Σχήμα 4.1.) αποτελείται από:

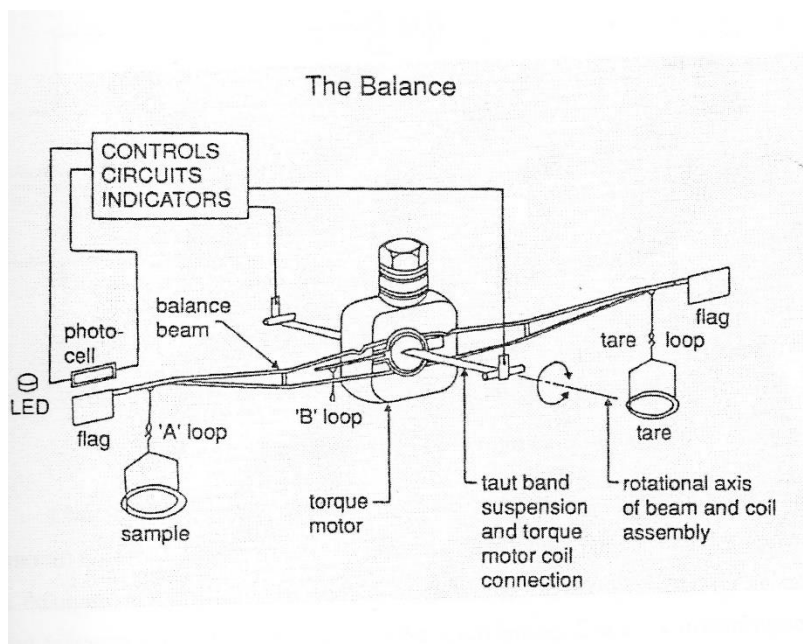
1. Έναν ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό
2. Έναν φούρνο
3. Ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή μερικές φορές δραστική) ατμόσφαιρα και



4. Έναν μικροϋπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για έλεγχο του οργάνου και για συλλογή και παρουσίαση των δεδομένων.

## Ζυγός

Ο ζυγός (Σχήμα 4.2.) είναι το κομμάτι του οργάνου που χρησιμοποιείται για την ακριβή μέτρηση της μάζας του δείγματος κατά την συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας. Οι διαθέσιμοι στο εμπόριο ζυγοί παρέχουν πληροφορίες για δείγματα μάζας από 1 mg έως 100 g, αλλά οι πιο συνηθισμένοι καλύπτουν την περιοχή 5 mg έως 20 mg. Ενώ ο υποδοχέας του δείγματος πρέπει να βρίσκεται μέσα στον φούρνο, το υπόλοιπο τμήμα του ζυγού πρέπει να είναι θερμικά απομονωμένο από αυτόν. Το δείγμα είναι δυνατόν, αφού τοποθετηθεί στον φούρνο, να ψυχθεί, να θερμανθεί ή να διατηρηθεί σε ορισμένη θερμοκρασία. Τέλος, ένας σύγχρονος θερμοζυγός χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευαισθησία και επηρεάζεται ελάχιστα από τις δονήσεις.



Σχήμα 4.2. Παρουσίαση του μηχανισμού λειτουργίας του ζυγού



Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από το διάγραμμα του λογαρίθμου του πηλίκου του ρυθμού θέρμανσης προς το τετράγωνο της θερμοκρασίας όπου παρουσιάζεται ο μέγιστος ρυθμός αποικοδόμησης ( $\ln\beta/Tp^2$ ) σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας σε βαθμούς Kelvin ( $1/Tp$ ) όταν η αντίδραση της θερμικής αποικοδόμησης είναι στο μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης, χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

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

με:  $\beta$  τον ρυθμό θέρμανσης,  $Tp$  τη θερμοκρασία και  $a_p$  τη μετατροπή για μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης,  $E$  την ενέργεια ενεργοποίησης,  $A$  έναν προεκθετικό παράγοντα με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $R$  τη σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με  $8,314 \text{ J/K mol}$  και  $n$  είναι έναν παράγοντα της αντίδρασης.

### **Μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (OFW)**

Η μέθοδος OFW εφαρμόζεται θεωρώντας ότι για κάθε τιμή του βαθμού μετατροπής η συνάρτηση μετατροπής  $F(a)$  είναι σταθερή. Για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης λαμβάνονται τιμές της θερμοκρασίας για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ( $\beta$ ) και στη συνέχεια, κατασκευάζονται διάγραμμα του λογαρίθμου του εκάστοτε ρυθμού θέρμανσης ( $\ln\beta$ ) σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας ( $1/T$ ), τα οποία έχουν γραμμική σχέση και η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης υπολογίζεται με τη βοήθεια του τύπου:

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

με:  $\beta$  τον ρυθμό θέρμανσης,  $T$  τη θερμοκρασία,  $\alpha$  το ποσοστό μετατροπής,  $A$  έναν προεκθετικό παράγοντα με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $E$  την ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  τη σταθερά των ιδανικών αερίων.

Από αυτή τη μέθοδο είναι δυνατόν να λάβουμε πληροφορίες και για την πολυπλοκότητα του μηχανισμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση. Αν η ενέργεια ενεργοποίησης που βρέθηκε παραμένει ίδια για όλες τις τιμές του βαθμού μετατροπής, τότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ο εν λόγω μηχανισμός είναι απλός. Αντίθετα, αν η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταβάλλεται όταν αυξάνεται ο βαθμός θέρμανσης είναι πιθανό ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι περίπλοκος. Ωστόσο, δεν είναι απαραίτητο να είναι γνωστός ο ακριβής μηχανισμός για να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης<sup>70</sup>.

## II. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Εισαγωγή – Σκοπός της εργασίας

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να μελετηθεί η αντίδραση πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα (CEVE) με τη χρήση του πρόδρομου συμπλόκου αφνίου  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$  και της βορανικής ένωσης  $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  ως ενεργοποιητή, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Το σύστημα αυτό έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για τον επιτυχή πολυμερισμό μη υποκατεστημένων βινυλαιθέρων, όπως ο αίθυλο-βινυλαιθέρας και ο n-βουτυλοβινυλαιθέρας. Αρχικά μελετήθηκε η αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες και αργότερα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου ήταν πιο επιτυχής. Έγινε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια μελέτη της κινητικής της θερμικής σταθερότητας του πολυμερούς. Επιπλέον επιχειρήθηκε η αντικατάσταση της ομάδας του χλωρίου από άλλες ομάδες με σκοπό τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών. Τέλος, συντέθηκε ένα σύμπλοκο του τιτανίου από τη βιβλιογραφία  $[\text{CrTi}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}[\text{SbCl}_6]^{3-}$ , το οποίο δεν απαιτεί ενεργοποιητή για να δράσει ως απαρχητής κατιοντικού πολυμερισμού, και μελετήθηκε η αντίδραση πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το συγκεκριμένο σύμπλοκο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Πειραματικός σχεδιασμός

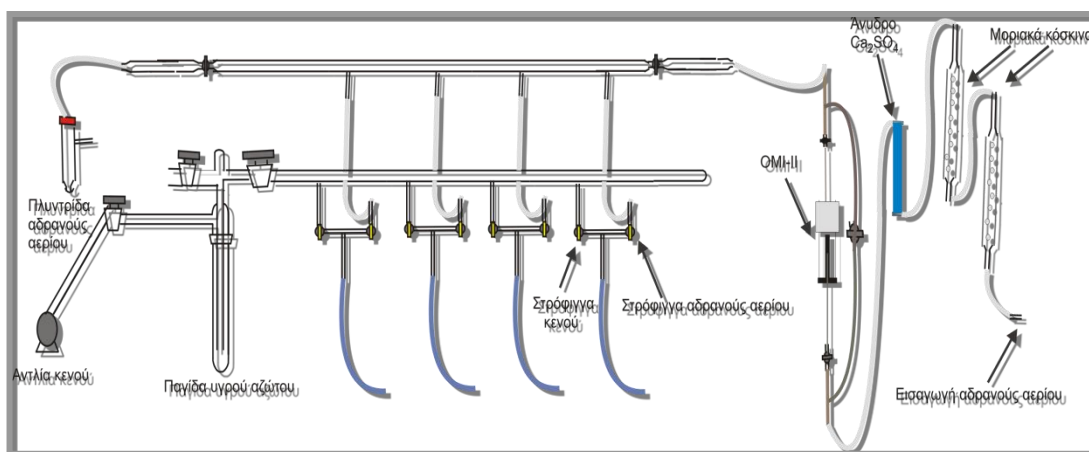
#### 5.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης απαρχητή/ενεργοποιητή

##### 5.1.1. Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη εργασία είναι στο σύνολο τους ευαίσθητες απέναντι στην υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, το μεταλλοκενικό σύμπλοκο

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$  και το ήμιμεταλλοκενικό σύμπλοκο  $[\text{CpTi}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}[\text{SbCl}_6]^{3-}$  είναι αναγκαίο να προστατευθούν από την υγρασία μιας και σε αντίθετη περίπτωση μόρια  $\text{H}_2\text{O}$  μπορούν να δεσμεύσουν τις ενεργές θέσεις σύμπλεξης των μορίων του υποστρώματος (σχηματίζοντας όξο- ή και αλκόξυ-ενώσεις) καθιστώντας με τον τρόπο αυτό τα σύμπλοκα ουσιαστικά μη ενεργά. Συγκεκριμένα για το δεύτερο σύμπλοκο, παρουσία υγρασίας είναι δυνατό να αντιδράσουν τα άτομα του χλωρίου στο αντιμόνιο με τα μόρια του νερού παράγοντας υδροχλώριο δημιουργώντας έτσι ισχυρά όξινο περιβάλλον που θα οδηγήσει σε μη ελεγχόμενο κατιοντικό πολυμερισμό. Αντίστοιχη συμπεριφορά επιδεικνύουν οι συγκεκριμένες ενώσεις και απέναντι στο οξυγόνο καθιστώντας έτσι αναγκαίο και τον παράλληλο αποκλεισμό του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από το χώρο της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, προφυλάξεις είναι αναγκαίες αφενός κατά τη χρήση των βορανικών ενώσεων, οι οποίες εμφανίζουν έντονη οξύτητα κατά Lewis και αντιδρούν ταχύτατα με την υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, προς ενώσεις οι οποίες (όπως αποδείχθηκε πειραματικά) δεν μπορούν να παρουσιάσουν δράση αντίστοιχη με εκείνη της μητρικής ένωσης. Επίσης, πρέπει να τονισθεί ότι το δραστικό καταλυτικό είδος (σύμπλοκο κατιοντικής φύσης) είναι εξαιρετικά ευαίσθητο απέναντι σε οποιοδήποτε πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να υφίσταται ως πρόσμιξη ή επιμόλυνση του καταλυτικού συστήματος.

Για τους παραπάνω λόγους, όλοι οι χειρισμοί γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, χρησιμοποιώντας τεχνικές θαλάμου ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (glove box) σε συνδυασμό με τεχνικές Schlenk, ή / και τεχνικές υψηλού κενού. Αντίστοιχα όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk ή κατάλληλα σκεύη για την προσαρμογή τους στο υψηλό κενό, από τα οποία έχει αποκλεισθεί προηγουμένως η παρουσία υγρασίας μέσω ειδικής κατεργασίας με τη φλόγα (flame drying). Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (εφαρμογή τεχνικών Schlenk) επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη (Σχήμα. 5.1.) και περιλαμβάνει τα τμήματα που αναφέρονται παρακάτω.



**Σχήμα 5.1. Αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού.**

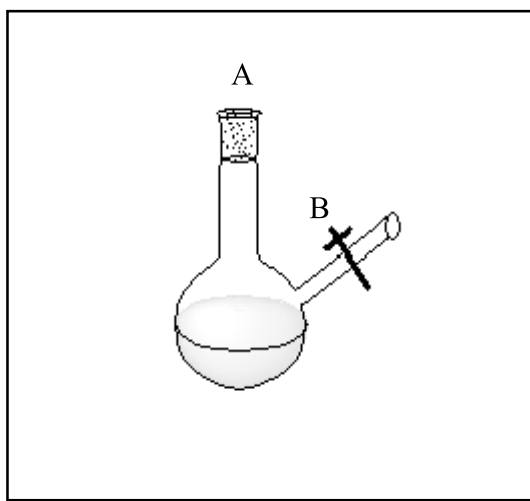
α) Αντλία Κενού: πρόκειται για αντλία λαδιού με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ( $10^{-3} - 10^{-4}$  atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτό τον τρόπο γίνεται δυνατή αφενός η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πορείες (απαέρωση), και αφετέρου η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παράλληλα, συντελεί μαζί με το αδρανές αέριο, στη ρύθμιση του περιβάλλοντος, στο οποίο θα εκτελεστεί το σχεδιασμένο πείραμα.

β) Αδρανές αέριο: στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε Αργό (Ar), καθαρότητας τουλάχιστο 99,999% (Argon5), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από αυτές περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα καθώς και κατάλληλο δείκτη, και αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αερίου, ενώ η δεύτερη είναι πληρωμένη με κατάλληλο υλικό, βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II, Aldrich), το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο, την υγρασία καθώς και τα CO και CO<sub>2</sub>, που υπάρχουν (σε ίχνη) στο αδρανές αέριο σχεδόν ποσοτικά (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα < 100 ppb). Το καθαρισμένο με τον τρόπο αυτό αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες, όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων, κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος.

γ) Γραμμή εργασίας, που αποτελεί τον σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$ Torr), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς βέβαια και οι ειδικές φιάλες, στις οποίες εκτελούνται οι αντιδράσεις.

δ) Φιάλες αντίδρασης (φιάλες τύπου Schlenk), πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτικό γυαλί (Pyrex), που παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας με εσφυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon ή γυάλινη) μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στη γραμμή εργασίας. (Σχήμα 5.2.)

ε) Παγίδα υγρού αζώτου, στην οποία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες που τυχόν βρίσκονται στην γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού.



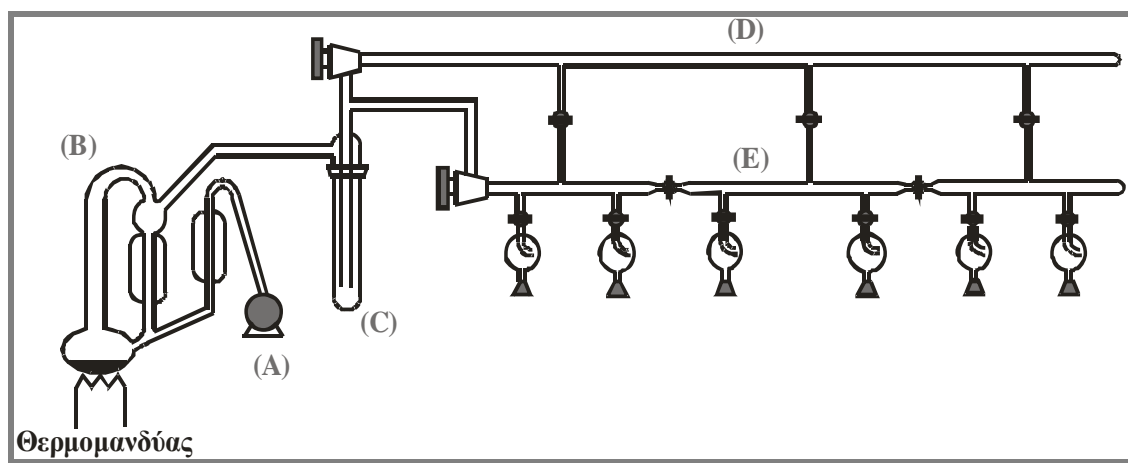
**Σχήμα 5.2. Φιάλη τύπου Schlenk.**

Από το σημείο A η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή αργού κενού. Στο σημείο B υπάρχει στρόφιγγα Teflon.



### 5.1.2. Τεχνική υψηλού κενού

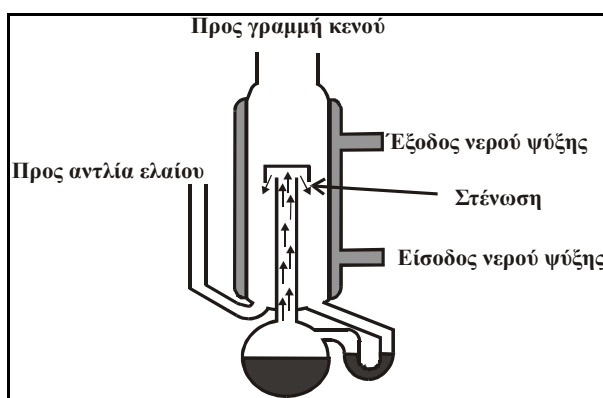
Η πειραματική διάταξη που απαιτείται για την εφαρμογή τεχνικών υψηλού κενού συνίσταται από δύο γυάλινους σωλήνες, από βοριοπυριτικό γυαλί, που συνδέονται μεταξύ τους με στρόφιγγες υψηλού κενού (Σχήμα 5.3.).



Σχήμα 5.3. Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα η γραμμή κενού αποτελείται από την αντλία ελαίου, η οποία δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  mmHg. Στη θέση (B) φαίνεται η αντλία διαχύσεως, ενώ στην θέση (A) φαίνεται η αντλία ελαίου. Το προκαταρκτικό κενό είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως σε χαμηλή θερμοκρασία. Στην θέση (C) φαίνεται η παγίδα αζώτου, για να εμποδίζει την διόδο ατμών υδραργύρου στις συσκευές και πτητικών ουσιών στις αντλίες, ενώ στο (E) φαίνονται οι θέσεις για την σύνδεση των διαφόρων συσκευών στην γραμμή κενού και στο (D) οι γυάλινοι σωλήνες (Pyrex). Στις θέσεις για την σύνδεση των συσκευών υπάρχουν στρόφιγγες υψηλού κενού (J. Young SPTT/10,  $10^{-8}$  mmHg) με τη βοήθεια των οποίων το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των συσκευών στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διαφόρων ουσιών, όπως διαλύτες, μονομερή, διάφορα αντιδραστήρια, κλπ. Στο (Σχήμα 5.4.) φαίνεται μια απλή αντλία διαχύσεως μέσα στην οποία βρίσκεται ο υδράργυρος. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται

στον ψυκτήρα και επιστρέφει στον θερμαινόμενο χώρο της αντλίας συμπαρασύροντας μόρια αέρα προς την ίδια κατεύθυνση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά πίεσης μεταξύ των ακραίων τμημάτων της αντλίας και ως εκ τούτου τη δημιουργία κενού (αρχή Bernoulli). Ο υδράργυρος που φτάνει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας επαναποσταάζει και έτσι επαναλαμβάνεται όλη η διαδικασία. Το κενό που δημιουργείται είναι της τάξης των  $10^{-6}$  mmHg.



Σχήμα 5.4. Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.

## 5.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού

### 5.2.1. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις συνθετικές πορείες που περιγράφονται στη συγκεκριμένη εργασία, είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Επιπλέον το σύνολο σχεδόν αυτών έχει υποστεί διεργασίες περαιτέρω καθαρισμού ανάλογα με τη φύση και την προοριζόμενη χρήση του κάθε αντιδραστηρίου, οι οποίες και παρατίθενται αναλυτικά στην ακόλουθη ενότητα.

### 5.2.2. Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών

**Ακετονιτρίλιο :** Η διαδικασία καθαρισμού του ακετονιτρίλιου περιλαμβάνει την παραμονή του για 24 ώρες υπό επαρκή ποσότητα πεντοξειδίου του

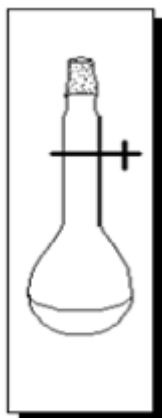
φωσφόρου ( $P_2O_5$ ). Έπειτα προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη, η οποία φέρει υδρίδιο του ασβεστίου  $CaH_2$  όπου αφήνεται για άλλες 24 ώρες. Στη συνέχεια ο διαλύτης αποστάζεται και φυλάσσεται στο glove box σε καλά σφραγισμένο δοχείο.

**Τολουόλιο** : Η διαδικασία καθαρισμού του τολουολίου περιλαμβάνει την παραμονή του υπό ανάδευση για 12-14 ώρες υπό επαρκή ποσότητα  $CaH_2$ , προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη, που περιέχει Na σε μικρά κομμάτια, όπου παραμένει υπό ανάδευση για 12-14 ώρες. Τέλος αποστάζεται εκ νέου σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιέχει πολυστυρολίθιο (το έντονο κόκκινο χρώμα του διαλύματος των ιόντων αυτών χρησιμεύει ως δείκτης), για να παραμείνει εκεί μέχρι να γίνει η χρήση του.

### 5.2.3. Καθαρισμός μονομερών

#### Καθαρισμός βινυλαιθέρων

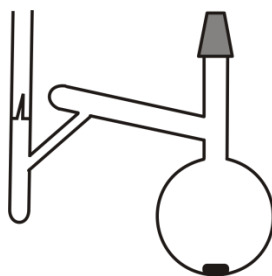
Οι βινυλαιθέρες που χρησιμοποιήθηκαν ως μονομερή για πολυμερισμούς ή συμπολυμερισμούς είναι οι εξής: **2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας, αιθυλο-βινυλαιθέρας, ισοβουτυλο-βινυλαιθέρας**. Η διαδικασία καθαρισμού όλων των βινυλαιθέρων είναι η ίδια: Σε σφαιρική φιάλη εισάγεται κονιορτοποιημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), και στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα μονομερούς. Το μείγμα αφήνεται για 24h υπό ανάδευση και ακολούθως αποστάζεται στη γραμμή του υψηλού κενού σε κατάλληλη σφαιρική φιάλη, η οποία φέρει στρόφιγγα teflon και εσμύρισμα (Σχήμα 5.5.). Τέλος η σφαιρική φιάλη με το μονομερές μεταφέρεται στη γραμμή αργού/κενού, όπου και πληρώνεται με αργό, οπότε πλέον φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}C$ .



Σχήμα 5.5. Σφαιρική φιάλη διατήρησης των μονομερών

### Καθαρισμός MMA

Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA), τοποθετείται σε συσκευή (Σχήμα 5.6) που περιέχει  $\text{CaH}_2$  και αφήνεται υπό ανάδευση για μια νύχτα. Την επόμενη μέρα, η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται στη βαθμονομημένη αμπούλα. Ο χρόνος διατήρησης του μονομερούς στους  $-20^\circ\text{C}$  υπολογίζεται ότι είναι περίπου ένας μήνας. Διευκρινίζεται ότι όταν αυξάνεται το ιξώδες του αποθηκευμένου στους  $-20^\circ\text{C}$  μονομερούς, αποστάζεται ξανά πριν τη χρήση του.



Σχήμα 5.6. Συσκευή καθαρισμού MMA από  $\text{CaH}_2$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Συνθετική πορεία αντιδράσεων – Μοριακός χαρακτηρισμός

6.1. Ομοπολυμερισμοί και συμπολυμερισμοί βινυλαιθέρων με πρόδρομο συμπλόκο αφνίου παρουσία βορανικών ενώσεων σε διαλύτη ακετονιτρίλιο

6.1.1. Ομοπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  σε διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CN}$  στους  $-20^\circ\text{C}$

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	2 mL
CEVE	1 mL (0,00985 mol)

$\theta$  :  $-20^\circ\text{C}$  και  $t$  : 24h

#### Πορεία της αντίδρασης.

Σε φιάλη τύπου Schlenk των 100mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, έχει εκδιωχθεί η υγρασία με παραμονή της φιάλης σε φούρνο στους  $150^\circ\text{C}$  για 24h, Η τοποθέτηση του απαρχητή και του ενεργοποιητή στη φιάλη Schlenk γίνεται στο glove box, υπό αδρανείς συνθήκες. Επομένως ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή ( $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$ : 34 mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol) και βορανικής ένωσης ( $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  : 80 mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol). Ακολουθεί η προσθήκη, υπό ανάδευση, ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο, 2 mL). Τα δύο αυτά σύμπλοκα αφήνονται για μία ώρα υπό ανάδευση ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του αφνοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς (CEVE: 1 mL, 0,00985 mol), η αντίδραση αφήνεται υπό αργό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης στους  $-20^\circ\text{C}$ ,

όπου και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος (τυπικά 24h) με την προσθήκη 1mL πιπεριδίνης. Στη συνέχεια, γίνεται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια μεθανόλης (περίπου 200mL), οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του πολυμερούς στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, αφήνεται λίγη ώρα στον απαγωγό να εξατμιστούν τα υπολείμματα μεθανόλης και συλλέγεται το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα τοποθετείται αρχικά στον απαγωγό και εν συνεχεία σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης. Ωστόσο, στην συγκεκριμένη θερμοκρασία ο πολυμερισμός δεν απέδωσε, όπως διαπιστώθηκε με τη χρήση SEC και NMR. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός του CEVE με το EVE σε διάφορες αναλογίες με τις ίδιες συνθήκες.

**6.1.2. Τυχαίος συπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του αιθυλο-βινυλαιθέρα με  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  σε διαλύτη  $\text{CH}_3\text{CN}$  στους  $-20^\circ\text{C}$**

**Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	2 mL
Αναλογίες EVE/CEVE	
80/20	1 mL ( $0,0104$ mol)/ 0,3 mL ( $0,0030$ mol)
60/40	0,7 mL ( $0,0073$ mol)/ 0,5 mL ( $0,0049$ mol)
50/50	0,6 mL ( $0,0062$ mol)/ 0,6 mL ( $0,0059$ mol)
40/60	0,5 mL ( $0,0052$ mol)/ 0,7 mL ( $0,0069$ mol)
20/80	0,2 mL ( $0,0021$ mol)/ 0,8mL ( $0,0079$ mol)

$\theta$  :  $-20^\circ\text{C}$  και  $t$  : 24h

Ένα τυπικό πείραμα συνίσταται στα εξής: σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, έχει εκδιωχθεί η υγρασία με παραμονή της φιάλης σε φούρνο στους  $150^\circ\text{C}$  για 24h, Η τοποθέτηση του απαρχητή και του ενεργοποιητή στη φιάλη Schlenk γίνεται στο glove box, υπό αδρανείς συνθήκες. Επομένως ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή ( $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$ : 34 mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol) και βορανικής ένωσης ( $[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  : 80 mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol). Ακολουθεί η προσθήκη, υπό ανάδευση, ποσότητας απεσταγμένου και Τα δύο αυτά σύμπλοκα αφήνονται για μία ώρα υπό ανάδευση ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του αφνοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερών CEVE και EVE, η αντίδραση αφήνεται υπό αργό και η συσκευή μεταφέρεται σε ψυκτικό μεθανόλης στους  $-20^\circ\text{C}$ , όπου

και παραμένει για το επιθυμητό χρονικό διάστημα. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος (τυπικά 24h) με την προσθήκη 1mL πιπεριδίνης. Στη συνέχεια, γίνεται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια εξανίου αν υπάρχει περισσότερο EVE ή μεθανόλης αν υπάρχει περισσότερο CEVE, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, αφήνεται λίγη ώρα στον απαγωγό να εξατμιστούν τα υπολείμματα μεθανόλης ή εξανίου και συλλέγεται το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα τοποθετείται αρχικά στον απαγωγό και εν συνεχεία σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ομοπολυμερισμός του CEVE στους 25°C. απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο, 2 mL).

### 6.1.3. Ομοπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους 25°C

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	2 mL
CEVE	1 mL (0,00985 mol)

$\theta$  : 25°C και  $t$  : 24h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.1.1 με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 25°C. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η N,N-διμεθυλο-ανιλίνη παγιδεύεται στην τελική μάζα του πολυμερούς και για αυτό έγινε εκχύλιση με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Έτσι το πολυμερές έμεινε στην οργανική φάση και η βάση



μετατράπηκε σε υδροχλωρικό άλας και πέρασε στη υδατική φάση. Στη συνέχεια έγιναν εκπλύσεις του διαλύματος του πολυμερούς με ουδέτερο διάλυμα νερού ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα οξέος.

#### **6.1.4. Τυχαίος Συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του αίθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $0^\circ\text{C}$**

##### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	10 mL
CEVE	1.9 mL (0,0182 mol)
EVE	4.1 mL (0,0424 mol)

$\theta$  :  $0^\circ\text{C}$  και  $t$  : 7h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.1.2 με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε σε παγόλουτρο στους  $0^\circ\text{C}$  για 7 ώρες.

#### **6.1.5. Τυχαίος Συμπολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα και του ισοβουτυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ στους $0^\circ\text{C}$**

##### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	6 mL
CEVE	0,9 mL (0,00885 mol)
iBVE	2,7 mL (0,0337 mol)

$\theta$  :  $0^\circ\text{C}$  και  $t$  : 14h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.1.2 με τη διαφορά ότι πραγματοποιήθηκε σε παγόλουτρο στους 0°C για 14 ώρες.

## **6.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα**

Τα πειράματα κινητικής μελέτης πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να βρεθεί η εξάρτηση της απόδοσης, του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών από το χρόνο της αντίδρασης. Για τα πειράματα αυτά, παρασκευάστηκαν διαλύματα του απαρχητή  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$  με βορανικό ενεργοποιητή σε ακετονιτρίλιο, απόλυτα γνωστής συγκέντρωσης. Το παραπάνω έγινε με σκοπό την καλή επαναληψιμότητα των ποσοτήτων των αντιδραστηρίων μεταξύ των αντιδράσεων. Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις, στις οποίες κάθε φορά η μοναδική παράμετρος που άλλαζε ήταν ο χρόνος τερματισμού. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα κινητικής με τη χρήση NMR.

### **6.2.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ (σταθμική μέθοδος)**

#### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	2 mL
CEVE	1 mL (0,00985 mol)

$\theta$  : 25°C και  $t$  : 0,5h, 1h, 2h, 3h, 5h, 7h

## Πορεία της αντίδρασης

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.1.1. με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις κινητικής τερματίστηκαν στις 0,5h, 1h, 2h, 3h, 5h, 7h και ότι πραγματοποιούνται σε θερμοστατημένο υρδόλουτρο στους 25 °C.

### 6.2.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ με τη χρήση NMR

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$	34 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$[\text{Me}_2\text{NHPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	80 mg ( $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	2 mL
CEVE	1 mL (0,00985 mol)

$\theta$  : 25°C και  $t$  : 0,5h, 1h, 2h, 3h, 5h, 7h

Σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, έχει εκδιωχθεί η υγρασία με παραμονή της φιάλης σε φούρνο στους 150°C για 24h, Η τοποθέτηση του απαρχητή και του ενεργοποιητή στη φιάλη Schlenk γίνεται στο glove box, υπό αδρανείς συνθήκες. Επομένως ζυγίζεται η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή ( $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2$ : 34 mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol) και βορανικής ένωσης ( $[\text{Me}_2\text{NHPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  : 80mg,  $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol). Ακολουθεί η προσθήκη, υπό ανάδευση, ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο, 2 mL). Τα δύο αυτά σύμπλοκα αφήνονται για μία ώρα σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 25 °C υπό ανάδευση, ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του αφνοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς (CEVE: 1mL. 0,00985 mol) και η αντίδραση αφήνεται υπό αργό. Στα επιθυμητά χρονικά διαστήματα μια μικρή ποσότητα απομακρύνεται από την αντίδραση

και τοποθετείται σε ένα δειγματολήπτη NMR ώστε να μετρηθεί η απόδοση της αντίδρασης. Μετά το τελευταίο δείγμα (7h) γίνεται τερματισμός με την προσθήκη 1 mL πιπεριδίνης. Στη συνέχεια, γίνεται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια μεθανόλης (περίπου 200mL), οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του πολυμερούς στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, αφήνεται λίγη ώρα στον απαγωγό να εξατμιστούν τα υπολείμματα μεθανόλης και συλλέγεται το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα τοποθετείται αρχικά στον απαγωγό και εν συνεχεία σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση.

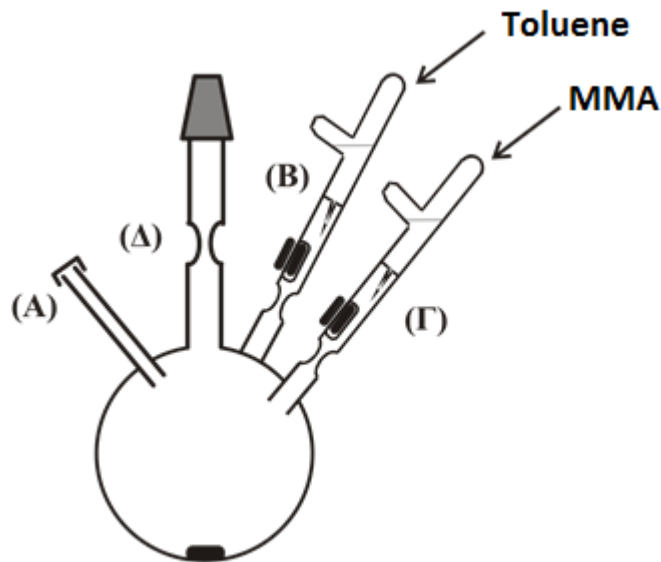
### **6.3 Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με απαρχητή το πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) (PCEVE)**

#### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

CuCl	0,23 g (0,00235 mol)
CuCl <sub>2</sub>	0,032 g (0,000235 mol)
Τολουόλιο (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	20 mL
PCEVE	0,25 g (0,00235 mol)
PMDETA	0,55 mL (0,00263 mol)
MMA	13 mL (0,12 mol)

θ : 90°C και t : 18 h

Λόγω της φύσεως του μακροαπαρχητή (κολλώδης υφή) δεν είναι εύκολη η εισαγωγή του στη φιάλη της αντίδρασης όπως συμβαίνει με τους κλασσικούς απαρχητές ή μακροαπαρχητές ATRP που έχουν πιο στερεή μορφή. Για αυτό το λόγο, πρώτα διαλύεται σε ένα ξηρό, μη υγροσκοπικό καλό διαλύτη (όπως το τολουόλιο) και εισάγεται στην φιάλη από τον παχύτομο σωλήνα (heavy wall) στο σημείο (A). Στη συνέχεια, ο διαλύτης εκδιώχνεται στη γραμμή κενού



**Σχήμα 6.1: Συσσκευή πολυμερισμού ATRP.**

και η συσκευή απαερώνεται για μία ώρα, ώστε να απομακρυνθούν οι διαλύτες και η υγρασία που πιθανώς έχουν εγκλωβιστεί στη μάζα του πολυμερούς. Έπειτα, εισάγονται οι ενώσεις του χαλκού που θα λειτουργήσουν ως καταλυτικό σύστημα και γίνεται εκ νέου απαέρωση. Ακολούθως, γίνεται προσθήκη με σύριγγα από το ελαστικό πώμα του υποκαταστάτη N,N,N',N'',N''-[(πενταμεθυλο)διαιθυλο]τριαμίνη (PMDETA). Η αναλογία απαρχηγή/ καταλύτη/ απενεργοποιητή/ υποκαταστάτη είναι 1:1:0,1:1,1. Γίνεται σύντηξη του heavy wall στο σημείο (A) και γίνεται η τελική απαέρωση του συστήματος. Με σύντηξη στο σημείο (Δ), η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού.

Στη συνέχεια, αφού θρυμματιστεί ο εύθραυστος υμένας που βρίσκεται στο σημείο (Γ), αφήνεται το διάλυμα του υποκαταστάτη/CuCl/CuCl<sub>2</sub>/PCEVE σε τολουόλιο υπό ανάδευση για περίπου δεκαπέντε λεπτά, έτσι ώστε να διαλυθεί ο μακροαπαρχητής και το μέσο να γίνει ομογενές. Θρυμματίζεται ο εύθραυστος υμένας που βρίσκεται στο σημείο (B), στο διάλυμα προστίθεται το μονομερές του MMA και ξεκινάει ο πολυμερισμός απουσία φωτός, ενώ η φιάλη πολυμερισμού βρίσκεται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 90 °C.

Ο τερματισμός του πολυμερισμού, πραγματοποιείται με τοποθέτηση της συσκευής σε πάγο και αφού κρυώσει το μίγμα, εισάγεται ατμοσφαιρικός

αέρας στο σύστημα. Η χρονική διάρκεια του πολυμερισμού καθορίζεται από το ιξώδες του διαλύματος ή από την επιθυμητή απόδοση του πολυμερισμού. Δηλαδή, στην περίπτωση που επιδιώκονται μεγάλες αποδόσεις ο πολυμερισμός τερματίζεται όταν η ανάδευση του διαλύματος εμποδίζεται έντονα από το σχηματισμένο πολυμερές, είτε σε μικρή απόδοση, όταν επιδιώκεται να παραμείνουν τα ακραία άτομα στις πολυμερικές αλυσίδες. Επισημαίνεται, ότι παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης που οδηγούν σε σχεδόν πλήρη μετατροπή του μονομερούς, δεν αυξάνουν την πολυδιασπορά των μοριακών βαρών του τελικού πολυμερούς, αλλά πιθανότατα προκαλούν την απώλεια των τελικών ομάδων χλωρίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, ο τερματισμός έγινε στις 18 ώρες όταν το ιξώδες του διαλύματος είχε αυξηθεί σημαντικά.

Το πολυμερές καταβυθίζεται σε μεγάλη ποσότητα μεθανόλης, αφήνεται στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για μία νύχτα και στη συνέχεια απομακρύνεται ο καταλύτης.

### **Απομάκρυνση χαλκού από το εμβολιασμένο συμπολυμερές**

Μετά το τέλος του πολυμερισμού και την καταβύθιση η μεθανόλη έχει απορροφήσει ένα μεγάλο μέρος του καταλυτικού χαλκού αλλά ένα μέρος του εξακολουθεί να είναι προσροφημένο στο πολυμερές. Για τον καθαρισμό του πολυμερούς από τον καταλύτη το πολυμερές διαλύεται σε THF και πέρασαν από στήλη που περιείχε silica gel διαμέτρου πόρων 0,063-0,2mm.

Αρχικά, η στήλη (Σχήμα 6.3) 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 από βαμβάκι, ώστε να μην περάσει η silica στο διάλυμα. Ακολουθεί έκπλυση του πληρωτικού υλικού με THF δύο έως τρεις φορές. Έπειτα, τοποθετείται στη στήλη το διάλυμα του πολυμερούς και ακολουθούν εκπλύσεις του περιεχομένου της στήλης με THF μέχρις ότου συλλεχθεί όλο το διάλυμα του πολυμερούς. Στη συνέχεια τα διαλύματα των πολυμερών που συλλέγονται από τη στήλη, συμπυκνώνονται και ξηραίνονται υπό κενό.



#### 6.4. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του πολυμερούς PCEVE και συμπολυμερών του σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδας

Τα πειράματα μετατροπής της ομάδας χλωρίου πραγματοποιήθηκαν με στόχο να φτιαχτούν εμβολιασμένα συμπολυμερή βινυλαιθέρων με πολυπεπτίδια. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους. Αρχικά, με τη σύνθεση ενός πολυπεπτιδίου που διαθέτει ως ακραία ομάδα έναν τριπλό δεσμό, ο οποίος στη συνέχεια μπορεί με χημεία κλικ να εισαχθεί στην αλυσίδα του πολυμερούς με τις ομάδες αζιδίων. Εναλλακτικά, γίνεται μετατροπή των ομάδων αζιδίου σε αμινομάδες με αναγωγή Staudinger και στη συνέχεια οι αμινομάδες λειτουργούν ως απαραίτητες πολυμερισμού πεπτιδίων.

##### 6.4.1 Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του PCEVE σε ομάδες αζιδίου

###### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

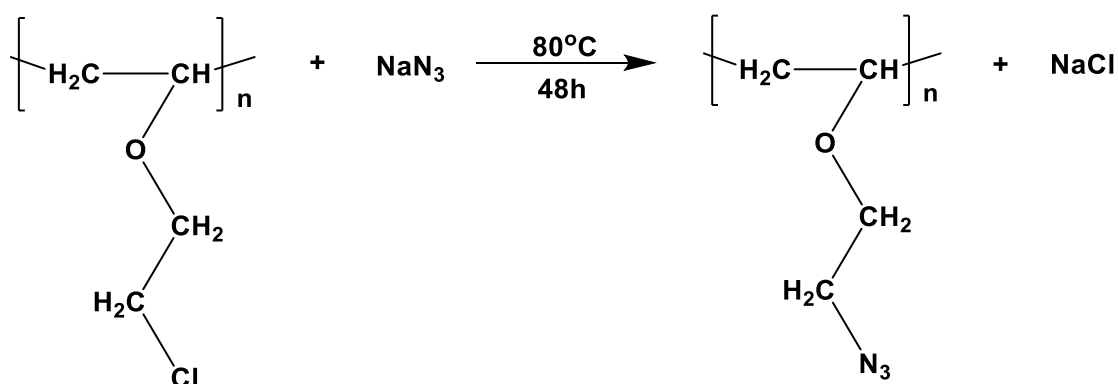
PCEVE	0,5 g (0,00469 mol)
NaN <sub>3</sub>	3 g (0,0469 mol)
DMF	75 mL

θ : 80°C και t : 48 h

Ένα τυπικό πείραμα συνίσταται στα εξής βήματα: Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα από το αζίδιο του νατρίου (NaN<sub>3</sub>) και εισάγεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια, το αρχικό πολυμερές διαλύεται σε μια ποσότητα N,N-διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF), μεταφέρεται στη φιάλη, όπου θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση και συμπληρώνεται διαλύτης έτσι ώστε το σχεδόν αδιάλυτο NaN<sub>3</sub> να διασπείρεται παντού με την ανάδευση. Έπειτα, η συσκευή αφήνεται σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 80°C για δύο ημέρες με έντονη



ανάδευση. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση απομακρύνεται το DMF με απόσταξη υπό κενό και το πολυμερές διαλύεται σε χλωροφόρμιο  $\text{CHCl}_3$ , ενώ το μίγμα χλωριούχου νατρίου και αζιδίου του νατρίου παραμένει αδιάλυτο. Για την πλήρη απομάκρυνση τους το διάλυμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και προστίθεται απιονισμένο  $\text{H}_2\text{O}$  ανάλογα με την ποσότητα του διαλύματος. Ακολούθως, γίνεται εκχύλιση της οργανικής φάσης, ενώ τα άλατα παραμένουν στην υδατική φάση. Το διάλυμα του πολυμερούς μεταφέρεται σε προζυγισμένο δοχείο και αφήνεται στον απαγωγό προς απομάκρυνση των διαλυτών και στη συνέχεια σε φούρνο κενού για την πλήρη ξήρανση του πολυμερούς. Η αντίδραση επιβεβαιώνεται με φασματοσκοπία υπερύθρου IR.



Σχήμα 6.4. Πυρηνόφιλη υποκατάσταση της ομάδας χλωρίου από ομάδα αζιδίου

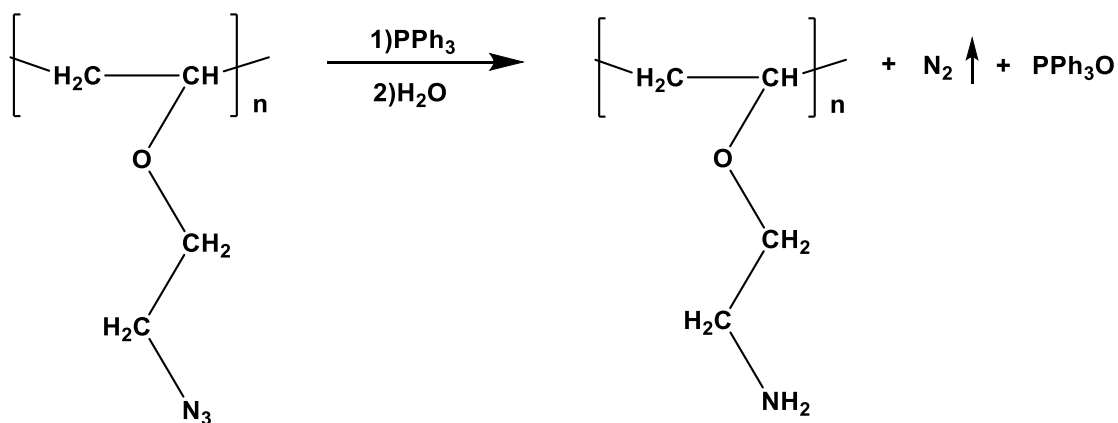
#### 6.4.2. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του PAzEVE σε αμινομάδες

##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

PAzEVE	0,45 g (0,00398 mol)
PPh <sub>3</sub>	2 g (0,00763 mol)
H <sub>2</sub> O	1,5 mL (0,083 mol)
THF	15 mL
MeOH	15 mL

θ : 25°C και t : 24 h

Ένα τυπικό πείραμα πραγματοποιείται ως εξής: Μια ποσότητα πολυ-(2-αζιδοαιθυλο-βινυλαιθέρα) PAzEVE διαλύεται σε τετραϋδροφουράνιο THF (2-5 mL περίπου) και μεταφέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα. Ζυγίζεται η επιθυμητή ποσότητα τριφαινυλοφωσφίνης PPh<sub>3</sub> (2 g), διαλύεται σε μια μικρή ποσότητα THF και μεταφέρεται το διάλυμα στη φιάλη. Στη συνέχεια, συμπληρώνεται THF μέχρι τα 15mL και προστίθενται 15 mL μεθανόλης. Έπειτα, προστίθεται 1,5 mL H<sub>2</sub>O και η αντίδραση αφήνεται υπό κενό και ανάδευση σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους 25°C. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση το διάλυμα αποχύνεται σε περίσσεια τολουολίου (200-300 mL) και αφήνεται στους -20°C για την πλήρη καταβύθιση του πολυμερούς. Το υπερκείμενο υγρό διηθείται σε ηθμό και το ίζημα στο ποτήρι καθώς και στον ηθμό εκπλένονται με τολουόλιο για την πλήρη απομάκρυνση της τριφαινυλο-φωσφίνης και του τριφαινυλο-φωσφινόξειδίου. Τέλος, το πολυμερές συλέγεται με μια μικρή ποσότητα MeOH και μεταφέρεται σε προζυγιασμένο δοχείο. Το δοχείο αφήνεται στον απαγωγό για απομάκρυνση των διαλυτών και στη συνέχεια σε φούρνο κενού για την πλήρη ξήρανσή του. Το προϊόν πολυ-(2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρας) αποδείχτηκε ότι είναι διαλυτό μόνο στο νερό και στη μεθανόλη.



Σχήμα 6.5. Αναγωγή Staudinger της ομάδας αζιδίου προς αμινομάδα

### 6.4.3. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του P(EVE-co-CEVE) σε ομάδες αζιδίου

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

P(EVE-co-CEVE)	0,6 g (0,00117 mol Cl)
NaN <sub>3</sub>	0,76 g (0,0117 mol)
DMF	50 mL

θ : 80°C και t : 48 h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.4.1 με το τελικό προϊόν να είναι το P(EVE-co-AzEVE).

#### 6.4.4. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του P(EVE-co-AzEVE) σε αμινομάδες

##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

P(EVE-co-AzEVE)	0,6 g (0,00117 mol N <sub>3</sub> )
PPh <sub>3</sub>	0,6 g (0,00763 mol)
H <sub>2</sub> O	0,5 mL (0,083 mol)
THF	10 mL
MeOH	10 mL

θ : 25°C και t : 24 h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.4.1. Ωστόσο, λόγω μη εύρεσης διαλύτη που να μπορεί να διαχωρίσει την τριφαίνυλοφωσφίνη και τα παράγωγά της από το πολυμερές, καθώς διαλύονταν στους ίδιους διαλύτες, το πολυμερές δεν καθαρίστηκε επαρκώς.

#### 6.4.5. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου του P(iBVE-co-CEVE) σε ομάδες αζιδίου

##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

P(iBVE-co-CEVE)	1 g (0,0029 mol Cl)
NaN <sub>3</sub>	1.9 g (0,029 mol)
DMF	50 mL

θ : 80°C και t : 48 h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.4.1 με το τελικό προϊόν να είναι το P(iBVE-co-AzEVE).

#### 6.4.6. Μετατροπή των ομάδων αζιδίου του P(EVE-co-AzEVE) σε αμινομάδες

##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

P(EVE-co-AzEVE)	0,6 g (0,00117 mol N <sub>3</sub> )
PPh <sub>3</sub>	1 g (0,0038 mol)
H <sub>2</sub> O	0,75 mL (0,042 mol)
THF	10 mL
MeOH	10 mL

θ : 25°C και t : 24 h

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 6.4.1. Ωστόσο, λόγω μη εύρεσης διαλύτη που να μπορεί να διαχωρίσει την τριφαίνυλοφωσφίνη και τα παράγωγά της από το πολυμερές, καθώς διαλύονταν στους ίδιους διαλύτες, το πολυμερές δεν καθαρίστηκε επαρκώς.

#### 6.5. Σύνθεση της πολυμερικής βούρτσας PAzEVE-g-PBLG με τη χρήση χημείας κλικ

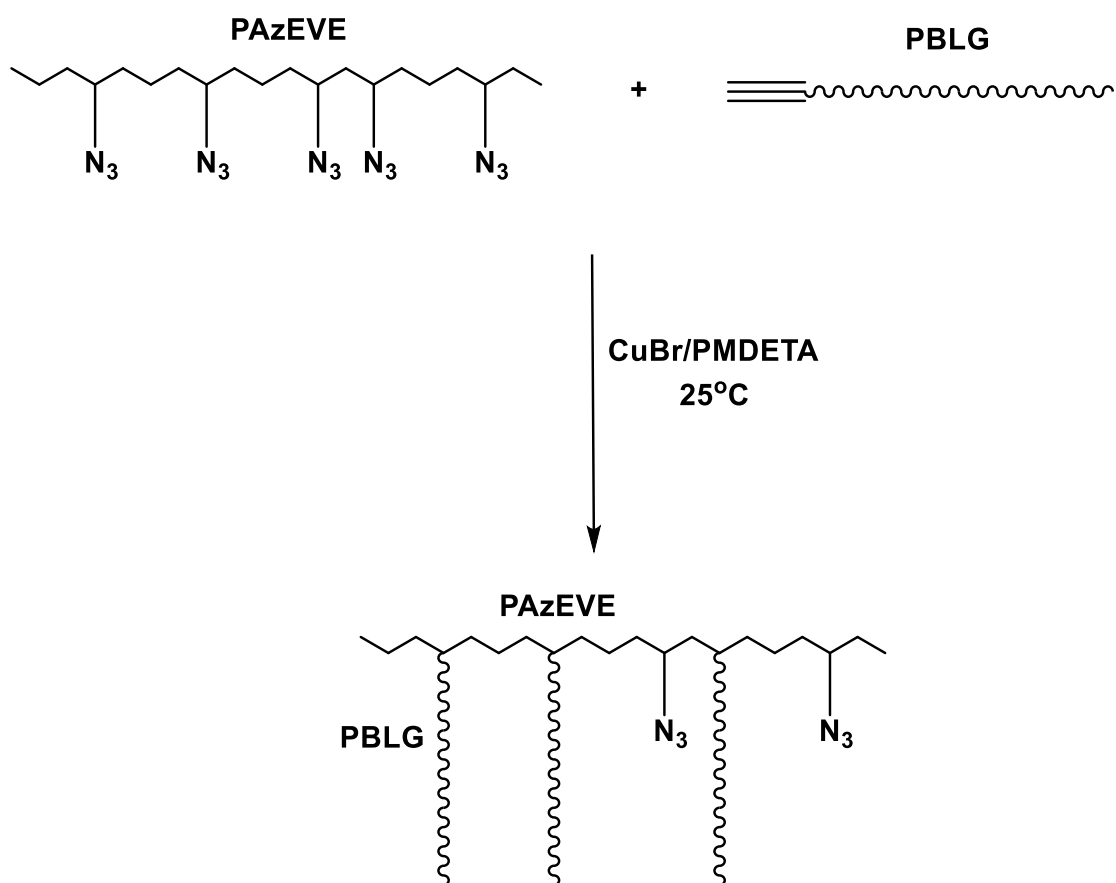
##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

PAzEVE	0,029 g (0,00398 mol)
α-alkyne-PBLG	0,27 g (0,00763 mol)
DMF	15 mL (0,083 mol)
CuBr	0,0162 g
PMDETA	0,024 mL

θ : 25°C και t : 24 h

Αρχικά, διαλύονται σε DMF οι επιθυμητές ποσότητες των δύο πολυμερών και φέρονται στη φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια συμπληρώνεται ο όγκος του DMF ώσπου να

φτάσει τα 15 mL. Προστίθενται ο καταλύτης και ο υποκαταστάτης και η αντίδραση αφήνεται υπό κενό για 24 h σε θερμοστατημένο λουτρό στους 25°C. Το πολυμερές καθαρίζεται από τον χαλκό με τον εξής τρόπο: Το διάλυμα της αντίδρασης αποχύνεται σε μεγάλη περίσσεια υδατικού διαλύματος αμμωνίας 25% v/v, η οποία συμπλέκεται με τον χαλκό και απομακρύνεται από το πολυμερές. Το πολυμερές, το οποίο συγκεντρώθηκε στην επιφάνεια του υδατικού διαλύματος, συλλέγεται με διήθηση από ηθμό και γίνονται εκπλύσεις με διαιθυλεθαίρα. Στη συνέχεια, αφήνεται για ξήρανση σε φούρνο κενού για μία μέρα.



Σχήμα 6.6. Σύνθεση του πολυμερικής βούρτσας PAzEVE-g-PBLG με χρήση χημείας click

## 6.6. Πειράματα πολυμερισμού βινυλαιθέρων με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

### 6.6.1. Σύνθεση του συμπλόκου $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$\text{CrTiCl}_3$	0,100 g (0,000455 mol)
$\text{SbCl}_5$	0,32 mL (0,00025 mol)
$\text{CH}_3\text{CN}$	5 mL

t: 4 h

Ζυγίζεται στο glove box η επιθυμητή ποσότητα του αρχικού συμπλόκου ( $\text{CrTiCl}_3$  100 mg) και μεταφέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο στους  $150^\circ\text{C}$ . Στη συνέχεια, προστίθενται 3 mL διαλύτη και αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση του συμπλόκου. Ακολούθως προσαρμόζεται στη φιάλη σταγονομετρικό χωνί, στο οποίο προστίθενται η ένωση του αντιμονίου και ο υπόλοιπος όγκος διαλύτη. Η κατά mol αναλογία  $\text{CrTiCl}_3/\text{SbCl}_5$  είναι 1:5 ώστε να προκύψει το τρισθενές σύμπλοκο. Έπειτα, η συσκευή σφραγίζεται και αφαιρείται από το glove box. Αφού η φιάλη ψυχθεί έως τους  $0^\circ\text{C}$  με παγόλουτρο, γίνεται αργή και στάγδην προσθήκη του διαλύματος  $\text{SbCl}_5$  στο διάλυμα του συμπλόκου. Η αντίδραση είναι έντονα εξώθερμη και για αυτό υπάρχει διαρκής ανάδευση. Το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα του διαλύματος του  $\text{CrTiCl}_3$  γίνεται με την πάροδο του χρόνου πιο σκούρο και μετά από 4h έχει ένα έντονο μπλε/μωβ χρώμα. Στο στάδιο αυτό, απομακρύνεται ο διαλύτης στη γραμμή κενού και η φιάλη αφήνεται υπό δυναμικό κενό για 2-3 h για την πλήρη ξήρανση του προϊόντος  $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ . Το τελικό σύμπλοκο έχει ένα έντονο μπλε χρώμα.

### 6.6.2. Πολυμερισμοί βινυλαιθέρων με χρήση του συμπλόκου $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Το σύμπλοκο  $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό του EVE που είναι πιο απλός βινυλαιθέρας, αλλά εξαιτίας του πολύ γρήγορου πολυμερισμού του και των μεγάλων κατανομών που είχε το προϊόν στη συνέχεια προτιμήθηκε ο πολυμερισμός του CEVE που είναι πιο αργός. Χαρακτηριστικό των πολυμερισμών αυτών είναι ότι δεν χρειάζεται ενεργοποιητής για το σύμπλοκο και ότι το αντισταθμιστικό ανιόν είναι μέρος του απαρχητή.

#### 6.6.1.α. Πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

##### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  0,140 g (0,000106 mol)

EVE 1 mL (0,0104 mol)

$\text{CH}_3\text{CN}$  2 mL

t: 1 h

Ζυγίζεται στο glove box η επιθυμητή ποσότητα του συμπλόκου  $[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  (140mg) και μεταφέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο στους 150°C. Στη συνέχεια, προστίθεται ο διαλύτης και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση του συμπλόκου, δίνοντας ένα πράσινο-μπλε χρώμα στο διάλυμα. Έπειτα, γίνεται η προσθήκη του μονομερούς, η οποία παρατηρήθηκε ότι προκαλεί έντονα εξώθερμη αντίδραση σε βαθμό που οδηγούσε σε εξάτμιση του μονομερούς (σ.ζ.: 36°C). Το διάλυμα απέκτησε ένα έντονο μωβ χρώμα και αφού πέρασε μία ώρα συλλέχθηκε δείγμα για μελέτη στο NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση είχε ολοκληρωθεί. Ο τερματισμός γίνεται με την προσθήκη 1mL πιπεριδίνης. Το ακετονιτρίλιο εκδιώχνεται από τη φιάλη με απόσταξη υπό κενό, το πολυμερές



επαναδιαλύεται σε χλωροφόρμιο και στη συνέχεια γίνεται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια n-επτανίου, οπότε έχουμε καταβύθιση των παραπροϊόντων της αντίδρασης. Ακολουθεί τοποθέτηση στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή τους. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, συλλέγεται και αφήνεται μια μέρα στον απαγωγό να εξατμιστούν τα υπολείμματα επτανίου. Τελικά, το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, συλλέγεται με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα αφήνεται στον απαγωγό μέχρι την απομάκρυνση των διαλυτών και τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του. Από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών διαπιστώθηκαν μεγάλες κατανομές, οπότε στη συνέχεια δοκιμάστηκε η αντίδραση πολυμερισμού του CEVE με το σύμπλοκο καθώς είναι πιο αργή.

#### **6.6.1.β. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$**

Για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για τον πολυμερισμό πραγματοποιήθηκε μια σειρά 5 πειραμάτων.

#### **Πείραμα 1**

#### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  0,140 g (0,000106 mol)

CEVE 1 mL (0,00984 mol)

$\text{CH}_3\text{CN}$  2 mL

Ζυγίζεται στο glove box η επιθυμητή ποσότητα του συμπλόκου  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  (140mg) και μεταφέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο στους 150°C. Στη συνέχεια, προστίθεται ο διαλύτης και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση

μέχρι την πλήρη διάλυση του συμπλόκου, δίνοντας ένα καφετί χρώμα στο διάλυμα. Έπειτα, γίνεται αργή και στάγδην προσθήκη του μονομερούς, η οποία παρατηρήθηκε ότι προκαλεί έντονα εξώθερμη αντίδραση. Το διάλυμα απέκτησε ένα έντονο μπλε χρώμα και αφού πέρασαν δέκα λεπτά συλλέχθηκε δείγμα για μελέτη στο NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση είχε ολοκληρωθεί. Ο τερματισμός γίνεται με την προσθήκη 0,5mL πιπεριδίνης οπότε και γίνεται κίτρινο το διάλυμα (διάσπαση του συμπλόκου). Το ακετονιτρίλιο εκδιώχνεται από τη φιάλη με απόσταξη υπό κενό, το πολυμερές επαναδιαλύεται σε χλωροφόρμιο και στη συνέχεια γίνεται απόχυση του διαλύματος σε περίσσεια μεθανόλης, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερούς. Ακολουθεί τοποθέτηση στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, και το πολυμερές αφήνεται για λίγη ώρα στον απαγωγό ώστε να εξατμιστούν τα υπολείμματα μεθανόλης. Τελικά, το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, συλλέγεται με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα αφήνεται στον απαγωγό προς απομάκρυνση των διαλυτών και τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

## **Πείραμα 2**

### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$[\text{CrTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  0,070 g (0,000106 mol)

CEVE 1 mL (0,00984 mol)

$\text{CH}_3\text{CN}$  10 mL

Η πορεία είναι η ίδια με αυτή που πραγματοποιήθηκε στο πείραμα 1 με τη διαφορά ότι η ποσότητα του συμπλόκου ήταν η μισή και η ποσότητα του διαλύτη ήταν πενταπλάσια. Επίσης το διάλυμα του συμπλόκου είχε αρχικά κίτρινο χρώμα και μετά την προσθήκη του μονομερούς απέκτησε ένα πράσινο-μπλε χρώμα.

### Πείραμα 3

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  0,0,035 g (0,000106 mol)

CEVE 0,5 mL (0,00984 mol)

$\text{CH}_3\text{CN}$  1 mL

Η πορεία είναι η ίδια με αυτή που πραγματοποιήθηκε στο πείραμα 1 με τη διαφορά ότι οι ποσότητες των αντιδρώντων είναι μικρότερες. Επίσης το διάλυμα του συμπλόκου είχε αρχικά κίτρινο χρώμα και μετά την προσθήκη του μονομερούς απέκτησε ένα πράσινο-μπλε χρώμα.

### Πείραμα 4

#### Αντιδραστήρια – Ποσότητες:

$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  0,0,035 g (0,000106 mol)

CEVE 0,5 mL (0,00984 mol)

$\text{CH}_3\text{CN}$  1 mL

Ζυγίζεται στο glove box η επιθυμητή ποσότητα του συμπλόκου  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  (140mg) και μεταφέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL, η οποία έχει ξηρανθεί σε φούρνο στους 150°C. Στη συνέχεια, προστίθεται η μισή ποσότητα του διαλύτη και το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση του συμπλόκου, δίνοντας ένα κίτρινο χρώμα στο διάλυμα. Έπειτα, προσαρμόζεται στη φιάλη σταγονομετρικό χωνί όπου προστίθεται το μονομερές και η υπόλοιπη ποσότητα του διαλύτη. Η συσκευή απομακρύνεται από το glove box και

τοποθετείται σε παγόλουτρο. Ακολούθως γίνεται αργή και στάγδην προσθήκη του διαλύματος του μονομερούς, η οποία γίνεται πιο ομαλά σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα αφού η θερμότητα απορροφάται από τον πάγο. Το διάλυμα απέκτησε ένα πράσινο-μπλε χρώμα και αφού πέρασαν δύο λεπτά συλλέχθηκε δείγμα για μελέτη στο NMR, οπότε και διαπιστώθηκε ότι η αντίδραση είχε ολοκληρωθεί. Ο τερματισμός γίνεται με την προσθήκη 0,5mL πιπεριδίνης οπότε και γίνεται κίτρινο το διάλυμα (διάσπαση του συμπλόκου). Το ακετονιτρίλιο εκδιώχνεται από τη φιάλη με απόσταξη υπό κενό, το πολυμερές επαναδιαλύεται σε χλωροφόρμιο, διηθείται ώστε να διαχωριστεί από πιθανά αδιάλυτα άλατα της πιπεριδίνης και στη συνέχεια γίνεται απόχυση του διαλύματος σε περίσσεια μεθανόλης, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερούς. Ακολουθεί τοποθέτηση στο ψυγείο (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του. Έπειτα γίνεται απόχυση του υπερκείμενου υγρού, και το πολυμερές αφήνεται για λίγη ώρα στον απαγωγό ώστε να εξατμιστούν τα υπολείμματα μεθανόλης. Τελικά, το πολυμερές που είναι σε παχύρρευστη μορφή, συλλέγεται με τη βοήθεια χλωροφορμίου ή διχλωρομεθανίου. Το δείγμα αφήνεται στον απαγωγό προς απομάκρυνση των διαλυτών και τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

### **Πείραμα 5**

#### **Αντιδραστήρια – Ποσότητες:**

$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$	0,0,035 g (0,000106 mol)
CEVE	0,5 mL (0,00984 mol)
CH <sub>3</sub> CN	5 mL

Η πορεία είναι η ίδια που ακολουθήθηκε και στο πείραμα 4, αλλά με μεγαλύτερη ποσότητα διαλύτη. Στο συγκεκριμένο πείραμα το διάλυμα πρώτα είχε κίτρινο χρώμα, ενώ κατά την προσθήκη του μονομερούς έγινε σταδιακά μπλε, ανοιχτό πράσινο και τελικά σκούρο πράσινο. Κατά τον

τερματισμό με την πιπεριδίνη το διάλυμα έγινε πρώτα διάφανο και αργότερα ανοιχτό κίτρινο όπως και στα υπόλοιπα πειράματα με το CEVE.

## **6.7. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού**

### **6.7.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC**

Τα πειράματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών εκτελούνται με όργανο το οποίο συνίσταται από αντλία (Water Model 510, Waters 60F & 600 Controler), έναν εισαγωγέα δείγματος (sample injector Waters Model U6K), ένα διαφορικό διαθλασίμετρο (Waters Model 401, Waters Model 410), έναν ανιχνευτή U.V (Waters Model 486, Waters Model 996 Photodiode Array Detector) καθώς και τρεις στήλες τύπου  $\mu$ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων από 103 ως 106 Å, οι οποίες και θερμοστατούνται στους 40°C ή στους 60°C (DMF). Η κινητή φάση (διαλύτης), στο σύνολο των πειραμάτων, είναι DMF, THF ή CHCl<sub>3</sub> με ροή 1 ml/min, ενώ τα όργανα βαθμονομήθηκαν με πρότυπα PS.

### **6.7.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, <sup>1</sup>H-NMR**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (<sup>1</sup>H-NMR), χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των πολυμερών και τον προσδιορισμό της σύστασης των συμπολυμερών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, CDCl<sub>3</sub>, σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

### **6.7.3. Φασματομετρία υπερύθρου IR (FTIR)**

Η φασματομετρία υπερύθρου (IR) χρησιμοποιήθηκε για την επιβεβαίωση των οργανικών αντιδράσεων πάνω στις πολυμερικές αλυσίδες, όπως η

μετατροπή της ομάδας χλωρίου σε ομάδα αζιδίου. Η διαδικασία λήψης δείγματος ήταν η εξής: Μία πολύ μικρή ποσότητα δείγματος αναμιγνύεται με 200 mg ξηρού βρωμιούχου καλίου και συμπιέζεται σε μορφή δισκίου με άσκηση πίεσης μερικών τόνων ανά  $\text{cm}^2$ . Στη συνέχεια, αφού ληφθεί πρότυπο φάσμα (μέτρηση χωρίς δισκίο), μετρείται η απορρόφηση του δείγματος στο υπέρυθρο σε συσκευή Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR.

#### **6.7.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

Η διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης των συντεθέντων πολυμερών. Αρχικά, ζυγίζεται δείγμα μάζας μικρότερης των 10 mg και τοποθετείται στο ειδικό δισκίο για τη μέτρηση. Στη συνέχεια, συμπιέζεται με το πώμα ώστε να είναι καλά σφραγισμένο. Πριν τη μέτρηση, γίνεται ανόπτηση του δείγματος με θέρμανση στους 50-100°C ανάλογα με το πολυμερές. Στη συνέχεια ψύχεται μέχρι τους -100°C και αφήνεται υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης σε συσκευή DSC 2910 από την TA Instruments. Από την καμπύλη που προκύπτει με το πρόγραμμα TA Universal Analysis παίρνουμε την τιμή του  $T_g$ .

#### **6.7.5 Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)**

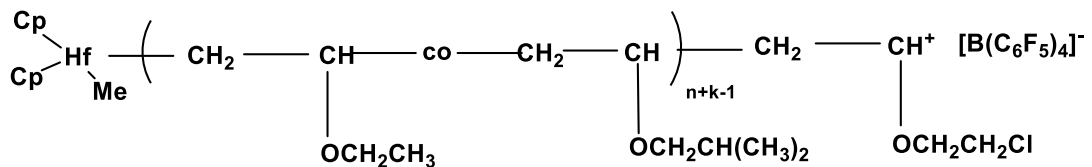
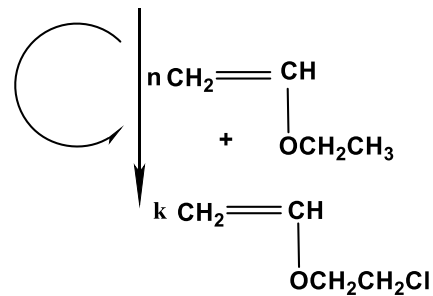
Κατά τη διάρκεια μιας θερμοσταθμικής ανάλυσης το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (ατμόσφαιρα, ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία και λοιπά) και καταγράφονται συνεχώς η μάζα του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Οι μετρήσεις για την παρούσα εργασία έγιναν σε συσκευή Thermogravimetric Analyzer Q50 (TGA Q50) της εταιρίας TA Instruments. Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιούταν ήταν μεγαλύτερη των 5 mg και η θέρμανση ξεκινούσε από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου φτάσει τους 600 °C. Το κάθε δείγμα θερμαινόταν με έξι διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας: 3, 5, 7, 10, 15 και 20°C/min. Η θέρμανση γινόταν σε ατμόσφαιρα αζώτου  $\text{N}_2$ , ο ρυθμός διαβίβασης του οποίου ήταν 40mL/min.

### III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

#### Αντίδρασεις πολυμερισμού βινυλαιθέρων στους -20°C

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2 / [\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  για τον πολυμερισμό του CEVE στους -20°C. Ωστόσο, ο πολυμερισμός του δεν ήταν αποδοτικός σε αυτή τη θερμοκρασία. Η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε αρκετές φορές χωρίς επιτυχία, όπως διαπιστώθηκε από την ανάλυση των προϊόντων. Στη συνέχεια, δοκιμάστηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός του CEVE με το EVE σε διάφορες αναλογίες με το ίδιο σύστημα. Ακολουθεί ο μηχανισμός σύνθεσης των συμπολυμερών P(EVE-co-CEVE).



Σχήμα 7.1. Αντίδραση συμπολυμερισμού του αιθυλο-βινυλαιθέρα και του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα

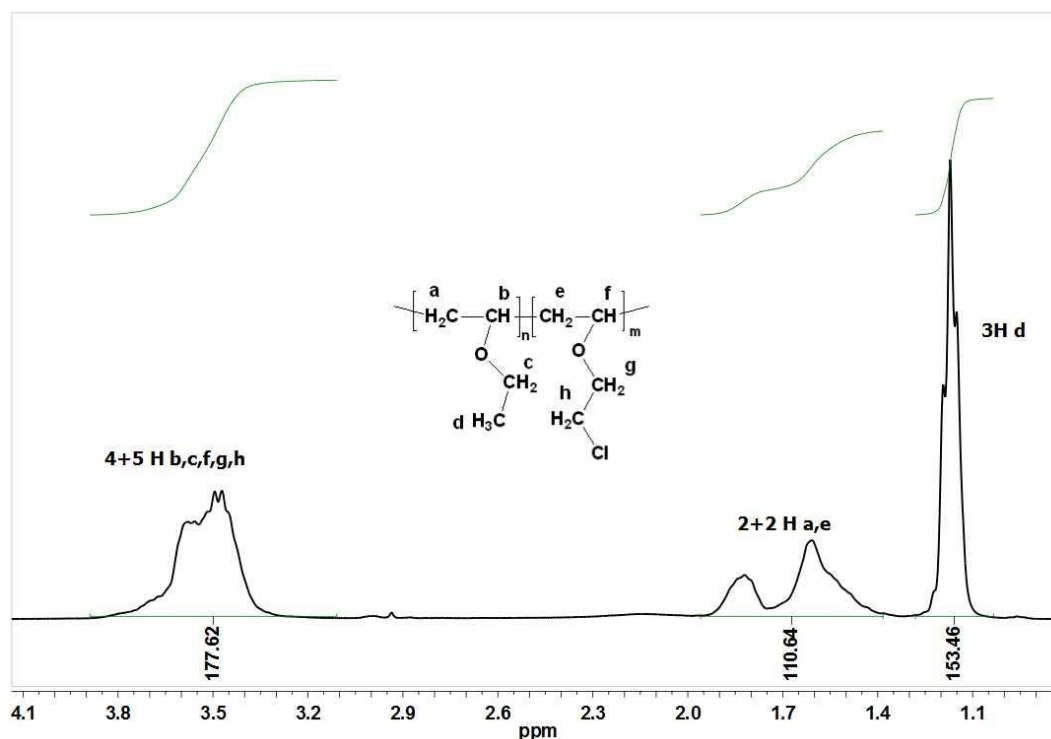
Οι αναλογίες μονομερών EVE/CEVE που χρησιμοποιήθηκαν για τους συμπολυμερισμούς ήταν 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80 και ο

πολυμερισμός διεξάχθηκε για 24 h. Τα δύο τελευταία πειράματα, όμως, δεν έδωσαν πολυμερές όπως προέκυψε από την ανάλυση των προϊόντων. Τα αποτελέσματα των τριών επιτυχών συμπολυμερισμών σε αυτή τη θερμοκρασία παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7.1. Αποτελέσματα των συμπολυμερισμών του αίθυλο-βινυλαιθέρα με τον 2-χλωροαίθυλο-βινυλαιθέρα στους -20°C

Συμπολυμερές	Απόδοση (%)	Mw	Mn	I	Σύσταση EVE/CEVE%
80/20	28,1	3300	1700	1.89	92/8
60/40	22,9	3400	2300	1.50	77/23
50/50	10,4	2500	1600	1.51	87/13

Σε όλες τις αναλογίες το θεωρητικό μοριακό βάρος ήταν 10000. Ακολουθεί ενδεικτικό φάσμα NMR ενός από τα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν.



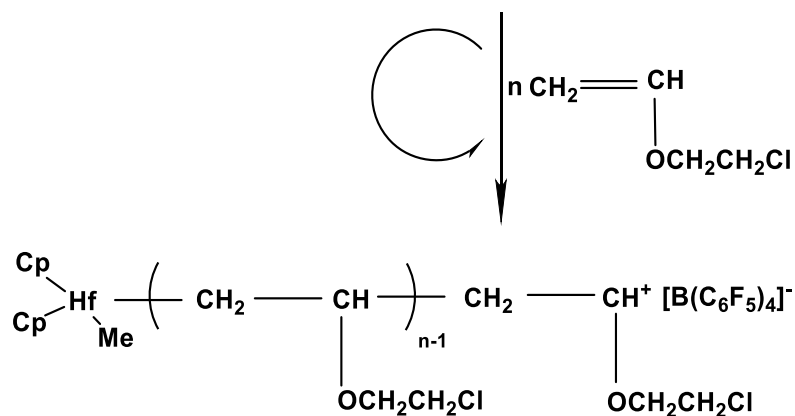
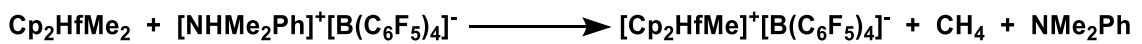
Σχήμα 7.2. Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του συμπολυμερούς P(EVE-co-CEVE) 80-20



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα με χρήση του συστήματος $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ στους $25^\circ\text{C}$

Ο πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα με το σύστημα  $\text{Cp}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  πραγματοποιείται σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



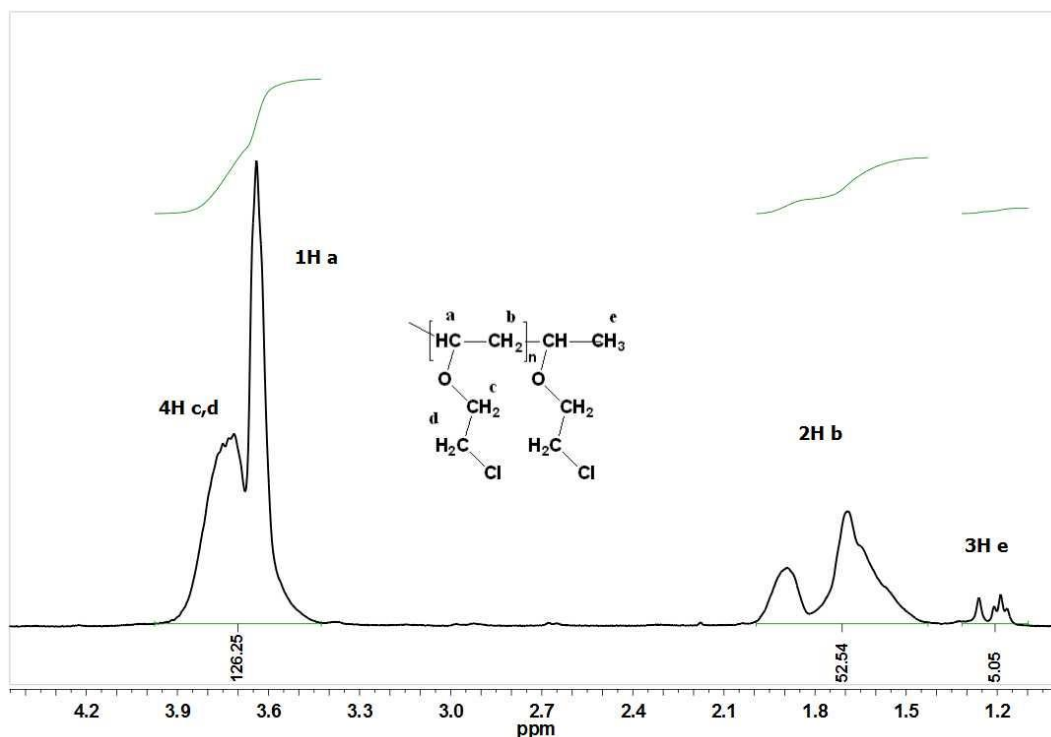
Σχήμα 8.1. Αντίδραση πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα

Η σύνθεση του πολυμερούς έγινε σε θερμοστατημένο υδρόλουτρο στους  $25^\circ\text{C}$  και ο χρόνος πολυμερισμού ήταν 24 ώρες. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 8.1. Αποτελέσματα του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$ (mol)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mol)	[CEVE] (M)	$M_w$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor
$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	3	18000	1.19	10000

Η απόδοση της παραπάνω αντίδρασης ήταν 63%. Επίσης, υπολογίστηκε από SEC σε DMF τόσο το μοριακό βάρος του πολυμερούς όσο και η διασπορά των μοριακών βαρών. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό φάσμα NMR του πολυμερούς.



Σχήμα 8.2. Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του ομοπολυμερούς του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα (PCEVE)

### 8.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ σε διαλύτη $\text{CH}_3\text{CN}$ .

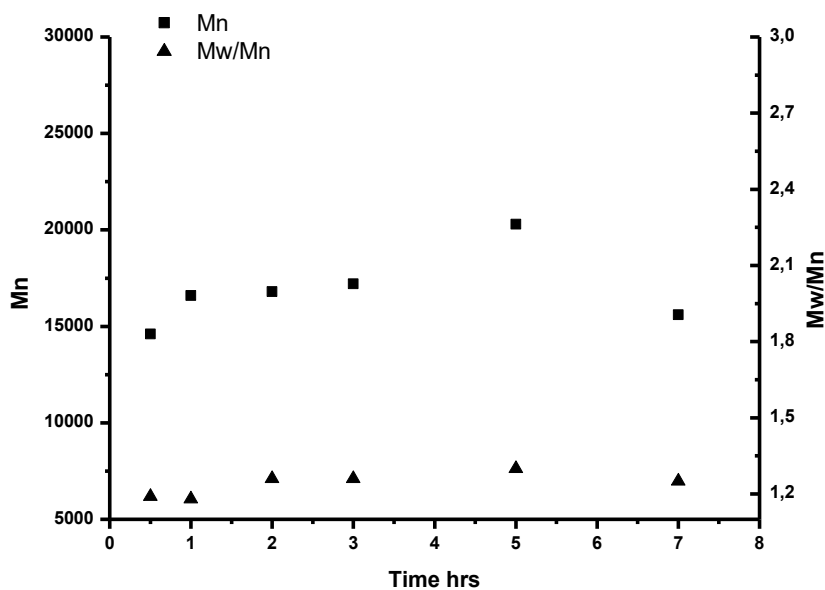
Προκειμένου να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά της αντίδρασης πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο του αφνίου και βορανικό ενεργοποιητή με αντισταθμιστικό ανιόν ανιλίνης, έγινε κινητική μελέτη του πολυμερισμού του με δύο τρόπους. Ο ένας τρόπος περιλάμβανε την πραγματοποίηση πολλαπλών πειραμάτων όπου τα αντιδραστήρια είχαν την ίδια συγκέντρωση, αλλά διαφοροποιούνταν ο χρόνος τερματισμού (σταθμική μέθοδος). Ο δεύτερος τρόπος περιλάμβανε την πραγματοποίηση ενός μόνο πειράματος, από το οποίο παίρνονταν, υπό ατμόσφαιρα αργού,

μικρά δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα για την μελέτη τους με NMR. Οι αντιδράσεις έλαβαν χώρα στους 25°C, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο, ενώ το στοιχειομετρικό μοριακό βάρος είναι 10000.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της αντίδρασης πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το μεταλλοκενικό σύμπλοκο του αφνίου.

**Πίνακας 8.2. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (σταθμική μέθοδος)**

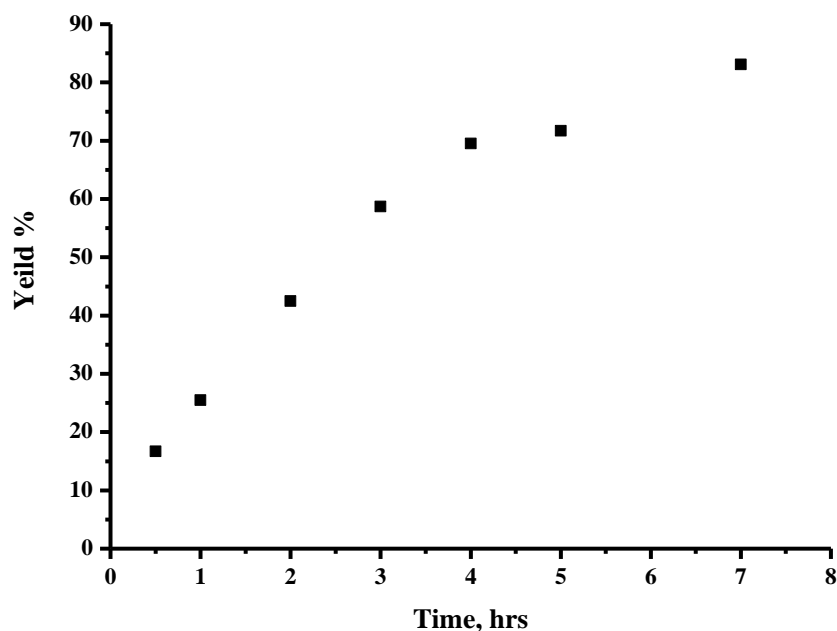
α/α	Χρόνος (h)	$M_n$	$M_w/M_n$	Απόδοση %
1	0,5	14.600	1,19	3
2	1	16.600	1,18	20,4
3	2	16.800	1,26	47,3
4	3	17.200	1,26	50,7
5	5	20.300	1,30	73,5
6	7	15.600	1,25	53,8



**Σχήμα 8.3. Εξάρτηση του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών από τον χρόνο**

Πίνακας 8.3. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (NMR)

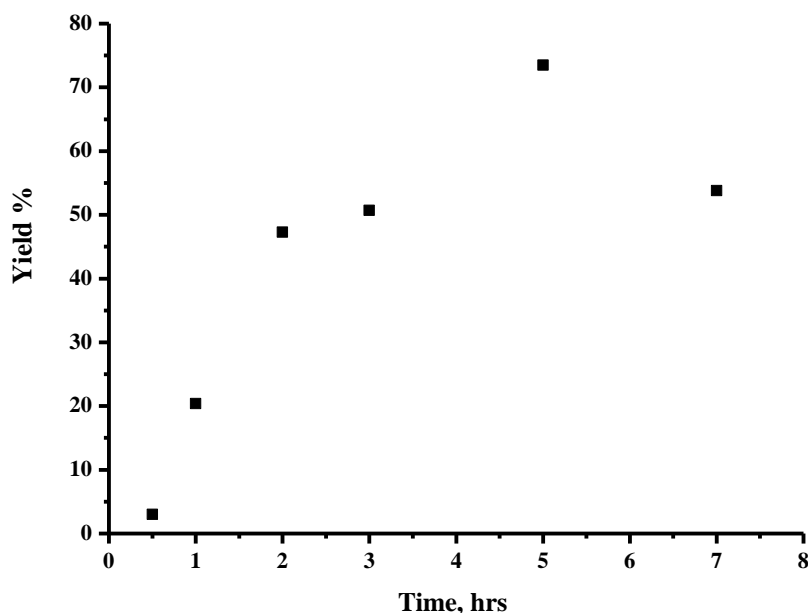
α/α	Χρόνος (h)	Απόδοση %
1	0,5	16,7
2	1	25,5
3	2	42,5
4	3	58,7
5	4	69,5
6	5	71,7
7	7	83,1



Σχήμα 8.4. Εξάρτηση της απόδοσης από τον χρόνο για τον πολυμερισμό του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα (NMR)

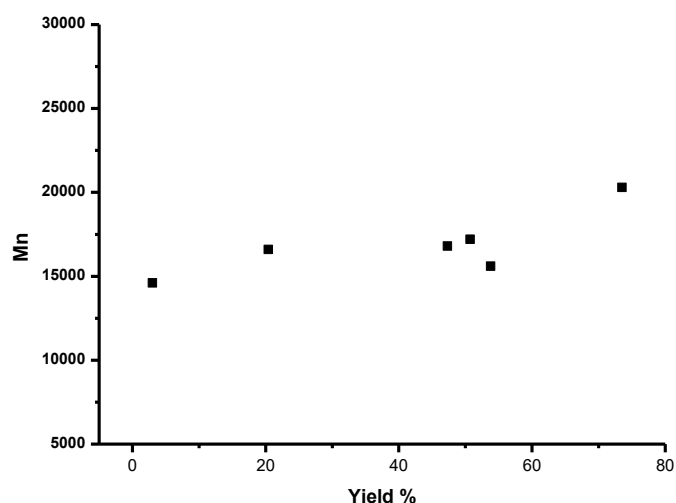
Από το (Σχήμα 8.3). δεν φαίνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς να εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο. Στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού το μοριακό βάρος αυξάνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα, ενώ μετά τη μισή ώρα η αύξηση φαίνεται να παραμένει σταθερό. Επίσης, τα μοριακά βάρη που

παράγονται είναι μεγαλύτερα από το θεωρητικό, όπως και στην περίπτωση του πολυμερισμού του EVE. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η απόδοση συνεχίζει να αυξάνεται, όπως φαίνεται στο (Σχήμα 8.4.) από την ανάλυση με NMR, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού συμμετέχουν και αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας που οδηγούν σε μειωμένες τιμές μοριακών βαρών χωρίς να επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης. Στη σταθμική μέθοδο, λόγω της ύπαρξης μικρών αλυσίδων που προκύπτουν από αυτές τις αντιδράσεις είναι δυνατόν αυτές να παραμένουν διαλυτές στον διαλύτη καταβύθισης και να διαχωρίζονται από την κύρια μάζα του πολυμερούς, οδηγώντας σε μικρότερες αποδόσεις μετά τις πέντε ώρες. Επιπλέον, από το (Σχήμα 8.3.) παρατηρείται ότι οι κατανομές μοριακών βαρών δεν απέχουν σημαντικά μεταξύ τους και είναι παρόμοιες με αυτές στην περίπτωση του πολυμερισμού του EVE.



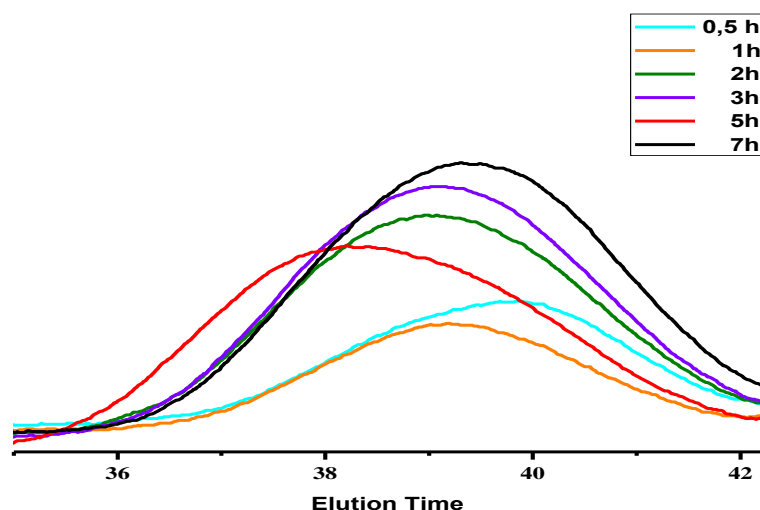
**Σχήμα 8.5. Εξάρτηση της απόδοσης του πολυμερισμού του CEVE από τον χρόνο (σταθμική μέθοδος)**

Από το (Σχήμα 8.5.) φαίνεται ότι ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από γρήγορη εκκίνηση καθώς ήδη στις δύο ώρες έχει φτάσει απόδοση 50%, ενώ δεν υπάρχει χρόνος επώασης, όπως και στην περίπτωση του EVE.



**Σχήμα 8.6. Εξάρτηση του μοριακού βάρους από την απόδοση (σταθμική μέθοδος)**

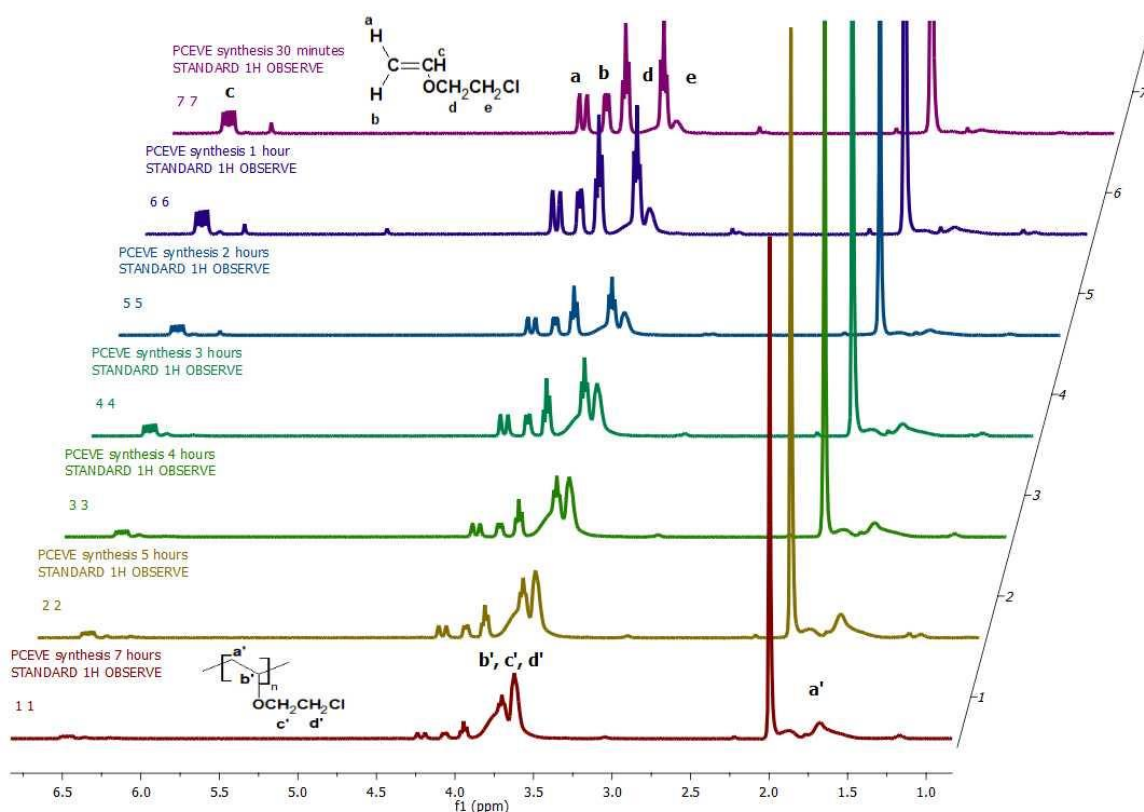
Στο (Σχήμα 8.6.) φαίνεται ότι το μοριακό βάρος δεν αλλάζει σημαντικά με την αύξηση της απόδοσης, ενώ στις 7 ώρες, παρά τη μικρή αύξηση του μοριακού βάρους και της απόδοσης στο πείραμα των 5 ωρών, το μοριακό βάρος μειώνεται και την ίδια συμπεριφορά έχει και η απόδοση.



**Σχήμα 8.7. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών από τις αντιδράσεις κινητικής του PCEVE**

Κατά τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης του CEVE με τη βοήθεια μετρήσεων με NMR λήφθηκαν κάποια φάσματα τα οποία συνδυαστικά δείχνουν πώς αυξάνονται οι κορυφές του πολυμερούς με την πάροδο του

χρόνου, ενώ οι κορυφές του μονομερούς μειώνονται. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η μεγάλη κορυφή κοντά στα 2 ppm αντιστοιχεί στα υδρογόνα του διαλύτη της αντίδρασης, δηλαδή στο ακετονιτρίλιο.



**Σχήμα 8.8.** Συνδυασμένα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR από τα δείγματα που λήφθηκαν κατά την διάρκεια της κινητικής μελέτης με NMR

Συμπερασματικά, πρέπει να αναφερθεί ότι επειδή ο πολυμερισμός έγινε σε σχετικά ψηλή θερμοκρασία, σε σχέση με τον αντίστοιχο για τον πολυμερισμό του EVE, είχε μικρότερο έλεγχο και περισσότερους τερματισμούς, γεγονός που δεν την καθιστά ικανοποιητική συνθήκη για ελεγχόμενο πολυμερισμό. Επιπλέον ο απαρχητής του αφνίου δεν ήταν πλήρως διαλυτός σε καμία από τις θερμοκρασίες που έγιναν οι πολυμερισμοί, οπότε ο πολυμερισμός ήταν ανομοιογενής και χαρακτηριζόταν από πολλούς τερματισμούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

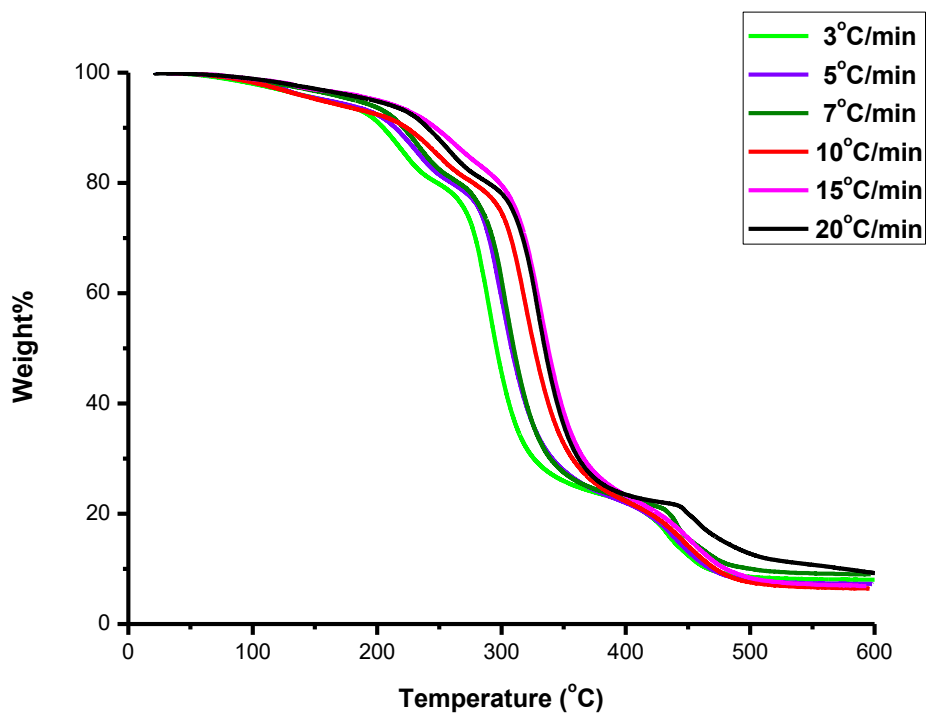
### Θερμική ανάλυση και μελέτη της κινητικής της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα.

Η θερμική ανάλυση του ομοπολυμερούς του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα έγινε με δύο τρόπους. Αρχικά μετρήθηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και στη συνέχεια έγινε μελέτη της κινητικής της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  του πολυμερούς ήταν στους  $-16^{\circ}\text{C}$ . Σε σύγκριση με άλλους βινυλαιθέρες όπως ο αιθυλο-βινυλαιθέρας και η-βουτυλο-βινυλαιθέρας το  $T_g$  του είναι μεγαλύτερο και αυτό οφείλεται στην ομάδα χλωρίου που ως ομάδα αλογόνου του προσδίδει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

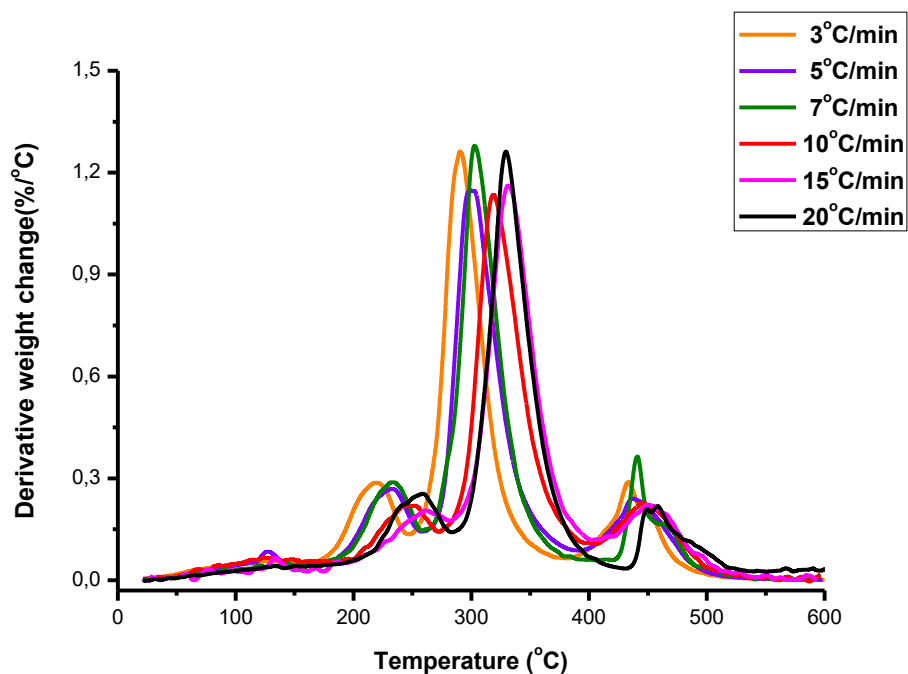
Προκειμένου να γίνει μελέτη της κινητικής της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης σε έξι διαφορετικούς ρυθμούς θερμοκρασίας:  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  μέχρι τους  $600^{\circ}\text{C}$ . Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι Ozawa-Flynn Wall και η μέθοδος Kissinger για την μέτρηση των ενεργειών ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς. Στο (Σχήμα 9.1.) φαίνονται τα συνδυασμένα θερμογραφήματα του πολυμερούς ενώ στο (Σχήμα 9.2.) η πρώτη παράγωγος τους ως προς τη θερμοκρασία.

Από τα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται ότι το PCEVE δεν έχει απλό μηχανισμό διάσπασης, αλλά γίνεται σε τουλάχιστον τρία στάδια, εφόσον παρατηρούνται τρεις ξεχωριστές μεταπτώσεις. Στο EVE έχει βρεθεί ότι οι κορυφές διάσπασης είναι δύο, ενώ στο BVE είναι μία. Επιπλέον, το εύρος των θερμοκρασιών διάσπασης του PCEVE είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με τα αντίστοιχα των PEVE και του PBVE. Αντίστοιχα, η κύρια κορυφή διάσπασης του βρίσκεται σε μικρότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες των άλλων δύο πολυμερών. Ωστόσο, η τρίτη κορυφή βρίσκεται σε πολύ μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μπορεί να συσχετιστεί με τα τμήματα του μορίου που περιέχουν χλώριο, αφού τα αλογόνα είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι ενισχύουν τη θερμική σταθερότητα των μορίων.





Σχήμα 9.1. Μεταβολή % βάρους του πολυμερούς PCEVE ως προς τη θερμοκρασία για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης



Σχήμα 9.2. Πρώτη παράγωγος μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για το πολυμερές PCEVE για διάφορους ρυθμούς θέρμανσης

Αυτό συμβαδίζει και με το γεγονός ότι το PCEVE έχει μεγαλύτερο  $T_g$  από τα άλλα δύο πολυμερή. Από τα παραπάνω είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι πρώτα διασπάται η κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και μετέπειτα τα τμήματα του μορίου που περιέχουν χλώριο. Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς PCEVE.

**Πίνακας 9.1. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min**

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>PCEVE</b>
<b>ΑΡΧΗ (°C)</b>	174,12
<b>ΤΕΛΟΣ (°C)</b>	479,76
<b>ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)</b>	218,99
<b>ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)</b>	291,16
<b>ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)</b>	433,67

**Πίνακας 9.2. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min**

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>PCEVE</b>
<b>ΑΡΧΗ (°C)</b>	184,26
<b>ΤΕΛΟΣ (°C)</b>	502,64
<b>ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)</b>	232,92
<b>ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)</b>	300,24
<b>ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)</b>	437,60

**Πίνακας 9.3. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 7 °C/min**

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>PCEVE</b>
<b>ΑΡΧΗ (°C)</b>	193,35
<b>ΤΕΛΟΣ (°C)</b>	503,55
<b>ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)</b>	233,83
<b>ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)</b>	302,97
<b>ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)</b>	440,78

Πίνακας 9.4. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	PCEVE
ΑΡΧΗ (°C)	198,36
ΤΕΛΟΣ (°C)	507,64
ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)	248,39
ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)	318,89
ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)	444,78

Πίνακας 9.5. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 15 °C/min

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	PCEVE
ΑΡΧΗ (°C)	202,45
ΤΕΛΟΣ (°C)	515,83
ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)	260,67
ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)	331,62
ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)	450,79

Πίνακας 9.6. Αποτελέσματα της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης του πολυμερούς με ρυθμό θέρμανσης 20 °C/min

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	PCEVE
ΑΡΧΗ (°C)	218,99
ΤΕΛΟΣ (°C)	517,97
ΚΟΡΥΦΗ 1 (°C)	258,41
ΚΟΡΥΦΗ 2 (°C)	329,36
ΚΟΡΥΦΗ 3 (°C)	453,08

### Μέθοδος Kissinger

Για να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

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

με:  $\beta$  τον ρυθμό θέρμανσης,  $T_p$  τη θερμοκρασία και  $a_p$  τη μετατροπή για μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης,  $E$  την ενέργεια ενεργοποίησης,  $A$  έναν προεκθετικό παράγοντα με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $R$  τη σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με  $8,314 \text{ J/K mol}$  και  $n$  είναι έναν παράγοντα της αντίδρασης. Εφόσον το PCEVE παρουσιάζει τρεις κορυφές αποικοδόμησης η μέθοδος πραγματοποιείται ξεχωριστά για κάθε κορυφή.

Πίνακας 9.7. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το πολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης

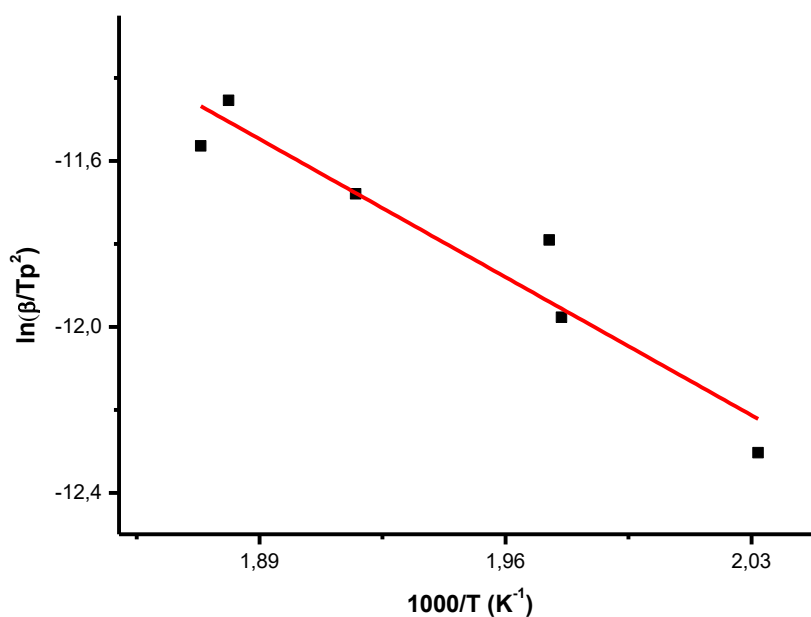
Heat Rate $\beta$ (°C/min)	$T_p$ (K)	$\ln(\beta/Tp^2)$	Slope
3	492,14	-12,30	-4.753
5	506,07	-11,98	
7	506,98	-11,79	
10	521,54	-11,68	
15	533,82	-11,56	
20	531,56	-11,45	

Πίνακας 9.8. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το ομοπολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης

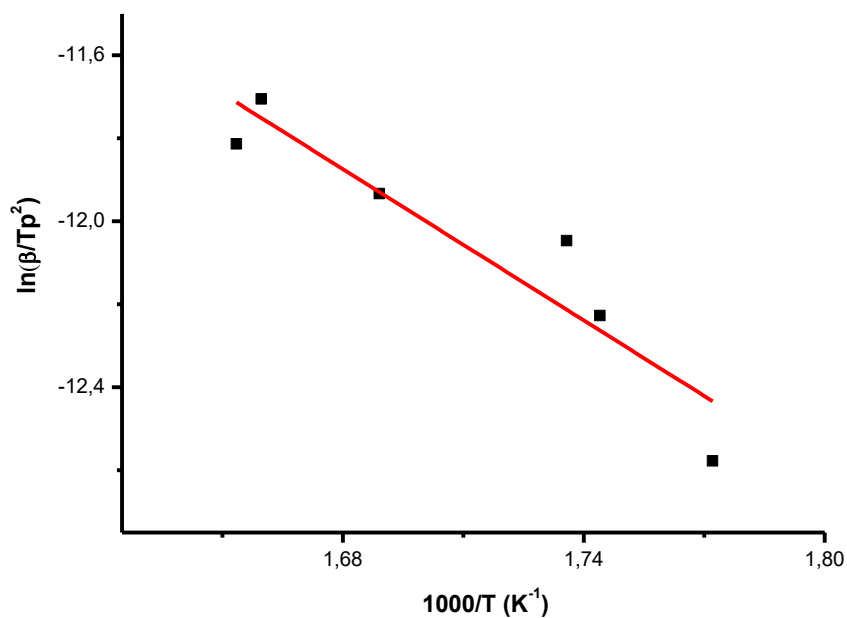
Heat Rate $\beta$ (°C/min)	$T_p$ (K)	$\ln(\beta/Tp^2)$	Slope
3	564,31	-12,58	-6,074
5	573,39	-12,23	
7	576,12	-12,05	
10	592,04	-11,93	
15	604,77	-11,81	
20	602,51	-11,71	

Πίνακας 9.9. Ανάλυση αποτελεσμάτων για το ομοπολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης

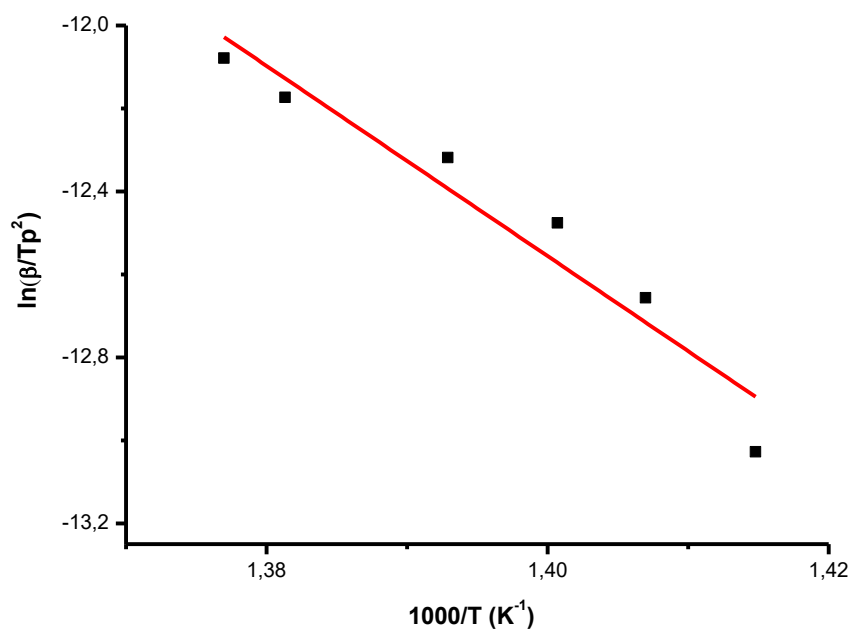
Heat Rate $\beta$ (°C/min)	$T_p$ (K)	$\ln(\beta/T_p^2)$	Slope
3	710,75	-13,03	-22,93
5	713,93	-12,66	
7	717,93	-12,48	
10	723,94	-12,32	
15	726,23	-12,17	
20	710,75	-12,08	



Σχήμα 9.3. Λογάριθμος του  $\beta/T_p^2$  συναρτήσει του  $1000/T_p$  για το ομοπολυμερές PCEVE (1<sup>η</sup> κορυφή)



Σχήμα 9.4. Λογάριθμος του  $\beta/Tr^2$  συναρτήσει του  $1000/T$  για το ομοπολυμερές PCEVE (2<sup>η</sup> κορυφή)



Σχήμα 9.5. Λογάριθμος του  $\beta/Tr^2$  συναρτήσει του  $1000/T$  για το ομοπολυμερές PCEVE (3<sup>η</sup> κορυφή)

**Πίνακας 9.10. Τιμές των Ενεργειών Ενεργοποίησης (J) της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς βάσει της μεθόδου Kissinger**

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>PCEVE</b>
<b>E<sub>α1</sub> (J)</b>	39,516
<b>E<sub>α2</sub> (J)</b>	50,499
<b>E<sub>α3</sub> (J)</b>	190,60

Σύμφωνα με τον πίνακα 9.10. η ενέργεια ενεργοποίησης της θερμικής διάσπασης του πολυμερούς αυξάνεται από την πρώτη κορυφή προς την τελευταία. Η ιδιαίτερα αυξημένη τιμή της τρίτης κορυφής είναι μια ισχυρή ένδειξη του υψηλού φράγματος ενέργειας που πρέπει να ξεπεραστεί ώστε να πραγματοποιηθεί η αποικοδόμηση των τμημάτων του πολυμερούς που περιέχουν χλώριο.

### **Μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall**

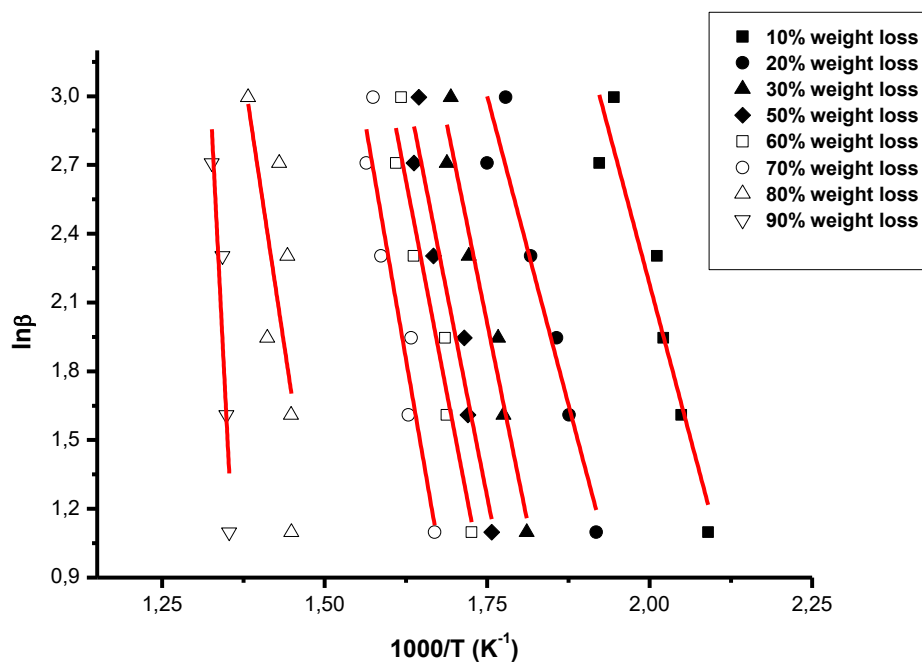
Σε αυτή τη μέθοδο βρίσκεται η ενέργεια ενεργοποίησης σε διάφορα στάδια της αποικοδόμησης και όχι μόνο στους μέγιστους ρυθμούς αποικοδόμησης. Χρησιμοποιείται ο παρακάτω τύπος:

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

με: β το ρυθμό θέρμανσης, T τη θερμοκρασία, α το ρυθμό μετατροπής, A έναν προεκθετικό παράγοντα με μονάδες min<sup>-1</sup>, E την ενέργεια ενεργοποίησης και R τη σταθερά των ιδανικών αερίων.

Πίνακας 9.11. Ανάλυση δεδομένων για το πολυμερές PCEVE και εύρεση κλίσης

Weight Loss (%)	3 °C/min T (K)	5 °C/min T(K)	7 °C/min T(K)	10 °C/min T(K)	15 °C/min T(K)	20 °C/min T(K)	Heat Rate $\beta$ (°C)	$\ln\beta$	Slope
10	478,46	488,13	494,73	497,25	520,16	514,13	3	1,098612	-10,68147
20	521,43	533,01	538,54	550,32	571,38	562,27	5	1,609438	-10,76483
30	552,24	563,22	566,01	580,79	592,38	590,31	7	1,945910	-13,99328
40	561,19	572,37	575,07	590,65	602,05	635,97	10	2,302585	--
50	569,22	581,25	583,10	599,75	610,66	608,00	15	2,708050	-14,37177
60	579,32	592,65	593,32	610,98	621,27	618,09	20	2,995732	-14,74779
70	599,10	613,95	612,28	630,19	639,38	635,10			-16,4354
80	690,19	690,49	708,29	693,03	699,23	723,43			-18,97923
90	739,01	741,25	--	744,61	753,93	--			-56,0511



Σχήμα 9.6. Λογάριθμος του ρυθμού θέρμανσης ( $\beta$ ) συναρτήσει του  $1000/T$  για το πολυμερές PCEVE



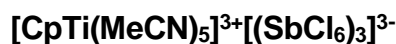
Πίνακας 9.12. Τιμές των Ενεργειών Ενεργοποίησης (J) ομοπολυμερών σε κάθε ποσοστό αποικοδόμησης

Weight Loss (%)	PCEVE
10	88,806
20	89,499
30	116,34
40	--
50	119,49
60	122,61
70	136,64
80	157,79
90	466,01

Από το σχήμα 9.6. φαίνεται ότι τα δεδομένα δεν έχουν πάντα γραμμική σχέση μεταξύ τους και αυτό ενισχύει την υπόθεση ότι το PCEVE χαρακτηρίζεται από πολύπλοκο μηχανισμό αποικοδόμησης. Οι ενέργειες ενεργοποίησης στην Ozawa-Flynn-Wall εξαρτώνται από το ποσοστό αποικοδόμησης και είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες σύμφωνα με τη μέθοδο Kissinger, κάτι το οποίο είναι κοινό στη βιβλιογραφία για πολυμερή με πολύπλοκο μηχανισμό αποικοδόμησης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### Πολυμερισμός βινυλαιθερων με χρήση του συμπλόκου



Στη συνέχεια δοκιμάστηκε ο πολυμερισμός του CEVE, καθώς και του EVE για να ελεγχθεί αν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί αντίδραση, με το σύμπλοκο  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία παρέμενε πλήρως διαλυτό στο ακετονιτρίλιο και έδινε, επιβεβαιωμένα από κρυσταλλογραφία, κατιόντα στο διάλυμα. Σύμπλοκα αυτού του τύπου χρησιμοποιήθηκαν από τον Mark L. Butcher για τον πολυμερισμό αιθυλενίου<sup>71</sup> με μηχανισμό πολυμερισμού Ziegler Natta, χωρίς σημαντική επιτυχία. Ως συγκαταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις του αργιλίου και το MAO. Ωστόσο, η σύμπλεξη με το δεσμό του αιθυλενίου δεν γινόταν ικανοποιητικά, πιθανώς λόγω της παρουσίας του χλωριδίου του αντιμονίου το οποίο επιπλέον αντιδρούσε και με τον συγκαταλύτη στο διάλυμα.

#### 10.1. Πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Ο πολυμερισμός του αιθυλο-βινυλαιθέρα είχε ως στόχο τον έλεγχο της δυνατότητας του συμπλόκου να πολυμερίσει κατιοντικά βινυλαιθέρες. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ταχύτητα και χωρίς κάποιο έλεγχο. Από το φάσμα NMR που ελήφθη πριν τον τερματισμό της αντίδρασης φάνηκε ότι η απόδοση της αντίδρασης είχε φτάσει 100%, αφού όλοι οι διπλοί δεσμοί είχαν αντιδράσει και υπήρχαν μόνο οι κορυφές του πολυμερούς. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε ο πολυμερισμός του CEVE που είναι πιο αργός.

Πίνακας 10.1. Αποτελέσματα πολυμερισμού του EVE με το σύμπλοκο  
 $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Πείραμα	$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ (mol)	[EVE] (M)	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor	t (min)	$\Theta$ (°C)
1	$1,0 \times 10^{-4}$	3,5	3000	10	10000	60	25

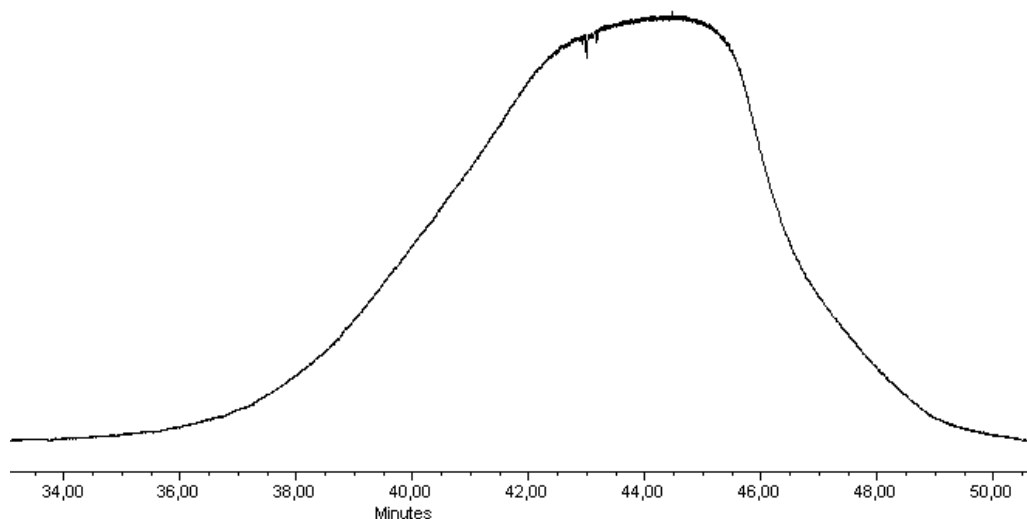
### 10.2. Πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με το σύμπλοκο $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Ο 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας δίνει πιο αργούς πολυμερισμούς σε σχέση με τον αιθυλο-βινυλαιθέρα και έχει μεγαλύτερο σημείο ζέσης οπότε ήταν πιο κατάλληλος για τον έλεγχο των συνθηκών μιας έντονα εξώθερμης και ταχείας αντίδρασης. Για την εύρεση καλύτερων συνθηκών πολυμερισμού με το σύμπλοκο  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$  ελέγχθηκαν διάφοροι παράγοντες όπως η θερμοκρασία του περιβάλλοντος της αντίδρασης, η συγκέντρωση του συμπλόκου και η συγκέντρωση του μονομερούς. Σε όλες τις περιπτώσεις η απόδοση της αντίδρασης είχε φτάσει το 100%, όπως επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα NMR που λήφθηκαν πριν τον τερματισμό. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Ο πολυμερισμός του CEVE ακόμα και σε συνθήκες ψύξης πραγματοποιήθηκε με εξαιρετικά μεγάλη ταχύτητα και ο έλεγχος στην αντίδραση ήταν μικρός. Ωστόσο με αργή προσθήκη του μονομερούς υπό τους 0°C σε αραιό διάλυμα η κατανομή μοριακών βαρών μειώθηκε σημαντικά. Η μεγάλη ταχύτητα του πολυμερισμού μπορεί να οφείλεται σε τρεις παράγοντες. Πρώτον, το σύμπλοκο δίνει τρισθενή κατιόντα στο διάλυμα τα οποία πιθανώς έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουν παραπάνω από έναν πολυμερισμό ανά κατιόν. Δεύτερον, Το σύμπλοκο περιέχει μόνο έναν κυκλοπενταδιενυλικό δακτύλιο, το οποίο σημαίνει ότι το μονομερές συναντά μικρότερη στερεοχημική παρεμπόδιση στο αναπτυσσόμενο κατιόν, άρα μπορεί να το προσεγγίσει με μεγαλύτερη ευκολία. Τρίτον, το σύμπλοκο-απαρχητής έχει χαρακτήρα ισχυρού οξέος

Πίνακας 10.2. Αποτελέσματα πολυμερισμών του CEVE με το σύμπλοκο  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Πείραμα	$[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ (mol)	[CEVE] (M)	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor	t (min)	$\Theta$ (°C)
1	$1,0 \times 10^{-4}$	3	8000	3,02	10000	10	25
2	$5,0 \times 10^{-5}$	1	15000	3,02	20000	10	25
3	$25,0 \times 10^{-6}$	3	13000	2,81	20000	2	25
4	$25,0 \times 10^{-6}$	3	14500	2,62	20000	2	0
5	$25,0 \times 10^{-6}$	1	15200	2,04	20000	2	0



Σχήμα 10.1. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του πολυμερούς PCEVE που προέκυψε από τον τελευταίο πολυμερισμό με το σύμπλοκο  $[\text{CpTi}(\text{MeCN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$

Lewis, γεγονός που δεν οδηγεί σε ελεγχόμενο κατιοντικό πολυμερισμό, παρά μόνο με την προσθήκη μίας βάσης Lewis. Το σύμπλοκο, σε αντίθεση με το σύμπλοκο του αφνίου, παρέμεινε διαλυτό καθ'όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

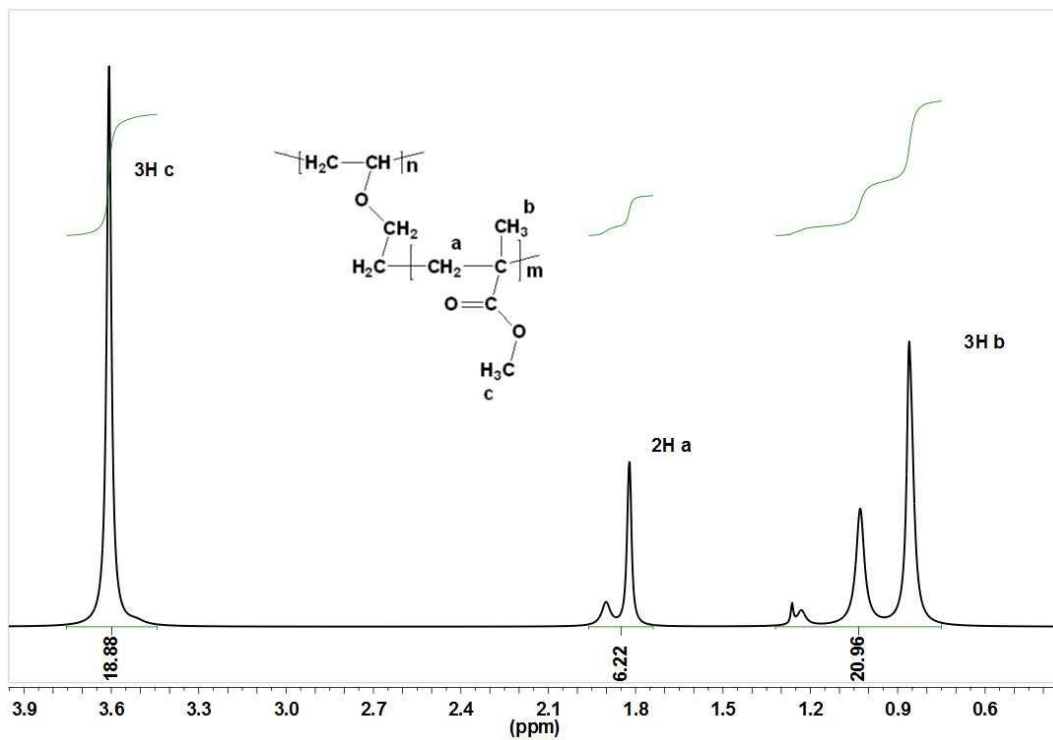
### Σύνθεση της πολυμερικής βούρτσας PEVE-g-PMMA με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP) με μακροαπαρχητή PCEVE

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με χρήση του πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) (PCEVE) ως μακροαπαρχητή ATRP έγινε στους 90°C καθώς το MMA δεν πολυμερίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για αυτό επιλέχθηκε ως διαλύτης το τολουόλιο που έχει σημείο ζέσης 110°C, ενώ ο απαρχητής PCEVE ήταν επίσης διαλυτός στον διαλύτη. Ο πολυμερισμός τερματίστηκε στις 18 ώρες όταν το ιξώδες του διαλύματος είχε αυξηθεί σημαντικά.

Πίνακας 11.1. Αποτελέσματα πολυμερισμού ATRP του MMA με χρήση του PCEVE ως απαρχητή

PCEVE (g)	MMA (g)	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor κλάδου	$M_w$ theor total
0,25	12	386.000	1,80	5.000	950.000

Παρόλο που παράχθηκε μεγάλη ποσότητα προϊόντος, τελικά λόγω πολλών καθαρισμών για την αφαίρεση του χαλκού το καθαρό προϊόν που ελήφθη αντιστοιχούσε στο 10% του θεωρητικού. Το μοριακό βάρος του απαρχητή ήταν περίπου 20.000 και όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα το συνολικό αυξήθηκε σημαντικά κατά τον πολυμερισμό του MMA.



Σχήμα 11.1. Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του πολυμερούς PEVE-g-PMMA

Από το (Σχήμα 11.1). είναι φανερό ότι οι κορυφές των υδρογόνων της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς δεν φαίνονται καθώς η αναλογία τους σε σχέση με τα υδρογόνα των αλυσίδων PMMA είναι πολύ μικρή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

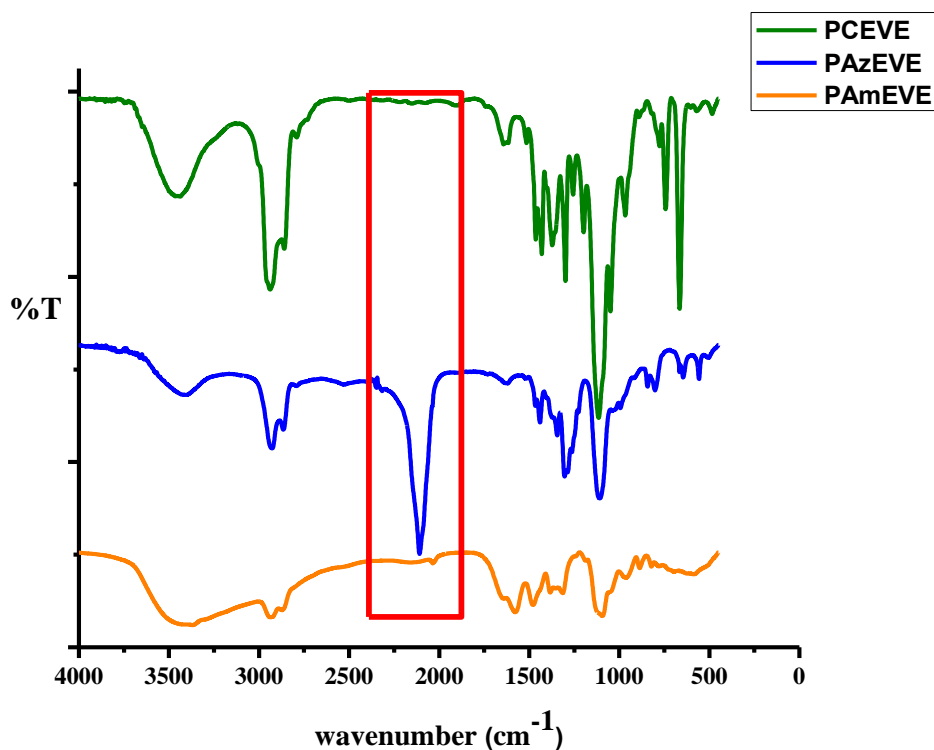
### **. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα**

Τα πολυμερή αυτού του τύπου συντέθηκαν με σκοπό τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών που θα έχουν ως πλευρικές αλυσίδες πολυπεπτίδια. Στη συνέχεια, αναφέρονται τα αποτελέσματα αυτών των αντιδράσεων καθώς και η αντίδραση κλικ που πραγματοποιήθηκε με το πολυμερές του βενζυλικού εστέρα του L-γλουταμικού οξέος.

#### **12.1. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο πολυμερές PCEVE**

Η αντίδραση μετατροπής του πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα) PCEVE σε πολυ-(2-αζιδοαιθυλο-βινυλαιθέρα) PAzEVE ήταν επιτυχής και η απόδοση της έφτασε πολύ κοντά στο 100%. Αντίστοιχα, η αντίδραση μετατροπής του PAzEVE σε πολυ-(2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρα) PAmEVE ήταν εξίσου αποδοτική και επιτυχής. Η επιβεβαίωση αυτών των αντιδράσεων έγινε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου FTIR. Μετά την πρώτη αντίδραση, εμφανίζεται στο φάσμα μία έντονη και οξεία κορυφή στα  $2100\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στην ομάδα αζιδίου. Μετά την δεύτερη αντίδραση η συγκεκριμένη κορυφή μειώνεται ή εξαφανίζεται σχεδόν πλήρως αναδεικνύοντας πώς η μετατροπή των ομάδων αζιδίου σε αμινομάδες ήταν επιτυχής. Η αντίδραση υποκατάστασης του χλωρίου στο πολυμερές πραγματοποιήθηκε σε 48 ώρες ώστε να υπάρχει βεβαιότητα ότι θα ολοκληρωθεί, σε αντίθεση με την αντίδραση στο μονομερές που ολοκληρώνεται σε 4 ώρες. Επειδή τα χλώρια στο πολυμερές είναι λιγότερο προσβάσιμα στο διάλυμα, λόγω της αναδίπλωσης του πολυμερούς, η αντίδραση είναι δυνατόν να έχει μικρότερη ταχύτητα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι το διμεθυλο-φορμαμίδιο DMF, το οποίο έχει σχετικά υψηλό σημείο ζέσεως και δεν είναι πτητικό. Έτσι, δεν εξατμίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, η οποία πραγματοποιείται στους  $80^{\circ}\text{C}$ . Επιπλέον, χρησιμοποιείται μεγάλη περίσσεια διαλύτη με σκοπό

την καλύτερη ανάδευση του αδιάλυτο αζιδίου του νατρίου. Ακολουθεί ένα συνδυασμένο φάσμα IR του αρχικού πολυμερούς και των δύο προϊόντων των αντιδράσεων.



Σχήμα 12.1. Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών PCEVE/PAzEVE/PAmEVE

## 12.2. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο συμπολυμερές P(iBVE-co-CEVE)

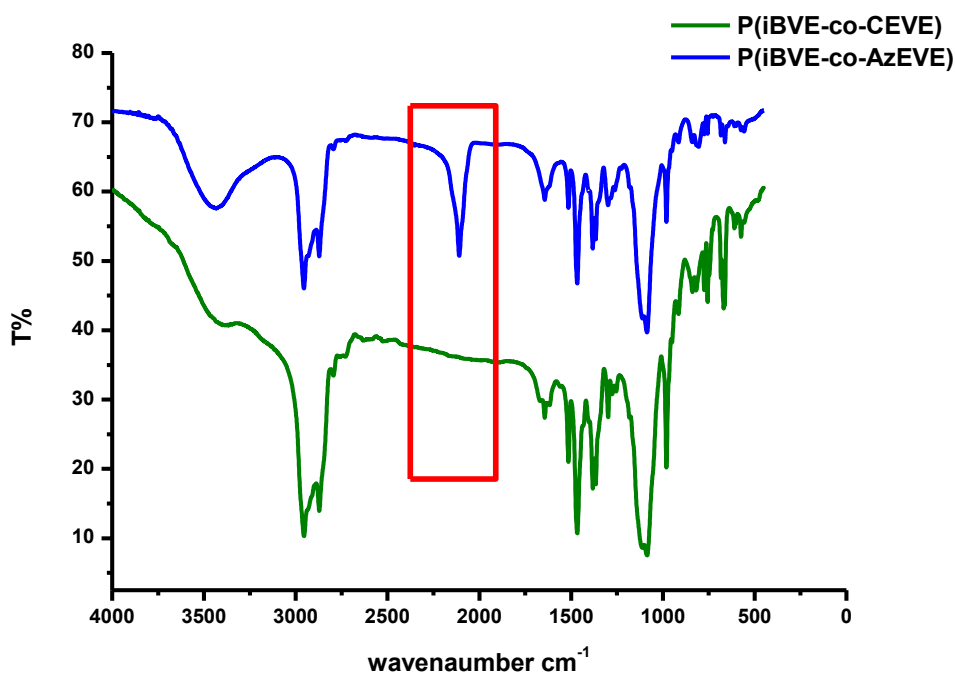
Η σύνθεση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς είχε ως στόχο τη μετατροπή των ομάδων χλωρίου του για σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών με πιο αραιή κατανομή αλυσίδων. Η αναλογία μονομερών ισοβουτυλοβινυλαιθέρα/ 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα ήταν 70/30 και στο τελικό προϊόν παρέμεινε η ίδια. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 55%.



Πίνακας 12.1. Αποτελέσματα του συμπολυμερισμού iBVE-CEVE

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$ (mol)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mol)	CEVE (g)	iBVE (g)	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor
$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	0,95	3,4	8,700	1,31	10000

Οι αντιδράσεις μετατροπής στις ομάδες χλωρίου του συμπολυμερούς ήταν επιτυχείς και είχαν απόδοση 100%. Ωστόσο, μετά τη μετατροπή των ομάδων αζιδίου σε αμινομάδες ο διαχωρισμός του πολυμερούς από την τριφαινυλοφωσφίνη και τα παράγωγά της δεν ήταν δυνατός. Αυτό συνέβη εξαιτίας της διαλυτότητας του πολυμερούς και της τριφαινυλοφωσφίνης σε παρόμοιους διαλύτες. Στο PAmEVE ο διαχωρισμός γινόταν με τολουόλιο που απομάκρυνε πλήρως τα παράγωγα της φωσφίνης. Όμως, το πολυμερές P(iBVE-co-AmEVE) είναι διαλυτό σε αυτόν τον διαλύτη. Δοκιμάστηκαν και διαλύτες όπως DMF ή ακετονιτρίλιο, αλλά ο διαχωρισμός δεν επιτεύχθηκε. Ακολουθεί ένα συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών P(iBVE-co-CEVE) και P(iBVE-co-AzEVE).



Σχήμα 12.2 Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών P(iBVE-co-CEVE)/ P(iBVE-co-AzEVE)

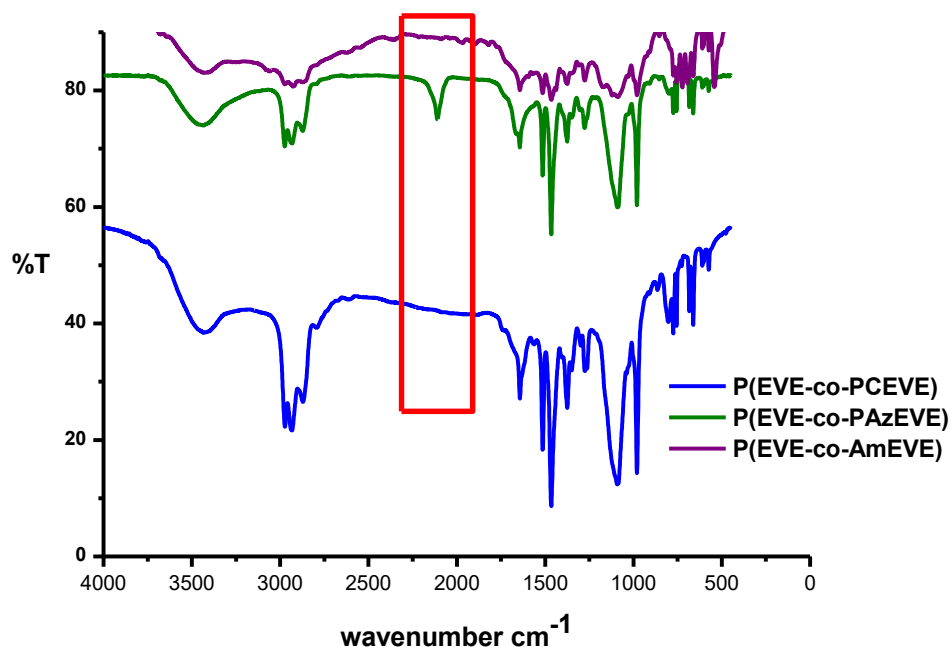
### 12.3. Μετατροπή των ομάδων χλωρίου σε ομάδες αζιδίου και αμινομάδες στο συμπολυμερές P(EVE-co-CEVE)

Η σύνθεση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς είχε παρόμοιο στόχο με την αντίστοιχη για το P(iBVE-co-CEVE). Η αναλογία μονομερών αιθυλοβινυλαιθέρα/ 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα ήταν 70/30 και στο τελικό προϊόν τελικά ελήφθη η αναλογία 85/15. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν περίπου 15%.

Πίνακας 12.2. Αποτελέσματα του συμπολυμερισμού EVE-CEVE

$\text{Cp}_2\text{HfMe}_2$ (mol)	$[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (mol)	CEVE (g)	EVE (g)	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_w$ theor
$5,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	1,9	3,06	4.300	1,47	10.000

Οι αντιδράσεις μετατροπής στις ομάδες χλωρίου του συμπολυμερούς ήταν επιτυχείς και είχαν απόδοση 100%. Ωστόσο, μετά τη μετατροπή των ομάδων αζιδίου σε αμινομάδες ο διαχωρισμός του πολυμερούς από την τριφαινυλοφωσφίνη και τα παράγωγά της δεν ήταν δυνατός. Αυτό συνέβη εξαιτίας της διαλυτότητας του πολυμερούς και της τριφαινυλοφωσφίνης σε παρόμοιους διαλύτες. Στο PAmEVE ο διαχωρισμός γινόταν με τολουόλιο που απομάκρυνε πλήρως τα παράγωγα της φωσφίνης. Όμως, το πολυμερές P(EVE-co-AmEVE) είναι διαλυτό σε αυτόν τον διαλύτη. Δοκιμάστηκαν και διαλύτες, όπως DMF ή ακετονιτρίλιο, αλλά ο διαχωρισμός δεν επιτεύχθηκε. Ακολουθεί ένα συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών.



Σχήμα 12.3. Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών P(EVE-co-CEVE)/ P(EVE-co-AzEVE)/ P(EVE-co-AmEVE)

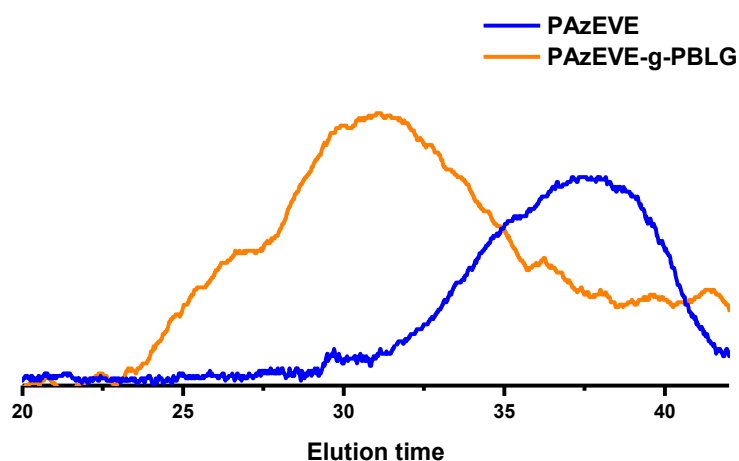
#### 12.4. Αντίδραση κλικ των πολυμερών PAzEVE και $\alpha$ -alkyne-PBLG

Ο πολυ-(βενζυλικός εστέρας του L-γλουταμικού οξέος) που χρησιμοποιήθηκε είχε μοριακό βάρος περίπου 5.000, ενώ ο πολυ-(2-αζιδοαιθυλο-βινυλαιθέρας) είχε μοριακό βάρος περίπου 30.000 και η αναλογία των mol τους ήταν περίπου 1:650. Η αντίδραση μεταξύ των δύο πολυμερών ήταν επιτυχής και η απόδοση της έφτασε το 55% μετά τους καθαρισμούς. Αυτό φάνηκε από την αύξηση του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς. Ωστόσο, το προϊόν ήταν αδιάλυτο στους περισσότερους διαλύτες. Διαλύθηκε σε DMF, αφού αφέθηκε σε θέρμανση με τον διαλύτη για δύο εβδομάδες. Αυτό έγινε πιθανώς εξαιτίας της έντονης ανάμιξης των αλυσίδων του πολυπεπτιδίου, οι οποίες λόγω της μικρής απόστασης μεταξύ τους σχημάτιζαν πιο εύκολα δεσμούς υδρογόνους αλυσίδα με αλυσίδα. Για αυτόν τον λόγο δεν ελήφθη φάσμα <sup>1</sup>H-NMR. Ο καθαρισμός του προϊόντος δεν έγινε με τον ίδιο τρόπο που γίνεται στον ATRP, καθώς το πολυπεπτίδιο θα μπορούσε να αλληλεπιδράσει με τη σίλικα με δεσμούς υδρογόνου. Η επιβεβαίωση της αντίδρασης έγινε με

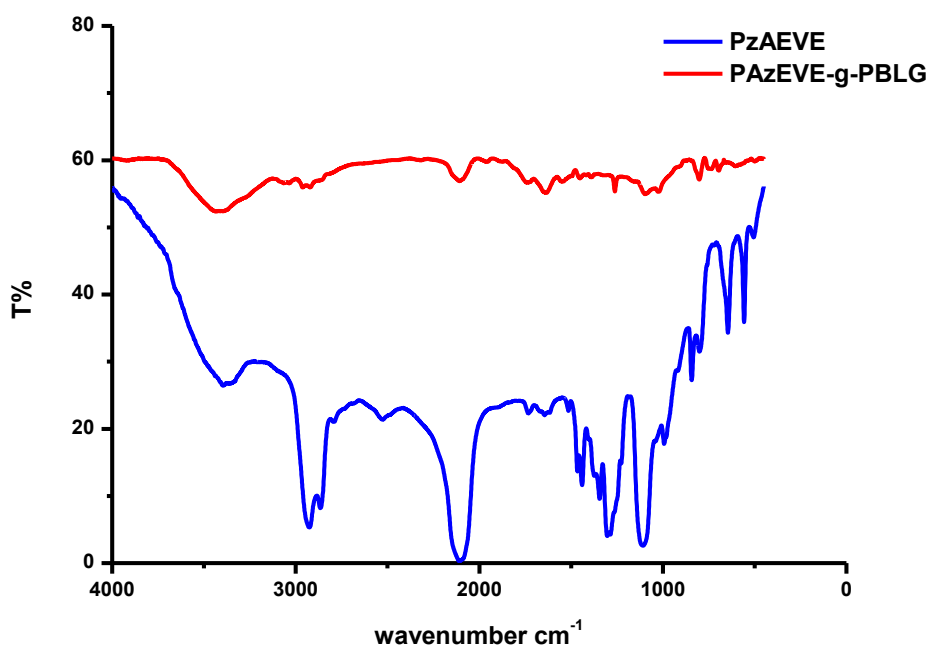
φασματομετρία IR και με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών σε διαλύτη DMF. Παρακάτω παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών και το συνδυαστικό φάσμα IR του αρχικού και του τελικού πολυμερούς.

**Πίνακας 12.3. Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG**

Πολυμερές	$M_n$	$M_w/M_n$
PAzEVE	31.591	2.15
PAzEVE-g-PBLG	170.000	1.74

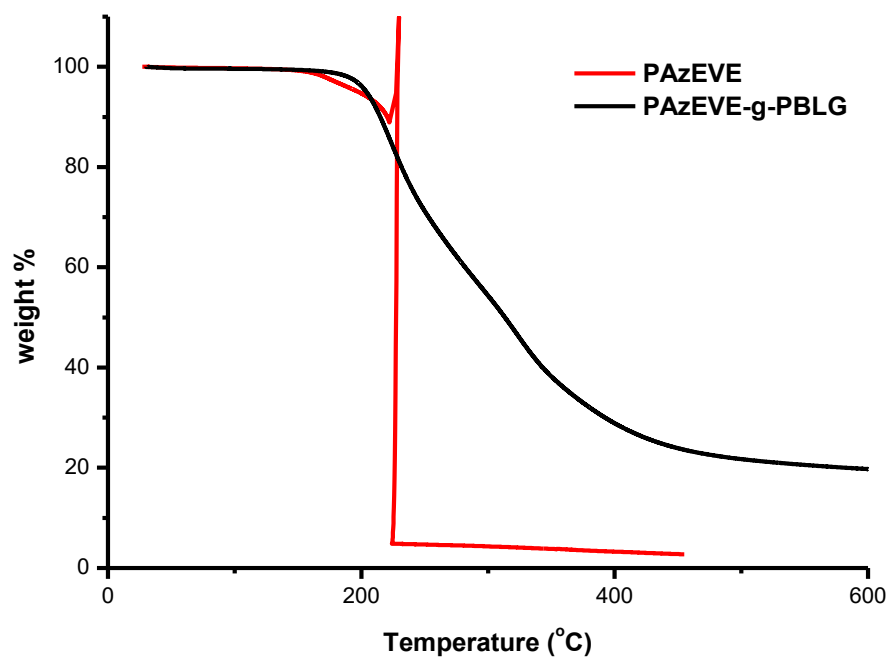


**Σχήμα 12.4. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών του PAzEVE και του PAzEVE-g-PBLG**



Σχήμα 12.5 Συνδυαστικό φάσμα IR των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε θερμική ανάλυση του αρχικού και του τελικού πολυμερούς για να διαπιστωθούν οι διαφορές τους. Αρχικά, μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο πολυμερών με τη χρήση Διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Από αυτή πρόεκυψε ότι το  $T_g$  του PAzEVE είναι στους  $-30^{\circ}\text{C}$  ενώ το  $T_g$  του εμβολιασμένου συμπολυμερούς είναι στους  $21^{\circ}\text{C}$ . Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι το  $T_g$  του PBLG βρίσκεται στους  $25^{\circ}\text{C}$ . Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία θερμοσταθμική ανάλυση στο κάθε πολυμερές με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  έως τους  $600^{\circ}\text{C}$ .



**Σχήμα 12.6. Θερμογραφήματα των πολυμερών PAzEVE και PAzEVE-g-PBLG με τη χρήση θερμοσταθμικής ανάλυσης**

Από το Σχήμα 12.6. μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το PAzEVE διασπάται έντονα θερμικά μετά τους 200°C. Αυτό πιθανώς οφείλεται στην απελευθέρωση αερίου αζώτου με πίεση από τις ομάδες αζιδίου, γεγονός που οδηγεί και στη στιγμιαία φαινομενική αύξηση βάρους του πολυμερούς, οδηγώντας στη συνέχεια σε γρήγορη καύση του πολυμερούς. Αντίθετα, το εμβολιασμένο συμπολυμερές χαρακτηρίζεται από μια πιο ομαλή θερμική διάσπαση που οφείλεται στην παρουσία του πολυπεπτιδίου.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

### Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε ο κατιοντικός πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα με μεταλλοκενικά σύμπλοκα και διάφορες αντιδράσεις των ομάδων χλωρίου του τελικού πολυμερους. Αρχικά, δοκιμάστηκε ο πολυμερισμός του με το σύστημα πρόδρομου συμπλόκου/ βορανικής ένωσης  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ . Το σύστημα αυτό είχε χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν με επιτυχία για βινυλαιθέρες, όπως ο αιθυλοβινυλαιθέρας και ο n-βουτυλο-βινυλαιθέρας. Ο πολυμερισμός του 2-χλωροαιθυλοβινυλαιθέρα πραγματοποιήθηκε με επιτυχία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε αντίθεση με τους πολυμερισμούς των άλλων βινυλαιθέρων που χρειάζονται χαμηλότερες θερμοκρασίες για να υπάρχει καλύτερος έλεγχος. Ωστόσο, διαπιστώθηκε από τα πειράματα κινητικής μελέτης ότι το σύστημα αυτό δεν ήταν πλήρως διαλυτό στο διαλύτη και αυτό οδήγησε σε ανομοιογενή πολυμερισμό που δεν είχε καλό έλεγχο επίσης. Στη συνέχεια δοκιμάστηκε ως καταλυτικό σύστημα το  $[\text{CrTi}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}[(\text{SbCl}_6)_3]^{3-}$ , που ήταν πλήρως διαλυτό στο διαλύτη, αλλά ο πολυμερισμός του CEVE ήταν ακαριαίος και πάλι δεν υπήρχε καλός έλεγχος. Από τα προϊόντα των πολυμερισμών αυτών, κάποια χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών, αλλά και τη μετατροπή της ομάδας χλωρίου σε άλλες δραστικές ομάδες. Οι αντιδράσεις αυτές ήταν επιτυχείς και έτσι προέκυψαν τα ομοπολυμερή PAzEVE, PAmEVE καθώς και τα συμπολυμερή P(EVE-co-AzEVE), P(EVE-co-AmEVE), P(iBVE-co-AzEVE), P(iBVE-co-AmEVE) PEVE-g-PMMA και PAzEVE-g-PBLG. Τα συμπολυμερή των βινυλαιθέρων EVE, iBVE με το AmEVE ήταν δύσκολο να διαχωριστούν από τα παραπροϊόντα της αντίδρασης σύνθεσης τους, οπότε δεν χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω.

Τέλος, μελετήθηκε η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης του ομοπολυμερούς PCEVE οπότε και διαπιστώθηκε ότι χαρακτηρίζεται από πιο πολύπλοκο μηχανισμό θερμικής διάσπασης σε σχέση με άλλους βινυλαιθέρες. Αυτό οφείλεται στην παρουσία των ομάδων χλωρίου στο πολυμερές που του δίνουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και περιπλέκουν τον μηχανισμό.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

### Μελλοντικοί Στόχοι

Αρχικά, βασικός στόχος είναι να βρεθεί ένα καλύτερο σύστημα πολυμερισμού του 2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρα, το οποίο θα προσφέρει μεγαλύτερο έλεγχο και καλύτερες κατανομές μοριακών βαρών. Αυτό είναι σημαντικό για να είναι δυνατή η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών του βινυλαιθέρα. Οπότε, σκοπός είναι η μελέτη άλλων μεταλλοκενικών συστημάτων για τον πολυμερισμό του CEVE, όπως το αντίστοιχο μεταλλοκενικό σύμπλοκο με ζιρκόνιο ή σύμπλοκα με αντισταθμιστικό το χλωριούχο αντιμόνιο που πιθανώς να έχουν παραπάνω κυκλοπενταδιενυλικούς δακτυλίους, μικρότερο θετικό φορτίο ή άλλο μέταλλο της ομάδας του τιτανίου. Επιπλέον θα μπορούσε να μελετηθεί κι ο πολυμερισμός του CEVE με το σύστημα  $\text{Cr}_2\text{HfMe}_2/[\text{Me}_2\text{NHPPh}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τους  $25^\circ\text{C}$  που ίσως θα προσφέρονται για καλύτερο έλεγχο της αντίδρασης.

Ο πολυ-(2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας) PCEVE προσφέρεται για μία πληθώρα οργανικών αντιδράσεων και σημαντικός στόχος είναι η μελέτη περισσότερων από αυτών για τη σύνθεση πιο πολύπλοκων πολυμερικών δομών. Ήδη συνδυάστηκε με μεθακρυλικό πολυμερές και πολυτεππίδιο. Άρα, σκοπός είναι η σύνθεση συμπολυμερών με άλλα μεθακρυλικά πολυμερή, πολυτεππίδια καθώς και πολυμερή διαφορετικού τύπου όπως στυρενικά πολυμερή, πολυλακτόνες κ.α.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Late transition metals	Μέταλλα μετάπτωσης
Ring opening metathesis polymerization	Μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου
Ring opening polymerization	Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου
Precursors	Πρόδρομα
Cocatalysts	Συγκαταλύτης
Weak Lewis acid	Ασθενές οξύ κατά Lewis
Strong Lewis acid	Ισχυρό οξύ κατά Lewis
Living	Ζωντανό
Not living	Όχι ζωντανό
Added base	Προστιθέμενη βάση
Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
Infrared Spectrometry	Φασματομετρία Υπερύθρου
Thermogravimetric analysis	Θερμοσταθμική ανάλυση
Differential Scanning Calorimetry	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
Shielding or screening constant	Σταθερά προάσπισης
UV	Υπεριώδες

Atom Transfer Radical Polymerization	Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου
Click Chemistry	Χημεία κλικ
Graft copolymers	Εμβολιασμένα συμπολυμερή
Functional groups	Λειτουργικές ομάδες
Glove box	Θάλαμος ελεγχόμενης ατμόσφαιρας
Flame drying	Κατεργασία με φλόγα
Argon	Αργό
Yield	Απόδοση
Ethyl vinyl ether	Αιθυλο-βινυλαιθέρας
Isobutyl vinyl ether	Ισοβουτυλο-βινυλαιθέρας
n-butyl vinyl ether	Κανονικός βουτυλο-βινυλαιθέρας
Methyl vinyl ether	Μεθυλο-βινυλαιθέρας
2-chloroethyl vinyl ether	2-χλωροαιθυλο-βινυλαιθέρας
2-azidoethyl-vinyl ether	2-αζιδοαιθυλο-βινυλαιθέρας
2-aminoethyl vinyl ether	2-αμινοαιθυλο-βινυλαιθέρας
2-phthalamide ethyl vinyl ether	2-φθαλάμιδοαιθυλο-βινυλαιθέρας
Methyl methacrylate	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
Benzyl L-gloutamate	Βενζυλικός εστέρας του L-γλουταμικού οξέος

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

PP	Poly propylene
PE	Poly ethylene
ROMP	Ring opening metathesis polymerization
ROP	Ring opening polymerization
ADMET	Acyclic diene metathesis polymerization
ATRP	Atom transfer radical polymerization
MAO	methalouminoxide
PBB	(tris(2,2',2'',-perfluorobiphenyl) borane
BPB	(bis(pentafluorophenyl)(2-pentafluorophenyl) borane
PNB	(tris( $\beta$ -pentafluorophenyl) borane
THF	Tetrahydrofuran
DMF	N,N-dimethyl formamide
MMA	Methyl methacrylate
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
IR	Infrared
TGA	Thermogravimetric analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
n-BVE	n-butyl vinyl ether
EVE	Ethyl vinyl ether
iBVE	Isobutyl vinyl ether
MVE	Methyl vinyl ether
CEVE	2-chloroethyl vinyl ether
BLG	Benzyl L-gloutamate
PCEVE	Poly(2-chloroethyl vinyl ether)
PAzEVE	Poly(2-azidoethyl vinyl ether)
PPEVE	Poly(phtalamidoethyl vinyl ether)
PAmEVE	Poly(aminoethyl vinyl ether)
P(EVE-co-CEVE)	Poly(ethyl vinyl ether-copolymer-2-chloroethyl vinyl ether)

P(EVE-co-AzEVE)	Poly(ethyl vinyl ether-copolymer-2-azidoethyl vinyl ether)
P(EVE-co-AmEVE)	Poly(ethyl vinyl ether-copolymer-2-aminoroethyl vinyl ether)
P(iBVE-co-CEVE)	Poly(isobutyl vinyl ether-copolymer-2-chloroethyl vinyl ether)
P(iBVE-co-AzEVE)	Poly(isobutyl vinyl ether-copolymer-2-azidoethyl vinyl ether)
P(iBVE-co-AmEVE)	Poly(isobutyl vinyl ether-copolymer-2-aminoethyl vinyl ether)
PAzEVE-g-PBLG	Poly(2-azidoethyl vinyl ether)-graft-Poly(benzyl L-gloutamate)
PEVE-g-PMMA	Poly(ethyl vinyl ether)-graft-Poly(methyl methacrylate)
PBLG	Poly(benzyl L-gloutamate)
pEVE	Poly(ethyl vinyl ether)
piBVE	Poly(isobutyl vinyl ether)
SEC	Size exclusion chromatography

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Confortini, O. Thermo-responsive Graft Copolymers based on Poly(Methyl Vinyl Ether) : from Synthesis to Evaluation Ghent, 2009.
2. E.P. Moore, J., *Novel polypropylene materials*. Hanser Publishers: Munich, 1998.
3. Trnka, T. M.; Grubbs, R. H., The Development of L<sub>2</sub>X<sub>2</sub>RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34* (1), 18-29.
4. Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H. N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R., Living ring-opening metathesis polymerization of 2,3-difunctionalized 7-oxanorbornenes and 7-oxanorbornadienes by Mo(CHCMe<sub>2</sub>R)(NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-iso-Pr<sub>2</sub>-2,6)(O-tert-Bu)<sub>2</sub> and Mo(CHCMe<sub>2</sub>R)(NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-iso-Pr<sub>2</sub>-2,6)(OCMe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (18), 6899-6907.
5. Schrock, R. R., Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes. *Accounts of Chemical Research* **1990**, *23* (5), 158-165.
6. Maynard, H. D.; Grubbs, R. H., Purification technique for the removal of ruthenium from olefin metathesis reaction products. *Tetrahedron Letters* **1999**, *40* (22), 4137-4140.
7. Kadota, I.; Takamura, H.; Sato, K.; Ohno, A.; Matsuda, K.; Yamamoto, Y., Total Synthesis of Gambierol. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (1), 46-47.
8. Grubbs, R. H., Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (23), 3760-3765.
9. T.R. Younkin, E. F. C., J.I. Henderson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, Deactivation of Ni-Based Olefin Polymerization Catalysts in the Presence of Vinyl-Functionalized Olefins. *Science* **2000**, *287*, 460.

10. Small, B. L.; Brookhart, M., Iron-Based Catalysts with Exceptionally High Activities and Selectivities for Oligomerization of Ethylene to Linear  $\alpha$ -Olefins. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (28), 7143-7144.
11. Kim, I.; Hwang, J.-M.; Lee, J. K.; Ha, C. S.; Woo, S. I., Polymerization of Methyl Methacrylate with Ni(II)  $\alpha$ -Diimine/MAO and Fe(II) and Co(II) Pyridyl Bis(imine)/MAO. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24* (8), 508-511.
12. Andresen, A.; Cordes, H.-G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H.-J., Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene. Control of Molecular Weight by Choice of Temperature. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1976**, *15* (10), 630-632.
13. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J.; Woldt, R., "Living Polymers" on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1980**, *19* (5), 390-392.
14. Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H., ansa-Metallocene Derivatives : IV. Synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *232* (3), 233-247.
15. Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D., Syndiospecific propylene polymerizations with Group IVB metallocenes. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110* (18), 6255-6256.
16. Zambelli, A.; Longo, P.; Grassi, A., Isotactic polymerization of propene: homogeneous catalysts based on group 4 metallocenes without methylalumoxane. *Macromolecules* **1989**, *22* (5), 2186-2189.
17. Massey, A. G.; Park, A. J., Perfluorophenyl derivatives of the elements. *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2* (3), 245-250.
18. Massey, A. G.; Park, A. J., Perfluorophenyl derivatives of the elements. *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *5* (3), 218-225.

19. Yang, X.; Stern, C. L.; Marks, T. J., Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic, Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (22), 10015-10031.
20. J.A. Ewen, M. J. E. Metallocene catalysts with lewis acids and aluminum alkyls 1996.
21. Chen, Y.-X.; Stern, C. L.; Yang, S.; Marks, T. J., Organo-Lewis Acids As Cocatalysts in Cationic Metallocene Polymerization Catalysis. Unusual Characteristics of Sterically Encumbered Tris(perfluorobiphenyl)borane. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (49), 12451-12452.
22. T.J. Marks, L. L., E.Y.X. Chen, M.H. McAdon, P.N. Nickias, Perfluoronaphthyl Substituted Boron Containing Catalyst Activator. 1999.
23. Li, L.; Marks, T. J., New Organo-Lewis Acids. Tris( $\beta$ -perfluoronaphthyl)borane (PNB) as a Highly Active Cocatalyst for Metallocene-Mediated Ziegler–Natta  $\alpha$ -Olefin Polymerization. *Organometallics* **1998**, *17* (18), 3996-4003.
24. Chien, J. C. W.; Tsai, W. M.; Rausch, M. D., Isospecific polymerization of propylene catalyzed by rac-ethylenebis(indenyl)methylzirconium cation. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (22), 8570-8571.
25. Yang, X.; Stern, C.; Marks, T. J., Models for organometallic molecule-support complexes. Very large counterion modulation of cationic actinide alkyl reactivity. *Organometallics* **1991**, *10* (4), 840-842.
26. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J., Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure–Activity Relationships. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (4), 1391-1434.
27. Grubbs, R. H.; Coates, G. W.,  $\alpha$ -Agostic Interactions and Olefin Insertion in Metallocene Polymerization Catalysts. *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29* (2), 85-93.
28. Eisch, J. J.; Pombrik, S. I.; Gürtzgen, S.; Rieger, R.; Uzick, W., 21. The Role of Ion-Pair Equilibria on the Activity and Stereoregularity of Soluble

Metallocene Ziegler-Natta Catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Kazuo, S.; Minoru, T., Eds. Elsevier: 1994; Vol. Volume 89, pp 221-235.

29. Deck, P. A.; Beswick, C. L.; Marks, T. J., Highly Electrophilic Olefin Polymerization Catalysts. Quantitative Reaction Coordinates for Fluoroarylborane/Alumoxane Methide Abstraction and Ion-Pair Reorganization in Group 4 Metallocene and "Constrained Geometry" Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (8), 1772-1784.

30. Deck, P. A.; Marks, T. J., Cationic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts. Thermodynamic and Kinetic Parameters for Ion Pair Formation, Dissociation, and Reorganization. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (22), 6128-6129.

31. Goethals, E. J.; Du Prez, F., Carbocationic polymerizations. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (2), 220-246.

32. Johnson, A. F.; Young, R. N., The initiation reaction in the molecular iodine-induced polymerization of vinyl alkyl ethers. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1976**, *56* (1), 211-220.

33. Higashimura, T.; Sawamoto, M., Living polymerization and selective dimerization: Two extremes of the polymer synthesis by cationic polymerization. In *Initiators — Poly-Reactions — Optical Activity*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1984; pp 49-94.

34. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Living polymerization of isobutyl vinyl ether with hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules* **1984**, *17* (3), 265-268.

35. Miyamoto, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Synthesis of monodisperse living poly(vinyl ethers) and block copolymers by the hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules* **1984**, *17* (11), 2228-2230.

36. Higashimura, T.; Miyamoto, M.; Sawamoto, M., Mechanisms of living polymerization of vinyl ethers by the hydrogen iodide/iodine initiating system. *Macromolecules* **1985**, *18* (4), 611-616.



37. Sawamoto, M., Modern cationic vinyl polymerization. *Progress in Polymer Science* **1991**, *16* (1), 111-172.
38. Schappacher, M.; Deffieux, A., Activated  $\alpha$ -chloro ether and  $\alpha$ -bromo ether end groups as propagating species for the living cationic polymerization of vinyl ethers. *Macromolecules* **1991**, *24* (8), 2140-2142.
39. Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether by RCOOH/Lewis acid initiating systems: effects of carboxylate ions and Lewis acid activators. *Macromolecules* **1991**, *24* (14), 3988-3992.
40. Sudhakar, P.; Amburose, C. V.; Sundararajan, G.; Nethaji, M., A New Class of Mono- and Tetra-nuclear Titanatranes: Synthesis, Structure, and Ethylene Polymerization Studies. Role of Single-Sited Active Species? *Organometallics* **2004**, *23* (19), 4462-4467.
41. Wang, Q.; Baird, M. C., Carbocationic Initiation of Polymerization of Vinyl Ethers and N-Vinylcarbazole Induced by  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiMe}_2(\mu\text{-Me})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . The First Examples of Polymerization of This Class of Electron-Rich Olefins by a Metallocene-like Initiator. *Macromolecules* **1995**, *28* (24), 8021-8027.
42. Biswas M., M. A., Mitra P, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Executive Ed., Wiley-Interscience New York, Chichester, Brisbane, Toronto and Singapore, 1989; Vol. 17.
43. Jenkins, A. D.; Wilson, D. J., Photo-initiated cationic polymerisation for use in paper preservation. *Polymer Bulletin* **1988**, *20* (2), 101-107.
44. Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether by protonic acid/zinc halide initiating systems: evidence for the halogen exchange with zinc halide in the growing species. *Macromolecules* **1992**, *25* (10), 2587-2591.
45. Kamigaito, M.; Yamaoka, K.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., Living cationic polymerization of isobutyl vinyl ether by benzoic acid derivatives/zinc chloride initiating systems: slow interconversion between dormant and activated growing species. *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6400-6406.

46. Cho, C. G.; Feit, B. A.; Webster, O. W., Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether: livingness enhancement by dialkyl sulfides. *Macromolecules* **1990**, *23* (7), 1918-1923.
47. Batagianni, E.; Marathianos, A.; Koraki, A.; Maroudas, A.-P.; Pitsikalis, M., Metallocene-mediated cationic polymerization of vinyl ethers: Kinetics of polymerization and synthesis and characterization of statistical copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2016**, *53* (3), 140-151.
48. Heroguez, V.; Deffieux, A.; Fontanille, M., Living Cationic Polymerization of 2-Chloroethyl vinyl ether - kinetics, mechanism and application to polymer synthesis. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1990**, *32*, 199-216.
49. Confortini, O.; Du Prez, F. E., Functionalized thermo-responsive poly(vinyl ether) by living cationic random copolymerization of methyl vinyl ether and 2-chloroethyl vinyl ether. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208* (17), 1871-1882.
50. Chabani, M.; Yahiaoui, A.; Hachemaoui, A.; Belbachir, M., New Approach for the Polymerization of 2-Chloroethyl Vinyl Ether Using a Maghnite Clay as Eco-Catalyst. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *122* (3), 1800-1806.
51. Van De Velde, P.; Goethals, E. J.; Du Prez, F., New approach for the synthesis of amino-containing linear polymers. *Polymer International* **2003**, *52* (10), 1589-1594.
52. Oda, Y.; Kanaoka, S.; Aoshima, S., Synthesis of dual pH/temperature-responsive polymers with amino groups by living cationic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (5), 1207-1213.
53. Ida, S.; Ouchi, M.; Sawamoto, M., Living cationic polymerization of an azide-containing vinyl ether toward addressable functionalization of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (6), 1449-1455.

54. Matyjaszewski, K., *Controlled Radical Polymerization*. American Chemical Society: 1998; Vol. 685, p 500.
55. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. *Advanced Materials* **1998**, *10* (12), 901-915.
56. Matyjaszewski, K., Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemistry Eur. Journal* **1999**, *5* (11), 3095.
57. 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* **2000**, *33* (23), 8629-8639.
58. Matyjaszewski, K.; Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (9), 2921-2990.
59. Matyjaszewski, K.; Göbelt, B.; Paik, H.-j.; Horwitz, C. P., Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure–Activity Study. *Macromolecules* **2001**, *34* (3), 430-440.
60. Matyjaszewski, K.; Patten, T. E.; Xia, J., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (4), 674-680.
61. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T. E.; Wei, M., Observation and analysis of a slow termination process in the atom transfer radical polymerization of styrene. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15321-15329.
62. Matyjaszewski, K.; Xia, J., Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization. In *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: 2003; pp 523-628.
63. Wang, J.-L.; Grimaud, T.; Matyjaszewski, K., Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (21), 6507-6512.

64. Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., Nickel-Mediated Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **1997**, *30* (8), 2249-2253.
65. Schubert, U. S.; Hochwimmer, G.; Spindler, C. E.; Nuyken, O., Controlled Radical Polymerization Utilizing Preformed Metal Complexes Based on Substituted Bipyridines and Terpyridines. In *Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society: 2000; Vol. 768, pp 248-262.
66. Grimaud, T.; Matyjaszewski, K., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **1997**, *30* (7), 2216-2218.
67. Haddleton, D. M.; Jasieczek, C. B.; Hannon, M. J.; Shooter, A. J., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes. *Macromolecules* **1997**, *30* (7), 2190-2193.
68. Banerjee, S.; Maji, T.; Mandal, T. K., Graft copolymers via combination of cationic polymerization and atom transfer radical polymerization and their phase separation into spherical/worm-like nanostructures. *Colloid and Polymer Science* **2014**, *292* (9), 2217-2226.
69. Χριστακόπουλος, Π. Σύνθεση και χαρακτηρισμός δισυσταδικών υβριδικών συμπολυμερών πολύ(αιθυλενογλυκόλης)-πολύ(L-ιστιδίνης) που φέρουν ένα μόριο φολικού οξέος. ΕΚΠΑ, Αθήνα, 2015.
70. Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N., Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (18), 1515-1532.
71. Butcher, M. L. A Study of some novel cationic complexes of the group 4 metals and their applications in Ziegler-Natta catalysis University of Warwick, 1994.

