



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Στατιστικά Συμπολυμερή της N-Βινυλοπυρρολιδόνης:  
Σύνθεση μέσω Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς  
Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση, Χαρακτηρισμός,  
Θερμικές Ιδιότητες**

**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΡΟΚΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2017**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Στατιστικά Συμπολυμερή της N-Βινυλοπυρρολιδόνης: Σύνθεση μέσω Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση, Χαρακτηρισμός, Θερμικές Ιδιότητες

**ΝΙΚΟΛΕΤΤΑ ΡΟΚΑ**

**A.M.: 151007**

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Μαρίνος Πισικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Παναγιώτα Μουτεβελή-Μηνακάκη, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πισικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 24/02/2017



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή τη διατριβή παρασκευάστηκαν με την τεχνική Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση (RAFT) στατιστικά συμπολυμερή  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  και  $p(\text{NVP-co-BzMA})$ , όπου NVP η N-Βινυλοπυρρολιδόνη, DMAEMA ο μεθακρυλικός-2-διμεθυλάμινο-αιθυλεστέρας και BzMA ο μεθακρυλικός βενζυλεστέρας. Ως αντιδραστήρια μεταφοράς χρησιμοποιήθηκαν τα Ο-αιθυλοξανθυλο-μεθυλοβενζόλιο και 1-Ο-αιθυλοξανθυλο-αιθυλοβενζόλιο. Σε όλες τις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές υψηλού κενού για τον αποκλεισμό του οξυγόνου και της υγρασίας.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών και οι δομικές παράμετροι των συμπολυμερών με τη βοήθεια διαφόρων υπολογιστικών μεθόδων καθώς και του προγράμματος COPOINT και προέκυψε το συμπέρασμα ότι το DMAEMA είναι πολύ πιο δραστικό από το NVP, και το BzMA είναι πολύ πιο δραστικό από το NVP. Συνεπώς, τα στατιστικά συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν μοιάζουν με ψεύδο-κατά συστάδες ή βαθμωτά συμπολυμερή.

Όλα τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία SEC, φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$  και έχει γίνει υπολογισμός του  $T_g$  με DSC. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συμπολυμερή με DMAEMA, διότι εμφανίζουν δύο σημεία  $T_g$  γεγονός που υποδεικνύει εσωτερική αυτοοργάνωση του πολυμερούς.

Στη μελέτη θερμικής αποικοδόμησης που πραγματοποιήθηκε για τα συμπολυμερή με TGA και με τη βοήθεια των μεθόδων Ozawa-Flynn-Wall και Kissinger, βρέθηκε ότι όλα τα συμπολυμερή παρουσιάζουν θερμική συμπεριφορά επηρεασμένη και από τα δύο μονομερή απ' τα οποία αποτελούνται. Συγκεκριμένα, το PVP που είναι θερμικά σταθερότερο και έχει την πιο απλή διαδικασία αποικοδόμησης από τα PDMAEMA και PbzMA, παρότι βρίσκεται σε μικρότερο ποσοστό στα συμπολυμερή, επηρεάζει και αυτό τις θερμικές τους ιδιότητες.

Τα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν είναι βιοσυμβατά και βιοαποικοδομήσιμα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες βιοεφαρμογές.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Πολυμερή.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** RAFT, N-Βινυλοπυρρολιδόνη, μεθακρυλικός βενζυλεστέρας, μεθακρυλικός-2-διμεθυλαμινο-αιθυλεστέρας, Βιοϋλικά.

## ABSTRACT

### **Statistical Copolymers of N-Vinyl Pyrrolidone: Synthesis via RAFT, Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties.**

**Nikoletta Roka, M.Sc. Thesis, 2017.**

In this thesis, we study the synthesis of the statistical copolymers p(NVP-co-DMAEMA) and p(NVP-co-BzMA) via RAFT, by using [(O-Ethylxanthyl)methyl]benzene and [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene as CTAs. All polymerizations were conducted using high-vacuum and glassblowing techniques.

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

The reactivity ratios were estimated using the Finemann-Ross, inverted Finemann-Ross, and Kelen-Tüdös graphical methods, along with the computer program COPOINT. Structural parameters of the copolymers were obtained by calculating the dyad monomer sequence fractions and the mean sequence length.

The glass-transition temperature ( $T_g$ ) values of the copolymers were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The kinetics of thermal degradation behavior of the copolymers was also studied by Thermogravimetric Analysis (TGA) and compared with the respective homopolymers.

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

**SUBJECT AREA:** Polymers.

**KEYWORDS:** RAFT, N-vinyl pyrrolidone, 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate, benzyl methacrylate, Biomaterials.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|   |           |
|---|-----------|
| <b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....   | <b>15</b> |
| <b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....                                  | <b>16</b> |
| 1.1 Εισαγωγή .....  | 16        |
| 1.2 Ριζικός Πολυμερισμός RDRP .....   | 17        |
| 1.3 Πολυμερισμός RAFT .....   | 18        |
| 1.4 Μηχανισμός RAFT .....   | 19        |
| 1.5 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA.....  | 21        |
| 1.6 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT - Επιβράδυνση Πολυμερισμού...26  |           |
| 1.7 Απαρχητές.....  | 27        |
| 1.8 Συνθήκες Αντιδράσεων Πολυμερισμού .....                                 | 27        |
| 1.9 Μετατροπές των πολυμερών RAFT .....                                     | 28        |
| 1.9.1 Χημική Τροποποίηση των Μονομερικών Μονάδων .....                      | 28        |
| 1.9.2 Απομάκρυνση των ακραίων ομάδων .....                                  | 28        |
| 1.9.3 Χρήση των ακραίων ομάδων για πολύπλοκες αρχιτεκτονικές.....           | 29        |
| 1.10 Μονομερή που πολυμερίζονται με RAFT .....                              | 29        |
| 1.11 Poly(N-vinyl pyrrolidone): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις .....                | 29        |
| 1.12 Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylate]: Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις ..... | 30        |
| 1.13 Poly(Benzyl methacrylate): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις .....                | 32        |
| 1.14 Συμπολυμερισμός: Λόγοι Δραστηκότητας και Δομικές Παράμετροι.....       | 33        |
| 1.14.1 Εξίσωση Συμπολυμερισμού .....  | 33        |
| 1.14.2 Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστηκότητας .....                  | 34        |
| 1.14.3 Δομικές παράμετροι των συμπολυμερών.....                             | 37        |
| 1.15 Μοριακός Χαρακτηρισμός .....   | 38        |
| 1.15.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών SEC .....                          | 38        |
| 1.15.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR.....              | 39        |
| 1.16 Θερμική Ανάλυση.....   | 41        |
| 1.16.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC .....                            | 42        |
| 1.16.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA.....                                       | 44        |
| <b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πειραματικό Μέρος</b> .....                                | <b>47</b> |
| 2.1 Εισαγωγή .....  | 47        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 2.2       | Τεχνικές Υψηλού Κενού.....                                      | 48         |
| 2.3       | Καθαρισμός αντιδραστηρίων.....                                  | 49         |
| 2.4       | Σύνθεση CTA.....  | 51         |
| 2.5       | Σύνθεση πολυμερών με RAFT.....                                  | 52         |
| 2.5.1     | Ομοπολυμερή.....  | 52         |
| 2.5.2     | Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 και CTA 2..... | 53         |
| 2.5.3     | Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 και CTA 2.....   | 54         |
| 2.6       | Μοριακός Χαρακτηρισμός.....                                     | 54         |
| 2.6.1     | Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους και κατανομής με GPC.....     | 54         |
| 2.6.2     | Υπολογισμός σύστασης συμπολυμερών με NMR.....                   | 55         |
| 2.7       | Θερμική ανάλυση.....  | 55         |
| 2.7.1     | Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC.....        | 55         |
| 2.7.2     | Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA.....                       | 55         |
| <b>3.</b> | <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>                    | <b>56</b>  |
| 3.1       | Σύνθεση CTA.....  | 56         |
| 3.2       | Σύνθεση Ομοπολυμερών.....                                       | 57         |
| 3.3       | Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA).....          | 59         |
| 3.3.1     | Μοριακά χαρακτηριστικά.....                                     | 59         |
| 3.3.2     | Λόγοι δραστηκότητας και δομικές παράμετροι.....                 | 60         |
| 3.3.3     | Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC.....        | 66         |
| 3.3.4     | Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA.....                       | 68         |
| 3.4       | Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA).....            | 99         |
| 3.4.1     | Μοριακά χαρακτηριστικά.....                                     | 99         |
| 3.4.2     | Λόγοι δραστηκότητας και δομικές παράμετροι.....                 | 100        |
| 3.4.3     | Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC.....        | 105        |
| 3.4.4     | Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA.....                       | 107        |
| <b>4.</b> | <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>                             | <b>131</b> |
| <b>5.</b> | <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....</b>                       | <b>133</b> |
|           | <b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....</b>                                   | <b>134</b> |
|           | <b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....</b>                | <b>135</b> |
|           | <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι Χρωματογραφήματα SEC.....</b>                    | <b>i</b>   |



|   |      |
|---|------|
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ Φάσματα $^1\text{H}$ NMR ..... | vi   |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ Θερμογραφήματα DSC .....      | xvi  |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV Θερμογραφήματα TGA .....       | xxvi |
| ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....                              | 136  |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

|  |    |
|--|----|
| Σχήμα 1. Σύγκριση κλασικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP.....  | 18 |
| Σχήμα 2. Μηχανισμός RAFT.....  | 20 |
| Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.....  | 21 |
| Σχήμα 4. Χαρακτηριστικά του αντιδραστήριου μεταφοράς.....  | 22 |
| Σχήμα 5. Δραστικότητα των CTA.....   | 23 |
| Σχήμα 6. Δομές συντονισμού των ξανθογονικών εστέρων και των διθειοκαρβαμιδικών εστέρων.....                    | 24 |
| Σχήμα 7. Διάγραμμα για την επιλογή ενός αντιδραστήριου μεταφοράς.....  | 25 |
| Σχήμα 8. Γραμμή Υψηλού Κενού.....  | 48 |
| Σχήμα 9. Αντιδράσεις σύνθεσης των CTA.....   | 51 |
| Σχήμα 10. Αντίδραση πολυμερισμού NVP με χρήση CTA 1.....   | 53 |
| Σχήμα 11. Αντίδραση πολυμερισμού DMAEMA με χρήση CTA 1.....  | 53 |
| Σχήμα 12. Αντίδραση πολυμερισμού BzMA με χρήση CTA 2.....  | 53 |
| Σχήμα 13. Αντίδραση σύνθεσης του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1.....  | 54 |
| Σχήμα 14. Αντίδραση σύνθεσης του p(NVP-co-BzMA) με CTA 2.....  | 54 |
| Σχήμα 15. Φάσματα <sup>1</sup> H NMR των CTA.....  | 56 |
| Σχήμα 16. Συγκριτικό φάσμα <sup>1</sup> H MNR των ομοπολυμερών PVP και PDMAEMA.....                            | 60 |
| Σχήμα 17. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1.....            | 64 |
| Σχήμα 18. Διάδες αλληλουχιών για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 και Διάγραμμα δεδομένων συμπολυμερισμού.....     | 64 |
| Σχήμα 19. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2.....            | 65 |
| Σχήμα 20. Διάδες αλληλουχιών για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 και Διάγραμμα δεδομένων συμπολυμερισμού.....     | 65 |
| Σχήμα 21. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min..... | 66 |
| Σχήμα 22. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min..... | 67 |
| Σχήμα 23. Διάγραμμα Kissinger για το PVP.....  | 69 |
| Σχήμα 24. Διάγραμμα O-F-W για το PVP.....  | 70 |
| Σχήμα 25. Διάγραμμα Kissinger για το PDMAEMA.....  | 71 |
| Σχήμα 26. Διάγραμμα O-F-W για το PDMAEMA.....  | 72 |
| Σχήμα 27. Διάγραμμα Kissinger για το PBzMA.....  | 73 |
| Σχήμα 28. Διάγραμμα O-F-W για το PBzMA.....  | 74 |
| Σχήμα 29. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80).....                                    | 75 |
| Σχήμα 30. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60).....                                    | 76 |
| Σχήμα 31. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (50-50).....                                    | 77 |
| Σχήμα 32. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40).....                                    | 78 |
| Σχήμα 33. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20).....                                    | 79 |
| Σχήμα 34. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80).....  | 81 |
| Σχήμα 35. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60).....  | 82 |
| Σχήμα 36. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (50-50).....  | 83 |
| Σχήμα 37. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40).....  | 84 |
| Σχήμα 38. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20).....  | 85 |
| Σχήμα 39. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80).....                                    | 87 |
| Σχήμα 40. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA2 (40-60).....                                     | 88 |
| Σχήμα 41. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50).....                                    | 89 |
| Σχήμα 42. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40).....                                    | 90 |

|  |     |
|--|-----|
| Σχήμα 43. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20).....                                  | 91  |
| Σχήμα 44. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80).....                                      | 93  |
| Σχήμα 45. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (40-60).....                                      | 94  |
| Σχήμα 46. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50).....                                      | 95  |
| Σχήμα 47. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40).....                                      | 96  |
| Σχήμα 48. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20).....                                      | 97  |
| Σχήμα 49. Συγκριτικό φάσμα <sup>1</sup> H MNR των ομοπολυμερών PVP και PBzMA. ....                           | 100 |
| Σχήμα 50. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας του p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 .....          | 103 |
| Σχήμα 51. Δυάδες αλληλουχιών για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού. ....               | 103 |
| Σχήμα 52. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας του p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 .....          | 104 |
| Σχήμα 53. Δυάδες αλληλουχιών για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 και δεδομένα συμπολυμερισμού .....               | 104 |
| Σχήμα 54. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 για ρυθμό θέρμανσης 10oc/min..... | 105 |
| Σχήμα 55. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 για ρυθμό θέρμανσης 10oc/min..... | 106 |
| Σχήμα 56. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80).....                                    | 107 |
| Σχήμα 57. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60).....                                    | 108 |
| Σχήμα 58. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50).....                                    | 109 |
| Σχήμα 59. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40).....                                    | 110 |
| Σχήμα 60. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20).....                                    | 111 |
| Σχήμα 61. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80).....  | 113 |
| Σχήμα 62. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60).....  | 114 |
| Σχήμα 63. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50).....  | 115 |
| Σχήμα 64. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40).....  | 116 |
| Σχήμα 65. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20).....  | 117 |
| Σχήμα 66. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80).....                                    | 119 |
| Σχήμα 67. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60).....                                    | 120 |
| Σχήμα 68. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50).....                                    | 121 |
| Σχήμα 69. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40).....                                    | 122 |
| Σχήμα 70. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20).....                                    | 123 |
| Σχήμα 71. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80).....  | 125 |
| Σχήμα 72. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60).....  | 126 |
| Σχήμα 73. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50).....  | 127 |
| Σχήμα 74. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40).....  | 128 |
| Σχήμα 75. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20).....  | 129 |
| Σχήμα 76. Αντιδράσεις των ακραίων ομάδων των αντιδραστηρίων RAFT ( ).....                                    | 133 |

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 1. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 1.....   | 57 |
| Πίνακας 2. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 2.....   | 57 |
| Πίνακας 3. Στατιστικά Συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....   | 59 |
| Πίνακας 4. Στατιστικά Συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 .....   | 59 |
| Πίνακας 5. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....                      | 61 |
| Πίνακας 6. Λόγοι Δραστηκότητας για το συμπολυμερές $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1...61                                       | 61 |
| Πίνακας 7. Διάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....                        | 61 |
| Πίνακας 8. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2.....                       | 62 |
| Πίνακας 9. Λόγοι Δραστηκότητας για το συμπολυμερές $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2...62                                       | 62 |
| Πίνακας 10. Διάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2.....                        | 62 |
| Πίνακας 11. Υπολογισμός $T_g$ $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA1 μέσω DSC.....  | 66 |
| Πίνακας 12. Υπολογισμός $T_g$ $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA2 μέσω DSC.....  | 67 |
| Πίνακας 13. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PVP .....                                       | 69 |
| Πίνακας 14. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PVP70   |    |
| Πίνακας 15. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PDMAEMA .....                                   | 71 |
| Πίνακας 16. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PDMAEMA .....                                       | 72 |
| Πίνακας 17. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PBzMA.....                                      | 73 |
| Πίνακας 18. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PBzMA.....  | 74 |
| Πίνακας 19. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (20-80)..... | 75 |
| Πίνακας 20. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (40-60)..... | 76 |
| Πίνακας 21. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....        | 77 |
| Πίνακας 22. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (60-40)..... | 78 |
| Πίνακας 23. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (80-20)..... | 79 |
| Πίνακας 24. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....            | 80 |
| Πίνακας 25. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (20-80).....     | 81 |
| Πίνακας 26. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (40-60).....     | 82 |
| Πίνακας 27. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (50-50).....     | 83 |
| Πίνακας 28. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (60-40).....     | 84 |
| Πίνακας 29. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 (80-20).....     | 85 |

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 30. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....                           | 86  |
| Πίνακας 31. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W των συμπολυμερών $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 .....                 | 86  |
| Πίνακας 32. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (20-80)..... | 87  |
| Πίνακας 33. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA2 (40-60).....  | 88  |
| Πίνακας 34. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (50-50)..... | 89  |
| Πίνακας 35. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (60-40)..... | 90  |
| Πίνακας 36. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (80-20)..... | 91  |
| Πίνακας 37. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 .....            | 92  |
| Πίνακας 38. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (20-80).....     | 93  |
| Πίνακας 39. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (40-60).....     | 94  |
| Πίνακας 40. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (50-50).....     | 95  |
| Πίνακας 41. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (60-40).....     | 96  |
| Πίνακας 42. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 (80-20).....     | 97  |
| Πίνακας 43. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2.....                            | 98  |
| Πίνακας 44. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 2 .....                | 98  |
| Πίνακας 45. Στατιστικά Συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .....  | 99  |
| Πίνακας 46. Στατιστικά Συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 .....  | 99  |
| Πίνακας 47. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .....                       | 100 |
| Πίνακας 48. Λόγοι Δραστηκότητας για το συμπολυμερές $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .   | 101 |
| Πίνακας 49. Διάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών για το $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .....                      | 101 |
| Πίνακας 50. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 .....                       | 101 |
| Πίνακας 51. Λόγοι Δραστηκότητας για το συμπολυμερές $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 .   | 102 |
| Πίνακας 52. Διάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2.....                          | 102 |
| Πίνακας 53. Υπολογισμός $T_g$ $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 μέσω DSC .....  | 105 |
| Πίνακας 54. Υπολογισμός $T_g$ $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 μέσω DSC .....  | 106 |
| Πίνακας 55. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (20-80).....   | 107 |
| Πίνακας 56. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (40-60).....   | 108 |
| Πίνακας 57. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (50-50).....   | 109 |

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 58. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (60-40)..... | 110 |
| Πίνακας 59. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (80-20)..... | 111 |
| Πίνακας 60. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .....            | 112 |
| Πίνακας 61. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (20-80).....     | 113 |
| Πίνακας 62. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (40-60).....     | 114 |
| Πίνακας 63. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (50-50).....     | 115 |
| Πίνακας 64. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (60-40).....     | 116 |
| Πίνακας 65. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 (80-20).....     | 117 |
| Πίνακας 66. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1.....                            | 118 |
| Πίνακας 67. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1 .....                | 118 |
| Πίνακας 68. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (20-80)..... | 119 |
| Πίνακας 69. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (40-60)..... | 120 |
| Πίνακας 70. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (50-50)..... | 121 |
| Πίνακας 71. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (60-40)..... | 122 |
| Πίνακας 72. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (80-20)..... | 123 |
| Πίνακας 73. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 .....            | 124 |
| Πίνακας 74. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (20-80).....     | 125 |
| Πίνακας 75. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (40-60).....     | 126 |
| Πίνακας 76. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (50-50).....     | 127 |
| Πίνακας 77. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (60-40).....     | 128 |
| Πίνακας 78. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 (80-20).....     | 129 |
| Πίνακας 79. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2.....                            | 130 |
| Πίνακας 80. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς $r(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 2 .....                | 130 |
| Πίνακας 81. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....                                    | 134 |

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε εξ ολοκλήρου στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την Καθηγήτρια κα Παναγιώτα Μουτεβελή-Μηνακάκη που με τίμησε με την παρουσία της στην τριμελή επιτροπή, για όλες τις ανεκτίμητες συμβουλές της στη ζωή μου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον διευθυντή του Μεταπτυχιακού Προγράμματος και διευθυντή του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας Καθηγητή κο Ερμόλαο Ιατρού που μου έδωσε την ευκαιρία να συμμετάσχω στο συγκεκριμένο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, αλλά και για την υπεράνθρωπη προσπάθεια που καταβάλλει καθημερινά για την άψογη λειτουργία του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ θερμά τον επίκουρο καθηγητή κο Γεώργιο Σακελλαρίου για τη βοήθειά του καθόλη τη διάρκεια της εργασίας μου και ιδιαιτέρως για τα εξαιρετικά μαθήματα στον Ελεγχόμενο Ριζικό Πολυμερισμό που με βοήθησαν να καταλάβω καλύτερα το αντικείμενο της εργασίας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζω στο διδάκτορα Ιωάννη Χοινόπουλο για όλη την υποστήριξή του και στις υποψήφιες διδάκτορες Χριστιάνα Νικοβιά και Μαργαρίτα Δρούλια που με τόση υπομονή και αγάπη με μύησαν στις τεχνικές υψηλού κενού και υαλουργίας. Επίσης, ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους στο εργαστήριο που ομόρφυναν τη ζωή μου με το φιλικό κλίμα συνεργασίας που έχουν δημιουργήσει, αλλά και για την ανιδιοτελή βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στον Καθηγητή π. Μαρίνο Πιτσικάλη που είναι και ο επιβλέπων καθηγητής μου, για τα πάντα: τη σοφή επιστημονική καθοδήγηση, την άνευ ορίων υπομονή, την εμπιστοσύνη, τον ενθουσιασμό, τη συνεχή προτροπή, τη συμπαράσταση, ... τη «λιακάδα» που δημιουργεί γύρω του και μας κάνει ευτυχισμένους.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Εισαγωγή

Από τότε που ανέτειλε η λεγόμενη εποχή των πλαστικών, προκύπτουν συνεχώς ανάγκες για νέα υλικά με προκαθορισμένες ιδιότητες. Όταν έγινε αντιληπτό ότι οι ιδιότητες εξαρτώνται άμεσα από τη δομή του πολυμερούς, η αναζήτηση στράφηκε στη σύνθεση πολυμερών με προκαθορισμένη αρχιτεκτονική.

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

Η τεχνική RAFT είναι ίσως η καλύτερη τεχνική για να προσθέσει κανείς ζωντανά χαρακτηριστικά στον ριζικό πολυμερισμό, ένα πολυμερισμό που έχει κυρίαρχη θέση στο βιομηχανικό χώρο, με άμεση συνέπεια, η τεχνική RAFT να είναι και αυτή πολύ κοντά στο να περάσει στη μαζική παραγωγή. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για τον πολυμερισμό RAFT φαίνεται από το γεγονός ότι τα τελευταία χρόνια έχουν πολλαπλασιαστεί ραγδαία οι δημοσιεύσεις σχετικά με τον RAFT, και μάλιστα, το ενδιαφέρον εστιάζεται όχι τόσο στη γενική και αόριστη έρευνα, αλλά στις πρακτικές εφαρμογές της τεχνικής (2).

Τα πολυμερή που συνθέτονται με RAFT μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πολλούς χώρους (3), από την απλή χρήση τους ως παράγοντες που ελέγχουν τη ροή ή ως επιστρώματα, μέχρι σύγχρονες βιοεφαρμογές (4) ως μεταφορείς φαρμακευτικών ουσιών (5), ως βιο-λιθογραφικά υλικά και ως υδροπηκτές (hydrogel) (6).

Στην ανάπτυξη αυτών των προηγμένων υλικών, πολύ σημαντική είναι η συμβολή του συμπολυμερισμού. Η ενσωμάτωση στο ίδιο μόριο δύο διαφορετικών μονομερών, με διαφορετικές χημικές ή και φυσικές ιδιότητες, θα μπορούσε να οδηγήσει στη δημιουργία υλικών με υβριδικές ιδιότητες.

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



## 1.2 Ριζικός Πολυμερισμός RDRP

Ο Ριζικός Πολυμερισμός είναι μια από τις καλύτερες τεχνικές σε βιομηχανική κλίμακα, για την παρασκευή πολυμερών με μεγάλα μοριακά βάρη (7). Μπορεί να συνδυαστεί με ένα μεγάλο αριθμό μονομερών και διαλυτών χωρίς να απαιτείται προστασία των δραστικών τους ομάδων και μπορεί να γίνει σε σχετικά εύκολες πειραματικές συνθήκες χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις στην καθαρότητα των αντιδραστηρίων. Κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενεργών ελευθέρων ριζών, οπότε μοιραία λαμβάνουν χώρα ανεξέλεγκτες αντιδράσεις τερματισμού, με συνέπεια να προκύπτουν πολυμερή με μεγάλες κατανομές χωρίς έλεγχο των μοριακών χαρακτηριστικών τους. Επιπλέον, ο ριζικός πολυμερισμός δεν προσφέρεται για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική, οπότε περιορίζεται στη σύνθεση προϊόντων με συγκεκριμένες, περιορισμένες ίσως, ιδιότητες.

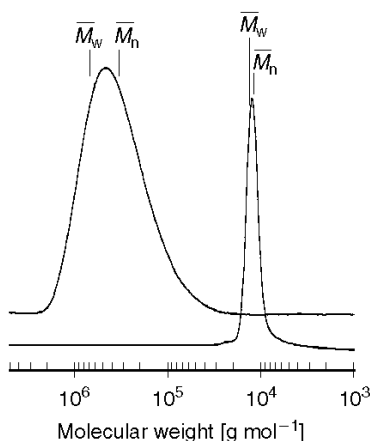
Τα προβλήματα αυτά έρχεται να λύσει ο ριζικός πολυμερισμός με αντιστρεπτή απενεργοποίηση (Reversible Deactivation Radical Polymerization **RDRP**). Κατά τον RDRP, με χρήση διαφόρων τεχνικών, μειώνεται ο αριθμός των ενεργών ριζών που υπάρχουν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και ταυτόχρονα αυξάνεται ο χρόνος ζωής της κάθε ρίζας, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντιδράσεις τερματισμού και να παρέχεται έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των προϊόντων (8).

Αρχικά είχε χρησιμοποιηθεί ο όρος ελεγχόμενος/ζωντανός ριζικός πολυμερισμός (9) (controlled/living radical polymerization), όμως κατόπιν συστάσεως της IUPAC (10) αντικαταστάθηκε από τον όρο RDRP (11).

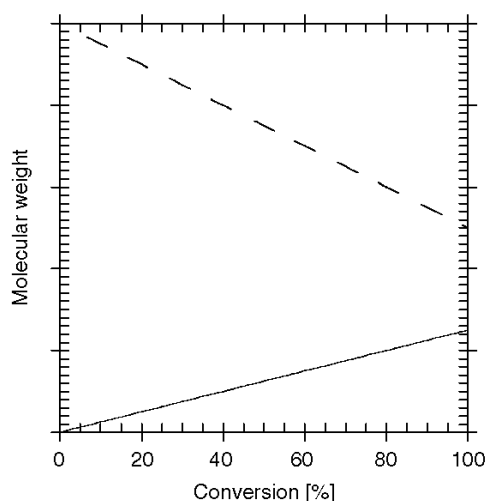
Η διαφορά ανάμεσα στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό και στον πολυμερισμό RDRP φαίνεται οπτικά στα επόμενα διαγράμματα.

Από τη μία, δίνεται ένα διάγραμμα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC, όπου φαίνεται καθαρά η διαφορά στις κατανομές. Η πιο ευρεία καμπύλη του κλασικού πολυμερισμού αντιστοιχεί σε πιο ευρεία κατανομή μοριακών βαρών.

Από την άλλη, δίνεται το διάγραμμα του μοριακού βάρους ως προς τη μετατροπή. Αυτό του ριζικού, ξεκινάει με μεγάλα μοριακά βάρη, τα οποία μειώνονται όσο προχωράει ο πολυμερισμός. Αντίθετα, το διάγραμμα του RDRP είναι όπως ακριβώς των ζωντανών πολυμερισμών. Όσο μεγαλώνει η μετατροπή, τόσο μεγαλώνει και το μοριακό βάρος.



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



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

**Σχήμα 1. Σύγκριση κλασικού ριζικού πολυμερισμού και RDRP**

Ο RDRP περιλαμβάνει κυρίως τους μηχανισμούς:

- πολυμερισμού μέσω νιτροξειδίων (Nitroxide Mediated Polymerization **NMP**) (12).
- ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization **ATRP**) (13).
- αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer **RAFT**) (14).

Η τεχνική RAFT με την οποία θα ασχοληθούμε παρακάτω, είναι η νεότερη και ίσως η πιο ξεχωριστή τεχνική, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερο αριθμό μονομερών χωρίς ιδιαίτερους περιορισμούς, σε ποικίλες πειραματικές συνθήκες ακόμη και υδατικές και προσφέρεται ιδιαίτερα για σύνθεση πολυμερών με πολύπλοκη αρχιτεκτονική (15).

### 1.3 Πολυμερισμός RAFT

Το 1998 πρωτοεμφανίστηκε ο πολυμερισμός RAFT από το Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation CSIRO της Αυστραλίας (16) και την ίδια χρονιά, λίγο αργότερα, εμφανίστηκε ο πολυμερισμός MADIX (Macromolecular design by interchange of xanthate) από τη RHODIA της Γαλλίας (17). Και οι δύο στηρίζονται στον ίδιο μηχανισμό πολυμερισμού με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας, όμως, η τεχνική MADIX χρησιμοποιεί αποκλειστικά ξανθογονικούς εστέρες (xanthates, ZOC(=S)SR) ως αντιδραστήρια μεταφοράς (18) (Chain Transfer Agent CTA). Η τεχνική RAFT αρχικά δεν

είχε περιορισμούς ως προς το CTA, αλλά, με την πάροδο του χρόνου, ταυτίστηκε με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων (thiocarbonylthio compounds, ZC(=S)SR) (19).

Το χημικό υπόβαθρο πάνω στο οποίο στηρίζεται ο πολυμερισμός RAFT είναι η διαδικασία προσθήκης και απόσπασης μέσω ριζών, που ήταν γνωστή στους οργανικούς χημικούς από το 1972 (20), ενώ μία δεκαετία αργότερα, χρησιμοποιήθηκαν ξανθογονικοί εστέρες στον ίδιο μηχανισμό (21).

Ο πολυμερισμός RAFT γίνεται με την προσθήκη του κατάλληλου αντιδραστηρίου μεταφοράς CTA σε έναν κλασικό ριζικό πολυμερισμό. Χρησιμοποιούνται ίδια μονομερή, ίδιοι απαρχητές, ίδιοι διαλύτες και ίδια θερμοκρασία πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός RAFT έχει σχεδόν όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για να θεωρηθεί ζωντανός (22):

- Κατά την διαδικασία πολυμερισμού, όλες οι αλυσίδες δημιουργούνται στην αρχή του πολυμερισμού και συνεχίζουν να αναπτύσσονται μέχρι να καταναλωθεί όλο το μονομερές. Το μοριακό βάρος αυξάνει γραμμικά με την αύξηση του βαθμού μετατροπής. Το αναμενόμενο μοριακό βάρος του πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$\bar{M}_n(\text{calc}) = \frac{[M_m]}{[CTA]} cMW$$

όπου  $[M_m]$  και  $[CTA]$  οι αρχικές συγκεντρώσεις του μονομερούς και του CTA αντίστοιχα,  $c$  ο βαθμός μετατροπής και  $MW$  το μοριακό βάρος του μονομερούς.

(Το πειραματικό σφάλμα υπολογίζεται στο  $\pm 10\%$ ).

- Οι κατανομές των πολυμερών είναι πολύ στενές, μικρότερες του 1.2, σε αντίθεση με τον απλό ριζικό που έχει κατανομές μεγαλύτερες του 1.5.
- Μετά το τέλος του πολυμερισμού, τα ενεργά άκρα παραμένουν στο πολυμερές οπότε αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως macro-CTA και με τη διαδοχική προσθήκη μονομερών να συνθέτονται κατά συστάδες συμπολυμερή.

#### 1.4 Μηχανισμός RAFT

Ο μηχανισμός του πολυμερισμού RAFT δίνεται στο επόμενο σχήμα (23).

Η διαδικασία ξεκινάει με τη δημιουργία των πρώτων ριζών μέσω κάποιου απαρχητή και τη δημιουργία των πρώτων μακρο-ριζών ( $P_n^\bullet$ ) με την προσθήκη μονομερούς.

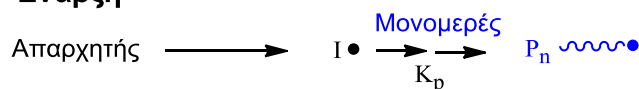
Οι μακρο-ρίζες ( $P_n^\bullet$ ) προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς  $RSC(Z)=S$  (**1**) και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας (**2**) δίνοντας ένα μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς  $P_nS(Z)C=S$  (**3**) και μια νέα ρίζα ( $R^\bullet$ ).

Στη συνέχεια, η νέα αυτή ρίζα ( $R^\bullet$ ) αντιδρά με μονομερές δίνοντας μια νέα μακρο-ρίζα ( $P_m^\bullet$ ).

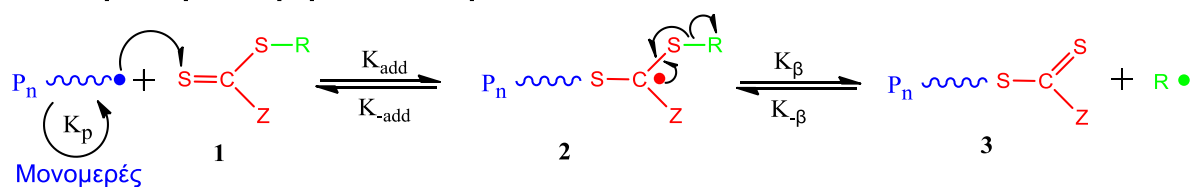
Γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στις ενεργές μακρο-ρίζες  $P_n^\bullet$  ή  $P_m^\bullet$  και του αντίστοιχου προσωρινά ανενεργού (dormant) μακρο-αντιδραστηρίου μεταφοράς  $P_{n/m}S(Z)C=S$  (**3**), μέσω του ενδιάμεσου (**4**), μας δίνει ίδια δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων οπότε και στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρωθεί (ή διακοπεί), οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή ή λανθάνουσα (dormant) κατάσταση, θα περιέχουν την διθειοανθρακική (thiocarbonylthio) ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια  $P_{n/m}S(Z)C=S$  (**3**).

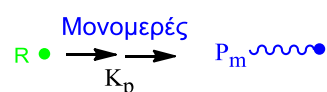
### Έναρξη



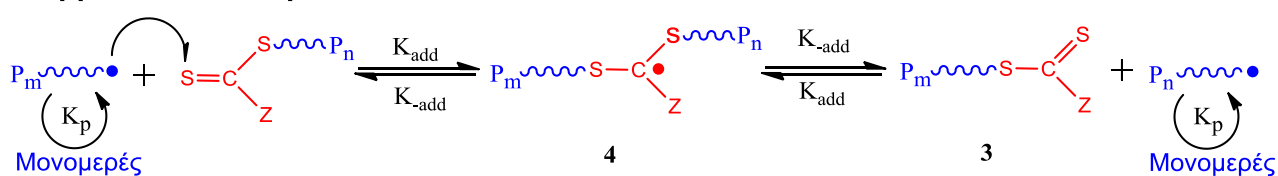
### Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



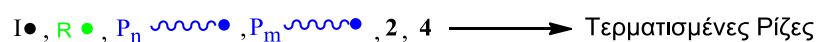
### Επανάναρξη



### Ισορροπία/Διάδοση



### Τερματισμός

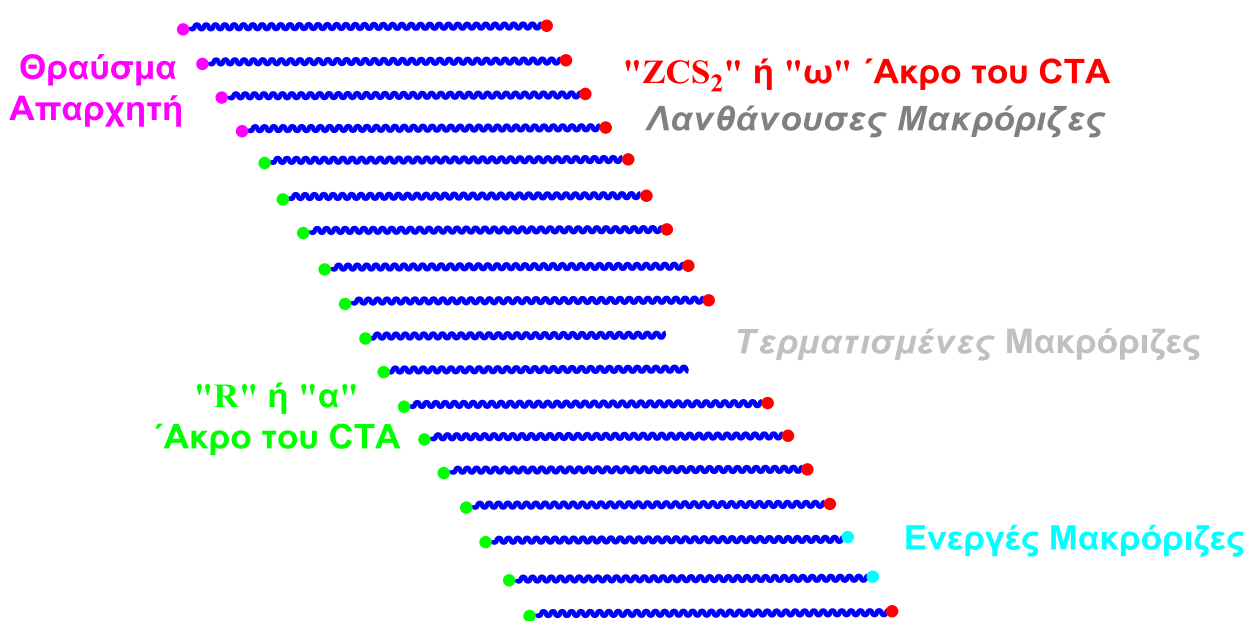


Σχήμα 2. Μηχανισμός RAFT

Από τον μηχανισμό δε μπορούν να λείψουν κάποιοι ελάχιστοι τερματισμοί που μοιραία υπάρχουν σε κάθε ριζικό πολυμερισμό (24).

Η ορθότητα του παραπάνω μηχανισμού, αποδεικνύεται από τις ακραίες thiocarbonylthio ομάδες που παραμένουν στο τελικό προϊόν και μπορούν να ανιχνευθούν με φασματοσκοπία NMR και φασματοσκοπία μαζών.

Ένας άλλος τρόπος για να παραστήσουμε σχηματικά (25) τα προϊόντα του μηχανισμού RAFT δίνεται παρακάτω.



Σχήμα 3. Σχηματική παράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.

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

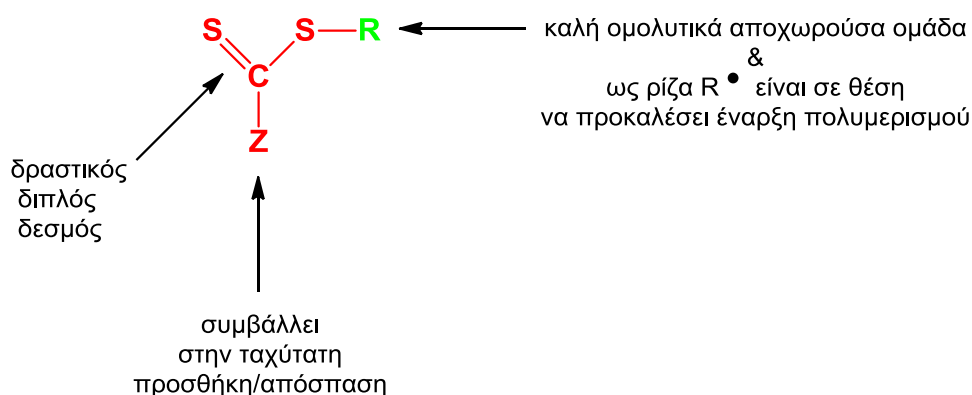
Για έναν πετυχημένο πολυμερισμό RAFT, σε αντίθεση με το σχήμα, οι τερματισμένες αλυσίδες θα πρέπει σχεδόν να μην υπάρχουν και οι προσωρινά ανενεργές ή λανθάνουσες (dormant) αλυσίδες να είναι πολύ περισσότερες από τις ενεργές.

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

### 1.5 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTA

Για να λάβει χώρα ένας επιτυχημένος πολυμερισμός RAFT το πιο κρίσιμο (26) είναι η επιλογή του αντιδραστήριου μεταφοράς (RAFT Agent ή Chain Transfer Agent **CTA**).

Ανάλογα με το μονομερές και τις πειραματικές συνθήκες που θα χρησιμοποιήσουμε, επιλέγουμε και το κατάλληλο CTA. Όμως, κάποια βασικά χαρακτηριστικά είναι απαραίτητα να υπάρχουν σε όλα τα CTA, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



**Σχήμα 4. Χαρακτηριστικά του αντιδραστηρίου μεταφοράς.**

Τα αντιδραστήρια μεταφοράς θα πρέπει να έχουν ένα δραστικό διπλό δεσμό C=S. Αυτό διασφαλίζεται από την ομάδα Z (27), η οποία από τη μία βοηθάει στη δραστικότητα του δεσμού και από την άλλη βοηθάει τη σχηματιζόμενη ενδιάμεση ρίζα (28) στην αστραπιαία απόσπαση της ομάδας R, χωρίς να λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις. Η ομάδα R (29) χρειάζεται να είναι μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα, οπότε η ενδιάμεση ρίζα να προτιμά να διασπαστεί προς την κατεύθυνση της ρίζας του R. Επιπλέον, η ομάδα R ως ελεύθερη ρίζα, θα πρέπει να είναι σε θέση να ξεκινήσει νέο πολυμερισμό.

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

$$k_{tr} = k_{add}\phi = k_{add}\frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

$$k_{-tr} = k_{-\beta}(1 - \phi) = k_{-\beta}\frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

ενώ ο συντελεστής διαχωρισμού  $\phi$  δίνεται από τη σχέση: 
$$\phi = \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}}$$

(Η σημειολογία των διαφόρων συντελεστών φαίνεται στο Σχήμα 2).

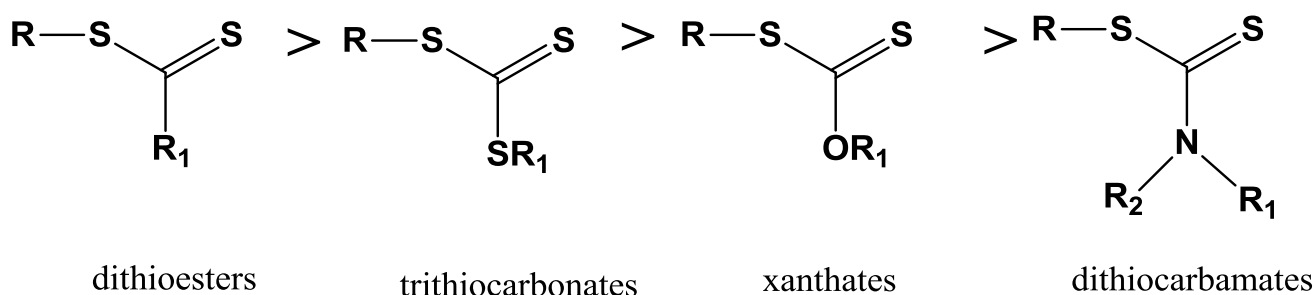
Ο συντελεστής διαχωρισμού  $\phi$  εκφράζει την προτίμηση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στην κατάσταση των αντιδρώντων.

Για έναν αποτελεσματικό πολυμερισμό RAFT, ο  $\phi$  θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 0.5, ενώ ο συντελεστής μεταφοράς  $C_{tr}$  θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10.

Τα πιο επιτυχημένα αντιδραστήρια μεταφοράς έχουν  $C_{tr}$  μεγαλύτερο του 100.

Το πρώτο CTA (30) που έχει χρησιμοποιηθεί στην ιστορία του RAFT είναι ένα μακρο-CTA της μορφής  $CH_2=C(Z)CH_2R$ . Από τότε, έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα και σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εμπορικά διαθέσιμων αντιδραστηρίων (31) και ένας ακόμα μεγαλύτερος αριθμός αντιδραστηρίων που έχουν χρησιμοποιηθεί πετυχημένα ως CTA, αλλά δεν διατίθενται στο εμπόριο και απαιτούν τη σύνθεσή τους (32) πριν τον πολυμερισμό.

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



**Περισσότερο Δραστικά CTA**

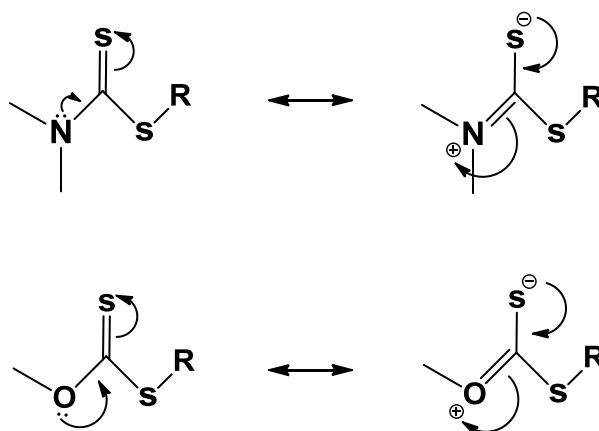
**Λιγότερο Δραστικά CTA**

**Σχήμα 5. Δραστηριότητα των CTA .**

Στις άλλες δυο κατηγορίες, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου στους ξανθογονικούς εστέρες (33) και του αζώτου στα διθειοκαρβαμίδια (34) επιδρά στο διπλό δεσμό μέσω συντονισμού, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα, και μειώνεται η ικανότητα του διπλού δεσμού για αντιδράσεις προσθήκης.

Το φαινόμενο αυτό του απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους λόγω συντονισμού, το “βιώνει” λιγότερο έντονα ο διπλός δεσμός όταν υπάρχουν περισσότερες δομές συντονισμού, στις οποίες συμμετέχει μόνο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου ή του οξυγόνου και όχι ο διπλός δεσμός. Έτσι, για παράδειγμα, όταν το άζωτο είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου, από τις δομές συντονισμού που δημιουργούνται,

προκύπτει ότι ο διπλός δεσμός έχει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό το χαρακτήρα διπλού δεσμού και είναι σχεδόν τόσο δραστικός όσο στους διθειοεστέρες και στους τριθειοανθρακικούς εστέρες.



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

Κατ' αντιστοιχία με τα CTA, μπορούν να χωριστούν και τα μονομερή σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα περισσότερο δραστικά (more activated monomers **MAMs**) είναι αυτά, στα οποία ο διπλός δεσμός που πρόκειται να διασπαστεί για να γίνει ο πολυμερισμός συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, οπότε και η αντίστοιχη ρίζα θα συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, θα απεντοπίζεται και θα γίνεται σταθερότερη. Έτσι, τα περισσότερο δραστικά μονομερή αντιστοιχούν σε σταθερότερες άρα λιγότερο δραστικές ρίζες που θα έχουν μικρότερη ικανότητα να ενωθούν με το CTA. Τα λιγότερο δραστικά μονομερή (less activated monomers **LAMs**) είναι ακριβώς το αντίθετο.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα περισσότερο δραστικών μονομερών είναι το στυρένιο, η βινυλοπυριδίνη και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, ενώ λιγότερο δραστικών μονομερών είναι η N-βινυλοπυρρολιδόνη και ο οξικός βινυλεστέρας.

Με βάση αυτή την κατάταξη των μονομερών και των CTA γίνεται εύκολη η επιλογή του κατάλληλου CTA για μια αντίδραση πολυμερισμού. Τα περισσότερο δραστικά μονομερή έχουν ανάγκη από ένα περισσότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστούν, ενώ τα λιγότερο δραστικά CTA μπορούν να λειτουργήσουν σωστά ως αντιδραστήρια μεταφοράς μόνο με τα λιγότερο δραστικά μονομερή. Στις αντίθετες επιλογές παρατηρείται επιβράδυνση ή αναστολή του πολυμερισμού.

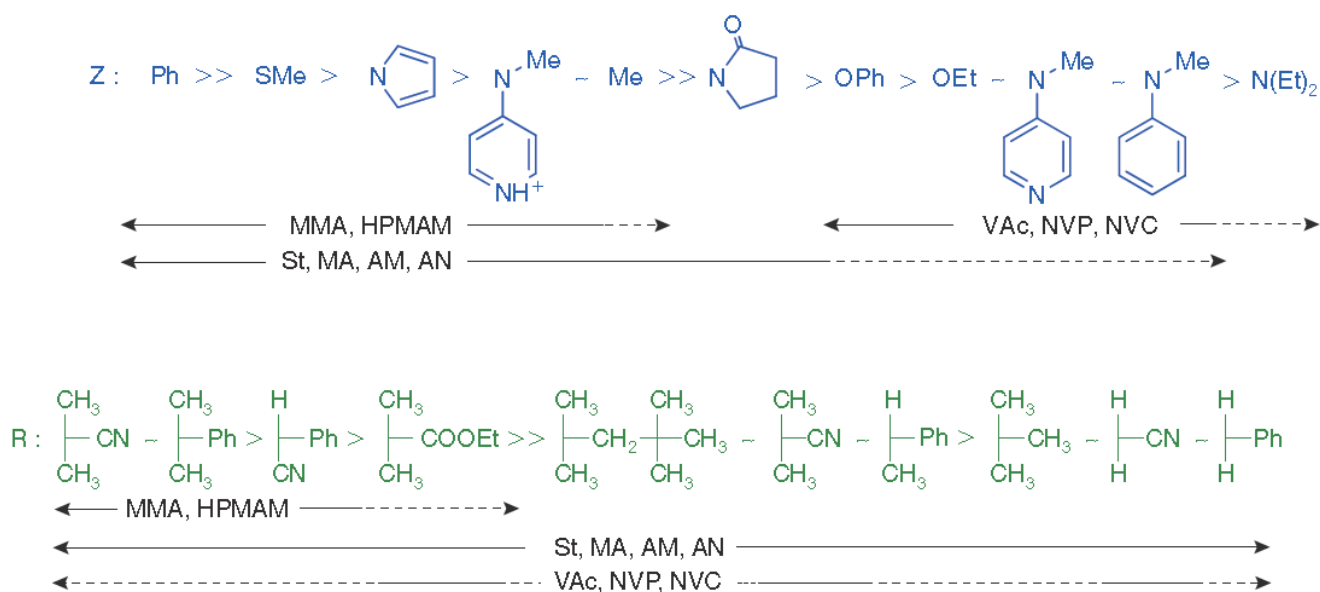
Σχετικά με την επιλογή του R, αυτά με τους περισσότερους υποκαταστάτες μπορούν να σταθεροποιήσουν καλύτερα μία ρίζα, οπότε το αντίστοιχο CTA έχει μεγαλύτερο συντελεστή μεταφοράς  $C_{tr}$  και είναι πιο αποτελεσματικό.



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

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

Με βάση όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα αντιδραστήριο μεταφοράς, έχουν καταρτιστεί διάφορα ευρετήρια για την επιλογή του κατάλληλου CTA. Στο επόμενο σχήμα δίνεται ένα απλό και εύχρηστο διάγραμμα για την επιλογή, ανάλογα με το μονομερές που θέλουμε να πολυμερίσουμε.

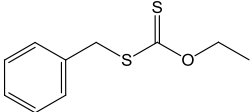
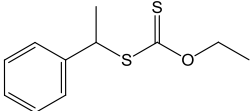


Σχήμα 7. Διάγραμμα για την επιλογή ενός αντιδραστηρίου μεταφοράς.

Με βάση τα παραπάνω, δύο μόνο CTA, ένα περισσότερο και ένα λιγότερο δραστικό, θα μπορούσαν θεωρητικά να επαρκέσουν για τον πολυμερισμό όλων των μονομερών. Παρόλα αυτά, γίνονται προσπάθειες για τη δημιουργία ενός και μόνο CTA για όλους τους πολυμερισμούς (35,36). Η δημιουργία ενός και μόνο CTA είναι απαραίτητη, γιατί έτσι θα μπορούν να πολυμεριστούν ταυτόχρονα ένα λιγότερο δραστικό με ένα

περισσότερο δραστικό μονομερές. Έχει προταθεί το CTA με φθόριο (37-38) ως Z, καθώς και κάποια διθειοκαρβαμίδια (39,40) όμως δεν υπάρχουν ακόμη πλήρη στοιχεία για την αποτελεσματικότητά τους.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια μεταφοράς:

1. [(O-αιθυλοξανθυλο)μεθυλο]βενζόλιο  
[(O-Ethylxanthyl) methyl]benzene  (CTA1)
2. [1-(O-αιθυλοξανθυλο)αιθυλο]βενζόλιο  
[1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene  (CTA2)

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

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

### 1.6 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT - Επιβράδυνση Πολυμερισμού

Η κινητική των αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT θα είναι σε γενικές γραμμές όμοια με αυτή του κλασικού ριζικού πολυμερισμού. Έτσι, η ταχύτητα του πολυμερισμού θα είναι τάξης  $\frac{1}{2}$  σε σχέση με τον απαραίτητη και ανεξάρτητη από το αντιδραστήριο CTA (41) .

Στην τεχνική RAFT εμφανίζεται πολλές φορές μια χαρακτηριστική περίοδος αναστολής (42) (inhibition period) του πολυμερισμού. Η επιβράδυνση αυτή παρουσιάζεται κυρίως σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις CTA. Και αυτό γιατί η ρίζα  $R\bullet$  προτιμά να ενωθεί με το CTA απ' ότι με το μονομερές, οπότε καθυστερεί το στάδιο της επανέναρξης.

Επίσης προβλήματα στον πολυμερισμό δημιουργούν οι παράπλευρες αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός παράπλευρων αντιδράσεων που μπορούν να προκαλέσουν, εκτός από επιβράδυνση, και μεγάλες κατανομές μοριακού βάρους, και οφείλονται κυρίως στο μη κατάλληλο συνδυασμό μονομερούς και CTA .

Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δημιουργούνται διάφορες μικρές ρίζες (43,44) από τον απαραίτητη, από το τμήμα R του CTA καθώς και οι πρώτες μικρές μακρο-ρίζες με το

μονομερές. Οι ρίζες αυτές έχουν την ιδιαίτερη προτίμηση να ενωθούν με την ενδιάμεση ρίζα του CTA και να δημιουργήσουν παραπροϊόντα με δομή παρόμοια με το CTA και τελικά λειτουργούν ως αντιδραστήρια μη αντιστρεπτής μεταφοράς. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κυρίως με τις μικρές ρίζες και όχι με τις μεγάλες μακρο-ρίζες (45) .

Συνεπώς, άκρως απαραίτητο για τον πολυμερισμό RAFT είναι η πολύ γρήγορη δημιουργία, αλλά και δέσμευση των πρώτων μικρών ριζών.

### 1.7 Απαρχητές

Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού RAFT δεν δημιουργούνται ρίζες και στην ιδανική περίπτωση, ούτε καταστρέφονται. Συνεπώς για να λάβει χώρα ο πολυμερισμός πρέπει να προστεθεί μια εξωτερική πηγή ελευθέρων ριζών. Ο απαρχητής χρειάζεται να διασπάται γρήγορα, όπως σε όλους τους ζωντανούς πολυμερισμούς, για να δημιουργούνται ταυτόχρονα όλες οι πολυμερικές μακρο-ρίζες. Επιπλέον, χρειάζεται να αντιδρά άμεσα με το μονομερές για να αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις.

Σχετικά με την ποσότητα απαρχητή, υπάρχει ο γενικός κανόνας της αναλογίας 10 προς ένα ανάμεσα στα mol του CTA και στα mol του απαρχητή. Ένας δεύτερος κανόνας είναι η χρησιμοποίηση της ίδιας ποσότητας απαρχητή που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και σε έναν κλασικό ριζικό πολυμερισμό, για τη δημιουργία πολυμερών με μοριακό βάρος δέκα φορές μεγαλύτερο από αυτό που θέλουμε να επιτύχουμε.

Για κάθε ζεύγος ελευθέρων ριζών που θα δημιουργηθεί, κάποια στιγμή, ένα άλλο ζεύγος μπορεί να τερματιστεί δημιουργώντας μη επιθυμητά προϊόντα. Συνεπώς είναι απαραίτητο ο απαρχητής να χρησιμοποιείται με μέτρο.

Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιοι με αυτούς του κλασικού ριζικού πολυμερισμού (46), όπως το AIBN και το βενζοϋλοϋπεροξειδίο, ή μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες μέσω ακτινοβολίας UV-vis ή ακτίνων γ.

### 1.8 Συνθήκες Αντιδράσεων Πολυμερισμού

Η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών (47) στον πολυμερισμό RAFT αποτελεί μια πρόκληση.

Σχετικά με τη **θερμοκρασία** του πολυμερισμού, επιτυχημένοι πολυμερισμοί έχουν γίνει σε θερμοκρασίες που ποικίλουν από μικρότερες του περιβάλλοντος μέχρι τους 140°C ή και υψηλότερες κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι συντελεστές μεταφοράς είναι πολλές φορές μικρότεροι και η επιβράδυνση γίνεται

εμφανεστερη. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, τα αντιδραστήρια CTA είναι πιθανό να μην είναι σταθερά. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πολυμερισμού θα εξαρτηθεί από τον συνδυασμό μονομερούς και CTA που θα χρησιμοποιηθούν (48).

Ως πηγή θερμότητας, έχουν χρησιμοποιηθεί κλασικές πηγές αλλά και μικροκύματα. Στην περίπτωση των μικροκυμάτων, φαίνεται ότι αυτά επηρεάζουν τον πολυμερισμό μέσω του λεγόμενου φαινομένου των μικροκυμάτων (microwave effect).

Ο πολυμερισμός RAFT μπορεί να γίνει **σε διάφορα μέσα**. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιοι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται και στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί, με τους κατάλληλους πάντα απαρχητές, και υδατικό περιβάλλον (49). Μπορεί ακόμα να γίνει πολυμερισμός μάζας (bulk) χωρίς διαλύτη, υπό την προϋπόθεση ότι και ο απαρχητής και το CTA διαλύονται στα υγρά μονομερή, ή, μπορεί να γίνει πολυμερισμός σε ετερογενές (50) περιβάλλον, όπως σε γαλάκτωμα (51).

Επίσης, έχει μελετηθεί η προσθήκη ιοντικών αντιδραστηρίων, τα οποία επιταχύνουν τον πολυμερισμό και οδηγούν σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη.

## **1.9 Μετατροπές των πολυμερών RAFT**

### **1.9.1 Χημική Τροποποίηση των Μονομερικών Μονάδων**

Με την τεχνική RAFT τα μονομερή πολυμερίζονται χωρίς προστασία των δραστικών ακραίων ομάδων που πιθανό να περιέχουν. Έτσι οι ομάδες αυτές είναι διαθέσιμες για οποιαδήποτε χημική τροποποίηση.

Για παράδειγμα, το μονομερές DMAEMA που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, έχει αμινομάδες. Οι ομάδες αυτές παραμένουν στο τελικό πολυμερές και μπορούν να υποστούν μετατροπές και να γίνουν ιοντικά δίπολα (52,53).

### **1.9.2 Απομάκρυνση των ακραίων ομάδων**

Τα πολυμερή που προκύπτουν από την τεχνική RAFT έχουν ως ακραίες ομάδες αυτές του CTA. Αυτό τους προσδίδει ένα κίτρινο χρώμα καθώς και μια χαρακτηριστική δριμιά οσμή. Επιπλέον, οι ομάδες αυτές μπορούν να διασπαστούν ανεξέλεγκτα, με την πάροδο του χρόνου ή αν βρεθεί το πολυμερές σε ειδικές συνθήκες, ελευθερώνοντας επικίνδυνες τοξικές ενώσεις θείου (54). Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για την απομάκρυνση αυτών των ομάδων (55). Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί εξαρτώνται άμεσα από τη φύση των ομάδων του CTA και περιλαμβάνουν αντιδράσεις

hetero-Diels–Alder, θερμόλυση (56), αναγωγή μέσω ριζών και αντίδραση με κάποιο πυρηνόφιλο αντι-δραστήριο.

### 1.9.3 Χρήση των ακραίων ομάδων για πολύπλοκες αρχιτεκτονικές

Οι ακραίες ομάδες των πολυμερών RAFT αρχικά θεωρήθηκαν μειονέκτημα της τεχνικής και αναπτύχθηκαν τρόποι για την απομάκρυνσή τους. Στη συνέχεια όμως, έγινε εμφανές ότι αυτές οι ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω πολυμερισμό, και να δώσουν συμπολυμερή με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές και φυσικά διευρυμένες ιδιότητες (57,58).

Τα αντιδραστήρια CTA προσφέρουν δύο ακραίες ομάδες, την α που προέρχεται από το τμήμα R και την ω που προέρχεται από το υπόλοιπο τμήμα με το Z. Έτσι, με κατάλληλη επιλογή των R και Z, μπορούν να προκύψουν πολυμερή με δύο διαφορετικές ακραίες ομάδες (59), οι οποίες κατόπιν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαφορετικούς συμπο-λυμερισμούς (60).

Με τον τρόπο αυτό μπορούν να συντεθούν κατά συστάδες συμπολυμερή (61,62), εμβολιασμένα συμπολυμερή (63), αστεροειδή, microgels και νανοσωματίδια (64).

Η μακρομοριακή αρχιτεκτονική με τη βοήθεια του RAFT θα μπορούσε να γίνει εύκολη διαδικασία (65,66) και να περάσει έτσι και στη χημική βιομηχανία, προσφέροντας προϊόντα με νέες ιδιότητες (67,68).

### 1.10 Μονομερή που πολυμερίζονται με RAFT

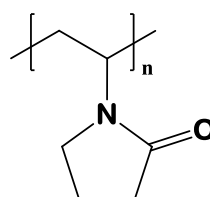
Με την τεχνική RAFT μπορούν να πολυμεριστούν σχεδόν όλα τα μονομερή που πολυμερίζονται και με απλό ριζικό πολυμερισμό.

Έτσι πολυμερίζονται μονομερή μεθακρυλικά, ακρυλικά, μεθακρυλαμίδια, ακρυλαμίδια, παράγωγα στυρενίου και βινυλικά μονομερή.

### 1.11 Poly(N-vinyl pyrrolidone): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις

Το πολυμερές πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) PVP ή rovidone (69) όπως είναι ευρέως γνωστό, είναι ένα πολυμερές ιδιαίτερα δημοφιλές στον χώρο της βιομηχανίας (70,71). Χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στην κοσμητολογία (72), ενώ βρίσκει εφαρμογή και στο χώρο της ιατρικής (73,74).

Ο συντακτικός τύπος του PVP είναι:



Το μονομερές *N*-vinyl-2-pyrrolidinone (NVP) είναι ένα μη αρωματικό αμίδιο, και συγκεκριμένα αποτελείται από ένα δακτύλιο λακτάμης που δεν είναι ιδιαίτερα δραστικός. Και αυτό γιατί το άζωτο είναι απευθείας ενωμένο με τη βινυλική ομάδα, και η βινυλική ομάδα δεν είναι σε θέση συντονισμού με την καρβονυλομάδα, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα ακρυλαμίδια.

Σύμφωνα με την κατάταξη των μονομερών της §1.5, πρόκειται για ένα λιγότερο δραστικό μονομερές, οπότε έχει ανάγκη από ένα λιγότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστεί. Τα CTA που θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία πληρούν αυτή την ανάγκη του NVP, όμως πρέπει να είμαστε ιδιαίτερα σχολαστικοί ως προς την καθαρότητά τους, διότι τα χλωρίδια που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες στις αντιδράσεις σύνθεσης των CTA δημιουργούν πολλές παράπλευρες αντιδράσεις (75).

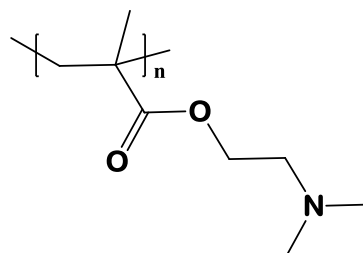
Οι μοναδικές ιδιότητες αυτού του πολυμερούς οφείλονται στην ιδιόμορφη στερεοχημική δομή του. Πρόκειται για πολυμερές με εξαιρετική διαλυτότητα τόσο στο νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες. Μάλιστα, έχει βρεθεί ότι διαλύεται και σε κάποιους πράσινους διαλύτες (76). Δεν εμφανίζει Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature LCST) και αυτό είναι το βασικό του πλεονέκτημα έναντι του πολυμερούς PEO (πολυαιθυλενοξείδιο). Είναι βιοσυμβατό και ιστοσυμβατό, βιοδιασπώμενο, με χαμηλή τοξικότητα. Έχει την ικανότητα να συμπλέκεται με άλλες ουσίες αλλά και να απλώνεται σε χαρακτηριστικά φιλμ στις διάφορες επιφάνειες.

Το NVP, λόγω της δομής του, είναι ένα μονομερές σχετικά δύσκολο στον πολυμερισμό του. Αρχικά πολυμερίζονταν μόνο με κλασικό ριζικό πολυμερισμό (77,78). Στη συνέχεια όμως, οι τεχνικές NMP (79) και RAFT (80) προσέφεραν τη δυνατότητα περισσότερο ελεγχόμενου πολυμερισμού. Ιδιαίτερα ο πολυμερισμός RAFT, που μπορεί και εφαρμόζεται στα δραστικά βινυλικά μονομερή χωρίς προστασία (81), εφαρμόστηκε στην NVP με μεγάλη επιτυχία.

### **1.12 Poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylate]: Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις**

Το πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός-2-διμεθυλαμινο-αιθυλεστέρας) PDMAEMA είναι ένα αζωτούχο πολυμερές με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Χρησιμοποιείται στο χώρο της φαρμακευτικής ως μεταφορέας φαρμάκων αλλά και στην κοσμητολογία. Επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο, γιατί βελτιώνει τη διαλυτότητα στο νερό, δίνει αντοχή, ελαστικότητα και έχει εξαιρετική ικανότητα συγκόλλησης.

Ο συντακτικός τύπος του PDMAEMA είναι:



Το μονομερές 2-(dimethylamino)ethylmethacrylate DMAEMA είναι ένα μονομερές με διπλή δράση, τόσο από την πλευρά της μεθακρυλικής ομάδας όσο και από την πλευρά της αμινομάδας.

Η αμινομάδα μπορεί να φορτιστεί ή να αποφορτιστεί ανάλογα με το αν θα βρεθεί σε χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές pH. Η φορτισμένη ομάδα κάνει το πολυμερές υδρόφιλο και διαλυτό στο νερό. Έτσι με τη μορφή του αμμωνιακού άλατος μπορεί να διαλύεται στο νερό και με τη μορφή αυτή χρησιμοποιείται για τη σύνθεση κατιοντικών πολυμερών.

Σε όξινα διαλύματα δεν εμφανίζει Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος LCST, όμως σε ουδέτερα ή βασικά υδατικά διαλύματα εμφανίζει LCST ανάμεσα στους -30 και -40°C περίπου (82). Αυτό σημαίνει ότι το πολυμερές είναι θερμοευαίσθητο και καθώς η θερμοκρασία ξεπερνά το LCST, αυτό καταβυθίζεται στο νερό (83,84).

Οι μοναδικές αυτές ικανότητες να αλλάζει ιδιότητες και να ανταποκρίνεται (85,86) σε μεταβολές του περιβάλλοντος το καθιστούν ένα έξυπνο (smart) υλικό (87).

Το PDMAEMA είναι επιπλέον βιοσυμβατό, μη τοξικό και έχει αντιβακτηριδιακές ιδιότητες (88).

Ως πολυμερές έχει την ικανότητα να δημιουργεί υδροπηκτές (hydrogels). Τα hydrogels είναι δικτυωμένα πολυμερή που διογκώνονται στο νερό, αλλά δεν διαλύονται, και μάλιστα η περιεκτικότητά τους σε νερό μπορεί να γίνει ίδια με αυτή των ανθρώπινων ιστών (89). Αυτό το καθιστά ένα από τα πιο ελκυστικά βιοϋλικά.

Τέλος, το PDMAEMA χρησιμοποιείται ως μεταφορέας γενετικού υλικού σε γονιδιακές θεραπείες (90).

Η γονιδιακή θεραπεία στοχεύει στο να αντιμετωπίζει κληρονομικές ή επίκτητες γενετικές ανωμαλίες με το να εισάγει κωδικοποιημένο DNA για μία θεραπευτική πρωτεΐνη μέσα σε στοχευμένα κύτταρα. Όμως, το γυμνό DNA από μόνο του δεν μπορεί να διαπεράσει τις κυτταρικές μεμβράνες, χρειάζεται ένα μεταφορικό σύστημα. Το PDMAEMA ως υδατοδιαλυτό κατιοντικό πολυμερές έχει την ικανότητα να δεσμεύσει το DNA με

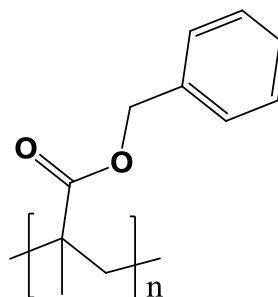
ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Έχει βρεθεί ότι το PDMAEMA είναι ικανό με αυτή τη μορφή να εισάγει το DNA στα κύτταρα. Μάλιστα, το PDMAEMA που χρησιμοποιήθηκε σε έρευνες έχει συντεθεί με την τεχνική RAFT (91).

Το DMAEMA είναι ένα σχετικά εύκολο προς πολυμερισμό μονομερές (92) που πολυμερίζεται και με άλλες τεχνικές εκτός από RAFT, όπως για παράδειγμα ATRP (93).

### 1.13 Poly(Benzyl methacrylate): Δομή-Ιδιότητες-Χρήσεις

Το πολυμερές πολυ(μεθακρυλικός βενζυλεστέρας) PBzMA είναι και αυτό ένα κλασικό βιοϋλικό, που χρησιμοποιείται στη μεταφορά φαρμάκων, ως υλικό επικάλυψης, σε φακούς επαφής, σε αποστειρωμένα gels και γαλακτώματα (94,95).

Ο συντακτικός τύπος του PBzMA είναι:



Το μονομερές benzyl methacrylate BzMA είναι ένα πολύ ενδιαφέρον μονομερές της οικογένειας των μεθακρυλικών, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκαταστάτης του στυρενίου στις διάφορες μελέτες συμπολυμερισμού (96).

Το PBzMA είναι υδρόφοβο και άμορφο όπως και το πολυστυρένιο PSt, αλλά με πολύ μικρότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [ $(T_g)_{PBzMA}=54^\circ\text{C}$  ενώ  $(T_g)_{PSt}=100^\circ\text{C}$ ].

Έχει βρεθεί ότι το PBzMA εμφανίζει Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος LCST στους ιονικούς διαλύτες και μάλιστα έχει μια δραματική μείωση της διαλυτότητας όταν η θερμοκρασία του δείγματος ξεπερνά την κρίσιμη θερμοκρασία (97). Πρόκειται δηλαδή, για ένα θερμοαποκρίσιμο υλικό.

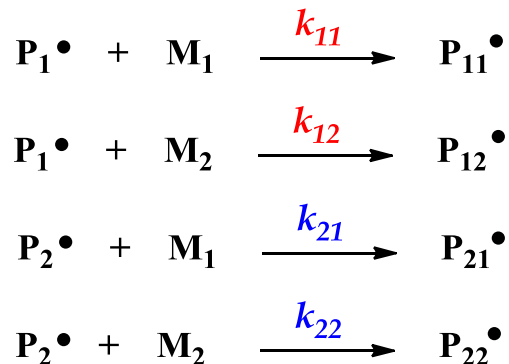
Είναι ένα σχετικά εύκολο μονομερές, που έχει πολυμεριστεί με κλασικό ριζικό πολυμερισμό (98), με πολυμερισμό PISA (99) (induced self-assembly) καθώς και με πολυμερισμό RAFT (100).



## 1.14 Συμπολυμερισμός: Λόγοι Δραστικότητας και Δομικές Παράμετροι

### 1.14.1 Εξίσωση Συμπολυμερισμού

Κατά τη διάρκεια ενός συμπολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών, για παράδειγμα του μονομερούς  $M_1$  με το μονομερές  $M_2$ , η μακρο-ρίζα  $P\bullet$  που αναπτύσσεται, έχει να επιλέξει αν θα ενωθεί με το ένα ή με το άλλο μονομερές. Διακρίνουμε τις παρακάτω πιθανότητες (101):



όπου  $P_1\bullet$  είναι η μακρο-ρίζα που έχει στο άκρο της μία μονομερική μονάδα  $M_1$ ,

$P_{11}\bullet$  είναι η μακρο-ρίζα που έχει στο άκρο της δύο μονομερικές μονάδες  $M_1$ , κλπ.

Οι λόγοι δραστικότητας για τα δύο μονομερή  $M_1$  και  $M_2$  δίνονται από τις σχέσεις:

$r_1 = k_{11} / k_{12}$  και  $r_2 = k_{22} / k_{21}$  αντίστοιχα, και εκφράζουν την προτίμηση του μονομερούς να ενώνεται με μονομερή της ίδιας φύσης ή με μονομερή διαφορετικής φύσης. Οι λόγοι δραστικότητας εξαρτώνται άμεσα από την τεχνική πολυμερισμού που θα χρησιμοποιηθεί και κυρίως από τα μονομερή που θα συμπολυμεριστούν (102).

Η εξίσωση συμπολυμερισμού (103) δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1 r_1 [M_1] + [M_2]}{M_2 r_2 [M_2] + [M_1]}$$

όπου τα  $dM_1$  και  $dM_2$  εκφράζουν τη στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς, ενώ τα  $M_1$  και  $M_2$  εκφράζουν τη σύσταση τροφοδοσίας.

Επάνω σ' αυτή την εξίσωση βασίζεται ο υπολογισμός των  $r_1$  και  $r_2$  με διάφορες στατιστικές μεθόδους.

Για τους λόγους δραστικότητας διακρίνονται οι παρακάτω περιπτώσεις:

- $r_1 = r_2 = 0$

Στην περίπτωση αυτή, ο ομοπολυμερισμός είναι αδύνατος και παράγεται ένα τέλεια εναλλασσόμενο συμπολυμερές.

- $r_1 = r_2 = \infty$

Στην περίπτωση αυτή οι ρίζες του πρώτου μονομερούς μπορούν να αντιδράσουν μόνο με το πρώτο μονομερές και οι ρίζες του δεύτερου μονομερούς αντιδρούν μόνο με το δεύτερο μονομερές. Έτσι το πολυμερές που σχηματίζεται είναι μίγμα των δύο ομοπολυμερών.

- $r_1 \cdot r_2 = 1$

Στην περίπτωση αυτή έχουμε τον ιδανικό συμπολυμερισμό, όπου κάθε ρίζα έχει ίση προτίμηση και για τα δύο μονομερή.

#### 1.14.2 Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστηριότητας

Οι λόγοι δραστηριότητας των μονομερών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την πρόβλεψη της σύνθεσης του συμπολυμερούς (104) και για την κατανόηση της κινητικής και μηχανιστικής πλευράς του συμπολυμερισμού.

Η μεγάλη σημασία τους φαίνεται από την εκτεταμένη βιβλιογραφία (105,106,107,108,109,110,111,112,113,114) που υπάρχει σχετικά με τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας, αλλά και από το γεγονός ότι σε διάφορους καταλόγους τύπου Handbook (115) υπάρχουν πίνακες με τους λόγους δραστηριότητας που προκύπτουν από συμπολυμερισμό με συμβατικό ριζικό πολυμερισμό.

Στην παρούσα διατριβή θα ασχοληθούμε με γραμμικές μεθόδους και συγκεκριμένα με τις μεθόδους Finemann-Ross, αντίστροφη Finemann-Ross, Kelen-Tüdös, εκτεταμένη Kelen-Tüdös καθώς και το στατιστικό πρόγραμμα COPOINT.

Οι τρεις πρώτες μέθοδοι είναι κατάλληλες για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας σε χαμηλές αποδόσεις πολυμερισμού, τυπικά μικρότερες του 10%, ενώ η εκτεταμένη Kelen-Tüdös είναι κατάλληλη για το χειρισμό περιπτώσεων υψηλών αποδόσεων μέχρι και 40%.

- **Η μέθοδος Finemann-Ross**

Σύμφωνα με τη μέθοδο Finemann-Ross (116), οι λόγοι δραστηριότητας  $r_A$  και  $r_B$  των μονομερών A και B που συμπολυμερίζονται με μια συγκεκριμένη τεχνική, με σύσταση

τροφοδοσίας  $M_A$  και  $M_B$ , και σύσταση συμπολυμερούς  $dM_A$  και  $dM_B$  αντίστοιχα, υπολογίζονται από την εξίσωση:  $G = H r_A - r_B$  **(1)**

όπου  $G=X(Y-1)Y$  και  $H=X^2/Y$

ενώ τα  $X$ ,  $Y$  δίνονται από τις σχέσεις:  $X=M_A/M_B$  και  $Y= dM_A /dM_B$ .

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το  $G$  μεταβάλλεται γραμμικά με το  $H$ , οπότε η γραφική παράσταση  $G$  vs  $H$  θα είναι μια ευθεία, με κλίση ίση με το λόγο  $r_A$ , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή θα ισούται με τον λόγο  $r_B$ .

Το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι εξαρτάται από το συμβολισμό των μονομερών: ποιο θα θεωρήσουμε A και ποιο B. Δεν αντιμετωπίζει δηλαδή, ισοβαρώς τα πειραματικά αποτελέσματα και αυτό καθιστά τη μέθοδο όχι απόλυτα ικανοποιητική.

- Η Αντίστροφη μέθοδος Finemann-Ross

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

$$\frac{G}{H} = r_A - \frac{1}{H} r_B$$
 **(2)**

Η γραφική παράσταση  $G/H$  vs  $1/H$  θα είναι μια ευθεία με κλίση  $r_A$  και τεταγμένη επί την αρχή  $r_B$ .

- Η μέθοδος Kelen-Tüdös

Η μέθοδος Kelen Tüdös (117) βασίζεται στην εξίσωση:

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

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

$$\eta = \left( r_A + \frac{r_B}{a} \right) \xi - \frac{r_A}{a}$$
 **(3)**

με το  $a$  να είναι μια αυθαίρετη σταθερά με τιμή  $a = \sqrt{H_{\min} H_{\max}}$

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

Η γραφική παράσταση  $\eta$  vs  $\xi$  είναι μια ευθεία από την οποία υπολογίζονται τα  $r_A$  και  $r_B$ .

Το χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι ότι οι τιμές των  $r_A$  και  $r_B$  δεν εξαρτώνται από τον συμβολισμό A και B που θα δωθεί στα μονομερή.

- Η εκτεταμένη μέθοδος Kelen-Tüdös

Κατά την εκτεταμένη (extended) μέθοδο Kelen-Tüdös , οι λόγοι δραστηριότητας  $r_A$  και  $r_B$  των μονομερών A και B που συμπολυμερίζονται με μια συγκεκριμένη τεχνική, με σύσταση τροφοδοσίας  $M_A$  και  $M_B$ , και σύσταση συμπολυμερούς  $dM_A$  και  $dM_B$  αντίστοιχα, υπολογίζονται από την εξίσωση:

$$\frac{G}{a+H} = \left( r_A + \frac{r_B}{a} \right) \frac{H}{H+a} - \frac{r_A}{a} \quad \text{όπου} \quad G=(y-1)/\alpha \quad \text{και} \quad H=y/z^2 .$$

Η παράμετρος  $z$  δίνεται από τη σχέση:  $z = \frac{\log(1-\zeta_A)}{\log(1-\zeta_B)}$

όπου  $\zeta_B = w \left( \frac{\mu + \chi}{\mu + y} \right)$  ,  $\zeta_A = \left( \frac{y}{x} \right) \zeta_B$  ,  $\mu = M_{B_0}/M_{A_0}$  ,  $\chi = M_A/M_B$  και  $y = dM_A/dM_B$ .

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

$$\eta = \left( r_A + \frac{r_B}{a} \right) \xi - \frac{r_B}{a} \quad (4)$$

Η γραφική παράσταση  $\eta$  vs  $\xi$  είναι μια ευθεία από την οποία υπολογίζονται τα  $r_A$  και  $r_B$ .

- Υπολογιστικό Πρόγραμμα COPOINT

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

Το COPOINT (118) είναι ένα απλό υπολογιστικό πρόγραμμα που συνταιριάζει τις ολοκληρωμένες εξισώσεις συμπολυμερισμού που θα χρησιμοποιήσει στα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας που έχουν εισαχθεί.

Το πρόγραμμα εφαρμόζει αριθμητικές τεχνικές ολοκλήρωσης που επιτρέπουν στο χρήστη να εισαγάγει μια ευρεία ποικιλία εξισώσεων συμπολυμερισμού στη διαφορική μορφή τους.

Ο αλγόριθμος που εφαρμόζεται υπολογίζει συνεχώς τους λόγους δραστηριότητας ελαχιστοποιώντας το άθροισμα του τετραγώνου των διαφορών ανάμεσα στην πειραματική και στη θεωρητικά υπολογισμένη σύσταση των συμπολυμερών, μέσα στα όρια που θέτει ο χρήστης.

Λαμβάνοντας υπόψη το στατιστικό λάθος του αθροίσματος του τετραγώνου των διαφορών, εκτιμώνται ταυτόχρονα τα όρια εμπιστοσύνης των εφαρμοζόμενων παραμέτρων συμπολυμερισμού. Έτσι, το COPOINT επιτρέπει άμεσα στο χρήστη να αποφασίσει ποιο μοντέλο εξίσωσης ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά του αποτελέσματα, ή, αν το σύνολο των αποτελεσμάτων του είναι ταιριαστά.

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

Η μαθηματική ανάλυση μπορεί να γίνει ακόμη και σε πλήρη μετατροπή των μονομερών, όμως προτιμάται η απόδοση να είναι μικρότερη του 20 ή έστω 30%.

### 1.14.3 Δομικές παράμετροι των συμπολυμερών

Η στατιστική κατανομή των δυνάδων αλληλουχιών των δομικών μονάδων υπολογίζονται με τη μέθοδο Igarashi (119) που εκφράζεται με τις εξισώσεις:

$$X = \varphi_1 - \frac{2\varphi_1(1-\varphi_1)}{1 + \left[ (2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1) \right]^{1/2}} \quad (5)$$

$$Y = (1-\varphi_1) - \frac{2\varphi_1(1-\varphi_1)}{1 + \left[ (2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1) \right]^{1/2}} \quad (6)$$

$$Z = \frac{4\varphi_1(1-\varphi_1)}{1 + \left[ (2\varphi_1 - 1)^2 + 4r_1r_2\varphi_1(1-\varphi_1) \right]^{1/2}} \quad (7)$$

όπου X, Y και Z είναι τα μοριακά κλάσματα των διάδων M<sub>1</sub>-M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>-M<sub>2</sub> και M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> στο συμπολυμερές και φ<sub>1</sub> είναι το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές.

Θα ισχύει, φυσικά, X+Y+Z=1.

Το μέσο μήκος της αλληλουχίας των μονομερών (120) δίνεται από τις σχέσεις:

$$\mu_1 = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (8) \quad \text{και} \quad \mu_2 = 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (9)$$

όπου  $[M_1]$  το μοριακό κλάσμα του πρώτου μονομερούς στο συμπολυμερές και  $[M_2]$  το μοριακό κλάσμα του δευτέρου μονομερούς στο συμπολυμερές.

Για τους παραπάνω υπολογισμούς, επιλέγονται ως  $r_1$  και  $r_2$  τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα που προκύπτουν για τους λόγους δραστηριότητας, τα οποία είναι αυτά του υπολογιστικού προγράμματος COPOINT.

## 1.15 Μοριακός Χαρακτηρισμός

### 1.15.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών SEC

Τα μοριακά χαρακτηριστικά ενός πολυμερούς είναι από τις πιο σημαντικές παραμέτρους, αφού καθορίζουν κατά κύριο λόγο τις ιδιότητες του πολυμερούς και επομένως και τις εφαρμογές του (121). Ο προσδιορισμός του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών είναι άκρως απαραίτητα για κάθε πολυμερές (122). Η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (123) (size exclusion chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) αποτελεί σήμερα μία από τις δυναμικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και στη βιομηχανία (124). Αποτελεί μια απλή, γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών.

Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης HPLC, όπου το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Οι στήλες είναι κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδεις υλικό (πορώδεις μονόλιθοι poly(styrene-co-divinylbenzene)) μεγάλου εύρους πόρων ( $60\text{-}10^7$  Å). Σημειώνεται ότι το υλικό αυτό έχει ισχυρούς σταυροειδείς δεσμούς για να μη διαλύεται στο φέροντα διαλύτη. Τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο μπορούν να περνούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο και να εισχωρούν μέσα στους πόρους των κόκκων, οπότε εκλούνται αργότερα σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, που αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους και εκλούνται

νωρίτερα. Έτσι, επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους ή καλύτερα ανάλογα με τον υδροδυναμικό όγκο τους.

Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Ο πιο συνηθισμένος είναι ο ανιχνευτής DRI (Differential Refractometer Index) που βασίζεται στη μεταβολή του δείκτη διάθλασης του διαλύτη και του διαλυμένου πολυμερούς, όμως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και φασματοσκοπικός ανιχνευτής όπως UV, ιζωδομετρικός ανιχνευτής ή ανιχνευτής σκέδασης.

Η χρωματογραφία SEC αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού και για να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα χρειάζεται προσεκτική βαθμονόμηση (125). Η βαθμονόμηση γίνεται μετρώντας το χρόνο έκλουσης προτύπων πολυμερών γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής και ορισμένης αρχιτεκτονικής. Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς  $\log M_w$  vs όγκος έκλουσης, από την οποία ο υπολογιστής του SEC υπολογίζει αυτόματα τα μέσα μοριακά βάρη του αγνώστου πολυμερούς. 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. Και αυτό γιατί ο διαχωρισμός γίνεται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό όγκο. Ο υδροδυναμικός όγκος εκφράζει το χώρο που καταλαμβάνει ένα μόριο όταν είναι διαλυμένο σε ένα διαλύτη και εξαρτάται άμεσα από την αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Έτσι, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στις περιπτώσεις των μιγμάτων ομοπολυμερών, στα συμπολυμερή, στα διακλαδισμένα και στα αστεροειδή. Βέβαια, οποιαδήποτε και αν είναι τα πρότυπα βαθμονόμησης, δεν επηρεάζεται η κατανομή μοριακών βαρών, η οποία θεωρείται σε κάθε περίπτωση αξιόπιστη.

### **1.15.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού NMR**

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους ανάλυσης και χρησιμοποιείται ευρέως σε όλους τους κλάδους της χημείας (126).

Ένα φάσμα  $^1\text{H}$  NMR αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του μορίου. Ο κάθε πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα, διότι τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία που τον προσταπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να “αισθάνεται” διαφορετικό πεδίο από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Γενικά όσο πιο

προασπισμένοι είναι ένας πυρήνας τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα (127).

Η πρώτη σημαντική πληροφορία που παίρνουμε από ένα φάσμα είναι η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους. Η επόμενη σημαντική πληροφορία είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο μόριο.

Στα φάσματα των πολυμερών εμφανίζονται πιο ευρείες κορυφές απ' ό,τι αυτές των μικρών μορίων και αυτό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό των ομοειδών γειτονικών πυρήνων.

Στο χώρο των πολυμερών, το NMR αποτελεί επίσης ένα πολύτιμο εργαλείο (128).

Χρησιμοποιείται, κατ' αρχάς, στη διευκρίνιση της στερεοχημείας ενός πολυμερούς (129), όπως για παράδειγμα, στην εκτίμηση των διαφόρων μικροδομών (τακτικότητα, τριάδες ακολουθιών) και της γεωμετρικής ισομέρειας.

Κατόπιν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μέτρηση της απόδοσης ενός πολυμερισμού (130). Συγκρίνοντας τα εμβαδά των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς και του μονομερούς, μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό μετατροπής ενός πολυμερισμού.

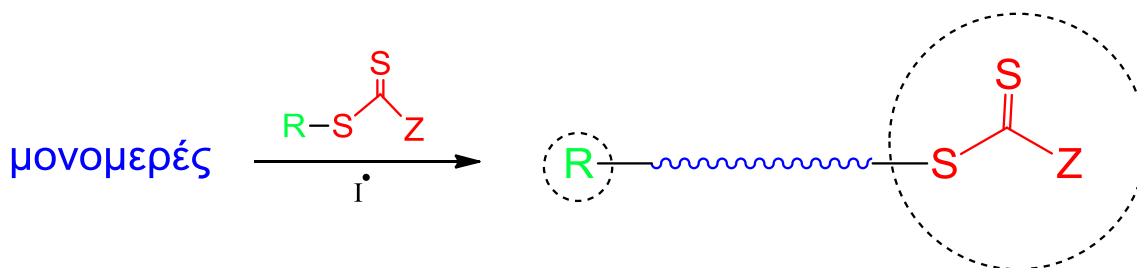
Για τα συμπολυμερή, από το λόγο των εμβαδών των κατάλληλων κορυφών, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύστασή τους (131).

Πολύ σημαντική είναι επίσης η συμβολή του MNR στην ανάλυση των ακραίων ομάδων (132). Αποτελεί ίσως, τον ευκολότερο τρόπο υπολογισμού του μοριακού βάρους  $M_n$  ενός πολυμερούς, όταν δεν υπάρχει αλληλεπικάλυψη των κορυφών των ακραίων ομάδων και των μονομερικών μονάδων. Συγκρίνοντας το εμβαδό αυτών των δύο κορυφών, υπολογίζουμε το βαθμό πολυμερισμού DP και κατόπιν υπολογίζουμε το μοριακό βάρος.

Βέβαια, οι κορυφές των ακραίων ομάδων δεν είναι συχνά εμφανείς στα φάσματα NMR, κυρίως όταν το πολυμερές έχει μεγάλο μοριακό βάρος.

Στον πολυμερισμό RAFT, η φασματοσκοπία NMR με την ανάλυση των ακραίων ομάδων, έχει βοηθήσει ιδιαίτερα στη διευκρίνιση του μηχανισμού. Τα προϊόντα του πολυμερισμού RAFT περιέχουν ακραίες thiocarbonylthio ομάδες, οι οποίες θα μπορούσαν να φανούν σε ένα φάσμα NMR:





Εκτός από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, μπορεί να γίνει έλεγχος της σταθερότητας της ομάδας Z από τη σύγκρισή της με τις υπόλοιπες ομάδες.

Κάποιες φορές, στον πολυμερισμό RAFT είναι βοηθητικό και το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (ή και άλλων πυρήνων ( $^{133}\text{S}$ )) όμως, παρουσιάζει μικρότερη ευαισθησία και οι κορυφές θειοκαρβονυλίου βρίσκονται, συνήθως, έξω από το πεδίο συνηθισμένης σάρωσης.

Μια άλλη τεχνική που έχει μελετηθεί, είναι η ενσωμάτωση TMS στο αντιδραστήριο μεταφοράς CTA και κατόπιν η χρήση του στον πολυμερισμό (134).

### 1.16 Θερμική Ανάλυση

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι ένα σύνολο τεχνικών με τις οποίες μετράται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο. Ουσιαστικά, οι τεχνικές αυτές δείχνουν τί παθαίνει ένα πολυμερές όταν θερμαίνεται. Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να εκκινήσουν μια ποικιλία χημικών και φυσικών διεργασιών σε πολυμερικά συστήματα, όπως η θερμική αποικοδόμηση, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάπτωση. Από τη φύση τους οι διεργασίες αυτές χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες κινητικές. Η συνολική ή μακροσκοπική κινητική αυτών των διεργασιών διερευνάται εύκολα με τη χρήση των τεχνικών αυτών.

Οι θερμικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό έλεγχο ενός προϊόντος, ως ανάλυση ρουτίνας, ή για τον προσδιορισμό κάποιων ιδιοτήτων, όπως η θερμική αντοχή σε ένα νέο υλικό.

Οι μέθοδοι αυτοί είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς, διότι είναι απλές, σχετικά γρήγορες και αξιόπιστες. Απαιτείται ελάχιστη ποσότητα δείγματος το οποίο αναλύεται όπως είναι, χωρίς καμία χημική διεργασία πριν τη μέτρηση. Η οργανολογία των μεθόδων αυτών έχει αναπτυχθεί ικανοποιητικά, ώστε να υπάρχει και δυνατότητα αυτοματισμού.

Οι θερμικές μέθοδοι που έχουν βρει εφαρμογή στο χώρο των πολυμερών είναι κυρίως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA) και η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA).

### 1.16.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης DSC

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry DSC) είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ίσως πιο συχνά (135). Πρόκειται για μια ποσοτική μέθοδο και χρησιμοποιείται στο χώρο των πολυμερών κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , των σημείων ζέσεως και τήξεως, της θερμικής αντοχής και του βαθμού κρυσταλλικότητας.

Στη μέθοδο αυτή μετράται η διαφορά της ροής της θερμότητας προς το δείγμα, που τοποθετείται σε μια ειδική κάψα, και προς μία άδεια κάψα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς και οι δύο αυτές κάψες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης.

Θερμαίνουμε δηλαδή, ξεχωριστά το δείγμα και την άδεια κάψα με τέτοιο τρόπο ώστε και στα δύο να είναι ίδια η θερμοκρασία ή ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Για να επιτευχθεί αυτό, διαφορετικά ποσά θερμότητας θα ρέουν προς το δείγμα και προς την άδεια κάψα, των οποίων τη διαφορά μετρά το όργανο.

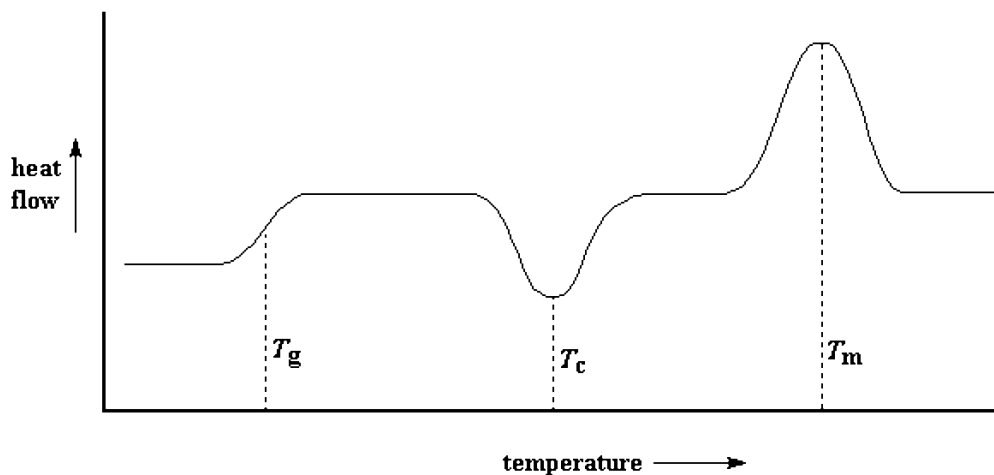
Η ροή θερμότητας  $q/t$  μπορεί να μεταφραστεί σε θερμοχωρητικότητα  $C_p$  από τη σχέση:

$$C_p = \frac{q}{\Delta T} = \frac{q/t}{\Delta T/t} .$$

Η μαθηματική αυτή σχέση μας δείχνει ότι η θερμοχωρητικότητα είναι ίση με το πηλίκο της ροής θερμότητας προς το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας.

Συνεπώς, το DSC μπορεί να υπολογίσει τη θερμοχωρητικότητα μιας ουσίας, η οποία θα είναι ανάλογη της ροής θερμότητας.

Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός διαγράμματος (θερμογράφημα), όπως αυτό που δίνεται παρακάτω.



Σχήμα 6. Τυπικό θερμογράφημα του DSC (136).

Στο διάγραμμα αυτό φαίνονται οι διάφορες θερμικές μεταπτώσεις, δηλαδή τα διάφορα θερμοδυναμικά γεγονότα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του προς ανάλυση δείγματος. Και αυτό γιατί τα γεγονότα αυτά συνοδεύονται με χαρακτηριστική μεταβολή της θερμοχωρητικότητας, η οποία, όπως δείξαμε, είναι ανάλογη της ροής θερμότητας που μετρά το όργανο (137).

Όπως βλέπουμε στο παραπάνω εικονικό διάγραμμα, η πρώτη απότομη αύξηση της ροής θερμότητας άρα και της θερμοχωρητικότητας θα υποδεικνύει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ .

Απότομη μείωση της ροής της θερμότητας υποδηλώνει ότι συμβαίνει κάποιο εξώθερμο γεγονός στο υπό εξέταση δείγμα και γι' αυτό δεν έχει ανάγκη να του προσφερθεί επιπλέον θερμότητα από το όργανο. Η μείωση αυτή θα υποδεικνύει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  ενός κρυσταλλικού υλικού.

Τέλος, απότομη αύξηση της ροής της θερμότητας υποδηλώνει ότι συμβαίνει κάποιο ενδόθερμο γεγονός, οπότε θα υποδεικνύει το σημείο τήξεως  $T_m$  του υπό εξέταση δείγματος.

Σημειώνεται ότι η μέθοδος αυτή μετράει διαφορά στη ροής θερμότητας, δηλαδή μεταβολή της ενέργειας, και όχι μεταβολή της θερμοκρασίας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, γιατί η υπάρχουσα οργανολογία μπορεί να μετρήσει με μεγαλύτερη ακρίβεια την ενέργεια απ'ότι τη θερμοκρασία, οπότε οι μετρήσεις είναι πιο αξιόπιστες.

### 1.16.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση TGA

Με τη Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis TGA) μετράται η μεταβολή του βάρους ενός δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου όταν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Η μεταβολή αυτή της μάζας μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, σε αντιδράσεις διάσπασης ή οξειδωσης, σε αλλαγές στην κρυσταλλική δομή ή σε διάφορες φυσικές διεργασίες (138).

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποικοδόμησης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Το κάθε είδος πολυμερούς έχει χαρακτηριστικό διάγραμμα αποσύνθεσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ο χαρακτηρισμός πολυμερών μέσω της σύγκρισης με αυτά τα χαρακτηριστικά μοτίβα αποικοδόμησης. Επιπλέον, με την μέθοδο TGA μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχομένου ενός πολυμερούς, από τη μάζα του στερεού υπολείμματος μετά την θέρμανση του πολυμερούς.

Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός θερμογραφήματος, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το θερμογράφημα αυτό μπορούμε άμεσα να δούμε το βάρος του στερεού υπολείμματος και να προσδιορίσουμε άμεσα την περιεκτικότητα του πολυμερούς στο συγκεκριμένο υλικό. Ωστόσο, εκτός από τα απλά θερμογραφήματα, είναι αναγκαίο να γίνει μελέτη αυτών που απεικονίζουν την πρώτη παράγωγο ως προς την θερμοκρασία. Οι καμπύλες που προκύπτουν με τη χρήση της πρώτης παραγώγου βοηθούν σημαντικά στην ερμηνεία των θερμογραφημάτων, αφού λύνουν προβλήματα που αφορούν αλληλεπικαλυπτόμενα θερμικά γεγονότα. Από τη μελέτη τους προκύπτουν πληροφορίες που αφορούν τη θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης και λήξης της αποικοδόμησης, αλλά και το σημείο στο οποίο παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής της μάζας.

Οι μετρήσεις TGA επηρεάζονται από τη βαθμίδωση της θερμοκρασίας, από την άνωση του αέρα και από τη διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα στο φούρνο. Όλα αυτά συμβάλλουν στο φαινόμενο της άνωσης, οπότε είναι απαραίτητη μια Διορθωτική Καμπύλη (βαθμονόμηση του οργάνου).

Το TGA δίνει απόλυτες μεταβολές του βάρους του δείγματος έτσι ώστε η υπολογιζόμενη πρόοδος της αντίδρασης να μην επηρεάζεται από τους ρυθμούς θέρμανσης. Παρόλα αυτά, οι θερμοκρασίες έναρξης και τερματισμού είναι συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης λόγω κινητικών φραγμών.

Για να μελετήσουμε τη θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς, υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της μεταβολής της μάζας με τη θέρμανση. Υπάρχουν μέθοδοι που υπολογίζουν την ενέργεια αυτή χωρίς να απαιτείται γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης αποικοδόμησης. Έτσι μπορεί να εκτιμηθεί η ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς θερμοδυναμική μελέτη της κινητικής της αντίδρασης. Οι κυριότερες μέθοδοι είναι αυτή του Kissinger και αυτή των Ozawa-Flynn-Wall.

- Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Kissinger

Η μέθοδος Kissinger (139,140) στηρίζεται στη μαθηματική σχέση:

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

όπου  $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T_p$  η θερμοκρασία και  $a_p$  η μετατροπή για μέγιστο ρυθμό αποικοδόμησης,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $A$  ένας προεκθετικός παράγοντας με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $R$  η σταθερά των ιδανικών αερίων ίση με  $8,314 \text{ J/K mol}$  και  $n$  είναι ένας παράγοντας της αντίδρασης.

Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\ln\beta/T_p^2$  vs  $1/T_p$  θα είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

- Μελέτη Θερμικής Αποικοδόμησης με τη μέθοδο Ozawa -Flynn-Wall

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (141,142) εφαρμόζεται θεωρώντας ότι για κάθε τιμή του βαθμού μετατροπής ( $\alpha$ ) η συνάρτηση μετατροπής  $F(\alpha)$  είναι σταθερή και δεν αλλάζει με την εναλλαγή του ρυθμού θέρμανσης  $\beta$ . Έτσι, για την εύρεση της ενέργειας ενεργοποίησης, λαμβάνονται οι τιμές της θερμοκρασίας που αντιστοιχούν σε διάφορες σταθερές τιμές του  $\alpha$  για τους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης ( $\beta$ ), και στη συνέχεια, σύμφωνα με τη μαθηματική σχέση

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

κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\ln\beta$  vs  $1/T$ , τα οποία είναι ευθείες και η κλίση τους είναι ανάλογη της ενέργειας ενεργοποίησης.

Στην παραπάνω σχέση, όπου  $\beta$  είναι ο ρυθμός θέρμανσης,  $T$  η θερμοκρασία,  $\alpha$  ο ρυθμός μετατροπής,  $A$  ένας προεκθετικός παράγοντα με μονάδες  $\text{min}^{-1}$ ,  $E$  η ενέργεια ενεργοποίησης και  $R$  η σταθερά των ιδανικών αερίων.

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall είναι ίσως η πιο χρήσιμη μέθοδος, διότι από αυτήν είναι δυνατόν να λάβουμε πληροφορίες και για την πολυπλοκότητα του μηχανισμού (143) 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 ασφαλές συμπέρασμα ότι ο εν λόγω μηχανισμός είναι απλός. Αντίθετα, αν η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μεταβάλλεται όταν μεταβάλλεται ο βαθμός θέρμανσης, είναι πιθανό ο μηχανισμός της αντίδρασης να είναι περίπλοκος.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Πειραματικό Μέρος

#### 2.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση με την τεχνική RAFT των στατιστικών συμπολυμερών  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  και  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με δύο διαφορετικά CTA. Πιο συγκεκριμένα, θα συντεθεί για το κάθε συμπολυμερές, μια σειρά από συμπολυμερή, που θα ξεκινούν από μονομερή με διαφορετική αναλογία mol τροφοδοσίας. Έτσι, θα προκύψουν τέσσερις σειρές συμπολυμερών:  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA1,  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA2,  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA1 και  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA2.

Αρχικά θα γίνουν οι ομοπολυμερισμοί των αντίστοιχων μονομερών, για να εξεταστεί ο τρόπος που επιδρούν τα CTA στο κάθε μονομερές ξεχωριστά.

Στη συνέχεια, θα γίνουν οι συμπολυμερισμοί, με σκοπό να τερματισθούν σε χαμηλές αποδόσεις και αυτό γιατί η συμπεριφορά των πολυμερικών αλυσίδων είναι πιο χαρακτηριστική στις χαμηλές μετατροπές. Επιπλέον, οι χαμηλές αποδόσεις αποτελούν προϋπόθεση για να εφαρμοστούν οι στατιστικές μέθοδοι που θα χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη των λόγων δραστηριότητας και της δομής αυτών των συμπολυμερών.

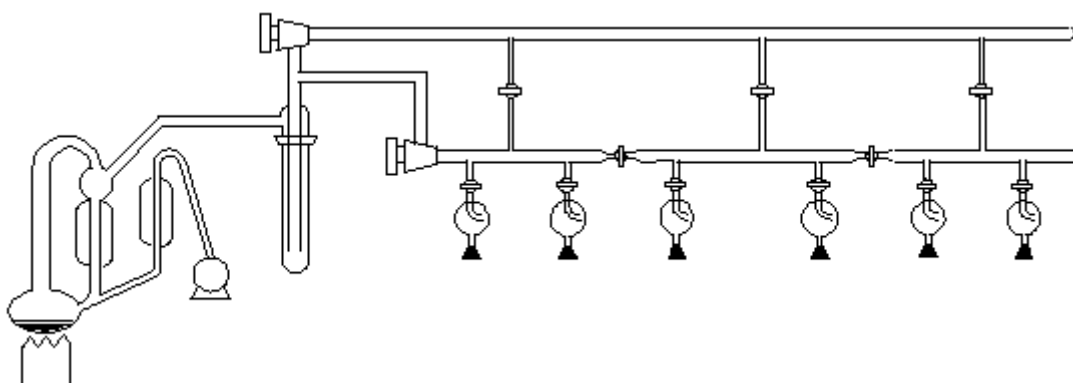
Οι τέσσερις σειρές συμπολυμερών θα πρέπει κατόπιν να χαρακτηρισθούν. Από το GPC θα βρεθεί το μοριακό βάρος και η κατανομή και από το NMR θα βρεθεί η σύσταση. Με βάση αυτά τα στοιχεία, θα μπορέσει να γίνει εκτεταμένη στατιστική ανάλυση για τον υπολογισμό της δραστηριότητας των μονομερών και να διασαφηνιστεί η δομή των συμπολυμερών.

Τέλος, θα μελετηθεί η θερμική συμπεριφορά των συμπολυμερών. Με τη βοήθεια των DSC και TGA θα δούμε τί παθαίνουν τα συμπολυμερή όταν θερμανθούν και θα υπολογισθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το καθένα.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, θα εξαχθούν συμπεράσματα για την κάθε σειρά συμπολυμερών ξεχωριστά και επιπλέον θα καταστεί εφικτή η σύγκριση τόσο μεταξύ των δύο CTA όσο και μεταξύ των συμπολυμερών  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  και  $p(\text{NVP-co-BzMA})$ .

## 2.2 Τεχνικές Υψηλού Κενού

Για τη σύνθεση των πολυμερών της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RAFT υποβοηθούμενη από τεχνικές υψηλού κενού (144). Αυτό σημαίνει ότι όλοι οι πολυμερισμοί αλλά και όλες οι διεργασίες του καθαρισμού των αντιδραστηρίων έγιναν υπό υψηλό κενό της τάξης του  $10^{-6}$  mmHg. Το κενό αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της Γραμμής Υψηλού Κενού που αποτελείται, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα, από γυάλινους σωλήνες (Pyrex), στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$  mmHg), μία αντλία ελαίου και μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου.



Σχήμα 8. Γραμμή Υψηλού Κενού

Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης του  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, ο υδράργυρος που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως. Μετά την απόσταξή τους, οι ατμοί του υδραργύρου κατευθύνονται προς ένα ψυκτήρα ειδικής κατασκευής, που έχει στο εσωτερικό του μεταβαλλόμενη στένωση και κατάλληλες οπές, όπου προκαλείται αύξηση της ταχύτητας των μορίων του υδραργύρου και ταυτόχρονη μείωση της πίεσης σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli (145). Κατόπιν, ο υγροποιημένος πλέον υδράργυρος, επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας απ' όπου και επαναποστάζει. Δημιουργείται έτσι υψηλό κενό της τάξης του  $10^{-6}$  mmHg, ίσο με την τάση ατμών του υδραργύρου.

Η επιλογή του υδραργύρου ως ρευστού για τη λειτουργία της αντλίας διαχύσεως γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο υδράργυρος είναι ένα βαρύ μέταλλο, του οποίου η ροή των ατμών διαθέτει μεγάλη ορμή. Βέβαια, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του, γίνονται προσπάθειες αντικατάστασής του από λάδι σιλικόνης, που φαίνεται να είναι αν όχι περισσότερο, τουλάχιστον εξίσου αποτελεσματικό.



Για την προστασία της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου και της αντλίας ελαίου από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Οι παγίδες αυτές προστατεύουν επίσης και τα γυάλινα τμήματα της γραμμής κενού από πιθανή διαρροή ατμών υδραργύρου.

Με τις στρόφιγγες, το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσμουρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού, οπότε οποιαδήποτε διεργασία γίνεται πλέον υπό υψηλό κενό.

Σημειώνεται ότι η χρήση της γραμμής *υψηλού* κενού απαιτεί και *υψηλή* προσοχή. Όλες οι ουσίες που τοποθετούνται στη γραμμή κενού θα πρέπει να διατηρούνται κάτω από το σημείο ζέσης που αυτές θα είχαν σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, για την αποφυγή απότομων εκτονώσεων που μπορούν να συνοδευτούν από εκρήξεις (146).

Ο πολυμερισμός RAFT δεν έχει ανάγκη τις συνθήκες υψηλού κενού. Όπως κάθε ριζικός πολυμερισμός, απαιτεί τον αποκλεισμό του αέρα, που μπορεί να αναστείλει ή να επιταχύνει τον πολυμερισμό, καθώς και τον αποκλεισμό της υγρασίας που αναστέλλει τη δράση του συγκεκριμένου απαρχητή που θα χρησιμοποιήσουμε (AIBN). Αυτό, όμως, θα μπορούσε να επιτευχθεί και με πιο απλούς τρόπους. Εκείνο που αναμένεται από τη χρήση του υψηλού κενού, είναι να συμβάλλει στον καλύτερο έλεγχο του συστήματος πολυμερισμού και γενικά να δημιουργεί τις πρότυπες συνθήκες που ένας ερευνητικός χώρος χρειάζεται. Επίσης, η απόσταση των μονομερών σε υψηλό κενό γίνεται σε δραματικά χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό τι στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, οπότε τα μονομερή δεν έχουν υποστεί καμία θερμική αλλοίωση.

### **2.3 Καθαρισμός αντιδραστηρίων**

Κατ' αρχάς, πριν ξεκινήσει οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία, μελετώνται προσεκτικά οι βάσεις δεδομένων σχετικά με την ασφάλεια (material safety data sheet msds) των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν.

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

- **Διαλύτης: THF**

Όλοι οι συμπολυμερισμοί στην παρούσα εργασία είναι πολυμερισμοί μάζας (bulk). Όμως, σε κάποιους ομοπολυμερισμούς θα χρειαστεί διαλύτη και εκεί θα χρησιμοποιηθεί τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran THF). Χρησιμοποιήθηκε εμπορικό σκεύασμα THF με σταθεροποιητή 0.025% BHT, το οποίο αφήνεται υπό επαναρροή παρουσία μεταλλικού νατρίου για τρεις ώρες, ώστε να απομακρυνθούν η υγρασία και οι κατώτερες αλκοόλες που μπορούν να περιέχουν τα εμπορικά σκευάσματα. Στη συνέχεια μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CaH<sub>2</sub> και τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα μεταλλικού καλίου και νατρίου σε αναλογία βάρους 3:1 (alloy) (147), όπου και αφήνεται υπό ανάδευση. Η εμφάνιση κυανού χρώματος μετά από λίγες ώρες αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του THF. Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Το χρώμα αυτό, έχει προταθεί ότι προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια) σύμφωνα με την αντίδραση:



- **Απαρχητής AIBN**

Χρησιμοποιήθηκε 2,2'-αζωδιισοβουτυρονιτρίλιο (2,2'-Azobisisobutyronitrile AIBN) (98% ALDRICH), το οποίο ανακρυσταλλώθηκε δύο φορές σε μεθανόλη. Για την ανακρυστάλλωση διαλύθηκαν 5 g AIBN σε 100 ml διαλύτη, αφέθηκαν για μια νύχτα στους 0°C και στη συνέχεια, για λίγες ώρες στους -20°C για να κατακαθίσουν οι κρύσταλλοι. Στη συνέχεια, μετά την απόχυση του διαλύτη, ο απαρχητής στεγνώνεται σε φούρνο κενού και διατηρείται στους -20°C.

- **Μονομερή**

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα:

N-Βινυλοπυρρολιδόνη ή 1-Vinyl-2-pyrrolidinone ή **NVP** (≥97% FLUCA) με sodium hydroxide ως παρεμποδιστή.

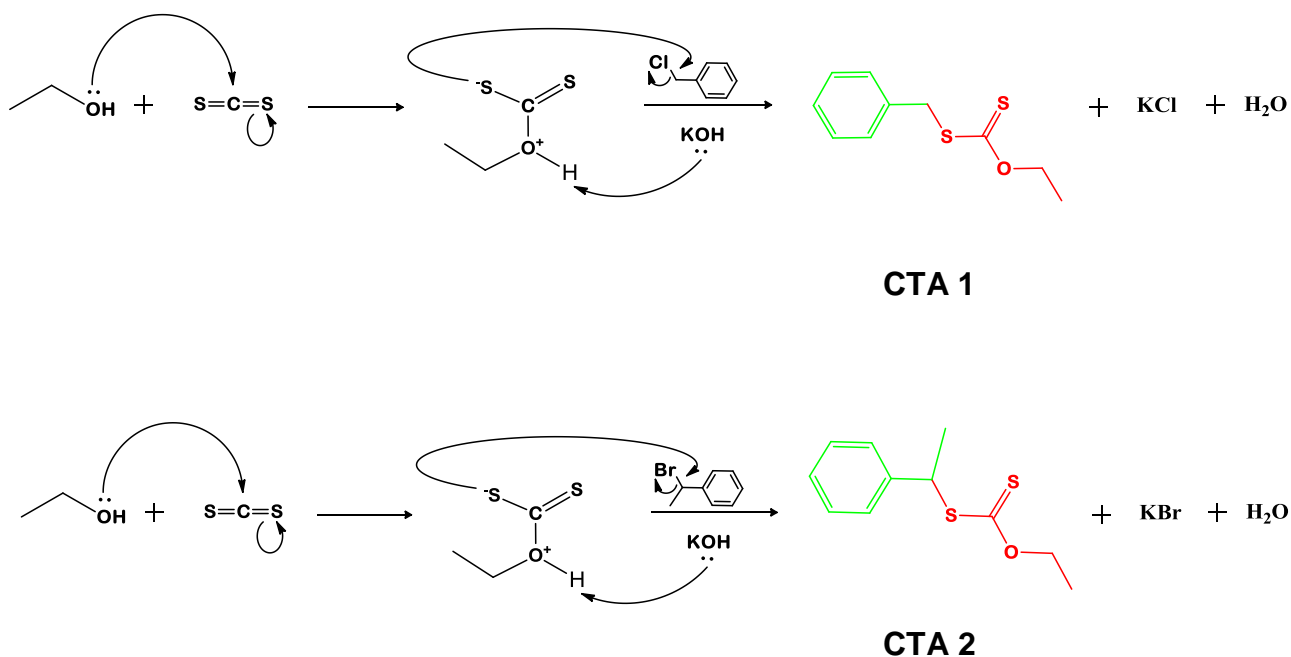
Μεθακρυλικός-2-διμεθυλαμινο-αιθυλεστέρας ή 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate ή **DMAEMA** (98% Merck) με 700-1000 ppm monomethyl ether hydroquinone ως παρεμποδιστή.

Μεθακρυλικός βενζυλεστέρας ή Benzyl methacrylate ή **BzMA** (96% ALDRICH) με 50 ppm monomethyl ether hydroquinone ως παρεμποδιστή.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ανάδευση για μια νύχτα του μονομερούς με CaH<sub>2</sub> και στη συνέχεια απόσταξη του, χρησιμοποιώντας υψηλό κενό. Έτσι, το NVP που έχει σημείο ζέσεως bp 92-95°C αποστάζει στους 50°C, το DMAEMA με bp 182-192°C αποστάζει στους 45°C και το BzMA με bp 95-98°C αποστάζει στους 60°C. Σημειώνεται ότι τα μονομερή πρέπει να χρησιμοποιούνται το συντομότερο δυνατό μετά την απόσταξή τους και να φυλάσσονται στους -20°C για μικρά χρονικά διαστήματα.

## 2.4 Σύνθεση CTA

Τα CTA που θα χρησιμοποιηθούν είναι τα [(O-αιθυλοξανθυλο)μεθυλο]βενζόλιο [(O-Ethylxanthyl)methyl]benzene **CTA 1** και [1-(O-αιθυλοξανθυλο)αιθυλο]βενζόλιο [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene **CTA 2**. Η σύνθεση και των δύο CTA είναι παρόμοια (148), σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Σχήμα 9. Αντιδράσεις σύνθεσης των CTA

Χρησιμοποιήθηκαν άνυδρος διθειάνθρακας (≥99% ALDRICH) - κατηγορία *Danger* σύμφωνα με το msds, βενζυλοχλωρίδιο (97% ALDRICH) -κατηγορία *Danger* και 1-βρωμοαιθυλοβενζόλιο (97% ALDRICH) - κατηγορία *Warning*.

Κατά την πειραματική διαδικασία, το KOH διαλύεται σε περίσσεια αιθανόλης. Στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται αργά διθειάνθρακας σε περίσσεια. Το διάλυμα

αναδεύεται για δέκα ώρες, και στη συνέχεια, αποστάζεται η ποσότητα διθειάνθρακα που δεν αντέδρασε, με κλασική μέθοδο απόσταξης. Στο διάλυμα που προκύπτει, προστίθεται το διάλυμα του βενζυλοχλωριδίου για το CTA 1 ή του 1-βρωμοαιθυλοβενζόλιου για το CTA 2 σε αιθανόλη 50% v/v. Το διάλυμα αναδεύεται στους 55-65°C για 5 ώρες με χρήση κάθετου ψυκτήρα επαναροής. Κατόπιν, απομακρύνεται ο διαλύτης, δηλαδή η αιθανόλη, με χρήση περιστροφικού εξατμιστή. Στο προϊόν προστίθεται ύδωρ και γίνεται εκχύλισή του με αιθέρα. Μετά από ξήρανση της οργανικής στοιβάδας με  $MgSO_4$  και απόσταξη του αιθέρα σε υψηλό κενό, παραλαμβάνεται το CTA.

Τα CTA φυλάσσονται στους 0°C σε σκουρόχρωμη φιάλη.

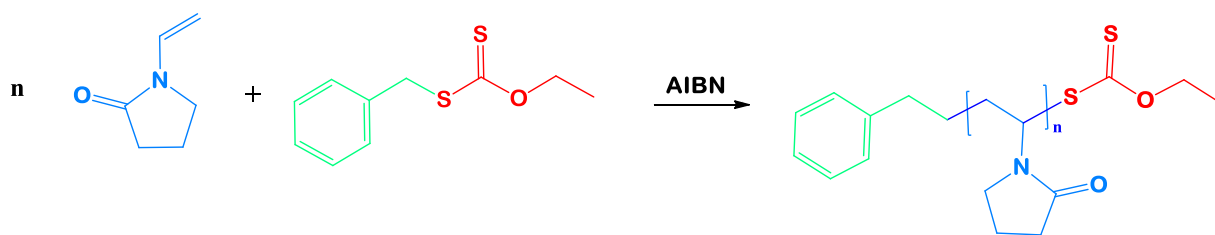
## **2.5 Σύνθεση πολυμερών με RAFT**

Σε έναν τυπικό πολυμερισμό, το μονομερές, ο απαρχητής και το CTA τοποθετούνται απ' ευθείας στη συσκευή πολυμερισμού. Η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται με τρεις κύκλους ψύξης-απαέρωσης-τήξης, και αν χρειάζεται διαλύτης, αποστάζεται THF από Alloy μέσω της γραμμής. Το διάλυμα απαερώνεται και σφραγίζεται με φλόγα. Η συσκευή πολυμερισμού τοποθετείται σε υδρόλουτρο θερμοστατημένο στους 60°C για τον επιθυμητό χρόνο πολυμερισμού. Ο τερματισμός του πολυμερισμού γίνεται με το να ανοίξει η φιάλη στον ατμοσφαιρικό αέρα, που αντιδρά με τις ρίζες και τις απενεργοποιεί. Ακολουθεί διάλυση των προϊόντων αν αυτά είναι στερεά, σε ελάχιστο διαλύτη και καταβύθιση αυτών σε κατάλληλο διαλύτη όπου θα διαλύονται τα μονομερή αλλά τα πολυμερή θα παραμένουν αδιάλυτα ως ίζημα. Η καταβύθιση γίνεται σε δεκαπλάσια ποσότητα διαλύτη. Το ίζημα παραλαμβάνεται ανάλογα με τη φύση του, με διήθηση ή με απόχυση, πλένεται με τον ίδιο διαλύτη της καταβύθισης και στεγνώνεται σε φούρνο κενού για μεγάλο χρονικό διάστημα. Κατόπιν ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του.

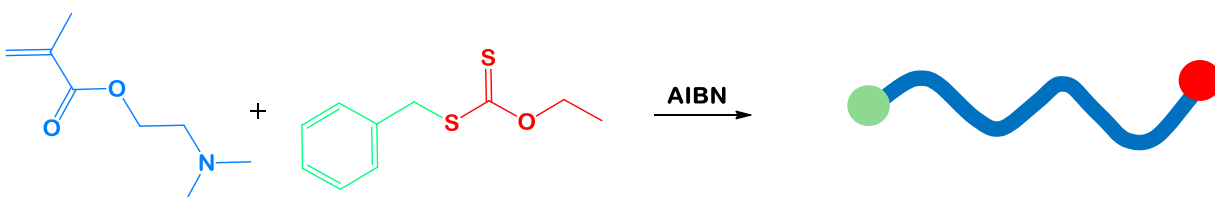
Σημειώνεται ότι οι συσκευές πολυμερισμού είναι όλες χειροποίητες.

### **2.5.1 Ομοπολυμερή**

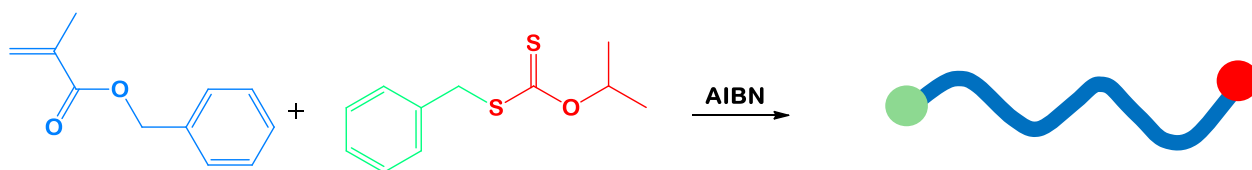
Τα ομοπολυμερή που συντέθηκαν είναι τα PVP, PDMAEMA, και PBzMA με CTA 1 και με CTA 2. Κάποιες χαρακτηριστικές αντιδράσεις δίνονται παρακάτω:



Σχήμα 10. Αντίδραση πολυμερισμού NVP με χρήση CTA 1.



Σχήμα 11. Αντίδραση πολυμερισμού DMAEMA με χρήση CTA 1.



Σχήμα 12. Αντίδραση πολυμερισμού BzMA με χρήση CTA 2.

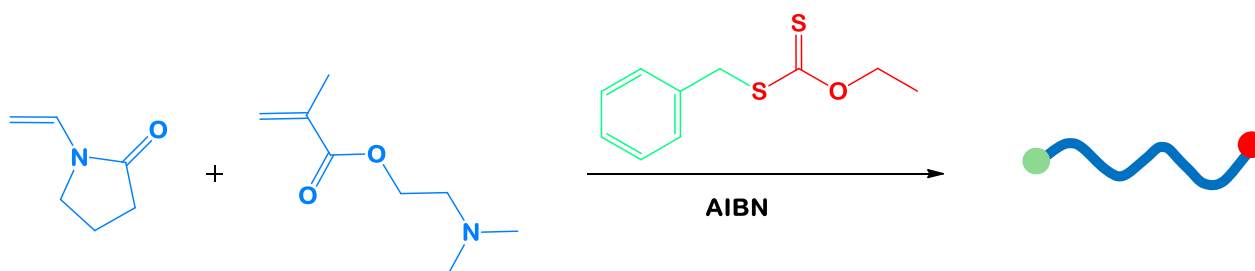
Τα ομοπολυμερή PBzMA και PDMAEMA έχουν μεγάλο ιξώδες, οπότε στη σύνθεσή τους χρησιμοποιήθηκε διαλύτης THF. Τα ομοπολυμερή PVP έχουν δοκιμαστεί με διαλύτη THF αλλά και bulk.

Η διάρκεια πολυμερισμού είναι για όλα τα ομοπολυμερή 24 ώρες.

Η καταβύθιση του PVP γίνεται σε αιθέρα, του PDMAEMA σε η-εξάνιο και του PBzMA σε μεθανόλη.

### 2.5.2 Στατιστικά Συμπολυμερή $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1 και CTA 2

Έχει γίνει η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με μονομερή σε διάφορες αναλογίες mol τροφοδοσίας, και με τη χρήση των CTA 1 και CTA 2. Μία χαρακτηριστική αντίδραση του συμπολυμερισμού είναι:



Σχήμα 13. Αντίδραση σύνθεσης του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

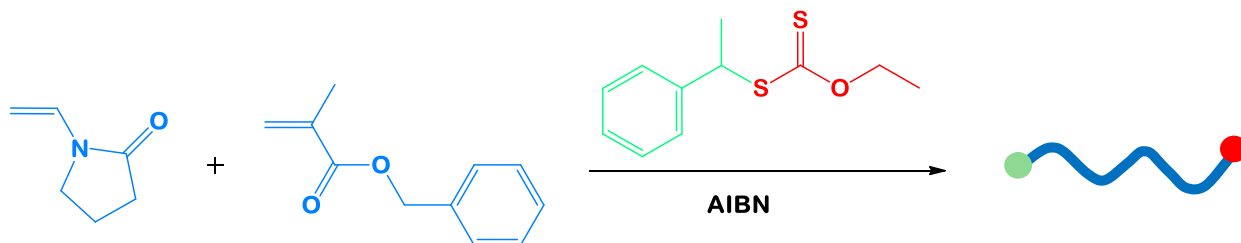
Οι συμπολυμερισμοί έγιναν όλοι απουσία διαλύτη, bulk.

Η διάρκεια πολυμερισμού είναι 30 λεπτά για τα συμπολυμερή με CTA 1 και 20 λεπτά για τα συμπολυμερή με CTA 2.

Η καταβύθιση όλων των συμπολυμερών γίνεται σε n-πεντάνιο

### 2.5.3 Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 και CTA 2

Έχει γίνει η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA) με μονομερή σε διάφορες αναλογίες μοί τροφοδοσίας, και με χρήση των CTA 1 και CTA 2. Μία χαρακτηριστική αντίδραση του συμπολυμερισμού είναι:



Σχήμα 14. Αντίδραση σύνθεσης του p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

Η διάρκεια πολυμερισμού είναι 25 λεπτά για όλα τα συμπολυμερή.

Η καταβύθιση όλων των συμπολυμερών γίνεται σε n-πεντάνιο.

## 2.6 Μοριακός Χαρακτηρισμός

### 2.6.1 Υπολογισμός μέσου μοριακού βάρους και κατανομής με GPC

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) έγινε με τη χρήση αντλίας Waters 510, με υποδοχέα δείγματος U6K και διαφορικού διαθλασίμετρου Waters 401 ως ανιχνευτή. Χρησιμοποιήθηκαν πέντε στήλες τύπου m-Styragel, με πορώδες υλικό (πορώδεις μονόλιθοι poly(styrene-co-divinylbenzene)) με μέγεθος πόρων από 500 ως  $10^6$  Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν χλωροφόρμιο με παροχή 1ml/min σε θερμοκρασία δωματίου.

Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με εννέα πρότυπα PS που είχαν μοριακό βάρος με εύρος 970-600.000.

## **2.6.2 Υπολογισμός σύστασης συμπολυμερών με NMR**

Για τη φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιήθηκε όργανο Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάλυση έγινε σε αραιά διαλύματα των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο,  $\text{CDCl}_3$ .

## **2.7 Θερμική ανάλυση**

### **2.7.1 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC**

Για την ανάλυση με DSC χρησιμοποιήθηκε όργανο 2910 modulated DSC model from TA instruments. Χρησιμοποιήθηκαν δείγματα περίπου 7 mg. Ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος ήταν  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις έγινε μια πρώτη θέρμανση για ανόπτηση του υλικού.

### **2.7.2 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA**

Οι μετρήσεις TGA έγιναν σε όργανο Q50 TGA model της εταιρίας TA Instruments. Χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg δείγματος και η θέρμανση έγινε από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους  $600^\circ\text{C}$ .

Το κάθε δείγμα θερμαινόταν με έξι διαφορετικούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας: 3, 5, 7, 10, 15 και  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Η θέρμανση έγινε σε ατμόσφαιρα αζώτου, ο ρυθμός διαβίβασης του οποίου ήταν  $40\text{ml}/\text{min}$ .

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων ολοκληρώθηκε στο πρόγραμμα που παρέχεται μαζί με τη συσκευή, το TA Universal Analysis, και εκεί πραγματοποιήθηκαν όλες οι μετατροπές των καμπύλων των γραφημάτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

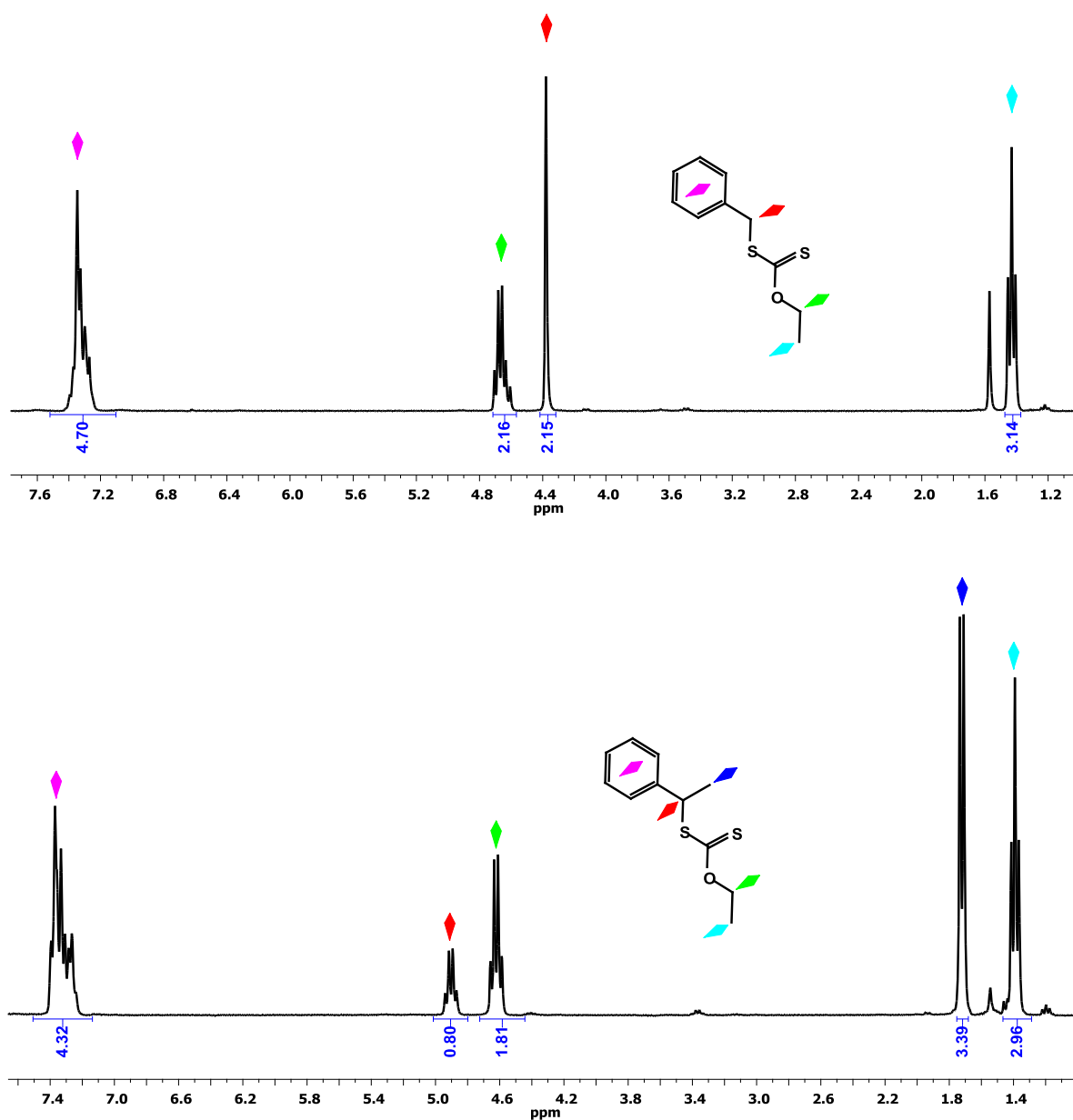
### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Σύνθεση CTA

Τα CTA που συνθέσαμε είναι και τα δύο κίτρινα υγρά με έντονη οσμή.

Η απόδοση της αντίδρασης είναι 68.9% για το CTA 1 και 61.3% για το CTA 2.

Η καθαρότητα των αντιδραστηρίων ελέγχθηκε με  $^1\text{H}$  NMR. Τα αντίστοιχα φάσματα δίνονται παρακάτω.



Σχήμα 15. Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των CTA.



### 3.2 Σύνθεση Ομοπολυμερών.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των ομοπολυμερών που συντέθηκαν με CTA 1 και CTA 2 δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 1. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 1

| Δείγμα | αναλογία μοι τροφοδοσίας             | Διαλύτης | Απόδοση % | θεωρητικό $M_w$ (Dalton) | $M_w$ (Dalton) | $M_w / M_n$ |
|--------|--------------------------------------|----------|-----------|--------------------------|----------------|-------------|
| 1      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>150:1:0.2    | bulk     | 100       | 16 650                   | 11 000         | 1.67        |
| 2      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | bulk     | 100       | 33 300                   | 19 600         | 1.94        |
| 3      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | THF      | 100       | 33 300                   | 20 300         | 1.61        |
| 4      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | bulk     | 100       | 33 300                   | 21 600         | 1.61        |
| 5      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | bulk     | 100       | 33 300                   | 36 000         | 1.64        |
| 6      | <b>DMAEMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2 | THF      | 64        | 30 200                   | 254 000        | 1.26        |
| 7      | <b>DMAEMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2 | THF      | 71        | 33 500                   | 162 500        | 1.51        |
| 8      | <b>DMAEMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2 | THF      | 69        | 32 500                   | 334 000        | 1.79        |
| 9      | <b>BzMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2   | THF      | 96        | 50 800                   | 65 000         | 1.71        |

Πίνακας 2. Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών με CTA 2

| Δείγμα | αναλογία μοι τροφοδοσίας             | Διαλύτης | Απόδοση % | θεωρητικό $M_w$ (Dalton) | $M_w$ (Dalton) | $M_w / M_n$ |
|--------|--------------------------------------|----------|-----------|--------------------------|----------------|-------------|
| 1      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | bulk     | 89        | 29 600                   | 18 240         | 1.49        |
| 2      | <b>NVP</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2    | bulk     | 91        | 30 300                   | 73 000         | 1.49        |
| 3      | <b>DMAEMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2 | THF      | 75        | 35 400                   | 129 500        | 1.60        |
| 4      | <b>DMAEMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2 | THF      | 63        | 29 700                   | 354 500        | 1.89        |
| 5      | <b>BzMA</b> :CTA:AIBN<br>300:1:0.2   | THF      | 96        | 50 800                   | 102 100        | 1.51        |

Τα  $M_w$  και  $M_w/M_n$  προκύπτουν από SEC/ $\text{CHCl}_3$  (Παράρτημα Ι, Σχήμα 1).

Το θεωρητικό μοριακό βάρος υπολογίζεται από την εξίσωση που περιγράφεται στο θεωρητικό μέρος, στην §1.3.

Παρατηρείται ότι στα ομοπολυμερή με DMAEMA υπάρχουν ιδιαίτερα μεγάλες αποκλίσεις ανάμεσα στο πειραματικό και στο θεωρητικά υπολογισμένο μοριακό βάρος,

που οφείλονται κυρίως στο ότι τα CTA που επιλέχθηκαν είναι κατάλληλα για λιγότερο δραστικά μονομερή όπως η N-βινυλοπυρρολιδίνη.

Από τα φάσματα  $^1\text{H}$  MNR των ομοπολυμερών PDMAEMA και PBzMA (φάσματα 2, 3 του Παραρτήματος II) είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό των διαφορετικών στερεοχημικών απεικονίσεων δηλαδή της τακτικότητάς τους. Τα υδρογόνα της αμεθυλομάδας των διαφορετικών τριάδων εμφανίζονται σε διαφορετικές θέσεις στο φάσμα NMR, γιατί οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι διαφορετικές λόγω της διαφορετικής τους θέσης στο χώρο. Έτσι, στα φάσματα εμφανίζονται κατά σειρά από μεγαλύτερο σε μικρότερο  $\delta$ , πρώτα οι ισοτακτικές, αμέσως μετά οι ατακτικές και τελευταίες οι συνδιοτακτικές τριάδες.

Ενδεικτικά, για το δείγμα 6 του PDMAEMA, από τις ολοκληρώσεις των αντίστοιχων κορυφών βρέθηκε ότι το ποσοστό των ισοτακτικών τριάδων (mm) είναι 9.3%, των ατακτικών (mr) 35.5% και των συνδιοτακτικών (rr) 55.2%.

Για το δείγμα 9 του PBzMA, βρέθηκε ότι το ποσοστό των ισοτακτικών τριάδων (mm) είναι 4.3%, των ατακτικών (mr) 36.1% και των συνδιοτακτικών (rr) 59.6%.

Και στα δύο ομοπολυμερή, παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό είναι αυτό των συνδιοτακτικών τριάδων.

Από βιβλιογραφική έρευνα που έχει γίνει, το PDMAEMA όταν συντέθηκε με πολυμερισμό με μεταφοράς ομάδας (Group Transfer Polymerization) (149) έχει τις συνδιοτακτικές τριάδες σε μικρότερο ποσοστό σε σχέση με τις άλλες μικροδομές, ενώ όταν πολυμερίστηκε με ATRP (150) ή με RAFT (151) έχει μεγαλύτερο ποσοστό συνδιοτακτικών τριάδων.

Για το PBzMA, όταν έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό (152), στα προϊόντα κυριαρχεί η μικροδομή των ισοτακτικών τριάδων ενώ όταν συντέθηκε με Group Transfer Polymerization (153) κυριαρχούν οι συνδιοτακτικές τριάδες.

Τα πολυμερή που έχουν παρασκευαστεί στην παρούσα εργασία, έχουν όλα υποκίτρινο χρώμα και τη χαρακτηριστική οσμή των CTA και αυτό αποτελεί απόδειξη ότι περιέχουν τις ακραίες ομάδες των CTA, οπότε έχει γίνει πολυμερισμός RAFT.

Παρατηρείται ότι οι κατανομές είναι γενικά καλύτερες με τη χρήση του CTA 2, και αυτό είναι αναμενόμενο αφού η ομάδα R του δεύτερου CTA είναι περισσότερο διακλαδισμένη, οπότε μπορεί να αποσπαστεί ευκολότερα ως ρίζα.

Παρατηρείται ακόμη ότι το PVP εμφανίζει μικρότερα μοριακά βάρη από τα άλλα δύο πολυμερή.

### 3.3 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA).

#### 3.3.1 Μοριακά χαρακτηριστικά.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών που συντέθηκαν δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

**Πίνακας 3. Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1**

| αναλογία<br>mol<br>τροφοδοσίας<br>NVP:DMAEMA | Απόδοση<br>% | $M_w$<br>$\times 10^3$<br>(Dalton) | $M_w / M_n$ | αναλογία<br>mol<br>συμπολυμερούς<br>NVP : DMAEMA | αναλογία<br>βάρους<br>συμπολυμερούς<br>NVP : DMAEMA |
|--|--------------|------------------------------------|-------------|--|---|
| 80 : 20                                      | 23.9         | 141                                | 1.35        | 36.03 : 63.97                                    | 28.45 : 71.55                                       |
| 60 : 40                                      | 43.6         | 238                                | 1.18        | 22.75 : 77.25                                    | 17.22 : 82.78                                       |
| 50 : 50                                      | 36.1         | 200                                | 1.36        | 20.00 : 80.00                                    | 15.01 : 84.99                                       |
| 40 : 60                                      | 32.6         | 253                                | 1.17        | 13.19 : 86.81                                    | 9.70 : 90.30  |
| 20 : 80                                      | 11.8         | 341                                | 1.19        | 6.19 : 93.81                                     | 4.45 : 95.55  |

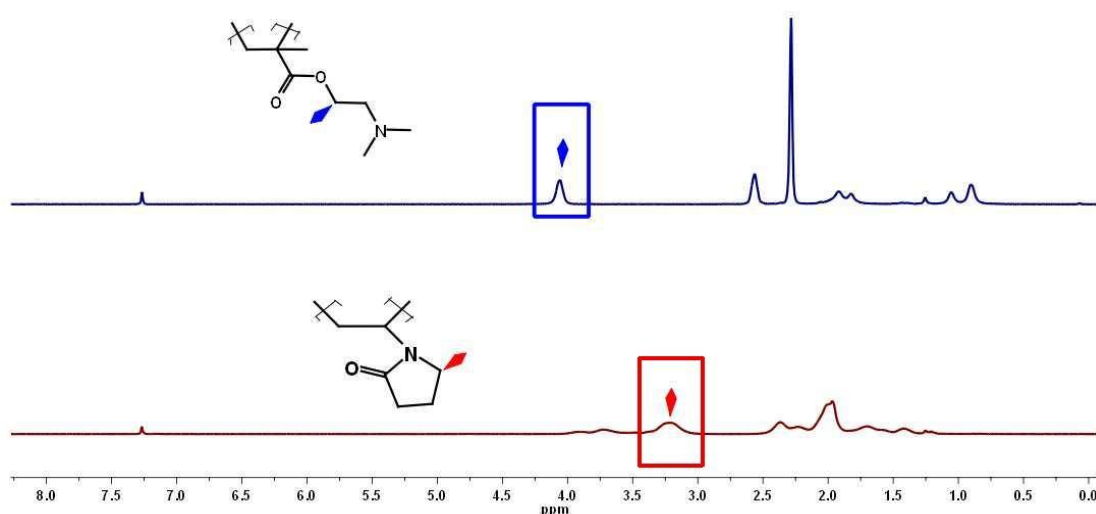
**Πίνακας 4. Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| αναλογία<br>mol<br>τροφοδοσίας<br>NVP:DMAEMA | Απόδοση<br>% | $M_w$<br>$\times 10^3$<br>(Dalton) | $M_w / M_n$ | αναλογία<br>mol<br>συμπολυμερούς<br>NVP : DMAEMA | αναλογία<br>βάρους<br>συμπολυμερούς<br>NVP : DMAEMA |
|--|--------------|------------------------------------|-------------|--|---|
| 80 : 20                                      | 8.50         | 65.5                               | 1.64        | 39.22 : 60.78                                    | 31.30 : 68.70                                       |
| 60 : 40                                      | 8.23         | 60                                 | 1.52        | 22.90 : 77.10                                    | 17.34 : 82.66                                       |
| 50 : 50                                      | 5.51         | 98.5                               | 1.46        | 19.51 : 80.49                                    | 14.61 : 85.39                                       |
| 40 : 60                                      | 7.11         | 75.5                               | 1.51        | 9.20 : 90.80                                     | 9.20 : 90.80  |
| 20 : 80                                      | 5.45         | 161                                | 1.27        | 3.22 : 96.78                                     | 2.30 : 97.70  |

Τα  $M_w$  και  $M_w/M_n$  προκύπτουν από SEC/ $CHCl_3$ . Τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα βρίσκονται στο Σχήμα 2 του Παραρτήματος I.

Η σύσταση προκύπτει από  $^1H$  MNR και τα αντίστοιχα φάσματα είναι τα 4 ως 13 του Παραρτήματος II. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις ολοκληρώσεις που φαίνονται στο επόμενο σχήμα.

Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν έχουν όλα υποκίτρινο χρώμα και τη χαρακτηριστική οσμή των CTA, λόγω των ακραίων ομάδων.



**Σχήμα 16. Συγκριτικό φάσμα 1H MNR των ομοπολυμερών PVP και PDMAEMA**

Από τα αποτελέσματα με CTA 1 παρατηρείται ότι υπάρχουν σχετικά στενές κατανομές, και σε κάθε περίπτωση πολύ καλύτερες από αυτές των ομοπολυμερών. Επιπλέον εμφανίζονται μεγάλα μοριακά βάρη, και μάλιστα αυξάνονται όσο μεγαλώνει το ποσοστό DMAEMA στην τροφοδοσία. Αυτό είναι αναμενόμενο, διότι και το ομοπολυμερές PDMAEMA, είχε και αυτό πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από το PVP.

Από τα αποτελέσματα με CTA 2 παρατηρείται ότι οι κατανομές είναι σχετικά μεγάλες και τα μοριακά βάρη είναι σχετικά μικρά σε σχέση με τα προηγούμενα αποτελέσματα με το CTA1, όμως, αυτό δικαιολογείται εν μέρει από το ότι η διάρκεια του πολυμερισμού είναι μικρότερη για το CTA 2, και επειδή είναι ζωντανός πολυμερισμός, το μοριακό βάρος θα είναι ανάλογο της απόδοσης, και ανάλογο του χρόνου πολυμερισμού.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι όσο μεγαλώνουν τα μοριακά βάρη τόσο στενότερη γίνεται και η κατανομή των συμπολυμερών.

### **3.3.2 Λόγοι δραστηκότητας και δομικές παράμετροι.**

- **Συμπολυμερές p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1**

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (1) - (4) του θεωρητικού μέρους, §1.14.2, σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα των αντίστοιχων στατιστικών μεθόδων (Σχήμα 16). Οι πίνακες με τα δεδομένα των υπολογισμών δίνονται παρακάτω.

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (5) - (9) του θεωρητικού μέρους §1.14.3, υπολογίστηκε η κατανομή των δυάδων αλληλουχιών στα συμπολυμερή καθώς και το μέσο μήκος των αλληλουχιών  $\mu(NVP)$  και  $\mu(DMAEMA)$ . Τα αποτελέσματα δίνονται παρακάτω.

**Πίνακας 5. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του  $p(NVP-co-DMAEMA)$  με CTA 1**

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | $M(DMAEMA)$ | $dM(DMAEMA)$ | $M(NVP)$ | $dM(NVP)$ | Απόδοση | H       | G       |
|----------------------|-------------|--------------|----------|-----------|---------|---------|---------|
| 80/20                | 0.2000      | 0.6397       | 0.80     | 0.3603    | 0.2391  | 0.03520 | 0.10919 |
| 60/40                | 0.4000      | 0.7725       | 0.60     | 0.2275    | 0.4360  | 0.13089 | 0.47033 |
| 50/50                | 0.5000      | 0.8000       | 0.50     | 0.2000    | 0.3610  | 0.25000 | 0.75000 |
| 40/60                | 0.6000      | 0.8681       | 0.40     | 0.1319    | 0.3258  | 0.34187 | 1.27209 |
| 20/80                | 0.8000      | 0.9381       | 0.20     | 0.0619    | 0.1189  | 1.05575 | 3.73606 |

(Συνέχεια Πίνακα)

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | 1/H      | G/H     | $\xi$   | $\eta$  | $\xi_{ext}$ | $n_{ext}$ |
|----------------------|----------|---------|---------|---------|-------------|-----------|
| 80/20                | 28.40744 | 3.10186 | 0.15441 | 0.47895 | 0.03343     | 0.23826   |
| 60/40                | 7.64011  | 3.59341 | 0.40439 | 1.45313 | 0.06793     | 0.74506   |
| 50/50                | 4.00000  | 3.00000 | 0.56461 | 1.69384 | 0.37468     | 1.65364   |
| 40/60                | 2.92511  | 3.72100 | 0.63942 | 2.37930 | 0.50161     | 2.47756   |
| 20/80                | 0.94719  | 3.53877 | 0.84559 | 2.99236 | 0.82960     | 3.11365   |

Οι λόγοι δραστικότητας δίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα.

**Πίνακας 6. Λόγοι Δραστικότητας για το συμπολυμερές  $p(NVP-co-DMAEMA)$  με CTA 1**

| Μέθοδος                   | r DMAEMA | r NVP  |
|---------------------------|----------|--------|
| Finemann-Ross             | 3.5651   | 0.0257 |
| Αντίστροφης Finemann-Ross | 3.5150   | 0.0141 |
| Kelen-Tüdös               | 3.5327   | 0.0175 |
| Εκτεταμένης Kelen-Tüdös   | 3.1678   | 0.0708 |
| COPOINT                   | 5.1120   | 0.0004 |

**Πίνακας 7. Δυάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του  $p(NVP-co-DMAEMA)$  με CTA 1**

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | $M(DMAEMA) - M(DMAEMA)$ | $M(NVP) - M(NVP)$ | $M(DMAEMA) - M(NVP)$ | $\mu(DMAEMA)$ | $\mu(NVP)$ |
|----------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|---------------|------------|
| 80/20                | 0.27953                 | 0.0001326         | 0.72033              | 10.07618      | 1.00006    |
| 60/40                | 0.54505                 | 0.0000529         | 0.45489              | 18.35833      | 1.00003    |
| 50/50                | 0.60004                 | 0.0000408         | 0.39992              | 21.44890      | 1.00002    |
| 40/60                | 0.73622                 | 0.0000177         | 0.26376              | 34.64463      | 1.00002    |
| 20/80                | 0.87620                 | 0.0000039         | 0.12379              | 78.47281      | 1.00001    |

Με βάση τον παραπάνω πίνακα, σχεδιάστηκε το διάγραμμα της κατανομής των δυάδων αλληλουχιών, που βρίσκεται στο Σχήμα 17. Στο ίδιο σχήμα βρίσκεται και το διάγραμμα,

όπου δίνεται το κλάσμα mol του DMAEMA στα συμπολυμερή ως προς αυτό της τροφοδοσίας. Το διάγραμμα αυτό αποτελεί ένα δεύτερο τρόπο παρουσίασης των πειραματικών δεδομένων.

- **Συμπολυμερές p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

Ομοίως, για το συμπολυμερές με CTA2 δίνονται παρακάτω οι πίνακες με τα δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας, καθώς και των δομικών παραμέτρων.

Τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στα Σχήματα 18 και 19.

**Πίνακας 8. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | M(DMAEMA) | dM(DMAEMA) | M(NVP) | dM(NVP) | Απόδοση | H       | G       |
|----------------------|-----------|------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 80/20                | 0.2009    | 0.6078     | 0.7991 | 0.3922  | 0.0850  | 0.04079 | 0.08918 |
| 60/40                | 0.3979    | 0.7710     | 0.6021 | 0.2290  | 0.0823  | 0.12972 | 0.46457 |
| 50/50                | 0.5089    | 0.8049     | 0.4911 | 0.1951  | 0.0551  | 0.26028 | 0.78507 |
| 40/60                | 0.5976    | 0.9080     | 0.4024 | 0.0920  | 0.0711  | 0.22346 | 1.33462 |
| 20/80                | 0.7935    | 0.9678     | 0.2065 | 0.0322  | 0.0545  | 0.49127 | 3.71477 |

(Συνέχεια Πίνακα)

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | 1/H      | G/H     | ξ       | η       |
|----------------------|----------|---------|---------|---------|
| 80/20                | 24.51859 | 2.18656 | 0.22368 | 0.48909 |
| 60/40                | 7.70918  | 3.58145 | 0.47818 | 1.71259 |
| 50/50                | 3.84202  | 3.01625 | 0.64773 | 1.95373 |
| 40/60                | 4.47500  | 5.97241 | 0.61220 | 3.65633 |
| 20/80                | 2.03552  | 7.56149 | 0.77632 | 5.87013 |

**Πίνακας 9. Λόγοι Δραστηκότητας για το συμπολυμερές p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| Μέθοδος                   | r DMAEMA | r NVP |
|---------------------------|----------|-------|
| Finemann-Ross             | 8.06     | 0.57  |
| Αντίστροφης Finemann-Ross | 5.86     | 0.16  |
| Kelen-Tüdös               | 6.58     | 0.27  |
| COPOINT                   | 4.60     | 0.07  |

**Πίνακας 10. Δυάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | M(DMAEMA) - M(DMAEMA) | M(NVP) - M(NVP) | M(DMAEMA) - M(NVP) | μ(DMAEMA) | μ(NVP)  |
|----------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| 80/20                | 0.29642               | 0.08082         | 0.62275            | 8.12251   | 1.04646 |
| 60/40                | 0.57214               | 0.03014         | 0.39772            | 16.47387  | 1.02139 |
| 50/50                | 0.63211               | 0.02231         | 0.34558            | 19.96115  | 1.01745 |
| 40/60                | 0.82128               | 0.00528         | 0.17344            | 46.36052  | 1.00730 |
| 20/80                | 0.93627               | 0.00067         | 0.06306            | 139.13692 | 1.00240 |

- **Συμπεράσματα από τη μελέτη των λόγων δραστικότητας**

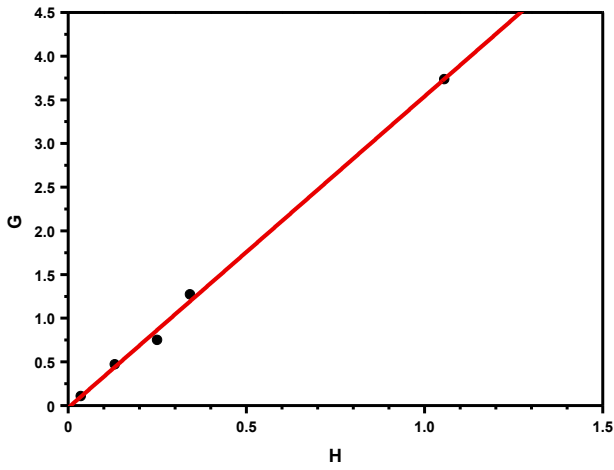
Παρατηρούμε ότι και στα δύο CTA οι λόγοι δραστικότητας είναι παρόμοιοι, οπότε υπάρχει μικρή επίδραση του CTA. Όμως, με το CTA 2 μπαίνει λίγο περισσότερο NVP στο συμπολυμερές.

Όλες οι μέθοδοι υπολογισμού του λόγου δραστικότητας συμφωνούν ότι υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά στο λόγο δραστικότητας του ενός μονομερούς με το άλλο. Έτσι, τα προϊόντα μοιάζουν να είναι ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή (pseudo-diblocks). Στην αρχή θα υπάρχει μια μεγάλη αλυσίδα PDMAEMA, στο τέλος PNVP και στο ενδιάμεσο gradient (βαθμίδωση) των δομικών μονάδων, γι αυτό και ονομάζονται και βαθμωτά κατά συστάδες συμπολυμερή (Gradient Diblocks).

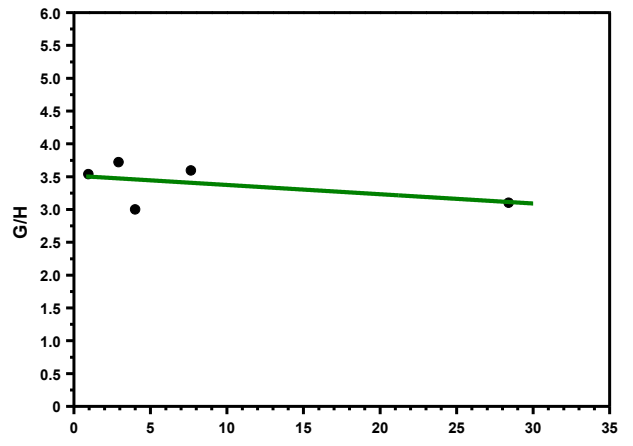
Από βιβλιογραφική έρευνα που έχει γίνει, η N-βινυλοπυρρολιδόνη όταν πολυμερίζεται με κλασικό ριζικό πολυμερισμό, σχεδόν πάντα έχει μικρότερο λόγο δραστικότητας από τα συμπολυμερή της.

Έτσι, όταν αντιδρά με το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (154), με το μεθακρυλικό φαινυλεστέρα (155), και με το μεθακρυλικό 2-υδροξυαιθυλεστέρα (156) ο λόγος δραστικότητας της είναι τουλάχιστον δέκα φορές μικρότερος από αυτόν του συμπολυμερούς της.

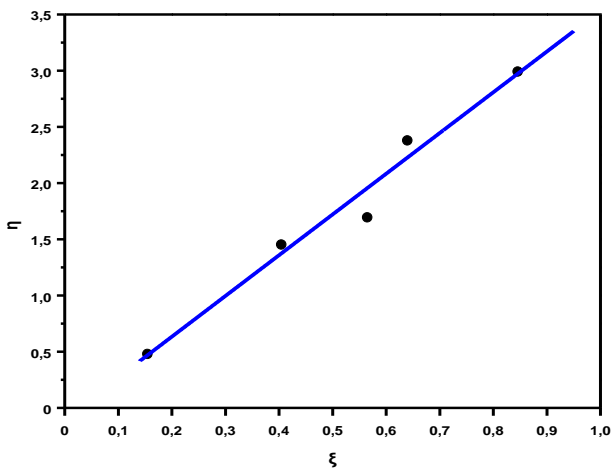
Οι ελάχιστες εξαιρέσεις όπου η N-βινυλοπυρρολιδόνη είναι πιο δραστική είναι κάποια σπάνια συμπολυμερή, όπως για παράδειγμα το συμπολυμερές με κινίνη(Quinine) (157).



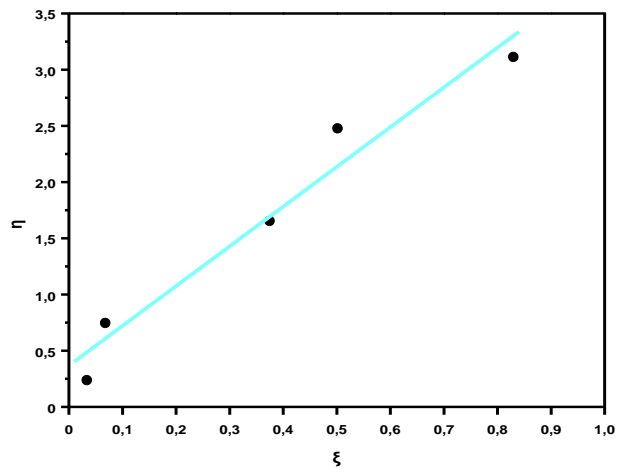
Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross



Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross

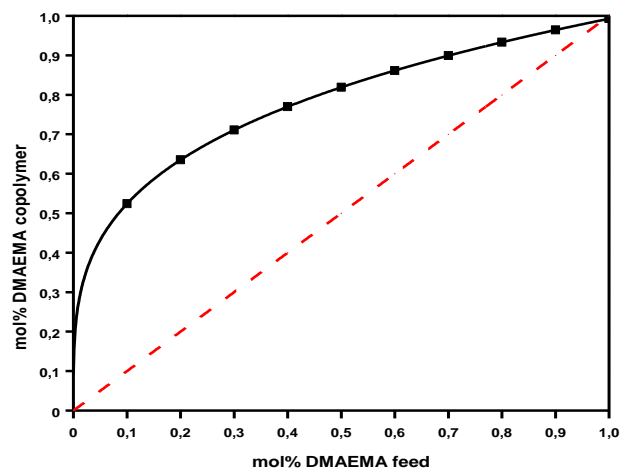
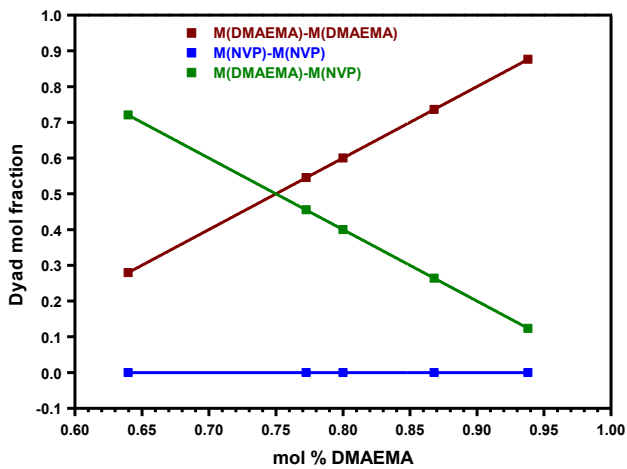


Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös



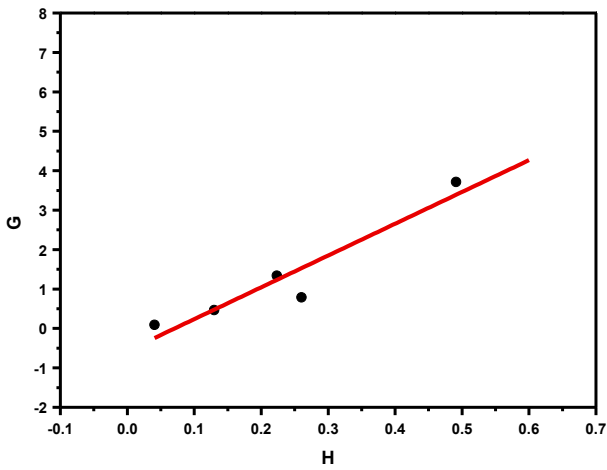
Διάγραμμα μεθόδου εκτεταμένης Kelen-Tüdös

Σχήμα 17. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA 1

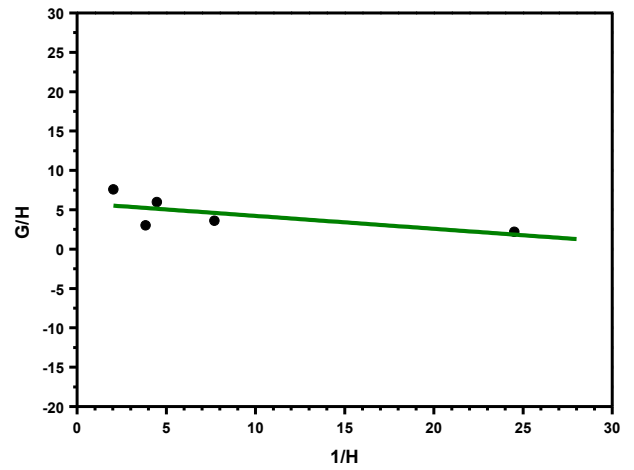


Σχήμα 18. Διάδες αλληλουχιών για το  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού.

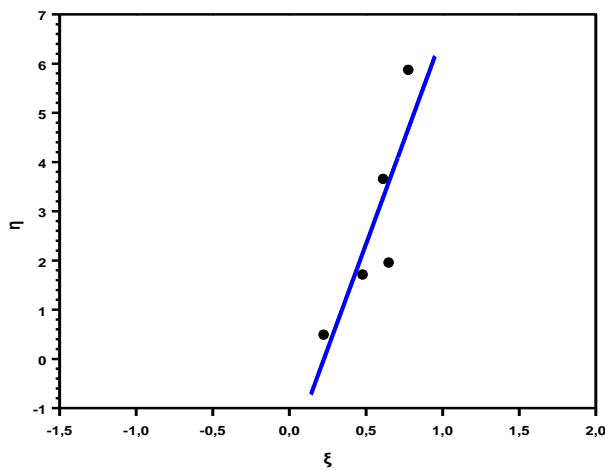




Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross

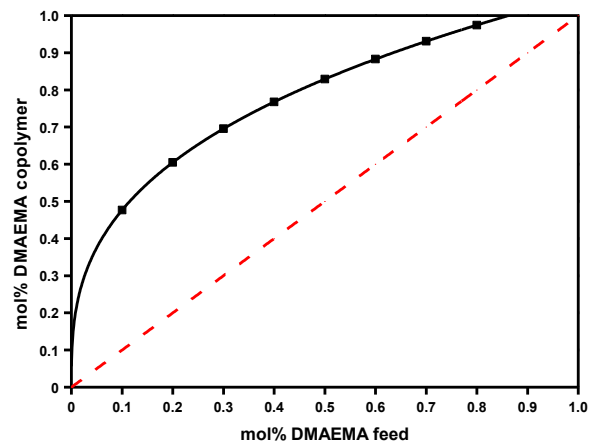
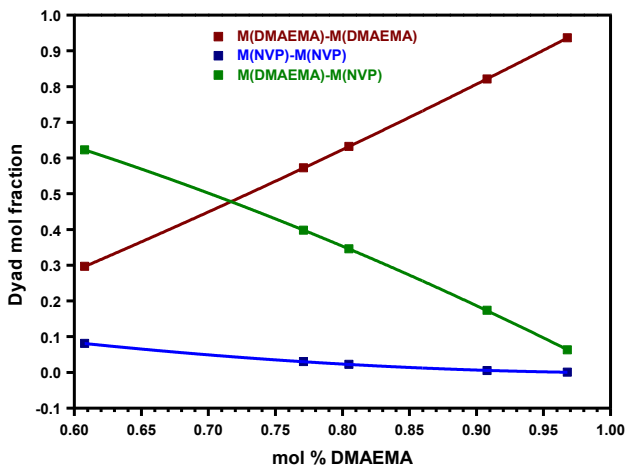


Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross



Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös

Σχήμα 19. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2

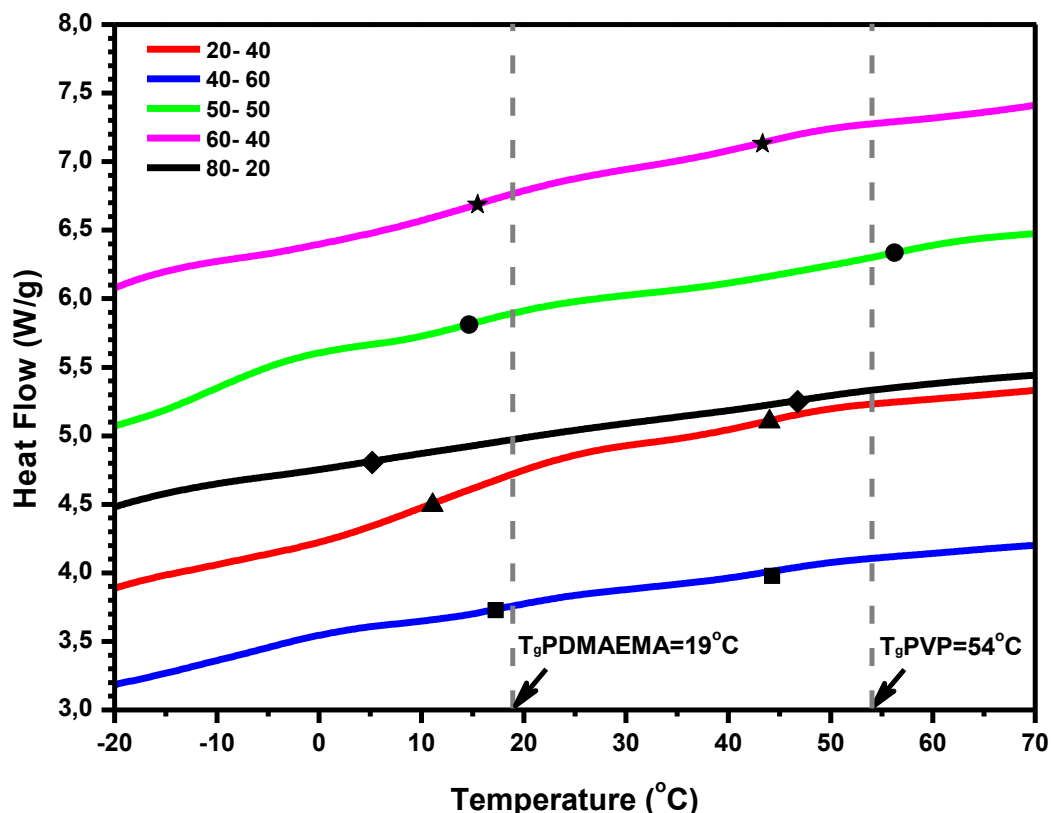


Σχήμα 20. Δυάδες αλληλουχιών για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 και δεδομένα συμπολυμερισμού.

### 3.3.3 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC.

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (158) για τα ομοπολυμερή είναι  $T_g(\text{PVP})=54^\circ\text{C}$  και  $T_g(\text{PDMAEMA})=19^\circ\text{C}$ .

Παρακάτω, δίνονται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση DSC και ακολουθούν οι πίνακες με τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίστηκαν από αυτά. Αναλυτικά τα θερμογραφήματα δίνονται στο Παράρτημα III, σχήμα 1 και 2).



Σχήμα 21. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA 1 για ρυθμό θέρμανσης  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

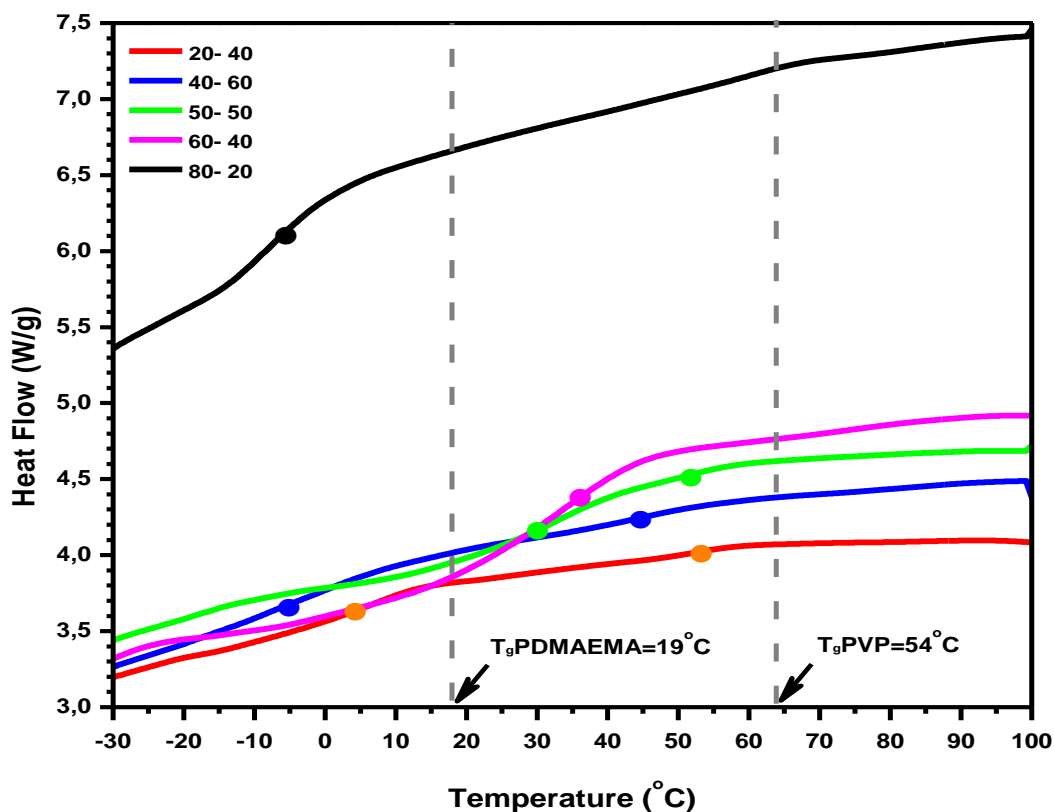
Πίνακας 11. Υπολογισμός  $T_g$   $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$  με CTA1 μέσω DSC

| Δείγμα<br>NVP/DMAEMA | $T_g$       |      |
|----------------------|-------------|------|
|                      | πειραματικό |      |
| 80/20                | 5.1         | 46.4 |
| 60/40                | 15.2        | 42.9 |
| 50/50                | 14.4        | 55.9 |
| 40/60                | 16.9        | 44.0 |
| 20/80                | 10.1        | 43.5 |

Παρατηρείται ότι υπάρχουν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, οπότε υπάρχει μικροφασικός διαχωρισμός και τα συμπολυμερή είναι pseudo-diblock και μάλιστα με μεγάλα μοριακά βάρη.

Στα συμπολυμερή με συγκέντρωση τροφοδοσίας 80 NVP - 20 DMAEMA, το  $T_g$  είναι μικρότερο λόγω του μικρότερου ποσοστού PDMAEMA.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης δεν συμπίπτουν με αυτές των μονομερών, διότι τα συμπολυμερή είναι ψεύδο-κατά συστάδες και όχι κατά συστάδες.



Σχήμα 22. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 για ρυθμό θέρμανσης 10°C/min

Πίνακας 12. Υπολογισμός  $T_g$  ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA2 μέσω DSC

| Δείγμα<br>NVP/ DMAEMA | $T_g$      |             |
|-----------------------|------------|-------------|
|                       | πυρολυτικό | πειραματικό |
| 80/20                 | -8.0       | -           |
| 60/40                 | -          | 34.5        |
| 50/50                 | 33.2       | 50.1        |
| 40/60                 | -8.2       | 45.3        |
| 20/80                 | 6.6        | 52.3        |

Στα αποτελέσματα του CTA 2, βλέπουμε ότι ο διαχωρισμός δεν θα είναι έντονος διότι και τα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι μικρότερα σε σχέση με αυτά του CTA 1. Επιπλέον, για το CTA 2, οι λόγοι δραστηριότητας των μονομερών δεν έχουν τόσο μεγάλη διαφορά όπως αυτή του CTA 1, με αποτέλεσμα τα συμπολυμερή να έχουν πιο τυχαία

κατανομή και ο μικροφασικός διαχωρισμός να μην είναι εμφανής. Όμως και εδώ υπάρχει τάση διαχωρισμού με έστω μετατοπισμένες κορυφές.

### **3.3.4 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA**

Από τις μετρήσεις του TGA πήραμε τα θερμογραφήματα, όπου απεικονίζεται η σχετική μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, καθώς και τα θερμογραφήματα της πρώτης παραγώγου της μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Τα διαγράμματα αυτά δίνονται στο Παράρτημα IV.

Τα αποτελέσματα αυτών των θερμογραφημάτων δίνονται στη συνέχεια υπό μορφή πινάκων, στους οποίους δίνεται και η μαθηματική επεξεργασία.

Για τη μαθηματική επεξεργασία χρησιμοποιούνται οι μαθηματικές σχέσεις (1) και (2) του θεωρητικού μέρους §1.15.2.

Με βάση τους πίνακες δεδομένων, γίνονται τα διαγράμματα Kissinger και Ozawa-Flynn-Wall από τα οποία υπολογίζεται η κλίση.

Ακολουθεί ο πίνακας με τις συγκεντρωτικές κλίσεις, και από αυτές, με τη βοήθεια των παραπάνω σχέσεων, υπολογίζεται η Ενέργεια Ενεργοποίησης της θερμικής αποικοδόμησης για κάθε δείγμα.

Αρχικά, δίνονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις των ομοπολυμερών, που θα αποτελέσουν το μέτρο σύγκρισης, και κατόπιν των συμπολυμερών.

Από τα δεδομένα αυτά, βλέπουμε ότι το ομοπολυμερές PVP εμφανίζει μία μόνο μετάπτωση, ενώ το PDMAEMA και το PBzMA εμφανίζουν δύο μεταπτώσεις.

Για το PBzMA, η μετάπτωση στον μικρότερο χρόνο οφείλεται στην απομάκρυνση της βενζυλομάδας με θερμόλυση.

Συγκρίνοντας τις τιμές των ομοπολυμερών PVP και PDMAEMA, παρατηρούμε ότι και οι δύο κορυφές του PDMAEMA εμφανίζονται σε τιμές μικρότερες της κορυφής του PVP. Ιδιαίτερως η πρώτη κορυφή, που εμφανίζεται σε πολύ μικρότερες θερμοκρασίες, αποδεικνύει ότι το PVP είναι θερμικά σταθερότερο από το PDMAEMA.

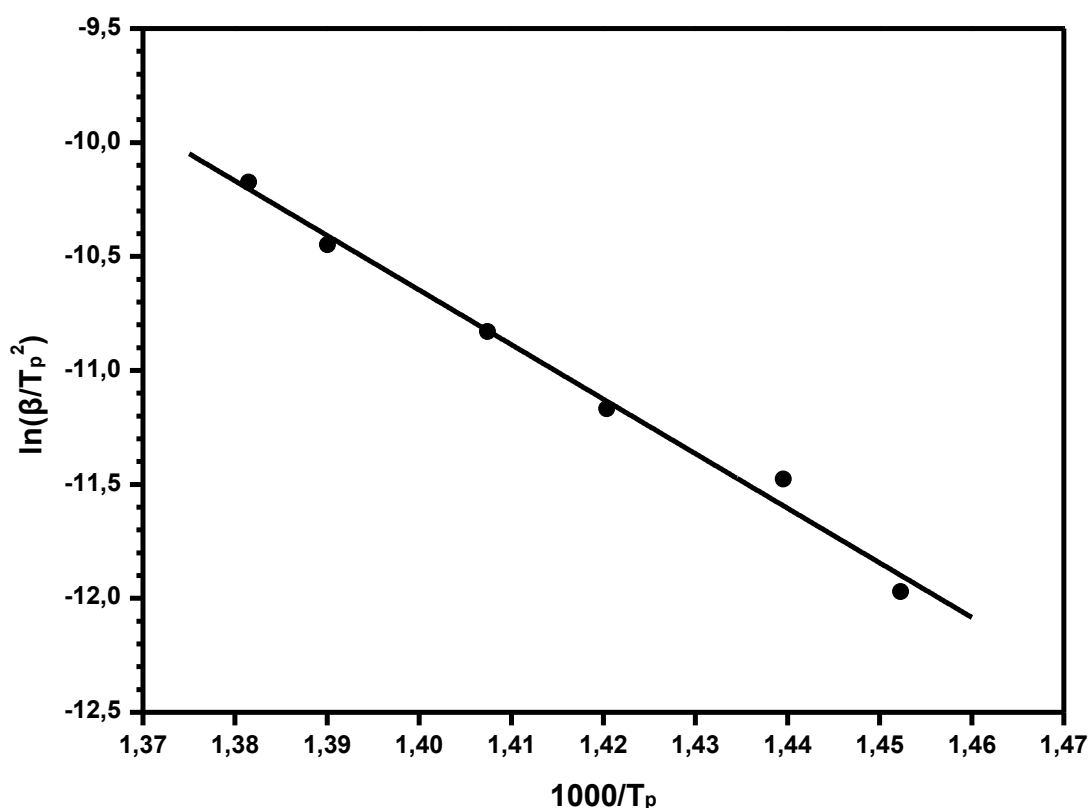
Από τις τιμές του PBzMA, παρατηρούμε ότι η πρώτη κορυφή εμφανίζεται σε μικρότερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη πρώτη κορυφή του PDMAEMA, ενώ η δεύτερη εμφανίζεται σε μικρότερη θερμοκρασία από την κορυφή του PVP.

Συνεπώς, το πιο σταθερό θερμικά είναι το PVP, ακολουθεί το PDMAEMA και το λιγότερο σταθερό είναι το PBzMA.

- Ομοπολυμερές PVP

Πίνακας 13. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PVP

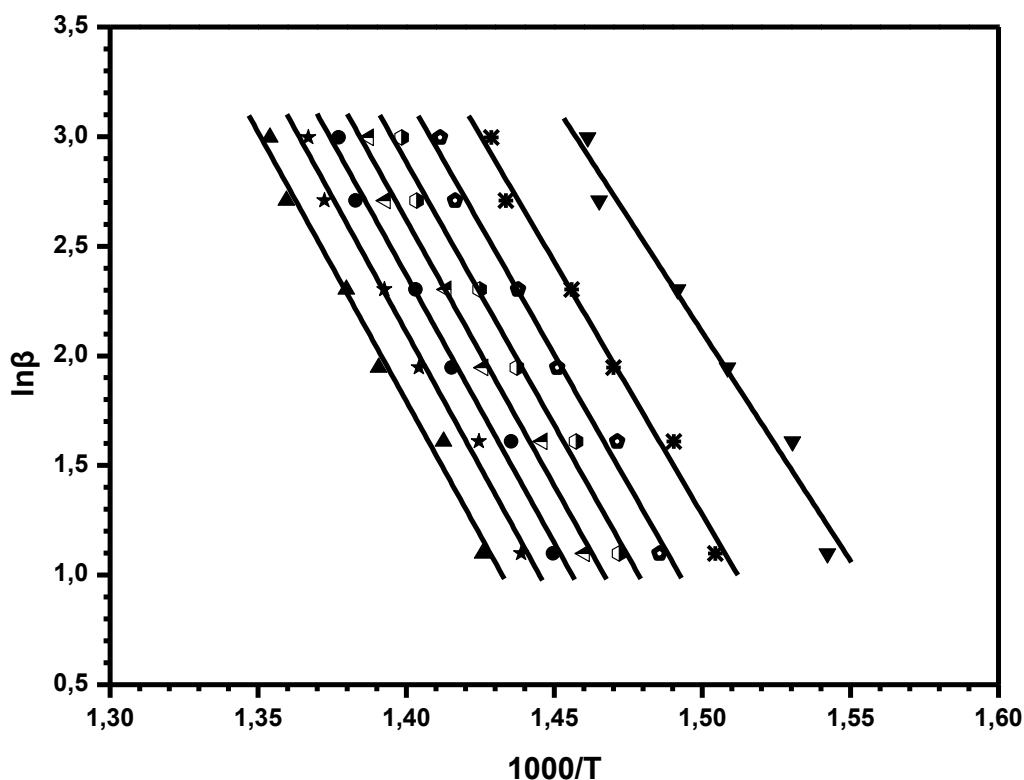
| heat rate<br>(β) | αρχή κορυφής<br>(K) | τέλος κορυφής<br>(K) | κορυφή<br>T <sub>p</sub> (K) | 1000/T <sub>p</sub> | lnβ/T <sub>p</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------|
| 3                | 615.44              | 719.41               | 688.57                       | 1.4523              | -11.9706                        | 3.316     |
| 5                | 632.73              | 731.86               | 694.66                       | 1.4396              | -11.4774                        | 2.051     |
| 7                | 637.33              | 734.73               | 704.03                       | 1.4204              | -11.1677                        | 4.349     |
| 10               | 641.70              | 738.02               | 710.51                       | 1.4074              | -10.8294                        | 3.212     |
| 15               | 655.93              | 748.96               | 719.39                       | 1.3901              | -10.4488                        | 4.064     |
| 20               | 658.76              | 759.45               | 723.86                       | 1.3815              | -10.1735                        | 3.219     |



Σχήμα 23. Διάγραμμα Kissinger για το PVP

Πίνακας 14. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PVP

| heat rate ( $\beta$ ) | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$            | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                       | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion $a=0.1$    | 85.13     | 75.94     | 83.53     | 87.98        | 103.00       | 102.64       |
| $a=0.2$               | 375.25    | 380.23    | 389.75    | 397.23       | 409.36       | 411.17       |
| $a=0.3$               | 391.57    | 397.83    | 407.14    | 413.72       | 424.38       | 426.79       |
| $a=0.4$               | 399.99    | 406.56    | 416.00    | 422.34       | 432.83       | 435.32       |
| $a=0.5$               | 406.26    | 412.98    | 422.56    | 428.71       | 439.32       | 441.94       |
| $a=0.6$               | 411.64    | 418.40    | 428.09    | 434.31       | 444.73       | 447.64       |
| $a=0.7$               | 416.70    | 423.49    | 433.40    | 439.53       | 449.99       | 452.99       |
| $a=0.8$               | 421.87    | 428.82    | 438.95    | 444.92       | 455.48       | 458.43       |
| $a=0.9$               | 428.16    | 434.78    | 445.92    | 451.58       | 462.37       | 465.38       |



Σχήμα 24. Διάγραμμα O-F-W για το PVP

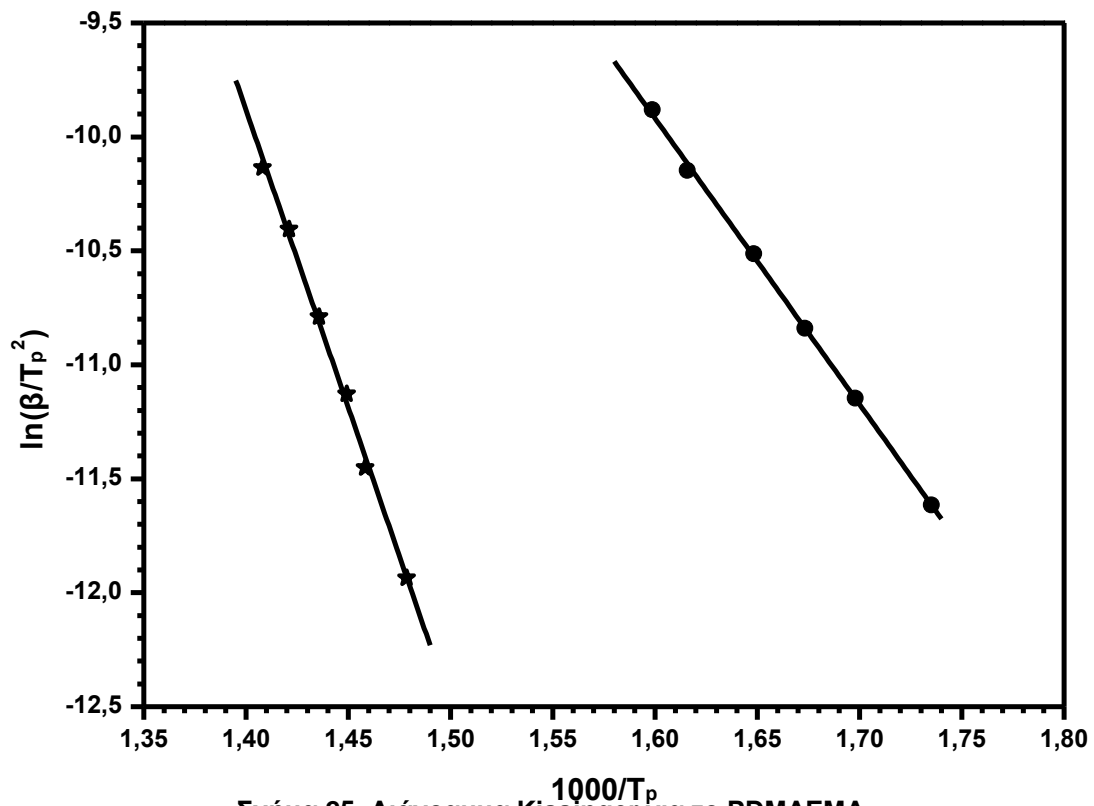
• Ομοπολυμερές PDMAEMA

Πίνακας 15. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PDMAEMA

| heat rate<br>(β) | αρχή<br>1ης κορυφής (K) | τέλος<br>1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή<br>T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--|----------------------|----------------------------------|
| 3                | 539.37                  | 591.36                   | 576.33                                       | 1.7351               | -11.6147                         |
| 5                | 547.03                  | 606.13                   | 588.93                                       | 1.6980               | -11.1472                         |
| 7                | 549.22                  | 618.17                   | 597.63                                       | 1.6733               | -10.8400                         |
| 10               | 569.47                  | 623.10                   | 606.71                                       | 1.6482               | -10.5135                         |
| 15               | 582.06                  | 632.95                   | 618.91                                       | 1.6157               | -10.1479                         |
| 20               | 588.62                  | 640.61                   | 625.53                                       | 1.5986               | - 9.8815                         |

(Συνέχεια Πίνακα)

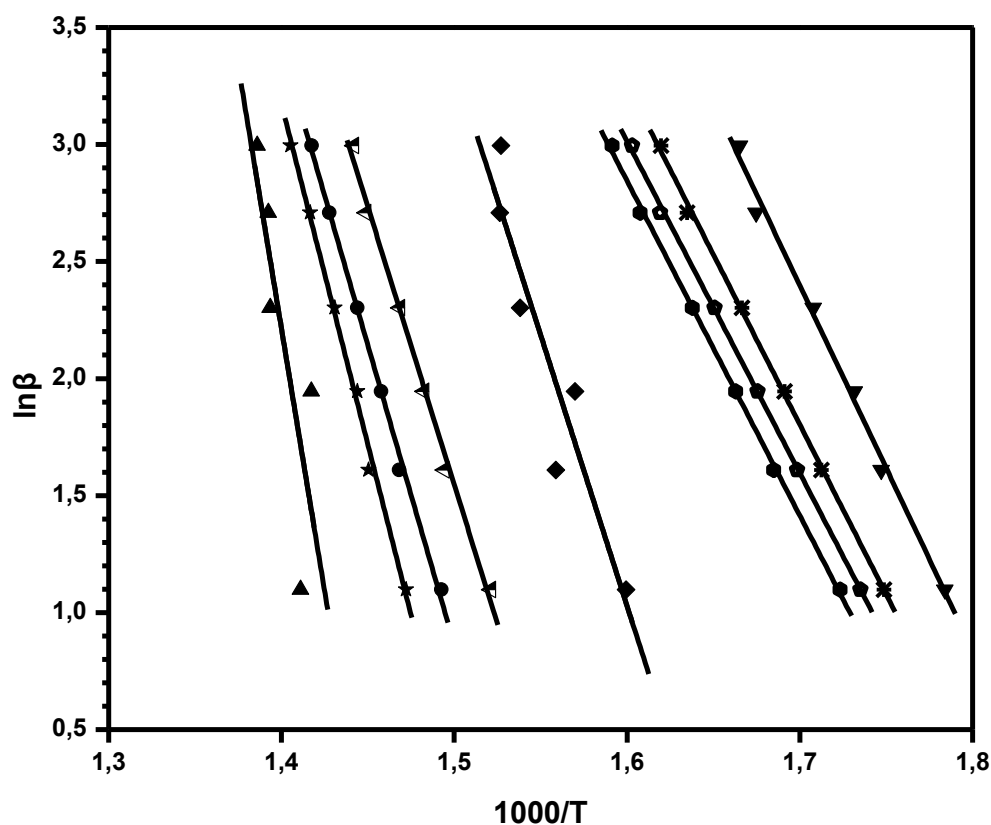
| heat rate<br>(β) | αρχή<br>2ης κορυφής (K) | τέλος<br>2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή<br>T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3                | 631.31                  | 700.26                   | 676.36                           | 1.4785               | -11.9348                         | 9.6460    |
| 5                | 635.14                  | 709.56                   | 685.76                           | 1.4582               | -11.4516                         | 10.2100   |
| 7                | 635.69                  | 716.68                   | 689.97                           | 1.4493               | -11.1274                         | 8.2760    |
| 10               | 643.35                  | 719.41                   | 696.53                           | 1.4357               | -10.7896                         | 8.7170    |
| 15               | 660.31                  | 727.07                   | 703.67                           | 1.4211               | -10.4046                         | 8.0260    |
| 20               | 670.71                  | 728.71                   | 710.18                           | 1.4081               | -10.1353                         | 8.0240    |



Σχήμα 25. Διάγραμμα Kissinger για το PDMAEMA

Πίνακας 16. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PDMAEMA

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 287.38    | 299.25    | 304.38    | 312.38       | 323.94       | 327.36       |
| <b>a=0.2</b>            | 298.73    | 310.77    | 318.18    | 326.93       | 338.53       | 344.26       |
| <b>a=0.3</b>            | 303.14    | 315.59    | 323.61    | 332.64       | 344.45       | 350.70       |
| <b>a=0.4</b>            | 307.12    | 320.36    | 328.22    | 337.40       | 348.88       | 355.19       |
| <b>a=0.5</b>            | 352.08    | 368.42    | 363.81    | 376.96       | 382.00       | 381.75       |
| <b>a=0.6</b>            | 384.21    | 396.07    | 401.39    | 407.78       | 417.00       | 420.36       |
| <b>a=0.7</b>            | 396.83    | 407.97    | 412.91    | 419.40       | 427.32       | 432.30       |
| <b>a=0.8</b>            | 406.16    | 416.34    | 419.43    | 425.71       | 432.77       | 438.40       |
| <b>a=0.9</b>            | 435.55    | 480.70    | 432.40    | 444.46       | 445.05       | 448.33       |



Σχήμα 26. Διάγραμμα O-F-W για το PDMAEMA



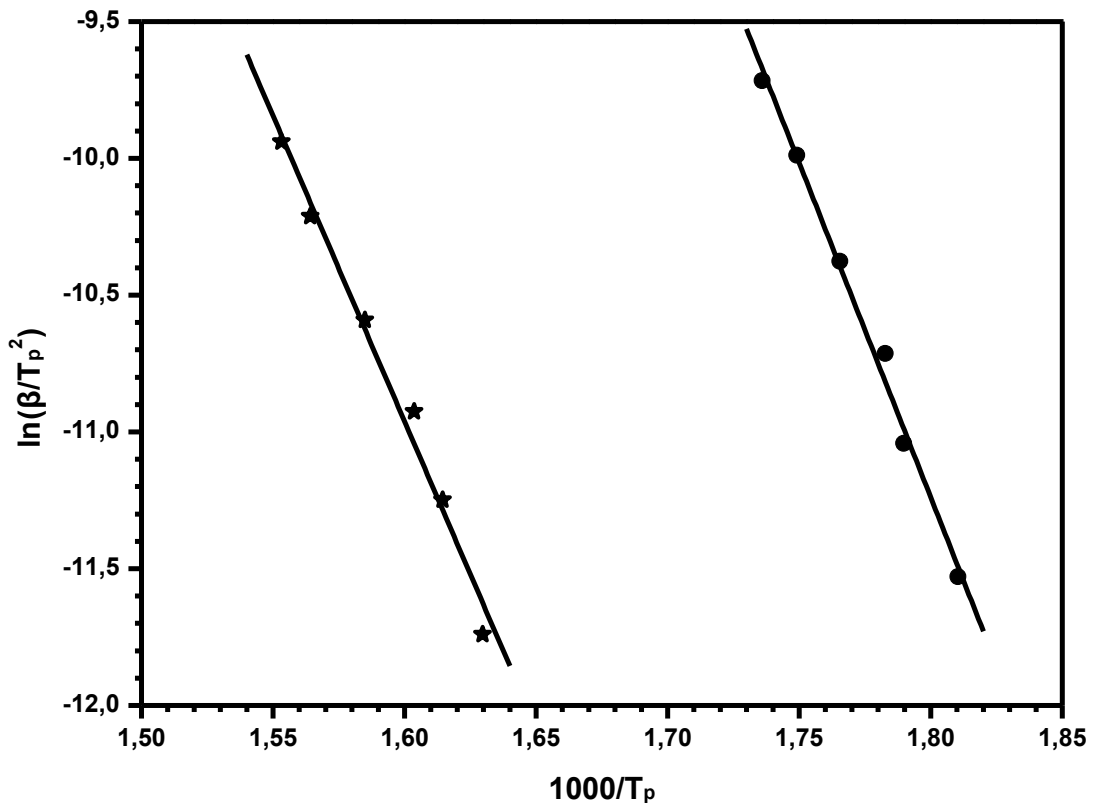
- Ομοπολυμερές PBzMA

Πίνακας 17. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το PBzMA

| heat rate<br>(β) | αρχή<br>1ης κορυφής (K) | τέλος<br>1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή<br>T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|------------------|-------------------------|--------------------------|--|----------------------|----------------------------------|
| 3                | 512.44                  | 566.11                   | 552.38                                       | 1.8103               | -11.5299                         |
| 5                | 516.08                  | 574.30                   | 558.73                                       | 1.7898               | -11.0419                         |
| 7                | 525.63                  | 580.67                   | 560.91                                       | 1.7828               | -10.7132                         |
| 10               | 531.71                  | 588.62                   | 566.40                                       | 1.7655               | -10.3760                         |
| 15               | 537.73                  | 589.72                   | 571.70                                       | 1.7492               | - 9.9892                         |
| 20               | 537.73                  | 597.93                   | 576.03                                       | 1.7360               | - 9.7166                         |

(Συνέχεια Πίνακα)

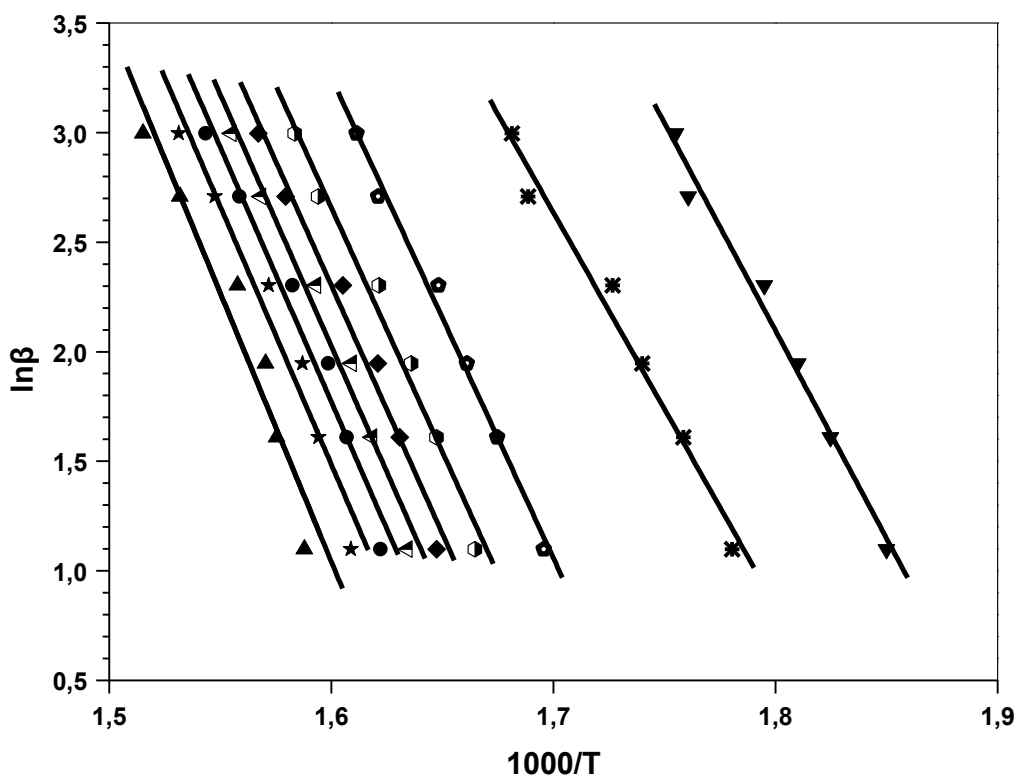
| heat rate<br>(β) | αρχή<br>2ης κορυφής (K) | τέλος<br>2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή<br>T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3                | 578.85                  | 657.08                   | 613.61                           | 1.6297               | -11.7401                         | 0.8145    |
| 5                | 582.94                  | 664.35                   | 619.40                           | 1.6145               | -11.2481                         | 0.5858    |
| 7                | 587.03                  | 667.08                   | 623.56                           | 1.6037               | -10.9250                         | 0.2438    |
| 10               | 591.36                  | 666.88                   | 630.96                           | 1.5849               | -10.5919                         | 0.0000    |
| 15               | 602.85                  | 673.99                   | 639.30                           | 1.5642               | -10.2127                         | 0.2378    |
| 20               | 608.32                  | 688.22                   | 643.84                           | 1.5532               | - 9.9392                         | 0.0681    |



Σχήμα 27. Διάγραμμα Kissinger για το PBzMA

Πίνακας 18. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το PBzMA

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 267.40    | 274.86    | 279.32    | 283.97       | 294.77       | 296.67       |
| <b>a=0.2</b>            | 288.51    | 295.50    | 301.55    | 305.98       | 319.04       | 321.63       |
| <b>a=0.3</b>            | 316.61    | 323.98    | 328.89    | 333.54       | 343.68       | 347.41       |
| <b>a=0.4</b>            | 327.53    | 333.84    | 338.08    | 343.60       | 354.18       | 358.36       |
| <b>a=0.5</b>            | 333.89    | 340.06    | 343.76    | 349.80       | 360.00       | 364.97       |
| <b>a=0.6</b>            | 338.76    | 344.79    | 348.30    | 354.58       | 364.50       | 369.96       |
| <b>a=0.7</b>            | 343.31    | 349.13    | 352.41    | 358.72       | 368.41       | 374.73       |
| <b>a=0.8</b>            | 348.43    | 354.10    | 356.98    | 363.04       | 373.01       | 379.86       |
| <b>a=0.9</b>            | 356.60    | 361.59    | 363.60    | 368.79       | 379.69       | 386.84       |



Σχήμα 28. Διάγραμμα O-F-W για το PBzMA

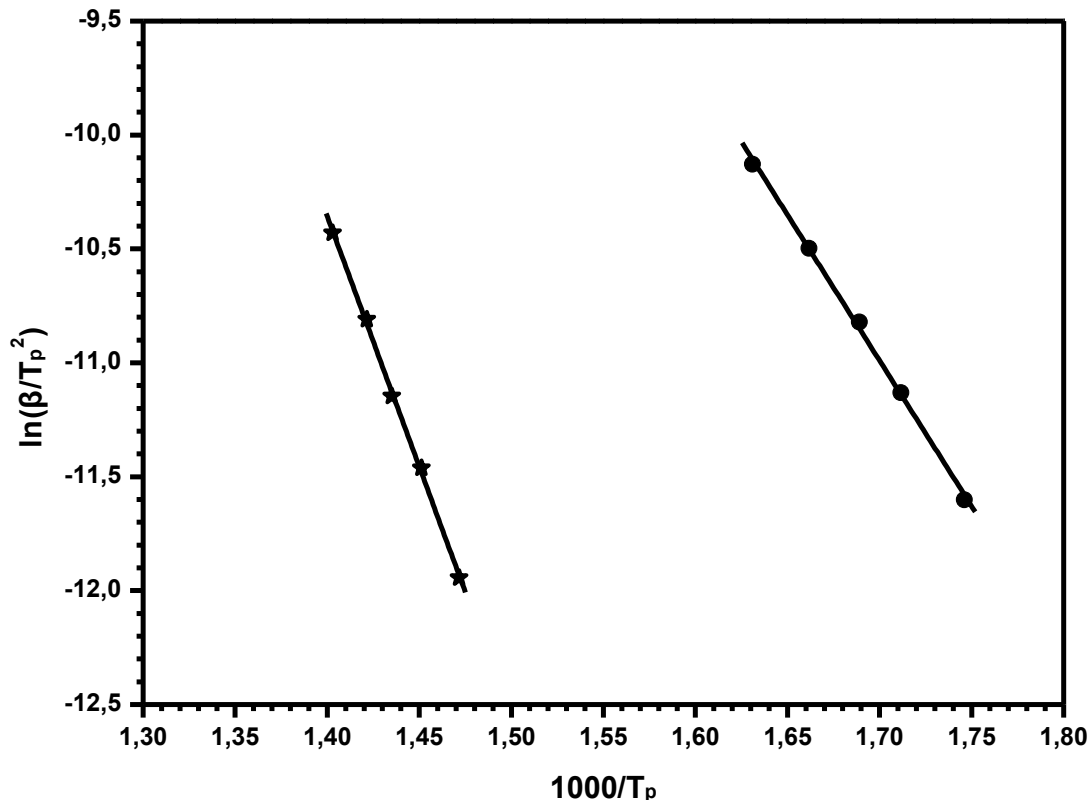
- ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

Πίνακας 19. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 532.91               | 593.40                | 572.70                                    | 1.7461               | -11.6021                         |
| 5             | 529.73               | 606.14                | 584.21                                    | 1.7117               | -11.1311                         |
| 7             | 542.46               | 619.33                | 592.03                                    | 1.6891               | -10.8212                         |
| 10            | 532.00               | 628.02                | 601.75                                    | 1.6618               | -10.4971                         |
| 15            | 544.73               | 635.26                | 613.10                                    | 1.6311               | -10.1290                         |
| 20            | 498.84               | 629.46                | 607.57                                    | 1.6459               | - 9.8232                         |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 621.60               | 708.47                | 679.51                        | 1.4716               | -11.9441                         | 9.62      |
| 5             | 621.60               | 721.21                | 689.08                        | 1.4512               | -11.4613                         | 6.99      |
| 7             | 642.52               | 724.85                | 696.84                        | 1.4350               | -11.1472                         | 7.77      |
| 10            | 641.16               | 724.88                | 703.47                        | 1.4215               | -10.8095                         | 7.35      |
| 15            | 655.26               | 744.86                | 712.82                        | 1.4029               | -10.4304                         | 6.75      |
| 20            | 637.63               | 740.36                | 703.65                        | 1.4212               | -10.1168                         | 7.13      |



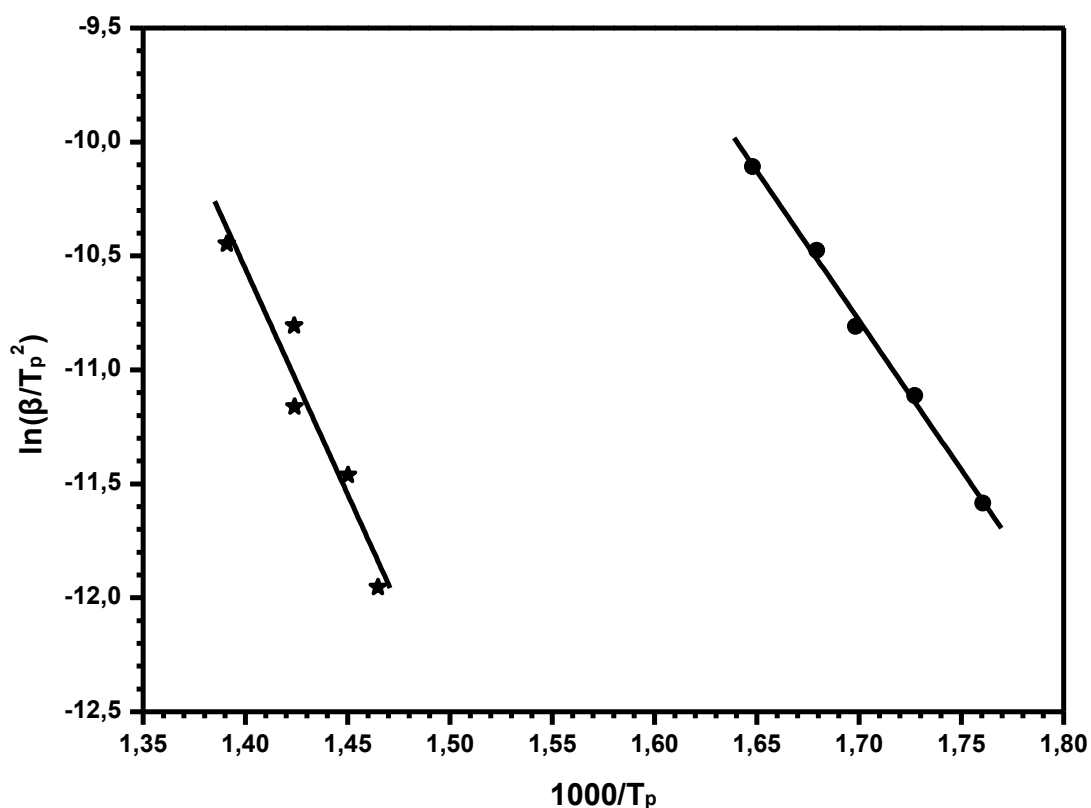
Σχήμα 29. Διάγραμμα Kissinger για το ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80)

Πίνακας 20. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 530.07               | 587.53                | 568.01                                    | 1.7605               | -11.5857                         |
| 5             | 544.30               | 599.57                | 578.93                                    | 1.7273               | -11.1129                         |
| 7             | 547.58               | 613.25                | 588.83                                    | 1.6983               | -10.8104                         |
| 10            | 551.96               | 620.36                | 595.46                                    | 1.6794               | -10.4761                         |
| 15            | 561.81               | 629.12                | 606.84                                    | 1.6479               | -10.1085                         |
| 20            | 550.19               | 625.69                | 601.08                                    | 1.6637               | -9.8017                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 630.76               | 713.39                | 682.67                        | 1.4648               | -11.9534                         | 8.17      |
| 5             | 649.91               | 721.60                | 689.54                        | 1.4502               | -11.4626                         | 7.63      |
| 7             | 642.80               | 733.09                | 702.22                        | 1.4241               | -11.1626                         | 7.23      |
| 10            | 648.27               | 737.47                | 702.27                        | 1.4240               | -10.8061                         | 7.34      |
| 15            | 649.91               | 766.47                | 718.95                        | 1.3909               | -10.4475                         | 5.52      |
| 20            | 637.06               | 738.49                | 709.80                        | 1.4088               | -10.1342                         | 6.04      |



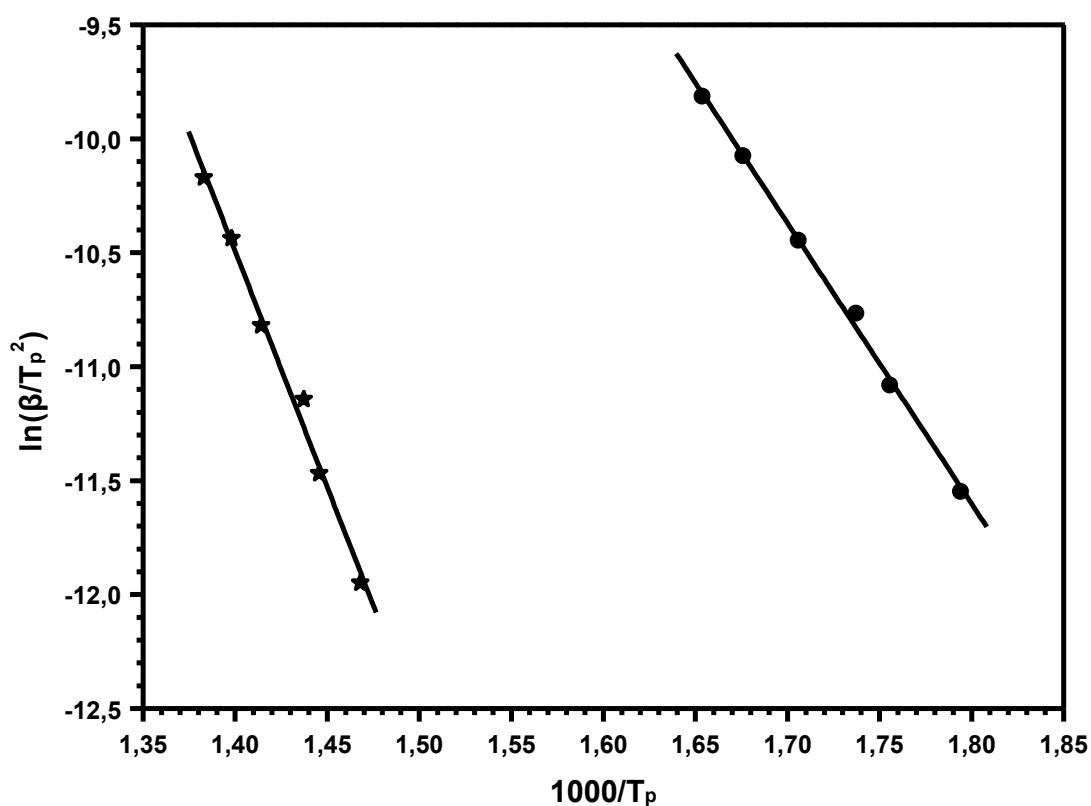
Σχήμα 30. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60)

Πίνακας 21. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 508.18               | 585.34                | 557.38                                    | 1.7941               | -11.5479                         |
| 5             | 526.79               | 596.28                | 569.58                                    | 1.7557               | -11.0804                         |
| 7             | 533.90               | 601.21                | 575.63                                    | 1.7372               | -10.7650                         |
| 10            | 536.64               | 612.15                | 586.20                                    | 1.7059               | -10.4447                         |
| 15            | 550.86               | 620.91                | 596.74                                    | 1.6758               | -10.0749                         |
| 20            | 561.26               | 630.76                | 604.74                                    | 1.6536               | -9.8139                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 611.06               | 728.17                | 681.17                        | 1.4681               | -11.9490                         | 8.10      |
| 5             | 625.83               | 736.92                | 691.70                        | 1.4457               | -11.4689                         | 8.30      |
| 7             | 638.97               | 731.45                | 695.76                        | 1.4373               | -11.1441                         | 7.51      |
| 10            | 641.16               | 738.56                | 707.17                        | 1.4141               | -10.8200                         | 6.64      |
| 15            | 657.03               | 746.77                | 715.30                        | 1.3980               | -10.4374                         | 6.54      |
| 20            | 660.86               | 754.43                | 723.02                        | 1.3831               | -10.1711                         | 7.22      |



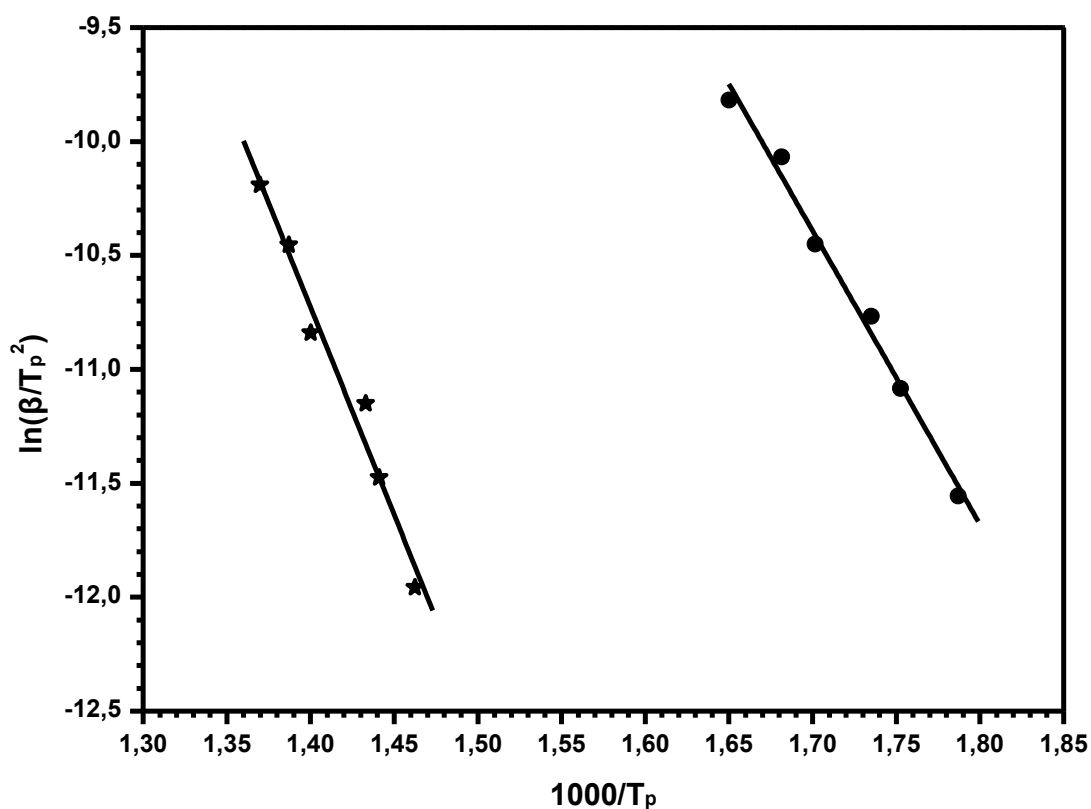
Σχήμα 31. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (50-50)

Πίνακας 22. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 520.22               | 589.72                | 559.61                                    | 1.7870               | -11.5559                         |
| 5             | 530.62               | 601.76                | 570.58                                    | 1.7526               | -11.0839                         |
| 7             | 536.64               | 605.59                | 576.33                                    | 1.7351               | -10.7675                         |
| 10            | 548.67               | 614.34                | 587.67                                    | 1.7016               | -10.4497                         |
| 15            | 563.45               | 625.83                | 594.66                                    | 1.6816               | -10.0679                         |
| 20            | 560.71               | 631.85                | 606.03                                    | 1.6501               | -9.8181                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 613.80               | 730.90                | 683.83                        | 1.4624               | -11.9568                         | 4.85      |
| 5             | 625.83               | 746.77                | 693.93                        | 1.4411               | -11.4753                         | 7.39      |
| 7             | 631.31               | 747.32                | 697.81                        | 1.4331               | -11.1500                         | 6.23      |
| 10            | 639.52               | 750.06                | 714.20                        | 1.4002               | -10.8397                         | 5.72      |
| 15            | 648.82               | 757.72                | 720.97                        | 1.3870               | -10.4531                         | 6.24      |
| 20            | 659.76               | 775.23                | 729.98                        | 1.3699               | -10.1903                         | 6.00      |



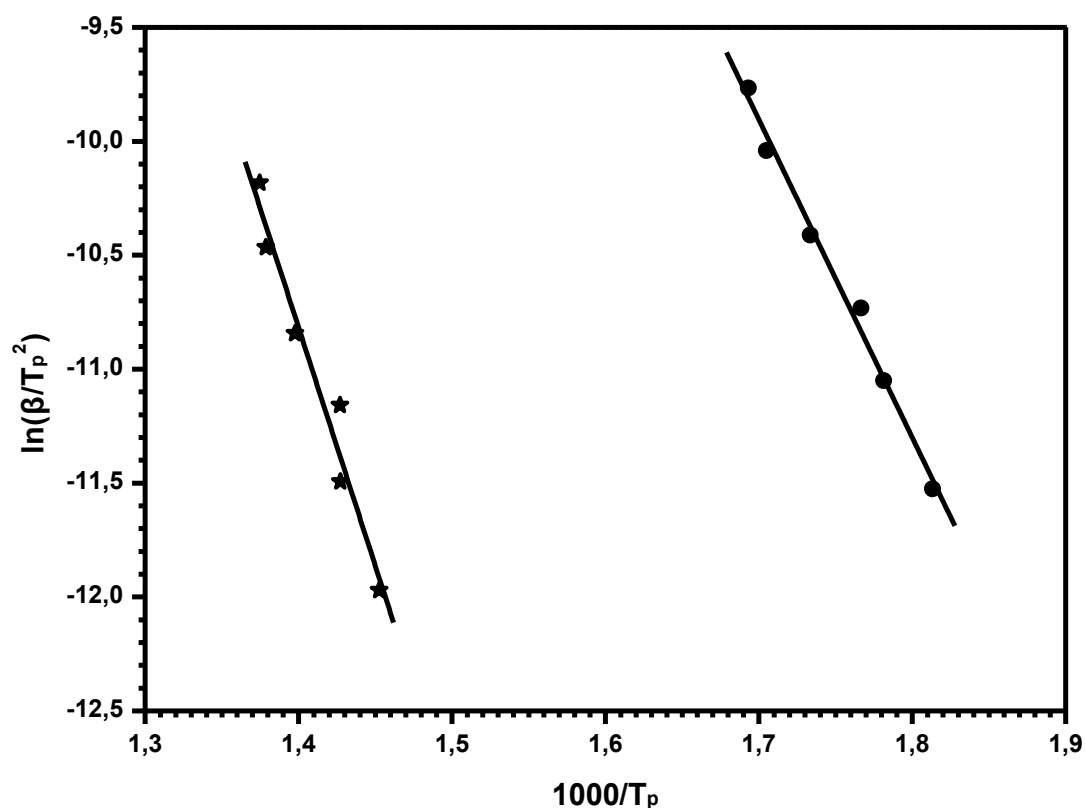
Σχήμα 32. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40)

Πίνακας 23. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 512.01               | 584.79                | 551.47                                    | 1.8133               | -11.5266                         |
| 5             | 519.12               | 595.74                | 561.30                                    | 1.7816               | -11.0511                         |
| 7             | 524.60               | 605.04                | 566.05                                    | 1.7666               | -10.7315                         |
| 10            | 539.92               | 609.92                | 576.80                                    | 1.7337               | -10.4124                         |
| 15            | 543.20               | 616.53                | 586.51                                    | 1.7050               | -10.0403                         |
| 20            | 547.58               | 625.29                | 590.57                                    | 1.6933               | -9.7664                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 607.23               | 735.28                | 688.42                        | 1.4526               | -11.9702                         | 5.88      |
| 5             | 614.34               | 751.70                | 700.64                        | 1.4273               | -11.4946                         | 6.63      |
| 7             | 617.08               | 746.77                | 700.68                        | 1.4272               | -11.1582                         | 6.29      |
| 10            | 636.23               | 753.34                | 715.49                        | 1.3976               | -10.8434                         | 5.49      |
| 15            | 638.97               | 763.74                | 725.30                        | 1.3787               | -10.4651                         | 6.27      |
| 20            | 649.37               | 770.30                | 727.47                        | 1.3746               | -10.1834                         | 5.07      |



Σχήμα 33. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20)

Πίνακας 24. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

| sample         | slope1 | slope2 | Ea1    | Ea2    |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>PDMAEMA</b> | -12.55 | -26.09 | 104.32 | 216.90 |
| <b>20-80</b>   | -12.79 | -22.00 | 106.33 | 182.91 |
| <b>40-60</b>   | -13.11 | -19.79 | 108.97 | 164.52 |
| <b>50-50</b>   | -12.32 | -20.70 | 102.39 | 172.08 |
| <b>60-40</b>   | -12.89 | -18.24 | 107.15 | 151.61 |
| <b>80-20</b>   | -13.96 | -20.92 | 116.05 | 173.90 |
| <b>PVP</b>     | -23.94 | -      | 199.02 | -      |

Παρατηρούμε ότι για τα συμπολυμερή, το εύρος θερμοκρασιών αποικοδόμησης είναι μεγαλύτερο απ' ό,τι αυτό των ομοπολυμερών.

Βλέπουμε ότι η αποικοδόμηση αρχίζει όπως στο PDMAEMA και λήγει όπως στο PVP, δηλαδή, αρχίζει με μια πρώτη κορυφή αντίστοιχη της πρώτης κορυφής του PDMAEMA και λήγει με μια δεύτερη κορυφή σε θερμοκρασίες αντίστοιχες της κορυφής του PVP.

Όσο μειώνεται το ποσοστό του PDMAEMA στο συμπολυμερές τόσο μειώνεται και η ένταση της πρώτης κορυφής, αφού οφείλεται στο PDMAEMA.

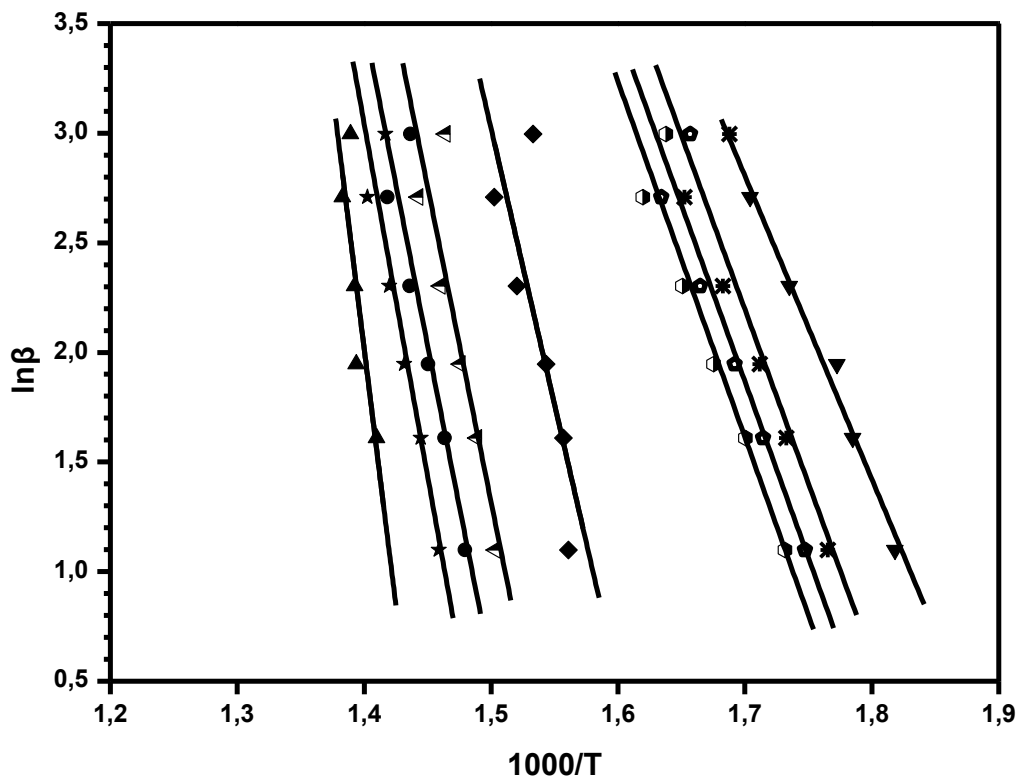
Ειδικά στην περίπτωση του συμπολυμερούς με σύσταση 80 PVP -20 PDMAEMA, η θερμοκρασία της δεύτερης κορυφής αυξάνει λίγο με την αύξηση του ποσοστού του PVP, οπότε συμπεραίνουμε ότι το PVP δίνει κάποια θερμική σταθερότητα στο συμπολυμερές.

Από τους πίνακες των ενεργειών ενεργοποίησης, παρατηρούμε ότι οι τιμές Ea1 που αντιστοιχούν στην πρώτη θερμική μετάπτωση, είναι κοντά σε αυτές της Ea1 του ομοπολυμερούς PDMAEMA, ενώ οι τιμές Ea2 είναι πιο κοντά σε αυτές της PVP, αν και λίγο μικρότερες.



Πίνακας 25. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80)

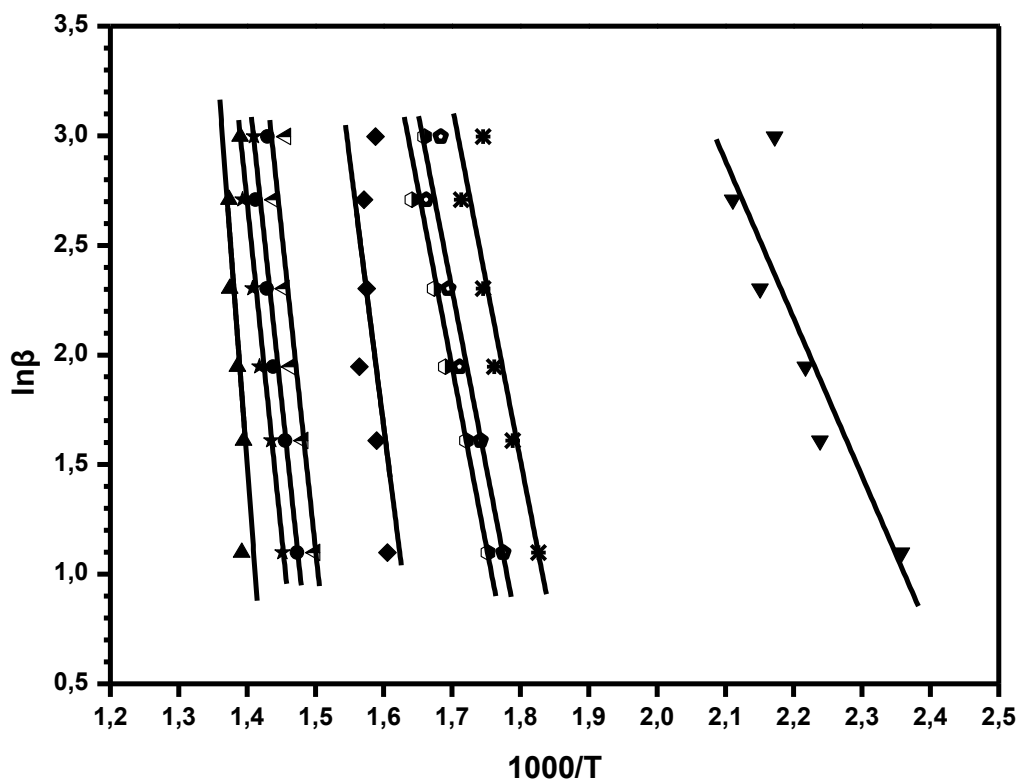
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| <b>conversion a=0.1</b> | 276.79    | 287.05    | 291.03    | 303.26       | 313.62       | 287.52       |
| <b>a=0.2</b>            | 293.32    | 304.06    | 311.03    | 321.13       | 332.06       | 319.38       |
| <b>a=0.3</b>            | 299.16    | 310.14    | 317.84    | 327.58       | 338.82       | 330.37       |
| <b>a=0.4</b>            | 304.35    | 314.91    | 323.72    | 332.59       | 344.22       | 337.42       |
| <b>a=0.5</b>            | 367.56    | 369.15    | 374.83    | 384.59       | 392.36       | 379.11       |
| <b>a=0.6</b>            | 392.01    | 398.51    | 404.47    | 411.79       | 420.09       | 409.93       |
| <b>a=0.7</b>            | 402.78    | 410.21    | 416.28    | 423.31       | 431.93       | 423.06       |
| <b>a=0.8</b>            | 412.34    | 419.10    | 425.40    | 431.22       | 439.88       | 432.68       |
| <b>a=0.9</b>            | 501.06    | 436.10    | 444.33    | 444.99       | 449.95       | 446.73       |



Σχήμα 34. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (20-80)

Πίνακας 26. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60)

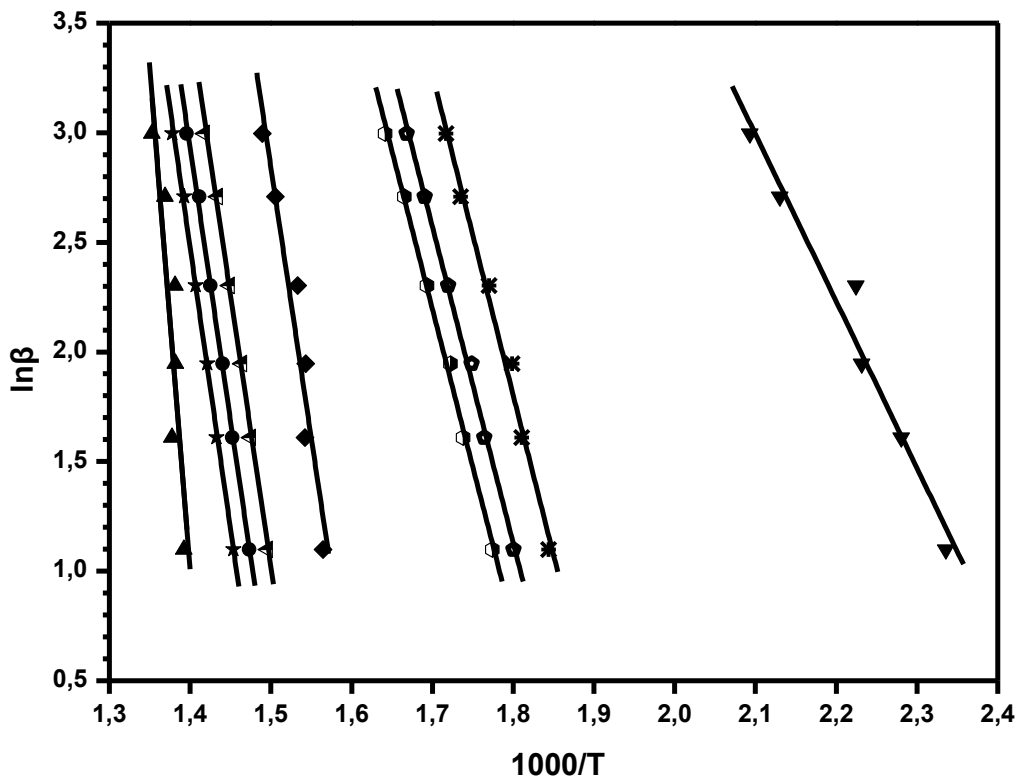
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 151.01    | 173.58    | 177.89    | 191.83       | 200.52       | 187.23       |
| <b>a=0.2</b>            | 274.31    | 285.85    | 294.41    | 299.74       | 310.42       | 299.85       |
| <b>a=0.3</b>            | 290.14    | 300.82    | 311.24    | 316.80       | 328.40       | 320.88       |
| <b>a=0.4</b>            | 297.34    | 307.81    | 318.48    | 324.24       | 336.11       | 329.31       |
| <b>a=0.5</b>            | 349.78    | 355.92    | 366.08    | 361.80       | 363.30       | 356.68       |
| <b>a=0.6</b>            | 393.59    | 401.59    | 410.12    | 414.14       | 421.63       | 413.24       |
| <b>a=0.7</b>            | 405.63    | 413.65    | 422.19    | 426.83       | 434.80       | 426.22       |
| <b>a=0.8</b>            | 415.53    | 423.46    | 431.96    | 437.10       | 444.41       | 435.83       |
| <b>a=0.9</b>            | 445.04    | 443.77    | 448.25    | 454.20       | 454.64       | 446.26       |



Σχήμα 35. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (40-60)

Πίνακας 27. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (50-50)

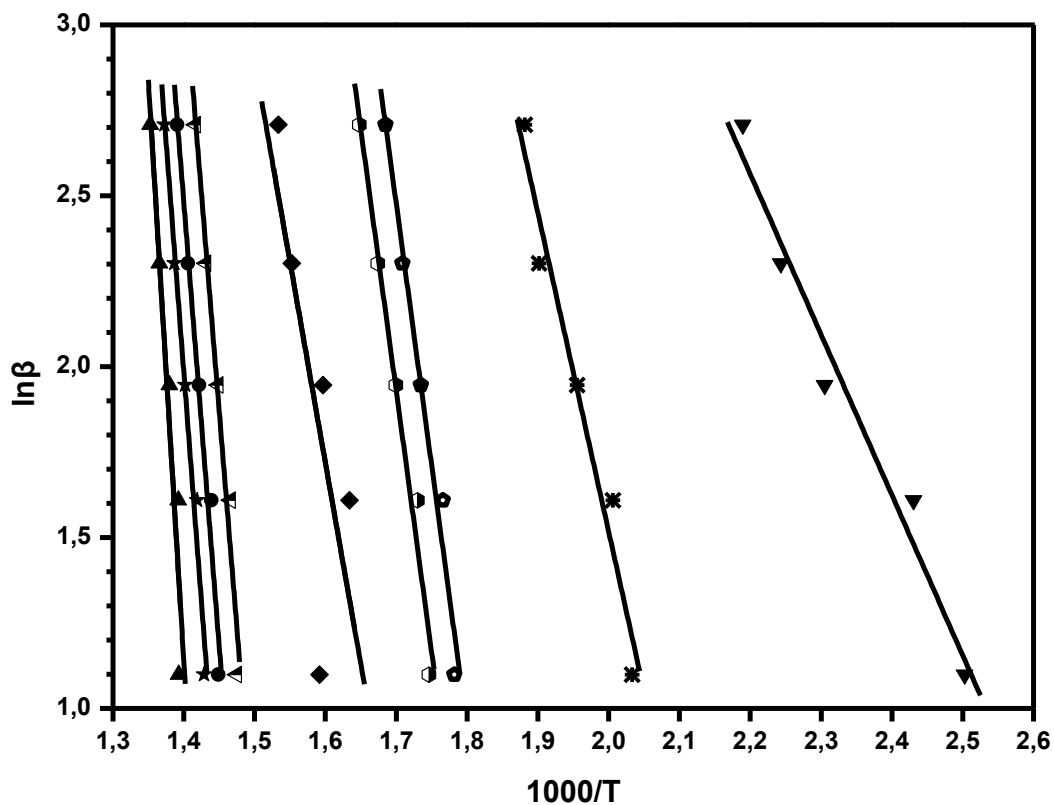
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 155.00    | 165.31    | 174.99    | 176.43       | 196.32       | 204.63       |
| <b>a=0.2</b>            | 269.22    | 279.25    | 282.83    | 291.84       | 303.34       | 309.38       |
| <b>a=0.3</b>            | 282.31    | 293.69    | 298.78    | 308.31       | 318.32       | 326.26       |
| <b>a=0.4</b>            | 290.43    | 302.11    | 307.43    | 317.41       | 327.25       | 335.95       |
| <b>a=0.5</b>            | 365.98    | 375.24    | 374.95    | 379.10       | 391.08       | 398.32       |
| <b>a=0.6</b>            | 395.19    | 404.73    | 409.93    | 417.11       | 424.01       | 432.15       |
| <b>a=0.7</b>            | 405.64    | 415.41    | 421.11    | 428.52       | 435.37       | 443.48       |
| <b>a=0.8</b>            | 414.84    | 424.85    | 430.34    | 437.52       | 444.77       | 452.63       |
| <b>a=0.9</b>            | 444.99    | 452.84    | 450.57    | 450.72       | 457.20       | 466.01       |



Σχήμα 36. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (50-50)

Πίνακας 28. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40)

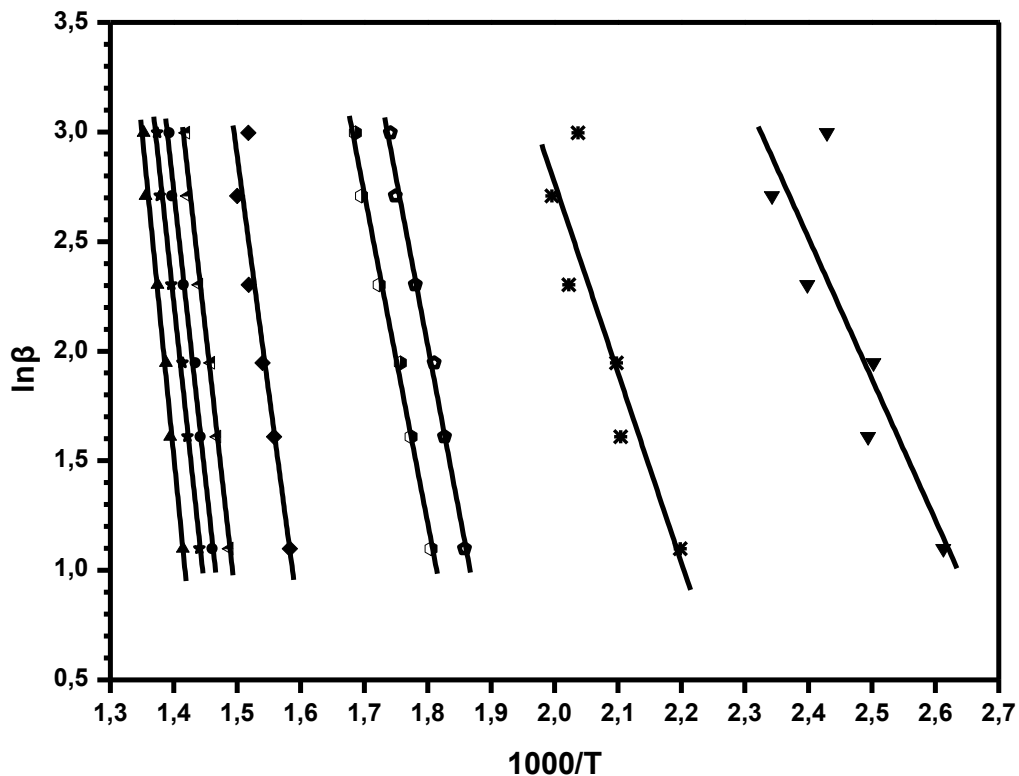
| heat rate ( $\beta$ ) | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$            | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                       | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion $a=0.1$    | 428.37    | 444.82    | 445.05    | 451.69       | 459.19       | 466.14       |
| $a=0.2$               | 415.84    | 426.81    | 431.69    | 440.12       | 447.76       | 455.37       |
| $a=0.3$               | 406.32    | 417.18    | 421.84    | 430.28       | 438.28       | 445.89       |
| $a=0.4$               | 392.61    | 404.91    | 408.89    | 417.19       | 425.52       | 432.80       |
| $a=0.5$               | 308.10    | 355.06    | 338.79    | 353.26       | 371.00       | 378.84       |
| $a=0.6$               | 287.37    | 299.46    | 304.77    | 315.28       | 324.09       | 333.60       |
| $a=0.7$               | 275.77    | 287.88    | 293.05    | 303.22       | 311.97       | 320.36       |
| $a=0.8$               | 205.47    | 218.70    | 225.38    | 238.27       | 252.76       | 258.39       |
| $a=0.9$               | 125.07    | 126.39    | 138.31    | 160.64       | 172.60       | 183.59       |



Σχήμα 37. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (60-40)

Πίνακας 29. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20)

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| <b>conversion a=0.1</b> | 433.88    | 444.02    | 447.32    | 454.25       | 464.53       | 466.06       |
| <b>a=0.2</b>            | 421.04    | 430.25    | 434.00    | 443.04       | 452.46       | 454.78       |
| <b>a=0.3</b>            | 411.47    | 420.42    | 424.37    | 433.49       | 442.73       | 444.88       |
| <b>a=0.4</b>            | 398.98    | 407.88    | 412.38    | 421.38       | 430.24       | 431.41       |
| <b>a=0.5</b>            | 358.76    | 368.74    | 376.28    | 385.57       | 393.49       | 386.00       |
| <b>a=0.6</b>            | 280.62    | 290.51    | 295.89    | 306.89       | 316.38       | 319.90       |
| <b>a=0.7</b>            | 264.98    | 274.16    | 279.13    | 288.46       | 298.52       | 301.06       |
| <b>a=0.8</b>            | 181.82    | 202.09    | 203.57    | 221.35       | 227.88       | 217.78       |
| <b>a=0.9</b>            | 109.60    | 127.76    | 126.48    | 143.83       | 153.71       | 138.50       |



Σχήμα 38. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (80-20)

Πίνακας 30. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

| conversion | PDMAEMA | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | NVP    |
|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | -15.59  | -13.84 | -7.20  | -7.62  | -4.69  | -6.43  | -7.00  |
| a=0.2      | -14.52  | -15.86 | -16.17 | -14.60 | -9.33  | -8.67  | -20.85 |
| a=0.3      | -14.18  | -16.08 | -16.18 | -14.42 | -15.32 | -15.34 | -23.07 |
| a=0.4      | -14.30  | -16.22 | -16.32 | -14.40 | -15.30 | -15.05 | -23.71 |
| a=0.5      | -23.14  | -25.18 | -24.52 | -24.67 | -11.76 | -21.68 | -24.00 |
| a=0.6      | -23.75  | -28.74 | -29.25 | -24.77 | -25.38 | -25.75 | -24.25 |
| a=0.7      | -29.12  | -29.37 | -29.32 | -24.91 | -25.95 | -26.29 | -24.44 |
| a=0.8      | -25.56  | -32.18 | -30.16 | -25.63 | -26.96 | -26.89 | -24.64 |
| a=0.9      | -44.90  | -46.80 | -41.57 | -45.60 | -33.88 | -29.48 | -24.50 |

Πίνακας 31. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W των συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1

| conversion | PDMAEMA | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | NVP    |
|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | 129.63  | 115.07 | 59.84  | 63.31  | 39.03  | 53.49  | 58.16  |
| a=0.2      | 120.72  | 131.82 | 134.44 | 121.42 | 77.59  | 72.10  | 173.38 |
| a=0.3      | 117.92  | 133.65 | 134.48 | 119.89 | 127.34 | 127.53 | 191.77 |
| a=0.4      | 118.89  | 134.81 | 135.69 | 119.73 | 127.17 | 125.12 | 197.11 |
| a=0.5      | 192.38  | 209.38 | 203.88 | 205.12 | 97.78  | 180.26 | 199.53 |
| a=0.6      | 197.43  | 238.94 | 243.15 | 205.90 | 210.97 | 214.11 | 201.63 |
| a=0.7      | 242.07  | 244.18 | 243.73 | 207.11 | 215.71 | 218.55 | 203.17 |
| a=0.8      | 212.52  | 267.54 | 250.72 | 213.08 | 224.13 | 223.54 | 204.84 |
| a=0.9      | 373.31  | 389.11 | 345.61 | 379.12 | 281.69 | 245.09 | 203.69 |

Από τις παραπάνω τιμές παρατηρούμε ότι για το ομοπολυμερές PVP υπάρχει σχετικά μικρή εξάρτηση της  $E_a$  από τη μετατροπή, οπότε ο μηχανισμός αποικοδόμησης δεν είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος

Το PDMAEMA όμως, παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση, οπότε θα έχει πολύπλοκο μηχανισμό αποικοδόμησης.

Τα συμπολυμερή παρατηρούμε ότι έχουν τιμές  $E_a$  ανάμεσα στις τιμές των δύο ομοπολυμερών.

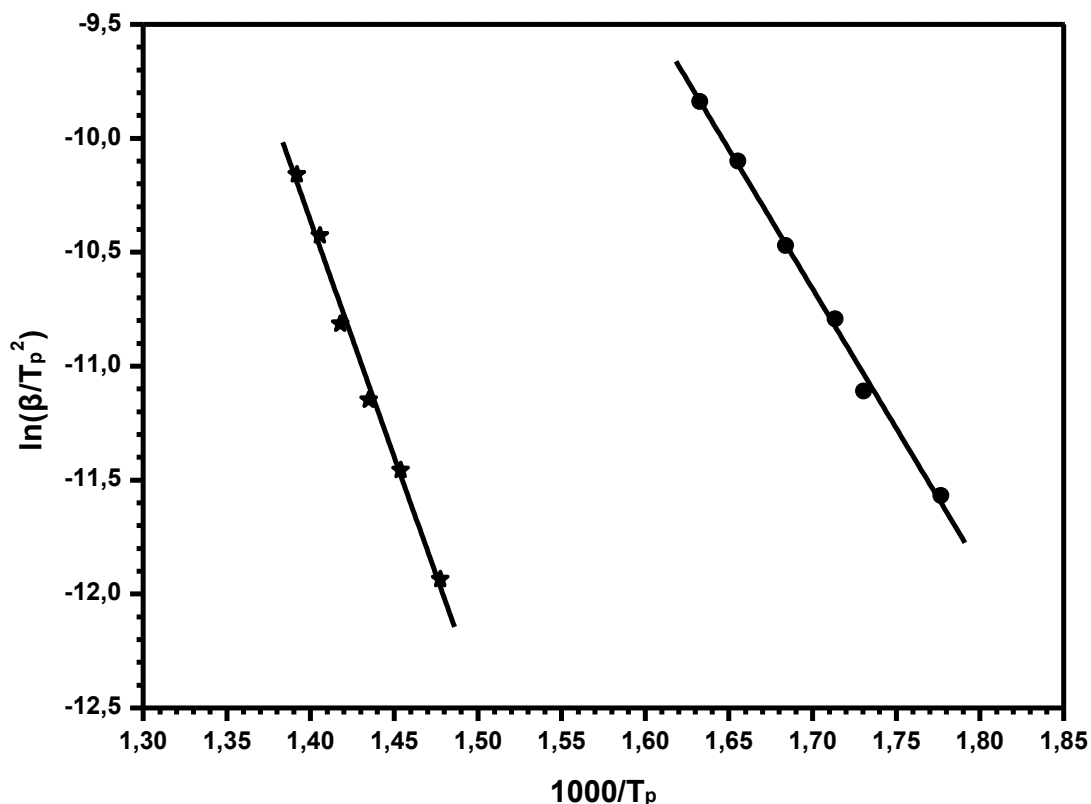
• **p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

Πίνακας 32. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80)

| heat rate ( $\beta$ ) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή $T_{p1}$ (K) | $1000/T_{p1}$ | $\ln\beta/T_{p1}^2$ |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|---------------|---------------------|
| 3                     | 502.71               | 592.45                | 562.86                             | 1.7766        | -11.5674            |
| 5                     | 490.67               | 604.49                | 577.86                             | 1.7305        | -11.1092            |
| 7                     | 518.58               | 609.97                | 583.57                             | 1.7136        | -10.7924            |
| 10                    | 516.39               | 620.91                | 593.89                             | 1.6838        | -10.4708            |
| 15                    | 531.16               | 628.02                | 604.04                             | 1.6555        | -10.0992            |
| 20                    | 545.94               | 642.80                | 612.46                             | 1.6328        | -9.8392             |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate ( $\beta$ ) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή $T_{p2}$ (K) | $1000/T_{p2}$ | $\ln\beta/T_{p2}^2$ | Υπόλειμμα |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|---------------|---------------------|-----------|
| 3                     | 605.04               | 726.53                | 676.83                 | 1.4775        | -11.9362            | 6.85      |
| 5                     | 623.65               | 728.71                | 687.75                 | 1.4540        | -11.4574            | 7.04      |
| 7                     | 623.10               | 737.47                | 696.96                 | 1.4348        | -11.1475            | 6.44      |
| 10                    | 635.69               | 746.77                | 705.26                 | 1.4179        | -10.8145            | 6.02      |
| 15                    | 637.87               | 748.42                | 711.35                 | 1.4058        | -10.4263            | 4.66      |
| 20                    | 652.65               | 761.00                | 718.40                 | 1.3920        | -10.1583            | 6.64      |



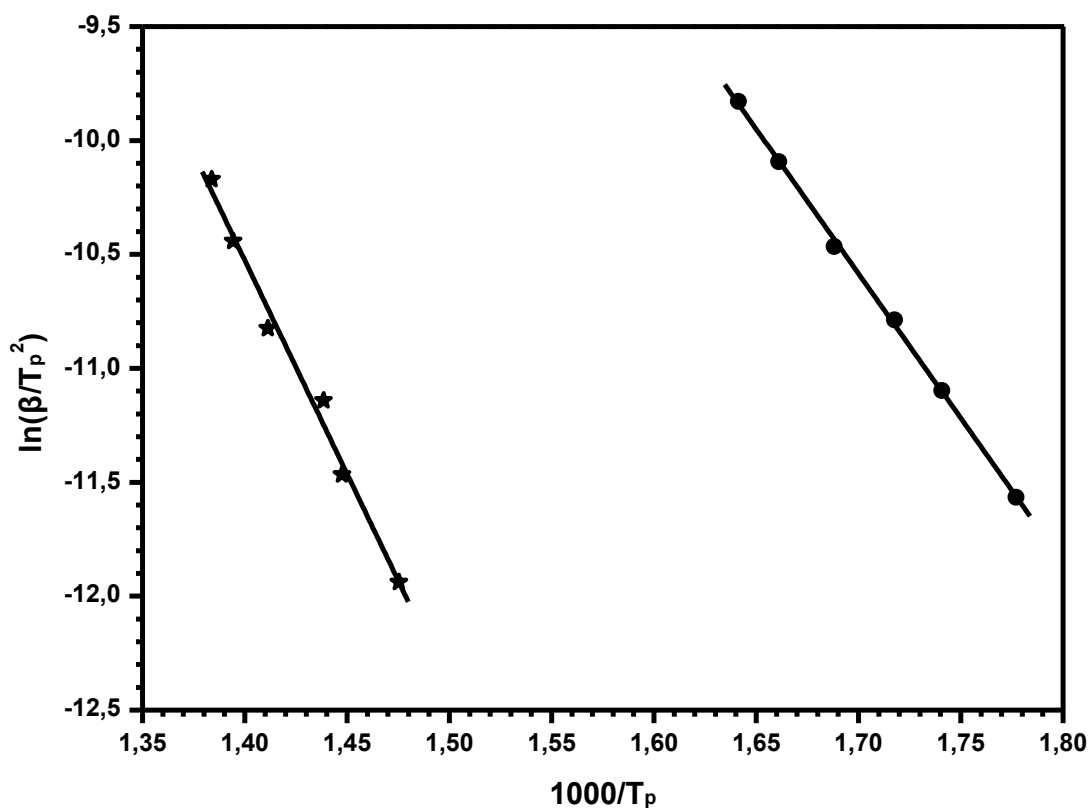
Σχήμα 39. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80)

Πίνακας 33. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA2 (40-60)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 515.84               | 593.55                | 562.73                                    | 1.7771               | -11.5670                         |
| 5             | 526.24               | 601.76                | 574.44                                    | 1.7408               | -11.0974                         |
| 7             | 524.60               | 610.51                | 582.19                                    | 1.7177               | -10.7877                         |
| 10            | 536.09               | 618.72                | 592.38                                    | 1.6881               | -10.4657                         |
| 15            | 549.77               | 629.12                | 602.00                                    | 1.6611               | -10.0925                         |
| 20            | 557.47               | 637.52                | 609.23                                    | 1.6414               | -9.8287                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 613.80               | 722.15                | 677.80                        | 1.4754               | -11.9391                         | 6.67      |
| 5             | 620.91               | 732.00                | 690.86                        | 1.4475               | -11.4664                         | 7.81      |
| 7             | 626.38               | 736.38                | 695.14                        | 1.4386               | -11.1423                         | 6.28      |
| 10            | 638.97               | 748.96                | 708.59                        | 1.4113               | -10.8240                         | 6.87      |
| 15            | 645.54               | 751.15                | 717.18                        | 1.3944               | -10.4426                         | 5.60      |
| 20            | 649.35               | 759.41                | 722.65                        | 1.3838               | -10.1701                         | 5.89      |



Σχήμα 40. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA2 (40-60)

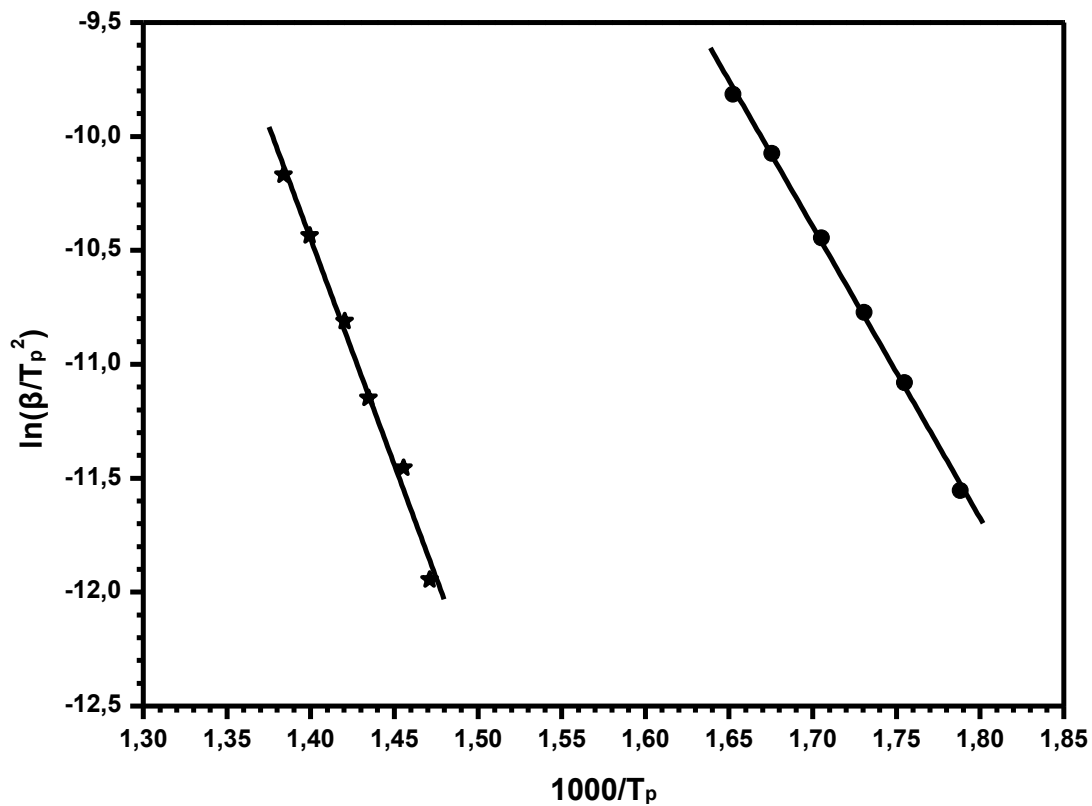


Πίνακας 34. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 519.26               | 587.03                | 559.25                                    | 1.7881               | -11.5546                         |
| 5             | 518.35               | 596.59                | 569.84                                    | 1.7549               | -11.0813                         |
| 7             | 534.27               | 605.68                | 577.76                                    | 1.7308               | -10.7724                         |
| 10            | 533.36               | 612.50                | 586.43                                    | 1.7052               | -10.4455                         |
| 15            | 535.64               | 623.42                | 596.78                                    | 1.6757               | -10.0750                         |
| 20            | 544.28               | 632.52                | 605.20                                    | 1.6523               | -9.8154                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 618.42               | 720.75                | 679.79                        | 1.4710               | -11.9450                         | 6.70      |
| 5             | 621.60               | 726.67                | 687.07                        | 1.4555               | -11.4554                         | 8.45      |
| 7             | 630.70               | 733.94                | 697.10                        | 1.4345               | -11.1479                         | 7.40      |
| 10            | 634.34               | 740.77                | 704.09                        | 1.4203               | -10.8112                         | 6.63      |
| 15            | 644.34               | 752.14                | 714.57                        | 1.3994               | -10.4353                         | 6.77      |
| 20            | 653.44               | 755.32                | 722.58                        | 1.3839               | -10.1699                         | 6.30      |



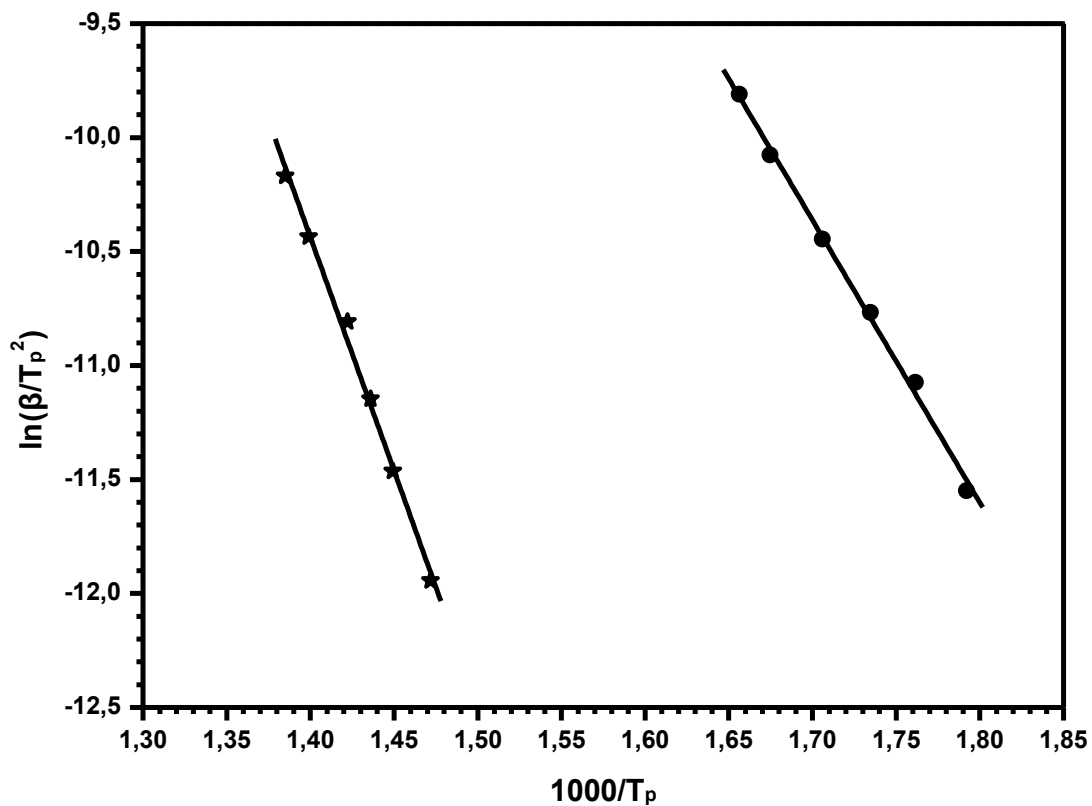
Σχήμα 41. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50)

Πίνακας 35. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 501.98               | 585.67                | 557.98                                    | 1.7922               | -11.5500                         |
| 5             | 499.71               | 595.68                | 567.69                                    | 1.7615               | -11.0737                         |
| 7             | 506.98               | 607.05                | 576.49                                    | 1.7346               | -10.7680                         |
| 10            | 510.17               | 614.78                | 586.20                                    | 1.7059               | -10.4447                         |
| 15            | 517.90               | 624.33                | 597.12                                    | 1.6747               | -10.0762                         |
| 20            | 531.09               | 630.24                | 603.78                                    | 1.6562               | -9.8107                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 611.59               | 723.03                | 679.40                        | 1.4719               | -11.9438                         | 7.71      |
| 5             | 616.60               | 731.21                | 690.02                        | 1.4492               | -11.4640                         | 9.37      |
| 7             | 624.33               | 744.40                | 696.42                        | 1.4359               | -11.1460                         | 8.08      |
| 10            | 632.52               | 752.59                | 703.12                        | 1.4222               | -10.8085                         | 6.57      |
| 15            | 643.43               | 760.78                | 714.79                        | 1.3990               | -10.4359                         | 7.90      |
| 20            | 646.62               | 756.69                | 722.01                        | 1.3850               | -10.1683                         | 6.60      |



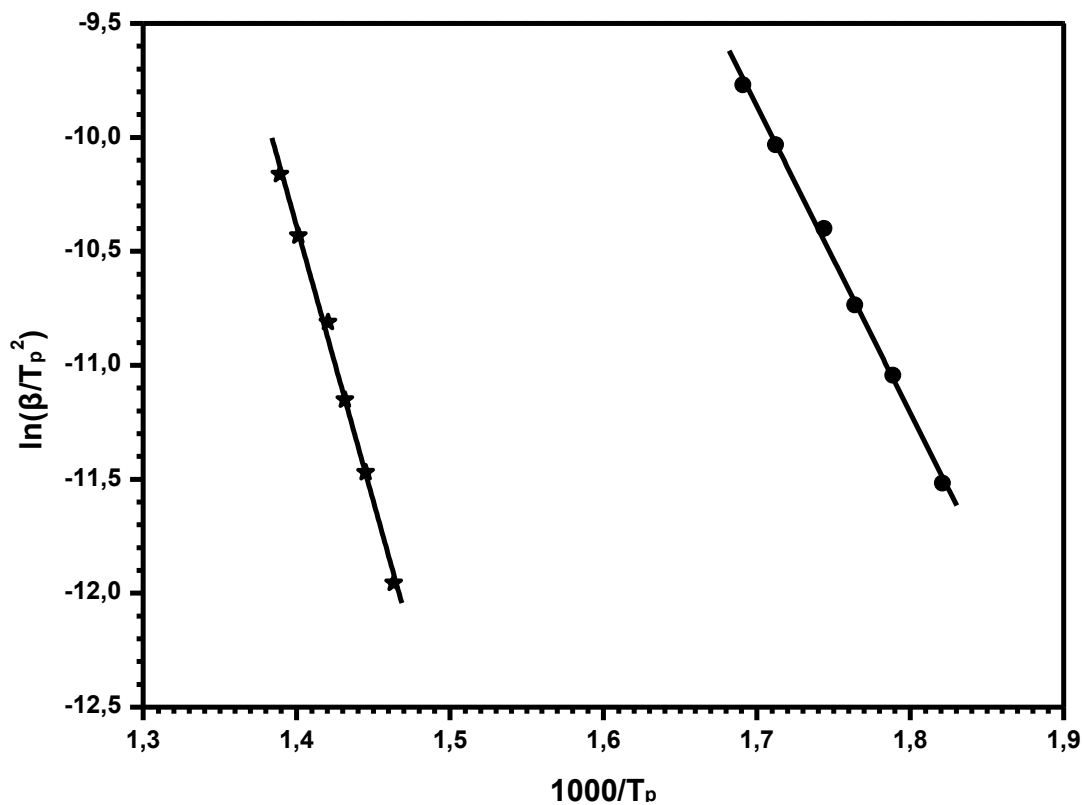
Σχήμα 42. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40)

Πίνακας 36. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20)

| heat rate (β) | αρχή 1ης κορυφής (K) | τέλος 1ης κορυφής (K) | 1 <sup>η</sup> κορυφή T <sub>p1</sub> (K) | 1000/T <sub>p1</sub> | lnβ/T <sub>p1</sub> <sup>2</sup> |
|---------------|----------------------|-----------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| 3             | 511.08               | 583.40                | 549.10                                    | 1.8212               | -11.5179                         |
| 5             | 523.81               | 593.86                | 559.04                                    | 1.7888               | -11.0430                         |
| 7             | 531.09               | 598.86                | 566.96                                    | 1.7638               | -10.7347                         |
| 10            | 535.18               | 605.68                | 573.41                                    | 1.7440               | -10.4006                         |
| 15            | 543.82               | 619.78                | 584.03                                    | 1.7122               | -10.0319                         |
| 20            | 549.28               | 626.15                | 591.34                                    | 1.6911               | -9.7691                          |

(Συνέχεια Πίνακα)

| heat rate (β) | αρχή 2ης κορυφής (K) | τέλος 2ης κορυφής (K) | 2η κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p2</sub> | lnβ/T <sub>p2</sub> <sup>2</sup> | Υπόλειμμα |
|---------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------|
| 3             | 600.68               | 733.03                | 683.36                        | 1.4634               | -11.9554                         | 8.74      |
| 5             | 609.32               | 743.50                | 691.93                        | 1.4452               | -11.4695                         | 7.22      |
| 7             | 620.24               | 741.68                | 698.54                        | 1.4316               | -11.1521                         | 8.09      |
| 10            | 623.42               | 751.23                | 703.90                        | 1.4207               | -10.8107                         | 6.50      |
| 15            | 636.61               | 760.78                | 713.65                        | 1.4012               | -10.4327                         | 6.71      |
| 20            | 637.52               | 767.60                | 719.86                        | 1.3892               | -10.1624                         | 6.93      |



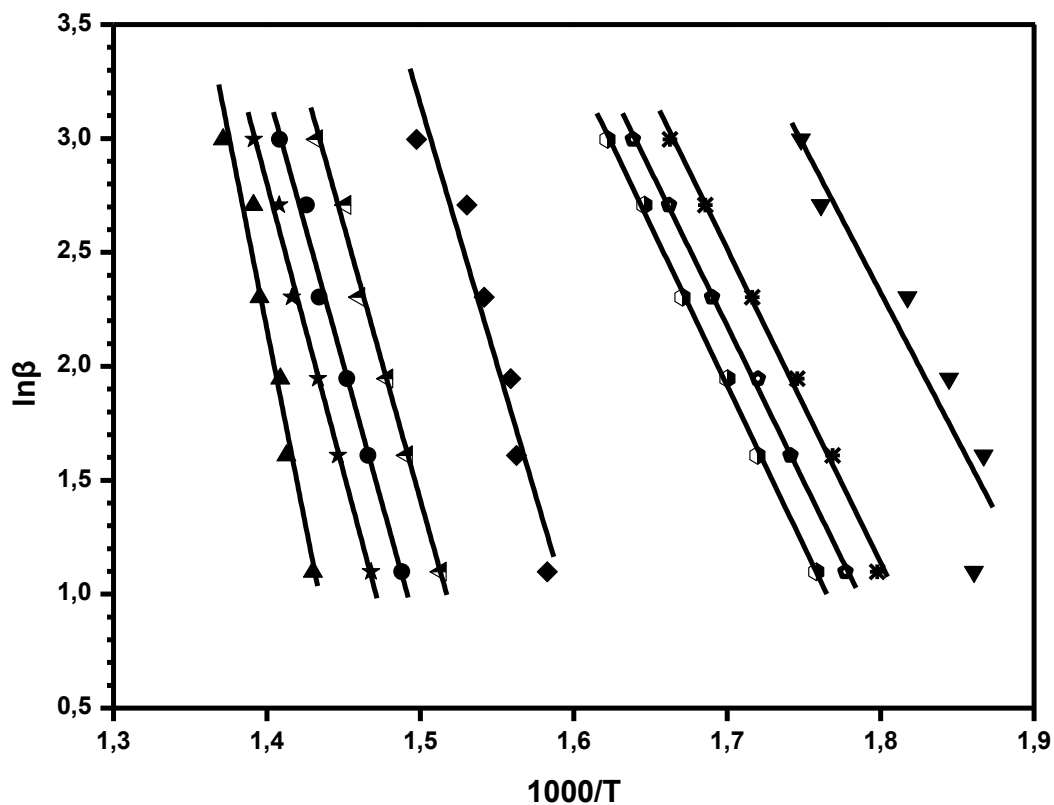
Σχήμα 43. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20)

**Πίνακας 37. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| <b>sample</b> | <b>slope1</b> | <b>slope2</b> | <b>Ea1</b> | <b>Ea2</b> |
|---------------|---------------|---------------|------------|------------|
| PDMAEMA 2     | -12.55        | -26.09        | 104.32     | 216.90     |
| 20-80         | -12.24        | -20.73        | 101.72     | 172,35     |
| 40-60         | -12.70        | -18.74        | 105.56     | 155,81     |
| 50-50         | -12.80        | -19.82        | 106.41     | 164,76     |
| 60-40         | -12.40        | -20.48        | 103.05     | 170,26     |
| 80-20         | -13.46        | -24.13        | 111.87     | 200,59     |
| PVP           | -23.94        | -             | 199.02     | -          |

Πίνακας 38. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80)

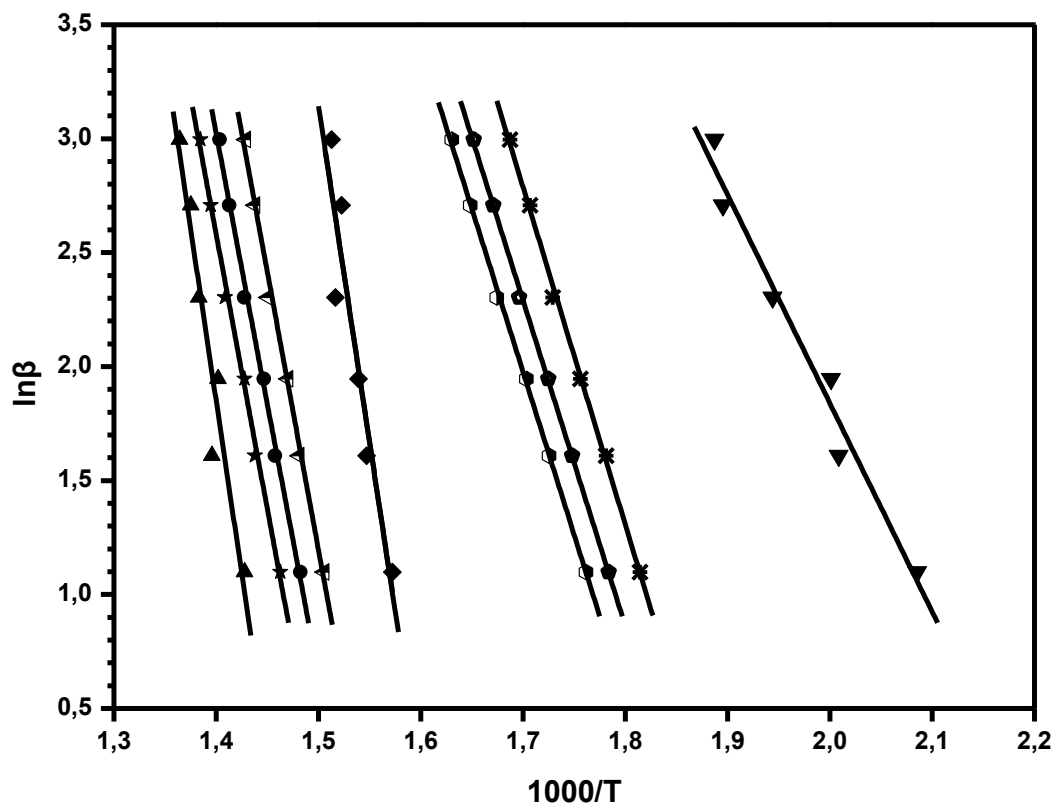
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 264.23    | 262.42    | 268.95    | 277.03       | 294.67       | 298.92       |
| <b>a=0.2</b>            | 283.11    | 292.28    | 299.69    | 309.51       | 320.11       | 328.32       |
| <b>a=0.3</b>            | 289.56    | 301.10    | 308.24    | 318.51       | 328.52       | 337.10       |
| <b>a=0.4</b>            | 295.64    | 308.35    | 315.00    | 325.34       | 334.32       | 343.39       |
| <b>a=0.5</b>            | 358.71    | 366.82    | 368.33    | 375.57       | 380.35       | 394.64       |
| <b>a=0.6</b>            | 387.71    | 397.45    | 403.27    | 411.67       | 415.97       | 424.85       |
| <b>a=0.7</b>            | 398.88    | 409.05    | 415.49    | 424.18       | 428.15       | 436.96       |
| <b>a=0.8</b>            | 408.09    | 418.20    | 424.54    | 432.88       | 437.01       | 445.52       |
| <b>a=0.9</b>            | 426.12    | 434.70    | 436.75    | 443.55       | 445.69       | 455.98       |



Σχήμα 44. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80)

Πίνακας 39. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (40-60)

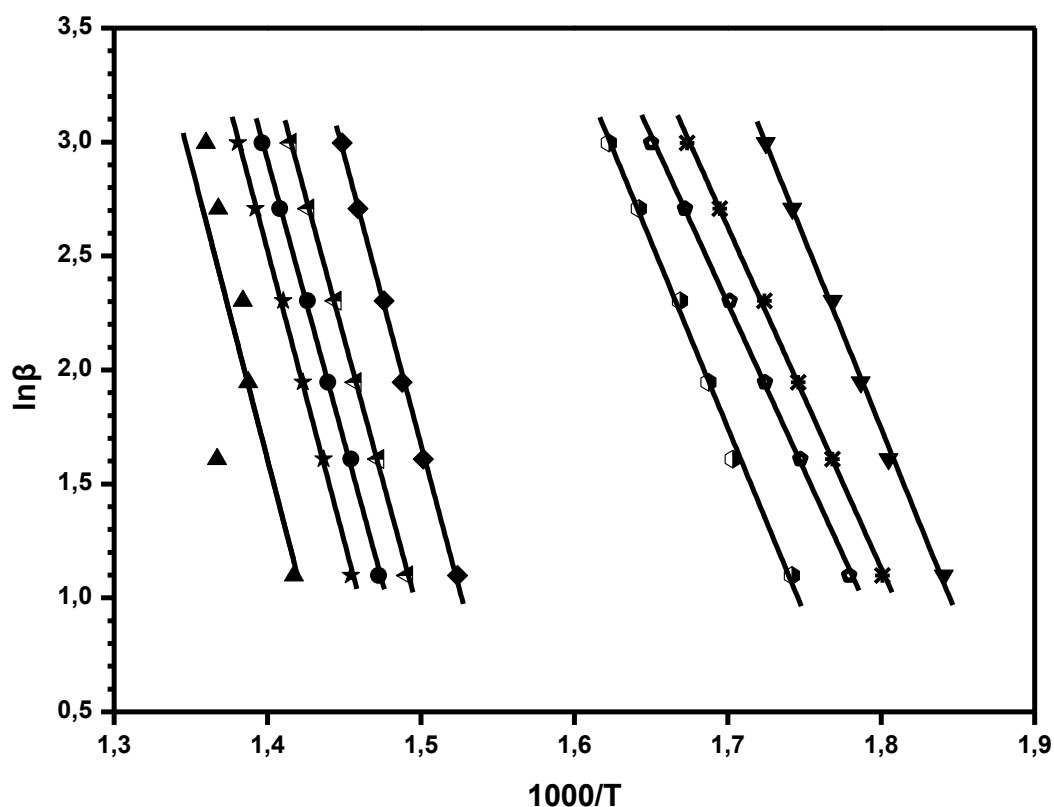
| heat rate ( $\beta$ ) | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$            | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                       | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion $a=0.1$    | 206.35    | 224.72    | 226.56    | 241.21       | 254.43       | 256.71       |
| $a=0.2$               | 278.06    | 288.30    | 296.28    | 305.18       | 312.79       | 319.58       |
| $a=0.3$               | 287.47    | 298.93    | 306.68    | 316.39       | 325.29       | 332.18       |
| $a=0.4$               | 294.46    | 306.39    | 313.90    | 324.09       | 333.47       | 340.18       |
| $a=0.5$               | 362.91    | 373.23    | 376.58    | 386.30       | 383.72       | 387.91       |
| $a=0.6$               | 390.99    | 402.01    | 406.98    | 416.15       | 422.19       | 426.68       |
| $a=0.7$               | 401.40    | 413.02    | 418.03    | 427.44       | 434.61       | 439.40       |
| $a=0.8$               | 410.43    | 422.21    | 427.19    | 436.66       | 443.88       | 449.05       |
| $a=0.9$               | 427.30    | 443.17    | 440.16    | 449.93       | 454.01       | 459.82       |



Σχήμα 45. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (40-60)

Πίνακας 40. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50)

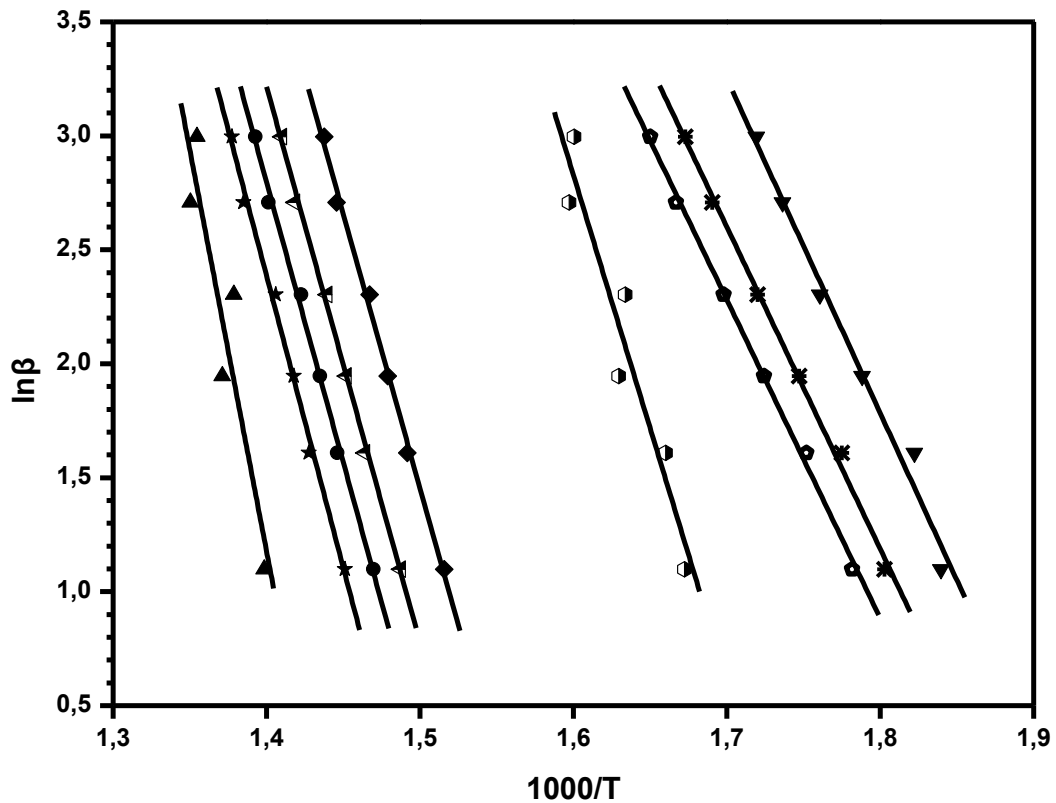
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 270.10    | 280.93    | 286.56    | 292.31       | 300.85       | 306.63       |
| <b>a=0.2</b>            | 282.19    | 292.42    | 299.60    | 306.93       | 316.92       | 324.40       |
| <b>a=0.3</b>            | 288.93    | 299.14    | 306.83    | 314.67       | 324.91       | 332.82       |
| <b>a=0.4</b>            | 300.92    | 313.99    | 319.46    | 326.05       | 335.78       | 343.20       |
| <b>a=0.5</b>            | 383.11    | 392.80    | 399.01    | 404.41       | 412.32       | 417.18       |
| <b>a=0.6</b>            | 397.54    | 406.13    | 413.05    | 419.23       | 427.89       | 433.49       |
| <b>a=0.7</b>            | 406.04    | 414.45    | 421.59    | 428.05       | 437.02       | 442.99       |
| <b>a=0.8</b>            | 414.38    | 422.92    | 429.56    | 435.95       | 445.16       | 451.16       |
| <b>a=0.9</b>            | 432.36    | 458.29    | 447.55    | 449.40       | 457.83       | 462.22       |



Σχήμα 46. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (50-50)

Πίνακας 41. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40)

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 270.48    | 275.59    | 286.07    | 294.82       | 302.81       | 308.48       |
| <b>a=0.2</b>            | 281.58    | 290.24    | 299.25    | 308.22       | 318.40       | 324.58       |
| <b>a=0.3</b>            | 288.08    | 297.66    | 306.76    | 315.77       | 326.72       | 332.85       |
| <b>a=0.4</b>            | 324.76    | 329.19    | 340.51    | 338.90       | 352.88       | 351.63       |
| <b>a=0.5</b>            | 386.56    | 397.25    | 403.03    | 408.41       | 418.59       | 422.51       |
| <b>a=0.6</b>            | 399.18    | 409.80    | 415.47    | 421.45       | 431.75       | 436.05       |
| <b>a=0.7</b>            | 407.29    | 418.32    | 423.79    | 429.78       | 440.46       | 444.80       |
| <b>a=0.8</b>            | 415.98    | 427.38    | 432.23    | 438.02       | 448.87       | 452.89       |
| <b>a=0.9</b>            | 441.96    | 500.13    | 456.17    | 452.15       | 467.37       | 465.07       |

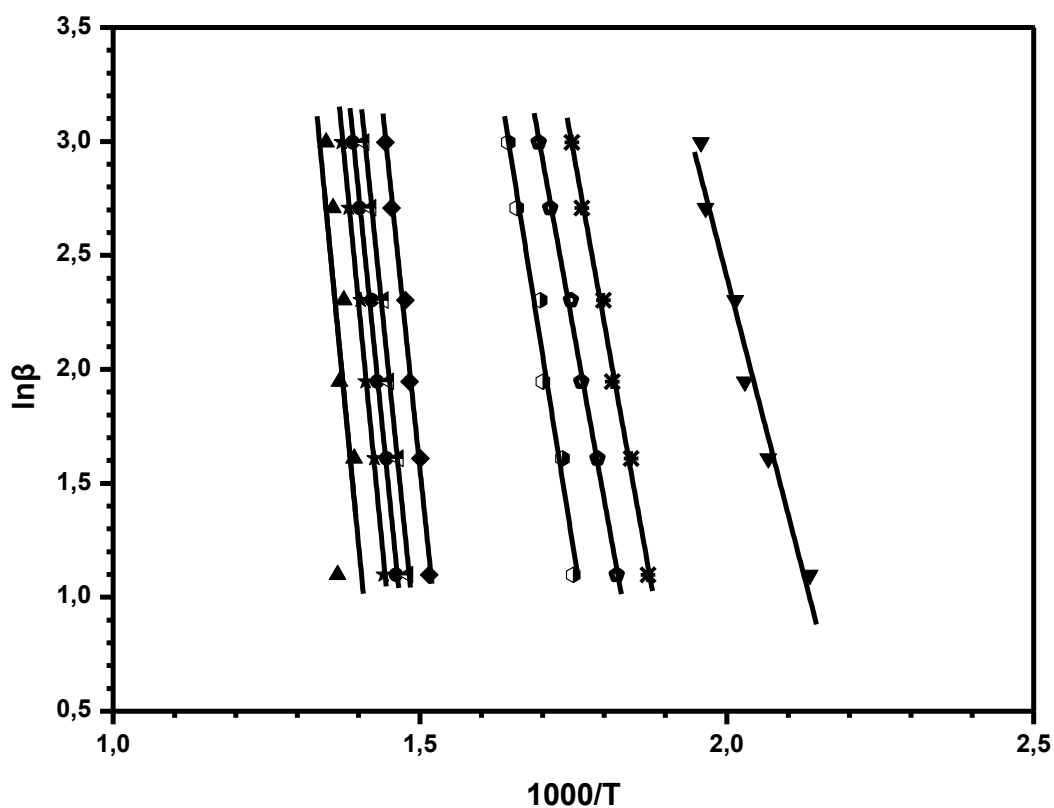


Σχήμα 47. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (60-40)



Πίνακας 42. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20)

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 458.86    | 444.90    | 457.13    | 453.72       | 462.86       | 469.07       |
| <b>a=0.2</b>            | 420.88    | 428.04    | 435.37    | 439.49       | 449.20       | 455.30       |
| <b>a=0.3</b>            | 411.29    | 418.78    | 425.97    | 430.29       | 440.19       | 446.11       |
| <b>a=0.4</b>            | 402.36    | 409.63    | 416.79    | 420.95       | 430.84       | 436.43       |
| <b>a=0.5</b>            | 386.85    | 393.25    | 401.20    | 404.22       | 414.70       | 419.41       |
| <b>a=0.6</b>            | 298.19    | 303.97    | 314.95    | 316.41       | 329.98       | 335.07       |
| <b>a=0.7</b>            | 276.15    | 285.59    | 294.04    | 299.46       | 310.77       | 317.27       |
| <b>a=0.8</b>            | 261.20    | 269.16    | 278.33    | 282.81       | 293.76       | 299.12       |
| <b>a=0.9</b>            | 195.11    | 210.46    | 219.61    | 223.48       | 235.64       | 237.58       |



Σχήμα 48. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (80-20)

**Πίνακας 43. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| <b>conversion</b> | <b>PDMAEMA</b> | <b>20-80</b> | <b>40-60</b> | <b>50-50</b> | <b>60-40</b> | <b>80-20</b> | <b>NVP</b> |
|-------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| a=0.1             | -15.59         | -12.87       | -9.15        | -16.64       | -14.67       | -10.42       | -7.00      |
| a=0.2             | -14.52         | -13.77       | -14.81       | -14.97       | -14.13       | -14.95       | -20.85     |
| a=0.3             | -14.18         | -13.69       | -14.29       | -14.72       | -13.98       | -14.86       | -23.07     |
| a=0.4             | -14.30         | -14.10       | -14.30       | -16.33       | -22.21       | -16.90       | -23.71     |
| a=0.5             | -23.14         | -22.87       | -29.53       | -25.36       | -24.07       | -25.86       | -24.00     |
| a=0.6             | -23.75         | -24.14       | -24.40       | -24.83       | -24.37       | -26.35       | -24.25     |
| a=0.7             | -29.12         | -24.27       | -23.76       | -24.72       | -24.58       | -26.57       | -24.44     |
| a=0.8             | -25.56         | -25.36       | -24.11       | -25.49       | -25.61       | -27.61       | -24.64     |
| a=0.9             | -44.90         | -34.16       | -30.24       | -26.05       | -35.21       | -27.82       | -24.50     |

**Πίνακας 44. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2**

| <b>conversion</b> | <b>PDMAEMA</b> | <b>20-80</b> | <b>40-60</b> | <b>50-50</b> | <b>60-40</b> | <b>80-20</b> | <b>NVP</b> |
|-------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| a=0.1             | 129.63         | 107.00       | 76.06        | 138.31       | 121.95       | 86.65        | 58.16      |
| a=0.2             | 120.72         | 114.47       | 123.13       | 124.42       | 117.50       | 124.26       | 173.38     |
| a=0.3             | 117.92         | 113.81       | 118.82       | 122.41       | 116.22       | 123.53       | 191.77     |
| a=0.4             | 118.89         | 117.21       | 118.93       | 135.73       | 184.68       | 140.47       | 197.11     |
| a=0.5             | 192.38         | 190.13       | 245.50       | 210.84       | 200.16       | 214.99       | 199.53     |
| a=0.6             | 197.43         | 200.66       | 202.89       | 206.41       | 202.63       | 219.10       | 201.63     |
| a=0.7             | 242.07         | 201.80       | 197.57       | 205.55       | 204.35       | 220.94       | 203.17     |
| a=0.8             | 212.52         | 210.84       | 200.48       | 211.94       | 212.89       | 229.53       | 204.84     |
| a=0.9             | 373.31         | 283.97       | 251.44       | 216.59       | 292.74       | 231.25       | 203.69     |

Από τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης των συμπολυμερών με CTA 2 παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά ανάμεσα σε αυτό και στο CTA 1. Και αυτό γιατί δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά στους λόγους δραστηκότητας και άρα στη σύσταση και στη δομή των συμπολυμερών.

### 3.4 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA).

#### 3.4.1 Μοριακά χαρακτηριστικά.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών που συντέθηκαν δίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 45. Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 1

| αναλογία<br>mol<br>τροφοδοσίας<br>NVP:BzMA | Απόδοση<br>% | $M_w$<br>$\times 10^3$<br>(Dalton) | $M_w / M_n$ | αναλογία<br>mol<br>συμπολυμερούς<br>NVP : BzMA | αναλογία<br>βάρους<br>συμπολυμερούς<br>NVP : BzMA |
|--|--------------|------------------------------------|-------------|--|---|
| 80 : 20                                    | 6.0          | 377                                | 1.21        | 33.78 : 66.22                                  | 24.32 : 75.68                                     |
| 60 : 40                                    | 14.5         | 391                                | 1.19        | 20.23 : 79.77                                  | 13.78 : 86.22                                     |
| 50 : 50                                    | 6.44         | 472                                | 1.14        | 15.26 : 84.74                                  | 10.19 : 89.81                                     |
| 40 : 60                                    | 15.3         | 367                                | 1.16        | 10.44 : 89.56                                  | 06.84 : 93.16                                     |
| 20 : 80                                    | 9.6          | 432                                | 1.14        | 4.10 : 95.90                                   | 02.62 : 97.38                                     |

Πίνακας 46. Στατιστικά Συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

| αναλογία<br>mol<br>τροφοδοσίας<br>NVP:BzMA | Απόδοση<br>% | $M_w$<br>$\times 10^3$<br>(Dalton) | $M_w / M_n$ | αναλογία<br>mol<br>συμπολυμερούς<br>NVP:BzMA | αναλογία<br>βάρους<br>συμπολυμερούς<br>NVP:BzMA |
|--|--------------|------------------------------------|-------------|--|---|
| 80 : 20                                    | 12.7         | 140                                | 1.42        | 34.50 : 65.50                                | 24.91 : 75.08                                   |
| 60 : 40                                    | 13.0         | 284                                | 1.25        | 19.30 : 80.70                                | 13.10 : 86.90                                   |
| 50 : 50                                    | 23.0         | 280                                | 1.37        | 16.07 : 83.93                                | 10.77 : 89.23                                   |
| 40 : 60                                    | 11.3         | 323                                | 1.25        | 10.97 : 89.03                                | 07.22 : 92.78                                   |
| 20 : 80                                    | 24.4         | 359                                | 1.24        | 4.89 : 95.11                                 | 03.14 : 96.86                                   |

Τα  $M_w$  και  $M_w/M_n$  προκύπτουν από SEC/ $CHCl_3$  (Παράρτημα I, Σχήματα 4, 5).

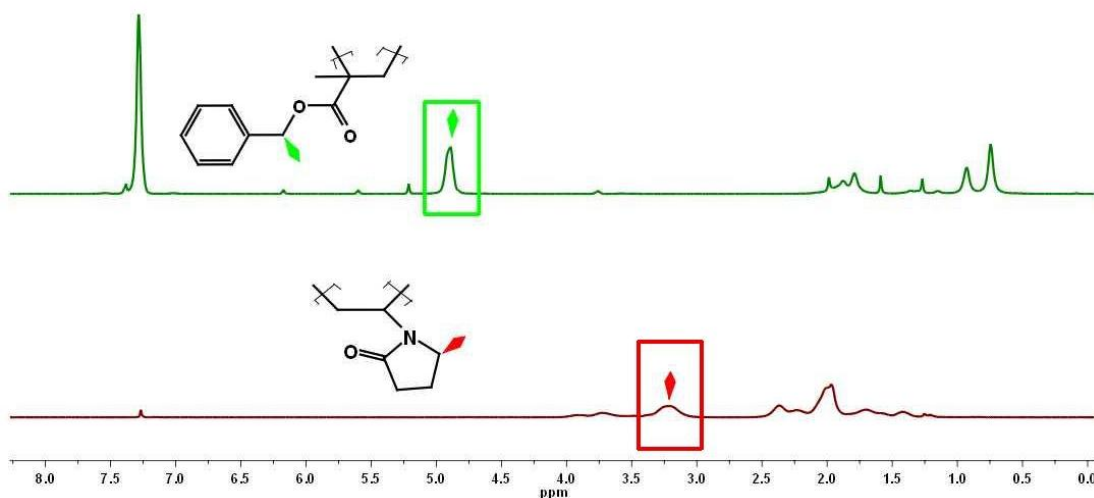
Η σύσταση προκύπτει από  $^1H$  MNR και τα αντίστοιχα φάσματα είναι τα 14 ως 23 του Παραρτήματος II. Οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τις ολοκληρώσεις που φαίνονται στο επόμενο σχήμα.

Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν έχουν υποκίτρινο χρώμα και τη χαρακτηριστική οσμή του CTA, λόγω των ακραίων ομάδων.

Από τα αποτελέσματα με CTA 1 παρατηρείται ότι οι κατανομές είναι σχετικά στενές και τα μοριακά βάρη είναι μεγάλα.

Από τα αποτελέσματα με CTA 2 παρατηρείται ότι ενώ οι κατανομές είναι σχετικά στενές, δεν είναι τόσο στενές όσο αυτές με το CTA 1.

Και εδώ τα μοριακά βάρη παρουσιάζονται αρκετά μεγάλα.



Σχήμα 49. Συγκριτικό φάσμα 1H NMR των ομοπολυμερών PVP και PBzMA.

### 3.4.2 Λόγοι δραστικότητας και δομικές παράμετροι

- Συμπολυμερές  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1

Για τη μελέτη των λόγων δραστικότητας, θα εφαρμοστεί η ίδια μέθοδος όπως στα συμπολυμερή  $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ .

Έτσι, τα δεδομένα για τους λόγους δραστικότητας δίνονται στον παρακάτω πίνακα, ενώ, τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στο Σχήμα 49.

Πίνακας 47. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | M(BzMA) | dM(BzMA) | M(NVP) | dM(NVP) | Απόδοση | H       | G       |
|--------------------|---------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 80/20              | 0.1999  | 0.6622   | 0.8001 | 0.3378  | 0.060   | 0.03184 | 0.12239 |
| 60/40              | 0.4009  | 0.7977   | 0.5991 | 0.2023  | 0.145   | 0.11356 | 0.49947 |
| 50/50              | 0.4998  | 0.8474   | 0.5002 | 0.1526  | 0.064   | 0.17979 | 0.81926 |
| 40/60              | 0.6019  | 0.8956   | 0.3981 | 0.1044  | 0.153   | 0.26647 | 1.33569 |
| 20/80              | 0.7944  | 0.9590   | 0.2056 | 0.0410  | 0.096   | 0.63826 | 3.69862 |

(Συνέχεια Πίνακα)

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | 1/H      | G/H     | η       | ξ       |
|--------------------|----------|---------|---------|---------|
| 80/20              | 31.40454 | 3.84373 | 0.18258 | 0.70178 |
| 60/40              | 8.80583  | 4.39821 | 0.44339 | 1.95010 |
| 50/50              | 5.56197  | 4.55672 | 0.55775 | 2.54150 |
| 40/60              | 3.75275  | 5.01249 | 0.65147 | 3.26547 |
| 20/80              | 1.56676  | 5.79486 | 0.81742 | 4.73684 |

Οι λόγοι δραστικότητας για τα συμπολυμερή  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1 δίνονται συγκεντρωτικά στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 48. Λόγοι Δραστικότητας για το συμπολυμερές p(NVP-co-BzMA) με CTA 1

| Μέθοδος | r BzMA | r NVP |
|---------|--------|-------|
| F-R     | 5.99   | 0.18  |
| IF-R    | 5.22   | 0.05  |
| K-T     | 5.56   | 0.09  |
| COPOINT | 5.37   | 0.03  |

Οι δυάδες αλληλουχιών και το μέσο μήκος των αλληλουχιών δίνονται στον επόμενο πίνακα, ενώ τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στο Σχήμα 50.

Πίνακας 49. Δυάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | M(BzMA) - M(BzMA) | M(NVP) - M(NVP) | M(BzMA) - M(NVP) | μ(BzMA)   | μ(NVP)  |
|--------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------|---------|
| 80/20              | 0.35853           | 0.03413         | 0.60733          | 11.52110  | 1.01581 |
| 60/40              | 0.60816           | 0.01276         | 0.37908          | 22.16291  | 1.00786 |
| 50/50              | 0.70217           | 0.00737         | 0.29045          | 30.80338  | 1.00558 |
| 40/60              | 0.79471           | 0.00351         | 0.20179          | 47.04105  | 1.00361 |
| 20/80              | 0.91855           | 0.00055         | 0.08090          | 126.53000 | 1.00133 |

- Συμπολυμερές p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

Ομοίως, για το συμπολυμερές με CTA2 ισχύουν τα παρακάτω. Τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στα Σχήματα 51 και 52.

Πίνακας 50. Δεδομένα για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας του p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | M(BzMA) | dM(BzMA) | M(NVP) | dM(NVP) | Απόδοση | H       | G       |
|--------------------|---------|----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 80/20              | 0.1996  | 0.6550   | 0.8004 | 0.3450  | 0.127   | 0.03276 | 0.11802 |
| 60/40              | 0.4010  | 0.8070   | 0.5990 | 0.1930  | 0.130   | 0.10718 | 0.50935 |
| 50/50              | 0.4986  | 0.8393   | 0.5014 | 0.1607  | 0.233   | 0.18934 | 0.80402 |
| 40/60              | 0.5902  | 0.8903   | 0.4098 | 0.1097  | 0.113   | 0.25558 | 1.26276 |
| 20/80              | 0.7957  | 0.9511   | 0.2043 | 0.0489  | 0.244   | 0.77991 | 3.69452 |

(Συνέχεια Πίνακα)

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | 1/H      | G/H     | ξ       | η       | ξ ext   | η ext   |
|--------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 80/20              | 30.52919 | 3.60321 | 0.17008 | 0.61284 | 0.10098 | 0.49148 |
| 60/40              | 9.32999  | 4.75219 | 0.40141 | 1.90756 | 0.32790 | 1.82687 |
| 50/50              | 5.28160  | 4.24649 | 0.54225 | 2.30266 | 0.41823 | 2.27981 |
| 40/60              | 3.91269  | 4.94077 | 0.61524 | 3.03977 | 0.57132 | 3.09194 |
| 20/80              | 1.28220  | 4.73710 | 0.82992 | 3.93141 | 0.78253 | 4.31668 |

Πίνακας 51. Λόγοι Δραστικότητας για το συμπολυμερές p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

| Μέθοδος | r BzMA | r NVP |
|---------|--------|-------|
| F-R     | 4.78   | 0.03  |
| IF-R    | 4.86   | 0.04  |
| K-T     | 4.81   | 0.03  |
| ext K-T | 5.52   | 0.01  |
| COPOINT | 5.47   | 0.02  |

Πίνακας 52. Δυάδες αλληλουχιών και Μέσο μήκος των αλληλουχιών του p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

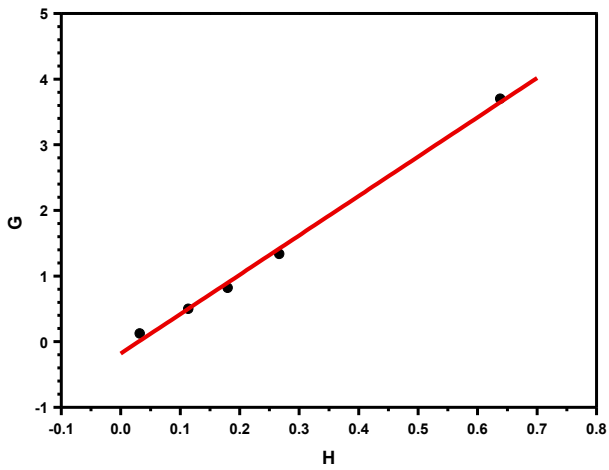
| Δείγμα<br>NVP/BzMA | M(BzMA) - M(BzMA) | M(NVP) - M(NVP) | M(BzMA) - M(NVP) | μ(BzMA)   | μ(NVP)  |
|--------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------|---------|
| 80/20              | 0.33422           | 0.02422         | 0.64156          | 11.38697  | 1.01053 |
| 60/40              | 0.62182           | 0.00782         | 0.37036          | 23.87615  | 1.00478 |
| 50/50              | 0.68406           | 0.00546         | 0.31048          | 29.57380  | 1.00383 |
| 40/60              | 0.78317           | 0.00257         | 0.21426          | 45.40138  | 1.00246 |
| 20/80              | 0.90272           | 0.00051         | 0.09676          | 107.41039 | 1.00103 |

- **Συμπεράσματα από τη μελέτη των λόγων δραστικότητας**

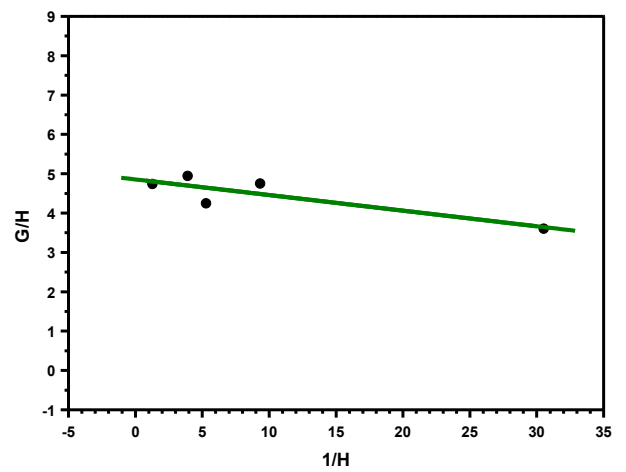
Από τους λόγους δραστικότητας παρατηρείται ότι υπάρχει μεγαλύτερη τάση εισαγωγής του NVP στα συμπολυμερή του BzMA απ' ό,τι στα συμπολυμερή του DMAEMA.

Τα CTA 1 και CTA 2 παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά μεταξύ τους, οπότε και στις δύο σειρές πειραμάτων οι λόγοι δραστικότητας των δύο μονομερών εμφανίζονται με πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ τους.

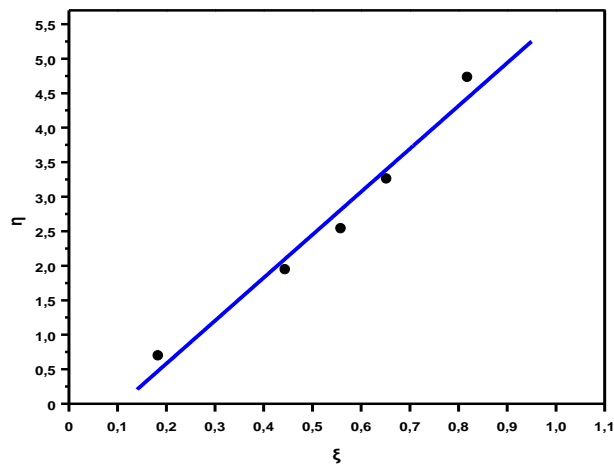
Συνεπώς, και εδώ, όπως και στα συμπολυμερή με DMAEMA, θα προϊόντα θα μοιάζουν με pseudo-diblocks, όμως ο διαχωρισμός δεν είναι τόσο καλός όσο με το DMAEMA.



Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross

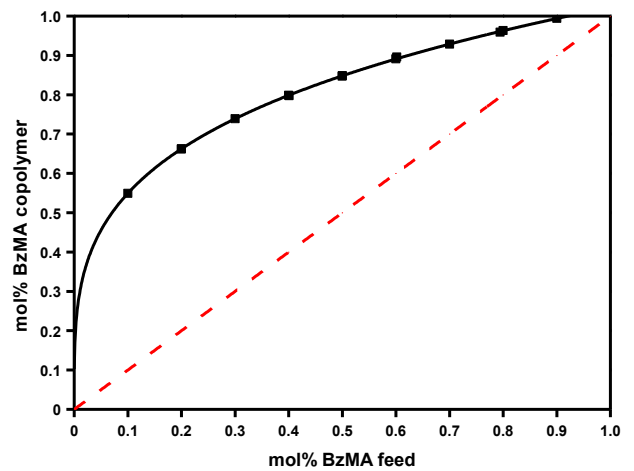
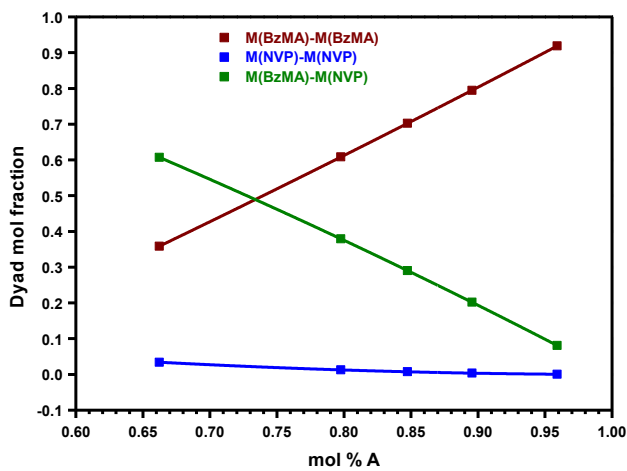


Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross

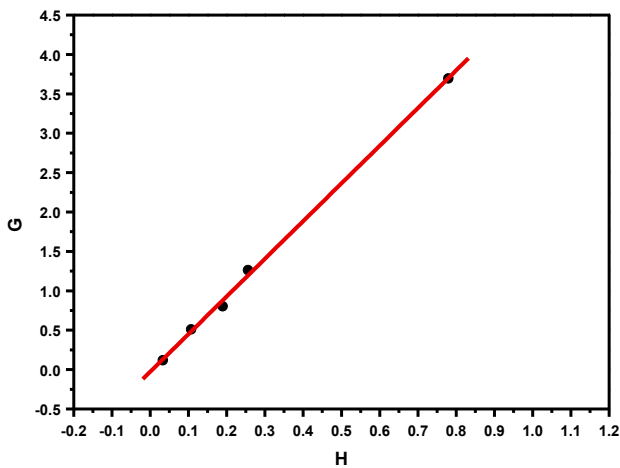


Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös

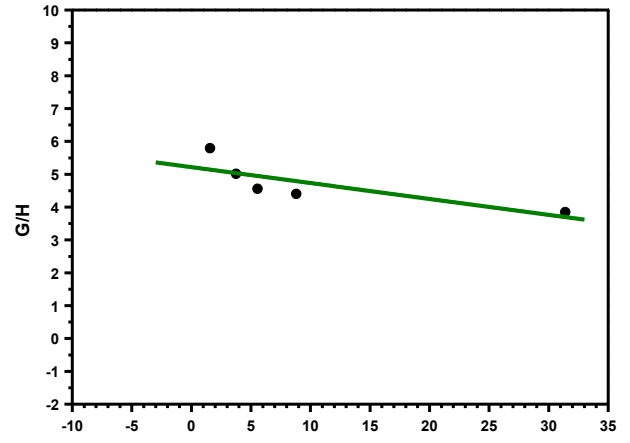
Σχήμα 50. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηκότητας του  $r(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1



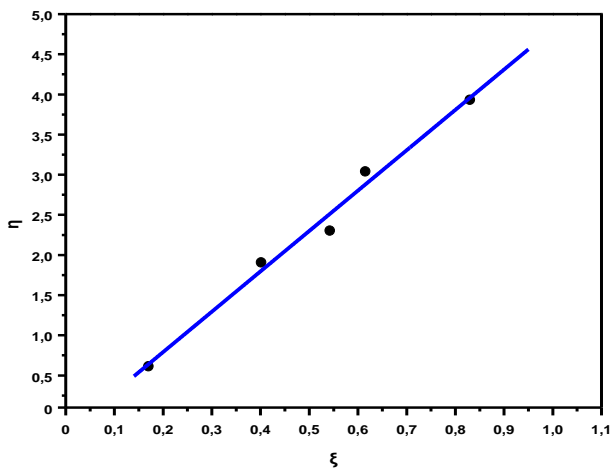
Σχήμα 51. Διάδες αλληλουχιών για το  $r(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1 και δεδομένα συμπολυμερισμού.



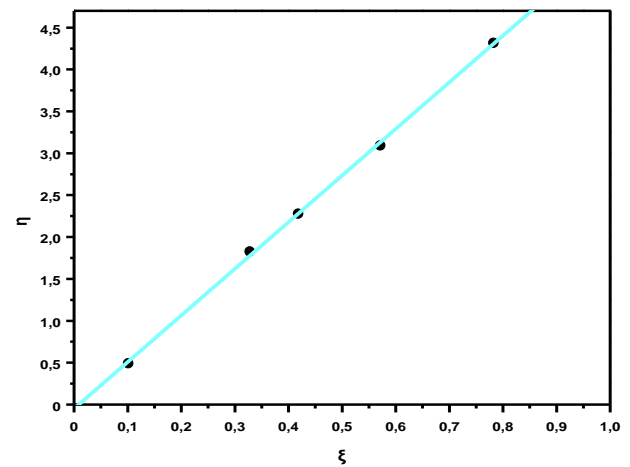
Διάγραμμα μεθόδου Finemann-Ross



Διάγραμμα μεθόδου αντίστροφης Finemann-Ross

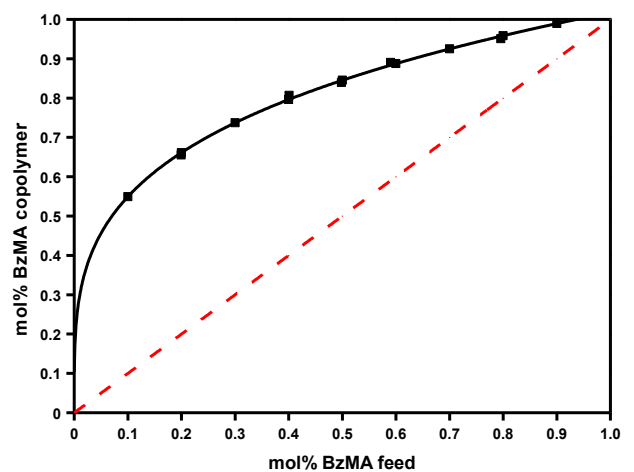
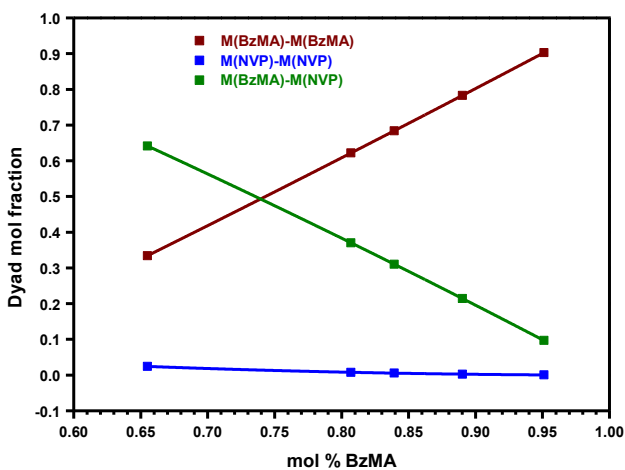


Διάγραμμα μεθόδου Kelen-Tüdös



Διάγραμμα μεθόδου εκτεταμένης Kelen-Tüdös

Σχήμα 52. Διαγράμματα για τον υπολογισμό των λόγων δραστηριότητας του  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 2



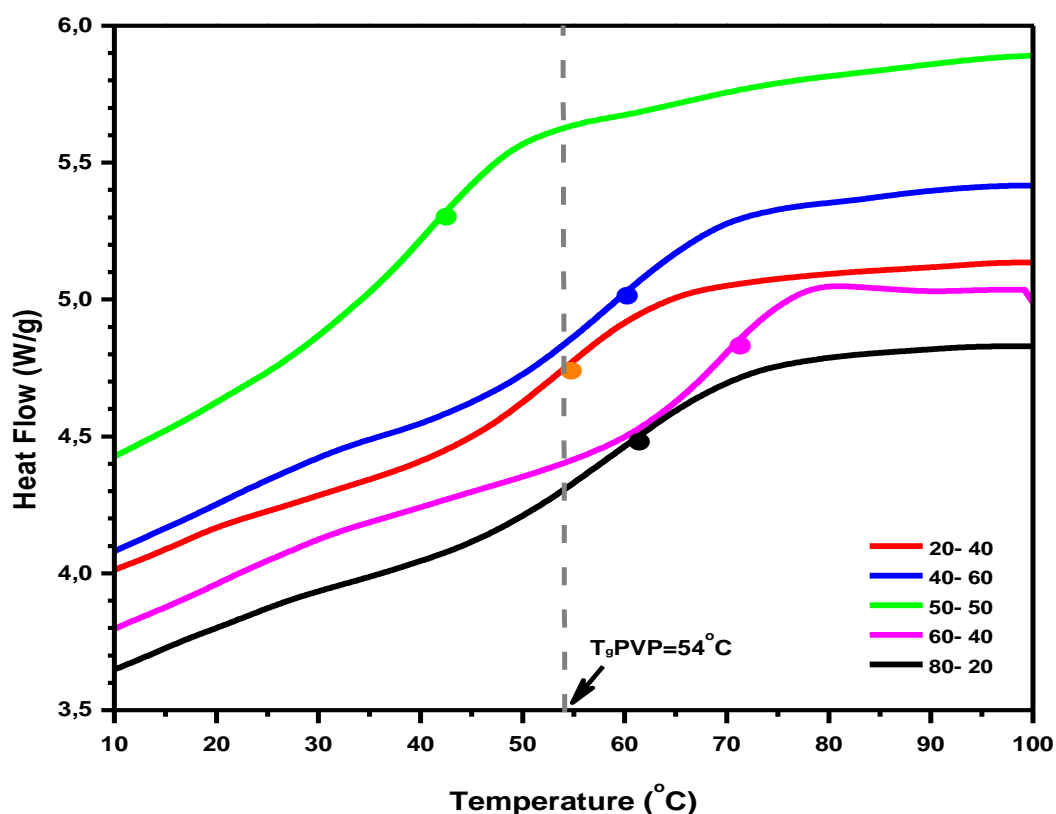
Σχήμα 53. Διάδες αλληλουχιών για το  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 2 και δεδομένα συμπολυμερισμού



### 3.4.3 Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με DSC

Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης για τα ομοπολυμερή είναι  $T_g(\text{PVP})=54^\circ\text{C}$  και  $T_g(\text{PBzMA})=54^\circ\text{C}$ .

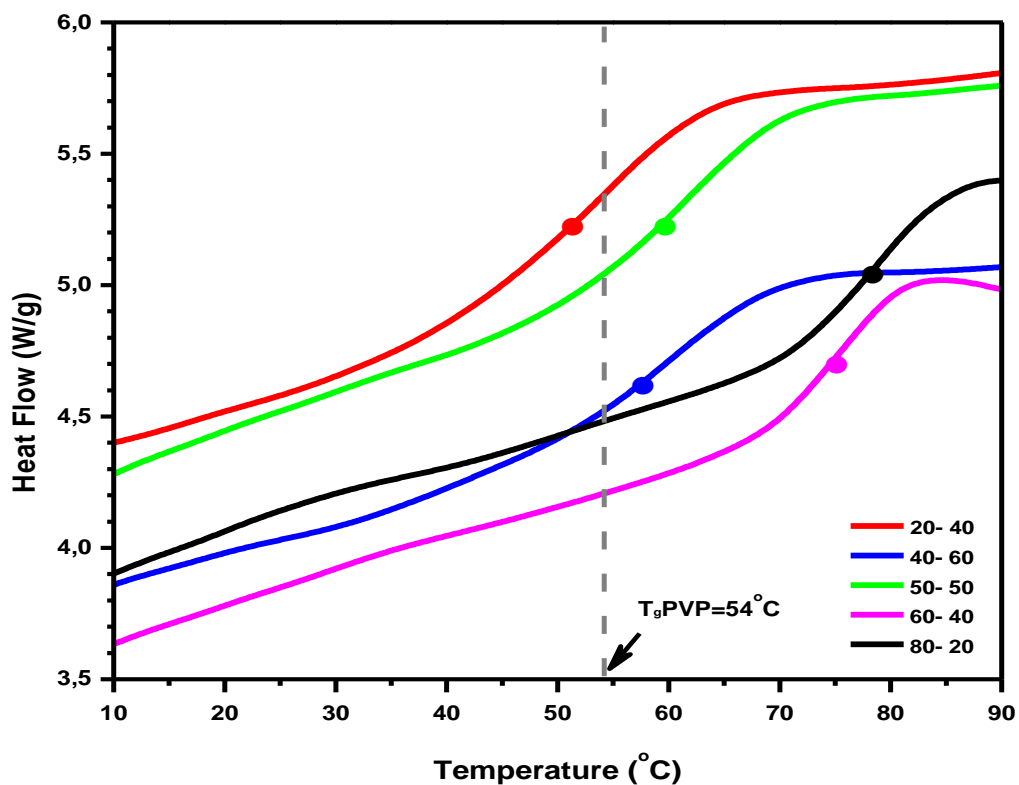
Παρακάτω, δίνονται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα που προέκυψαν από την ανάλυση DSC και ακολουθούν οι πίνακες με τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίστηκαν από αυτά. Αναλυτικά τα θερμογραφήματα δίνονται στο Παράρτημα III, σχήμα 3 και 4.



Σχήμα 54. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών  $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1 για ρυθμό θέρμανσης  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Πίνακας 53. Υπολογισμός  $T_g$   $p(\text{NVP-co-BzMA})$  με CTA 1 μέσω DSC

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | $T_g$<br>πειραματικό |
|--------------------|----------------------|
| 80/20              | 59.75                |
| 60/40              | 69.67                |
| 50/50              | 40.54                |
| 40/60              | 58.81                |
| 20/80              | 54.40                |



Σχήμα 55. Συγκριτικό θερμογράφημα των συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 για ρυθμό θέρμανσης 10οc/min

Πίνακας 54. Υπολογισμός Tg p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 μέσω DSC

| Δείγμα<br>NVP/BzMA | Tg<br>πειραματικό |
|--------------------|-------------------|
| 80/20              | 78.93             |
| 60/40              | 75.41             |
| 50/50              | 61.27             |
| 40/60              | 59.48             |
| 20/80              | 54.52             |

Οι μετρήσεις που πήραμε από το DSC είναι όλες παρόμοιες, και αυτό είναι αναμενόμενο, αφού τα ομοπολυμερή έχουν και τα δύο ίδια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

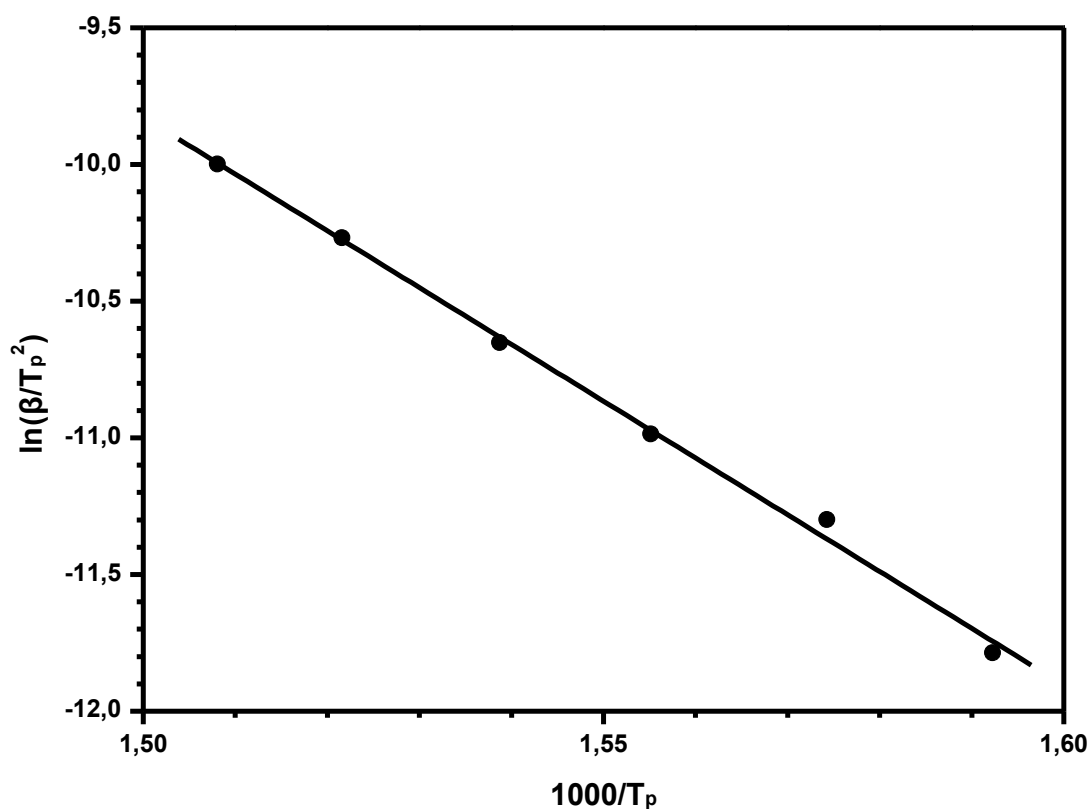
### 3.4.4 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης με TGA

Θα ακολουθήσουμε την ίδια διαδικασία με τα συμπολυμερή της §3.2.4.

- ρ(NVP-co-BzMA) με CTA1

Πίνακας 55. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το ρ(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80)

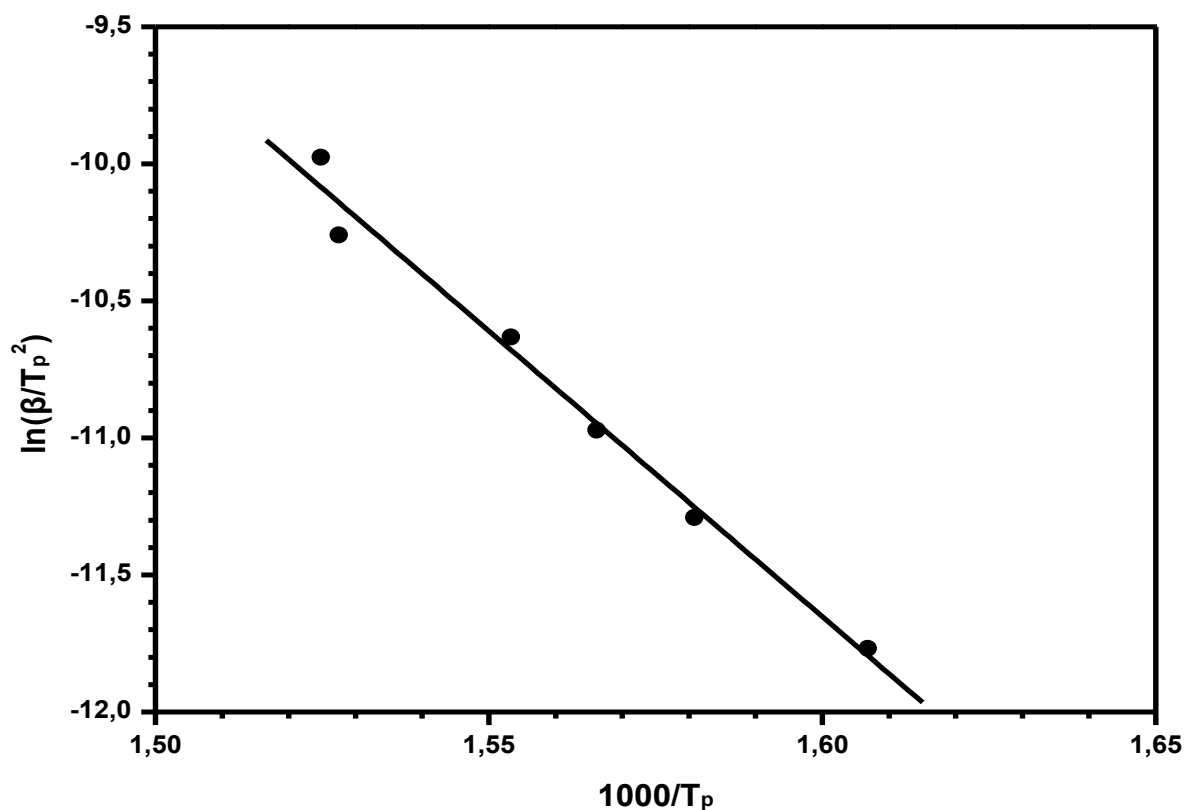
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή $T_p2(K)$ | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|------------------|------------|------------------|----------|-----------|
| 3             | 565.66           | 712.57            | 628.04           | 1.5923     | -11.7866         | 661.17   | 2.35      |
| 5             | 580.67           | 715.30            | 635.21           | 1.5743     | -11.2985         | 671.63   | 3.41      |
| 7             | 584.76           | 720.30            | 643.03           | 1.5551     | -10.9865         | 679.82   | 0.87      |
| 10            | 597.95           | 720.30            | 649.89           | 1.5387     | -10.6510         | 686.19   | 2.71      |
| 15            | 598.40           | 730.76            | 657.20           | 1.5216     | -10.2679         | 695.74   | 2.04      |
| 20            | 608.41           | 731.21            | 663.11           | 1.5080     | -9.9981          | 704.83   | 2.11      |



Σχήμα 56. Διάγραμμα Kissinger για το ρ(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80)

Πίνακας 56. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60)

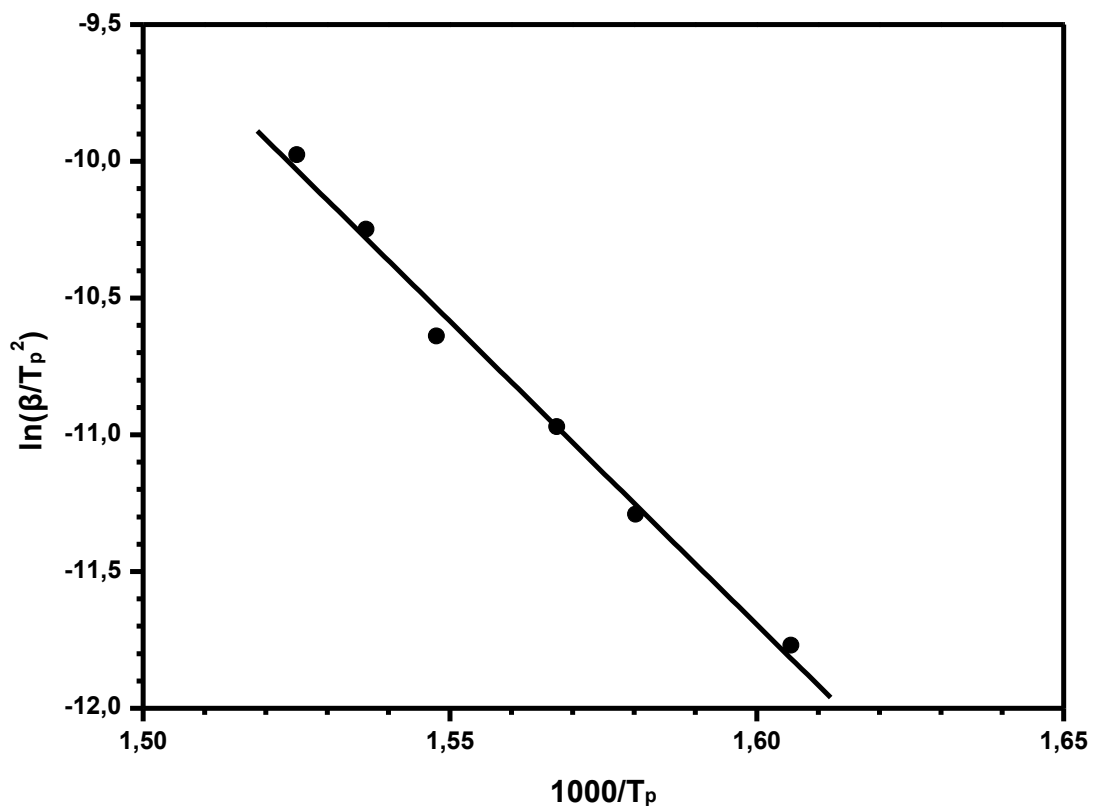
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή $T_p2(K)$ | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|------------------|------------|------------------|----------|-----------|
| 3             | 575.66           | 684.82            | 622.35           | 1.6068     | -11.7684         | 667.54   | 0.68      |
| 5             | 586.12           | 689.37            | 632.58           | 1.5808     | -11.2902         | 678.00   | 0.77      |
| 7             | 587.03           | 693.01            | 638.49           | 1.5662     | -10.9723         | 683.00   | 0.00      |
| 10            | 586.58           | 703.47            | 643.77           | 1.5533     | -10.6321         | 689.37   | 0.00      |
| 15            | 594.77           | 710.75            | 654.67           | 1.5275     | -10.2602         | 700.29   | 0.00      |
| 20            | 605.23           | 718.02            | 655.82           | 1.5248     | -9.9760          | 706.20   | 0.00      |



Σχήμα 57. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60)

Πίνακας 57. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50)

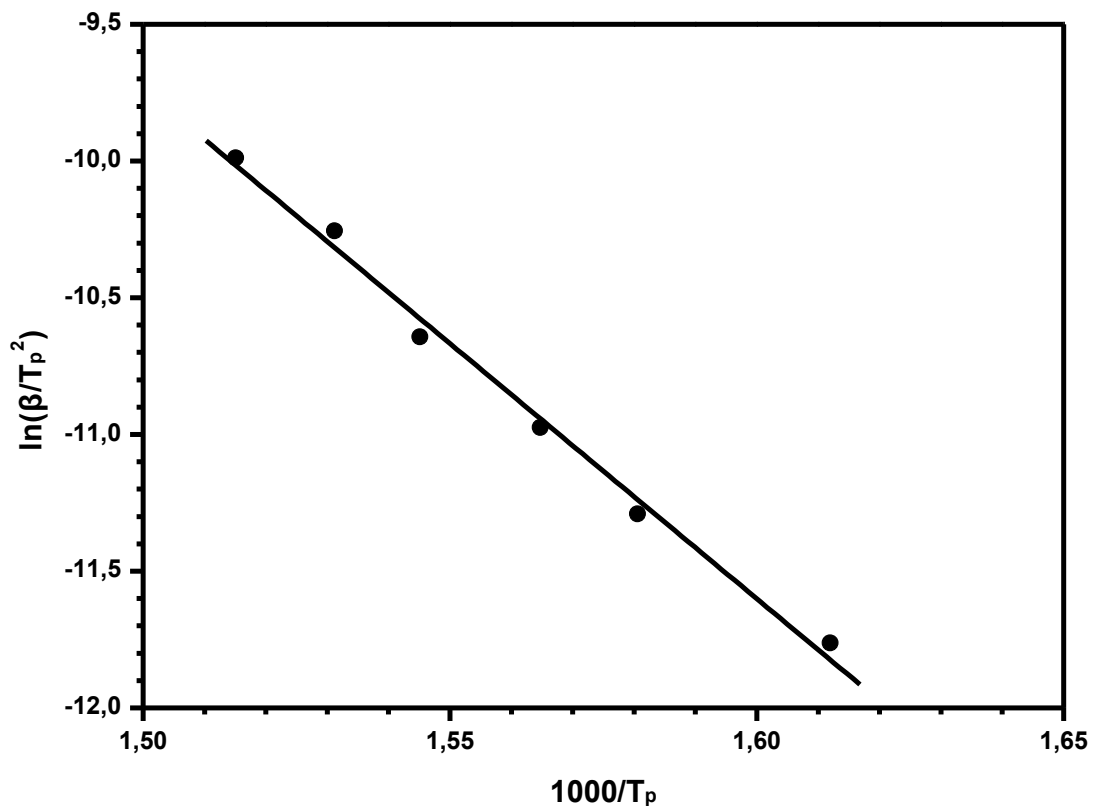
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή T <sub>p2</sub> (Κ) | 1000/T <sub>p</sub> | lnβ/T <sub>p</sub> <sup>2</sup> | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|----------|-----------|
| 3             | 573.85           | 680.56            | 622.83                     | 1.6056              | -11.7699                        | 665.78   | 0.00      |
| 5             | 588.08           | 694.79            | 632.81                     | 1.5803              | -11.2909                        | 678.37   | 0.21      |
| 7             | 590.81           | 696.98            | 637.98                     | 1.5674              | -10.9707                        | 682.75   | 0.00      |
| 10            | 596.59           | 703.47            | 646.08                     | 1.5478              | -10.6393                        | 691.50   | 0.30      |
| 15            | 596.13           | 710.75            | 650.91                     | 1.5363              | -10.2487                        | 698.62   | 0.12      |
| 20            | 606.14           | 716.66            | 655.72                     | 1.5250              | -9.9757                         | 707.92   | 0.81      |



Σχήμα 58. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50)

Πίνακας 58. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40)

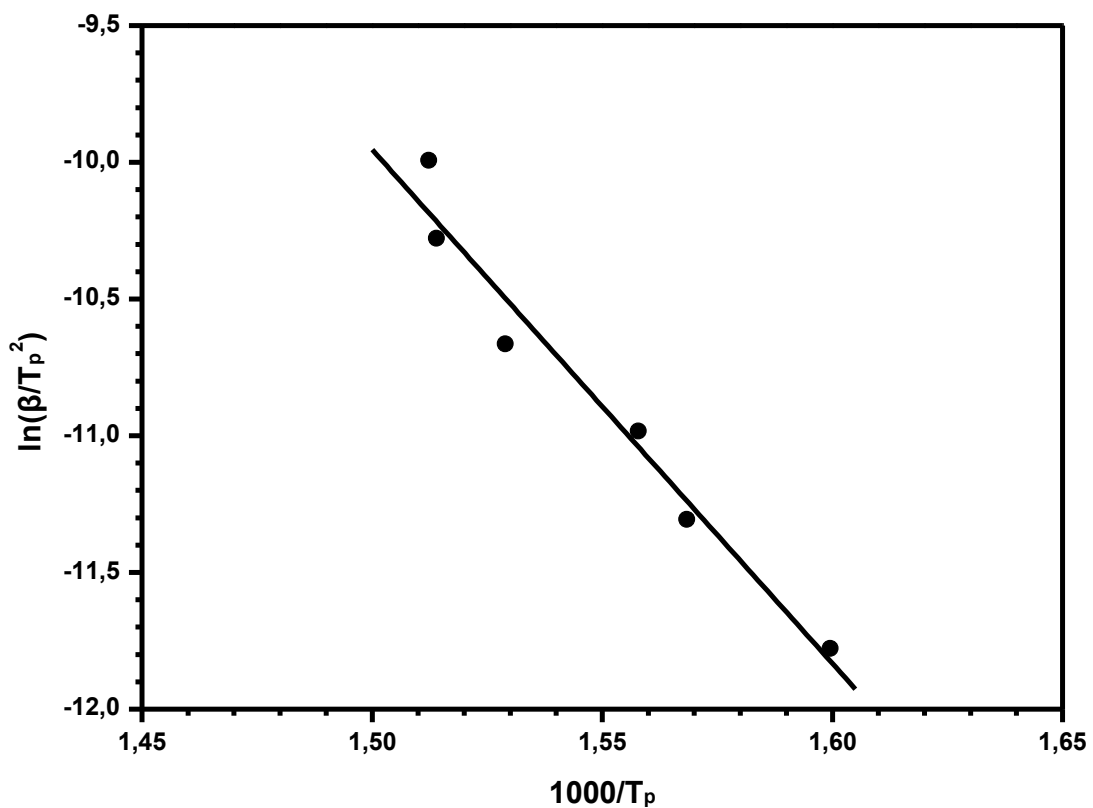
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή $T_p2$ (Κ) | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|-------------------|------------|------------------|----------|-----------|
| 3             | 568.84           | 692.55            | 620.37            | 1.6119     | -11.7620         | 660.26   | 1.00      |
| 5             | 572.02           | 713.93            | 632.67            | 1.5806     | -11.2905         | 675.27   | 1.49      |
| 7             | 588.40           | 703.02            | 639.08            | 1.5647     | -10.9741         | 680.27   | 1.19      |
| 10            | 586.58           | 724.39            | 647.21            | 1.5451     | -10.6428         | 689.83   | 0.59      |
| 15            | 590.22           | 723.03            | 653.09            | 1.5312     | -10.2554         | 696.65   | 0.48      |
| 20            | 605.23           | 727.12            | 660.02            | 1.5151     | -9.9888          | 703.92   | 0.95      |



Σχήμα 59. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40)

Πίνακας 59. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20)

| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή $T_p2$ (Κ) | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|-------------------|------------|------------------|----------|-----------|
| 3             | 560.65           | 717.11            | 625.18            | 1.5995     | -11.7775         | 660.08   | 4.15      |
| 5             | 579.76           | 713.48            | 637.60            | 1.5684     | -11.3060         | 672.92   | 3.47      |
| 7             | 585.67           | 722.12            | 641.92            | 1.5578     | -10.9830         | 675.38   | 2.27      |
| 10            | 591.36           | 734.73            | 654.05            | 1.5289     | -10.6638         | 689.86   | 2.10      |
| 15            | 599.57           | 745.68            | 660.51            | 1.5140     | -10.2780         | 698.62   | 2.26      |
| 20            | 599.57           | 740.21            | 661.24            | 1.5123     | -9.9925          | 701.35   | 1.70      |



Σχήμα 60. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20)

**Πίνακας 60. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς p(NVP-co-BzMA) με CTA 1**

| sample        | slope1 | slope2 | Ea1    | Ea2    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| <b>BzMA 1</b> | -22.35 | -24.46 | 185.79 | 203.35 |
| <b>20-80</b>  | -20.77 | -      | 172.70 | -      |
| <b>40-60</b>  | -20.84 | -      | 173.28 | -      |
| <b>50-50</b>  | -22.18 | -      | 184.38 | -      |
| <b>60-40</b>  | -18.67 | -      | 155.18 | -      |
| <b>80-20</b>  | -18.79 | -      | 156.24 | -      |
| <b>PVP</b>    | -23.94 | -      | 199.02 | -      |

Από τη θερμική ανάλυση των συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 παρατηρούμε ότι υπάρχει μία κορυφή που αντιστοιχεί σε τιμές κοντά στην πρώτη κορυφή της αποικοδόμησης του PBzMA .

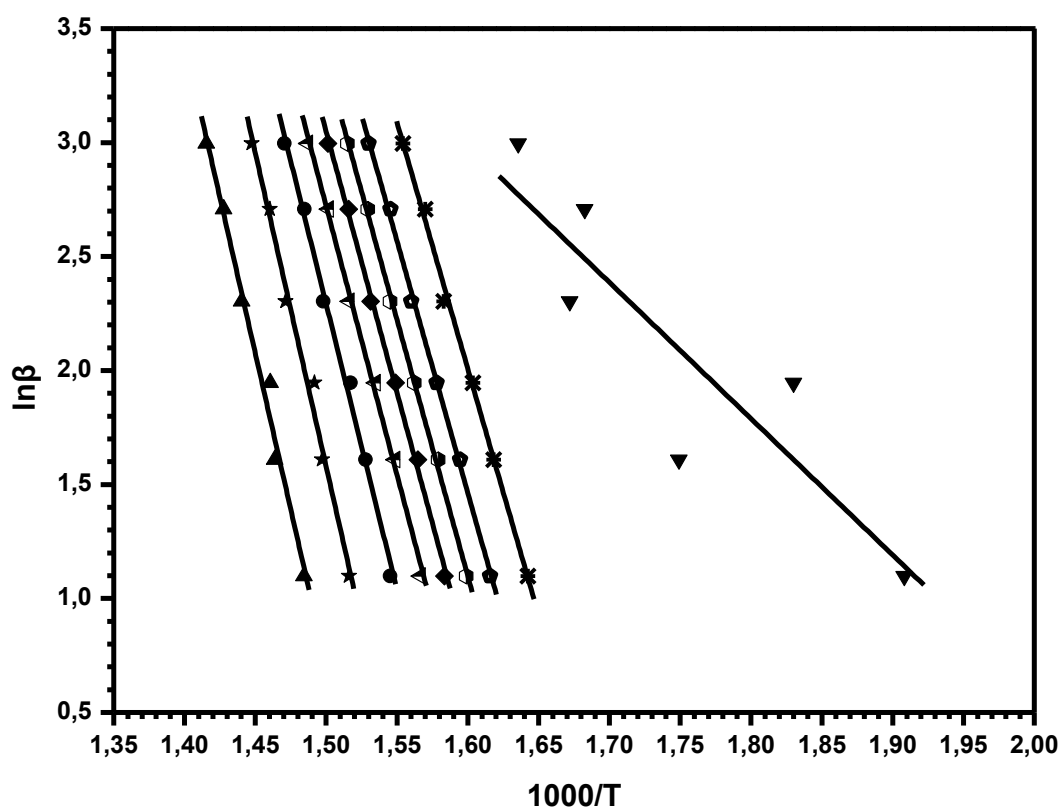
Υπάρχει ακόμη ένας ώμος, που οφείλεται στο PVP. Το ποσοστό του PVP στο τελικό συμπολυμερές είναι ίσως αρκετά μικρό για να επηρεάσει περισσότερο τη θερμική σταθερότητα του συμπολυμερούς. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές στο συμπολυμερές με τροφοδοσία 20 NVP - 80 BzMA, όπου τα αποτελέσματα είναι σχεδόν ίδια με του ομοπολυμερούς PBzMA.

Οι τιμές των Ea παρατηρούμε ότι είναι μικρότερες από αυτές του PBzMA.



Πίνακας 61. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80)

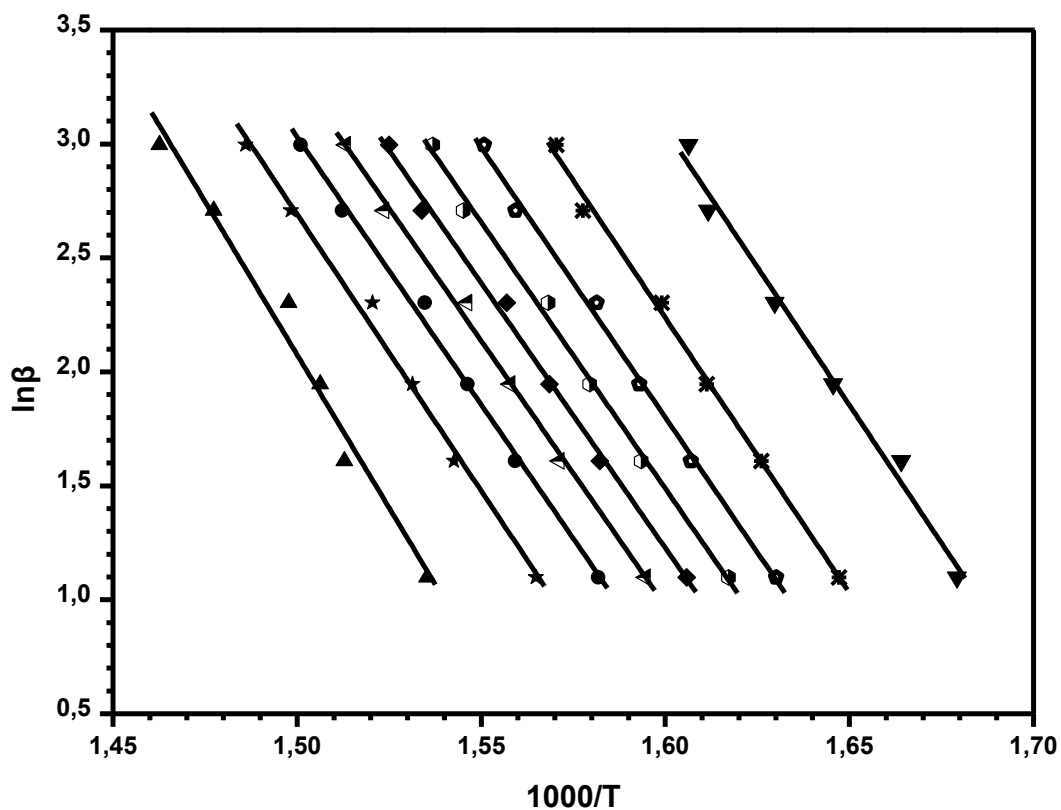
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 250.86    | 298.57    | 273.32    | 324.94       | 321.15       | 338.26       |
| <b>a=0.2</b>            | 335.75    | 344.77    | 350.46    | 358.54       | 363.77       | 370.27       |
| <b>a=0.3</b>            | 345.70    | 353.92    | 360.54    | 367.78       | 373.90       | 380.42       |
| <b>a=0.4</b>            | 352.27    | 360.14    | 366.93    | 374.05       | 380.62       | 386.86       |
| <b>a=0.5</b>            | 358.41    | 365.93    | 372.42    | 379.90       | 386.48       | 392.93       |
| <b>a=0.6</b>            | 365.15    | 372.51    | 378.39    | 386.29       | 392.76       | 399.30       |
| <b>a=0.7</b>            | 373.97    | 381.35    | 385.91    | 394.36       | 400.45       | 406.92       |
| <b>a=0.8</b>            | 386.44    | 394.80    | 397.25    | 406.44       | 411.66       | 417.65       |
| <b>a=0.9</b>            | 400.51    | 410.00    | 411.56    | 421.06       | 427.34       | 433.36       |



Σχήμα 61. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (20-80)

Πίνακας 62. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60)

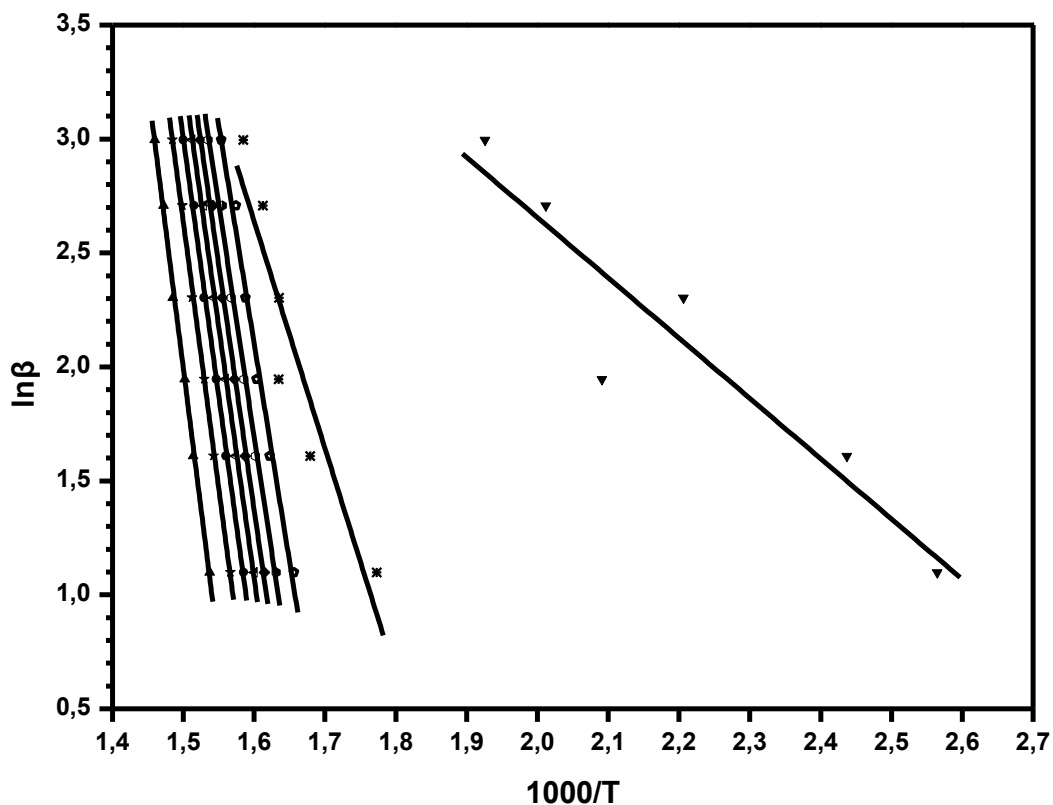
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 322.38    | 327.80    | 334.52    | 340.44       | 347.35       | 349.39       |
| <b>a=0.2</b>            | 333.97    | 341.82    | 347.49    | 352.23       | 360.71       | 363.64       |
| <b>a=0.3</b>            | 340.31    | 349.15    | 354.60    | 359.20       | 368.14       | 371.71       |
| <b>a=0.4</b>            | 345.21    | 354.42    | 359.96    | 364.54       | 374.05       | 377.53       |
| <b>a=0.5</b>            | 349.57    | 358.90    | 364.40    | 369.14       | 378.79       | 382.61       |
| <b>a=0.6</b>            | 353.94    | 363.27    | 368.75    | 373.59       | 383.17       | 387.72       |
| <b>a=0.7</b>            | 359.03    | 368.21    | 373.56    | 378.44       | 388.10       | 393.10       |
| <b>a=0.8</b>            | 365.89    | 375.10    | 379.86    | 384.53       | 394.23       | 399.80       |
| <b>a=0.9</b>            | 378.17    | 387.83    | 390.72    | 394.53       | 403.75       | 410.54       |



Σχήμα 62. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (40-60)

Πίνακας 63. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50)

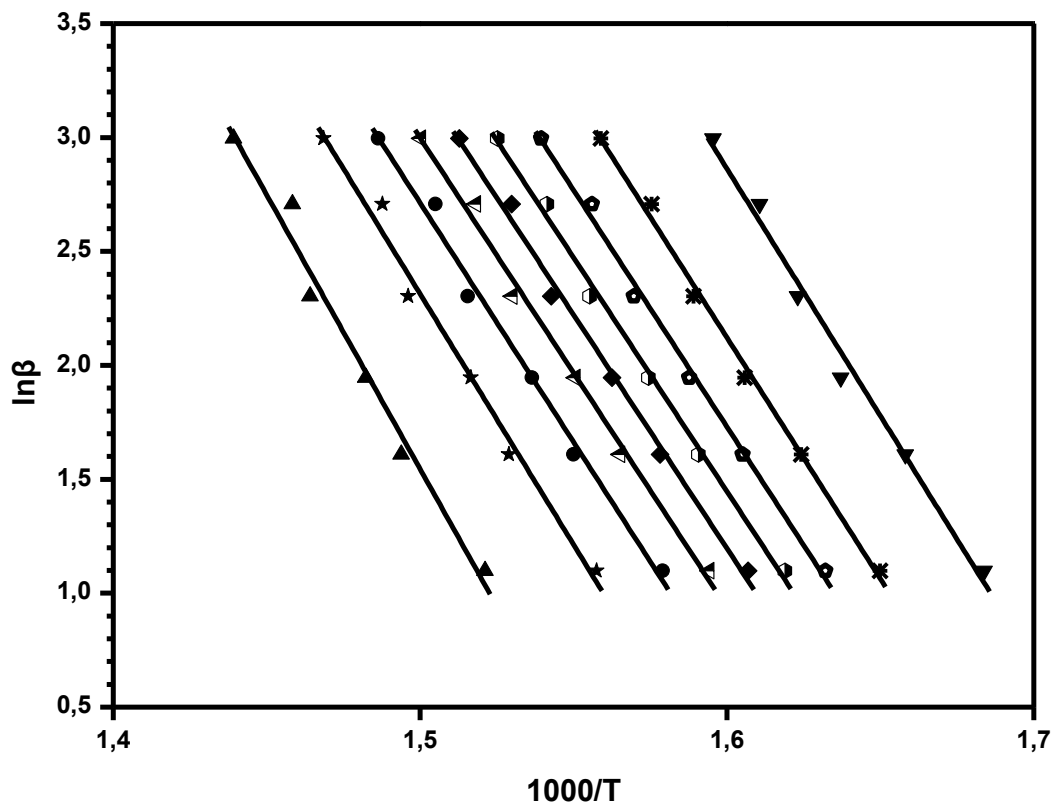
| heat rate ( $\beta$ ) | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$            | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                       | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion $a=0.1$    | 116.74    | 137.18    | 205.02    | 180.12       | 223.85       | 246.07       |
| $a=0.2$               | 290.85    | 322.49    | 338.63    | 338.44       | 347.05       | 357.83       |
| $a=0.3$               | 330.54    | 343.28    | 350.39    | 356.66       | 362.10       | 370.56       |
| $a=0.4$               | 339.79    | 351.06    | 357.54    | 364.63       | 369.83       | 378.14       |
| $a=0.5$               | 346.18    | 356.92    | 362.92    | 370.08       | 375.50       | 383.07       |
| $a=0.6$               | 351.71    | 362.17    | 367.92    | 375.12       | 380.94       | 388.05       |
| $a=0.7$               | 357.62    | 367.84    | 373.43    | 380.69       | 386.84       | 393.56       |
| $a=0.8$               | 365.12    | 375.11    | 380.55    | 387.93       | 394.14       | 400.46       |
| $a=0.9$               | 377.20    | 387.38    | 392.49    | 400.13       | 405.99       | 411.90       |



Σχήμα 63. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (50-50)

Πίνακας 64. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40)

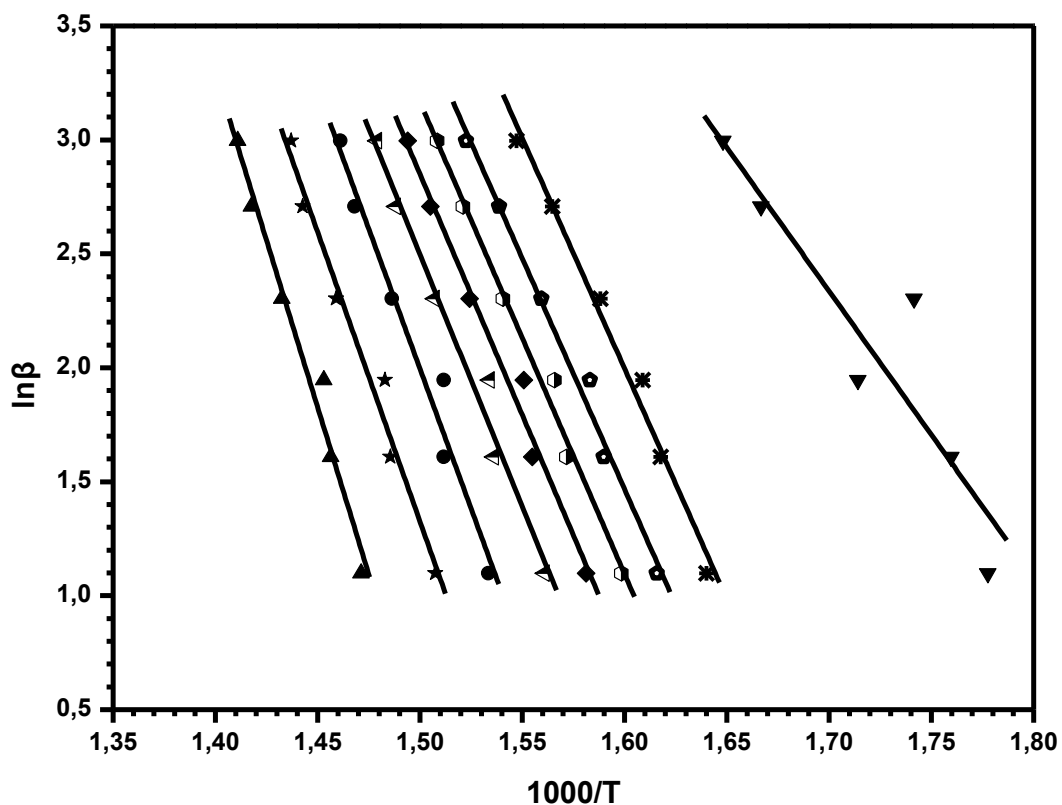
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 320.74    | 329.94    | 337.71    | 342.95       | 347.70       | 353.61       |
| <b>a=0.2</b>            | 332.96    | 342.56    | 349.61    | 356.12       | 361.58       | 368.31       |
| <b>a=0.3</b>            | 339.55    | 349.85    | 356.68    | 363.91       | 369.53       | 376.42       |
| <b>a=0.4</b>            | 344.53    | 355.48    | 362.01    | 369.83       | 375.61       | 382.51       |
| <b>a=0.5</b>            | 349.17    | 360.51    | 366.84    | 375.06       | 380.51       | 387.91       |
| <b>a=0.6</b>            | 354.11    | 365.77    | 371.76    | 380.42       | 385.55       | 393.42       |
| <b>a=0.7</b>            | 360.15    | 372.01    | 377.72    | 386.67       | 391.29       | 399.66       |
| <b>a=0.8</b>            | 368.92    | 380.88    | 386.23    | 395.25       | 399.00       | 407.78       |
| <b>a=0.9</b>            | 384.24    | 396.26    | 401.49    | 409.85       | 412.51       | 421.65       |



Σχήμα 64. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40)

Πίνακας 65. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20)

| heat rate ( $\beta$ ) | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$            | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                       | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion $a=0.1$    | 406.57    | 413.44    | 415.04    | 424.93       | 432.24       | 435.58       |
| $a=0.2$               | 390.19    | 400.04    | 401.22    | 412.24       | 419.97       | 422.73       |
| $a=0.3$               | 379.00    | 388.36    | 388.39    | 399.71       | 408.02       | 411.29       |
| $a=0.4$               | 367.50    | 377.86    | 378.74    | 390.36       | 398.84       | 403.01       |
| $a=0.5$               | 359.28    | 369.98    | 371.73    | 382.89       | 391.28       | 396.20       |
| $a=0.6$               | 352.44    | 363.11    | 365.52    | 375.92       | 384.32       | 389.79       |
| $a=0.7$               | 345.76    | 355.82    | 358.50    | 368.10       | 376.72       | 383.62       |
| $a=0.8$               | 336.62    | 345.03    | 348.43    | 356.53       | 365.93       | 373.21       |
| $a=0.9$               | 289.38    | 295.18    | 310.24    | 301.04       | 326.82       | 333.62       |



Σχήμα 65. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (80-20)

Πίνακας 66. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 1

| conversion | NVP    | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | BzMA   |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | -7.00  | -5.98  | -24.21 | -2.65  | -21.69 | -12.60 | -18.96 |
| a=0.2      | -20.85 | -21.62 | -24.14 | -9.96  | -21.18 | -20.23 | -17.94 |
| a=0.3      | -23.07 | -22.09 | -23.69 | -19.15 | -20.79 | -20.26 | -21.94 |
| a=0.4      | -23.71 | -22.49 | -23.37 | -20.41 | -20.53 | -20.71 | -22.29 |
| a=0.5      | -24.00 | -22.90 | -23.27 | -21.48 | -20.52 | -21.13 | -22.65 |
| a=0.6      | -24.25 | -23.57 | -23.25 | -22.07 | -20.63 | -22.11 | -22.97 |
| a=0.7      | -24.44 | -25.05 | -23.49 | -22.61 | -20.99 | -24.55 | -23.23 |
| a=0.8      | -24.64 | -27.50 | -24.27 | -23.40 | -22.00 | -25.39 | -23.55 |
| a=0.9      | -24.50 | -27.36 | -26.88 | -24.63 | -24.07 | -29.31 | -24.52 |

Πίνακας 67. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς p(NVP-co-BzMA) με CTA 1

| conversion | NVP    | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | BzMA   |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | 58.16  | 49.72  | 201.24 | 22.00  | 180.35 | 104.78 | 157.61 |
| a=0.2      | 173.38 | 179.79 | 200.68 | 82.79  | 176.05 | 168.15 | 149.16 |
| a=0.3      | 191.77 | 183.67 | 196.96 | 159.21 | 172.81 | 168.42 | 182.41 |
| a=0.4      | 197.11 | 186.99 | 194.30 | 169.65 | 170.68 | 172.15 | 185.35 |
| a=0.5      | 199.53 | 190.36 | 193.44 | 178.61 | 170.64 | 175.64 | 188.34 |
| a=0.6      | 201.63 | 196.00 | 193.34 | 183.51 | 171.49 | 183.78 | 190.93 |
| a=0.7      | 203.17 | 208.23 | 195.31 | 188.00 | 174.53 | 204.07 | 193.10 |
| a=0.8      | 204.84 | 228.66 | 201.79 | 194.52 | 182.93 | 211.10 | 195.79 |
| a=0.9      | 203.69 | 227.44 | 223.50 | 204.79 | 200.11 | 243.70 | 203.83 |

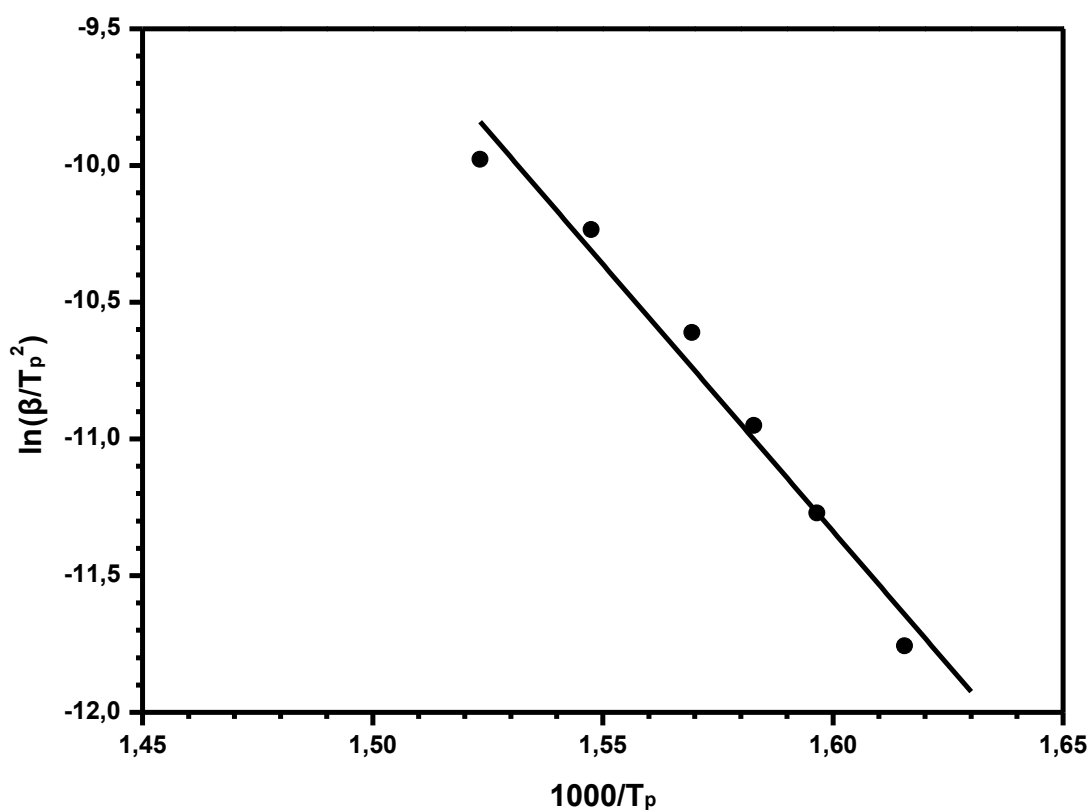
Στο ομοπολυμερές PBzMA παρατηρούμε ότι υπάρχει ελάχιστη εξάρτηση της  $E_a$  από τη μετατροπή, οπότε συμπεραίνουμε ότι το πολυμερές έχει σχετικά απλό μηχανισμό αποικοδόμησης.

Για τα συμπολυμερή, οι τιμές των  $E_a$  είναι ανάμεσα σε αυτές των ομοπολυμερών.

- P(NVP-co-BzMA) με CTA2

Πίνακας 68. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80)

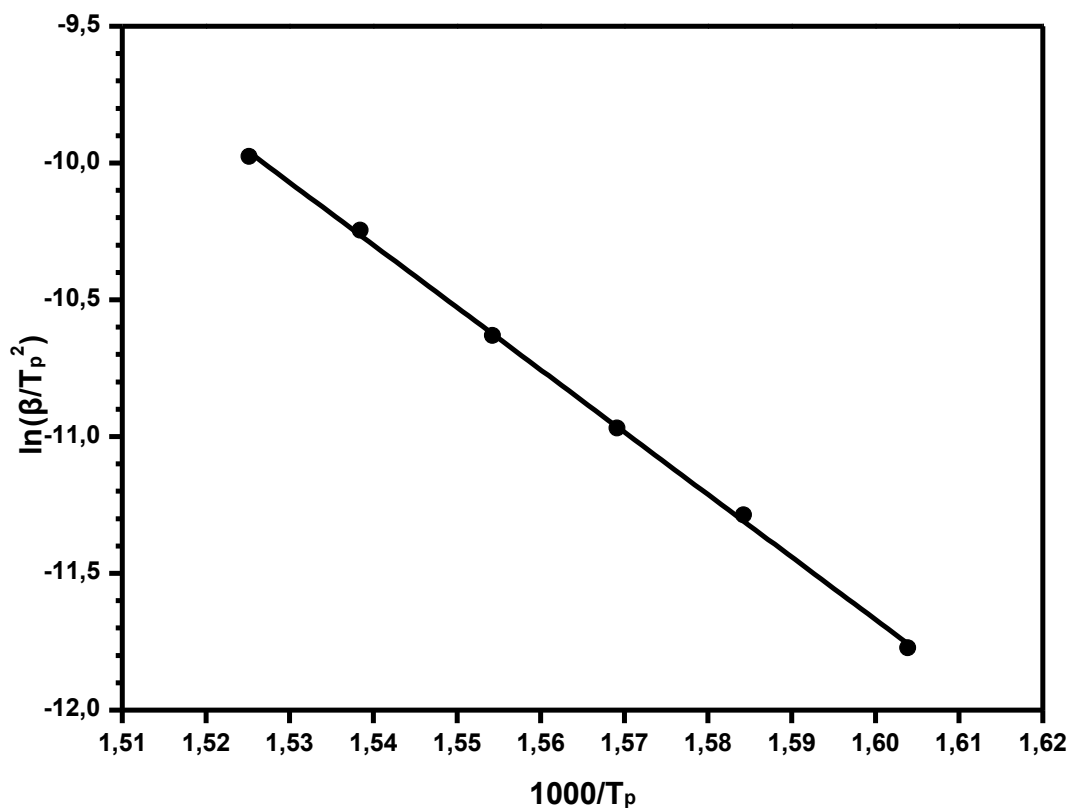
| heat rate ( $\beta$ ) | αρχή κορυφής (K) | τέλος κορυφής (K) | κορυφή $T_p2(K)$ | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | $\Omega$ μος (K) |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------|------------------|------------------|
| 3                     | 573.85           | 666.33            | 618.98           | 1.6156     | -11.7575         | 0.00             |
| 5                     | 580.41           | 668.52            | 626.37           | 1.5965     | -11.2704         | 0.00             |
| 7                     | 584.79           | 664.69            | 631.77           | 1.5829     | -10.9511         | 0.00             |
| 10                    | 589.17           | 673.99            | 637.19           | 1.5694     | -10.6116         | 0.00             |
| 15                    | 596.83           | 686.58            | 646.22           | 1.5475     | -10.2342         | 0.00             |
| 20                    | 602.94           | 701.35            | 656.44           | 1.5234     | -9.9779          | 0.42             |



Σχήμα 66. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80)

Πίνακας 69. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60)

| heat rate (β) | αρχή κορυφής (K) | τέλος κορυφής (K) | κορυφή $T_p2(K)$ | $1000/T_p$ | $\ln\beta/T_p^2$ | Ωμος (K) | Υπόλειμα |
|---------------|------------------|-------------------|------------------|------------|------------------|----------|----------|
| 3             | 569.75           | 684.37            | 623.50           | 1.6038     | -11.7721         | 667.99   | 2.12     |
| 5             | 579.30           | 687.10            | 631.22           | 1.5842     | -11.2859         | 676.18   | 0.91     |
| 7             | 585.21           | 694.37            | 637.30           | 1.5691     | -10.9686         |          | 0.00     |
| 10            | 579.76           | 710.29            | 643.40           | 1.5542     | -10.6309         |          | 0.35     |
| 15            | 579.76           | 715.30            | 650.01           | 1.5384     | -10.2459         |          | 2.02     |
| 20            | 605.04           | 710.11            | 655.66           | 1.5252     | -9.9756          |          | 0.03     |

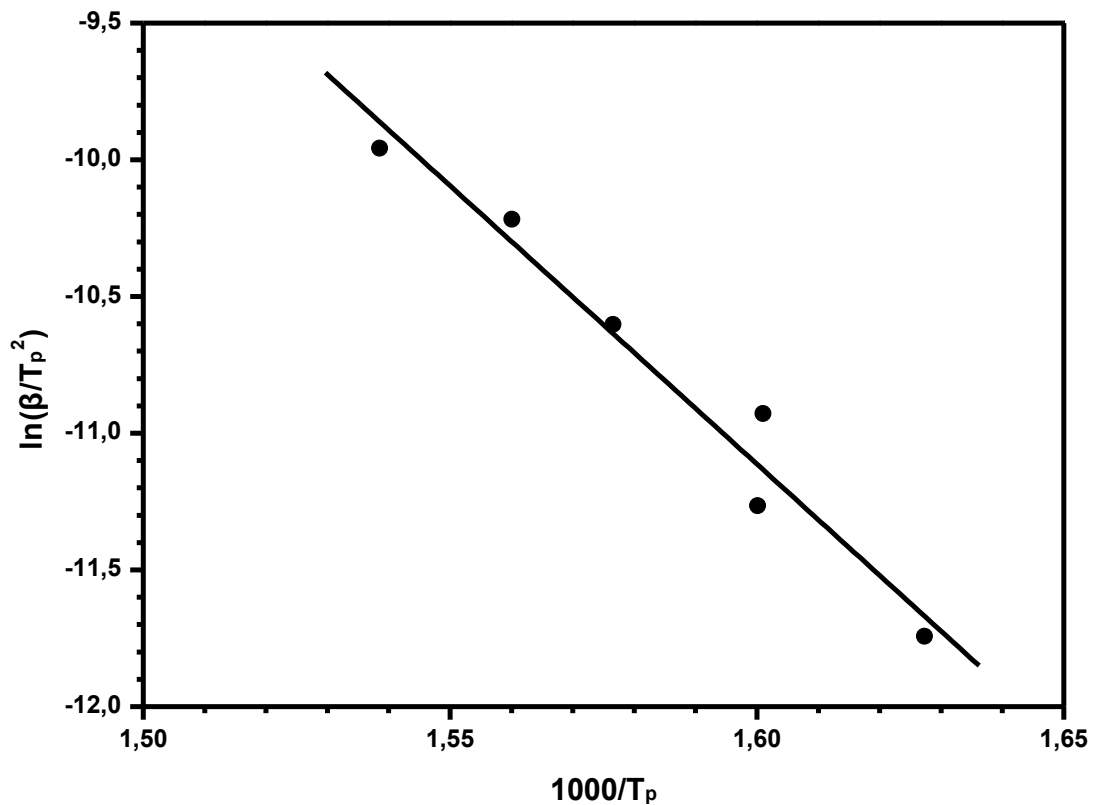


Σχήμα 67. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60)



Πίνακας 70. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50)

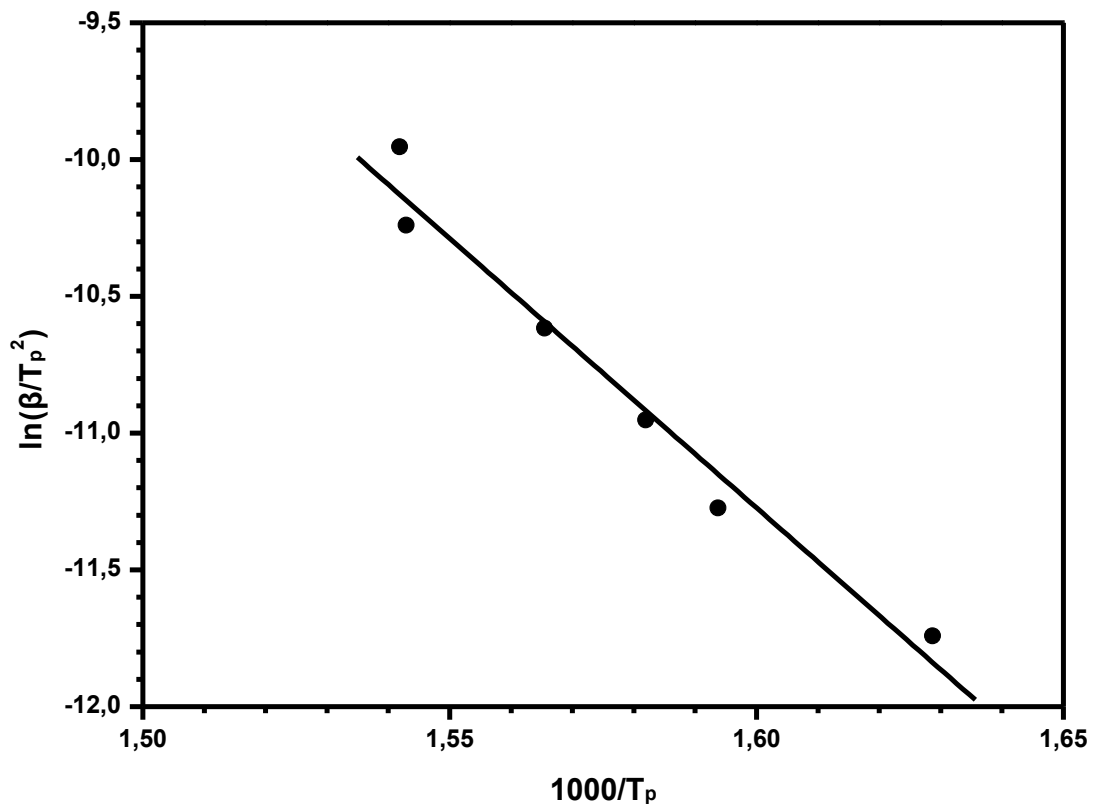
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή T <sub>p2</sub> (Κ) | 1000/T <sub>p</sub> | lnβ/T <sub>p</sub> <sup>2</sup> | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|----------|-----------|
| 3             | 566.73           | 678.92            | 614.51                     | 1.6273              | -11.7430                        | 652.65   | 1.50      |
| 5             | 574.39           | 683.29            | 624.95                     | 1.6001              | -11.2659                        | 659.76   | 1.74      |
| 7             | 565.09           | 698.07            | 624.62                     | 1.6010              | -10.9284                        | 666.33   | 2.28      |
| 10            | 583.70           | 695.33            | 634.29                     | 1.5766              | -10.6024                        | 675.63   | 2.45      |
| 15            | 595.19           | 702.45            | 640.99                     | 1.5601              | -10.2180                        | 685.48   | 1.56      |
| 20            | 599.02           | 707.92            | 649.96                     | 1.5386              | -9.9581                         | 692.05   | 0.00      |



Σχήμα 68. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50)

Πίνακας 71. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40)

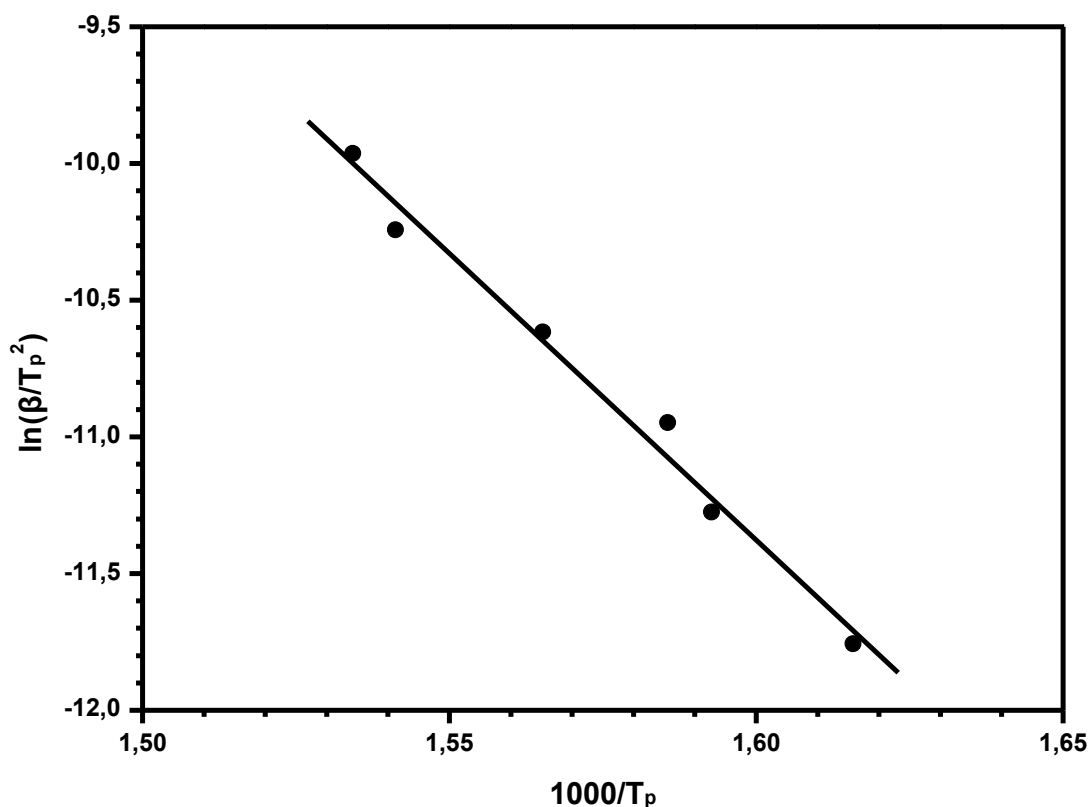
| heat rate (β) | αρχή κορυφής (Κ) | τέλος κορυφής (Κ) | κορυφή T <sub>p2</sub> (Κ) | 1000/T <sub>p</sub> | lnβ/T <sub>p</sub> <sup>2</sup> | Ωμος (Κ) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|----------|-----------|
| 3             | 552.92           | 690.28            | 613.99                     | 1.6287              | -11.7413                        | 652.98   | 2.69      |
| 5             | 566.11           | 699.38            | 627.46                     | 1.5937              | -11.2739                        | 667.54   | 1.64      |
| 7             | 577.68           | 695.33            | 632.12                     | 1.5820              | -10.9522                        | 674.54   | 0.24      |
| 10            | 568.17           | 711.98            | 638.78                     | 1.5655              | -10.6165                        | 678.30   | 1.92      |
| 15            | 590.92           | 710.16            | 648.12                     | 1.5429              | -10.2401                        | 689.23   | 1.63      |
| 20            | 585.21           | 713.48            | 648.56                     | 1.5419              | -9.9538                         | 693.46   | 1.02      |



Σχήμα 69. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40)

Πίνακας 72. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20)

| heat rate (β) | αρχή κορυφής (K) | τέλος κορυφής (K) | κορυφή T <sub>p2</sub> (K) | 1000/T <sub>p</sub> | lnβ/T <sub>p</sub> <sup>2</sup> | Ωμος (K) | Υπόλειμμα |
|---------------|------------------|-------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|----------|-----------|
| 3             | 558.15           | 695.60            | 618.90                     | 1.6158              | -11.7573                        | 655.52   | 3.24      |
| 5             | 565.44           | 711.07            | 627.84                     | 1.5928              | -11.2751                        | 666.50   | 2.19      |
| 7             | 564.53           | 708.34            | 630.67                     | 1.5856              | -10.9477                        | 670.41   | 2.35      |
| 10            | 568.23           | 717.91            | 638.89                     | 1.5652              | -10.6169                        | 676.36   | 2.54      |
| 15            | 582.73           | 725.64            | 648.83                     | 1.5412              | -10.2423                        | 685.43   | 3.54      |
| 20            | 578.44           | 727.43            | 651.77                     | 1.5343              | -9.9637                         | 690.33   | 0.43      |



Σχήμα 70. Διάγραμμα Kissinger για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20)

**Πίνακας 73. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger του συμπολυμερούς p(NVP-co-BzMA) με CTA 2**

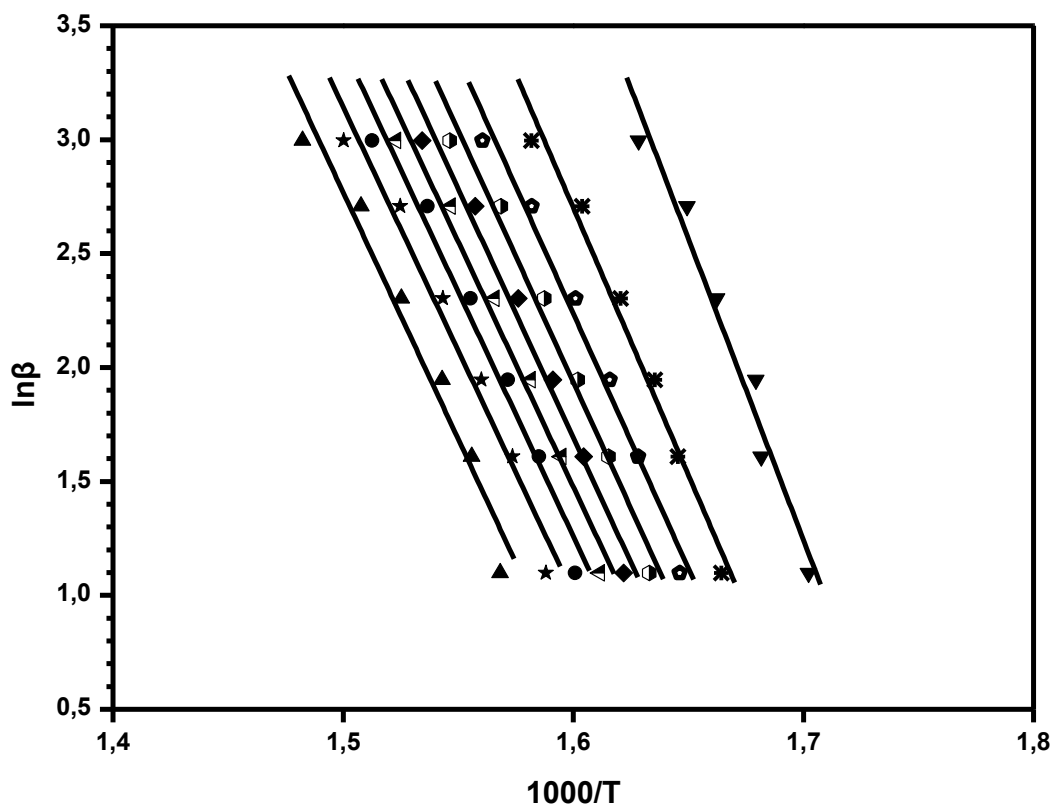
| sample | slope1 | slope2 | Ea1    | Ea2    |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| BzMA 2 | -22.35 | -24.46 | 185.79 | 203.35 |
| 20-80  | -19.55 | -      | 162.52 | -      |
| 40-60  | -22.82 | -      | 189.76 | -      |
| 50-50  | -20.36 | -      | 169.29 | -      |
| 60-40  | -19.70 | -      | 163.75 | -      |
| 80-20  | -20.97 | -      | 174.35 | -      |
| PVP    | -23.94 | -      | 199.02 | -      |

Από τη μελέτη των παραπάνω πινάκων των συμπολυμερών με CTA 2, παρατηρούμε ότι υπάρχουν δύο μεταπτώσεις. Αυτή που είναι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στο PVP. Συγκεκριμένα, στα συμπολυμερή με αναλογία 20-80 όπου το PVP είναι ελάχιστο, δεν υπάρχει κορυφή, στη συνέχεια στα συμπολυμερή με αναλογία 40-60 εμφανίζεται ώμος που μεγαλώνει και στο 80-20 ο ώμος αυτός έχει πάρει σχεδόν τη μορφή δεύτερης κορυφής.

Αυτή η μεταβολή, στη θερμική ανάλυση των συμπολυμερών με CTA 1, δεν ήταν τόσο σαφής.

Πίνακας 74. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80)

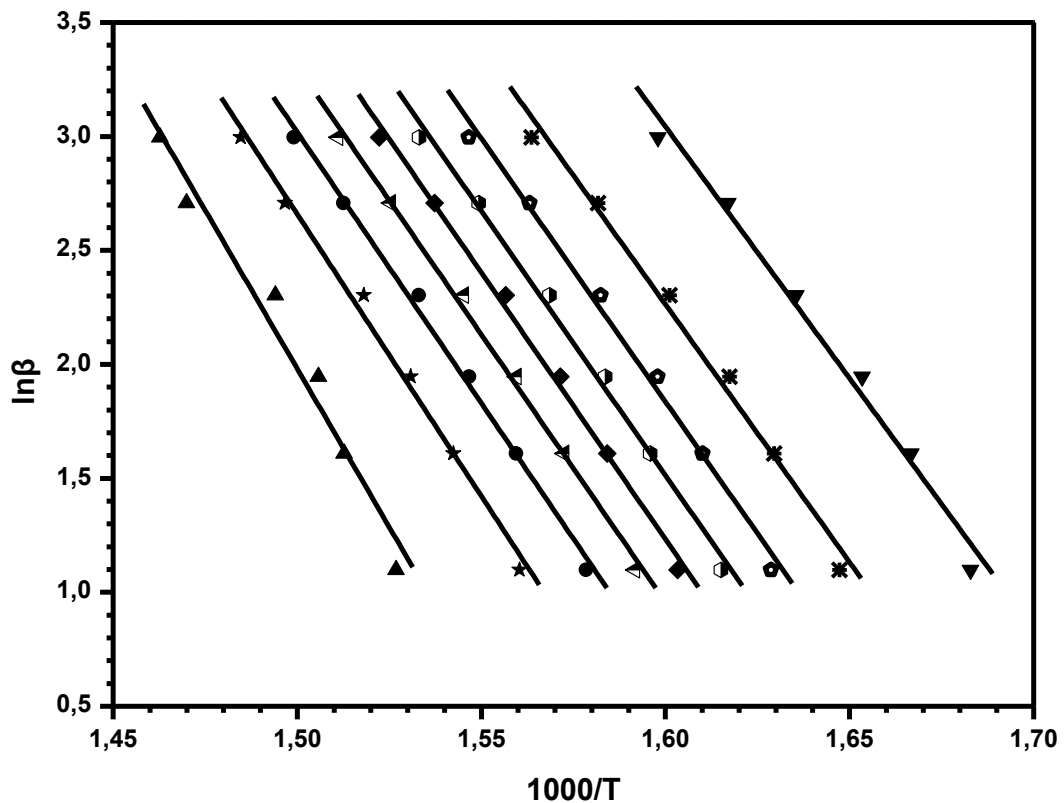
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 314.31    | 321.49    | 322.34    | 328.44       | 333.10       | 340.94       |
| <b>a=0.2</b>            | 327.67    | 334.58    | 338.31    | 343.95       | 350.38       | 359.06       |
| <b>a=0.3</b>            | 334.29    | 341.00    | 345.70    | 351.45       | 358.96       | 367.64       |
| <b>a=0.4</b>            | 339.20    | 345.93    | 351.09    | 356.76       | 364.35       | 373.55       |
| <b>a=0.5</b>            | 343.41    | 350.09    | 355.36    | 361.33       | 368.98       | 378.59       |
| <b>a=0.6</b>            | 347.37    | 353.85    | 359.20    | 365.50       | 373.38       | 383.44       |
| <b>a=0.7</b>            | 351.50    | 357.70    | 363.16    | 369.77       | 377.63       | 387.93       |
| <b>a=0.8</b>            | 356.52    | 362.33    | 367.86    | 374.82       | 382.69       | 393.44       |
| <b>a=0.9</b>            | 364.50    | 369.57    | 374.93    | 382.43       | 390.08       | 401.43       |



Σχήμα 71. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (20-80)

Πίνακας 75. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60)

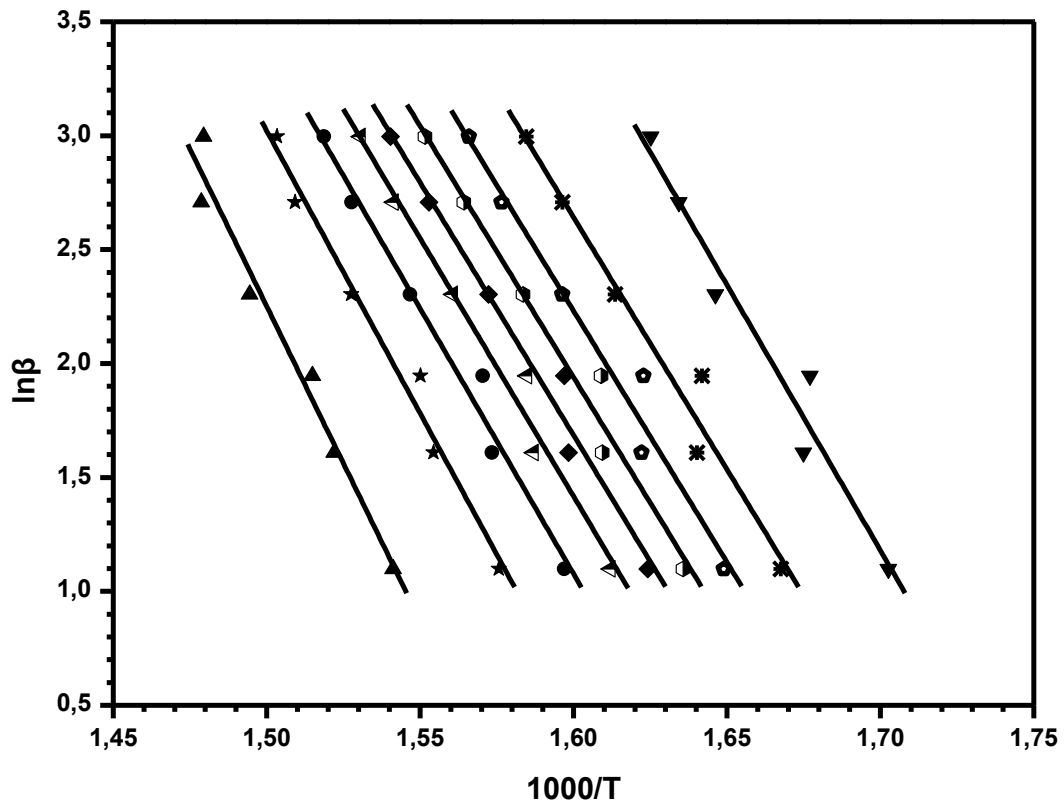
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 321.06    | 326.85    | 331.64    | 338.29       | 345.28       | 352.63       |
| <b>a=0.2</b>            | 333.92    | 340.54    | 345.11    | 351.41       | 359.07       | 366.40       |
| <b>a=0.3</b>            | 340.83    | 347.94    | 352.69    | 358.78       | 366.60       | 373.43       |
| <b>a=0.4</b>            | 346.00    | 353.46    | 358.28    | 364.38       | 372.30       | 379.13       |
| <b>a=0.5</b>            | 350.57    | 358.09    | 363.22    | 369.25       | 377.35       | 383.77       |
| <b>a=0.6</b>            | 355.12    | 362.78    | 368.07    | 374.02       | 382.40       | 388.64       |
| <b>a=0.7</b>            | 360.37    | 368.10    | 373.38    | 379.17       | 387.98       | 393.93       |
| <b>a=0.8</b>            | 367.70    | 375.18    | 380.07    | 385.59       | 395.00       | 400.39       |
| <b>a=0.9</b>            | 381.79    | 387.89    | 390.95    | 396.17       | 407.13       | 410.51       |



Σχήμα 72. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (40-60)

Πίνακας 76. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50)

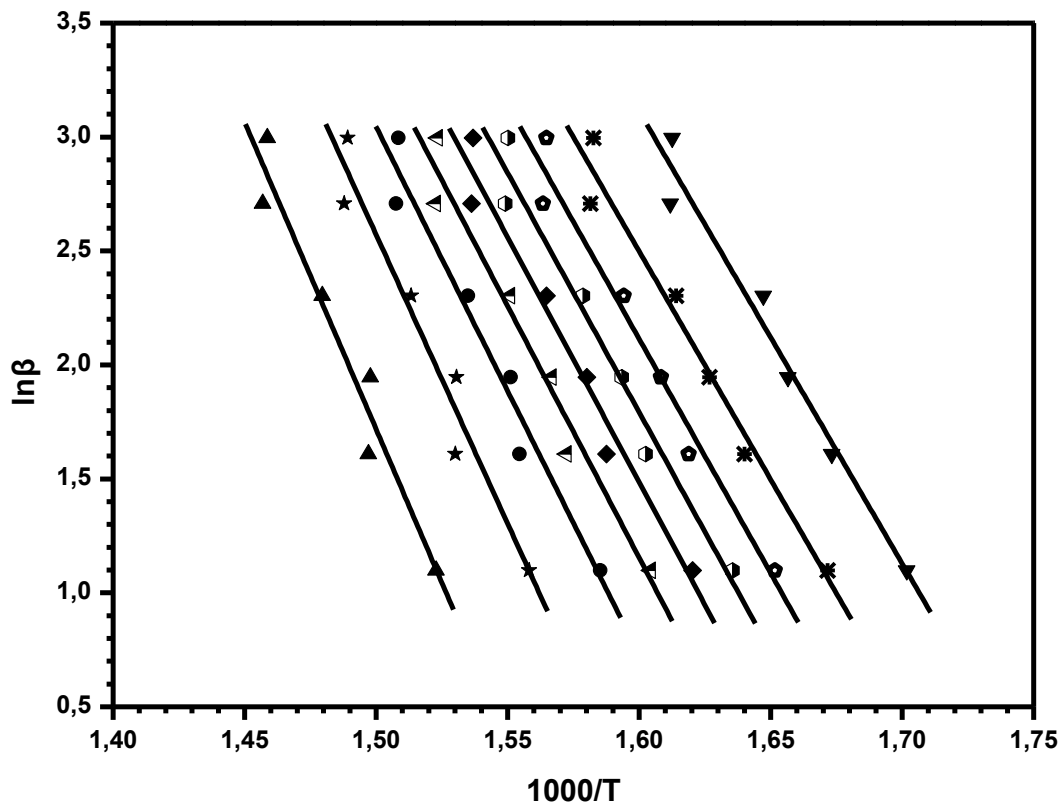
| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 314.18    | 323.87    | 323.15    | 334.28       | 338.70       | 342.16       |
| <b>a=0.2</b>            | 326.53    | 336.50    | 335.92    | 346.61       | 353.26       | 357.93       |
| <b>a=0.3</b>            | 333.28    | 343.29    | 343.06    | 353.29       | 361.13       | 365.44       |
| <b>a=0.4</b>            | 338.19    | 348.19    | 348.35    | 358.34       | 366.12       | 371.33       |
| <b>a=0.5</b>            | 342.56    | 352.48    | 353.02    | 362.86       | 370.79       | 376.03       |
| <b>a=0.6</b>            | 347.17    | 356.96    | 357.85    | 367.63       | 375.65       | 380.19       |
| <b>a=0.7</b>            | 353.01    | 362.40    | 363.62    | 373.39       | 381.43       | 385.34       |
| <b>a=0.8</b>            | 361.48    | 370.17    | 371.96    | 381.50       | 389.42       | 391.99       |
| <b>a=0.9</b>            | 375.66    | 383.87    | 386.96    | 396.00       | 403.14       | 402.76       |



Σχήμα 73. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (50-50)

Πίνακας 77. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40)

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 314.46    | 324.48    | 330.53    | 333.93       | 347.25       | 346.99       |
| <b>a=0.2</b>            | 325.06    | 336.58    | 341.59    | 346.43       | 359.16       | 358.70       |
| <b>a=0.3</b>            | 332.30    | 344.57    | 348.62    | 354.13       | 366.45       | 365.92       |
| <b>a=0.4</b>            | 338.29    | 350.88    | 354.44    | 360.32       | 372.37       | 371.93       |
| <b>a=0.5</b>            | 344.02    | 356.75    | 359.74    | 365.91       | 377.81       | 377.56       |
| <b>a=0.6</b>            | 350.13    | 362.84    | 365.17    | 371.63       | 383.59       | 383.31       |
| <b>a=0.7</b>            | 357.68    | 370.11    | 371.50    | 378.34       | 390.14       | 389.80       |
| <b>a=0.8</b>            | 368.64    | 380.40    | 380.22    | 387.64       | 398.93       | 398.37       |
| <b>a=0.9</b>            | 383.53    | 394.82    | 394.51    | 402.76       | 413.22       | 412.41       |

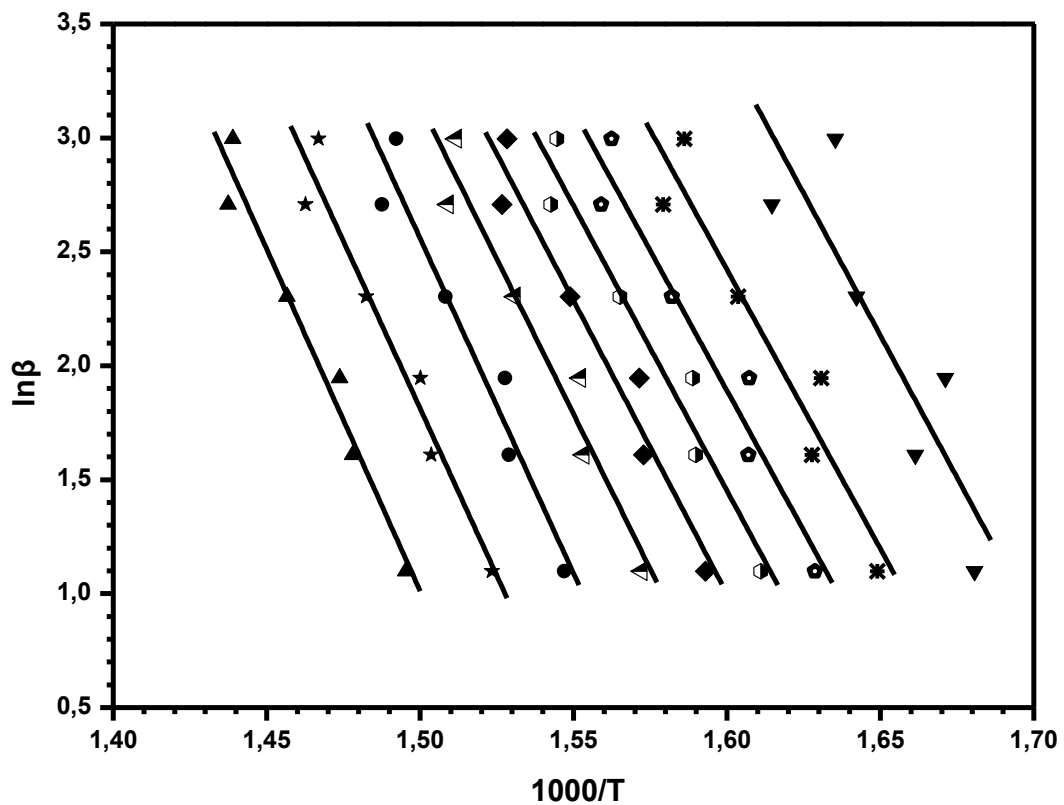


Σχήμα 74. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (60-40)



Πίνακας 78. Δεδομένα για τον υπολογισμό της κλίσης με τη μέθοδο O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20)

| heat rate ( $\beta$ )   | 3         | 5         | 7         | 10           | 15           | 20           |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $\ln\beta$              | 1.10      | 1.61      | 1.95      | 2.30         | 2.71         | 3.00         |
|                         | $T_3$ (K) | $T_5$ (K) | $T_7$ (K) | $T_{10}$ (K) | $T_{15}$ (K) | $T_{20}$ (K) |
| conversion <b>a=0.1</b> | 395.57    | 403.40    | 405.35    | 413.39       | 422.50       | 421.78       |
| <b>a=0.2</b>            | 383.25    | 391.93    | 393.45    | 401.39       | 410.53       | 408.54       |
| <b>a=0.3</b>            | 373.26    | 380.92    | 381.41    | 389.88       | 399.10       | 396.98       |
| <b>a=0.4</b>            | 362.93    | 370.65    | 371.14    | 380.08       | 389.51       | 388.38       |
| <b>a=0.5</b>            | 354.58    | 362.65    | 363.23    | 372.49       | 381.88       | 381.15       |
| <b>a=0.6</b>            | 347.56    | 355.86    | 356.24    | 365.75       | 375.11       | 374.27       |
| <b>a=0.7</b>            | 340.82    | 349.12    | 349.02    | 358.93       | 368.29       | 366.88       |
| <b>a=0.8</b>            | 333.26    | 341.22    | 340.10    | 350.41       | 360.06       | 357.34       |
| <b>a=0.9</b>            | 321.84    | 328.77    | 325.21    | 335.79       | 346.16       | 338.36       |



Σχήμα 75. Διάγραμμα O-F-W για το p(NVP-co-BzMA) με CTA 2 (80-20)

Πίνακας 79. Κλίσεις των διαγραμμάτων O-F-W για τα συμπολυμερή p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

| conversion | NVP    | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | BzMA   |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | -7.00  | -26.44 | -22.08 | -23.30 | -19.84 | -24.95 | -18.96 |
| a=0.2      | -20.85 | -23.45 | -22.62 | -22.13 | -20.02 | -24.50 | -17.94 |
| a=0.3      | -23.07 | -22.35 | -23.11 | -22.05 | -20.56 | -24.58 | -21.94 |
| a=0.4      | -23.71 | -22.11 | -23.20 | -22.05 | -20.99 | -25.02 | -22.29 |
| a=0.5      | -24.00 | -21.86 | -23.41 | -22.18 | -21.50 | -25.76 | -22.65 |
| a=0.6      | -24.25 | -21.50 | -23.50 | -22.65 | -22.08 | -27.21 | -22.97 |
| a=0.7      | -24.44 | -21.47 | -23.79 | -23.31 | -23.17 | -29.40 | -23.23 |
| a=0.8      | -24.64 | -21.40 | -24.74 | -24.79 | -25.36 | -29.37 | -23.55 |
| a=0.9      | -24.50 | -21.67 | -27.81 | -27.60 | -26.95 | -30.00 | -24.52 |

Πίνακας 80. Ενέργειες Ενεργοποίησης με τη μέθοδο O-F-W του συμπολυμερούς p(NVP-co-BzMA) με CTA 2

| conversion | NVP    | 20-80  | 40-60  | 50-50  | 60-40  | 80-20  | BzMA   |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a=0.1      | 58.16  | 219.80 | 183.61 | 193.71 | 164.92 | 207.42 | 157.61 |
| a=0.2      | 173.38 | 194.98 | 188.03 | 183.99 | 166.43 | 203.68 | 149.16 |
| a=0.3      | 191.77 | 185.84 | 192.17 | 183.35 | 170.91 | 204.34 | 182.41 |
| a=0.4      | 197.11 | 183.82 | 192.89 | 183.34 | 174.55 | 207.99 | 185.35 |
| a=0.5      | 199.53 | 181.73 | 194.65 | 184.43 | 178.74 | 214.18 | 188.34 |
| a=0.6      | 201.63 | 178.78 | 195.36 | 188.30 | 183.57 | 226.20 | 190.93 |
| a=0.7      | 203.17 | 178.52 | 197.77 | 193.79 | 192.63 | 244.46 | 193.10 |
| a=0.8      | 204.84 | 177.88 | 205.70 | 206.13 | 210.84 | 244.15 | 195.79 |
| a=0.9      | 203.69 | 180.13 | 231.17 | 229.45 | 224.06 | 249.45 | 203.83 |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε ότι το αντιδραστήριο μεταφοράς CTA 1 δίνει στενότερες κατανομές σε όλες τις περιπτώσεις. Και στα δύο συμπολυμερή που συνθέσαμε, συμπολυμερίσαμε ένα περισσότερο δραστικό μονομερές με ένα λιγότερο δραστικό, χρησιμοποιώντας xanthates για CTA που δεν είναι ιδιαίτερα δραστικά αντιδραστήρια μεταφοράς. Σύμφωνα με τους κανόνες επιλογής των CTA που προτείνονται στη βιβλιογραφία, ο πολυμερισμός θα είναι δύσκολος να συμβεί, και μάλιστα το πιο δύσκολο γεγονός θα είναι ο πολυμερισμός του πιο δραστικού μονομερούς. Στις περιπτώσεις που υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα δύο μονομερή, προτείνεται η χρήση ενός περισσότερο δραστικού CTA για να γίνει ο πολυμερισμός. Παρόλα αυτά, από τα αποτελέσματα, εμείς συμπεράναμε ότι το προβληματικό μονομερές είναι το NVP, δηλαδή το λιγότερο δραστικό μονομερές. Σε κάθε περίπτωση, ο πολυμερισμός έγινε. Μια μικρή αλλά υπολογίσιμη ποσότητα NVP μπήκε και στις τέσσερις σειρές πειραμάτων που κάναμε, και η ποσότητα αυτή ίσως να αποδειχθεί σημαντική για τις ιδιότητες του συμπολυμερούς. Για παράδειγμα, από τη μελέτη θερμικής αποικοδόμησης που πραγματοποιήσαμε, βλέπουμε ότι αυτή η μικρή ποσότητα συμμετέχει στον καθορισμό των θερμικών ιδιοτήτων των συμπολυμερών κάνοντας τα πιο σταθερά.

Όλα τα συμπολυμερή εμφανίζονται με μεγάλο μοριακό βάρος.

Επιπλέον, σε όλες τις σειρές πειραμάτων, τα διαγράμματα των λόγων δραστηριότητας είναι γραμμικά και αυτό είναι ένδειξη ότι οι αντιδράσεις ακολουθούν κινητική κλασικού συμπολυμερισμού ενώ η δραστηριότητα των άκρων των ενεργών αλυσίδων καθορίζεται μόνο από την τελική μονομερική μονάδα.

Τα αποτελέσματα από τη μελέτη των δυάδων αλληλουχιών δίνουν μια καθαρή εικόνα των δομών των συμπολυμερών καθώς επίσης και των κατανομών των μονομερικών μονάδων στην αλυσίδα του συμπολυμερούς. Είναι προφανές από το κλάσμα  $M(NVP) - M(NVP)$  δυάδων που έχει τη μικρότερη τιμή, ότι το NVP θα έχει την μικρότερη συμμετοχή στο συμπολυμερές. Αυτό είναι μια έμμεση απόδειξη της τεράστιας διαφοράς των λόγων δραστηριότητας των μονομερών.

Επίσης, παρατηρούμε ότι και στα δύο CTA οι λόγοι δραστηριότητας είναι παρόμοιοι, οπότε υπάρχει μικρή επίδραση του CTA. Σε όλες τις περιπτώσεις, η διαφορά ανάμεσα

στους λόγους δραστηριότητας των δύο μονομερών είναι τόσο μεγάλη, που τα προϊόντα μοιάζουν με pseudo-diblocks ή gradient diblocks.

Στα παραπάνω συμπεράσματα συνηγορούν και τα αποτελέσματα του DSC για τα συμπολυμερή με DMAEMA, όπου παρατηρούνται δύο σημεία υαλώδους μετάπτωσης, οπότε εμφανίζεται μικροφασικός διαχωρισμός.

Από τη μελέτη των TGA, από τη σύγκριση των θερμογραφημάτων των ομοπολυμερών, βλέπουμε ότι το PVP είναι θερμικά το σταθερότερο, και ακολουθούν κατά σειρά το PDMAEMA και το PBzMA.

Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης γενικά επηρεάζονται και από τα δύο συμπολυμερή, ενώ ανάμεσα στα CTA 1 και CTA 2 δεν εμφανίζονται ουσιαστικές διαφορές, και αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού ο λόγος δραστηριότητας των δύο μονομερών είναι παρόμοιος και στα δύο CTA, με άμεση συνέπεια την ομοιότητα στη δομή των συμπολυμερών.

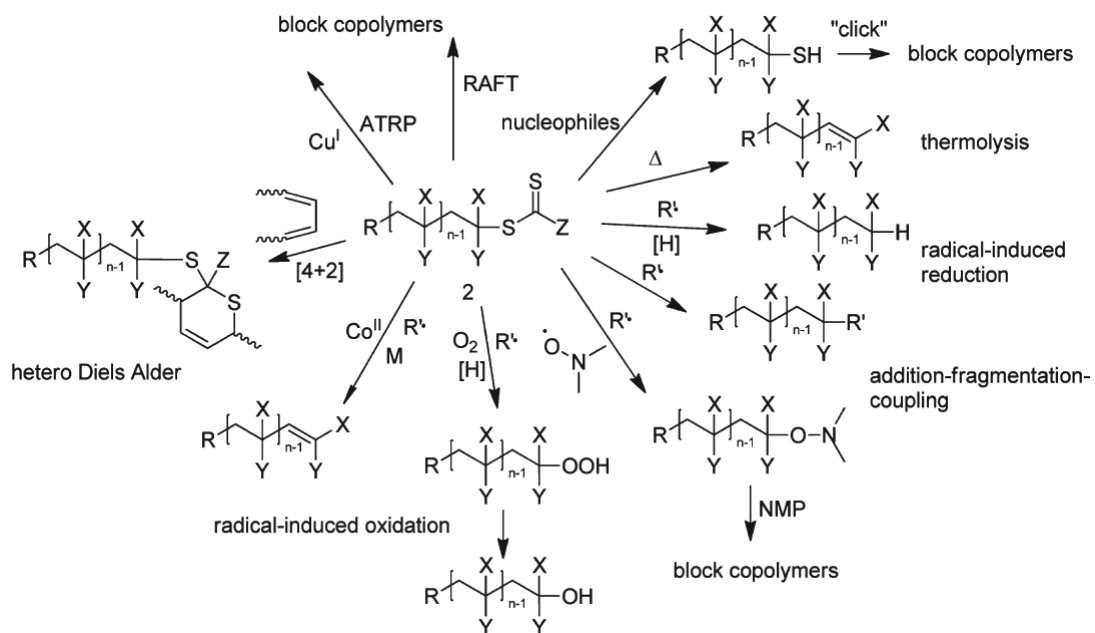
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Ένας πρώτος μελλοντικός στόχος είναι ο «καλλωπισμός» των πολυμερών που συνθέσαμε.

Τα συμπολυμερή που συνθέσαμε έχουν τις ακραίες ομάδες του αντιδραστηρίου μεταφοράς CTA, που τους προσδίδουν μια ιδιαίτερη οσμή. Παρόλο που τα πολυμερή αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοϋλικά όπως ακριβώς είναι, θα ήταν επιθυμητό, να βρούμε τον κατάλληλο τρόπο να απαλλαγούμε από αυτές τις ομάδες.

Συνήθως όμως, αυτές οι ακραίες ομάδες είναι που δίνουν ιδιαίτερη αξία στα πολυμερή, γιατί μπορούν να οδηγήσουν σε επόμενο πολυμερισμό και σε συμπολυμερή με πολύπλοκη αρχιτεκτονική, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα.



**Σχήμα 76. Αντιδράσεις των ακραίων ομάδων των αντιδραστηρίων RAFT (159)**

Το κάθε βήμα του παραπάνω σχήματος είναι και μια αντίδραση που θα είχε αξία να δοκιμαστεί.

Τέλος, τα συμπολυμερή που συνθέσαμε προσφέρονται και για χημική τροποποίηση ως προς τις ομάδες methacrylate που περιέχουν.

Το κάθε ένα από τα παραπάνω αποτελεί και μια ερευνητική πρόκληση.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 81. Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

| Ξενόγλωσσος όρος                                 | Ελληνικός Όρος  |
|--|---|
| Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer | Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας με Προσθήκη και Απόσπαση |
| Reversible Deactivation Radical Polymerization   | Ριζικός Πολυμερισμός με Αντιστρεπτή Απενεργοποίηση                    |
| dormant  | λανθάνουσα  |
| hydrogel   | υδροπηκτική   |
| smart materials                                  | έξυπνα υλικά  |

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

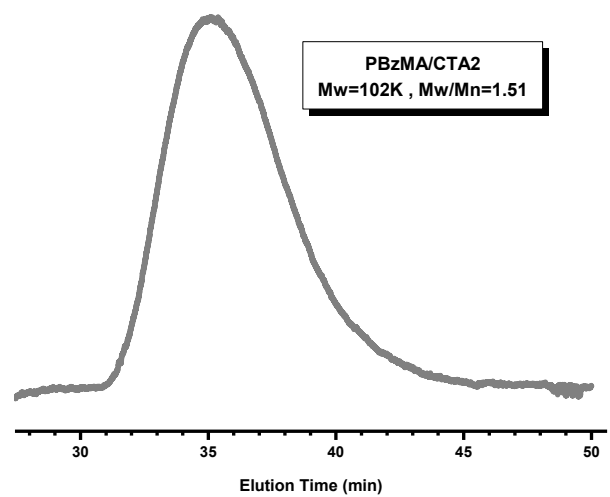
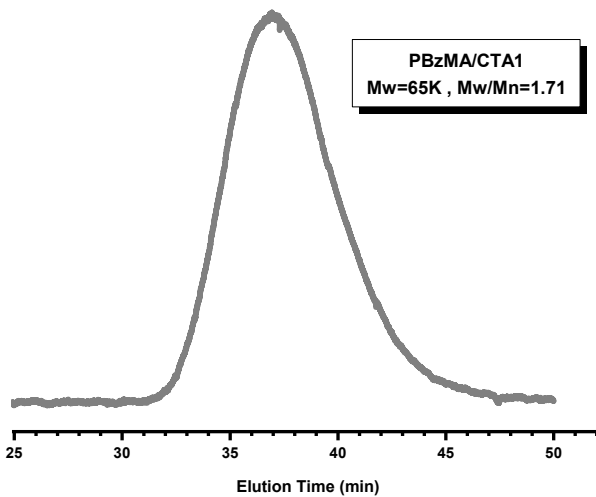
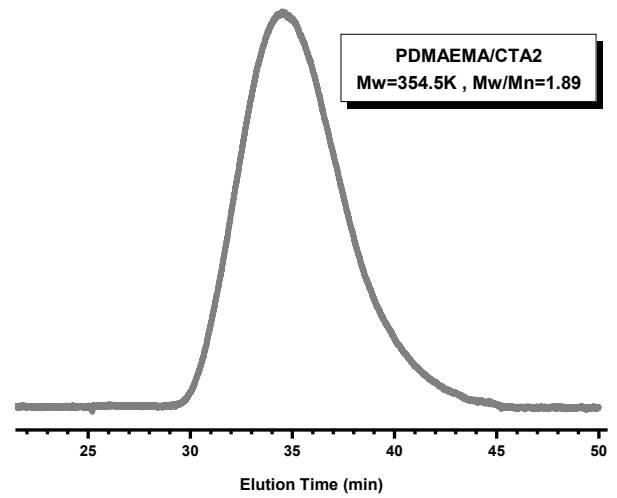
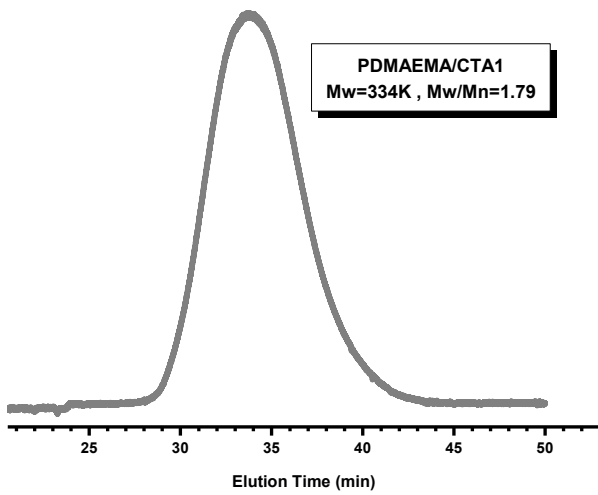
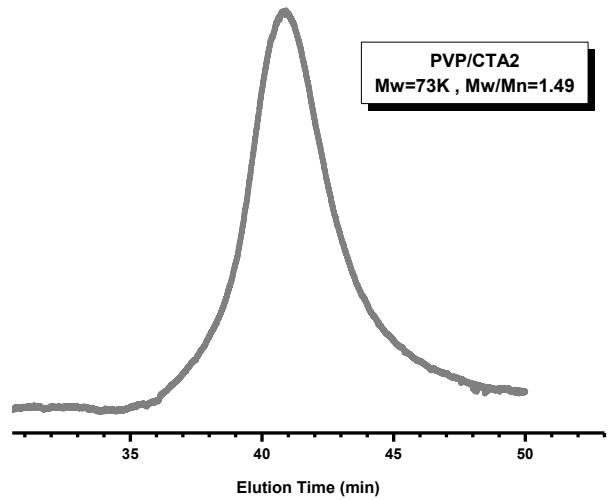
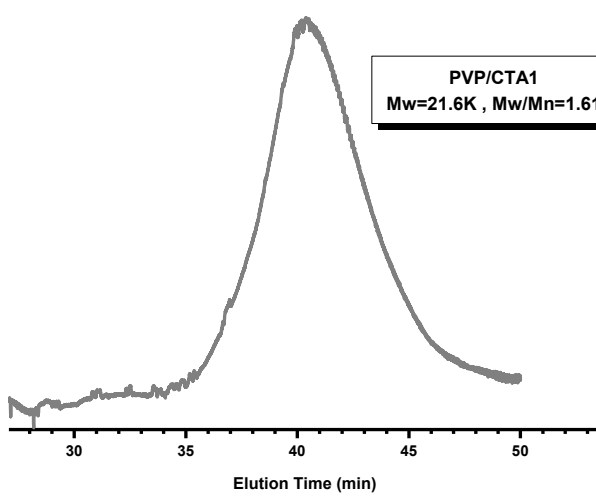
### Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

|        |  |
|--------|--|
| RDRP   | Reversible Deactivation Radical Polymerization   |
| RAFT   | Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer |
| MADIX  | macromolecular design by interchange of xanthate |
| ATRP   | Atom Transfer Radical Polymerization             |
| NMP    | Nitroxide Mediated Polymerization                |
| CTA    | Chain Transfer Agent                             |
| CTA1   | [(O-Ethylxanthyl)methyl]benzene                  |
| CTA2   | [1-(O-Ethylxanthyl)ethyl]benzene                 |
| LCST   | lower critical solution temperature              |
| SEC    | size exclusion chromatography                    |
| GPC    | gel permeation chromatography                    |
| NMR    | Nuclear Magnetic Resonance                       |
| DSC    | Differential Scanning Calorimetry                |
| TGA    | ThermoGravimetric Analysis                       |
| OFW    | Ozawa-Flynn-Wall                                 |
| msds   | material safety data sheet                       |
| AIBN   | 2,2'-Azobisisobutyronitrile                      |
| THF    | Tetrahydrofuran                                  |
| NVP    | N-vinyl pyrrolidone                              |
| PVP    | poly(N-vinyl pyrrolidone)                        |
| DMAEMA | 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate             |
| BzMA   | benzyl methacrylate                              |

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

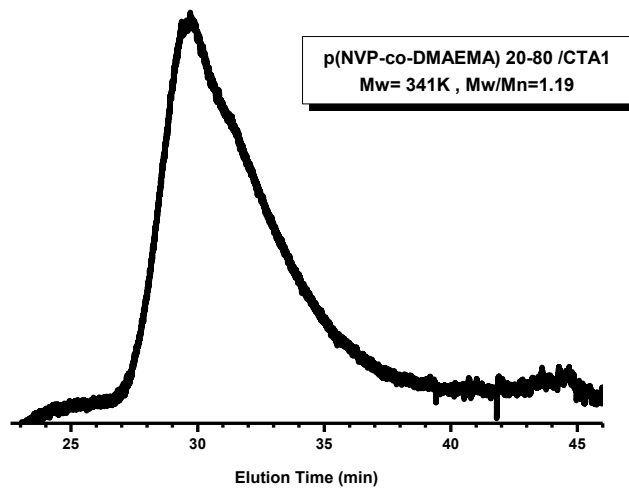
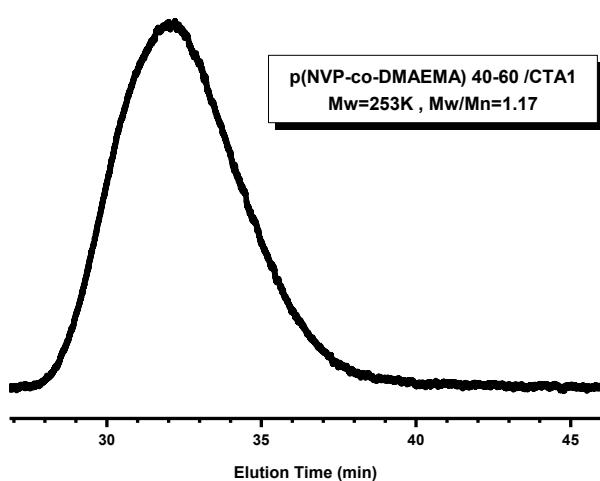
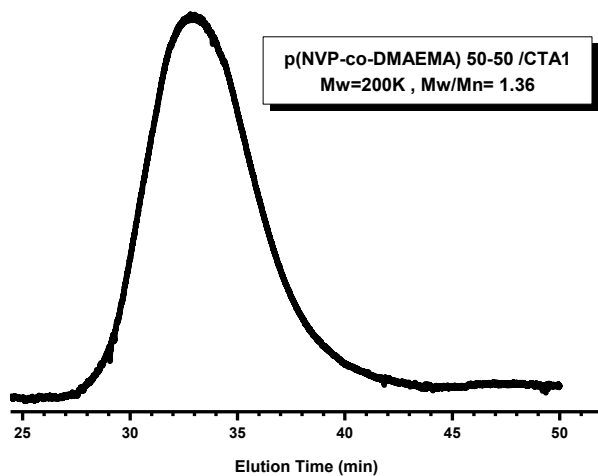
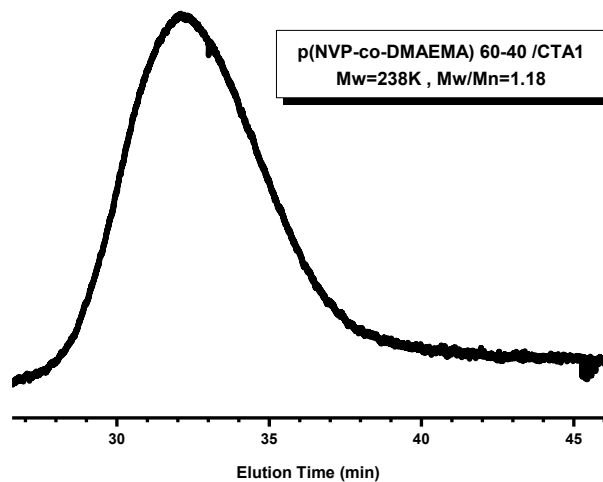
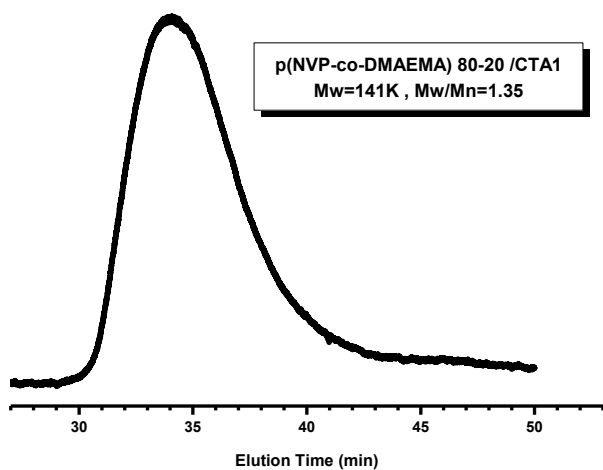
## Χρωματογραφήματα SEC

### 1. Διαγράμματα SEC ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.

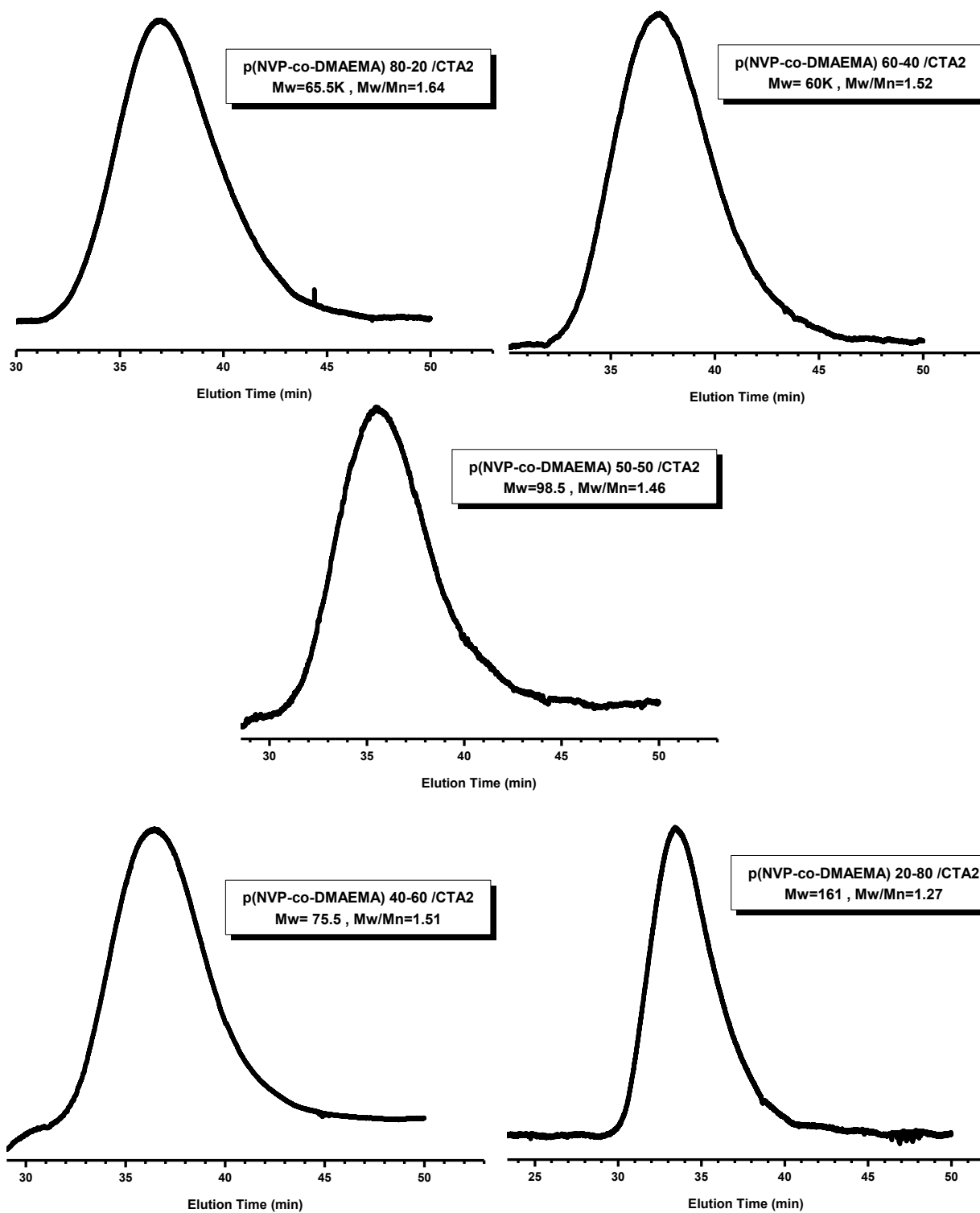




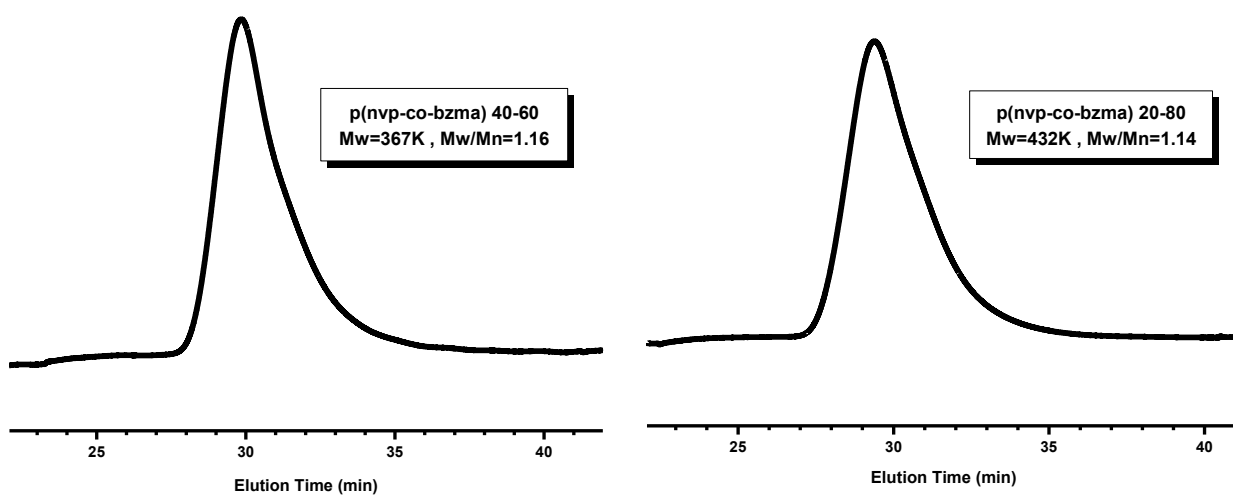
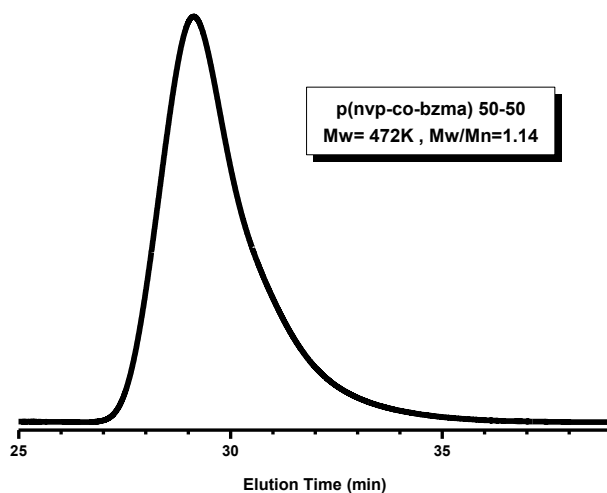
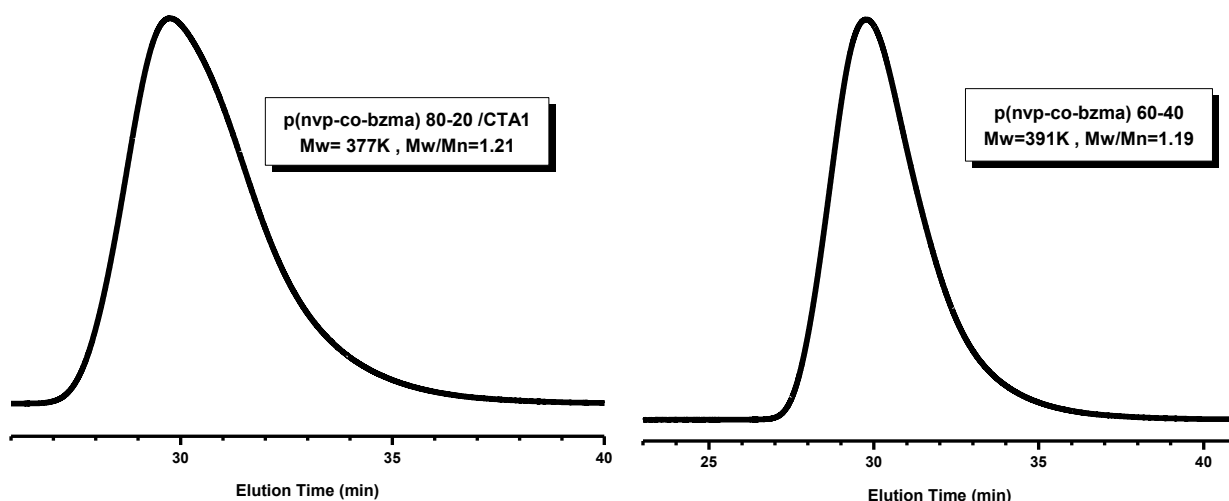
## 2. Διαγράμματα SEC $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 1



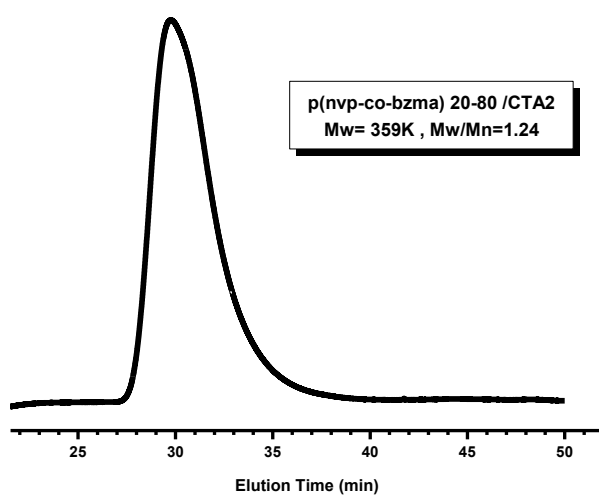
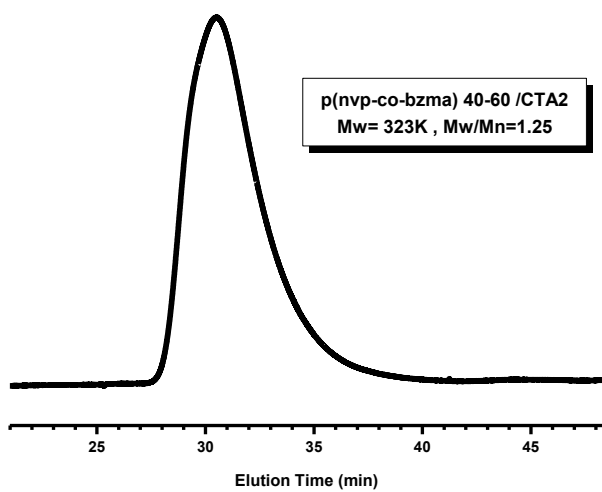
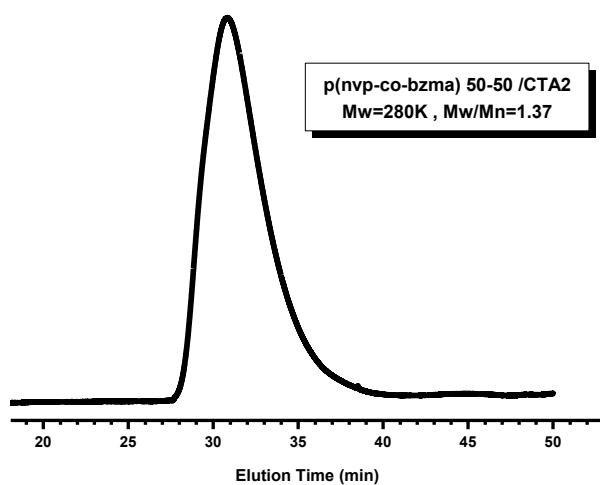
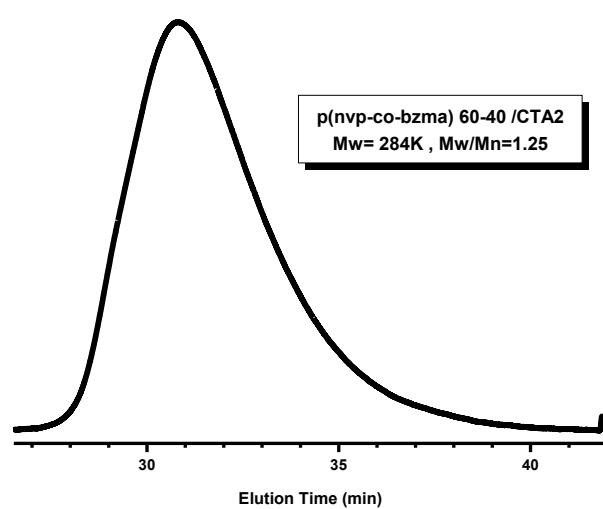
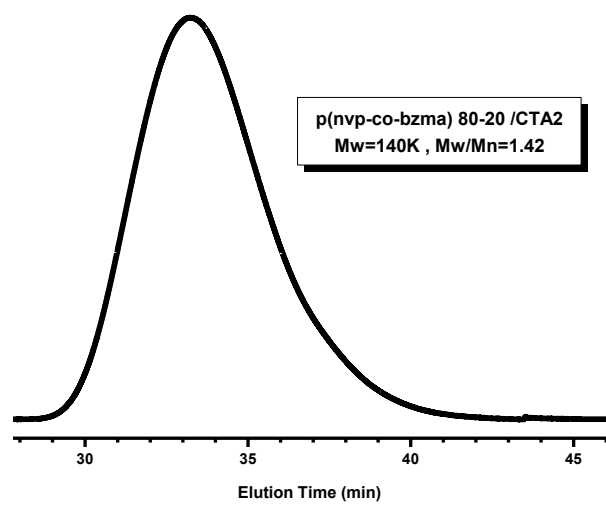
### 3. Διαγράμματα SEC $p(\text{NVP-co-DMAEMA})$ με CTA 12



#### 4. Διαγράμματα SEC $p(\text{NVP-co-BzMA})$ με CTA 1



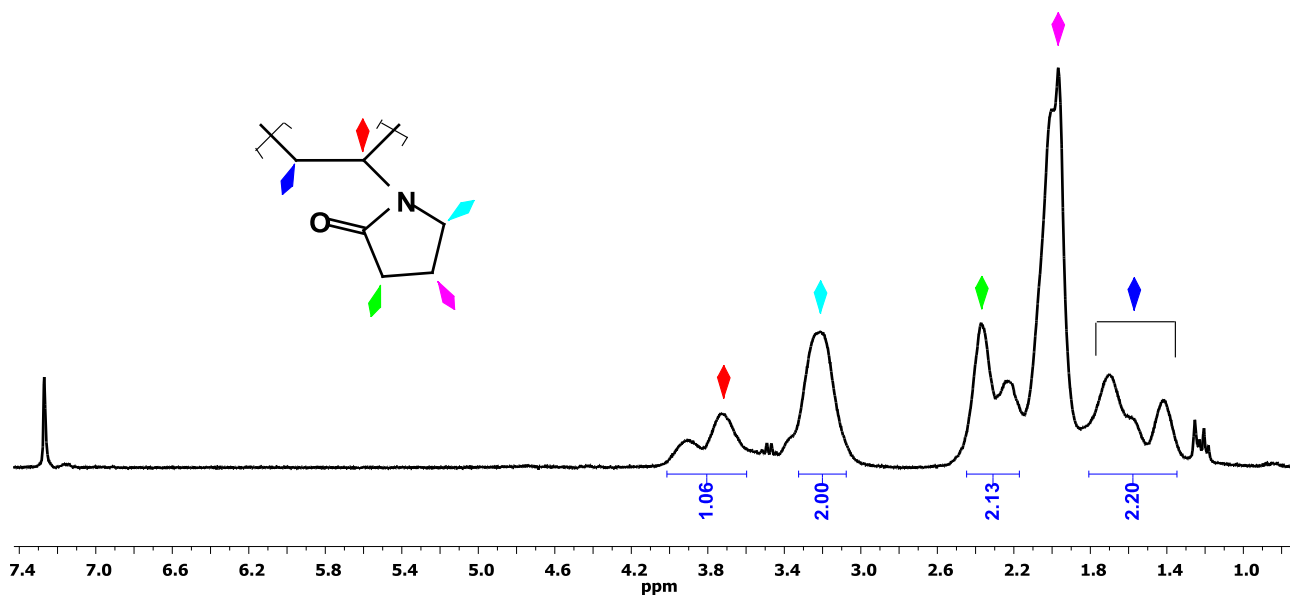
## 5. Διαγράμματα SEC ρ(NVP-co-BzMA) με CTA 2



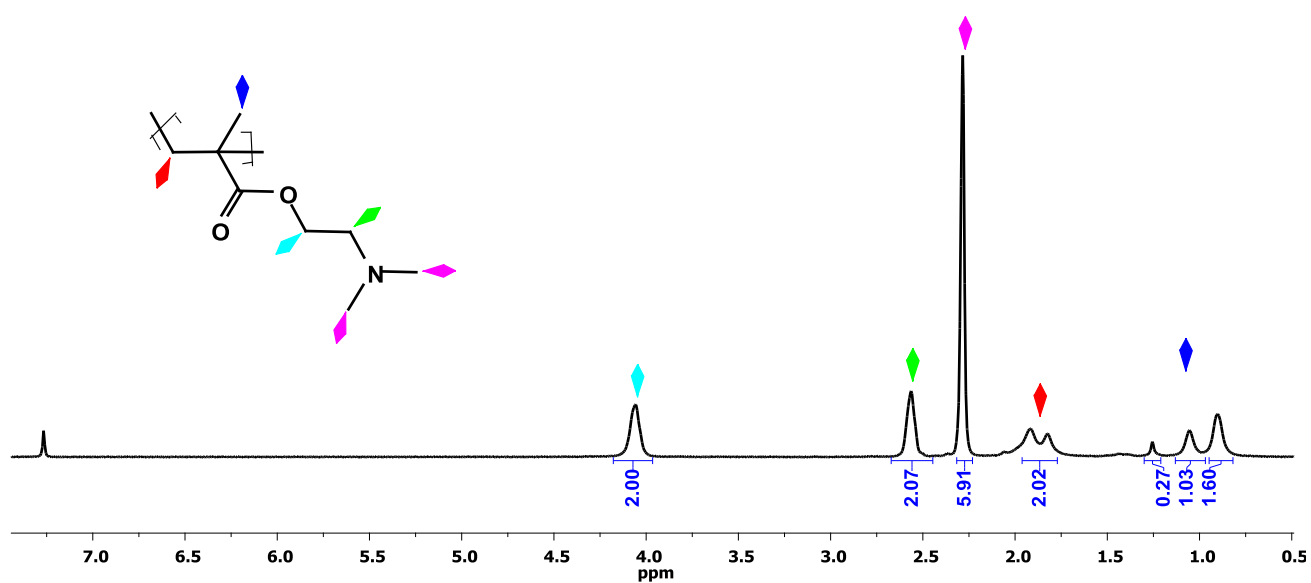
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II Φάσματα $^1\text{H}$ NMR

Φάσματα NMR ομοπολυμερών

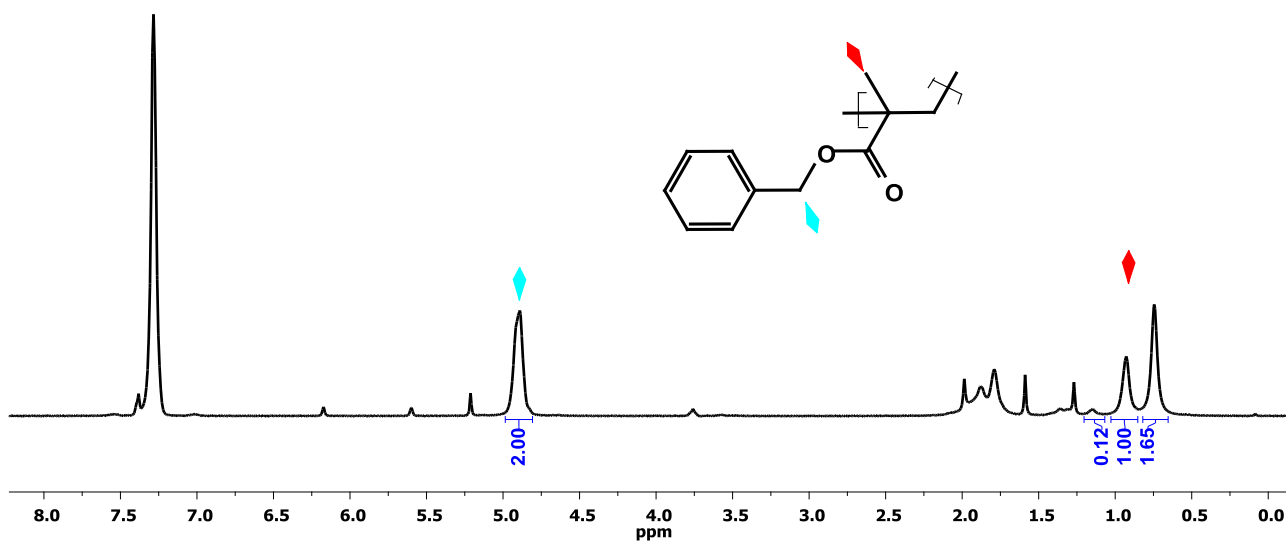
### 1. φάσμα PVP



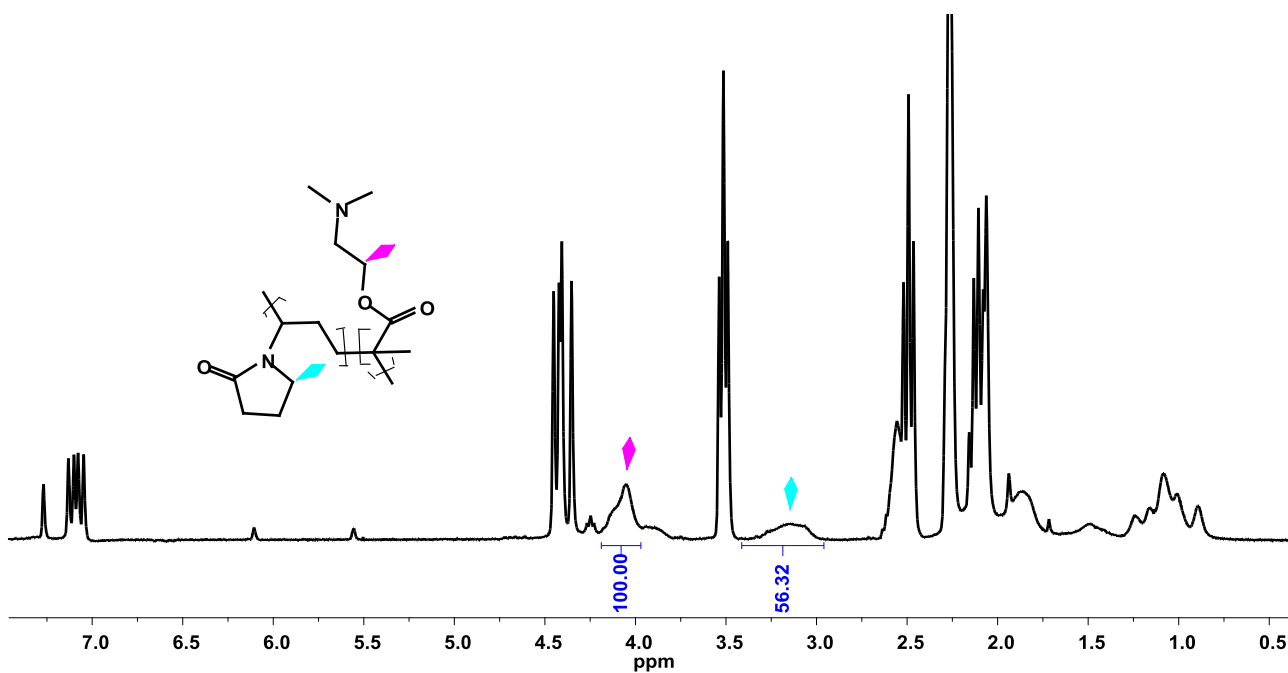
### 2. φάσμα PDMAEMA



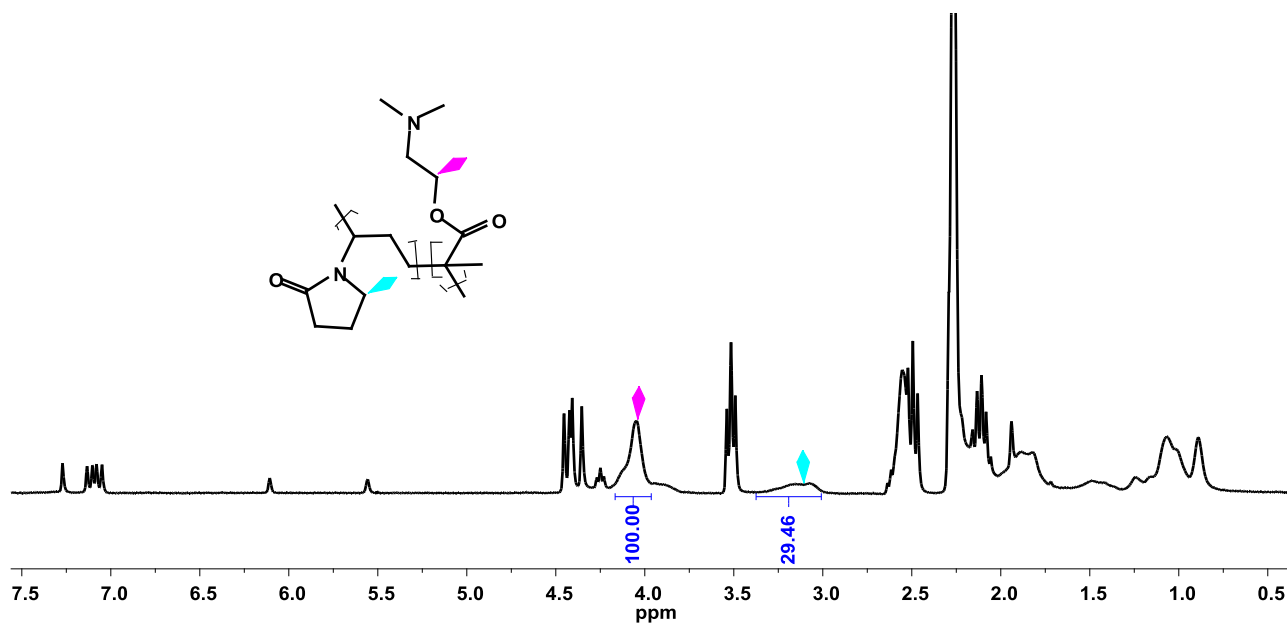
### 3. φάσμα PBzMA



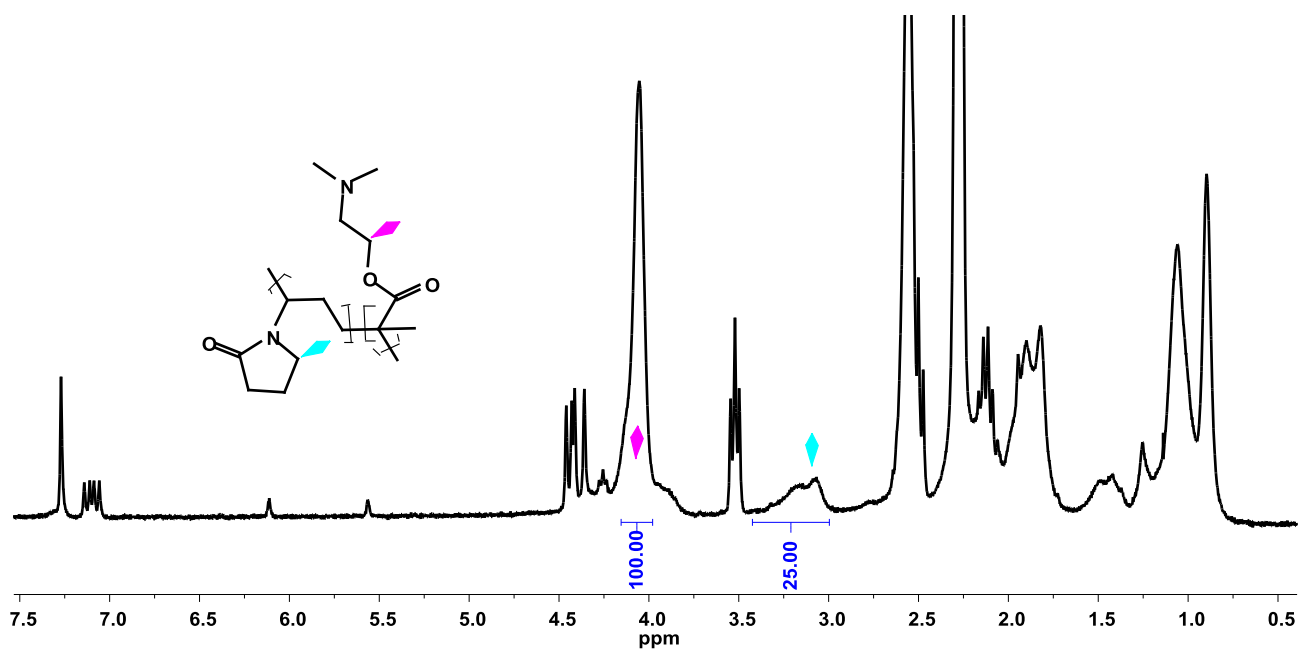
### 4. P(NVP-co-DMAEMA) με CTA1 (80-20)



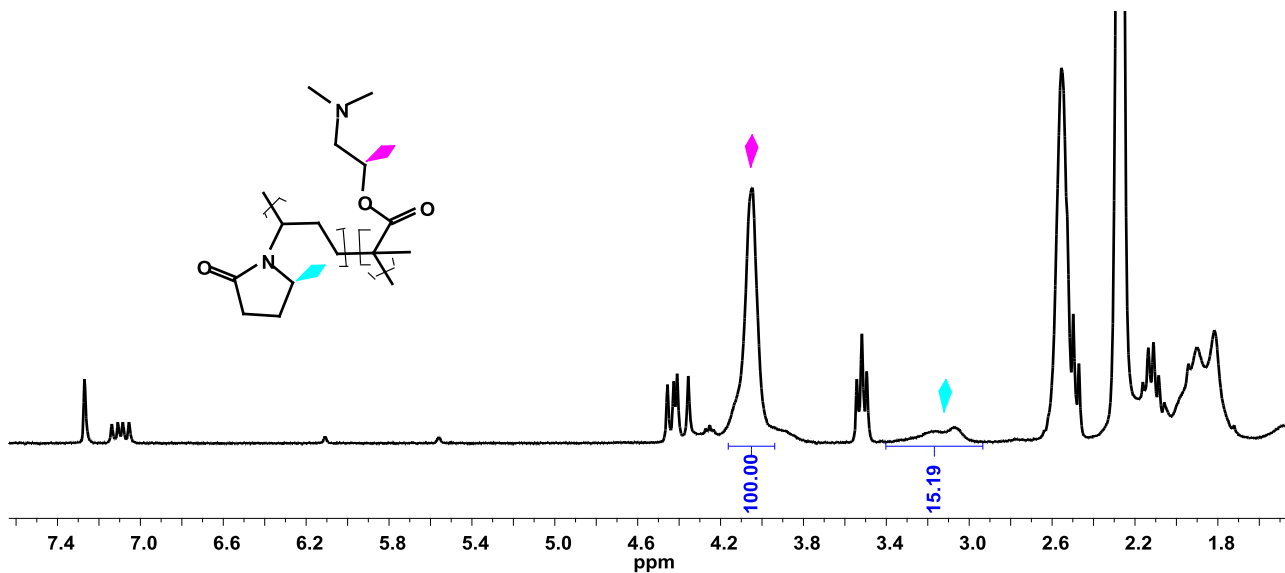
5. P(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA1 (60-40)



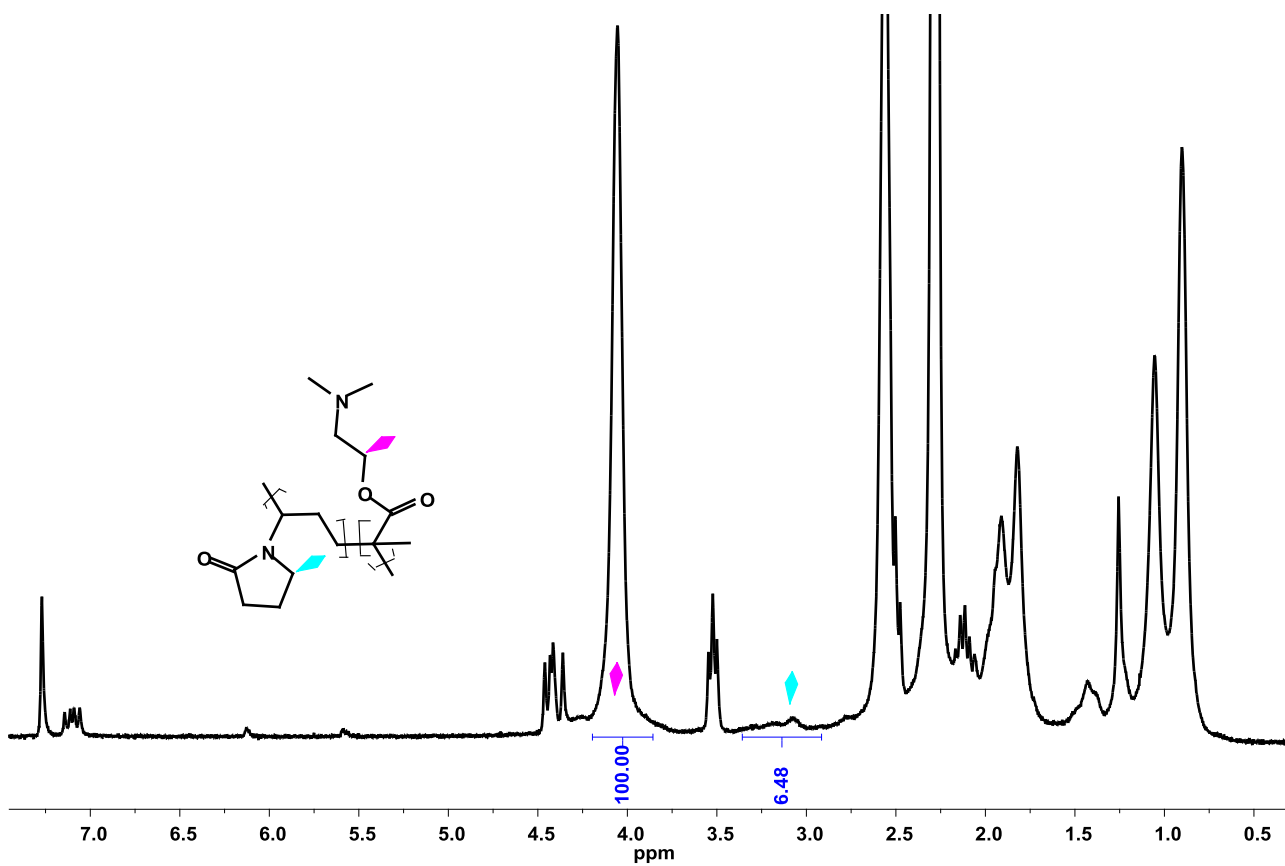
6. P(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA1 (50-50)



7. P(NVP-co-DMAEMA) με CTA1 (40-60)

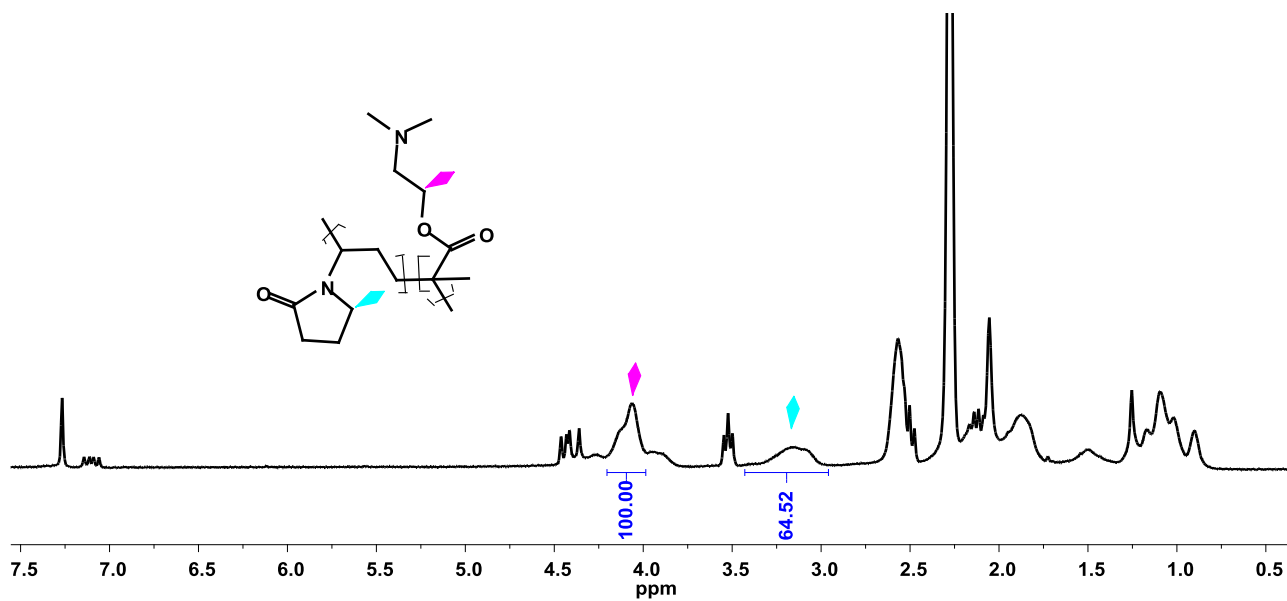


8. P(NVP-co-DMAEMA) με CTA1 (20-80)

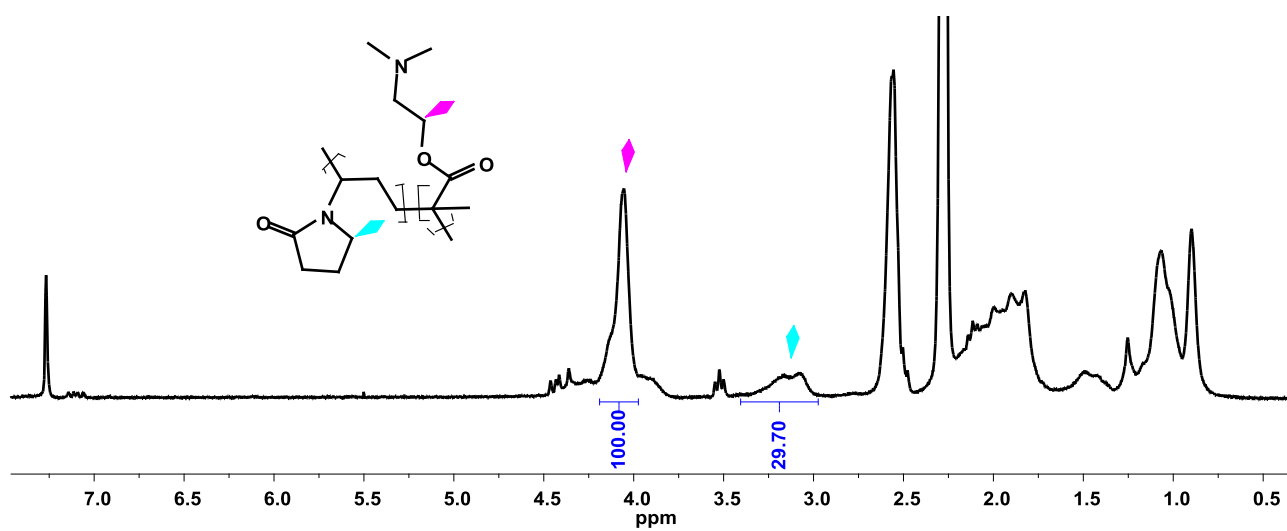




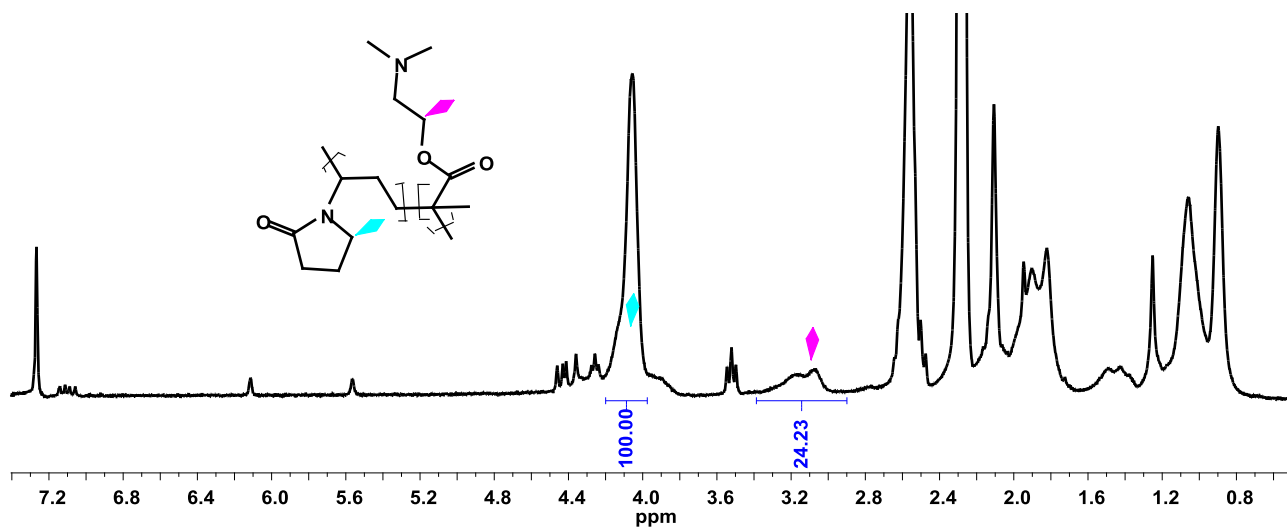
9. P(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA2 (80-20)



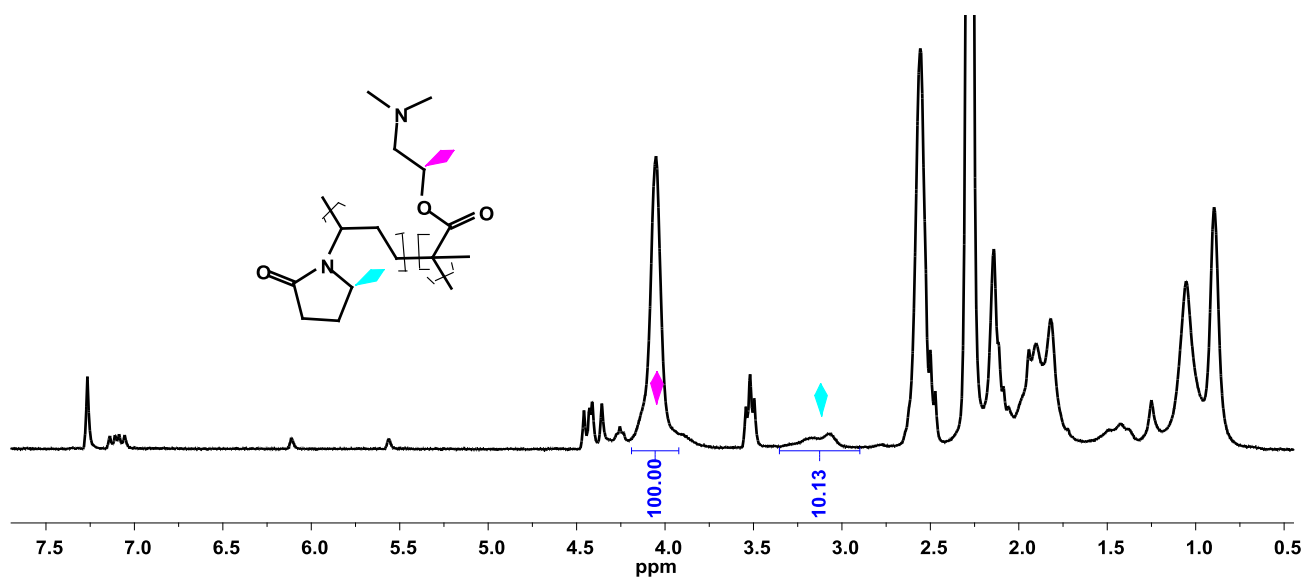
10. P(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA2 (60-40)



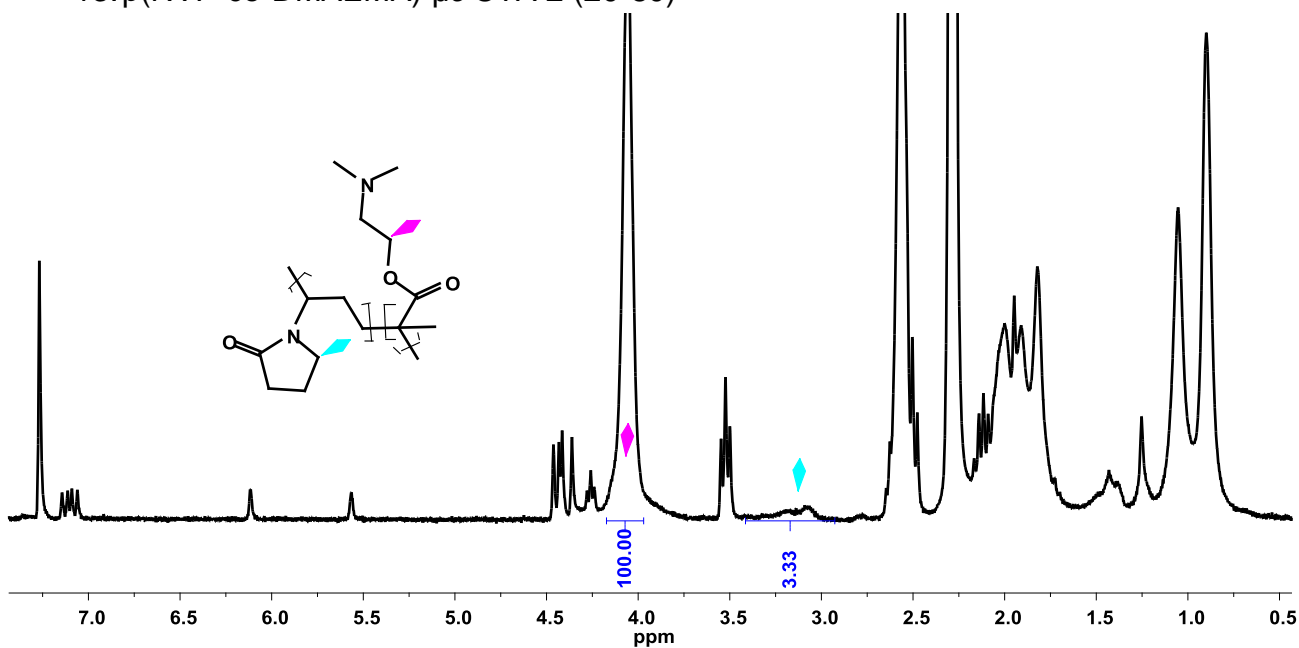
11. p(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA 2 (50-50)



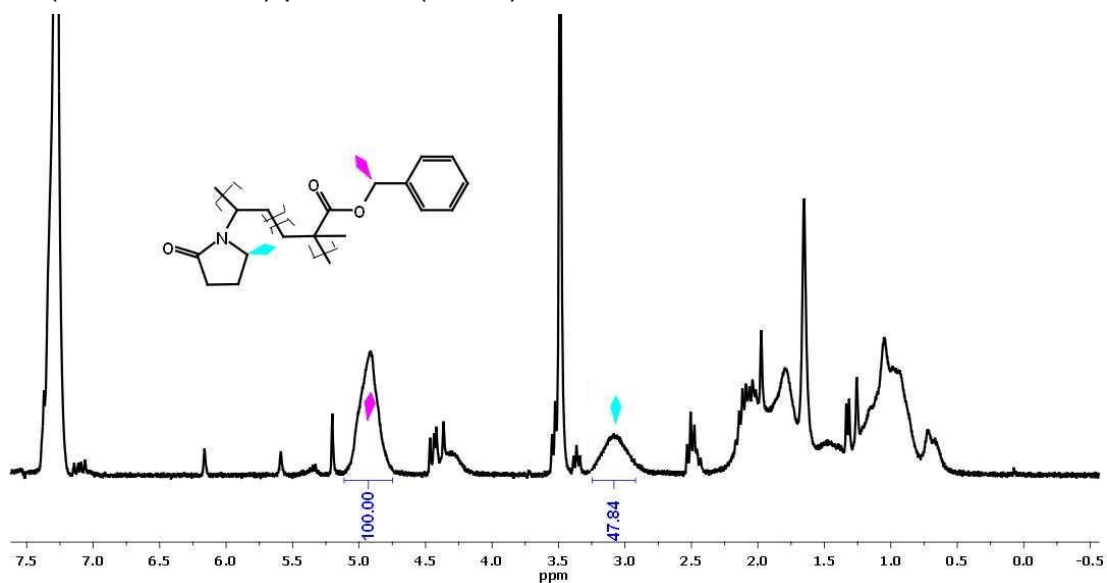
12. p(NVP-co-DMAEMA)  $\mu\epsilon$  CTA 2 (40-60)



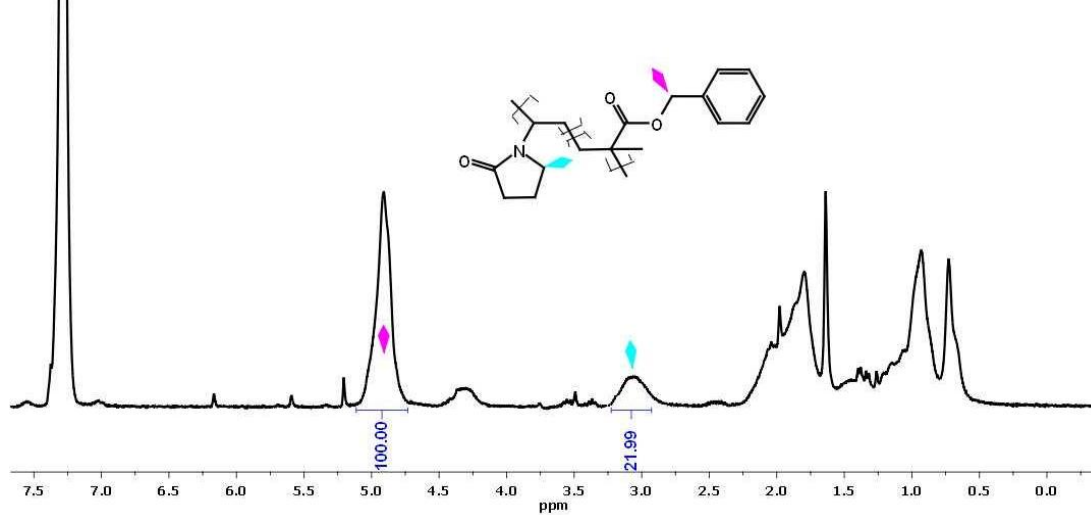
13. p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 2 (20-80)



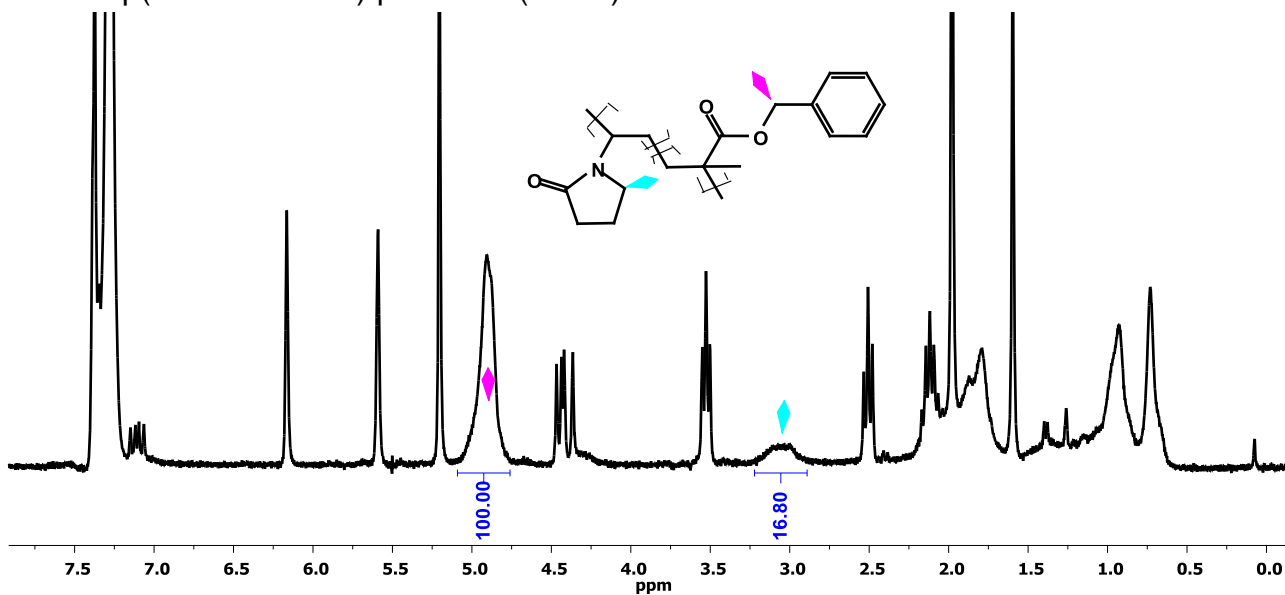
14. P(NVP-co-BzMA) με CTA1 (80-20)



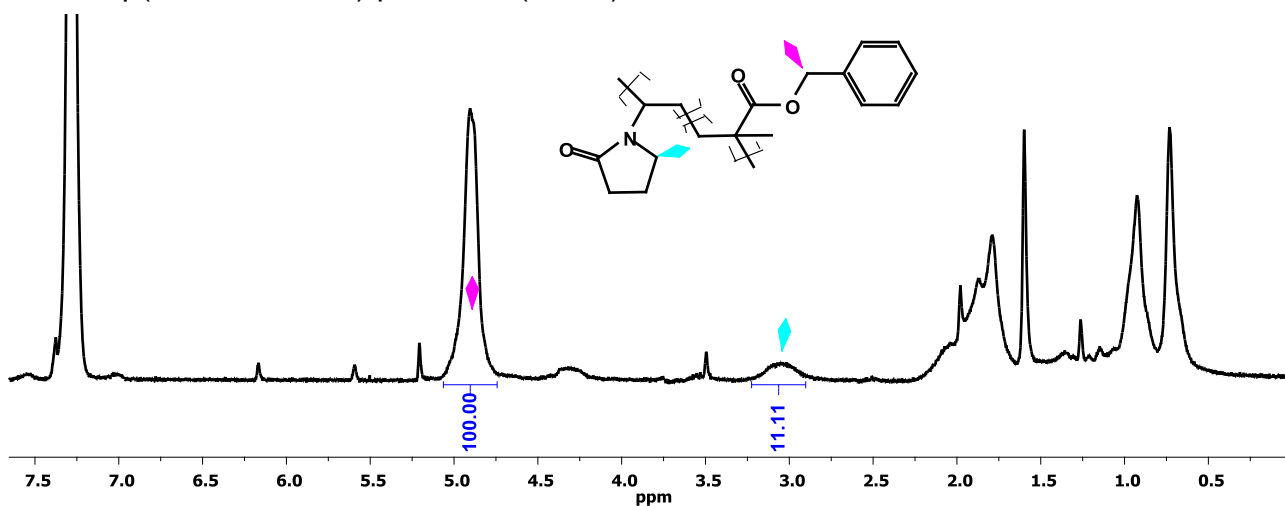
15. p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (60-40)



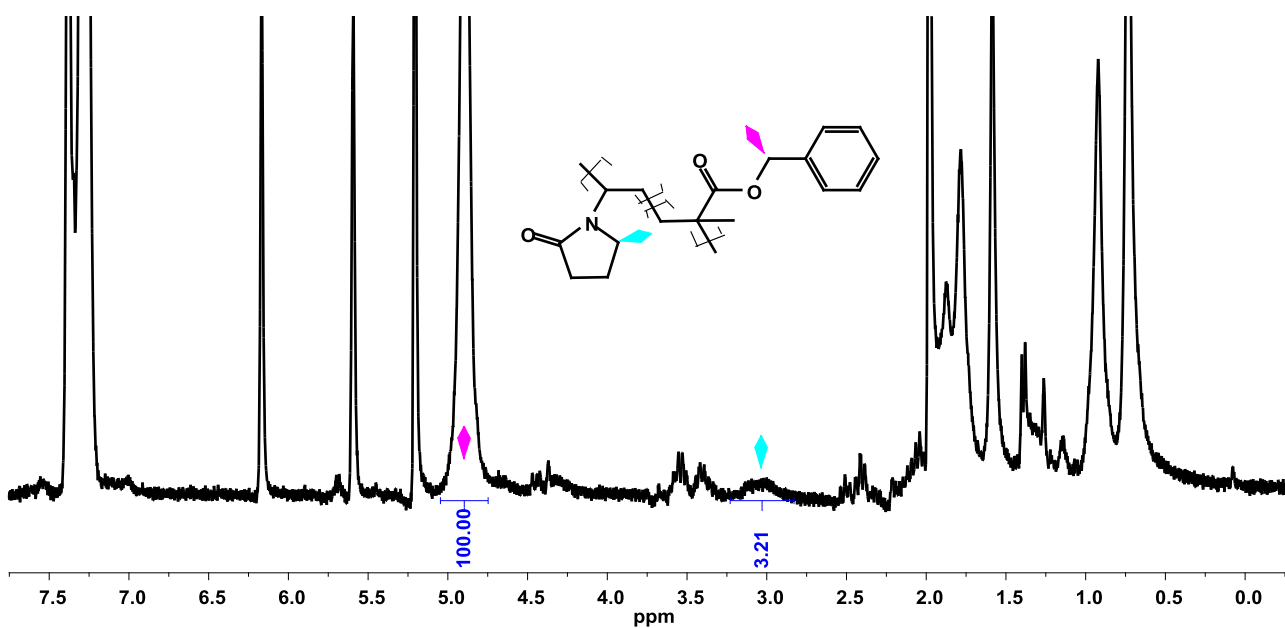
16. p(NVP-co-BzMA)  $\mu\epsilon$  CTA 1 (50-50)



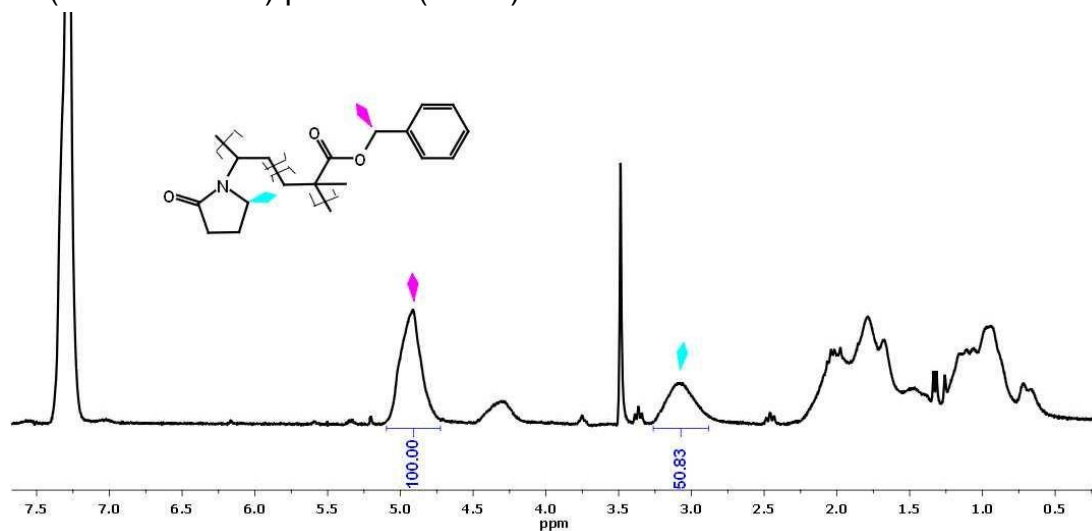
17. p(NVP-co-BzMA)  $\mu\epsilon$  CTA 2 (40-60)



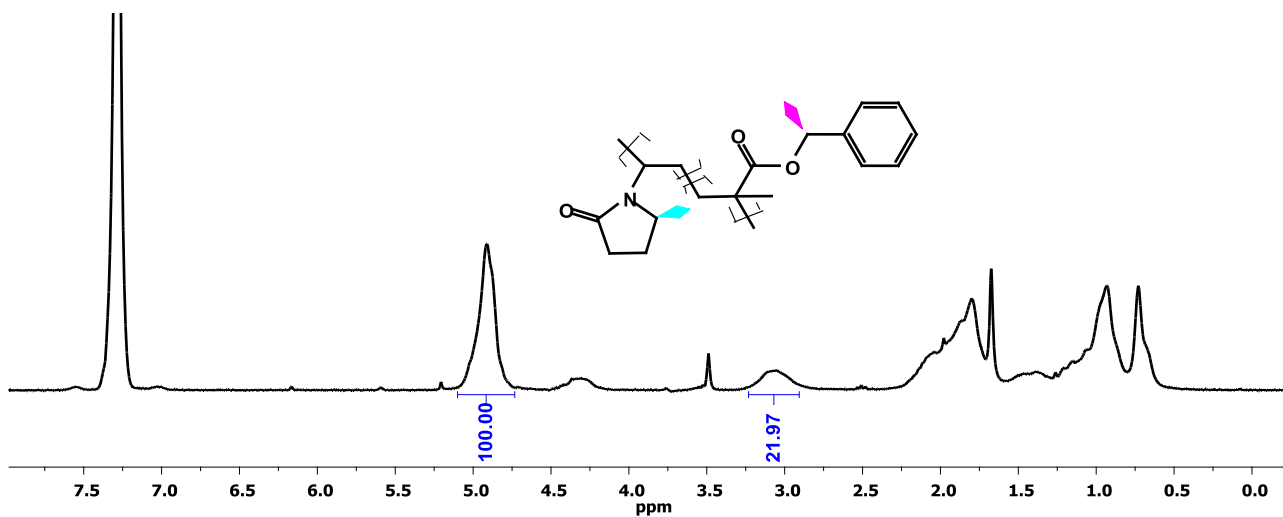
18. p(NVP-co-BzMA)  $\mu\epsilon$  CTA 1 (20-80)



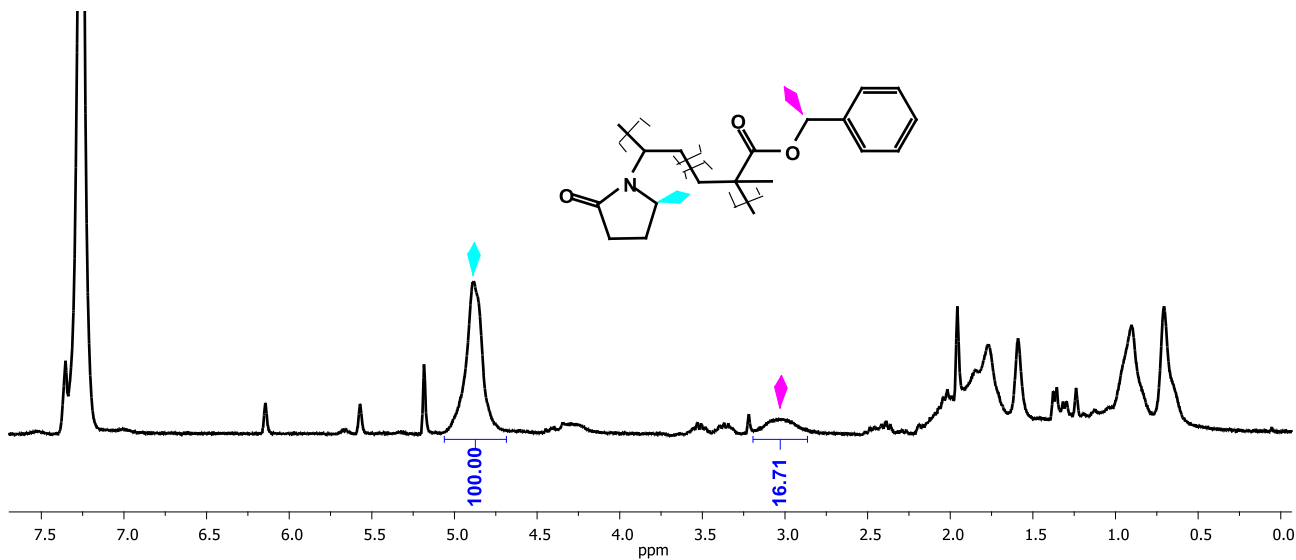
19. P(NVP-co-BzMA) με CTA2 (80-20)



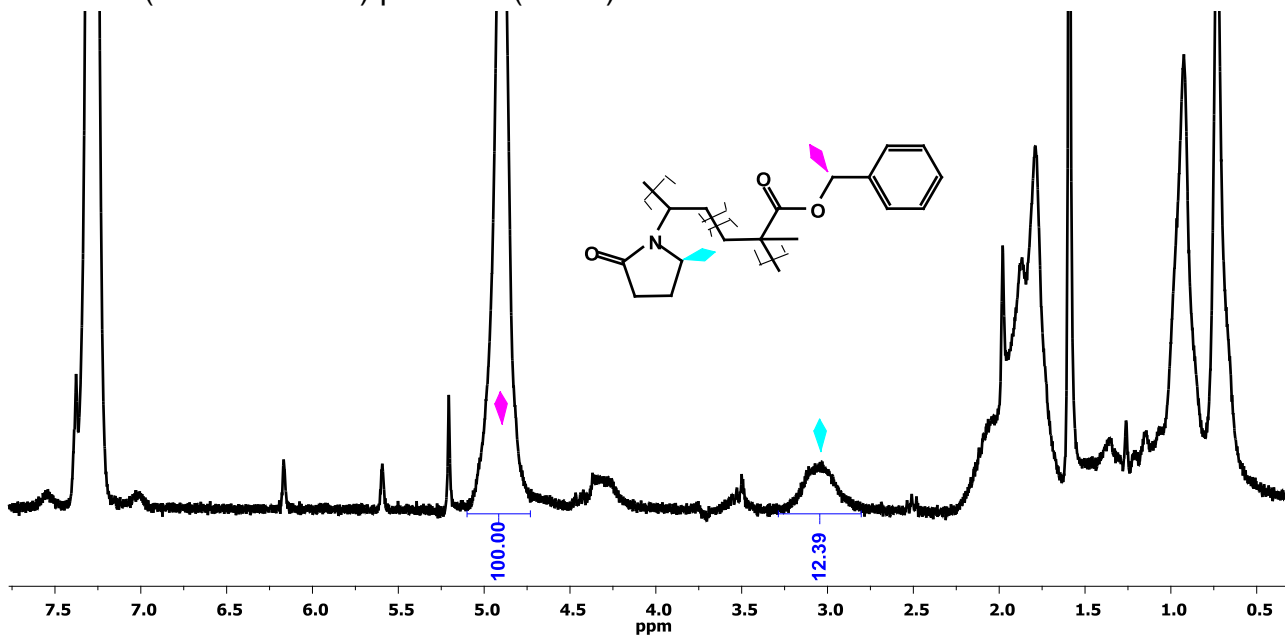
20. P(NVP-co-BzMA) με CTA2 (60-40)



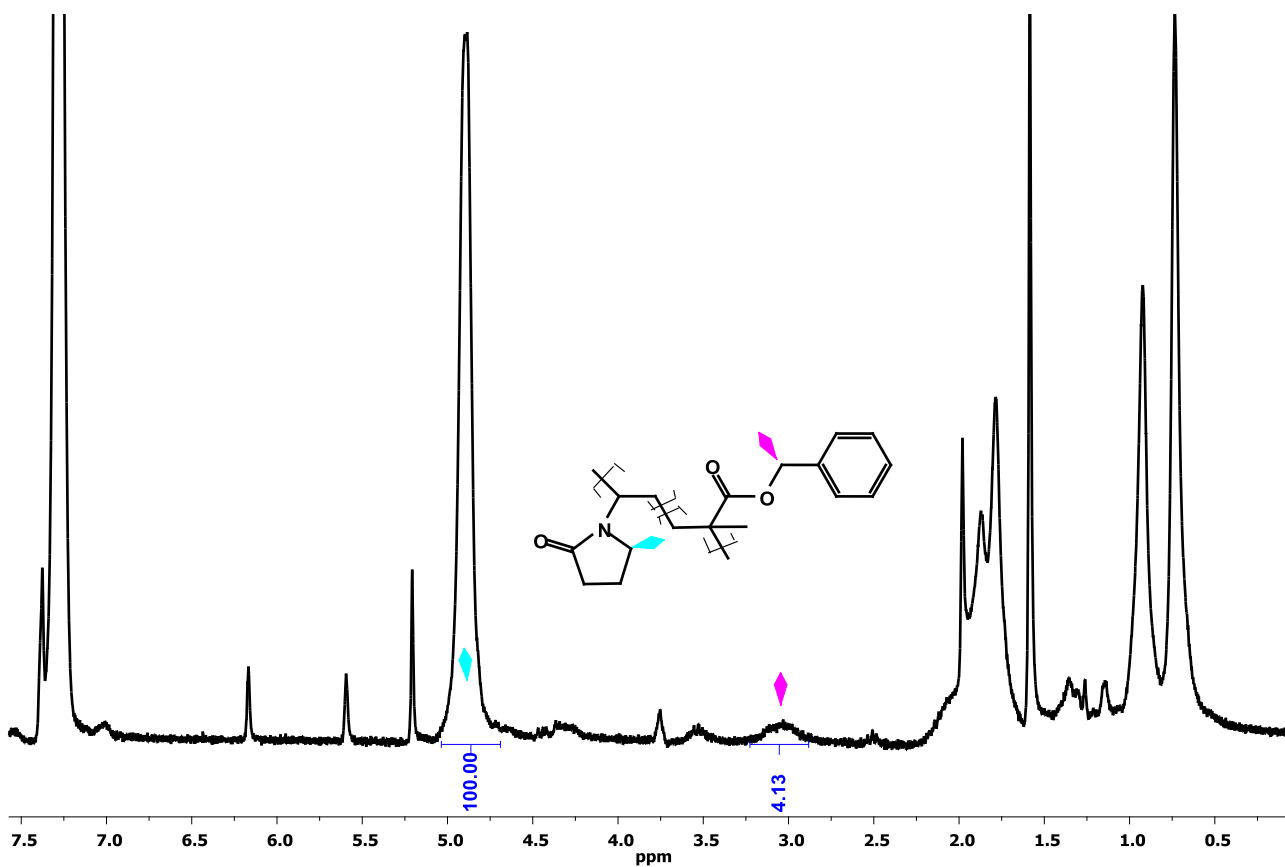
21. P(NVP-co-BzMA) με CTA2 (50-50)



22. P(NVP-co-BzMA)  $\mu\epsilon$  CTA2 (40-60)

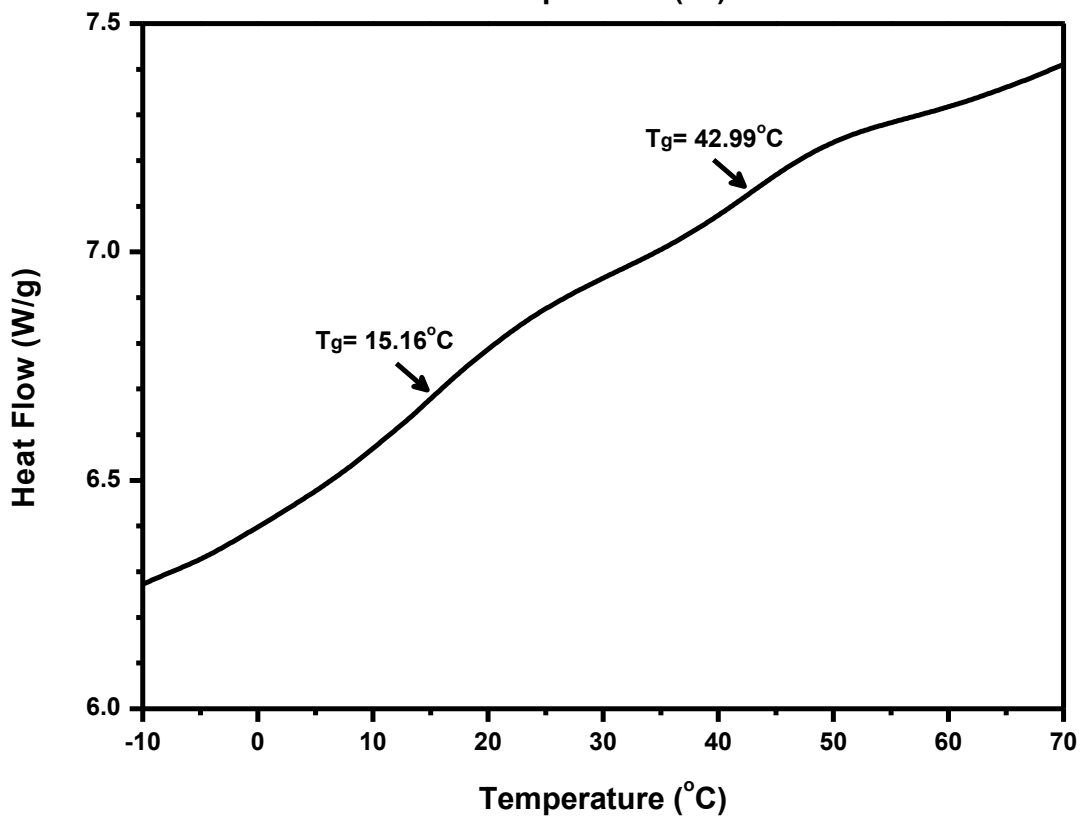
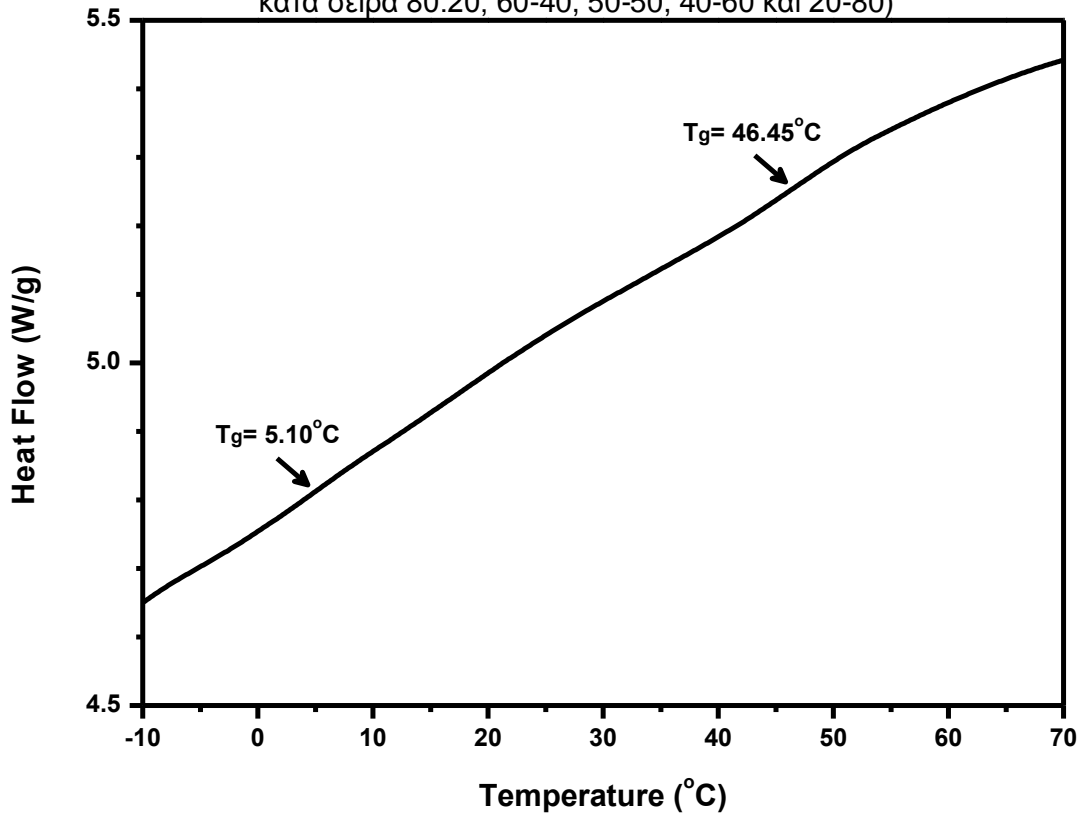


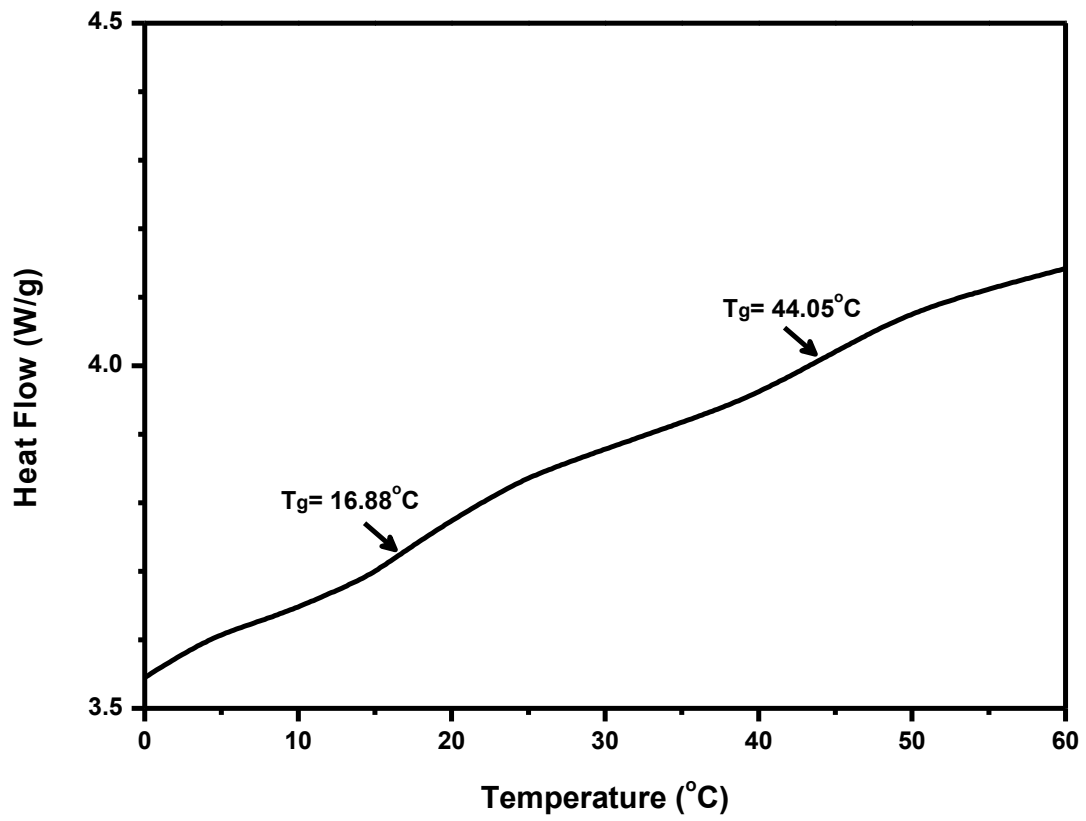
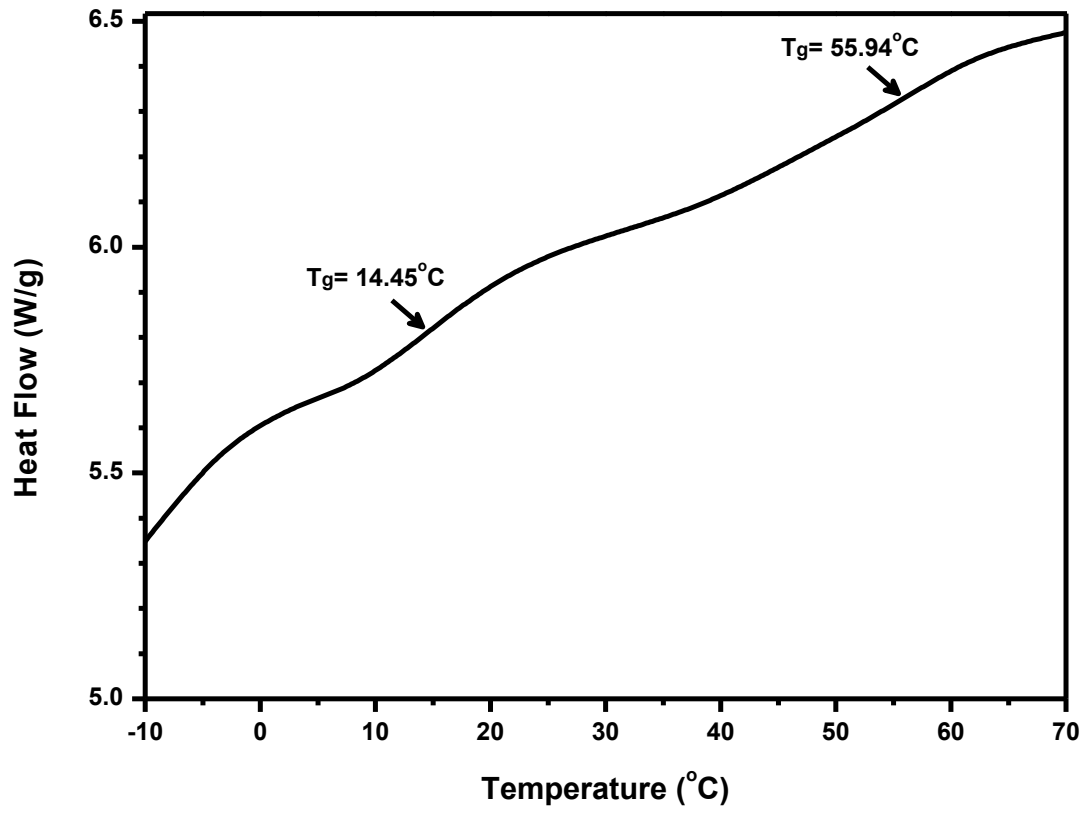
23. P(NVP-co-BzMA)  $\mu\epsilon$  CTA2 (20-80)



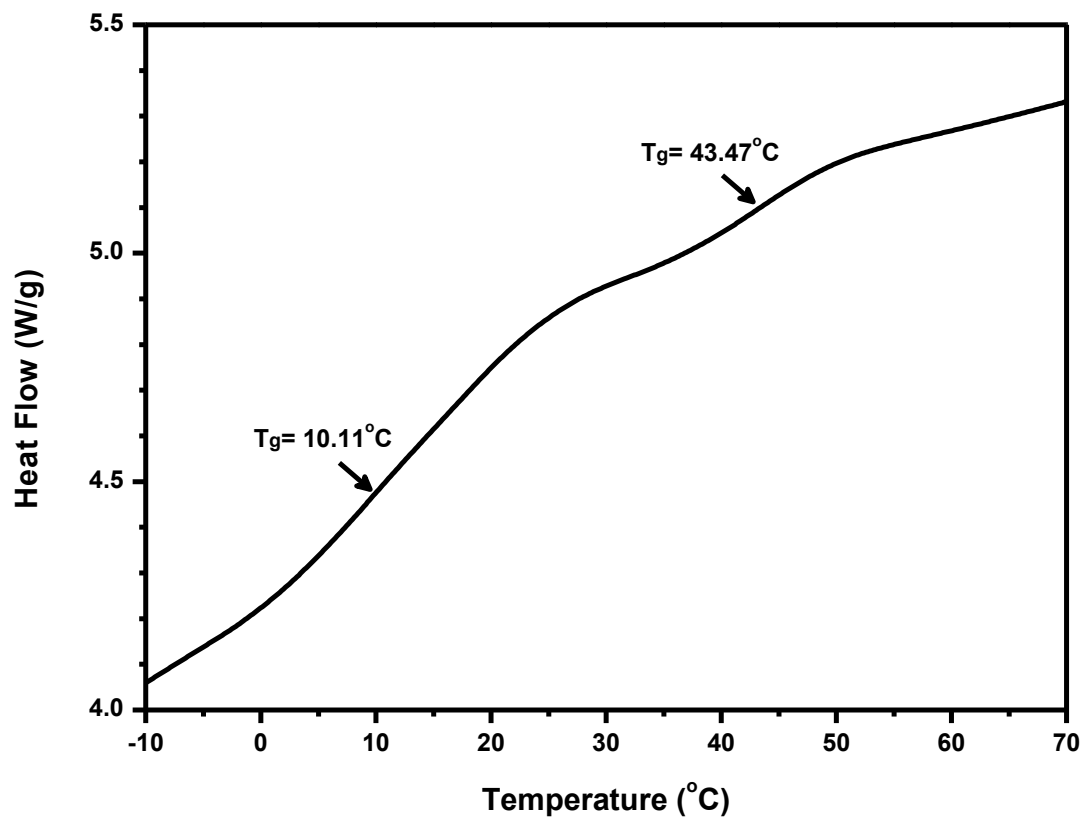
### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ Θερμογραφήματα DSC

1. Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών p(NVP-co-DMAEMA) με CTA 1 (παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: DMAEMA, κατά σειρά 80:20, 60-40, 50-50, 40-60 και 20-80)

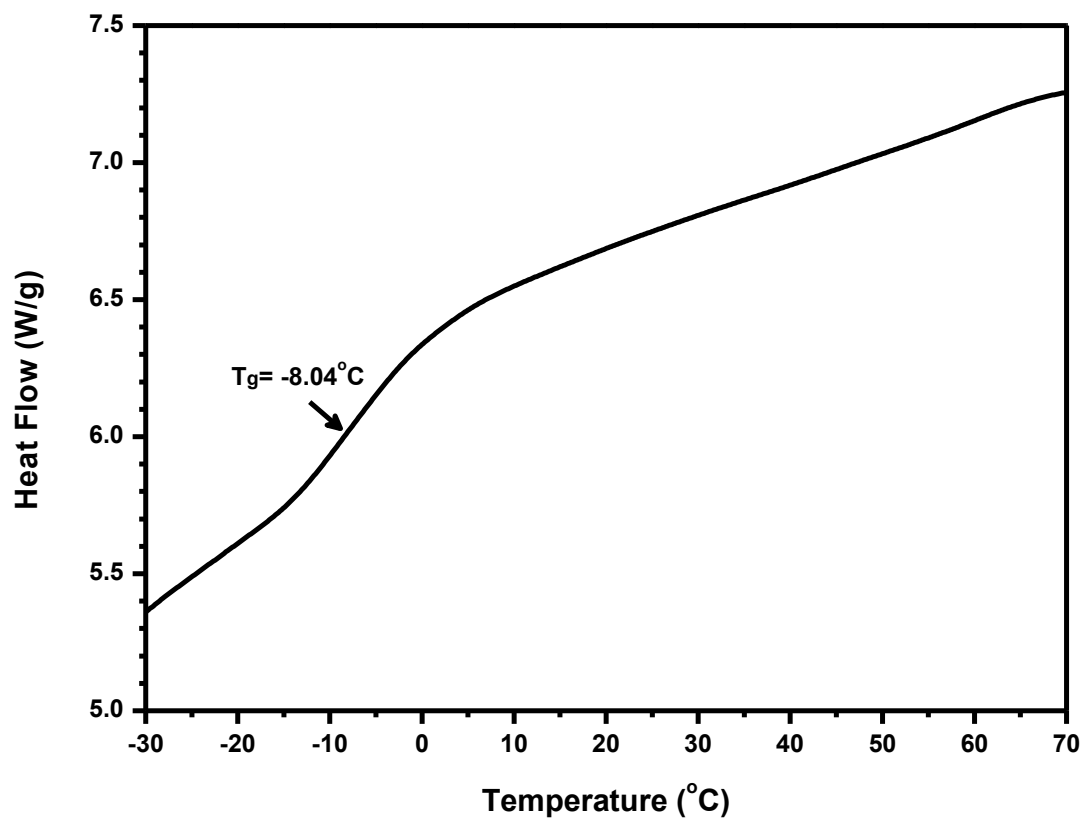


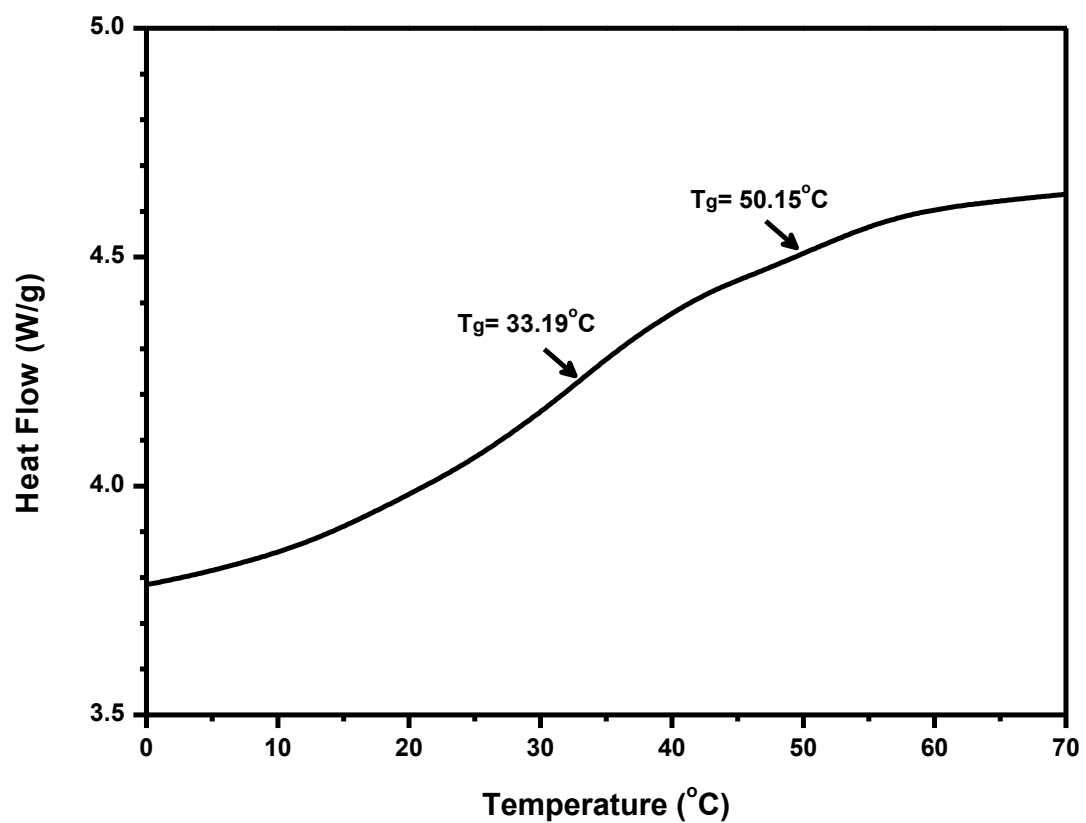
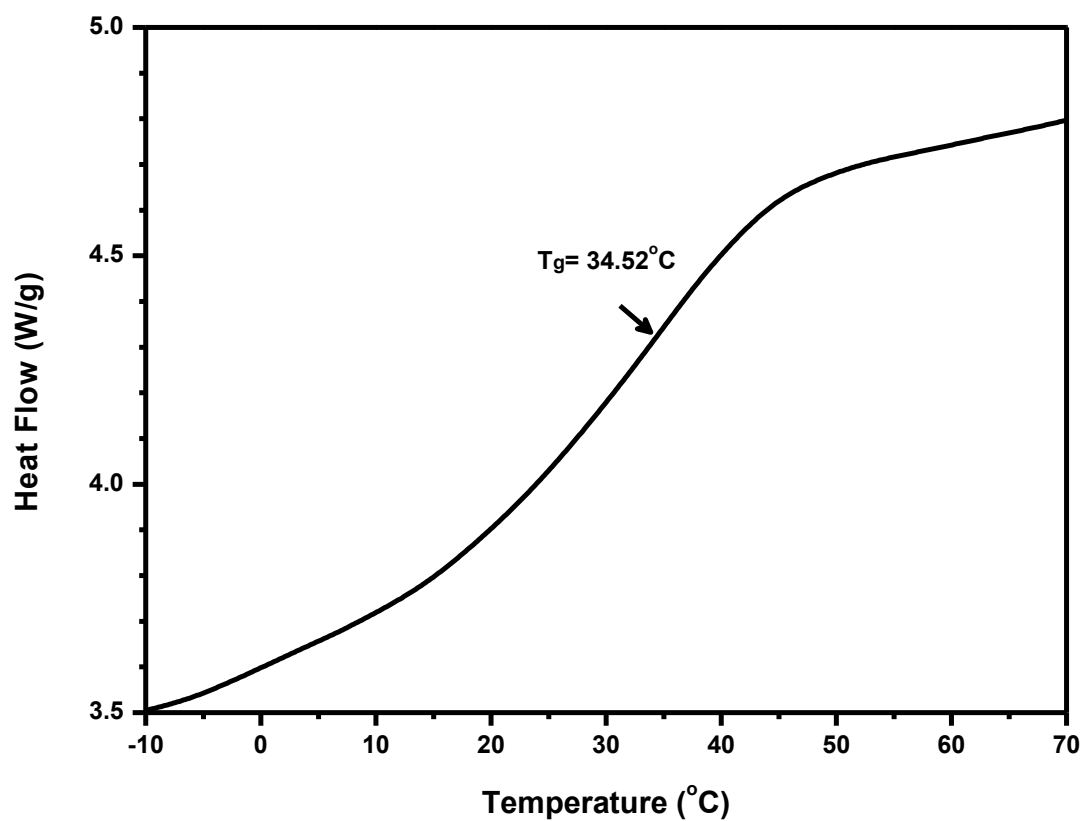


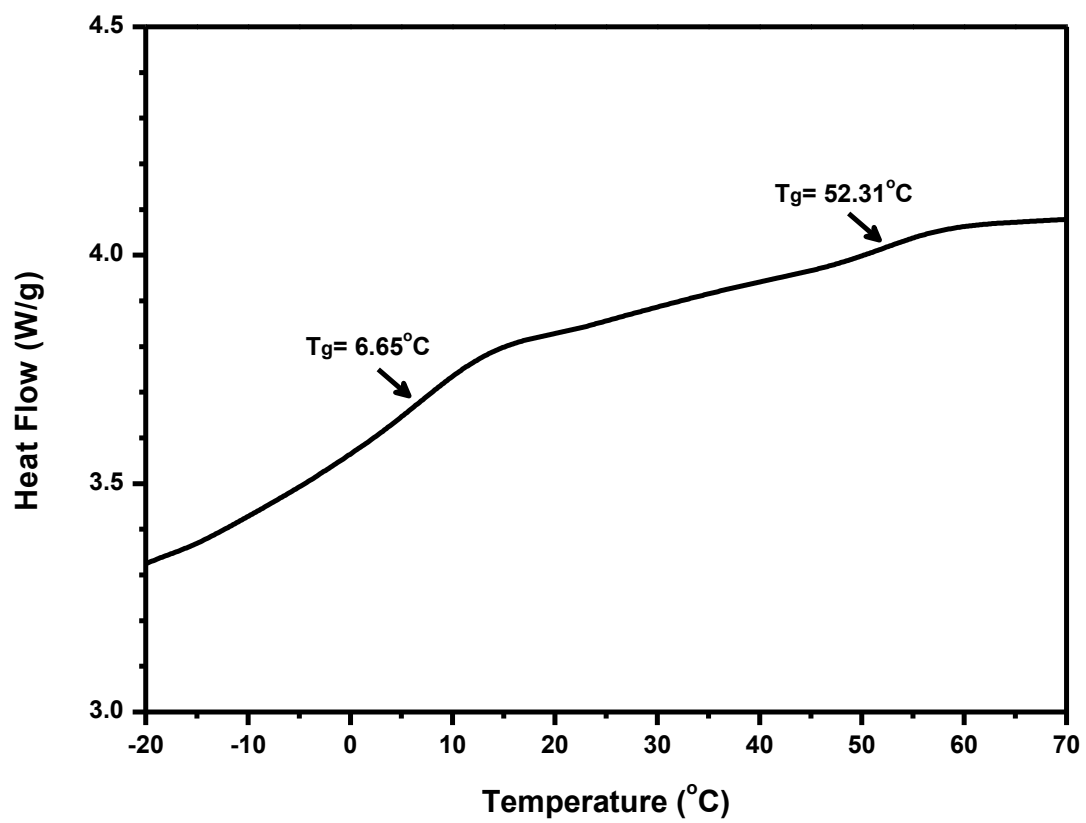
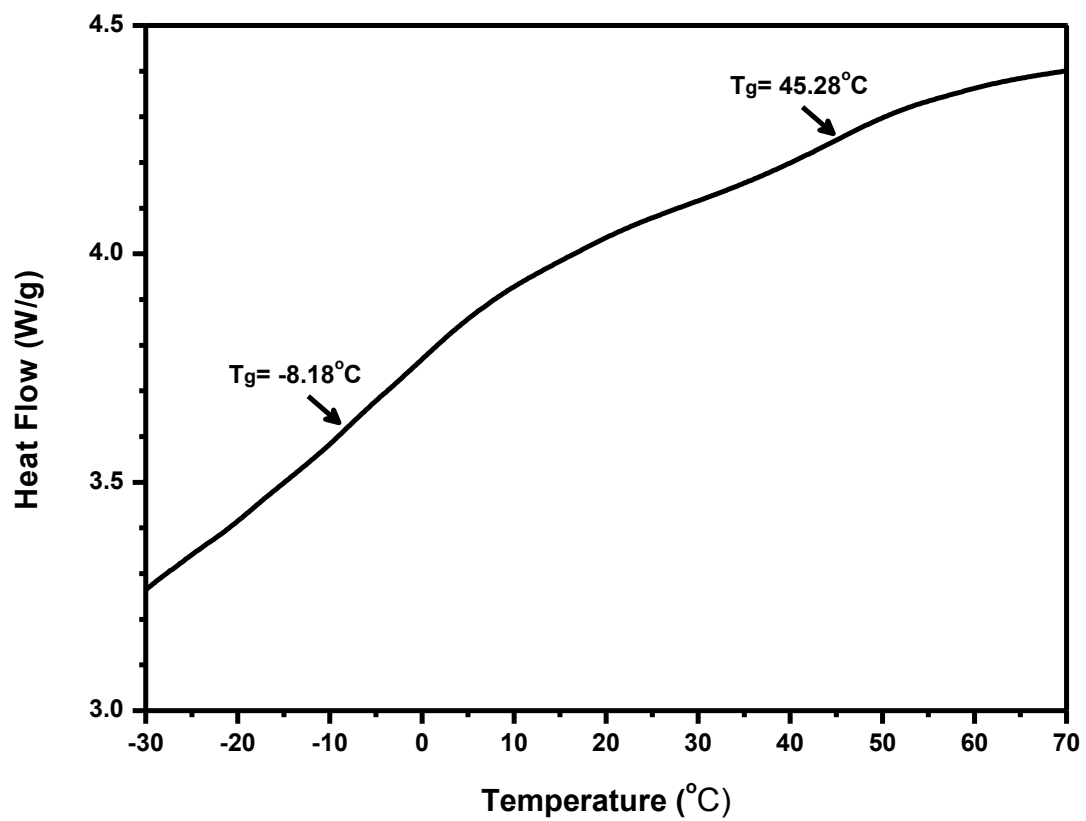




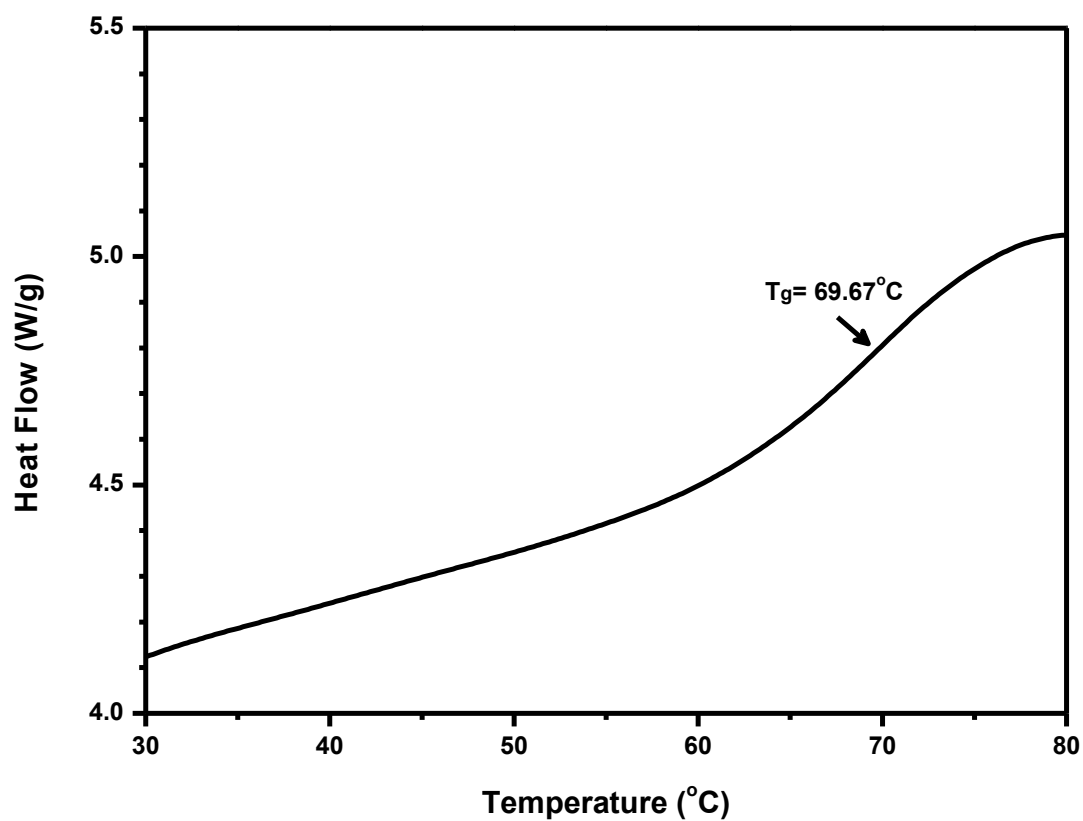
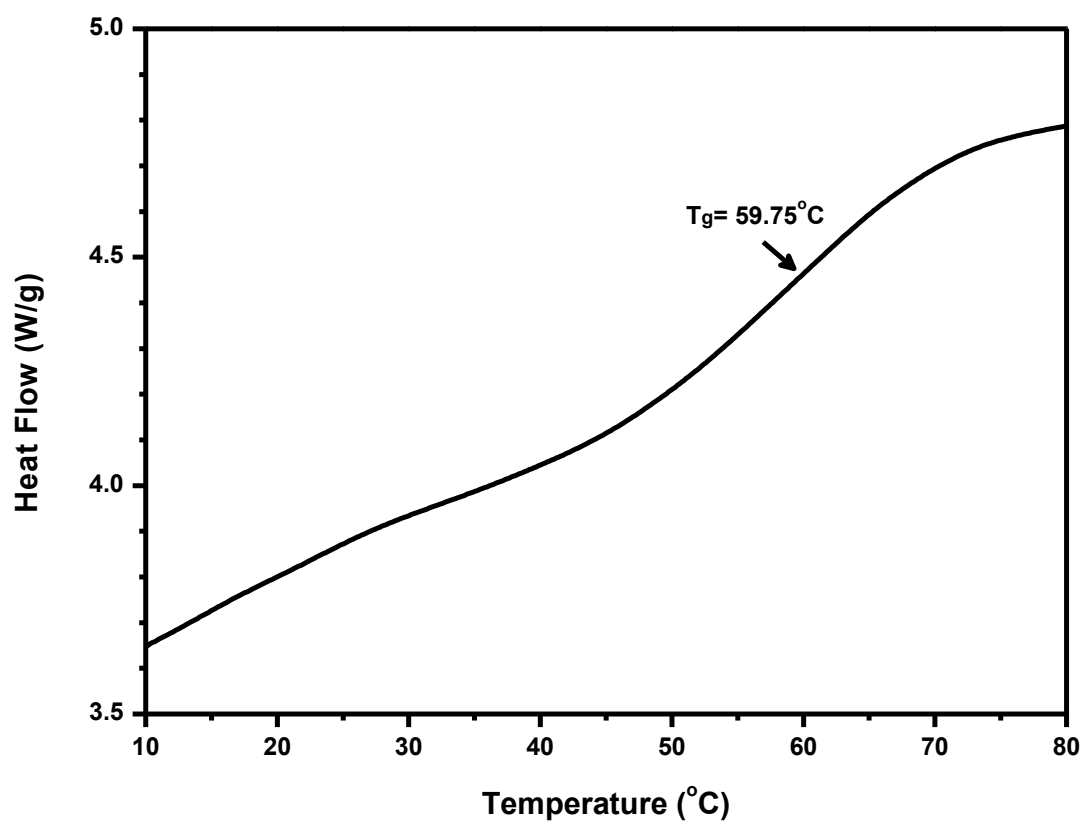
2. Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών ρ(NVP-co-DMAEMA) με CTA2 (παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: DMAEMA, κατά σειρά 80:20, 60-40, 50-50, 40-60 και 20-80)

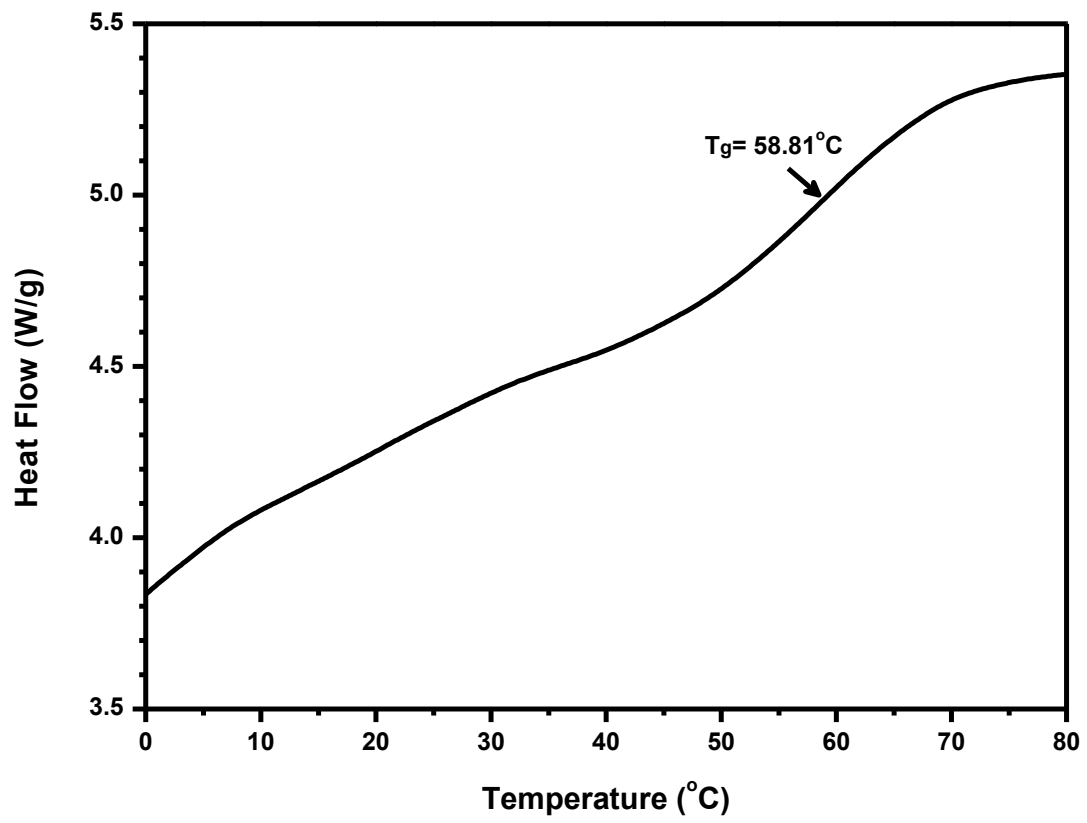
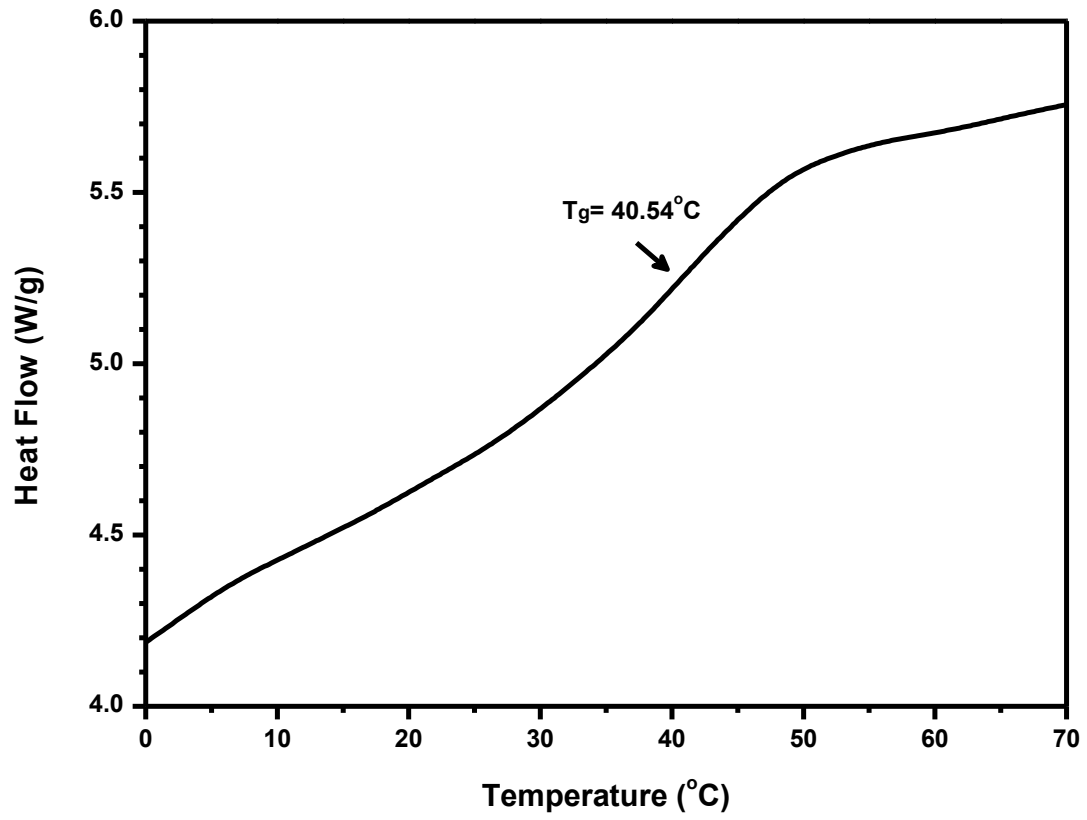


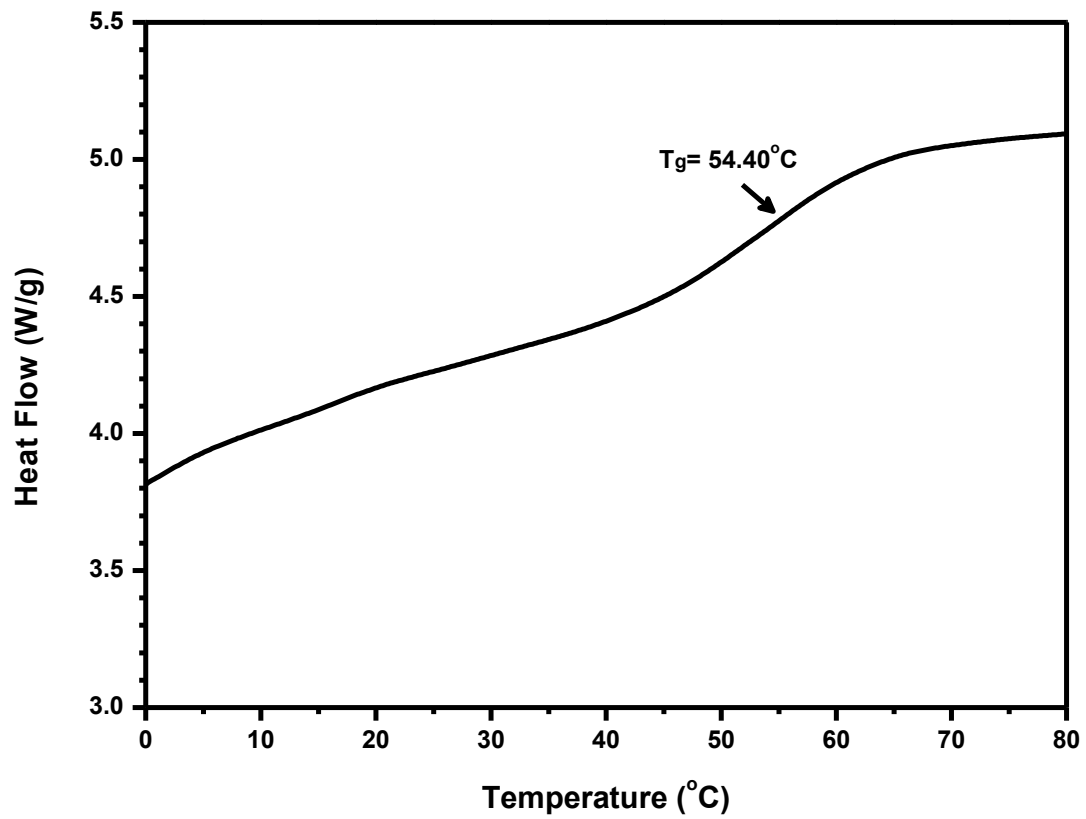




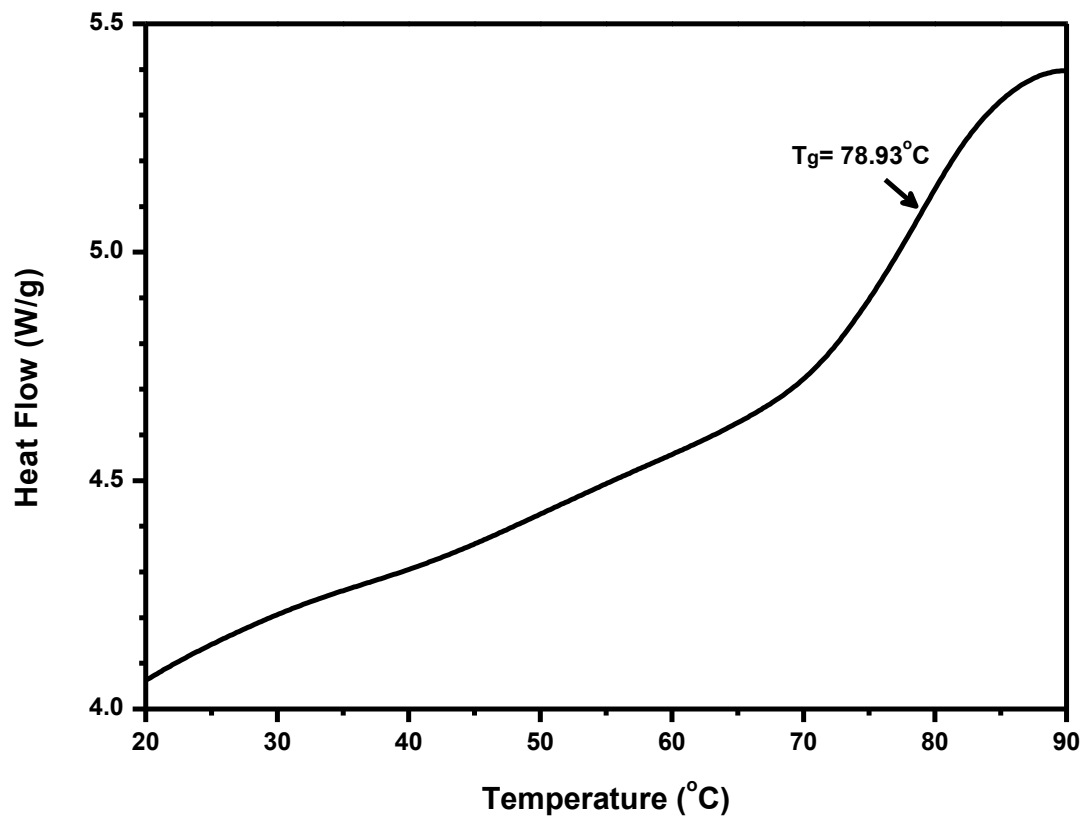
3. Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών p(NVP-co-BzMA) με CTA 1 (παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 80:20, 60-40, 50-50, 40-60 και 20-80)

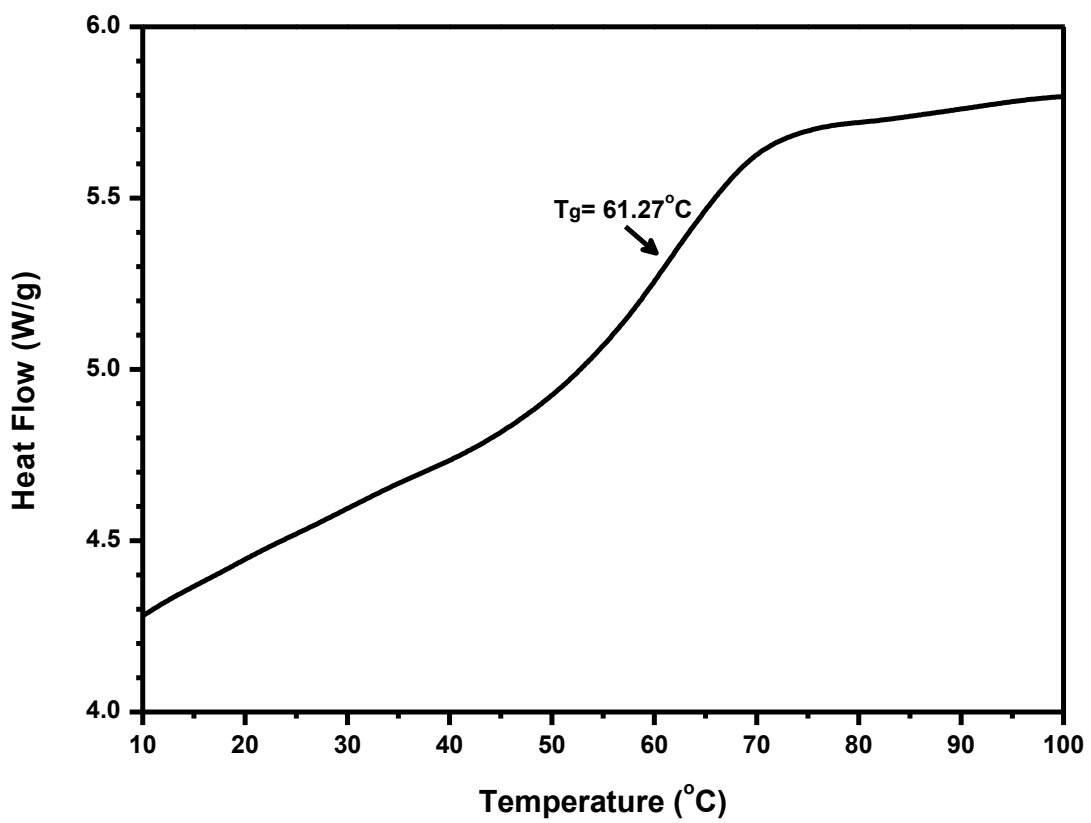
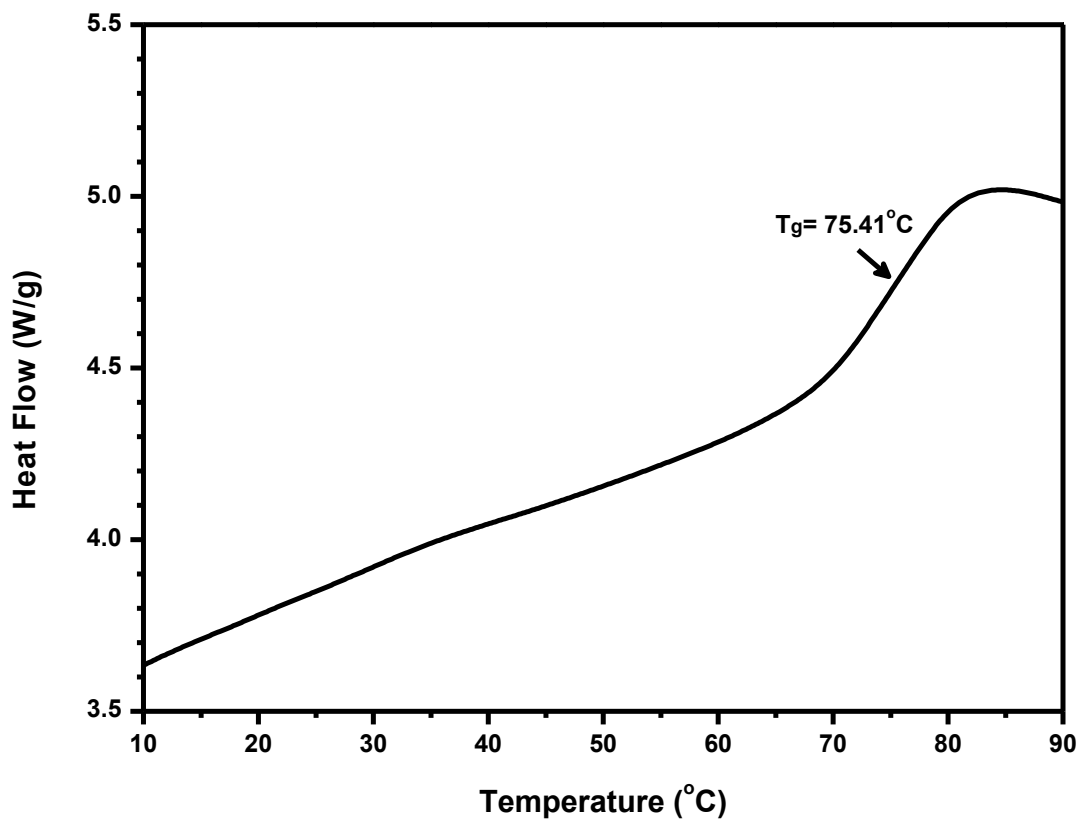


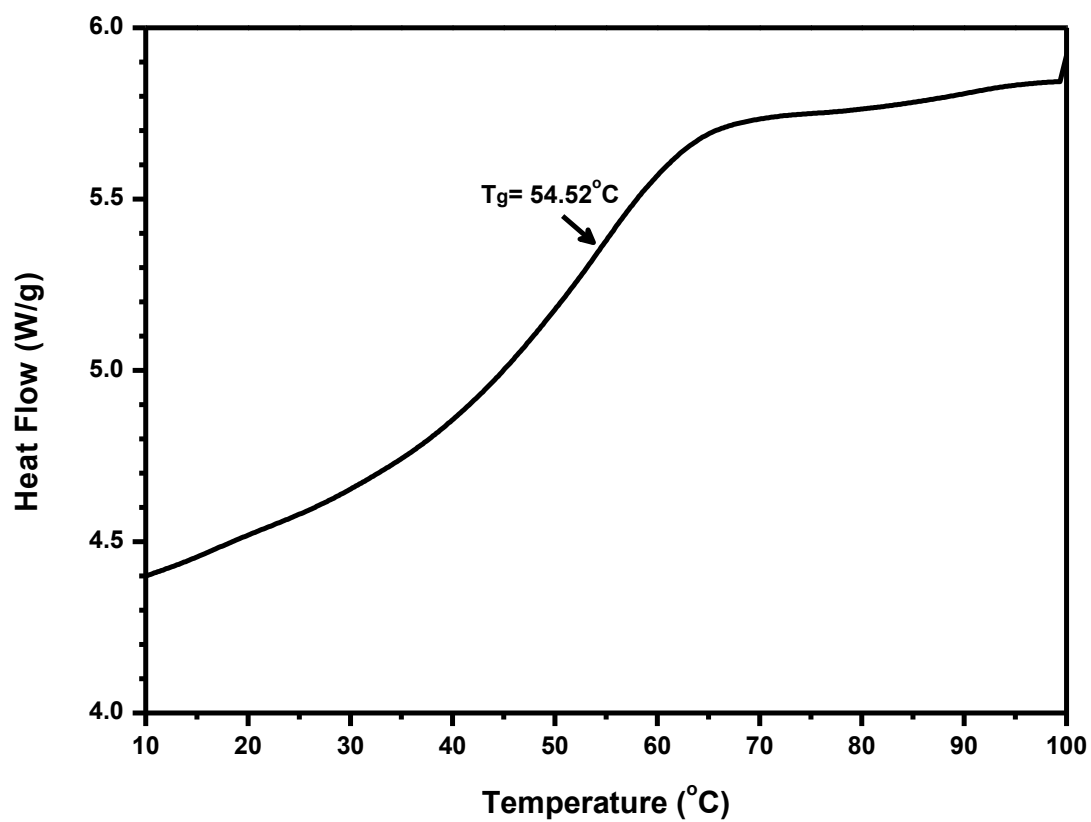
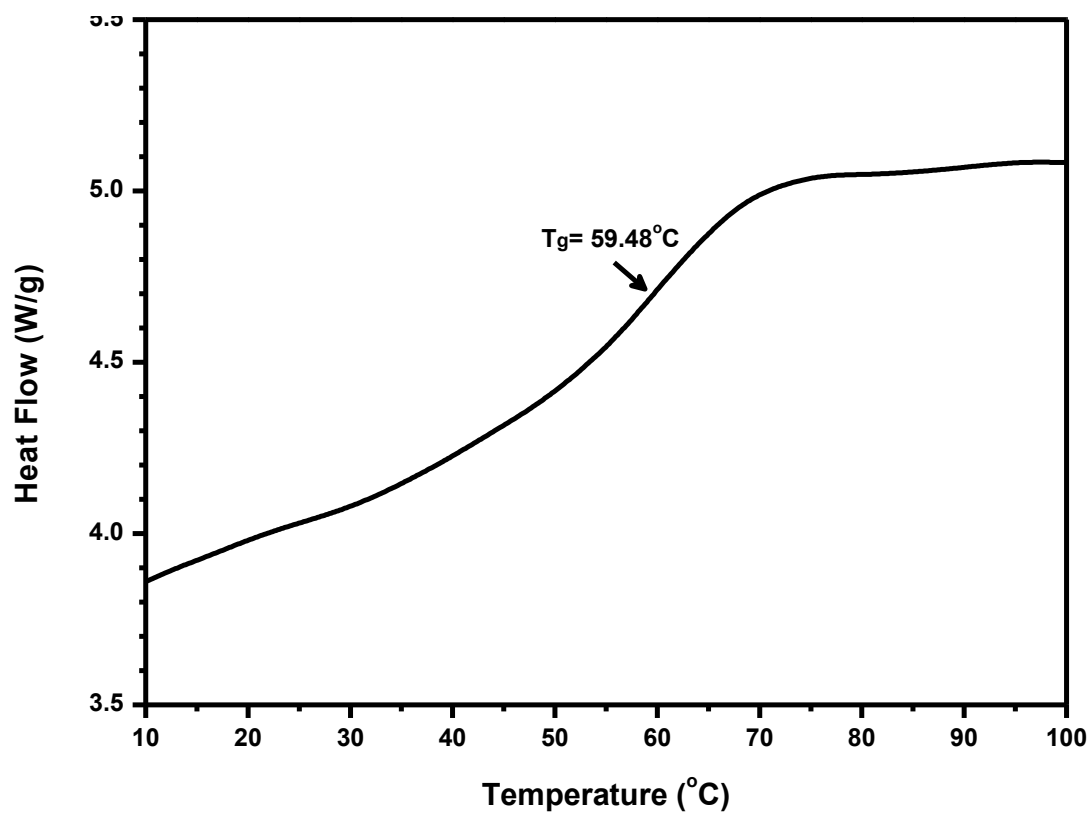




4. Διαγράμματα DSC των συμπολυμερών ρ(NVP-co-Bz) με CTA 2 (παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 80:20, 60-40, 50-50, 40-60 και 20-80)



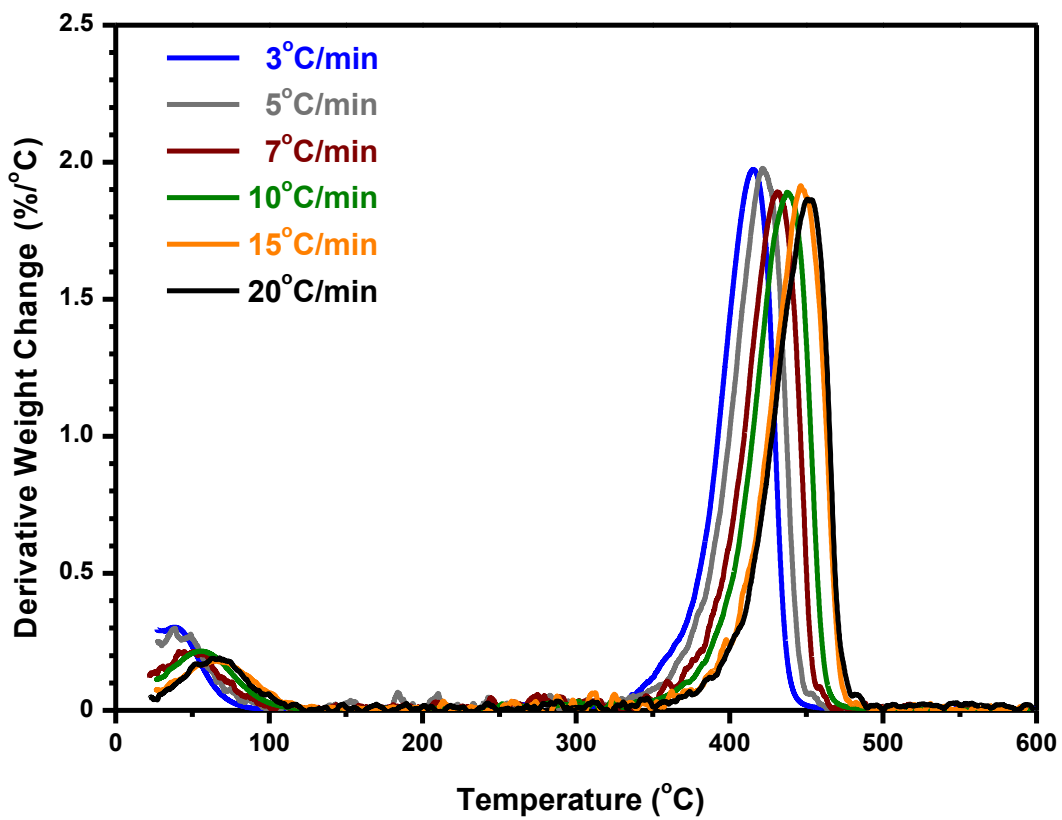
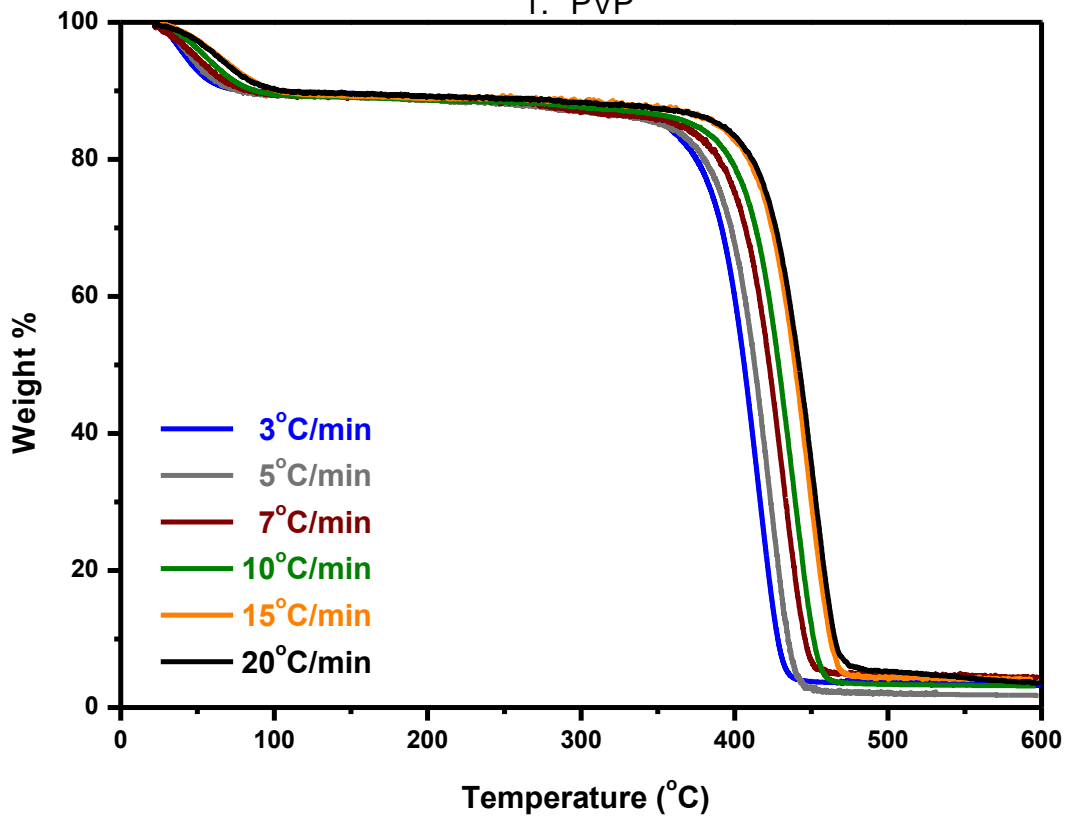




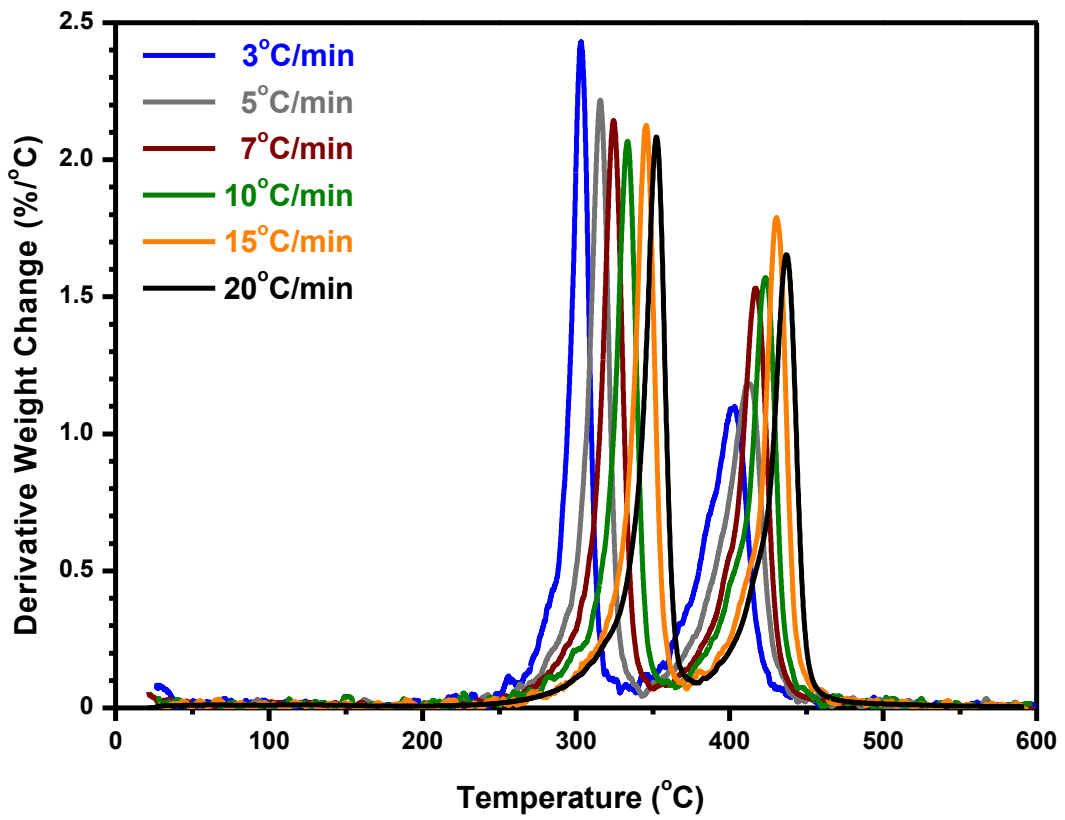
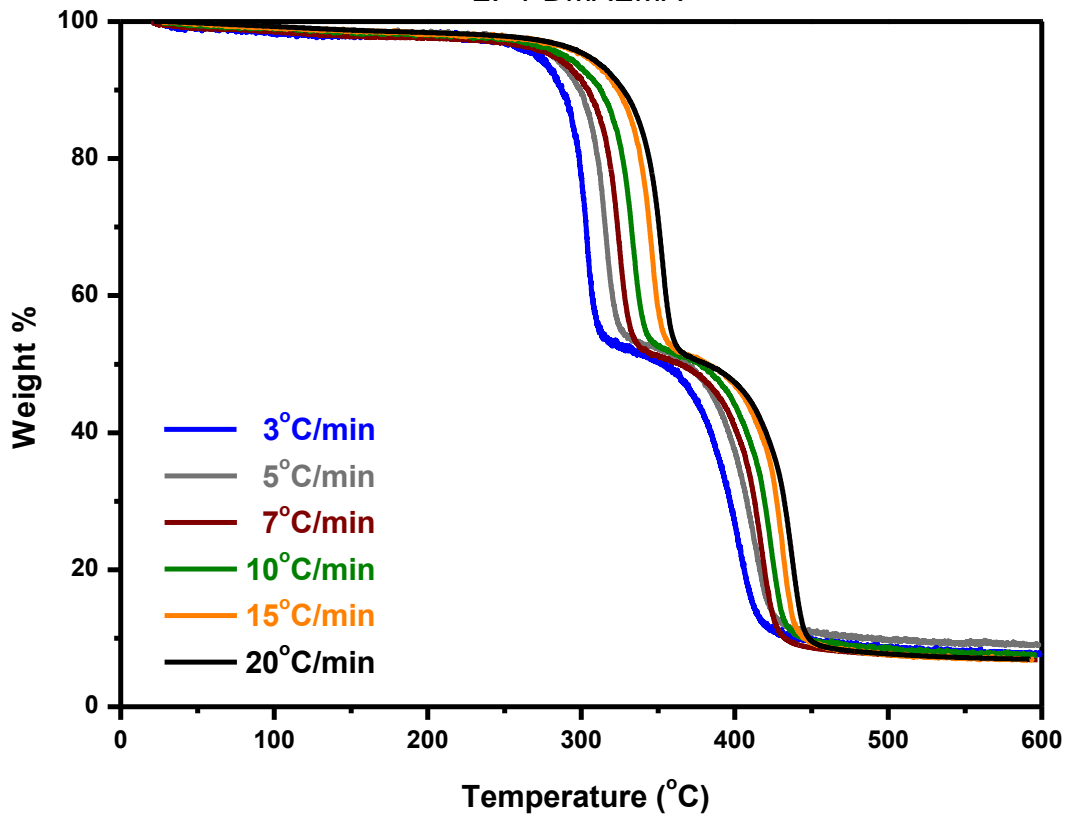


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV  
Θερμογραφήματα TGA

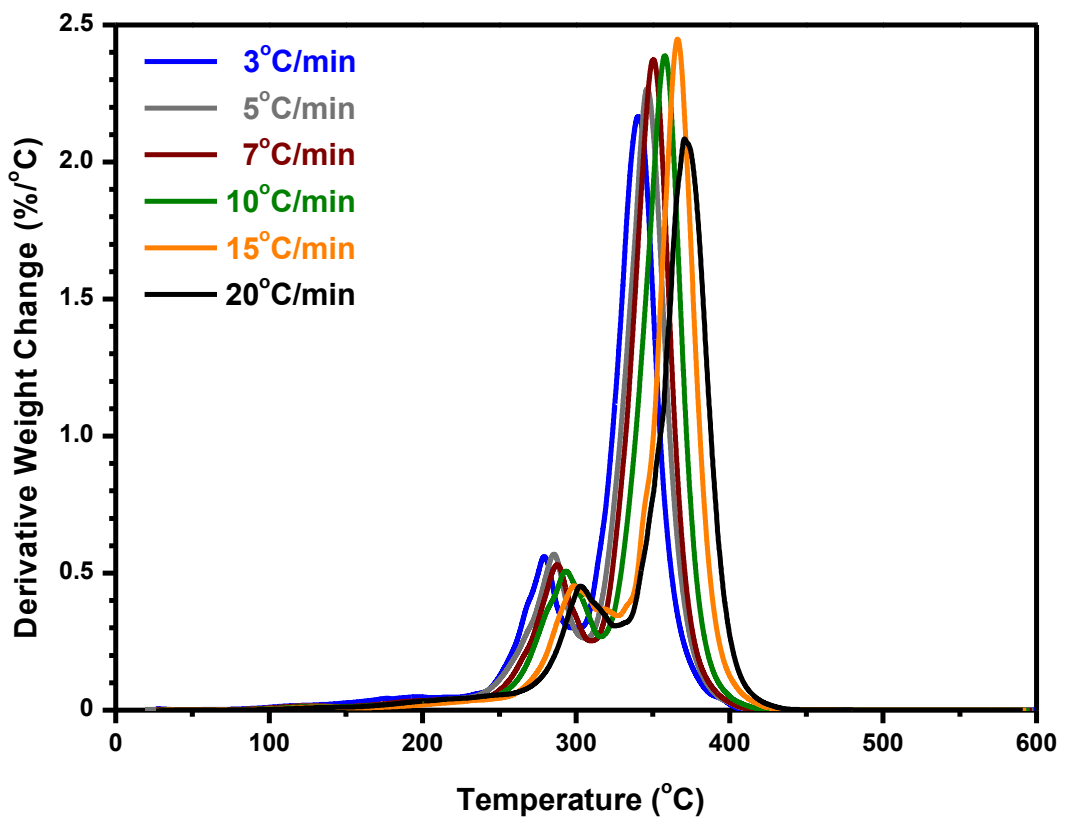
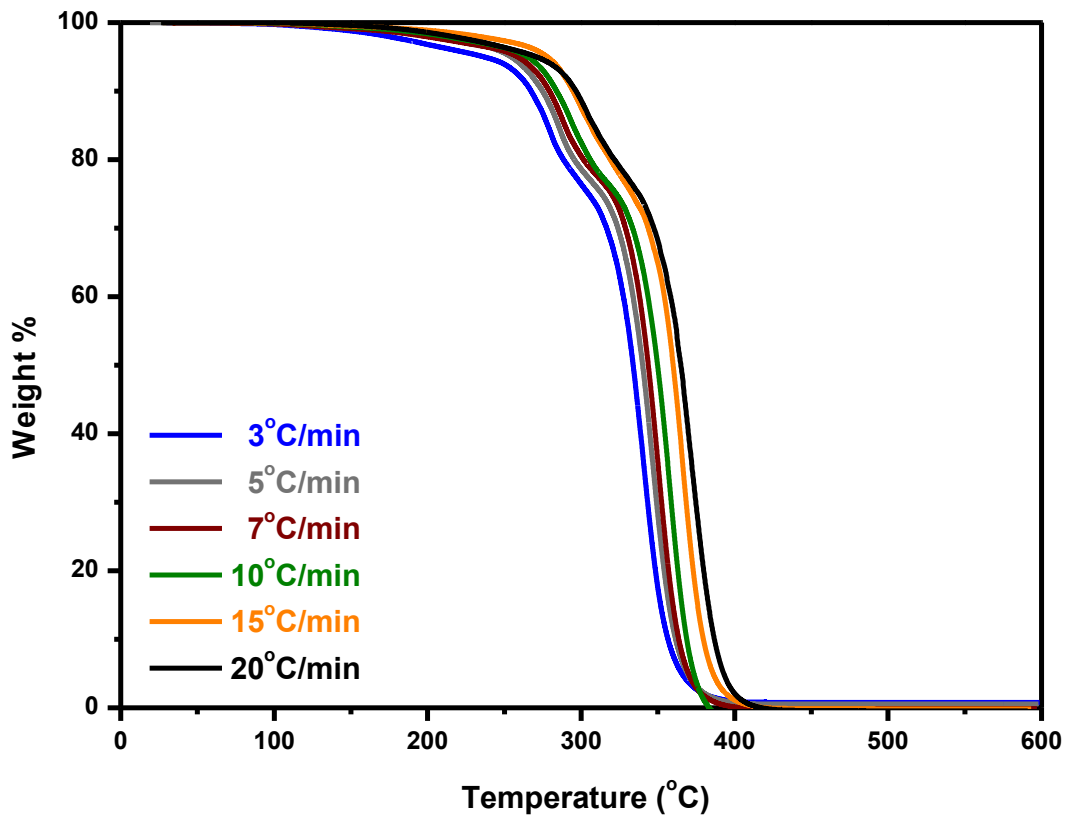
1. PVP



## 2. PDMAEMA

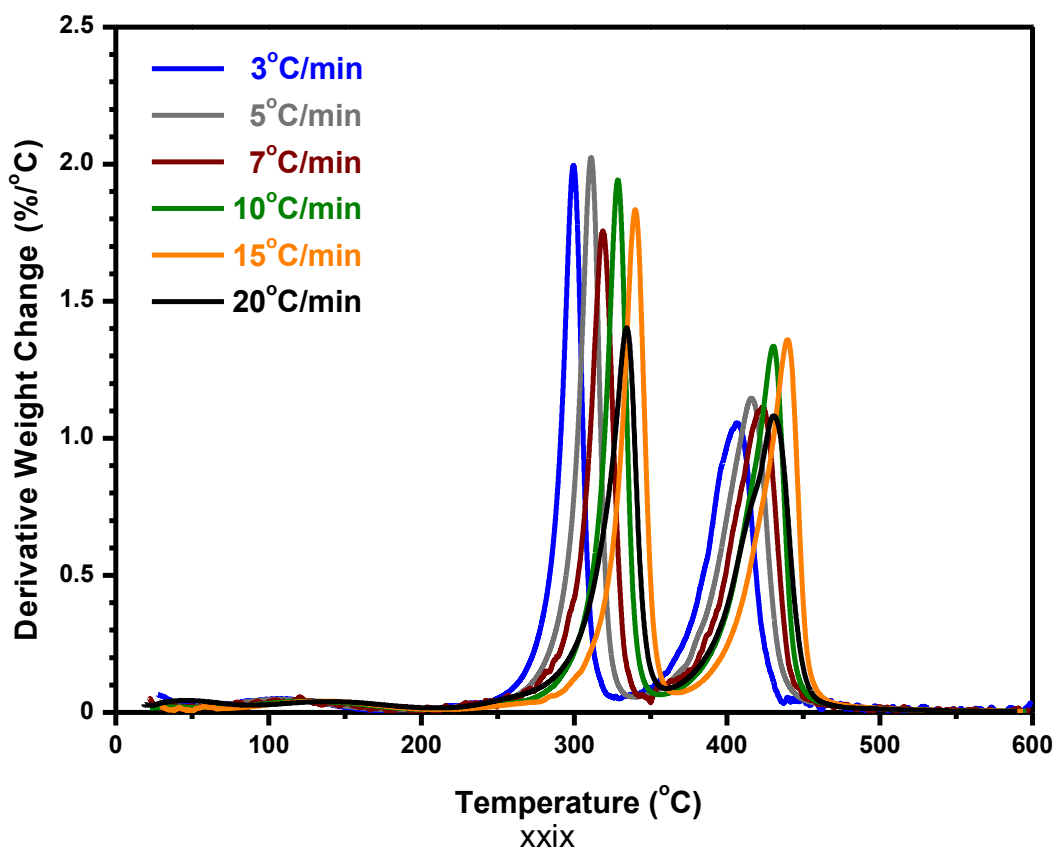
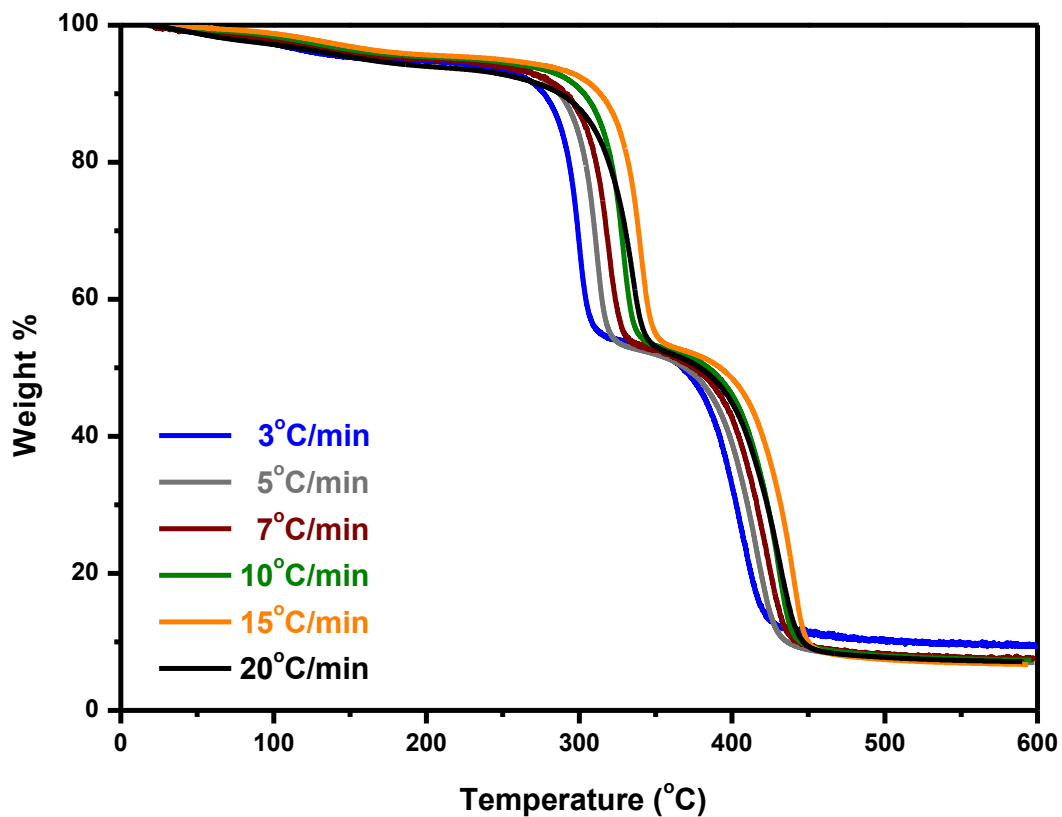


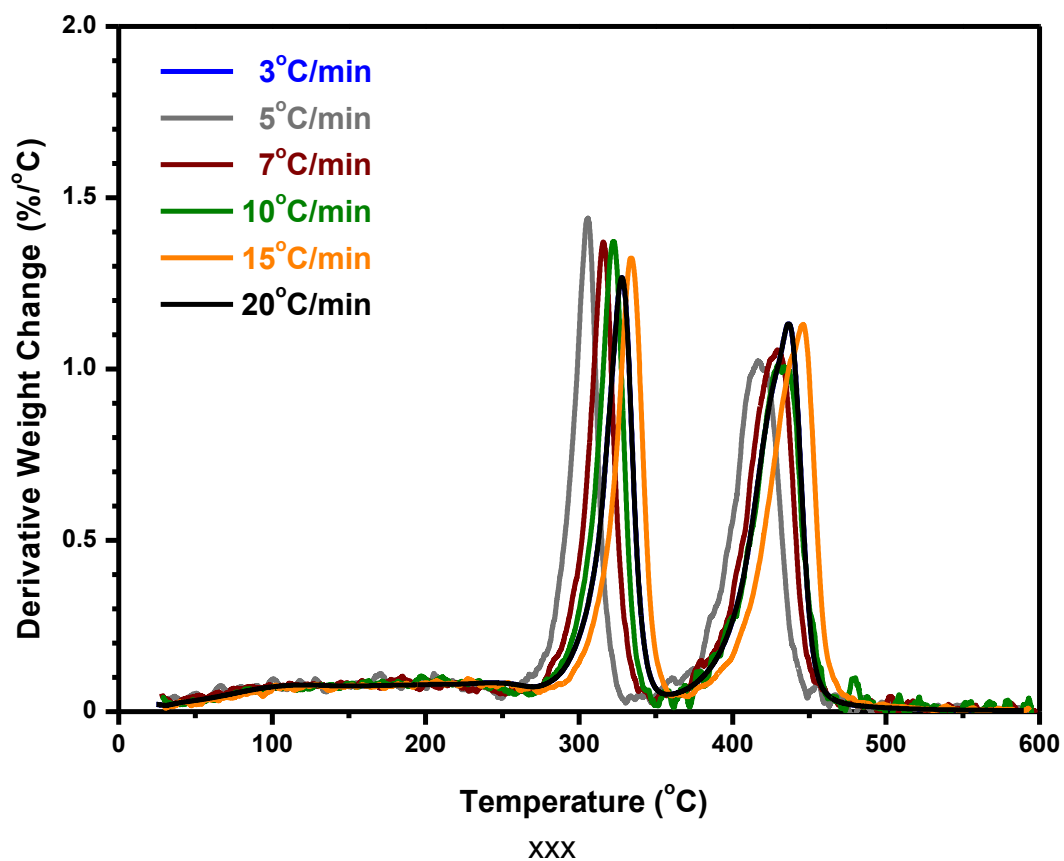
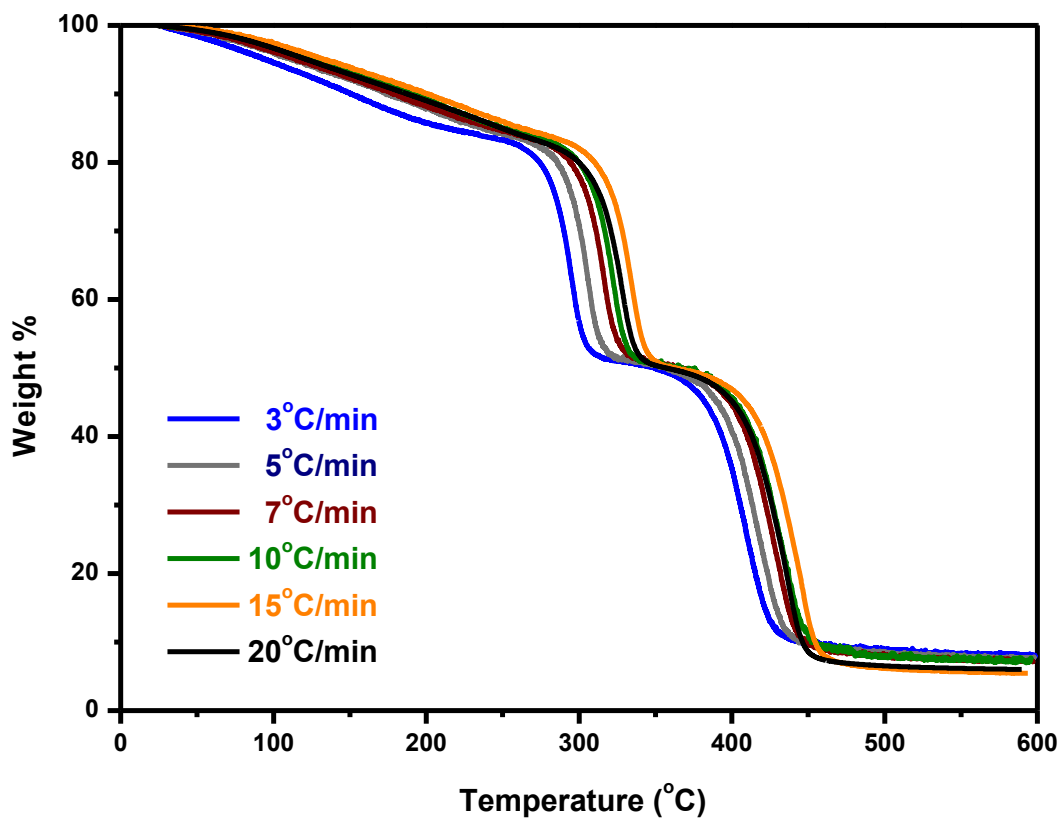
### 3. PBzMA



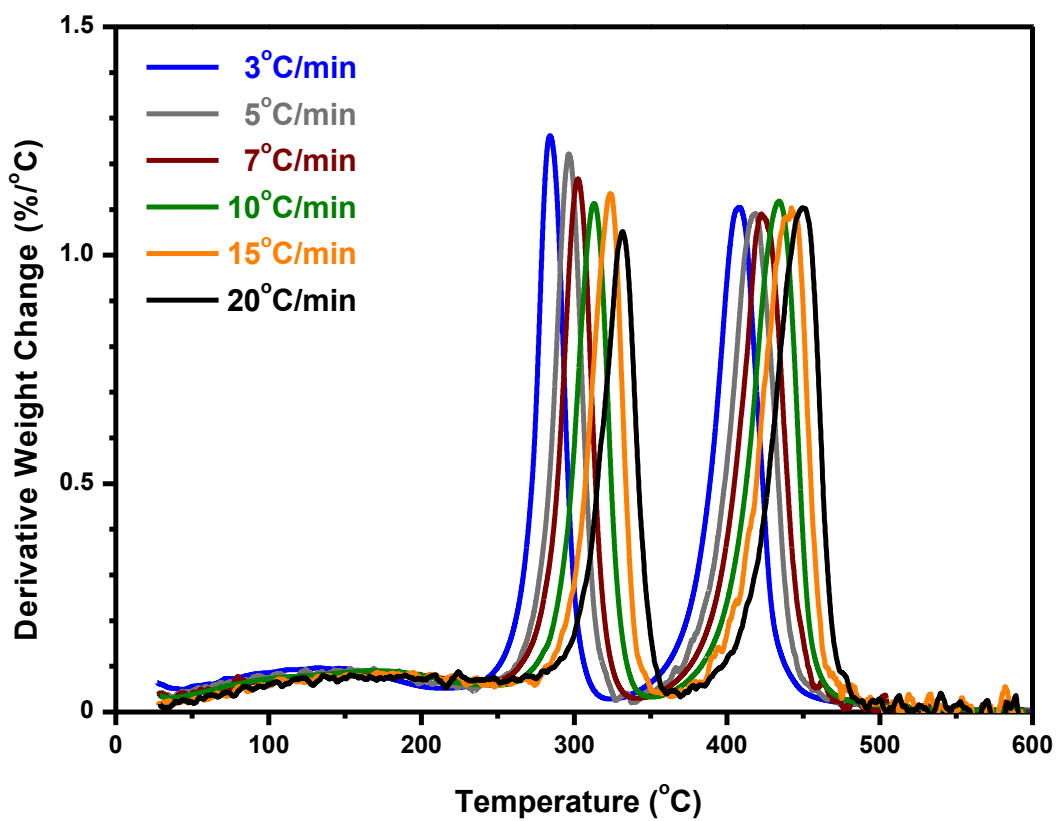
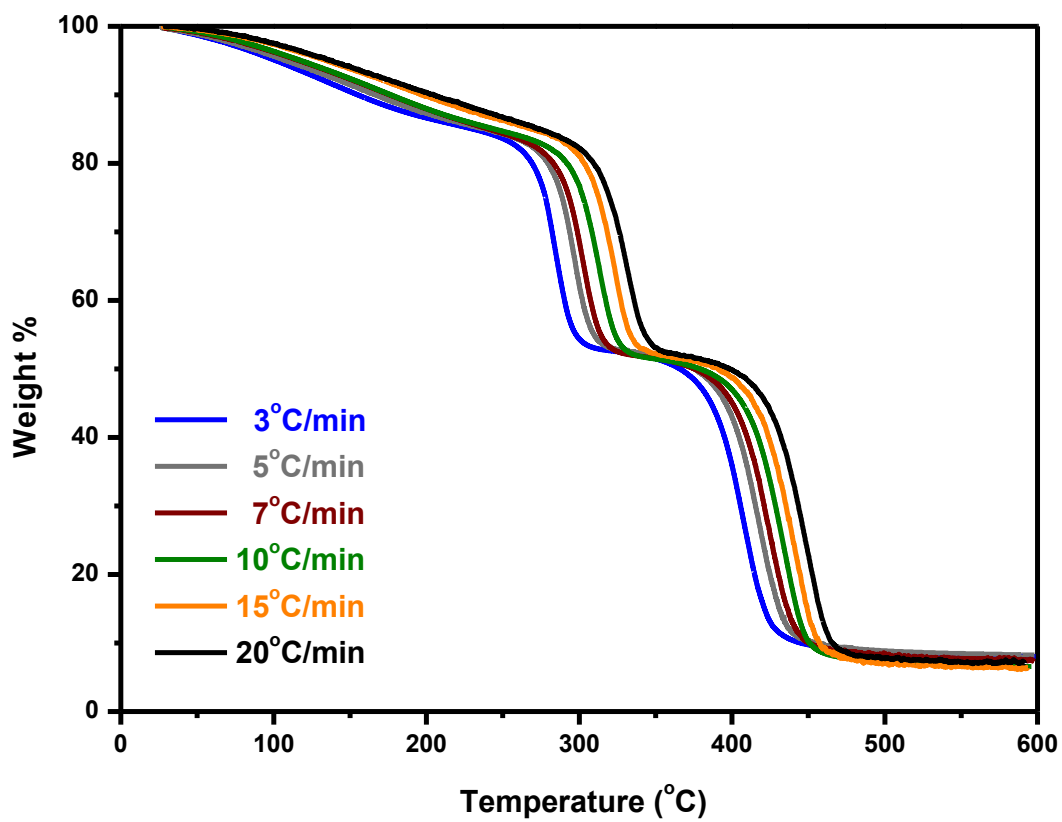
#### 4. P(NVP-co-DMAEMA) με CTA1

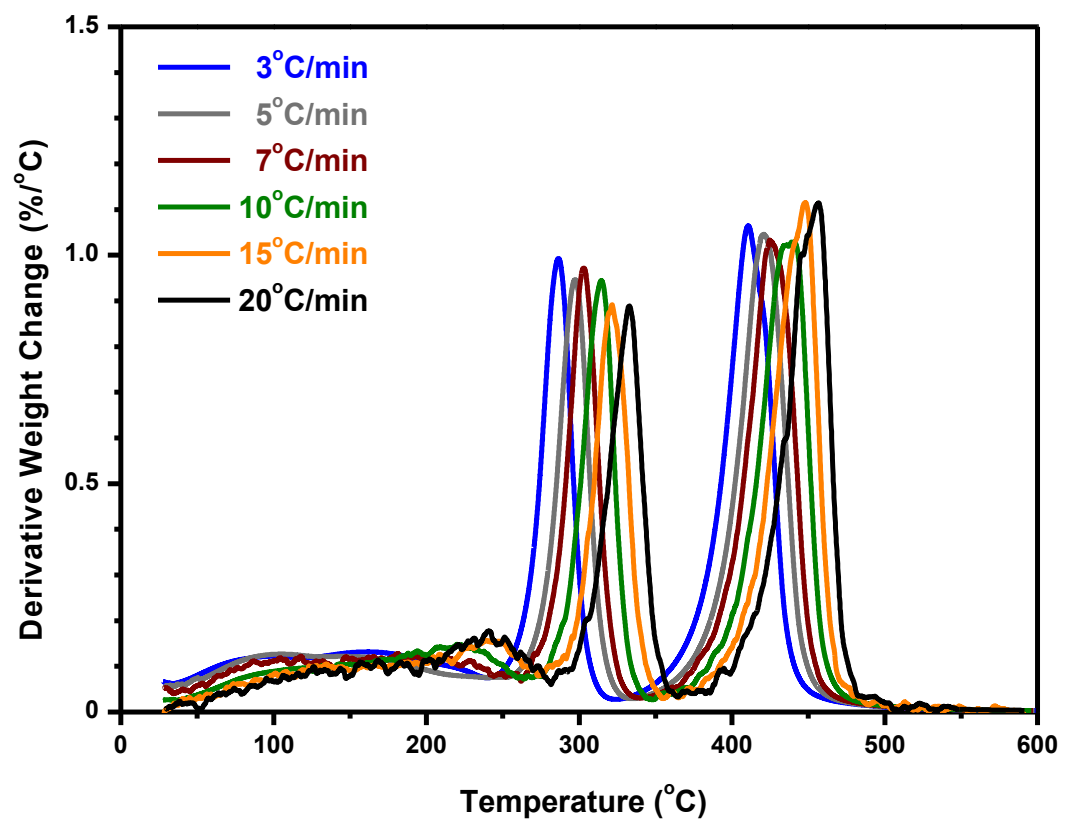
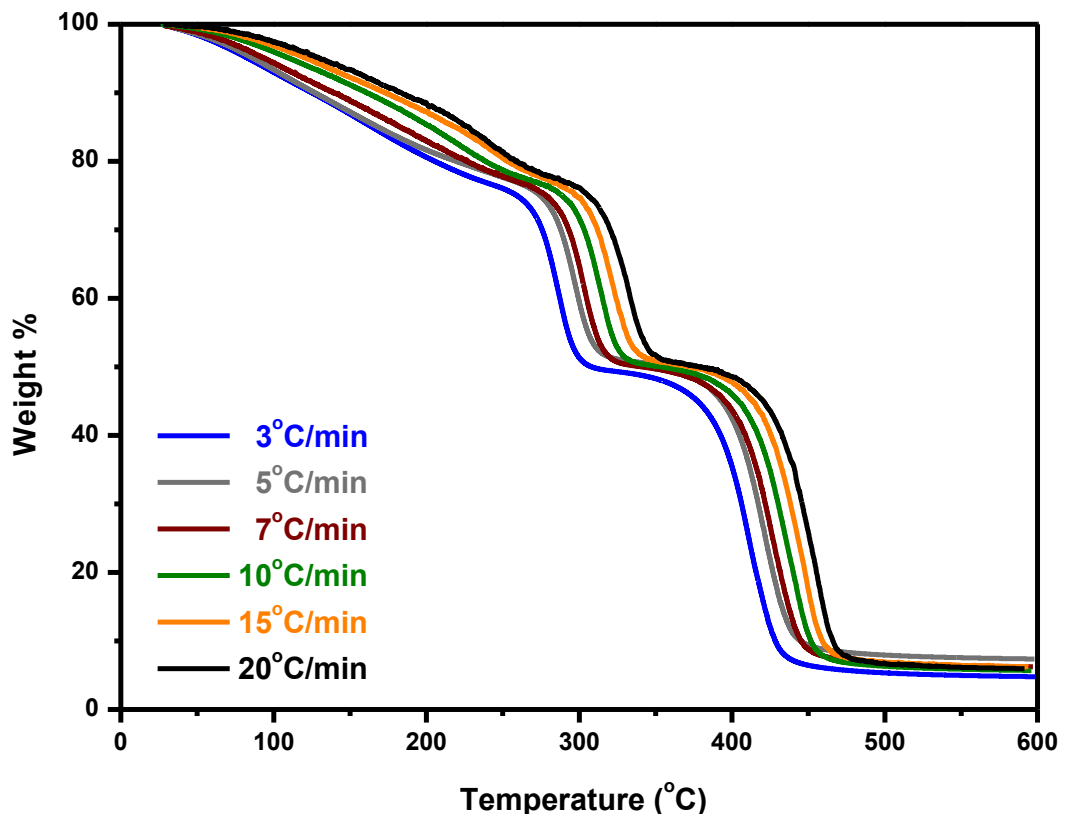
(παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 20-80, 40-60, 50-50, 60-40 και 80:20)

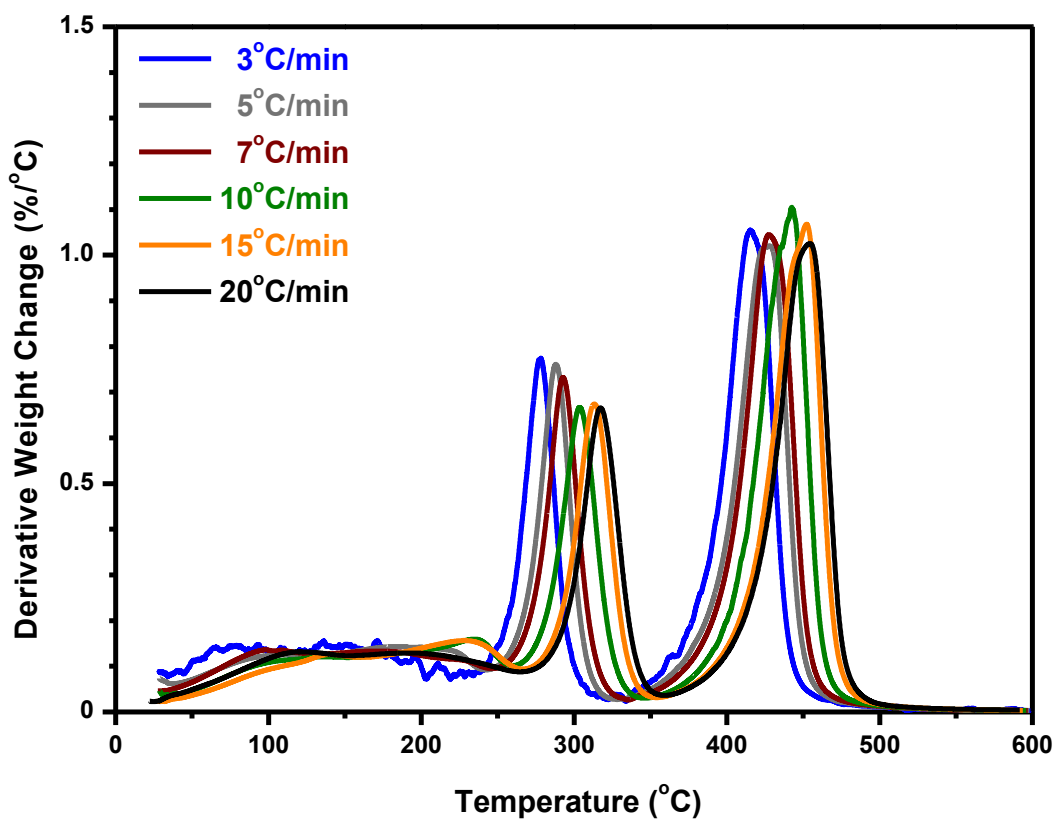
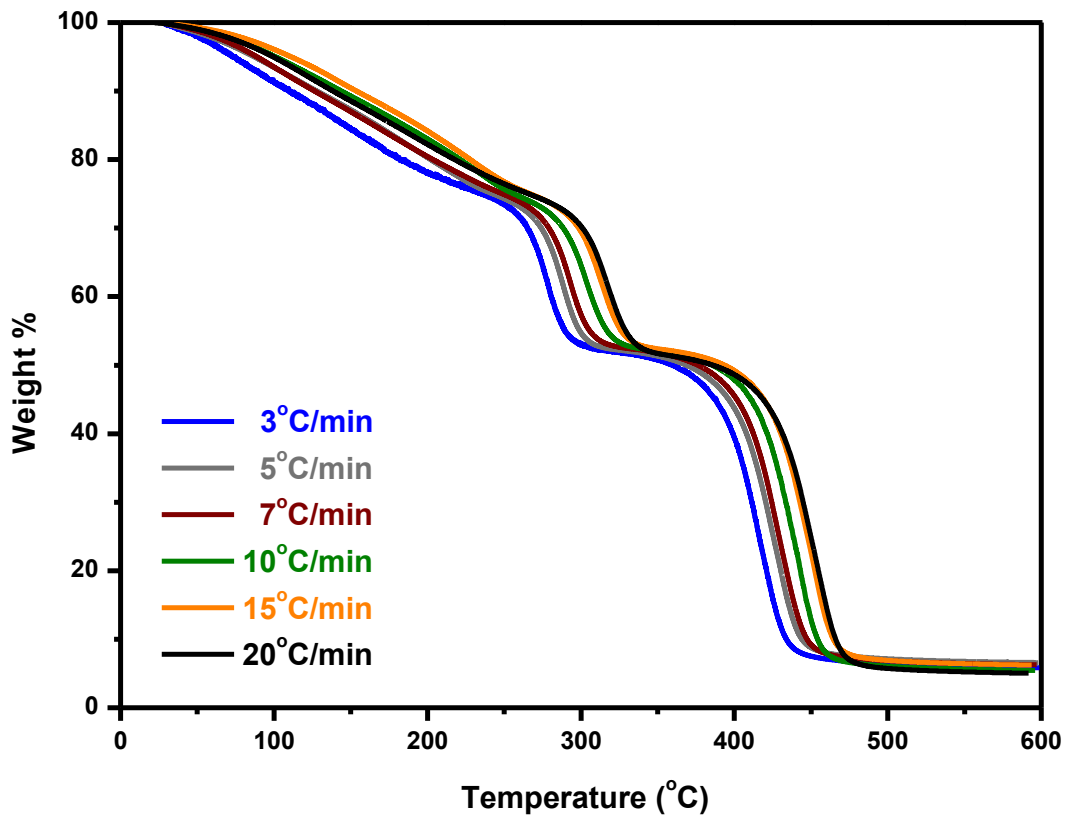




XXX



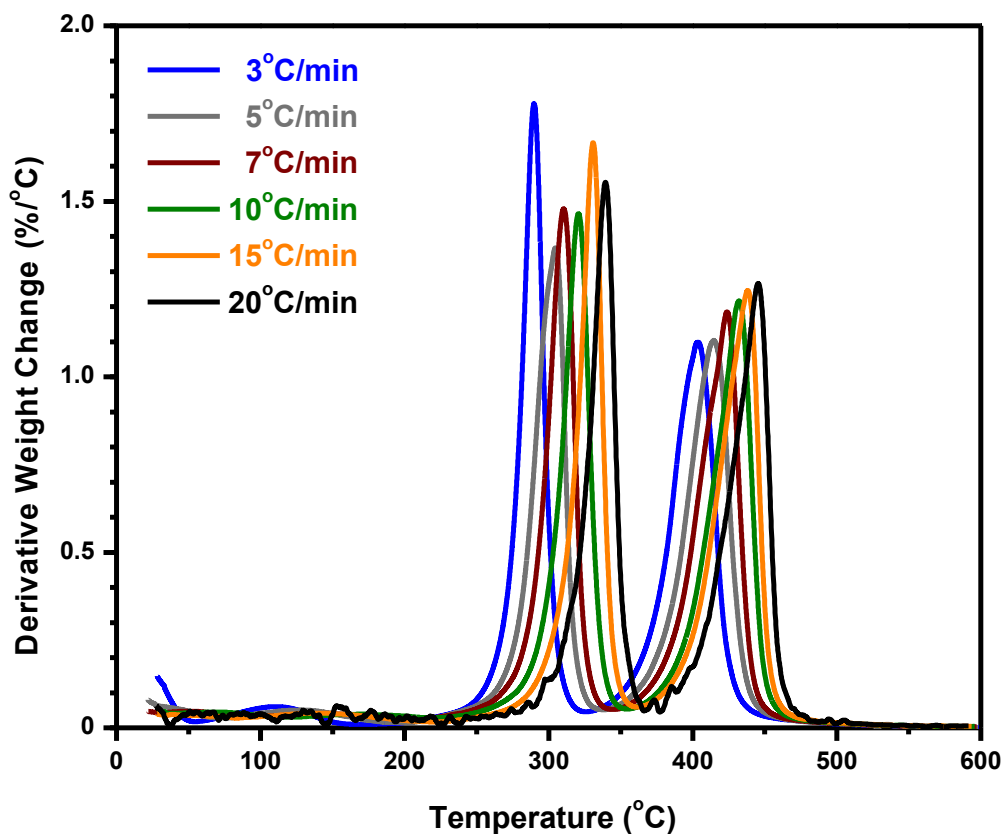
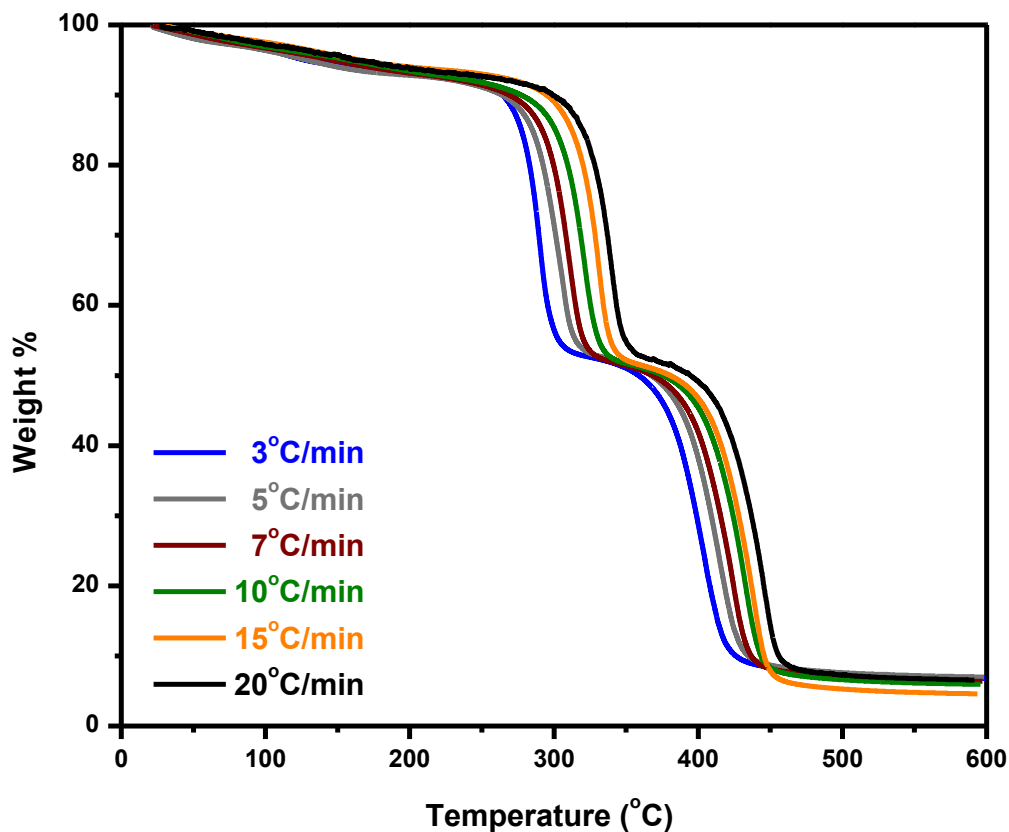


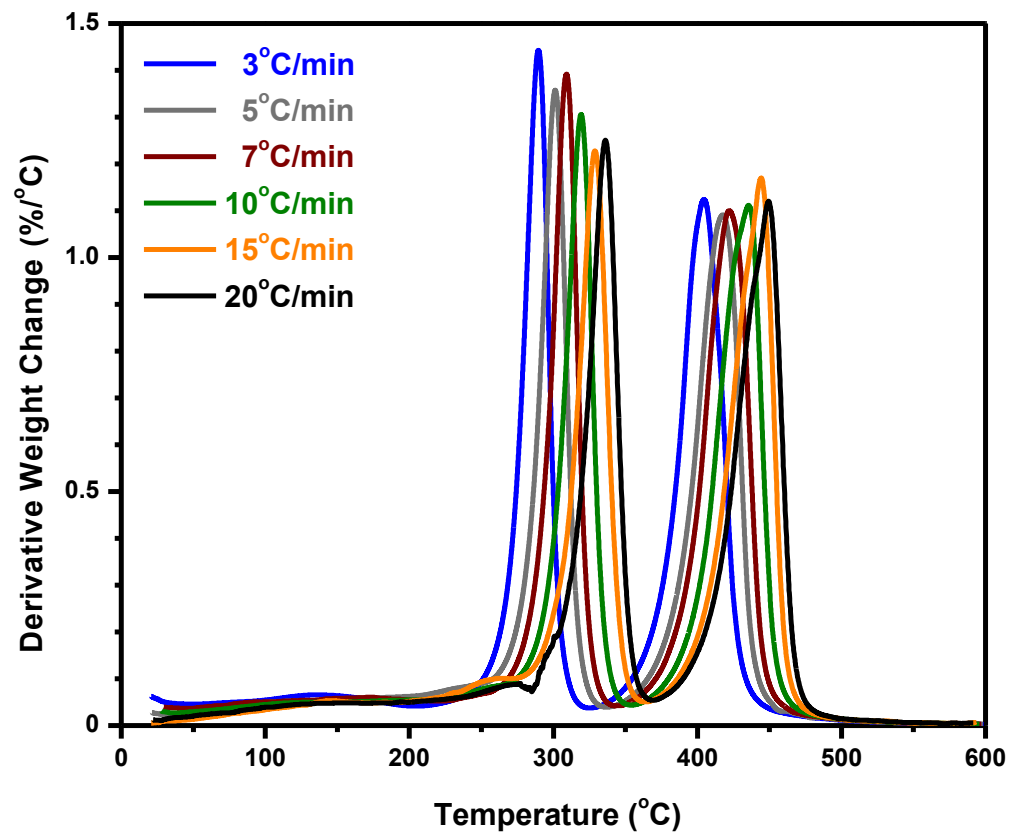
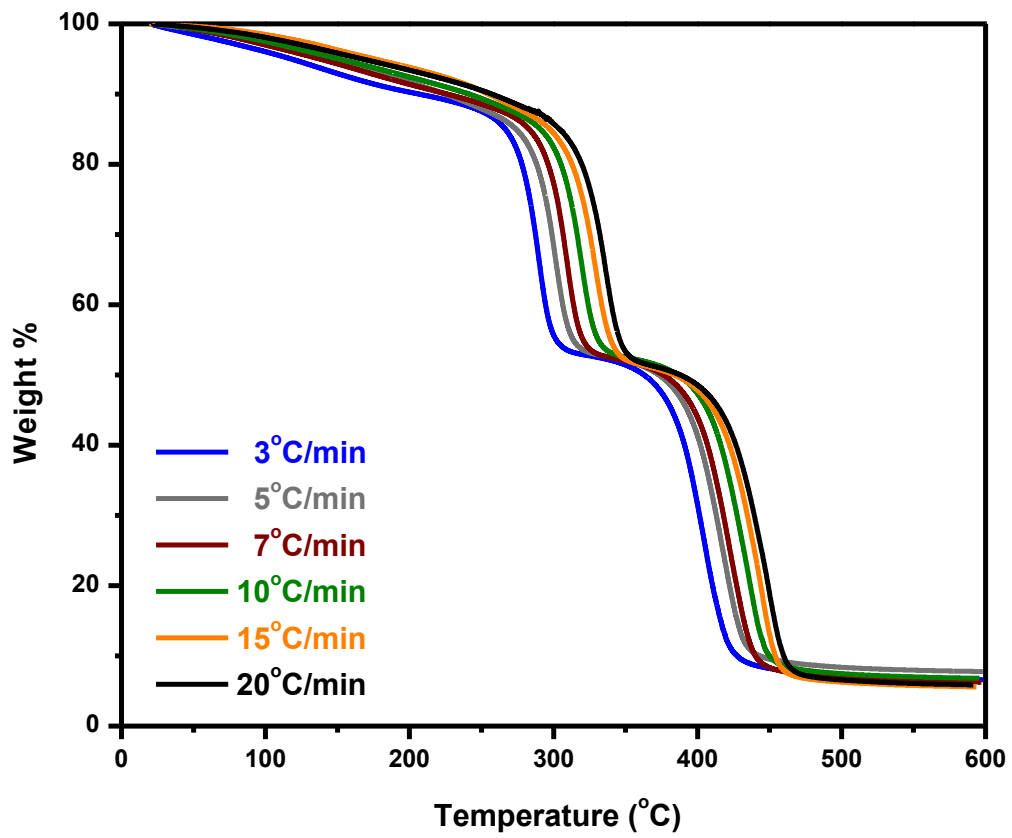


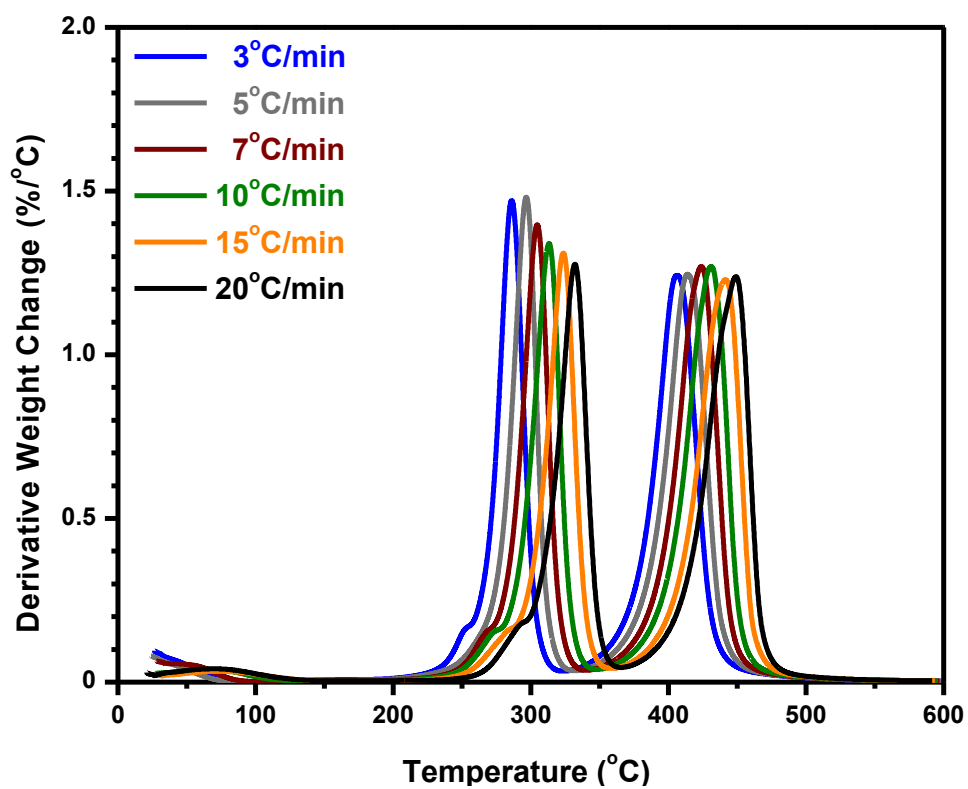
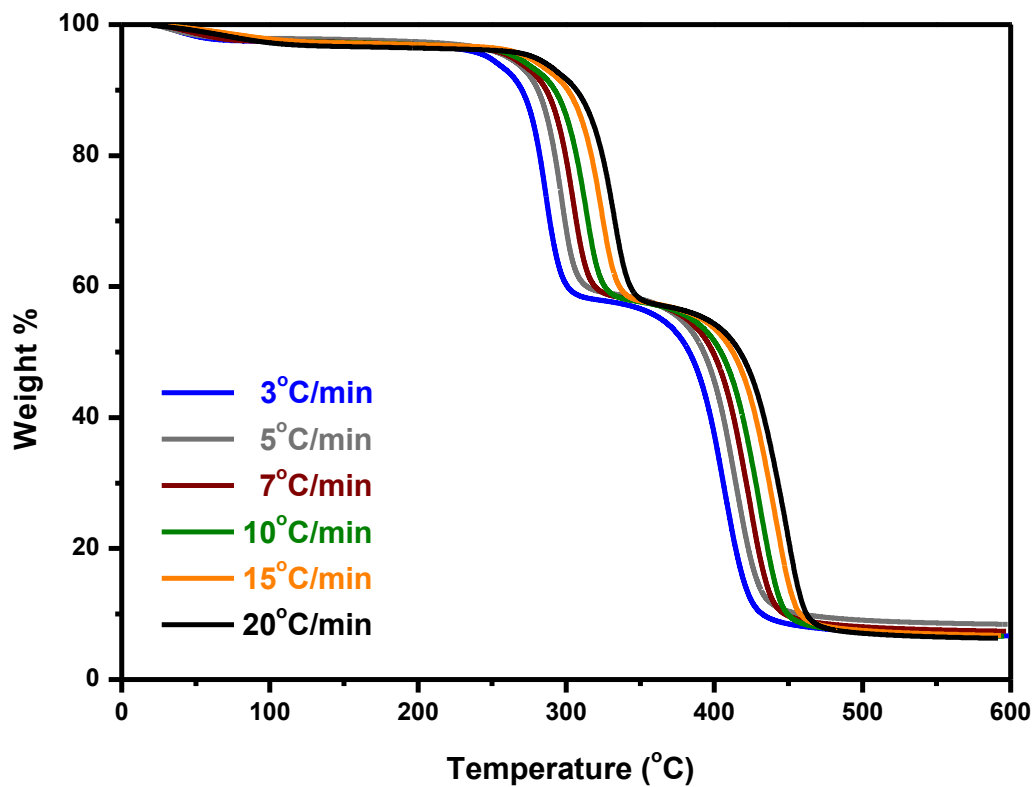


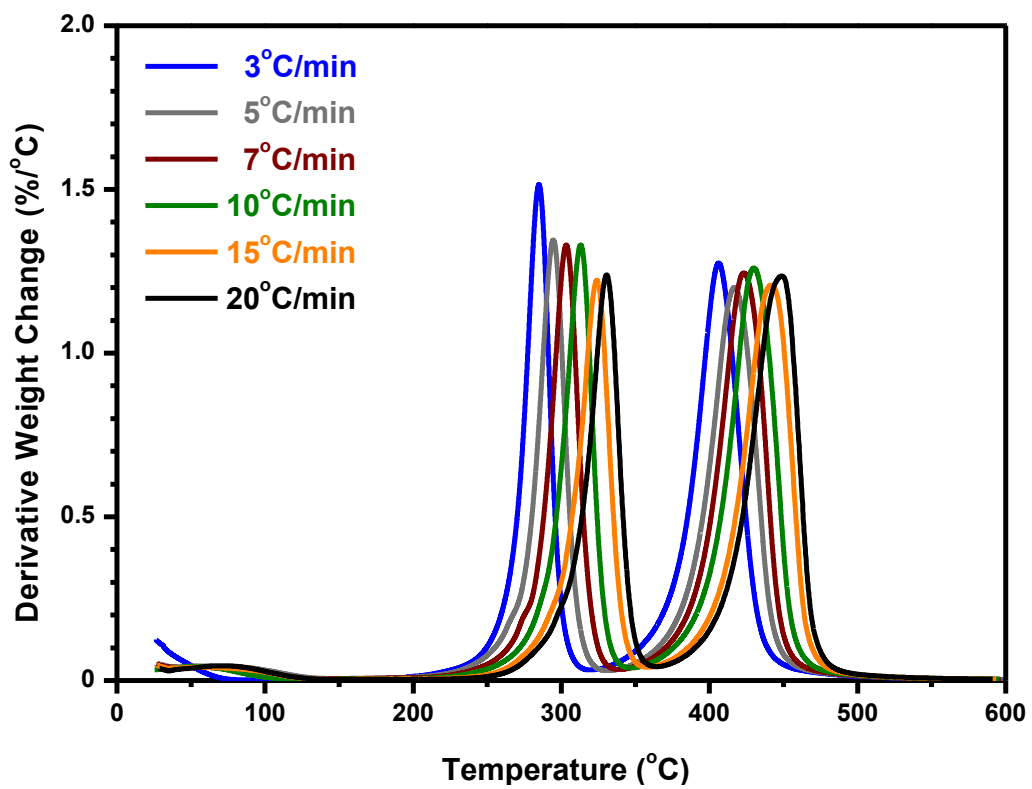
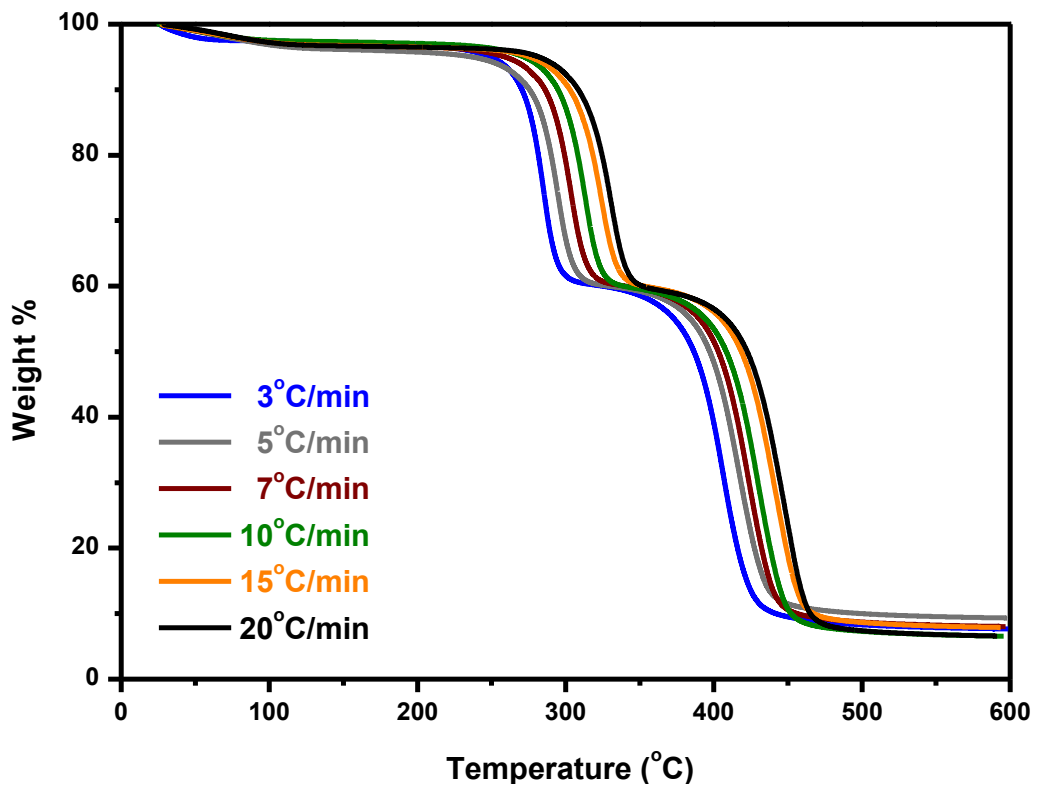
## 5. P(NVP-co-DMAEMA) με CTA2

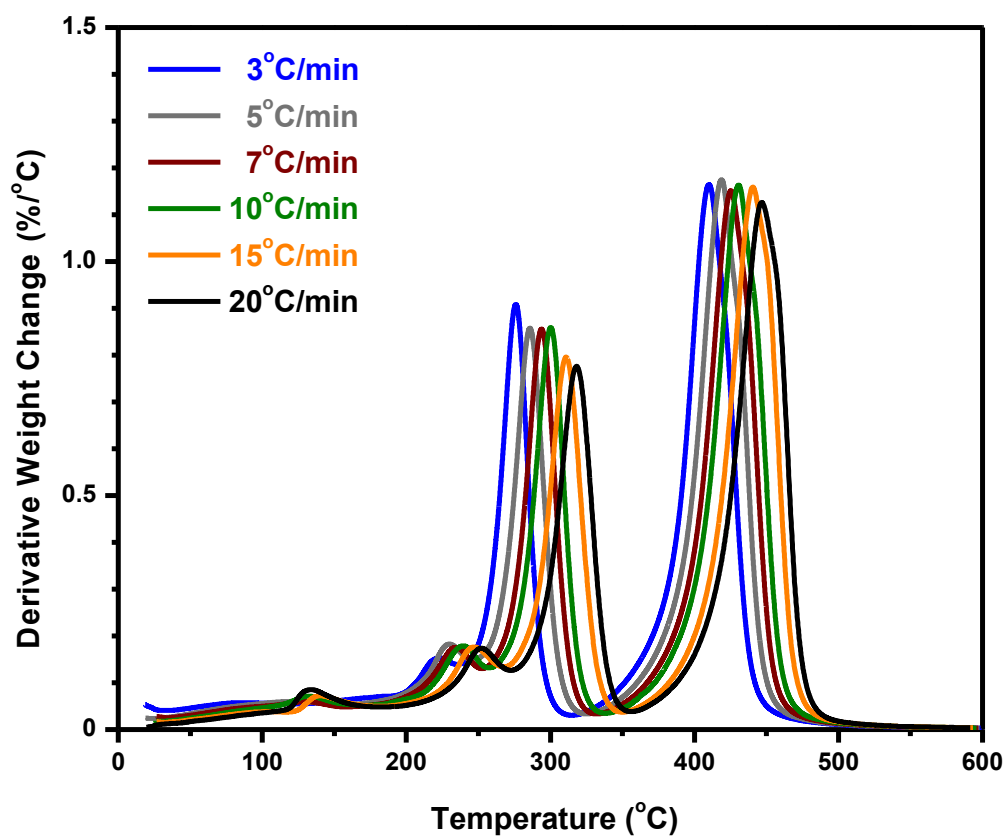
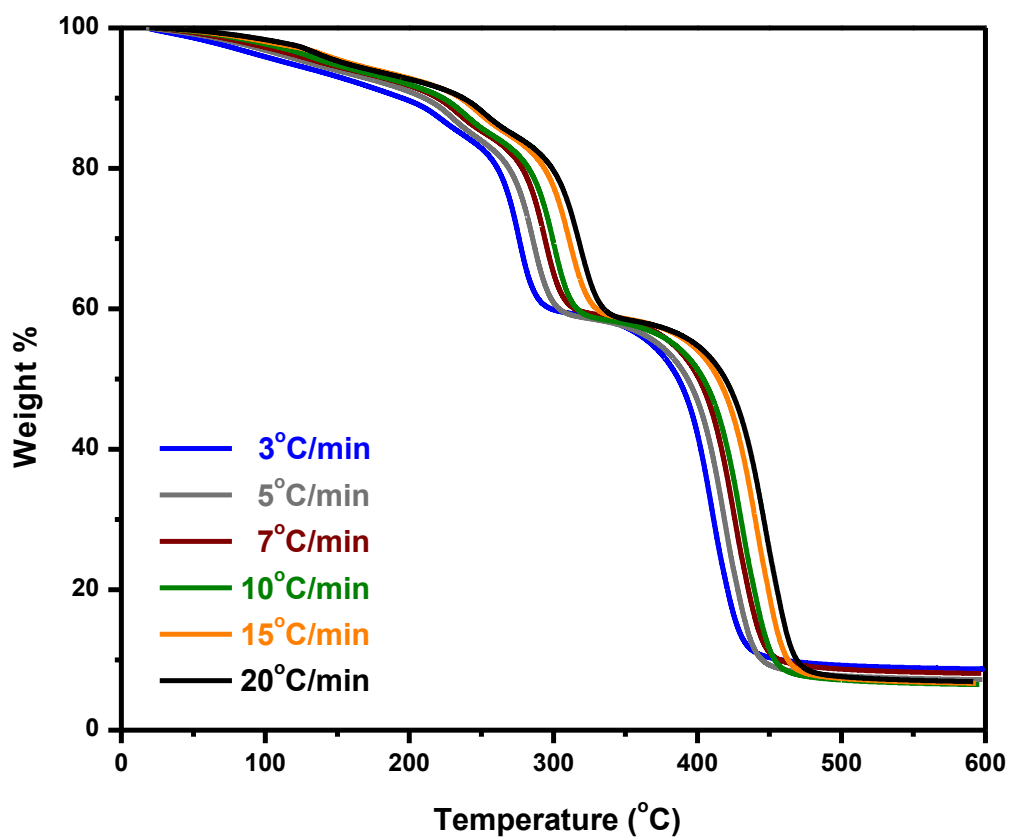
(παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 20-80, 40-60, 50-50, 60-40 και 80:20)





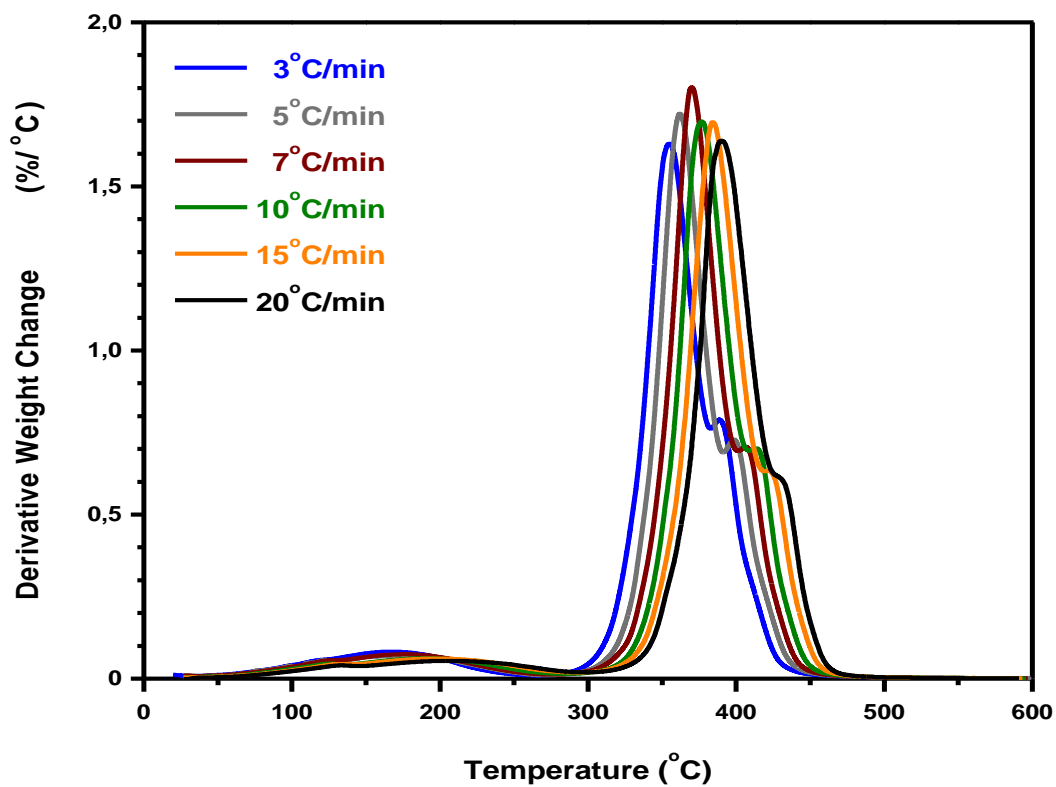
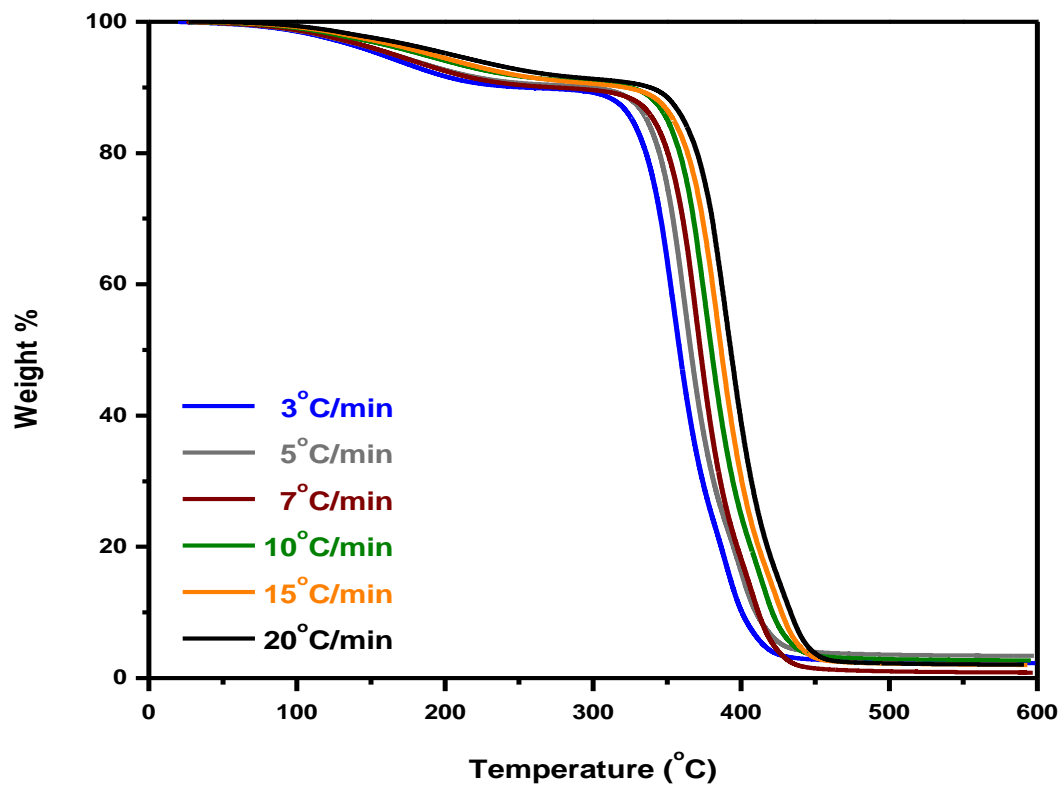


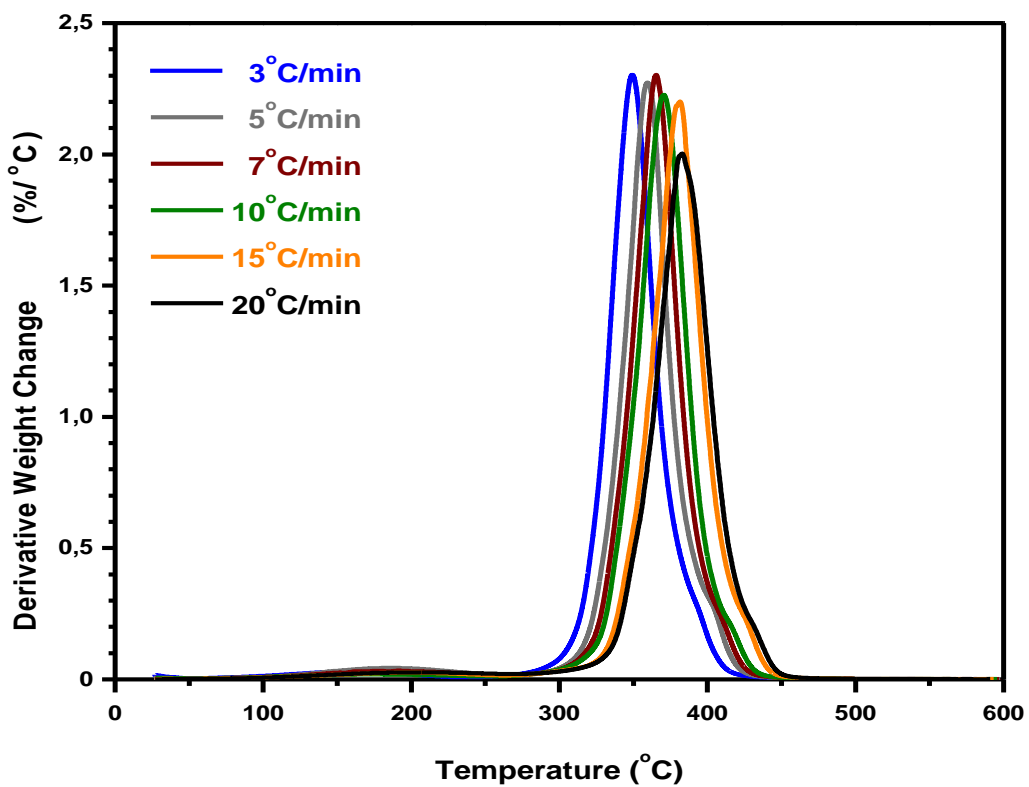
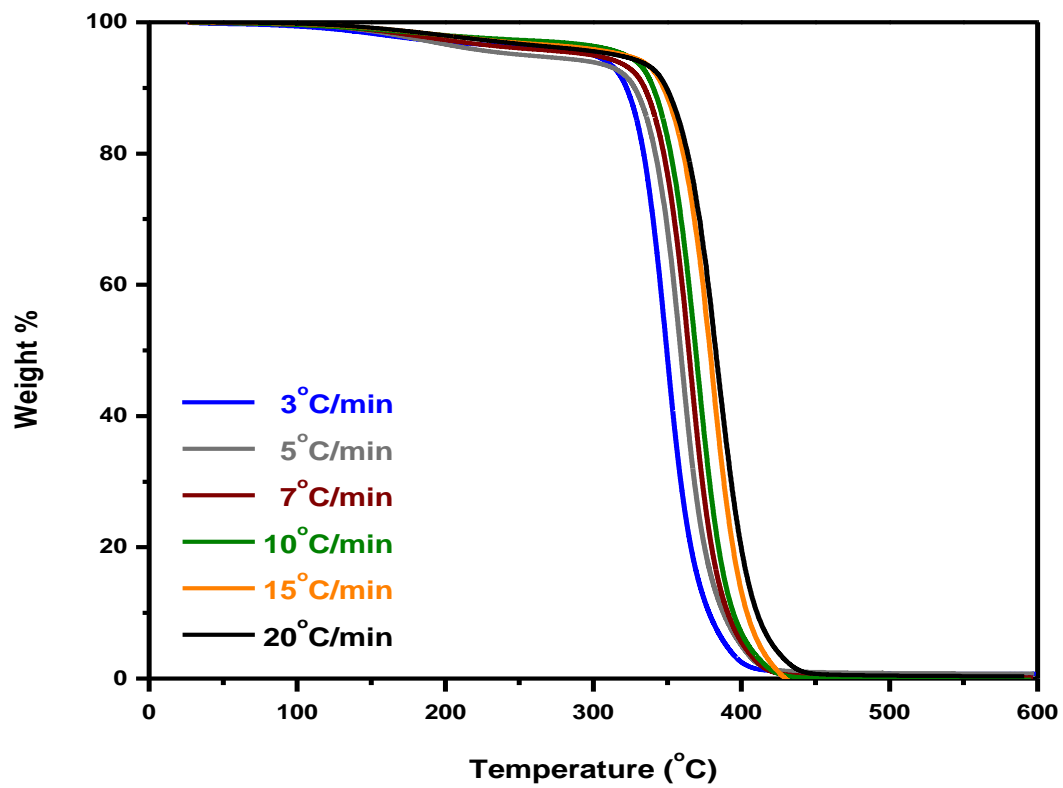


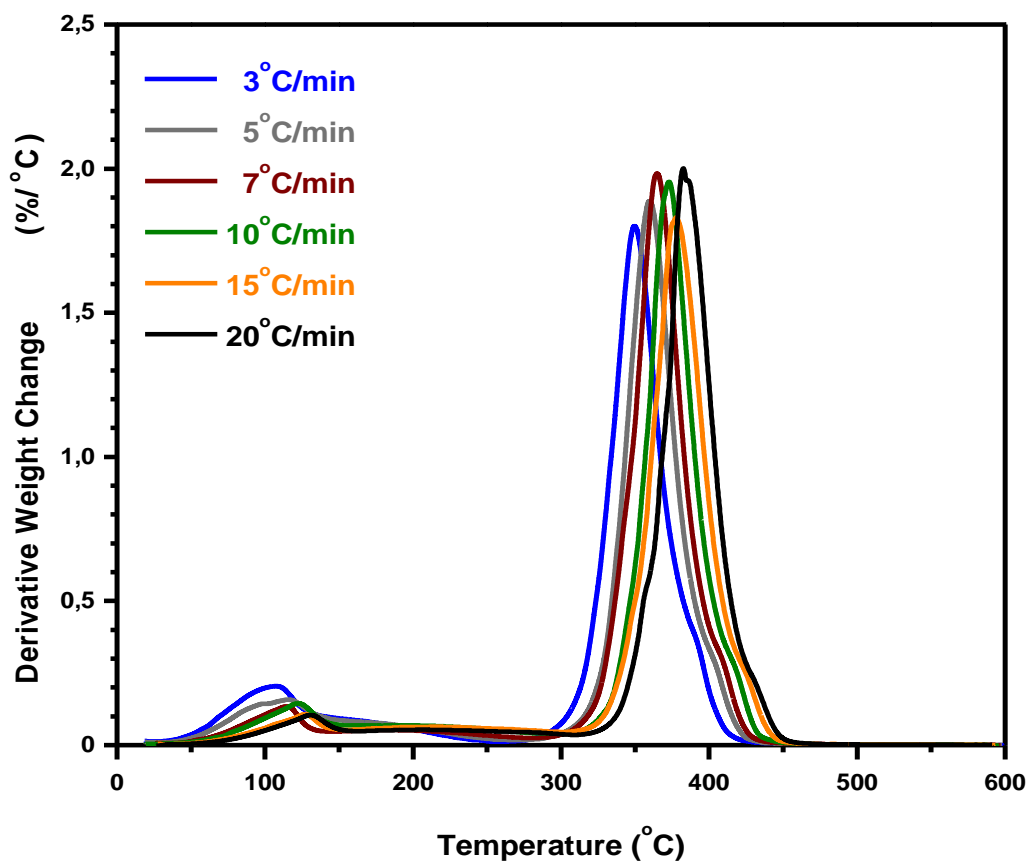
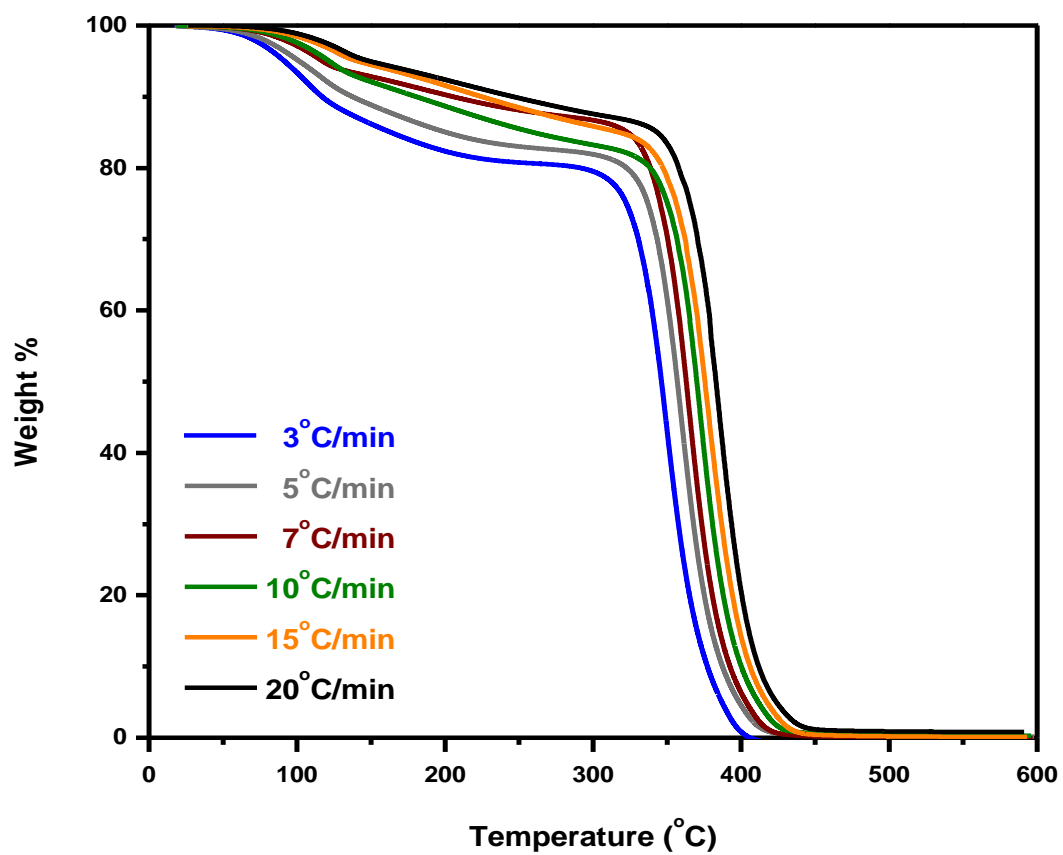


## 6. P(NVP-co-BzMA) με CTA1

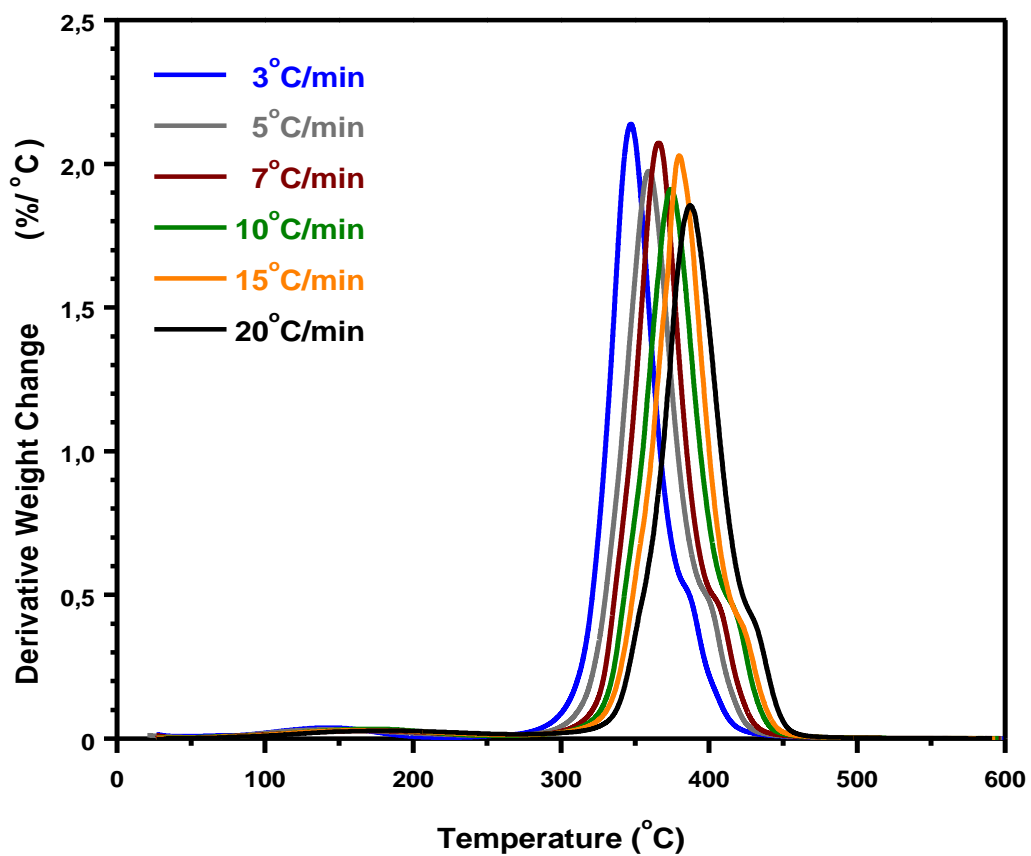
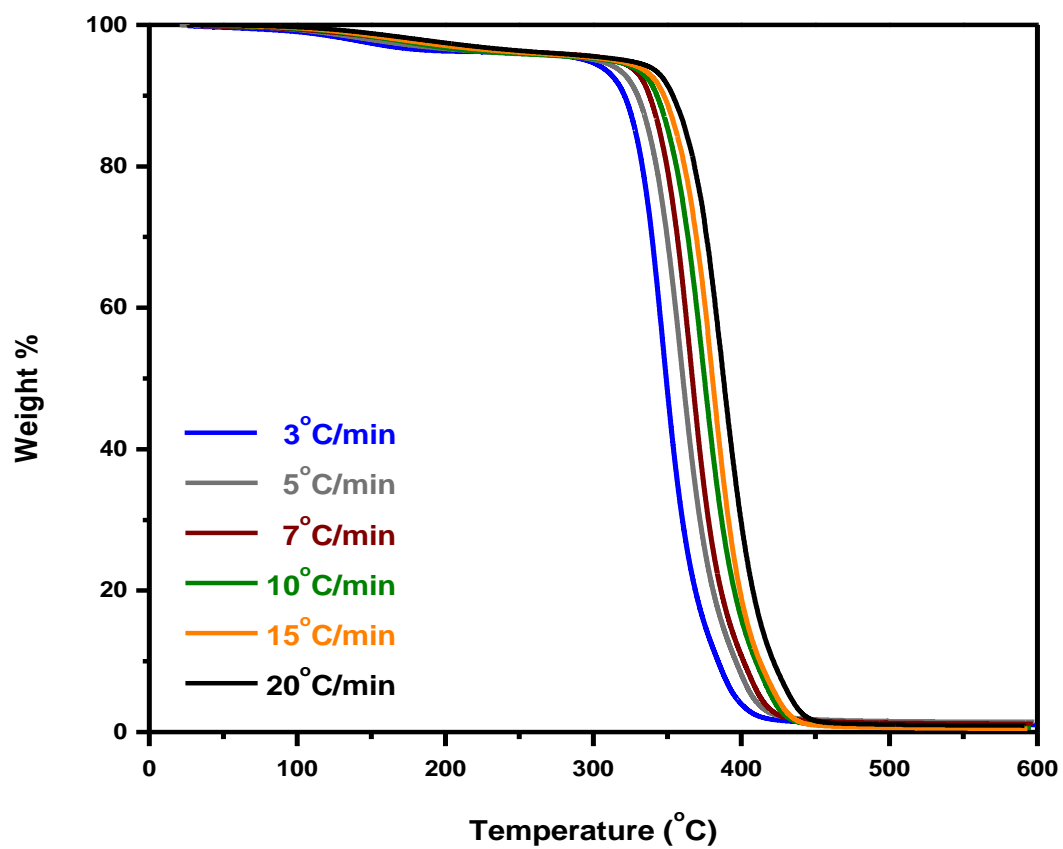
(παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 20-80, 40-60, 50-50, 60-40 και 80:20)

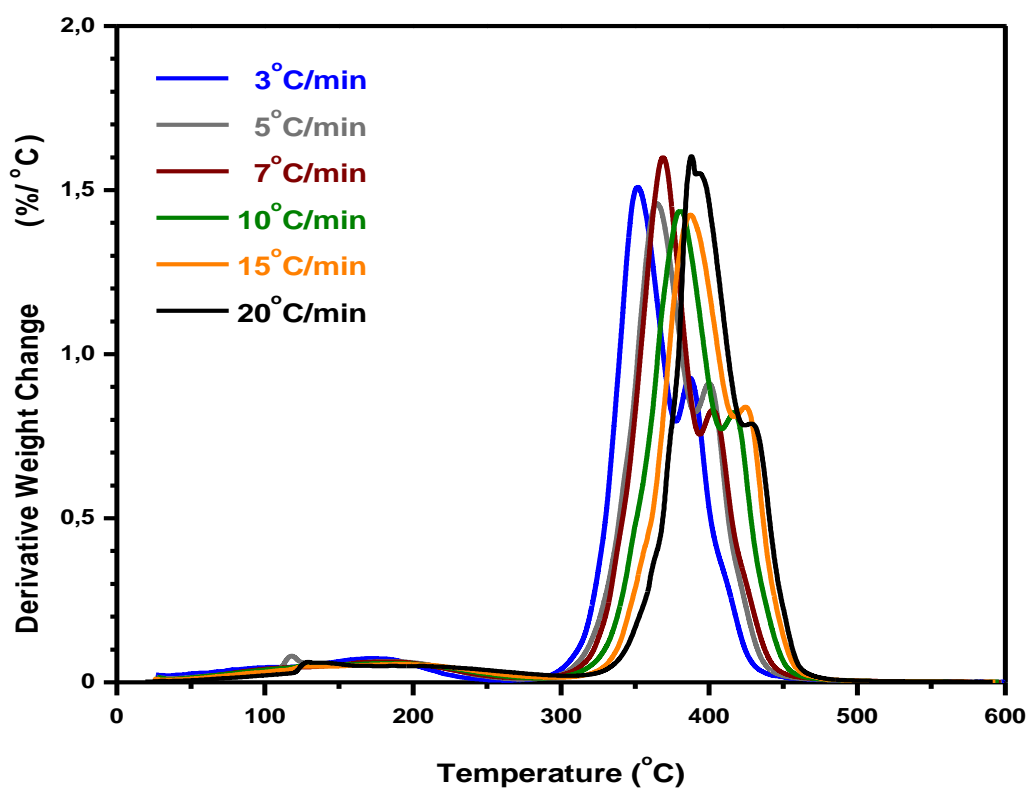
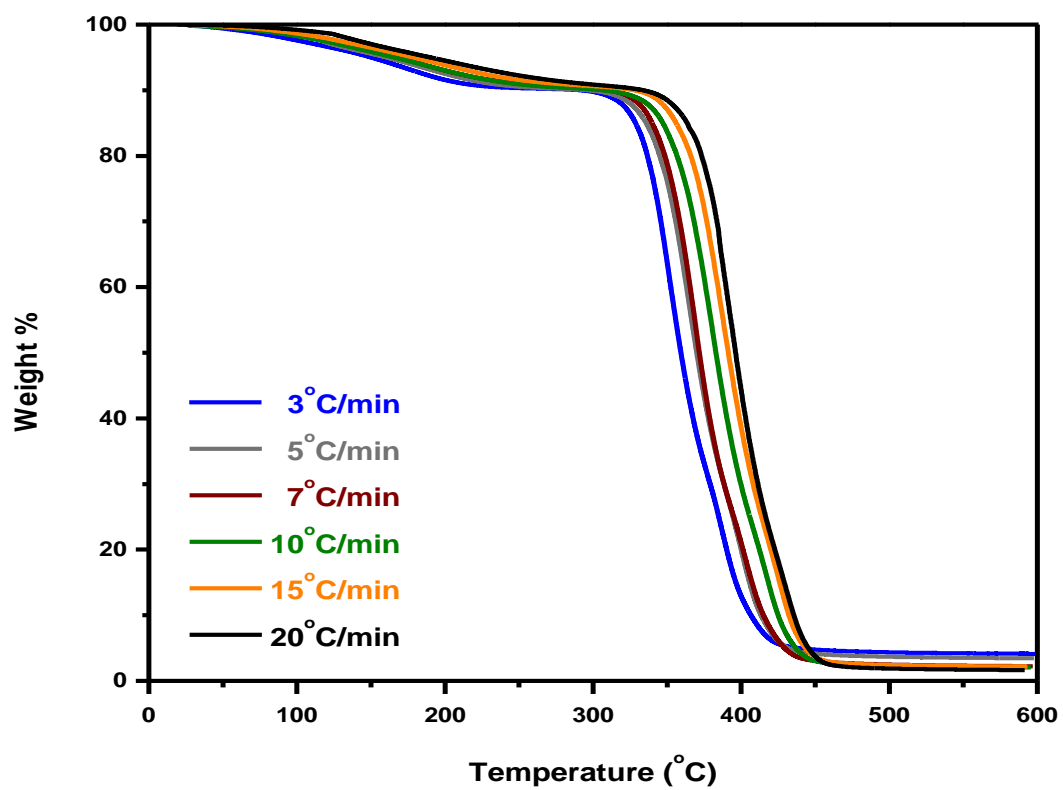






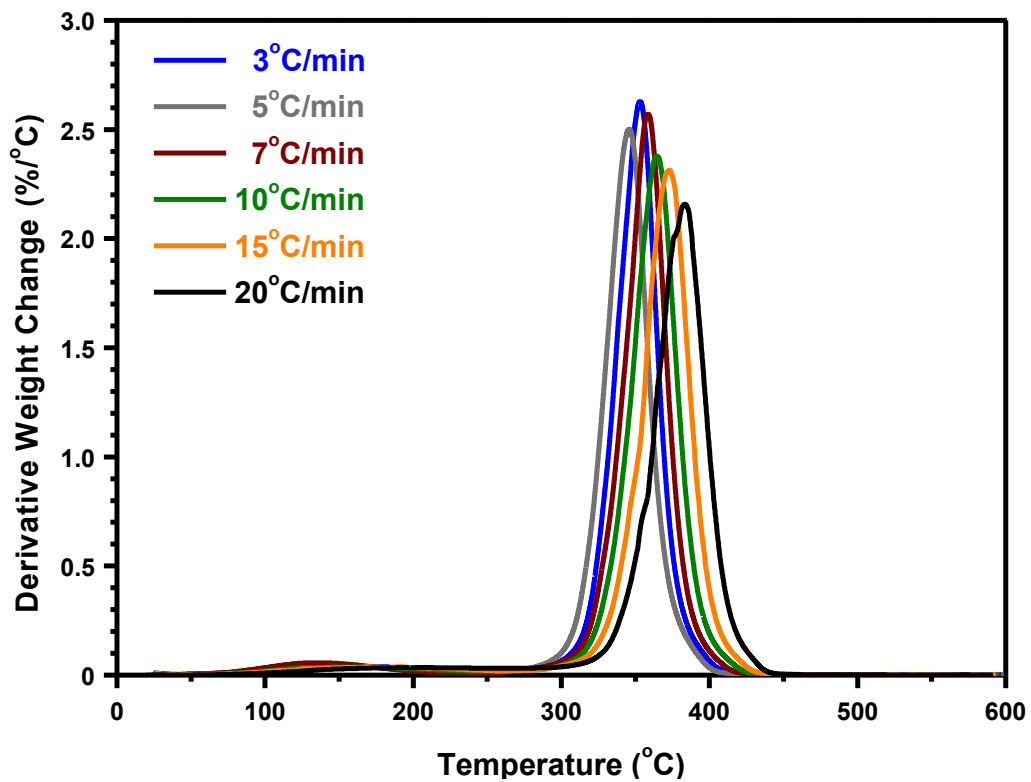
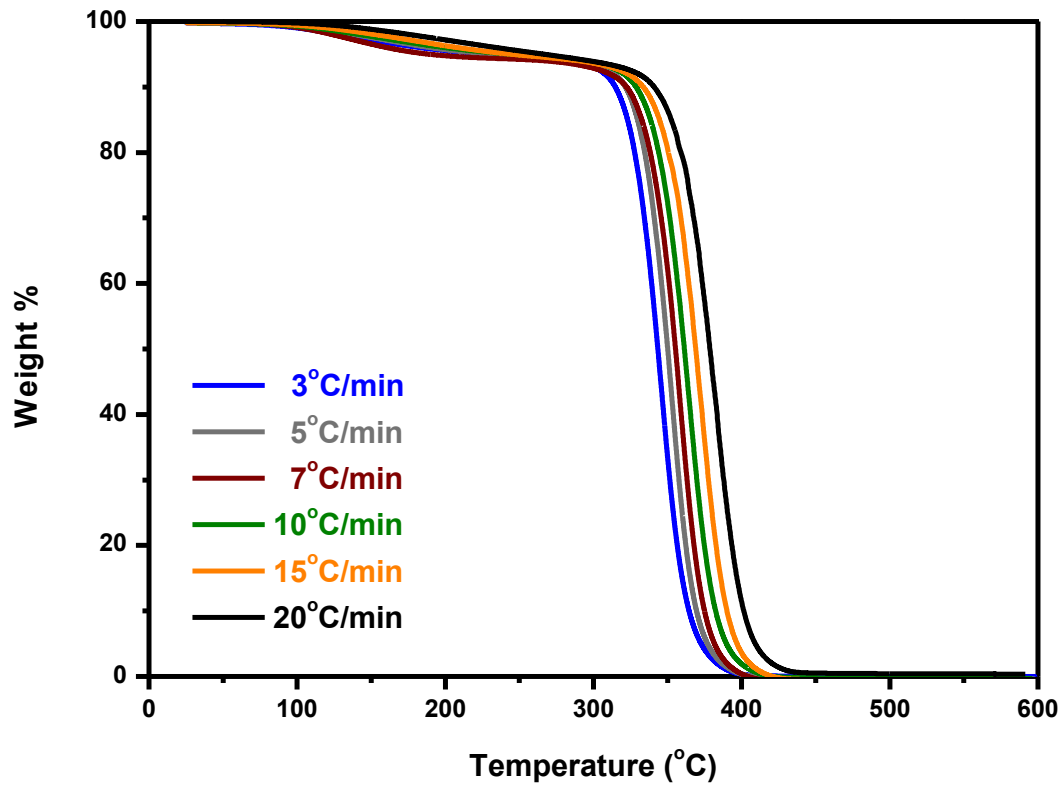


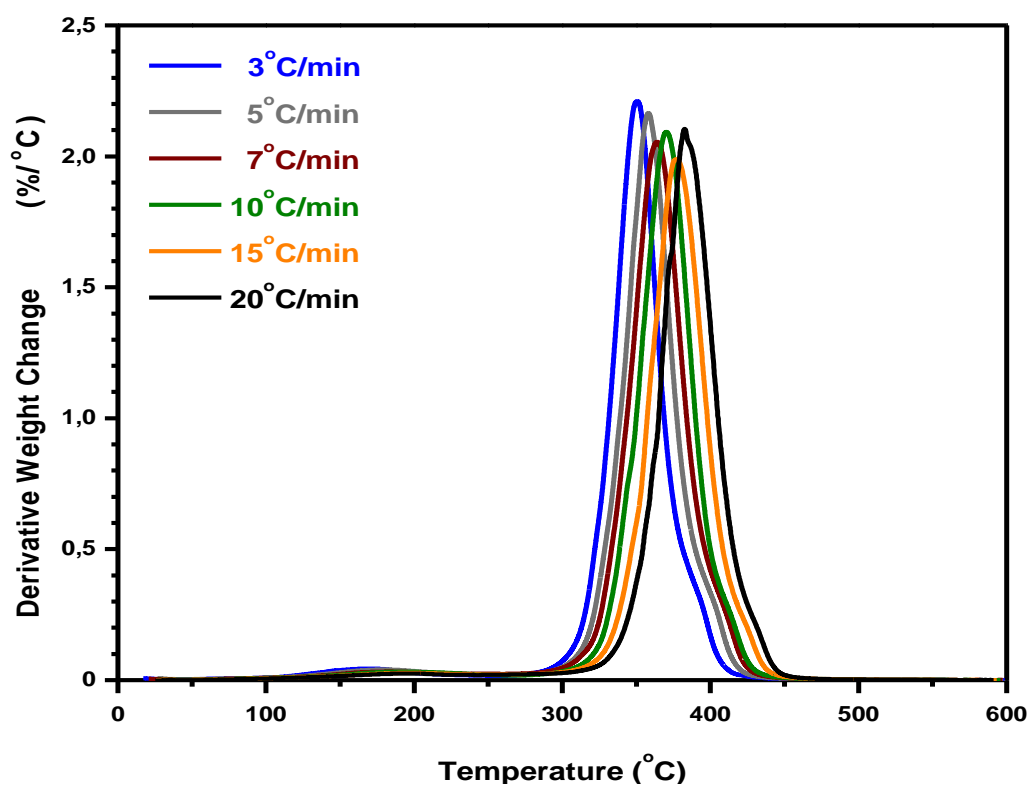
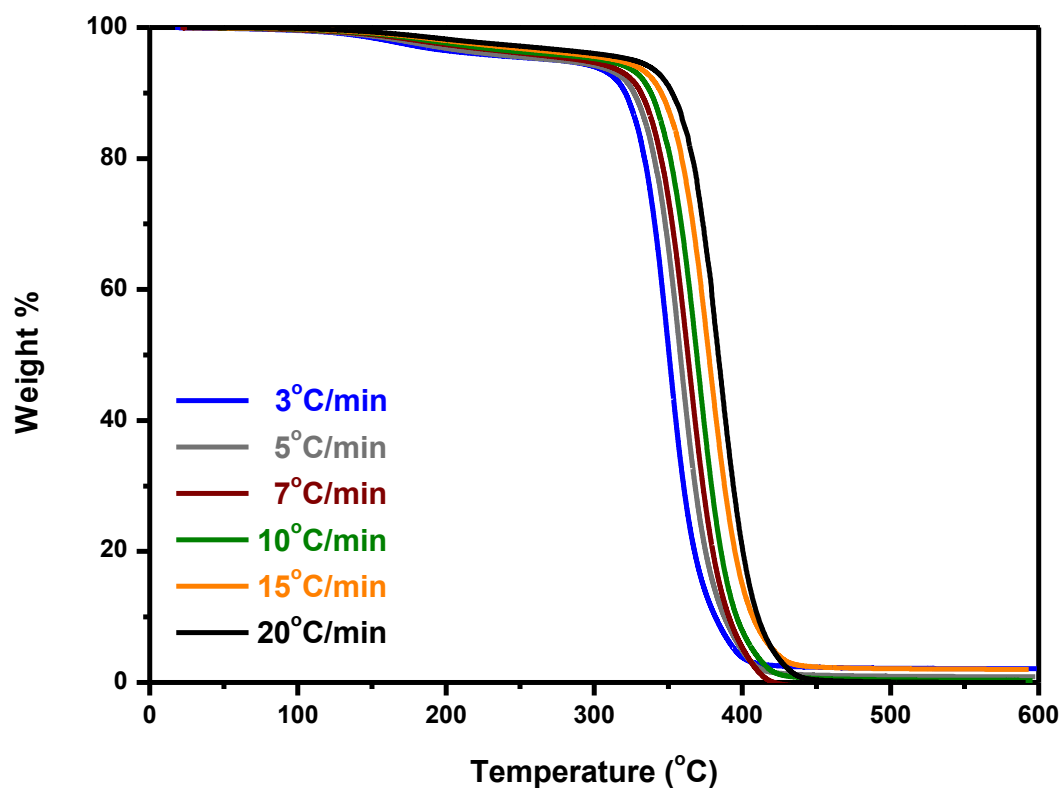


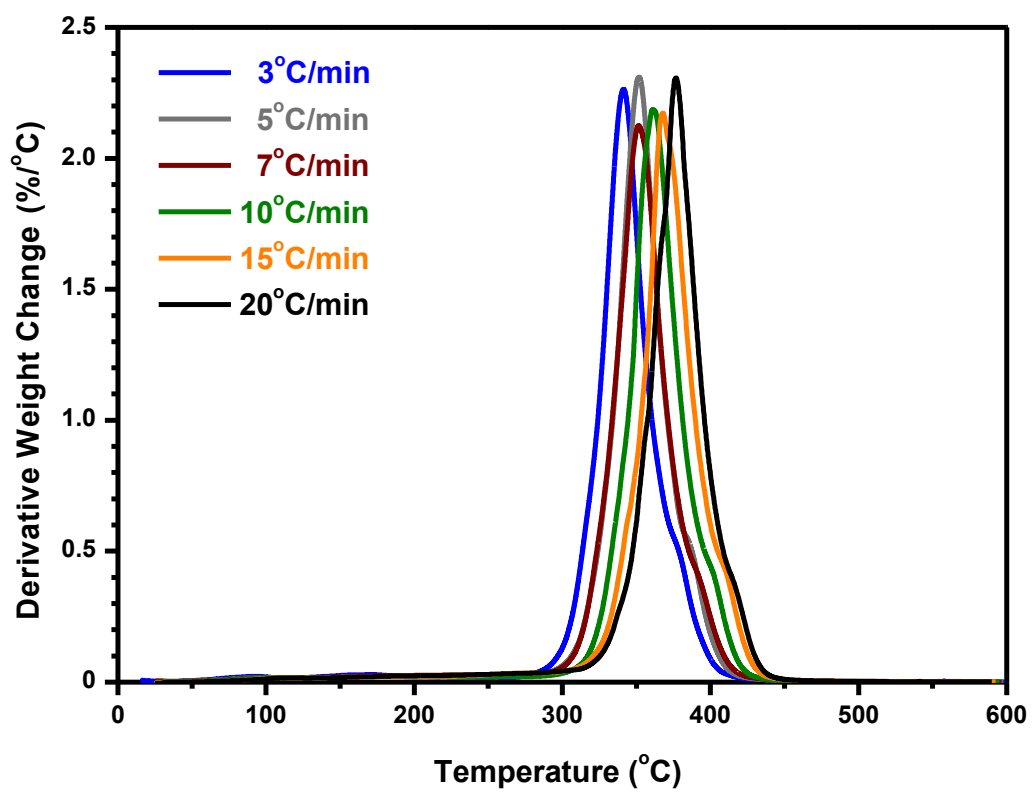
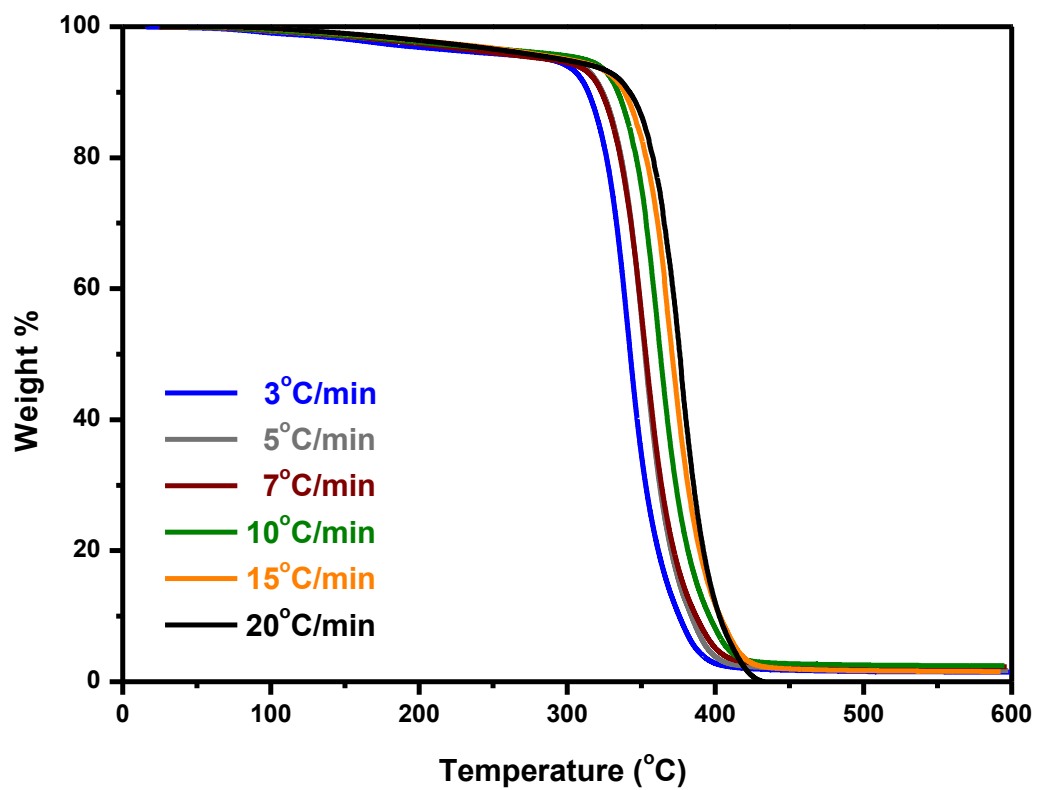


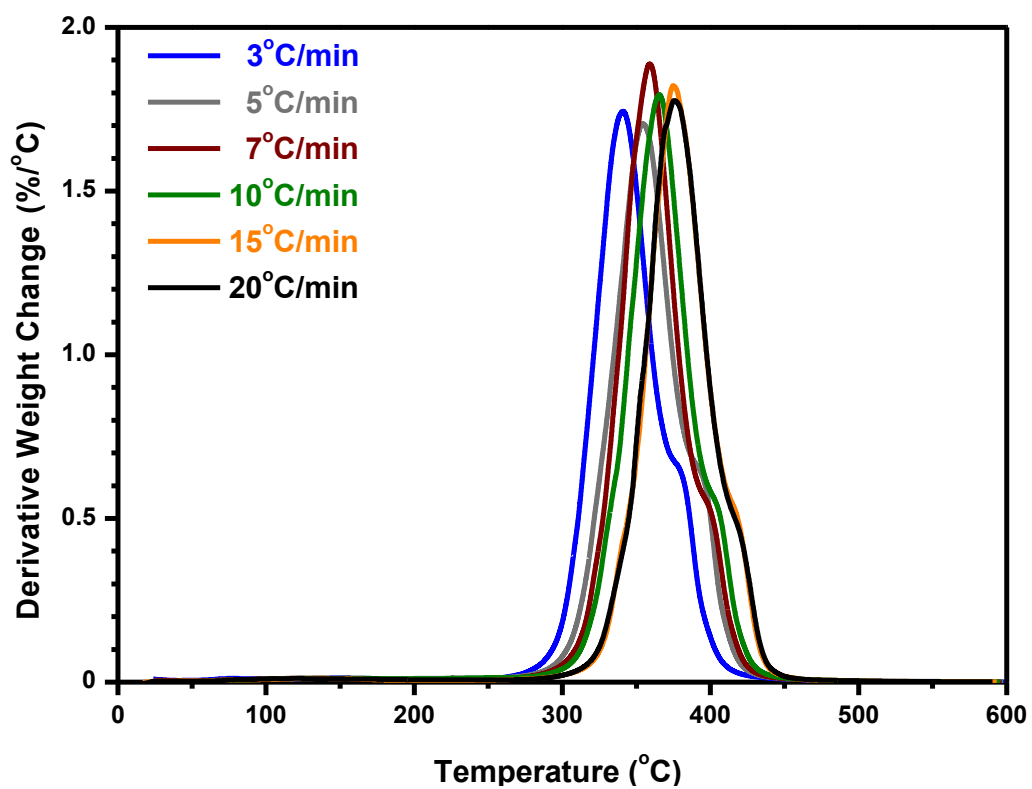
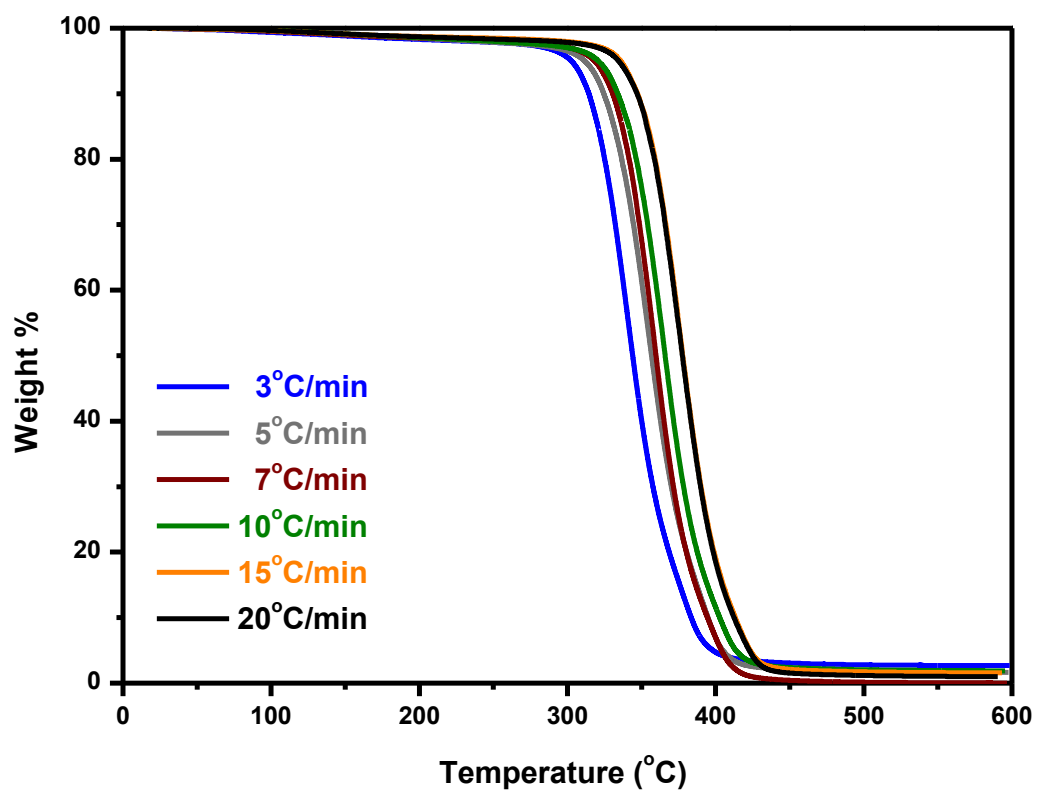
## 7. P(NVP-co-BzMA) με CTA2

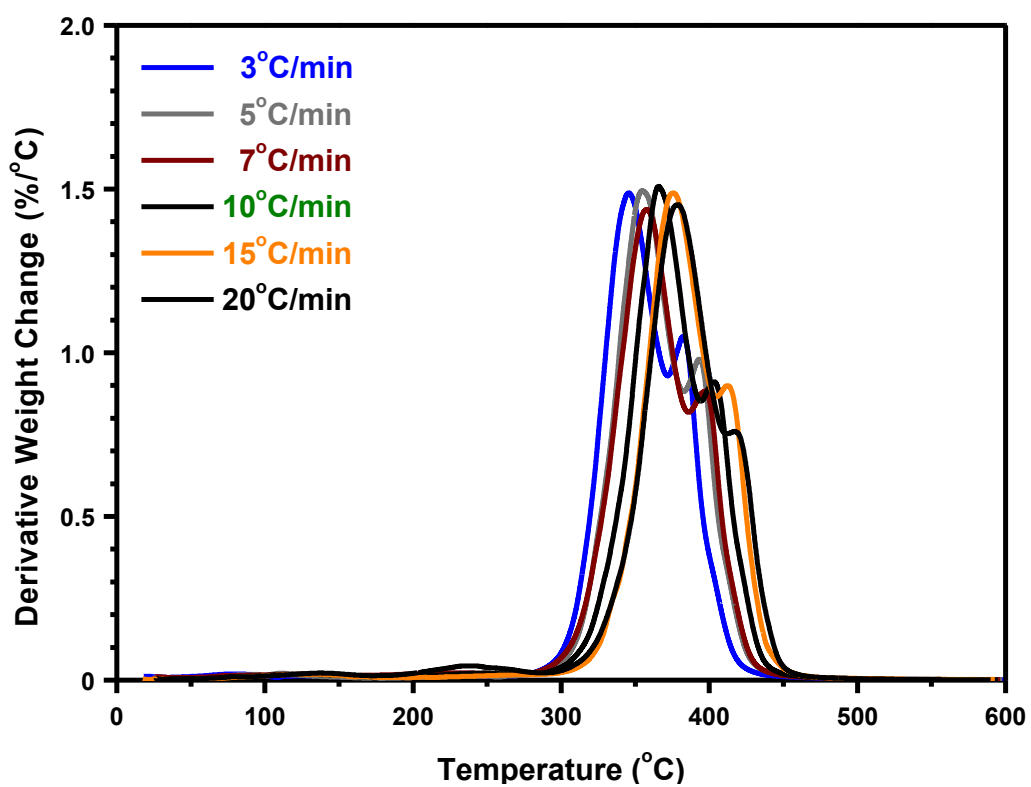
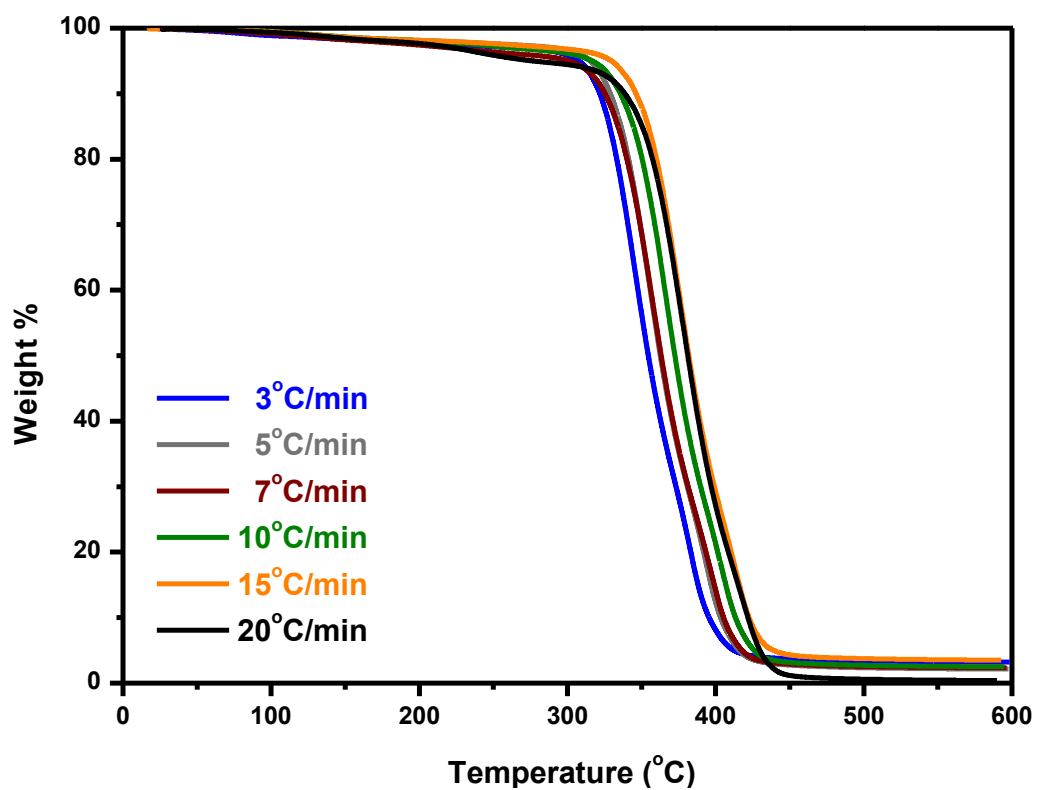
(παρουσιάζονται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις τροφοδοσίας NVP: BzMA, κατά σειρά 20-80, 40-60, 50-50, 60-40 και 80:20)











## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

---

1. M. Szwarc, *Living Polymers. Their Discovery, Characterization, and Properties*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **1998**, 36, 9.
2. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update*. Aust. J. Chem. **2012**, 65, 985.
3. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *RAFT Polymerization and Some of its Applications*. Chem. Asian J. **2013**, 8, 1634.
4. C. Boyer, V. Bulmus, T. P. Davis, V. Ladmiral, J. Liu, and S. Perrier, *Bioapplications of RAFT Polymerization*. Chem. Rev. **2009**, 109, 5402.
5. B. D. Fairbanks, P. A. Gunatillake, and L. Meagher, *Biomedical applications of polymers derived by reversible addition/ fragmentation chain-transfer (RAFT)*. Adv. Drug Delivery Rev. **2015**, 91, 141.
6. B. Adhikari, C. Sowmya, C. S. Reddy, C. Haranath, H. P. Bhatta, and R. N. Inturi, *Recent advances in nanogels drug delivery systems*. wjpps **2016**, 5, 505.
7. Matyjaszewski, Davis, eds., *Handbook of radical polymerization*, Wiley-Interscience, **2002**.
8. Σημειώσεις Επικ. Καθ. Γ. Σακελλαρίου στο μάθημα «Μέθοδοι Σύνθεσης Πολυμερών» του Μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2016**.(ηλεκτρονική μορφή).
9. Müller, Matyjaszewski, eds., *Controlled and living polymerization. From Mechanisms to Applications*, Wiley-VCH, **2009**.
10. R. C. Hiorns, R. J. Boucher, R. Duhlev, K.H. Hellwich, Philip Hodge, A. D. Jenkins, R. G. Jones, J. Kahovec, G. Moad, C. K. Ober, D. W. Smith, R. F. T. Stepto, J. P. Vairon, and J. Vohlídal, *A brief guide to polymer nomenclature (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem. **2012**, 84, 2167.
11. A. Jenkins, R. Jones, and G. Moad, *Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010)* Pure Appl. Chem. **2010**, 82, 483.



- 
12. V. Sciannamea, R. Jérôme, and C. Detrembleur, *In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization*. Chem. Rev. **2008**, 108, 1104.
13. Prof. Krzysztof Matyjaszewski, official website, Carnegie Mellon University <https://www.cmu.edu/maty/index.html> (last use 20/12/2016).
14. Barner-Kowollik, ed., *Handbook of RAFT polymerization*, Wiley-VCH, **2008**.
15. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, Ezio Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process*. Macromolecules **1998**, 31, 5559.
16. T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polymerization with living characteristics*. PATENT WO**1998**001478A1.
17. P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard, and D. Michelet, *Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation*. PATENT WO**1998**058974A1.
18. S. Perrier, and P. Takolpuckdee, *Macromolecular Design via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)/Xanthates (MADIX) Polymerization*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2005**, 43, 5347.
19. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A First Update*. Aust. J. Chem. **2006**, 59, 669.
20. S. N. Lewis, J. J. Miller, S. Winstein, *1,2 Migrations in Alkyl Radicals*. J. Org. Chem. **1972**, 37, 1478.
21. P. Delduc, C. Tailhan, and S. Z. Zard, *A Convenient Source of Alkyl and Acyl Radicals*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1988**, 308-310.
22. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process*. Aust. J. Chem. **2005**, 58, 379.
23. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update* Aust. J. Chem. **2009**, 62, 1402.
24. G. Moad, J. Chiefari, J. Krstina, R. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Living free radical polymerization with reversible addition – fragmentation chain transfer (the life of RAFT)*. Polym. Int. **2000**, 49, 993.

- 
25. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Toward Living Radical Polymerization*. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1133.
26. M. Destarac, *On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization*. *Polymer Rev.* **2011**, 51, 163.
27. J. Chiefari, R. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, and S. H. Thang, *Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization)*. *Effect of the Activating Group*. *Z. Macromoleculen* **2003**, 36, 2273.
28. H. Fischer, and L. Radom, *Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes- An Experimental and Theoretical Perspective*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1340.
29. Y. K. Chong, J. Krstina, T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization)*. *Role of the Free-Radical Leaving Group (R)*. *Macromoleculen* **2003**, 36, 2256.
30. P. Cacioli, D. G. Hawthorne, R. L. Laslett, E. Rizzardo, and D. H. Solomon, *Copolymerization of  $\omega$ -Unsaturated Oligo(Methyl Methacrylate): New Macromonomers*. *J. Macromol. Sci.: Chem.* **1986**, 23, 839.
31. *Controlled Radical Polymerization Guide*. Aldrich Materials Science, **2012**.
32. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *RAFT Agent Design and Synthesis*. *Macromoleculen* **2012**, 45, 5321.
33. M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, and S. Z. Zard, *Xanthates as Chain-Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O-Alkyl Group*. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1049.
34. R. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents*. *Macromoleculen* **1999**, 32, 6977.
35. M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Universal (Switchable) RAFT Agents*. *JACS* **2009**, 131, 6914.

- 
- 36.** G. Moad, D. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Advances in switchable RAFT polymerization*. *Macromol. Symp.* **2015**, 350, 34.
- 37.** A. Theis, M. Stenzel, T. Davis, M. Coote, and C. Barner-Kowollik, *A Synthetic Approach to a Novel Class of Fluorine-Bearing Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: F-RAFT*. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58.
- 38.** M. L. Coote, E. I. Izgorodina, G. E. Cavigliasso, M. Roth, M. Busch, and C. Barner-Kowollik, *Addition-Fragmentation Kinetics of Fluorodithioformates (F-RAFT) in Styrene, Vinyl Acetate, and Ethylene Polymerization: An Ab Initio Investigation*. *Macromolecules* **2006**, 39, 4585.
- 39.** M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, and S. Z. Zard, *Dithiocarbamates as universal reversible addition fragmentation chain transfer agents*. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1035.
- 40.** J. Gardiner, I. Martinez-Botella, J. Tsanaktsidisa and G. Moad, *Dithiocarbamate RAFT agents with broad applicability – the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-carbodithioates*. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 481.
- 41.** G. Moad, R. Mayadunne, E. Rizzardo, M. Skidmore, and S. H. Thang, *Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerization*. *ACS Symp. Ser.* **2003**, 854, 520.
- 42.** S. Perrier, C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, P. Vana, and T. P. Davis, *Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate*. *Macromolecules* **2002**, 35, 8300.
- 43.** D. Konkolewicz, B. S. Hawkett, A. Gray-Weale, and S. Perrier, *RAFT Polymerization Kinetics: Combination of Apparently Conflicting Models*. *Macromolecules* **2008**, 41, 6400.
- 44.** D. Konkolewicz, B. S. Hawkett, A. Gray-Weale, and S. Perrier, *RAFT polymerization kinetics: How long are the cross-terminating oligomers?* *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 3455.
- 45.** S. Ting, T. P. Davis, and P. B. Zetterlund, *Retardation in RAFT Polymerization: Does Cross Termination Occur with Short Radicals Only?* *Macromolecules* **2011**, 44, 4187.
- 46.** G. Moad, J. Chiefari, R. Mayadunne, C. L. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Initiating Free Radical Polymerization*. *Macromol. Symp.* **2002**, 182, 65.

- 
47. A. Favier, and M.-T. Charreyre, *Experimental Requirements for an Efficient Control of Free-Radical Polymerizations via the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process*. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 653.
48. J. Quinn, E. Rizzardo, and T. P. Davis, *Ambient temperature reversible addition-fragmentation chain transfer polymerisation*. *Chem. Commun.*, **2001**, 12, 1044.
49. A. B. Lowe, and C. L. McCormick, *Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media*. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 283.
50. D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, and G. Bouhadir, *Controlled Radical Polymerization in Dispersed Media*. *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 23.
51. J. M. O'Donnell, *Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in microemulsion*. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3061.
52. M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, and J. W. Mays, *Model Mono-, Di-, and Tri-o-Functionalized Three-Arm Star Polybutadienes. Synthesis and Association in Dilute Solutions by Membrane Osmometry and Static Light Scattering*. *Macromolecules* **1995**, 28, 3904.
53. D. Charalabidis, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *Model Linear and Star-Shaped Polyisoprenes with Phosphatidylcholine Analogous End-Groups. Synthesis and Association Behavior in Cyclohexane*. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 2132.
54. Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction*. *Macromolecules* **2007**, 40, 4446.
55. H. Willcocka and R. K. O'Reilly, *End group removal and modification of RAFT polymers*. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 149.
56. A. Postma, T. P. Davis, G. Moad, and M. S. O'Shea, *Thermolysis of RAFT-Synthesized Polymers. A Convenient Method for Trithiocarbonate Group Elimination*. *Macromolecules* **2005**, 38, 5371.
57. C. Boyer, A. Granville, T. P. Davis, and V. Bulmus, *Modification of RAFT-Polymers via Thiol-Ene Reactions: A General Route to Functional Polymers and New Architectures*. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, 3773.

- 
58. P. J. Roth, C. Boyer, A. B. Lowe, and T. P. Davis, *RAFT Polymerization and Thiol Chemistry: A Complementary Pairing for Implementing Modern Macromolecular Design*. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 1123.
59. G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups*. *Polymer* **2005**, 46, 8458.
60. S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Westwood, and, D. M. Lewis, *Versatile Chain Transfer Agents for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization to Synthesize Functional Polymeric Architectures*. *Macromolecules* **2004**, 37, 2709.
61. Y. K. Chong, T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process*. *Macromolecules* **1999**, 32, 2071.
62. A. W. York, S. E. Kirkland, C. L. McCormick, *Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: Stimuli-responsive drug and gene delivery*. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2008**, 60, 1018.
63. J. F. Madrid, M. Barsbay, L. Abad, and O. Güven, *Grafting of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate from PE/PP nonwoven fabric via radiation-induced RAFT polymerization and quaternization of the grafts*. *Radiat. Phys. Chem.* **2016**, 124,145.
64. A. Gregory, and M. H. Stenzel, *Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks*. *Progress in Polymer Sci.* **2012**, 37, 38.
65. G. Moad, *RAFT Polymerization – Then and Now*. *ACS Symp. Ser.* **2015**, 1187, 211.
66. M. R. Hill, R. N. Carmean, and B. S. Sumerlin, *Expanding the Scope of RAFT Polymerization: Recent Advances and New Horizons*. *Macromolecules* **2015**, 48, 5459.
67. C. Barner-Kowollik, and S. Perrier, *The Future of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization*. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, 46, 5715.
68. G. Moad, *The Emergence of RAFT Polymerization*. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 661.
69. F. Haaf, A. Sanner, and F. Straub, *Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses*. *Polym. J.* **1985**, 17, 143.

- 
70. A. Laukkanen, L. Valtola, F. M. Winnik, and H. Tenhu, *Formation of Colloidally Stable Phase Separated Poly(N-vinylcaprolactam) in Water: A Study by Dynamic Light Scattering, Microcalorimetry, and Pressure Perturbation Calorimetry*. *Macromolecules* **2004**, 37, 2268.
71. Y. Maeda, T. Nakamura, and I. Ikeda, *Hydration and Phase Behavior of Poly(N-vinylcaprolactam) and Poly(N-vinylpyrrolidone) in Water*. *Macromolecules* **2002**, 35, 217.
72. V. Boyko, S. Richter, I. Grillo, and E. Geissler, *Structure of Thermosensitive Poly(N-vinylcaprolactam-co-N-vinyl pyrrolidone) Microgels*. *Macromolecules* **2005**, 38, 5266.
73. V. Percec, T. K. Bera, and R. J. Butera, *A New Strategy for the Preparation of Supramolecular Neutral Hydrogels*. *Biomacromolecules* **2002**, 3, 272.
74. A. N. Zelikin, G. K. Such, A. Postma, and F. Caruso, *Poly(vinylpyrrolidone) for Bioconjugation and Surface Ligand Immobilization*. *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2950.
75. G. Pound, Z. Eksteen, R. Pfukwa, J. M. McKenzie, R. Lange, and B. Klumperman, *Unexpected Reactions Associated with the Xanthate-Mediated Polymerization of N-Vinylpyrrolidone*. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 6575.
76. L. Sapir, C. B. Stanley, and D. Harries, *Properties of Polyvinylpyrrolidone in a Deep Eutectic Solvent*. *J. Phys. Chem.* **2016**, 120, 3253.
77. L. Luo, M. Ranger, D. G. Lessard, D. Le Garrec, S. Gori, J.-C. Leroux, S. Rimmer, and, D. Smith, *Novel Amphiphilic Diblock Copolymer of Low Molecular Weight Poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(D,L-lactide): Synthesis, Characterization, and Micellization*. *Macromolecules* **2004**, 37, 4008.
78. M. Biswas, and P. K. Mishra, *Some aspects of the polymerization of  $\alpha$ -methyl styrene and N-vinyl pyrrolidone by  $AsCl_3$  and  $POCl_3$* . *Polymer letters* **1973**, 11, 639.
79. P. Bilalis, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *Controlled Nitroxide-Mediated and Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis of Block Copolymers with Styrene and 2-Vinylpyridine*. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 659.
80. R. Devasia, R. L. Bindu, R. Borsali, N. Mougin, and Y. Gnanou, *Controlled Radical Polymerization of N-Vinylpyrrolidone by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process*. *Macromol. Symp.* **2005**, 229, 8.

- 
- 81.** K. Nakabayashi, and H. Mori, *Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers*. Eur. Polym. J. **2013**, 49, 2808.
- 82.** J. Hu, and S. Liu, *Responsive Polymers for Detection and Sensing Applications: Current Status and Future Developments*. Macromolecules **2010**, 43, 8315.
- 83.** V. Aseyev, H. Tenhu, and F. M. Winnik, *Non-ionic thermoresponsive polymers in waters*. Adv. Polym. Sci. **2011**, 242, 29.
- 84.** A. Schmalz, M. Hanisch, H. Schmalz, and A. Müller, *Polymer Double stimuli-responsive behavior of linear and star-shaped poly(N,N-diethylaminoethyl methacrylate) in aqueous solutions*. Polymer **2010**, 51, 1213.
- 85.** S. Dai, P. Ravi, and K. C. Tam, *pH-Responsive polymers: synthesis, properties and applications*. Soft Matter **2008**, 4, 435.
- 86.** D. Schmaljohann, *Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery*. Adv. Drug Delivery Rev. **2006**, 58, 1655.
- 87.** J. Kost, and R. Langer, *Responsive polymeric delivery systems*. Adv. Drug Delivery Rev. **2001**, 46, 125.
- 88.** L. Rawlinson, S. M. Ryan, G. Mantovani, J. A. Syrett, D. M. Haddleton and D. J. Brayden, *Antibacterial Effects of Poly(2-(dimethylaminoethyl) methacrylate) against Selected Gram-Positive and Gram Negative Bacteria*. Biomacromolecules **2010**, 11, 443.
- 89.** K. Y. Lee, and D. J. Mooney, *Hydrogels for tissue engineering*. Chem. Rev. **2001**, 101, 1869.
- 90.** P. Van de Wetering, J. Y. Cherng, H. Talsma, D. J. Crommelin, and W. E. Hennink, *2-(dimethylamino)ethyl methacrylate based (co)polymers as gene transfer agents*. J. of Controlled Release **1998**, 53, 145.
- 91.** D. B. Bitoque, S. Simão, A. V. Oliveira, S. Machado, M. R. Duran, E. Lopes, A. M. Rosa da Costa, and G. A. Silva, *Efficiency of RAFT-synthesized PDMAEMA in gene transfer to the retina*. J. Tissue Eng. Regen Med. **2014**, 11, 265.
- 92.** G. Moad, *RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers*. Polym. Chem. **2017**, 8, 177.

- 
- 93.** L.-H. Gan, P. Ravi, B. W. Mao, and K.-C. Tam, *Controlled/Living Polymerization of 2-(Diethylamino)ethyl Methacrylate and Its Block Copolymer with tert-butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2003**, 41, 2688.
- 94.** J. Liu, H. Duong, M. R. Whittaker, T. P. Davis, and C. Boyer, *Synthesis of functional core, star polymers via RAFT polymerization for drug delivery applications*. Macromol. Rapid Commun. **2012**, 33, 760.
- 95.** H. De Brouwer, M. A. J. Schellekens, B. Klumperman, M. J. Monteiro, and A. L. German, *Controlled radical polymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2000**, 38, 3596.
- 96.** K. Demirelli and F. Bezgin, *Synthesis and characterization of lactone functional macromonomers by end group deactivation and their use in miktoarm star polymer*. Open J. Polym. Chem. **2012**, 2, 42.
- 97.** C. Zhang, and M. Maric, *Statistical terpolymers with thermoresponsive fluorescence response in an ionic liquid: effects of solvatoophilicity on LCST phase separation and reversibility*. Polym. Chem. **2014**, 33, 4926.
- 98.** M. J. Monteiro, and M. F. Cunningham, *Polymer Nanoparticles via Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersions: Design and Applications*. Macromolecules **2012**, 45, 4939.
- 99.** B. Charleux, G. Delaittre, J. Rieger, and F. D'Agosto, *Polymerization-Induced Self-Assembly: From Soluble Macro- molecules to Block Copolymer Nano-Objects in One Step*. Macromolecules **2012**, 45, 6753.
- 100.** G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis*. Polymer **2008**, 49, 1079.
- 101.** Σημειώσεις Καθ. Μ. Πιτσικάλη στο μάθημα «Μέθοδοι Σύνθεσης Πολυμερών» του Μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2016**. (ηλεκτρονική μορφή).
- 102.** G. Odian, *Principles of polymerization*, Wiley-Interscience, **2004**.
- 103.** Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, **2000**.



- 
- 104.** Manas Chanda, *Introduction to Polymer Science and Chemistry. A Problem-Solving Approach*, CRC Press, **2013**.
- 105.** G. Stergiou, P. Dousikos, and M. Pitsikalis, *Radical copolymerization of styrene and alkyl methacrylates: Monomer reactivity ratios and thermal properties*. Eur. Polym. J. **2002**, 38, 1963.
- 106.** G. Makrikosta, D. Georgas, E. Siakali-Kioulafa, M. Pitsikalis, *Statistical copolymers of styrene and 2-vinylpyridine with trimethylsilyl methacrylate and trimethylsilyloxyethyl methacrylate*. Eur. Polym. J. **2005**, 41, 47.
- 107.** K. Kostakis, S. Mourmouris, K. Kotakis, N. Nikogeorgos, M. Pitsikalis, and N. Hadjichristidis, *Influence of the cocatalyst structure on the statistical copolymerization of methyl methacrylate with bulky methacrylates using the zirconocene complex  $Cp_2ZrMe_2$* . J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2005**, 43, 3305.
- 108.** V. Kotzabasakis, N. Petzetakis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, and D. J. Lohse, *Copolymerization of tetradecene-1 and octene-1 with silyl-protected 10-undecen-1-ol using a  $C_s$ -symmetry hafnium metallocene catalyst. A route to functionalized poly( $\alpha$ -olefins)*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2009**, 47, 876.
- 109.** P. Driva, P. Bexis, and M. Pitsikalis, *Radical Copolymerization of 2-Vinyl Pyridine and Oligo(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylates: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties*. Eur. Polym. J. **2011**, 47, 762.
- 110.** M. Droulia, A. Anastasaki, A. Rokotas, M. Pitsikalis, and P. Paraskevopoulou, *Statistical Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Methacryloyloxyethyl ferrocenecarboxylate: Monomer Reactivity Ratios, Thermal and Electrochemical Properties*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2011**, 49, 3080.
- 111.** G. Floros, F. Agrafioti, A. Grigoropoulos, P. Paraskevopoulou, K. Mertis, M. Tseklima, M. Veli, and M. Pitsikalis, *Statistical copolymers of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene by a ditungsten complex mediated ring opening metathesis polymerization. Synthesis, thermal properties and kinetics of thermal decomposition*. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2013**, 51, 4835.
- 112.** E. Karra, I. Petrakou, P. Driva, and M. Pitsikalis, *Radical Copolymerization of 2-Vinyl Pyridine with Functional Methacrylates: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties*. Macromolecules, An Ind. J. **2013**, 9, 68.

- 
- 113.** C. Nikovia, A. Maroudas, P. Goulis, D. Tzimis, P. Paraskevopoulou and M. Pitsikalis. *Statistical Ring Opening Metathesis Copolymerization of Norbornene and Cyclopentene by Grubbs'1st-Generation Catalyst*. *Molecules* **2015**, 20, 15597.
- 114.** A. Kanellou, A. Spilioti, G. V. Theodosopoulos, I. Choinopoulos and M. Pitsikalis, *Statistical Copolymers of Benzyl Methacrylate and Diethylaminoethyl Methacrylate: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties*. *J. of Org. & Inorg. Chem.* **2015**, 1,1.
- 115.** Brandrup et al., eds., *Polymer Handbook*, Wiley-Interscience, **1999**.
- 116.** M. Fineman, and S. D. Ross, *Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization*. *J. Polym. Sci.* **1950**, 5, 259.
- 117.** T. Kelen, and F. Tüdös, *Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. A new improved linear graphic method*. *J. Macromol. Sci. A* **1975**, 9, 1.
- 118.** Uwe Beginn, *COPOINT – a simple computer program to determine copolymerization parameters by numerical integration*. *e-Polymers* **2005**, 73, 1.
- 119.** S. Igarashi, *Representation of composition and blockiness of the copolymer by a triangular coordinate system*. *Polymer Letters* **1963**, 1, 359.
- 120.** H-G. Elias, *Macromolecules. Vol 2: Synthesis, Materials, and Technology*, Springer, New York, **1984**.
- 121.** P. Hiemenz, T. Lodge, *Polymer Chemistry*, CRC Press, **2007**.
- 122.** Chi-san Wu, ed., *Handbook of size exclusion chromatography*. Marcel Dekker, **1995**.
- 123.** H. Barth and J.Mays, eds., *Modern Methods of Polymer Characterization*, Wiley, New York, **1991**.
- 124.** Νίκος Χατζηχρηστίδης, Μαρίνος Πιτσικάλης, Ερμής Ιατρού, Σημειώσεις του μαθήματος “ Βιομηχανική Χημεία-Πολυμερή”, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2008**.
- 125.** Hunt and James, eds., *Polymer Characterization*, Springer, B.V, **1997**.
- 126.** Θ. Μαυρομούστακος, Ι. Ματσούκας, *Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού*, Εκδόσεις Παρισιάνος, **2006**.

- 
127. D. Campell, R. Pethrick and J. White, *Polymer Characterization-Physical Techniques*, Stanley Thornes Ltd, **2000**.
128. K. Hatada, *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer, Berlin, **2004**.
129. F. A. Bovey, P. A. Mirau, *NMR of Polymers*, Academic Press, London, **1996**.
130. O. Colombani, O. Langelier, and E. Martwong, *Polymerization Kinetics: Monitoring Monomer Conversion Using an Internal Standard and the Key Role of Sample  $t_0$* . *Journal of Chemical Education* **2011**, 88,116.
131. A. J. Brandolini, *NMR Spectra of polymers and polymer additives*, Marcel Dekker Inc., **2000**.
132. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, ACS, Washington, **1992**.
133. E. M. Sletten, and C. R. Bertozzi, *Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6974 – 6998.
134. M. Patch, D. Zehm, and M. Lange, *Universal Polymer Analysis by  $^1\text{H}$  NMR Using Complementary Trimethylsilyl End Groups*. *JACS* **2010**, 132, 8757.
135. D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, **2007**.
136. La Macrogalleria. The University of Southern Mississippi. <http://pslc.ws/macrog/maindir.htm> (last use 26/12/2016).
137. Γ. Καραγιαννίδης, Ε. Σιδερίδου, *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη, **1999**.
138. Gaisford, Kett and Haines, eds, *Principles of thermal analysis and calorimetry*. The Royal Society of Chemistry, **2016**.
139. H. E. Kissinger, *Reaction kinetic in differential thermal analysis*. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
140. H. E. Kissinger, *Variation of Peak Temperature with Heating Rate In Differential Thermal Analysis*. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1956**, 57, 217.
141. T. Ozawa, *A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1881.

- 
- 142.** J. H. Flynn, and L. A. Wall, *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data.* J. Polym. Sci. B Polym. Lett. **1966**, 4, 323.
- 143.** T. Ozawa, *Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis.* J. Therm. Anal. Calorim. **1970**, 2, 301.
- 144.** N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, and M. Pitsikalis, *Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques.* J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2000**, 38, 3211.
- 145.** R. Serway, *Physics for Scientists and Engineers With Modern Physics.* Saunders Golden Sunburst Series, **1990**.
- 146.** Θεοδοσόπουλος Γεώργιος, *Σύνθεση και μελέτη δραστηκότητας τριδραστικού απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού.* Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα **2013**.
- 147.** D. Uhrig, and J. W. Mays, *Experimental Techniques in High-Vacuum Anionic Polymerization.* J. Polym. Sci. A Polym. Chem. **2005**, 43, 6179.
- 148.** D. Wan, K. Satoh, M. Kamigaito, and Y. Okamoto, *Xanthate-Mediated Radical Polymerization of N-Vinylpyrrolidone in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight and Tacticity.* Macromolecules **2005**, 38, 10397.
- 149.** F. L. Baines, N. C. Billingham, and S. P. Armes, *Synthesis and Solution Properties of Water-Soluble Hydrophilic-Hydrophobic Block Copolymers.* Macromolecules **1996**, 29, 3416.
- 150** S. B. Lee, A. J. Russell, and K. Matyjaszewski, *ATRP Synthesis of Amphiphilic Random, Gradient, and Block Copolymers of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate and n-Butyl Methacrylate in Aqueous Media.* Biomacromolecules **2003**, 4, 1386.
- 151.** Y. Z. You, D. S. Manickam, Q. H. Zhou, and D. Oupický, *Reducible poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate): Synthesis, cytotoxicity, and gene delivery activity.* J. of Controlled Release **2007**, 122, 217.
- 152.** H. Yuki, K. Hatada, T. Niinomi, and Y. Kikuchi, *Stereospecific Polymerization of Trityl, Diphenylmethyl and Benzyl Methacrylates.* Polym. J. **1970**, 1,36.

- 
- 153.** J. Mykytiuk, S. P. Armes, and N. C. Billingham, *Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: A convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acid)s*. Polym. Bull. **1992**, 29, 139.
- 154.** W. K. Czerwinski, *Solvent Effect on Free-Radical Chain Polymerization. 7.t Kinetic Analysis of the Binary System Methyl Methacrylate/ N-Vinylpyrrolidone in Bulk and in Model Solvents in Terms of the Reactant-Solvent Complex Mode*. Macromolecules, **1995**, 28, 5411.
- 155.** T. Narasimhaswamy, S. C. Sumathi, and B. Reddy, *Synthesis, Characterization, and Reactivity Ratios of Phenyl Methacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone Copolymers*. Macromol. Sci. A Chem. **1991**, 28, 517.
- 156.** B. Reddy, R. Arshady, and M. H. George, *Copolymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone with 2,4,5-trichlorophenyl acrylate and with 2-hydroxyethyl methacrylate: Reactivity ratios and molecular weights*. Eur. Polym. J. **1985**, 21, 511.
- 157.** S. Borchan, I. Zadneprovskaya, T. M. Babayev, and U.N. Musayev, *Copolymerization of N-vinylpyrrolidone with quinine*. Polym. Sci. U.S.S.R. **1987**, 29, 43.
- 158.** D. T. Turner, and A. Schwartz, *The glass transition temperature of poly(N-vinylpyrrolidone) by differential scanning calorimetry*. Polymer, **1985**, 26, 757.
- 159.** G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *End-functional polymers, thiocarbonylthio group removal/ transformation and reversible addition–fragmentation–chain transfer (RAFT) polymerization*. Polym. Int. **2011**, 60, 9.