



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών ημικρυσταλλικών συμπολυμερών. Μελέτη επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στη σχέση δομής-ιδιοτήτων.

**ΜΥΓΙΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ
ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΑΘΗΝΑ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2019

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών ημικρυσταλλικών συμπολυμερών. Μελέτη επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στη σχέση δομής-ιδιοτήτων.

ΜΥΓΙΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

A.M.: 001418

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σακελλαρίου Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Χατζηχρηστίδη Μαργαρίτα, Επίκουρος Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Αυγερόπουλος Απόστολος, Καθηγητής ΠΙ

Βουγιουκαλάκης Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Χώχος Χρήστος, Ερευνητής Γ' ΕΙΕ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 17/04/2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή συντέθηκαν ομοπολυμερή και συμπολυμερή πολυστυρενίου (PS) και πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές. Οι συνθέσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό σε συνθήκες υψηλού κενού.

Συντέθηκε μία σειρά από αστεροειδή ομοπολυμερή PS με πυρήνα δικτυωμένου πολυδιβινυλοβενζολίου (PDVB), με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Αρχικά πολυμερίστηκε γραμμικό PS και με την προσθήκη του διδραστικού μονομερούς DVB προέκυψε το ομοπολυμερές αστέρι με τον δικτυωμένο πυρήνα.

Ακόμη συντέθηκαν μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή PS-PEO με διαφορετικά κλάσματα μάζας PS και PEO, με δύο διαφορετικές στρατηγικές. Στη μία χρησιμοποιήθηκε αστέρι PS ως πολυδραστικός απαρχητής για το πολυμερισμό των κλάδων PEO. Κατά τη δεύτερη στρατηγική, αρχικά συντέθηκε το τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-*b*-PDVB-*b*-PEO και εν συνεχεία οι πλευρικοί διπλοί δεσμοί της μεσαίας συστάδας δικτυώθηκαν με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό για τη σύνθεση του μικτόκλινου αστεριού.

Τέλος έγινε σύνθεση δενδριμερών ομοπολυμερών PEO με ανιοντικό πολυμερισμό, ακολουθώντας την αποκλίνουσα μέθοδο. Με χρήση τριδραστικού απαρχητή, και διπλασιάζοντας το πλήθος των κλάδων κάθε γενιάς, για τέσσερις γενιές συνολικά. Ο διπλασιασμός των κλάδων κάθε γενιάς, έγινε με προσθήκη διπλού δεσμού στις ακραίες ομάδες και ακολούθησε διυδροξυλίωση και ενεργοποίηση με κάλιο.

Τα πολυμερή αυτά χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), ιξωδομετρία, δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), στατική σκέδαση φωτός (SLS) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).

Σκοπός των υλικών αυτών, είναι να χρησιμοποιηθούν σε μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIBs), ως πρόσθετα σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες (SPEs) πολυαιθυλενοξειδίου με άλας δι(τριφθορομεθυλοσουλφονυλο)ιμιδιακό λίθιο (TFSILi), για την παράλληλη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας και των μηχανικών τους χαρακτηριστικών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Επιστήμη Πολυμερών, Πολυμερικοί Ηλεκτρολύτες

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ανιοντικός πολυμερισμός, μακρομοριακή αρχιτεκτονική, πολυμερικοί ηλεκτρολύτες,

ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of polystyrene (PS) and poly(ethylene oxide) PEO complex architectures was explored. These syntheses were conducted by means of anionic polymerization employing the high vacuum technique.

A series of star-shaped PS homopolymers with cross-linked PDVB core was synthesized, by the sequential monomer addition synthetic route. At first the polymerization of linear PS took place, followed by the difunctional monomer DVB addition, resulting in the star shaped PS with the PDVB core.

Moreover, miktoarm star shaped PS-PEO copolymers were synthesized, following two different strategies. In the first, PS homopolymer star was used as a multifunctional macroinitiator for the polymerization of the PEO arms, right from the cross-linked core, where in the second, a PS-*b*-PDVB-*b*-PEO triblock tripolymer was synthesized, and the pending vinyl side groups of the PDVB mid-block was then cross-linked intramolecularly by means of free radical polymerization, resulting the PS-PEO star.

Finally, PEO homopolymer dendrimers were synthesized, exploiting anionic polymerization as well, following the divergent method. Starting from a trifunctional initiator, and doubling the branches population, a four generations PEO dendrimer was realized. The active sites doubling occurred by end capping a double bond, which subsequently underwent dihydroxylation and activation with potassium.

These polymers were characterized structurally and molecularly by Gel Permeation Chromatography (GPC), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), viscometry, Dynamic Light Scattering (DLS) and Static Light Scattering (SLS).

These polymers will be used in Lithium Ion Batteries (LIBs), as additives of the PEO/bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Lithium salt (TFSILi), Solid Polymer Electrolytes (SPEs), aiming to simultaneously improve its ionic conductivity and mechanical properties.

SUBJECT AREA: Polymer Science

KEYWORDS: anionic polymerization, macromolecular architecture, polymer electrolytes

Στην οικογένειά μου.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου πρωτίστως στον επιβλέποντά μου, Σακελλαρίου Γεώργιο για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, αλλά και για το φιλικό κλίμα το οποίο έθεσε ως βάση της μεταξύ μας συναναστροφής εντός και εκτός του εργαστηρίου. Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές Ιατρού Ερμόλαο και Πιτσικάλη Μαρίνο για τις χρήσιμες πληροφορίες και εργαστηριακές συμβουλές που μου παρείχαν αφειδώς, οποτεδήποτε τους ζητήθηκαν.

Για τη συνεργασία του και τη συμβολή του στην κατανόηση ενός μέρους της Φυσικής Πολυμερών, αλλά και για την ευκαιρία που μου έδωσε να γνωρίσω το Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, του Ινστιτούτου Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης, και να χρησιμοποιήσω τον εξοπλισμό του εργαστηρίου, ευχαριστώ τον Δρ. Γλυνό Εμμανουήλ. Ακόμη, ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα Παπουτσάκη Λάμπρο και τους Μεταπτυχιακούς Φοιτητές Αναγνωστάκη Αναστάσιο και Χατζογιαννάκη Δημήτριο, για τη συμβολή τους στις μετρήσεις σκέδασης φωτός και θερμικής ανάλυσης.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους μου τους συναδέλφους στο εργαστήριο της Επιστήμης Πολυμερών, αφενός για την άοκνη βοήθεια και τη στήριξή τους, αλλά κυρίως για την υπομονή που έδειξαν απέναντι στις ιδιοτροπίες μου, και για το ευχάριστο και φιλικό κλίμα που μετέτρεψε την καθημερινότητα της παραμονής μου στο εργαστήριο σε μία ευχάριστη ανάμνηση. Ειδικότερα, ευχαριστώ τις συναδέλφους μου, Μπίτση Σπυριδούλα-Λήδα και Νέγκα Αλκμήνη, για την ουσιαστική συμβολή τους στη διεξαγωγή πειραμάτων και μετρήσεων.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μαυροειδή Παναγιώτα που στάθηκε δίπλα μου με κατανόηση στις ευχάριστες αλλά και τις δύσκολες στιγμές αυτού του εγχειρήματος, και τέλος την οικογένειά μου, που στήριξε ηθικά και υλικά κάθε μου βήμα, και σε αυτούς χρωστώ όλες τις επιτυχίες της μέχρι στιγμής πορείας μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	20
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	21
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	21
1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ	26
1.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ.....	28
1.2.1 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΛΙΘΙΟΥ.....	29
1.2.2 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ.....	31
1.2.3 ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	31
1.2.4 ΥΓΡΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	32
1.2.5 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	34
1.2.5.1 ΣΤΕΡΕΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ (SPEs).....	34
1.3 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ.....	40
1.3.1 ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ	46
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	55
2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	58
2.2.1 ΜΟΝΟΜΕΡΗ	59
2.2.2 ΔΙΑΛΥΤΕΣ	64
2.2.3 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΚΕΥΩΝ	68
2.2.4 ΑΠΑΡΧΗΤΕΣ/ ΣΥΝΑΠΑΡΧΗΤΕΣ.....	71
2.3 ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ	82
2.4 ΑΣΥΜΜΕΤΡΑ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ.....	85
2.5 ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ.....	87
2.6 ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ	92
2.7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	98

2.7.1	ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC).....	98
2.7.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)	98
2.7.3	ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS)	99
2.7.4	ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ.....	99
2.7.5	ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΡΩΣΗΣ (DSC).....	99
2.7.6	ΡΕΟΛΟΓΙΑ	100
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	101
3.1	ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ.....	101
3.2	ΑΣΥΜΜΕΤΡΑ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ.....	111
3.3	ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ	122
3.4	ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ	134
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	143
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	146
	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	147

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: α) Τυπικό ηλεκτροχημικό στοιχείο χαλκού-ψευδαργύρου. Στην άνοδο ο Ζη οξειδώνονται προς Zn^{2+} ενώ στην κάθοδο ανάγεται Cu^{2+} προς Cu β) Ηλεκτρόδια ψευδαργύρου. Το ηλεκτρόδιο Ζη χάνει μάζα προς $Zn^{2+}_{(aq)}$, ενώ ο $Cu^{2+}_{(aq)}$, ανάγεται σε Cu , που εναποτίθεται στην κάθοδο. ³⁵	27
Εικόνα 2: α) Σχεδιάγραμμα μπαταρίας ιόντων λιθίου, με γραφική άνοδο και κάθοδο οξειδίου μετάλλου ⁴² β) Ανάπτυξη δένδριτών λιθίου στην διεπιφάνεια ανόδου ηλεκτρολύτη σε δοκιμαστική διάταξη.	30
Εικόνα 3: α) Ιοντική αγωγιμότητα σε άμορφες περιοχές, β) Ιοντική αγωγιμότητα σε κρυσταλλικές περιοχές. ⁸⁶	35
Εικόνα 4: α) Διαφορετικοί προσανατολισμοί στα όρια κόκκων με μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων, β) ευνοϊκοί και μη προσανατολισμοί σε γειτονικές περιοχές για κυλίνδρους και εναλλασσόμενα φύλλα. ¹⁰²	39
Εικόνα 5: Αριστερά, οι τρεις παράμετροι στην αρχιτεκτονική ενός πολυμερούς, σύσταση, τοπολογία και λειτουργικότητα. Δεξιά διάφοροι συνδυασμοί των παραμέτρων αυτών. ¹⁴⁸	47
Εικόνα 6: Μετάβαση από δισυσταδικό πολυμερές A-b-B σε μικτόκλωνου αστέρι A_2B . Η υψηλότερη ωσμωτική πίεση των κλάδων A από τη μία πλευρά της διεπιφάνειας, επιβάλλει την καμπύλωσή της και τη μεταβολή της μορφολογίας. ¹⁵⁵	48
Εικόνα 7: Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών α) από πολυδραστικό απαρχητή, β) με αντιδραστήρια σύζευξης, γ) μέσω διδραστικού μονομερούς. ¹⁷⁷	51
Εικόνα 8: Αποκλίνουσα μέθοδος σύνθεσης δένδριμερών (αριστερά) και συγκλίνουσα (δεξιά). ¹⁸¹	53
Εικόνα 9: Γραμμή υψηλού κενού με αντλία διαχύσεως υδραργύρου.	55
Εικόνα 10: Σπινθηριστής ελέγχου κενού και μικροοπών (Tesla).	57
Εικόνα 11: α) Break seal, β) Στένωση.	58
Εικόνα 12: Συσκευή απομόνωσης καθαρισμένων μονομερών.	60
Εικόνα 13: Συσκευή καθαρισμού και συλλογής DVB.	61
Εικόνα 14: Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης DPE.	62
Εικόνα 15: Συσκευή καθαρισμού αιθυλενοξειδίου.	64

Εικόνα 16: Συσκευή απομόνωσης απαερωμένης μεθανόλης.....	67
Εικόνα 17: Συσκευή απόσταξης μη πτητικών διαλυτών.	68
Εικόνα 18: Τμήματα καθαρισμού για διάφορους τύπους συσκευών. Συσκευή τύπου Roovers (αριστερά), συσκευή τύπου Mays (κέντρο) και αμπουλοσυσκευή (δεξιά).....	69
Εικόνα 19: Συσκευή σύνθεσης και αποθήκευσης sec-BuLi.	72
Εικόνα 20: Συσκευή ενεργοποίησης και αποθήκευσης απαρχητών καλίου.....	74
Εικόνα 21: Συσκευή τριπλής εξάχνωσης πτητικών στερεών.	78
Εικόνα 22: Συσκευή τιτλοδότησης της κρεσόλης με ναφθαλινοκάλιο και αποθήκευσης του τελικού προϊόντος.	79
Εικόνα 23: Συσκευή πολυμερισμού του κλάδου πολυστυρενίου (αριστερά), συσκευή δικτύωσης για τη σύνθεση του αστεριού (δεξιά).	83
Εικόνα 24: Συσκευή δικτύωσης τρισυσταδικού τριπολυμερούς.	91
Εικόνα 25: Συσκευή πολυμερισμού δενδριμερούς PEO.	94
Εικόνα 26: Επίδραση της αναλογίας [DVB]/[LE] στο πλήθος κλάδων και τις διαστάσεις του πυρήνα, αυξάνοντας από τα αριστερά προς τα δεξιά.....	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Μηχανισμός μεταφοράς ιόντων και συσσωματωμένων ιόντων δια μέσου των αιθερικών οξυγόνων του πολυαιθυλενοξειδίου, ενδομοριακά και διαμοριακά. ⁴²	36
Σχήμα 2: Χρωματογράφημα κλάδου, αστεριού και κλασματοποιημένου αστεριού #1 .	101
Σχήμα 3: Συγκεντρωτικά χρωματογραφήματα για όλα τα αστέρια PS, με διαφορετικούς λόγους [DVB]/[LE].....	102
Σχήμα 4: Ενδεικτικό διάγραμμα Zimm αστεριού PS #1 σε τολουόλιο.....	103
Σχήμα 5: Ιξωδομετρία αστεριού PS #1 σε τολουόλιο στους 25 °C.....	103
Σχήμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα όπου φαίνεται η εξάρτηση του μοριακού βάρους M_w και πλήθους κλάδων f που υπολογίστηκαν από το SLS, συναρτήσε του λόγου [DVB]/[LE].	107
Σχήμα 7: Συγκριτικό γράφημα DSC του κλάδου PS και των αστεριών PS_n με διαφορετική αναλογία [DVB]/[LE].	108
Σχήμα 8: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα κινητικής κατά τη δικτύωση του DVB από μακροαπαρχητή PSLi και το σχηματισμό του αστεριού PS.	109
Σχήμα 9: Φάσματα NMR υδρογόνου, μονομερούς DVB (αριστερά) και πολυστυρενίου (PS) με δικτυωμένο PDVB (δεξιά).	110
Σχήμα 10: Χρωματογράφημα GPC του αστεριού SPSEO_3, κατά τα στάδια σύνθεσης του κλάδου PS, του αστεριού PS και του μικτόκλωνου αστεριού PS-PEO.	111
Σχήμα 11: Φάσμα NMR μικτόκλωνου αστεριού SPSEO_3. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των αρωματικών υδρογόνων στα 6-7.5 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5ppm.....	112
Σχήμα 12: Χρωματογράφημα GPC, από όλα τα στάδια σύνθεσης του μικτόκλωνου αστεριού PS-PEO 85-15, καθώς και από τις φάσεις της κλασματοποίησης που ακολούθησε.....	113
Σχήμα 13: Φάσμα NMR μικτόκλωνου αστεριού PS-PEO 85-15	114
Σχήμα 14: Αριστερά, φάσμα NMR της κάτω φάσης της κλασματοποίησης του αστεριού PS-PEO 85-15 και δεξιά της πάνω φάσης.....	115
Σχήμα 15: Καμπύλη DCS θέρμανσης και ψύξης για το μικτόκλωνο αστέρι PS-PEO 75-25	117

Σχήμα 16: Ιοντική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε μείγματα πολυμερούς με άλας TFSILi, σε αναλογία μονάδων αιθυλενοξειδίου προς λίθιο [EO]/[Li ⁺]=8:1. LPPE: Linear PEO Polymer Electrolyte, γραμμικό PEO 500g/mol.	119
Σχήμα 17: Μέτρηση αγωγιμότητας γραμμικού PEO 500g/mol, μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς SPSEO_2, και μειγμάτων τους σε διάφορες αναλογίες. Η γκρι περιοχή σηματοδοτεί την περιοχή με αξιοποιήσιμη ιοντική αγωγιμότητα. a) [EO]:[Li]=8, b) [EO]:[Li]=14.	120
Σχήμα 18: Συγκεντρωτικό γράφημα ρεολογίας, μειγμάτων γραμμικού PEO 500g/mol με 15, 30 και 40% κ.β. αστεροειδές συμπολυμερές στα 10rad/sec.	121
Σχήμα 19: Φωτογραφία μικροσκοπία TEM από το μείγμα γραμμικού PEO με ποσοστό σε αστεροειδές 30%. Οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν στο PEO, το οποίο έχει βαφτεί με RuO ₄	122
Σχήμα 20: Χρωματογραφήματα GPC Triblock #1 από τη συστάδα του PS, το τρισυσταδικό τριπολυμερές και το δικτυωμένο αστέρι πριν και μετά την κλασματοποίηση.	124
Σχήμα 21: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα GPC, δικτύωσης του Triblock #1, Crosslink 1.2.0 και επαναληπτικής δικτύωσης, Crosslink 1.2.1.	125
Σχήμα 22: Φάσμα NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO #1.	126
Σχήμα 23: Φάσμα NMR δικτυωμένου τρισυσταδικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO, Triblock #1, μετά από κλασματοποίηση.	127
Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα GPC κατά τα στάδια σύνθεσης του δικτυωμένου τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO #2.	128
Σχήμα 25: Φάσμα NMR τρισυσταδικού πολυμερούς PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO #2.	129
Σχήμα 26: Φάσμα NMR δικτυωμένου τρισυσταδικού πολυμερούς #2 μετά από κλασματοποίηση.	132
Σχήμα 27: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα GPC, από την πρώτη έως την τέταρτη γενιά του δενδριμερούς PEO.	134
Σχήμα 28: Φάσμα NMR της πρώτης γενιάς του δενδριμερούς. Φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή του μεθυλίου του απαρχητή στα 0.75 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5 ppm.	136

Σχήμα 29: Φάσμα NMR πρώτης γενιάς δενδριμερούς μετά την προσθήκη του ακραίου διπλού δεσμού.....	137
Σχήμα 30: Φάσμα NMR πρώτης γενιάς δενδριμερούς PEO μετά την αντίδραση διυδροξυλίωσης του ακραίου διπλού δεσμού.....	138
Σχήμα 31: Γραφική αναπαράσταση του εσωτερικού ιξώδους των τεσσάρων γενιών δενδριμερών PEO συναρτήσει του μοριακού βάρους, σε λογαριθμικές κλίμακες.....	139
Σχήμα 32: Γραφική παράσταση του $\log[\eta]$ συναρτήσει του M_w , για γραμμικά, αστεροειδή και δενδριμερή PEO από τη βιβλιογραφία.....	140
Σχήμα 33: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και διαστάσεις δενδριμερούς PEO-G4 από δυναμική σκέδαση φωτός σε μεθανόλη στους 25 °C.....	140
Σχήμα 34: Αποτελέσματα στατικής σκέδασης φωτός, SLS του τελικού δενδριμερούς PEO-G4 σε μεθανόλη στους 25 °C.....	141

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συνθήκες πολυμερισμών αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου, με πυρήνα δικτυωμένου DVB.....	84
Πίνακας 2: Αντιδράσεις πολυμερισμού μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών PS _n -PEO _m	87
Πίνακας 3: Συνθέσεις τρισυσταδικών τριπολυμερών PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO.	90
Πίνακας 4: Συνθήκες και ποσότητες αντιδραστηρίων για τη δικτύωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO.....	91
Πίνακας 5: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τον πολυμερισμό κάθε γενιάς του δενδριμερούς PEO.	95
Πίνακας 6: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την προσθήκη του διπλού δεσμού στο άκρο του κάθε κλάδου.	96
Πίνακας 7: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την διυδροξυλίωση του ακραίου διπλού δεσμού της κάθε γενιάς του δενδριμερούς PEO.....	96
Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά δομικά χαρακτηριστικά για τα αστέρια PS.	105
Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά και τα κλάσματα μάζας των PS και PEO για τα μικτόκλινα αστέρια.....	116
Πίνακας 10: Θερμικά χαρακτηριστικά σε κάποια από τα ασύμμετρα μικτόκλινα PS-PEO καθώς και σε δύο δισυσταδικά PS- <i>b</i> -PEO.....	118
Πίνακας 11: Ποσότητες και συνθήκες δοκιμαστικών δικτυώσεων Triblock #1 και #2...	130
Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO και των δικτυωμένων αστεριών που προέκυψαν από τη δικτύωσή τους.	133
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά του δενδριμερούς PEO-G4 καθώς και των προηγούμενων γενιών.....	142

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Αντίδραση 1: Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου. Έναρξη, διάδοση και τερματισμός με αλκοόλη.....	40
Αντίδραση 2: Παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού κατά τον πολυμερισμό των (μεθ)ακρυλικών μονομερών.....	43
Αντίδραση 3: Πιθανή επίδραση του αλκόξυ-καλίου στον ελεγχόμενο πολυμερισμό του διβινυλοβενζολίου. Ο προσανατολισμός των πολικών μορίων γύρω από το ενεργό κέντρο μειώνουν τη δρασικότητά του, ευνοώντας έτσι τη διάδοση υπέρ της δικτύωσης. Οι μετατοπίσεις σε ppm ανταποκρίνονται σε φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$. ¹³⁹	45
Αντίδραση 4: Αντίδραση ενεργοποίησης απαρχητή 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.	63
Αντίδραση 5: Σύνθεση 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.	70
Αντίδραση 6: Αντίδραση σύνθεσης <i>sec</i> -BuLi και παραπροϊόν αντίδρασης Wurtz.	72
Αντίδραση 7: Αντίδραση σύνθεσης απαρχητή τριφαινυλομεθυλοκαλίου	75
Αντίδραση 8: Αντίδραση σύνθεσης <i>tert</i> -βουτοξυκαλίου από την αντίστοιχη αλκοόλη....	76
Αντίδραση 9: Αντίδραση σύνθεσης 2,6-δι- <i>tert</i> -βουτυλο 4-μεθυλοφαινοξυκαλίου.....	77
Αντίδραση 10: Ομολυτική διάσπαση του AIBN, για την παραγωγή της ισοβουτυρονιτριλικής ρίζας.	80
Αντίδραση 11: Αντίδραση συμπλοκοποίησης κατιόντος λιθίου-φωσφαζίνης.....	81
Αντίδραση 12: Αντίδραση πολυμερισμού αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου με πυρήνα δικτυωμένου DVB.....	83
Αντίδραση 13: Αντίδραση πολυμερισμού μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών $\text{PS}_n\text{-PEO}_m$	86
Αντίδραση 14: α) Αντίδραση πολυμερισμού τρισυσταδικού τριπολυμερούς <i>PS-b-PVB-b-PEO</i> με παραπροϊόν γραμμικό PEO, β) Αντίδραση πολυμερισμού τρισυσταδικού τριπολυμερούς <i>PS-b-PVB-b-PEO</i> χωρίς παραπροϊόντα.	88
Αντίδραση 15: Αντίδραση δικτύωσης του τρισυσταδικού τριπολυμερούς <i>PS-b-PVB-b-PEO</i> για τη σύνθεση μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς $\text{PS}_n\text{-PEO}_n$	90
Αντίδραση 16: Αντίδραση πολυμερισμού δενδριμερούς PEO τεσσάρων γενεών.....	92
Αντίδραση 17: Αντίδραση ισορροπίας μεταξύ ενεργών και αδρανών μακρομορίων κατά τον πολυμερισμό του PEO με μερική αποπρωτονίωση.....	97

Αντίδραση 18: Αντίδραση δικτύωσης τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS- <i>b</i> -PDVB- <i>b</i> -PEO.	124
Αντίδραση 19: Αντίδραση εστεροποίησης του πολυμερούς με αλλυλοχλωρίδιο για την προσθήκη ακραίας ομάδας διπλού δεσμού.....	137
Αντίδραση 20: Αντίδραση διυδροξυλίωσης στον ακραίο διπλό δεσμό.....	138

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το σύνολο των πειραμάτων για την παρούσα διδακτορική διατριβή, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μέρος των μετρήσεων και του χαρακτηρισμού των δειγμάτων, όπως η Στατική και Δυναμική Σκέδαση Φωτός και η Ρεολογία, έγινε στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας στο Ηράκλειο Κρήτης, ενώ μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας έγιναν στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών του πανεπιστημίου Cornell στις ΗΠΑ. Η διατριβή αυτή αποτελεί μέρος μίας ευρύτερης συνεργασίας μεταξύ των εργαστηρίων αυτών, πάνω στην έρευνα για τους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες, με σκοπό την χρήση τους σε συσσωρευτές ιόντων λιθίου.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν στα τέλη του 18^{ου} αιώνα ο πειραματικός φυσικός Alessandro Volta διαφώνησε με τον επίσης φυσικό-βιολόγο Luigi Galvani πάνω στην προέλευση των σπασμών ενός ποδιού βατράχου, κρεμασμένου από ένα χάλκινο γάντζο, όταν αυτό ερχόταν σε επαφή με ένα νυστέρι, κανείς τους δεν φανταζόταν την επίδραση της αψιμαχίας αυτής, στην καθημερινότητα ολόκληρης της ανθρωπότητας. Η υπόθεση του Volta ήταν ότι οι σπασμοί αυτοί, οφείλονται στην επαφή των δύο μετάλλων μέσω του ενυδατωμένου ενδιάμεσου ιστού. Η προσπάθεια του να αποδείξει τον ισχυρισμό του αυτό, τον οδήγησε στην εφεύρεση μίας διάταξης, αποτελούμενης από επαναλαμβανόμενα ζεύγη ελασμάτων ψευδαργύρου και χαλκού, μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονταν ένα ύφασμα εμποτισμένο με διάλυμα άλμης. Το στοιχείο αυτό, συνδεδεμένο σε ένα κύκλωμα μπορούσε να παρέχει ένα σταθερό ηλεκτρικό ρεύμα και αποτέλεσε τον πρώτο συσσωρευτή (μπαταρία) στη σύγχρονη εποχή. Οι απεριόριστες εφαρμογές της διάταξης αυτής δεν άργησαν να φανούν, ενώ ακόμη και σήμερα η έρευνα για την βελτίωση των χαρακτηριστικών των μπαταριών αποτελεί ευρύτατο διεπιστημονικό πεδίο.

Στη σύγχρονη εποχή, τόσο η άνθιση των φορητών ηλεκτρονικών συσκευών όσο και η αλματώδης εξέλιξη των ηλεκτροκίνητων οχημάτων, που σταδιακά καταλαμβάνουν όλο και μεγαλύτερο κομμάτι της αγοράς, κάνουν επιτακτική την ανάγκη για ασφαλείς, ελαφρές και με υψηλή πυκνότητα ενέργειας μπαταρίες. Στο χώρο αυτό φαίνεται να επικρατούν οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του μετάλλου αυτού. Μεταξύ των στοιχείων του περιοδικού πίνακα, το λίθιο κατέχει το υψηλότερο πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου (-3.04V), το οποίο σε συνδυασμό με τη μικρή ιοντική του ακτίνα και ατομικό βάρος, το κάνει ιδανικό για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή ειδική χωρητικότητα ενέργειας (Wh/Kg).

Παρά τα εξαιρετικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του λιθίου, η υψηλή του δραστηριότητα και η πυροφορικότητά του, θέτουν a priori περιορισμούς ασφαλείας στη χρήση του ως ηλεκτρόδιο απ' ευθείας στη μεταλλική του μορφή. Αν και παρουσιάζει σχετική σταθερότητα εντός κάποιων οργανικών ηλεκτρολυτών, λόγω

του σχηματισμού ενός προστατευτικού υμενίου οξειδίου στην επιφάνειά του (παθητικοποίηση), σε περίπτωση παραμόρφωσης ή διάρρηξης της μπαταρίας, η συνύπαρξή του με εύφλεκτους οργανικούς διαλύτες μπορεί να έχει καταστροφικές συνέπειες. Το γεγονός αυτό, το καθιστά εκτός ορίων ασφαλείας για οποιαδήποτε εφαρμογή.

Αυτή του επικινδυνότητα όμως, δεν αποθάρρυνε την επιστημονική κοινότητα από την έρευνα για τη χρήση του λιθίου σε μπαταρίες. Ήδη από το 1912, από έρευνα των Lewis et al. φάνηκε ότι το λίθιο μπορεί να διαλυθεί σε ηλεκτρολύτη προπυλαμίνης κορεσμένης σε ιωδίδιο του λιθίου όπου μετρήθηκε να έχει το υψηλότερο δυναμικό ηλεκτροδίου από όλα τα αλκάλια.¹ Πολύ αργότερα αναφέρεται και η χρήση του λιθίου σε πρωτεύουσες (μη επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες, οι οποίες αποδείχτηκαν εξαιρετικά επιτυχείς και ανταγωνιστικές τεχνολογίες, ώστε να χρησιμοποιούνται μέχρι και στις μέρες μας. Επιγραμματικά αναφέρονται τα συστήματα λιθίου/διοξειδίου του θείου (Li/SO₂),² λιθίου/οξειδίου του μαγγανίου (Li/MnO₂),³ λιθίου/φθοριομένου γραφίτη (Li/CF_x)_n⁴ και λιθίου/ιωδιδίου της πολυβινυλοπυριδίνης (Li/I(PVP)), με χρήσεις σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από ηλεκτρονικές συσκευές έως ιατρικές, βιομηχανικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

Η πραγματικότητα στις δευτερεύουσες (επαναφορτιζόμενες) μπαταρίες διαφέρει αρκετά, αφού οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι φόρτισης εκφόρτισης, καθώς και η μεγαλύτερη διάρκεια χρήσης των στοιχείων αυτών, εισήγαγαν νέες προκλήσεις στην έρευνα τους. Πιο συγκεκριμένα, κατά τους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης της μπαταρίας, παρατηρείται η σταδιακή μείωση του δυναμικού και της χωρητικότητάς της, ή ακόμα και πιο ακραία φαινόμενα όπως η αυθόρμητη ανάφλεξη. Στην πάροδο του χρόνου έγινε εκτενής έρευνα, κατά την οποία διάφορες ομάδες εστίασαν στην επιλογή κατάλληλων συνδυασμών υλικών για την άνοδο, την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη της μπαταρίας.

Ως υλικά καθόδου κατ' εξοχήν χρησιμοποιήθηκαν νανοπορώδη οξείδια ή σουλφίδια των μετάλλων μετάπτωσης.⁵⁻⁹ Τα υλικά αυτά, συμπλεκόμενα με τα ιόντα λιθίου, εμφανίζουν ικανοποιητική διαφορά δυναμικού έναντι της ανόδου λιθίου, ενώ παράλληλα η μικτή ιοντική και ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, επιτρέπει τόσο τη μεταφορά φορτίου όσο και την ελεύθερη διάχυση των κατιόντων λιθίου. Η λειτουργία τους βασίζεται στην παρένθεση του κατιόντος λιθίου σε κενά του

κρυσταλλικού τους πλέγματος κατά την εκφόρτιση και την απελευθέρωσή τους στον ηλεκτρολύτη κατά την φόρτιση.

Όσον αφορά την άνοδο, φαινόμενα διάβρωσης και παθητικοποίησης κατά τους κύκλους φόρτισης εκφόρτισης, προκαλούν τη μείωση της ενεργής συγκέντρωσης των ιόντων λιθίου, και την ανάπτυξη δενδριτικών δομών αλάτων λιθίου στην επιφάνειά του. Ως αποτέλεσμα η απόδοση του στοιχείου φθίνει σταδιακά, ενώ παράλληλα δημιουργούνται προβλήματα ασφαλείας. Για την αντιμετώπιση των φαινομένων αυτών, μελετήθηκε η χρήση διαφόρων κραμάτων του λιθίου ως υλικό ανόδου,¹⁰⁻¹² τελικά όμως επικράτησε η ιδέα που είχε ήδη δοκιμαστεί στα υλικά καθόδου, την παρένθεση κατιόντων λιθίου εντός ενός πορώδους υλικού. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι τα υλικά αυτά συμπλεκόμενα με το λίθιο, θα πρέπει να έχουν χαμηλό δυναμικό έναντι ηλεκτροδίου λιθίου. Διάφορα οξειδία μετάλλων δοκιμάστηκαν,¹³⁻¹⁵ αλλά τα καλύτερα χαρακτηριστικά φάνηκε να έχουν ηλεκτρόδια γραφιτικής μορφής.¹⁶⁻¹⁸ Λόγω της ύπαρξης του λιθίου μόνο υπό τη μορφή ιόντος το οποίο ταλαντεύεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, αυτού του τύπου οι μπαταρίες αναφέρονται ως μπαταρίες ιόντων λιθίου (Lithium Ion Batteries) ή Rocking Chair Batteries.

Πέρα όμως από τα διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων, εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει πάνω στους ηλεκτρολύτες οι οποίοι παρεμβάλλονται μεταξύ τους. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί απαρτίζονται από μία οργανική φάση στην οποία βρίσκονται διαλυμένα άλατα του λιθίου. Στα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν, η οργανική φάση αποτελούνταν από πολικούς απρωτικούς διαλύτες, με επιδιαλυωμένα διάφορα άλατα του λιθίου.¹⁹⁻²⁸ Αργότερα και άλλα υλικά μελετήθηκαν ως πιθανοί ηλεκτρολύτες, από τα ιοντικά υγρά²⁹⁻³¹ και τα κολλοειδή διαλύματα (gel)^{32,33} έως τους στερεούς κεραμικούς³⁴ και τους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Ειδικότερα οι κεραμικοί και πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, φαίνεται ότι ξεχωρίζουν από όλα τα προηγούμενα υλικά καθώς συν τοις άλλοις κατέχουν υψηλή μηχανική σταθερότητα. Το γεγονός αυτό φαίνεται να δίνει λύση σε αρκετά προβλήματα, όπως η μη αντιστρεπτή αντίδραση των διαλυτών με το ιόν λιθίου, η παρείσφρησή τους εντός της πορώδους δομής των ηλεκτροδίων μειώνοντας τη χωρητικότητα και την αγωγιμότητά τους, και την ανάπτυξη δενδριτικών δομών. Επιπλέον τα υλικά αυτά είναι ικανά να παρέχουν μηχανική στήριξη στο υπόλοιπο στοιχείο, δίνοντας

την δυνατότητα της περεταίρω μείωσης του όγκου και του βάρους μία μπαταρίας συνολικά.

Στις μέρες μας, κυρίαρχο ρόλο στην έρευνα των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών (Solid Polymer Electrolytes, SPEs) φαίνεται να παίζει το πολυαιθυλενοξειδίο, λόγω της χημικής του σταθερότητας, της ευκαμψίας του και της ικανότητάς του να διαλύει τα άλατα και να άγει τα ιόντα του λιθίου. Στον αντίποδα αυτού, το PEO ως ημικρυσταλλικό πολυμερές έχει την ικανότητα να άγει ιόντα μόνο από τις άμορφες περιοχές του, ή πάνω από τη θερμοκρασία τήξεως. Τα θερμικά του χαρακτηριστικά ($T_m=65\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g=-67\text{ }^\circ\text{C}$) είναι τέτοια που υπερβαίνοντας τη θερμοκρασία τήξεως, βρίσκεται ήδη σε θερμοκρασία κατά $130\text{ }^\circ\text{C}$ υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κάνοντας το ρευστό χωρίς καμία μηχανική αντοχή. Συνεπώς βλέπουμε ότι οι δύο ιδιότητές του αυτές, η αγωγιμότητα και η μηχανική σταθερότητα είναι συζευγμένες, με σχέση αντιστρόφως ανάλογη.

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται η σύνθεση πολυμερικών υλικών, με σκοπό τη χρήση τους για την αποσύζευξη και βελτιστοποίηση των μηχανικών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των SPEs πολυαιθυλενοξειδίου.

Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή πολυστυρενίου πολυαιθυλενοξειδίου $PS_n\text{-PEO}_n$ χρησιμοποιώντας το διδραστικό μονομερές διβινυλοβενζόλιο ως μέσο δικτύωσης. Η σύνθεση αυτή έγινε με δύο διαφορετικές συνθετικές στρατηγικές, α) πρώτη συστάδα-δικτύωση-δεύτερη συστάδα, και β) πρώτη συστάδα-ενδιάμεση δικτυούμενη συστάδα-δεύτερη συστάδα-δικτύωση ενδιάμεσης συστάδας. Η δεύτερη στρατηγική παρουσιάζεται ως μία μέθοδος που οδηγεί σε καλύτερα δομικώς χαρακτηρισμένα υλικά. Παράλληλα, συντέθηκαν και μελετήθηκαν οι ιδιότητες αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου, σε μία προσπάθεια να προτυποποιηθεί η σύνθεση αυτών των μακρομοριακών αρχιτεκτονικών με βάση τα επιθυμητά μοριακά και δομικά χαρακτηριστικά (συνολικό μοριακό βάρος, διαστάσεις, πλήθος κλάδων). Τέλος παρουσιάζεται η σύνθεση δενδριτικών δομών πολυαιθυλενοξειδίου, επίσης για χρήση τους ως πρόσθετα σε SPEs πολυαιθυλενοξειδίου.

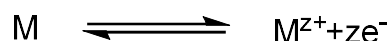
Από ήδη δημοσιευμένη έρευνα της ομάδας, η διασπορά των μικτόκλιων αστεροειδών συμπολυμερών εντός μήτρας πολυαιθυλενοξειδίου δύναται να

εξυψώσει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού κατά πέντε (5) τάξεις μεγέθους, διατηρώντας παράλληλα την αγωγιμότητα στα ίδια επίπεδα.

1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΣΥΣΣΩΡΕΥΤΗ

Η μπαταρία είναι αδιαμφισβήτητα μία από τις σημαντικότερες εφευρέσεις της σύγχρονης εποχής, καθώς αφ' ενός αποτέλεσε την πρώτη μηχανή παραγωγής συνεχούς ρεύματος και αφ' εταίρου λόγω των μικρών της διαστάσεων μπορεί να παρέχει ηλεκτρικό ρεύμα σε φορητές ή κινούμενες συσκευές. Πέρα από τις καθημερινές χρήσεις της σε αμέτρητες εφαρμογές, σημαντική είναι και η άνθιση που πυροδότησε η ανακάλυψη αυτή σε επιστήμες όπως η χημεία και η φυσική. Ήδη από τα πρώτα χρόνια της διάδοσης της μπαταρίας, επετεύχθη η ηλεκτρόλυση του νερού και η ανακάλυψη πέντε νέων στοιχείων, ενώ λίγο καιρό αργότερα τέθηκαν οι βάσεις της ηλεκτροχημείας και του ηλεκτρομαγνητισμού.

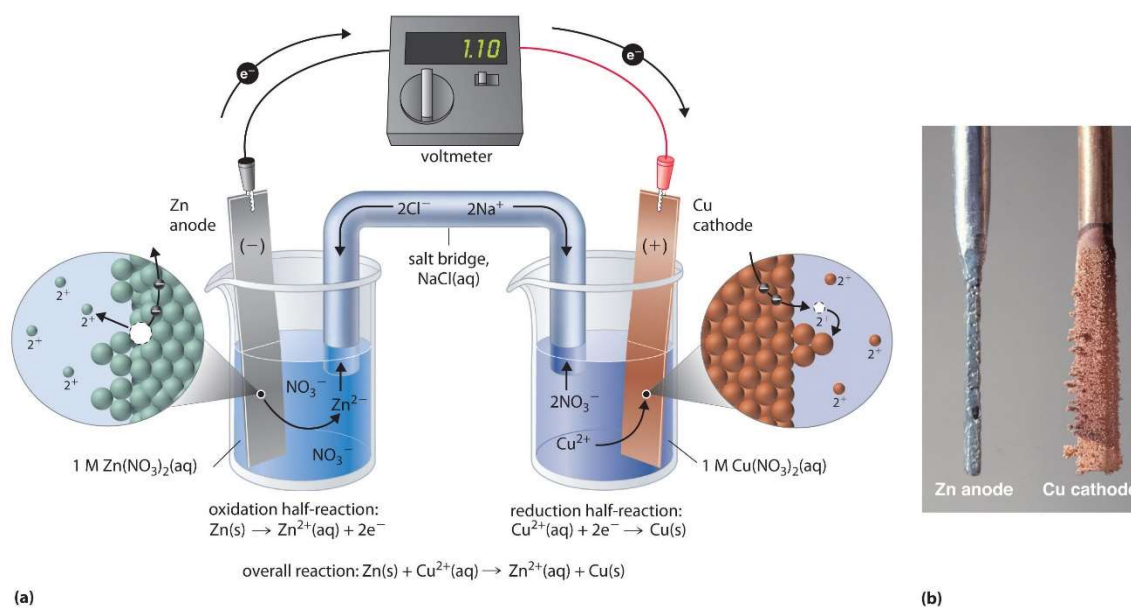
Γενικά οι μπαταρίες αποτελούνται από δύο μέταλλα με διαφορετικό δυναμικό, εμβαπτισμένα σε έναν ηλεκτρολύτη. Για να αντιληφθούμε την αρχή λειτουργίας της, θα πρέπει αρχικά να εξετάσουμε τα γεγονότα που λαμβάνουν χώρα όταν ένα μέταλλο έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα των ιόντων του. Το σύστημα αυτό αποκαλείται ηλεκτρόδιο του μετάλλου και αποτελεί το ένα ημιστοιχείο της μπαταρίας. Η αυθόρμητη αντίδραση που λαμβάνει χώρα,



περιλαμβάνει την απομάκρυνση κατιόντων από το μέταλλο προς το διάλυμα αφήνοντας πίσω αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο. Παράλληλα, κατιόντα έλκονται από το αρνητικά φορτισμένο μέταλλο, και εναποτίθενται στην επιφάνειά του. Αφού αποκατασταθεί η ισορροπία, το μέταλλο θα έχει αποκτήσει θετικό ή αρνητικό φορτίο, οπότε θα έχουμε θετικό ή αρνητικό δυναμικό αντίστοιχα. Η ισορροπία αυτή είναι διαφορετική για κάθε σύστημα, ανάλογα με την ευκολία με την οποία το μέταλλο δύναται να χάνει ηλεκτρόνια, και εκφράζεται από το πρότυπο δυναμικό αναγωγής (ή οξειδωσης, ανάλογα τη σύμβαση) του κάθε ηλεκτροδίου. Φέρνοντας σε επαφή δύο διαφορετικά ημιστοιχεία μέσω ενός αγωγού, και συνδέοντας τα δύο διαλύματα κατά τέτοιο τρόπο που μόνο τα αντισταθμιστικά ιόντα του διαλύματος να μπορούν να μεταναστεύουν, το μέταλλο με το υψηλότερο δυναμικό αναγωγής (άνοδος) χάνει ηλεκτρόνια προς το μέταλλο με το χαμηλότερο δυναμικό (κάθοδος) μέσω του αγωγού, με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετατοπίζεται, και να συνεχίζεται

η διάλυση κατιόντων του στο διάλυμα. Αντίστοιχα στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια που συγκεντρώνονται, έλκουν κατιόντα από το διάλυμα, τα οποία εναποτίθενται στο μέταλλο. Το ρεύμα που δημιουργείται στον αγωγό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραγάγει έργο.

Γίνεται εύκολα αντιληπτό, ότι η διεργασία αυτή δε συνεχίζεται επ' άπειρον, αντιθέτως, η διαφορά δυναμικού του στοιχείου φθίνει έως ότου το σύστημα βρεθεί σε θερμοδυναμική ισορροπία και τα δυναμικά των δύο ημιστοιχείων εξισωθούν. Αν οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στα ηλεκτρόδια είναι αντιστρεπτές, χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις να λαμβάνουν χώρα, και ο σχεδιασμός του στοιχείου το επιτρέπει, συνδέοντας μία εξωτερική πηγή με αντίστροφη πολικότητα, οι διεργασίες στα ηλεκτρόδια αντιστρέφονται, και το στοιχείο επανέρχεται θεωρητικά στην αρχική του κατάσταση.



Εικόνα 1: α) Τυπικό ηλεκτροχημικό στοιχείο χαλκού-ψευδαργύρου. Στην άνοδο ο Zn οξειδώνονται προς Zn^{2+} ενώ στην κάθοδο ανάγεται Cu^{2+} προς Cu β) Ηλεκτρόδια ψευδαργύρου. Το ηλεκτρόδιο Zn χάνει μάζα προς $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, ενώ ο $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, ανάγεται σε Cu, που εναποτίθεται στην κάθοδο.³⁵

Επειδή το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου δεν μπορεί να μετρηθεί, παρά μόνο η διαφορά δυναμικού έναντι ενός άλλου ηλεκτροδίου (πρότυπο δυναμικό αναγωγής, E°), έχει επιλεγεί αυθαίρετα το ηλεκτρόδιο υδρογόνου ως πρότυπο ηλεκτρόδιο αναφοράς με πρότυπο δυναμικό $E^{\circ}=0\text{V}$. Με αυτή τη σύμβαση μπορούμε να

μετρήσουμε το πρότυπο δυναμικό για κάθε ηλεκτρόδιο, και να υπολογίσουμε τη διαφορά δυναμικού κάθε ζεύγους ηλεκτροδίων (Ηλεκτρεγερτική Δύναμη) ως τη διαφορά των προτύπων δυναμικών τους.

Επεκτείνοντας τις παραπάνω διεργασίες, θα έχουμε τα ίδια αποτελέσματα σε ένα σύστημα όπου δεν συντελείται εναπόθεση και διάλυση κατιόντων του μετάλλου από και προς τον ηλεκτρολύτη, παρά μόνο μεταβολή του βαθμού οξειδωσης των ηλεκτροδίων ανόδου και καθόδου. Σύμφωνα με αυτή την αρχή, θα συμπεράνουμε κανείς ότι το πλήθος των διαφορετικών συστημάτων ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου είναι απεριόριστο. Στην πραγματικότητα όμως, ελάχιστοι από τους συνδυασμούς αυτούς πληρούν τις οικονομικές και περιβαλλοντικές προϋποθέσεις³⁶.

Οι μπαταρίες μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες όσον αφορά τη λειτουργικότητά τους, τις πρωτεύουσες, όπου οι διεργασίες στα ηλεκτρόδια είναι μη αντιστρεπτές, ή ο σχεδιασμός του στοιχείου δεν επιτρέπει την ελεγχόμενη και ασφαλή επαναφόρτιση τους, και τις δευτερεύουσες, τις οποίες θα αναλύσουμε περεταίρω στα κεφάλαια που έπονται. Οι μπαταρίες αυτές είναι σχεδιασμένες έτσι ώστε να υπόκεινται σε εκατοντάδες ή και χιλιάδες κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης, διατηρώντας τα αρχικά τους χαρακτηριστικά (χωρητικότητα, αγωγιμότητα) στο μέγιστο δυνατό βαθμό.

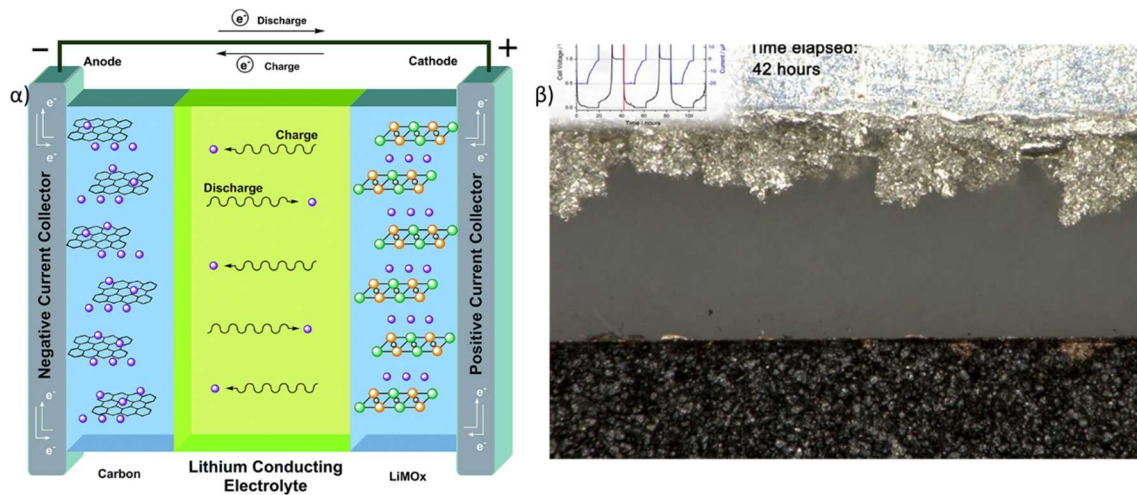
1.2 ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΛΙΘΙΟΥ

Το λίθιο συγκεντρώνει έντονο επιστημονικό ενδιαφέρον, λόγω των εγγενών του ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικά, βρίσκεται πρώτο στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων, κατέχοντας το υψηλότερο πρότυπο δυναμικό ($E^0 = -3.04V$) ενώ επίσης χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη πυκνότητα μεταξύ των μετάλλων ($d = 0.534g/L$). Παρά την υψηλή δραστηριότητά του, η σταθερότητα του σε οργανικούς διαλύτες μελετήθηκε ήδη από το 1950, και βρέθηκε ότι στη διεπιφάνεια του μετάλλου με το διαλύτη σχηματίζεται μια στερεά εναπόθεση (Solid Electrolyte Interface, SEI)³⁷ η οποία έχει επίδραση παθητικοποίησης στο μέταλλο. Η εναπόθεση αυτή οφείλεται στη δραστηριότητα του μετάλλου τόσο απέναντι σε προσμείξεις υγρασίας και οξυγόνου, όσο και με τους απρωτικούς διαλύτες ή τα επιδιαλυτωμένα ανιόντα του ηλεκτρολύτη. Η επίστρωση αυτή αυξάνεται σε πάχος μέχρι να μην ευνοείται η

μεταφορά ηλεκτρονίων διαμέσου της, με αποτέλεσμα τη χημική σταθεροποίηση του μετάλλου. Παράλληλα όμως, είναι διαπερατή σε ιόντα λιθίου, με αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα του συστήματος δεν επηρεάζεται.³⁸ Έτσι, το φαινόμενο της παθητικοποίησης φαίνεται να κατέχει καθοριστικό ρόλο στη χημική σταθερότητα των πρωτευόντων μπαταριών λιθίου.³⁹

1.2.1 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟΥ ΛΙΘΙΟΥ

Κατά τους κύκλους λειτουργίας μίας μπαταρίας, μεταλλικό λίθιο εναποτίθεται και απομακρύνεται από την άνοδο με τη μορφή ιόντων. Κατά τις διεργασίες αυτές, ο όγκος του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται συνεχώς. Η SEI, δεν μπορεί να ακολουθήσει τις μεταβολές αυτές λόγω ψαθυρότητας, με αποτέλεσμα να ρηγματώνεται, αποκαλύπτοντας την επιφάνεια του μετάλλου στον ηλεκτρολύτη, την εκ νέου επικάλυψη της ρωγμής από στρώμα άλατος, και συσσωρευτικά, η επιφάνεια του μετάλλου αποκτά έντονο ανάγλυφο. Καθώς το πρόσφατα αποτιθέμενο άλας παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα, και οι νέες αυτές περιοχές που δημιουργούνται έχουν αυξημένη ειδική επιφάνεια και υψηλότερο ηλεκτρικό πεδίο λόγω της μικρής ακτίνας καμπυλότητας, το σύστημα αποκτά θετική ανάδραση, με αποτέλεσμα δένδριτικές δομές λιθίου να αναπτύσσονται από την επιφάνεια.⁴⁰ Οι δομές αυτές υποβαθμίζουν τα χαρακτηριστικά της μπαταρίας, καθώς συχνά αποκόπτονται από το ηλεκτρόδιο, μειώνοντας τη δραστική συγκέντρωση του λιθίου. Στην περίπτωση που δεν αποκοπούν, επεκτείνονται ανεξέλεγκτα βραχυκυκλώνοντας τελικά τα δύο ηλεκτρόδια. Ως άμεση συνέπεια, η μπαταρία μπορεί να χάσει ακαριαία έως και το 100% της χωρητικότητάς της με καταστροφικές πολλές φορές συνέπειες.^{40,41}



Εικόνα 2: α) Σχεδιάγραμμα μπαταρίας ιόντων λιθίου, με γραφίτηκή άνοδο και κάθοδο οξειδίου μετάλλου⁴² β) Ανάπτυξη δενδριτών λιθίου στην διεπιφάνεια ανόδου ηλεκτρολύτη σε δοκιμαστική διάταξη.

Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται σε ένα βαθμό με ηλεκτρονικά μέσα. Τα φαινόμενα υποβάθμισης των χαρακτηριστικών μίας μπαταρίας εξαρτώνται τόσο από την τάση φόρτισης και εκφόρτισης, καθώς επίσης και από το «βάθος» εκφόρτισης και την υπερφόρτιση. Έτσι, ένα εξωτερικό κύκλωμα που ελέγχει τις διαδικασίες αυτές, ειδικά σε μία μπαταρία που αποτελείται από πολλαπλά στοιχεία, τις διατηρεί σε ανεκτά όρια και αποδείχθηκε ότι αυξάνει σημαντικά το χρόνο ζωής του στοιχείου^{43,44}.

Πέραν αυτών, εκτεταμένη έρευνα έχει γίνει τόσο στην κραμάτωση της ανόδου όσο και στην κατάλληλη εκλογή του ηλεκτρολύτη, στην προσπάθεια να ελεγχθούν τα φαινόμενα αυτά. Μεταξύ διαφόρων μετάλλων, φάνηκε ότι κράματα του λιθίου με τα Si, Sn, Sb, Al, Mg και Bi, εμφανίζουν πολύ υψηλές τιμές ειδικής χωρητικότητας και πυκνότητας φορτίου, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις καταστέλλουν και την δενδριτική εναπόθεση του λιθίου.¹⁰ Στον αντίποδα αυτού όμως, κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης υπόκεινται σε δραματικές μεταβολές όγκου, γεγονός που γρήγορα προκαλεί ρηγμάτωση και αστοχία στο ηλεκτρόδιο.^{45,46} Παράλληλα, το δυναμικό τους είναι αρκετά υψηλότερο από το δυναμικό ηλεκτροδίου λιθίου, μειώνοντας έτσι την ΗΕΔ της μπαταρίας, ενώ κατά την εκφόρτιση εμφανίζονται μεταπτώσεις της τάσης, καθώς ενδιάμεσες συστάσεις του λιθίου στο κράμα, έχουν διαφορετικό πρότυπο δυναμικό⁴⁶⁻⁴⁸.

1.2.2 ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΕΣ ΜΠΑΤΑΡΙΕΣ ΙΟΝΤΩΝ ΛΙΘΙΟΥ

Η καινοτομία η οποία πρακτικά άνοιξε το δρόμο για την διάδοση των μπαταριών λιθίου, είναι η αντικατάσταση της ανόδου μεταλλικού λιθίου, από δομές στις οποίες παρεντίθενται ιόντα λιθίου. Στην τεχνολογία αυτή, τα ιόντα λιθίου μεταναστεύουν από την άνοδο προς την κάθοδο και αντίστροφα μεταφέροντας το φορτίο, χωρίς όμως να υφίστανται μεταβολή του αριθμού οξειδωσης. Συνεπώς, σε καμία φάση του κύκλου φόρτισης εκφόρτισης δεν υπάρχει λίθιο σε μεταλλική μορφή, και οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συμβαίνουν μόνο στο μητρικό υλικό των ηλεκτροδίων. Ανάμεσα στα υλικά που δοκιμάστηκαν ήταν λιθιωμένα οξειδία, όπως τα Li_xWO_2 ,⁴⁹ και Li_xMoO_2 .¹⁴ Για το λόγο αυτό στις μπαταρίες αυτές δόθηκε το όνομα «Swing Batteries» ή «Rocking Chair Batteries» πριν επικρατήσει ο όρος «Lithium Ion Batteries» (LIB).

Πολύ γρήγορα η επιστημονική κοινότητα στράφηκε προς τα γραφίτικα ηλεκτρόδια ανόδου. Ο γραφίτης μπορεί να φιλοξενήσει ιόντα λιθίου ανάμεσα στα φύλλα του, και η λιθιωμένη του μορφή έχει πρότυπο δυναμικό πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο λιθίου. Λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης των γραφίτικών φύλλων, τα ιόντα εισέρχονται και εξέρχονται χωρίς να υποβαθμίζονται τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του γραφίτη, ενώ υφίσταται ελάχιστη μεταβολή όγκου. Ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόδια αυτά χαρακτηρίζονται από πολύ καλή δομική σταθερότητα κατά τους κύκλους λειτουργίας σε σχέση με τα κράματα λιθίου, ενώ και διάφορες μορφές άμορφου άνθρακα έχουν μελετηθεί, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον άμορφο πυρολυτικό άνθρακα, φουλερένια, νανοσωλήνες και γραφένιο.⁵⁰⁻⁵⁵

1.2.3 ΙΟΝΤΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Κατά τη λειτουργία ενός στοιχείου, ο κύριος ρόλος του ηλεκτρολύτη είναι αρχικά η διάλυση και έπειτα η μεταφορά των ιόντων διαμέσου του. Το μέγεθος που σχετίζεται με τη διάλυση του άλατος και τη διάσταση των ιόντων μεταξύ τους, είναι η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη. Μόρια του διαλύτη περιβάλλουν τα ιόντα και θωρακίζουν το ηλεκτρικό τους πεδίο απομονώνοντάς τα από τα υπόλοιπα ιόντα. Όσο υψηλότερη είναι η διηλεκτρική σταθερά, τόσο καλύτερα γίνεται αυτή η

θωράκιση. Η μεταφορά των ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη ποσοτικοποιείται μέσω της ιοντικής αγωγιμότητας σ ($S\ cm^{-1}$), η οποία εκφράζει την κινητικότητα των ιόντων για δεδομένο φορτίο και συγκέντρωση τους. Η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται τόσο στη μετακίνηση των κατιόντων όσο και των ανιόντων, αν και μόνο η πρώτη είναι χρήσιμη, αφού τα ανιόντα δε συμμετέχουν στον κύκλο λειτουργίας της μπαταρίας. Ο αριθμός μεταφοράς t_i , είναι μία αδιάστατη ποσότητα, και εκφράζεται ως το κλάσμα του ιοντικού ρεύματος που οφείλεται στα κατιόντα λιθίου, ως προς το συνολικό ιοντικό ρεύμα.

$$t_i = \frac{I_i}{I_{total}}$$

Αν και θα περίμενε κανείς το ποσοστό αυτό να είναι ίσο για τα δύο ιόντα, ή και μεγαλύτερο για το μικρό και ευκίνητο Li^+ , στην πραγματικότητα ισχύει $t_{Li^+} < 0.5$.⁵⁶ Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την υψηλή επιφανειακή πυκνότητα φορτίου του Li^+ , καθώς αποτελεί πολύ μικρό ιόν. Ως αποτέλεσμα συμπλέκεται ισχυρότερα με τον διαλύτη σε σχέση με το ογκώδες ανιόν με το απεντοπισμένο φορτίο, και παρασέρνει μαζί του και μόρια του διαλύτη κατά τη διάχυσή του, κάνοντάς το αρκετά δυσκίνητο.

1.2.4 ΥΓΡΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Όπως προαναφέρθηκε, στα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν, ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν υγροί οργανικοί διαλύτες με επιδιαλυτωμένα άλατα του λιθίου. Τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να συγκεντρώνει ένας διαλύτης είναι: α) να έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, να είναι δηλαδή πολικός, ώστε να διαλύει αποτελεσματικά τα άλατα και να θωρακίζει τις δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων, β) να έχει χαμηλό ιξώδες, ώστε να μην παρεμποδίζει την διάχυση των ιόντων, γ) να έχει χημική σταθερότητα απέναντι στα ηλεκτρόδια, δ) να παραμένει σε υγρή κατάσταση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, και ε) να είναι ασφαλής (υψηλή θερμοκρασία ανάφλεξης, T_f), οικονομικός και μη τοξικός. Οι διαλύτες οι οποίοι πληρούν αυτές τις προδιαγραφές, στην πλειοψηφία τους είναι εστερικής ή αιθερικής δομής απρωτικοί διαλύτες. Από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους διαλύτες είναι οι κυκλικοί ανθρακικοί αλκυλεστέρες (αιθυλ-, προπυλ-),^{19,57,58} ενώ αργότερα χρησιμοποιήθηκαν και κυκλικοί ή γραμμικοί αιθέρες

((μεθυλο)τετραυδροφουρανιο, διαιθυλαιθέρας κ.α.) και εστέρες (ανθρακικός διαιθυλεστέρας ή διμεθυλεστέρας).^{21,59,60} Βέλτιστα χαρακτηριστικά, βρέθηκε να έχουν μείγματα ανθρακικών και αιθερικών διαλυτών, καθώς έτσι γίνεται δυνατόν να συνδυαστούν επιμέρους ιδιότητες όπως η χημική σταθερότητα, το ιξώδες, η διηλεκτρική σταθερά, και οι θερμοκρασίες τήξεως και βρασμού.^{23,61-63}

Πέραν από το διαλύτη, εξέχουσας σημασίας, τόσο στην αγωγιμότητα όσο και στη χημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη είναι και η επιλογή του κατάλληλου άλατος λιθίου, και ειδικότερα του αντισταθμιστικού ανιόντος. Τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν την επιλογή αυτή είναι: α) η πλήρης διάλυση και διάσταση του άλατος εντός του διαλύτη, β) η σταθερότητα του ανιόντος από την οξειδωτική δράση της καθόδου, γ) η χημική αδράνεια απέναντι στο διαλύτη και τα επιμέρους στοιχεία της μπαταρίας, όπως τα ηλεκτρόδια, το υπόστρωμά τους και το περίβλημα της μπαταρίας, ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες, και δ) η μη τοξικότητα τους.

Τα άλατα που συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, συνήθως φέρουν ογκώδη ανιόντα. Τα πρώτα άλατα που μελετήθηκαν είναι το υπερχλωρικό λίθιο (LiClO_4)^{64,65} και άλατα της μορφής LiBF_4 , ή LiMF_6 όπου M, κάποιο από τα στοιχεία P, As ή Sb,^{20,66-68} με επικρατέστερο το LiPF_6 , καθώς συνδυαστικά κατέχει τα καλύτερα χαρακτηριστικά (διαλυτότητα, αγωγιμότητα, ηλεκτροχημική σταθερότητα). Μια άλλη καλά μελετημένη οικογένεια ανιόντων είναι τα υπερφθοριωμένα σουλφόνυλ ανιόντα, όπως τα τριφθορομεθυσουλφονυλ- (CF_3SO_2^- , TF), και τα ιμιδικά παράγωγά του: δις(τριφθοροσουλφονυλινίδιο (TFSI), και δις(υπερφθοροαιθυλσουλφονυλ)ιμιδίο (PFSl). Η σταθερότητα αυτών των ανιόντων οφείλεται στις ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων και τον εκτεταμένο απεντοπισμό του ανιόντος μέσω συντονισμού. Κύριο μειονέκτημα τους είναι η δραστηκότητά τους απέναντι στο αλουμινένιο υπόστρωμα της ανόδου.^{27,28,69,70} Τα πιο σύγχρονα ανιόντα που μελετώνται, αποτελούν συνδυασμό των υπερφθοροακυλο-, υπερφθοροακυλοσουλφονυλο- και των μη φθοριωμένων κυανο- και οξαλυλο-υποκαταστατών,^{71,72} τόσο με τα επιτυχημένα φωσφορικά,⁷³ βοραρικά^{74,75} και ιμιδικά, όσο και με ιμιδαζολικά^{76,77} ανιόντα.

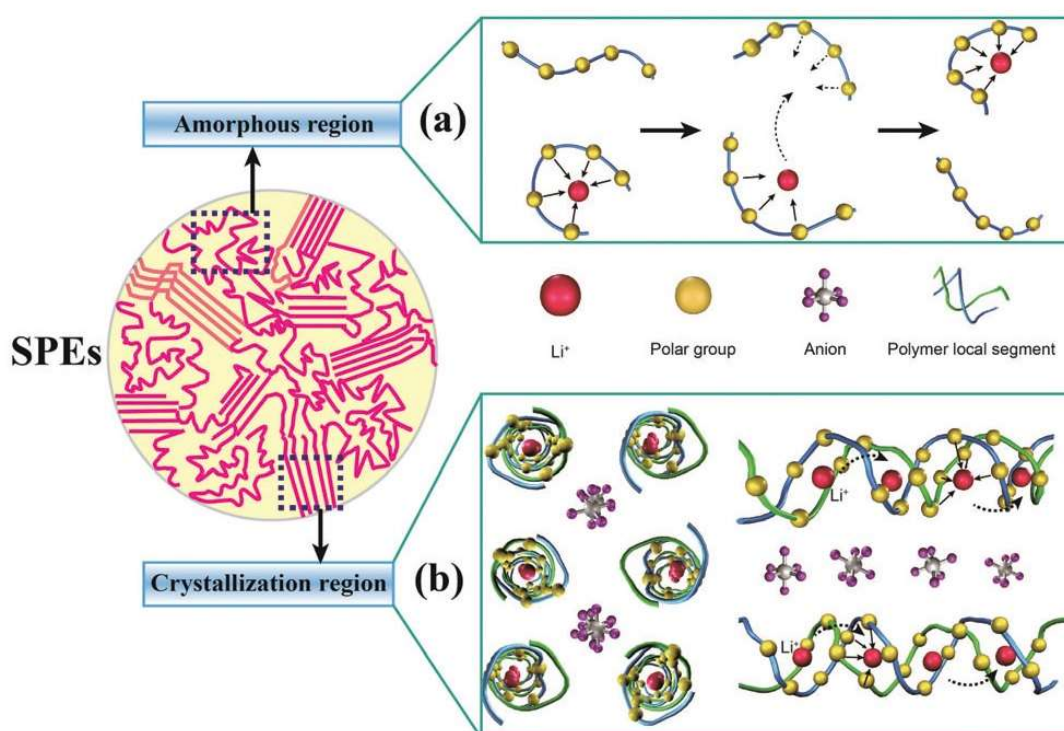
1.2.5 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Παρ' όλες τις καινοτομίες στο χώρο των υγρών ηλεκτρολυτών, και τις εξαιρετικά υψηλές αγωγιμότητες που τους χαρακτηρίζουν ($\sigma=10^{-3} - 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$), φαίνεται να έχουν κάποια μειονεκτήματα, άρρηκτα συνδεδεμένα με την υγρή τους μορφή. Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα αποτελούν η ανεμπόδιση διάχυση του διαλύτη και του ανιόντος στα ηλεκτρόδια, όπου λαμβάνουν χώρα διάφορες μη επιθυμητές αντιδράσεις, όπως η διάβρωση του μεταλλικού υποστρώματος των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα τη σταδιακή υποβάθμιση της μπαταρίας. Ακόμα, η παρένθεση των μικρών μορίων του διαλύτη στο εσωτερικό των ηλεκτροδίων, προκαλεί αποφλοίωση και μείωση της χωρητικότητάς τους. Επίσης, η πτητικότητα των διαλυτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας θέτει έναν ακόμη περιορισμό ασφαλείας, ενώ η πήξη τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχει σοβαρή επίπτωση στα χαρακτηριστικά της. Τέλος, ένα άλλο μειονέκτημα των υγρών ηλεκτρολυτών είναι η ανεξέλεγκτη εξάπλωση των δενδριτικών δομών διαμέσου του ηλεκτρολύτη. Η εμφάνιση δενδριτών φαίνεται να καταπιέζεται σε κατασκευαστικό επίπεδο, με την εφαρμογή πίεσης στα ηλεκτρόδια,^{78,79} γεγονός το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ένας στερεός ηλεκτρολύτης με χωρική ακαμψία θα αντιμετώπιζε καλύτερα τόσο την ανάπτυξη δενδριτών όσο και τα άλλα εγγενή μειονεκτήματα των υγρών ηλεκτρολυτών.

1.2.5.1 ΣΤΕΡΕΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ (SPEs)

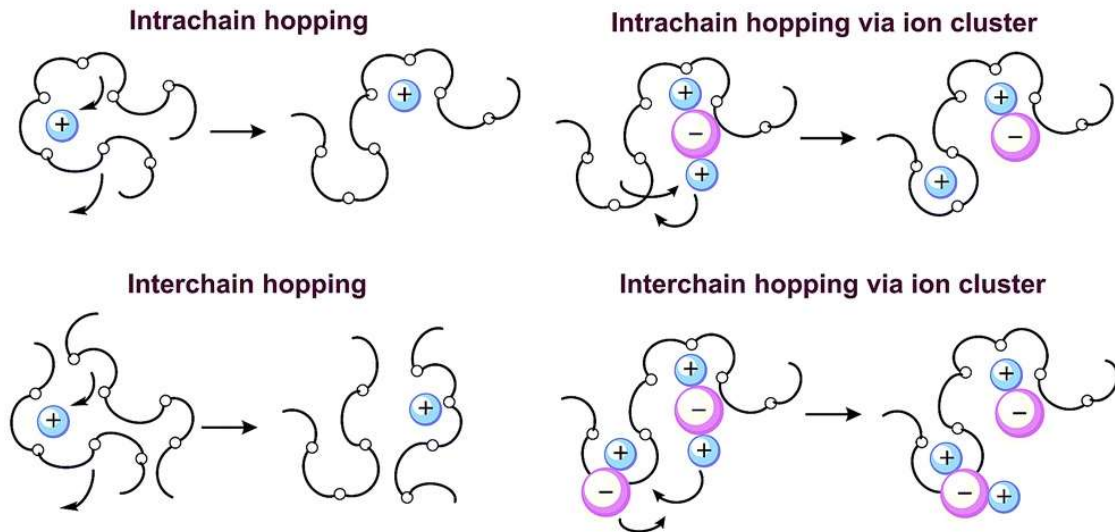
Το πολυαιθυλενοξειδίο, είναι γνωστό ότι έχει την ικανότητα να διαλύει τα άλατα του λιθίου, λόγω των πολικών ατόμων οξυγόνου που φέρει και να επιτρέπει τη διάχυσή τους παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.^{80,81} Η ιδιότητά του αυτή ήταν αρκετή για να μελετηθεί ως ηλεκτρολύτης σε μπαταρίες λιθίου, ενώ κι άλλες του ιδιότητες το έκαναν αρκετά υποσχόμενο υλικό. Αφενός ως ιξωδοελαστικό υλικό με στερεή συμπεριφορά, δεν επιτρέπει εύκολα την ανάπτυξη δενδριτικών δομών διαμέσου του,^{82,83} ενώ δύσκολα συμπαραεμβάλλεται στα ηλεκτρόδια λόγω μεγέθους των μακρομορίων. Ακόμα, μπορεί να παρέχει μηχανική στήριξη, ενώ παράλληλα μπορεί να προσκολληθεί στα ηλεκτρόδια και να ακολουθήσει τις μεταβολές όγκου τους. Τέλος, ως στερεό εμφανίζει χημική σταθερότητα ως προς τα ηλεκτρόδια, και δεν εκλύει αέρια ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας,

αποτρέποντας έτσι την αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό της μπαταρίας. Ο μηχανισμός της ιοντικής αγωγιμότητας του PEO έχει διχάσει την επιστημονική κοινότητα, καθώς κάποιες ερευνητικές ομάδες στηρίζουν τη θεωρία ότι η συνολική ιοντική αγωγιμότητα ενός ημικρυσταλλικού πολυμερικού ηλεκτρολύτη οφείλεται σε μεγάλο ποσοστό στις κρυσταλλικές περιοχές, διαμέσου ελικοειδών καναλιών που σχηματίζονται από τις κρυσταλλωμένες μακρομοριακές αλυσίδες.⁸⁴ Εν τούτοις, σύμφωνα με την ευρύτερα διαδεδομένη υπόθεση, η αγωγιμότητα του πολυμερούς οφείλεται κυρίως στις άμορφες περιοχές, ενώ οι κρυσταλλικές, λόγω της απουσίας ελεύθερου όγκου και περιορισμένων τμηματικών κινήσεων, δεν άγουν⁸⁵.



Εικόνα 3: α) Ιοντική αγωγιμότητα σε άμορφες περιοχές, β) Ιοντική αγωγιμότητα σε κρυσταλλικές περιοχές.⁸⁶

Σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία, ο μηχανισμός μέσω του οποίου το πολυαιθυλενοξείδιο παρουσιάζει ιοντική αγωγιμότητα, έγκειται στην αντιστρεπτή σύμπλεξη του ιόντος με τα αιθερικά οξυγόνα, και στην ευκαμψία του πολυμερούς σε θερμοκρασίες υψηλότερες του T_g . Έτσι, κατά τις τμηματικές κινήσεις του πολυμερούς, το ιόν μεταφέρεται μεταξύ αυτών των οξυγόνων, με συνιστάμενη διεύθυνση που ορίζεται από την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 1: Μηχανισμός μεταφοράς ιόντων και συσσωματωμένων ιόντων δια μέσου των αιθερικών οξυγόνων του πολυαιθυλενοξειδίου, ενδομοριακά και διαμοριακά.⁴²

Παρ' όλα αυτά, τα υψηλά επίπεδα κρυσταλλικότητας του PEO περιορίζουν τα αγώγιμα μονοπάτια, μειώνοντας αισθητά τη συνολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και χαμηλότερες ($\sigma=10^{-7} - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). Επίσης, σε θερμοκρασίες άνω του T_m , το ιξώδες είναι ήδη αρκετά χαμηλό ($T_m=65 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g=-67 \text{ }^\circ\text{C}$), με αποτέλεσμα την απώλεια των πλεονεκτημάτων της στερεάς κατάστασης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι οι μηχανικές ιδιότητες (ελαστικότητα, μέτρο του Young) και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι θερμικά εξαρτώμενες, αντιστρόφως ανάλογες ποσότητες.

Ο κύριος όγκος της έρευνας γύρω από τους SPEs πολυαιθυλενοξειδίου, έχει επικεντρωθεί στην προσέγγιση της αγωγιμότητας των υγρών ηλεκτρολυτών, με παράλληλη διατήρηση ή και βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Μία προσέγγιση για τη μείωση της κρυσταλλικότητας, είναι η προσθήκη πλαστικοποιητών. Η δράση τους, έγκειται στην καλή διασπορά τους εντός της μήτρας του ηλεκτρολύτη και την αδυναμία τους να συγκρυσταλλωθούν, αυξάνοντας έτσι το άμορφο, αγώγιμο ποσοστό. Η φύση των προσθέτων αυτών, ποικίλει από οργανικούς διαλύτες, μέχρι πολυμερή και ανόργανα νανοσωματίδια.

Στην περίπτωση όπου προστίθεται κάποιος διαλύτης, συντελείται διόγκωση του πολυμερούς με αποτέλεσμα να καταπιέζεται η κρυσταλλικότητα, ενώ το συνεχές αλληλοσυνδεδεμένο δίκτυο του πολυμερούς εντός του διαλύτη αποκτά κολλοειδή δομή. Η τεχνολογία αυτή αποτελεί τον κοινό τόπο μεταξύ στερεών και

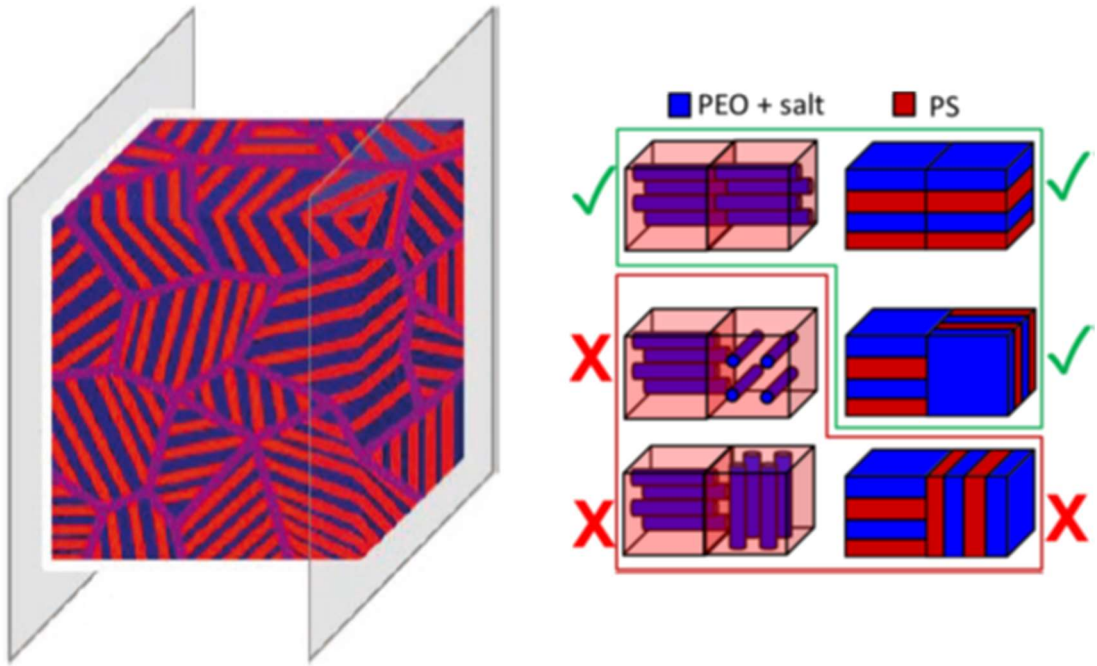
υγρών ηλεκτρολυτών, οι οποίοι αναφέρονται ως πολυμερικοί ηλεκτρολύτες γέλης (Gel Polymer Electrolytes, GPEs). Στους ηλεκτρολύτες αυτούς, η ιοντική αγωγιμότητα συντελείται τόσο μέσω του διαλύτη (συνήθως οι διαλύτες των υγρών ηλεκτρολυτών), όσο και μέσω της συνεχούς πολυμερικής μήτρας, επιτυγχάνοντας αγωγιμότητες της τάξης των $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, ενώ παράλληλα διατηρούν μία δομική σταθερότητα.⁸⁷ Στον αντίποδα, λόγω της παρουσίας διαλύτη διατηρούνται κάποια μειονεκτήματα, όπως η οξειδωση του διαλύτη στην κάθοδο, η σταδιακή κατάρρευση της γέλης λόγω του διαχωρισμού του διαλύτη από το πολυμερές και η απελευθέρωση αερίων.^{88,89}

Μία παράλληλη προσέγγιση, είναι η προσθήκη ανόργανων νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας. Τέτοια σωματίδια συνήθως αποτελούνται από οξειδία μετάλλων όπως σίλικά, αλούμινα, τιτανία ή άλλα ανόργανα σωματίδια, τα οποία πολλές φορές συνδυάζονται με τη χρήση διαλύτη.⁹⁰⁻⁹² Η συμβατότητά τους με το PEO εξασφαλίζει μία καλή διασπορά τους εντός της πολυμερικής μήτρας, η οποία μπορεί να βελτιωθεί περαιτέρω με εμβολιασμό των σωματιδίων με πολυμερή.^{93,94} Η διασπορά των σωματιδίων αυτών, φαίνεται να μειώνει την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς καθώς αυτά παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων, αποτρέποντας έτσι την κρυστάλλωσή τους. Παράλληλα, ενισχύουν την ηλεκτροχημική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη στα ηλεκτρόδια, καθώς δεσμεύουν ανεπιθύμητες προσμίξεις όπως η υγρασία⁹⁵. Συνολικά, η ιοντική αγωγιμότητα βελτιώνεται κατά μία με δύο τάξεις μεγέθους, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και ο χρόνος ζωής αυξάνονται, ενώ παράλληλα αναβαθμίζονται και οι μηχανικές ιδιότητες του στερεού ηλεκτρολύτη.^{94,96,97}

Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνουν οι αμιγώς πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, στους οποίους το ιοντικό αγωγιμο πολυμερές (πολυαιθυλενοξειδίο) έχει συμπολυμεριστεί με κάποιο άλλο μονομερές, τόσο σε απλά δισυσταδικά συμπολυμερή όσο και σε ανώτερες αρχιτεκτονικές. Κατ' αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να συνδυαστούν επιμέρους ιδιότητες των διαφορετικών συστάδων, όπως η ιοντική αγωγιμότητα και οι μηχανικές ιδιότητες. Η συνύπαρξη των αλληλοεμπλεκόμενων εκτεταμένων περιοχών των δύο πολυμερών, επιτρέπει τη δημιουργία συνεχών καναλιών αγωγιμότητας παράλληλα με ένα συνεχές δίκτυο ικανό να παρέχει μηχανική σταθερότητα.

Ένα σύστημα που συγκεντρώνει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον αποτελεί το συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολυαιθυλενοξειδίου,⁹⁸ καθώς το πολυστυρένιο είναι ένα καλά μελετημένο άμορφο πολυμερές, ηλεκτροχημικά σταθερό και ικανό να παράσχει μηχανική υποστήριξη. Λόγω της ασυμβατότητάς του με το πολυαιθυλενοξείδιο, όταν συνυπάρχουν ως συμπολυμερή, διαχωρίζονται μικροφασικά, και αποκτούν δομή που καθορίζεται από το κλάσμα όγκου και την αρχιτεκτονική τους.^{98,99} Ένα ακόμα πλεονέκτημα των μικροδομημένων αυτών υλικών είναι η καταπίεση της κρυσταλλικότητας του PEO λόγω του περιορισμού που αυτό υφίσταται υπό τον χωρικό περιορισμό των μικροφάσεων.^{100,101}

Ένα εγγενές μειονέκτημα των μικροδομημένων αυτών πολυμερών, έγκειται στην τυχαιότητα του προσανατολισμού κάθε περιοχής και εκφράζεται στα όρια των κόκκων, όπου οι επαναλαμβανόμενες περιοχές εκατέρωθεν της διεπιφάνειας τους δε συμπίπτουν, δημιουργώντας έτσι αδιέξοδα των αγώγιμων καναλιών.⁹⁸ Ως αποτέλεσμα η ιοντική αγωγιμότητα είναι αρκετά χαμηλότερη από την αναμενόμενη.¹⁰² Μεταβάλλοντας τα επιμέρους μοριακά βάρη, το ποσοστό πρόσμιξης σε ομοπολυμερές της κάθε φάσης ή μεταβαίνοντας σε τρισυσταδικά συμπολυμερή με κεντρική συστάδα PEO και ακραίες PS (PS-*b*-PEO-*b*-PS) είναι δυνατόν το υλικό να αποκτήσει μικροδομή με λιγότερα αδιέξοδα. Έτσι επιτυγχάνεται αγωγιμότητα της τάξης των 10^{-5} - 10^{-4} S \cdot cm⁻¹, ενώ παράλληλα βελτιώνονται σε κάποιο βαθμό και οι μηχανικές ιδιότητες του ηλεκτρολύτη. Ειδικότερα στην περίπτωση των τρισυσταδικών συμπολυμερών, όπου οι ακραίες συστάδες PS βρίσκονται σε περιοχές εκατέρωθεν της φάσης του PEO, η μηχανική σταθερότητα του ηλεκτρολύτη αυξάνεται περεταίρω σε σχέση με τα αντίστοιχα δισυσταδικά συμπολυμερή παρόλη την ομοιότητα της αρχιτεκτονικής¹⁰³⁻¹⁰⁶.



Εικόνα 4: α) Διαφορετικοί προσανατολισμοί στα όρια κόκκων με μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων, β) ευνοϊκοί και μη προσανατολισμοί σε γειτονικές περιοχές για κυλίνδρους και εναλλασσόμενα φύλλα.¹⁰²

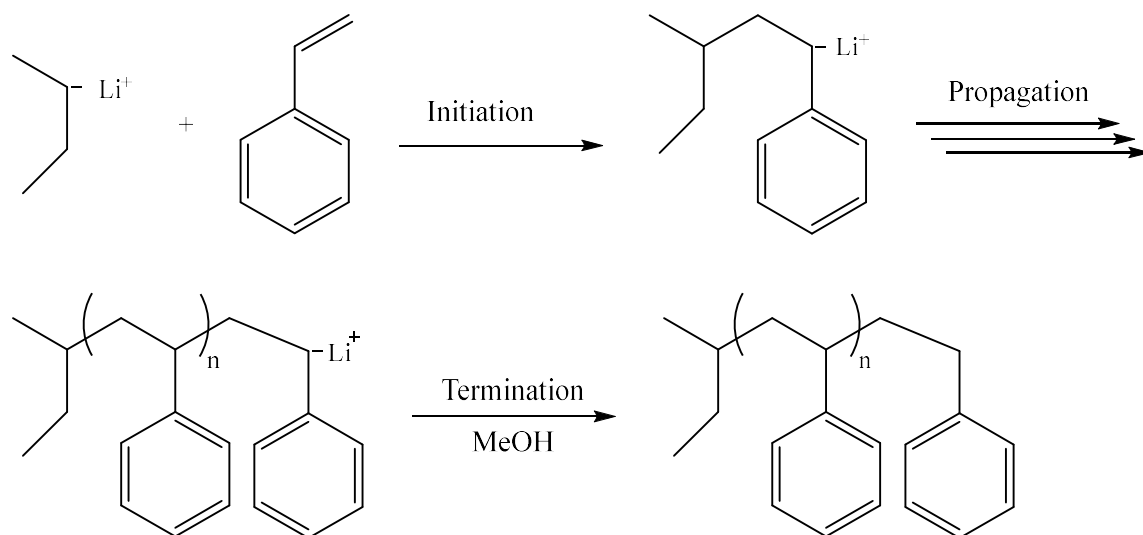
Είναι γνωστό ότι η μικροδομή των υλικών αυτών, δεδομένης της γραμμικότητας των μακρομοριακών αλυσίδων, καθορίζεται από την κατ' όγκο σύσταση του πολυμερούς. Η προσθήκη διακλαδώσεων σε μία από τις δύο φάσεις, και ειδικά στο σημείο σύνδεσης των δύο συστάδων, επιβάλλει μία καμπυλότητα στη διεπιφάνεια, και επιτρέπει στο σύστημα να λάβει μία μικροδομή μη επιτρεπόμενη για ένα γραμμικό συμπολυμερές της ίδιας σύστασης. Κατ' αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει αποσύζευξη των δύο αυτών χαρακτηριστικών.

Η χρήση μορίων με ανώτερες αρχιτεκτονικές όπως τα τρισυσταδικά συστήματα με ακραίες ομάδες PS και μία κεντρική συστάδα ολιγοοξαιθυλακρυλικού εστέρα, σε ποσοστό έως και 80-90% EO, παρουσιάζει αλληλοεμπλεκόμενα δίκτυα των δύο φάσεων (PS και PEO) σε δομή γυροειδούς, με αποτέλεσμα να διατηρεί ταυτόχρονα υψηλή αγωγιμότητα ($\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$) και μηχανική σταθερότητα ($\sim 3 \text{ MPa}$)¹⁰⁷.

1.3 ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι ένας αλυσωτός πολυμερισμός, με το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό ότι δεν υπόκειται σε αυθόρμητες αντιδράσεις τερματισμού, όταν διεξάγεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Ακόμη, εμφανίζει ταχύτητα έναρξης πολύ υψηλότερη από την ταχύτητα διάδοσης, και γραμμική σχέση μεταξύ κατανάλωσης του μονομερούς και της απόδοσης. Ως αποτέλεσμα τα πολυμερή που συντίθενται να χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλή μοριακή ομοιογένεια. Για το λόγο αυτό έχει χαρακτηριστεί ως «ζωντανός» πολυμερισμός και καθίσταται ως το κατεξοχήν εργαλείο, για τη σύνθεση πρότυπων πολυμερών με καλά καθορισμένα μοριακά και δομικά χαρακτηριστικά.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ Στον αντίποδα, η ευαισθησία των ενεργών ανιοντικών κέντρων σε ανεπιθύμητες προσμείξεις κατά τη διεξαγωγή μιας αντίδρασης πολυμερισμού, προϋποθέτει εκτεταμένο καθαρισμό τόσο των αντιδραστηρίων και διαλυτών όσο και των ίδιων των συσκευών, καθιστώντας την όλη διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα.^{110,111}

Αναλυτικότερα, ο μηχανισμός έναρξης και διάδοσης του ανιοντικού πολυμερισμού περιλαμβάνει την προσβολή μίας ολεφίνης που φέρει ως υποκαταστάτες ομάδες που σταθεροποιούν αρνητικό φορτίο, από ένα ισχυρό πυρηνόφιλο, συνήθως καρβανιόντος υπό τη μορφή αλκυλολιθίου.



Αντίδραση 1: Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου. Έναρξη, διάδοση και τερματισμός με αλκοόλη.

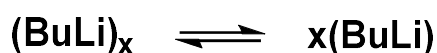
Στη συνέχεια το ενεργό κέντρο του πολυμερισμού μετατοπίζεται στην τελευταία μονομερική μονάδα που έχει προστεθεί, η οποία με τη σειρά της προσβάλλει ένα

επόμενο μονομερές και ούτω καθεξής. Υπό ιδανικές συνθήκες η αντίδραση εξελίσσεται έως την πλήρη μετατροπή του μονομερούς, το ενεργό κέντρο όμως παραμένει δραστικό, και με την προσθήκη νέας ποσότητας ίδιου ή διαφορετικού μονομερούς ο πολυμερισμός συνεχίζεται.¹¹¹ Ακόμη, λόγω της πλήρους κατανάλωση του μονομερούς και της απουσίας αντιδράσεων τερματισμού, το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυμερούς μπορεί να προβλεφθεί με ακρίβεια από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, μέσω του τύπου:

$$\bar{M}_n = \frac{m_{monomer}}{n_{Initiator}}$$

Η εγγενής απουσία του σταδίου τερματισμού σε συνδυασμό με τη δραστικότητα του ενεργού κέντρου, δίνει τη δυνατότητα της ποσοτικής προσθήκης μίας λειτουργικής ομάδας στο άκρο του μακρομορίου. Για τον τερματισμό ενός πολυμερισμού με υδρογόνο, συνήθως χρησιμοποιείται κάποιο πρωτικό αντιδραστήριο, όπως η μεθανόλη ή κάποιο ασθενές οξύ. ανάλογα με τη δραστικότητα του ενεργού κέντρου, ή άλλα ηλεκτρονιόφιλα οργανικά και οργανοπυριτικά αντιδραστήρια, τα οποία φέρουν την επιθυμητή ακραία ομάδα¹¹².

Σε μη πολικό περιβάλλον οι αλκυλολιθιακοί απαρχητές τείνουν να συσσωματώνονται, και απουσία στερεοχημικής παρεμπόδισης, όπως στην περίπτωση του κανονικού βουτυλολιθίου, σχηματίζονται έως και εξαμερή τους. Τα συσσωματώματα αυτά θεωρούνται αδρανή και δεν εκκινούν πολυμερισμό.¹¹³ Παρουσία διακλαδώσεων στον α' ή β' άνθρακα, ή σε περισσότερο πολικά περιβάλλοντα, η ισορροπία μεταφέρεται προς τη μη συσσωματωμένη μορφή.



Χαρακτηριστικά φαίνεται η σειρά του βαθμού συσσωμάτωσης για διάφορους αλκυλολιθιακούς απαρχητές σε άπολους διαλύτες, όπου η επίδραση της δομής της αλκυλομάδας γίνεται εμφανής^{114,115}:



Αντίστοιχα και τα ενεργά κέντρα των ζωντανών μακρομορίων μπορεί να βρεθούν σε ένα εύρος καταστάσεων. Από τη συσσωματωμένη μορφή, ή οποία θεωρείται

αδρανής και δεν δίνει πολυμερισμό έως και τα ελεύθερα ιόντα όπου η ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού είναι η μέγιστη.^{113,116}



Η συσσωμάτωση αυτή των ενεργών κέντρων, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, ο απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου από τους υποκαταστάτες του μονομερούς, την πολικότητα του διαλύτη ή την παρουσία άλλων πολικών μορίων (άλατα ή άλλα οργανομεταλλικά σύμπλοκα).

Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στη μία ομάδα συγκαταλέγονται τα βινυλικά μονομερή που φέρουν σταθεροποιητικές για το αρνητικό φορτίο ομάδες, όπως τα άπολα στυρενικά¹¹⁷⁻¹¹⁹ και διενικά μονομερή,^{117,120,121} και τα περισσότερο πολικά όπως τα (μεθ)ακρυλικά¹²²⁻¹²⁵ και οι βινυλοπυριδίνες.^{126,127} Μονομερή με περισσότερο πολικές ομάδες, όπως η πυρολιδόνη, ή πρωτικές ομάδες (σουλφονυλο-, νίτριλο-) δεν μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά, καθώς αντιδρούν με τον απαρχητή ή με την αναπτυσσόμενη μακρομοριακή αλυσίδα, εμποδίζοντας την εκκίνηση ή τη διάδοση του πολυμερισμού αντίστοιχα. Η δεύτερη κατηγορία απαρτίζεται από κυκλικά μονομερή όπως κυκλικοί αιθέρες,¹²⁸ εστέρες^{129,130} (λακτόνες, λακτίδια), λακτάμες¹³¹ και κυκλοσιλοξάνες¹³² που υπόκεινται σε διάνοιξη δακτυλίου, και ο πολυμερισμός τους γίνεται μέσω οξυανιόντων.

Για τον έλεγχο και το ζωντανό χαρακτήρα μίας αντίδραση ανιοντικού πολυμερισμού, μείζονος σημασίας είναι η ομοιογένεια του συστήματος. Το σκοπό αυτό εξυπηρετεί ο διαλύτης, ο οποίος θα πρέπει να αποσυσσωματώνει τα ενεργά κέντρα, και να διαλύει καλά τόσο το μονομερές όσο και το πολυμερές που συντίθεται. Ο ανιοντικός πολυμερισμός συνήθως λαμβάνει χώρα σε αραιές συνθήκες, ήτοι C<10% w/v, αναλόγως το σύστημα μονομερούς-απαρχητή και την αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Καθώς οι πολικοί διαλύτες επιδρούν στη συσσωμάτωση των ενεργών κέντρων, επηρεάζουν δραστικά και την κινητική της αντίδρασης, αυξάνοντας σημαντικά την ταχύτητα πολυμερισμού.¹³³ Επίσης η πολικότητα του διαλύτη επιδρά στη μικροδομή κάποιων πολυμερών, όπως στην περίπτωση των διενίων, όπου μειώνει το χρόνο ισομερίωσης, δίνοντας έτσι

μικροδομή 1,2 (3,4 για τα β'-υποκατεστημένα διένια) και ένα μικρό ποσοστό trans-1,4, έναντι της cis-1,4 που κυριαρχεί σε άπολους διαλύτες.¹³⁴

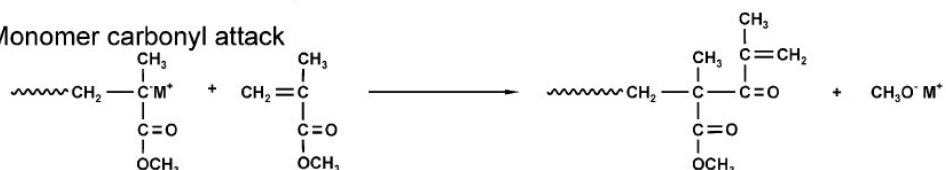
Σε κάποια συστήματα ανιοντικού πολυμερισμού, η πυρηνοφιλικότητα του απαρχητή και η δραστικότητα του μονομερούς σε πυρηνόφιλη προσβολή είναι τέτοιες, που είτε παρατηρούνται παράπλευρες αντιδράσεις, και αντιδράσεις τερματισμού, είτε δεν ευνοείται η διάδοση πολυμερισμού. Σε τέτοιες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη συναπαρχητών, επιδρά στη δραστικότητα του απαρχητή, βελτιώνοντας τον έλεγχο των αντιδράσεων αυτών.

Στον πολυμερισμό των (μεθ)ακρυλικών μονομερών με τη χρήση αλκυλολιθιακού απαρχητή, παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η απόσπαση α-υδρογόνου, ή η προσβολή του καρβονυλίου, οδηγούν σε πολυμερή με ευρεία κατανομή και μη ποσοτική κατανάλωση του μονομερούς.

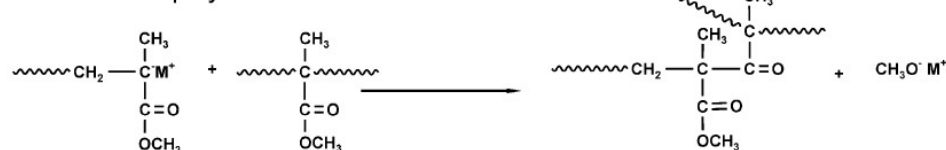
1. Initiator destruction



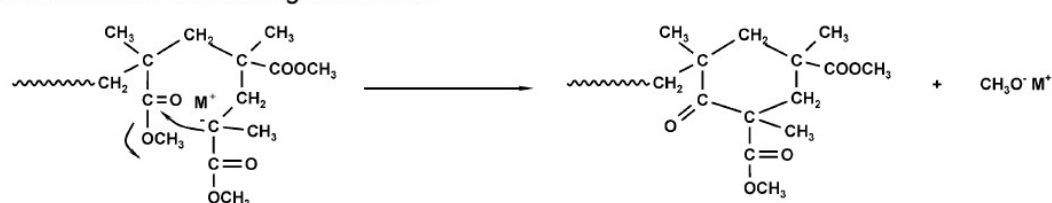
2. Monomer carbonyl attack



3. Inter-molecular polymer termination



4. Intra-molecular back-biting termination

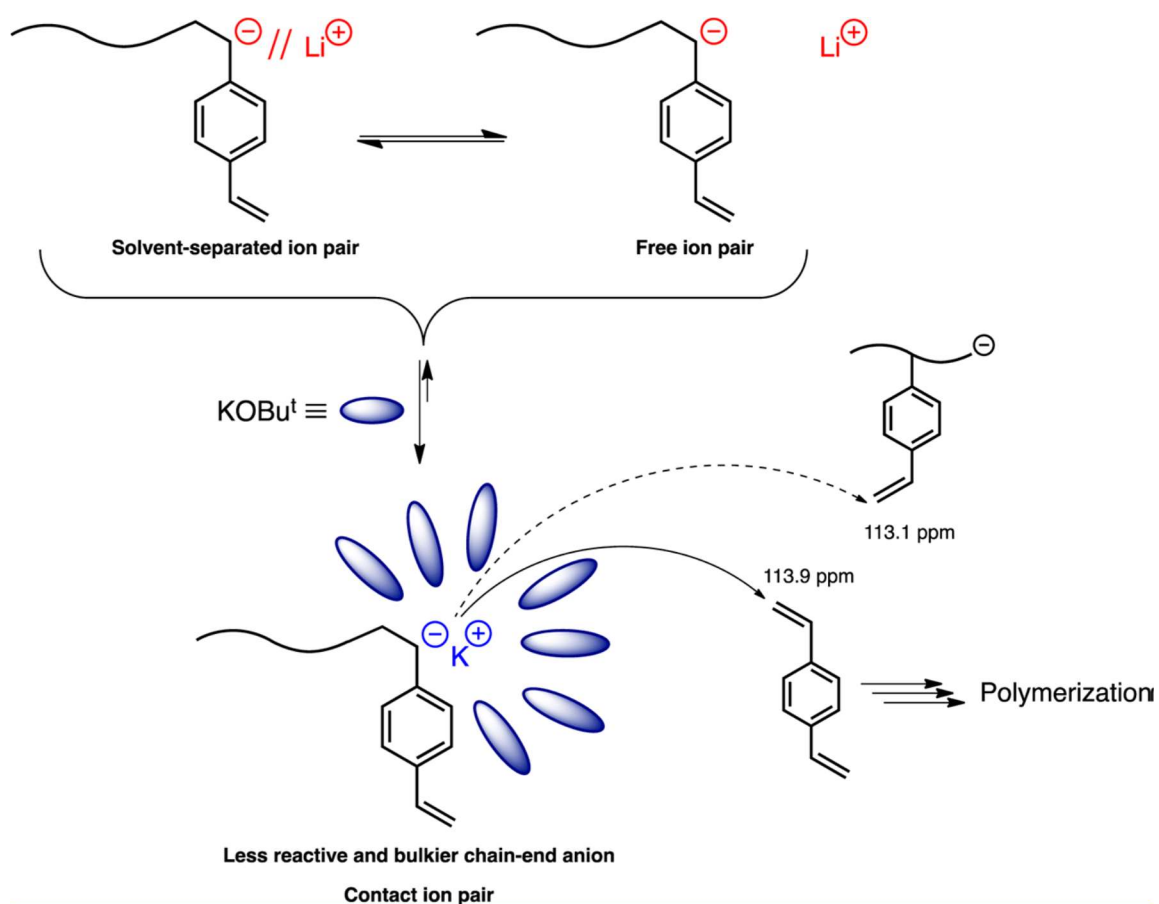


Αντίδραση 2: Παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού κατά τον πολυμερισμό των (μεθ)ακρυλικών μονομερών.

Κατά την έναρξη του πολυμερισμού τέτοιων μονομερών, η χρήση του 1,1 διφαινυλοξυλολιθίου έναντι του πολύ δραστικότερου βουτυλολιθίου αποτρέπει την

αντίδραση του ενεργού κέντρου με το καρβονύλιο του μονομερούς.¹³⁵ Παράλληλα, με την προσθήκη αλάτων όπως το LiCl,^{136,137} ή τα αλκοξειδία του λιθίου¹³⁸ στο διάλυμα του πολυμερισμού, η κατανομή των λαμβανόμενων πολυμερών βελτιώνεται σημαντικά. Παρόλο που η δράση των ουσιών αυτών δεν έχει διαλευκανθεί πλήρως, εικάζεται ότι δημιουργούν μ-σύμπλοκα με το ενεργό κέντρο, όπου δύο αντισταθμιστικά κατιόντα λιθίου γεφυρώνονται μεταξύ τους μέσω του οξυανιόντος. Σαν αποτέλεσμα, η δραστηριότητα του απαρχητή μεταβάλλεται και αποτρέπονται οι παράπλευρες αντιδράσεις.

Η δράση των ουσιών αυτών διαφαίνεται περισσότερο στον πολυμερισμό διδραστικών μονομερών όπως το διβινυλοβενζόλιο. Οι δύο διπλοί δεσμοί του μονομερούς αυτού δεν έχουν την ίδια δραστηριότητα έναντι πυρηνόφιλης προσβολής, καθώς μετά την προσβολή του πρώτου, το σύστημα σταθεροποίησης ανιόντος για την αντίδραση του δεύτερου βινυλίου είναι διαφορετικό. Παρουσία όμως κάποιου δραστικού απαρχητή και οι δύο δεσμοί του προσβάλλονται από το ενεργό κέντρο, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα δικτυωμένο πολυμερές. Με την προσθήκη όμως αλκοξειδίων του καλίου σε περίσσεια ως προς τον απαρχητή και διεξάγοντας τον πολυμερισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, η δραστηριότητα του ενεργού κέντρου είναι αρκετή για να προσβάλλει ένα μόνο δεσμό.



Αντίδραση 3: Πιθανή επίδραση του αλκόξυ-καλίου στον ελεγχόμενο πολυμερισμό του διβινυλοβενζολίου. Ο προσανατολισμός των πολικών μορίων γύρω από το ενεργό κέντρο μειώνει τη δραστηριότητά του, ευνοώντας έτσι τη διάδοση υπέρ της δικτύωσης. Οι μετατοπίσεις σε ppm ανταποκρίνονται σε φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$.¹³⁹

Ως αποτέλεσμα το πολυμερές που προκύπτει είναι γραμμικό με το δεύτερο βινύλιο του κάθε μονομερούς να παραμένει ανέγγιχτο. Στα αποτελέσματα αυτά έχει δοθεί ερμηνεία αντίστοιχη με την περίπτωση των ακρυλικών μονομερών καθώς εικάζεται ότι τα πολικά μόρια του συναππαρηγή προσανατολίζονται γύρω από το ανιόν, δημιουργώντας μία στεφάνη που ελαττώνει τη δραστηριότητα του ενεργού κέντρου.¹⁴⁰⁻¹⁴²

Σε άλλες περιπτώσεις όπως στον ανιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου, απαρηχητές με αντισταθμιστικό ανιόν λίθιο εκκινούν πολυμερισμό, καθώς όμως η συσσωμάτωση του οξυανιόντος με το λίθιο είναι υψηλότερη, το ενεργό κέντρο είναι ηπιότερο πυρηνόφιλο, και δεν ευνοείται η διάδοση του πολυμερισμού¹⁴³.

Μία στρατηγική για την αύξηση της κινητικής περιλαμβάνει την προσθήκη της φωσφαζίνης P4-tert-butyl. Το μόριο αυτό χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υψηλή βασικότητα ($pK_a=42.7$ σε ακετονιτρίλιο), αλλά με πολύ ήπιο πυρηνόφιλο χαρακτήρα, λόγω της υψηλής στερεοχημικής του παρεμπόδισης. Λόγω της τρισδιάστατης δομής του, συγκαταλέγεται σε μία κατηγορία μορίων τα οποία συμπλέκονται με ένα κατιόν, το οποίο μπορούν να «κρύψουν» στο εσωτερικό της δομής αυτής. Τα μόρια αυτά είναι γνωστά με τον ευρύτερο όρο κρυπτάνια (cryptands).^{144,145} Παρουσία λοιπόν αυτού του μορίου σε στοιχειομετρική αναλογία ως προς τον απαρχητή, το κατιόν λιθίου παγιδεύεται στο εσωτερικό του, με αποτέλεσμα την απογύμνωση του οξυανιόντος. Ως επακόλουθο η δραστηριότητα του ενεργού κέντρου αυξάνεται και η διάδοση του πολυμερισμού ευνοείται.

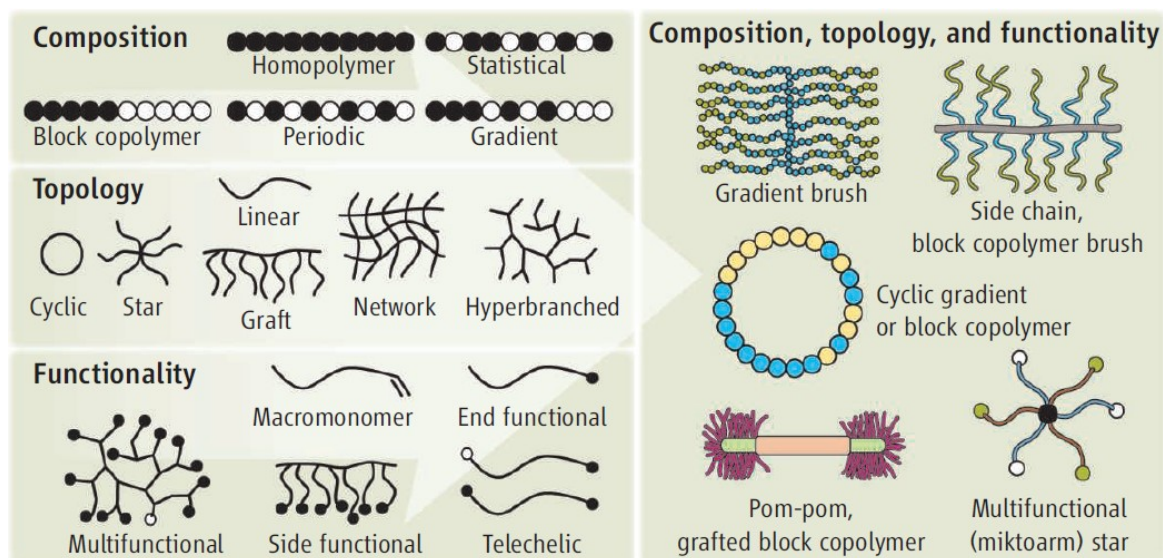
Εναλλακτικά, η χρήση κατιόντος καλίου αντί λιθίου, καθιστά το ενεργό κέντρο αρκετά δραστικό για τον πολυμερισμό αιθυλενοξειδίου, καθώς ο δεσμός καλίου οξυγόνου εμφανίζει μικρότερη συσσωμάτωση, προάγοντας έτσι τον πολυμερισμό.¹²⁸

Στην περίπτωση ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς όπου το αιθυλενοξείδιο πολυμερίζεται ως δεύτερη συστάδα με διαδοχική προσθήκη, ακολουθώντας τον πολυμερισμό ενός βινυλικού ή διενικού μονομερούς με απαρχητή λιθίου, μπορεί να γίνει *in situ* προσθήκη φωσφαζίνης ή η αλλαγή του λιθίου στο ενεργό κέντρο προς κάλιο με την προσθήκη ενός αλκόξυ καλίου. Πολλά από αυτά τα αντιδραστήρια όμως δρουν και τα ίδια ως απαρχητές για τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου και για το λόγο αυτό καλύτερα αποτελέσματα δίνουν στερεοχημικά παρεμποδισμένα αντιδραστήρια όπως το 2,6-δι-tert-βουτυλο-4-μεθυλοφαινοξυκάλιο.^{128,145}

1.3.1 ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ

Ένα από τα πλεονεκτήματα που μας δίνει ο «ζωντανός» χαρακτήρας του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω της απουσίας του σταδίου τερματισμού, είναι η ποσοτική προσθήκη ακραίων ομάδων στις πολυμερείς αλυσίδες¹⁴⁶. Κατ' αυτό τον τρόπο, και με τη χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων γίνεται δυνατή η εισαγωγή διακλαδώσεων μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων. Μορφολογικά, οι διάφορες

αυτές αρχιτεκτονικές μπορούν να χωριστούν σε κυκλικά, αστεροειδή, εμβολιασμένα, βούρτσες και δενδριμερή πολυμερή,¹⁴⁷ ενώ συνδυάζοντας διαφορετικά μονομερή ή/και ακραίες η ποικιλία των διαφορετικών πολυμερών που μπορούν να συντεθούν είναι απεριόριστη.¹⁴⁸

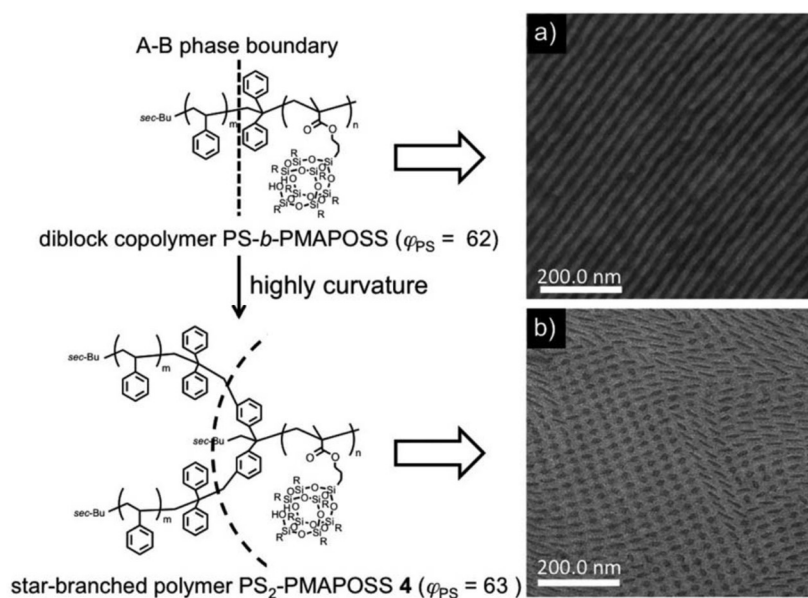


Εικόνα 5: Αριστερά, οι τρεις παράμετροι στην αρχιτεκτονική ενός πολυμερούς, σύσταση, τοπολογία και λειτουργικότητα. Δεξιά διάφοροι συνδυασμοί των παραμέτρων αυτών.¹⁴⁸

Η τροποποίηση της αρχιτεκτονικής ενός πολυμερούς ή συμπολυμερούς, μπορεί να επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του σε μακροσκοπικό επίπεδο, τόσο σε διαλύματα, τήγμα ή και στην στερεά κατάσταση.^{149,150} Πιο συγκεκριμένα, έχει αποδειχθεί ότι η πιο συμπαγής δομή των αστεροειδών πολυμερών και η αυξημένη ωσμωτική πίεση των κλάδων, τους προσδίδει συμπεριφορά που προσομοιάζει σκληρές σφαίρες περισσότερο από ότι τα ομόλογα τους γραμμικά πολυμερή^{151,152} ενώ και το σχήμα τους διαφέρει, με τα γραμμικά πολυμερή να λαμβάνουν περισσότερο ελλειπτική διαμόρφωση από τα αστεροειδή.¹⁵³ Το χαρακτηριστικό αυτό των αστεροειδών πολυμερών να προσομοιάζουν περισσότερο μία σκληρή σφαίρα, σχετίζεται άμεσα με τις εμπλοκές των μακρομορίων. Αυξάνοντας το πλήθος των κλάδων, οι εμπλοκές στο αστεροειδές πολυμερές μειώνονται και φτάνουν να είναι πολύ λιγότερες σε σχέση με ένα γραμμικό πολυμερές ίδιου μοριακού βάρους. Ως αποτέλεσμα, στα

αστεροειδή πολυμερή παρατηρείται μικρότερο εσωτερικό ιξώδες σε σχέση με τα γραμμικά.¹⁵⁴

Ακόμη, η αρχιτεκτονική έχει άμεση επίδραση και στο μικροφασικό διαχωρισμό των συμπολυμερών, μεταβάλλοντας τη σχέση της σύστασης με τη λαμβανόμενη μικροδομή.



Εικόνα 6: Μετάβαση από δισυσταδικό πολυμερές A-*b*-B σε μικτόκλωνου αστέρι A₂B. Η υψηλότερη ωσμωτική πίεση των κλάδων A από τη μία πλευρά της διεπιφάνειας, επιβάλλει την καμπύλωσή της και τη μεταβολή της μορφολογίας.¹⁵⁵

Αυξάνοντας τους κλάδους του ενός συστατικού έναντι του άλλου, επιβάλλεται μία αύξηση της καμπυλότητας στη διεπιφάνεια των δύο φάσεων αλλάζοντας τη λαμβανόμενη μικροδομή,¹⁵⁶ ενώ σε μικτόκλινα πολυμερή με πολλούς κλάδους και των δύο συστατικών έχει παρατηρηθεί μείωση των διαστάσεων που καταλαμβάνουν οι διαφορετικές φάσεις.¹⁵⁷ Σε συμπολυμερή όπου η μία συστάδα είναι κρυσταλλική, όπως σε μικτόκλινα αστέρια PS-PEO, έχει παρατηρηθεί ότι η μετάβαση από γραμμικά δισυσταδικά προς μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή επιφέρει αλλαγές στην κρυσταλλικότητα του PEO, λόγω της ωσμωτικής πίεσης των κλάδων και της αύξησης της διεπιφάνειας μεταξύ των δύο φάσεων, που δεν επιτρέπουν την ελεύθερη αναδιάταξη των αλυσίδων ώστε να κρυσταλλωθούν. Έτσι το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι δυνατό να μειωθεί και σε κάποιες περιπτώσεις η κρυσταλλικότητα να καταπιεστεί σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες.¹⁵⁸⁻¹⁶⁰

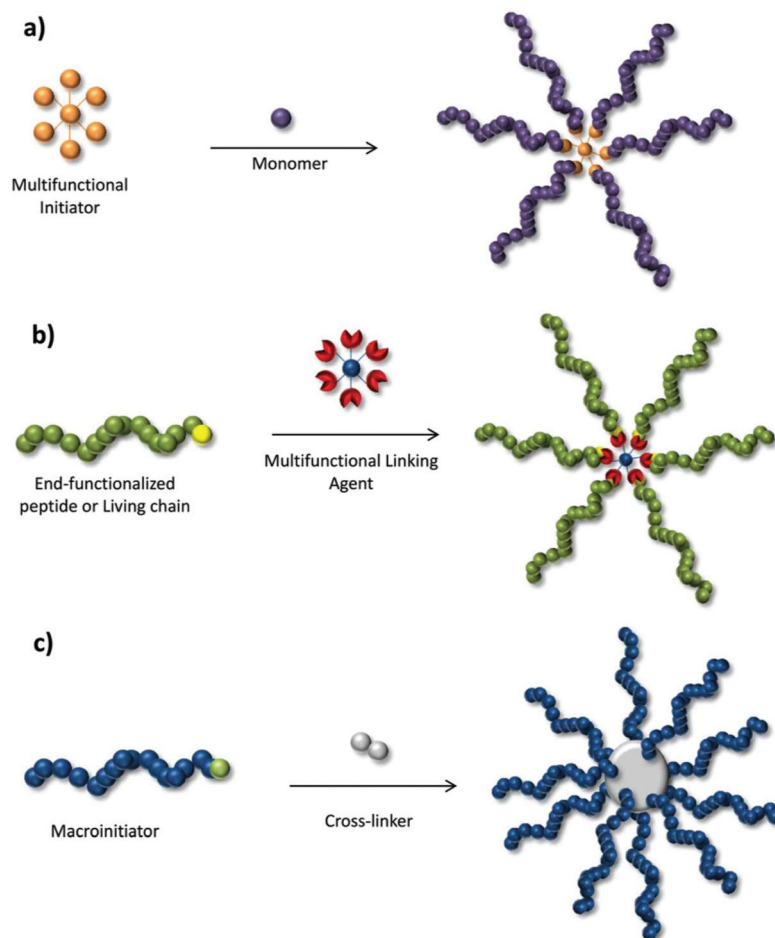
Τα χαρακτηριστικά αυτά των αστεροειδών πολυμερών τα έχουν κάνει πολύ χρήσιμα σε πληθώρα εφαρμογών, όπου είναι επιθυμητή η μερική τροποποίηση ή ακόμα και η σημαντική αναβάθμιση των ιδιοτήτων, που προσφέρουν τα ομόλογά τους γραμμικά πολυμερή. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντικατάσταση γραμμικών πολυμερικών προσθέτων στα λιπαντικά υγρά, από αστεροειδή πολυμερή. Ενώ είναι γνωστό ότι τα πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους μειώνουν την εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία αναλογικά με την αύξηση του μοριακού βάρους, οι μεγάλες τάσεις που συσσωρεύονται λόγω γραμμικότητας, προκαλούν διάσπαση των αλυσίδων με επακόλουθη υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Αντίθετα, τα αστεροειδή πολυμερή εμφανίζουν υψηλότερη αντοχή στις τάσεις, και συνεπώς προσφέρουν υψηλότερες επιδόσεις και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής.^{161,162} Ακόμη, οι μηχανικές ιδιότητες των θερμοπλαστικών ελαστομερών μπορούν να αναβαθμιστούν σημαντικά αυξάνοντας το μέτρο ελαστικότητας και τη συνολική τους αντοχή, μεταβαίνοντας από γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυισοβουτυλενίου-πολυστυρενίου (PS-*b*-PIB-*b*-PS) σε ασύμμετρα αστεροειδή συμπολυμερή με κλάδους αυτής της τρισυσταδικής δομής.¹⁶³

Τα δενδριμερή παρόλο που έχουν δομή παρόμοια με αυτή των αστεροειδών πολυμερών, παρουσιάζουν αντίστροφη συμπεριφορά όσον αφορά την ωσμωτική πίεση, η οποία στον πυρήνα είναι χαμηλή, και αυξάνεται προς την περιφέρεια καθώς οι κλάδοι πυκνώνουν. Μεταβαίνοντας σε δενδριμερή με περισσότερες γενιές, η ωσμωτική πίεση φτάνει σε μία κρίσιμη τιμή, όπου η κορώνα του δενδριμερούς αποκτά τόσο συμπαγή δομή ώστε δεν είναι δυνατόν να προστεθούν περεταίρω γενιές λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης.¹⁶⁴

Η δομή τους αυτή έχει προκαλέσει ερευνητικό ενδιαφέρον, κυρίως στην ιατρική, καθώς είναι δυνατόν να εγκλείσουν στο εσωτερικό τους μικρότερα μόρια όπως φαρμακευτικές ουσίες,^{165,166} γενετικό υλικό^{167,168} κ.α. ενώ επιλέγοντας τις κατάλληλες ακραίες ομάδες μπορεί να μεταβληθεί η διαλυτότητά τους και οι επιφανειακές τους ιδιότητες, αποκτώντας στόχευση. Στη στερεά κατάσταση, η ύπαρξη διαδοχικών διακλαδώσεων είναι δυνατό να μειώσει την κρυσταλλικότητά ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς, καθώς δεν είναι δυνατός ο προσανατολισμός των επιμέρους γραμμικών τμημάτων ώστε να κρυσταλλωθεί. Αυτή η ιδιότητα των

δενδριμερών τα κάνει χρήσιμα σε εφαρμογές όπως οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες.^{169,170}

Για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών συνήθως επιστρατεύονται τρεις διαφορετικές στρατηγικές. Μέσω πολυμερισμού από πολυδραστικό απαρχητή (Core first), μέσω τερματισμού με αντιδραστήριο σύζευξης (Arm first), και μέσω δικτυούμενων μονομερών.^{171,172} Η πρώτη τεχνική περιλαμβάνει τη σύνθεση ενός γραμμικού πολυμερούς, και στη συνέχεια τον τερματισμό του «ζωντανού» αυτού πολυμερούς με ένα πολυδραστικό αντιδραστήριων σύζευξης. Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται κατά κόρον, είναι αλογονίδια οργανικών ή οργανοπυριτικών ενώσεων.¹⁷³ Χρησιμοποιώντας πολυδραστικούς απαρχητές, όλοι οι κλάδοι πολυμερίζονται ταυτόχρονα, εκκινώντας από τον απαρχητή, ο οποίος αποτελεί το κέντρο του αστέρα, και εκτείνονται προς τα έξω.¹⁷⁴ Τέλος με τη χρήση των δικτυούμενων μονομερών, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του κλάδου, γίνεται διαδοχική προσθήκη ενός διδραστικού μονομερούς. Ως αποτέλεσμα αναπτύσσεται ένας δικτυωμένος πυρήνας περιβαλλόμενος από τους κλάδους. Κατά την προσθήκη των κλάδων, αυξάνεται η στερεοχημική παρεμπόδιση, η οποία τελικά εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη του αστεριού.¹⁷⁵ Η τεχνική αυτή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και αντίστροφα, συνθέτοντας αρχικά τον δικτυωμένο πυρήνα, και έπειτα πολυμερίζοντας τους κλάδους από την επιφάνειά του, κατά τρόπο παρόμοιο με τους πολυδραστικούς απαρχητές.¹⁷² Είναι ακόμη δυνατό να συνδυαστούν και οι δυο αυτές προσεγγίσεις, αρχικά συνθέτοντας κλάδους, προσθέτοντας το διδραστικό μονομερές για τη δημιουργία του αστεριού, και στη συνέχεια με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας μονομερούς, την ανάπτυξη ενός δεύτερου πληθυσμού κλάδων.^{158,176}



Εικόνα 7: Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών α) από πολυδραστικό απαρχητή, β) με αντιδραστήρια σύζευξης, γ) μέσω διδραστικού μονομερούς.¹⁷⁷

Συγκρίνοντας τις τρεις διαφορετικές τεχνικές μεταξύ τους, τα αντιδραστήρια σύζευξης συγκεντρώνουν τα περισσότερα πλεονεκτήματα όσον αφορά την ακρίβεια της δομής. Ειδικότερα, με τη χρήση χλωροσιλανίων με γνωστό αριθμό χλωρίων μπορούν να συντεθούν αστέρια με έως και μερικές εκατοντάδες κλάδους, διατηρώντας συγκριτικά μικρό πυρήνα και με καλά χαρακτηρισμένους κλάδους¹⁷⁸. Εν τούτοις, για μεγάλους πληθυσμούς κλάδων, αυξάνεται σημαντικά ο χρόνος αντίδρασης, φτάνοντας έως και μήνες για την ολοκλήρωση της, ενώ απαιτείται και η σύνθεση των χλωροσιλανίων. Οι πολυδραστικοί απαρχητές επιτρέπουν τη γρήγορη σύνθεση αστεριών με γνωστό αριθμό κλάδων, λόγω όμως φαινομένων συσσωμάτωσης δεν επιτρέπουν τη σύνθεση αστεριών με μεγάλους πληθυσμούς κλάδων. Επίσης η ομοιογένεια των κλάδων είναι αδύνατον να επιβεβαιωθεί χωρίς να αποκοπούν, ενώ και η σύνθεση των απαρχητών είναι εξαιρετικά πολύπλοκη. Η σύνθεση μέσω διδραστικών μονομερών υπολείπεται σε δομική ομοιογένεια καθώς τα πολυμερή που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από κατανομή στο πλήθος των

κλάδων, πλην όμως ο κάθε κλάδος είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί πριν το σχηματισμό του αστεριού σε αντίθεση με τους πολυδραστικούς απαρχητές, και η διαδικασία σύνθεσης συνδυάζει την ευκολία και το σύντομο χρόνο αντίδρασης με τη μειωμένη τιμή των αντιδραστηρίων. Η ανάπτυξη όμως δεύτερου πληθυσμού κλάδων από τον πυρήνα, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης από τους ήδη υπάρχοντες κλάδους και της «παγίδευσης» κάποιων ενεργών κέντρων στο εσωτερικό του πυρήνα, είναι μη συμμετρική. Παράλληλα η ανομοιογένεια μεγέθους μεταξύ των αστεριών, δημιουργεί μία διαβάθμιση της κατανάλωσης του μονομερούς, με τα μικρότερα και λιγότερο παρεμποδισμένα αστέρια έχουν αναλογικά περισσότερα και πιο προσβάσιμα κέντρα, οδηγώντας σε ανομοιογένεια σύστασης μεταξύ των δύο πληθυσμών στο τελικό πολυμερές.

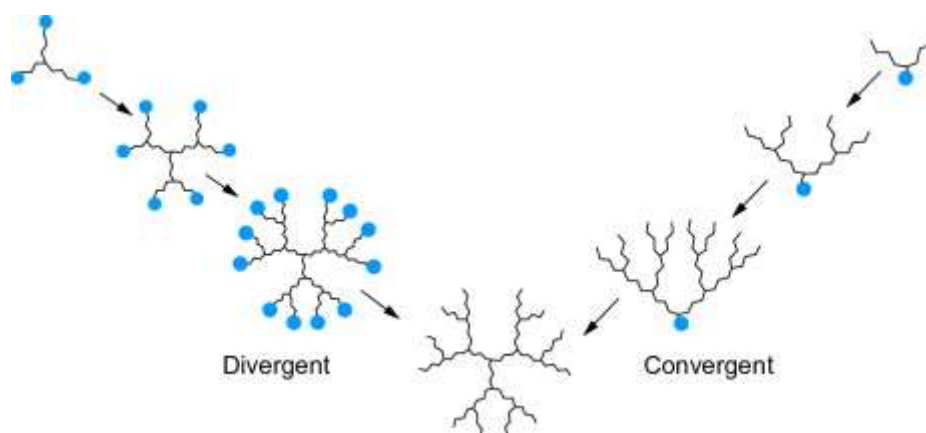
Το πλήθος κλάδων f των αστεριών που συντίθενται με διδραστικά μονομερή δεν είναι εκ των προτέρων γνωστό όπως στα αστέρια με τα χλωροσιλάνια, μπορεί όμως να υπολογιστεί η μέση τιμή του μέσω του τύπου:

$$f = \frac{\bar{M}_{W,star}}{\bar{M}_{W,linear} + m_0 [DVB]/[LE]}$$

Όπου $M_{W,star}$, $M_{W,linear}$ και m_0 , τα μοριακά βάρη του αστεριού, του κλάδου και του DVB, ενώ ο λόγος $[DVB]/[LE]$ μας δίνει την περίσσεια του διδραστικού μονομερούς ως προς τα ενεργά κέντρα.

Τα δενδριμερή είναι μία κατηγορία διακλαδισμένων πολυμερών, τα οποία δομικά τοποθετούνται μεταξύ των αστεροειδών και των εμβολιασμένων. Σχηματικά αποτελούνται από κλάδους αγκυροβολημένους σε ένα κεντρικό κόμβο, οι οποίοι σε τακτά διαστήματα υφίστανται αλληπάλληλους διπλασιασμούς, καταλήγοντας σε μία κορώνα αρκετά πλουσιότερη σε κλάδους απ' ό τι ο πυρήνας¹⁷⁸. Παρόλο που σε διαλύματα λαμβάνουν διαμόρφωση παρόμοια με των αστέρων, η αύξηση του πλήθους των κλάδων αναλογικά με την απόσταση από το κέντρο, επιφέρει μια σταθερή πυκνότητα πολυμερικών αλυσίδων, εν αντιθέσει με τους αστέρες, όπου παρατηρείται μία ελάττωση της πυκνότητας των μακρομοριακών αλυσίδων απομακρυνόμενοι από τον πυρήνα.

Οι επικρατέστερες τεχνικές για τη σύνθεση δενδριμερών πολυμερών συνοψίζονται σε δύο προσεγγίσεις. Την αποκλίνουσα, όπου από έναν πολυδραστικό απαρχητή συντίθεται η πρώτη γενιά κλάδων και έπειτα εισάγεται ένας κόμβος, ο οποίος διπλασιάζει τα ενεργά κέντρα για τον πολυμερισμό της επόμενης γενιάς.¹⁷⁹ Κατά την συγκλίνουσα, αρχικά συντίθενται γραμμικά πολυμερή, τα οποία πρόκειται να αποτελέσουν την κορώννα του δενδριμερούς, και στη συνέχεια συζευγνύονται σε κόμβους, από τους οποίους εκκινείται ο πολυμερισμός της επόμενης γενιάς κλάδων, με την τελευταία σύζευξη να αποτελεί τον πυρήνα του δενδριμερούς¹⁸⁰.



Εικόνα 8: Αποκλίνουσα μέθοδος σύνθεσης δενδριμερών (αριστερά) και συγκλίνουσα (δεξιά).¹⁸¹

Αν και οι δύο τεχνικές είναι εξίσου πειραματικά απαιτητικές, καθεμία εμφανίζει κατά περίπτωση πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα, κάνοντάς την καταλληλότερη για την εκάστοτε σύνθεση. Επιγραμματικά, η αποκλίνουσα μέθοδος είναι περισσότερο επιρρεπής σε αποκλίσεις από τη θεωρητική δομή, σε δενδριμερή με περισσότερες γενιές, αφού σε κάθε γενιά τα ενεργά κέντρα ανά μόριο πολλαπλασιάζονται. Έτσι οι παράπλευρες αντιδράσεις και αντιδράσεις τερματισμού ευνοούνται στατιστικά σε κάθε γενιά, αλλοιώνοντας τη συμμετρία όλων των επόμενων γενεών, με συσσωρευτική επίδραση. Παράλληλα, η επίδραση της αλλοίωσης αυτής στα μοριακά χαρακτηριστικά (μοριακό βάρος, διαστάσεις, χημική συμπεριφορά) της επόμενης γενιάς, μειώνεται ποσοσιαία καθώς προστίθενται νέες γενιές, και δεν επαρκεί για τον καθαρισμό του επιθυμητού προϊόντος δενδριμερούς από τα ατελή παραπροϊόντα με τεχνικές που βασίζονται στις διαφοροποιήσεις αυτές (κλασματοποίηση, χρωματογραφία στήλης). Η συγκλίνουσα μέθοδος αν και παρουσιάζει αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση για τη σύνθεση πολυμερών με

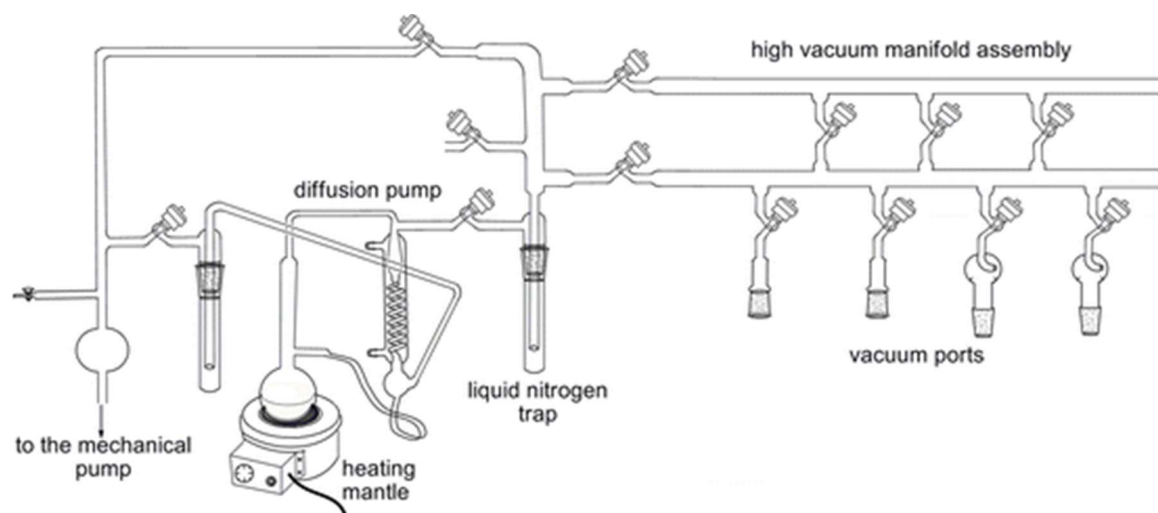
περισσότερες γενιές, εν τούτοις η σημαντική διαφοροποίηση στα μοριακά χαρακτηριστικά μεταξύ του προϊόντος σύζευξης σε κάθε γενιά και των παραπροϊόντων, είναι πολύ υψηλότερη από ότι στην αποκλίνουσα μέθοδο, κάνοντας δυνατό τον καθαρισμό από τα παραπροϊόντα με τις τεχνικές που προαναφέρονται. Έτσι η συγκλίνουσα μέθοδος προτιμάται για τη σύνθεση καλά καθορισμένων δενδριμερών, έχει όμως μικρή απόδοση λόγω της υψηλότερης απώλειας κατά τον καθαρισμό, ενώ η αποκλίνουσα μέθοδος ενδείκνυται για υψηλότερης απόδοσης συνθέσεις, θυσιάζοντας όμως την καλά καθορισμένη δομή.^{182,183}

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΤΕΧΝΙΚΗ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ

Όπως περιγράφηκε και στο κεφάλαιο του ανιοντικού πολυμερισμού, για να μπορέσουμε να εκμεταλλευθούμε στο έπακρο τον «ζωντανό» του χαρακτήρα, οι αντιδράσεις αυτές θα πρέπει να γίνονται απουσία κάθε ίχνους αέρα, υγρασίας ή άλλων προσμίξεων που πιθανόν να υπάρχουν μέσα σε μία συσκευή. Η διάταξη η οποία χρησιμοποιείται αφενός για την αφαίρεση του αέρα από το εσωτερικό συσκευών, τα αντιδραστήρια και τους διαλύτες, καθώς επίσης για αποστάξεις υπό κενό είναι η γραμμή υψηλού κενού.

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από μία σειρά εσμυρισμένων συνδέσμων στους οποίους προσαρμόζονται οι συσκευές, και καταλήγουν μέσω μιας παγίδας πτητικών υγρών σε μία αντλία διαχύσεως υδραργύρου και μία περιστροφική αντλία λαδιού, συνδεδεμένες σε σειρά. Τα διάφορα τμήματα της γραμμής μπορούν να απομονωθούν με στρόφιγγες υψηλού κενού και έτσι να γίνουν παράλληλα διαφορετικές εργασίες όπως απαερώσεις και αποστάξεις.



Εικόνα 9: Γραμμή υψηλού κενού με αντλία διαχύσεως υδραργύρου.

Αρχικά η αντλία λαδιού εφαρμόζει στο σύστημα υποπίεση της τάξεως των 10^{-5} - 10^{-6} bar. Η πίεση αυτή μπορεί να ελαττωθεί περαιτέρω μέσω της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου. Η αντλία αυτή, αποτελείται από ένα κύκλωμα

ατμοποίησης και επανασυμπύκνωσης υδραργύρου, το οποίο παρεμβάλλεται μεταξύ της αντλίας λαδιού και της υπόλοιπης γραμμής κενού. Η λειτουργία της βασίζεται στην δημιουργία μιας ροής ατμών υδραργύρου υψηλής ταχύτητας (jet), η οποία εμποδίζει την διάχυση αερίων στην αντίθετη κατεύθυνση. Έτσι τα αέρια που βρίσκονται στην είσοδο της αντλίας διαχύσεως, συμπαρασύρονται προς την έξοδο όπου συλλέγονται από την αντλία λαδιού. Κατ' αυτόν τον τρόπο εφαρμόζεται στη γραμμή, κενό της τάξεως των 10^{-9} bar, όσο δηλαδή και η τάση ατμών υδραργύρου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επιλογή του υδραργύρου ως μέσου λειτουργίας της αντλίας έγκειται στο ότι όντας υγρός, με χαμηλό σημείο ζέσεως, υψηλό ατομικό βάρος και χημική σταθερότητα, μπορεί εύκολα να ατμοποιηθεί και να επανασυμπυκνωθεί, ενώ η ροή των ατμών του έχουν υψηλή ορμή και δύσκολα θα αντιδράσει με τα διάφορα αντιδραστήρια με τα οποία έρχεται σε επαφή. Τα τελευταία χρόνια όμως, η χρήση του υδραργύρου στις αντλίες διαχύσεως τείνει να εγκαταλειφθεί λόγω της υψηλής τοξικότητας των ατμών του σε περίπτωση ατυχήματος, και αντικαθίσταται από πιο φιλικά στο περιβάλλον οργανικά και οργανοπυριτικά λάδια.

Ακριβώς πριν την αντλία διαχύσεως υδραργύρου τοποθετείται μία παγίδα, η οποία ψύχεται με υγρό άζωτο και συλλέγει όλα τα πτητικά υγρά, αποτρέποντάς τα από το να έρθουν σε επαφή με τον υδράργυρο ή τα λάδια των αντλιών κενού, αφού υπάρχει κίνδυνος να αντιδράσουν με τον υδράργυρο ή με τα λάδια της αντλίας, υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του κενού. Επίσης εμποδίζει την μετακίνηση ατμών υδραργύρου προς το τμήμα που συνδέονται οι συσκευές.

Καθ' όλη την διάρκεια των εργασιών που γίνονται στη γραμμή, το κενό ελέγχεται με τη χρήση μίας γεννήτριας υψηλής τάσης και συχνότητας (tesla coil). Πλησιάζοντας το tesla coil στην γραμμή κενού, αν στο εσωτερικό της υπάρχει αέρας, αυτός ιονίζεται και παρατηρούμε μία γαλάζια εκκένωση στην περιοχή της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου, σε συνδυασμό με έναν έντονο ηλεκτρικό ήχο. Καθώς όμως το κενό αποκαθίσταται, αρχικά χάνεται η οπτική ένδειξη, ενώ αργότερα και ο θόρυβος φθίνει. Μία άλλη εξ ίσου σημαντική λειτουργία του tesla coil είναι ο εντοπισμός μικροσπών, οι οποίες συνήθως δημιουργούνται κατά την κατασκευή των συσκευών και είναι δύσκολα ορατές με γυμνό μάτι. Έτσι κάθε συσκευή πριν χρησιμοποιηθεί, συνδέεται στην γραμμή κενού, αφαιρείται ο αέρας από το εσωτερικό της και με το tesla coil σαρώνεται η κάθε συγκόλληση. Παρουσία

αέρα στο εσωτερικό της συσκευής, αυτός ιονίζεται και φωτοβολεί, ενώ παράλληλα ο σπινθήρας που δημιουργείται παράγει έντονο ήχο. Αφού αφαιρεθεί ο αέρας, τα φαινόμενα αυτά απουσιάζουν. Στην περίπτωση που υπάρχει κάποια μικροσκοπική οπή σε κάποια συγκόλληση, η διαρροή αέρα προς το εσωτερικό της συσκευής δημιουργεί ένα αγωγίμο κανάλι, οπότε ο σπινθήρας εντοπίζεται σε αυτήν. Τότε η συσκευή αποσυνδέεται από τη γραμμή κενού και επιδιορθώνεται.

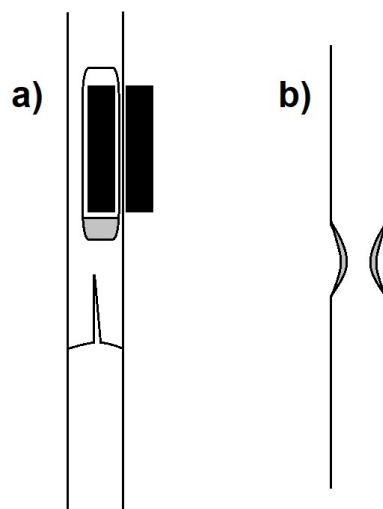


Εικόνα 10: Σπινθηριστής ελέγχου κενού και μικροοπών (Tesla).

Στα πλαίσια της διεξαγωγής πειραμάτων υπό υψηλό κενό, τόσο η επιμέρους φύλαξη των αντιδραστηρίων όσο και ο χειρισμός κατά την προσθήκη τους σε μία αντίδραση, αποτελούν μία πρόκληση, καθώς οι τεχνικές που εφαρμόζονται σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, είναι αδύνατον να προσαρμοστούν. Έτσι απαιτείται η εφαρμογή τεχνικών υαλουργίας, τόσο κατά την απομόνωση των αντιδραστηρίων όσο και κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, αποκλείοντας έτσι οποιαδήποτε πρόσμειξη από το να εισχωρήσει στο εσωτερικό μίας συσκευής.

Πιο αναλυτικά, οι συσκευές οι οποίες χρησιμοποιούνται είναι ενιαίες, χωρίς σημεία σύνδεσης με εσφυρίσματα κτλ. Έτσι για να απομονωθεί υπό κενό μια αμπούλα με κάποιο αντιδραστήριο ή ένα μεγαλύτερο τμήμα μιας συσκευής, αυτό συνδέεται με τον κύριο όγκο της συσκευής μέσω ενός γυάλινου σωλήνα που φέρει μία στένωση με παχύ τοίχωμα (constriction). Θερμαίνοντας τη στένωση εξωτερικά με έναν πυρσό, μειώνεται το ιξώδες του γυαλιού και λόγω της ελαττωμένης πίεσης

στο εσωτερικό της συσκευής, η στένωση κλείνει, απομονώνοντας και τελικά αποκόπτοντας τα επιμέρους τμήματα της συσκευής.



Εικόνα 11: α) Break seal, β) Στένωση.

Στην αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή ένα αντιδραστήριο πρόκειται να μεταφερθεί από ένα κλειστό διαμέρισμα μίας συσκευής σε ένα άλλο, αυτά συνδέονται μέσω ενός γυάλινου σωλήνα που φέρει ένα εύθραυστο γυάλινο διάφραγμα (break seal), το οποίο διαχωρίζει τα δύο διαμερίσματα. Δίπλα στο διάφραγμα αυτό βρίσκεται ένας ραβδόμορφος μαγνήτης κλεισμένος σε γυαλί (breaker) ο οποίος συγκρατείται επαγωγικά με έναν δεύτερο μαγνήτη εξωτερικά της συσκευής. Έτσι όταν πρόκειται να γίνει η προσθήκη του αντιδραστηρίου, το διάφραγμα διαρρηγνύεται καθοδηγώντας τον breaker με τον εξωτερικό μαγνήτη.

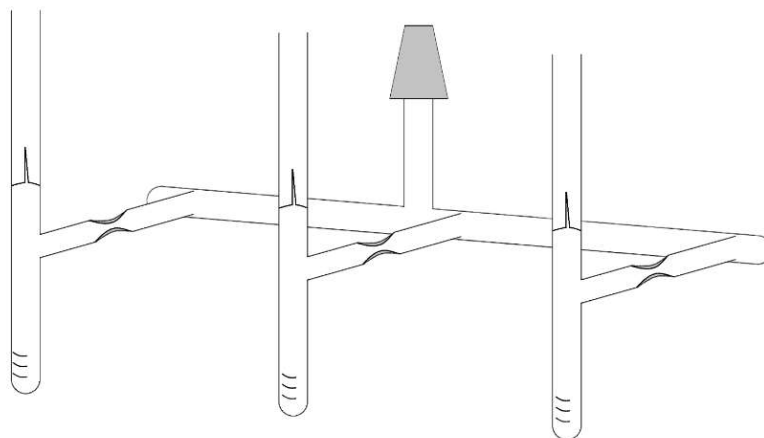
2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η πλειοψηφία των αντιδραστηρίων που εμπλέκονται σε μία σύνθεση ανιοντικού πολυμερισμού, όπως απαρχητές, μονομερή ή άλλα πρόσθετα, είναι απαραίτητο να περάσουν από κάποια στάδια καθαρισμού ώστε να απαλλαγούν από προσμίξεις. Τέτοιες προσμίξεις μπορεί να είναι είτε παρεμποδιστές που αποτρέπουν τον ανεπιθύμητο πολυμερισμό των μονομερών κατά την αποθήκευση, ή ανεπιθύμητες ακαθαρσίες και παραπροϊόντα.

2.2.1 ΜΟΝΟΜΕΡΗ

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλους τους πολυμερισμούς ήταν εμπορικά διαθέσιμα και όπως προαναφέρθηκε πρέπει να περάσουν από κάποιον καθαρισμό ώστε να απαλλαγούν τόσο από παρεμποδιστές, όσο και από ανεπιθύμητες προσμίξεις (π.χ. υγρασία, διαλυμένος αέρας κ.τ.λ.). Με τον τρόπο αυτό απαλλασσόμαστε από παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού, οι οποίες είναι ικανές να αλλοιώσουν τα δομικά και μοριακά χαρακτηριστικά του τελικού πολυμερούς.

Γενικά η διαδικασία που ακολουθείται για τον καθαρισμό ενός μονομερούς που πρόκειται να πολυμεριστεί ανιοντικά, συμπεριλαμβάνει την απομάκρυνση της υγρασίας με κάποιο ξηραντικό, την απαέρωση του μέσω της γραμμής υψηλού κενού και τέλος η αντίδρασή του με ένα αντιδραστήριο (συνήθως οργανομεταλλικό σύμπλοκο που δρα ως απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού) ώστε να δεσμευθούν όλες οι ανεπιθύμητες προσμίξεις. Η μεταφορά από το ξηραντικό στον απαρχητή και τέλος στην αμπούλα συλλογής του, γίνεται με κλασματική απόσταξη του μεσαίου κλάσματος, οπότε τόσο τα πτητικά παραπροϊόντα του καθαρισμού όσο και τα λιγότερο ή μη πτητικά δεν μεταφέρονται στο επόμενο στάδιο. Οι αμπούλες των μονομερών είναι βαθμονομημένες για να γνωρίζουμε την ακριβή ποσότητα του μονομερούς που έχουμε απομονώσει και βρίσκονται συνδεδεμένες σε μία συσκευή μέσω μίας στένωσης, οπότε αποκόπτοντας τις από τη συσκευή με σύντηξη, στεγανοποιούνται.



Εικόνα 12: Συσκευή απομόνωσης καθαρισμένων μονομερών.

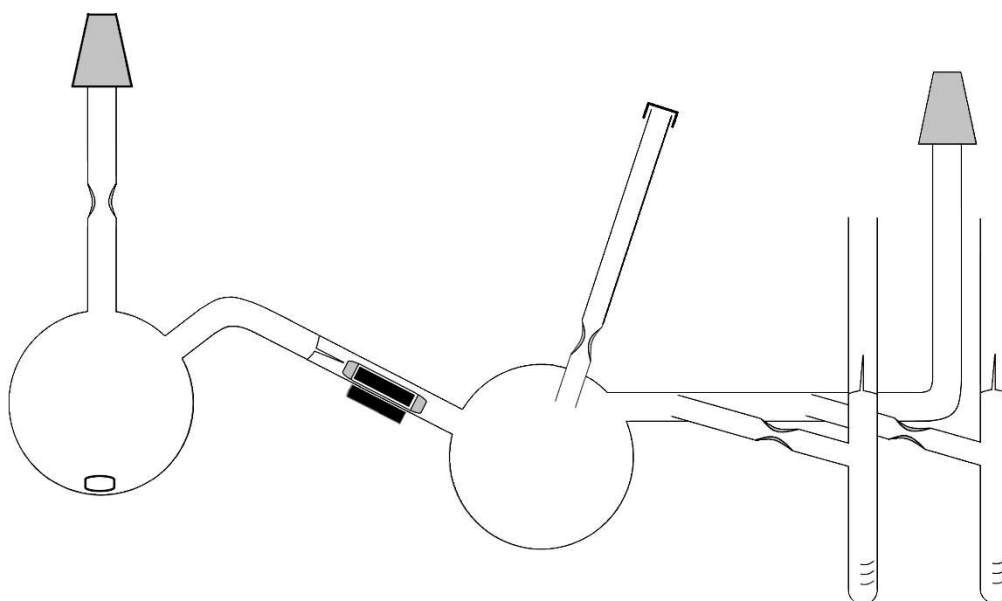
Τα μονομερή μετά τον καθαρισμό τους αποθηκεύονται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αναλόγως με την ευαισθησία του κάθε μονομερούς, ο χρόνος που μπορεί να αποθηκευτεί μέχρις ότου χρησιμοποιηθεί, ποικίλει από κάποιες ώρες μέχρι και επ' αόριστον αναλόγως με τη σταθερότητα του εκάστοτε μονομερούς.

2.2.1.1 ΣΤΥΡΕΝΙΟ

Το στυρένιο (σ.ζ.: $145\text{ }^{\circ}\text{C}$) αρχικά τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με CaH_2 για 24 ώρες υπό ανάδευση το οποίο αντιδρά με την υγρασία. Μία δεύτερη φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και προστίθεται σε αυτήν διβουτυλο-μαγνήσιο $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}]$ 2.5M σε εξάνιο σε αναλογία 5% V/V. Αφού απομακρυνθεί το εξάνιο μέσω της γραμμής υψηλού κενού, το στυρένιο απαερώνεται και αποστάζεται στην δεύτερη φιάλη, στην οποία παραμένει για ακόμα 4 ώρες υπό ανάδευση. Αφού απαερωθεί ακόμα μία φορά, αποστάζεται εν τέλει σε βαθμονομημένες αμπούλες οι οποίες αποθηκεύονται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το στυρένιο είναι σχετικά σταθερό μονομερές και μπορεί να διατηρηθεί για αρκετούς μήνες στη θερμοκρασία αυτή χωρίς να αυτοπολυμεριστεί.

2.2.1.2 ΔΙΒΙΝΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ

Κατ' αντιστοιχία με το στυρένιο γίνεται και ο καθαρισμός του διβινυλοβενζολίου (divinylbenzene, DVB) αρχικά με CaH_2 και στη συνέχεια με διβουτυλομαγνήσιο $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}]$. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το μονομερές αυτό είναι αρκετά πιο ευαίσθητο από το στυρένιο σε αυτοπολυμερισμό, ενώ παρουσιάζει αρκετά υψηλότερο σημείο ζέσεως ($195\text{ }^\circ\text{C}$). Για τους λόγους αυτούς ο καθαρισμός του με διβουτυλομαγνήσιο γίνεται σε παγόλουτρο για μισή ώρα, το οποίο παραμένει και κατά την απόσταξή του στην αμπούλα συλλογής, ώστε να μην αυτοπολυμεριστεί. Ως εκ τούτου η απόσταξή του γίνεται με μία τροποποιημένη συσκευή η οποία ελαχιστοποιεί τις αποστάσεις, καθώς η απόσταξή του δια μέσου της γραμμής θα ήταν αδύνατη. Λόγω της μεγάλης ευαισθησίας του μονομερούς αυτού, στην αμπούλα στην οποία συλλέγεται αποστάζεται και μία ποσότητα διαλύτη και στη μορφή αυτή μπορεί να αποθηκευτεί στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ για μερικές μόνο ημέρες.



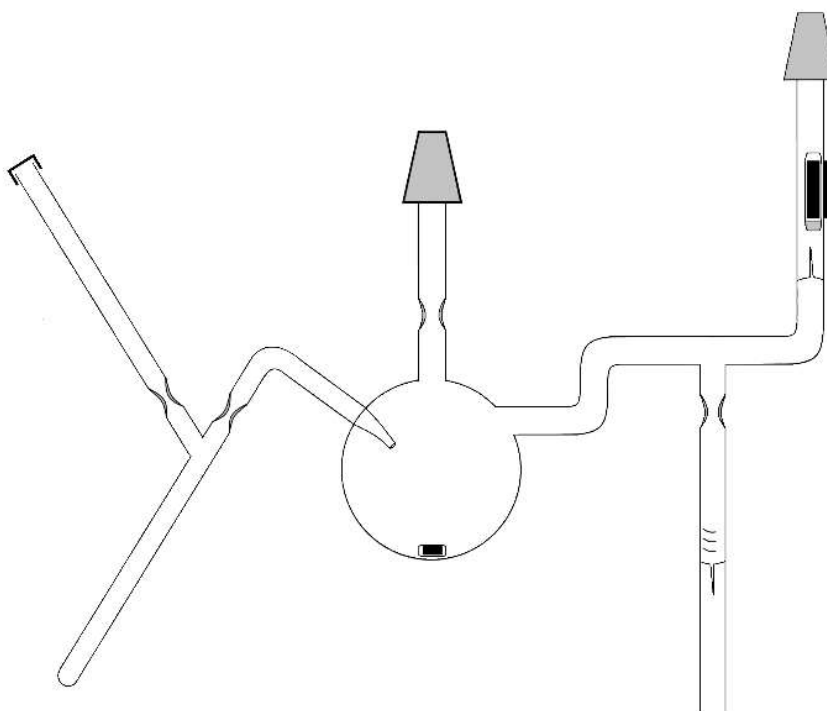
Εικόνα 13: Συσκευή καθαρισμού και συλλογής DVB.

2.2.1.3 1,1-ΔΙΦΑΙΝΥΛΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Το μονομερές αυτό λόγω της στερεοχημικά παρεμποδισμένης δομής του, ανήκει στην κατηγορία των μονομερών που έχουν μηδενική σταθερά ομοπολυμερισμού. Είναι δυνατόν δηλαδή να πολυμεριστεί μόνο παρουσία και

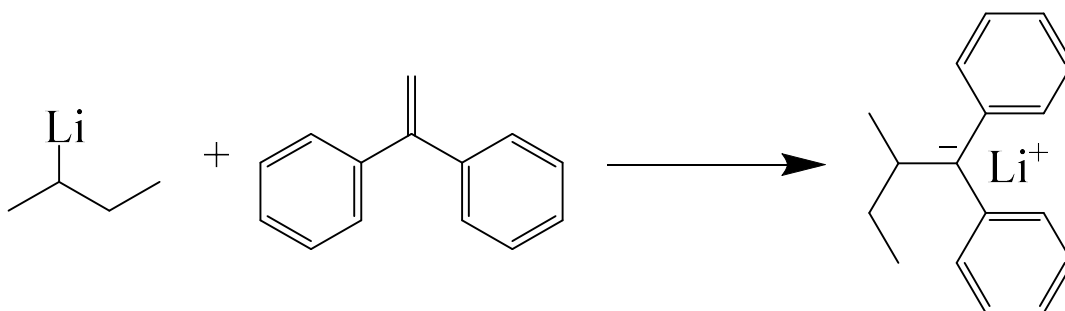
κάποιου δεύτερου μονομερούς. Το γεγονός αυτό το καθιστά πολύ χρήσιμο μονομερές στις περιπτώσεις που θέλουμε να προσθέσουμε μία και μόνο μονάδα στο ενεργό κέντρο του πολυμερισμού.

Επίσης λόγω της δομής του, εμφανίζει εξαιρετικά υψηλό σημείο ζέσεως (271°C), είναι όμως θερμικά σταθερό, ακόμα και σε αυξημένες θερμοκρασίες. Για τον καθαρισμό του διφαινυλοαιθυλενίου (diphenylethylene, DPE) χρησιμοποιείται επίσης μία συσκευή short path.



Εικόνα 14: Συσκευή καθαρισμού και απομόνωσης DPE.

Αρχικά εισάγεται το DPE στη συσκευή και συνδέεται στην γραμμή κενού. Απαερώνεται, και από το λαστιχένιο πώμα εισάγεται στη συσκευή βουτυλόλιθιο σε εξάνιο. Αφού πλυθεί και απομακρυνθεί το στέλεχος έκχυσης με σύντηξη, η συσκευή αποκόπτεται από τη γραμμή κενού. Στη συνέχεια το βουτυλόλιθιο εισάγεται στάγδην στο DPE υπό συνεχή ανάδευση, έως ότου αποκτήσει ένα παραμένον πορφυρό χρώμα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το *sec*-BuLi έχει αντιδράσει με όποια ακαθαρσία ή πρόσμειξη δραστικότερη του DPE, και έχει αρχίσει να σχηματίζεται ως προϊόν το 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.

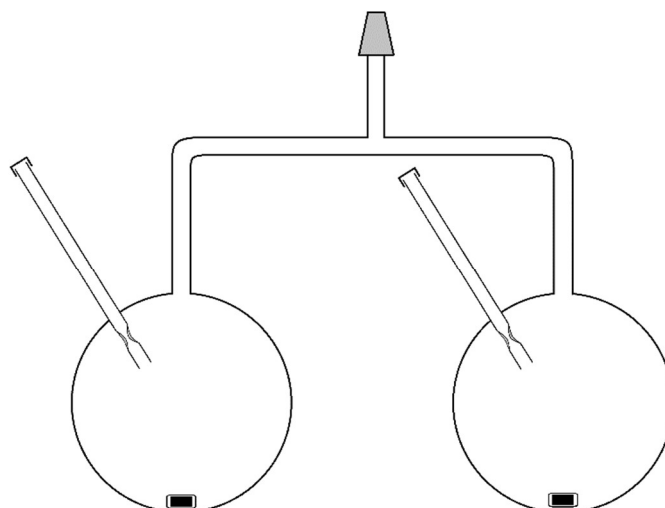


Αντίδραση 4: Αντίδραση ενεργοποίησης απαρχητή 1,1-διφαινυλεξυλολίθιο.

Στη συνέχεια η συσκευή συνδέεται στη γραμμή κενού από το δεύτερο εσμύρισμα και αφού σπάσουμε το γυάλινο διάφραγμα, απομακρύνεται το εξάνιο στη γραμμή κενού και η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 85 °C ενώ η αμπούλα ψύχεται με υγρό άζωτο. Έτσι αποστάζει μόνο το καθαρό μονομερές. Αφού συλλεχθεί η επιθυμητή ποσότητα, η αμπούλα σφραγίζεται και απομονώνεται από τη συσκευή με πύρωση στη στένωση Z. Επειδή το DPE συνήθως προστίθεται σε πολυμερισμούς ισομοριακά με τον απαρχητή, αυτό αραιώνεται σε αμπουλοσυσκευή, οι οποία φυλάσσεται στους -20 °C επ' αόριστο.

2.2.1.4 ΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟ

Το αιθυλενοξείδιο (ethylene oxide, EO) είναι ένα αέριο μονομερές (σ.ζ.: 11 °C) και εξαιρετικά τοξικό. Για τον λόγο αυτό ο χειρισμός του απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη σημείο ζέσεώς του, ή η παροχή από την οβίδα με αυξημένη ροή μπορεί να οδηγήσει σε απότομη εκτόνωση με καταστροφικές συνέπειες.



Εικόνα 15: Συσκευή καθαρισμού αιθυλενοξειδίου.

Αρχικά προσαρμόζεται στη γραμμή κενού η οβίδα του μονομερούς και μία συσκευή που αποτελείται από δύο φιάλες, στις οποίες αφού απαερωθούν, ενίουμε σε καθεμιά 10% V/V n-BuLi (2.5M σε εξάνιο) ως προς το ΕΟ που πρόκειται να εισάγουμε. Έπειτα, αφού απομακρυνθεί το εξάνιο στη γραμμή κενού, ψύχουμε τη μία από τις δύο φιάλες με λουτρό ισοπροπανόλης $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανοίγουμε την οβίδα για μικρά χρονικά διαστήματα ώστε να δώσουμε χρόνο στο αέριο που απελευθερώνεται στο εσωτερικό της γραμμής κενού να συμπυκνωθεί στην ψυχόμενη φιάλη. Αφού συλλέξουμε την επιθυμητή ποσότητα, το μονομερές ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται και αφήνεται να αντιδράσει για μία ώρα υπό ανάδευση σε παγόλουτρο με NaCl, στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αποστάζεται στη συνέχεια στη δεύτερη φιάλη, όπου αφού επαναληφθεί η απαέρωση, αφήνεται να αντιδράσει για μία ακόμη ώρα και μετά από ακόμη μία απαέρωση συλλέγεται σε βαθμονομημένες αμπούλες. Το μονομερές αυτό φυλάσσεται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως ότου χρησιμοποιηθεί.

2.2.2 ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται ο καθαρισμός και η μεταχείριση των διαλυτών που εμπλέκονται σε μία αντίδραση ανιοντικού πολυμερισμού. Καθότι

αυτές οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε αραιά διαλύματα, είναι κρίσιμο οι προσμίξεις που περιέχουν οι διαλύτες να διατηρούνται στα χαμηλότερα δυνατά επίπεδα. Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε άλλες διεργασίες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς κάποιο καθαρισμό.

Σε γενικές γραμμές οι καθαρισμοί των διαλυτών όπως και των μονομερών, συμπεριλαμβάνουν την ξήρανσή τους με υγροσκοπικά αντιδραστήρια, την απαέρωση και τέλος την κλασματική τους απόσταξη σε βαθμονομημένους κυλίνδρους που περιέχουν επίσης κάποιο ξηραντικό. Οι κύλινδροι αυτοί είναι εξοπλισμένοι με στρόφιγγα η οποία επιτρέπει την επαναλαμβανόμενη σύνδεση και απομόνωσή τους από τη γραμμή κενού. Στα δοχεία αυτά συμπληρώνεται καθαρός διαλύτης όποτε μειώνεται η στάθμη του, όσο το ξηραντικό που περιέχει είναι δραστικό.

2.2.2.1 BENZOLIO

Ο διαλύτης αυτός (σ.ζ.: 80.1 °C) χρησιμοποιείται κατά κόρον σε αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού και ενίοτε σαν διαλύτης απαρχητών ή μονομερών. Σε κάποιες περιπτώσεις το εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο ενδέχεται να περιέχει ίχνη θειοφαινίου, οπότε αρχικά λαμβάνει χώρα η αντίδρασή του με πυκνό υδατικό διάλυμα θειικού οξέος, το οποίο αντιδρά με το θειοφάνιο. Τα προϊόντα της αντίδρασης όντας υδατοδιαλυτά, απομακρύνονται στην υδατική φάση. Η οργανική φάση τοποθετείται υπό ανάδευση για μία ημέρα σε CaH_2 , στη συνέχεια συνδέεται στη γραμμή κενού, ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται και επαναυγροποιείται δύο φορές ώστε να απομακρυνθεί ο διαλυμένος αέρας που περιέχει. Ακολούθως αποστάζεται μέσω της γραμμής κενού σε βαθμονομημένο κύλινδρο εξοπλισμένο με στρόφιγγα απομόνωσης, αναδευτήρα, βουτυλολίθιο 10% V/V 2.5 M σε εξάνιο και μικρή ποσότητα στυρενίου. Απαερώνεται ακόμη μια φορά, απομακρύνεται από τη γραμμή και φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου. Η παρουσία του βουτυλολιθίου στο βενζόλιο εξασφαλίζει τη διατήρηση του διαλύτη ξηρού και ως μη πτητικό δεν μεταφέρεται κατά την απόσταξη του διαλύτη σε άλλη συσκευή. Το στυρένιο προστίθεται ώστε να αντιδράσει με το βουτυλολίθιο, και το χαρακτηριστικό πορτοκαλί κόκκινο χρώμα του ζωντανού πολυστυρολιθίου που παράγεται, να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την καθαρότητα του διαλύτη, εφόσον παρουσία ανεπιθύμητων προσμείξεων αυτό τερματίζεται χάνοντας το χρώμα του.

2.2.2.2 ΕΞΑΝΙΟ

Το εξάνιο (σ.ζ.: 68 °C) χρησιμοποιείται κυρίως για τη διάλυση και αραίωση απαρχητών και ο καθαρισμός του είναι όμοιος με το βενζόλιο. Ο καθαρισμός του περιλαμβάνει την ξήρανσή του με CaH_2 , απαέρωση στη γραμμή κενού και τέλος απόσταξη σε φιάλη με αναδευτήρα και στρόφιγγα ομοίως με το βενζόλιο.

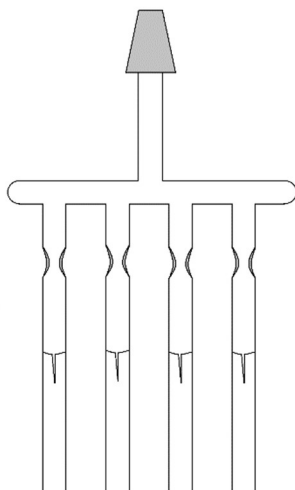
2.2.2.3 ΤΕΤΡΑΪΔΡΟΦΟΥΡΑΝΙΟ

Ο διαλύτης αυτός (σ.ζ.: 66 °C) όντας πολικός χρησιμοποιείται τόσο σε πολυμερισμούς που απαιτείται πολικό περιβάλλον, όσο και στη διάλυση πολικών αντιδραστηρίων ή μονομερών. Λόγω της πολικότητάς του ο διαλύτης αυτός ενδέχεται να δεσμεύει υψηλότερη ποσότητα υγρασίας ενώ αντιδρά με πολύ δραστικά ξηραντικά όπως το βουτυλολίθιο.

Για τον καθαρισμό του αρχικά αντιδράει με CaH_2 για μία ημέρα, στη συνέχεια προσαρμόζεται στη γραμμή κενού όπου γίνονται δύο κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-ξεπαγώματος και στη συνέχεια αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει τεμαχισμένο μεταλλικό νάτριο. Παραμένει υπό ανάδευση για άλλη μία μέρα και τέλος αποστάζεται σε φιάλη εξοπλισμένη με στρόφιγγα που περιέχει κράμα νατρίου-καλίου σε αναλογία 1:3 V/V. Απαερώνεται μια ακόμη φορά και απομακρύνεται από τη γραμμή. Παρουσία του κράματος ο διαλύτης όταν αναδεύεται αποκτά ένα έντονο μπλε χρώμα, ενδεικτικό της καθαρότητάς του.

2.2.2.4 ΜΕΘΑΝΟΛΗ

Η μεθανόλη (σ.ζ.: 64.7 °C) χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων και ως μέσο τερματισμού αντιδράσεων ανιοντικού πολυμερισμού. Για τη χρήση της αυτή απαιτείται απαέρωση, ώστε να μην λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις με αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο λειτουργεί ως μέσο σύζευξης και την παραγωγή διμερών των μακρομοριακών αλυσίδων. Η υγρασία η οποία πιθανώς περιέχεται δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού θα έχει παρόμοια δράση ως δότης πρωτονίων.

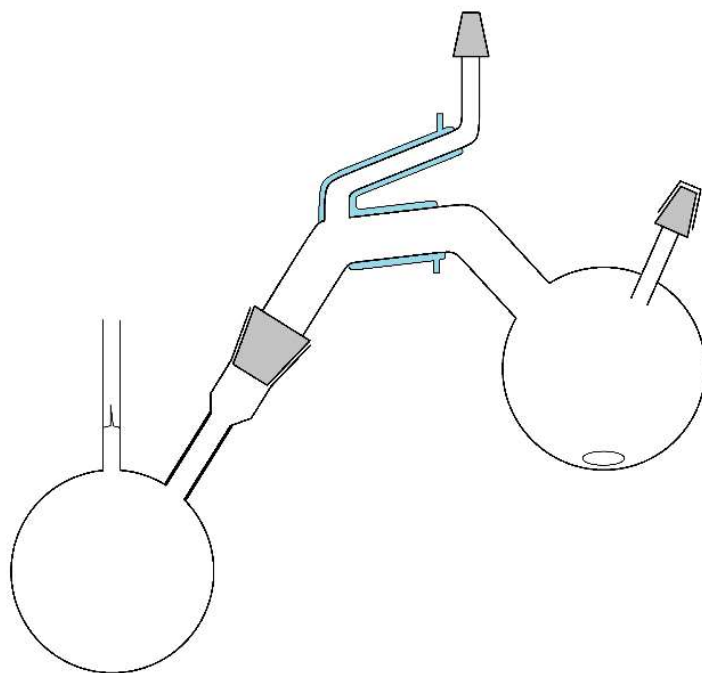


Εικόνα 16: Συσκευή απομόνωσης απαερωμένης μεθανόλης.

Για το σκοπό αυτό μία φιάλη με μεθανόλη προστίθεται σε μία σφαιρική φιάλη και προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και ψύχεται με λουτρό υγρό αζώτου. Στη συνέχεια απαερώνεται και επαναυγροποιείται. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται άλλες τρεις φορές και τέλος αποστάζεται σε αμπούλες εξοπλισμένες με break-seal οι οποίες στη συνέχεια αποκόπτονται και φυλάσσονται σε θερμοκρασία δωματίου.

2.2.2.5 ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟ (DMSO)

Το διμεθολοσουλφοξείδιο είναι ένας διαλύτης με εξαιρετικά υψηλό σημείο ζέσεως (σ.ζ.: 189 °C), και από τους πλέον πολικούς. Χρησιμοποιείται ως διαλύτης ανιοντικού πολυμερισμού σε συστήματα που εμφανίζουν πολύ υψηλή συσσωμάτωση, όπως ο πολυμερισμός δενδριμερών πολυαιθυλενοξειδίου.



Εικόνα 17: Συσκευή απόσταξης μη πτητικών διαλυτών.

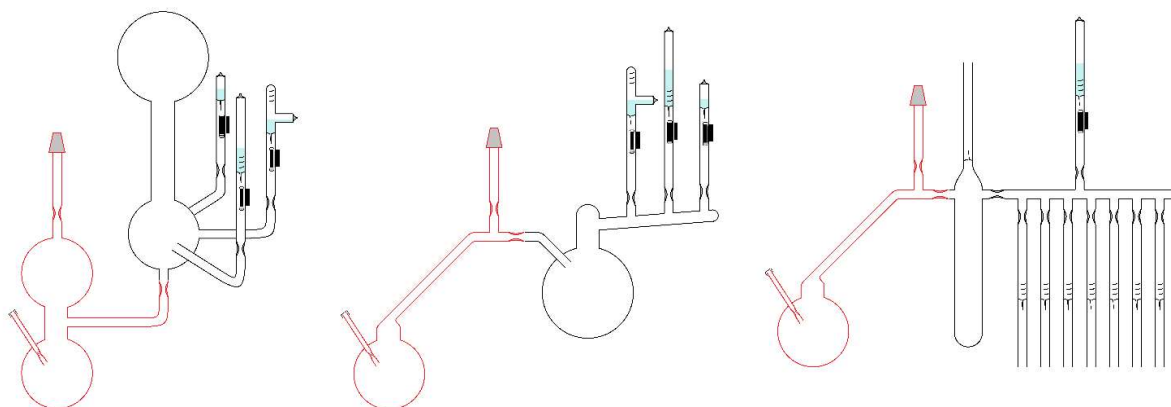
Λόγω του εξαιρετικά υψηλού σημείου ζέσεώς του, για την απόσταξή του χρησιμοποιείται μία συσκευή με μικρή απόσταση μεταξύ των δύο φιαλών και μεγάλων διαμετρημάτων ψυχόμενες διαδρομές. Για ξηραντικό χρησιμοποιούνται μοριακά κόσκινα 3-4Å τα οποία παγιδεύουν μικρά μόρια όπως του νερού. Το DMSO τοποθετείται για μία ημέρα μαζί με τα κόσκινα υπό ελαφρά ανάδευση, ώστε να μη θρυμματιστούν. Στη συνέχεια, η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε αμπούλα με δυναμικό κενό, η οποία αποκόπτεται και προσαρμόζεται πάνω στη συσκευή πολυμερισμού.

2.2.3 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΣΥΣΚΕΥΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε, η ύπαρξη υγρασίας κατά τη διάρκεια μίας αντίδρασης ανιοντικού πολυμερισμού, οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις τερματισμού λόγω της αντίδρασης με το ενεργό κέντρο. Η ξήρανση και ο καθαρισμός μόνο των μονομερών, διαλυτών και λοιπών αντιδραστηρίων δεν αρκεί πάντα, ειδικά στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στο διάλυμα είναι αρκετά μικρή. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να απομακρυνθεί

και η φυσιολογικά προσροφημένη υγρασία από την εσωτερική επιφάνεια των υάλινων συσκευών, καθώς και η «απενεργοποίηση» ή/και απομάκρυνση προσμίξεων που υπάρχουν στο εσωτερικό μίας συσκευής. Η διαδικασία η οποία ακολουθείται για να εξασφαλιστεί η καθαρότητα μίας συσκευής, πέραν της απαέρωσής της, είναι το πλύσιμο του εσωτερικού της με έναν απαρχητή ανιοντικού πολυμερισμού, όπως το κανονικό βουτυλολίθιο.

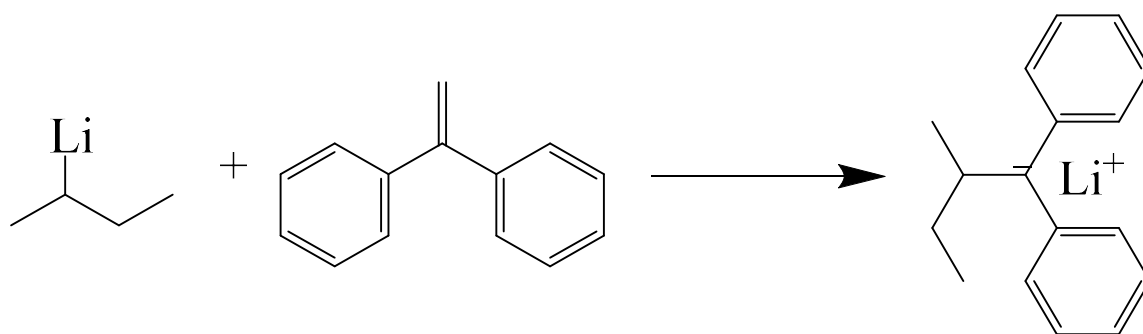
Για το σκοπό αυτό, οι συσκευές που πρόκειται να πλυθούν εσωτερικά φέρουν ένα διαμέρισμα καθαρισμού (purge section), το οποίο συνδέεται με την υπόλοιπη συσκευή μέσω μίας στένωσης. Το διαμέρισμα αυτό αποτελεί τμήμα συσκευών ανιοντικού πολυμερισμού (τύπου Roovers, Mays), αμπουλοσυσκευών για απαρχητές και ενίοτε για συσκευές μονομερών.



Εικόνα 18: Τμήματα καθαρισμού για διάφορους τύπους συσκευών. Συσκευή τύπου Roovers (αριστερά), συσκευή τύπου Mays (κέντρο) και αμπουλοσυσκευή (δεξιά).

Για το σκοπό αυτό η συσκευή που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί συνδέεται στη γραμμή κενού μέσω του εσφυρίσματος που φέρει και με τον πυρσό χειρός θερμαίνεται σε όλη την επιφάνειά της. Με αυτό τον τρόπο η προσροφημένη υγρασία καθώς και άλλες πτητικές ουσίες εκροφώνονται και απομακρύνονται μέσω της γραμμής κενού. Στη συνέχεια μέσω του πώματος ενίεται μία ποσότητα n-BuLi 2.5 M σε εξάνιο (συνήθως 2-5 ml αναλόγως με το μέγεθος της συσκευής) και η στένωση του στελέχους έκχυσης εκπλένεται με επαναροή εξανίου, ψύχοντας εξωτερικά με μία λωρίδα υφάσματος ποτισμένη με υγρό άζωτο. Κατόπιν, η στένωση πυρώνεται με τον πυρσό χειρός ώστε να σφραγιστεί και το στέλεχος αποκόπτεται, ενώ το εξάνιο απομακρύνεται μέσω του κενού και στη θέση του αποστάζεται ο επιθυμητός διαλύτης. Αφού ο διαλύτης ψυχθεί με λουτρό υγρού

αζώτου και απαερωθεί, η συσκευή αποκόπτεται από τη γραμμή με σύντηξη στη στένωση του εσφυρίσματος. Έπειτα τοποθετείται σε υδρόλουτρο θερμοκρασίας δωματίου και μόλις το διάλυμα βουτυλολιθίου ξεπαγώσει, μεταφέρεται σε όλο το εσωτερικό της συσκευής ώστε να αντιδράσει με όποιες προσμίξεις έχουν παραμείνει στην επιφάνεια της. Για να απομακρυνθούν όλα τα παραπροϊόντα από τη συσκευή, το τμήμα καθαρισμού βυθίζεται σε υδρόλουτρο με χλιαρό νερό και ψύχοντας το υπόλοιπο της συσκευής με μία λωρίδα υφάσματος εμποτισμένης με υγρό άζωτο ο διαλύτης επαναρρέει στο εσωτερικό της συσκευής παρασέρνοντας τις προσμίξεις, και τελικά αποχύνεται πίσω στο τμήμα καθαρισμού. Ο διαλύτης αυτός τελικά αποστάζεται με ήπιες συνθήκες πίσω στον κύριο όγκο της συσκευής και το τμήμα καθαρισμού αποκόπτεται με σύντηξη της στένωσης μέσω της οποίας συνδέεται με τη συσκευή. Στην περίπτωση που ο διαλύτης της αντίδρασης είναι πολικός όπως το THF, στο οποίο μπορεί να γίνει διάνοιξη του δακτυλίου, τότε μαζί με το βουτυλολίθιο ενίεται και 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο παράγοντας διφαινυλοεξυλολίθιο (DPHLi). Το DPHLi λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης και μειωμένης δραστηριότητας, δεν μπορεί να αντιδράσει με το THF, ενώ παράλληλα δίνει στο διάλυμα ένα κόκκινο χρώμα, κάνοντας έτσι το πλύσιμο της συσκευής ευκολότερο σε σχέση με το βουτυλολίθιο το οποίο είναι άχρωμο.



Αντίδραση 5: Σύνθεση 1,1-διφαινυλεξυλολιθίου.

Μετά από αυτή τη διαδικασία ο αντιδραστήρας είναι απαλλαγμένος από ανεπιθύμητες προσμίξεις και έτοιμος για χρήση. Αφού ρυθμιστεί η θερμοκρασία σύμφωνα με τις ανάγκες του πειράματος γίνεται η προσθήκη των αντιδραστηρίων.

2.2.4 ΑΠΑΡΧΗΤΕΣ/ ΣΥΝΑΠΑΡΧΗΤΕΣ

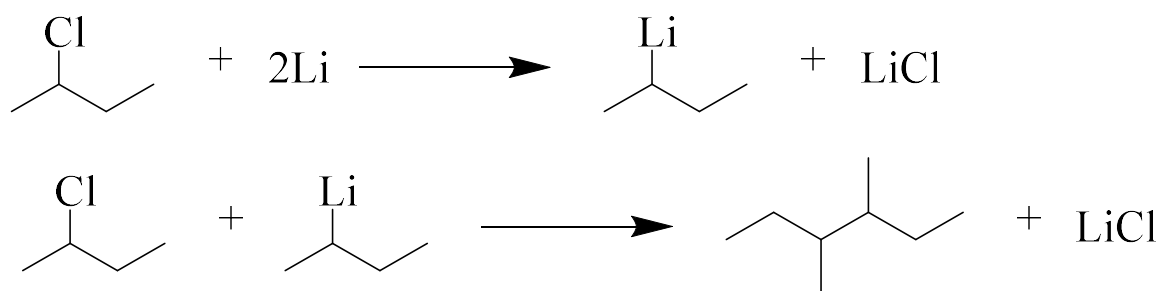
Ως απαρχητές αποκαλούνται τα μόρια, τα οποία παρουσία κάποιου μονομερούς εκκινούν αλυσιδωτές αντιδράσεις πολυμερισμού. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στους απαρχητές που χρησιμοποιήθηκαν για ανιοντικό πολυμερισμό, καθώς και αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν για την δικτύωση μακρομοριακών αλυσίδων μέσω ριζών.

Όσον αφορά στους απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού, αυτές είναι συνήθως οργανομεταλλικές ενώσεις της ομάδας των αλκαλίων, όπου το ενεργό κέντρο που συμμετέχει στην αντίδραση πολυμερισμού είναι ο ετεροπολικός δεσμός καρβανιόντος ή οξυανιόντος με το ιόν του μετάλλου.

Στην περίπτωση των απαρχητών ριζικού πολυμερισμού, πρόκειται για μόρια τα οποία συνήθως δίστανται ομολυτικά *in situ* δίνοντας δύο ρίζες με χρόνο ημιζωής ικανό να εκκινήσει πολυμερισμό. Οι ρίζες αυτές μεταναστεύουν πάντα στο άκρο της πολυμεριζόμενης αλυσίδας αυξάνοντας το μοριακό βάρος έως ότου αυτές απενεργοποιηθούν. Πέρα από το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, υπάρχουν αρκετές τεχνικές ώστε να αυξηθεί ο χρόνος ζωής μίας ρίζας αποσκοπώντας στον έλεγχο του πολυμερισμού. Μία από αυτές τις κατηγορίες απαρχητών είναι οι απαρχητές ενδιάμεσων νιτροξειδικών ριζών οι οποίοι κατά τη διάστασή τους παράγουν μία δραστική ρίζα ικανή να εκκινήσει πολυμερισμό και μία σταθερότερη η οποία τερματίζει αντιστρεπτά τη δραστική αυξάνοντας έτσι το συνολικό χρόνο ζωής της δίνοντας έτσι έλεγχο στον πολυμερισμό.

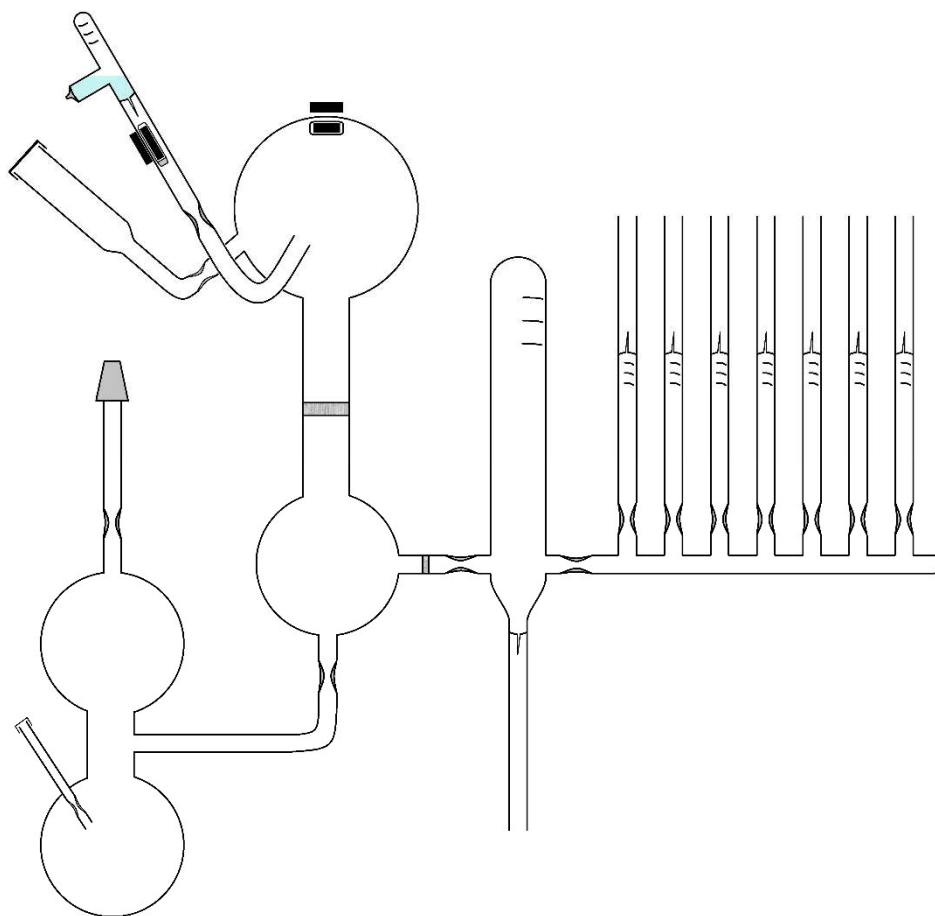
2.2.4.1 s-ΒΟΥΤΥΛΟΛΙΘΙΟ

Το δευτεροταγές βουτυλολίθιο είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού κυρίως για στυρενικά μονομερή και διένια, αφού δίνει από τις υψηλότερες ταχύτητες έναρξης και έχει καλή διαλυτότητα σε πληθώρα οργανικών διαλυτών. Η σύνθεση του απαρχητή αυτού περιλαμβάνει της αντίδραση δευτεροταγούς βουτυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο και στη συνέχεια την αραίωσή του στην επιθυμητή συγκέντρωση.



Αντίδραση 6: Αντίδραση σύνθεσης sec-BuLi και παραπροϊόν αντίδρασης Wurtz.

Η αντίδραση αυτή γίνεται σε ειδικά σχεδιασμένο αντιδραστήρα, εξοπλισμένο με μία αμπούλα που περιέχει βουτυλοχλωρίδιο, μία είσοδο για την εισαγωγή του μεταλλικού λιθίου και γυάλινους ηθμούς για να απομονωθεί το τελικό διάλυμα βουτυλολιθίου από το μέταλλο που δεν έχει αντιδράσει.



Εικόνα 19: Συσκευή σύνθεσης και αποθήκευσης sec-BuLi.

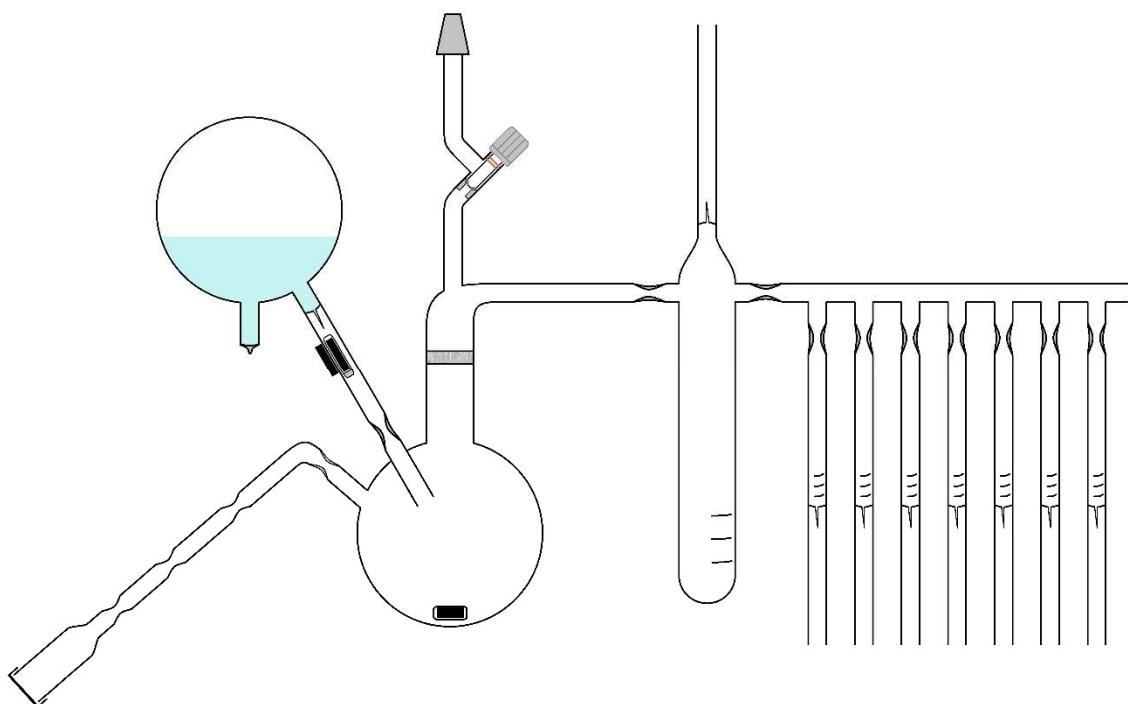
Αρχικά η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και απαερώνεται. Έπειτα, απομακρύνεται από τη γραμμή κενού, αφαιρείται το πώμα από την είσοδο και προστίθεται λίθιο με 4% w/w νάτριο. Η είσοδος σφραγίζεται με σύντηξη και η συσκευή επανασυνδέεται στη γραμμή κενού και απαερώνεται εκ νέου. Από το πώμα του στελέχους έκχυσης ενίεται μικρή ποσότητα n-βουτυλολιθίου 2.5M σε εξάνιο και το στέλεχος αποκόπτεται με σύντηξη στη στένωση, αφού εκπλυθεί εσωτερικά με επαναρροή εξανίου ψύχοντας εξωτερικά με μία λωρίδα υφάσματος εμποτισμένης σε υγρό άζωτο. Το εξάνιο απομακρύνεται στη γραμμή μαζί με άλλες πτητικές ουσίες που πιθανόν να υπάρχουν και αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα εξανίου στη συσκευή. Αφού ο διαλύτης απαερωθεί, η συσκευή αποκόπτεται από τη γραμμή με σύντηξη και πλένεται σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί. Αφού αποσταχθεί ο διαλύτης από το τμήμα καθαρισμού προς τον κύριο χώρο της συσκευής με ήπιες συνθήκες, το τμήμα καθαρισμού αποκόπτεται και η συσκευή τοποθετείται σε υδρόλουτρο στους 0 °C υπό ανάδευση. Στη συνέχεια διαρρηγνύεται το break seal της αμπούλας του βουτυλοχλωριδίου το οποίο λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας, αποστάζει στον κύριο χώρο της συσκευής όπου βρίσκεται σε ανάδευση ο διαλύτης με το μεταλλικό λίθιο. Η αντίδραση παραμένει για μία ημέρα υπό ανάδευση στους 0 °C, διηθείται μέσω του γυάλινου ηθμού, και συλλέγεται στην αμπουλοσυσκευή η οποία αποκόπτεται. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλή θερμοκρασία, με αργή προσθήκη του βουτυλοχλωριδίου και με εικοσαπλάσια περίσσεια λιθίου, για να αποφευχθούν θερμικά ευνοούμενες παράπλευρες αντιδράσεις, όπως η αντίδραση Wurtz. Λόγω της θερμικής αποικοδόμησης του βουτυλολιθίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αυτό φυλάσσεται στους -20°C.

Πέραν των θεωρητικών υπολογισμών η πραγματική συγκέντρωση του απαρχητή μπορεί να προσδιοριστεί με δύο τρόπους. Αφ' ενός με μία ποσότητα απαρχητή, μπορεί να γίνει ένας πολυμερισμός στυρενίου και από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, που εξάγεται από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του απαρχητή. Αφ' εταίρου μπορεί μία ποσότητα του απαρχητή να τιτλοδοτηθεί με υδροχλωρικό οξύ γνωστής συγκέντρωσης μέχρι το ισοδύναμο σημείο, χρησιμοποιώντας φαινολοφθαλεΐνη ως δείκτη. Και οι δύο μέθοδοι είναι προσεγγιστικές, καθώς στην μεν πρώτη υπεισέρχονται παράγοντες

όπως πιθανές πειραματικές αποκλίσεις και το σφάλμα μέτρησης του οργάνου, ενώ στην δεύτερη περίπτωση δεν τιτλοδοτείται ο ίδιος ο απαρχητής αλλά μόνο το λίθιο που υπάρχει στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να μην λαμβάνεται υπ' όψη το ποσοστό του απαρχητή που πιθανόν έχει αποικοδομηθεί κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του απαρχητή, ήταν η τιτλοδότηση με υδροχλώριο καθώς είναι ταχύτερη και ακριβέστερη μέθοδος.

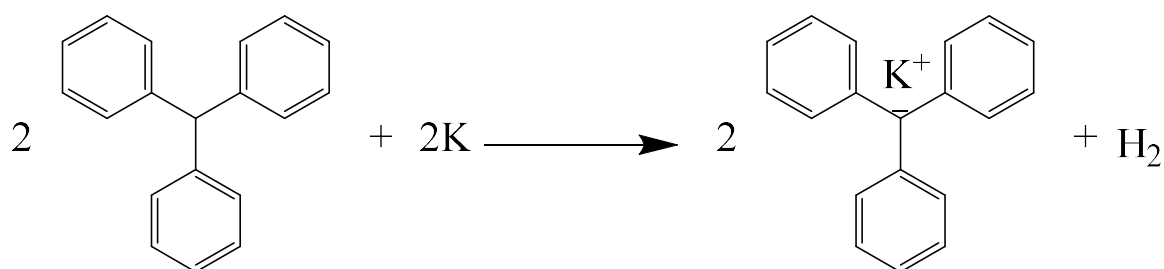
2.2.4.2 ΤΡΙΦΑΙΝΥΛΟΜΕΘΥΛΟΚΑΛΙΟ

Το τριφαινυλομεθυλοκάλιο (triphenylmethyl potassium, TPMK) είναι ένας μονοδραστικός απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού ο οποίος χρησιμοποιείται σε πολυμερισμούς λιγότερο δραστικών μονομερών όπως ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε για να αποπρωτονιώσει πολυμερή με ακραία υδροξυλομάδα, ώστε να λειτουργήσουν ως μακροαπαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου αιθυλενοξειδίου.



Εικόνα 20: Συσκευή ενεργοποίησης και αποθήκευσης απαρχητών καλίου.

Για τη σύνθεσή του, αρχικά σε μία σφαιρική αμπούλα τοποθετήθηκε τριφαινυλομεθάνιο (TPM) διαλυμένο σε βενζόλιο. Έγινε ξήρανση του TPM με λυοφιλοποίηση από το βενζόλιο και στη φιάλη αποστάχθηκε THF. Η αμπούλα στη συνέχεια αποκόπηκε από τη γραμμή και προσαρμόστηκε στη συσκευή της αντίδρασης ενεργοποίησης απαρχητών καλίου. Η συσκευή προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού και απαερώθηκε. Έπειτα αποσυνδέθηκε από τη γραμμή κενού, από την είσοδο προστέθηκε μεταλλικό κάλιο σε διπλάσια περίσσεια ως προς τα γραμμομόρια του TPM και η είσοδος σφραγίστηκε με σύντηξη. Στη συνέχεια επαναπροσαρμόστηκε στη γραμμή κενού και αφού αποκαταστάθηκε το κενό, το κάλιο θερμάνθηκε εξωτερικά με τον πυρσό ώστε να εξαχνωθεί και να σχηματίσει κάτοπτρο στο εσωτερικό της φιάλης. Έπειτα το στέλεχος με το εναπομείναν κάλιο αποκόπηκε, η συσκευή αποσυνδέθηκε από τη γραμμή κενού και έγινε προσθήκη του TPM στο κάλιο σε παγόλουτρο υπό ανάδευση. Η αντίδραση παρέμεινε υπό ανάδευση για τρεις ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα απαερώνονταν, ώστε να απομακρυνθεί το παραγόμενο H₂.



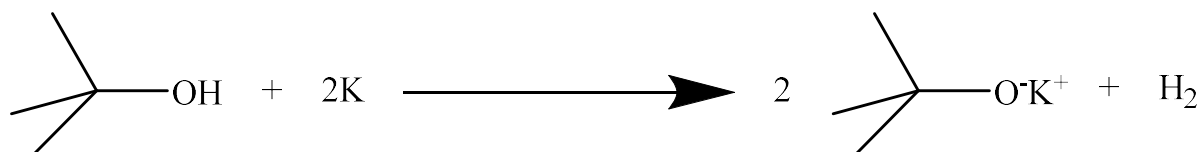
Αντίδραση 7: Αντίδραση σύνθεσης απαρχητή τριφαινυλομεθυλοκαλίου

Τελικά το διάλυμα μεταφέρθηκε προς την αμπουλοσυσκευή μέσω του ηθμού, αποκόπηκε από την υπόλοιπη συσκευή και αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η τελική συγκέντρωση του απαρχητή προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση του καλίου του απαρχητή με πρότυπο υδροχλωρικό οξύ κατ' αντιστοιχία με το βουτυλολίθιο.

2.2.4.3 tert-ΒΟΥΤΟΞΥΚΑΛΙΟ

Το tert-βουτοξυκάλιο είναι ένα πολικό μόριο το οποίο χρησιμοποιείται είτε ως απαρχητής για ανιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, είτε ως πολικό πρόσθετο σε ανιοντικό πολυμερισμό βινυλικών ή ακρυλικών μονομερών.

Η σύνθεσή του περιλαμβάνει αρχικά την ξήρανση της πρόδρομης αλκοόλης με υδρίδιο ασβεστίου σε θερμοκρασία δωματίου για μία μέρα και στη συνέχεια την αντίδρασή της με κάτοπτρο καλίου υπό κενό. Αφού ξηράνθηκε η αλκοόλη, αποστάχθηκε σε αμπούλα, η οποία προσαρμόστηκε σε συσκευή ενεργοποίησης απαρχητών καλίου όπου αντέδρασε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιεγράφηκε για το τριφαινυλομεθυλοκάλιο. Τέλος, το διάλυμα μεταφέρθηκε στην αμπουλοσυσκευή περνώντας από τον ηθμό και η αμπουλοσυσκευή αποκόπηκε και αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Αντίδραση 8: Αντίδραση σύνθεσης tert-βουτοξυκαλίου από την αντίστοιχη αλκοόλη.

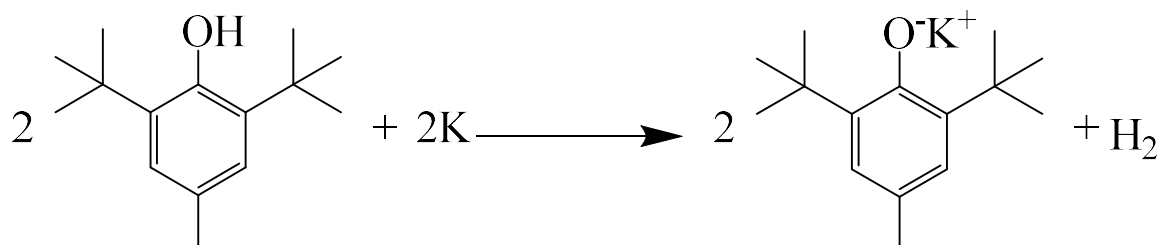
Η συγκέντρωση του διαλύματος του συναπαρχητή αυτού, επίσης προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση του καλίου με πρότυπο υδροχλωρικό οξύ, σε νερό με δείκτη φαινολοφθαλείνη.

2.2.4.4 2,6 ΔI-tert-ΒΟΥΤΥΛΟ 4-ΜΕΘΥΛΦΑΙΝΟΞΥΚΑΛΙΟ

Το αντιδραστήριο αυτό αποτελεί επίσης πολικό μόριο το οποίο χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε αντιδράσεις ανιοντικού πολυμερισμού. Λόγω όμως της στερεοχημικής παρεμπόδισης του οξυανιόντος από τις δύο tert-βουτυλομάδες δεν μπορεί να εκκινήσει πολυμερισμό.

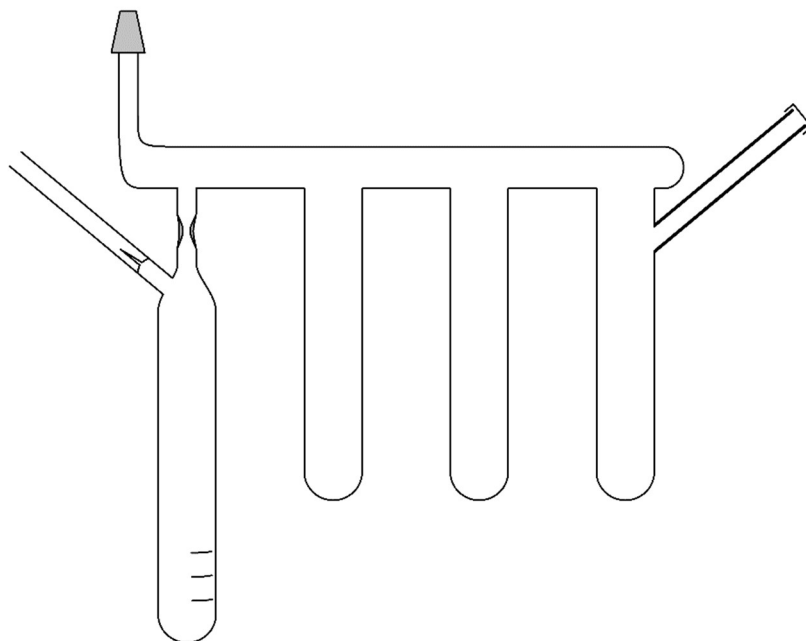
Ο καθαρισμός του αντιδραστήριου αυτού περιλαμβάνει αρχικά την ανακρυστάλλωση της πρόδρομης φαινόλης σε εξάνιο και στη συνέχεια την αντίδρασή της με κάτοπτρο καλίου. Λόγω όμως του υψηλού ποσοστού αδιάλυτου προϊόντος, έγινε μία δεύτερη σύνθεση σε πιο αραιές συνθήκες χρησιμοποιώντας

ναφθαλινοκάλιο, για την ενεργοποίηση της φαινόλης. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο αντιδράσεις έγκειται στο γεγονός ότι το κάτοπτρο καλίου ως ισχυρότερο πυρηνόφιλο ενδέχεται να αποπρωτονιώσει και το μεθύλιο δίνοντας αδιάλυτο προϊόν.



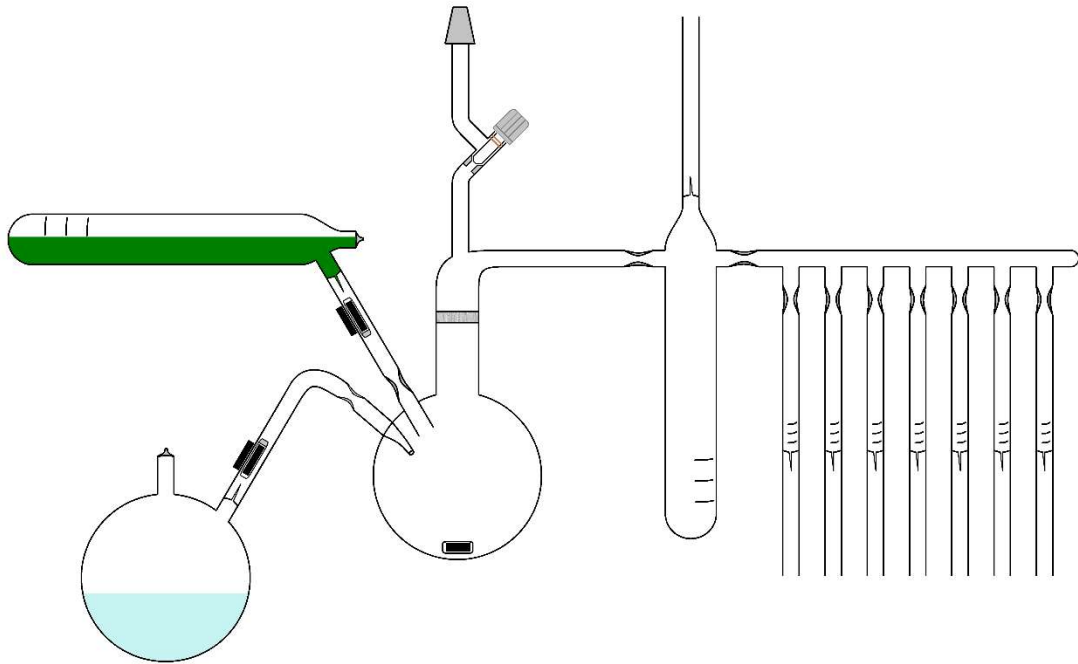
Αντίδραση 9: Αντίδραση σύνθεσης 2,6-δι-tert-βουτυλο 4-μεθυλοφαινοξυκαλίου.

Για την αντίδραση της κρεσόλης απευθείας με μεταλλικό κάλιο, η κρεσόλη διαλύθηκε σε εξάνιο και ξηράνθηκε με CaH₂, υπό ανάδευση για μία ημέρα. Κατόπιν διηθήθηκε, συμπυκνώθηκε μερικώς, και ανακρυσταλλώθηκε. Οι κρύσταλλοι της κρεσόλης προστέθηκαν σε αμπούλα η οποία προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού, αποστάχθηκε ποσότητα THF, απαερώθηκε και αποκόπηκε από τη γραμμή. Έπειτα η αμπούλα συνδέθηκε σε συσκευή ενεργοποίησης απαρχητών καλίου όπου αντέδρασε σύμφωνα με την διαδικασία που περιεγράφηκε για τη σύνθεση τριφαινυλομεθυλοκαλίου. Το προϊόν που προέκυψε δεν ήταν πλήρως διαλυτό ακόμα και μετά τη διήθηση, και είχε ένα ελαφρύ πράσινο χρώμα.



Εικόνα 21: Συσκευή τριπλής εξάχνωσης πτητικών στερεών.

Για την ενεργοποίηση της κρεσόλης με ναφθαλινοκάλιο, αρχικά καθαρίστηκε ναφθαλίνιο με τριπλή εξάχνωση υπό κενό και απομονώθηκε σε αμπούλα μαζί με THF. Παράλληλα, η κρεσόλη διαλύθηκε σε εξάνιο και ξηράνθηκε με CaH_2 , υπό ανάδευση για μία ημέρα. Κατόπιν διηθήθηκε, συμπυκνώθηκε μερικώς και ανακρυσταλλώθηκε. Οι κρύσταλλοι της κρεσόλης προστέθηκαν σε αμπούλα η οποία προσαρμόστηκε στη γραμμή κενού, αποστάχθηκε ποσότητα THF, απαερώθηκε και αποκόπηκε από τη γραμμή. Έπειτα η αμπούλα του ναφθαλινίου προσαρμόστηκε σε συσκευή ενεργοποίησης απαρχητών καλίου όπου αντέδρασε σύμφωνα με την διαδικασία που περιεγράφηκε για τη σύνθεση τριφαινυλομεθυλοκαλίου. Το διήθημα, το οποίο είχε ένα έντονο πράσινο χρώμα, διηθήθηκε και συλλέχθηκε σε βαθμονομημένη αμπούλα.



Εικόνα 22: Συσκευή τιτλοδότησης της κρεσόλης με ναφθαλινοκάλιο και αποθήκευσης του τελικού προϊόντος.

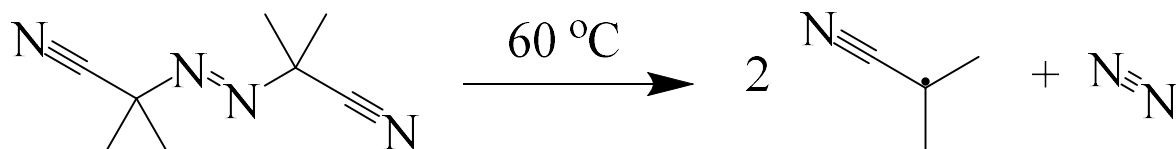
Οι δύο αμπούλες προσαρμόστηκαν σε μία συσκευή εξοπλισμένη με στρόφιγγα και μια αμπουλοσυσκευή. Αφού η συσκευή απαερώθηκε και απομακρύνθηκε από τη γραμμή κενού, προστέθηκε το ναφθαλίνιο και στη συνέχεια η κρεσόλη στάγδην υπό τιτλοδότηση. Το διάλυμα σταδιακά απέκτησε ένα κεραμιδί χρώμα, και φτάνοντας στο ισοδύναμο σημείο μετέβη απότομα σε ένα διαυγές ελαφρύ πράσινο. Κατόπιν η αμπούλα με την εναπομείνουσα κρεσόλη αποκόπηκε από τη συσκευή με σύντηξη. Το διάλυμα με την ενεργοποιημένη πλέον κρεσόλη διηθήθηκε και συλλέχθηκε στην αμπουλοσυσκευή. Αποκόπηκε και φυλάχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Η συγκέντρωση του συναπαρχητή, προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση του καλίου με πρότυπο υδροχλωρικό οξύ.

2.2.4.5 ΑΖΩ-ΔΙΣ-ΙΣΟΒΟΥΤΥΡΟΝΙΤΡΙΛΙΟ (AIBN)

Το μόριο αυτό όταν θερμανθεί πάνω από τους 60 °C αποικοδομείται δίνοντας ένα μόριο αζώτου και δύο ισοβουτυρονιτριλικές ρίζες. Όπως

προαναφέρθηκε οι ρίζες αυτές είναι ικανές να εκκινήσουν πολυμερισμό παρουσία κάποιου μονομερούς, είναι όμως επιρρεπές σε αντιδράσεις τερματισμού.

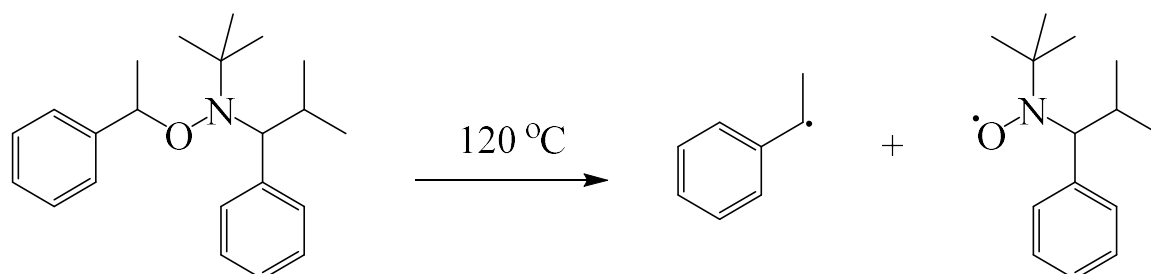


Αντίδραση 10: Ομολυτική διάσπαση του AIBN, για την παραγωγή της ισοβουτυρονιτριλικής ρίζας.

Ο καθαρισμός του AIBN γίνεται με ανακρυστάλλωση από μεθανόλη, ξήρανση σε φούρνο κενού και φυλάσσεται στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε αεροστεγές δοχείο.

2.2.4.6 N-tert-ΒΟΥΤΥΛ-N-(2-ΜΕΘΥΛ-1-ΦΑΙΝΥΛΠΡΟΠΥΛ)-Ο-(1-ΦΑΙΝΥΛΑΙΘΥΛ) ΥΔΡΟΞΥΛΑΜΙΝΗ

Η θέρμανση του μορίου σε θερμοκρασίες άνω των $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, οδηγεί σε ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-ON, δίνοντας μία σταθερή νιτροξειδική ρίζα και την ρίζα του απαρχητή.

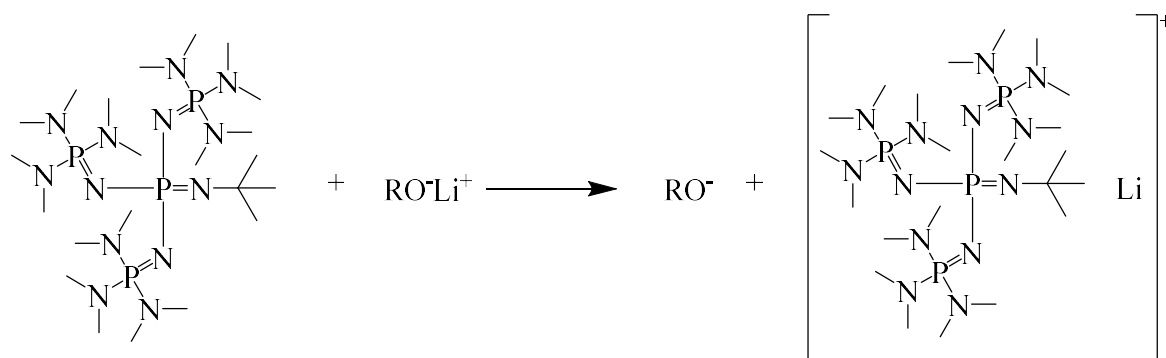


Ο απαρχητής αυτός χρησιμοποιήθηκε όπως λήφθηκε χωρίς κάποιον επιπλέον καθαρισμό.

2.2.4.7 P4-tert-BUTYL ΦΩΣΦΑΖΙΝΗ

Το μόριο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως συναπαρχητής για τον ανιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου με απαρχητή λιθίου. Όπως είναι γνωστό, όταν υπάρχει λίθιο σαν αντισταθμιστικό ιόν ενός οξυανιόντος στο

ενεργό κέντρο μίας μακρομοριακής αλυσίδας, λόγω συσσωμάτωσης του συστήματος δεν δύναται προαχθεί αντίδραση πολυμερισμού. Παρουσία όμως ισομοριακής ποσότητας της φωσφαζίνης, το κατιόν του λιθίου συμπλέκεται μαζί της, με αποτέλεσμα το ελεύθερο πλέον οξυανιόν να μπορέσει να διαδώσει τον πολυμερισμό.



Αντίδραση 11: Αντίδραση συμπλοκοποίησης κατιόντος λιθίου-φωσφαζίνης.

Για τον καθαρισμό του αντιδραστήριου αυτού, μία αμπουλοσυσσκευή εξοπλισμένη με είσοδο έκχυσης συνδέεται στη γραμμή κενού και απαερώνεται. Από το λαστιχένιο πώμα ενίεται το εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα της φωσφαζίνης (0.8M σε εξάνιο), και η σωλήνα έκχυσης αποκόπτεται με σύντηξη. Στη συνέχεια ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω της γραμμής κενού και στον κύλινδρο αποστάζεται νέα ποσότητα ξηρού εξανίου. Ο διαλύτης ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται και η συσκευή αποκόπτεται από τη γραμμή κενού.

2.2.4.8 1,1,1-ΤΡΙΣ-ΥΔΡΟΞΥΜΕΘΥΛΑΙΘΑΝΙΟ

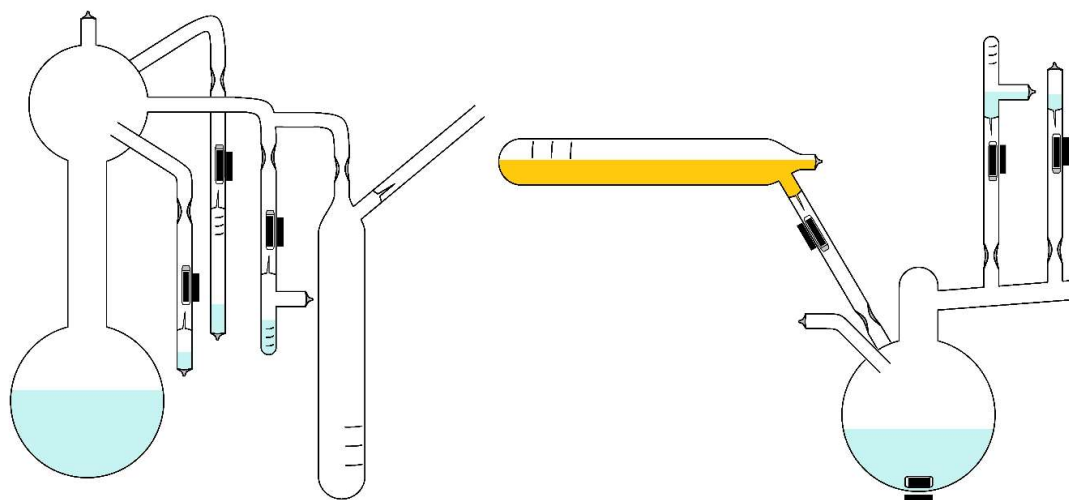
Το μόριο αυτό είναι μία τριόλη η οποία όταν αποπρωτονιωθεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τριδραστικός απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου. Η ξήρανσή του αντιδραστήριου αυτού έγινε με λυοφιλοποίηση από διάλυμα της σε διοξάνιο.

Το αντιδραστήριο διαλύεται σε διοξάνιο και τοποθετείται σε αμπούλα. Στη συνέχεια εμβαπτίζεται σε λουτρό υγρό αζώτου ενώ ανακινείται ώστε να πήξει στα τοιχώματα της αμπούλας και να αυξηθεί η συνολική του επιφάνεια. Αφού πήξει

συνδέεται στη γραμμή κενού όπου αφαιρείται ο διαλύτης με εξάχνωση. Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης και η υγρασία η αμπούλα αποκόπτεται από τη γραμμή και φυλάσσεται σε θερμοκρασία δωματίου.

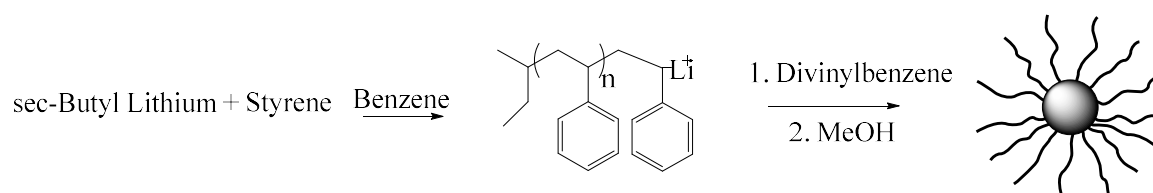
2.3 ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ

Η σύνθεση των πολυμερών αυτών έγινε με ανιοντικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας την τεχνική υψηλού κενού και με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Αρχικά σε μία συσκευή τύπου Roovers προσαρμόζονται οι αμπούλες του απαρχητή (sec-BuLi), του μονομερούς (στυρένιο), του μέσου τερματισμού (μεθανόλη), και μία αμπούλα για τη συλλογή του. Η συσκευή συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και απαλλάσσεται από προσμίξεις, ακολουθώντας τη διαδικασία που έχει περιγραφεί για τον καθαρισμό των συσκευών. Μετά την απόσταξη του διαλύτη (βενζόλιο) στον κύριο χώρο της συσκευής και την απομάκρυνση του τμήματος καθαρισμού, προστίθενται το στυρένιο και στη συνέχεια το sec-BuLi και η συσκευή ανακινείται έως ότου ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Με την προσθήκη του απαρχητή, το διάλυμα αποκτά ένα πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα, χαρακτηριστικό του ενεργού δεσμού του πολυστυρολιθίου, επιβεβαιώνοντας την έναρξη του πολυμερισμού. Η αντίδραση αφήνεται να εξελιχθεί για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το διάλυμα χωρίζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες και οι οποίες αποκόπτονται με σύντηξη ενώ μία ποσότητα αφήνεται πίσω και τερματίζεται με μεθανόλη, ώστε να χαρακτηριστεί ο κλάδος του PS.



Εικόνα 23: Συσκευή πολυμερισμού του κλάδου πολυστυρενίου (αριστερά), συσκευή δικτύωσης για τη σύνθεση του αστεριού (δεξιά).

Κατόπιν, η κάθε αμπούλα με το «ζωντανό» πολυμερές προσαρμόζεται σε μία συσκευή τύπου Mays μαζί με μία αμπούλα DVB και μία αμπούλα μεθανόλης. Αφού αποσταχθεί στη συσκευή η κατάλληλη ποσότητα βενζολίου και ολοκληρωθεί η διαδικασία καθαρισμού της, προστίθεται το «ζωντανό πολυμερές» στον κύριο χώρο της συσκευής ακολουθούμενο από το DVB. Η συσκευή ανακινείται ώστε να ομογενοποιηθεί το διάλυμα, και η συσκευή παραμένει για 24h υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου, 24h σε υδρόλουτρο 40°C και άλλες 48h σε θερμοκρασία δωματίου. Με την προσθήκη του DVB παρατηρείται αλλαγή του χρώματος του διαλύματος προς το βαθύ κόκκινο.



Αντίδραση 12: Αντίδραση πολυμερισμού αστεροειδούς ομοπολυμερούς στυρενίου με πυρήνα δικτυωμένου DVB.

Κατά τον πολυμερισμό του DVB λαμβάνει χώρα και η ταυτόχρονη δικτύωση του, μέσω των διπλών δεσμών των μονομερών που έχουν ήδη προστεθεί σε μία πολυμερική αλυσίδα. Κατά τον τρόπο αυτό, σχηματίζεται ένας πυρήνας δικτυωμένου πολυδιβινυλοβενζολίου ο οποίος περιβάλλεται από τους κλάδους του PS. Στη συνέχεια ο πολυμερισμός τερματίζεται με την προσθήκη της μεθανόλης, οπότε και αποχρωματίζεται το διάλυμα. Τελικά το διάλυμα αφαιρείται από τη συσκευή, συμπυκνώνεται στη διπλάσια περίπου συγκέντρωση και καταβυθίζεται σε πενταπλάσια ποσότητα κρύας μεθανόλης, διηθείται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού.

Συνολικά συντέθηκαν έξι αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου, στα οποία διατηρήθηκε το μοριακό βάρος του κλάδου PS καθώς και οι λοιπές συνθήκες πολυμερισμού (χρόνος, θερμοκρασία, διαλύτης, συγκέντρωση). Η μοναδική διαφοροποίηση ήταν το κλάσμα μάζας του DVB, το οποίο εκφράζεται ως ο λόγος της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του DVB προς τα ενεργά κέντρα, [DVB]:[LE], όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Επίσης έγινε μία επιπλέον σύνθεση, στην οποία λαμβάνονταν δείγματα κατά τη φάση της δικτύωσης σε τακτά χρονικά διαστήματα, ώστε να μελετηθεί μέσω χαρακτηρισμού GPC και NMR η εξέλιξη της δικτύωσης του DVB.

Πίνακας 1: Συνθήκες πολυμερισμών αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου, με πυρήνα δικτυωμένου DVB.

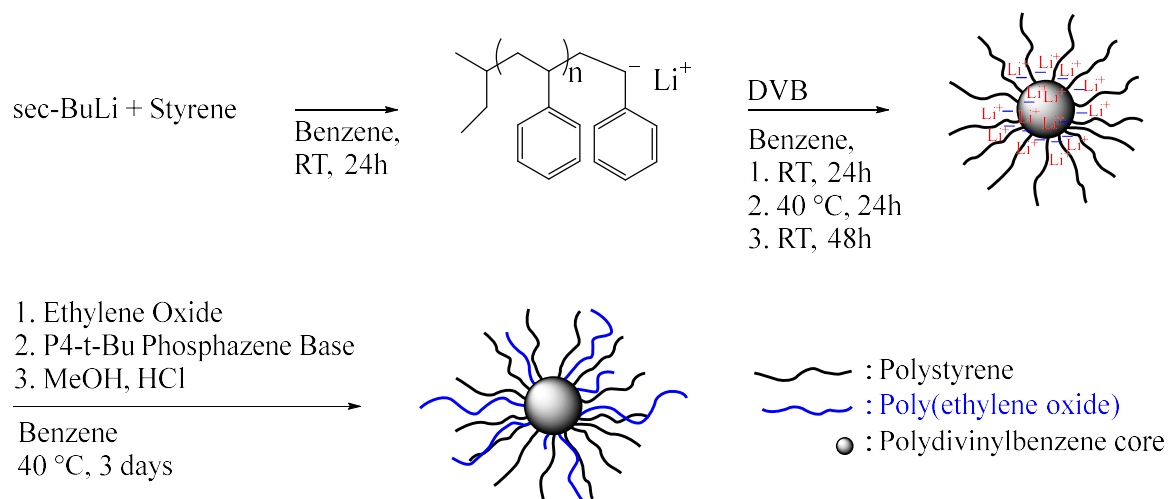
Δείγμα	[DVB]:[LE]	V _{DVB} (ml)	n _{PSLi} (mmol)	m _{Styrene} (g)	C _{polymer, total} (g/ml)
#1	[5]:[1]	0.40	0.603	7.48	5%
#2	[9]:[1]	0.80	0.603	7.48	5%
#3	[15]:[1]	1.30	0.603	7.48	5%
#4	[27]:[1]	1.80	0.465	5.77	5%
#5	[30]:[1]	1.58	0.370	4.75	5%
#6	[40]:[1]	2.11	0.370	4.75	5%
#7	[7]:[1]	1.15	1.150	7.50	5%

Στα πολυμερή αυτά υπήρχε συστηματικά μία πρόσμειξη από τερματισμένο κλάδο πολυστυρενίου. Η πρόσμειξη αυτή απομακρυνόταν με κλασματοποίηση, χρησιμοποιώντας σύστημα διαλυτών τολουολίου-μεθανόλης.

Για την κλασματοποίηση, σε ένα ποτήρι ζέσεως με τολουόλιο προστίθεται το πολυμερές υπό ανάδευση σε συγκέντρωση ~1% (g/ml). Μετά την πλήρη διάλυσή του, προστίθεται μεθανόλη στάγδην έως ότου το διάλυμα αποκτήσει μία παραμένουσα θολερότητα. Έπειτα το διάλυμα θερμαίνεται σταδιακά μέχρι τη στιγμή που διαυγάζει. Τότε μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη που έχει προθερμαθεί και αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Την επόμενη ημέρα έχουν σχηματιστεί δύο φάσεις, οι οποίες και διαχωρίζονται. Για τις κλασματοποιήσεις αυτές παρατηρήθηκε ότι γινόταν καλύτερος καθαρισμός του αστεριού, προσθέτοντας τόση μεθανόλη ώστε να παραμείνει ποσότητα αστεριού στην επάνω φάση, η οποία στη συνέχεια συλλέγονταν και επανακλασματοποιούνταν με την προσθήκη επιπλέον μεθανόλης. Παρατηρώντας πρόσμειξη του κλάδου στην κάτω φάση της κλασματοποίησης από τη χρωματογραφία GPC, οι καθαρές από κλάδο κάτω φάσεις αναμειγνύονται, και το διάλυμα αφού αραιωθεί σε τολουόλιο, καταβυθίζεται σε κρύα μεθανόλη, διηθείται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού.

2.4 ΑΣΥΜΜΕΤΡΑ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

Η σύνθεση των πολυμερών αυτών μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει την σύνθεση ενός αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυστυρενίου PS_n σύμφωνα με τη συνθετική πορεία που περιγράφεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, αντί όμως να τερματιστεί με μεθανόλη, ακολουθείται η συνθετική πορεία για τον πολυμερισμό του δεύτερου πληθυσμού κλάδων πολυαιθυλενοξειδίου.



Αντίδραση 13: Αντίδραση πολυμερισμού μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών $\text{PS}_n\text{-PEO}_m$.

Για τον σκοπό αυτό, συντίθεται ένα αστεροειδές PS_n , όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αντί όμως να τερματιστεί, συλλέγεται σε βαθμονομημένες αμπούλες. Η κάθε αμπούλα προσαρμόζεται σε μία άλλη συσκευή τύπου Mays, μαζί με μία αμπούλα φωσφαζίνης, μία αμπούλα αιθυλενοξειδίου και μια αμπούλα μεθανόλης. Μετά την ολοκλήρωση του σταδίου απαέρωσης, καθαρισμού και απόσταξης του διαλύτη (βενζόλιο), προστίθενται στην συσκευή το διάλυμα του αστεριού PS_n , και το αιθυλενοξείδιο. Η συσκευή τοποθετείται υπό ανάδευση για 1h, κατά την οποία χάνεται σχεδόν εξ ολοκλήρου το βαθύ κόκκινο χρώμα, λόγω της προσθήκης μίας με δύο μονάδων αιθυλενοξειδίου στο ενεργό κέντρο του πολυμερισμού. Κατόπιν προστίθεται η φωσφαζίνη και η αντίδραση αφήνεται να εξελιχθεί έως την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς για 3 ημέρες σε θερμοκρασία 50°C . Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού το διάλυμα αποκτά ένα μπλε ή μωβ χρώμα, χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού αιθυλενοξειδίου με σύστημα απαρχητών λιθίου φωσφαζίνης. Εν συνεχεία ο πολυμερισμός τερματίζεται με μεθανόλη και δύο σταγόνες HCl, το διάλυμα συμπυκνώνεται, καταβυθίζεται σε μεγάλη ποσότητα εξανίου, διηθείται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού.

Συνολικά έγιναν εννέα πειράματα, στα οποία διαφοροποιούνταν κατά περίπτωση η σχετική ποσότητα των μονομερών καθώς και του μέσου δικτύωσης (DVB). Οι αναλυτικές ποσότητες των αντιδραστηρίων για το κάθε πείραμα αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2: Αντιδράσεις πολυμερισμού μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών PS_n-PEO_m.

#	m _{Styrene} (g)	m _{EO} (g)	[DVB]:[LE]	C _{polymer,crosslink} (g/ml)	η _i (mmol)
SPSEO_1	3.53	5.3	30:1	5%	0.388
SPSEO_3*	4.36	7	30:1	5%	1.09
3	4.44	5.9	30:1	5%	1.109
4	2.8	3.97	30:1	3% (τελική)	0.28
75-25	3.9	1.3	7:1	5%, 3% (τελική)	0.651
65-35	3.19	1.72	7:1	5%, 3% (τελική)	0.533
55-45	2.19	1.79	7:1	5%, 3% (τελική)	0.364
85-15	3.74	0.66	7:1	5%, 3% (τελική)	0.624
35-65	1.8	3.34	7:1	5%, 3% (τελική)	0.3

*πριν το ΕΟ προστέθηκαν 2 μονάδες βουταδιενίου(Bd).

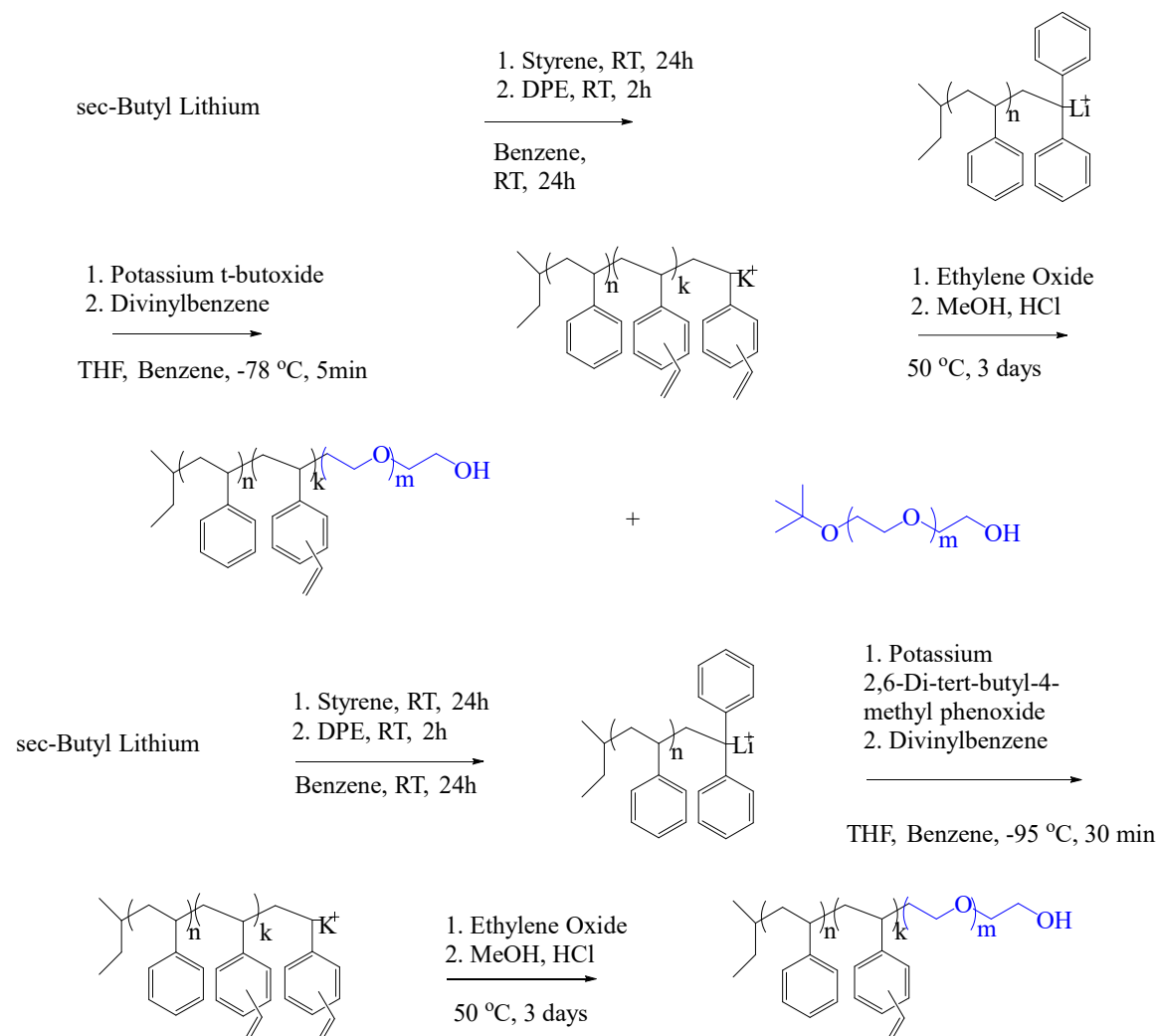
Τα πολυμερή αυτά στη συνέχεια κλασματοποιήθηκαν σε σύστημα διαλυτών τολουολίου/εξανίου, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιεγράφηκε για τα ομοπολυμερή αστέρια PS. Από τις κλασματοποιήσεις αυτές προέκυψαν κλάσματα με διαφορετικά ποσοστά συστατικών PS και PEO μεταξύ της πάνω και της κάτω φάσης.

2.5 ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

Η σύνθεση αυτών των πολυμερών αποτελεί μία σειρά πειραμάτων με σκοπό τη βελτιστοποίηση της τεχνικής η οποία παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στοχεύοντας στην σύνθεση αστεροειδών μικτόκλωνων συμπολυμερών με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

Η συνθετική πορεία η οποία ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αρχικά την σύνθεση ενός γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PDVB-*b*-PEO με ανιοντικό πολυμερισμό και διαδοχική προσθήκη μονομερών σε υψηλό κενό, όπου η μεσαία συστάδα φέρει πλευρικούς διπλούς δεσμούς. Εν συνεχεία οι διπλοί αυτοί

δεσμοί υφίστανται διαμοριακή δικτύωση προς τον σχηματισμό αστεροειδών συμπολυμερών.



Αντίδραση 14: α) Αντίδραση πολυμερισμού τρισυσταδικού τριπολυμερούς **PS-*b*-PVB-*b*-PEO** με παραπροϊόν γραμμικό PEO, β) Αντίδραση πολυμερισμού τρισυσταδικού τριπολυμερούς **PS-*b*-PVB-*b*-PEO** χωρίς παραπροϊόντα.

Αρχικά σε μία συσκευή τύπου Roovers συγκολλούνται οι αμπούλες με τον απαρηχητή (*sec*-βουτυλολίθιο), το στυρένιο, το DPE και τη μεθανόλη. Μετά την απαέρωση, τον καθαρισμό της συσκευής από προσμίξεις και την απόσταξη του διαλύτη (βενζόλιο) στον κύριο χώρο της συσκευής, προστέθηκαν το στυρένιο και το *sec*-BuLi και η αντίδραση παρέμεινε για 24h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστέθηκε το DPE και παρέμεινε για άλλες 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Η προσθήκη του DPE γίνεται για να μειωθεί η δραστηριότητα του ενεργού κέντρου και να αποφευχθεί η δικτύωση του DVB κατά την έναρξη του

πολυμερισμού του. Κατά την προσθήκη παρατηρήθηκε μία μεταβολή του χρώματος από πορτοκαλί προς έντονο κόκκινο. Έπειτα το διάλυμα συλλέχθηκε σε βαθμονομημένες αμπούλες, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως μακροαπαρχητής για τα επόμενα στάδια του πειράματος.

Για τη σύνθεση των επόμενων δύο συστάδων του τρισυσταδικού τριπολυμερούς, σε μία συσκευή τύπου Mays συγκολλούνται, μία αμπούλα με τον μακροαπαρχητή PS-DPE-Li⁺, μία αμπούλα με τον συναπαρχητή (tert-βουτοξυκάλιο ή 2,6-δι-tert-βούτυλο-4-μέθυλφαινοξυκάλιο), δύο βαθμονομημένες αμπούλες με τα μονομερή (DVB, αιθυλενοξειδίο) και μία αμπούλα με μεθανόλη για τερματισμό.

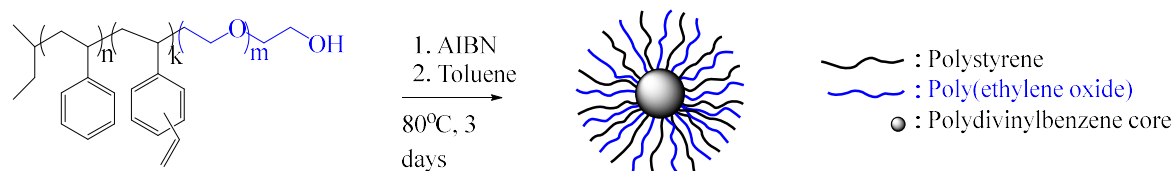
Αφού ολοκληρώθηκε το στάδιο της απαέρωσης, του καθαρισμού και της απόσταξης του διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο), προστίθεται στο διάλυμα ο συναπαρχητής και το διάλυμα αναδεύεται για λίγα λεπτά, ώστε να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια προστίθεται ο μακροαπαρχητής αφού το διάλυμα και η αμπούλα με τον μακροαπαρχητή ψυχθούν, ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου του διαλύτη. Η συσκευή αφήνεται για μερικά λεπτά υπό ανάδευση σε λουτρό ισοπροπανόλης στους -95 °C (-78 °C για το tert-BuOK), και προστίθεται το DVB. Η συσκευή ανακινείται έντονα για 2 λεπτά και παραμένει για άλλη μισή ώρα υπό ανάδευση στους -95 °C (30min στους -78 °C για το tert-BuOK). Με την προσθήκη του DVB το διάλυμα παίρνει μια πιο βαθυκόκκινη απόχρωση λόγω της αλλαγής του ενεργού κέντρου. Στη συνέχεια προστίθεται το ΕΟ και η αντίδραση παραμένει υπό ανάδευση σε αυτή τη θερμοκρασία για ακόμη 10min, και μετά για 30min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από την προσθήκη του ΕΟ γίνεται σταδιακός αποχρωματισμός του διαλύματος, έως ότου το διάλυμα αποκτά ένα υποκίτρινο διαυγές χρώμα. Η αντίδραση παρέμεινε σε υδρόλουτρο στους 40°C για 3 ημέρες υπό ανάδευση, ώστε να έχουμε πλήρη μετατροπή του ΕΟ και τελικά η αντίδραση τερματίζεται με μεθανόλη και δύο σταγόνες πυκνού HCl.

Πίνακας 3: Συνθέσεις τρισυσταδικών τριπολυμερών PS-*b*-PDVB-*b*-PEO.

Δείγμα	m _{Styrene} (g)	m _{EO} (g)	[DVB]:[LE]	C _{polymer} (g/ml)	η _i (mmol)	co-initiator	n _{co-i} (mmol)
1	2.64	2.65	15:1	3%	0.44	tert-BuOK	0.88
2	2.65	2.65	15:1	3%	0.41	cresol	4.1
3	1.8	4.2	15:1	3%	0.3	cresol	3.0
4	2.9	1.06	15:1	3%	0.48	cresol	4.8

Το διάλυμα διηθείται ώστε να απομακρυνθούν αδιάλυτα σωματίδια, συμπυκνώνεται, επαναδιαλύεται σε χλωροφόρμιο και πλένεται με νερό σε διαχωριστική χοάνη ώστε να απομακρυνθούν τα άλατα στην υδατική φάση. Ακολουθεί ξήρανση του διαλύματος με άνυδρο θειικό μαγνήσιο, διήθηση, συμπύκνωση και καταβύθιση σε κρύο επτάνιο. Τέλος το καταβυθισμένο πολυμερές διηθείται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού.

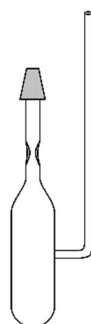
Η δικτύωση των πολυμερών έλαβε χώρα με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό, σε συνθήκες υψηλού κενού, παρουσία τολουολίου ως διαλύτη, σε αρκετά πυκνές συνθήκες ώστε να ευνοηθούν οι διαμοριακές αντιδράσεις υπέρ των ενδομοριακών.



Αντίδραση 15: Αντίδραση δικτύωσης του τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PVB-*b*-PEO για τη σύνθεση μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς PS_n-PEO_n.

Σε μία συσκευή προστίθενται ζυγισμένες ποσότητες από το τρισυσταδικό πολυμερές, και τον απαραίτητο AIBN και ο διαλύτης (τολουόλιο). Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, ψύχεται με λουτρό υγρού αζώτου, απαερώνεται, και αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές και η συσκευή σφραγίζεται και αποκόπτεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη, και εμβαπτίζεται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 80°C όπου παραμένει για 3 ημέρες. Ακολούθως το πολυμερές αφαιρείται από τη

συσκευή, διαλύεται σε χλωροφόρμιο και καταβυθίζεται σε κρύο διάλυμα εξανίου-δισουλφιδίου, διηθείται, και ξηραίνεται σε φούρνο κενού.



Εικόνα 24: Συσκευή δικτύωσης τρισυσταδικού τριπολυμερούς.

Στα πολυμερή αυτά υπήρχε συστηματικά ένα ποσοστό του γραμμικού πολυμερούς που δεν είχε δικτυωθεί. Για το λόγο αυτό στα δικτυωμένα πολυμερή έγινε κλασματοποίηση με σύστημα διαλυτών χλωροφόρμιο-εξάνιο, ώστε να απομακρυνθεί το γραμμικό πολυμερές σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί για τα ομοπολυμερή αστέρια PS_n . Οι κλασματοποιήσεις αυτές έχουν καλύτερο αποτέλεσμα όταν προστίθεται τόσος μη-διαλύτης ώστε στην πάνω φάση της κλασματοποίησης να υπάρχει μόνο γραμμικό πολυμερές. Στη συνέχεια η πάνω φάση απορρίπτεται, και η κάτω φάση αραιώνεται με επιπλέον χλωροφόρμιο και επανακλασματοποιείται έως ότου απομακρυνθεί ποσοτικά το γραμμικό πολυμερές.

Πίνακας 4: Συνθήκες και ποσότητες αντιδραστηρίων για τη δικτύωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών $PS-b-PDVB-b-PEO$.

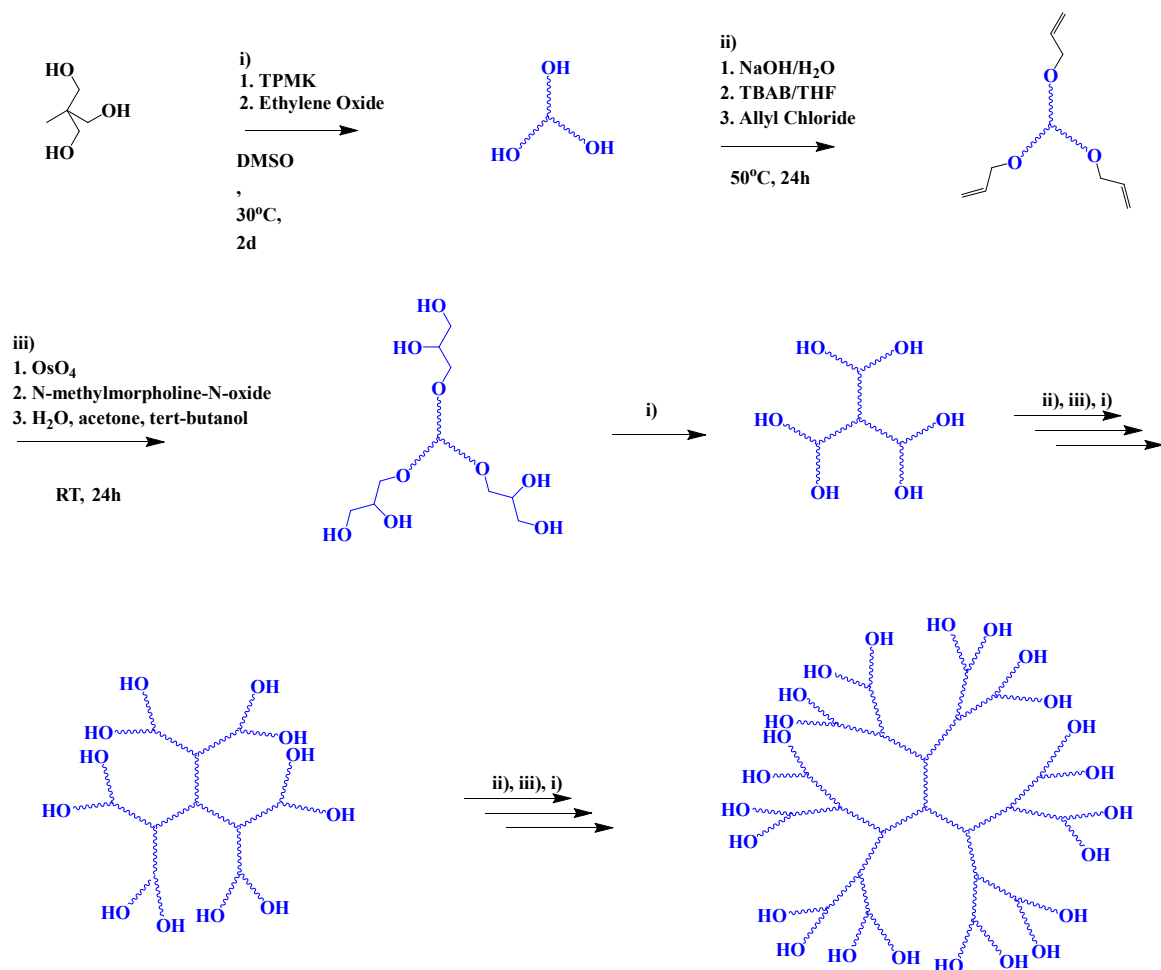
Δείγμα	$m_{\text{polymer}}(\text{g})$	$m_{\text{AIBN}}(\text{mg})$	$[\text{polymer}]:[\text{DVB}]:[\text{AIBN}]^*$ mol:mol:mol	$V_{\text{solvent}}(\text{ml})$	$T(^\circ\text{C}), \text{time}(\text{days})$
1	2	18	1:15:1.3	4	80 °C, 3 days
2	2	58	1:15:2.5	4	80 °C, 3 days
3	3.5	53	1:15:2.5	9	80 °C, 3 days

4	2	72	1:15:2.5	6	80 °C, 3 days
---	---	----	----------	---	---------------

*Σχετικές ποσότητες πολυμερούς, μονάδων DVB και δίρριζας AIBN.

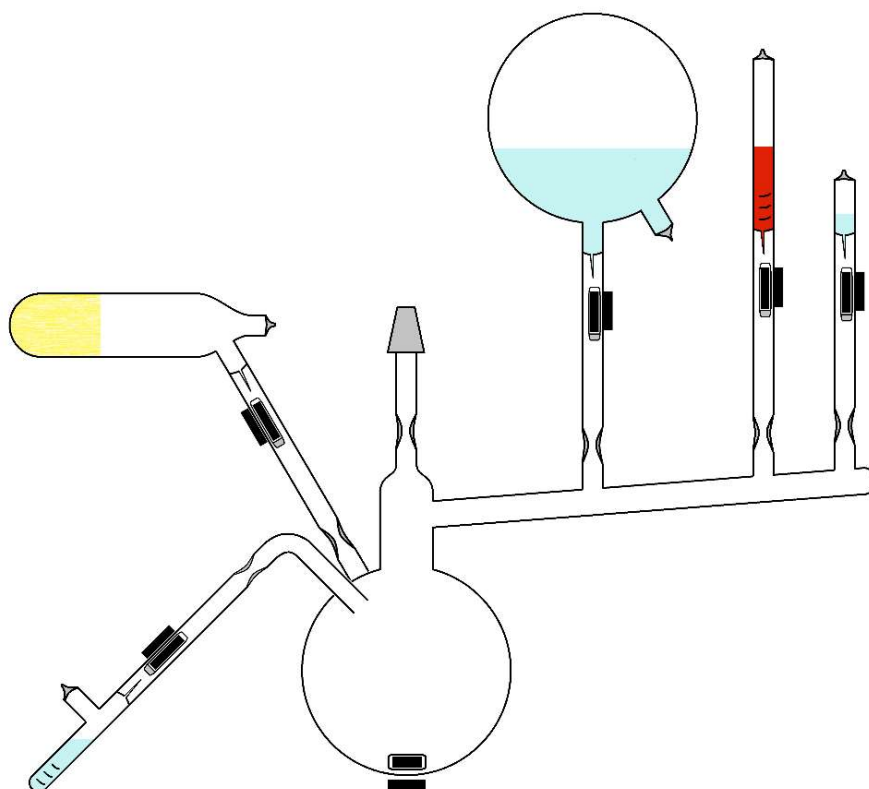
2.6 ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

Η σύνθεση αυτή διεξήχθη με ανιοντικό πολυμερισμό υπό συνθήκες υψηλού κενού σε πολικό διαλύτη, με την τεχνική από τον «πυρήνα» προς τα έξω. Αρχικά έγινε πολυμερισμός αιθυλενοξειδίου ξεκινώντας από ένα τριδραστικό απαρχητή. Μετά τον τερματισμό του πολυμερισμού, έγινε τροποποίηση στις ακραίες υδροξυλομάδες για τον διπλασιασμό τους. Από τις ομάδες αυτές έγινε εκκίνηση νέου πολυμερισμού με αποτέλεσμα το διπλασιασμό των κλάδων της επόμενης γενιάς. Συνολικά συντέθηκαν τέσσερις γενιές κλάδων, οδηγώντας σε ένα δενδριμερές με εικοσιτέσσερις κλάδους στην περιφέρεια του.



Αντίδραση 16: Αντίδραση πολυμερισμού δενδριμερούς PEO τεσσάρων γενεών.

Σε μία συσκευή τύπου Mays προσαρμόστηκαν αμπούλες με τον διαλύτη (DMSO), τον πρόδρομο απαρχητή [1,1,1-τρις(υδροξυμεθυλο)αιθάνιο], τον ενεργοποιητή του απαρχητή (τριφαινυλομεθυλοκάλιο, TPMK), το μονομερές (αιθυλενοξείδιο) και το μέσο τερματισμού (μεθανόλη). Λόγω της χαμηλής δραστηριότητας του οξυανιόντος ένα αντιθέσει με το καρβανιόν, σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση απαρχητή στο διάλυμα, η συσκευή δεν πλύθηκε εσωτερικά με βουτυλολίθιο. Αφού η συσκευή συνδέθηκε στη γραμμή κενού, απαερώθηκε και σφραγίσθηκε, έγινε η προσθήκη του διαλύτη στον κύριο όγκο της συσκευής, και του απαρχητή υπό ανάδευση έως ότου διαλυθεί. Στη συνέχεια η συσκευή τοποθετήθηκε σε λουτρό ισοπροπανόλης σε θερμοκρασία -20 °C. Έγινε η προσθήκη του TPMK, και το διάλυμα επανήλθε σε θερμοκρασία δωματίου σταδιακά. Κατά την ψύξη του διαλύματος το DMSO έπηξε μερικώς, οπότε η αντίδραση της ενεργοποίησης του απαρχητή ολοκληρώθηκε όταν έλιωσε πλήρως το διάλυμα. Κατά την ενεργοποίηση παρατηρήθηκε σταδιακός αποχρωματισμός από το βαθύ κόκκινο του TPMK προς υποκίτρινο. Η συσκευή παρέμεινε υπό ανάδευση για δέκα λεπτά και στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του ΕΟ με απόσταξη, ενώ αυτό ψύχονταν με λουτρό ισοπροπανόλης, θερμοκρασίας -20 °C, ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του και να αποσταχθεί μέσα σε περίπου μισή ώρα. Η αντίδραση του πολυμερισμού παρέμεινε υπό ανάδευση σε υδρόλουτρο 30 °C για δύο ημέρες, και έπειτα προστέθηκε μεθανόλη και δύο σταγόνες πυκνού HCl για τερματισμό. Το διάλυμα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού, διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και καταβυθίστηκε σε κρύο διαιθυλαιθέρα.



Εικόνα 25: Συσκευή πολυμερισμού δενδριμερούς PEO.

Λόγω του χαμηλού μοριακού βάρους και της μη γραμμικής αρχιτεκτονικής, το πολυμερές αυτό είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Για το λόγο αυτό η διήθησή του έλαβε χώρα στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ υπό στατικό κενό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μία φιάλη Büchner, στην οποία προσαρμόζεται γυάλινος ηθμός, και στο σύστημα εφαρμόζεται στατικό κενό με ένα πουάρ. Η διάταξη τοποθετείται στο ψυγείο των $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ανά τακτά χρονικά διαστήματα το κενό εντός της συσκευής αποκαθίσταται με το πουάρ. Η διαδικασία διάλυσης, καταβύθισης και διήθησης επαναλήφθηκε μία ακόμη φορά, και το πολυμερές ξηράνθηκε σε φούρνο κενού.

Πίνακας 5: Ποσότητες αντιδραστηρίων για τον πολυμερισμό κάθε γενιάς του δενδριμερούς PEO.

Γενιά	m _{EO}	n _{Initiator}	n _{TPMK}	V _{DMSO}	f _{OH}
1	10g	3.33mmol	3mmol	130ml	3
2	4g	0.667 mmol	1.2mmol	60ml	6
3	2.02g	0.172 mmol	0.61mmol	55ml	12
4	1.4g	0.058 mmol	0.41mmol	50ml	24

Η τροποποίηση των ακραίων υδροξυλομάδων για τον πολυμερισμό της επόμενης γενιάς πολυαιθυλενοξειδίου περιλαμβάνει δύο στάδια. Αρχικά προστίθεται με αντίδραση αιθεροποίησης ένα αλκένιο, το οποίο στη συνέχεια υφίσταται διυδροξυλίωση και το προϊόν της αντίδρασης αυτής χρησιμοποιείται ως μακροαπαρηχτής για τον πολυμερισμό της επόμενης γενιάς.

Για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης, σε μία δίκαιμη σφαιρική φιάλη προστίθενται 0.42mmol τετραβουτυλαμωνιοβρωμίδιο και 42mmol NaOH. Στη συνέχεια προστίθεται 1.7ml απιονισμένο νερό, 4.2meq υδροξυλίων του πολυμερούς και 4ml THF. Η φιάλη τοποθετείται υπό ανάδευση υπό ροή αργού έως ότου το διάλυμα γίνει ομογενές. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 50 °C και μετά από μισή ώρα προστίθενται στάγδην 42mmol αλλυλοχλωριδίου υπό ανάδευση και ροή αργού. Κατόπιν η φιάλη σφραγίστηκε με γυάλινα πώματα και παρέμεινε σε αδρανή ατμόσφαιρα στους 50 °C υπό ανάδευση για 24 ώρες. Την επόμενη μέρα τα πτητικά απομακρύνθηκαν στη γραμμή κενού και το πολυμερές διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και εκχειλίστηκε με νερό. Στη συνέχεια η οργανική φάση ξηράνθηκε με θειικό μαγνήσιο, συμπυκνώθηκε και καταβυθίστηκε σε κρύο διαιθυλαιθέρα. Το καταβυθισμένο πολυμερές διηθήθηκε στους -20 °C και ξηράνθηκε στο φούρνο κενού.

Πίνακας 6: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την προσθήκη του διπλού δεσμού στο άκρο του κάθε κλάδου.

Γενιά	m _{PEO}	n _{OH}	TBAB	NaOH	THF	H ₂ O	AllylCl
1	3.7g	4.2meq	0.42mmol	42mmol	4ml	1.7ml	42mmol
2	3g	2meq	0.25mmol	25mmol	8ml	3ml	24mmol
3	1.6g	0.96meq	0.096mmol	9.6mmol	4ml	2ml	9.6mmol

Η δι-υδροξυλίωση του πολυμερούς έγινε σε δίκαιμη σφαιρική φιάλη στην οποία προστέθηκαν 10.2mmol N-μεθυλομορφολινο-N-οξειδιο, το πολυμερές σε αναλογία 3.4meq διπλών δεσμών, 4.5 ml νερό, 4.5 ml ακετόνη και 1ml tert-βουτανόλη. Η φιάλη τοποθετήθηκε σε ανάδευση υπό ροή αργού και αφού το διάλυμα έγινε ομογενές, προστέθηκαν 200ml οξειδιο του οσμίου (4% wt σε νερό), η συσκευή σφραγίστηκε με γυάλινα πώματα και παρέμεινε σε αδρανή ατμόσφαιρα υπό ανάδευση για μία ημέρα σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια τα πτητικά συστατικά απομακρύνθηκαν στη γραμμή κενού και το πολυμερές διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και εκχειλίστηκε με νερό. Τέλος, η οργανική φάση ξηράνθηκε με θειικό μαγνήσιο, διηθήθηκε συμπυκνώθηκε και καταβυθίστηκε σε κρύο δισυλβιθέρη. Το καταβυθισμένο πολυμερές διηθήθηκε στους -20 °C και ξηράνθηκε στο φούρνο κενού.

Πίνακας 7: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την διυδροξυλίωση του ακραίου διπλού δεσμού της κάθε γενιάς του δενδριμερούς PEO.

Γενιά	m _{PEO}	n _{Allyl}	NMO	OsO ₄	H ₂ O	Acetone	tert-BuOH
1	3g	3.4meq	10.2mmol	200μl	4.5ml	4.5ml	1ml
2	2.5g	2meq	6.1mmol	118 μl	4.5ml	4.5ml	1ml
3	1.4g	0.84meq	2.5mmol	50 μl	4.5ml	4.5ml	1ml

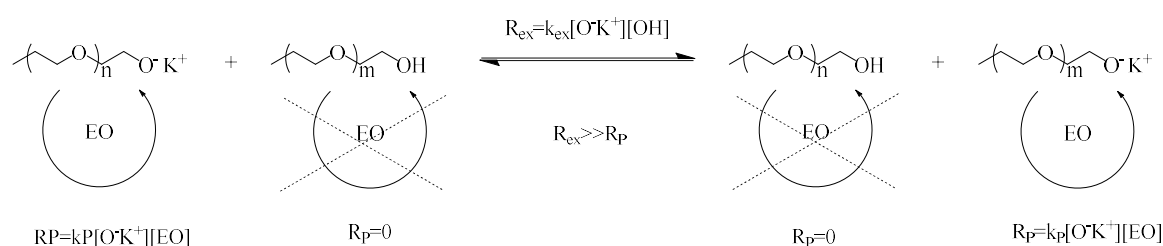
Το πολυμερές που προέκυψε ξηράνθηκε με λυοφιλοποίηση από διοξάνιο σε αντιστοιχία με τον καθαρισμό του απαρχητή 1,1,1-τρις-υδροξυαιθυλενίου και

χρησιμοποιήθηκε ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό της επόμενης γενιάς όπως προαναφέρθηκε.

Εν γένει, συστήματα τα οποία φέρουν οξυανιόν στο ενεργό κέντρο, όπως ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου, σε συνδυασμό με το μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων ανά μακρομόριο, παρουσιάζουν έντονη συσσωμάτωση ακόμα και σε πολικούς διαλύτες όπως το THF. Σαν αποτέλεσμα, παρά το ζωντανό χαρακτήρα του ανιοντικού πολυμερισμού του ΕΟ και την απουσία παράπλευρων αντιδράσεων, η διαλυτότητα των πολυμερών αυτών μειώνεται με την αύξηση των γενεών και ο πολυμερισμός γίνεται μη ελεγχόμενος.

Αναλυτικότερα, τα ενεργά κέντρα στον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμένων και των ελεύθερων ενεργών κέντρων, στα οποία οφείλεται η διάδοση του πολυμερισμού. Σε συστήματα με πολλαπλά οξυανιόντα, η ισορροπία αυτή μεταφέρεται προς τα συσσωματωμένα ενεργά κέντρα, και ο πολυμερισμός γίνεται ετερογενής, με μια μικρή μόνο συγκέντρωση ελεύθερων ενεργών κέντρων.

Ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει τη συσσωμάτωση και να τη μετακινήσει την ισορροπία προς τα δραστικά μη συσσωματωμένα ενεργά κέντρα, είναι το αντισταθμιστικό μέταλλο που χρησιμοποιείται. Καθώς αυξάνεται η ιοντική ακτίνα του μετάλλου, γίνεται δραστικότερο το ενεργό κέντρο, και ενώ με απαρχητές λιθίου δεν παρατηρείται διάδοση του πολυμερισμού ακόμα και σε γραμμικά πολυμερή, μεταβαίνοντας σε απαρχητές με αντισταθμιστικά ιόντα νατρίου και καλίου, αυξάνεται και η δραστικότητα διαδοχικά.



Αντίδραση 17: Αντίδραση ισορροπίας μεταξύ ενεργών και αδρανών μακρομορίων κατά τον πολυμερισμό του ΡΕΟ με μερική αποπρωτονίωση.

Μία εναλλακτική μέθοδος για τη μείωση της συσσωμάτωσης είναι η μερική μόνο αποπρωτονίωση των υδροξυλίων του πολυμερούς, εκμεταλλευόμενοι το γεγονός ότι η ταχύτητα μετακίνησης των πρωτονίων από τα αδρανή υδροξύλια στα

ενεργά οξυανιόντα, (R_{ex}), είναι πολύ ταχύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού, (R_p). Έτσι, η διάδοση του πολυμερισμού από όλες τις αλυσίδες γίνεται ταυτόχρονα, ενώ παράλληλα μειώνεται η συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων, μετατοπίζοντας την ισορροπία από τα συσσωματωμένα προς τα ελεύθερα ενεργά κέντρα.

Παρόλα αυτά η τεχνική αυτή δεν είναι αρκούντως αποτελεσματική για δενδριμερή με περισσότερες γενιές. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ως διαλύτης το DMSO, το οποίο είναι αρκετά πιο πολικό από το THF, με αποτέλεσμα τα ενεργά κέντρα να επιδιαλυτώνονται περαιτέρω, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις αρκετά υψηλότερες ταχύτητες πολυμερισμού σε θερμοκρασία δωματίου στον διαλύτη αυτό. Ένα εγγενές μειονέκτημα όμως του DMSO, είναι ότι μπορεί να αποπρωτονιωθεί από το ενεργό κέντρο μέσω μεταφοράς αλυσίδας, και το ανιόν ($\text{CH}_3(\text{SO})\text{CH}_2^-$) που παράγεται να εκκινήσει ανιοντικό πολυμερισμό. Η αντίδραση αυτή είναι πιθανότερο να συμβεί όταν τα ενεργά κέντρα είναι σε υψηλότερη συγκέντρωση, συνεπώς η αποπρωτονίωση μόνο του 30% των υδροξυλίων, συμβάλει συν τοις άλλοις και στην αποτροπή της παράπλευρης αυτής αντίδρασης. Οι παραπάνω στρατηγικές χρησιμοποιούνται στον πολυμερισμό κάθε γενιάς του δενδριμερούς, δίδοντας έλεγχο στον πολυμερισμό του ΕΟ.

2.7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.7.1 ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αντλίας Waters 600, ανιχνευτή διαφορικού διαθλασίμετρου SHIMADZU model RID-10A και 5 στήλες τύπου μ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγέθους πόρων από 10^2 ως 10^6 Å. Ο φέρων διαλύτης ήταν τετραϋδροφουράνιο και χλωροφόρμιο, με παροχή 1mL/min σε θερμοκρασία 25 °C.

2.7.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

Για την ταυτοποίηση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών (20mg δείγματος σε 550μl) με

διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$) και δευτεριωμένο διμεθολοσουλφοξείδιο (DMSO-d₆), σε συσκευή: Bruker Avance III 600 MHz. Τα φάσματα ¹H NMR ελήφθησαν στους 305.0 K

2.7.3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ (DLS)

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας Brookhaven Mini L-30 σε συνδυασμό με ένα ανιχνευτή BI-APDX και ένα γωνιόμετρο BI-200M Goniometer, ενώ ως πηγή χρησιμοποιήθηκε διοδικό laser, με μονοχρωματική δέσμη μήκους κύματος $\lambda=637$ nm. Για την προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε συσχετιστής με 192 κανάλια μνήμης, ενώ τα δεδομένα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο KWW.

2.7.4 ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Για τον υπολογισμό του ιξώδους κάθε πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν ιξωδόμετρα τύπου Ubbelohde με δυνατότητα αραιώσεως του αρχικού διαλύματος μέσα στο ιξωδόμετρο. Το ιξωδόμετρο τοποθετήθηκε σε θερμοστατούμενο λουτρό με ακρίβεια θερμοστάτησης $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι τολουόλιο και νερό. Το τριχοειδές του ιξωδομέτρου (0a) επιλέχθηκε έτσι ώστε οι χρόνοι ροής του διαλύτη να είναι μεγαλύτεροι από 150 sec και έτσι να μην είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση διορθώσεων κινητικής ενέργειας στους μετρούμενους χρόνους ροής.

2.7.5 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΡΩΣΗΣ (DSC)

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης του οίκου TA Instruments 2910. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 120°C με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Στη θερμοκρασία αυτή παρέμειναν 10 min για να ολοκληρωθεί η ανόπτυσή (annealing) τους. Στη συνέχεια, ψύχθηκαν μέχρι τους -140°C με τη χρησιμοποίηση υγρού αζώτου. Τελικά, επαναθερμάνθηκαν έως τους 150°C με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν από τη δεύτερη θέρμανση.

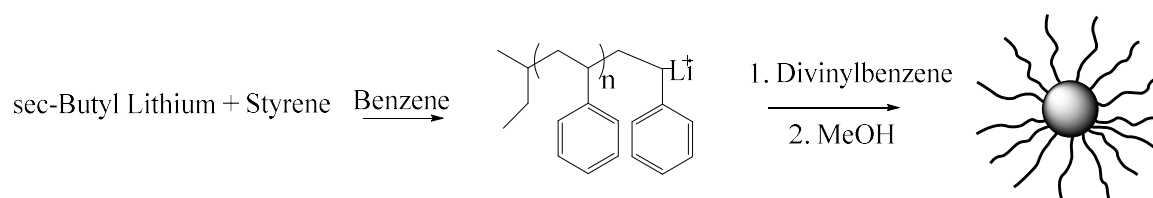
2.7.6 ΡΕΟΛΟΓΙΑ

Οι ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα ARES 100 FRTN1 εξοπλισμένο με πλάκες 8mm παράλληλης γεωμετρίας και ένα Forced Convection Oven για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, με εύρος θερμοκρασιών από -150 °C μέχρι 600 °C

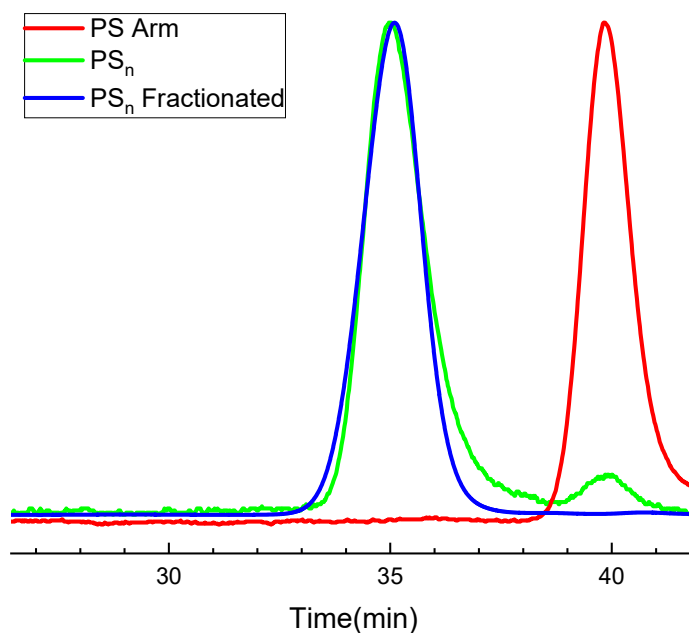
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ

Για το χαρακτηρισμό των πολυμερών αυτών, αρχικά μέσω GPC υπολογίστηκε το μοριακό βάρος του κλάδου, από δείγμα που λήφθηκε πριν να λάβει χώρα η δικτύωση. Μετά την ολοκλήρωση και της δικτύωσης, από τη δυναμική σκέδαση φωτός υπολογίστηκε η υδροδυναμική ακτίνα (R_h) του αστεριού, ενώ από στατική σκέδαση φωτός, το μοριακό του βάρος, και κατ' επέκταση το πλήθος των κλάδων. Ακόμη, από ιξωδομετρία βρέθηκε το εσωτερικό ιξώδες, η παράμετρος k_H και ο συντελεστής συστολής g' . Τέλος, από μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης εξάγουμε πληροφορίες για τη θερμική τους συμπεριφορά.

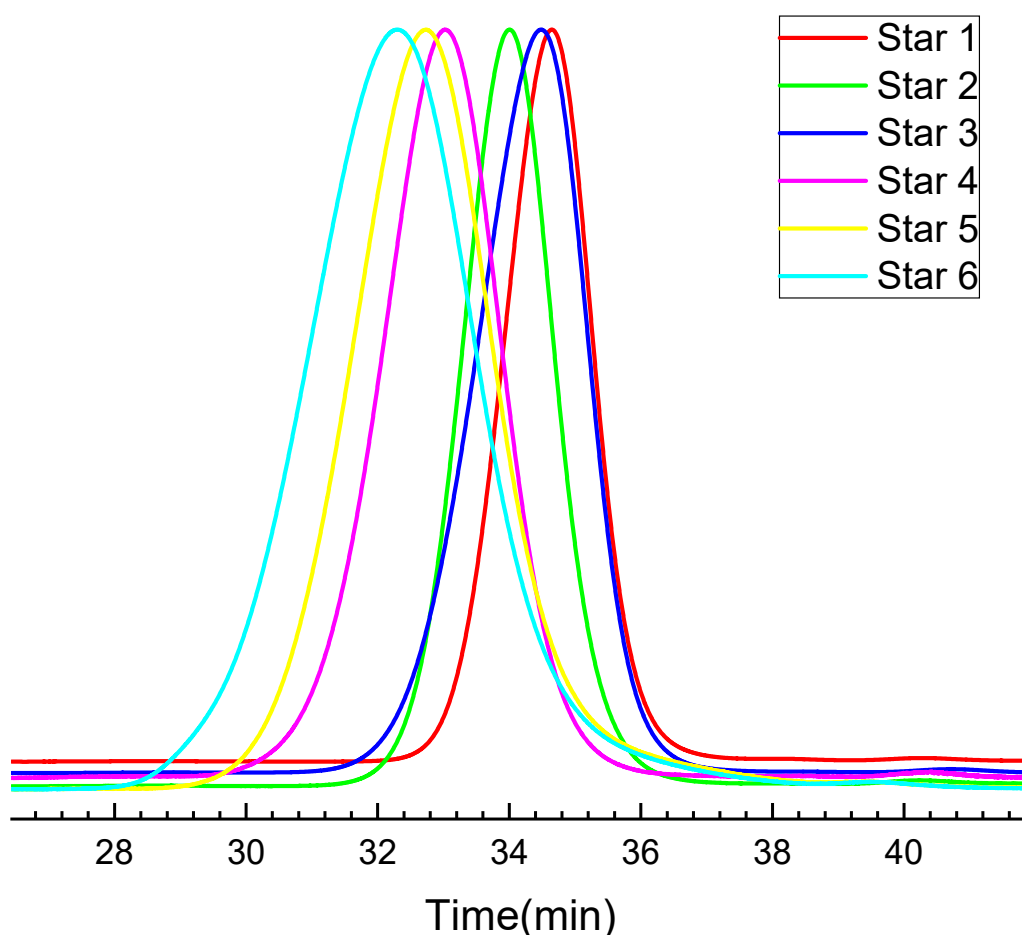


Τα αποτελέσματα αυτά συγκεντρωτικά, μπορούν να μας δώσουν τη συσχέτιση του πλήθους των κλάδων με το λόγο διδραστικού μονομερούς προς ενεργά κέντρα πολυμερισμού, $[DVB]/[LE]$. Ο λόγος αυτός προσομοιάζει το βαθμό πολυμερισμού του DVB, κατ' αντιστοιχία με ένα μονοδραστικό μονομερές.



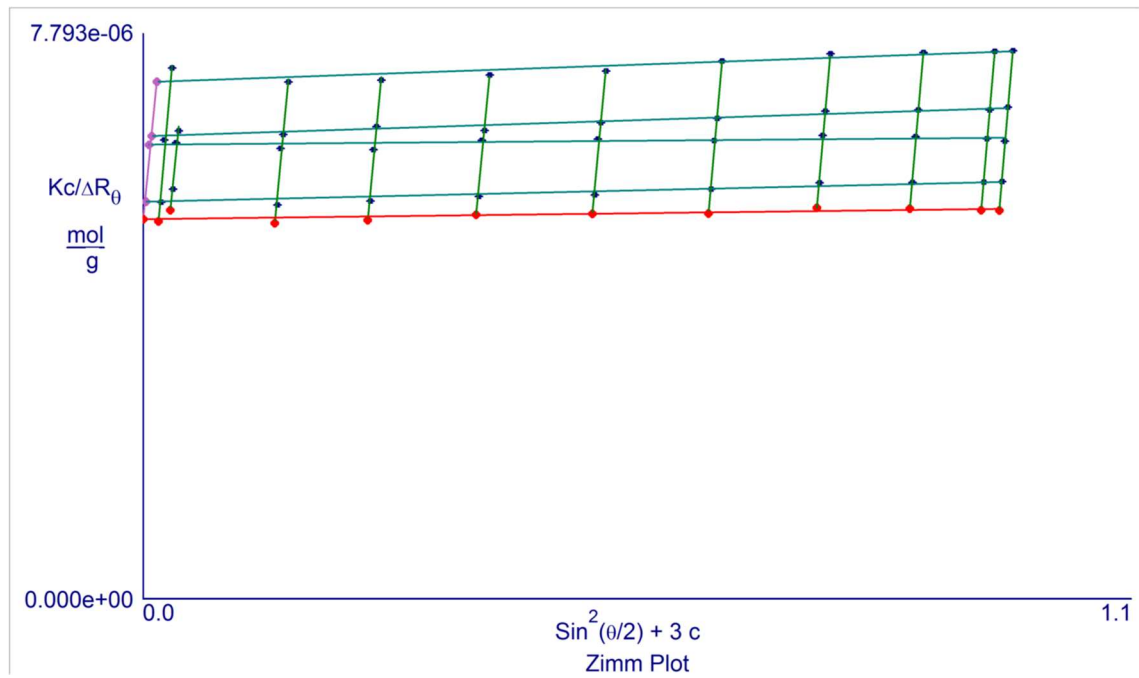
Σχήμα 2: Χρωματογράφημα κλάδου, αστεριού και κλασματοποιημένου αστεριού #1

Όπως φαίνεται στο χρωματογράφημα του αστεριού με αναλογία [DVB]/[LE] 5:1, έχει στενή, συμμετρική μονομοριακή κατανομή μοριακών βαρών. Κατά την αντίδραση δικτύωσης, παρατηρούμε ότι παρέμεινε ένα μικρό ποσοστό κλάδου, το οποίο αφαιρέθηκε ποσοτικά με κλασματοποίηση. Η σημαντική μείωση του χρόνου έκλουσης των κορυφών μετά την προσθήκη του DVB, σηματοδοτεί τη σημαντική αύξηση του μοριακού βάρους, ένδειξη για τη διαμοριακή δικτύωση των γραμμικών PS.



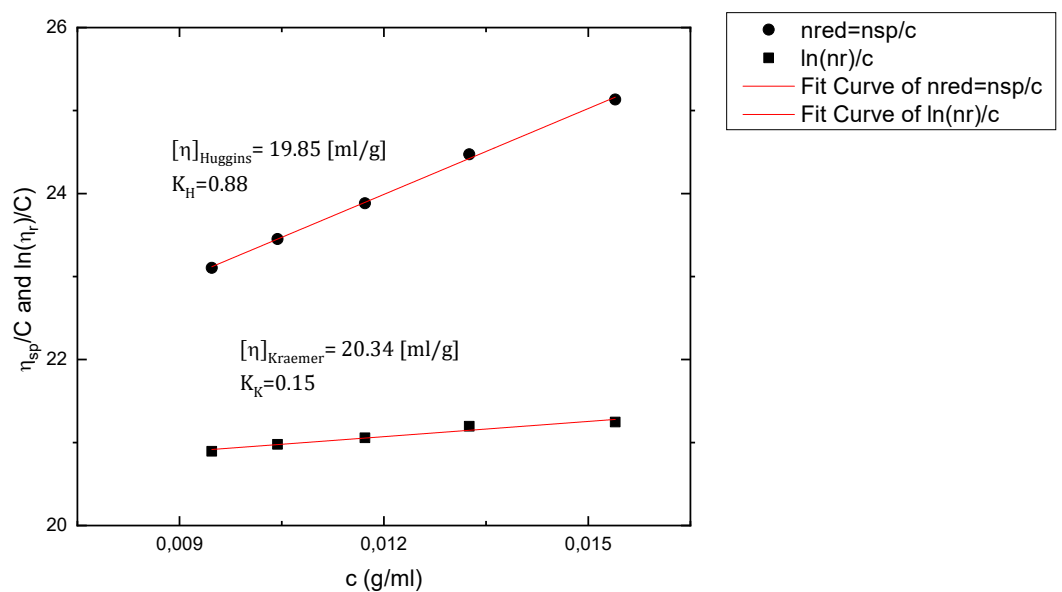
Σχήμα 3: Συγκεντρωτικά χρωματογραφήματα για όλα τα αστέρια PS, με διαφορετικούς λόγους [DVB]/[LE].

Από το συγκεντρωτικό χρωματογράφημα φαίνεται ότι μεταβάλλοντας την αναλογία [DVB]/[LE], αναλογικά μετατοπίζεται και ο όγκος έκλουσης του πολυμερούς προς μικρότερους χρόνους, ενώ η μορφολογία των κατανομών δείχνει ότι η δικτύωση παραμένει ελεγχόμενη για αναλογίες [DVB]/[LE] έως και 40:1.



Σχήμα 4: Ενδεικτικό διάγραμμα Zimm αστεριού PS #1 σε τολουόλιο.

Στα διαγράμματα Zimm της στατικής σκέδασης φωτός, από την τεταγμένη επί την αρχή, βρίσκουμε το αντίστροφο μοριακό βάρος και από την κλίση για μηδενική συγκέντρωση βρίσκουμε το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας, $\langle R_g^2 \rangle$. Ακόμα, από την κλίση για μηδενική γωνία, μπορούμε να υπολογίσουμε τον δεύτερο συντελεστή Virial, A_2 . Οι μετρήσεις έγιναν σε τολουόλιο στους 25 °C, και ως dn/dc χρησιμοποιήθηκε η βιβλιογραφική τιμή 0.105mL/g^{184} .



Σχήμα 5: Ιξωδομετρία αστεριού PS #1 σε τολουόλιο στους 25 °C.

Από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε αραιό διάλυμα του πολυμερούς, μπορεί να υπολογιστεί το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς. Συγκρίνοντας το εσωτερικό ιξώδες, με αυτό ενός ομόλογου γραμμικού πολυμερούς, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής συστολής ή συντελεστής διακλάδωσης g' :

$$g' = \frac{[\eta]_{star}}{[\eta]_{linear}}$$

ο οποίος εκφράζει τον ποσοστιαίο χώρο που καταλαμβάνει μία διακλαδωμένη αλυσίδα σε σχέση με το αντίστοιχο γραμμικό πολυμερές. Το εσωτερικό ιξώδες του ομόλογου γραμμικού πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$[\eta] = 9.27E^{-3}M^{0.734}$$

η οποία ισχύει για γραμμικό πολυστυρένιο σε διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C.¹⁸⁵ Ακόμη, από την ιξωδομετρία εξάγεται η παράμετρος k_H , η οποία επίσης μας δίνει πληροφορία για τη δικτύωση των πολυμερών. Στα πολυμερή αυτά, το μοριακό βάρος υπολογίστηκε από τη στατική σκέδαση φωτός και το μέσο πλήθος κλάδων, f , μέσω της εξίσωσης:

$$f = \frac{M_{W,Star}}{M_{W,Arm} + m_0 [DVB]/[LE]}$$

όπου $M_{W,Star}$ και $M_{W,Arm}$ το μοριακό βάρος του αστεριού και του κλάδου αντίστοιχα, και m_0 , το μοριακό βάρος του DVB. Εναλλακτικά, το πλήθος των κλάδων μπορεί να υπολογιστεί και μέσω του συντελεστή συστολής, g' μέσω των τύπων:

$$g' = \frac{3f - 2}{f^2} \qquad g' = \frac{6f}{(f + 1)(f + 2)}$$

Ο πρώτος χρησιμοποιείται για καλά καθορισμένα αστέρια με ομοιογενείς κλάδους, ενώ ο δεύτερος δίνει πιο ακριβή αποτελέσματα για δείγματα με μεγαλύτερη πολυδιασπορά.

Συγκρίνοντας το R_h των αστεριών, παρατηρούμε ότι παρόλο που το μοριακό βάρος αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του λόγου $[DVB]/[LE]$, το μέγεθος των μορίων ελάχιστα μεταβάλλεται. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αγκίστρωση των κλάδων στον δικτυωμένο πυρήνα, η οποία περιορίζει το συνολικό όγκο του

πολυμερούς. Έτσι, η αύξηση του μεγέθους ανταποκρίνεται κυρίως στην έκταση των κλάδων, λόγω της αυξημένης ωσμωτικής πίεσης που προκύπτει από τη μεγαλύτερη πυκνότητά τους, και στην αύξηση του κλάσματος μάζας που καταλαμβάνει ο πυρήνας.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικά δομικά χαρακτηριστικά για τα αστέρια PS.

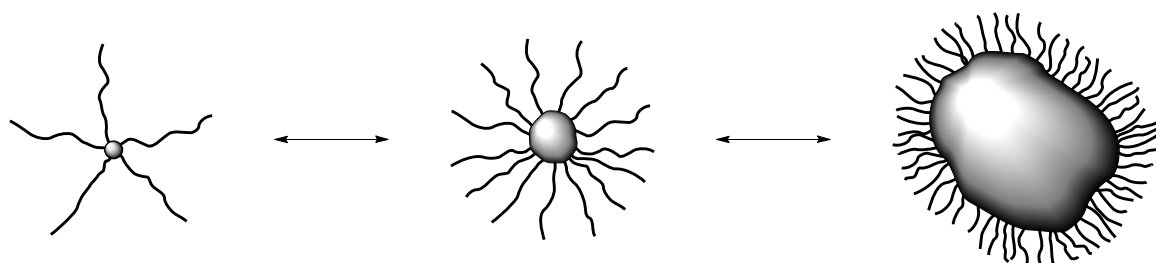
Sample	[DVB]/[LE]	Core % κ.β.	M_n , arm ^α (Kg/mol)	M_w ^β (Kg/mol)	PDI	R_n ^γ (nm)	$[\eta]_H$ ^δ	g' ^δ	f ^ε	T_g ^{στ} (°C)	K_H
#1	5	4.7	13	191	1.07	8	19.85	0,285	14/9	103	0.86
#2	9	8.9	13	294	1.09	9	19.9	0,208	18/14	105	0.97
#3	15	13.7	13	439	1.12	10	19.2	0,150	24/19	104	1.07
#4	27	22.2	13	545	1.17	8	18.2	0,120	28/24	105	1.08
#5	30	23.3	13	633	1.17	11	17.07	0,101	37/29	108	1.02
#6	40	29.0	13	980	1.20	13	17.06	0,07	54/42	109	1.12

^α Από GPC σε χλωροφόρμιο στους 25 °C, ^β από SLS σε τολουόλιο στους 25 °C, ^γ από DLS σε τολουόλιο στους 25 °C, ^δ από ιζωδομετρία σε τολουόλιο στους 25 °C, ^ε η πρώτη τιμή υπολογίστηκε από τη σκέδαση και η δεύτερη από την ιζωδομετρία μέσω του g' , ^{στ} από θερμική ανάλυση DSC.

Παρατηρώντας τις κατανομές μοριακών βαρών βλέπουμε ότι αυξανόμενη της αναλογίας [DVB]/[LE], η κατανομή διευρύνεται. Όσον αφορά αυτό το χαρακτηριστικό, τα πολυμερή που λαμβάνονται με την τεχνική αυτή έρχονται σε αντίθεση με τα αστέρια που συντίθενται με αντιδραστήρια σύζευξης (π.χ. χλωροσιλάνια), όπου μεταβαίνοντας σε αστέρια με περισσότερους κλάδους η κατανομή μοριακών βαρών μειώνεται. Αυτό το φαινόμενο ερμηνεύεται από την ακρίβεια στον αριθμό των κλάδων στην τεχνική των χλωροσιλανίων, η οποία θέτει ένα ανώτατο όριο στο πλήθος αυτό, και τείνει να εξομαλύνει την κατανομή μοριακών βαρών των κλάδων. Αντιθέτως στην περίπτωση διδραστικών μονομερών, το ανώτατο όριο στο πλήθος των κλάδων δεν είναι ακριβές, αλλά στατιστικό φαινόμενο που εξαρτάται από στερεοχημικούς παράγοντες, όπως ο αποκλεισμός ενεργών κέντρων στο εσωτερικό του αναπτυσσόμενου δικτυωμένου πυρήνα, και η ωσμωτική πίεση από τους κλάδους που έχουν ήδη προστεθεί.

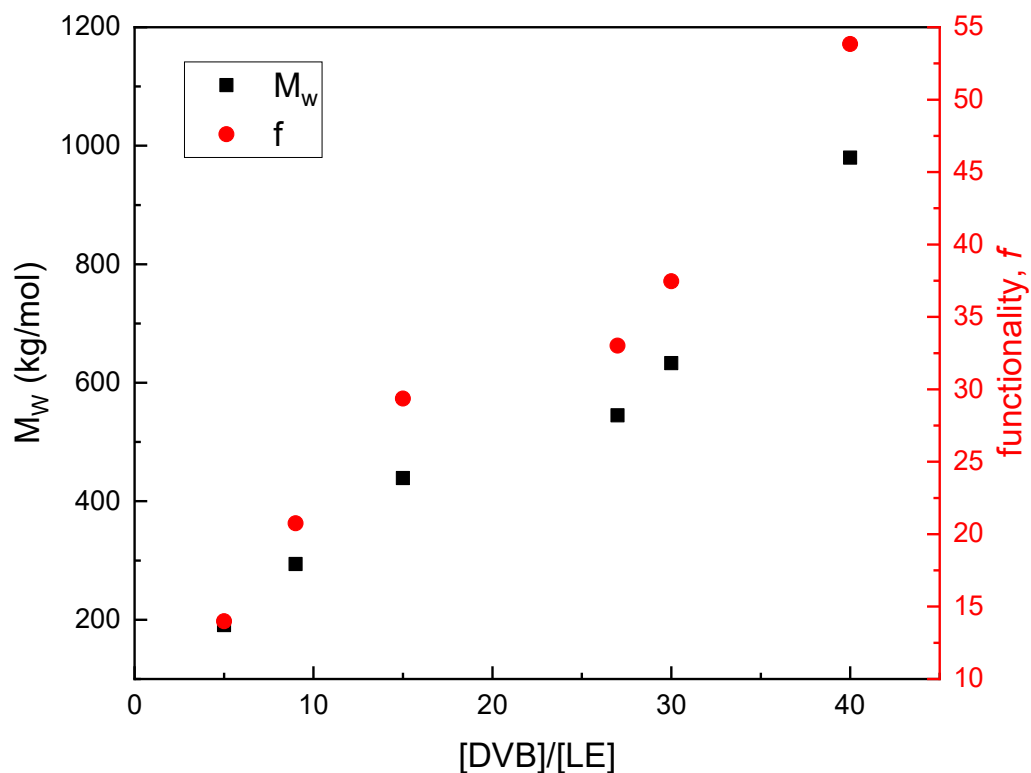
Έτσι, το πλήθος των κλάδων που θα προστεθεί μπορεί να ελεγχθεί από τις πειραματικές συνθήκες, όπως είναι το μοριακό βάρος των κλάδων, η αναλογία [DVB]/[LE], και η συγκέντρωση του διαλύματος κατά τη δικτύωση. Εν προκειμένω,

το μοριακό βάρος των κλάδων και η συγκέντρωση του διαλύματος κατά τη δικτύωση κρατήθηκαν σταθερά, ώστε να μελετηθεί μόνο η επίδραση της αναλογίας $[DVB]/[LE]$. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε δύο ακραίες περιπτώσεις όσον αφορά τη συσχέτιση της αναλογίας αυτής με τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυμερών. Για χαμηλές αναλογίες $[DVB]/[LE]$, λαμβάνουμε αστέρια με μικρούς πυρήνες και χαμηλούς πληθυσμούς κλάδων, καθώς η στερεοχημική παρεμπόδιση από τους κλάδους γύρω από τον μικρό δικτυωμένο πυρήνα αυξάνεται γρήγορα εμποδίζοντας την περαιτέρω προσθήκη κλάδων, δίνοντας στα πολυμερή αυτά χαρακτηριστική δομή αστεριού με μικρό πυρήνα και στενή κατανομή μοριακών βαρών.



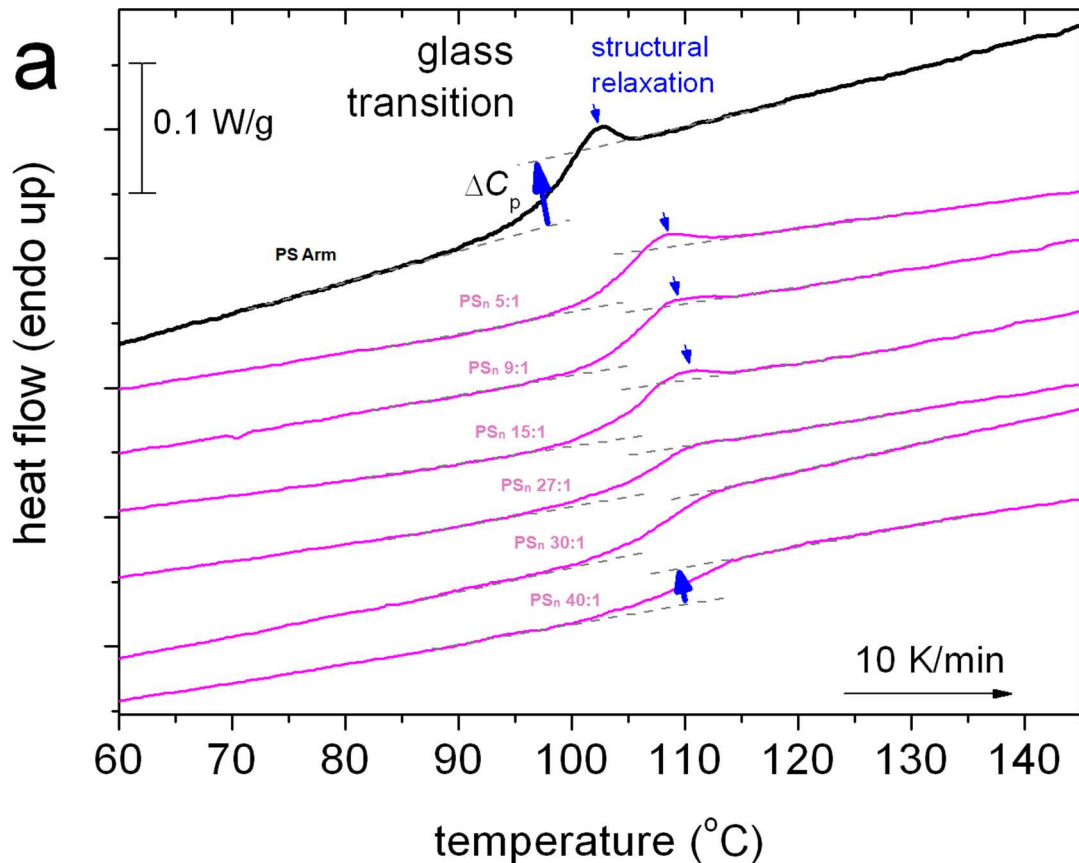
Εικόνα 26: Επίδραση της αναλογίας $[DVB]/[LE]$ στο πλήθος κλάδων και τις διαστάσεις του πυρήνα, αυξάνοντας από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Στο άλλο άκρο, όπου το ποσοστό του πυρήνα είναι μεγάλο, παρόλο που πολλά ενεργά κέντρα περικλείονται στο εσωτερικό του, το μικρό κλάσμα όγκου των κλάδων δεν αρκεί για να παρέχει την απαιτούμενη στερεοχημική παρεμπόδιση για την παύση της δικτύωσης. Έτσι, απουσία κάθε περιορισμού που επιβάλλει ισότροπη ανάπτυξη των πυρήνων, οι δομές που σχηματίζονται είναι κατά πολύ μεγαλύτερες, και προσομοιάζουν περισσότερο ακανόνιστα συσσωματωμένα σωματίδια, εμβολιασμένα με γραμμικά πολυμερή.



Σχήμα 6: Συγκριτικό διάγραμμα όπου φαίνεται η εξάρτηση του μοριακού βάρους M_w και πλήθους κλάδων f που υπολογίστηκαν από το SLS, συναρτήσει του λόγου $[DVB]/[LE]$.

Όπως φαίνεται στο συγκεντρωτικό διάγραμμα αναλογικά με την αύξηση του λόγου $[DVB]/[LE]$ παρατηρείται μια γραμμική αύξηση του M_w και του πλήθους των κλάδων αναλογικά με την αύξηση του $[DVB]/[LE]$, καθώς η δικτύωση για τα αστέρια αυτά παραμένει ελεγχόμενη μέχρι και το λόγο 40:1.

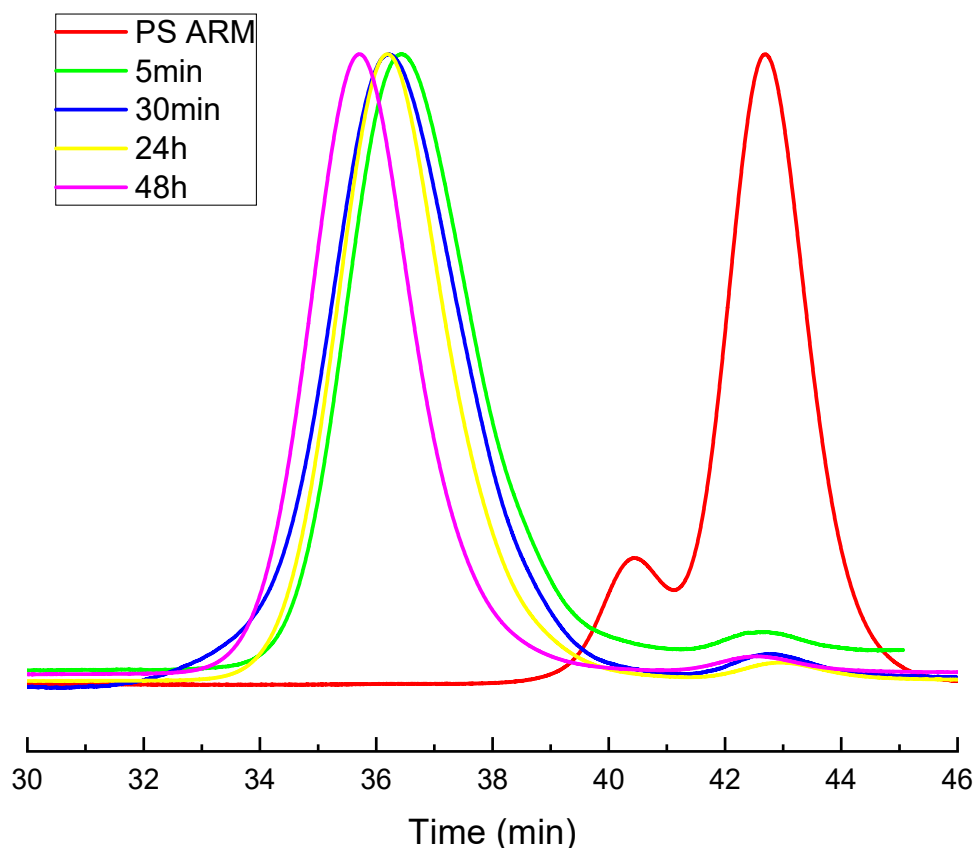


Σχήμα 7: Συγκριτικό γράφημα DSC του κλάδου PS και των αστεριών PS_n με διαφορετική αναλογία [DVB]/[LE].

Από ότι βλέπουμε από το παραπάνω γράφημα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των αστεριών μετατοπίζεται ελάχιστα μεταβάλλοντας την αναλογία [DVB]/[LE], αυξάνεται όμως το εύρος της μετάπτωσης, το οποίο αποτελεί ένδειξη της διεύρυνσης στην πολυδιασπορά των σωματιδίων. Ακόμη, η μείωση του πλάτους της μετάπτωσης ΔC_p οφείλεται στη συνολική μείωση της κινητικότητας των μακρομορίων, η οποία προκαλείται από την αύξηση του κλάσματος των δικτυωμένων πυρήνων και την μειωμένη κινητικότητα των κλάδων. Τέλος, η σταδιακή εξάλειψη της εξώθερμης κορυφής που ακολουθεί το T_g , αντιστοιχεί στη μείωση της δομικής χαλάρωσης, μέγεθος το οποίο σχετίζεται με τις εμπλοκές που παρουσιάζουν τα μακρομόρια, και αποδίδεται στην αύξηση της ωσμωτικής πίεσης αναλογικά με την αύξηση των κλάδων, όπως αναμένεται.

Συνολικά, από τη θερμική μελέτη των πολυμερών αυτών επιβεβαιώνεται ότι αυξάνοντας το λόγο [DVB]/[LE], αυξάνεται η πολυδιασπορά, το κλάσμα όγκου των πυρήνων και το πλήθος των κλάδων.

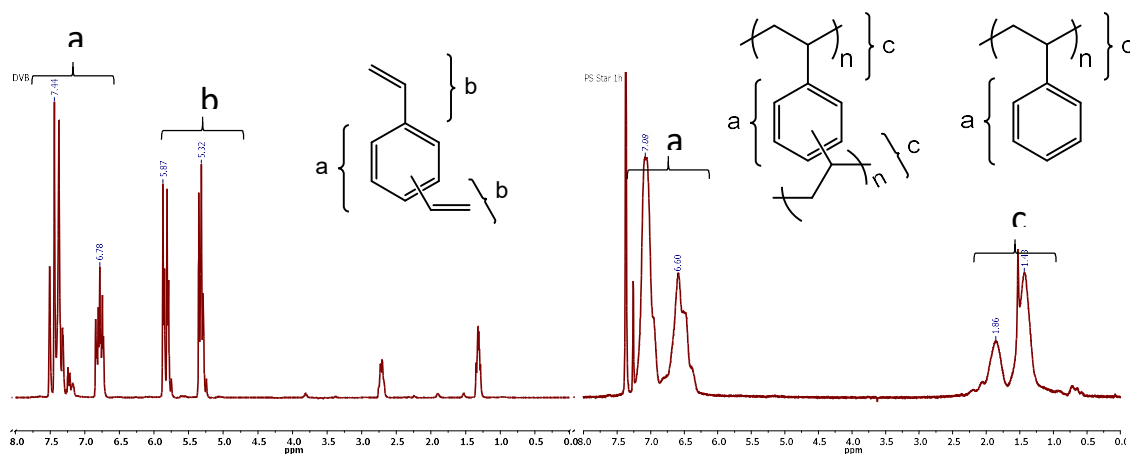
Κινητική μελέτη που έγινε κατά την δικτύωση του DVB από ζωντανό πολυ-
στυρένιο, αποκάλυψε ότι η δραστηριότητα του καρβανιόντος είναι τέτοια ώστε παρά
τη διαφορετική δραστηριότητα των δύο δεσμών του DVB, πολυμερίζονται και οι δύο
αδιακρίτως, ενώ με ένα λιγότερο δραστικό απαρχητή όπως θα δούμε και στη
συνέχεια είναι δυνατόν να πολυμεριστεί μόνο το ένα εκ των δύο βινυλίων.



Σχήμα 8: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα κινητικής κατά τη δικτύωση του DVB από μακροαπαρχητή PSLi και το σχηματισμό του αστεριού PS.

Στο παραπάνω χρωματογράφημα φαίνεται η εξέλιξη της δικτύωσης. Στο μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης φαίνεται ο κλάδος PS, ο οποίος παρουσιάζει μια δεύτερη κορυφή στα αριστερά, η οποία οφείλεται σε διμερές που σχηματίστηκε κατά τον τερματισμό. Στην αμέσως επόμενη κατανομή βλέπουμε την εξέλιξη του πολυμερισμού του DVB, μόλις 5 λεπτά μετά την προσθήκη του, όπου παρατηρούμε ότι ο όγκος έκλουσης έχει μειωθεί σημαντικά. Με την εξέλιξη της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου για 24h, και στους 40 °C για ακόμα 24h δεν

παρατηρούμε πλέον σημαντική μεταβολή στον όγκο έκλουσης. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ήδη από την εκκίνηση του πολυμερισμού του DVB, λαμβάνει χώρα και ταυτόχρονη δικτύωσή του. Θα ήταν χρήσιμο να ληφθεί δείγμα σε ακόμα μικρότερο χρονικό διάστημα από την προσθήκη του DVB, καθώς το στάδιο της ποσοτικής έναρξης (βάσει της οπτικής πληροφορίας που μας δίνει η αλλαγή χρώματος του διαλύματος) διαρκεί λιγότερο από 30 δευτερόλεπτα. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι εφικτό με την παρούσα τεχνική καθώς η διαδικασία δειγματοληψίας σε συσκευή υψηλού κενού δεν το επιτρέπει. Όπως φαίνεται και από το NMR, μετά την προσθήκη του DVB, οι χαρακτηριστικές κορυφές του διπλού δεσμού στα 5-6ppm, εξαφανίζονται εντελώς από το φάσμα, γεγονός το οποίο πιστοποιεί ότι το DVB που έχει πολυμεριστεί έχει ήδη δικτυωθεί.

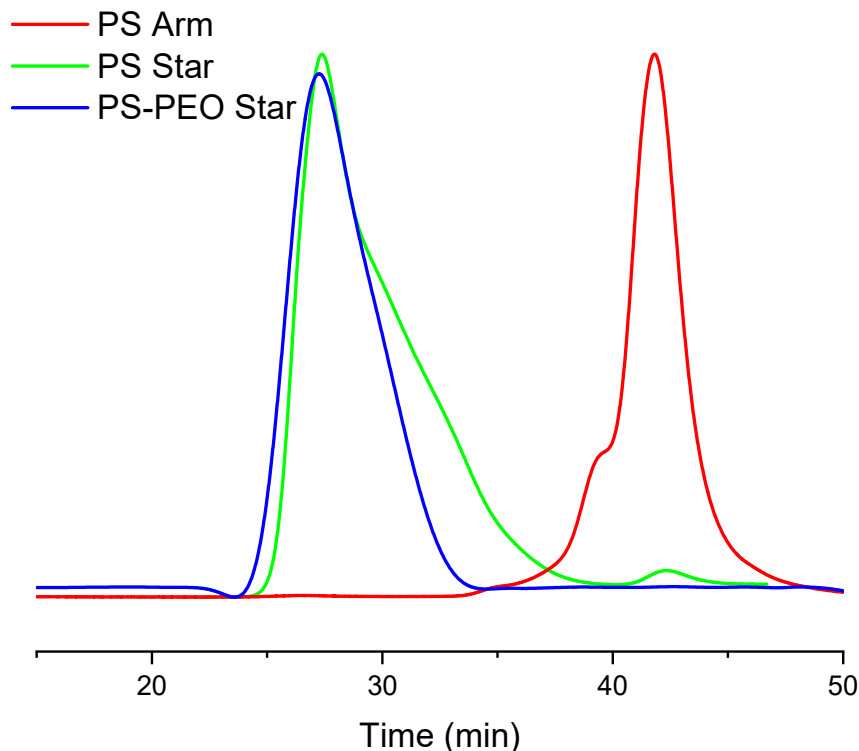
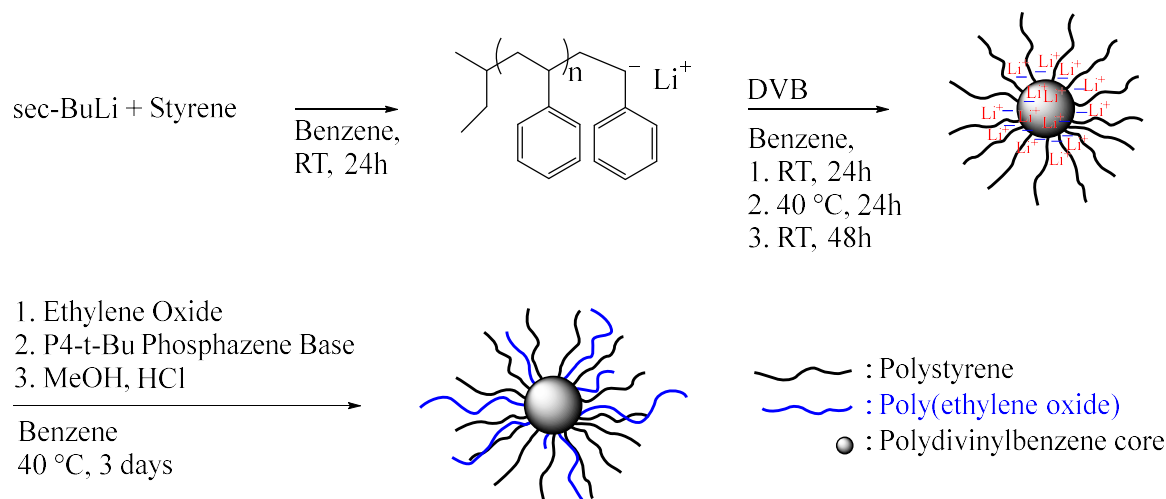


Σχήμα 9: Φάσματα NMR υδρογόνου, μονομερούς DVB (αριστερά) και πολυστυρενίου (PS) με δικτυωμένο PDVB (δεξιά).

Όπως φαίνεται και από το φάσμα NMR του μονομερούς σε αντιπαράθεση με αυτό μία ώρα μετά την προσθήκη του DVB, οι κορυφές που αντιστοιχούν στα υδρογόνα του διπλού δεσμού στα 5-6 ppm απουσιάζουν πλήρως, επιβεβαιώνοντας την ταυτόχρονη δικτύωση του DVB κατά τον πολυμερισμό. Οι δύο κορυφές στα 1.2 και 2.7 ppm του φάσματος του μονομερούς αντιστοιχούν στα μεθυλικά και μεθυλενικά υδρογόνα αντίστοιχα, της πρόσμειξης αιθυλοβινυλοβενζολίου.

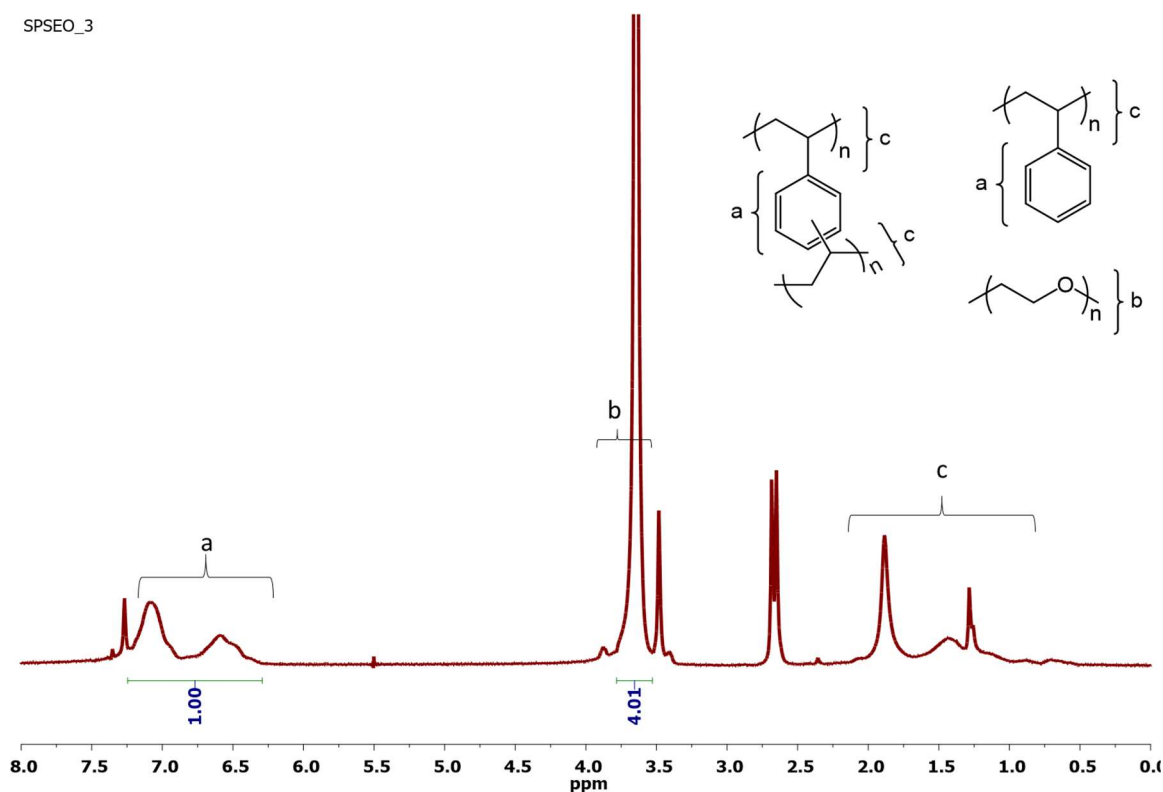
3.2 ΑΣΥΜΜΕΤΡΑ ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

Η σύνθεση των αστεριών αυτών επιβεβαιώθηκε λαμβάνοντας χρωματογραφήματα GPC μετά από τη σύνθεση του κλάδου PS, του αστεριού PS και τέλος του μικτόκλωνου αστεριού. Παράλληλα, από μετρήσεις μέσω NMR, μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό PS και PEO του κάθε πολυμερούς.



Σχήμα 10: Χρωματογράφημα GPC του αστεριού SPSEO_3, κατά τα στάδια σύνθεσης του κλάδου PS, του αστεριού PS και του μικτόκλωνου αστεριού PS-PEO.

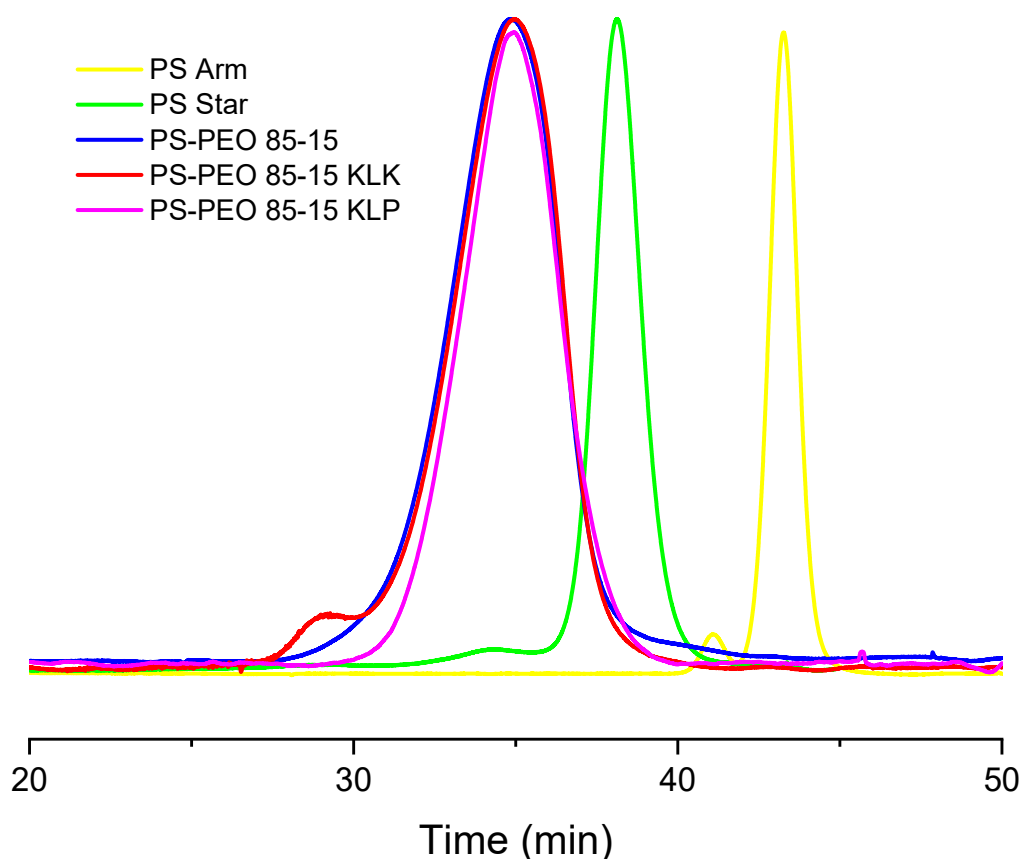
Στο χρωματογράφημα ενός μικτόκλωνου αστεριού με αναλογία [DVB]/[LE]=30:1, παρατηρούμε την αρκετά ευρεία κατανομή του αστεριού PS, λόγω της υψηλής αναλογίας [DVB]/[LE] και του μικρού μοριακού βάρους κλάδου PS. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ανομοιογένεια του διαλύματος κατά τη δικτύωση, λόγω του μικρού μοριακού βάρους κλάδου και υψηλής αναλογίας [DVB]/[LE]. Η κατανομή αυτή φαίνεται να ελαττώνεται μετά τον πολυμερισμό του ΕΟ, καθώς τα μικρότερα αστέρια έχουν αναλογικά περισσότερα διαθέσιμα ενεργά κέντρα έναντι των μεγαλύτερων, κατά συνέπεια κατανάλωσαν αναλογικά περισσότερο ΕΟ. Παράλληλα, η αύξηση του πλήθους των κλάδων δεν ανταποκρίνεται σε ανάλογη αύξηση του υδροδυναμικού όγκου ενός πολυμερούς, γεγονός το οποίο μειώνει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου. Επίσης η διαχωριστική ικανότητα των στηλών σε τόσο μικρούς χρόνους είναι περιορισμένη, με αποτέλεσμα η αριστερή πλευρά της κατανομής να εμφανίζεται πιο κατακόρυφη.



Σχήμα 11: Φάσμα NMR μικτόκλωνου αστεριού SPSEO_3. Διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των αρωματικών υδρογόνων στα 6-7.5 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5ppm.

Από το φάσμα NMR, υπολογίζουμε την κατά βάρος σύσταση του πολυμερούς σε PS και PEO, από τις χαρακτηριστικές κορυφές των αρωματικών

υδρογόνων στα 6-7.5 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5 ppm. Ακόμα φαίνονται τα αλειφατικά υδρογόνα της κύριας αλυσίδας στα 1.5 με 2 ppm. Η κορυφή στα 2.7 ppm αποδίδεται στα μεθυλενικά υδρογόνα του αιθυλοβινυλοβενζολίου το οποίο υπάρχει ως πρόσμειξη 20% στο DVB. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα χρωματογραφήματα και φάσματα NMR που λήφθηκαν από μικτόκλιωνα αστέρια, μετά από κλασματοποίηση που έγινε στα δείγματα αυτά.

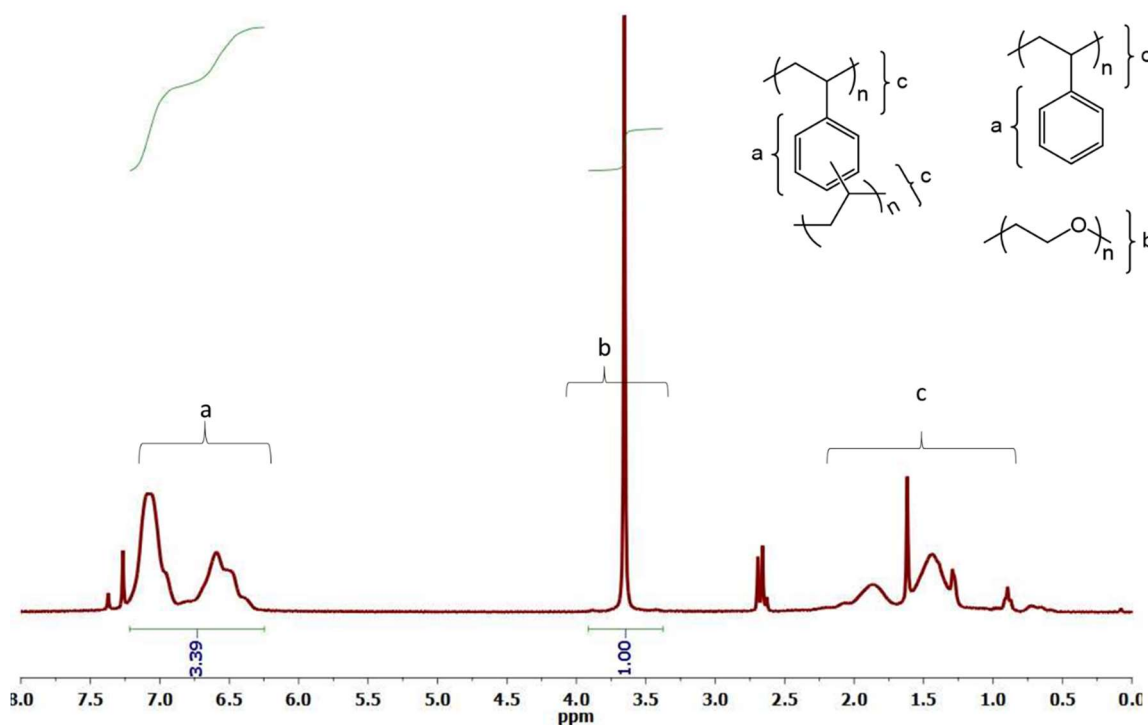


Σχήμα 12: Χρωματογράφημα GPC, από όλα τα στάδια σύνθεσης του μικτόκλιωνου αστεριού PS-PEO 85-15, καθώς και από τις φάσεις της κλασματοποίησης που ακολούθησε.

Όπως φαίνεται από τα χρωματογραφήματα υπάρχει σημαντική μείωση στο χρόνο έκλουσης μεταξύ του κλάδου PS, του αστεριού PS και του μικτόκλιωνου αστεριού. Παράλληλα, παρατηρείται μία διεύρυνση της κατανομής στο μικτόκλιωνο αστέρι, η οποία φαινομενικά δεν μεταβάλλεται με την κλασματοποίηση, καθώς η κατανομή του αρχικού αστεριού σχεδόν ταυτίζεται με την πάνω και την κάτω φάση της κλασματοποίησης. Το αποτέλεσμα αυτό από μόνο του θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως αποτυχία της κλασματοποίησης σε συνδυασμό όμως με τα φάσματα NMR πριν

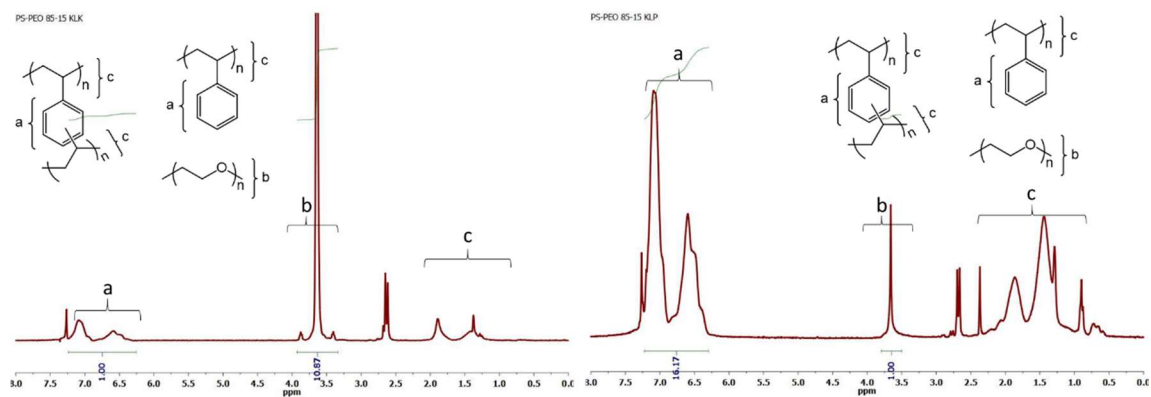
την κλασματοποίηση και των δύο φάσεων που προκύπτουν μετά, οδηγούν σε πολύ χρήσιμα αποτελέσματα, όσον αφορά τα δομικά χαρακτηριστικά των μικτόκλωνων αστεριών που παράγονται με τη μέθοδο αυτή.

PS-PEO 85-15



Σχήμα 13: Φάσμα NMR μικτόκλωνου αστεριού PS-PEO 85-15

Από τις κορυφές των αρωματικών υδρογόνων στα 6-7.5 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5 ppm υπολογίζουμε την κατά βάρος αναλογία των PS και PEO αντίστοιχα στο μικτόκλωνο αστέρι. Η κορυφή στα 2.7 ppm αποδίδεται στα μεθυλενικά υδρογόνα της πρόσμειξης αιθυλοβινυλοβενζολίου που υπάρχει ως πρόσμειξη 20% στο DVB.



Σχήμα 14: Αριστερά, φάσμα NMR της κάτω φάσης της κλασματοποίησης του αστεριού PS-PEO 85-15 και δεξιά της πάνω φάσης.

Παρόλο που στο χρωματογράφημα δεν βλέπουμε κάποια ουσιαστική διαφοροποίηση ως προς την κατανομή του αστεριού πριν και μετά την κλασματοποίηση, από το φάσμα NMR βλέπουμε ότι οι δύο φάσεις που προέκυψαν διαφοροποιούνται σημαντικά. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται σε όλα τα πολυμερή που συντέθηκαν με αυτόν τον τρόπο, όπου τα κλάσματα μάζας πριν και μετά τις κλασματοποιήσεις συγκεντρώνονται στον πίνακα 9. Η σημαντική αυτή διαφοροποίηση στα κλάσματα μάζας, άλλα όχι στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, προκύπτει από το γεγονός ότι η ανάπτυξη των αλυσίδων πολυαιθυλενοξειδίου γίνεται από τον πυρήνα του αστεριού, με αποτέλεσμα να έχουν μικρή επίδραση στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, βάσει του οποίου γίνεται ο διαχωρισμός εντός των στηλών του GPC. Ακόμα, η μεγάλη διαφορά στα κλάσματα μάζας PS και PEO των δύο φάσεων που λαμβάνουμε από την κλασματοποίηση, μας πληροφορεί για την πολύ ευρεία κατανομή στην κατανάλωση του ΕΟ από τα αστέρια μακροαπαρχητές PS, ανάλογα με τις διαστάσεις τους. Όπως προαναφέρθηκε το τελικό μοριακό βάρος ενός αστεριού PS_n με δικτυωμένο πυρήνα DVB, καθορίζεται από στατιστικούς παράγοντες (παρεμπόδιση) και όχι απόλυτους όπως στα αστέρια που συντίθενται με χλωροσιλάνια (πλήθος χλωρίων), με αποτέλεσμα να υπάρχει ευρεία πολυδιασπορά όσον αφορά την προσβασιμότητα των συστατικών του διαλύματος πολυμερισμού προς τους πυρήνες των αστεριών. Επιπλέον, τα αστέρια με τους μεγαλύτερους πυρήνες αναμένεται να έχουν υψηλότερο ποσοστό αποκλεισμένων ενεργών κέντρων στο εσωτερικό τους, λόγω μεγαλύτερων διαστάσεων πυρήνα. Αθροιστικά λοιπόν, δημιουργείται μια διαβάθμιση στην κατανάλωση του αιθυλενοξειδίου, με τα μικρότερα αστέρια PS_n να καταναλώνουν

αναλογικά περισσότερο μονομερές από ότι τα μεγαλύτερα αστέρια της κατανομής. Έτσι, η ανομοιογένεια στη σύστασης του πολυμερούς εντείνεται, οδηγώντας σε ένα μείγμα συμπολυμερών με πολύ ευρύ φάσμα όσον αφορά τις αναλογίες των συστατικών του.

Πίνακας 9: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά και τα κλάσματα μάζας των PS και PEO για τα μικτόκλωνα αστέρια.

#	PS Arm ^a M _w (g/mol)	PS _n Star ^b M _w (g/mol)	[DVB]:[LE]	PS (% κ.β.) ^c	PEO (%κ.β.) ^c	PS _n -PEO _m ^c M _w (g/mol)	f ps
SPSEO_1	8.5K	259K gel	30:1	46	54	gel	
SPSEO_2	8.5K	259K gel	30:1	82	18	350K gel	
SPSEO_3	4K	gel	30:1	32	68	gel	
SPSEO_3K	4K	gel	30:1	20	80	gel	
SPSEO_3P	4K	gel	30:1			gel	
85-15	7K	1.15M	7:1	87	13	1.32M	145
85-15K	7K	1.15M	7:1	18	82	-	
85-15P	7K	1.15M	7:1	96	4	-	
75-25	7K	1.15M	7:1	65	35	1.77M	145
65-35	7K	1.15M	7:1	66	34	1.74M	145
65-35K	7K	1.15M	7:1	43	57	-	
65-35P	7K	1.15M	7:1	98	2	-	
55-45	7K	1.15M	7:1	54	46	2.13M	145
55-45K	7K	1.15M	7:1	21	79	-	
55-45P	7K	1.15M	7:1	97	3	-	
35-65	7K	1.15M	7:1	36	64	3.19M	145
35-65K	7K	1.15M	7:1	14	86	-	
35-65P	7K	1.15M	7:1	97	3	-	

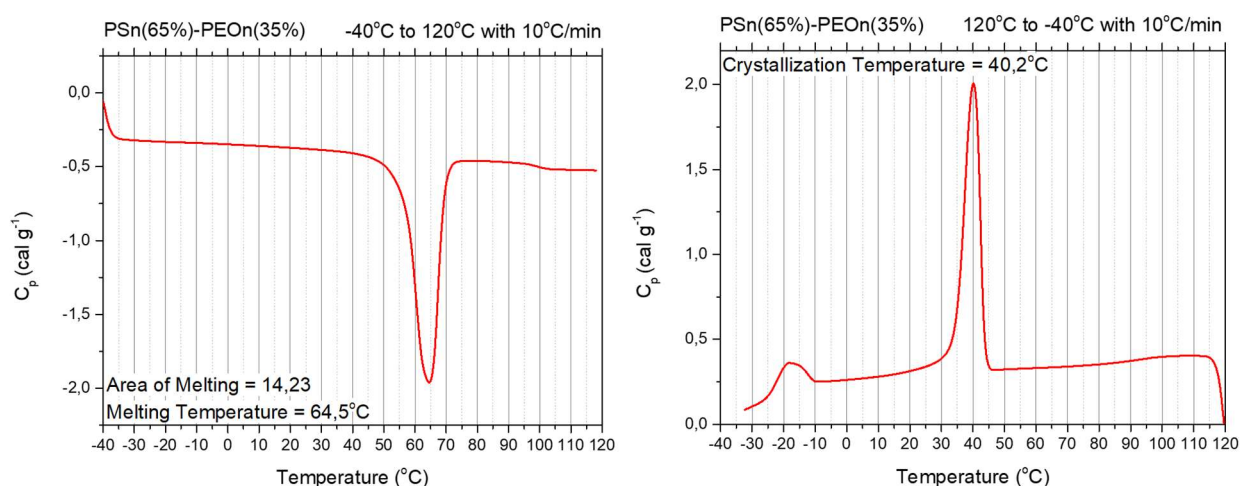
Οι σηματοδότηση K και P στα ονόματα σηματοδοτεί τις κάτω και πάνω φάσεις αντίστοιχα από κλασματοποίηση που έγινε στα δείγματα. ^a Από GPC σε CHCl₃ στους 25 °C, ^b από SLS σε τολουόλιο στους 25 °C, ^c υπολογίστηκε από NMR.

Συγκρίνοντας τα ομοπολυμερή αστέρια με μοριακό βάρος κλάδου 4 Kg/mol και 7Kg/mol αυτού του πίνακα, με τις αντίστοιχης αναλογίας [DVB]/[LE] από τον πίνακα 8 με μοριακό βάρος κλάδου 13Kg/mol, παρατηρούμε ότι το μοριακό βάρος του κλάδου-μακροαπαρχητή έχει επίσης πολύ σημαντική επίδραση στο μοριακό βάρος του αστεριού PS και συνεπώς στο πλήθος των κλάδων που προστίθενται.

Υψηλότερου μοριακού βάρους μακροαπαρχητές οδηγούν σε αστέρια με λιγότερους κλάδους, ενώ μακροαπαρχητές μικρότερου μοριακού βάρους, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ μεγαλύτερων σωματιδίων που είναι τελικά αδιάλυτα λόγω εκτεταμένης δικτύωσης, έχοντας παρόμοια επίδραση με τη μεταβολή της αναλογίας [DVB]/[LE], που παρουσιάζεται στην εικόνα 26.

Αθροιστικά λοιπόν, τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι η αύξηση της αναλογίας [DVB]/[LE] και η μείωση του μοριακού βάρους του μακροαπαρχητή, έχουν σαν κοινό αποτέλεσμα μεγαλύτερο κλάσμα μάζας για τον δικτυωμένο πυρήνα, το οποίο συνεπάγεται υψηλότερου μοριακού βάρους αστεροειδή συμπολυμερή, με ευρύτερες κατανομές μοριακών βαρών.

Σε κάποια από τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκαν τα θερμικά τους χαρακτηριστικά, όπως το ποσοστό κρυστάλλωσης του PEO και η θερμοκρασίες τήξεως και κρυστάλλωσης.



Σχήμα 15: Καμπύλη DCS θέρμανσης και ψύξης για το μικτόκλωνο αστέρι PS-PEO 75-25

Το παραπάνω δείγμα εμφανίζει θερμοκρασία τήξης στους 64.9 °C, και θερμοκρασία κρυστάλλωσης στους 40.2 °C. Από το εμβαδόν της κορυφής που αντιστοιχεί στην τήξη του πολυμερούς, μπορούμε να εξάγουμε το ποσοστό κρυστάλλωσης, (Degree of Crystallinity, DC) το οποίο ισούται με:

$$DC = \frac{\Delta H}{\Delta H_c}$$

Όπου ΔH , η κανονικοποιημένη ενθαλπία τήξης του δείγματος ως προς το κ.β. ποσοστό του PEO στο συμπολυμερές, η οποία αντιστοιχεί στο εμβαδόν που

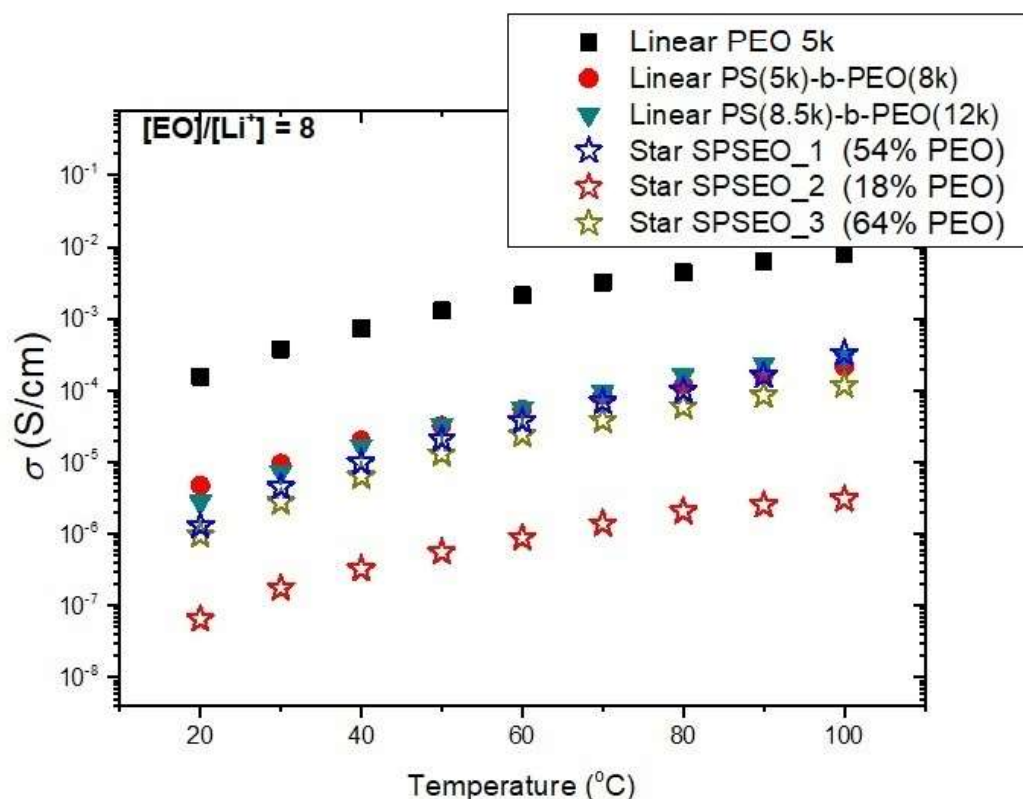
καταλαμβάνει η κορυφή τήξης, και ΔH_c , η θεωρητική ενθαλπία τήξης ενός 100% κρυσταλλικού δείγματος PEO, 46.9 cal/g¹⁸⁶.

Πίνακας 10: Θερμικά χαρακτηριστικά σε κάποια από τα ασύμμετρα μικτόκλινα PS-PEO καθώς και σε δύο δισυσταδικά PS-*b*-PEO.

#	PEO weight fraction (%) ^a	PS Arm ^b M _w (g/mol)	T _m (°C) ^c	T _c (°C) ^c	DC (%) ^c
SPSEO_1	54	8500	66	44.1	71
SPSEO_2	18	8500	58.3	-28	33.4
SPSEO_3	64	4000	67.7	29.5/-19.5	39.4
75-25	35	7000	64.5	40.2	30.3
55-45P	3	7000	-	-	0
55-45K	79	7000	62.8	46.2	63
PS- <i>b</i> -PEO1	62	5000	60	37.6	74.5
PS- <i>b</i> -PEO2	58	8500	58.8	35.2	63.9

^a Από NMR, ^b από GPC σε CHCl₃ στους 25 °C, ^c από DSC

Όπως παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα, συγκρίνοντας τα τρία πολυμερή με κλάδο PS, 7000g/mol, τα οποία μοιράζονται κοινό μακροαπαρχητή PS_n, αυξάνοντας το ποσοστό του PEO, αυξάνεται και η κρυσταλλικότητα όπως αναμένεται. Συγκρίνοντας όμως το θερμικό προφίλ αστεροειδών σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά, όπως το PS-*b*-PEO1 με το αστέρι SPSEO_3 που έχουν ίδια κλάσματα μάζας των συστατικών τους PS και PEO, παρατηρούμε ότι η κρυσταλλικότητα έχει πέσει στο μισό. Η ανάμειξη των δύο ασύμβατων πληθυσμών κλάδων PS και PEO, που προκύπτει από την τυχαία αγκυροβόλησή τους στην επιφάνεια του δικτυωμένου πυρήνα, δεν επιτρέπει στις αλυσίδες PEO να αναδιαταχθούν ώστε να κρυσταλλωθούν όπως σε ένα γραμμικό συμπολυμερές, όπου οι δύο ασύμβατες συστάδες μπορούν να διαχωριστούν σε περιοχές μεγαλύτερων διαστάσεων. Επίσης, η ίδια η ακινητοποίηση που υφίστανται οι κλάδοι PEO στην επιφάνεια του πυρήνα, λειτουργεί ως ένας επιπλέον μηχανισμός που αποτρέπει την κρυστάλλωση στην περιοχή κοντά στον πυρήνα των αστεριών, εν αντιθέσει με ένα γραμμικό πολυμερές που η σχετική κίνηση των αλυσίδων είναι ελεύθερη.

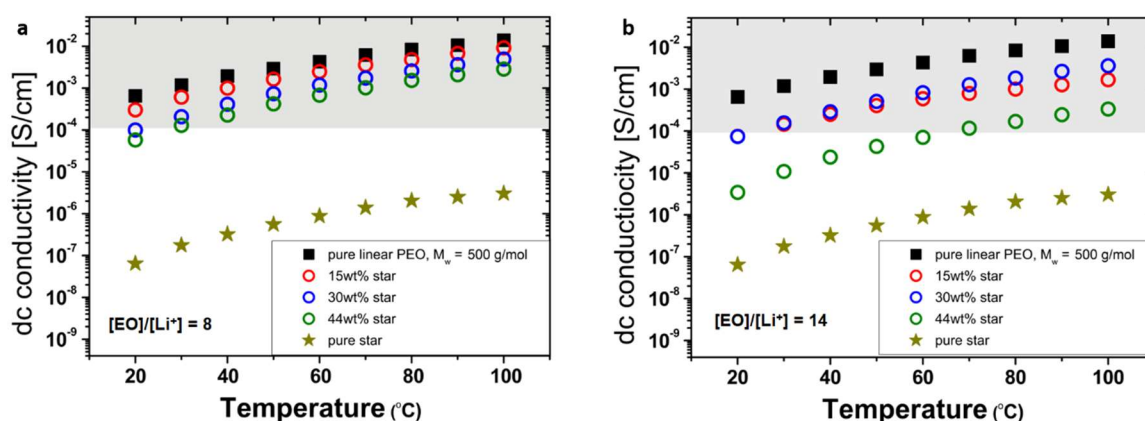


Σχήμα 16: Ιοντική αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε μείγματα πολυμερούς με άλας TFSILi, σε αναλογία μονάδων αιθυλενοξειδίου προς λίθιο $[EO]/[Li^+] = 8:1$. LPPE: Linear PEO Polymer Electrolyte, γραμμικό PEO 500g/mol.

Έγιναν μετρήσεις αγωγιμότητας στα γραμμικά και αστεροειδή συμπολυμερή σε μείγμα με το άλας δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλ)ιμιδικό λίθιο, σε αναλογία μονάδων αιθυλενοξειδίου προς λίθιο $[EO]/[Li^+] = 8:1$. Το άλας αυτό φέρει ένα ανιόν το οποίο απεντοπίζει το αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να συμπλέκεται ασθενώς με το κατιόν λιθίου. Έτσι προάγεται η διάσταση του άλατος εντός του ηλεκτρολύτη, γεγονός που συμβάλλει στη βελτίωση της αγωγιμότητας. Η αναλογία αυτή έχει παρατηρηθεί βιβλιογραφικά ότι δίνει τη βέλτιστη ιοντική αγωγιμότητα, καθώς σε υψηλότερες περιεκτικότητες άλατος ευνοείται ο σχηματισμός δύστηκτων κρυστάλλων του πολυμερούς μαζί με το άλας, με επακόλουθη μείωση της κρυσταλλικότητας, ενώ μειώνοντας την αναλογία, η ιοντική αγωγιμότητα επίσης μειώνεται λόγω ελάττωσης της συγκέντρωσης των ιόντων λιθίου.

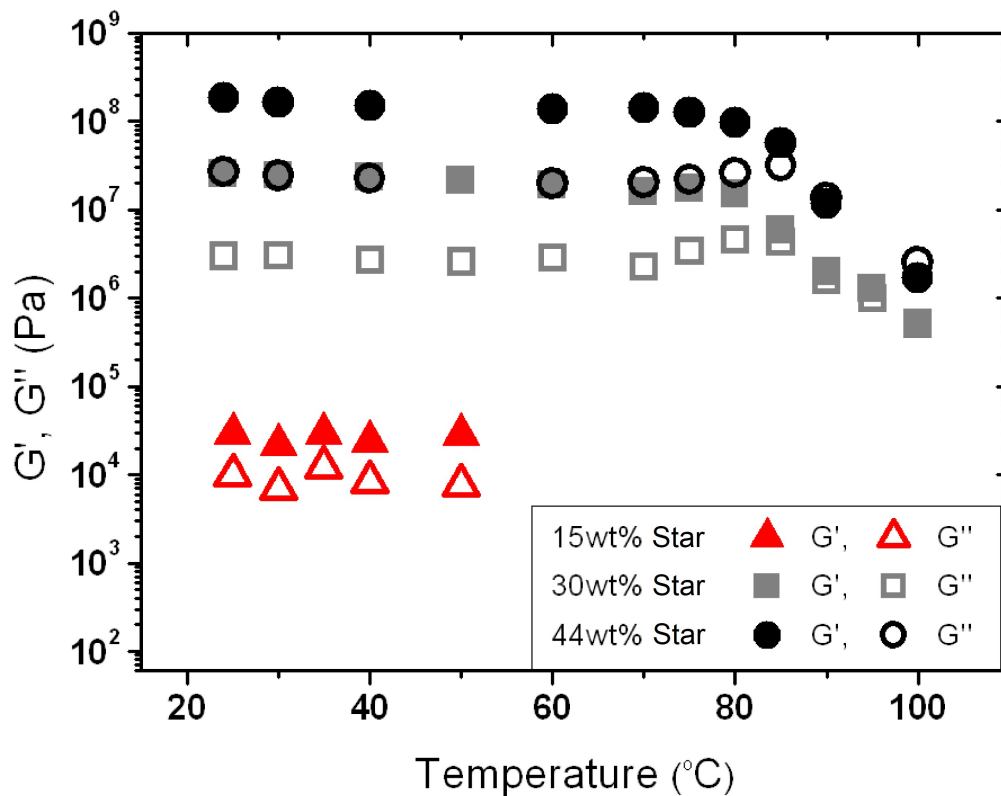
Παρατηρούμε ότι η αγωγιμότητα για τα συμπολυμερή είναι μια με δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από ένα γραμμικό PEO μικρού μοριακού βάρους, και ειδικά το

αστεροειδές πολυμερές με το χαμηλότερο ποσοστό PEO (18%) εμφανίζει τη μικρότερη αγωγιμότητα (3 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από το γραμμικό ομοπολυμερές PEO). Ακόμη, όπως φαίνεται από το διάγραμμα η ιοντική αγωγιμότητα για τα αστεροειδή μικτόκλινα συμπολυμερή είναι σχεδόν μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από δισυσταδικά γραμμικά, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυτές τείνουν να εξισωθούν.



Σχήμα 17: Μέτρηση αγωγιμότητας γραμμικού PEO 500g/mol, μικτόκλινου αστεροειδούς συμπολυμερούς SPSEO_2, και μειγμάτων τους σε διάφορες αναλογίες. Η γκρι περιοχή σηματοδοτεί την περιοχή με αξιοποιήσιμη ιοντική αγωγιμότητα. a) [EO]:[Li]=8, b) [EO]:[Li]=14.

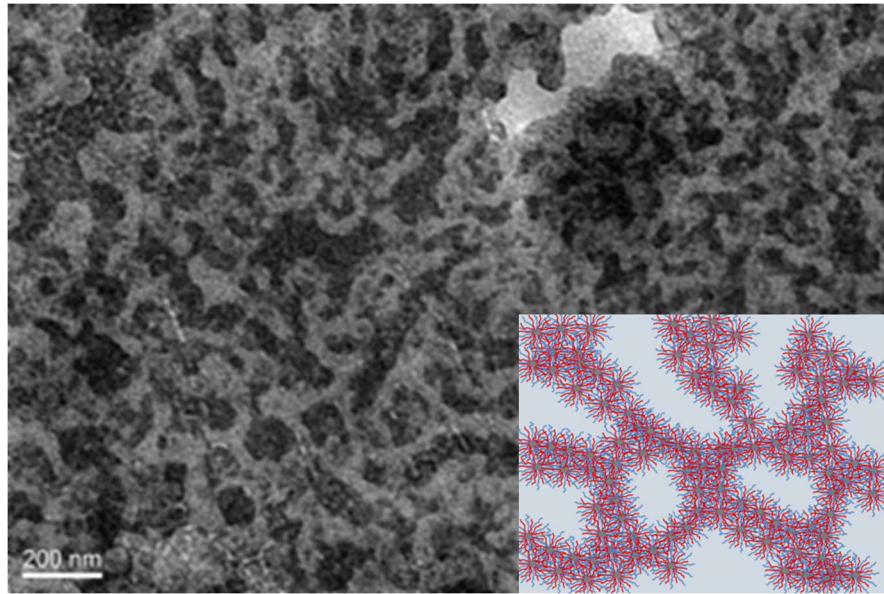
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η αγωγιμότητα του καθαρού αστεριού είναι 4 τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του γραμμικού PEO μικρού μοριακού βάρους. Μείγματα όμως των δύο αυτών πολυμερών με αναλογία μονάδων αιθυλενοξειδίου προς άλας λιθίου, [EO]:[Li]=8 επιτυγχάνουν αγωγιμότητα πολύ κοντά σε αυτή του γραμμικού PEO, ακόμα και για μείγματα 44% κ.β. σε αστεροειδές συμπολυμερές, ενώ δείγμα με 15% κ.β. περιεκτικότητα παρουσιάζει αγωγιμότητα σχεδόν ταυτόσημη με αυτή του γραμμικού PEO. Μειώνοντας όμως το ποσοστό άλατος σε [EO]:[Li]=14, η αγωγιμότητα του καθαρού γραμμικού PEO μικρού μοριακού βάρους και του καθαρού μικτόκλινου αστεριού με ποσοστό PEO 18% δεν μεταβάλλονται, η αγωγιμότητα όμως των μεταξύ τους μειγμάτων σε διάφορες αναλογίες μειώνεται σημαντικά.



Σχήμα 18: Συγκεντρωτικό γράφημα ρεολογίας, μειγμάτων γραμμικού PEO 500g/mol με 15, 30 και 40% κ.β. αστεροειδές συμπολυμερές στα 10rad/sec.

Όπως φαίνεται από το γράφημα της ρεολογικής συμπεριφοράς, το G' αυξάνεται αναλογικά με το ποσοστό του αστεριού που προστίθεται στο μείγμα από τα 25KPa για το 15% στα 25MPa για το 30% και στα 0.2GPa για το 40%. Ειδικά τα δύο δείγματα με το υψηλότερο ποσοστό σε αστέρι διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες μέχρι και τους 85 °C, όπου βρίσκεται το T_g του πολυστυρενίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ το G' για το καθαρό αστέρι είναι 6GPa, για το γραμμικό PEO 500g/mol είναι μόλις 10Pa.

Συνοψίζοντας, η προσθήκη μόλις 30% αστεροειδούς συμπολυμερούς σε γραμμικό PEO βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες σε μεγάλο βαθμό, αυξάνοντας το μέτρο ελαστικότητας G' κατά 7 τάξεις μεγέθους, χωρίς να μειωθεί η αγωγιμότητα κάτω από το κατώφλι των 10^{-4}Scm^{-1} , τιμή που αποτελεί την ελάχιστη απαιτούμενη αγωγιμότητα ώστε ένα υλικό να είναι αξιοποιήσιμο ως SPE.



Σχήμα 19: Φωτογραφία μικροσκοπία TEM από το μείγμα γραμμικού PEO με ποσοστό σε αστεροειδές 30%. Οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν στο PEO, το οποίο έχει βαφτεί με RuO_4 .

Όπως διαπιστώνεται και από τη φωτογραφία μικροσκοπίας TEM του μείγματος με 30% αστέρι, δεν υπάρχει κάποιος μικροφασικός διαχωρισμός, αλλά το δείγμα έχει τη μορφή κολλοειδούς όπου τα αστεροειδή συμπολυμερή βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους, χωρίς όμως να διαχωρίζονται πλήρως από τη μήτρα του PEO λόγω της μικρής αναμειξιμότητας που προσφέρουν οι κλάδοι PEO. Σε αυτήν ακριβώς τη δομή με τα αλληλοεμπλεκόμενα και συνεχή δίκτυα των δύο φάσεων, οφείλεται η ταυτόχρονη επίτευξη της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας και μηχανικής σταθερότητας.

3.3 ΚΑΘΟΡΙΣΜΕΝΑ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

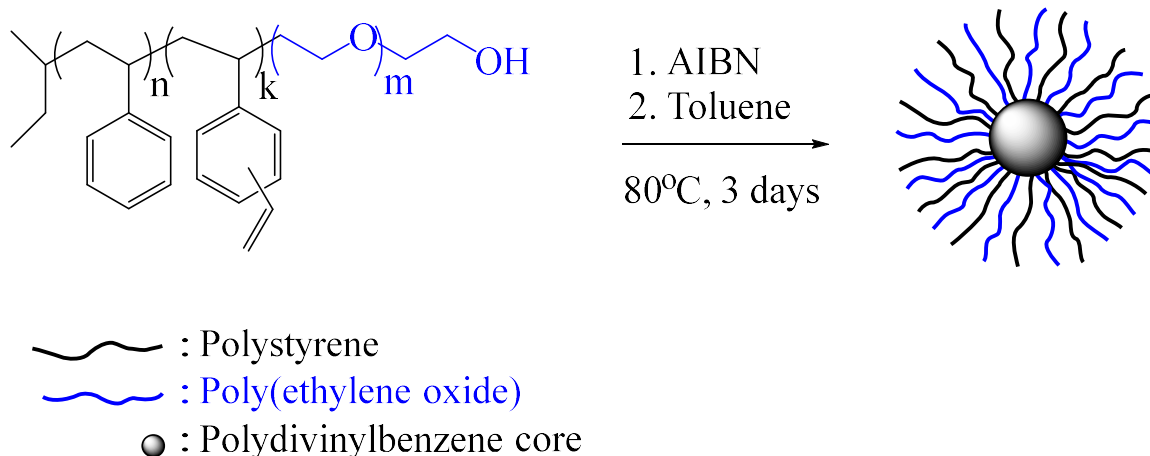
Η σύνθεση των πολυμερών αυτών αποτελεί μία προσπάθεια για την εξάλειψη της μεγάλης ανομοιογένειας των συστατικών PS και PEO, στα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή που περιεγράφηκαν παραπάνω. Η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει τον πολυμερισμό της συστάδας του PS, ακολούθως τον ελεγχόμενο πολυμερισμό της συστάδας του PDVB χωρίς

παράλληλη δικτύωση και τέλος τον πολυμερισμό της συστάδας του PEO, με διαδοχική προσθήκη των μονομερών και ανιοντικό πολυμερισμό.

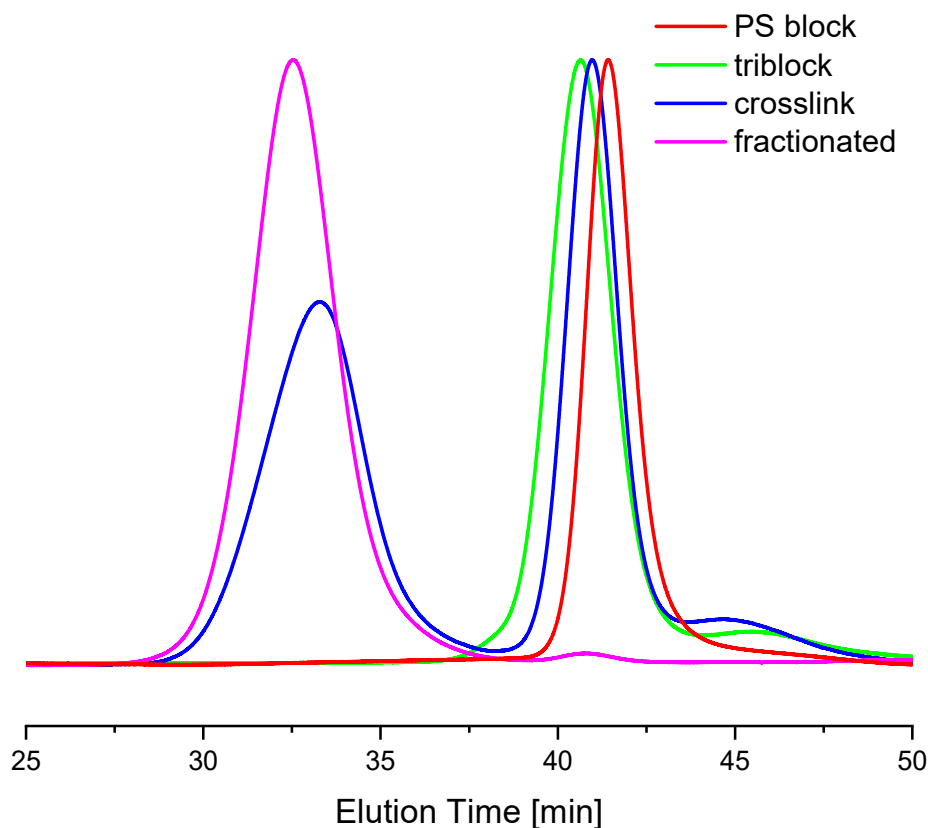
Σε δεύτερη φάση, τα γραμμικά αυτά συμπολυμερή υφίστανται διαμοριακή δικτύωση μέσω των πλευρικών διπλών δεσμών της ενδιάμεσης συστάδας του PDVB, οδηγώντας στο σχηματισμό του μικτόκλωνου αστεριού. Η υπόθεση που έγινε, βασίζεται στην παραδοχή ότι η απουσία στερεοχημικής παρεμπόδισης στον πολυμερισμό ενός γραμμικού κατά συστάδες συμπολυμερούς θα οδηγήσει στη μέγιστη δυνατή ομοιογένεια που μπορεί να προσφέρει ο ανιοντικός πολυμερισμός με διαδοχική προσθήκη μονομερών, σε αντίθεση με το ανομοιογενές περιβάλλον των ενεργών κέντρων πολυμερισμού, που βρίσκονται στην επιφάνεια και το εσωτερικό του δικτυωμένου πυρήνα ενός αστεροειδούς πολυμερούς.

Αναλυτικότερα, αναμένεται ότι όλα τα ενεργά κέντρα θα δώσουν συμπολυμερές, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση όπου ένα ποσοστό των κέντρων αυτών βρίσκεται αποκλεισμένο στο εσωτερικό του πυρήνα, και έτσι αναμένεται να έχουμε τον ίδιο αριθμό κλάδων PS και PEO στο τελικό μικτόκλωνο αστεροειδές πολυμερές.

Τέλος, δίδεται η δυνατότητα να μετρηθούν τα μοριακά χαρακτηριστικά του PEO, πράγμα το οποίο δεν είναι δυνατό βάσει της προηγούμενης συνθετικής πορείας. Έτσι, στο τελικό αστεροειδές συμπολυμερές που προκύπτει μετά τη δικτύωση, εξασφαλίζεται μεγαλύτερη ομοιογένεια των συστατικών του PS και PEO, σε όλη την έκταση του δείγματος, καθώς η χημική σύσταση των δομικών συστατικών του γραμμικού πολυμερούς δεν αναμένεται να επηρεάζεται από τη δικτύωση. Στα πολυμερή αυτά έγινε χαρακτηρισμός με GPC κατά τα στάδια της σύνθεσης του τρισυσταδικοῦ τριπολυμερούς, όπου αυτό ήταν δυνατό, καθώς και μετά τη δικτύωση. Επίσης έγινε μελέτη με φασματοσκοπία NMR πριν και μετά τη δικτύωση.



Αντίδραση 18: Αντίδραση δικτύωσης τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PDVB-*b*-PEO.

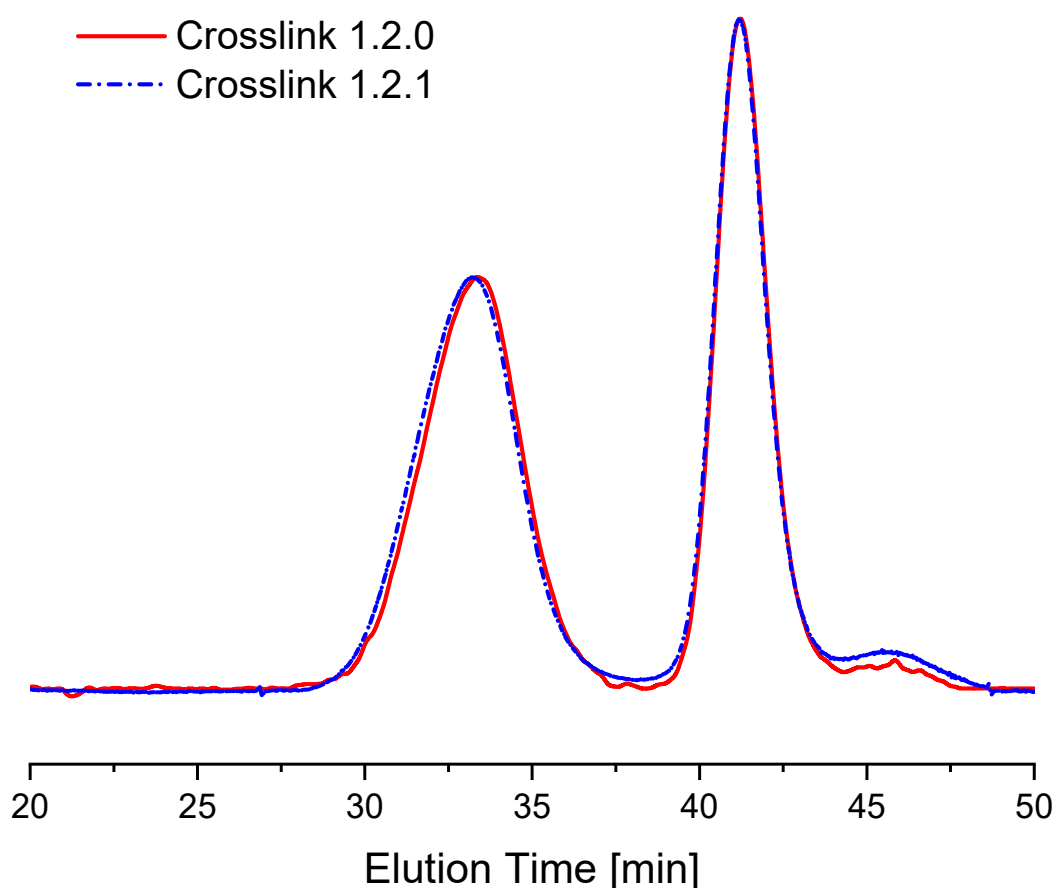


Σχήμα 20: Χρωματογραφήματα GPC Triblock #1 από τη συστάδα του PS, το τρισυσταδικό τριπολυμερές και το δικτυωμένο αστέρι πριν και μετά την κλασματοποίηση.

Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα, υπάρχει μία μετατόπιση του μοριακού βάρους προς μεγαλύτερους χρόνους με την προσθήκη του DVB και του αιθυλενοξειδίου. Για το λόγο ότι ο πολυμερισμός του DVB γίνεται σε THF σε χαμηλή θερμοκρασία δεν είναι δυνατόν να ληφθεί δειγματολήπτης για τεχνικούς λόγους. Στο συγκεκριμένο πολυμερές ο πολυμερισμός της συστάδας του DVB έχει

γίνει με *tert*-BuOK, και ο ελεγχόμενος χαρακτήρας του πολυμερισμού χωρίς δικτύωση, επιβεβαιώνεται από την απουσία ώμου της κατανομής σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Παρ όλα αυτά το *tert*-BuOK έχει λειτουργήσει σαν απαρχητής κατά τον πολυμερισμό του EO, δίνοντας ομοπολυμερές PEO παράλληλα με τη σύνθεση του τρισυσταδικού πολυμερούς, όπως διαπιστώνεται από την ευρεία κορυφή στους μικρούς χρόνους.

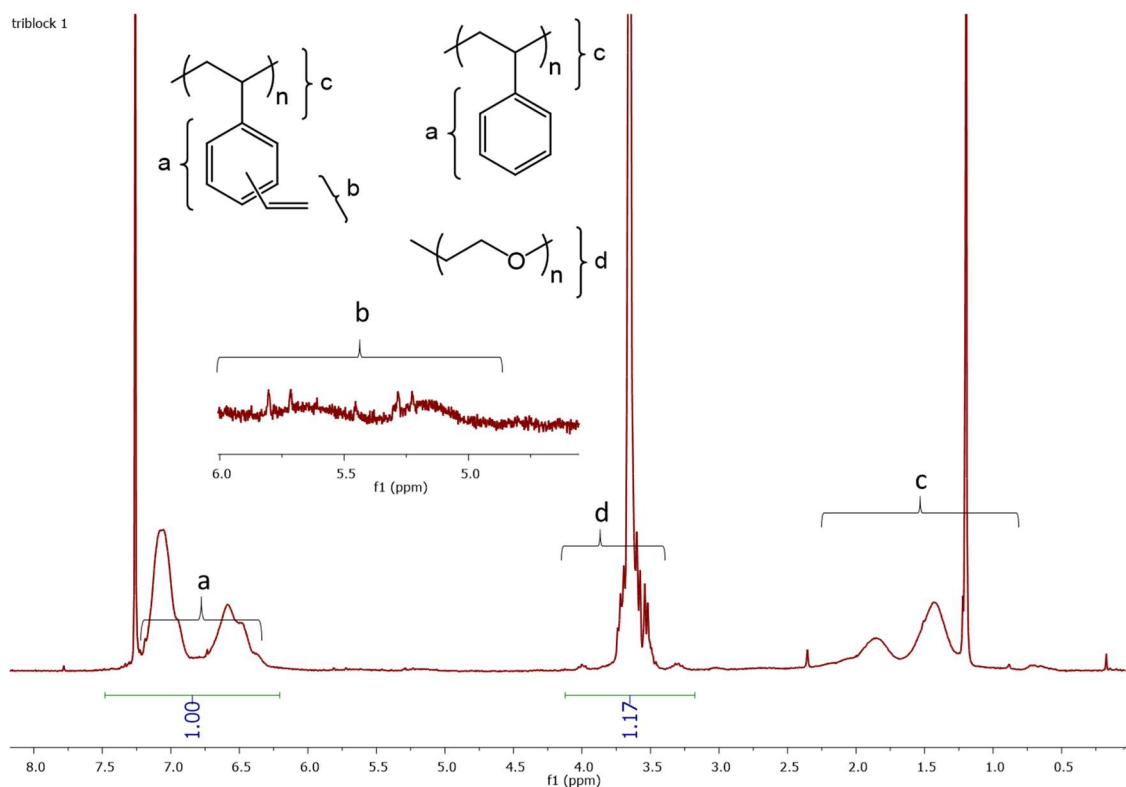
Ακόμα, παρατηρούμε ότι το τελικό δικτυωμένο πολυμερές χαρακτηρίζεται από μία συμμετρική κατανομή μοριακών βαρών, όμως η αντίδραση δικτύωσης δεν είναι ποσοτική. Η ποσότητα αυτή του γραμμικού πολυμερούς που δεν έχει αντιδράσει απομακρύνθηκε ποσοτικά από όλα τα δικτυωμένα αστέρια με κλασματοποίηση σε σύστημα διαλυτών διχλωρομεθανίου - επτανίου.



Σχήμα 21: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα GPC, δικτύωσης του Triblock #1, Crosslink 1.2.0 και επαναληπτικής δικτύωσης, Crosslink 1.2.1.

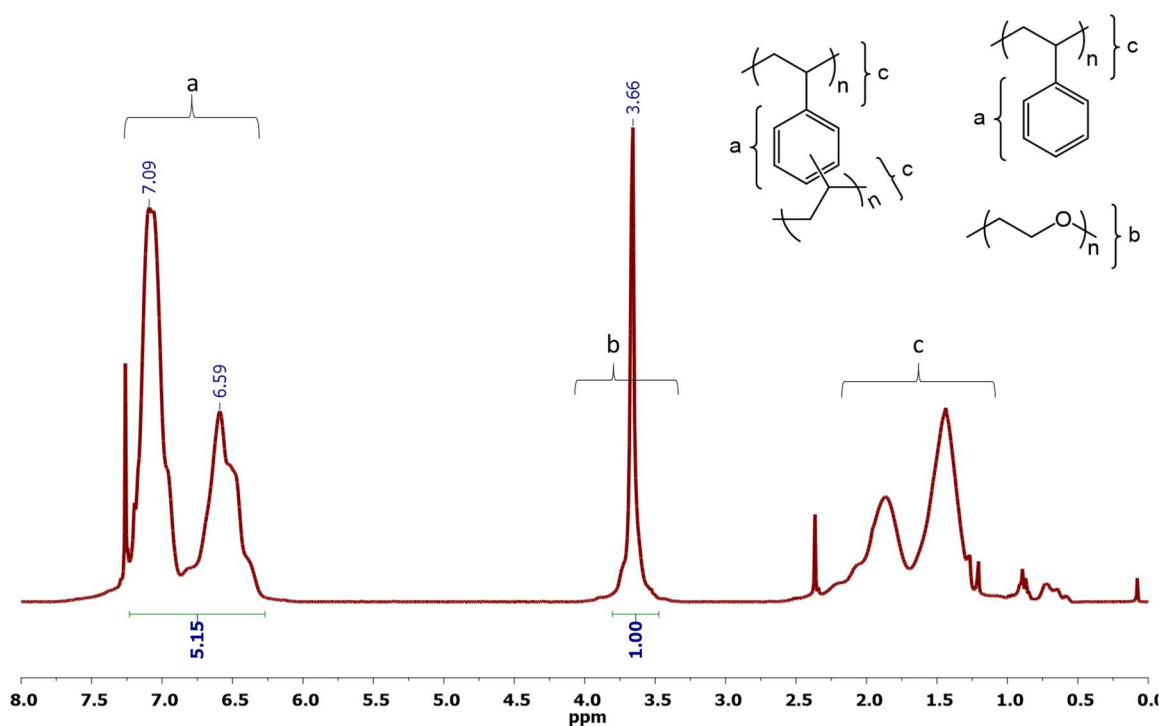
Η μη ποσοτική δικτύωση του τρισυσταδικού πολυμερούς παρακίνησε την επανάληψη της αντίδρασης δικτύωσης, προσθέτοντας επιπλέον ποσότητα απαρχητή σε ήδη δικτυωμένο δείγμα. Έτσι, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης,

προστέθηκε επιπλέον ποσότητα απαρχητή και η αντίδραση δικτύωσης επαναλήφθηκε. Όπως φαίνεται από τα χρωματογραφήματα της δικτύωσης (Crosslink 1.2.0) και του επαναληπτικού (Crosslink 1.2.1), με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας απαρχητή, τα σχετικά ύψη των κορυφών δεν μεταβάλλονται.



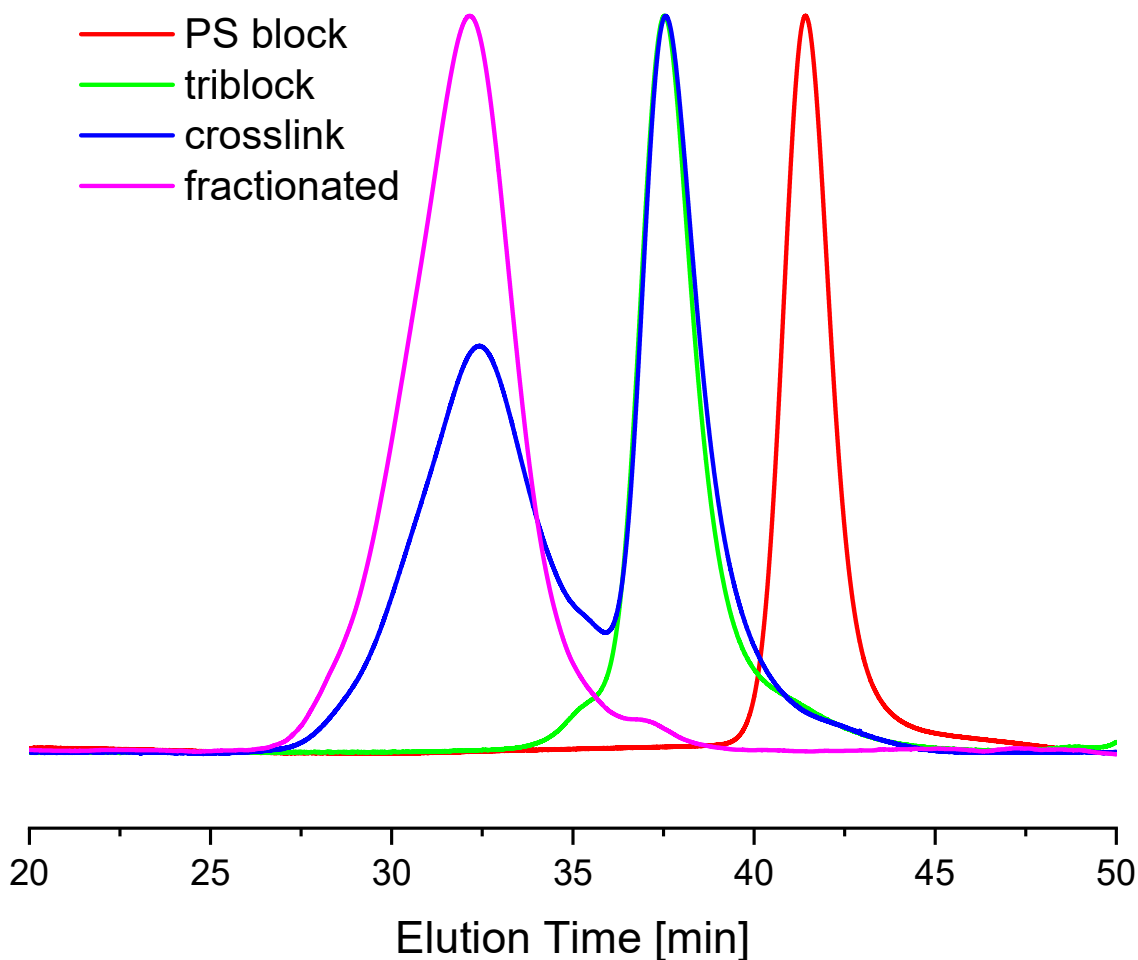
Σχήμα 22: Φάσμα NMR τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-PDVB-*b*-PEO #1.

Όπως διαπιστώνεται και από το NMR του τρισυσταδικού τριπολυμερούς, πριν λάβει χώρα η δικτύωση, φαίνονται τα χαρακτηριστικά υδρογόνα των πλευρικών διπλών δεσμών στα 5-6 ppm, γεγονός που επίσης πιστοποιεί τον ελεγχόμενο πολυμερισμό του DVB. Η ολοκλήρωση της κορυφής για τον προσδιορισμό του βαθμού πολυμερισμού του DVB δεν είναι δυνατή, λόγω της χαμηλής έντασης της κορυφής.



Σχήμα 23: Φάσμα NMR δικτυωμένου τρισυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PDVB-*b*-PEO, Triblock #1, μετά από κλασματοποίηση.

Στο φάσμα NMR μετά τη δικτύωση φαίνεται ότι η κορυφή των διπλών δεσμών έχει εξαλειφθεί, γεγονός το οποίο πιστοποιεί τη δικτύωσή τους. Συγκρίνοντας με το φάσμα του γραμμικού πολυμερούς, παρατηρούμε διαφοροποίηση στο σχετικό εμβαδό των κορυφών για τα αρωματικά και αιθερικά υδρογόνα αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ομοπολυμερές PEO που απομακρύνθηκε μαζί με το υπόλειμμα του γραμμικού τρισυσταδικού πολυμερούς κατά την κλασματοποίηση.

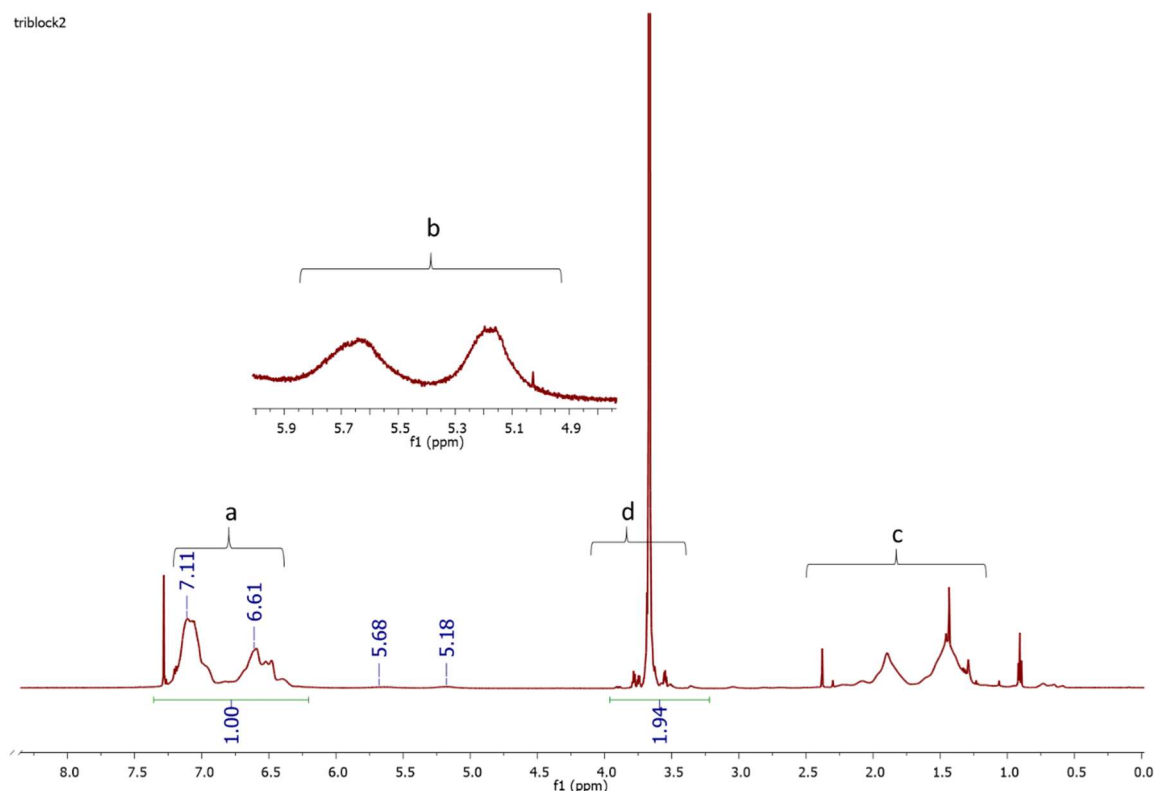


Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα GPC κατά τα στάδια σύνθεσης του δικτυωμένου τρισυσταδικού τριπολυμερούς *PS-*b*-PDVB-*b*-PEO #2*.

Στο παραπάνω συγκεντρωτικό χρωματογράφημα επίσης παρατηρούμε όμοια χαρακτηριστικά με το Triblock #1. Στην κορυφή του τρισυσταδικού πολυμερούς, παρατηρείται ένας ώμος στα μεγάλα μοριακά βάρη, που αποδίδεται σε δικτύωση ενός ποσοστού του DVB και «ουρά» στα μικρότερα μοριακά βάρη που οφείλεται σε αντιδράσεις τερματισμού, λόγω πειραματικών ατελειών. Η απουσία ομοπολυμερούς PEO, οφείλεται στην αντικατάσταση του πολικού προσθέτου *tert*-BuOK με το 2,6 δι-*tert*-βουτυλο-4-μεθυλφαινοξυ κάλιο, το οποίο λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης του οξυανιόντος δεν μπορεί να δράσει ως απαραίτητης ανιοντικού πολυμερισμού για του αιθυλενοξειδίου.

Η διευρυμένη κορυφή του γραμμικού τριπολυμερούς (PDI=1.24) αποδίδεται σε πειραματικές ατέλειες και αποτελεί την μεγαλύτερη κατανομή ανάμεσα στα τέσσερα τρισυσταδικά τριπολυμερή που συντέθηκαν. Συνολικά, από αυτά τα

πολυμερή οι κατανομές μοριακών βαρών κυμαίνονται μεταξύ 1.08 και 1.24 ενώ οι αντιδράσεις δικτύωσης διεύρυναν ελάχιστα αυτές τις κατανομές, με τα δικτυωμένα αστέρια να έχουν μεταξύ 1.2 και 1.3



Σχήμα 25: Φάσμα NMR τριυσταδικού πολυμερούς PS-*b*-PDVB-*b*-PEO #2

Στο φάσμα αυτό, όπως και στο φάσμα του Triblock #1, φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των αρωματικών υδρογόνων των PS και PDVB στα 6.2 με 7.2 ppm, τα αιθερικά υδρογόνα του PEO στα 3.5 ppm και στη μεγέθυνση τα πλευρικά βινυλικά υδρογόνα του PDVB στα 5 με 6 ppm.

Στο τριυσταδικό αυτό τριπολυμερές έγιναν διάφορες δοκιμές δικτύωσης, διαφοροποιώντας παράγοντες, όπως η περίσσεια απαρχητή, η θερμοκρασία και ο χρόνος, ενώ δοκιμάστηκαν δύο ειδών απαρχητές, ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού (FRP) και ριζικού πολυμερισμού μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP). Οι διαφορετικές αυτές συνθήκες, καθώς και οι δύο δοκιμές δικτύωσης που έγιναν στο πρώτο τριπολυμερές παρουσιάζονται στον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα.

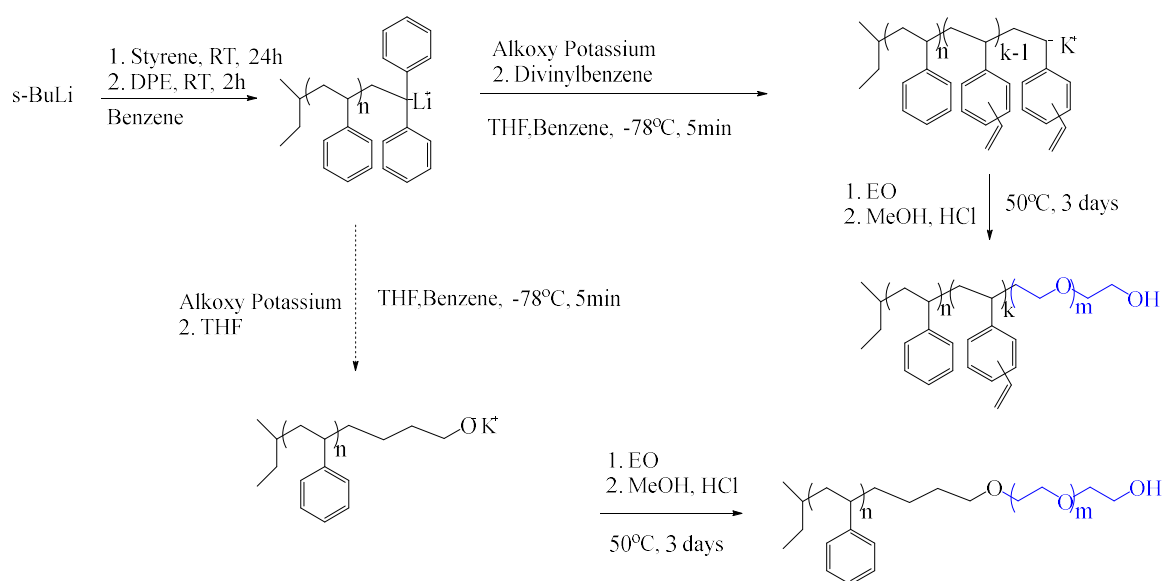
Πίνακας 11: Ποσότητες και συνθήκες δοκιμαστικών δικτυώσεων Triblock #1 και #2.

Δείγμα #	Chains/Crosslinker (mol:mol)	Μέθοδος	T (°C)	Χρόνος
1.2.0	1:2	FRP	65	1 ημέρα
1.2.1	1:1 ^a	FRP	65	1 ημέρα
2.1	1:1	FRP	65	1 ημέρα
2.2	1:3	FRP	65	1 ημέρα
2.3	1:5	FRP	65	1 ημέρα
2.4	1:8	FRP	65	1 ημέρα
2.5	1:1	NMP	125	1 ημέρα
2.6	1:5	NMP	125	1 ημέρα
2.7	1:10	NMP	125	1 ημέρα
2.8	1:5	FRP	65	1 ημέρα
2.9	1:2 + DVB 1:1 ^{b, c}	FRP	65	1 ημέρα
2.10	1:2 + DVB 1:2 ^b	FRP	65	1 ημέρα
2.11	1:5	NMP	150	3 ημέρες
2.12	1:5	FRP	65	3 ημέρες

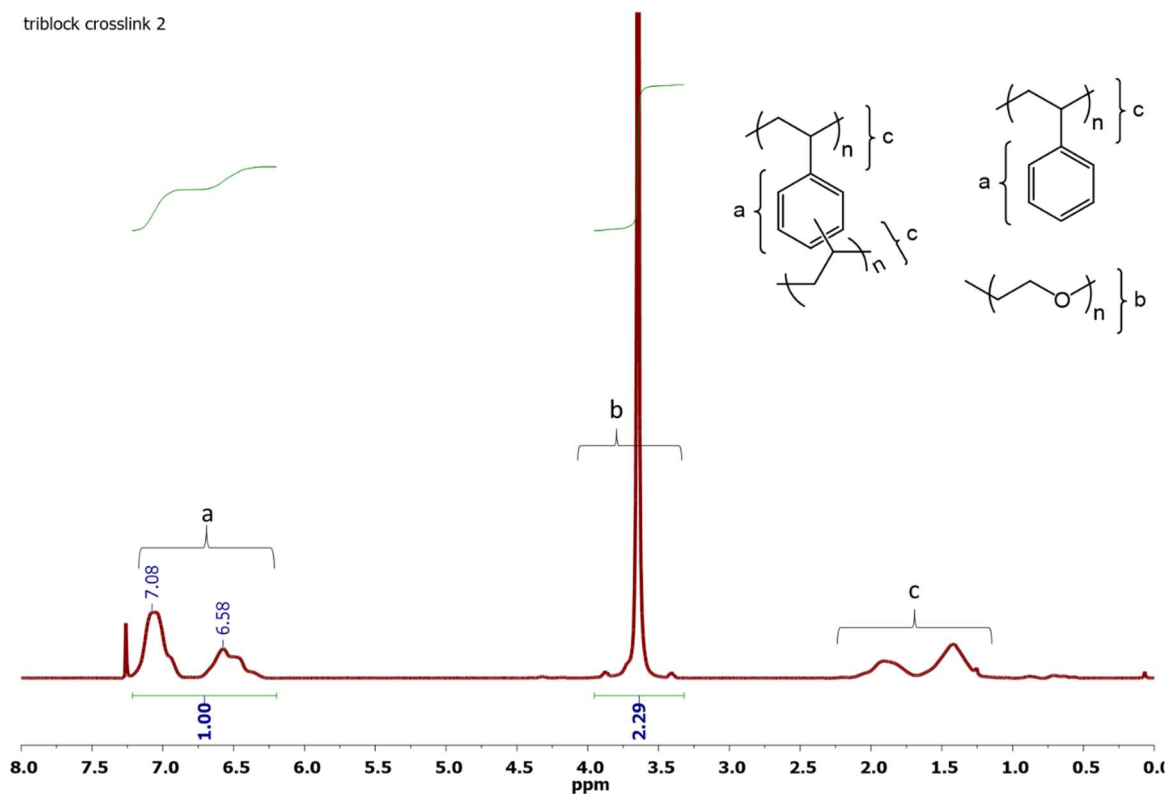
^a επανάληψη αντίδρασης στο ίδιο πολυμερές με επιπλέον ποσότητα απαρχητή, ^b επιπλέον ποσότητα μονομερούς DVB, ^c αδιάλυτο πολυμερές, FRP: Free Radical Polymerization, NMP: Nitroxide Mediated Polymerization

Όπως διακρίνεται στον παραπάνω πίνακα διερευνήθηκε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών, αποσκοπώντας στην εξάλειψη της κορυφής του χρωματογραφήματος, που οφείλεται σε γραμμικό τριπολυμερές που δεν έχει αντιδράσει. Στη δικτύωση 1.2.1, τοποθετήθηκε το ήδη δικτυωμένο πολυμερές της αντίδρασης 1.2.0 με επιπλέον ποσότητα απαρχητή ώστε να αντιδράσει με τους διπλούς δεσμούς του γραμμικού τριπολυμερούς που έχει παραμείνει. Στα υπόλοιπα πειράματα που έγιναν με το Triblock 2, δοκιμάστηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες αντίδρασης, διαφορετικοί χρόνοι αντίδρασης, διαφορετικές αναλογίες απαρχητή προς το πολυμερές και διαφορετικοί τύποι πολυμερισμού. Καμία από τις παραπάνω διαφοροποιήσεις στις συνθήκες δεν φάνηκε να έχει σημαντική επίδραση στο σχετικό εμβαδό των κορυφών, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα ότι το κλάσμα αυτό του πολυμερούς που δεν αντέδρασε, δεν έφερε δραστικούς διπλούς κατά την αντίδραση της δικτύωσης.

Το γεγονός αυτό, μπορεί να ερμηνευθεί εν μέρει μέσω των μεταβολών των πειραματικών συνθηκών κατά τους διαδοχικούς πολυμερισμούς των τριών συστάδων. Η πρώτη συστάδα του PS συντίθεται σε βενζόλιο με αντισταθμιστικό κατιόν Li^+ , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προστίθεται μία μονάδα DPE. Στη συνέχεια το ζωντανό αυτό πολυμερές μεταφέρεται σε THF για τον πολυμερισμό του DVB όπου το αντισταθμιστικό ιόν αλλάζει σε κάλιο. Στο στάδιο αυτό, μέχρι η θερμοκρασία του διαλύματος να πέσει στους -78°C ή -95°C για τον πολυμερισμό του DVB, είναι πιθανόν ένα μικρό ποσοστό του ζωντανού πολυμερούς να αντιδράσει με το THF ή άλλες προσμίξεις και να τερματιστεί αποκτώντας οξυανιόν στο ενεργό κέντρο του πολυμερούς με αποτέλεσμα να μην προστεθεί καμία μονάδα DVB στις αλυσίδες αυτές. Στο τρίτο στάδιο, όπου προστίθεται το αιθυλενοξειδίο και η θερμοκρασία του διαλύματος ανεβαίνει στους 40°C για τον πολυμερισμό της τρίτης συστάδας του PEO, οι αλυσίδες αυτές αν και θεωρούνται «τερματισμένες» για τον πολυμερισμό βινυλικών μονομερών, είναι ικανές να εκκινήσουν και να διαδώσουν τον ανιοντικό πολυμερισμό μέσω διάνοιξης δακτυλίου του EO.



Έτσι μαζί με το τρισταδιακό τριπολυμερές PS-*b*-PDVB-*b*-PEO, θα υπάρχει και μία μικρή πρόσμειξη PS-*b*-PEO, η οποία βεβαίως δεν θα δικτυωθεί αλλά θα παραμείνει ως πρόσμειξη γραμμικού πολυμερούς.



Σχήμα 26: Φάσμα NMR δικτυωμένου τρισυσταδικού πολυμερούς #2 μετά από κλασματοποίηση.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω φάσμα, οι κορυφές των βινυλικών υδρογόνων έχουν εξαλειφθεί, γεγονός που πιστοποιεί την ποσοτική αντίδραση του DVB. Η αύξηση του εμβαδού των αιθερικών υδρογόνων σε σχέση με τα αρωματικά, από το γραμμικό στο κλασματοποιημένο δικτυωμένο πολυμερές, οφείλεται πιθανώς σε τερματισμένες αλυσίδες PS, οι οποίες δεν συμμετείχαν στη δικτύωση και απομακρύνθηκαν κατά την κλασματοποίηση.

Πίνακας 12: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών PS-*b*-PDVB-*b*-PEO και των δικτυωμένων αστεριών που προέκυψαν από τη δικτύωσή τους.

#	Total M_w^a (Kg/mol)	PDI ^b	PS Arm M_n (Kg/mol) ^b	PS PDI	% κ.β. PEO ^c	# of Arms (f)
Triblock1	13	1.10	7	1.06	38.0	-
Crosslink1	1,685	1.20	7	1.06	38.0	260
Triblock2	16.6	1.24	7	1.06	51.8	-
Crosslink2	1,318	1.30	7	1.06	51.8	160
Triblock3	28	1.08	7	1.06	71.6	-
Crosslink3	686	1.20	7	1.06	71.6	50
Triblock4	11	1.18	7	1.06	29.6	-
Crosslink4	-	1.27	7	1.06	29.6	-

^a Από SLS σε χλωροφόρμιο στους 25°C, ^b από GPC σε χλωροφόρμιο στους 25°C, ^c από NMR σε CHCl₃.

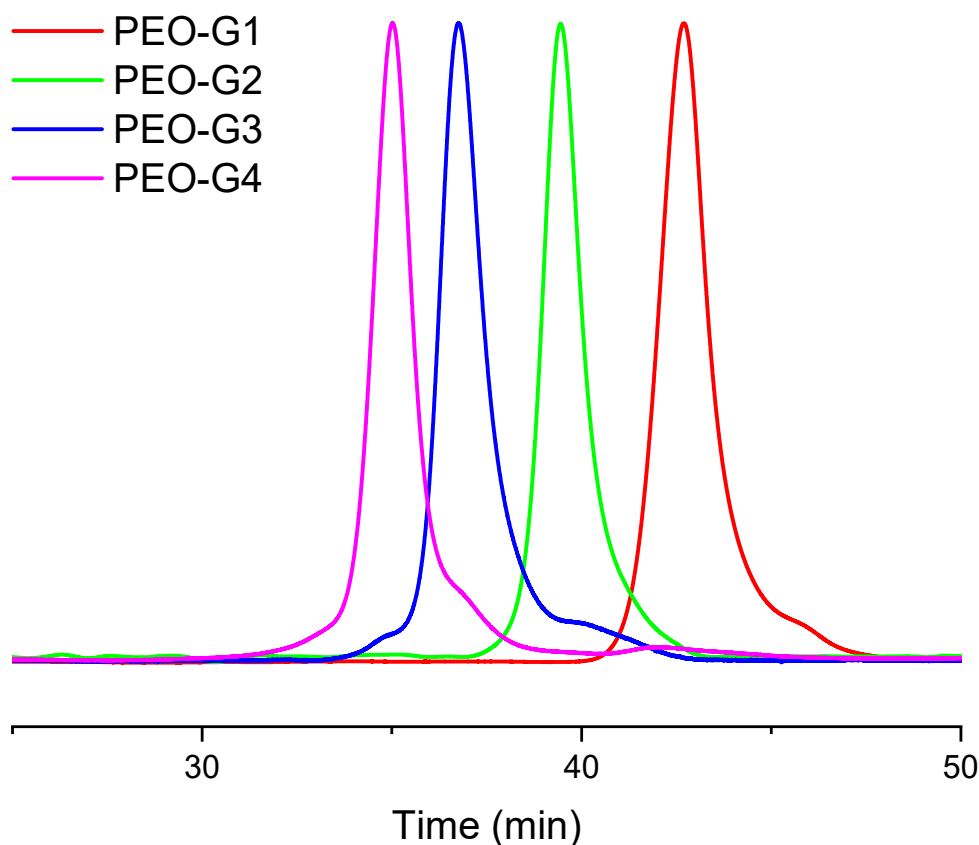
Όπως παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα, η κατανομή μοριακών βαρών του τρισυσταδικού γραμμικού πολυμερούς διευρύνεται μετά τη δικτύωση. Αυτό συμβαίνει λόγω των στατιστικών φαινομένων που χαρακτηρίζουν την αντίδραση της δικτύωσης όπως συμβαίνει και στα αστερία που συντίθενται με απευθείας δικτύωση του DVB. Το πλήθος των κλάδων *f*, υπολογίζεται από τον τύπο:

$$f = \frac{M_{n,Star}}{M_{n,Linear}} \times 2$$

όπου $M_{n,Star}$ και $M_{n,Linear}$ το μοριακό βάρος του δικτυωμένου και του γραμμικού πολυμερούς αντίστοιχα. Ακόμη βλέπουμε ότι καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του PEO, άρα και το συνολικό μοριακό βάρος του γραμμικού πολυμερούς, τα αστερία που προκύπτουν έχουν λιγότερους κλάδους. Όπως προαναφέρθηκε, οι δικτυωμένοι πυρήνες αποκτούν στερεοχημική παρεμπόδιση από τους κλάδους, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η προσέγγισή τους από επιπλέον γραμμικά μακρομόρια, μειώνοντας έτσι το τελικό μοριακό βάρος του αστεριού.

3.4 ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΟΞΕΙΔΙΟΥ

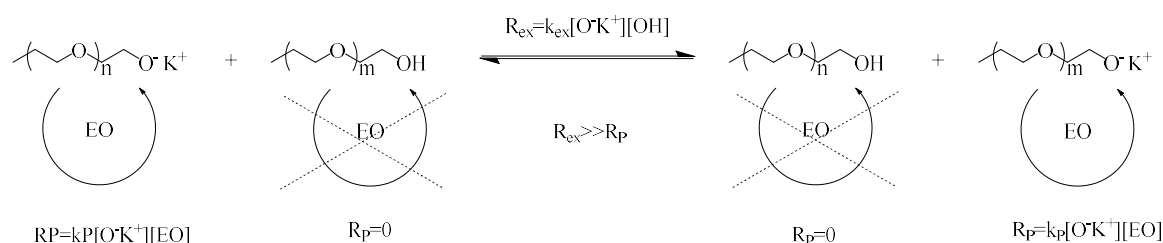
Κατά τη σύνθεση του δενδριμερούς πολυαιθυλενοξειδίου με τέσσερις γενιές κλάδων, η συνθετική πορεία παρακολουθήθηκε με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία NMR μετά από τον πολυμερισμό των κλάδων της κάθε γενιάς, καθώς επίσης με φασματοσκοπία NMR μετά από την χημική τροποποίηση των άκρων για τον διπλασιασμό των υδροξυλίων και τον πολυμερισμό της επόμενης γενιάς.



Σχήμα 27: Συγκεντρωτικό χρωματογράφημα GPC, από την πρώτη έως την τέταρτη γενιά του δενδριμερούς PEO.

Όπως διαπιστώνουμε από το συγκριτικό χρωματογράφημα GPC των τεσσάρων γενεών παρατηρούμε ότι υπάρχει μία σαφής μετατόπιση προς μικρότερους χρόνους έκλουσης για κάθε προστιθέμενη γενιά PEO, χωρίς να υφίσταται αλλοίωση της συμμετρικότητας της κατανομής μοριακών βαρών. Η

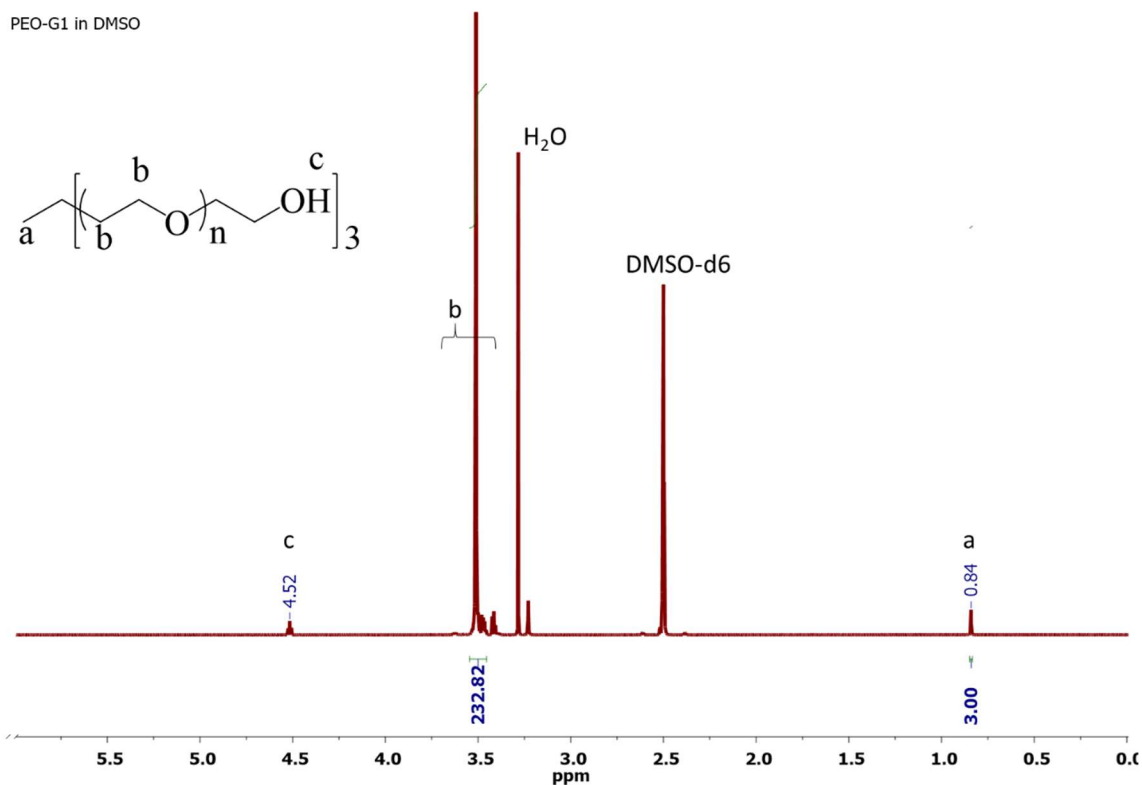
στενή αυτή κατανομή αυτή και στις τέσσερις γενιές του δένδριμερούς, οφείλεται στον ελεγχόμενο πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου, ο οποίος επιτυγχάνεται μέσω της συνθετικής πορείας που συζητήθηκε στο κεφάλαιο που περιγράφεται η σύνθεση των πολυμερών αυτών.



Όπως αναφέρθηκε, ως διαλύτης επιλέχθηκε το DMSO, το οποίο λόγω της υψηλής πολικότητάς του επιδιαλυτώνει τα συσσωματωμένα ενεργά κέντρα ακόμα περισσότερο από συνήθεις πολικούς διαλύτες όπως το THF. Στη μειωμένη συσσωμάτωση συνεισφέρει και το ογκώδες και ευδιάλυτο αντισταθμιστικό κατιόν του καλίου. Ακόμη, η αποπρωτονίωση μόνο του 30% των ενεργών κέντρων, συμβάλει στη μείωση της συγκέντρωσης των οξυανιόντων. Ως αποτέλεσμα, η συσσωμάτωση μειώνεται περεταίρω, διατηρώντας όμως τον έλεγχο του πολυμερισμού, δεδομένου ότι η ταχύτητα ανταλλαγής (R_{ex}) των πρωτονίων μεταξύ των υδροξυλίων και των οξυανιόντων, είναι κατά πολύ ταχύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού (R_p). Παράλληλα, διατηρώντας χαμηλή τη συγκέντρωση των οξυανιόντων, αποτρέπεται η παράπλευρη αντίδραση της μεταφοράς αλυσίδας προς το DMSO, η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ανιόντος $\text{CH}_3(\text{SO})\text{CH}_2^-$. Όπως προαναφέρθηκε, το καρβανιόν αυτό είναι απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού του αιθυλενοξειδίου.

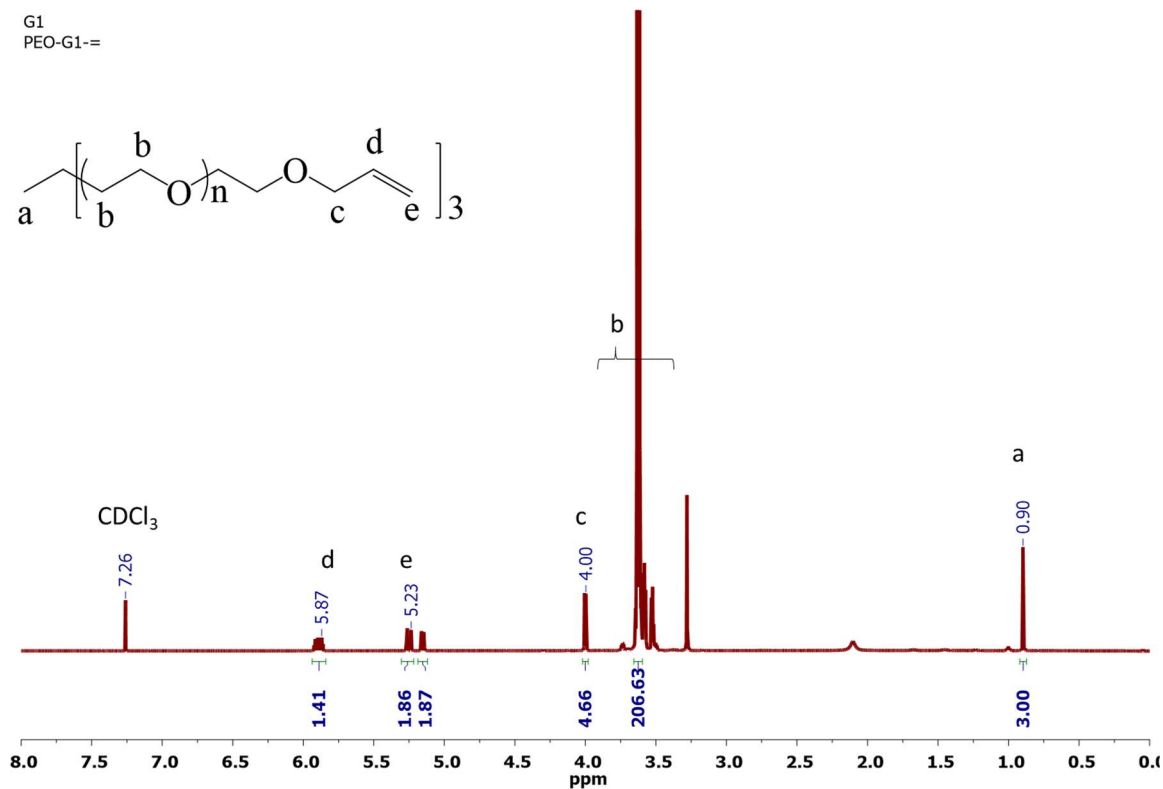
Ο ώμος που βρίσκεται δεξιά της κορυφής που αντιστοιχεί στην πρώτη γενιά, οφείλεται σε πρόσμειξεις του πρόδρομου απαρχητή τρις-υδροξυμεθυλαιθάνιο, που φέρουν ένα ή/και δύο υδροξύλια, με αποτέλεσμα να προκύπτει και ο αντίστοιχος μονοδραστικός και διδραστικός απαρχητής. Το προϊόν πολυμερισμού από τους απαρχητές αυτούς είναι γραμμικό πολυμερές με το 1/3 και τα 2/3 του μοριακού βάρους του επιθυμητού τρίκλωνου αστέρα. Λόγω της μικρής διαφοράς σε μοριακό βάρος, είναι δύσκολο η πρόσμειξη αυτή να απομακρυνθεί με κλασματοποίηση, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται και στις επόμενες γενιές.

PEO-G1 in DMSO



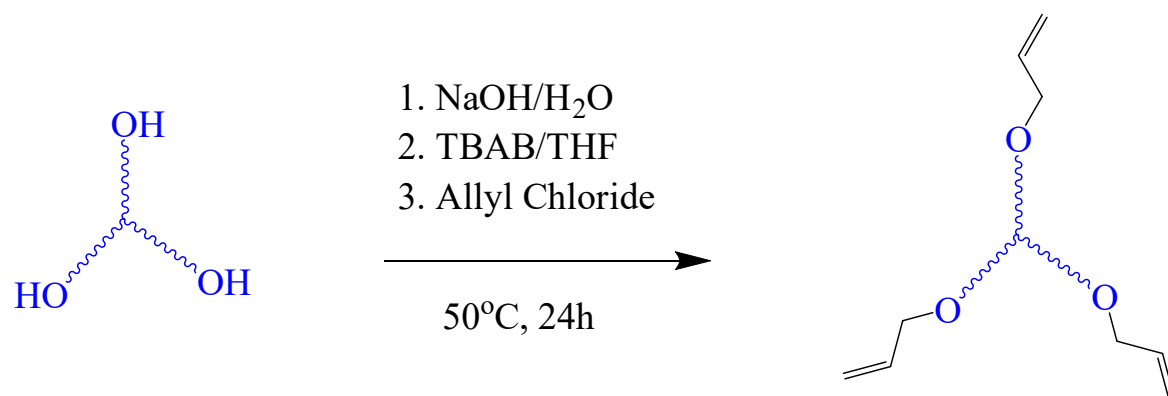
Σχήμα 28: Φάσμα NMR της πρώτης γενιάς του δενδριμερούς. Φαίνεται η χαρακτηριστική κορυφή του μεθυλίου του απαρχητή στα 0.75 ppm και των αιθερικών υδρογόνων στα 3.5 ppm.

Το φάσμα NMR μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους του πολυμερούς, συγκρίνοντας την κορυφή στα 0.75 ppm που αντιστοιχεί στο μεθύλιο του απαρχητή με τα αιθερικά υδρογόνα του πολυαιθυλενοξειδίου. Ακόμα διακρίνεται η χαρακτηριστική κορυφή του υδροξυλίου στα 4.52 ppm.

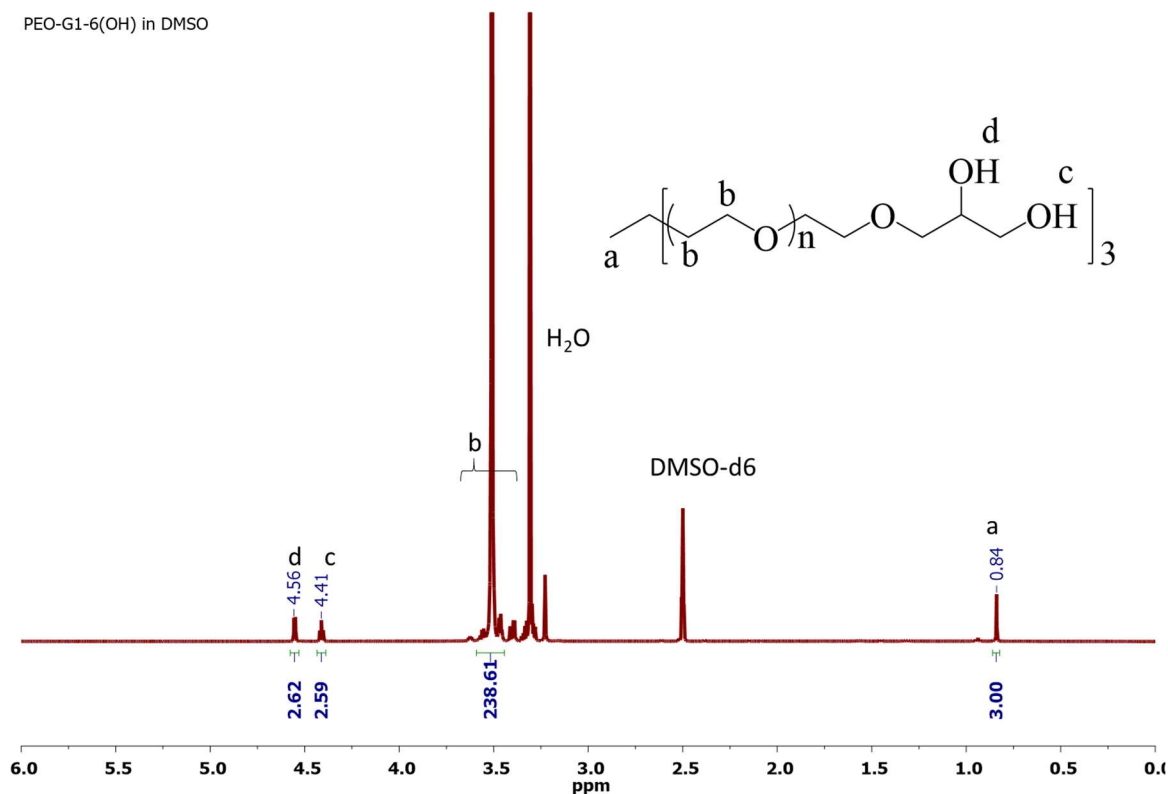


Σχήμα 29: Φάσμα NMR πρώτης γενιάς δενδριμερούς μετά την προσθήκη του ακραίου διπλού δεσμού.

Το φάσμα ^1H NMR μετά την αντίδραση εστεροποίησης με το αλλυλοχλωρίδιο. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του διπλού δεσμού στα 5-6 ppm, και των πρωτονίων του άνθρακα c στα 4 ppm.

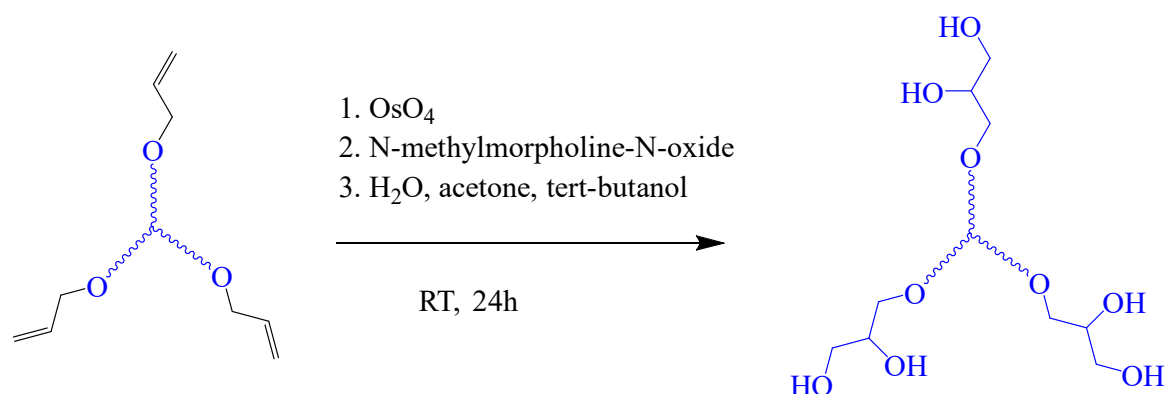


Αντίδραση 19: Αντίδραση εστεροποίησης του πολυμερούς με αλλυλοχλωρίδιο για την προσθήκη ακραίας ομάδας διπλού δεσμού.

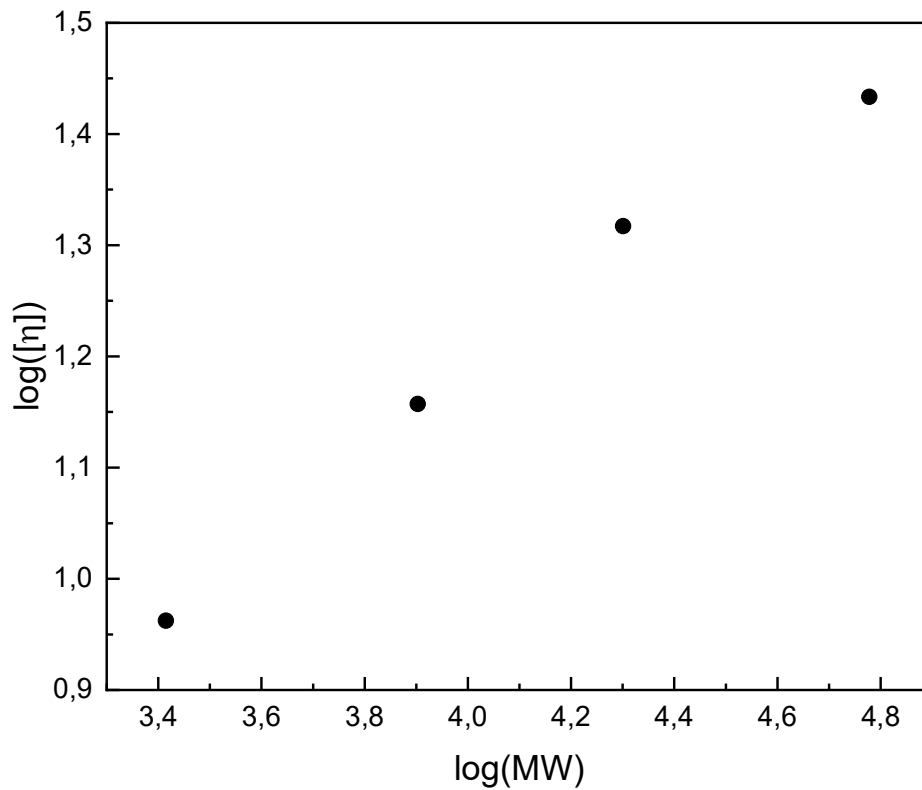


Σχήμα 30: Φάσμα NMR πρώτης γενιάς δενδριμερούς PEO μετά την αντίδραση διυδροξυλίωσης του ακραίου διπλού δεσμού.

Όπως παρατηρείται από το φάσμα NMR μετά την αντίδραση διυδροξυλίωσης, οι χαρακτηριστικές κορυφές του διπλού δεσμού έχουν αντικατασταθεί από τις χαρακτηριστικές κορυφές των υδροξυλίων στα 4.4 ppm και στα 4.6 ppm, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει την επιτυχή αντίδραση. Κατά αυτό τον τρόπο έγινε ο χαρακτηρισμός μέσω NMR και στις υπόλοιπες γενιές. Στην τελευταία γενιά το μοριακό βάρος μετρήθηκε επίσης με στατική σκέδαση φωτός.

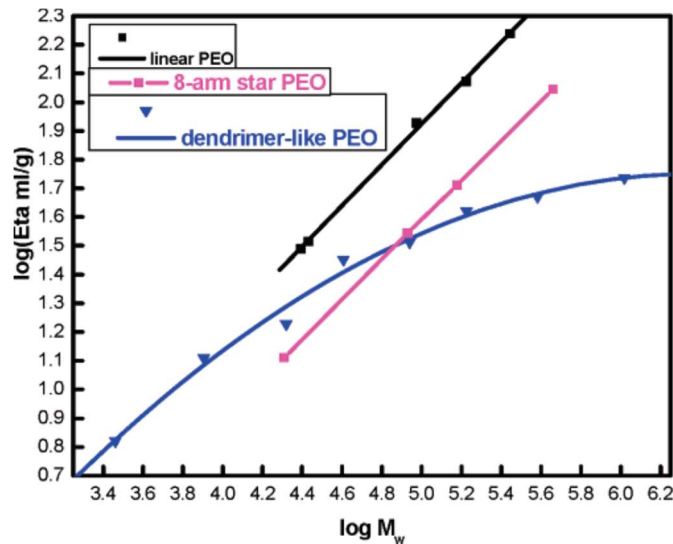


Αντίδραση 20: Αντίδραση διυδροξυλίωσης στον ακραίο διπλό δεσμό.



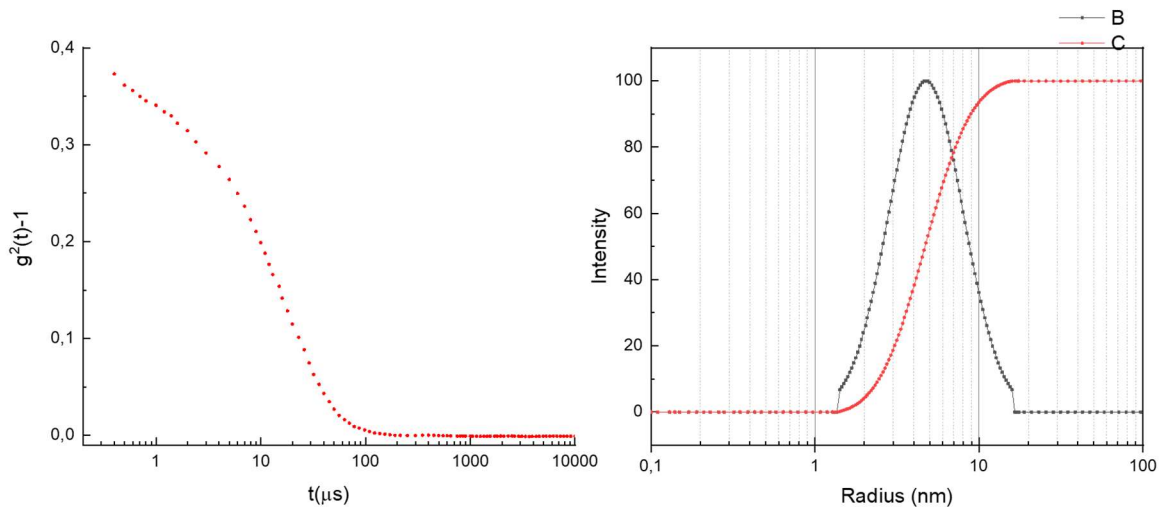
Σχήμα 31: Γραφική αναπαράσταση του εσωτερικού ιξώδους των τεσσάρων γενιών δενδριμερών PEO συναρτήσει του μοριακού βάρους, σε λογαριθμικές κλίμακες.

Η αναπαράσταση σε λογαριθμικούς άξονες του εσωτερικού ιξώδους προς το μοριακό βάρος ενός δενδριμερούς αναμένεται να έχει λογαριθμική εξάρτηση, όπως φαίνεται από το σχήμα 32, εν αντιθέσει με τα γραμμικά και αστεροειδή πολυμερή, στα οποία το εσωτερικό ιξώδες αυξάνεται γραμμικά. Η τάση αυτή δεν είναι σαφή λόγω του περιορισμένου αριθμού γενεών που συντέθηκαν, και όπως έχει παρατηρηθεί και από παρόμοια συστήματα, η κλίση της γραφικής παράστασης $\log[\eta]=f \times \log M_w$ εμφανίζει μείωση μετά την τέταρτη γενιά κλάδων.



Σχήμα 32: Γραφική παράσταση του $\log[\eta]$ συναρτήσει του M_w , για γραμμικά, αστεροειδή και δενδριμερή PEO από τη βιβλιογραφία.

Όπως βλέπουμε σε ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα γραφικής παράστασης του $\log[\eta]$ συναρτήσει του M_w , η μείωση της κλίσης για τα δενδριμερή δεν είναι σαφής πριν την πέμπτη γενιά, ενώ αναμένεται να πιάσει πλατό μετά και την ένατη γενιά.



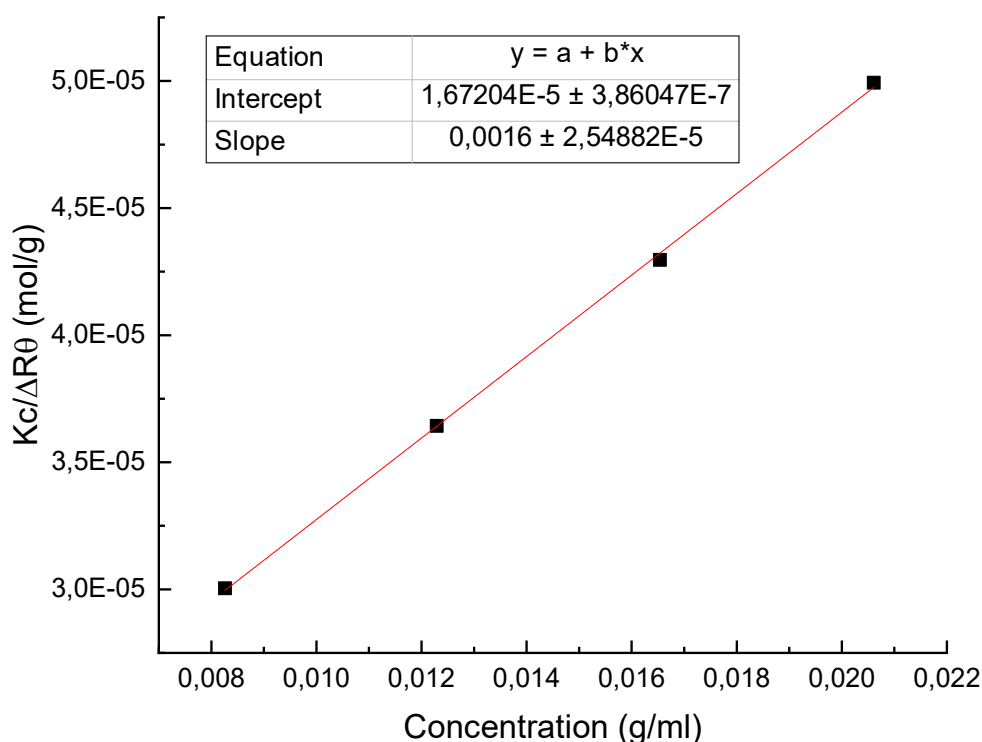
Σχήμα 33: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης και διαστάσεις δενδριμερούς PEO-G4 από δυναμική σκέδαση φωτός σε μεθανόλη στους 25 °C.

Από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός στο δενδριμερές PEO τέταρτης γενιάς σε διαλύτη μεθανόλη στους 25 °C, παρατηρούμε ότι υπάρχει ένας μόνο πληθυσμός στο διάλυμα. Η κατανομή μεγέθους είναι συμμετρική και στενή, ενώ δεν παρατηρείται κάποια γωνιακή εξάρτηση, ένδειξη ότι το δενδριμερές υιοθετεί σφαιρική διαμόρφωση όπως αναμένεται. Μετά από ανάλυση της συνάρτησης

αυτοσυσχέτισης προσδιορίστηκε ο συντελεστής διάχυσης D_0 , ενώ στη συνέχεια με βάση την συνάρτηση Stokes - Einstein προσδιορίστηκε η υδροδυναμική ακτίνα R_h , μέσω του τύπου:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0}$$

όπου η , το ιξώδες του διαλύτη, k , η σταθερά Boltzman και T η απόλυτη θερμοκρασία.



Σχήμα 34: Αποτελέσματα στατικής σκέδασης φωτός, SLS του τελικού δενδριμερούς PEO-G4 σε μεθανόλη στους 25 °C.

Το δενδριμερές τέταρτης γενιάς χαρακτηρίστηκε επίσης με στατική σκέδαση φωτός σε αραιά διαλύματα μεθανόλης, συγκέντρωσης $\approx 0.01-0.02$ g/mL. Η τιμή του διαφορικού δείκτη διάθλασης που χρησιμοποιήθηκε, είναι $dn/dc=0.135$ mL/g.¹⁸⁷ Από την τεταγμένη επί την αρχή, λαμβάνουμε το αντίστροφο μοριακό βάρος του δενδριμερούς, ενώ από την κλίση τον δεύτερο συντελεστή Virial, A_2 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μεγάλη διαφοροποίηση στο μοριακό βάρος που υπολογίζεται από τη σκέδαση φωτός και τη φασματοσκοπία NMR.

Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά του δενδριμερούς PEO-G4 καθώς και των προηγούμενων γενιών.

#	$M_n(\text{g/mol})^a$	$M_n(\text{g/mol})^b$	PDI ^b	$[\eta]^c$	k_H^c	$M_n(\text{g/mol})^d$	Rh(nm) ^e
PEO-G1	2600	3300	1.16	9.17	0.62	-	-
PEO-G2	8000	14000	1.03	14.36	0.63	-	-
PEO-G3	20000	32000	1.04	20.76	0.70	-	-
PEO-G4	39000	55000	1.05	27.13	0.80	60000	5

. ^a από NMR σε DMSO-d₆, ^b από GPC σε CHCl₃ στους 25 °C, ^c από ιξωδομετρία σε νερό, ^d από SLS σε μεθανόλη στους 25 °C, ^e από DLS σε μεθανόλη στους 25 °C.

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα η κατανομή μοριακών βαρών του δενδριμερούς πρώτης γενιάς είναι πιο ευρεία, σε μεγαλύτερες γενιές όμως αυτή εξομαλύνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο στη σύνθεση πολυμερών μικρού μοριακού βάρους όπως αυτό της πρώτης γενιάς. Κατά τον πολυμερισμό των επόμενων γενεών όπου η αύξηση του μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη, η κατανομή γίνεται πιο στενή. Τα αποτελέσματα από το GPC είναι ενδεικτικά και ανταποκρίνονται στο φαινόμενο μοριακό βάρος, καθώς η βαθμονόμηση έχει γίνει με γραμμικό πολυστυρένιο. Οι συντελεστές Huggins παρατηρούμε ότι είναι πάνω από 0.5 ήδη από την πρώτη γενιά και αυξάνονται αναλογικά με την προσθήκη επιπλέον γενεών, γεγονός που πιστοποιεί τη μη γραμμικότητα του πολυμερούς και την αύξηση του βαθμού διακλάδωσης, με την προσθήκη κάθε γενιάς.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι συνθέσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής μπορούν να χωριστούν σε τρεις ομάδες: τα ομοπολυμερή αστέρια πολυστυρενίου, PS_n , τα μικτόκλινα αστέρια πολυστυρενίου-πολυαιθυλενοξειδίου, PS-PEO, και τα δενδριμερή αιθυλενοξειδίου. Οι συνθέσεις όλων των παραπάνω πολυμερών έγιναν με ανιοντικό πολυμερισμό σε συνθήκες υψηλού κενού. Εξαιρέση αποτελεί μία σειρά μικτόκλιωνων αστεροειδών συμπολυμερών πολυστυρενίου πολυαιθυλενοξειδίου, όπου αρχικά συντέθηκε γραμμικό τριπολυμερές με ανιοντικό πολυμερισμό, το οποίο στη συνέχεια δικτυώθηκε με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό ή ριζικό πολυμερισμό μέσω νιτροξειδικών ριζών.

Όσον αφορά τα ομοπολυμερή αστέρια, συντέθηκε με επιτυχία μία σειρά δειγμάτων στην οποία διαφοροποιούνταν κάθε φορά η περίσσεια διδραστικού μονομερούς προς τα ενεργά κέντρα [DVB/[LE], ενώ διατηρούνταν σταθερά το μοριακό βάρος του κλάδου πολυστυρενίου (PS), οι συνθήκες της δικτύωσης (συγκέντρωση, διαλύτης, θερμοκρασιακές μεταβολές). Τα πολυμερή που προέκυψαν διέφεραν στον αριθμό των κλάδων όπως αναμένονταν, αλλά οι διαστάσεις δεν είχαν στατιστικά σημαντική διακύμανση, γεγονός το οποίο ερμηνεύεται από την αστεροειδή δομή. Ακόμη, παρατηρήθηκε αναλογική αύξηση του μοριακού βάρους, χωρίς να φτάσουμε σε εκτεταμένα δικτυωμένα πολυμερή ακόμα και για τα αναλογία [DVB/[LE]=40:1. Η αύξηση αυτή της αναλογίας [DVB/[LE], δεν φάνηκε να έχει μεγάλη επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς, αλλά επιβεβαιώθηκε η κατασταλτική της επίδραση στο εύρος της κινητικότητας των επιμέρους τμημάτων, καθώς και στις εμπλοκές των κλάδων λόγω μεγαλύτερου ποσοστού δικτυωμένου πολυμερούς και υψηλότερης ωσμωτικής πίεσης των κλάδων αντίστοιχα.

Τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυαιθυλενοξειδίου, PS-PEO, αποτελούν κατ' ουσία επέκταση των ομοπολυμερών αστέρων όσον αφορά τη σύνθεση, καθώς αστέρια PS_n χρησιμοποιούνται ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό των κλάδων PEO. Εδώ δοκιμάστηκαν με επιτυχία δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, ενώ στην πορεία, πολλές χρήσιμες πληροφορίες για αυτές τις δομές ήρθαν στην επιφάνεια. Σε πολυμερή με [DVB/[LE]=30:1 και μοριακά βάρη κλάδων πολυστυρενίου μικρότερα

από τα αντίστοιχα PS_n που προαναφέρθηκαν, συντέθηκαν πολυμερή με ευρείες κατανομές μοριακών βαρών λόγω εκτεταμένης δικτύωσης του DVB, αποδεικνύοντας την επίδραση του μοριακού βάρους του κλάδου στη δικτύωση του DVB. Ακολούθως, μία σειρά μικτόκλωνων συμπολυμερών με αναλογία $[DVB/[LE]=7:1$ οδήγησε σε πολυμερή με σημαντικά στενότερες κατανομές μοριακών βαρών. Κλασματοποιήσεις που έγιναν στα αστέρια αυτά, αποκάλυψαν ότι παρά τη συμμετρική κατανομή, και την ποσοτική κατανάλωση του αιθυλενοξειδίου, συνυπάρχουν συμπολυμερή αστέρια με εξαιρετικά ευρεία διαβάθμιση στα επιμέρους ποσοστά του πολυστυρενίου και του πολυαιθυλενοξειδίου. Αυτό αποδίδεται στη διαφορετική προσβασιμότητα των ενεργών κέντρων του δικτυωμένου πυρήνα αναλογικά με τις διαστάσεις του, αφού αφενός μεγαλύτεροι πυρήνες εγκλωβίζουν μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργών κέντρων στο εσωτερικό τους, και αφετέρου στη μεγαλύτερη παρεμπόδιση που έχουν οι μεγαλύτεροι πυρήνες, λόγω των περισσότερων κλάδων τους.

Η ανομοιομορφία αυτή στα κατά βάρος ποσοστά πολυστυρενίου και πολυαιθυλενοξειδίου οδήγησε στην δεύτερη στρατηγική σύνθεσης, η οποία περιλαμβάνει αρχικά τον πολυμερισμό γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς πολυστυρενίου-πολυδιβινυλοβενζολίου-πολυαιθυλενοξειδίου και την μετέπειτα δικτύωση της μεσαίας συστάδας προς μικτόκλωνο συμπολυμερές πολυστυρενίου-πολυαιθυλενοξειδίου με δικτυωμένο πυρήνα διβινυλοβενζολίου. Η σύνθεση αρχικά του τρισυσταδικού τριπολυμερούς ήταν επιτυχής, χωρίς να λάβει χώρα δικτύωση του διβινυλοβενζολίου όπως επιβεβαιώνεται από το GPC. Για τον πολυμερισμό αυτό βρέθηκε ως καταλληλότερο πολικό πρόσθετο το 2,6 δι-tert-βουτυλο-4-μεθυλοφαινοξυ κάλιο, το οποίο αφενός επιτρέπει τον ελεγχόμενο πολυμερισμό του διβινυλοβενζολίου, και ταυτόχρονα προάγει τον πολυμερισμό του πολυαιθυλενοξειδίου από τα ενεργά κέντρα του μακροαπαρχητή, χωρίς να δίνει πρόσμιξη ομοπολυμερούς πολυαιθυλενοξειδίου. Έπειτα, έλαβε χώρα επιτυχής δικτύωση των τριπολυμερών αυτών χρησιμοποιώντας απαρχητή ριζικού πολυμερισμού, οδηγώντας σε μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή με σαφώς μεγαλύτερη ομοιογένεια στη σύνθεση αφού κάθε τριπολυμερές που δικτυώνεται για την παραγωγή του αστεριού τα ποσοστά των συστατικών του παραμένουν ίδια. Όπως επιβεβαιώνεται από το GPC, μετά τη δικτύωση παρέμενε συστηματικά ένα ποσοστό γραμμικού πολυμερούς που δεν είχε αντιδράσει.

Από διαφορετικά πειράματα δικτύωσης που έγιναν, μεταβάλλοντας την αναλογία του απαρχητή προς το πολυμερές, τον τύπο του απαρχητή, τη θερμοκρασία και το χρόνο αντίδρασης, ή ακόμα και προσθέτοντας επιπλέον ποσότητας διδραστικού μονομερούς ή επαναλαμβάνοντας τη δικτύωση με επιπλέον ποσότητα απαρχητή, δεν επιτεύχθηκε κάποια στατιστικά σημαντική μείωση του ποσοστού αυτού, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό αυτό του γραμμικού πολυμερούς δεν έφερε διπλούς δεσμούς κατά τη δικτύωση.

Τέλος έγινε επιτυχής σύνθεση δενδριμερούς πολυαιθυλενοξειδίου τεσσάρων γενιών με την αποκλίνουσα μεθοδολογία, εκκινώντας από τριδραστικό απαρχητή και διπλασιάζοντας το πλήθος των κλάδων σε κάθε γενιά. Η επιτυχής χημική τροποποίηση για τον διπλασιασμό των κλάδων σε κάθε γενιά επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία NMR. Η μεταβολή του εσωτερικού ιξώδους συναρτήσκει του μοριακού βάρους δεν αποτέλεσε απόδειξη για τη δομή δενδριμερούς, καθώς τα σημεία θα αναμένονταν να ακολουθούν μία λογαριθμικής μορφής καμπύλη. Η θέση των σημείων αφήνει μία υπόνοια τέτοιας καμπύλης αλλά η εξαγωγή οποιουδήποτε συμπεράσματος είναι επισφαλής έχοντας τέσσερα μόνο σημεία. Μία τέτοια συμπεριφορά θα ήταν καλύτερα ορατή αν η σύνθεση συνεχίζονταν για αρκετές ακόμα επόμενες γενιές.

Με κάποια από τα κλασματοποιημένα αυτά πολυμερή, παρασκευάστηκαν μείγματά με PEO 500 g/mol και άλας STFSiLi. Από τις μετρήσεις ρεολογίας και ιοντικής αγωγιμότητας επιβεβαιώθηκε ότι κάποια από τα μείγματα αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ενώ από μικροσκοπία TEM αποκαλύφθηκε ότι τα δείγματα αυτά χαρακτηρίζονται από τη συνύπαρξη αλληλοεμπλεκόμενων συνεχών δικτύων τόσο της μηχανικά σταθερής φάσης του PS, αλλά και της ιοντικά αγωγίμης φάσης του PEO. Η αποσύζευξη των μηχανικών ιδιοτήτων από την ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται στα δύο αυτά αλληλοεμπλεκόμενα συνεχή δίκτυα που διατρέχουν το υλικό.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

AIBN	Azobisisobutyronitrile
DLS	Dynamic Light Scattering
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzene
EO	Ethylene Oxide
FRP	Free Radical Polymerization
GPC	Gel Permiation Chromatography
GPE	Gel Polymer Electrolyte
LIBs	Lithium Ion Batteries
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NMO	N-Methylmorpholine N-Oxide
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
PDVB	Polydivinylbenzene
PEO	Poly(Ethylene Oxide)
PS	Polystyrene
RT	Room Temperature
SEI	Solid-Electrolyte Interphase
SLS	Static Light Scattering
SPEs	Solid Polymer Electrolytes
SPSEO	Star Polystyrene Ethylene Oxide
TBAB	Tetra n-Butyl Ammonium Bromide
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΙΗΔΛ	Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ
ΙΤΕ	Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- 1 Lewis, G. N. & Keyes, F. G. THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE. *Journal of the American Chemical Society* **35**, 340-344 (1913).
- 2 Fraioli, A. V., Barber, W. A. & Feldman, A. M. (Google Patents, 1970).
- 3 Ikeda, H., Saito, T. & Tamura, H. Manganese dioxide symposium. *Electrochem. Soc* **1**, 384 (1975).
- 4 Morita, A., Iijima, T., Fujii, T. & Ogawa, H. Evaluation of cathode materials for the lithium/carbonmonofluoride battery. *Journal of Power Sources* **5**, 111-125 (1980).
- 5 Whittingham, M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* **192**, 1126-1127 (1976).
- 6 Murphy, D., Christian, P., DiSalvo, F., Carides, J. & Waszczak, J. Lithium incorporation by V_6O_{13} and related vanadium (+ 4,+ 5) oxide cathode materials. *Journal of The Electrochemical Society* **128**, 2053-2060 (1981).
- 7 Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin* **15**, 783-789 (1980).
- 8 Dahn, J., von Sacken, U. & Michal, C. Structure and electrochemistry of $Li_{1\pm y}NiO_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the Ni (OH) $_2$ structure. *Solid State Ionics* **44**, 87-97 (1990).
- 9 Ngala, J. K. *et al.* The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ compound. *Journal of materials chemistry* **14**, 214-220 (2004).
- 10 Rao, B., Francis, R. & Christopher, H. Lithium-aluminum electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **124**, 1490-1492 (1977).
- 11 Weppner, W. & Huggins, R. Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth. *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 7-14 (1978).
- 12 Boukamp, B., Lesh, G. & Huggins, R. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *Journal of The Electrochemical Society* **128**, 725-729 (1981).
- 13 Di Pietro, B., Patriarca, M. & Scrosati, B. On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources* **8**, 289-299 (1982).
- 14 Auburn, J. & Barberio, Y. Lithium intercalation cells without metallic lithium $MoO_2/LiCoO_2$ and $WO_2/LiCoO_2$. *Journal of The Electrochemical Society* **134**, 638-641 (1987).
- 15 Armstrong, A. R., Lyness, C., Panchmatia, P. M., Islam, M. S. & Bruce, P. G. The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode $Li_{1+x}V_{1-x}O_2$. *Nature materials* **10**, 223 (2011).

- 16 Tran, T., Feikert, J., Song, X. & Kinoshita, K. Commercial carbonaceous materials as lithium intercalation anodes. *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 3297-3302 (1995).
- 17 Aurbach, D. *et al.* Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *Journal of Power Sources* **68**, 91-98 (1997).
- 18 Tarascon, J. & Guyomard, D. Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 2864-2868 (1991).
- 19 Rauh, R. & Brummer, S. The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate. *Electrochimica Acta* **22**, 75-83 (1977).
- 20 Koch, V. Reactions of tetrahydrofuran and lithium hexafluoroarsenate with lithium. *Journal of The Electrochemical Society* **126**, 181-187 (1979).
- 21 Goldman, J., Mank, R., Young, J. & Koch, V. Structure-Reactivity Relationships of Methylated Tetrahydrofurans with Lithium. *Journal of The Electrochemical Society* **127**, 1461-1467 (1980).
- 22 Subbarao, S., Shen, D., Deligiannis, F., Huang, C.-K. & Halpert, G. Advances in ambient temperature secondary lithium cells. *Journal of Power Sources* **29**, 579-587 (1990).
- 23 Tarascon, J. & Guyomard, D. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics* **69**, 293-305 (1994).
- 24 Aurbach, D. *et al.* The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries II. Graphite electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 2882-2890 (1995).
- 25 Gnanaraj, J. *et al.* Comparison between the electrochemical behavior of disordered carbons and graphite electrodes in connection with their structure. *Journal of The Electrochemical Society* **148**, A525-A536 (2001).
- 26 Zhang, S., Xu, K. & Jow, T. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF_4 -based electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* **7**, 147-151 (2003).
- 27 Webber, A. Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 2586-2590 (1991).
- 28 Foropoulos Jr, J. & DesMarteau, D. D. Synthesis, properties, and reactions of bis ((trifluoromethyl) sulfonyl) imide, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$. *Inorganic Chemistry* **23**, 3720-3723 (1984).
- 29 Fericola, A., Scrosati, B. & Ohno, H. Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. *Ionics* **12**, 95-102 (2006).
- 30 Matsumoto, H. *et al.* Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis (fluorosulfonyl) imide [FSI]⁻. *Journal of Power Sources* **160**, 1308-1313 (2006).

- 31 Seki, S. *et al.* Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 10228-10230 (2006).
- 32 Feuillade, G. & Perche, P. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells. *Journal of Applied Electrochemistry* **5**, 63-69 (1975).
- 33 Tsuchida, E., Ohno, H. & Tsunemi, K. Conduction of lithium ions in polyvinylidene fluoride and its derivatives—I. *Electrochimica Acta* **28**, 591-595 (1983).
- 34 Thangadurai, V. & Weppner, W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics* **12**, 81-92 (2006).
- 35 Averill, B. A. & Eldredge, P. Ch. 19.1, (2012).
- 36 Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* **19**, 109-123 (2016).
- 37 Peled, E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society* **126**, 2047-2051 (1979).
- 38 Aurbach, D., Zinigrad, E., Cohen, Y. & Teller, H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* **148**, 405-416 (2002).
- 39 Besenhard, J. & Eichinger, G. High energy density lithium cells: Part I. Electrolytes and anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **68**, 1-18 (1976).
- 40 Bieker, G., Winter, M. & Bieker, P. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 8670-8679 (2015).
- 41 Brandt, K. & Laman, F. Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries. *Journal of Power Sources* **25**, 265-276 (1989).
- 42 Xue, Z., He, D. & Xie, X. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 19218-19253 (2015).
- 43 Fouchard, D. & Lechner, L. Analysis of safety and reliability in secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta* **38**, 1193-1198 (1993).
- 44 Piller, S., Perrin, M. & Jossen, A. Methods for state-of-charge determination and their applications. *Journal of Power Sources* **96**, 113-120 (2001).
- 45 Besenhard, J., Hess, M. & Komenda, P. Dimensionally stable Li-alloy electrodes for secondary batteries. *Solid State Ionics* **40**, 525-529 (1990).
- 46 Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E. & Novak, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced materials* **10**, 725-763 (1998).
- 47 Winter, M. & Besenhard, J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta* **45**, 31-50 (1999).

- 48 Zhang, W.-J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 13-24 (2011).
- 49 Lazzari, M. & Scrosati, B. A cyclable lithium organic electrolyte cell based on two intercalation electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **127**, 773-774 (1980).
- 50 Yazami, R. & Touzain, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources* **9**, 365-371 (1983).
- 51 Guerard, D. & Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **13**, 337-345 (1975).
- 52 Dahn, J. *et al.* Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochimica Acta* **38**, 1179-1191 (1993).
- 53 Takami, N., Satoh, A., Hara, M. & Ohsaki, T. Structural and kinetic characterization of lithium intercalation into carbon anodes for secondary lithium batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 371-379 (1995).
- 54 De las Casas, C. & Li, W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources* **208**, 74-85 (2012).
- 55 Lian, P. *et al.* Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **55**, 3909-3914 (2010).
- 56 Gorecki, W. *et al.* NMR, DSC and conductivity study of the polymer solid electrolytes P (EO)(LiCp+ 1F2p+ 3SO3) x. *Solid State Ionics* **28**, 1018-1022 (1988).
- 57 Pistoia, G. Nonaqueous Batteries with LiClO₄-Ethylene Carbonate as Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society* **118**, 153-158 (1971).
- 58 Pistoia, G., De Rossi, M. & Scrosati, B. Study of the behavior of ethylene carbonate as a nonaqueous battery solvent. *J. Electrochem. Soc.:(United States)* **117** (1970).
- 59 Koch, V. & Young, J. The Stability of the Secondary Lithium Electrode in Tetrahydrofuran-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **125**, 1371-1377 (1978).
- 60 Koch, V. R., Goldman, J. L., Mattos, C. J. & Mulvaney, M. Specular lithium deposits from lithium hexafluoroarsenate/diethyl ether electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **129**, 1-4 (1982).
- 61 Geronov, Y. *et al.* Rechargeable Compact Li Cells with Li x Cr_{0.9} V_{0.1} S₂ and Li₁₊ x V₃ O₈ Cathodes and Ether-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **137**, 3338-3344 (1990).
- 62 Arakawa, M., Tobishima, S., Hirai, T. & Yamaki, J. Ethylene carbonate/2-methyltetrahydrofuran electrolyte for Li/amorphous V₂O₅-P₂O secondary batteries. *J. Electrochem. Soc.:(United States)* **133** (1986).

- 63 Tobishima, S., Arakawa, M., Hirai, T. & Yamaki, J. Ethylene carbonate-based electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **26**, 449-454 (1989).
- 64 Battisti, D., Nazri, G., Klassen, B. & Aroca, R. Vibrational studies of lithium perchlorate in propylene carbonate solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 5826-5830 (1993).
- 65 Li, T. & Balbuena, P. B. Theoretical studies of lithium perchlorate in ethylene carbonate, propylene carbonate, and their mixtures. *Journal of The Electrochemical Society* **146**, 3613-3622 (1999).
- 66 Takata, K. i., Morita, M., Matsuda, Y. & Matsui, K. Cycling Characteristics of Secondary Li Electrode in LiBF₄/Mixed Ether Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 126-128 (1985).
- 67 Takami, N., Ohsaki, T. & Inada, K. The Impedance of Lithium Electrodes in LiPF₆-Based Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **139**, 1849-1854 (1992).
- 68 Nanjundiah, C., Goldman, J., Dominey, L. & Koch, V. Electrochemical stability of LiMF₆ (M= P, As, Sb) in tetrahydrofuran and sulfolane. *Journal of The Electrochemical Society* **135**, 2914-2917 (1988).
- 69 Ue, M., Takeda, M., Takehara, M. & Mori, S. Electrochemical properties of quaternary ammonium salts for electrochemical capacitors. *Journal of The Electrochemical Society* **144**, 2684-2688 (1997).
- 70 Gnanaraj, J., Levi, M., Gofer, Y., Aurbach, D. & Schmidt, M. LiPF₃ (CF₂ CF₃)₃: A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, A445-A454 (2003).
- 71 Scheers, J. *et al.* All fluorine-free lithium battery electrolytes. *Journal of Power Sources* **251**, 451-458 (2014).
- 72 Egashira, M., Scrosati, B., Armand, M., Béranger, S. & Michot, C. Lithium dicyanotriazolate as a lithium salt for poly (ethylene oxide) based polymer electrolytes. *Electrochemical and Solid-State Letters* **6**, A71-A73 (2003).
- 73 Schmidt, M. *et al.* Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **97**, 557-560 (2001).
- 74 Küppers, T., Bernhardt, E., Willner, H., Rohm, H. W. & Koeckerling, M. Tetracyanoborate Salts M [B (CN)₄] with M= Singly Charged Cations: Properties and Structures. *Inorganic Chemistry* **44**, 1015-1022 (2005).
- 75 Xu, K., Zhang, S., Jow, T. R., Xu, W. & Angell, C. A. LiBOB as salt for lithium-ion batteries: a possible solution for high temperature operation. *Electrochemical and Solid-State Letters* **5**, A26-A29 (2002).
- 76 Scheers, J. *et al.* Benzimidazole and imidazole lithium salts for battery electrolytes. *Journal of Power Sources* **195**, 6081-6087 (2010).
- 77 Murmann, P. *et al.* Investigations on the electrochemical performance and thermal stability of two new lithium electrolyte salts in comparison to LiPF₆. *Electrochimica Acta* **114**, 658-666 (2013).

- 78 Wilkinson, D. & Wainwright, D. In-situ study of electrode stack growth in rechargeable cells at constant pressure. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **355**, 193-203 (1993).
- 79 Hirai, T., Yoshimatsu, I. & Yamaki, J. i. Influence of electrolyte on lithium cycling efficiency with pressurized electrode stack. *Journal of The Electrochemical Society* **141**, 611-614 (1994).
- 80 Wright, P. V. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). *British Polymer Journal* **7**, 319-327 (1975).
- 81 Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **69**, 309-319 (1994).
- 82 Osaka, T., Homma, T., Momma, T. & Yarimizu, H. In situ observation of lithium deposition processes in solid polymer and gel electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **421**, 153-156 (1997).
- 83 Matsui, T. & Takeyama, K. Lithium deposit morphology from polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **40**, 2165-2169 (1995).
- 84 Stoeva, Z., Martin-Litas, I., Staunton, E., Andreev, Y. G. & Bruce, P. G. Ionic conductivity in the crystalline polymer electrolytes PEO6: LiXF₆, X= P, As, Sb. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 4619-4626 (2003).
- 85 Berthier, C. *et al.* Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly (ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics* **11**, 91-95 (1983).
- 86 Chen, R., Qu, W., Guo, X., Li, L. & Wu, F. The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Materials Horizons* **3**, 487-516 (2016).
- 87 Agrawal, R. & Pandey, G. Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 223001 (2008).
- 88 Ventura, S. C. *et al.* (Google Patents, 1998).
- 89 Quartarone, E. & Mustarelli, P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews* **40**, 2525-2540 (2011).
- 90 Pitawala, H., Dissanayake, M., Seneviratne, V., Mellander, B.-E. & Albinson, I. Effect of plasticizers (EC or PC) on the ionic conductivity and thermal properties of the (PEO) 9 LiTf: Al₂O₃ nanocomposite polymer electrolyte system. *Journal of Solid State Electrochemistry* **12**, 783-789 (2008).
- 91 Shen, C. *et al.* Physicochemical properties of poly (ethylene oxide)-based composite polymer electrolytes with a silane-modified mesoporous silica SBA-15. *Electrochimica Acta* **54**, 3490-3494 (2009).
- 92 Ahn, J.-H., Wang, G., Liu, H. & Dou, S. Nanoparticle-dispersed PEO polymer electrolytes for Li batteries. *Journal of Power Sources* **119**, 422-426 (2003).

- 93 Xiong, H.-M., Wang, Z.-D., Xie, D.-P., Cheng, L. & Xia, Y.-Y. Stable polymer electrolytes based on polyether-grafted ZnO nanoparticles for all-solid-state lithium batteries. *Journal of materials chemistry* **16**, 1345-1349 (2006).
- 94 Lago, N., Garcia-Calvo, O., Lopez del Amo, J. M., Rojo, T. & Armand, M. All-Solid-State Lithium-Ion Batteries with Grafted Ceramic Nanoparticles Dispersed in Solid Polymer Electrolytes. *ChemSusChem* **8**, 3039-3043 (2015).
- 95 Appetecchi, G., Scaccia, S. & Passerini, S. Investigation on the stability of the lithium-polymer electrolyte interface. *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 4448-4452 (2000).
- 96 Appetecchi, G., Croce, F., Persi, L., Ronci, F. & Scrosati, B. Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **45**, 1481-1490 (2000).
- 97 Krawiec, W. *et al.* Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **54**, 310-315 (1995).
- 98 Young, W.-S. & Epps III, T. H. Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways: sample preparation and processing considerations. *Macromolecules* **45**, 4689-4697 (2012).
- 99 Wanakule, N. S. *et al.* Ionic conductivity of block copolymer electrolytes in the vicinity of order– disorder and order– order transitions. *Macromolecules* **42**, 5642-5651 (2009).
- 100 Young, W.-S. & Epps III, T. H. Salt doping in PEO-containing block copolymers: counterion and concentration effects. *Macromolecules* **42**, 2672-2678 (2009).
- 101 Yuan, R. *et al.* Ionic conductivity of low molecular weight block copolymer electrolytes. *Macromolecules* **46**, 914-921 (2013).
- 102 Irwin, M. T. *et al.* Structure–conductivity relationships in ordered and disordered salt-doped diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules* **49**, 6928-6939 (2016).
- 103 Singh, M. *et al.* Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules* **40**, 4578-4585 (2007).
- 104 Panday, A. *et al.* Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes. *Macromolecules* **42**, 4632-4637 (2009).
- 105 Bouchet, R. *et al.* Charge transport in nanostructured PS–PEO–PS triblock copolymer electrolytes. *Macromolecules* **47**, 2659-2665 (2014).
- 106 Adams, J. L., Graessley, W. W. & Register, R. A. Rheology and the microphase separation transition in styrene-isoprene block copolymers. *Macromolecules* **27**, 6026-6032 (1994).
- 107 Niitani, T., Shimada, M., Kawamura, K. & Kanamura, K. Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure. *Journal of Power Sources* **146**, 386-390 (2005).

- 108 Szwarc, M. Living polymers. Their discovery, characterization, and properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **36**, IX-XV (1998).
- 109 Quirk, R. P. & Lee, B. Experimental criteria for living polymerizations. *Polymer International* **27**, 359-367 (1992).
- 110 Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S. & Pitsikalis, M. Anionic polymerization: high vacuum techniques. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **38**, 3211-3234 (2000).
- 111 Uhrig, D. & Mays, J. W. Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **43**, 6179-6222 (2005).
- 112 Jagur-Grodzinski, J. Functional polymers by living anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **40**, 2116-2133 (2002).
- 113 Szwarc, M. in *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization* 1-177 (Springer, 1983).
- 114 Bywater, S. & Worsfold, D. Alkylolithium anionic polymerization initiators in hydrocarbon solvents. *Journal of Organometallic Chemistry* **10**, 1-6 (1967).
- 115 Kottke, T. & Stalke, D. Structures of classical reagents in chemical synthesis: (nBuLi) 6 , (tBuLi) 4 , and the metastable (tBuLi· Et₂O) 2 . *Angewandte Chemie International Edition in English* **32**, 580-582 (1993).
- 116 Ellingsen, T. & Smid, J. Contact and solvent-separated ion pairs of carbanions. VI. Conductivities and thermodynamics of dissociation of fluorenyl alkali salts in tetrahydrofuran and dimethoxyethane. *The Journal of Physical Chemistry* **73**, 2712-2719 (1969).
- 117 Hsieh, H. & Wofford, C. Alkylolithium and alkali metal tert-butoxide as polymerization initiator. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **7**, 449-460 (1969).
- 118 Hirao, A., Loykulant, S. & Ishizone, T. Recent advance in living anionic polymerization of functionalized styrene derivatives. *Progress in polymer science* **27**, 1399-1471 (2002).
- 119 Worsfold, D. & Bywater, S. Anionic polymerization of styrene. *Canadian Journal of Chemistry* **38**, 1891-1900 (1960).
- 120 Young, R. N., Quirk, R. P. & Fetters, L. in *Anionic Polymerization* 1-90 (Springer, 1984).
- 121 Xu, Z. *et al.* Molecular characterization of poly (2-methyl-1, 3-pentadiene) and its hydrogenated derivative, atactic polypropylene. *Macromolecules* **18**, 2560-2566 (1985).
- 122 Hatada, K., Ute, K., Tanaka, K., Kitayama, T. & Okamoto, Y. Preparation of highly isotactic poly (methyl methacrylate) of low polydispersity. *Polymer journal* **17**, 977 (1985).
- 123 Fayt, R. *et al.* New initiator system for the living anionic polymerization of tert-alkyl acrylates. *Macromolecules* **20**, 1442-1444 (1987).

- 124 Baskaran, D. Strategic developments in living anionic polymerization of alkyl (meth) acrylates. *Progress in polymer science* **28**, 521-581 (2003).
- 125 Varshney, S. K. *et al.* Anionic polymerization of acrylic monomers. 6. Synthesis, characterization, and modification of poly (methyl methacrylate)-poly (tert-butyl acrylate) di-and triblock copolymers. *Macromolecules* **24**, 4997-5000 (1991).
- 126 Lee, C., Smid, J. & Szwarc, M. Kinetics of anionic polymerization and copolymerization of vinyl pyridines. The penultimate effects. *Transactions of the Faraday Society* **59**, 1192-1200 (1963).
- 127 Liu, F. & Eisenberg, A. Synthesis of Poly (tert-butyl acrylate)-block-Polystyrene-block-Poly (4-vinylpyridine) by Living Anionic Polymerization. *Angewandte Chemie* **115**, 1442-1445 (2003).
- 128 Quirk, R. P., Kim, J., Kausch, C. & Chun, M. Butyllithium-initiated anionic synthesis of well-defined poly (styrene-block-ethylene oxide) block copolymers with potassium salt additives. *Polymer International* **39**, 3-10 (1996).
- 129 Kricheldorf, H. R., Berl, M. & Scharnagl, N. Poly (lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones. *Macromolecules* **21**, 286-293 (1988).
- 130 Dubois, P., Ropson, N., Jérôme, R. & Teyssié, P. Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 19. Kinetics of ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone initiated with functional aluminum alkoxides. *Macromolecules* **29**, 1965-1975 (1996).
- 131 Hashimoto, K. Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications. *Progress in polymer science* **25**, 1411-1462 (2000).
- 132 Bellas, V., Iatrou, H. & Hadjichristidis, N. Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane. Model linear and miktoarm star co-and terpolymers of dimethylsiloxane with styrene and isoprene. *Macromolecules* **33**, 6993-6997 (2000).
- 133 Bywater, S. & Worsfold, D. Anionic polymerization of styrene effect of tetrahydrofuran. *Canadian Journal of Chemistry* **40**, 1564-1570 (1962).
- 134 Worsfold, D. J. & Bywater, S. Anionic polymerization of isoprene. *Canadian Journal of Chemistry* **42**, 2884-2892 (1964).
- 135 Wiles, D. & Bywater, S. Polymerization of methyl methacrylate initiated by 1, 1-diphenylhexyl lithium. *Transactions of the Faraday Society* **61**, 150-158 (1965).
- 136 Varshney, S. K., Hautekeer, J., Fayt, R., Jérôme, R. & Teyssié, P. Anionic polymerization of (meth) acrylic monomers. 4. Effect of lithium salts as ligands on the "living" polymerization of methyl methacrylate using monofunctional initiators. *Macromolecules* **23**, 2618-2622 (1990).
- 137 Hautekeer, J.-P. *et al.* Anionic polymerization of acrylic monomers. 5. Synthesis, characterization and modification of polystyrene-poly (tert-butyl

- acrylate) di-and triblock copolymers. *Macromolecules* **23**, 3893-3898 (1990).
- 138 Zune, C. & Jérôme, R. Anionic polymerization of methacrylic monomers: characterization of the propagating species. *Progress in polymer science* **24**, 631-664 (1999).
- 139 Tanaka, S., Matsumoto, M., Goseki, R., Ishizone, T. & Hirao, A. Living anionic polymerization of 1, 4-divinylbenzene and its isomers. *Macromolecules* **46**, 146-154 (2012).
- 140 Hirao, A., Tanaka, S., Goseki, R. & Ishizone, T. Living anionic polymerization of 1, 4-divinylbenzene. *Macromolecules* **44**, 4579-4582 (2011).
- 141 Tanaka, S., Matsumoto, M., Goseki, R., Ishizone, T. & Hirao, A. Living anionic polymerization of 1, 4-divinylbenzene and its isomers. *Macromolecules* **46**, 146-154 (2012).
- 142 Tanaka, S., Goseki, R., Ishizone, T. & Hirao, A. Synthesis of well-defined novel reactive block polymers containing a poly (1, 4-divinylbenzene) segment by living anionic polymerization. *Macromolecules* **47**, 2333-2339 (2014).
- 143 Quirk, R. P. & Ma, J. J. Characterization of the functionalization reaction product of poly (styryl) lithium with ethylene oxide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **26**, 2031-2037 (1988).
- 144 Boileau, S. & Illy, N. Activation in anionic polymerization: Why phosphazene bases are very exciting promoters. *Progress in polymer science* **36**, 1132-1151 (2011).
- 145 Esswein, B. & Möller, M. Polymerization of Ethylene Oxide with Alkyl lithium Compounds and the Phosphazene Base "tBu-P4". *Angewandte Chemie International Edition in English* **35**, 623-625 (1996).
- 146 Hirao, A. & Hayashi, M. Recent advance in syntheses and applications of well-defined end-functionalized polymers by means of anionic living polymerization. *Acta polymerica* **50**, 219-231 (1999).
- 147 Hirao, A., Sugiyama, K., Tsunoda, Y., Matsuo, A. & Watanabe, T. Precise synthesis of well-defined dendrimer-like star-branched polymers by iterative methodology based on living anionic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **44**, 6659-6687 (2006).
- 148 Matyjaszewski, K. Architecturally complex polymers with controlled heterogeneity. *Science* **333**, 1104-1105 (2011).
- 149 Roovers, J. Concentration dependence of the relative viscosity of star polymers. *Macromolecules* **27**, 5359-5364 (1994).
- 150 Fetters, L. J., Kiss, A. D., Pearson, D. S., Quack, G. F. & Vitus, F. J. Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules* **26**, 647-654 (1993).
- 151 Roovers, J. & Martin, J. The hard-sphere model for linear and regular star polybutadienes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **27**, 2513-2524 (1989).

- 152 Bauer, B. J., Fetters, L. J., Graessley, W. W., Hadjichristidis, N. & Quack, G. F. Chain dimensions in dilute polymer solutions: a light-scattering and viscometric study of multiarmed polyisoprene stars in good and. THETA. solvents. *Macromolecules* **22**, 2337-2347 (1989).
- 153 Haber, C., Ruiz, S. A. & Wirtz, D. Shape anisotropy of a single random-walk polymer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **97**, 10792-10795 (2000).
- 154 Van Aert, H., Van Genderen, M. & Meijer, E. Star-shaped poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether). *Polymer Bulletin* **37**, 273-280 (1996).
- 155 Park, J., Jang, S. & Kon Kim, J. Morphology and microphase separation of star copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **53**, 1-21 (2015).
- 156 Tselikas, Y. *et al.* Morphology of miktoarm star block copolymers of styrene and isoprene. *The Journal of chemical physics* **105**, 2456-2462 (1996).
- 157 Ishizu, K. & Uchida, S. Synthesis and microphase-separated structures of star-block copolymers. *Progress in polymer science* **24**, 1439-1480 (1999).
- 158 Tsitsilianis, C., Papanagopoulos, D. & Lutz, P. Amphiphilic heteroarm star copolymers of polystyrene and poly (ethylene oxide). *Polymer* **36**, 3745-3752 (1995).
- 159 Du, J. & Chen, Y. Preparation of poly (ethylene oxide) star polymers and poly (ethylene oxide)–polystyrene heteroarm star polymers by atom transfer radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **42**, 2263-2271 (2004).
- 160 Koutsopoulou, E. & Tsitsilianis, C. Amorphous-Crystalline P_{Sn}PEOn Heteroarm Star Copolymers: Crystallinity and Crystallization Kinetics. *Macromolecular Chemistry and Physics* **205**, 2116-2123 (2004).
- 161 Xue, L., Agarwal, U. & Lemstra, P. Shear degradation resistance of star polymers during elongational flow. *Macromolecules* **38**, 8825-8832 (2005).
- 162 Lohse, D. *et al.* Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior. *Macromolecules* **35**, 3066-3075 (2002).
- 163 Puskas, J., Antony, P., El Fray, M. & Altstädt, V. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene–polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers. *European polymer journal* **39**, 2041-2049 (2003).
- 164 Moore, J. S. & Xu, Z. Synthesis of rigid dendritic macromolecules: enlarging the repeat unit size as a function of generation, permitting growth to continue. *Macromolecules* **24**, 5893-5894 (1991).
- 165 Twyman, L. J., Beezer, A. E., Esfand, R., Hardy, M. J. & Mitchell, J. C. The synthesis of water soluble dendrimers, and their application as possible drug delivery systems. *Tetrahedron Letters* **40**, 1743-1746 (1999).
- 166 Liu, M., Kono, K. & Frechet, J. M. Water-soluble dendritic unimolecular micelles:: Their potential as drug delivery agents. *Journal of Controlled Release* **65**, 121-131 (2000).

- 167 Bielinska, A., Kukowska-Latallo, J. F., Johnson, J., Tomalia, D. A. & Baker Jr, J. R. Regulation of in vitro gene expression using antisense oligonucleotides or antisense expression plasmids transfected using starburst PAMAM dendrimers. *Nucleic acids research* **24**, 2176-2182 (1996).
- 168 Kukowska-Latallo, J. F. *et al.* Intravascular and endobronchial DNA delivery to murine lung tissue using a novel, nonviral vector. *Human gene therapy* **11**, 1385-1395 (2000).
- 169 Hawker, C. J., Chu, F., Pomery, P. J. & Hill, D. J. Hyperbranched poly (ethylene glycol) s: a new class of ion-conducting materials. *Macromolecules* **29**, 3831-3838 (1996).
- 170 Watanabe, M., Nagano, S., Sanui, K. & Ogata, N. Ionic conductivity of network polymers from poly (ethylene oxide) containing lithium perchlorate. *Polymer journal* **18**, 809 (1986).
- 171 Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. & Iatrou, H. Polymers with complex architecture by living anionic polymerization. *Chemical reviews* **101**, 3747-3792 (2001).
- 172 Eschwey, H., Hallensleben, M. L. & Burchard, W. Preparation and some properties of star-shaped polymers with more than hundred side chains. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **173**, 235-239 (1973).
- 173 Hadjichristidis, N., Pispas, S., Iatrou, H. & Pitsikalis, M. Linking chemistry and anionic polymerization. *Current Organic Chemistry* **6**, 155-176 (2002).
- 174 Quirk, R. P. & Tsai, Y. Trifunctional organolithium initiator based on 1, 3, 5-tris (1-phenylethenyl) benzene. Synthesis of functionalized, three-armed, star-branched polystyrenes. *Macromolecules* **31**, 8016-8025 (1998).
- 175 Eschwey, H. & Burchard, W. Star polymers from styrene and divinylbenzene. *Polymer* **16**, 180-184 (1975).
- 176 Tsitsilianis, C., Chaumont, P. & Rempp, P. Synthesis and characterization of hetero-arm star copolymers. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics* **191**, 2319-2328 (1990).
- 177 Duro-Castano, A., Movellan, J. & Vicent, M. Smart branched polymer drug conjugates as nano-sized drug delivery systems. *Biomaterials science* **3**, 1321-1334 (2015).
- 178 Roovers, J. *et al.* Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles. *Macromolecules* **26**, 4324-4331 (1993).
- 179 Feng, X.-S., Taton, D., Chaikof, E. L. & Gnanou, Y. Toward an easy access to dendrimer-like poly (ethylene oxide) s. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 10956-10966 (2005).
- 180 Knauss, D. M., Al-Muallem, H. A., Huang, T. & Wu, D. T. Polystyrene with dendritic branching by convergent living anionic polymerization. *Macromolecules* **33**, 3557-3568 (2000).
- 181 Ulaszewska, M. *et al.* (Elsevier BV, 2012).

- 182 Gupta, V. & Nayak, S. K. Dendrimers: A review on synthetic approaches. *J. App. Pharm. Sci* **5**, 117-122 (2015).
- 183 Sánchez-Navarro, M. & Rojo, J. in *Frontiers of Nanoscience* Vol. 4 143-156 (Elsevier, 2012).
- 184 Frater, D. J., Mays, J. W. & Jackson, C. Synthesis and dilute solution properties of divinylbenzene-linked polystyrene stars with mixed arm lengths: Evidence for coupled stars. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **35**, 141-151 (1997).
- 185 Fetters, L., Hadjichristidis, N., Lindner, J. & Mays, J. Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution. *Journal of physical and chemical reference data* **23**, 619-640 (1994).
- 186 Zardalidis, G. *et al.* Effect of polymer architecture on the ionic conductivity. Densely grafted poly (ethylene oxide) brushes doped with LiTf. *Macromolecules* **49**, 2679-2687 (2016).
- 187 Comanita, B., Noren, B. & Roovers, J. Star poly (ethylene oxide) s from carbosilane dendrimers. *Macromolecules* **32**, 1069-1072 (1999).