



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

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

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός τυχαίων και κατά  
συστάδες συμπολυμερών με ανιοντικό  
και ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό**

**ΠΟΛΥΞΕΝΗ ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2019**



**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Σύνθεση και χαρακτηρισμός τυχαίων και κατά συστάδες συμπολυμερών  
με ανιοντικό και ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό

**ΠΟΛΥΞΕΝΗ ΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΥ-ΞΑΝΘΟΠΟΥΛΟΥ**

**A.M.:** 171001

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Σακελλαρίου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 09/10/2019



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών πολυστυρένιο-b-πολυ(μονομεθακρυλικός εστέρας της γλυκερόλης) (PS-b-PGMA) καθώς κι η σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PGMA-b-PS-b-PGMA. Στην περίπτωση των δισυσταδικών συμπολυμερών αρχικά συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό μία σειρά από κατά συστάδες συμπολυμερή πολυστυρενίου-b-πολυ(μεθακρυλικού (2,2-διμεθυλο-1,3-διοξολανο-4-υλο)μεθυλεστέρα) (PS-b-PSMA) με διαδοχική προσθήκη των μονομερών και απαρχητή δευτεροταγές βουτυλολίθιο, χρησιμοποιώντας τεχνικές υψηλού κενού και υαλουργίας. Έπειτα, έγινε αποπροστασία της 1,2-ισοπροπυλιδENO-γλυκολο (solketal) ομάδας με χρήση υδροχλωρικού οξέος οπότε και προέκυψαν τα αποπροστατευμένα συμπολυμερή PS-b-PGMA. Για τη σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA χρησιμοποιήθηκε ο διδραστικός απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλοπεντυλιδένιο) διλίθιο (DLI) και έγινε διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Η αποπροστασία του τρισυσταδικού συμπολυμερούς έγινε και αυτή με υδροχλωρικό οξύ οπότε και προέκυψε το PGMA-b-PS-b-PGMA. Σκοπός των παραπάνω συνθέσεων είναι η μελέτη της αυτο-οργάνωσης των συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση ούτως ώστε να προκύψουν οργανωμένες δομές στη νανοκλίμακα.

Ακόμη, ένα μέρος της εργασίας αφιερώθηκε στη σύνθεση των τυχαίων συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας-co-μεθακρυλικό οξύ) (PMMA-co-PMAA) μέσω ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών ταυτοποιήθηκαν με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ενώ τα δομικά τους χαρακτηριστικά με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) και Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Χημεία πολυμερών.

**ΛΕΞΕΙΣ-ΚΛΕΙΔΙΑ:** Ανιοντικός πολυμερισμός, συμπολυμερή, μικροφασικός διαχωρισμός, αποπροστασία, πολυστυρένιο, πολυ(μεθακρυλικός εστέρας), πολυ(μονομεθακρυλικός εστέρας της γλυκερόλης), πολυ(μεθακρυλικός (2,2-διμεθυλο-1,3-διοξολανο-4-υλο)μεθυλεστέρας), solketal, χρωματογραφία SEC, φασματοσκοπία NMR, φασματοσκοπία IR, μεθακρυλικό οξύ, μεθακρυλικός μεθυλεστέρας.

## ABSTRACT

In the context of this diploma thesis, the synthesis of polystyrene-*b*-poly(glycerol monomethacrylate) (PS-*b*-PGMA) diblock copolymers along with the synthesis of a PGMA-*b*-PS-*b*-PGMA triblock copolymer is described. For the diblock copolymers, a series of polystyrene-*b*-poly(solketal methacrylate) (PS-*b*-PSMA) copolymers were synthesized anionically by sequential addition of the monomers with *sec*-butyllithium as the initiator. Afterwards, these copolymers were treated with hydrochloric acid in order to remove the solketal groups resulting in the desired PS-*b*-PGMA chains. The triblock copolymer was synthesized in a similar manner except that the initiator *sec*-butyllithium was replaced by (1,3-phenylene)bis(3-methyl-1-phenylpentylidene)dilithium (DLI) which is a bifunctional initiator of the anionic polymerization. In all cases, during the step of the anionic polymerization, high-vacuum techniques and scientific glassblowing procedures were exploited.

These copolymers were all synthesized with a view to examining their self-assembly. The certain microphase separated block copolymer system could, then, be used to fabricate organized structures in the nanoscale.

Furthermore, a part of this thesis deals with the synthesis of a series of the random copolymers, poly(methacrylic acid-*co*-methyl methacrylate) by free radical polymerization.

The molecular and the structural characterization of the polymers were carried out by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Infrared Spectroscopy (IR) and Size Exclusion Chromatography (SEC).

**SUBJECT AREA:** Polymer chemistry.

**KEYWORDS:** Anionic polymerization, copolymers, microphase separation, deprotection, polystyrene, poly(glycerol monomethacrylate), poly(solketal methacrylate), SEC chromatography, NMR spectroscopy, IR spectroscopy, methacrylic acid, methyl methacrylate.



Στην οικογένειά μου για τη συνολική στήριξή της  
και στον εξαιρετικό πατέρα μου που, δυστυχώς, δεν είναι πλέον εν ζωή,



## Περιεχόμενα

Πρόλογος	17
<b>Κεφάλαιο 1 Θεωρητικό μέρος</b>	<b>19</b>
1.1 Εισαγωγή	19
1.2 Ανιοντικός Πολυμερισμός	19
1.2.1 Σύντομη Ιστορική Αναδρομή	19
1.2.2 Βασικές Αρχές	21
1.2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός (Μεθ)ακρυλικών Εστέρων	26
1.3 Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή	31
1.3.1 Μικροφασικός διαχωρισμός σε στερεά κατάσταση	32
1.3.2 Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή με υψηλή παράμετρο $\chi$	38
<b>Κεφάλαιο 2 Μοριακός Χαρακτηρισμός</b>	<b>45</b>
2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών	45
2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	49
2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	51
<b>Κεφάλαιο 3 Πειραματικό Μέρος</b>	<b>56</b>
3.1 Εισαγωγή	56
3.2 Τεχνικές Υψηλού Κενού	57
3.2.1 Γραμμή Υψηλού Κενού	57
3.2.2 Καθαρισμός Διαλυτών	59
3.2.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων	64
3.2.4 Καθαρισμός Μονομερών	68
3.2.5 Σύνθεση Απαραχητών	74
3.2.6 Χρήση Αμπουλοσυσκευών	77
3.3 Σύνθεση μονομερούς Solketal methacrylate	81
3.4 Σύνθεση γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών PS-b-PSMA	84
3.5 Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA	95
3.6 Αποπροστασίες των κατά συστάδες συμπολυμερών PS/PSMA	100
3.7 Σύνθεση PMMA-co-PMAA	104
3.8 Συσκευές μοριακού χαρακτηρισμού	112

<b>Κεφάλαιο 4 Συζήτηση-Αποτελέσματα</b>	<b>113</b>
4.1 Σύνθεση μονομερούς SMA	113
4.2 Σύνθεση PS-DPE-Li <sup>+</sup>	115
4.3 Σύνθεση PS-b-PSMA και αποπροστασία προς σχηματισμό PS-b-PGMA	115
4.4 Σύνθεση Διδραστικού PS	132
4.5 Σύνθεση PSMA-b-PS-b-PSMA και αποπροστασία προς σχηματισμό PGMA-b-PS-b-PGMA	132
4.6 Σύνθεση PTBMA-co-PMMA #1, #2, #3	137
4.7 Σύνθεση PMMA-co-PMAA #1, #2, #3	141
4.8 Σύνθεση PMMA-co-PMAA #4	146
<b>Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι</b>	<b>147</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Στάδια Ανιοντικού Πολυμερισμού	23
Σχήμα 2: Παραδείγματα ανεπιθύμητων αντιδράσεων κατά τη διάρκεια ενός ανιοντικού πολυμερισμού	23
Σχήμα 3: Τερματισμός ανιοντικού πολυμερισμού με μεθανόλη	23
Σχήμα 4: Μορφές συσσωματωμένων και επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών πολυστυρυλολιθίου παρουσία πολικών συστατικών	26
Σχήμα 5: Αντίδραση απλού οργανολιθιακού απαρχητή με το καρβονύλιο του MMA	27
Σχήμα 6: Αντίδραση back-biting κατά τη διάδοση του ανιόντος του ενολικού εστέρα στον πολυμερισμό του MMA	27
Σχήμα 7: Ισορροπία μεταξύ συσσωματωμένων και μη-συσσωματωμένων ενεργών κέντρων PMMA σε THF	29
Σχήμα 8: Θεωρητικό προφίλ σύστασης σε απόσταση r από τη μεσεπιφάνεια για φυλλοειδή δομή στο SSL, όπου Φ: σύσταση, r: Απόσταση από τη μεσεπιφάνεια και f: Μακροσκοπική σύσταση	34
Σχήμα 9: Θεωρητικό προφίλ σύστασης σε απόσταση r από τη μεσεπιφάνεια για φυλλοειδή δομή στο WSL, όπου Φ: σύσταση, r: Απόσταση από τη μεσεπιφάνεια και f: Μακροσκοπική σύσταση	37
Σχήμα 10: Καμπύλη Βαθμονόμησης SEC	47
Σχήμα 11: Οργανολογία της SEC	48
Σχήμα 12: Διάταξη πυρηνικών spin απουσία και παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου	53
Σχήμα 13: Καταστάσεις του spin απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά), παρουσία μικρότερου μαγνητικού πεδίου (μέση) και παρουσία μεγαλύτερου μαγνητικού πεδίου (δεξιά)	53
Σχήμα 14: Αντίδραση $\text{CaH}_2$ με την υγρασία	59
Σχήμα 15: Τριαιθυλαμίνη	63
Σχήμα 16: 1,1-διφαινυλαιθυλένιο	66
Σχήμα 17: Στυρένιο	68
Σχήμα 18: Αντίδραση σύνθεση sec-BuLi από sec-BuCl	74
Σχήμα 19: Αντίδραση σχηματισμού διδραστικού απαρχητή DLI	76
Σχήμα 20: Αντίδραση σύνθεση μονομερούς SMA	81
Σχήμα 21: Συνθετική πορεία για το σχηματισμό PS-DPE- Li+	85
Σχήμα 22: Σύνθεση PS-b-PSMA από ζωντανό πολυστυρένιο	89
Σχήμα 23: Σύνθεση διδραστικού πολυστυρενίου	95
Σχήμα 24: Σύνθεση PSMA-b-PS-b-PSMA από διδραστικό πολυστυρένιο	98
Σχήμα 25: Αντίδραση αποπροστασίας PS-b-PSMA	100
Σχήμα 26: Αντίδραση αποπροστασίας PSMA-b-PS-b-PSMA	103

Σχήμα 27: Σύνθεση PMMA-co-PMAA με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό	104
Σχήμα 28: Σύνθεση PMMA-co-PTBMA με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό και όξινη υδρόλυση του PTBMA	105
Σχήμα 29: Σχηματισμός ελεύθερων ριζών από AIBN	105
Σχήμα 30: Αποπροστασία της τριτοταγούς βουτυλο ομάδας προς σχηματισμό καρβοξυλικού οξέος	109
Σχήμα 31: Αντίδραση σύνθεσης SMA (πάνω) και μηχανισμός στον οποίο βασίζεται (κάτω)	113
Σχήμα 32: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του μονομερούς SMA σε CDCl <sub>3</sub>	114
Σχήμα 33: Αποπροστασία PS-b-PSMA (πάνω) και μηχανισμός της αντίδρασης αυτής (κάτω)	117
Σχήμα 34: Χρωματογράφημα PS-DPE #1, PS-b-PSMA #1 (κλασματοποιημένο)	119
Σχήμα 35: Χρωματογράφημα PS-DPE #2, PS-b-PSMA #2, PS-b-PSMA #3, PS-b-PSMA #4	119
Σχήμα 36: Χρωματογράφημα PS-DPE #3, PS-b-PSMA #5	120
Σχήμα 37: Φάσμα του PS-b-PSMA #1 σε CDCl <sub>3</sub>	121
Σχήμα 38: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PS-b-PSMA #1 σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), του PS-b-PGMA #1 σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	122
Σχήμα 39: Φάσμα του PS-b-PSMA #2 σε CDCl <sub>3</sub>	123
Σχήμα 40: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PS-b-PSMA #2 σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), του PS-b-PGMA #2 σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	124
Σχήμα 41: Φάσμα του PS-b-PSMA #3 σε CDCl <sub>3</sub>	124
Σχήμα 42: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR PS-b-PSMA #3 σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), PS-b-PGMA #3 σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	125
Σχήμα 43: Φάσμα του PS-b-PSMA #4 σε CDCl <sub>3</sub>	125
Σχήμα 44: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR PS-b-PSMA #4 σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), PS-b-PGMA #4 σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	126
Σχήμα 45: Φάσμα του PS-b-PSMA #5 σε CDCl <sub>3</sub>	126
Σχήμα 46: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR PS-b-PSMA #5 σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), PS-b-PGMA #5 σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	127
Σχήμα 47: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PS-b-PSMA #1 σε d <sub>6</sub> -DMSO προς σύγκριση	128
Σχήμα 48: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #1(πάνω) και του PS-b-PGMA #1 (κάτω)	129
Σχήμα 49: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #2 (πάνω) και του PS-b-PGMA #2 (κάτω)	130
Σχήμα 50: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #3 (πάνω) και του PS-b-PGMA #3 (κάτω)	130
Σχήμα 51: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #4 (πάνω) και του PS-b-PGMA #4 (κάτω)	131
Σχήμα 52: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #5 (πάνω) και του PS-b-PGMA #5 (κάτω)	131
Σχήμα 53: Χρωματογράφημα διδραστικού μακροαπαρχητή PS, PSMA-b-PS-b-PSMA	133

Σχήμα 54: Φάσμα του PSMA-b-PS-b-PSMA σε CDCl <sub>3</sub>	134
Σχήμα 55: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PSMA-b-PS-b-PSMA σε CDCl <sub>3</sub> (πάνω), του PGMA-b-PS-b-PGMA σε d <sub>6</sub> -DMSO (κάτω)	135
Σχήμα 56: Φάσμα FT-IR του PSMA-b-PS-b-PSMA (πάνω) και του PGMA-b-PS-b-PGMA #5 (κάτω)	136
Σχήμα 57: Χρωματογράφημα PMMA-co-PTBMA #2	137
Σχήμα 58: Χρωματογράφημα PMMA-co-PTBMA #3	138
Σχήμα 59: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PTBMA-co-PMMA #3 σε CDCl <sub>3</sub>	139
Σχήμα 60: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PTBMA-co-PMMA #1 σε CDCl <sub>3</sub>	140
Σχήμα 61: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PTBMA-co-PMMA #2 σε CDCl <sub>3</sub>	141
Σχήμα 62: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #2 σε d <sub>6</sub> -DMSO	143
Σχήμα 63: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #1 σε d <sub>6</sub> -DMSO	144
Σχήμα 64: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #3A σε d <sub>6</sub> -DMSO	144
Σχήμα 65: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #3B σε d <sub>6</sub> -DMSO	145
Σχήμα 66: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #3Γ σε d <sub>6</sub> -DMSO	145
Σχήμα 67: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του PMMA-co-PMAA #4 σε d <sub>6</sub> -DMSO	146

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μετάπτωση από την αταξία στην τάξη (ODT)	34
Εικόνα 2: Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρούνται σε συμπολυμερή στο SSL	36
Εικόνα 3: Θεωρητικό διάγραμμα διάγραμμα φάσεων στο WSL	38
Εικόνα 4: Δομές SMA και GMA	42
Εικόνα 5: Αναπαράσταση μικροπορώδους σωματιδίου από το πληρωτικό υλικό στη SEC	46
Εικόνα 6: Γραμμή Υψηλού Κενού	57
Εικόνα 7: Αντλία διάχυσης υδραργύρου	58
Εικόνα 8: Αναπαράσταση κυλίνδρου φύλαξης καθαρών διαλυτών υπό κενό	60
Εικόνα 9: Φωτογραφία φιάλης φύλαξης καθαρού THF υπό κενό	62
Εικόνα 10: Αναπαράσταση συσκευής για απόσταξη αμπουλών μεθανόλης	65
Εικόνα 11: Αναπαράσταση συσκευής ξήρανσης χλωριούχου λιθίου	65
Εικόνα 12: Αναπαράσταση της συσκευής καθαρισμού του DPE	67
Εικόνα 13: Απόσταξη στυρενίου σε φιάλη με DBM	69
Εικόνα 14: Απόσταξη στυρενίου σε βαθμονομημένες αμπούλες	69
Εικόνα 15: Συσκευή απόσταξης SMA από φιάλη με υδρίδιο	71
Εικόνα 16: Συσκευή απόσταξης SMA από φιάλη με Trioctylaluminum	72
Εικόνα 17: Φωτογραφία από την απόσταξη του SMA	73
Εικόνα 18: Σύνθεση απαρχητή sec-BuLi	74
Εικόνα 19: Απόσταξη διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στην κεντρική φιάλη της αντίδρασης	75
Εικόνα 20: Συσκευή παρασκευής απαρχητή DLI	76
Εικόνα 21: Τυπική αμπουλοσυσκευή	78
Εικόνα 22: Αμπουλοσυσκευή με προσκολλημένο τμήμα καθαρισμού	79
Εικόνα 23: Break-seal, Seal-off	81
Εικόνα 24: Διάταξη για τη σύνθεση του μονομερούς SMA	83
Εικόνα 25: Συσκευή Roovers για τη σύνθεση PS-DPE- Li+	86
Εικόνα 26: Απόσταξη βενζολίου από το τμήμα καθαρισμού στην φιάλη πολυμερισμού	87
Εικόνα 27: Συσκευή σύνθεσης PS-b-PSMA	90
Εικόνα 28: Φωτογραφία από το πρώτο πείραμα πολυμερισμού	91
Εικόνα 29: Φωτογραφία συσκευής σύνθεσης διδραστικού PS	96
Εικόνα 30: Φωτογραφία της συσκευής σύνθεσης PSMA-b-PS-b-PSMA	99
Εικόνα 31: Φωτογραφία από το πλύσιμο της συσκευής (αριστερά) Φωτογραφία από τη συσκευή μετά τον καθαρισμό της (δεξιά)	99

Εικόνα 32: Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την αποπροστασία του PSMA	101
Εικόνα 33: Αναπαράσταση στατιστικού συμπολυμερούς	104
Εικόνα 34: Αναπαράσταση φιάλης υποδοχής μονομερούς	106
Εικόνα 35: Αναπαράσταση μεταφοράς μονομερούς από την φιάλη φύλαξης του μονομερούς στην φιάλη	107
Εικόνα 36: Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την αποπροστασία του TBMA	110
Εικόνα 37: Πλακίδιο TLC	115

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: $\chi = \alpha \cdot T - 1 + \beta$ , T(K)	44
Πίνακας 2: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PS-DPE	88
Πίνακας 3: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PS-PSMA	93
Πίνακας 4: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης διδραστικού PS	97
Πίνακας 5: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PSMA-b-PS-b-PSMA	99
Πίνακας 6: Πειραματικά δεδομένα αποπροστασίας PS-b-PSMA	102
Πίνακας 7: Πειραματικά δεδομένα αποπροστασίας PSMA-b-PS-b-PSMA	103
Πίνακας 8: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PTBMA-co-PMMA #1, #2, #3	108
Πίνακας 9: Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση των πολυμερών PMMA-co-PMAA #1, #2 και #3	111
Πίνακας 10: Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών του τύπου PS-DPE	115
Πίνακας 11: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών του τύπου PS-b-PSMA	118
Πίνακας 12: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών του τύπου PS-b-PGMA	120
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς του τύπου PSMA-b-PS-b-PSMA	132
Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς του τύπου PGMA-b-PS-b-PGMA	132
Πίνακας 15: Πειραματικά αποτελέσματα για τη σύνθεση των πολυμερών PTMA-co-PMMA	137
Πίνακας 16: Πειραματικά αποτελέσματα για τη σύνθεση των πολυμερών PMMA-co-PMAA	141



## Πρόλογος

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και να εκφράσω την εκτίμησή μου στον επιβλέποντα καθηγητή της εργασίας, κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, για την εμπιστοσύνη του, την επιστημονική καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το διευθυντή του Εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας, Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού για τις επιστημονικές γνώσεις που μου μετέφερε κατά τη διάρκεια των μαθημάτων του προγράμματος αλλά και για τις καθημερινές προσπάθειες που καταβάλλει ώστε να επιτυγχάνεται η άψογη λειτουργία του εργαστηρίου.

Ευχαριστώ, επίσης, τον Καθηγητή π. Μαρίνο Πιτσικάλη, για τις πολύτιμες διαλέξεις του κατά τη διάρκεια του προγράμματος καθώς και για τις επιστημονικές συμβουλές του κατά τη διεξαγωγή της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα, ακόμη, να ευχαριστήσω από καρδιάς όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τις συμβουλές τους, την αλληλεγγύη τους, την ηθική υποστήριξη και τη μεταλαμπάδευση των γνώσεών τους και ιδιαίτερα τη Μαρία-Μαλβίνα Σταθουράκη και τον Εμμανουήλ Μυγιάκη η βοήθεια των οποίων ήταν καθοριστικής σημασίας.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένειά μου κι όλους τους ανθρώπους που με έχουν στηρίξει καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής αλλά και πρότερα.



# Κεφάλαιο 1 Θεωρητικό μέρος

## 1.1 Εισαγωγή

Ο τομέας των πολυμερών εξελίχθηκε ραγδαία έπειτα από την ανάπτυξη των ελαστομερικών υλικών. Η ανεύρεση διαφόρων μηχανισμών πολυμερισμού κι η σύνθεση πολυμερών από μία μεγάλη ποικιλία μονομερών άρχισαν σιγά-σιγά να καταδεικνύουν το εύρος των δυνατοτήτων της επιστήμης. Σύντομα ήρθαν κι οι εξελίξεις στη μακρομοριακή αρχιτεκτονική καθώς κι η σύνθεση πολυμερών με προβλέψιμα χαρακτηριστικά. Παράλληλα, τα υλικά που προκύπταν είχαν συχνά εξαιρετικές ιδιότητες που εξηγήθηκαν με μία σειρά από θεωρητικές μελέτες φανερώνοντας τη μοναδικότητα αυτού του είδους ενώσεων.

Σήμερα τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται τόσο σε καθημερινές εφαρμογές, όπως τα βερνίκια, οι κόλλες, οι φακοί επαφής ή τα ελαστικά αλλά και σε εφαρμογές όπως είναι η μικρορευστομηχανική, η μικροηλεκτρονική, η οπτοηλεκτρονική, η ανάπτυξη μεμβρανών ή ο εγκλωβισμός φαρμάκων. Αυτή η κατηγορία ενώσεων, που τα πρώτα χρόνια της ιστορίας της δεν είχε εκτιμηθεί ιδιαίτερα, σε συνδυασμό με τις εξελίξεις γύρω από νέες ανόργανες ενώσεις, όπως τα διάφορα νανοσωματίδια, την ανάπτυξη των μεθόδων χαρακτηρισμού και απεικόνισης, τη δημιουργία θεωρητικών μοντέλων για την περιγραφή τους και αξιοποιώντας την τεράστια φαρέτρα οργανικών αντιδράσεων που υφίστανται και αναπτύσσονται, παίζει έναν τεράστιο ρόλο στην καθημερινότητά μας.

## 1.2 Ανιοντικός Πολυμερισμός

### 1.2.1 Σύντομη Ιστορική Αναδρομή

Όπως συμβαίνει με πολλές επιστημονικές έννοιες να θεωρούνται αυτονόητες αφού περάσουν κάποια χρόνια από τη στιγμή που ανακαλύφθηκαν, έτσι και με τον ανιοντικό πολυμερισμό θεωρείται πλέον αυτονόητο ότι είναι ένα ξεχωριστό είδος πολυμερισμού που προχωρά με τη διάδοση ανιόντων. Κάποτε όμως, αυτό δεν ήταν προφανές. Ο ανιοντικός πολυμερισμός παρόλο που ήταν από τους πρώτους που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν από τους πρώτους που κατανοήθηκαν.

Η έρευνα γύρω από τα ελαστομερή προηγήθηκε τουλάχιστον 50 χρόνια της αναγνώρισης της έννοιας της ύπαρξης των πολυμερών ως ενιαίων οργανικών ενώσεων. Οι πρώτες προσπάθειες μετατροπής συγκεκριμένα του ισοπρενίου σε ελαστομερές καταγράφονται ήδη από τα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Η χρήση νατρίου και καλίου για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου χρονολογείται ήδη στα 1910. Ακολούθησε ο πολυμερισμός του βουταδιενίου με μεταλλικό νάτριο, που έγινε γρήγορα η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος παραγωγής συνθετικών ελαστομερών της εποχής. Το πλεονέκτημα αυτού του πολυμερισμού ήταν ότι προκύπταν αλυσίδες σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, πράγμα που δεν ήταν εφικτό μέσω άλλου πολυμερισμού. Σήμερα γνωρίζουμε ότι αυτό το είδος πολυμερισμού βασιζόταν στις αρχές του ανιοντικού πολυμερισμού και λόγω της απουσίας πολλών αντιδράσεων τερματισμού έδινε τη δυνατότητα παραγωγής μεγαλύτερων μοριακών βαρών.

Περίπου 25 χρόνια αργότερα, ο Ziegler και οι συνεργάτες του δημοσίευσαν μια σειρά από άρθρα όπου περιέγραφαν τον πολυμερισμό βουταδιενίου, ισοπρενίου, 2,3-διμεθυλοβουταδιενίου και 1,3-πενταδιενίου από νάτριο, λίθιο και αλκυλολιθιακά παράγωγα. Αυτή είναι και η πρώτη ξεκάθαρη αναφορά στο λίθιο και τα παράγωγά του για τον πολυμερισμό διενίων. Θεώρησαν ότι οι μονάδες ισοπρενίου συνδέονταν σταδιακά με τις οργανομεταλλικές ενώσεις ενώ η έναρξη γινόταν με σχηματισμό μίας ένωσης που έφερε δύο άτομα νατρίου στα δύο της άκρα και η οποία προέκυπτε από την προσθήκη δύο ατόμων Na στους δύο διπλούς δεσμούς μίας μονάδας ισοπρενίου. Στην πραγματικότητα, ο Ziegler με αυτό τον τρόπο είχε προτείνει για πρώτη φορά τον αποδεκτό σήμερα μηχανισμό του ανιοντικού πολυμερισμού διενίων και στυρενίου (έναρξη μέσω προσθήκης στο διπλό δεσμό και ακολούθως διάδοση μέσω σταδιακής προσθήκης μονομερών).

Ακολούθησαν μία σειρά από άλλες μελέτες που αξιοποιούσαν το γνωστό σήμερα ανιοντικό πολυμερισμό για την παραγωγή μιας σειράς πολυμερών θέτοντας κι εκείνες με τη σειρά τους τα θεμέλια της ανάπτυξης αυτού του πολυμερισμού. Ωστόσο, η ζωντανή φύση του δεν είχε γίνει ακόμη αντιληπτή είτε λόγω παράπλευρων αντιδράσεων μεταφοράς στο μέσο του πολυμερισμού, είτε λόγω του ετερογενούς χαρακτήρα των αντιδράσεων αυτών. Ο Szwarc και οι συνεργάτες του, μόλις το 1956 ανακάλυψαν ότι ο πολυμερισμός στυρενίου σε THF και με απαραίτητη νάτριο ναφθαλένιο προχωρούσε χωρίς τερματισμούς απουσία αέρα και υγρασίας κι έτσι θέσπισαν τον όρο «ζωντανός πολυμερισμός». Αυτός ο όρος βασιζόταν στο συμπέρασμά τους ότι τα ενεργά κέντρα παρέμεναν ενεργά κι αφότου είχε πολυμεριστεί όλη η ποσότητα μονομερούς. Το γεγονός αυτό, άνοιξε νέους ορίζοντες για τη σύνθεση όλο και πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών και κατέστησε τον ανιοντικό πολυμερισμό ένα πολύ χρήσιμο είδος πολυμερισμού για τη σύνθεση μακρομορίων με απολύτως καθορισμένα

χαρακτηριστικά. Αν αναλογιστεί κανείς μάλιστα το σχόλιο-ερώτηση του νομπελίστα φυσικού Richard Feynman: «Ποιες θα ήταν οι ιδιότητες των υλικών εάν μπορούσαμε να διατάξουμε τα άτομα όπως επιθυμούμε;» αναφορικά με την έννοια της νανοτεχνολογίας, το 1959, στην ομιλία του με τίτλο «There is plenty of room at the bottom», τότε μπορεί εύκολα να κατανοήσει ότι οι ζωντανοί πολυμερισμοί, με πρώτο εκπρόσωπο τον ανιοντικό πολυμερισμό, συνιστούν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την ανάπτυξη των υλικών που απαιτεί η σύγχρονη εποχή. [1-3]

### **1.2.2 Βασικές Αρχές**

Ο ανιοντικός πολυμερισμός, ο οποίος ανήκει στους αλυσωτούς πολυμερισμούς, προχωρά απουσία αντιδράσεων τερματισμού. Αυτό τον κατατάσσει στους λεγόμενους «ζωντανούς πολυμερισμούς». Έτσι, προσθέτοντας επιπλέον μονομερές αυτό θα προστεθεί στις υπάρχουσες πολυμερικές αλυσίδες αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού τους.

Στους ζωντανούς πολυμερισμούς όπου το στάδιο της έναρξης είναι γρήγορο και ποσοτικό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς μπορεί να ελεγχθεί από την ποσότητα του μονομερούς και του απαρχητή και η κατανομή μοριακών βαρών μπορεί να είναι αρκετά μικρή. Συγκεκριμένα, όταν η ταχύτητα έναρξης είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης τότε έχουμε κατανομές τύπου Poisson. Παράλληλα, εάν η ταχύτητα με την οποία τα ανενεργά κέντρα σε έναν ζωντανό πολυμερισμό μετατρέπονται σε ενεργά είναι μικρότερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού, τότε προκύπτουν διευρυμένες κατανομές.<sup>[4]</sup>

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο ανιοντικός πολυμερισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μακρομορίων με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Δύναται να παρασκευαστούν πολυμερή με ελεγχόμενο μοριακό βάρος, κατανομή μοριακών βαρών, μικροδομή, μορφολογία, σύσταση, αρχιτεκτονική, ακροδραστικές ομάδες, ή δραστικές ομάδες κατά μήκος της αλυσίδας.

Το μέσο μοριακό βάρος, που είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για τις ιδιότητες ενός πολυμερούς, υπό συνθήκες ζωντανού πολυμερισμού και για μονοδραστικό απαρχητή μπορεί να καθοριστεί από τον τύπο:

$$M_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{\text{mol}_{\text{απαρχητή}}}$$

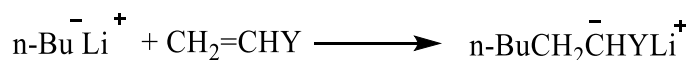
Η κατανομή μοριακών βαρών, επίσης, παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο ιδιαίτερα για την πρόβλεψη συγκεκριμένων ιδιοτήτων που σχετίζονται άμεσα με το μοριακό βάρος, όπως ο

μικροφασικός διαχωρισμός. Έτσι, σε αρκετές περιπτώσεις απαιτείται η κατανομή μοριακών βαρών,  $I = \frac{M_w}{M_n}$ , να είναι όσο το δυνατό πιο κοντά στη μονάδα. Με ανιοντικό πολυμερισμό έχουν επιτευχθεί κατανομές ακόμη και 1.01.

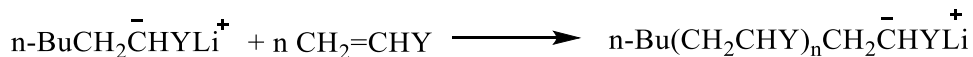
Τα μονομερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ανιοντικό πολυμερισμό πρέπει να μπορούν να σχηματίζουν σταθερά ανιόντα στις συνθήκες του πολυμερισμού. Αυτό γιατί ο ανιοντικός πολυμερισμός προχωρά μέσω της προσθήκης μονομερούς στο ενεργό κέντρο που είναι αρνητικά φορτισμένο. Τέτοια μονομερή είναι τα συζυγιακά διένια, όπως το 1,3-βουταδιένιο ή το ισοπρένιο, στυρενικά μονομερή, όπως το στυρένιο ή το α-μεθυλοστυρένιο, κυκλικά μονομερή που μπορούν να υποστούν πυρηνόφιλη διάνοιξη δακτυλίου, όπως το αιθυλενοξειδίο, και γενικότερα μονομερή που μπορούν να σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο των ενεργών κέντρων είτε μέσω συντονισμού, είτε επαγωγικά αφού ο ανιοντικός πολυμερισμός προχωρά μέσω της διάδοσης ανιόντων. Μονομερή που φέρουν ηλεκτρονιοδοτικές ομάδες ή ομάδες δότες-πρωτονίου, όπως οι ομάδες καρβοξυλο ή ακετυλενο, δεν πολυμερίζονται ανιοντικά εκτός κι αν βρίσκονται σε κάποια προστατευμένη μορφή τους. Ακόμη, η ύπαρξη πολικών ομάδων, όπως καρβονύλια, κυανο ομάδες, νιτρο ομάδες, μπορεί να οδηγεί σε παράπλευρες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια του ανιοντικού πολυμερισμού και γι' αυτό τέτοια μονομερή πολυμερίζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (χαμηλή θερμοκρασία, ογκώδεις απαρχητές, συγκεκριμένα αντισταθμιστικά ιόντα). Ενώσεις όπως το ακρυλονιτρίλιο, τα βινυλικά σιλάνια τα αλογονωμένα μονομερή και τα νιτροαλκένια δεν πολυμερίζονται με ζωντανό τρόπο. Μονομερή που πολυμερίζονται πολύ καλά ανιοντικά είναι τα στυρενικά μονομερή, οι κυκλικές σιλοξάνες, τα διένια, οι (μεθ)ακρυλικοί εστέρες (σε χαμηλές θερμοκρασίες και με ογκώδεις απαρχητές για να μην υπάρξουν παράπλευρες αντιδράσεις με το καρβονύλιο), η 2- και η 4- βινυλοπυριδίνη (σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω της δραστηριότητας του δακτυλίου της πυριδίνης), τα εποξειδία και οι λακτόνες. Ακόμη, με ανιοντικό πολυμερισμό μπορούν να πολυμεριστούν με καλά αποτελέσματα κυκλικά σουλφίδια και λακτάμες αλλά και N,N-διαλκυλοακρυλαμίδια (κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες). Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι προκειμένου να διακριθεί ο ανιοντικός πολυμερισμός κυκλικών μονομερών, ονομάζεται ανιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (anionic ROP).<sup>[5]</sup>

Τα στάδια του ανιοντικού πολυμερισμού για α-ολεφίνες περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα. Έστω ότι ο πολυμερισμός γίνεται με μονομερές τύπου  $\text{CH}_2=\text{CHY}$  (Y: Δέκτης ηλεκτρονίων) και απαρχητή n-BuLi.

Έναρξη

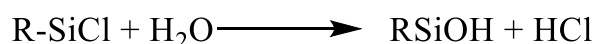
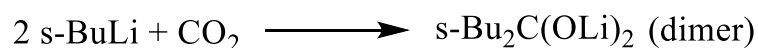
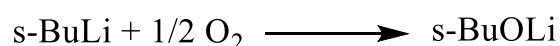
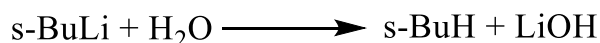


Διάδοση



### Σχήμα 1: Στάδια Ανιοντικού Πολυμερισμού

Όπως φαίνεται, το στάδιο του τερματισμού απουσιάζει. Αυτό δε συμβαίνει σε κανένα άλλο είδος πολυμερισμού. Υπάρχουν κι άλλοι πολυμερισμοί που δύναται να προχωρούν με ζωντανό τρόπο, αλλά αυτό γίνεται περιορίζοντας πάρα πολύ τις αντιδράσεις τερματισμού τους. Βέβαια, ο ανιοντικός πολυμερισμός παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία σε προσμίξεις, υγρασία και οξυγόνο, γεγονός που τον καθιστά ιδιαίτερα απαιτητικό εργαστηριακά. Αυτό γιατί χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα δραστικές ενώσεις όπως καρβανιόντα ή χλωροσιλάνια. Ακολουθούν ορισμένα παραδείγματα ανεπιθύμητων αντιδράσεων που μπορεί να λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια ενός πειράματος ανιοντικού πολυμερισμού.



### Σχήμα 2: Παραδείγματα ανεπιθύμητων αντιδράσεων κατά τη διάρκεια ενός ανιοντικού πολυμερισμού

Ακόμη, ο ανιοντικός πολυμερισμός πρέπει να λαμβάνει χώρα σε απρωτικό περιβάλλον διαφορετικά και πάλι θα υπάρχει τερματισμός του πολυμερισμού.

Όταν ο τερματισμός ενός πολυμερούς που πολυμερίστηκε ανιοντικά είναι επιθυμητός, τότε προστίθεται σκόπιμα ένα κατάλληλο ηλεκτρονιόφιλο. Συνήθως, γίνεται προσθήκη αλκοολών και κυρίως μεθανόλης η οποία προηγουμένως πρέπει να έχει απαερωθεί.



### Σχήμα 3: Τερματισμός ανιοντικού πολυμερισμού με μεθανόλη

Άλλα αντιδραστήρια που μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως αντιδραστήρια τερματισμού είναι τα χλωροσιλάνια (για παράδειγμα  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ),<sup>[6]</sup> ιδιαίτερα όταν ο σκοπός είναι η

σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού είναι δυνατή κι η εισαγωγή ακραίων δραστικών ομάδων στα πολυμερή. Αυτό μπορεί να γίνει είτε χρησιμοποιώντας έναν απαρχητή που φέρει τη δραστική ομάδα (όπου σε κάποιες περιπτώσεις απαιτείται η προστασία της ομάδας αυτής κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού), είτε χρησιμοποιώντας ένα αντιδραστήριο τερματισμού που φέρει την επιθυμητή ακραία ομάδα. Ακροδραστικές ομάδες που χρησιμοποιούνται συχνά στην επιστήμη πολυμερών είναι τα αλογόνα, οι πολλαπλοί δεσμοί, το αζίδιο, το υδροξύλιο, η κυανο ομάδα, τα εποξειδία, και γενικότερα πολλές ακόμη ομάδες που μπορούν να αξιοποιηθούν είτε για την περαιτέρω επεξεργασία του πολυμερούς προς σχηματισμό πολύπλοκων αρχιτεκτονικών και κατά συστάδες συμπολυμερών,<sup>[7,8]</sup> είτε για την προετοιμασία τους για κάποια μετέπειτα αντίδραση που θα οδηγήσει σε υλικά με επιθυμητές ιδιότητες (για παράδειγμα προσκόλληση σε επιφάνειες,<sup>[9,10]</sup> σύνδεση με νανοσωλήνες άνθρακα και άλλες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα,<sup>[11,12]</sup> σύνδεση με νανοσωματίδια,<sup>[13,14]</sup> εισαγωγή βιοδραστικών ομάδων,<sup>[15]</sup> δυνατότητα ιχνηθέτησης,<sup>[16]</sup> εισαγωγή χρωμοφόρων και άλλα).<sup>[17,18]</sup>

Οι πιο κοινοί απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού είναι οι αλκυλολιθιακές ενώσεις με τα παράγωγα του βουτυλολιθίου να απαντώνται συχνότερα. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν μία πολύ σημαντική ιδιαιτερότητα. Ο δεσμός C-Li έχει χαρακτήρα τόσο ιοντικού όσο και ομοιοπολικού δεσμού λόγω της μικρής ακτίνας του λιθίου, της υψηλής του ηλεκτραρνητικότητας σε σχέση με τα άλλα αλκάλια και της υψηλότερης ενέργειας ιοντισμού του. Η αυξημένη συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών των αλκυλολιθιακών απαρχητών και ο αυξημένος χαρακτήρας ομοιοπολικού δεσμού του C-Li καθιστούν τις ενώσεις αυτές ικανές να διαλύονται σε αρκετούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες.

Η ύπαρξη στερεοχημικής παρεμπόδισης επηρεάζει τη συσσωμάτωση των απαρχητών αυτών. Ο βαθμός συσσωμάτωσης επηρεάζεται, επίσης, από το διαλύτη, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Σε πολικούς διαλύτες τα ιοντικά ζεύγη έχουν την τάση να διασπώνται προς τα αντίστοιχα ελεύθερα ιόντα. Επίσης, οι οργανολιθιακοί απαρχητές λόγω του ότι είναι ιδιαίτερα δραστικοί και ασταθείς σε πολικό διαλύτη χρειάζεται όταν χρησιμοποιούνται σε πολικό μέσο να έχει υπάρξει πρότερη ψύξη αυτού (-78 °C).

Ο βαθμός συσσωμάτωσης μειώνεται όσο πιο αραιό είναι το διάλυμα πολυμερισμού, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, όσο πιο ισχυρή διαλυτική ικανότητα έχει ο διαλύτης (οι αρωματικοί διαλύτες έχουν ισχυρότερη διαλυτική ικανότητα από τους αλειφατικούς) κι εάν υπάρχουν ομάδες που μπορούν να συμμετέχουν στον απεντοπισμό ηλεκτρονίων. Η προσθήκη ενώσεων όπως THF, 1,2-διπυπεριδινιοαιθάνιο, παράγωγα χηλικών



αντιδραστηρίων (όπως η TMEDA), ή διάφορες φωσφαζίνες,<sup>[19]</sup> σε μικρές ποσότητες μπορούν να συμβάλλουν στη διάσπαση των συσσωματωμάτων. Το THF, συγκεκριμένα, όταν προστίθεται σε περίσσεια σε σχέση με τα ενεργά κέντρα σε διαλύτη βενζόλιο, αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα του πολυμερισμού. Αυτό γίνεται καθώς σχηματίζονται δύο νέα είδη, ένα πολύ δραστικό μονοαιθεροποιημένο κι ένα λιγότερο δραστικό διαιθεροποιημένο. Επί της ουσίας υπάρχει επιδιάλυτωση του αντισταθμιστικού κατιόντος λιθίου. <sup>[4]</sup> Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη πολικών προσθέτων ακόμη και σε μικρές ποσότητες επηρεάζει τη μικροδομή των παραγόμενων πολυμερών επιδρώντας σημαντικά στις ιδιότητές τους.

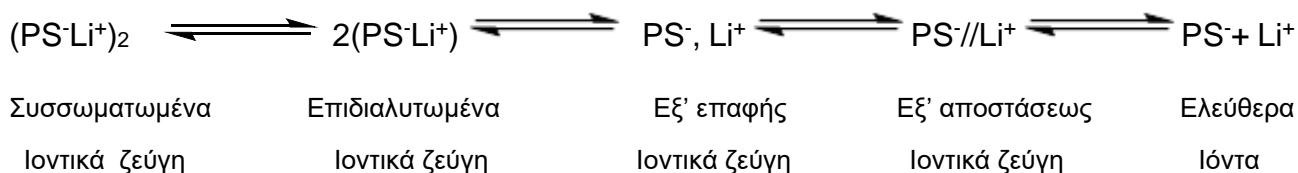
Όσο μικρότερη συσσωμάτωση παρουσιάζουν οι αλκυλοθιακοί απαρχητές, τόσο πιο δραστικοί είναι. Έτσι, για παράδειγμα σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες η δραστικότητα των οργανολιθιακών απαρχητών που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό διενίων ως συνάρτηση του βαθμού συσσωμάτωσής τους (σε παρένθεση) έχει ως εξής:

Μεθυλολίθιο (2)> δευτεροταγές βουτυλολίθιο (4)> ισοπροπυλολίθιο (4-6)> τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (4)> κανονικό βουτυλολίθιο (6)

Για τον πολυμερισμό του στυρενίου σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες ισχύει η ίδια σειρά εκτός από τους δύο τελευταίους απαρχητές (κανονικό βουτυλολίθιο>τεταρτοταγές βουτυλολίθιο).

Το είδος του απαρχητή και οι συνθήκες του πολυμερισμού επιλέγονται έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ταχύτητα του σταδίου έναρξης μεγαλύτερη από την ταχύτητα του σταδίου διάδοσης, καλός έλεγχος του πολυμερισμού και παράλληλα καλή διαλυτοποίηση όλων των αντιδραστηρίων στο μέσο του πολυμερισμού. Ο απαρχητής, γενικά πρέπει να είναι αρκετά δραστικός ώστε να υφίσταται πολυμερισμός και μάλιστα με γρήγορο στάδιο έναρξης αλλά να μην είναι υπερβολικά δραστικός με συνέπεια να υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις ειδικά με συγκεκριμένα μονομερή. Ακόμη, σε αυτό το σκεπτικό βασίζεται κι η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Το ανιόν της μίας συστάδας που δρα ως μακροαπαρχητής θα πρέπει να είναι αρκετά δραστικό ώστε να εκκινήσει τον πολυμερισμό της επόμενης και το στάδιο της νέας έναρξης να είναι γρηγορότερο από αυτό της διάδοσης του νέου μονομερούς. Έτσι, προτιμάται ο πολυμερισμός πρώτα των πιο δραστικών μονομερών κι έπειτα γίνεται η προσθήκη των λιγότερο δραστικών μονομερών. Σύμφωνα με τον παραπάνω κανόνα πρώτα πολυμερίζονται τα μονομερή με τη μεγαλύτερη  $\rho K_a$  (πιο πυρηνόφιλα αντίστοιχα ανιόντα) ακολουθώντας συνήθως τη σειρά: διένια, στυρένια> βινυλοπυριδίνες> (μεθ)ακρυλικά> οξιράνια, σιλοξάνες. <sup>[20]</sup>

Συσσωμάτωση παρουσιάζεται και στις ζωντανές αλυσίδες. Έτσι, το πολυστυρυλολίθιο απαντάται τόσο στη μη-συσσωματωμένη μορφή του, όσο και στη συσσωματωμένη μορφή του (διμερή), με τις μορφές αυτές να βρίσκονται σε ισορροπία. Η ύπαρξη πολικών συστατικών μετατοπίζει την ισορροπία προς τις μη-συσσωματωμένες αλυσίδες (επιδιαλυτωμένα ιοντικά ζεύγη,  $PS^-Li^+$ ), ενώ σε πολικούς διαλύτες τα ιοντικά ζεύγη μπορεί να υπάρχουν σε δύο μορφές, τα εξ επαφής ιοντικά ζεύγη όπου τα ιόντα είναι άμεσα σε επαφή χωρίς να παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη ( $PS^-, Li^+$ ) και τα εξ' αποστάσεως ιοντικά ζεύγη ( $PS^-//Li^+$ ) όπου παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη. [21]



**Σχήμα 4: Μορφές συσσωματωμένων και επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών πολυστυρυλολίθιου παρουσία πολικών συστατικών**

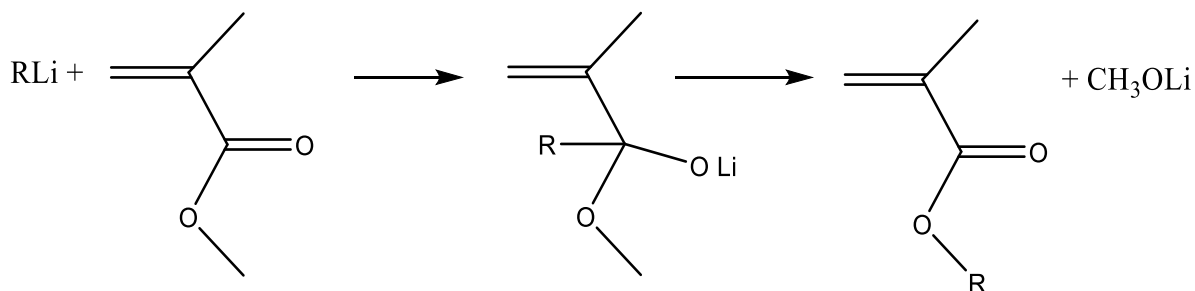
Συμπερασματικά, ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι ένας ζωντανός πολυμερισμός που δίνει αναρίθμητες συνθετικές δυνατότητες, ωστόσο, λόγω του περίπλοκου μηχανισμού του αναφορικά με τη συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών, χρειάζεται να λαμβάνονται πολλές παράμετροι υπόψη (θερμοκρασία, διαλύτης, είδος απαρχητή, χρήση προσθέτων, σειρά προσθήκης αντιδραστηρίων) εάν πρόκειται να προκύψει καλός έλεγχος του πολυμερισμού. Παράλληλα, οι απαιτήσεις για απουσία αέρα, υγρασίας και προσμίξεων επιτάσσουν τη χρήση απαιτητικών εργαστηριακών διαδικασιών με μεγάλη προσοχή στις λεπτομέρειες που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε τερματισμούς.

### **1.2.3 Ανιοντικός Πολυμερισμός (Μεθ)ακρυλικών Εστέρων**

Ο ανιοντικός πολυμερισμός των (μεθ)ακρυλικών εστέρων προχωρά μέσω διαδοχικών αντιδράσεων προσθήκης Michael. Τα ενεργά κέντρα γι' αυτή την περίπτωση μονομερών είναι ενολικά ανιόντα τα οποία σταθεροποιούνται μέσω συντονισμού. Μέσω ανιοντικού πολυμερισμού δύναται να παραχθούν πολυμερή (μεθ)ακρυλικών εστέρων με πολύ καλές κατανομές και έλεγχο στα μοριακά βάρη ή ακόμη και στην τακτικότητα.

Οι απλοί οργανολιθιακοί απαρχητές υπό συνηθισμένες συνθήκες αντιδρούν εκτός από το βινυλικό δεσμό και με το καρβονύλιο των (μεθ)ακρυλικών εστέρων. Ο βαθμός στον οποίο

ανταγωνίζονται οι δύο αυτές αντιδράσεις εξαρτάται από τον απαρχητή, τη θερμοκρασία και το διαλύτη.

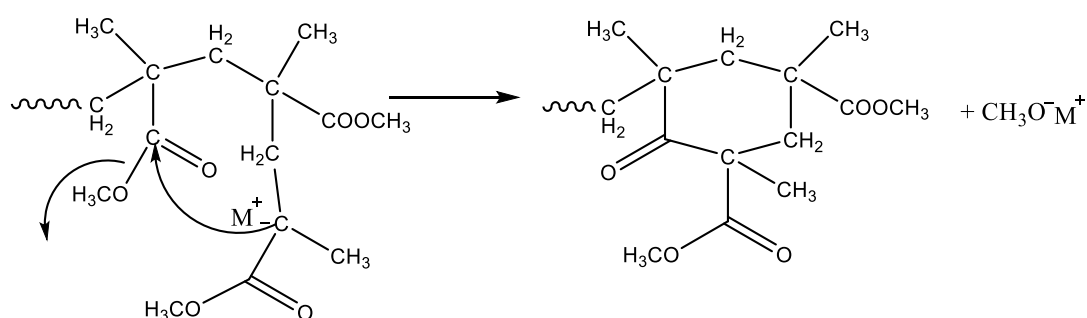


**Σχήμα 5: Αντίδραση απλού οργανολιθιακού απαρχητή με το καρβονύλιο του MMA**

Έχει βρεθεί ότι σε τολουόλιο στους  $-30^{\circ}\text{C}$  με απαρχητή  $n\text{-BuLi}$  για τον πολυμερισμό του MMA το 60% του απαρχητή χάνεται μέσω της παραπάνω παράπλευρης αντίδρασης.

Η αντίδραση αυτή μπορεί να συμβεί και με άλλους απαρχητές και δεν περιλαμβάνει μόνο το καρβονύλιο του μονομερούς αλλά και τα καρβονύλια της μακροαλυσίδας, ενώ η προσβολή μπορεί να γίνει και από τα ενεργά κέντρα της πολυμερικής αλυσίδας.<sup>[1]</sup>

Μια άλλη παράπλευρη αντίδραση που συμβαίνει κατά τον πολυμερισμό των (μεθ)ακρυλικών εστέρων και οδηγεί σε τερματισμούς και απουσία ελέγχου είναι αυτή της προσβολής του καρβονυλίου της τρίτης από το τέλος δομικής μονάδας, από το ενεργό κέντρο της ίδιας αλυσίδας (*back-biting reaction*). Σε αυτή την ενδομοριακή αντίδραση προκύπτει ένα κυκλικό β-κετο εστερικό προϊόν. Η αντίδραση αυτή είναι πιο σημαντική προς τα τελικά στάδια του πολυμερισμού. Οι ακρυλικοί εστέρες εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση για αυτή την αντίδραση, καθώς απουσιάζει το  $\alpha$ -μεθύλιο που υπάρχει στους μεθακρυλικούς και προκαλεί στερεοχημική παρεμπόδιση.



**Σχήμα 6: Αντίδραση back-biting κατά τη διάδοση του ενολικού ανιόντος στον πολυμερισμό του MMA**

Για να αποφευχθούν οι δύο παράπλευρες αντιδράσεις χρησιμοποιούνται απαρχητές με ογκώδεις ομάδες (στερεοχημική παρεμπόδιση) και δυνατότητα απεντοπισμού του φορτίου ή αντιδραστήρια Grignard ενώ παράλληλα η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλά ( $-78^{\circ}\text{C}$ ). Σε αυτή τη βάση, απαρχητές όπου το φορτίο κατανέμεται σε 2 ή 3 φαινυλικούς δακτυλίους

(όπως στην περίπτωση του ανιόντος της ομάδας 1,1-διφαινυλοεξυλο ή της ομάδας τριφαινυλομεθυλο) ή και σε ακόμα μεγαλύτερα αρωματικά συστήματα (όπως στην περίπτωση του ανιόντος της φλουορενυλο ομάδας) δύναται να εμφανίζουν αρκετά μειωμένη πυρηνοφιλικότητα οπότε και μειώνεται η δραστηριότητά τους.

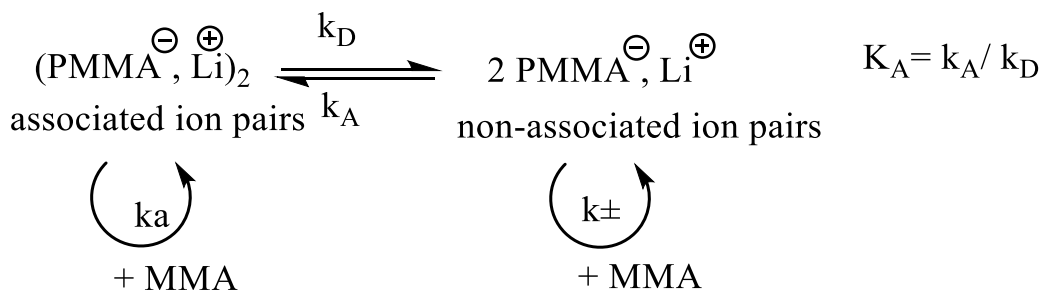
Επιπλέον, ενολικά ανιόντα που μοιάζουν με το άκρο της αναπτυσσόμενης αλυσίδας των (μεθ)ακρυλικών εστέρων αποτελούν επίσης καλούς απαρχητές κι έχουν δοκιμαστεί τόσο σε πολικούς όσο κι άπολους διαλύτες γι' αυτή την περίπτωση μονομερών. Αυτό που συμβαίνει με αυτούς τους απαρχητές είναι ότι η ταχύτητα έναρξης είναι παρόμοια με την ταχύτητα διάδοσης, λόγω της ομοιότητας των ενεργών κέντρων, με συνέπεια να προκύπτουν καλές κατανομές κι έλεγχος του πολυμερισμού.

Ακόμη, παρόλο που οι απαρχητές με αντισταθμιστικά ιόντα νάτριο και κάλιο δε χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα για τα κοινά μονομερή, στον πολυμερισμό (μεθ)ακρυλικών εστέρων σε πολικούς διαλύτες και χαμηλές θερμοκρασίες συμβαίνει αρκετά συχνά να χρησιμοποιούνται άλατα αρωματικών ενώσεων με νάτριο, κάλιο ή καίσιο ως απαρχητές. Αυτό οφείλεται σύμφωνα με έρευνες κινητικής που έγιναν σε THF σε χαμηλή θερμοκρασία, στην εξάρτηση της σταθεράς της ταχύτητας διάδοσης,  $k_p$ , από την ακτίνα του αντισταθμιστικού ιόντος.

Οι (μεθ)ακρυλικοί εστέρες πολυμερίζονται κατά βάση με ελεγχόμενο τρόπο σε πολικούς διαλύτες (όπως THF ή DME), με τους κατάλληλους απαρχητές που προαναφέρθηκαν και σε χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως  $<60\text{ }^\circ\text{C}$ ). Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι το ενολικό ανιόν παύει να είναι σταθερό με τα συνήθη συστήματα πολυμερισμού ακόμη και σε θερμοκρασία  $-45\text{ }^\circ\text{C}$  γεγονός που καταδεικνύει ότι είναι πολύ σημαντική η σωστή θερμοστάτηση του μέσου. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί ότι σε πολικούς διαλύτες το αντισταθμιστικό ιόν επιδιαλυτώνεται καλύτερα από μόρια διαλύτη με συνέπεια να μην "επιδιαλυτώνεται" τόσο από την ίδια την αλυσίδα σε χαμηλή θερμοκρασία πράγμα το οποίο ευνοεί την κατανομή καθώς η "επιδιαλύτωση" από την ίδια την αλυσίδα εντείνει τις αντιδράσεις back-biting.

Αναφορικά με τα ιοντικά ζεύγη στον πολυμερισμό του MMA με αντισταθμιστικό ιόν λίθιο, στους  $-65\text{ }^\circ\text{C}$ , βρέθηκε ότι υφίστανται συσσωμάτωση στον αρκετά πολικό διαλύτη THF. Φυσικά, τα μη συσσωματωμένα ιοντικά ζεύγη αποδείχτηκαν δραστικότερα. Τα μη συσσωματωμένα ιοντικά ζεύγη βρέθηκε ότι βρίσκονται κατά βάση με τη μορφή εξωτερικά επιδιαλυτωμένων εξ' επαφής ιοντικών ζευγών γιατί ο δεσμός ανιόντος-κατιόντος παρουσιάζει αρκετή σταθερότητα. Η σταθερά ισορροπίας μεταξύ συσσωματωμένων και μη-

συσσωματωμένων ιοντικών ζευγών, μαζί με τη συγκέντρωση των ζωντανών διαδιδόμενων αλυσίδων επηρέαζε σημαντικά την κινητική του πολυμερισμού και την κατανομή μοριακών βαρών. Η εναλλαγή μεταξύ συσσωματωμένων–μη συσσωματωμένων ιόντων όταν είναι αργή οδηγεί σε μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών.



**Σχήμα 7: Ισορροπία μεταξύ συσσωματωμένων και μη-συσσωματωμένων ενεργών κέντρων PMMA σε THF**

### Ο ρόλος του LiCl

Λόγω των δυσκολιών που παρουσιάζει ο πολυμερισμός των (μεθ)ακρυλικών εστέρων, διάφορες ενώσεις που είναι σ-τύπου υποκαταστάτες (βάσεις κατά Lewis) αλλά και ενώσεις που είναι μ-τύπου υποκαταστάτες (οξέα κατά Lewis) άρχισαν να χρησιμοποιούνται ώστε να δημιουργηθούν σύμπλοκα είτε με το αντισταθμιστικό κατιόν, είτε με το διαδιδόμενο ανιόν ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών. Πολλά παραδείγματα ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτό το σκοπό.

Συγκεκριμένα, ένα πολύ συχνά χρησιμοποιούμενο πρόσθετο στον πολυμερισμό των (μεθ)ακρυλικών εστέρων, το χλωριούχο λίθιο, ανήκει στην κατηγορία των οξέων κατά Lewis που δρουν ως μ-υποκαταστάτες (σχηματισμός οντοτήτων 4 κέντρων όπου απεντοπίζεται το ηλεκτρονιακό νέφος) για τα ενεργά κέντρα στον ανιοντικό πολυμερισμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι έως και τη δεκαετία του 1980 δεν είχε επιτευχθεί ελεγχόμενος πολυμερισμός των ακρυλικών εστέρων, πράγμα το οποίο τελικά έγινε εφικτό χρησιμοποιώντας αυτό το άλας.<sup>[4]</sup> Το άλας αυτό σχηματίζει με τα ενεργά κέντρα μικτά συσσωματώματα οπότε και περιορίζεται η ταχύτητα του πολυμερισμού. Τα συσσωματώματα μεταξύ διαδιδόμενων ενεργών κέντρων και LiCl πιστεύεται ότι είναι κυρίως αναλογίας 1:1 και 1:2 στο THF.

Για τον πολυμερισμό του MMA στους -78°C με απαρχηγή α-μεθυλοοστουρυλολίθιο σε πολικό διάλυμα, βρέθηκε ότι η ταχύτητα του πολυμερισμού παρουσία LiCl μειώνεται κατά 15%. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν το απόσταγμα της δουλειάς του Teyssie και των συνεργατών του, με την οποία κατοχυρώθηκε η χρήση του απλού άλατος LiCl για τον πολυμερισμό

(μεθ)ακρυλικών εστέρων παρουσία πολικών διαλυτών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στην εργασία αυτή καταγράφηκε ότι όσο αύξαναν την αναλογία LiCl: απαραίτητη τόσο καλύτερες κατανομές προκύπταν. Τα αποτελέσματα είναι ακόμα καλύτερα όταν χρησιμοποιείται κάποιος απαραίτητης σαν το 1,1-διφαινυλοεξυλολίθιο.<sup>[22]</sup>

Η παρουσία του LiCl επηρεάζει τη δυναμική της ισορροπίας των ιοντικών ζευγών ενώ παράλληλα προωθεί και τη δημιουργία νέων ιοντικών ζευγών που είναι συμπλοκοποιημένα με LiCl. Το LiCl μειώνει τη συσσωμάτωση των ιοντικών ζευγών ενώ συνάμα συμπλοκοποιείται με τα ενεργά κέντρα. Υποστηρίζεται ότι για τη δημιουργία σταθερών συμπλόκων μ-τύπου μεταξύ μορίων LiCl και ενεργών κέντρων συνεισφέρουν τα καρβονύλια της προτελευταίας και της τρίτης από το τέλος δομικής μονάδας. Αναφορικά με την κατανομή, αυτή βελτιώνεται καθώς η δυναμική της ισορροπίας που περιλαμβάνει τα συμπλεγμένα ενεργά κέντρα παρουσιάζει καλύτερη κινητική (πιο γρήγορη εναλλαγή) από αυτή που περιλαμβάνει τα συσσωματωμένα ενεργά κέντρα. Αυτό έχει θεωρηθεί ότι συμβαίνει γιατί είναι πιο εύκολο ένα μακρομόριο να αλληλεπιδράσει με ένα μικρό μόριο (LiCl) απ' ό,τι να αλληλεπιδράσουν δύο μακρομόρια. <sup>[23,24]</sup>

Στην ουσία, το άλας αυτό ελαττώνει την πυρηνοφιλικότητα των ενεργών κέντρων τόσο ώστε να αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις και να υφίσταται ζωντανός πολυμερισμός αφού συμπλοκοποιείται με τα ενεργά κέντρα μειώνοντας την ταχύτητα πολυμερισμού. Παράλληλα, όμως, βελτιώνει την κατανομή αφού η εναλλαγή μεταξύ μη-συμπλοκοποιημένων και συμπλοκοποιημένων ενεργών κέντρων είναι γρηγορότερη. <sup>[25]</sup>

Η σύνθεση πολυμεθακρυλικών εστέρων έχει προχωρήσει πολύ ανά τα χρόνια. Διαφορετικοί απαραίτητες<sup>[26]</sup> και υποκαταστάτες έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορους διαλύτες με συνέπεια να είναι πλέον εφικτός ο ανιοντικός πολυμερισμός πάρα πολλών μονομερών μεθακρυλικών εστέρων ακόμη και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, το σύστημα LiCl/THF στους -78°C για τον ανιοντικό είναι από τα επικρατέστερα μέχρι και σήμερα. Οι πολυμεθακρυλικοί εστέρες είναι πολύ σημαντικοί γιατί προσδίδουν αρκετές επιθυμητές ιδιότητες όπως αντοχή στα έλαια, την οξειδωση και τη γήρανση των υλικών στα συμπολυμερή τους. Παράλληλα, παρουσιάζεται ένα μεγάλο εύρος στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τα διάφορα μονομερή. Ακόμη, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο τρόπος που αυτο-οργανώνονται τα κατά συστάδες συμπολυμερή τους σε διάλυμα ή σε στερεά κατάσταση. <sup>[27]</sup>

Για την παρούσα εργασία συντέθηκαν πολυμερή PS-b-PGMA ύστερα από αποπροστασία των πρόδρομων πολυμερών PS-b-PSMA που συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό. Το

συνθετικό σχήμα παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο πειραματικό μέρος. Ο σκοπός της σύνθεσης αυτής ήταν η περαιτέρω μελέτη της αυτο-οργάνωσης των συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση. Η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών που πληρούν κατάλληλα κριτήρια ώστε να αυτο-οργανώνονται με επιθυμητό τρόπο σε τήγμα ή λεπτά υμένια, είναι μία στρατηγική που αναπτύσσεται διαρκώς τα τελευταία χρόνια.

### **1.3 Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή**

Κατά συστάδες συμπολυμερή καλούνται τα γραμμικά πολυμερή που απαρτίζονται από μακρομοριακές συστάδες, ομοιοπολικά συνδεδεμένες μεταξύ τους, οι οποίες έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά είτε ως προς τη χημική σύσταση, είτε ως προς τη στερεοχημεία. Η σύνθεση αυτού του είδους συμπολυμερών γίνεται: α) μέσω αντιδράσεων χαρακτηριστικών ομάδων, β) μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών, γ) χρησιμοποιώντας κάποιο διδραστικό απαρχητή κι έπειτα σταδιακή προσθήκη μονομερών σε δύο στάδια, δ) μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών και χρήσης αντιδραστηρίου σύζευξης.

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή δύναται σε μία σειρά από εφαρμογές να συνδυάζουν τις ιδιότητες των συστάδων τους. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν οι δύο συστάδες έχουν διαφορετικά  $T_g$ , όταν παρουσιάζουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες ή αντίσταση στην οξειδωση, όταν έχουν διαφορετική τάση να κρυσταλλώνουν, όταν είναι μεταξύ τους ασύμβατες, σε περιπτώσεις όπου εμφανίζουν διαφορετικές οξεοβασικές ιδιότητες, όταν παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στη διαλυτότητα, σε περιπτώσεις όπου η μία συστάδα έχει την τάση να σχηματίζει διαμοριακές δυνάμεις, αλλά και σε μία σειρά από πολλές άλλες καταστάσεις όπου μπορεί οι ιδιότητες του τελικού πολυμερούς να επηρεάζονται από αυτές των επιμέρους συστάδων. Ο ανιοντικός πολυμερισμός λόγω της δυνατότητας ελέγχου των τερματισμών που προσφέρει έχει συνεισφέρει ιδιαίτερα στην ανάπτυξη αυτού του είδους συμπολυμερών και μάλιστα έχουν συντεθεί μέσω αυτού ακόμα και συμπολυμερή με πολλές διαφορετικές συστάδες. <sup>[28]</sup>

Για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, θα αναπτυχθεί περαιτέρω η αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών σε στερεά κατάσταση κι όχι κάποια άλλη από την πληθώρα χρησιμων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα κατά συστάδες συμπολυμερή. Αυτού του είδους η αυτο-οργάνωση εμφανίζει εφαρμογές στην λιθογραφία, τα βιοϋλικά, τα μεσοπορώδη υλικά και αλλού. Ιδιαίτερη μνεία θα δοθεί, επίσης, στα συμπολυμερή με συστάδες που παρουσιάζουν υψηλή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory Huggins ( $\chi$ ), που είναι δηλαδή ασύμβατες. <sup>[29]</sup>

### 1.3.1 Μικροφασικός διαχωρισμός σε στερεά κατάσταση

Η πρώτη σημαντική θεωρία για το σχηματισμό μικροφάσεων σε κατά συστάδες συμπολυμερή στην στερεά κατάσταση ήρθε από τον Meier το 1969. Η θεώρησή του βασίστηκε στη χρήση ενός συμπολυμεούς A-B με μεγάλη ασυμμετρία ως προς τη σύσταση και περιγράφηκαν οι σφαιρικές δομές. [30]

Μικροφασικός διαχωρισμός, γενικά, καλείται ο τοπικός διαχωρισμός φάσεων που προκύπτει από την ελαχιστοποίηση των επαφών ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς. Η μετάπτωση από την αταξία στην τάξη καλείται μετάπτωση ODT (order-disorder transition ή MST: microphase separation transition) κι είναι μία θερμοδυναμική μετάπτωση. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει ονομάζεται  $T_{ODT}$ . Η αύξηση της θερμοκρασίας κι η μείωση του μοριακού βάρους δυσχεραίνουν το σχηματισμό της οργανωμένης κατάστασης. Ο διαχωρισμός φάσεων οφείλεται στην απώθηση μεταξύ των δύο συστατικών. Το γεγονός ότι τα συμπολυμερή αυτο-οργανώνονται μέσω μικροφασικού διαχωρισμού οφείλεται στο ότι τα σημεία σύνδεσης μεταξύ των συστάδων πρέπει να βρίσκονται στη μεσεπιφάνεια τους. Στα μίγματα ομοπολυμερών, δε, η αυτο-οργάνωση εμπεριέχει μεγαλύτερες διαστάσεις. Οι διαστάσεις των μικροφάσεων στα κατά συστάδες συμπολυμερή ανήκουν στη νανοκλίμακα κι εξαρτώνται από τις διαστάσεις των συστάδων (~5-100nm).

Η θεωρητική βάση του μικροφασικού διαχωρισμού προέρχεται από το διαχωρισμό φάσεων στα μίγματα ομοπολυμερών, όπου η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης δίνεται από τον τύπο  $\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$ . Για το διαχωρισμό φάσεων σε δύο ομοπολυμερή A και B ισχύει για την ελεύθερη ενέργεια F:

$$\frac{F}{kT} = \left(\frac{f_A}{N_A}\right)\ln(f_A) + \frac{f_B}{N_B}\ln(f_B) + \chi_{AB}f_A f_B$$

Όπου  $f_A$ ,  $f_B$  το κλάσμα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα,  $N_A$  και  $N_B$  ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα των A και B αντίστοιχα που είναι ανάλογα των μοριακών βαρών και  $\chi_{AB}$  η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins. Οι δύο πρώτοι παράγοντες της εξίσωσης για την ελεύθερη ενέργεια σχετίζονται με τη στοιχειομετρία του συμπολυμερούς κι επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης. Ο παράγοντας  $\chi$  αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών ομοπολυμερών κι είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας<sup>[31]</sup> σύμφωνα με τη σχέση που περιγράφεται από τον τύπο:  $\chi_{AB} = \alpha T^{-1} + \beta$ , όπου  $\alpha$  ( $\alpha > 0$ ) και  $\beta$  είναι σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των



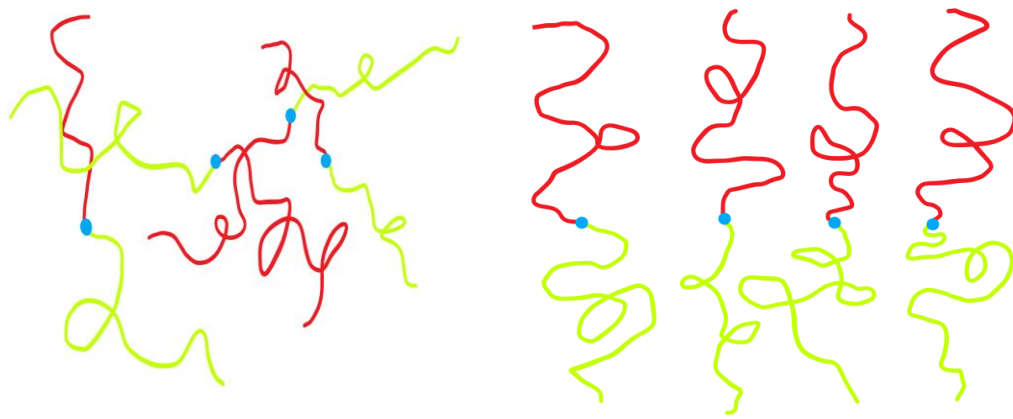
$f$  και  $N$ . Οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το  $N^{-1}$  κι οι ενθαλπικές από το  $\chi$ . Επειδή  $\chi \ll N$ , ο διαχωρισμός φάσεων καθορίζεται από το γινόμενο  $\chi N$  που περιέχει τόσο τον ενθαλπικό όσο και τον εντροπικό παράγοντα.

Καθοριστικής σημασίας και για το μικροφασικό διαχωρισμό είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins,  $\chi_{AB}$ , ενώ εδώ σε αντίθεση με την περίπτωση του μίγματος ομοπολυμερών, στην εντροπία συνεισφέρει κι ένας επιπλέον παράγοντας  $\Delta S_j$  που σχετίζεται με την ύπαρξη του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των δύο συστάδων. Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση του  $\chi$ . Όσο μεγαλύτερη η παράμετρος  $\chi$ , τόσο λιγότερο αναμίξιμες είναι οι συστάδες κι έτσι ευνοείται ο μικροφασικός διαχωρισμός. Αντίστοιχα, όταν το  $N$  μεγαλώνει οι ετεροεπαφές μειώνονται όπως και η εντροπία διαμόρφωσης των αλυσίδων. Όταν, δε, το  $\chi$  και το  $N$  μειώνονται αρκετά, τότε υπερισχύουν οι εντροπικοί παράγοντες και το σύστημα οδηγείται σε μία ανοργάνωτη κατάσταση.

Για τη προσέγγιση του μικροφασικού διαχωρισμού χρησιμοποιούνται μοντέλα που βασίζονται στη θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory) και αξιοποιούνται διαγράμματα του τύπου  $f(\chi N) = \phi$ . Γενικά, στο μικροφασικό διαχωρισμό ενθαλπικά ευνοείται η ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας που χωρίζει τις δύο μικροφάσεις, ενώ εντροπικά ευνοούνται οι διαμορφώσεις των φάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας.

Όταν  $\chi N \gg 10$  βρισκόμαστε στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit, SSL), όταν  $\chi N \sim 10$  βρισκόμαστε στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού (Weak Segregation Limit, WSL), ενώ η ενδιάμεση περιοχή καλείται όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού (Intermediate Segregation Limit, ISL).

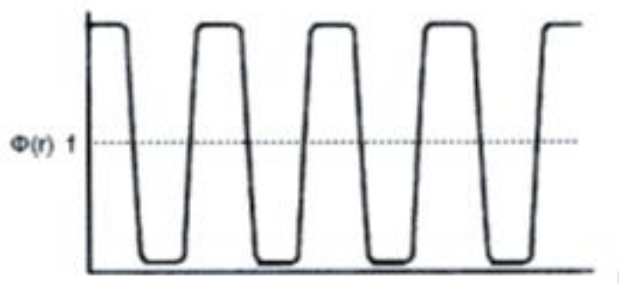
Για γραμμικά συμμετρικά συμπολυμερή, η μετάπτωση ODT συμβαίνει όταν  $\chi N \sim 10.5$  και το σύστημα μεταβαίνει από την αταξία στην τάξη μέσω του σχηματισμού μίας φυλλοειδούς δομής. Τα φύλλα αυτά ονομάζονται και λαμέλλες (lamellae, lam). Με βάση τη μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση προκύπτουν γενικά διαχωρισμένες μικροφάσεις που εμφανίζουν περιοδικότητα και τα σημεία σύνδεσης των συστάδων βρίσκονται πάνω στις μεσεπιφάνειές τους. Οι μορφολογίες που προκύπτουν στο μικροφασικό διαχωρισμό δισυσταδικών συμπολυμερών περιγράφονται παρακάτω.



Εικόνα 1: Μετάπτωση από την αταξία στην τάξη (ODT)

### Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Στο όριο ισχυρού διαχωρισμού προκύπτουν στενές μεσεπιφάνειες και οι αλυσίδες των συστάδων θεωρείται ότι λαμβάνουν μία διαμόρφωση έκτασης. Οι διαστάσεις των αλυσίδων βρίσκονται τότε μακριά από τις αδιατάρακτες. Οι περιοδικές δομές που προκύπτουν έχουν διαστάσεις  $d \sim N^{2/3}$  (στη βιβλιογραφία της λιθογραφίας συχνά  $d=L_0$ ) και αποτελούνται από μικροφάσεις που είναι καλά οργανωμένες και με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα. Μεταβαίνοντας από τη μία μικροφάση στην άλλη, η σύσταση μεταβάλλεται απότομα.



Σχήμα 8: Θεωρητικό προφίλ σύστασης σε απόσταση  $r$  από τη μεσεπιφάνεια για φυλλοειδή δομή στο SSL, όπου  $\Phi$ : σύσταση,  $r$ : Απόσταση από τη μεσεπιφάνεια και  $f$ : Μακροσκοπική σύσταση

Η θεωρητική περιγραφή του μικροφασικού διαχωρισμού στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού βασίστηκε στο έργο των Helfand και Wasserman, στις αρχές του 1970. Η προσέγγισή τους ήταν πολύ χρήσιμη για τις μετέπειτα θερμοδυναμικές μελέτες του μικροφασικού διαχωρισμού.<sup>[32]</sup> Οι δύο επιστήμονες μάλιστα ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο υπολογισμού του διαγράμματος φάσεων στο SSL, εντοπίζοντας (πρακτικά ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία) περιοχές σύστασης όπου οι δομές σφαίρες, κύλινδροι και λαμέλλες είναι

σταθερές. Το μοντέλο αυτό αποδείχτηκε αρκετά ακριβές σύμφωνα με τα μετέπειτα πειραματικά δεδομένα, αν και περιλάμβανε μόνο τα βασικά είδη μορφολογιών. Η προσέγγιση των μεταπτώσεων των φάσεων έγινε σύμφωνα με τη θεωρία μέσου πεδίου και προέκυψε το συμπέρασμα ότι τρεις παράγοντες επηρεάζουν την ελεύθερη ενέργεια: α) η απαίτηση της διάταξης των σημείων σύνδεσης στη μεσεπιφάνεια που οδηγεί σε μείωση της εντροπίας μεταφοράς των αλυσίδων, β) η επέκταση των αλυσίδων που οδηγεί σε μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης και γ) η ενθαλπία επαφής στις μικρών διαστάσεων μεσεπιφάνειες μεταξύ καθαρών μικροφάσεων των δύο συστατικών. Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού οι αλληλεπιδράσεις A/B είναι ισχυρές και η επίδραση του  $\chi$  και της θερμοκρασίας δεν παίζουν τόσο σημαντικό ρόλο όσο το κλάσμα όγκου,  $\phi$ .

Στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού τρία είναι τα βασικά σταθερά είδη μορφολογιών: α) οι σφαίρες (S) του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου, β) οι κύλινδροι (C) του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου και γ) τα εναλλασσόμενα φύλλα ή λαμέλλες (Lam) των δύο συστατικών.

Οι σφαίρες οργανώνονται σε ένα κυβικά χωροκεντρωμένο πλέγμα (body centered cubic, bcc). Οι κύλινδροι οργανώνονται σε μια δισδιάστατη εξαγωνική δομή (hexagonal closed packed, hcp).

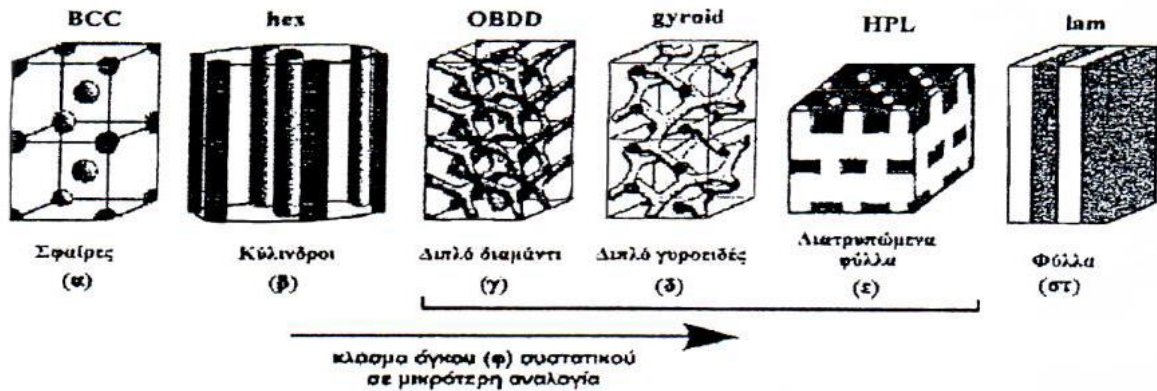
Άλλες πιο «εξωτικές» μορφολογίες που παρατηρούνται, στο μικροφασικό διαχωρισμό δισυσταδικών γραμμικών συμπολυμερών είναι το διπλό γυροειδές (DG), το διπλό διαμάντι (OBDD) και τα διάτρητα στρώματα (PL). Από αυτές τις τρεις δομές μόνο το διπλό γυροειδές είναι πραγματικά σταθερή δομή.<sup>[33]</sup>

Το διπλό γυροειδές αποτελείται από δύο συνεχή, περιοδικά στις τρεις διαστάσεις, ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη-αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα με δομή έλικας μίας αριστερόστροφης και μίας δεξιόστροφης για κάθε ένα συστατικό μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού.

Το διπλό διαμάντι αποτελείται από δύο συνεχή, περιοδικά στις τρεις διαστάσεις, ανεξάρτητα αλληλοεμπλεκόμενα, μη-αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα για κάθε ένα συστατικό μέσα στη μήτρα του άλλου συστατικού.

Στην περίπτωση PS-b-PI, στο SSL, για κλάσμα όγκου 0-17% προκύπτουν σφαιρικές δομές, 17-28% κυλινδρικές δομές, 28-34% δομές διπλού γυροειδούς, 34-62% φυλλοειδείς δομές, 62-66% δομές διπλού γυροειδούς, 66-77% κυλινδρικές δομές και >77% σφαιρικές.

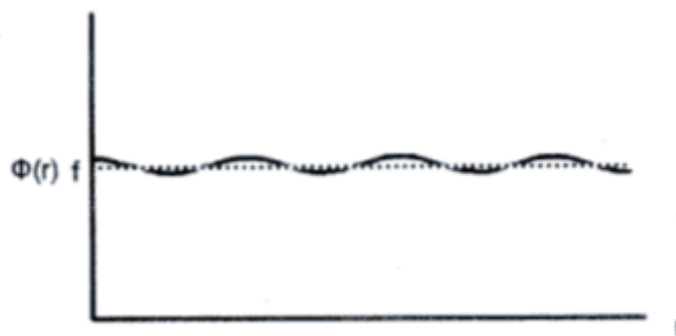
Ανάμεσα στη φυλλοειδή δομή και το γυροειδές μπορεί να παρατηρηθεί και η δομή «διάτρητα στρώματα» (perforated layers). Αυτή είναι ουσιαστικά μία φυλλοειδής μορφολογία όπου τα στρώματα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία είναι διάτρητα και οι οπές αυτές περιέχουν το συστατικό σε μεγαλύτερη αναλογία. Ονομάζεται και εξαγωνικά διατρυπώμενα φύλλα (HPL). Η δομή αυτή είναι μια μετασταθής κατάσταση κατά τη μετάβαση από τις λαμέλλες στο γυροειδές.



Εικόνα 2: Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρούνται σε συμπολυμερή στο SSL

### Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

Στο όριο ασθενούς διαχωρισμού παρατηρείται μετάπτωση από την αταξία στην τάξη. Η ικανότητα διαχωρισμού είναι ασθενής, έτσι οι αλληλεπιδράσεις A/B είναι επίσης ασθενείς, κι οι διαστάσεις των αλυσίδων είναι κοντά στις αδιατάρακτες. Τα όρια των μικροφάσεων δεν είναι τόσο διακριτά και οι μεσεπιφάνειες έχουν μεγαλύτερο πάχος. Εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των συστατικών. Ο διαχωρισμός των μικροφάσεων για συμμετρικό συμπολυμερές στο WSL περιγράφεται σαν μία ημιτονοειδής συνάρτηση της σύστασης  $\Phi$  σε σχέση με την απόστασή της,  $r$ , από τη μεσεπιφάνεια. Στο WSL οι διαστάσεις των περιοδικών δομών προκύπτουν προκύπτουν,  $d \sim N^{1/2}$ .

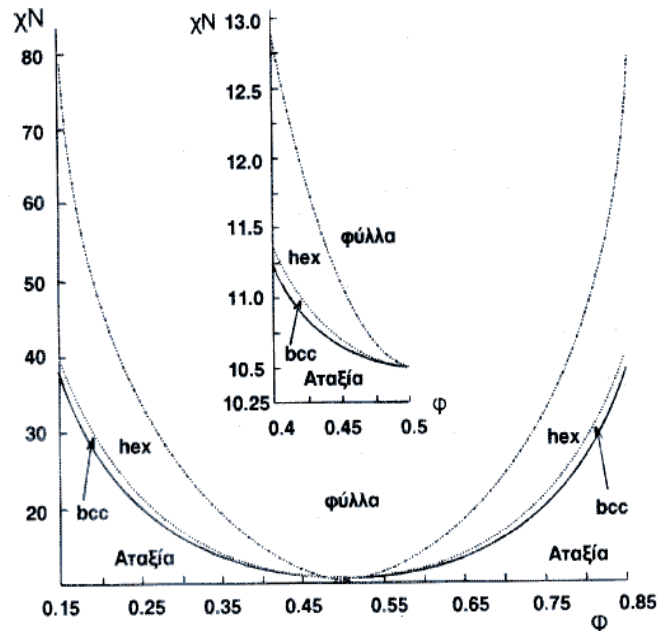


**Σχήμα 9: Θεωρητικό προφίλ σύστασης σε απόσταση  $r$  από τη μεσεπιφάνεια για φυλλοειδή δομή στο WSL, όπου  $\Phi$ : σύσταση,  $r$ : Απόσταση από τη μεσεπιφάνεια και  $f$ : Μακροσκοπική σύσταση**

Το διάγραμμα φάσεων στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού είχε περιγραφεί από τον Liebler το 1980. Εκεί ο Liebler κατέγραψε τον παράγοντα  $\chi N$  συναρτήσει του  $\phi$ , ως κριτήριο του μικροφασικού διαχωρισμού στο WSL χρησιμοποιώντας την περίπτωση ενός γραμμικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες, βαθμού πολυμερισμού  $N$ , σύστασης  $f$ , ίσους όγκους μονομερών και στατιστικά μήκη για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας, ενώ θεώρησε κι ότι οι αλυσίδες στην ανοργάνωτη κατάσταση ακολουθούν κατανομή Gauss. Κατέγραψε ότι όταν  $\chi N = 10.5$  για συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές, τότε το σύστημα υφίσταται μία μετάπτωση δεύτερης τάξης και μεταπίπτει στην οργάνωση σχηματίζοντας τη σφαιρική δομή. Υποστήριξε ότι στο WSL υφίστανται οι δομές σφαίρες, κύλινδροι και φύλλα που περιγράφηκαν παραπάνω. Μάλιστα, ο Liebler σε αυτή του την εργασία υποστήριξε ότι, εν αντιθέσει με τη μελέτη του Helfand για το SSL, στο WSL σχεδόν δεν υφίσταται πραγματικά ο όρος μεσεπιφάνεια υπό την έννοια ότι δεν έχει διακριτές διαστάσεις. Επίσης, η θεωρία του προβλέπει πρώτης τάξης μεταπτώσεις μεταξύ φάσεων οι οποίες οφείλονται σε αλλαγές στη θερμοκρασία. Για να μελετήσει τις μεταπτώσεις φάσεων σε αυτή την οριακή κατάσταση χρησιμοποίησε την προσέγγιση Ginzburg-Landau. Ακολούθησαν κι άλλες μελέτες που λάμβαναν υπόψιν περισσότερες παραμέτρους (όπως η κατανομή μοριακών βαρών για παράδειγμα), ωστόσο, η θεωρία του Leibler ήταν ιδιαίτερα διαφωτιστική.<sup>[37-42]</sup> Οι επόμενες θεωρίες επεκτάθηκαν χρησιμοποιώντας συχνά την έννοια των διακυμάνσεων και οδήγησαν σε ακόμη πιο ακριβείς προβλέψεις.<sup>[43-46]</sup>

Γενικά, τα περισσότερα αρχικά θεωρητικά μοντέλα θεωρούν ότι τα συμμετρικά συμπολυμερή παρουσιάζουν συμμετρία και στη διαμόρφωση. Αυτή είναι μία ιδανική κατάσταση και στην πραγματικότητα υπάρχει μία ασυμμετρία διαμόρφωσης, που εκφράζεται μέσω ενός παράγοντα ασυμμετρίας,  $\epsilon = (f_A/f_B)/[R_{A,g}^2/R_{B,g}^2]$ . Αυτός ο παράγοντας αντιπροσωπεύει την αναντιστοιχία μεταξύ του κλάσματος όγκου κάποιου συστατικού σε σχέση με την αντίστοιχη αδιατάρακτη γυροσκοπική ακτίνα.<sup>[34,36]</sup>

Είναι ακόμη σημαντικό να αναφερθεί ότι ανάλογα με τον τρόπο προετοιμασίας του δείγματος (είτε σε τήγμα, είτε μέσω συστήματος ατμών διαλύτη) όταν μελετάται ο μικροφασικός διαχωρισμός σε λεπτά υμένα, μπορεί να προκύπτουν διαφορετικές μορφολογίες ενώ υπάρχουν και τεχνικές ώστε να κατευθύνεται ο προσανατολισμός με τον οποίο διατάσσονται οι δομές.



Εικόνα 3: Θεωρητικό διάγραμμα διάγραμμα φάσεων στο WSL

Η εισαγωγή περισσότερων συστάδων καθώς και οι διάφορες αρχιτεκτονικές οδηγούν σε ακόμη πιο πολύπλοκες μορφολογίες.<sup>[35]</sup>

Για το χαρακτηρισμό του μικροφασικού διαχωρισμού σε στερεά κατάσταση συνήθως χρησιμοποιούνται τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM) και σκέδασης σε μικρές γωνίες ακτίνων X (SAXS) ή νετρονίων (SANS). Ο μικροφασικός διαχωρισμός έχει ιδιαίτερη σημασία για τη δημιουργία νανοκαλουπιών, νανοπορώδων υλικών, για τα πολυμερή φωτοβολταϊκά αλλά και για υβριδικά υλικά.

### 1.3.2 Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή με υψηλή παράμετρο $\chi$

Όπως κατέστη σαφές, όσο πιο μεγάλη είναι η παράμετρος  $\chi$ , τόσο πιο εύκολο είναι να επιτευχθεί μικροφασικός διαχωρισμός ακόμη και για μικρά  $N$ , άρα και για μικρότερες δομές. Αυτό οδήγησε τους επιστήμονες πολυμερών να αναζητήσουν συμπολυμερή με μεγάλη παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$  ώστε να συνθέσουν δομές  $<10\text{nm}$ .

Μία πολύ σημαντική δουλειά γύρω από την σύνθεση δομών μικρού  $d$  χρησιμοποιώντας συμπολυμερή υψηλού  $\chi$  και μικρού  $N$ , έγινε ήδη το 2007 όπου χρησιμοποιήθηκε το συμπολυμερές PI-b-PLA στο οποίο παράλληλα μπορούσε να κατευθυνθεί ο προσανατολισμός των δομών με ανόπτηση μέσω ατμών διαλύτη.

Σε ένα βαθμό η παράμετρος  $\chi$  εξαρτάται από τη μεγάλη διαφορά στην πολικότητα των συστάδων. Έτσι, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ της παραμέτρου διαλυτότητας των συμπολυμερών και της παραμέτρου  $\chi$ . Χρήσιμοι υπό αυτό το πρίσμα είναι οι πίνακες διαλυτότητας του Hildebrand για την εύρεση πολυμερών με μεγάλη αντίθεση ως προς την πολικότητα. Για παράδειγμα, η αντίθεση στην πολικότητα αυξάνει κατά τη σειρά PS-b-PMMA < PS-b-P2VP < PS-b-PDMS και κατ' αυτή τη σειρά αυξάνει αντίστοιχα και το  $\chi$ .

Σύμφωνα με αυτό το σκεπτικό έχουν αξιοποιηθεί μία σειρά από πολυμερή για τη σύνθεση συμπολυμερών υψηλής παραμέτρου  $\chi$ . Συχνά χρησιμοποιούνται συμπολυμερή που φέρουν σιλοξάνες, tert-βουτυλο ομάδες, κυκλοεξυλο ομάδες, φθοριωμένες ομάδες, υδροξυλομάδες, τριμεθυλοσιλυλο ομάδες, διμεθυλο αζλακτόνες ή συστάδες όπως είναι τα πολυλακτίδια και οι πολυβινυλοπυριδίνες όπως θα αναφερθεί παρακάτω. [70]

Ακολουθούν ορισμένα συγκεκριμένα παραδείγματα. Σε ένα από αυτά χρησιμοποιείται το P(hydroxystyrene) (PHS ή PHOST), το οποίο λόγω της -OH ομάδας είναι ιδιαίτερα πολικό. Παράλληλα, η -OH ομάδα δίνει τη δυνατότητα περαιτέρω αντιδράσεων για την εισαγωγή ομάδων που είναι χρήσιμες στην λιθογραφία. Ένα άλλο πολυμερές που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι το PDMS αλλά και άλλα ανόργανα πολυμερή που βασίζονται στο πυρίτιο καθώς αυτά παρουσιάζουν αντίσταση στην εγχάραξη ενώ συνάμα έχουν σχετικά χαμηλή παράμετρο διαλυτότητας σε σχέση με άλλα υδρόφοβα πολυμερή. Τα συμπολυμερή P3HS-b-PDMS παρουσιάζουν σχετικά υψηλό  $\chi$ ,  $\chi=0.39$  στους 150°C, και υψηλή αντίσταση στην εγχάραξη. Προς σύγκριση αναφέρεται ότι για το PS-b-PDMS, που χρησιμοποιείται συχνά,  $\chi=0.09$ . Η τιμή αυτή είναι κοντά στις τιμές του  $\chi$  και για τα PS-b-P4HS ( $\chi=0.12$ ) και PtBS-b-P2VP ( $\chi=0.11$ ) που διαχωρίζονται έντονα. Για το PMMA-b-PDMS, αντίστοιχα, ισχύει  $\chi=0.2$ , και μέσω αυτού υπάρχει διαχωρισμός για μοριακά βάρη ως και 3.900g/mol, [47] ενώ έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση φυλλοειδών δομών με περιοδικές διαστάσεις 12nm. Άλλα συμπολυμερή της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) που παρουσιάζουν υψηλό  $\chi$  είναι τα PDMS-b-PLA (έχουν προκύψει δομές μεγέθους 3.5nm), PDMS-b-P2VP (έχουν προκύψει κύλινδροι 6nm) και PDMS-b-P4VP ( $\chi$  περίπου 7 φορές μεγαλύτερη από PS-b-PDMS). [48-52]

Στη βάση της διαφοράς πολικότητας έχει συντεθεί ένα ακόμη ενδιαφέρον συμπολυμερές το PS-b-P(2-ethyl-2-oxazoline) (PS-b-PEtOx,) όπου το P(EtOx) συνιστά την υδρόφιλη ομάδα.

Προέκυψαν κύλινδροι με περιοδικές δομές <20 nm.<sup>[53]</sup> Μία άλλη μελέτη που βασίστηκε στη διαφορά πολικότητας περιλάμβανε τη σύνθεση PS-b-PHEMA με την τιμή του  $\chi$  να προκύπτει 10 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για το PS-b-PMMA και δομές με  $L_0=15\text{nm}$ .<sup>[54]</sup> Επιπλέον, ένα πολύ ενδιαφέρον μόριο που έχει χρησιμοποιηθεί λόγω της υδροφιλικότητάς του για τη σύνθεση δομών <10nm είναι το σάκχαρο μαλτοεπταόζη (MH: maltoheptaose) το οποίο συνδυασμένο με PCI (poly( $\epsilon$ -caprolactone),<sup>[55]</sup> PMMA,<sup>[56]</sup> ή PTMSS δίνει πολύ καλά αποτελέσματα.<sup>[57]</sup>

Μία ακόμη μελέτη, έχει καταδείξει τα συμπολυμερή PS-b-Poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) (PS-b-PVDMA) ως ένα από τα είδη συμπολυμερών που μπορούν να δώσουν μικρές δομές ( $L_0=7.6\text{nm}$ ) όταν οι ομάδες της συστάδας Poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) αντιδράσουν με ορισμένες πρωτοταγείς αμίνες που φέρουν κατάλληλες χαρακτηριστικές ομάδες.<sup>[58]</sup>

Αντίστοιχα με το P4HS, ένα άλλο παράγωγο του στυρενίου που φέρει δύο -OH, το PDHS, έχει βρεθεί ότι συμπολυμερισμένο με PS εμφανίζει  $\chi=0.7$  στους 170°C. Ακόμη, ιδιαίτερα υψηλές τιμές  $\chi$  εμφανίζουν και τα PS-b-P4VP ( $0.317<\chi\leq 0.347$ , 125-185°C)<sup>[59]</sup> και PTMSS-b-PLA (PTMSS:Poly(trimethylsilylstyrene)). Μάλιστα μέσω του PTMSS-b-PLA έχουν προκύψει κύλινδροι 6nm ενώ μέσω του PS-b-P4VP έχουν προκύψει δομές <12nm. Το PTMSS, επιπλέον, εξαιτίας των πυριτικών ομάδων που φέρει παρουσιάζει ιδιαίτερη αντίσταση στην εγχάραξη.<sup>[60,61]</sup>

Άλλα συμπολυμερή που περιλαμβάνουν το πυρίτιο κι έχουν χρησιμοποιηθεί οδηγώντας σε μικρές δομές είναι το PPDSS (poly(pentamethylsilylstyrene)) και το PTMSM (poly(methyltrimethylsilylmethacrylate)). Τα συμπολυμερή PS-b-PPDSS και PS-b-PTMSM έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία δομών <20nm με καλό έλεγχο του προσανατολισμού τους χρησιμοποιώντας κατευθυνόμενη αυτο-οργάνωση (directed self-assembly, DSA) και τεχνικές εφαρμογής κατάλληλων ουδέτερων για τις δύο συστάδες στρωμάτων επικάλυψης (top coats). Μέσω ενός συμπολυμερούς που περιλάμβανε το PPDS (ή PDSS), το PVBD-b-PDSS (PVBD: Poly(5-vinyl-1,3-benzodioxole) έχουν επιτευχθεί, επίσης, δομές της τάξης των 5nm.<sup>[62,63]</sup>

Μία άλλη ενδιαφέρουσα προσέγγιση είναι αυτή της χρήσης ομάδων όπως η tert-βουτυλο ή η κυκλοεξυλο που αυξάνουν την υδροφοβικότητά στις συστάδες τους. Αυτές οι συστάδες συνδυαζόμενες με μία πολική συστάδα όπως το PMMA(καρβονύλιο) ή η P2VP(πολυμένος δακτύλιος) έχουν δώσει πολύ μικρές δομές (PCHE-b-PMMA: δομές <5nm, PtBS-b-P2VP: λαμέλλες  $d=10\text{nm}$ / κύλινδροι  $d=6\text{nm}$ , PtBS-b-PMMA λαμέλλες  $d=14\text{nm}$ ), PCHE-b-PEO:



<6nm). Δύο ακόμη συμπολυμερή που βασίζονται στην αύξηση της υδροφοβικότητας είναι το PS-b-PPDFMA (polystyrene-b-poly(pentadecafluorooctyl methacrylate), το οποίο έχει βρεθεί ότι έχει πολύ μεγάλη παράμετρο  $\chi$  (0.353, 150°C) κι έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία δομών <5nm, ενώ ένα άλλο συμπολυμερές το DNPEPEO-b-PFMA έδωσε δομές <20nm (DNPEPEO: dinonylphenyl end-capped poly(ethylene glycol), PFMA: poly(fluorinated methyl methacrylate)). Τέλος, για τα συμπολυμερή PS-b-PBd όπου υπήρχε μερική εισαγωγή φθοριούχων ομάδων υπήρξε πολύ μεγάλη αύξηση στο  $\chi$  και προκύψαν δομές τις τάξεις των 12nm ενώ αντίστοιχη τάση υπήρχε και για μερικώς φθοριωμένο PI όταν αυτό βρισκόταν σε συμπολυμερή με πολυ(αιθυλοαιθυλένιο) (PEE).<sup>[64-67]</sup> Αυτά είναι μόνο παραδείγματα συμπολυμερών που δίνουν πολύ μικρές δομές κατά το μικροφασικό διαχωρισμό τους.

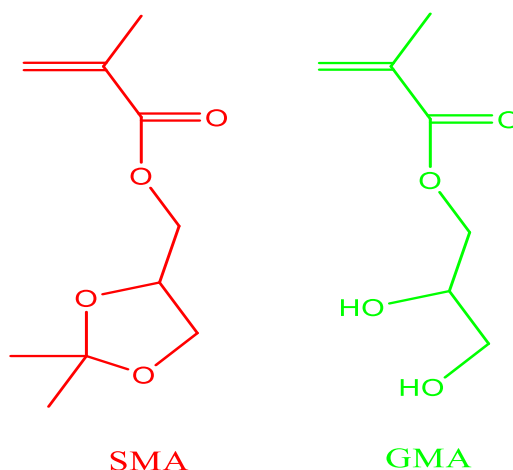
Θα πρέπει να αναφερθεί ότι μεγάλη σημασία για το μέγεθος των δομών που προκύπτουν έχει και η κατανομή μοριακών βαρών, ενώ δε θα πρέπει να υποτιμάται κι η σημασία της υψηλής εκλεκτικής αντίστασης στην εγχάραξη όταν πρόκειται για μικρές δομές που θα χρησιμοποιηθούν στη μικροηλεκτρονική. Ακόμη, για τους σκοπούς της μεταφοράς μοτίβων στη νανοκλίμακα μέσω λιθογραφίας, επιδιώκεται τα κατά συστάδες συμπολυμερή που αποτελούν τα πολυμερικά υμένα να βρίσκονται σε κατάσταση οργάνωσης σε μία θερμοκρασία επεξεργασίας μεγαλύτερη από το  $T_g$  και των δύο συστάδων ενώ φυσικά δε θα πρέπει να αποσυντίθενται στη θερμοκρασία αυτή. Αξίζει να σημειωθεί ότι κοντά στο ODT η δυνατότητα αυτο-οργάνωσης δομών χωρίς ατέλειες είναι πιο δύσκολη και φαίνεται να προτιμάται η χρήση ανόπτησης μέσω ατμών διαλύτη.

Όταν μελετώνται συμπολυμερή υψηλού  $\chi$ , συχνά χρησιμοποιείται η εξίσωση  $\chi_{\text{eff}} = \alpha T^{-1} + \beta$  χρησιμοποιώντας έναν τμηματικό όγκο αναφοράς, ο οποίος συνήθως είναι 118Å<sup>3</sup>. Έτσι, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους διαλυτότητας ή αξιοποιώντας τη συνεισφορά των πλευρικών ομάδων δύναται να σχεδιαστούν συμπολυμερή για καθορισμένες  $T_{\text{ODT}}$  θεωρώντας ότι  $(\chi_{\text{eff}}N)_{\text{ODT}} = 10.5$ . Συνήθως μία θερμοκρασία 150°C βρίσκεται μεταξύ του  $T_g$  και του  $T_d$  (decomposition).

Προκειμένου οι ερευνητές να μπορούν να συγκρίνουν τα συμπολυμερή ως προς την παράμετρο  $\chi$ , χρησιμοποιούν πίνακες όπου καταγράφονται οι παράμετροι  $\alpha$ ,  $\beta$  της εξίσωσης  $\chi(T)$ . Ο όγκος αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι συνήθως αυτός που προαναφέρθηκε. Η μέθοδος εύρεσης του  $\chi$  επηρεάζει βέβαια και την τιμή της. Αλλά, σε ένα γενικό πλαίσιο μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα γύρω από το ποια συμπολυμερή διαχωρίζονται πιο έντονα. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την εύρεση του  $\chi$  βασίζονται είτε στο συνδυασμό της θεωρίας στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού με τις

περιοδικές διαστάσεις (domain spacing), είτε στην προσέγγιση τυχαίας φάσης (random phase approximation) χρησιμοποιώντας την απόλυτη ένταση στη SAXS σε σχέση με τη θερμοκρασία στην ανοργάνωτη κατάσταση (SAXS), είτε στη θεωρία μέσου πεδίου χρησιμοποιώντας το ODT (ODT).<sup>[68]</sup>

### Η περίπτωση του PGMA



**Εικόνα 4: Δομές SMA και GMA**

Το 2017, <sup>[69,70]</sup> ο Russel και οι συνεργάτες του συνέθεσαν το συμπολυμερές PS-b-PGMA και μελέτησαν το σχηματισμό φυλλοειδών δομών του. Η συστάδα PGMA προέκυπτε ύστερα από την ποσοτική αποπροστασία του PSMA. Παρατήρησαν το σχηματισμό οργανωμένων δομών με μέγεθος μικροφάσης 2.7nm. Το PS-b-PSMA εμφανίζει  $\chi=0.035$  στους 25°C αλλά το PS-b-PGMA βρέθηκε ότι εμφανίζει αρκετά υψηλή παράμετρο  $\chi$ , ίση με 0.438 στους 25°C,<sup>[70,71]</sup> γεγονός που αναδεικνυε αυτό το συμπολυμερές ως κατάλληλο για τη σύνθεση οργανωμένων δομών μέσω μικροφασικού διαχωρισμού σε μικρές διαστάσεις. Προς σύγκριση αναφέρεται ότι, στην ίδια θερμοκρασία, οι τιμές των  $\chi$  είναι 0.14 για το PS-b-PDMS, 0.18 για το PtBS-b-P2VP και 0.32 για το PCHE-b-PMMA (PCHE:Poly(cyclohexylethylene)).

Παράλληλα, η συστάδα PGMA καθώς φέρει δύο -OH ομάδες είναι ιδιαίτερα υποσχόμενη και για την εισαγωγή επιπλέον επιθυμητών δραστικών ομάδων. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η αποπροστασία του PSMA προς PGMA γίνεται σε αρκετά ήπιες συνθήκες απλώς με την προσθήκη HCl σε αραιό διάλυμα θερμοκρασίας δωματίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία συντέθηκαν PS-b-PGMA και PGMA-b-PS-b-PGMA υπό το παραπάνω πρίσμα. Χρησιμοποιήθηκε ανιοντικός πολυμερισμός και αξιοσημείωτα χρήσιμες αποδείχτηκαν, πέρα από αυτές που προαναφέρθηκαν, κάποιες ακόμα εργασίες που παρατίθενται στη βιβλιογραφία.<sup>[72-74]</sup> Το Solketal Methacrylate στη βιβλιογραφία βρέθηκε επίσης με τις ονομασίες (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl Methacrylate,

isopropylidenglycerol methacrylate, acetal-DIMA, ενώ το glycerol monomethacrylate βρέθηκε επίσης με τις ονομασίες 2,3-dihydroxypropyl methacrylate, glyceryl monomethacrylate, DIMA.

Πίνακας 1:  $\chi = \alpha \cdot T^{-1} + \beta$ , T(K)

Συμπολυμερές	$\alpha$	$\beta$	$\chi(150^\circ\text{C})$	Αναφορά
PS-b-PI	59.1	-0.071	0.07	75
PS-b-PMMA	2.87	0.0209	0.028	76
PtBuSt-b-PMMA	41.2 ± 0.9	-0.044 ± 0.002	0.05	75
PS-b-PTMSS	1.46	0.044	0.047	77
PMOST-b-PTMSS	19.38	0.095	0.13	77
PS-b-PDSS	8.02	0.096	0.11	77
PMOST-b-PDSS	10.17	0.177	0.2	77
PS-b-PDMS	32.6	0.033	0.11	78
PE-b-PDMS	90.7	-0.095	0.12	75
PS-b-P2VP	45.4	-0.024	0.08	79
	63	0.033	0.18	80
PtBuSt-b-P2VP	67.9 ± 3.4	-0.0502 ± 0.0029	~0.11	79
PS-b-PPC	126.4 ± 8.5	-0.22 ± 0.02	0.08	81
P4HS-b-PS	4.39 ± 0.83	0.109 ± 0.002	0.12	82
PS-b-PSMA	4.69	0.0196	0.031	70
PI-b-PLA	230 ± 60	-0.38 ± 0.14	~0.16	83
PS-b-PLA	98.1	-0.112	0.12	84, 85
	57.4	-0.061	0.08	75
PS-b-PTFEA	30.86	0.160	0.23	86
PEP-b-PLA	302	-0.434	0.3	75
PS-b-PGMA	36.91	0.3144	0.4	70
PLA-b-PDMS	360	0.21	~1*	49
PDHS-b-PS	184.07	0.2845	0.72	60
P3HS-b-PDMS	33.491	0.3126	0.39	48
PCHE-b-PMMA	144.4 ± 6.2	-0.162 ± 0.013	~0.45	87
PTMSS-b-PLA	51.3	0.29	~0.4**	61
PS-b-PPDFMA	78.51	0.167	0.353	66
PMAPOSS-b-PTFEMA	27.4	0.383	0.45	88

\*  $\chi \sim 0.24$  (μετρήθηκε για  $T \sim T_{\text{ODT}}$ ,  $T_{\text{ODT}} \sim 67^\circ\text{C}$ , διαφορετικές διαστάσεις αναφοράς) [50], \*\* Επανυπολ.  $\chi \sim 0.21$  ( $25^\circ\text{C}$ ) [70]

Τα  $\chi$  διαφοροποιούνται ενίοτε στις διάφορες μελέτες λόγω διαφορετικών διαστάσεων αναφοράς, διαφορετικής μεθόδου εύρεσής τους αλλά και για άλλους ενδεχομένως παράγοντες.

# Κεφάλαιο 2 Μοριακός Χαρακτηρισμός

## 2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Πάρα πολύ συχνά προκειμένου να χαρακτηριστεί ένα πολυμερές ως προς το μέγεθος και την κατανομή του χρησιμοποιείται η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC). Δύο ακόμη ονομασίες αναφέρονται σε χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών. Η ονομασία χρωματογραφία διέλευσης μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) κι η ονομασία χρωματογραφία διήθησης μέσω πηκτής (Gel Filtration Chromatography, GFC). Ο όρος GFC αναφερόταν σε υδατική κινητή φάση και χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1957 στην Uppsala από τους Porath και Flodin για το διαχωρισμό πρωτεϊνών μέσα από μικροσφαιρίδια πορώδους δεξτράνης. Ο όρος GPC, αναφερόταν σε οργανική κινητή φάση κι εφαρμόστηκε πρώτη φορά από τον Moore το 1964. Εκεί ο διαχωρισμός αφορούσε οργανικά πολυμερή μέσω πορώδους γέλης διασταυρούμενου πολυστυρενίου. Κι οι δύο όροι υπάγονται στη SEC ενώ πλέον οι όροι GPC και SEC χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημοι, με τον όρο GFC να έχει εξασθενήσει.

Η SEC ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία της υγροχρωματογραφίας και χρησιμοποιείται ιδιαίτερα για διαχωρισμούς μορίων μεγάλου μοριακού βάρους. Στην στατική φάση χρησιμοποιούνται μικροπορώδη υλικά. Συχνά υπάρχει μία αλληλουχία από στήλες, όπου η καθεμία έχει διαφορετικό μέσο όρο μεγέθους πόρων, ώστε να αναλύεται μεγαλύτερο εύρος μεγεθών.

Μόρια διαλύτη και διαλυμένων σωματιδίων εισέρχονται εντός των πόρων. Η αρχή λειτουργίας της SEC βασίζεται στο ότι ο μέσος χρόνος παραμονής στους πόρους εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων. Όσο πιο μικρή είναι η διάμετρος των μορίων τόσο περισσότερο διεισδύουν αυτά στο δικτυωτό σύμπλεγμα των πόρων κι έτσι κατακρατούνται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από τη στήλη.



Μεγέθυνση μικροπορώδους  
σωματιδίου

### Εικόνα 5: Αναπαράσταση μικροπορώδους σωματιδίου από το πληρωτικό υλικό στη SEC

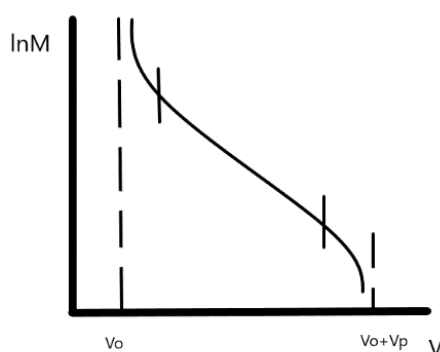
Συνεπώς, σε ένα πολυμερές οι μεγαλύτερες αλυσίδες θα εκλούνται πρώτες ενώ οι μικρότερες τελευταίες. Οι ενδιάμεσες αλυσίδες περιπλανούνται λιγότερο ή περισσότερο στους πόρους της στατικής φάσης κι εκλούνται κατά σειρά μεγέθους. Η σχετική παράμετρος μεγέθους είναι ο υδροδυναμικός όγκος,  $V_h$ . Υπό ιδανικές συνθήκες τα μόρια δεν έχουν καμία αλληλεπίδραση με τη στήλη ή το διαλύτη κι έτσι ο διαχωρισμός γίνεται μόνο σύμφωνα με εντροπικές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-στήλης. Στην πραγματικότητα, ο όγκος έκλουσης  $V_e$  προκύπτει από την εξίσωση  $V_e = V_o + K \cdot V_i$ , όπου  $K$  το κλάσμα του εσωτερικού όγκου που καταλαμβάνεται από το πολυμερές,  $V_i$  ο εσωτερικός όγκος (ο όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι) και  $V_o$  κενός όγκος (όγκος ανάμεσα στους κόκκους). Τα πολύ μικρά μόρια εισχωρούν σε όλους τους πόρους των κόκκων κι επομένως τότε  $K=1$ . Προκύπτει, έτσι, με βάση την εκάστοτε στήλη ένα κατώτατο όριο μεγέθους που μπορεί να μελετηθεί με τη συγκεκριμένη στήλη. Παράλληλα, τα πολύ μεγάλα μόρια δεν εισέρχονται σε κανέναν πόρο και τότε  $K=0$ . Έτσι, προκύπτει ένα ανώτατο όριο μεγέθους αντίστοιχα για τη συγκεκριμένη στήλη. Τα μόρια ενδιάμεσου μεγέθους έχουν  $0 < K < 1$ .

Τα πολυμερή, εάν θεωρηθούν συμπαγείς σφαίρες διαμέτρου  $2R$ , μπορούν να πλησιάσουν τα τοιχώματα του εκάστοτε πόρου σε μία απόσταση  $R$ . Υπάρχουν, δηλαδή, φαινόμενα αποκλεισμένου όγκου που μάλιστα οδηγεί σε μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων. Αυτό έχει ως συνέπεια η σταθερά  $K$  να επηρεάζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πόρου και του πολυμερούς κι όχι από αλληλεπιδράσεις ενθαλπικού είδους. Είναι, λοιπόν, φανερό ότι ο διαχωρισμός στη SEC οφείλεται σε εντροπικούς ( $K_{sec} \sim e^{(\Delta S^*/R)}$ ) κι όχι ενθαλπικούς παράγοντες όπως συμβαίνει στην κλασική υδροχρωματογραφία. Στην πραγματικότητα, βέβαια, αυτή είναι μία ιδανική κατάσταση και πάντοτε υπεισέρχεται κι ο ενθαλπικός παράγοντας.

Παρακολουθώντας τη σχετική συγκέντρωση των αλυσίδων καθώς εξέρχονται από τις στήλες με τη βοήθεια κάποιου ανιχνευτή προκύπτει ένα χρωματογράφημα όπου στον άξονα  $y$  βρίσκεται η ένταση του σήματος που είναι ανάλογη με τον αριθμό των μορίων και στον άξονα  $x$  ο χρόνος έκλουσης όταν ταχύτητα ροής  $1 \text{ ml/min}$ . Στη SEC ο διαχωρισμός γίνεται

με βάση τον  $V_h$ . Έτσι, μόρια ίδιου μοριακού βάρους αλλά διαφορετικής αρχιτεκτονικής (για παράδειγμα γραμμικό πολυμερές-αστεροειδές πολυμερές) εκκλύονται σε διαφορετικό χρόνο. [89-91]

Προκειμένου από ένα χρωματογράφημα να προκύψει η κατανομή μοριακών βαρών και το μοριακό βάρος πρέπει να χρησιμοποιείται μία καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα μονοδιάσπαρτα δείγματα του ίδιου πολυμερούς (ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική), στον ίδιο διαλύτη υπό την ίδια ροή και στην ίδια θερμοκρασία. Έτσι, μπορεί ο όγκος έκλουσης ή χρόνος έκλουσης (όταν ταχύτητα ροής=1 ml/min) να αντιστοιχηθεί με το μοριακό βάρος μέσω ενός διαγράμματος  $f(v)=\ln M$ , όπου  $M$ =μοριακό Βάρος και  $V$ =όγκος έκλουσης. Ένα τέτοιο διάγραμμα παρατίθεται στο σχήμα 10 όπου  $V_0$  ο κενός όγκος και  $V_p$  ή  $V_i$  ο εσωτερικό όγκος. Όπως φαίνεται η εξίσωση  $f(v)=\ln M$  βρίσκει εφαρμογή μόνο για όγκους έκλουσης που βρίσκονται εντός της περιοχής γραμμικότητας της καμπύλης βαθμονόμησης. Χρησιμοποιώντας την καμπύλη βαθμονόμησης, το χρωματογράφημα που προκύπτει από την εκάστοτε μέτρηση και με κατάλληλη στατιστική ανάλυση, που γίνεται πλέον αυτόματα μέσω λογισμικών, προκύπτει το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ( $\bar{M}_n$ ), το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος ( $\bar{M}_w$ ) καθώς κι η κατανομή μοριακών βαρών  $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ .



Σχήμα 10: Καμπύλη Βαθμονόμησης SEC (δεξιά)

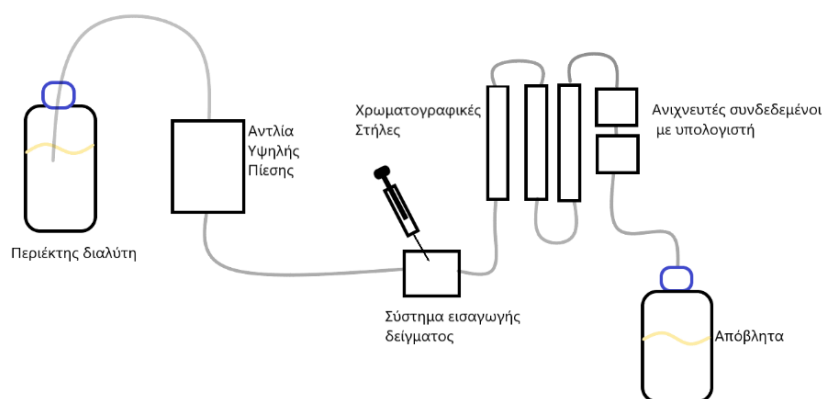
Δυστυχώς, δε διατίθενται πάντα τα δείγματα που απαιτούνται για τη βαθμονόμηση του οργάνου για όλα τα πολυμερή που πρόκειται να χαρακτηριστούν. Κάτι τέτοιο θα ήταν αδύνατο δεδομένης της ποικιλομορφίας των πολυμερών ως προς τη χημική δομή και την αρχιτεκτονική. Έτσι, συνήθως χρησιμοποιούνται πρότυπα γραμμικού πολυστυρενίου κι η βαθμονόμηση γίνεται με βάση τον υδροδυναμικό όγκο,  $V_h$ , κι όχι το μοριακό βάρος. Ο υδροδυναμικός όγκος σχετίζεται με το μοριακό βάρος μέσω της εξίσωσης του Einstein:  $[\eta]=0.025 \cdot N_A \cdot V_h$ . Συνεπώς, μπορεί να προκύψει μία καμπύλη  $f(V)=\ln([\eta] \cdot M)$ , που είναι ανεξάρτητη από τη χημική σύσταση ή την αρχιτεκτονική, με την εξίσωση που την περιγράφει

να είναι γραμμική. Κάτω από αυτό το σκεπτικό κατασκευάστηκε η λεγόμενη Παγκόσμια Καμπύλη Βαθμονόμησης που προήλθε χρησιμοποιώντας πολυμερή διαφόρων συστάσεων και αρχιτεκτονικών. Έτσι, για άγνωστο δείγμα που εκλούεται σε όγκο  $V$  και γνωρίζοντας το εσωτερικό του ιξώδες είναι εφικτό να βρεθεί το μοριακό του βάρος από τον τύπο  $[\eta]_x(V) \cdot M_x(V) = [\eta]_{PS} \cdot M_{PS}(V)$  συσχετίζοντάς το με ένα δείγμα, έστω πολυστυρενίου, που εκλούεται στον ίδιο όγκο.

Όπως φαίνεται για τη μέτρηση του μοριακού βάρους απαιτείται κι η μέτρηση του εσωτερικού ιξώδους. Ωστόσο, μπορούν να αξιοποιηθούν οι σταθερές  $k$  και  $a$  της εξίσωσης για το εσωτερικό ιξώδες,  $[\eta] = kM^a$  εάν είναι γνωστές.

Τέλος, απαριθμώντας τα πλεονεκτήματα της SEC μπορεί κανείς να πει ότι είναι μια απλή και γρήγορη μέθοδος (όλες οι διαλυτές ουσίες απομακρύνονται από τη στήλη σε χρόνο μεταξύ  $V_0$  και  $V_i$ ) με την οποία δύναται να εξαχθούν ικανοποιητικά συμπεράσματα για τους υπαρκτούς πληθυσμούς στο δείγμα, είναι μη-καταστρεπτική (οι αναλύτες δεν αντιδρούν με τη στατική φάση), η στήλη δεν απενεργοποιείται λόγω αλληλεπιδράσεων με τον αναλύτη, απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος για να γίνει η μέτρηση και είναι αυτοματοποιημένη μέθοδος.

Στα μειονεκτήματά της, δε, είναι η μέτρηση υδροδυναμικού όγκου κι όχι πραγματικού μοριακού βάρους, το γεγονός ότι δεν είναι απόλυτη μέθοδος, το ότι απαιτεί το πολυμερές να είναι διαλυτό και τέλος ότι περιορίζεται από ένα ανώτατο κι ένα κατώτερο όριο μεγέθους που μπορεί να μετρήσει ανάλογα και με την εκάστοτε στήλη. Η SEC οργανολογικά περιγράφεται από το σχήμα 11. [92,93]



**Σχήμα 11: Οργανολογία της SEC**

**Αντλία:** Ο ρόλος της αντλίας είναι να ωθεί την κινητή φάση και να δύναται να λειτουργήσει σε υψηλές πιέσεις έως και 6000psi. Ακόμη, η αντλία πρέπει να μπορεί να διατηρεί ένα σταθερό ρυθμό ροής.



Στήλες: Για οργανικούς διαλύτες συνήθως χρησιμοποιείται styragel ή τροποποιημένη silica. Για υδατικά διαλύματα χρησιμοποιούνται γέλες από υδροξυλιωμένους μεθακρυλικούς εστέρες ή από πολυ(προπυλενοξείδιο) ή silica τροποποιημένη με κατάλληλες ομάδες.

Ανιχνευτές: Ο ρόλος τους είναι να μετατρέπουν τη στιγμιαία συγκέντρωση του εξερχόμενου διαλύματος σε ένα ηλεκτρικό σήμα (mV), το σήμα αυτό έπειτα μεταφέρεται σε έναν υπολογιστή που το επεξεργάζεται και μέσω συγκεκριμένων λογισμικών το απεικονίζει, το καταγράφει και το ερμηνεύει.

Ένας ανιχνευτής που μπορεί να λειτουργήσει για πολλά διαφορετικά είδη δειγμάτων είναι το διαφορικό διαθλασίμετρο (Differential Refractive Index, DRI, detector). Χρησιμοποιεί μια οπτική κυψελίδα χωρισμένη στα δύο. Το ένα κομμάτι της έρχεται σε επαφή με την κινητή φάση που περιέχει το δείγμα και το άλλο έρχεται σε επαφή με ένα διάλυμα αναφοράς που περιέχει μόνο το διαλύτη της κινητής φάσης χωρίς δείγμα. Το σήμα του DRI είναι, από ένα μοριακό βάρος και πάνω, ευθέως ανάλογο με το μοριακό βάρος. Ο ανιχνευτής DRI επηρεάζεται πάρα πολύ από τη θερμοκρασία αφού ο δείκτης διάθλασης αλλάζει σημαντικά με τη θερμοκρασία. Επίσης, προϋπόθεση για να υπάρξει σήμα μέσω του DRI είναι το διάλυμα να έχει διαφορετικό δείκτη διάθλασης από τον καθαρό διαλύτη. Αυτό είναι και το είδος ανιχνευτή που χρησιμοποιήθηκε για τα χρωματογραφήματα SEC που περιλαμβάνονται στην παρούσα εργασία.

Άλλα είδη ανιχνευτών είναι ο ανιχνευτής φασματοφωτομέτρου UV-Vis, ο ανιχνευτής IR, ο ιξωδομετρικός ανιχνευτής και ο ανιχνευτής σκέδασης ακτίνων λέιζερ σε μικρές γωνίες. <sup>[94]</sup>

## **2.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR)**

Σήμερα ο όρος υπέρυθρη ακτινοβολία είναι γνωστός ευρέως ιδιαίτερα λόγω των εφαρμογών της ακτινοβολίας αυτής στην φωτογραφία, στη μαγειρική, στην κινητή τηλεφωνία και αλλού. Ωστόσο, μέχρι και το 1800 η περιοχή του υπέρυθρου δεν είχε καν αναγνωριστεί ως ξεχωριστή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτή η ανακάλυψη έγινε από έναν αστρονόμο, τον William Herschel, καθώς μετρούσε την παραγωγή θερμότητας από το ηλιακό φως. Εκείνη την περίοδο, όμως, λόγω αδυναμίας κατασκευής κατάλληλων ανιχνευτών, η μελέτη της επίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας στα υλικά δεν είχε σημειώσει ιδιαίτερη πρόοδο. Έναν αιώνα αργότερα, ήρθε η εκτενής μελέτη του William Coblentz, ο οποίος μέτρησε τα φάσματα IR εκατοντάδων οργανικών κι ανόργανων ενώσεων. Τα πρώτα φασματοφωτόμετρα IR κατασκευάστηκαν γύρω στο 1930. Η εμπορική

παραγωγή τους που ακολούθησε είχε πολύ μεγάλη ζήτηση. Σε αυτό έπαιξε σημαντικό ρόλο κι η ανάγκη της βιομηχανίας σύνθεσης ελαστομερών για γρήγορες αναλυτικές τεχνικές. Αυτή η ανάπτυξη στο χώρο της φασματοσκοπίας IR πυροδότησε και πολλές θεωρητικές μελέτες γύρω από τα χαρακτηριστικά των φασμάτων IR. Ένα μεγάλο βήμα έγινε, επίσης, με την ανάπτυξη του αισθητήρα θερμοζεύγους προς τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα. Μέχρι το 1950 η φασματοσκοπία IR είχε καθιερωθεί τόσο στον ακαδημαϊκό όσο και στο βιομηχανικό χώρο.

Ένα σημείο ορόσημο στην ιστορία της φασματοσκοπίας IR ήταν ο ερχομός των φασματοφωτομέτρων μετασχηματισμού Fourier. Το 1891 ο λόρδος Rayleigh αναγνώρισε ότι τα αποτελέσματα του συμβολομέτρου μπορούσαν να μετατραπούν σε φάσμα μέσω μιας μαθηματικής διαδικασίας που είχε αναπτυχθεί εβδομήντα χρόνια νωρίτερα από τον Fourier. Ωστόσο, μέχρι και το 1949 δεν είχε επιτευχθεί η μαθηματική μετατροπή του αποτελεσματος από ένα συμβολόμετρο σε πλήρες φάσμα. Αυτή η ανακάλυψη βρήκε εφαρμογή και στη φασματοσκοπία IR. Όταν μάλιστα το 1964 οι Cooley και Tukey ανέπτυξαν έναν γρήγορο αλγόριθμο μετασχηματισμού Fourier, ο χρόνος για να λάβει χώρα ο μετασχηματισμός από έναν υπολογιστή έφτασε τα λίγα δευτερόλεπτα. Σύντομα αναπτύχθηκαν εμπορικά διαθέσιμα φασματοφωτόμετρα IR που ήταν απευθείας συνδεδεμένα με έναν μικροϋπολογιστή που αξιοποιούσε τον αλγόριθμο μετασχηματισμού Fourier. [95]

Η χρήση οργάνων μετασχηματισμού Fourier οδήγησε στην ταχεία μέτρηση ασθενών σημάτων που είναι γνωστή με τον όρο πλεονέκτημα Jacquinet. Το πλεονέκτημα αυτό οφείλεται στο ότι τα όργανα μετασχηματισμού Fourier αποτελούνται από λίγα οπτικά μέσα και δεν υπάρχουν σχισμές που εξασθενίζουν την ακτινοβολία. Έτσι, ο λόγος σήμα προς θόρυβος είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές. Ακόμη, τα όργανα μετασχηματισμού Fourier παρέχουν πολύ υψηλή διακριτική ικανότητα κι επαναληψιμότητα ως προς τον κυματαριθμό. Αυτό είναι ένα ιδιαίτερα χρήσιμο χαρακτηριστικό για την μελέτη των πολυμερών όπου συχνά ταινίες απορρόφησης αλληλεπικαλύπτονται. Τέλος, οι μετρήσεις είναι πολύ πιο γρήγορες αφού οι πληροφορίες που περιέχονται στην ακτινοβολία φτάνουν συγχρόνως στον ανιχνευτή. [89]

Όπως σε όλα τα ήδη φασματοσκοπίας έτσι και εδώ υπάρχει μελέτη της αλληλεπίδρασης της ύλης που μελετάται με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Συγκεκριμένα, στην φασματοσκοπία IR μελετάται η αλληλεπίδραση της ύλης με την υπέρυθρη ακτινοβολία ( $\lambda=0.75-1000\mu\text{m}$ ). Αυτό το είδος ακτινοβολίας προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων δόνησης και περιστροφής του μορίου. Ένα μόριο απορροφά στο υπέρυθρο όταν η διπολική του ροπή μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, εναλλακτικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Μεγαλύτερη μεταβολή της διπολικής ροπής

συνεπάγεται ισχυρότερη απορρόφηση. Οι δονήσεις διακρίνονται σε δονήσεις τάσης (stretching) και κάμψης (bending). Στις μεν υπάρχει αλλαγή της απόστασης μεταξύ των ατόμων που συνδέονται μέσω ενός δεσμού, ενώ στις δε υπάρχει μεταβολή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών. [90]

Στην Επιστήμη Πολυμερών μέσω της φασματοσκοπίας IR μπορούν να προκύψουν ποικίλα συμπεράσματα για την ύπαρξη ακραίων ομάδων ή προσμίξεων σε ένα πολυμερές, για το είδος του πολυμερούς, για το βαθμό διακλάδωσης, χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την κρυσταλλικότητά του, για τη διαμόρφωση της αλυσίδας στο χώρο (ζιγκ ζαγκ-έλικες), για τη μικροδομή του ή για την ύπαρξη ενδομοριακών ή διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αλλά και για πολλά άλλα χαρακτηριστικά του. [96]

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο αποτελείται από μία πηγή που εκπέμπει σε όλο το εύρος του υπερύθρου, έναν επιλογέα μήκους κύματος, έναν μεταλλάκτη κι ένα οπτικό σύστημα κατόπτρων.

Τα φασματοφωτόμετρα μετασχηματισμού Fourier, ωστόσο, ανήκουν στα πολυπλεκτικά όργανα στα οποία υπάρχει η δυνατότητα συγκέντρωσης των πληροφοριών που εμπεριέχει η ακτινοβολία χωρίς ανάλυση ή φιλτράρισμα (μονοχρωμάτωρας) της ακτινοβολίας ώστε να απομονωθεί το επιθυμητό μήκος κύματος. Ένα βασικό φασματοφωτόμετρο μετασχηματισμού Fourier αξιοποιεί κάποια πηγή IR, που εκπέμπει ακτινοβολία όλων των συχνοτήτων. Η ακτινοβολία, εν συνεχεία, ανακλάται σε ένα συμβολόμετρο όπου διαμορφώνεται μέσω κινούμενου κατόπτρου. Έπειτα, μέσω σταθερών κατόπτρων ανακλάται κι οδηγείται στην περιοχή του δείγματος. Ακολουθώντας, συναντά τον μεταλλάκτη όπου το σήμα αποθηκεύεται με τη μορφή συμβολογράμματος. [89]

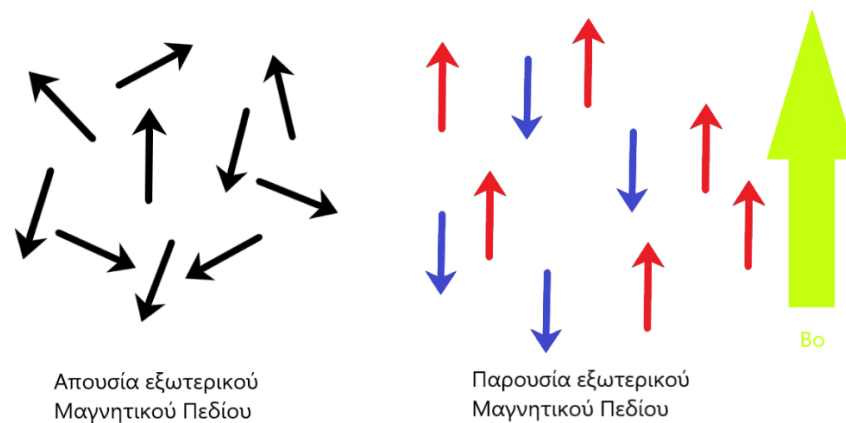
### **2.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Τα πρώτα φάσματα NMR απουσία διαλύτη καταγράφηκαν το 1946 από τους Bloch, Hansen και Packard στο Stanford και από τους Purcell, Torrey και Pound στο Harvard. Μέσα σε λίγα χρόνια η σημασία αυτών των ευρημάτων αναγνωρίστηκε σε τέτοιο βαθμό ώστε το 1952 οι Bloch και Purcell έλαβαν το βραβείο Nobel Φυσικής. Τα τελευταία εξήντα χρόνια η φασματοσκοπία NMR έχει μετατραπεί σε ένα απαραίτητο εργαλείο για τα περισσότερα επιστημονικά εργαστήρια. Οι εφαρμογές της συναντώνται στην αναλυτική χημεία, στη μελέτη φαινομένων όπως η κινητική ή η υπεραγωγιμότητα, στη δομική βιολογία (όπου συναγωνίζεται την κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ), στη διαγνωστική ραδιολογία, στη μελέτη

του μεταβολισμού διάφορων οργανισμών, στη μελέτη των υλικών είτε αυτά περιλαμβάνουν μικρά μόρια, είτε μακρομόρια, αλλά και σε μία σειρά από άλλους αναρίθμητους τομείς. Ωστόσο, η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας NMR δε σταματά. Το 1991 ξανά το αντικείμενο του NMR προτείνεται για κάποιο Nobel, αυτό της Χημείας, με υποψήφιο τον Richard Ernst για τη δουλειά του στο FT-NMR, ο οποίος και κερδίζει το βραβείο. Το 2002 ο Kurt Wüthrich διακρίνεται, ξανά με το Nobel Χημείας για τη μελέτη της τρισδιάστατης δομής πρωτεϊνών σε διάλυμα μέσω της τεχνικής NMR. Η έλευση της φασματοσκοπίας NMR έφερε σημαντικές διευκολύνσεις στην εξέλιξη των θετικών επιστημών και σήμερα αποτελεί μία από τις πλέον χρήσιμες μεθόδους χαρακτηρισμού χημικών ενώσεων. [97,98]

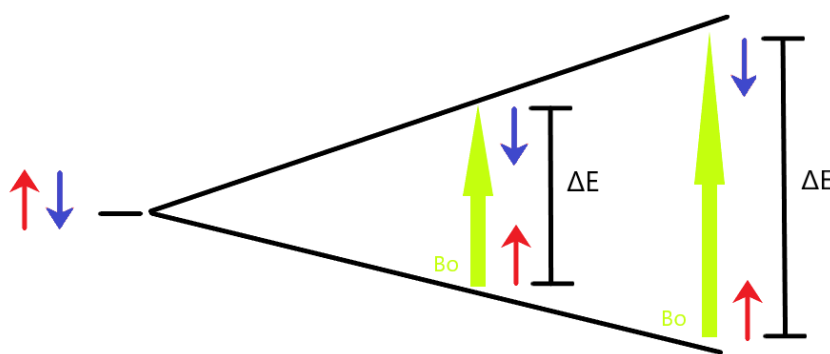
Συγκεκριμένα, στην Επιστήμη Πολυμερών χρησιμοποιείται για την εύρεση της σύστασης των συμπολυμερών, του μοριακού βάρους, της κινητικής του πολυμερισμού, του βαθμού διακλάδωσης, της μικροδομής (τακτικότητα, προσανατολισμός και γεωμετρική ισομέρεια δομικών μονάδων), της διαμόρφωσης της μακροαλυσίδας στο χώρο ή και της σύστασης των φάσεων. Υπάρχουν και περιπτώσεις όπου το NMR χρησιμοποιείται για τη χημική ταυτοποίηση των πολυμερών. Παράλληλα, είναι δυνατό να μελετηθεί και η δυναμική κάποιων μακρομορίων σε διάλυμα ή σε στερεά κατάσταση. Μέσω τέτοιων μελετών έχει μελετηθεί η κινητικότητα των ελεύθερων άκρων σε δένδριμερή. Όλες αυτές οι δυνατότητες είναι φυσικά εφικτές μόνο υπό κατάλληλες προϋποθέσεις και χρησιμοποιώντας κατάλληλους διαλύτες και όργανα. Πού βασίζεται, λοιπόν, η λειτουργία αυτής της πολύτιμης φασματοσκοπικής μεθόδου; [99]

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), γενικά, μελετά την αλληλεπίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και μιας σειράς από πυρήνες ατόμων όπως για παράδειγμα  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , με τους πυρήνες  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  να είναι οι πιο χρήσιμοι. Ένας πυρήνας που διαθέτει περιττό αριθμό πρωτονίων ή/και νετρονίων εμφανίζει πυρηνικό spin (ιδιοπεριστροφή). Το περιστρεφόμενο πρωτόνιο, εάν θεωρήσουμε την περίπτωση του  $^1\text{H}$  δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο που λέγεται μαγνητική ροπή με άξονα κάθετο στη κατεύθυνση περιστροφής. Η μαγνητική ροπή του περιστρεφόμενου πρωτονίου μοιάζει με το μαγνητικό πεδίο ενός ευθύγραμμου μαγνήτη. Απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου τα πυρηνικά spin προσανατολίζονται τυχαία. Όταν, όμως, ένας πυρήνας σαν αυτόν που περιγράφηκε, τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, τότε η μαγνητική ροπή και το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο παρουσιάζουν κβαντισμένη αλληλεπίδραση όπου η μαγνητική ροπή πρέπει είτε να προσανατολιστεί ομόρροπα προς το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο (α κατάσταση spin), είτε αντίρροπα (β κατάσταση spin).



**Σχήμα 12: Διάταξη πυρηνικών spin απουσία και παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου**

Οι δύο καταστάσεις δεν είναι ισοδύναμες ενεργειακά κι υπάρχει μια διαφορά ενέργειας  $\Delta E$  με την ομόρροπη κατάσταση να βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα. Η τιμή της  $\Delta E$  σχετίζεται με την ισχύ του εξωτερικού πεδίου και δίνεται από την εξίσωση  $\Delta E = \gamma \cdot (h/2\pi) \cdot B_0$ , όπου  $B_0$  η ισχύς του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου,  $h$  η σταθερά του Planck και  $\gamma$  μία σταθερή για κάθε εξεταζόμενο πυρήνα ποσότητα που ονομάζεται μαγνητογυρικός λόγος. Όταν ο πυρήνας με μαγνητική ροπή ομόρροπη με το εξωτερικό πεδίο ακτινοβοληθεί με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένης συχνότητας (ίσης με τη  $\Delta E$ ), τότε μπορεί να αλλάξει φορά και να βρεθεί στην κατάσταση υψηλότερης ενέργειας (αναστροφή spin). Κατά την αναστροφή των πυρήνων λέμε ότι έχουν συντονιστεί με την ακτινοβολία που εφαρμόστηκε κι έτσι προκύπτει κι ο όρος μαγνητικός συντονισμός. Όταν εφαρμόζεται ισχυρό μαγνητικό πεδίο η συχνότητα της απαιτούμενης ακτινοβολίας ανήκει στην περιοχή των ραδιοκυμάτων.



**Σχήμα 13: Καταστάσεις του spin απουσία μαγνητικού πεδίου (αριστερά), παρουσία μικρότερου μαγνητικού πεδίου (μέση) και παρουσία μεγαλύτερου μαγνητικού πεδίου (δεξιά)**

Θα περίμενε κανείς ότι όλοι οι πυρήνες ενός μορίου θα συντονίζονται στην ίδια συχνότητα. Ευτυχώς, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει καθώς οι πυρήνες διαθέτουν συγκεκριμένο ηλεκτρονιακό περιβάλλον ο καθένας. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα παρουσία ηλεκτρομαγνητικού πεδίου

κυκλοφορεί με τρόπο τέτοιο ώστε προκύπτει τοπικό ασθενές μαγνητικό πεδίο που είναι αντίθετο του εξωτερικού. Αυτό λέγεται διαμαγνητισμός κι έχει ως συνέπεια να μην απορροφούν όλοι οι πυρήνες στην ίδια συχνότητα όταν συντονίζονται. Όταν το συνολικό μαγνητικό πεδίο, με το οποίο έρχεται σε επαφή ένας πυρήνας, είναι λίγο μικρότερο του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, λόγω της κίνησης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, τότε ο πυρήνας αυτός προασπίζεται από τα ηλεκτρόνια. Επειδή κάθε πυρήνας έχει διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον προασπίζεται λιγότερο ή περισσότερο. Για παράδειγμα, τα H του αρωματικού δακτυλίου είναι ιδιαίτερα αποπροασπισμένα γιατί η κίνηση του ηλεκτρονιακού νέφους του δακτυλίου προκαλεί ένα τοπικό μαγνητικό πεδίο που ενισχύει το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εκτός του δακτυλίου. Οι πυρήνες που διαθέτουν το ίδιο ηλεκτρονιακό (και μαγνητικό) περιβάλλον θεωρούνται ισοδύναμοι. Περισσότερη προάσπιση συνεπάγεται μικρότερη ενέργεια ώστε να υπάρξει συντονισμός κι άρα χαμηλότερη συχνότητα συντονισμού. Η συχνότητα συντονισμού ενός πυρήνα λέγεται και συχνότητα Larmor.

Είναι φανερό ότι από την φασματοσκοπία NMR δύναται να προκύψουν συμπεράσματα για το ηλεκτρονιακό περιβάλλον των πυρήνων με συνέπεια να προκύπτουν συμπεράσματα για τη δομή των μορίων. Μάλιστα, σε πολλές περιπτώσεις δύναται να προκύψουν και ποσοτικά συμπεράσματα ή συμπεράσματα γύρω από την ύπαρξη ευκίνητων υδρογόνων ή την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου, ιδίως στη φασματοσκοπία  $^1\text{H}$ .

Τα φάσματα NMR παριστάνονται σε γραφήματα όπου στον άξονα y παρουσιάζεται η ένταση της απορρόφησης και στον άξονα x η ισχύς του εφαρμοζόμενου πεδίου. Έτσι, το αριστερό τμήμα του γραφήματος ονομάζεται περιοχή χαμηλού πεδίου (χαμηλότερη προάσπιση, υψηλότερες συχνότητες) ενώ το δεξιό υψηλού πεδίου (υψηλότερη προάσπιση, χαμηλότερες συχνότητες). Για να προσδιοριστεί η θέση της απορρόφησης ενός πυρήνα στο γράφημα χρησιμοποιείται ένα σημείο αναφοράς. Παλιότερα χρησιμοποιούταν το TMS (τριμεθυλοσιλάνιο) που έχει 12 ισοδύναμα ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Έτσι, προέκυπτε μια κορυφή ισχυρής απορρόφησης σε υψηλά πεδία ώστε οι περισσότερες ενώσεις συντονίζονταν σε χαμηλότερα πεδία. Με βάση το TMS η θέση της απορρόφησης καθοριζόταν από έναν όρο ανεξάρτητο του εξωτερικού εφαρμοζόμενου πεδίου, τη χημική μετατόπιση. Η χημική μετατόπιση  $\delta$  ισούται με τον λόγο της παρατηρούμενης μετατόπισης ως προς το TMS σε Hz διά την λειτουργική συχνότητα του οργάνου σε Hz. Κορυφές υψηλότερης χημικής μετατόπισης παρατηρούνται στην περιοχή χαμηλού πεδίου.

Πολύ σημαντικός παράγοντας μελέτης στην φασματοσκοπία NMR είναι και η σχάση spin-spin στα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην αλληλεπίδραση ή σύζευξη γειτονικών πυρηνικών spin και μέτρο του είναι η σταθερά σύζευξης J. Μέσω αυτού του

φαινομένου είναι δυνατό να διακριθούν πολλαπλές (διασχισθείσες) κορυφές και να βρεθεί με ποιο τρόπο σχετίζονται μεταξύ τους ή με άλλους υπαρκτούς στο μόριο πυρήνες. Αυτό είναι πολύ χρήσιμο για το δομικό χαρακτηρισμό ενός μορίου. <sup>[100]</sup>

Σχετικά με την οργανολογία του NMR, γενικά ένα φασματομέτρο NMR αποτελείται από μία πηγή ραδιοσυχνοτήτων που αποτελεί το εφαρμοζόμενο πεδίο (μεταβαλλόμενο), έναν μαγνήτη (εξωτερικό ισχυρό πεδίο, σταθερό) κι έναν δέκτη ραδιοσυχνοτήτων που δέχεται το εκπεμπόμενο σήμα το οποίο εν συνεχεία ενισχύεται και καταγράφεται. Όταν τα εξωτερικά πεδία είναι ισχυρά, τότε χρησιμοποιούνται υπεραγωγιμα πηνία σε θερμοκρασία υγρού ηλίου. <sup>[93]</sup>

## Κεφάλαιο 3 Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών PS-b-PGMA και PGMA-b-PS-b-PGMA. Η σύνθεση των πολυμερών αυτών έγινε συνθέτοντας πρώτα τα πρόδρομα πολυμερή PS-b-PSMA και PSMA-b-PS-b-PSMA μέσω ανιοντικού πολυμερισμού, στα οποία εν συνεχεία οι ομάδες solketal υδρολύθηκαν με χρήση υδροχλωρικού οξέος.

Στα δισυσταδικά πολυμερή PS-b-PSMA, συντέθηκε πρώτα σε διαλύτη βενζόλιο η συστάδα του πολυστυρενίου από απαρχητή sec-BuLi. Έπειτα, η συστάδα αυτή αντέδρασε με DPE. Στη συνέχεια, σε διαλύτη THF στους  $-78^{\circ}\text{C}$  πολυμερίστηκε το SMA από το μακροαπαρχητή PS-DPE-Li<sup>+</sup> χρησιμοποιώντας και LiCl. Ο πολυμερισμός τερματίστηκε με απαερωμένη μεθανόλη. Με αυτό τον τρόπο συντέθηκε μία σειρά πολυμερών με διαφορετικά μοριακά βάρη και συστάσεις. Στη συνέχεια, στα πολυμερή αυτά υδρολύθηκαν οι solketal ομάδες με χρήση υδροχλωρικού οξέος και προέκυψαν τα επιθυμητά πολυμερή PS-b-PGMA.

Επίσης, με παρόμοιο τρόπο συντέθηκε ένα δείγμα PSMA-b-PS-b-PSMA. Αρχικά, έγινε σε βενζόλιο ο πολυμερισμός του πολυστυρενίου από το διδραστικό απαρχητή DLI κι έπειτα τα ενεργά κέντρα της συστάδας αντέδρασαν με DPE. Σε διαλύτη THF στους  $-78^{\circ}\text{C}$  πολυμερίστηκε το SMA από το διδραστικό μακροαπαρχητή <sup>+</sup>Li <sup>-</sup>DPE-PS-DPE<sup>-</sup> Li<sup>+</sup>. Έτσι, προέκυψε το PSMA-b-PS-b-PSMA. Οι solketal ομάδες του συμπολυμερούς υδρολύθηκαν χρησιμοποιώντας υδροχλωρικό οξύ και προέκυψε το PGMA-b-PS-b-PGMA.

Όλοι οι πολυμερισμοί κι οι καθαρισμοί των αντιδραστηρίων έγιναν χρησιμοποιώντας τεχνικές υαλουργίας κι υψηλού κενού ώστε να εξαλειφθεί η πιθανότητα ύπαρξης υγρασίας, ατμοσφαιρικού αέρα ή ανεπιθύμητων προσμίξεων που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε πρόωρους τερματισμούς.

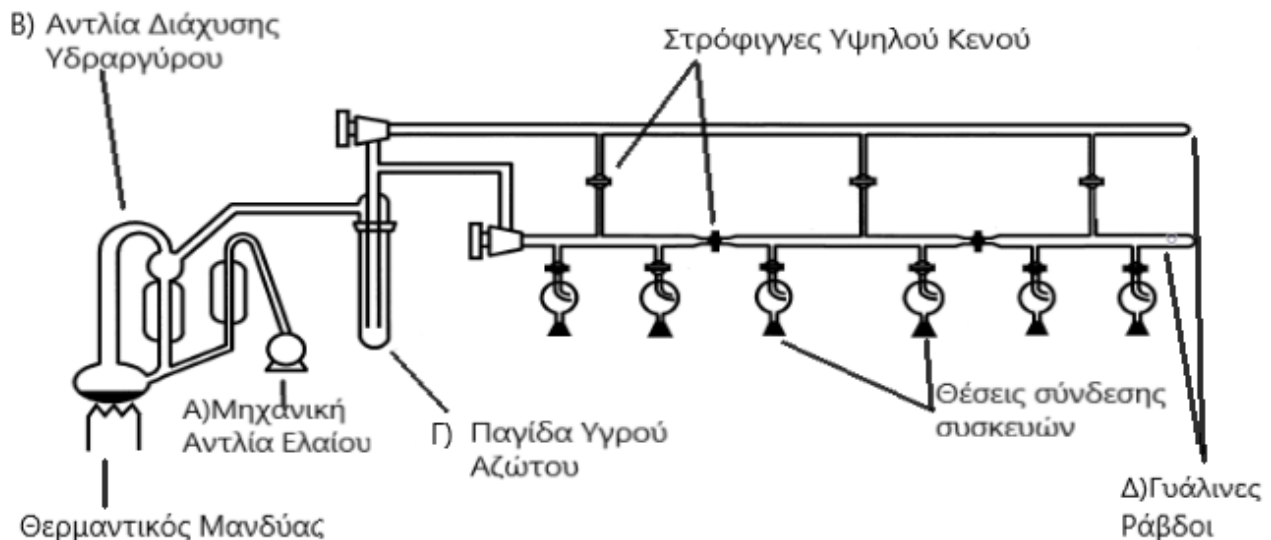
Τέλος, έγιναν και κάποια πειράματα ριζικού πολυμερισμού στα οποία με απαρχητή AIBN συντέθηκαν σε διαλύτη THF στατιστικά συμπολυμερή του τύπου PMMA-co-PMAA. Σε ορισμένα από αυτά χρησιμοποιήθηκε TBMA ως πρόδρομο μονομερές του MAA. Σε αυτή την περίπτωση, μετά τον πολυμερισμό οι μονάδες TBMA υδρολύθηκαν με υδροχλωρικό οξύ προς MAA.



### 3.2 Τεχνικές Υψηλού Κενού

Για την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές υψηλού κενού. Έτσι, όλες οι διαδικασίες έλαβαν χώρα σε υψηλό κενό της τάξης των  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mmHg με τη βοήθεια της γραμμής υψηλού κενού.

#### 3.2.1 Γραμμή Υψηλού Κενού



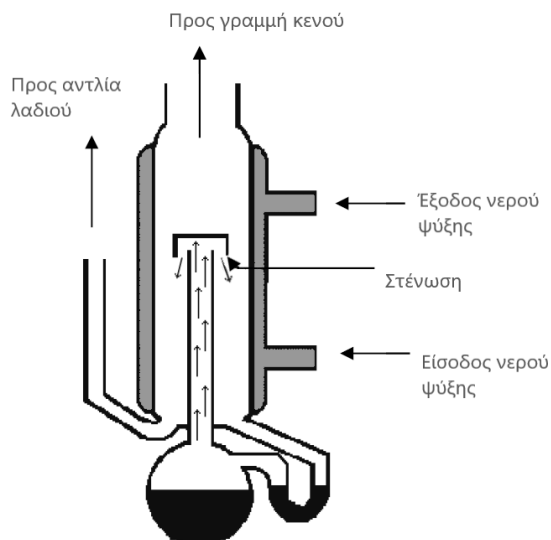
Εικόνα 6: Γραμμή Υψηλού Κενού

Η γραμμή υψηλού κενού είναι μία συνδεσμολογία που αποτελείται από τα παρακάτω μέρη: A) Μία μηχανική αντλία ελαίου, B) Μία αντλία διάχυσης υδραργύρου, Γ) Μία παγίδα υγρού αζώτου, Δ) Μία άνω και μία κάτω γυάλινη ράβδο (Pyrex) και στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflo HP 10mm,  $10^{-8}$  mmHg) που συνδέουν τα παραπάνω μέρη.

Η μηχανική αντλία ελαίου δημιουργεί ένα αρχικό κενό στο σύστημα της τάξης των  $10^{-1}$  mmHg που είναι απαραίτητο ώστε να επιτευχθεί η απόσταξη του Hg σε μία σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Παράλληλα, ο Hg θερμαίνεται από το θερμαντικό μανδύα. Ο υδράργυρος αποστάζει κι οι ατμοί του επαναυγροποιούνται με τη βοήθεια ενός ψυκτήρα στον οποίο ρέει νερό βρύσης. Στη συνέχεια, οι σταγόνες υδραργύρου ενσωματώνονται και πάλι στο θερμαινόμενο κομμάτι της αντλίας διάχυσης υδραργύρου κι επαναποστάζουν.

Η δημιουργία κενού προκύπτει όταν τα μόρια υδραργύρου αναγκάζονται να διέλθουν μέσα από τις ειδικά διαμορφωμένες στενώσεις που υπάρχουν εντός του ψυκτήρα, που οδηγούν στην αύξηση της ταχύτητας ροής του. Αυτό έχει ως συνέπεια, σύμφωνα με την αρχή του Bernoulli να μειώνεται η πίεση με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται ένα τελικό κενό της τάξης

των  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mmHg στη γραμμή κενού. Παράλληλα, καθώς τα μόρια υδραργύρου κατέρχονται συμπαρασύρουν μόρια αέρα που μπορεί να εισέρχονται από τη γραμμή κενού και τα διώχνουν εν τέλει προς την αντλία ελαίου. Ωστόσο, εάν μεγάλη ποσότητα αέρα εισέρθει απότομα στην αντλία ελαίου μπορεί να επηρεάσει την λειτουργικότητά της.



**Εικόνα 7: Αντλία διάχυσης υδραργύρου**

Πολύ σημαντικός είναι και ο ρόλος της παγίδα υγρού αζώτου σε μία γραμμή κενού. Στην παγίδα αυτή συμπυκνώνονται με τη βοήθεια υγρού αζώτου, τυχόν πτητικά μόρια που εναλλακτικά θα έρχονταν σε επαφή με τον υδράργυρο οξειδώνοντάς τον ή με τα λάδια της μηχανικής αντλίας ελαίου δυσχεραίνοντας τη δημιουργία κενού.

Οι στρόφιγγες δίνουν τη δυνατότητα απομόνωσης συγκεκριμένων τμημάτων της γραμμής. Οι συσκευές κι οι φιάλες προσαρμόζονται στη γραμμή μέσω κατάλληλων εσμουρισμάτων. Έτσι, μπορούμε να εξασφαλίσουμε πτώση πίεσης και ύπαρξη υψηλού κενού εντός των συσκευών αυτών. Ακόμη, μέσω της γραμμή κενού δύναται να γίνει και απαέρωση των υγρών που περιέχουν.

Πολύ συχνά εκτός από απαερώσεις γίνονται και διάφορες αποστάξεις στη γραμμή κενού. Αυτό τις περισσότερες φορές γίνεται απομονώνοντας ένα τμήμα της γραμμής υπό κενό στο οποίο είναι συνδεδεμένες μία φιάλη που περιέχει το αποσταζόμενο υγρό υπό ανάδευση και θέρμανση και μία φιάλη υποδοχής όπου συμπυκνώνονται οι ατμοί του. Η θέρμανση της φιάλης απ' όπου αποστάζει το υγρό δε πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σημείου ζέσεως του, γιατί δεδομένου ότι υπό κενό τα υγρά ζέουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε βίαιο βρασμό.

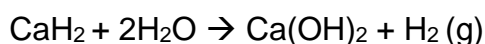
Προτού ξεκινήσει μία διαδικασία απόσταξης ή απαέρωσης στη γραμμή κενού, ελέγχονται οι συσκευές που θα χρησιμοποιηθούν για την ύπαρξη μικροσπών που επιτρέπουν την είσοδο αέρα κι υγρασίας. Αυτό γίνεται χρησιμοποιώντας ένα σπινθηριστή (tesla-coil). Με το σπινθηριστή δύναται, ακόμη, να ελεγχθεί η ύπαρξη αέρα εντός της γραμμής κενού. [101,102]

### **3.2.2 Καθαρισμός Διαλυτών**

#### **Καθαρισμός Βενζολίου**

Το βενζόλιο χρησιμοποιείται ως διαλύτης πολυμερισμού ή ως διαλύτης στις συσκευές αραίωσης των απαρχητών και άλλων αντιδραστηρίων όπως είναι ορισμένα αντιδραστήρια σύζευξης, για παράδειγμα. Έτσι, είναι σημαντικό για να προχωρήσει σωστά ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού, το βενζόλιο που θα χρησιμοποιηθεί να έχει προηγουμένως υποστεί τον κατάλληλο καθαρισμό. Ο καθαρισμός του βενζολίου γίνεται ως εξής:

Υψηλής καθαρότητας εμπορικά διαθέσιμο βενζόλιο, απαλλαγμένο από θειοφαίνιο, προστίθεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) το οποίο αντιδρά με την υγρασία που περιέχει ο διαλύτης. Ο διαλύτης αφήνεται στην φιάλη με το υδρίδιο του ασβεστίου για τουλάχιστον ένα βράδυ υπό ανάδευση.



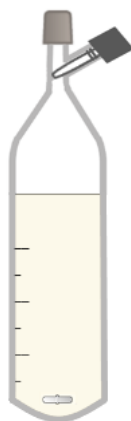
**Σχήμα 14: Αντίδραση  $\text{CaH}_2$  με την υγρασία**

Στη συνέχεια, η φιάλη συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού και το περιεχόμενό της απαερώνεται μέσω τουλάχιστον δύο κύκλων παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης. Για το πάγωμα του διαλύτη χρησιμοποιείται υγρό άζωτο, ενώ για την επανυγροποίηση χρησιμοποιείται υδατόλουτρο. Αυτή η διαδικασία βασίζεται στο ότι καθώς ένα υγρό στερεοποιείται, η ικανότητά του να διαλύει αέρια μειώνεται σημαντικά, ενώ παράλληλα έχουμε τεράστια μείωση της τάσης ατμών του. Έτσι, εξασφαλίζεται η αποτελεσματικότητα της απαέρωσης, ενώ συνάμα δεν έχουμε σημαντικές απώλειες ποσότητας διαλύτη. Τέλος, το βενζόλιο αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού και περιέχει από πριν κανονικό βουτυλολίθιο (n-BuLi). Κάθε τόσο η απόσταξη διακόπτεται και το περιεχόμενο του κυλίνδρου παγώνεται καλά κι απαερώνεται προτού συνεχιστεί και πάλι η απόσταξη διαλύτη εντός του. Στο τέλος, ο κύλινδρος σφραγίζεται μέσω της στρόφιγγας που φέρει κι έτσι ο διαλύτης φυλάσσεται υπό κενό. Προκειμένου το n-BuLi να αντιδράσει με τα ίχνη υγρασίας που έχουν απομείνει αλλά και τυχόν άλλες προσμίξεις που

θα μπορούσαν να τερματίσουν έναν ανιοντικό πολυμερισμό, αφήνεται υπό ανάδευση με το βενζόλιο για ένα βράδυ. Στους κυλίνδρους αποθήκευσης βενζολίου που περιέχουν n-BuLi ως αντιδραστήριο καθαρισμού, η σταδιακή μεταβολή του χρώματος του διαλύματος από διαυγές- ανοιχτό κίτρινο προς έντονο κίτρινο ή και το θόλωμα, είναι ένδειξη μη-καθαρότητας.

Η πρότερη προσθήκη n-BuLi στο βαθμονομημένο κύλινδρο γίνεται υπό ροή Αργού ούτως ώστε να εξασφαλιστούν αδρανείς συνθήκες και να μην αντιδράσει το n-BuLi με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το n-BuLi επιλέγεται για τον καθαρισμό του βενζολίου γιατί όντας απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού, έχει τη δυνατότητα να αντιδρά με οποιαδήποτε πρόσμιξη θα μπορούσε να απενεργοποιήσει τα καρβανιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό. Έτσι, όταν βενζόλιο αποσταχθεί από τον κύλινδρο αυτό σε μία συσκευή ανιοντικού πολυμερισμού δε θα υπάρχει ο κίνδυνος να φέρει προσμίξεις που θα επηρεάσουν τον πολυμερισμό.

Σε κάποιες περιπτώσεις, αντί για n-BuLi χρησιμοποιείται μίγμα n-BuLi-στυρενίου που ουσιαστικά δίνει ζωντανό πολυστυρυλολίθιο. Σε αυτές τις περιπτώσεις το διάλυμα αποκτά πορτοκαλί ή και σκούρο κόκκινο χρώμα, αναλόγως το μοριακό βάρος του ζωντανού πολυστυρυλολιθίου και τη συγκέντρωσή του στο διάλυμα. Στους κυλίνδρους αποθήκευσης βενζολίου που περιέχουν PSLi ως αντιδραστήριο καθαρισμού, ο σταδιακός αποχρωματισμός του διαλύματος είναι ένδειξη μη καθαρότητας. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή προτιμάται λιγότερο γιατί το n-BuLi είναι δραστικότερο από το ζωντανό πολυστυρυλολίθιο.



**Εικόνα 8: Αναπαράσταση κυλίνδρου φύλαξης καθαρών διαλυτών**

### Καθαρισμός Εξανίου

Το εξάνιο χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης απαρχητών ή άλλων αντιδραστηρίων που μπορεί να προστεθούν σε ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού, όπως είναι για

παράδειγμα το 1,1'-δифαινυλο-αιθυλένιο (DPE). Η διαδικασία καθαρισμού του είναι αντίστοιχη με αυτή του βενζολίου. Δηλαδή, αρχικά μία ποσότητα εξανίου αφήνεται για ένα βράδυ σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου υπό ανάδευση. Έπειτα, απαερώνεται με τον τρόπο που περιγράφηκε και για το βενζόλιο κι ύστερα αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που φέρει κατάλληλη στρόφιγγα και στον οποίο έχει προηγουμένως προστεθεί αρκετή ποσότητα n-BuLi κατά τον τρόπο που αναφέρθηκε παραπάνω. Για τον καθαρισμό του εξανίου δε μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε πολυστυρολολίθιο γιατί δεν είναι διαλυτό σε αυτό το διαλύτη.

### Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF)

Το THF χρησιμοποιείται ως διαλύτης πολυμερισμού ή ως διαλύτης για ορισμένα αντιδραστήρια που μπορεί να χρειαστεί να προστεθούν σε έναν πολυμερισμό, όπως είναι το χλωριούχο λίθιο. Επίσης, συχνά χρησιμοποιείται ως πολικό πρόσθετο σε πειράματα ανιοντικού πολυμερισμού. Κάτι τέτοιο βοηθά στο να μειωθεί ο βαθμός συσσωμάτωσης των ιοντικών ζευγών που υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτό μπορεί να αλλάζει την κινητική της αντίδρασης και να επηρεάζει τη μικροδομή, αλλά κρίνεται απαραίτητο όταν για παράδειγμα έχουμε κάποιο διδραστικό απαρχητή οπότε υπάρχει μεγαλύτερη συσσωμάτωση. Το THF ουσιαστικά επιδιαλυτώνει ευκολότερα τα κατιόντα λιθίου λόγω του οξυγόνου που φέρει και με αυτό τον τρόπο τα ιοντικά ζεύγη που εναλλακτικά θα ήταν συσσωματωμένα περνούν πιο εύκολα στην επιδιαλυτωμένη τους μορφή. Έτσι, τα ελεύθερα στο διάλυμα καρβανιόντα είναι πιο δραστικά για να συμμετέχουν στον πολυμερισμό. Τέλος, σε κάποιες περιπτώσεις το THF χρησιμοποιείται επίτηδες ως πολικό πρόσθετο όταν θέλουμε να έχουμε έλεγχο της μικροδομής κατά τον πολυμερισμό διενίων αφού έχει βρεθεί ότι αυξάνει το ποσοστό σε βινυλικές πλευρικές ομάδες στα τελικά πολυμερή. Με βάση τα παραπάνω είναι σαφές ότι το THF θα πρέπει να καθαρίζεται με τρόπο κατάλληλο ούτως ώστε να μην επηρεάζει αρνητικά ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού. Αυτό επιτυγχάνεται ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία:

Εμπορικά διαθέσιμο THF, που περιέχει BHT ως σταθεροποιητή, τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου κι αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Στη συνέχεια, η φιάλη συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού κι απαερώνεται μέσω κύκλων παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο για το πάγωμα κι υδατόλουτρο για την επανυγροποίηση. Έπειτα, ο διαλύτης αποστάζεται σε άλλη φιάλη που έχει προσαρμοστεί στη γραμμή υψηλού κενού και η οποία περιέχει λεπτά διαμερισμένο

μεταλλικό νάτριο ούτως ώστε όποια ίχνη υγρασίας δεν αντέδρασαν με το υδρίδιο του ασβεστίου να αντιδράσουν με το σαφώς δραστικότερο νάτριο. Μόλις ολοκληρωθεί η απόσταξη του THF από την φιάλη με το  $\text{CaH}_2$  στην φιάλη με το Na, ο διαλύτης παγώνεται καλά, απαερώνεται άλλη μία φορά, επανυγροποιείται κι αφήνεται υπό ανάδευση με το Na έως την επομένη.

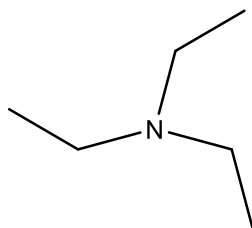
Το νάτριο που χρησιμοποιείται πρέπει προηγουμένως να έχει απαλλαγθεί από τα οξειδία που φέρει στην επιφάνειά του και να έχει διαμεριστεί σε μικρά κομμάτια, εναλλακτικά θα μειωθεί κατά πολύ η επιφανειακή δραστικότητά του και δε θα αντιδράσει ικανοποιητικά με τα ίχνη υγρασίας. Κατά τη διάρκεια αυτής της κατεργασίας το Na βρίσκεται εντός κάψας με διαλύτη εξάνιο που διαβρέχει όλη την επιφάνεια του γιατί υπάρχει κίνδυνος βίαιης αντίδρασής του με την υγρασία της ατμόσφαιρας.

Το τελικό στάδιο της διαδικασίας καθαρισμού του THF περιλαμβάνει την απόσταξή του από την φιάλη με το μεταλλικό νάτριο σε φιάλη που περιέχει κράμα Na:K σε αναλογία 1:3. Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη, ο διαλύτης αφήνεται με το κράμα των μετάλλων υπό ανάδευση για μία ημέρα. Μετά από λίγη ώρα ανάδευσης ο διαλύτης αποκτά ένα έντονο μπλε χρώμα που είναι ένδειξη καθαρότητας. Η φιάλη αποθήκευσης του THF φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού ώστε στο τέλος της απόσταξης, κι αφού απαερωθεί και πάλι πλήρως ο διαλύτης, να αποθηκευτεί το καθαρό κι απαερωμένο THF υπό κενό.



**Εικόνα 9:** Φωτογραφία φιάλης φύλαξης καθαρού THF

### Καθαρισμός τριαιθυλαμίνης (TEA)



**Σχήμα 15: Τριαιθυλαμίνη**

Η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιείται συχνά σε αντιδράσεις όπου απαιτείται η δέσμευση του υδροχλωρικού οξέος. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αντίδραση εστεροποίησης από ακυλοχλωρίδιο και αλκοόλη. Όταν προστίθεται η τριαιθυλαμίνη, το HCl, το οποίο παράγεται από την αντίδραση, δεσμεύεται από αυτή καθώς σχηματίζεται η υδροχλωρική τριαιθυλαμίνη (triethylamine hydrochloride). Αυτό είναι απαραίτητο προκειμένου η αντίδραση να προχωρήσει ποσοτικά. Το αλάτι, εν συνεχεία, απομακρύνεται με μία απλή διήθηση.

Παράλληλα, είναι σημαντικό να χρησιμοποιηθεί μία τρι-υποκατεστημένη αμίνη σε μία τέτοια αντίδραση, εναλλακτικά έχουμε αμινόλυση του ακυλοχλωριδίου και σχηματισμό αμιδίου. Το να καθαριστούν και να ξηρανθούν οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν σε μία αντίδραση τέτοιας εστεροποίησης είναι γενικά απαραίτητο καθώς τα ακυλοχλωρίδια είναι ευαίσθητα στην υγρασία που τα υδρολύει αλλά και σε άλλες ανεπιθύμητες προσμίξεις.

Για τον καθαρισμό της η τριαιθυλαμίνη αρχικά τοποθετείται σε φιάλη με CaH<sub>2</sub> κι αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Την επομένη, αφού απαερωθεί με τρεις κύκλους παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης, αποστάζεται σε φιάλη που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού και περιέχει λεπτά διαμερισμένο μεταλλικό νάτριο. Τέλος, απαερώνεται άλλη μία φορά, επανυγροποιείται και σφραγίζεται υπό κενό μέσω της στρόφιγγας που διαθέτει. Έπειτα, αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 4 ώρες με το μεταλλικό νάτριο ούτως ώστε να αντιδράσουν όποια ίχνη υγρασίας ενδέχεται να περιέχει ακόμη.

### Διχλωρομεθάνιο (DCM)

Το διχλωρομεθάνιο χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης σε αντιδράσεις εστεροποίησης όπως είναι αυτή που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο γιατί είναι ένας πολικός απρωτικός διαλύτης. Οι αντιδράσεις αυτές απαιτούν να μη χρησιμοποιείται πρωτικός διαλύτης γιατί ενδέχεται να κάνει δεσμούς υδρογόνου με την αλκοόλη μειώνοντας την πυρρηνοφιλικότητά της. Παράλληλα, ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει μετακίνηση

ιόντων, άρα ένας πολικός διαλύτης προτιμάται, ενώ επίσης το DCM είναι συνήθως καλός διαλύτης για όλα τα αντιδραστήρια που παίρνουν μέρος σε μία τέτοια αντίδραση. Είναι σημαντικό να αποσταχθεί ο διαλύτης πριν να χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς γιατί συχνά περιέχει αιθανόλη ως σταθεροποιητή, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε παράπλευρες αντιδράσεις. Όπως προαναφέρθηκε ο διαλύτης πρέπει να είναι απαλλαγμένος από υγρασία και προσμίξεις γι' αυτό καθαρίζεται κατά τον τρόπο που περιγράφεται παρακάτω:

Το DCM αφήνεται για ένα βράδυ σε  $\text{CaH}_2$  υπό ανάδευση. Την επομένη, απαερώνεται στη γραμμή υψηλού κενού τρεις φορές και κατόπιν αποστάζεται σε φιάλη που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού και περιέχει μοριακά κόσκινα τύπου 4A. Έπειτα, η φιάλη αυτή σφραγίζεται υπό κενό κλείνοντας τη στρόφιγγα και το DCM φυλάσσεται ως έχει. Ο διαλύτης δεν πρέπει να αφηθεί υπό ανάδευση με τα κόσκινα καθώς η ανάδευση τα καταστρέφει.

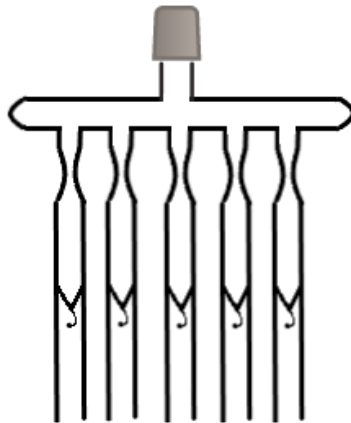
### **3.2.3 Καθαρισμός Αντιδραστηρίων**

#### **Μεθανόλη**

Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως αντιδραστήριο τερματισμού, άρα δε μετέχει στον πολυμερισμό κατά τη διάδοσή του κι έτσι δεν απαιτείται ο ιδιαίτερος καθαρισμός της παρά μόνο η απαέρωσή της. Αρχικά, τοποθετείται σε φιάλη που προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού κι απαερώνεται καλά με τρεις κύκλους παγώματος-απαέρωσης-ξεπαγώματος. Εν συνεχεία, αποστάζεται σε γυάλινες αμπούλες, απαερώνεται και πάλι κι οι αμπούλες σφραγίζονται υπό κενό με σύντηξη της στένωσης που φέρουν χρησιμοποιώντας τον πυρσό.

Είναι σημαντικό να απαερωθεί η μεθανόλη διαφορετικά στο στάδιο τερματισμού του πολυμερισμού δε θα συμμετέχει μόνο η μεθανόλη αλλά και το  $\text{CO}_2$  που είναι διαλυμένο εντός της με αποτέλεσμα να σχηματιστούν διμερή.

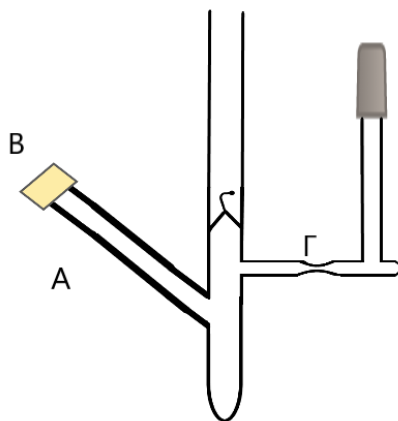




Εικόνα 10: Αναπαράσταση συσκευής για απόσταξη αμπουλών μεθανόλης

### Χλωριούχο Λίθιο

Όπως έχει προαναφερθεί, το χλωριούχο λίθιο βελτιώνει τον έλεγχο στους πολυμερισμούς μεθακρυλικών εστέρων. Το χλωριούχο λίθιο είναι ένα στερεό λευκού χρώματος, έντονα υγροσκοπικό, γι' αυτό και απαιτείται η πλήρης ξήρανσή του πριν προστεθεί στο διάλυμα του πολυμερισμού. Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται μία συσκευή σαν αυτή της εικόνας 11.



Εικόνα 11: Αναπαράσταση συσκευής ξήρανσης χλωριούχου λιθίου

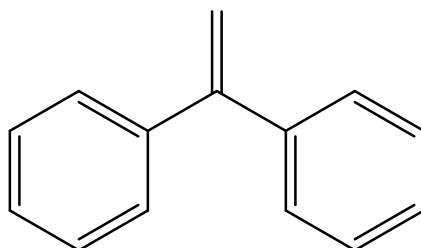
Αρχικά, ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα χλωριούχου λιθίου και τοποθετείται εντός της αμπούλας που φαίνεται στην εικόνα από το σωλήνα A ο οποίος είναι από γυαλί pyrex αυξημένου πάχους. Στη συνέχεια, καθαρίζεται ο σωλήνας από τα ίχνη στερεού που

παρέμειναν επάνω του και το στόμιο Β σφραγίζεται με ελαστικό πώμα. Έπειτα, η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και ο σωλήνας Α σφραγίζεται με σύντηξη με χρήση πυρσού. Η αμπούλα αφήνεται σε ελαιόλουτρο στους 80°C για ένα βράδυ ώστε να ξηραθεί πλήρως. Την επομένη αποστάζεται εντός της διαλύτης THF, απαερώνεται ο διαλύτης και η αμπούλα αποκόπτεται με σύντηξη στη στένωση Γ.

### THF ως πολικό πρόσθετο

Το THF αποστάζεται από την φιάλη φύλαξης του διαλύτη σε μία συσκευή παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για τις αμπούλες στυρενίου (εικόνα 14). Έπειτα, το THF απαερώνεται κι οι αμπούλες αποκόπτονται με σύντηξη χρησιμοποιώντας πυρσό.

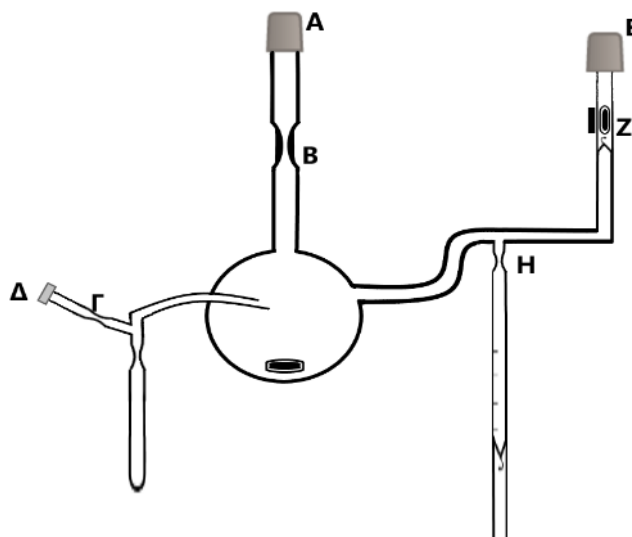
### 1,1-Διφαινυλαιθυλένιο (DPE)



**Σχήμα 16: 1,1-διφαινυλαιθυλένιο**

Το DPE χρησιμοποιείται για να μετριάσει τη δραστηριότητα των αλυσίδων του ζωντανού πολυστυρενίου ή άλλων ζωντανών πολυμερών πριν από την προσθήκη μεθακρυλικών ή ακρυλικών εστέρων. Κατ' αυτό τον τρόπο εξασφαλίζεται η μη-προσβολή του καρβονιίου των εστέρων από τα καρβανιόντα του ζωντανού πολυμερούς. Έτσι, πετυχαίνεται καλύτερος έλεγχος στον πολυμερισμό των μεθακρυλικών και των ακρυλικών εστέρων όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος. Ακόμη, παράγωγα του DPE χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή δραστικών ομάδων στο τέλος ή κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, αφού η ένωση αυτή προσβάλλεται από τα ενεργά κέντρα αλλά δεν πολυμερίζεται. <sup>[103]</sup>

Το DPE έχει αρκετά υψηλό σημείο ζέσεως, γι' αυτό η απόσταξή του είναι δύσκολη ακόμη και στη γραμμή υψηλού κενού. Γι' αυτό τον λόγο για τον καθαρισμό του χρησιμοποιείται μία συσκευή όπως αυτή της εικόνας 12.



**Εικόνα 12: Αναπαράσταση της συσκευής καθαρισμού του DPE**

Αρχικά, το DPE εισάγεται από το εσμύρισμα A κι η συσκευή συνδέεται με τη γραμμή υψηλού κενού από το ίδιο εσμύρισμα. Στη συνέχεια, από το ελαστικό πώμα Δ προστίθεται με σύριγγα διάλυμα n-BuLi σε εξάνιο και με πυρσό σφραγίζεται η στένωση Γ. Η συσκευή σφραγίζεται κι απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη της στένωσης B. Το βουτυλολίθιο προστίθεται στάγδην στο DPE ώσπου το διάλυμα να αποκτήσει ένα σταθερό κόκκινο χρώμα. Στο σημείο αυτό ουσιαστικά το n-BuLi έχει αντιδράσει με όποιες προσμίξεις και ίχνη υγρασίας υπήρχαν στο διάλυμα του DPE και πλέον έχει προκύψει 1,1-διφαινυλο-εξυλολίθιο (DPHLi) το οποίο έχει κόκκινο χρώμα. Η προσθήκη του n-BuLi σε αυτό το στάδιο σταματά.

Έπειτα, η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή από το εσμύρισμα E και το γυάλινο υμένιο Z (break-seal) σπάζεται. Το εξάνιο απομακρύνεται αποσταζόμενο στην παγίδα της γραμμής. Η φιάλη τοποθετείται σε θερμοστατημένο στους 85°C ελαιόλουτρο και με ένα εμποτισμένο με υγρό άζωτο πανί που εφαρμόζεται στην αμπούλα, αποστάζεται το DPE από την φιάλη στην αμπούλα αυτή. Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη, η αμπούλα απομακρύνεται με σύντηξη της στένωσης στο σημείο H.

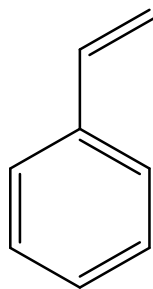
#### Δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο (sec-BuCl)

Το δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται για την παρασκευή του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (sec-BuLi) που είναι απαραίτητης ανιοντικού πολυμερισμού. Προκειμένου να απαλλαχθεί από τυχόν προσμίξεις που υπάρχουν στην εμπορικά διαθέσιμη μορφή του αλλά και από την υγρασία ακολουθεί η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά τοποθετείται σε φιάλη με υδρίδιο του ασβεστίου υπό ανάδευση για 24 ώρες. Ακολουθεί απαέρωσή του στη γραμμή

υψηλού κενού με τρεις κύκλους παγώματος-απαέρωσης-ξεπαγώματος και τελικά αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες.

### **3.2.4 Καθαρισμός Μονομερών**

#### **Καθαρισμός στυρενίου (St)**



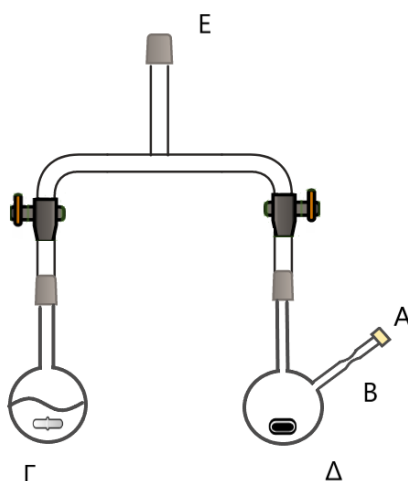
**Σχήμα 17: Στυρένιο**

Τα μονομερή, έχουν την τάση να αυτοπολυμερίζονται και γι' αυτό στην εμπορικά διαθέσιμη μορφή τους περιέχουν και παρεμποδιστές με πολύ υψηλό σημείο ζέσεως. Γι' αυτό τον λόγο είναι απαραίτητη η απόσταξή τους πριν χρησιμοποιηθούν για πολυμερισμό. Ακόμη, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, η απουσία υγρασίας είναι απαραίτητη για να προχωρήσει σωστά ένα πείραμα ανιοντικού πολυμερισμού. Έτσι, η υγρασία που είναι διαλυμένη έστω και σε μικρό ποσοστό στα μονομερή πρέπει να απομακρυνθεί.

Για να συμβεί κάτι τέτοιο στην περίπτωση του στυρενίου χρησιμοποιείται  $\text{CaH}_2$  αρχικά, και διβουτυλομαγνήσιο (DBM) δευτερευόντως. Το DBM αντιδρά με τα όποια ίχνη υγρασίας, αέρα και προσμίξεων δεν αντέδρασαν με το  $\text{CaH}_2$ . Σε αυτό το δεύτερο στάδιο, ο σχηματισμός ενός συμπλόκου ανοιχτού κίτρινου χρώματος είναι ένδειξη ότι το μονομερές είναι καθαρό. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

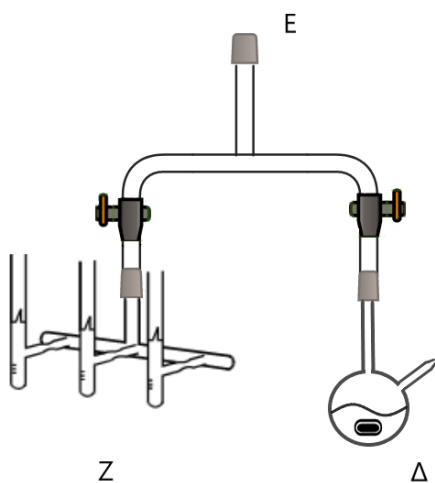
Στην αρχή, το στυρένιο τοποθετείται σε φιάλη με  $\text{CaH}_2$  και αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Την επόμενη ημέρα, η φιάλη αυτή συνδέεται σε μία συσκευή σύντομης διαδρομής (short-path) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Αυτό είναι απαραίτητο λόγω του υψηλού σημείου ζέσεως του στυρενίου ( $145^\circ\text{C}$ ). Το σύστημα συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού από το εσμύρισμα Ε και το στυρένιο απεαρώνεται με τρεις κύκλους παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης. Στην άλλη υποδοχή της συσκευής short-path έχει προσαρμοστεί η φιάλη Δ. Ενόσω γίνεται η τελευταία επανυγροποίηση του στυρενίου, γίνεται

ένεση διαλύματος DBM από το ελαστικό πώμα A. Η αναλογία της ποσότητας στυρενίου προς αυτής του διβουτυλομαγνησίου είναι 20:1. Στη συνέχεια, με πυρσό σφραγίζεται η στένωση B, διώχνεται στη γραμμή ο διαλύτης του διαλύματος DBM που συνήθως είναι επτάνιο και το στυρένιο αποστάζεται με τη βοήθεια ανάδευσης και ήπιας θέρμανσης (το πολύ 30°C) από την φιάλη Γ στην φιάλη Δ. Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση με το διβουτυλομαγνήσιο για 4 ώρες ενώ παράλληλα βρίσκεται εντός παγόνερου για να επιβραδυνθεί ο πολυμερισμός του.



**Εικόνα 13: Απόσταξη στυρενίου σε φιάλη με DBM**

Μετά από αυτό το βήμα, η φιάλη Γ απομακρύνεται και στη θέση της τοποθετείται μία συσκευή στην οποία είναι προσαρτημένες οι βαθμονομημένες αμπούλες όπου θα αποθηκευτεί το καθαρό στυρένιο, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



**Εικόνα 14: Απόσταξη στυρενίου σε βαθμονομημένες αμπούλες**

Μετά το πέρασμα 4 ωρών, το στυρένιο αποστάζεται, με τη βοήθεια ήπιας θέρμανσης, στις βαθμονομημένες αμπούλες της συσκευής Z. Αφού αποσταχθεί η επιθυμητή ποσότητα στυρενίου στην κάθε αμπούλα, απαιερώνεται και σφραγίζεται με τη βοήθεια πυρσού στα seal-off. Οι αμπούλες φυλάσσονται στους  $-20^{\circ}\text{C}$  και προτού χρησιμοποιηθούν ελέγχεται το ιξώδες τους για να ελεγχθεί η πιθανότητα να έχουν αυτοπολυμεριστεί. Καλό είναι σε κάθε περίπτωση να αποθηκεύονται για μικρό χρονικό διάστημα προτού χρησιμοποιηθούν.

#### Καθαρισμός Solketal methacrylate (SMA)

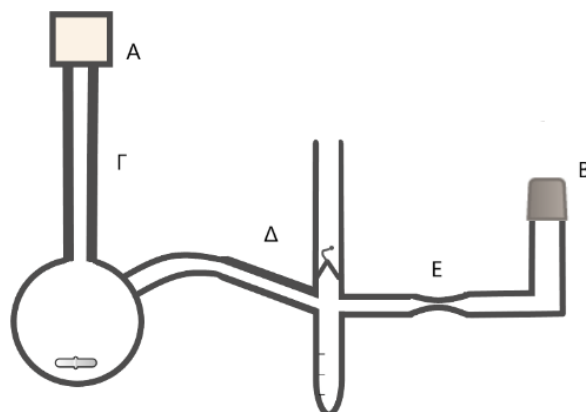
Συχνά για τη σύνθεση των μεθακρυλικών εστέρων χρησιμοποιούνται αλκοόλες, ίχνη από τις οποίες μπορεί να υπάρχουν μαζί με το μονομερές στο δοχείο φύλαξής του. Οι αλκοόλες αυτές εάν προστεθούν στο διάλυμα του πολυμερισμού, δρουν ως αντιδραστήρια τερματισμού και γι' αυτό είναι πολύ σημαντικό να απομακρύνονται. Παράλληλα, αρκετοί μεθακρυλικοί εστέρες είναι αρκετά πιο υδρόφιλοι σε σχέση με πολλά διενικά μονομερή ή το στυρένιο, γεγονός που τους κάνει να διαλύουν μεγαλύτερες ποσότητες υγρασίας εντός τους.

Πέραν των προβλημάτων που ανακύπτουν λόγω των παράπλευρων αντιδράσεων κατά τη διάρκεια ενός πολυμερισμού μεθακρυλικών εστέρων, εάν δεν ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα, ένα ακόμα ζήτημα είναι αυτό του επαρκούς καθαρισμού τους. Έχει επικρατήσει η χρήση τριαιθυλοαργιλίου ή τριοκτυλοαργιλίου για τον καθαρισμό τους στα πειράματα ανιοντικού πολυμερισμού και τα αποτελέσματα είναι πολύ καλά όταν χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα από το τριαλκυλοαργίλιο. Έτσι, ο καθαρισμός των μεθακρυλικών μονομερών περιλαμβάνει δύο βήματα. Στο πρώτο βήμα το μονομερές απαλλάσσεται από την υγρασία μέσω  $\text{CaH}_2$ . Κατά το δεύτερο βήμα το μονομερές αφήνεται υπό ανάδευση με τριαιθυλοαργίλιο ή τριοκτυλοαργίλιο τα οποία αντιδρούν με τα ίχνη των αλκοολών καθώς κι όποια υπολείμματα υγρασίας υπάρχουν. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το SMA. Το μόνο πρόβλημα ήταν ότι το μονομερές έχει πολύ υψηλό σημείο ζέσεως ( $275^{\circ}\text{C}$ ) οπότε η απόσταξή του ήταν δύσκολη ακόμα και στη γραμμή υψηλού κενού. Γι' αυτό τον λόγο με χρήση υαλουργίας κατασκευάστηκαν συσκευές κατάλληλες ώστε το μονομερές να καταφέρει να αποσταχθεί.

Ακόμη, οι συγκεκριμένες οργανομεταλλικές ενώσεις έχουν την ιδιότητα να μπορούν να σχηματίζουν κιτρινο-πράσινο σύμπλοκο με το  $\text{C}=\text{O}$  των μεθακρυλικών και ακρυλικών εστέρων. Αυτό έχει ως συνέπεια όταν πια το τριαλκυλοαργίλιο έχει αντιδράσει με τις διάφορες προσμίξεις και σχηματίσει το εν λόγω σύμπλοκο με το μονομερές, να προκύψει χρώμα που καταδεικνύει ότι το μονομερές είναι πλέον καθαρό.

Η πειραματική πορεία για τον καθαρισμό του SMA ακολουθεί τα εξής βήματα:

Αρχικά, σε κατάλληλη συσκευή όπως αυτή που φαίνεται στην εικόνα 15, τοποθετείται



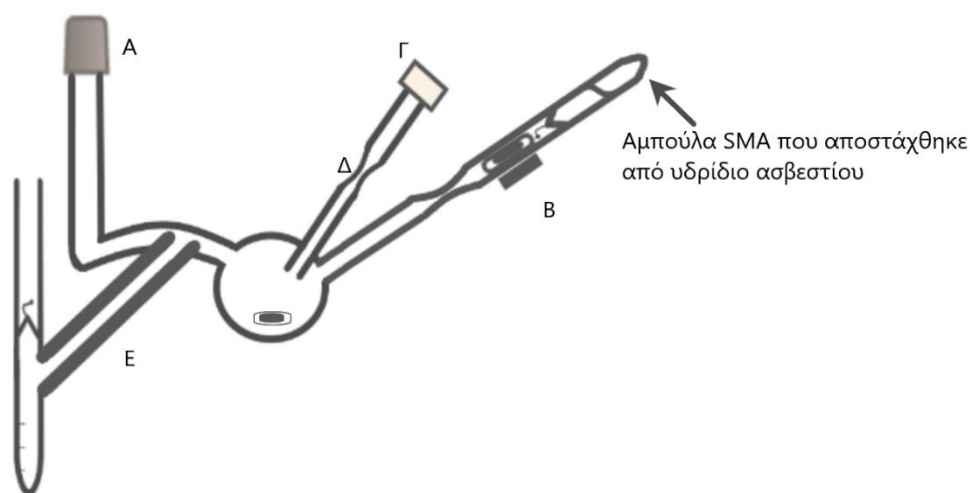
**Εικόνα 15: Συσκευή απόσταξης SMA από φιάλη με υδρίδιο**

από το στόμιο Α  $\text{CaH}_2$  και ποσότητα μονομερούς SMA περίπου 2 mL περισσότερη από αυτή που θέλουμε στην τελική αμπούλα που θα χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό. Είναι σημαντικό η συσκευή προηγουμένως να βρίσκεται για αρκετές ώρες σε φούρνο  $150^\circ\text{C}$  ώστε να μην φέρει πολλή υγρασία και προτού προστεθεί το μονομερές να έχει αφεθεί να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου εντός του απαγωγού. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η αυξημένη εναπόθεση υγρασίας στα τοιχώματά της. Αφού προστεθεί το μονομερές και το υδρίδιο του ασβεστίου, το στόμιο Α σφραγίζεται με ελαστικό πώμα και το μονομερές αφήνεται υπό ανάδευση με το υδρίδιο εντός του απαγωγού, ενώ το εσμύρισμα Β έχει πωματιστεί.

Την επόμενη ημέρα, η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού από το εσμύρισμα Β. Το μονομερές παγώνεται με υγρό άζωτο και καθώς απαερώνεται σφραγίζεται το σημείο Γ με χρήση πυρσού. Το μονομερές, έπειτα, επανυγροποιείται κι αφήνονται ίχνη διχλωρομεθανίου που ενδεχομένως δεν έχουν απομακρυνθεί κατά τη σύνθεση του μονομερούς να αποστάξουν στην παγίδα της γραμμής. Παράλληλα, το μονομερές απαερώνεται, ενώ η ποσότητα του που αποστάζει στην παγίδα της γραμμής είναι απειροελάχιστη καθώς έχει πολύ υψηλό σημείο ζέσεως. Καταλαβαίνουμε ότι το διχλωρομεθάνιο έχει φύγει πλήρως από το ότι σταματά η δημιουργία φυσαλίδων (βρασμός διχλωρομεθανίου). Στο σημείο αυτό, η στρόφιγγα που συνδέει τη συσκευή με τη γραμμή κλείνει και κάτω από την φιάλη που περιέχει το μονομερές τοποθετείται υδρόλουτρο θερμοστατημένο στους  $45^\circ\text{C}$ . Με πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο αποστάζεται σιγά-σιγά η επιθυμητή ποσότητα μονομερούς στη βαθμονομημένη αμπούλα. Εάν υπάρχει δυσκολία στην απόσταξη ανοίγεται ανά διαστήματα για λίγο η στρόφιγγα που συνδέει τη συσκευή με

τη γραμμή υψηλού κενού κι έπειτα ξανακλείνεται. Όταν η απόσταξη ολοκληρωθεί, το μονομερές απαερώνεται στην αμπούλα άλλη μία φορά και σφραγίζεται η συσκευή στο σημείο Δ με χρήση πυρσού. Η φιάλη απομακρύνεται κι έπειτα πάλι με χρήση πυρσού σφραγίζεται η στένωση Ε. Το μονομερές φυλάσσεται στην αμπούλα στους  $-20^{\circ}\text{C}$  το πολύ για μία εβδομάδα.

Στο δεύτερο βήμα του καθαρισμού για το SMA χρησιμοποιείται διάλυμα τριοκτυλοαργιλίου (TOA). Ο λόγος που προτιμάται από το τριαιθυλοαργίλιο είναι γιατί έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως ( $361^{\circ}\text{C}$ ) σε σχέση με το πρώτο ( $187^{\circ}\text{C}$ ), οπότε δεν υπάρχει περίπτωση να αποστάξει η οργανομεταλλική ένωση πριν από το μονομερές στις αμπούλες.<sup>[101]</sup> Για το βήμα αυτό χρησιμοποιείται μία συσκευή όπως αυτή της εικόνας 16:



**Εικόνα 16: Συσκευή απόσταξης SMA από φιάλη με Trioctylaluminum**

Αρχικά, όπως φαίνεται και στην εικόνα, στη συσκευή προσκολλάται με υαλουργία στο σημείο Β η αμπούλα με το SMA που αποστάχθηκε στο προηγούμενο βήμα από  $\text{CaH}_2$ . Έπειτα, από το εσμύρισμα Α η συσκευή συνδέεται με τη γραμμή υψηλού κενού. Με σύριγγα προστίθεται διάλυμα TOA με εξάνιο στη συσκευή από το ελαστικό πώμα Γ. Με πυρσό σφραγίζεται η στένωση Δ και διώχνεται στη γραμμή το εξάνιο. Για κάθε 3 ml SMA στην αμπούλα Β, προστίθενται 1ml διάλυμα TOA (25% κ.β σε εξάνιο). Η στρόφιγγα που συνδέει τη συσκευή με τη γραμμή κενού κλείνει. Ακολουθεί θραύση του γυάλινου υμενίου στο σημείο Β και το περιεχόμενο της αμπούλας αποχύνεται εντός της φιάλης. Η στρόφιγγα, έπειτα, ανοίγεται και πάλι για λίγο για να διαπιστωθεί η απουσία αέρα εντός του μονομερούς και ξανακλείνεται. Το μονομερές αφήνεται υπό ανάδευση με το TOA για λίγα λεπτά και αποκτά



ένα ανοιχτό πράσινο χρώμα που αποδεικνύει την καθαρότητά του. Έπειτα, κάτω από την φιάλη τοποθετείται υδρόλουτρο στους 45°C και με ένα πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο παγώνεται η αμπούλα υποδοχής του μονομερούς ώστε να αποσταχθεί η επιθυμητή ποσότητα μονομερούς.



**Εικόνα 17: Φωτογραφία από την απόσταξη του SMA**

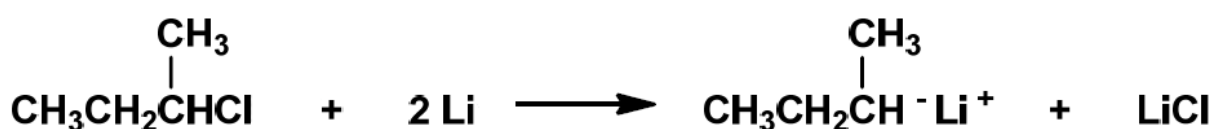
Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη του μονομερούς, η αμπούλα ψύχεται κι άλλο, απαερώνεται το περιεχόμενό της για μία ακόμη φορά, και απομακρύνεται από τη συσκευή σφραγίζοντας με πυρσό στο σημείο E. Η αμπούλα μονομερούς που έχει αποσταχθεί από το διάλυμα με ΤΟΑ πρέπει να χρησιμοποιηθεί για πολυμερισμό που θα γίνει οπωσδήποτε την ίδια ημέρα και κατά το δυνατόν γρηγορότερα, ενώ μέχρι να προστεθεί στο διάλυμα του πολυμερισμού πρέπει να ψύχεται συχνά ώστε να μην αυτοπολυμεριστεί. Ο λόγος που οι αποστάξεις του μονομερούς και στα δύο στάδια καθαρισμού του έγιναν με εμποτισμένο με υγρό άζωτο πανί κι όχι βουτώντας τις αμπούλες απευθείας σε λουτρό υγρού αζώτου είναι ότι το μονομερές πάγωνε σχηματίζοντας απότομα κρυστάλλους. Έτσι, υπήρχε πιθανότητα να σπάσει η αμπούλα υποδοχής του.

### 3.2.5 Σύνθεση Απαρχητών

#### Σύνθεση δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (*sec*-BuLi)

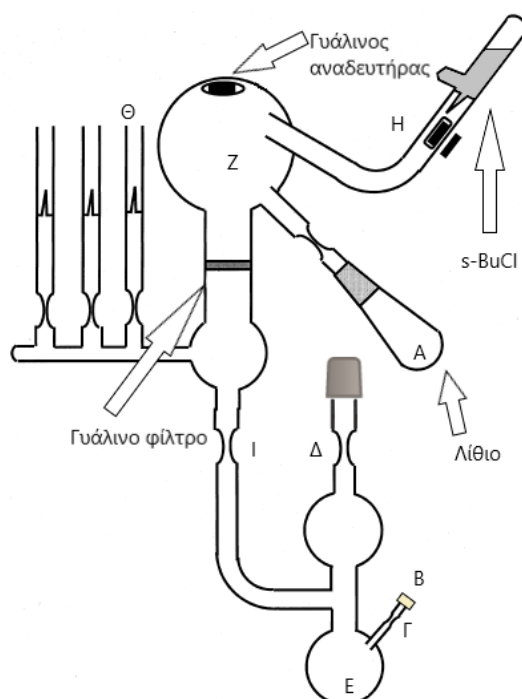
Το δευτεροταγές βουτυλολιθίο είναι από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στην υψηλή του δραστηριότητα, λόγω της χαμηλής συσσωμάτωσής του, που επιτρέπει μεγάλες ταχύτητες έναρξης πολυμερισμού σε σχέση με αυτές της διάδοσης.

Η σύνθεσή του γίνεται υπό κενό και περιλαμβάνει την αντίδραση μεταλλικού λιθίου με δευτεροταγές βουτυλοχλωρίδιο (*sec*-BuCl).



Σχήμα 18: Αντίδραση σύνθεσης *sec*-BuLi από *sec*-BuCl

Για τη σύνθεση του *sec*-BuLi χρησιμοποιείται μία συσκευή σαν αυτή που φαίνεται στην εικόνα 18. Το μεταλλικό λίθιο εισάγεται στον υποδοχέα Α.

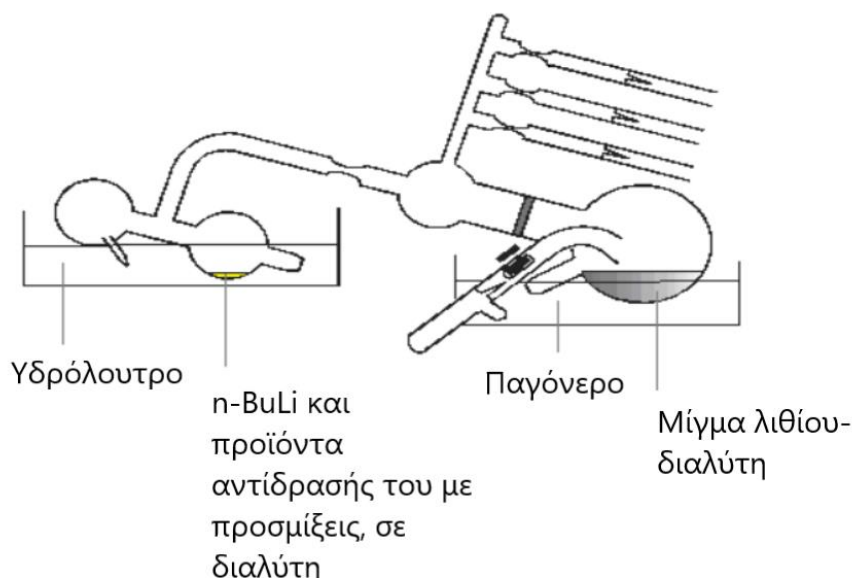


Εικόνα 18: Σύνθεση απαρχητή *sec*-BuLi

Η συσκευή συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και από το ελαστικό πώμα Β γίνεται ένεση διαλύματος *n*-BuLi σε εξάνιο. Σφραγίζεται το σημείο Γ με τη βοήθεια πυρσού

κι απομακρύνεται το ελαστικό πώμα. Έπειτα, αποσπάζεται στην φιάλη E διαλύτης. Ο διαλύτης ψύχεται με υγρό άζωτο κι η συσκευή απαερώνεται ξανά. Εν συνεχεία, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Δ. Το λίθιο μεταφέρεται με τη βοήθεια του διαλύτη στην φιάλη Z και ο υποδοχέας λιθίου απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο της στένωσης που τον συνδέει με την υπόλοιπη συσκευή.

Η συσκευή διαβρέχεται με το διάλυμα του n-BuLi προκειμένου να εξουδετερωθεί οποιαδήποτε πρόσμιξη υπάρχει στα τοιχώματά της. Το διάλυμα n-BuLi που χρησιμοποιήθηκε για το πλύσιμο της συσκευής καθώς και τα προϊόντα αντιδράσεών του, απομακρύνονται από τα τοιχώματα της συσκευής τοποθετώντας τη συσκευή κάθετα κατά την κατεύθυνση που φαίνεται και στην εικόνα 18. Η συσκευή ξεπλένεται από τυχόν n-BuLi που βρίσκεται ακόμη σε ορισμένα σημεία των τοιχωμάτων της, με επανειλημμένη απόσταξη του διαλύτη σε όλα τα σημεία της συσκευής χρησιμοποιώντας ένα πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο. Στο τέλος, όλο το n-BuLi έχει συγκεντρωθεί στο τμήμα καθαρισμού (purge section), στην φιάλη E. Στο σημείο αυτό τοποθετώντας κατάλληλα τη συσκευή, όπως φαίνεται στην εικόνα 19, αποσπάζεται ο διαλύτης από το τμήμα καθαρισμού E στην φιάλη Z. Έτσι, το n-BuLi και τα προϊόντα της αντίδρασής του με τις προσμίξεις παραμένουν στην φιάλη E. Ακολουθεί σύντηξη στη στένωση I κι απομακρύνεται με αυτό τον τρόπο το τμήμα καθαρισμού αφήνοντας την υπόλοιπη συσκευή καθαρή από προσμίξεις και n-BuLi.



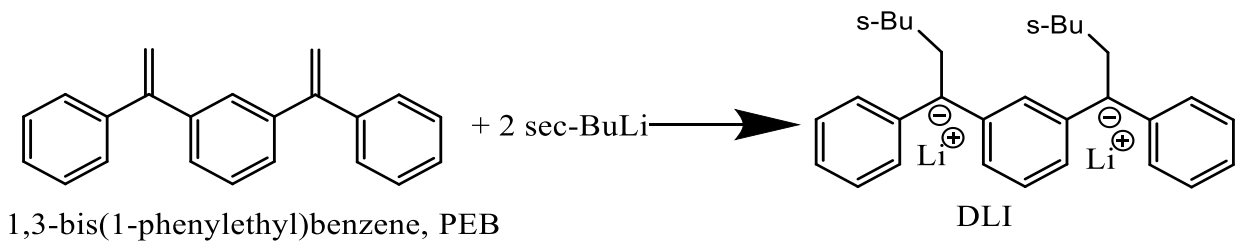
**Εικόνα 19: Απόσταξη διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στην κεντρική φιάλη της αντίδρασης**

Η φιάλη Z τοποθετείται εντός παγόνηρου και θραύεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας του sec-BuCl. Το sec-BuCl αποσπάζεται σιγά-σιγά στην φιάλη με το διαλύτη και το λίθιο στην

οποία υπάρχει διαρκής ανάδευση. Αφότου αποσταχθεί όλο το  $\text{sec-BuCl}$ , το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στους  $0^\circ\text{C}$  για μία νύχτα. Το διάλυμα, έπειτα, διηθείται μέσω του γυάλινου ηθμού και διαυγές πλέον κατανέμεται στις βαθμονομημένες αμπούλες  $\Theta$ . Οι αμπούλες φυλάσσονται στους  $-20^\circ\text{C}$  και αραιώνονται όταν χρειαστεί στις επιθυμητές συγκεντρώσεις σε κατάλληλες αμπουλοσυσσκευές.

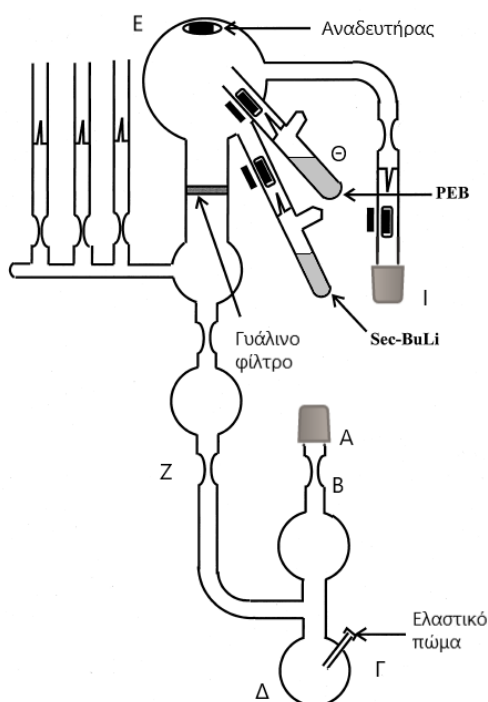
Παρασκευή διδραστικού απαρχητή (1,3-φαινυλενο)-δισ-(3-μεθυλο-1-φαινυλοπεντυλιδένιο) διλιθίου (DLI)

Οι αντιδράσεις στις οποίες βασίζεται η σύνθεση του διδραστικού απαρχητή DLI περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 19: Αντίδραση σχηματισμού διδραστικού απαρχητή DLI**

Για τη συγκεκριμένη αντίδραση χρησιμοποιείται μία συσκευή όπως αυτή που απεικονίζεται στην εικόνα 20.

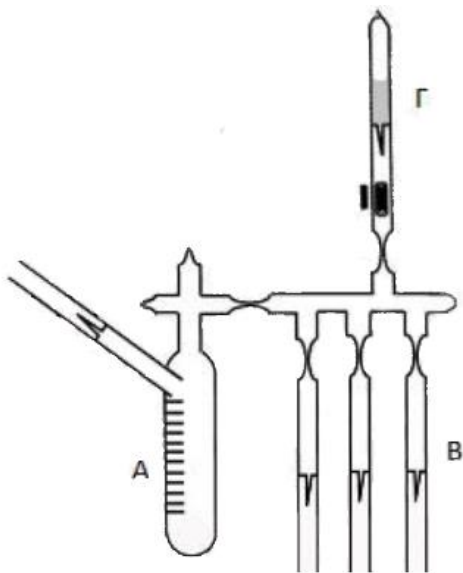


**Εικόνα 20: Συσκευή παρασκευής απαρχητή DLI**

Αρχικά, η συσκευή συνδέεται από το εσμύρισμα A στη γραμμή κενού, απαερώνεται, γίνεται ένεση διαλύματος n-BuLi από το ελαστικό πώμα Γ κι ύστερα το πώμα αφαιρείται με σύντηξη. Αποσπάζεται μέσω της γραμμής κατάλληλη ποσότητα εξανίου, παγώνεται κι απαερώνεται το διάλυμα και σφραγίζεται η στένωση Β. Ο διαλύτης επανυγροποιείται κι ακολουθεί εξουδετέρωση τυχόν ακαθαρσιών που έχουν εναποτεθεί στα τοιχώματα της συσκευής με το διάλυμα n-BuLi. Το διάλυμα αυτό συγκεντρώνεται στην φιάλη Δ και με επαναροή διαλύτη ξεπλένεται όλη η συσκευή όπως περιγράφηκε και παραπάνω. Ύστερα, από το τμήμα καθαρισμού αποσπάζεται στην φιάλη Ε η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη. Σφραγίζεται το seal-off Z και απομακρύνεται το τμήμα καθαρισμού. Σπάζεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας Θ που περιέχει το PEB. Εάν προκύψει κόκκινο χρώμα στο στάδιο αυτό, σημαίνει ότι το n-BuLi δεν είχε απομακρυνθεί εντελώς οπότε και αντέδρασε με το PEB. Στη συνέχεια, προστίθεται αργά το sec-BuLi και το διάλυμα αποκτά βαθύ κόκκινο χρώμα. Το DLI που προκύπτει δεν είναι διαλυτό στο εξάνιο και καθιζάνει ως στερεό. Έπειτα, το διάλυμα μεταφέρεται στην φιάλη Z που βρίσκεται στο κέντρο της συσκευής και το στερεό DLI παραμένει στην φιάλη Ε λόγω του γυάλινου φίλτρου. Η φιάλη όπου περιέχονται τα υγρά θερμαίνεται ελαφρώς σε υδρόλουτρο στους 40°C και με υγρό άζωτο αποσπάζεται διαλύτης ώστε να ξεπλυθεί καλά το στερεό. Τα υγρά και πάλι συγκεντρώνονται στην φιάλη Z η οποία απομακρύνεται σφραγίζοντας την κατάλληλη στένωση. Τέλος, η συσκευή συνδέεται με τη γραμμή κενού από το εσμύρισμα Ι, θραύεται το γυάλινο υμένιο στο σημείο αυτό και αποσπάζεται εντός της φιάλης Ε βενζόλιο. Επειδή το DLI έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο βενζόλιο, η συγκέντρωση δεν πρέπει να είναι πάνω από 1% w/v. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού σφραγίζοντας με τη βοήθεια του πυρσού στο seal-off κάτω από το εσμύρισμα Ι.

### **3.2.6 Χρήση Αμπουλοσυσκευών**

Πολύ συχνά στα πειράματα ανιοντικού πολυμερισμού απαιτείται η χρήση αμπουλοσυσκευών. Στις συσκευές αυτές ένα διάλυμα κάποιου αντιδραστήριου που βρίσκεται εντός μίας αμπούλας μπορεί είτε να διαμοιραστεί σε περισσότερες αμπούλες, είτε και να αραιωθεί εάν χρειάζεται. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο όταν για πολλά πειράματα χρειάζονται τα ίδια αντιδραστήρια. Έτσι, συντίθεται μεγαλύτερη ποσότητα από τα αντιδραστήρια αυτά και στη συνέχεια φυλάσσεται στις αμπουλοσυσκευές που έχουν κατασκευαστεί με υαλουργία. Μία τυπική αμπουλοσυσκευή απεικονίζεται στην εικόνα 21.



**Εικόνα 21: Τυπική αμπουλοσυσσκευή**

Προκειμένου να διαμοιραστεί ή να αραιωθεί η αρχική αμπούλα Γ της εικόνας 21, σπάζεται το γυάλινο υμένιο και το περιεχόμενό της προστίθεται στην αμπουλοσυσσκευή. Εν συνεχεία, με ένα πανί βρεγμένο με υγρό άζωτο αποστάζεται διαλύτης στην αμπούλα Γ, ώστε να εκπλυθεί και να προστεθεί όλο το περιεχόμενό της στην υπόλοιπη συσκευή. Η στένωση που συνδέει την αμπούλα Γ με την υπόλοιπη συσκευή σφραγίζεται με υαλουργία και πλέον το περιεχόμενο της αμπούλας αυτής μπορεί να διαμοιραστεί στις βαθμονομημένες αμπούλες Β. Έτσι, είναι εύκολο συγκεκριμένη ποσότητα από το διάλυμα του αντιδραστήριου να εισαχθεί σε μία από τις αμπούλες αυτές και με σύντηξη της αντίστοιχης στένωσης να απομονωθεί αφήνοντας το υπόλοιπο διάλυμα του αντιδραστήριου στην αμπουλοσυσσκευή υπό κενό. Στις περισσότερες αμπουλοσυσσκευές υπάρχει κι ένας βαθμονομημένος κύλινδρος Α που μπορεί να χωρέσει μεγαλύτερο όγκο διαλύματος από τις αμπούλες. Αυτό διευκολύνει τη μέτρηση του όγκου του συνόλου του διαλύματος, αλλά και την προσθήκη του διαλύματος στις αμπούλες. Ακόμη, όταν όλες αμπούλες απομακρυνθούν από την αμπουλοσυσσκευή, εάν η ποσότητα αντιδραστήριου που έχει απομείνει είναι μεγάλη, καλό είναι μπορεί να χωρέσει στον κύλινδρο ο οποίος θα κολληθεί με υαλουργία εκ νέου σε μία αμπουλοσυσσκευή κι έτσι όλο το αντιδραστήριο θα αξιοποιηθεί. Εάν, δε, εκτός από το διαμοιρασμό του αντιδραστήριου σε παραπάνω αμπούλες μας ενδιαφέρει κι η αραιώσή του, τότε ο κύλινδρος εξυπηρετεί και στο να αποσταχθεί ο επιπλέον διαλύτης εκεί.

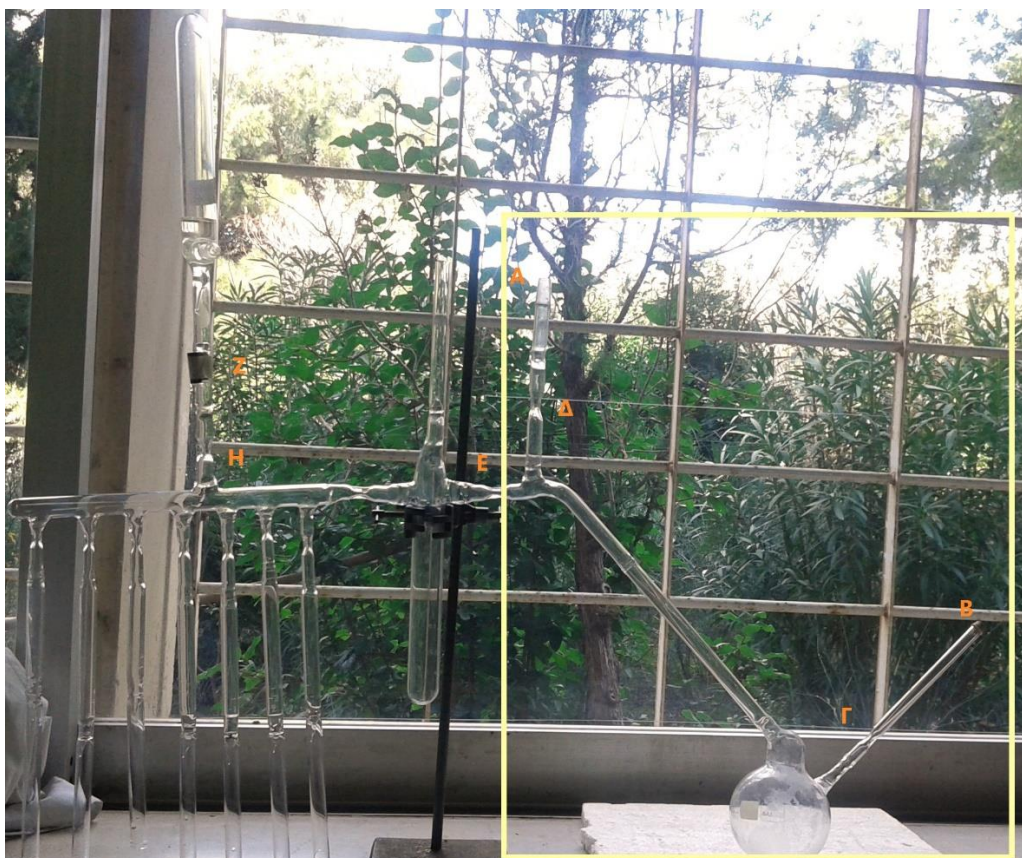
Ωστόσο, όπως όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό πρέπει να είναι πάρα πολύ καθαρά λόγω της ευαισθησίας του σε υγρασία, αέρα και προσμίξεις, έτσι εξίσου καθαρές κι απαλλαγμένες από όλα τα παραπάνω πρέπει να είναι κι οι γυάλινες συσκευές που περιέχουν τα αντιδραστήρια αυτά. Συνεπώς, όλες οι



αμπουλοσυσσκευές πρέπει να ξεπλένονται εσωτερικά με διάλυμα n-BuLi όπως περιγράφηκε και για τις συσκευές σύνθεσης των απαρχητών στην προηγούμενη υποενότητα.

Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι εάν ο διαλύτης που θα βρίσκεται εντός της συσκευής είναι το THF, τότε εκτός από κανονικό βουτυλολίθιο πρέπει να προστεθεί και DPE σε περίσσεια ως προς το n-BuLi διαφορετικά ο δακτύλιος του THF θα προσβληθεί από το n-BuLi και θα εκκινηθεί πολυμερισμός του THF. [104]

Το DPE προστίθεται στο n-BuLi και λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης το 1,1'-διφαινυλοεξυλολίθιο που προκύπτει δεν προσβάλλει το THF. Παράλληλα, προκύπτει ένα σκούρο κόκκινο χρώμα.



**Εικόνα 22: Αμπουλοσυσσκευή με προσκολλημένο τμήμα καθαρισμού**

Μία αμπουλοσυσσκευή έχει προσκολλημένο επάνω της ένα τμήμα καθαρισμού (purge section) όπως φαίνεται στην προηγούμενη φωτογραφία. Το τμήμα καθαρισμού βρίσκεται εντός του κίτρινου πλαισίου.

Η συσκευή της εικόνας 22, αρχικά συνδέεται με τη γραμμή υψηλού κενού από το εσμύρισμα Α, απαερώνεται και διάλυμα n-BuLi σε εξάνιο (ή n-BuLi και DPE) ενίεται από το ελαστικό πώμα Β. Το εξάνιο απομακρύνεται στη γραμμή και παράλληλα συντήκεται η στένωση Γ. Στη συνέχεια, αποστάζεται διαλύτης όμοιος με αυτόν που περιέχει η αρχική αμπούλα στην φιάλη. Ο διαλύτης παγώνεται καλά με υγρό άζωτο και απαερώνεται. Ακολουθεί σύντηξη με τη βοήθεια του πυρσού στο σημείο Δ κι η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού. Ο διαλύτης υγροποιείται και το διάλυμα του n-BuLi μεταφέρεται τρεις φορές σε όλα τα σημεία της συσκευής. Κατόπιν συγκεντρώνεται στην φιάλη και με τη βοήθεια πανιού εμποτισμένου με υγρό άζωτο αποστάζεται διαλύτης από την φιάλη σε όλα τα σημεία της συσκευής. Η φιάλη έχει προηγουμένως τοποθετηθεί εντός υδρόλουτρου κατάλληλης θερμοκρασίας ώστε η απόσταξη διαλύτη να γίνεται ευκολότερα. Ο διαλύτης με τον οποίο ξεπλένεται η συσκευή επιστρέφεται πίσω στην φιάλη συμπαρασύροντας όσο n-BuLi έχει παραμείνει στα τοιχώματα της συσκευής. Αυτή η διαδικασία απόσταξης διαλύτη- έκπλυσης γίνεται αρκετές φορές ώσπου να είναι σίγουρο ότι όλο το n-BuLi έχει απομακρυνθεί από τη συσκευή και βρίσκεται συγκεντρωμένο στην φιάλη. Στη συνέχεια, εάν πρόκειται να γίνει περαιτέρω αραίωση του αντιδραστήριου, ο κύλινδρος τοποθετείται σε παγόνερο και η επιθυμητή ποσότητα καθαρού διαλύτη αποστάζεται από την φιάλη στον κύλινδρο. Η νέα συγκέντρωση του αντιδραστήριου βρίσκεται εύκολα από το νόμο της αραίωσης σύμφωνα με την εξίσωση  $C_{αρχ} \cdot V_{αρχ} = C_{τελ} \cdot V_{τελ}$ .

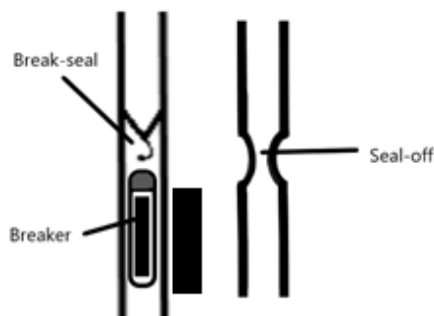
Όταν πλέον η κατάλληλη ποσότητα διαλύτη έχει αποσταχθεί εντός του κυλίνδρου, το τμήμα καθαρισμού αποκόπτεται με σύντηξη στο σημείο Ε. Σε αυτό το σημείο σπάζεται το γυάλινο υμένιο Ζ και γίνεται σύντηξη της στένωσης Η. Οι αμπουλοσυσκευές ανάλογα με το αντιδραστήριο που περιέχουν φυλάσσονται και στις κατάλληλες συνθήκες.

Λόγω του ότι τα πειράματα που διεξήχθησαν στην εν λόγω εργασία ήταν πολύ ευαίσθητα στην ύπαρξη ατμοσφαιρικού αέρα, ήταν απαραίτητο όλες οι διαδικασίες να γίνουν, όπως προαναφέρθηκε, υπό κενό. Για να εξυπηρετηθεί αυτός ο σκοπός χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές υαλουργίας.

Έτσι, σωλήνες κατάλληλων διαμέτρων συγκολλούνταν υαλουργικά με κατάλληλες φιάλες αλλά και με στενώσεις (seal-off ή constriction) ή λεπτά γυάλινα υμένια (break-seal) ούτως ώστε να προκύψει η τελική συσκευή εντός της οποίας θα διεξαγόταν το εκάστοτε πείραμα. Ο ρόλος μιας στένωσης είναι να παρέχει ένα σημείο που να μπορεί να σφραγιστεί υαλουργικά με χρήση φλόγας και να απομακρυνθεί ένα μέρος της συσκευής. Ο ρόλος ενός γυάλινου υμενίου, δε, είναι να επιτρέπει να διαχωρίζονται δύο μέρη μίας συσκευής. Όταν, όμως, χρειαστεί τα δύο αυτά μέρη της συσκευής να επικοινωνήσουν, τότε με τη βοήθεια



ενός κυλινδρικού μαγνήτη που περιβάλλεται από γυαλί (breaker) δύναται να διαρραγεί το γυάλινο υμένιο. Ο εσωτερικός μαγνήτης κατευθύνεται επανειλημμένα προς το γυάλινο υμένιο ώσπου αυτό να διαρραγεί.

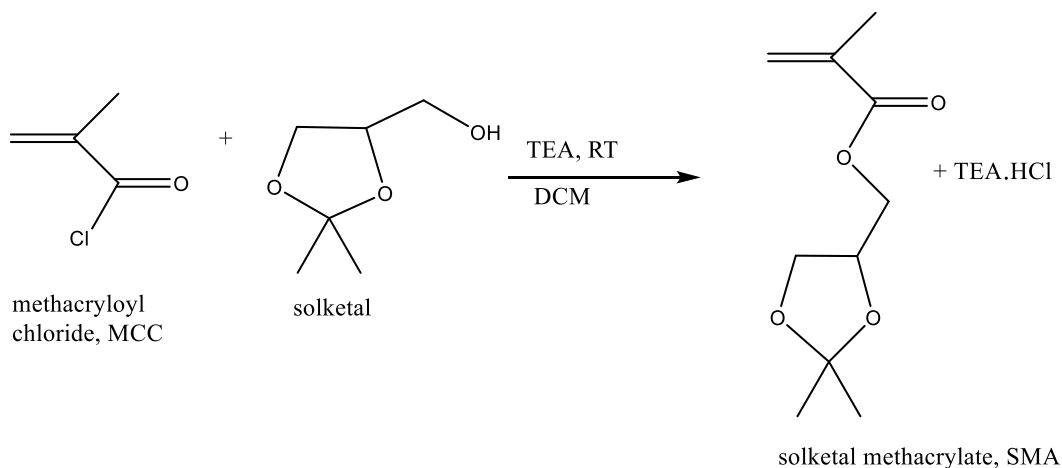


Εικόνα 23: Break-seal, Seal-off

### 3.3 Σύνθεση μονομερούς Solketal methacrylate

Το μονομερές GMA δε μπορεί να πολυμεριστεί με ανιοντικό πολυμερισμό γιατί τα υδροξύλια του θα αντιδράσουν με τα καρβανιόντα που συνιστούν τα ενεργά κέντρα σε έναν ανιοντικό πολυμερισμό. Γι' αυτό, αντ' αυτού κατά τον πολυμερισμό χρησιμοποιείται η προστατευμένη του μορφή, solketal methacrylate.

Η σύνθεση του μονομερούς, solketal methacrylate, γίνεται μέσω μίας πυρηνόφιλης ακυλο υποκατάστασης ενός ακυλοαλογονιδίου από μία αλκοόλη. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται το μεθακρυλοϋλοχλωρίδιο κι η προστατευμένη γλυκερόλη, solketal. Η ελληνική ονομασία της ένωσης solketal είναι DL-1,2-ισοπροπυλιδενο γλυκερόλη. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, υπό αδρανείς συνθήκες απουσία υγρασίας ενώ χρησιμοποιείται και τριαιθυλαμίνη για τη δέσμευση του υδροχλωρικού οξέος που παράγεται.



Σχήμα 20: Αντίδραση σύνθεσης μονομερούς SMA

Μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο: Η πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια: α) την προσθήκη του πυρηνόφιλου και β) την απομάκρυνση της αποχωρούσας ομάδας. Το πρώτο στάδιο είναι πιο καθοριστικό για την ταχύτητα της αντίδρασης. Τα μεθακρυλοϋλοχλωρίδιο προτιμάται έναντι των υπόλοιπων παραγώγων του μεθακρυλικού οξέος, γιατί τα μεθακρυλοϋλο αλογονίδια έχουν τη μεγαλύτερη δραστικότητα ως προς την πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση. Αυτό οφείλεται σε έναν βαθμό στο ότι όσο πιο ισχυρά πολωμένο είναι το παράγωγο του καρβοξυλικού οξέος που θα χρησιμοποιηθεί τόσο πιο ευπρόσβλητο θα είναι το καρβονύλιο. Το χλώριο έλκει μέσω επαγωγικού φαινομένου ηλεκτρόνια από την ακυλο ομάδα. Σχετικά με το δεύτερο στάδιο της αντίδρασης, το ανιόν χλωρίου είναι μία καλή αποχωρούσα ομάδα αφού είναι μία πολύ ασθενής βάση που διαθέτει συμπληρωμένη στοιβάδα σθένους.

Η μεγάλη δραστικότητα ως προς την πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση κάνει το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο ευπαθές σε πυρηνόφιλη προσβολή από την υγρασία. Έτσι, το αντιδραστήριο αυτό φυλάσσεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα και πρέπει να αποφεύγεται να έρθει σε επαφή με τον αέρα.

Τριαιθυλαμίνη: Η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιείται για τη δέσμευση του υδροχλωρικού οξέος που παράγεται κατά την εστεροποίηση. Αυτό βοηθάει την αντίδραση να προχωρήσει ποσοτικά. Παράλληλα, το αλάτι που προκύπτει από την αντίδραση τριαιθυλαμίνης και υδροχλωρικού οξέος απομακρύνεται εύκολα στο τέλος με μία απλή διήθηση.

Για την αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς χρησιμοποιείται μία διάταξη που αποτελείται από μία δίλαιομη φιάλη 1L στο ένα εσμύρισμα της οποίας είναι προσαρμοσμένο σταγονομετρικό χωνί και στο άλλο ένα επίθεμα με στρόφιγγα. Για τη συγκεκριμένη αντίδραση τόσο το διχλωρομεθάνιο όσο κι η τριαιθυλαμίνη ξηράνθηκαν ώστε να μην περιέχουν υγρασία κι αππερώθηκαν. Το solketal είναι αποθηκευμένο εντός του glovebox και η προσθήκη του γίνεται από εκεί ώστε να μην έρθει καθόλου σε επαφή με τον αέρα. Το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο είναι αποθηκευμένο σε φιαλίδιο υπό αδρανή ατμόσφαιρα και με κατάλληλο τρόπο προστίθεται στη συσκευή χωρίς να έρθει σε επαφή με τον αέρα. Όλα τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονταν προηγουμένως εντός φούρνου 150°C για πολλές ώρες ώστε να μην φέρουν υγρασία στα τοιχώματά τους.

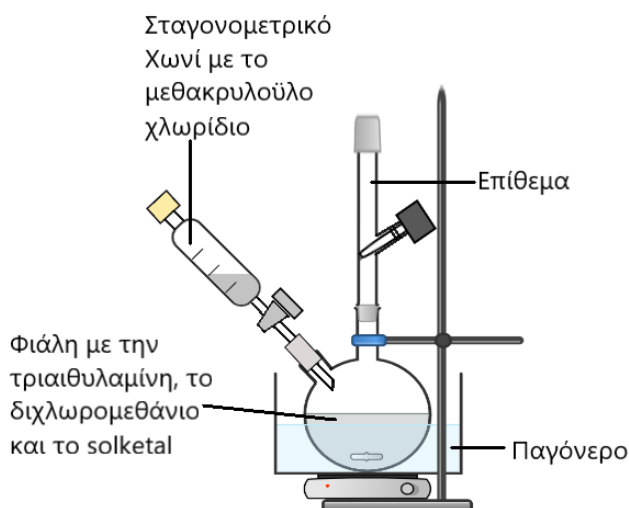
Η ακριβής πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

Αρχικά, εισάγονται εντός του θαλάμου του glovebox η δίλαιομη φιάλη, το επίθεμα με τη στρόφιγγα, ένα πώμα κι ένας ογκομετρικός κύλινδρος. Με τη βοήθεια του ογκομετρικού κυλίνδρου προστίθενται στην φιάλη 63.5ml solketal καθαρότητας 97% (0.496mol,

$MB_{\text{solketal}}=132.16\text{g/mol}$ ,  $d_{\text{solketal}}=1.063\text{g/ml}$ ). Η φιάλη σφραγίζεται με το πώμα και το επίθεμα και βγαίνει από το θάλαμο του glovebox.

Στη συνέχεια, προσαρμόζεται μέσω του επιθέματος στη γραμμή κενού και το solketal απαερώνεται με τρεις κύκλους παγώματος με άζωτο- απαέρωσης- επανυγροποίησης. Αυτό γίνεται ώστε να εξασφαλιστεί ότι όλο το αργό που περιείχε η φιάλη θα απομακρυνθεί ώστε να εξασφαλιστεί το βέλτιστο δυνατό κενό. Έπειτα, αποστάζονται εντός της φιάλης 340mL καθαρού διχλωρομεθανίου και 90mL τριαιθυλαμίνης (0.65mol,  $MB_{\text{TEA}}=101.19\text{g/mol}$ ,  $d_{\text{TEA}}=0.73\text{g/ml}$ ). Το περιεχόμενο της φιάλης απαερώνεται, η φιάλη σφραγίζεται μέσω της στρόφιγγας του επιθέματος υπό κενό κι απομακρύνεται από τη γραμμή κενού. Είναι σημαντικό η τριαιθυλαμίνη που προστίθεται να είναι σε περίσσεια ως προς το υδροχλωρικό οξύ ώστε το οξύ που θα παραχθεί να δεσμευτεί πλήρως, διαφορετικά η αντίδραση δε θα προχωρήσει ποσοτικά ενώ υπάρχει και κίνδυνος αποπροστασίας της ομάδας solketal. Η τριαιθυλαμίνη ως τριτοταγής αμίνη δεν προσβάλλει το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο.

Έπειτα, υπό αδρανείς συνθήκες εφαρμόζεται στο δεύτερο εσμύρισμα της φιάλης το σταγονομετρικό χωνί το οποίο είναι πωματισμένο με ελαστικό πώμα. Η στρόφιγγα του σταγονομετρικού χωνιού κλείνει και με μακριά βελόνα προστίθενται 50ml μεθακρυλοϋλο χλωριδίου 97% (0.496mol,  $MB_{\text{MAC}}=104.53\text{g/mol}$ ,  $d_{\text{MAC}}=1.07\text{g/ml}$ ) σε αυτό, εφαρμόζοντας θετική πίεση στο φιαλίδιο φύλαξης του αντιδραστήριου. Πλέον η διάταξη είναι έτοιμη ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση της εστεροποίησης.



**Εικόνα 24: Διάταξη για τη σύνθεση του μονομερούς SMA**

Το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο προστίθεται στάγδην στην φιάλη σε ένα διάστημα 90 λεπτών ενώ το περιεχόμενο της φιάλης αναδεύεται έντονα. Καθώς πέφτει το αντιδραστήριο, το

διάλυμα γίνεται πορτοκαλί. Καθ' όλη τη διάρκεια της προσθήκης αλλά και για περίπου μισή ώρα μετά, η φιάλη είναι βυθισμένη σε παγόνερο διότι παράγεται αρκετή θερμότητα κατά την προσθήκη. Το διάλυμα σταδιακά γίνεται όλο και περισσότερο μπεζ και μη-διαυγές γεγονός που οφείλεται στην ύπαρξη άλατος υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης. Το παγόνερο απομακρύνεται και η αντίδραση αφήνεται να προχωρήσει υπό ανάδευση για ένα βράδυ.

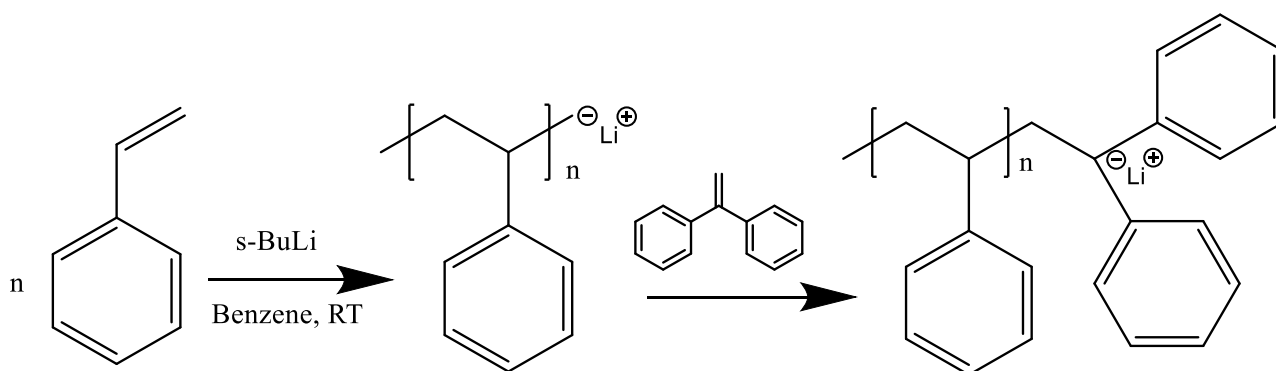
Την επόμενη ημέρα, το διάλυμα διηθείται με έναν πτυχωτό ηθμό ώστε να απομακρυνθεί το αλάτι της υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης. Στη συνέχεια, το μονομερές απομονώνεται από την περίσσεια τριαιθυλαμίνης και τυχόν άλλα αντιδρώντα που δεν έχουν αντιδράσει μέσω εκχυλίσεων με υδατικά διαλύματα. Η οργανική φάση αφήνεται προς ξήρανση με  $MgSO_4$ , το θειικό μαγνήσιο διηθείται και το διχλωρομεθάνιο της οργανικής φάσης απομακρύνεται σε περιστροφικό εξατμιστή. Το μονομερές παραμένει στην φιάλη ως ένα πορτοκαλί υγρό με μεγάλο ιξώδες. Προστίθεται φαινοθειαζίνη ως παρεμποδιστής πολυμερισμού και φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}C$ . Το έλαιο που προέκυψε είχε όγκο περίπου 70ml.

Ακολούθως, τοποθετήθηκαν σε υδρίδιο του ασβεστίου, υπό ανάδευση, 2-3 ml από το πορτοκαλί υγρό που προέκυψε για ένα βράδυ. Την επόμενη ημέρα, αποστάχθηκαν περίπου τα 2ml με τη βοήθεια συσκευής σαν αυτή της εικόνας 15 σε αμπούλα. Το μονομερές απέσταξε ως διάφανο ιξώδες υγρό. Το μονομερές που περιείχε η αμπούλα χρησιμοποιήθηκε για λήψη φάσματος  $^1H-NMR$  σε διαλύτη  $CDCl_3$  αλλά και για χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας (TLC) ώστε να πιστοποιηθεί ότι το μονομερές που προέκυψε ήταν το επιθυμητό και σε καθαρή μορφή.

### **3.4 Σύνθεση γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών PS-b-PSMA**

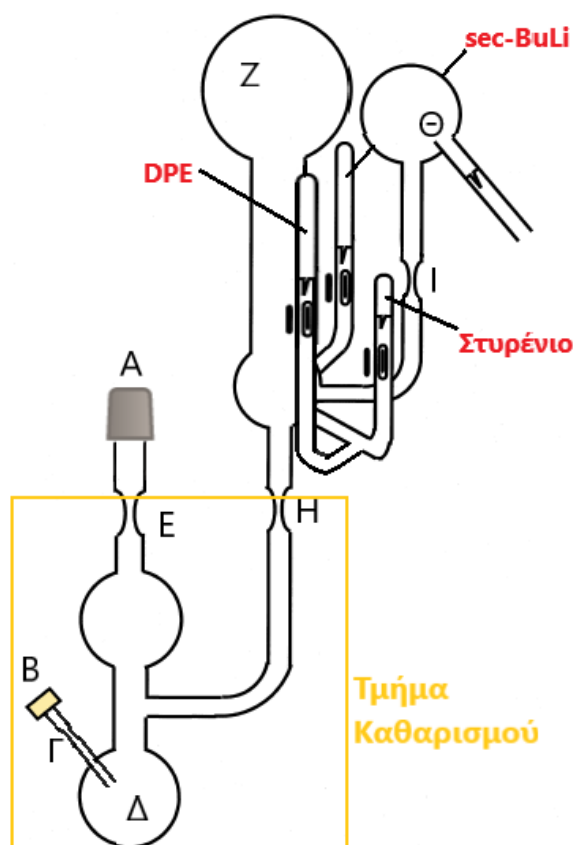
#### Σύνθεση ζωντανού μακροαπαρχητή PS-DPE<sup>-</sup> Li<sup>+</sup>

Στην παρούσα υποενότητα περιγράφεται η σύνθεση της συστάδας του πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκε ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό της συστάδας PSMA. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν μία τυπική συσκευή Roovers. Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε το  $sec-BuLi$  και ως διαλύτης το βενζόλιο. Μετά το πέρας του πολυμερισμού οι ζωντανές αλυσίδες  $PS\cdot Li^+$  αντέδρασαν με DPE. Το DPE προστίθεται σε διπλάσια περίσσεια ως προς τα mol των ενεργών κέντρων, δηλαδή τα mol του απαρχητή, ώστε να είναι σίγουρο ότι όλα τα ενεργά κέντρα φέρουν DPE.



**Σχήμα 21: Συνθετική πορεία για το σχηματισμό PS-DPE·Li<sup>+</sup>**

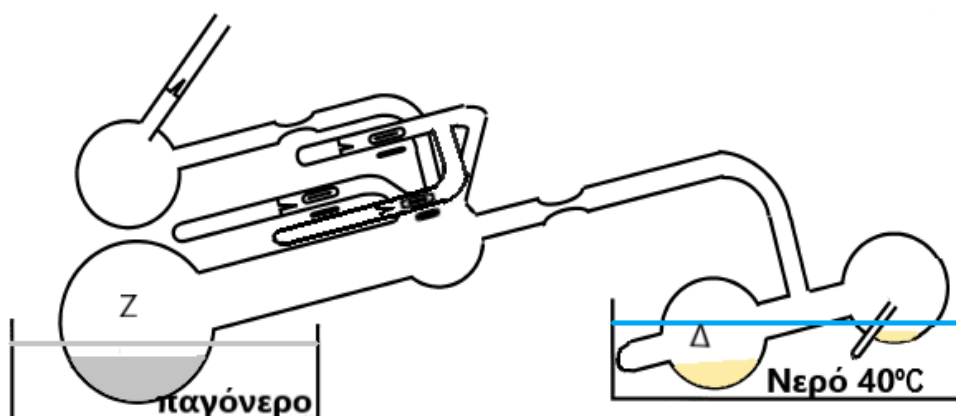
Η συσκευή που χρησιμοποιείται αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα καθαρισμού και τον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού Z (εικόνα 25). Αρχικά, η συσκευή προσαρμόζεται μέσω του εσφυρίσματος A στη γραμμή κενού και με τη βοήθεια του σπινθηριστή (Tesla coil) ελέγχεται για την ύπαρξη μικροοπών. Εάν υπάρχουν μικροοπές τότε η συσκευή αποσυνδέεται από τη γραμμή, οι οπές σφραγίζονται υαλουργικά και ξανασυνδέεται. Στη συνέχεια, η συσκευή απαερώνεται ώσπου να προκύψει ικανοποιητικό κενό εντός της. Αυτό ελέγχεται με τη βοήθεια του σπινθηριστή. Έπειτα, θερμαίνεται εξωτερικά τρεις φορές χρησιμοποιώντας πυρσό (flame drying), ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία που έχει εναποτεθεί στα τοιχώματά της. Η συσκευή απομονώνεται από τη γραμμή κενού κλείνοντας τη στρόφιγγα που τη συνδέει με τη γραμμή. Από το ελαστικό πώμα B ενίεται κατάλληλη ποσότητα διαλύματος n-BuLi σε εξάνιο συγκέντρωσης 2.5M. Η ποσότητα του n-BuLi εξαρτάται από το μέγεθος της συσκευής και την ποσότητα του συνολικού διαλύματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται 2-3ml. Ακολουθεί επαναροή του εξανίου στο σημείο Γ χρησιμοποιώντας ένα πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο. Η στρόφιγγα της γραμμής κενού ανοίγει και το εξάνιο αποστάζεται στην παγίδα. Παράλληλα, η στένωση Γ σφραγίζεται υπό κενό. Ελέγχεται η ύπαρξη ικανοποιητικού κενού κι ακολούθως αποστάζεται υπό στατικό κενό η επιθυμητή ποσότητα βενζολίου. Το βενζόλιο πρέπει να είναι τόσο ώστε να έχουμε τελική συγκέντρωση στο διάλυμα 8-10%w/v και να υπάρχουν και 10-20ml επιπλέον που θα παραμείνουν στο τμήμα καθαρισμού. Η απόσταξη γίνεται από βαθμονομημένο κύλινδρο που βρίσκεται εντός υδρόλουτρου θερμοκρασίας 35-40°C στην φιάλη Δ του τμήματος καθαρισμού η οποία βρίσκεται εντός λουτρού υγρού αζώτου. Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη, το βενζόλιο παγώνεται καλά στην φιάλη, απαερώνεται στη γραμμή κενού και η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή σφραγίζοντας με πυρσό τη στένωση E.



Εικόνα 25: Συσσκευή Roovers για τη σύνθεση PS-DPE<sup>-</sup> Li<sup>+</sup>

Κατόπιν, το διάλυμα n-BuLi σε βενζόλιο επανυγροποιείται με τη βοήθεια υδρόλουτρου και μεταφέρεται σε όλα τα σημεία της συσκευής τρεις φορές. Αυτό, όπως έχει προαναφερθεί, γίνεται για να απενεργοποιηθούν τυχόν προσμίξεις που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε τερματισμούς. Το διάλυμα συλλέγεται στην φιάλη Δ η οποία τοποθετείται εντός υδρόλουτρου στους 35°C. Με τη βοήθεια πανιού εμποτισμένου με υγρό άζωτο αποστάζεται πολλές φορές διαλύτης σε όλα τα σημεία της συσκευής. Αυτό έχει ως στόχο να απομακρυνθεί όλο το n-BuLi από τη συσκευή και να μεταφερθεί στο τμήμα καθαρισμού. Εάν το n-BuLi παραμείνει στη συσκευή τότε θα δράσει και αυτό ως απαρχητής πολυμερισμού.

Εφόσον έχει ξεπλυθεί η συσκευή καλά με διαλύτη τοποθετείται οριζόντια όπως φαίνεται στην εικόνα 26 με προσοχή ώστε να μη μεταφερθεί διάλυμα από το τμήμα καθαρισμού στην υπόλοιπη συσκευή. Η φιάλη Δ του τμήματος καθαρισμού τοποθετείται σε θερμό υδατόλουτρο στους 40°C και η κύρια φιάλη Z της συσκευής εντός παγόνερου. Η επιθυμητή ποσότητα καθαρού διαλύτη αποστάζεται με αυτό τον τρόπο στη φιάλη Z. Ακολουθεί σύντηξη του σημείου H και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται. Η συσκευή είναι πλέον έτοιμη να φιλοξενήσει την αντίδραση του πολυμερισμού.



Εικόνα 26: Απόσταξη βενζολίου από το τμήμα καθαρισμού στην φιάλη πολυμερισμού

Πρώτα θραύεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας του στυρενίου. Το στυρένιο πρέπει προηγουμένως να έχει ψυχθεί λίγο γιατί κατά την ανάμιξη θερμαίνεται. Στο σημείο αυτό, εάν το διάλυμα αποκτήσει ένα ανοιχτό κίτρινο χρώμα, τότε το  $n\text{-BuLi}$  δεν είχε εκπλυθεί καλά κατά το προηγούμενο στάδιο του πλυσίματος κι έχουν παραχθεί ενεργά κέντρα πολυστυρολιθίου.

Την προσθήκη του στυρενίου ακολουθεί η προσθήκη του απαρχητή  $\text{sec-BuLi}$  θραύοντας το γυάλινο υμένιο της αμπούλας που τον περιέχει. Η αμπούλα και πάλι ξεπλένεται καλά φέρνοντας πολλές φορές εντός της από το υπόλοιπο διάλυμα ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του διαλύματος. Όταν προστεθεί ο απαρχητής, το διάλυμα κατευθείαν αποκτά ένα πορτοκαλί σκούρο χρώμα. Το χρώμα αυτό εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στο διάλυμα. Έτσι, εάν το διάλυμα είναι πιο πυκνό τότε το χρώμα είναι πιο έντονο. Αντίστοιχα, εάν το μοριακό βάρος είναι μεγάλο η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων για δεδομένη συγκέντρωση διαλύματος είναι μικρότερη κι άρα το χρώμα εμφανίζεται πιο ανοιχτό. Ο απαρχητής μπορεί να είναι διαλυμένος είτε σε βενζόλιο, είτε σε εξάνιο. Δεδομένου ότι το εξάνιο είναι μη-διαλύτης για το στυρένιο θα πρέπει να προστίθεται  $\text{sec-BuLi}$  συγκέντρωσης τέτοιας ώστε το εξάνιο που θα εισαχθεί στο διάλυμα να μη βρίσκεται σε μεγάλη ποσότητα. Για τα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε  $\text{sec-BuLi}$  διαλυμένο σε βενζόλιο.

Αφότου παρέλθουν 18 ώρες, σπάζεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας που περιέχει το DPE και το περιεχόμενό της προστίθεται στην φιάλη Z με παρόμοιο τρόπο όπως συνέβη και για τις άλλες δύο αμπούλες. Το χρώμα του διαλύματος γίνεται αιματέρυθρο γεγονός που επιβεβαιώνει την προσθήκη στο βινυλικό δεσμό του DPE. Το ζωντανό πολυστυρολιθίο αφήνεται να αντιδράσει με το DPE για άλλες 24 ώρες και το διάλυμα συλλέγεται στην αμπούλα Θ. Μικρή ποσότητα διαλύματος τοποθετείται εντός δειγματολήπτη ο οποίος

χρησιμοποιείται για το μοριακό χαρακτηρισμό του πολυμερούς. Τέλος, η στένωση που συνδέει την αμπούλα Θ με την υπόλοιπη συσκευή σφραγίζεται και η αμπούλα Θ με το ζωντανό PS-DPE<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> είναι έτοιμη να χρησιμοποιηθεί ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό του SMA. Είναι ακόμη δυνατό να προσκολληθεί σε αμπουλοσυσκευή και να διαχωριστεί σε περισσότερες αμπούλες ώστε να χρησιμοποιηθεί για περισσότερους του ενός πολυμερισμούς.

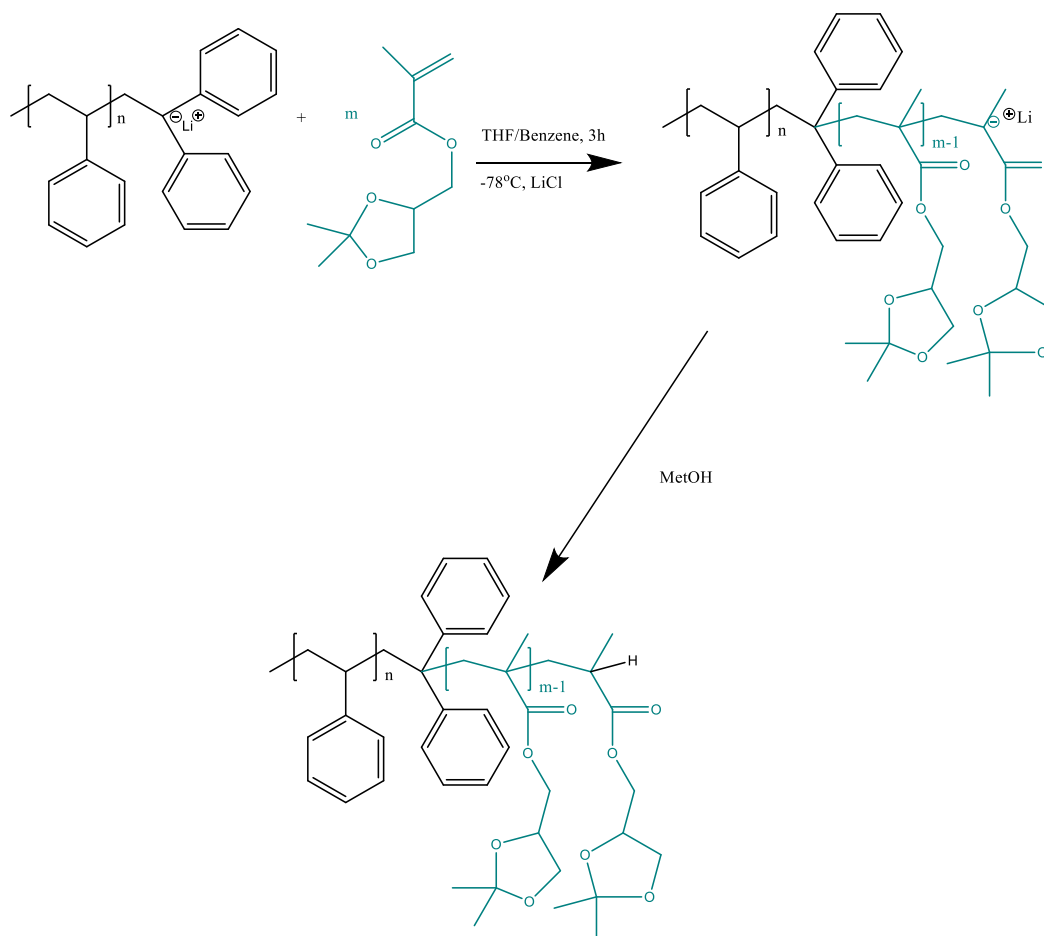
Με την παραπάνω μέθοδο συντέθηκαν τα πολυμερή PS-DPE #1, PS-DPE #2 και PS-DPE # 3. Τα πειραματικά δεδομένα για τους εν λόγω πολυμερισμούς παρατίθενται στον πίνακα 2.

**Πίνακας 2: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PS-DPE**

Δείγμα	Στυρένιο	sec-BuLi	Βενζόλιο	DPE
PS-DPE #1	18.23g	18.23*10 <sup>-4</sup> mol/ 8.85ml	154ml	0.0036mol/ 19.2ml
PS-DPE #2	21.63g	0.002mol/ 23.84ml	197ml	0.0039mol/ 18.9ml
PS-DPE #3	0.65g	23*10 <sup>-5</sup> mol/ 3.9ml	3.5ml	47*10 <sup>-5</sup> mol/ 9.89ml

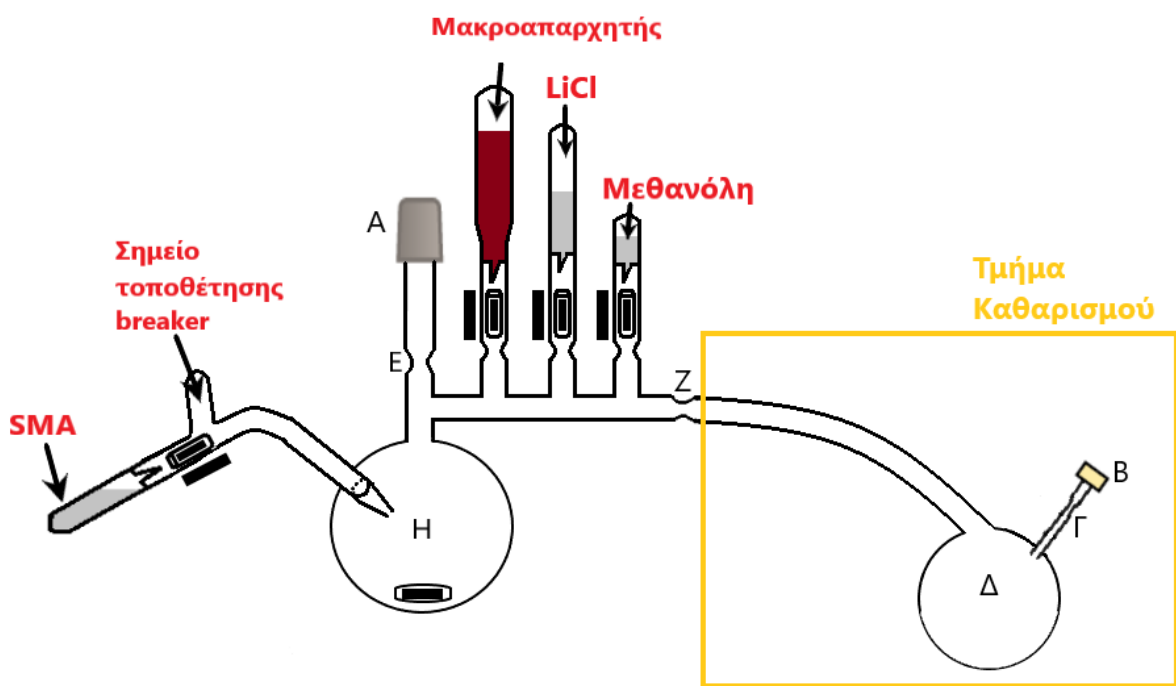


## Σύνθεση Συστάδας PSMA

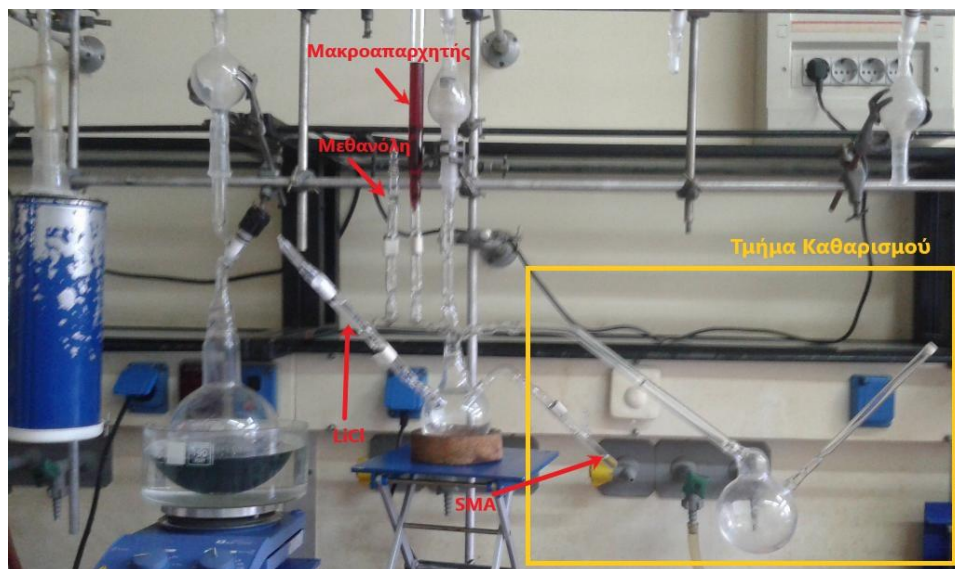


Σχήμα 22: Σύνθεση PS-b-PSMA από ζωντανό πολυστυρένιο

Χρησιμοποιώντας το μακροαπαρχητή που συντέθηκε στο προηγούμενο στάδιο, γίνεται ο πολυμερισμός της συστάδας PSMA. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε διαλύτη THF στους -78°C ενώ προστίθεται και διάλυμα LiCl σε THF που έχει βρεθεί ότι δίνει περισσότερο ελεγχόμενο χαρακτήρα στον πολυμερισμό των μεθακρυλικών μονομερών. Το LiCl προστίθεται σε πενταπλάσια περίσσεια ως προς τα mol του απαρχητή. Το μονομερές όπως έχει προαναφερθεί αποστάζεται καθαρό σε αμπούλα που προσκολλάται στη συσκευή πολυμερισμού. Η απόσταξη του μονομερούς στην αμπούλα αυτή γίνεται την ίδια ημέρα με τον πολυμερισμό. Για να αποφευχθεί ο αυτοπολυμερισμός του μονομερούς, καλό είναι αμπούλα να ψύχεται διαρκώς ώσπου να γίνει η έναρξη του πολυμερισμού. Για τον πολυμερισμό χρησιμοποιείται συσκευή όπως αυτή που φαίνεται στην εικόνα 27. Η συσκευή αποτελείται από δύο τμήματα, το τμήμα καθαρισμού Δ και τον κύριο αντιδραστήρα του πολυμερισμού Η.



Εικόνα 27: Συσκευή σύνθεσης PS-b-PSMA



Εικόνα 28: Φωτογραφία από το πρώτο πείραμα πολυμερισμού

Αρχικά, η συσκευή συνδέεται στη γραμμή κενού από το εσμύρισμα A και με τη βοήθεια του σπινθηριστή (Tesla coil) ελέγχεται για την ύπαρξη μικροσπινθών. Έπειτα, απαερώνεται ώσπου να προκύψει ικανοποιητικό κενό εντός της, πράγμα το οποίο ελέγχεται με τη βοήθεια του σπινθηριστή και πάλι. Ακολουθεί θέρμανση της συσκευής εξωτερικά τρεις φορές χρησιμοποιώντας πυρσό (flame drying), ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία από τα τοιχώματά της. Η συσκευή απομονώνεται από τη γραμμή κενού κλείνοντας τη στρόφιγγα που τη συνδέει με τη γραμμή. Από το ελαστικό πώμα B προστίθεται κατάλληλη ποσότητα

διαλύματος n-BuLi σε εξάνιο συγκέντρωσης 2.5M καθώς επίσης και DPE σε μεγάλη περίσσεια ως προς το n-BuLi. Προκύπτει ένα σκουρό κόκκινο διάλυμα λόγω της δημιουργίας ενεργών κέντρων 1,1-διφαινυλοεξυλολιθίου. Το διάλυμα αυτό συνιστά το αντιδραστήριο καθαρισμού της συσκευής με το οποίο θα εξουδετερωθούν τυχόν προσμίξεις που θα μπορούσαν να αντιδράσουν με το μακροαπαρχητή. Το DPE προστίθεται ώστε να ελαττώσει τη δραστικότητα του n-BuLi το οποίο εναλλακτικά θα μπορούσε να προσβάλλει το δακτύλιο του THF όπως έχει προαναφερθεί.

Αφού γίνεται η προσθήκη των δύο αυτών αντιδραστηρίων η στένωση Γ εκπλένεται μέσω επαναροής του εξανίου χρησιμοποιώντας ένα πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο. Η στρόφιγγα της γραμμής κενού ανοίγει και το εξάνιο αποστάζεται στην παγίδα. Ταυτόχρονα, η στένωση Γ σφραγίζεται υπό κενό. Ελέγχεται η ύπαρξη ικανοποιητικού κενού κι αποστάζεται υπό στατικό κενό η επιθυμητή ποσότητα THF. Το THF έχει όγκο διπλάσιο σε σχέση με του βενζόλιου που βρίσκεται στην αμπούλα του μακροαπαρχητή και πρέπει να υπάρχουν και 10-20ml επιπλέον που θα παραμείνουν στο τμήμα καθαρισμού. Η απόσταξη γίνεται από την φιάλη φύλαξης του THF στην φιάλη Δ του τμήματος καθαρισμού η οποία βρίσκεται εντός λουτρού υγρού αζώτου. Η φιάλη φύλαξης του THF καθ' όλη τη διάρκεια της απόσταξης βρίσκεται εντός υδρόλουτρου θερμοκρασίας 35°C κι αναδεύεται διαρκώς. Για να επιβεβαιωθεί ότι έχει αποσταχθεί η κατάλληλη ποσότητα διαλύτη, η απόσταξη διακόπτεται, το THF επανυγροποιείται και συγκρίνεται η στάθμη του με τη στάθμη μίας φιάλης ίδιας χωρητικότητας που περιέχει τον επιθυμητό όγκο διαλύτη. Κατόπιν, το THF παγώνεται καλά, απαερώνεται κι η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή κενού σφραγίζοντας τη στένωση Ε με τη βοήθεια του πυρσού.

Η φιάλη Δ τοποθετείται ολόκληρη εντός υδρόλουτρου και το THF επανυγροποιείται. Στη συνέχεια, το διάλυμα καθαρισμού μεταφέρεται σε όλα τα σημεία της συσκευής τουλάχιστον τρεις φορές. Το διάλυμα συλλέγεται στην φιάλη Δ η οποία τοποθετείται εντός υδρόλουτρου στους 35°C. Με τη βοήθεια πανιού εμποτισμένου με υγρό άζωτο αποστάζεται πολλές φορές διαλύτης σε όλα τα σημεία της συσκευής. Μετά από κάθε πλύση ο διαλύτης συλλέγεται στην φιάλη Δ.

Εφόσον έχει ξεπλυθεί η συσκευή καλά με διαλύτη, τοποθετείται η φιάλη Δ του τμήματος καθαρισμού σε υδατόλουτρο στους 30°C και η κύρια φιάλη Η της συσκευής εντός παγόνερου. Η επιθυμητή ποσότητα καθαρού διαλύτη αποστάζεται σιγά-σιγά στην φιάλη Η. Ακολουθεί σύντηξη στο σημείο Ζ και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται. Όταν χρησιμοποιείται ο πυρσός προκειμένου να γίνει κάποια σύντηξη σε συσκευή που περιέχει

THF πρέπει ο διαλύτης να παγώνεται σε όλα τα σημεία που βρίσκεται. Η συσκευή στο σημείο αυτό είναι έτοιμη να φιλοξενήσει τον πολυμερισμό.

Πρώτα σπάζεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας του LiCl. Το THF της αμπούλας έχει προηγουμένως ψυχθεί ώστε να μην εκτονωθεί βίαια. Το LiCl προστίθεται στην φιάλη Η κι η αμπούλα ξεπλένεται με επαναροή διαλύτη χρησιμοποιώντας ένα πανί εμποτισμένο με υγρό άζωτο ούτως ώστε να προστεθεί όλη η ποσότητα LiCl. Στη συνέχεια, παγώνεται ελαφρώς με υγρό άζωτο η φιάλη Η κι η αμπούλα με τον μακροαπαρχητή. Η αμπούλα με το μακροαπαρχητή πρέπει να ψυχθεί για να μην αποσταχθεί απότομα το βενζόλιο εντός της φιάλης αφήνοντας πίσω το πολυμερές. Έπειτα, το γυάλινο υμένιο της αμπούλας θραύεται και ο μακροαπαρχητής προστίθεται στο διάλυμα. Η αμπούλα αλλά και όλα τα σημεία της συσκευής που ήρθαν σε επαφή με τον μακροαπαρχητή ξεπλένονται με επαναροή του διαλύτη χρησιμοποιώντας και πάλι ένα πανί με υγρό άζωτο. Παράλληλα, η φιάλη Η ψύχεται διαρκώς. Είναι πολύ σημαντικό να έχει εκπλυθεί καλά ο μακροαπαρχητής που τυχόν εισήχθη στην περιοχή της αμπούλας του μονομερούς SMA. Εάν αυτό δεν γίνει υπάρχει περίπτωση κατά την εισαγωγή του μονομερούς να υπάρξει πολυμερισμός στα σημεία αυτά σχηματίζοντας gel.

Αφού έχει γίνει κι η προσθήκη του μακροαπαρχητή στο διάλυμα, η φιάλη Η τοποθετείται σε λουτρό αζώτου-ισοπροπανόλης στους  $-78^{\circ}\text{C}$  με τρόπο τέτοιο ώστε η στάθμη του διαλύματος να βρίσκεται περίπου ένα εκατοστό πάνω από τη στάθμη του λουτρού αυτού. Αυτό γίνεται ώστε να αποφευχθεί η απόσταση του μονομερούς στα σημεία κοντά στη στάθμη του διαλύματος που θα μπορούσε να οδηγήσει σε σχηματισμό gel εκεί και ως εκ τούτου σε κακές κατανομές. Το διάλυμα, στη συνέχεια, αφήνεται να θερμοστατηθεί για περίπου 10 λεπτά ενώ αναδεύεται διαρκώς. Έπειτα, ψύχεται ελαφρώς η αμπούλα του SMA και θραύεται το γυάλινο υμένιό της. Ο breaker τοποθετείται στην ειδική θέση που έχει φτιαχτεί υαλουργικά (εικόνα 27) ώστε η απόσταση του μονομερούς να γίνει ανεμπόδιστα. Το SMA αποστάζεται εντός της φιάλης Η μέσα σε ένα διάστημα 15-30 λεπτών, ανάλογα με την ποσότητά του. Είναι σημαντικό το μονομερές να προστίθεται στην αέρια φάση, αποσταζόμενο, ώστε να γίνεται ομαλά ο πολυμερισμός δεδομένης της γρήγορης κινητικής των πολυμερισμών παρουσία πολικού διαλύτη. Το διάλυμα διαυγάζει μόλις προστεθεί έστω και μία μονάδα SMA σε όλα τα μόρια μακροαπαρχητή και δεδομένης της γρήγορης έναρξης αυτή η αλλαγή χρώματος γίνεται ακαριαία.

Δεδομένου του πολύ υψηλού σημείου ζέσεως του SMA, προκειμένου να αποσταχθεί το μονομερές θερμαίνεται με τη βοήθεια ενός θερμοπιστόλου (heat gun) τόσο το υγρό SMA

όσο και η υπόλοιπη αμπούλα όπου υπάρχουν οι ατμοί του. Η προσθήκη πρέπει να γίνεται με έναν σχετικά ομαλό ρυθμό. Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε θερμοκρασία  $-78^{\circ}\text{C}$  υπό συνεχή έντονη ανάδευση για τρεις ώρες από τη στιγμή της έναρξής του.

Μετά το πέρας των τριών ωρών, θραύεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας που περιέχει μεθανόλη και ο πολυμερισμός τερματίζεται. Ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς σε κρύο εξάνιο που βρίσκεται υπό ανάδευση. Το πολυμερές διηθείται υπό κενό κι αφήνεται προς ξήρανση σε φούρνο κενού για τουλάχιστον τρεις ώρες. Τέλος, χαρακτηρίζεται ως προς τα μοριακά του χαρακτηριστικά.

Με την παραπάνω μέθοδο συντέθηκε μία σειρά από συμπολυμερή PS-b-PSMA. Τα πειραματικά δεδομένα για τους συγκεκριμένους πολυμερισμούς παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 3: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PS-PSMA**

Δείγμα	SMA	LiCl	PS-DPE <sup>-</sup> Li <sup>+</sup>	THF	Αραίωση
PS-b-PSMA #1	3g	0.00105mol/ 4.4ml	0.00021mol/33.08ml (Στυρένιο=3g, Mn=14000g/mol)	66ml	2.8% w/v
PS-b-PSMA #2	2.79g	0.00105mol/ 4.4ml	0.000257mol/33.9ml (Στυρένιο=2.79g, Mn=10.850g/mol)	68ml	2.5% w/v
PS-b-PSMA #3	0.86g	0.00075mol/ 3.16ml	0.00015mol/19.94ml (Στυρένιο=1.64g, Mn=10850g/mol)	40ml	1.3% w/v
PS-b-PSMA #4	0.75g	0.00138mol/ 5.79ml	0.00028mol/36.5ml (Στυρένιο=3g, Mn=10850g/mol)	73ml	0.6%w/v
PS-b-PSMA #5	2.44g	0.0012mol/ 5.04ml	0.00027mol/17ml (Στυρένιο=0.65g, Mn=2.400g/mol)	15ml	6.2% w/v

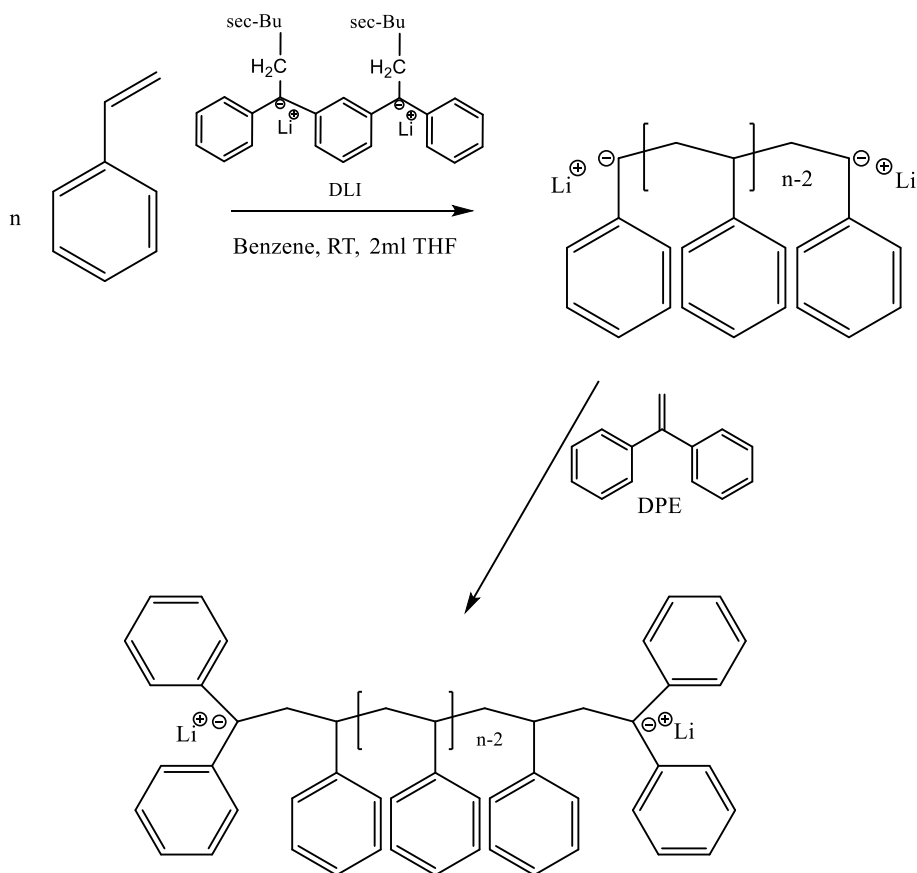
Έγινε ένας επιπλέον πολυμερισμός στον οποίο έλαβαν χώρα πολλοί τερματισμοί και γι' αυτό δεν συμπεριλαμβάνεται στην παρούσα εργασία. Η αιτία του ανεπιτυχούς αυτού αποτελέσματος ήταν η όχι και τόσο καλή θερμοστάτηση της φιάλης του πολυμερισμού στους  $-78^{\circ}\text{C}$ . Αυτό οφειλόταν στο ότι η φιάλη ήταν μεγαλύτερης χωρητικότητας από αυτή που έπρεπε. Αυτό το πείραμα, ωστόσο, κατέδειξε την τεράστια σημασία της καλής θερμοστάτησης του πολυμερισμού.

Επιπλέον, κατά τον πολυμερισμό του PS-b-PSMA #1 παρατηρήθηκαν κάποιοι τερματισμοί. Αυτό πιθανότατα οφειλόταν στο ότι η προσθήκη του μακροαπαρχητή δεν έγινε σε ιδιαίτερα ψυχρό διάλυμα. Έτσι, το συγκεκριμένο πολυμερές κλασματοποιήθηκε ώστε να βελτιωθεί η κατανομή του. Οι κλασματοποιήσεις έγιναν σε διάλυμα 1-3%  $\text{CHCl}_3$  χρησιμοποιώντας ως μη-διαλύτη επτάνιο. Δυστυχώς, αποδείχθηκε ότι χρειαζόνταν πολλά ml μη-διαλύτη προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των φάσεων. Το συγκεκριμένο πολυμερές δοκιμάστηκε να κλασματοποιηθεί και σε σύστημα Τολουόλιο/Μεθανόλη, κάτι το οποίο όμως δεν έφερε κανένα αποτέλεσμα. Πιθανώς αυτό οφειλόταν στο ότι η μεθανόλη δεν είναι και τόσο κακός διαλύτης για το μεθακρυλικό μονομερές με συνέπεια ο διαχωρισμός να γίνεται περισσότερο ως προς τη σύσταση κι όχι ως προς το μοριακό βάρος.

Ακόμη, δοκιμάστηκε να γίνει κλασματοποίηση και στο πολυμερές PS-b-PSMA #5 προκειμένου να αποκτήσει ακόμη καλύτερη κατανομή. Η κλασματοποίηση αυτή έγινε σε διάλυμα 3.5% τολουόλιο χρησιμοποιώντας ως μη-διαλύτη εξάνιο. Τελικά, όμως, κρίθηκε ότι η κλασματοποίηση δεν ήταν απαραίτητη κι έτσι δε συνεχίστηκε η διαδικασία της λήψης κλασμάτων εφόσον η κατανομή του συμπολυμερούς δεν ήταν τόσο κακή. Ωστόσο, το συγκεκριμένο σύστημα διαλυτών είναι το καλύτερο για την κλασματοποίηση των συμπολυμερών αυτού του είδους.

### 3.5 Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA

#### Σύνθεση διδραστικού πολυστυρενίου



Σχήμα 23: Σύνθεση διδραστικού πολυστυρενίου

Για τη σύνθεση των τρισυσταδικών συμπολυμερών PSMA-b-PS-b-PSMA χρησιμοποιήθηκε DLI ως διδραστικός απαρχητής. Κατόπιν πολυμερίστηκε το στυρένιο και το ζωντανό πολυμερές χρησιμοποιήθηκε ως διδραστικός μακροαπαρχητής για των πολυμερισμό των συστάδων SMA (σχήμα 23). Λόγω της αυξημένης συσσωμάτωσης των διδραστικών απαρχητών, ο πολυμερισμός έλαβε χώρα σε αυξημένη αραιώση και επιπλέον χρησιμοποιήθηκε THF (2ml) ως πολικό πρόσθετο.

Η σύνθεση του εν λόγω πολυμερούς, όπως και στην περίπτωση του μονοδραστικού μακροαπαρχητή, έγινε σε συσκευή Roovers. Ως διαλύτης πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε και πάλι το βενζόλιο κι ο πολυμερισμός διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία που ακολουθείται μέχρι και το στάδιο της απομάκρυνσης του τμήματος καθαρισμού από τη συσκευή είναι ακριβώς η ίδια όπως και στην περίπτωση του PS-DPE $\cdot\text{Li}^+$ .



**Εικόνα 29: Φωτογραφία συσκευής σύνθεσης διδραστικού PS**

Πρώτα σπάζεται το υμένιο της αμπούλας που περιέχει το THF. Το THF ψύχεται καλά πριν γίνει αυτό λόγω της πτητικότητάς του. Ακολουθεί θραύση του υμενίου της αμπούλας που περιέχει το στυρένιο. Και πάλι το στυρένιο πρέπει να ψυχθεί καλά πριν να γίνει αυτό. Εάν το διάλυμα αποκτήσει κίτρινο χρώμα είναι σαφής ένδειξη ότι είχε παραμείνει εντός της συσκευής n-BuLi. Μετά από την προσθήκη του στυρενίου θραύεται και το υμένιο της αμπούλας που περιέχει το DLI και το διάλυμα αποκτά αυτό το αιματέρυθρο χρώμα που φαίνεται στην φωτογραφία. Ο πολυμερισμός αφήνεται να προχωρήσει για δύο ημέρες γιατί το διάλυμα είναι αρκετά αραιό. Ο λόγος που το διάλυμα επιλέχθηκε να γίνει τόσο αραιό (~3%w/v) είναι γιατί αφενός υπήρχε αυξημένη πιθανότητα συσσωμάτωσης των αλυσίδων και αφετέρου γιατί το εξάνιο που θα προστίθετο από την αμπούλα του DPE ήταν αρκετό, οπότε έπρεπε να εξασφαλιστεί ότι το πολυμερές θα παρέμενε διαλυτό και μετά την προσθήκη.

Μετά το πέρας των δύο ημερών, σπάζεται το γυάλινο υμένιο της αμπούλας που περιέχει το DPE. Το χρώμα γίνεται ελαφρώς πιο σκούρο. Το ζωντανό διδραστικό πολυστυρένιο αφήνεται να αντιδράσει με το DPE για 40 ώρες. Μικρή ποσότητα διαλύματος τοποθετείται εντός δειγματολήπτη ο οποίος χρησιμοποιείται για το μοριακό χαρακτηρισμό του πολυμερούς. Τέλος, το περιεχόμενο της συσκευής μεταφέρεται στην αμπούλα Α κι η στένωση που συνδέει την αμπούλα αυτή με τη συσκευή σφραγίζεται με τη βοήθεια πυρσού.

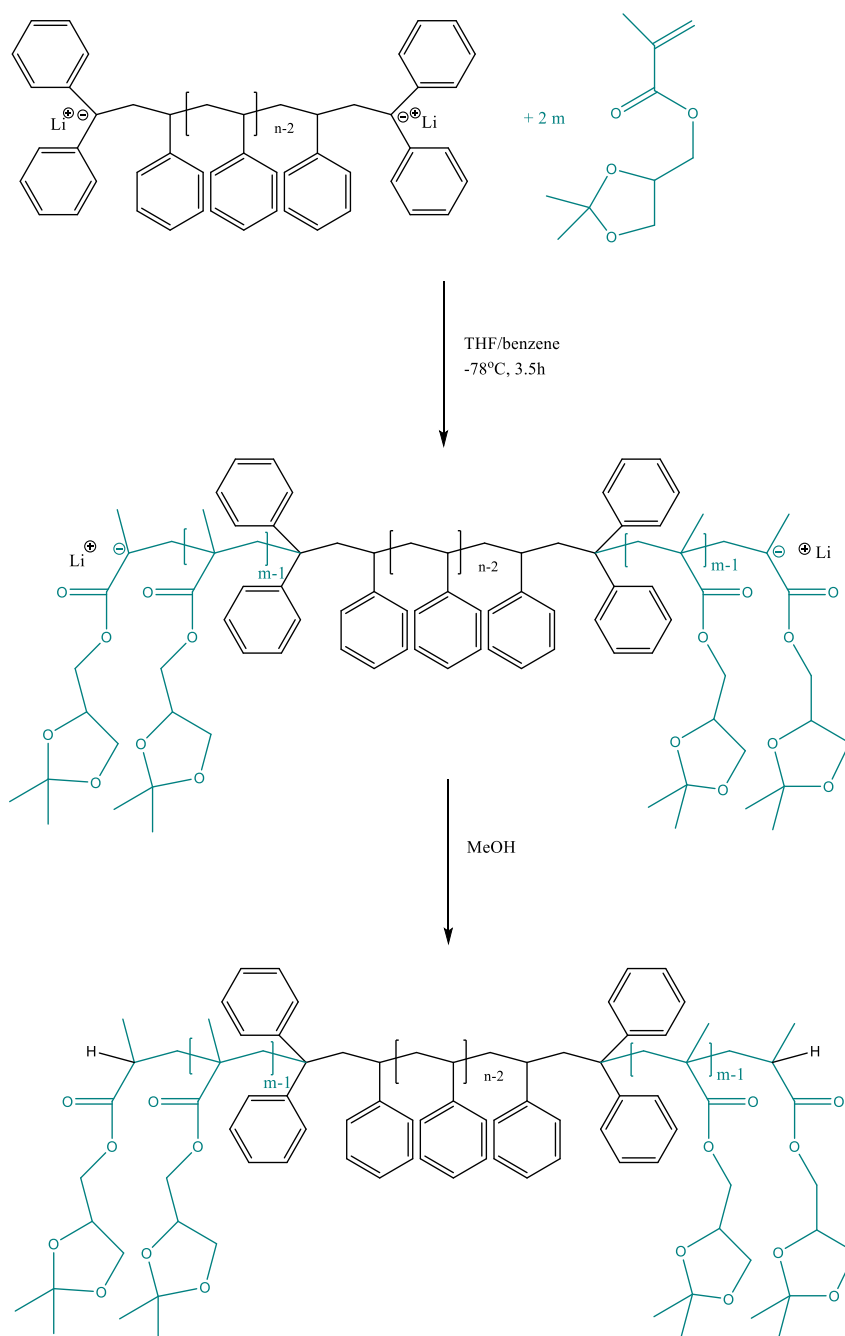


Η αμπούλα με το ζωντανό διδραστικό πολυμερές μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των συστάδων του PSMA. Τα πειραματικά δεδομένα για τον παραπάνω πολυμερισμό παρατίθενται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 4: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης διδραστικού PS**

Δείγμα	Στυρένιο	DLI	Ενεργά κέντρα	THF	Βενζόλιο	DPE
Διδραστικό PS	1.5g	0.0003mol/ 10ml	0.0006mol/ 10ml	2ml	42ml	0.0024mol/ 11.32ml

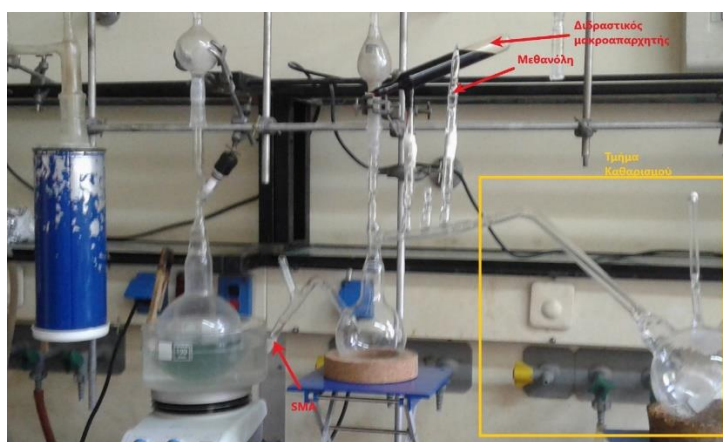
## Σύνθεση Συστάδων PSMA



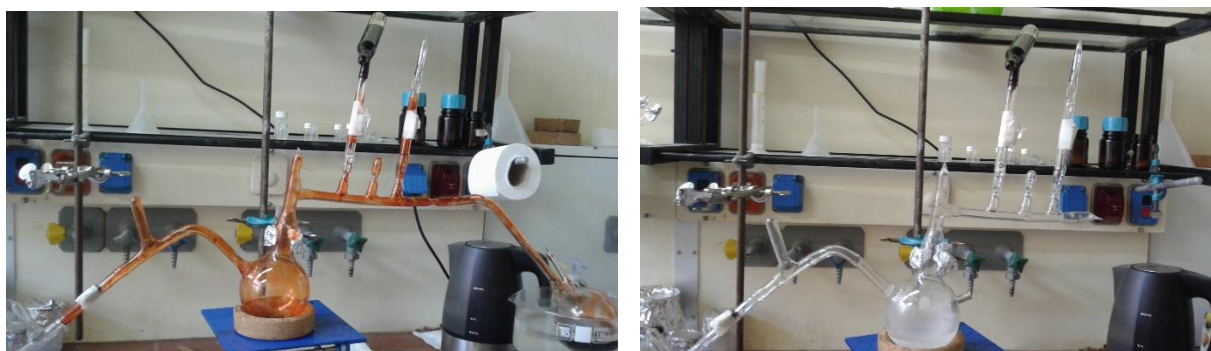
Σχήμα 24: Σύνθεση PSMA-b-PS-b-PSMA από διδραστικό πολυστυρένιο

Η πειραματική πορεία που ακολουθείται για την παρασκευή του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που ακολουθείται για τη σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς. Μία σημαντική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς γίνεται σε πολύ μεγαλύτερη αραίωση, όπως προαναφέρθηκε, προκειμένου να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Ακόμη για τη σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς δε χρησιμοποιήθηκε LiCl ως πρόσθετο. Αναφορικά με το συνθετικό κομμάτι, για τη σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς

χρησιμοποιείται διδραστικό πολυστυρένιο ως μακροαπαρχητής, το οποίο και συνιστά την ενδιάμεση συστάδα μετά το πέρας του πολυμερισμού.



Εικόνα 30: Φωτογραφία της συσκευής σύνθεσης PSMA-b-PS-b-PSMA



Εικόνα 31: Φωτογραφία από το πλύσιμο της συσκευής (αριστερά)

Φωτογραφία από τη συσκευή μετά τον καθαρισμό της (δεξιά)

Με την παραπάνω μέθοδο συντέθηκε ένας συμπολυμερές του τύπου PSMA-b-PS-b-PSMA. Τα πειραματικά δεδομένα για τον πολυμερισμό αυτό παρατίθενται στον πίνακα 5.

Πίνακας 5: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PSMA-b-PS-b-PSMA

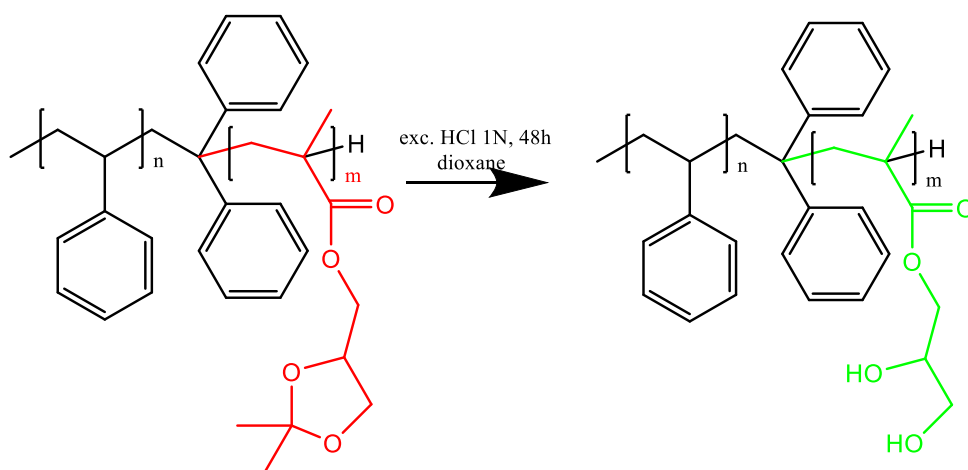
Δείγμα	SMA	Διδραστικός μακροαπαρχητής	THF	Αραίωση
PSMA-b-PS-b-PSMA	1.88g	0.00058mol/ 67ml (Στυρένιο=1.5g, Mn=2600g/mol)	110ml	1% w/v

### 3.6 Αποπροστασίες των κατά συστάδες συμπολυμερών PS/PSMA

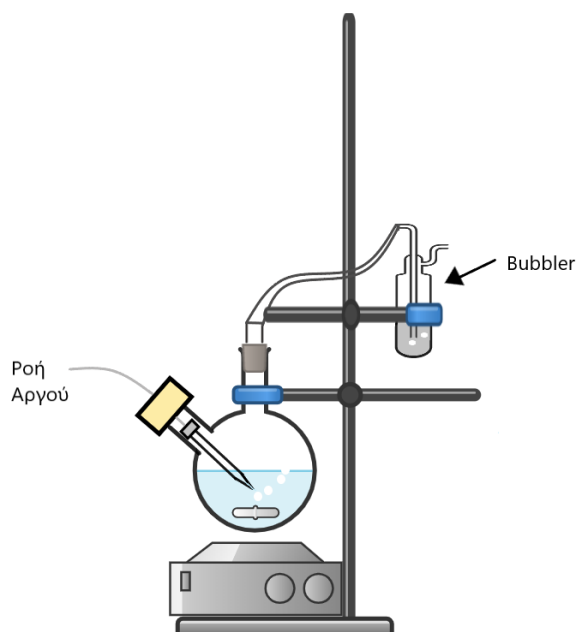
#### Αποπροστασία των συμπολυμερών PS-b-PSMA προς σχηματισμό των PS-b-PGMA

Όπως έχει προαναφερθεί, το μονομερές GMA λόγω των υδροξυλίων που φέρει δε μπορούσε να πολυμεριστεί ανιοντικά. Γι' αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκε η προστατευμένη υπό μορφή ακετάλης αντίστοιχη δομή, το μονομερές SMA. Η ομάδα solketal παρόλο που υδρολύεται από οξέα δεν υδρολύεται από βάσεις. Η αποπροστασία γίνεται πολύ εύκολα παρουσία οξέος. [100] [105]

Η αποπροστασία των μονομερικών μονάδων SMA ώστε να προκύψουν οι μονάδες GMA λαμβάνει χώρα σε διαλύτη διοξάνιο, σε θερμοκρασία δωματίου, μέσω της προσθήκης υδροχλωρικού οξέος.



**Σχήμα 25: Αντίδραση αποπροστασίας PS-b-PSMA**



**Εικόνα 32: Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την αποπροστασία του SMA**

Αρχικά, εντός δίλαιμης φιάλης διαλύεται η επιθυμητή ποσότητα πολυμερούς σε διαλύτη διοξάνιο, ώστε η αραιώση να είναι 3% w/v ως προς τις μονάδες SMA. Η συνολική μάζα των μονάδων SMA στο δείγμα προκύπτει χρησιμοποιώντας την κατά βάρος σύσταση που βρίσκεται από το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ . Έπειτα, προσαρμόζεται στην φιάλη αντάπτορας κατάλληλος για τον έλεγχο της ροής Αργού (bubbler). Από το δεύτερο εσμύρισμα της φιάλης εισάγεται στάγδην το υδροχλωρικό οξύ. Το υδροχλωρικό οξύ εισάγεται σε περίσσεια τέτοια ώστε για κάθε μονομερική μονάδα να αντιστοιχούν τρία μόρια υδροχλωρικού οξέος.

Στη συνέχεια, το εσμύρισμα πωματίζεται με ελαστικό πώμα και το παγόνερο αφαιρείται. Από το ελαστικό πώμα εισάγεται ροή Αργού με τη βοήθεια μικρής γυάλινης πιπέτας. Είναι σημαντικό το αέριο αργό καθώς ρέει να διέρχεται μέσα από το υγρό ώστε η ακετόνη που προκύπτει ως παραπροϊόν της αντίδρασης να απομακρύνεται με αυτό τον τρόπο κι η αντίδραση να προχωρά ποσοτικά.

Η αντίδραση αφέθηκε να προχωρήσει για 36 ώρες αν και πιθανότατα ήταν υπεραρκετές. Πιστεύεται ότι και οι 24 ώρες αρκούσαν. Το διάλυμα συμπυκνώνεται, διαλύεται εκ νέου σε THF και καταβυθίζεται σε παγωμένο μίγμα εξανίου: αιθανόλης 1:1 υπό ανάδευση. Λίγη ποσότητα από το πολυμερές διαλύεται μερικώς σε απιονισμένο νερό και μετράται το pH ώστε να επιβεβαιωθεί ότι έχει απομακρυνθεί πλήρως το υδροχλωρικό οξύ. Εάν το pH είναι όξινο γίνεται επανακαταβύθιση. Τέλος, το πολυμερές διηθείται υπό κενό κι αφήνεται προς ξήρανση σε φούρνο κενού για τουλάχιστον τέσσερις ώρες. Μπορεί, ακόμη, να γίνει

λυοφιλίωσή του με διαλύτη διοξάνιο. Ο χαρακτηρισμός του πολυμερούς γίνεται με  $^1\text{H-NMR}$  σε διαλύτη DMSO. Δοκιμάστηκε να γίνει και χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών σε διαλύτη DMF αλλά το δείγμα πιθανόν κατακρατούταν από τη στήλη κι ήταν αδύνατο να προκύψει κάποιο συμπέρασμα.

Αναφορικά με το διαλύτη καταβύθισης, φάνηκε ότι το πολυμερές μετά την αποπροστασία είναι αρκετά διαλυτό στην αιθανόλη και γι' αυτό το μίγμα εξανίου: αιθανόλης σε κάποιες περιπτώσεις περιείχε αιθανόλη σε μικρότερη αναλογία.

Σε κάποια πειράματα, η ροή του Αργού έγινε χρησιμοποιώντας μεταλλική βελόνα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα λόγω του όξινου περιβάλλοντος εντός του διαλύματος να δημιουργηθούν άλατα κιτρινο-πράσινου χρώματος. Αυτά με τις καταβυθίσεις απομακρύνθηκαν.

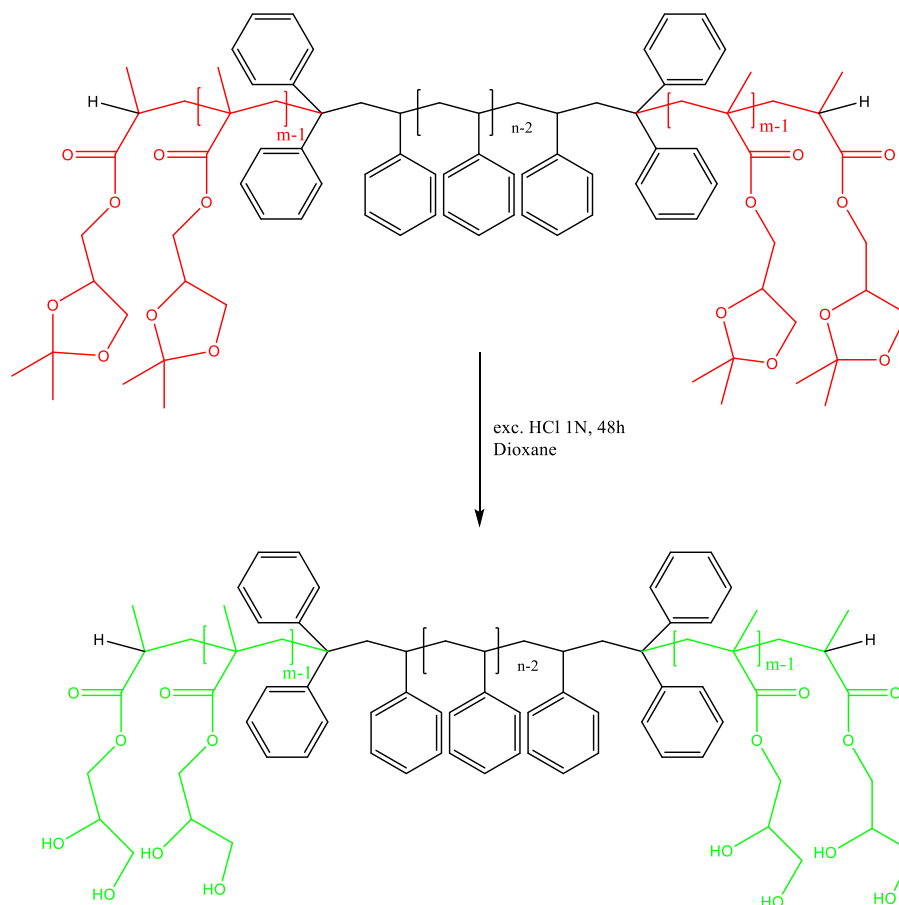
Ακολουθούν τα πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία έγινε η αποπροστασία των συμπολυμερών PS-b-PSMA.

**Πίνακας 6: Πειραματικά δεδομένα αποπροστασίας PS-b-PSMA**

Δείγμα	Μάζα δείγματος	Μονομερικές μονάδες SMA*	HCl	Αραίωση ως προς μονομερικές μονάδες SMA	Συνολική αραίωση
PS-b-PSMA #1	0.9515g	0.003mol	0.012mol	2.6% w/v	4% w/v
PS-b-PSMA #2	2.5g	0.0066mol	0.013mol	3% w/v	5.7% w/v
PS-b-PSMA #3	1.5g	0.0026mol	0.0078mol	3% w/v	8.8% w/v
PS-b-PSMA #4	1.7g	0.0017mol	0.005mol	3% w/v	14% w/v
PS-b-PSMA #5	0.95g	0.0039mol	0.0095mol	2.9% w/v	3.6% w/v

\* Όπως υπολογίστηκαν με βάση την κατά βάρος σύσταση του συμπολυμερούς σύμφωνα με το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$

Αποπροστασία του συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA προς σχηματισμό του PGMA-b-PS-b-PGMA



**Σχήμα 26: Αντίδραση αποπροστασίας PSMA-b-PS-b-PSMA**

Η πειραματική πορεία που ακολουθήθηκε για τη συγκεκριμένη αποπροστασία ήταν ακριβώς η ίδια με αυτή για τα δυσσταδικά συμπολυμερή. Παρακάτω παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα.

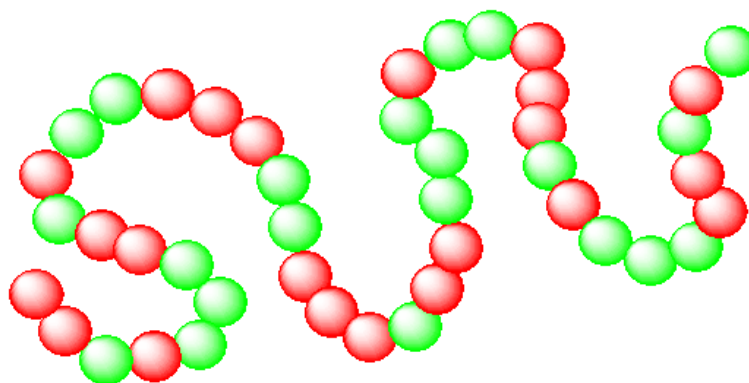
**Πίνακας 7: Πειραματικά δεδομένα αποπροστασίας PSMA-b-PS-b-PSMA**

Δείγμα	Μάζα δείγματος	Μονομερικές μονάδες SMA*	HCl	Αραίωση ως προς μονομερικές μονάδες SMA	Συνολική αραίωση
PSMA-b-PS-b-PSMA	0.7955g	0.0023mol	0.004mol	2% w/v	4% w/v

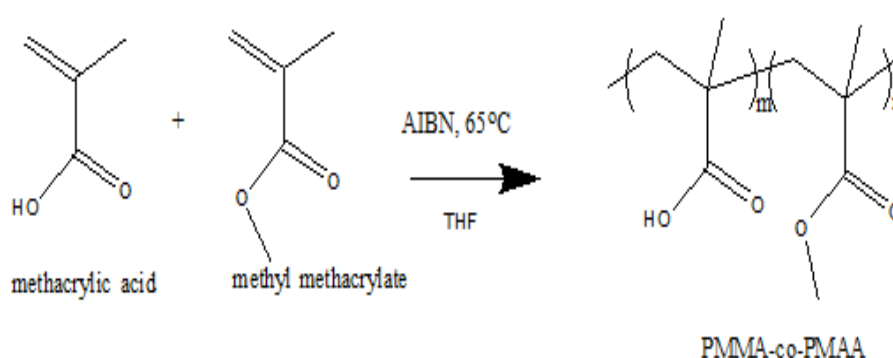
### 3.7 Σύνθεση PMMA-co-PMAA

Στο πλαίσιο συνεργασίας με το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ, συντέθηκαν με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό στατιστικά συμπολυμερή μεθακρυλικού οξέος με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα σε διαφορετικές αναλογίες. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτό δοκιμάστηκαν διάφορες πειραματικές συνθήκες όπως καταγράφονται παρακάτω.

Η εν λόγω σύνθεση επιχειρήθηκε να γίνει είτε με απευθείας συμπολυμερισμό μεθακρυλικού οξέος με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, είτε με συμπολυμερισμό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με μεθακρυλικό *tert*-βουτυλεστέρα κι εν συνεχεία όξινη υδρόλυση του δεύτερου ώστε να προκύψει μεθακρυλικό οξύ.

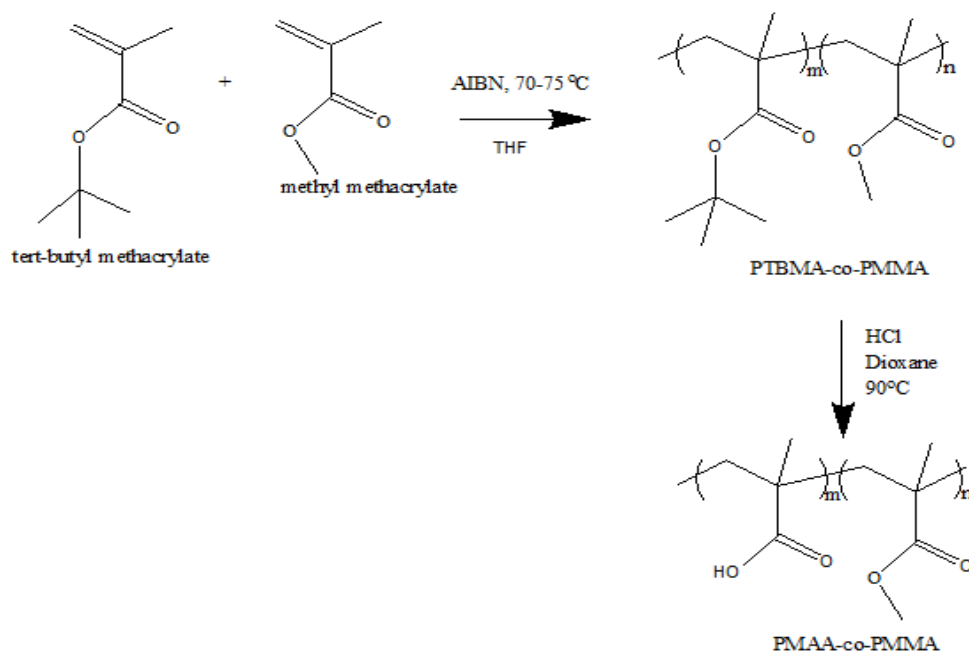


Εικόνα 33: Αναπαράσταση στατιστικού συμπολυμερούς



Σχήμα 27: Σύνθεση PMMA-co-PMAA με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό

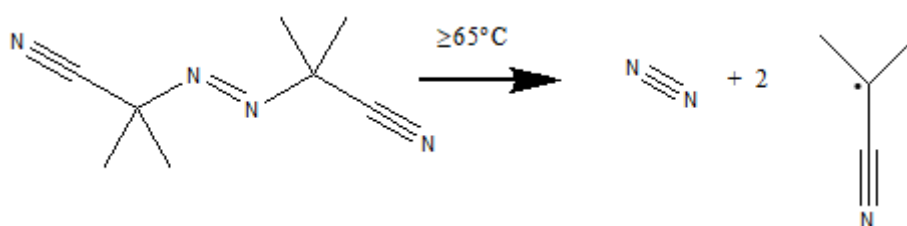




Σχήμα 28: Σύνθεση PMMA-co-PTBMA με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό και όξινη υδρόλυση του PTBMA

### Καθαρισμός AIBN

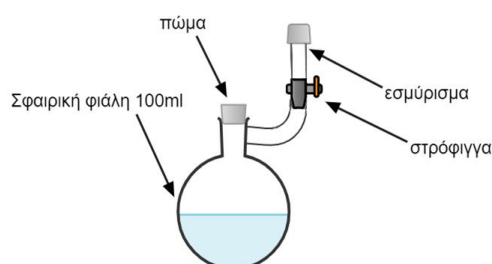
Προκειμένου να απομονωθεί το 2,2'-αζωδιισοβουτυρονιτρίλιο (2,2'-Azobisisobutyronitrile AIBN) από τις προσμίξεις που υπάρχουν στην εμπορικά διαθέσιμη μορφή του, γίνεται δύο φορές ανακρυστάλλωσή του από μεθανόλη. Οι καθαροί κρύσταλλοι του AIBN που έχουν απομονωθεί ξηραίνονται σε φούρνο κενού και φυλάσσονται στους -20°C.



Σχήμα 29: Σχηματισμός ελεύθερων ριζών από AIBN

### Καθαρισμός μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, MMA

Αρκετή ποσότητα μονομερούς τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει υδρίδιο του ασβεστίου κι αφήνεται υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Στη συνέχεια συνδέεται με τη γραμμή υψηλού κενού. Ακολουθούν τρεις απαερώσεις του μονομερούς στην φιάλη αυτή μέσω κύκλων παγώματος- απαέρωσης- επανυγροποίησης χρησιμοποιώντας υγρό άζωτο για το πάγωμα του υγρού. Στη συνέχεια, αποστάζεται το μεγαλύτερο μέρος του μονομερούς από την φιάλη αυτή σε μία άλλη φιάλη που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού. Το σημείο ζέσεως του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα είναι  $101^{\circ}\text{C}$  κι έτσι η απόσταξη του στη γραμμή υψηλού κενού είναι αρκετά εύκολη. Είναι σημαντικό αυτή η απόσταξη να γίνει γιατί το μονομερές στην εμπορικά διαθέσιμη μορφή του περιέχει παρεμποδιστές ώστε να μην αυτοπολυμερίζεται. Τα μεθακρυλικά μονομερή όταν έχουν απομονωθεί από τους παρεμποδιστές φυλάσσονται στους  $-20^{\circ}\text{C}$  το πολύ μία εβδομάδα.



**Εικόνα 34: Αναπαράσταση φιάλης υποδοχής μονομερούς**

### Καθαρισμός μεθακρυλικού tert-βουτυλεστέρα, TBMA

Ο καθαρισμός του TBMA έγινε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν του MMA με τη διαφορά ότι επειδή έχει υψηλότερο σημείο ζέσεως ( $132^{\circ}\text{C}$ ) για να επιταχυνθεί η απόσταξη του χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη σύντομης-διαδρομής (short-path) ώστε οι ατμοί του μονομερούς να έχουν να διανύσουν μικρότερη απόσταση κατά την απόσταξη κι έτσι να γίνει συντομότερα η διαδικασία. Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας αποδείχθηκε ότι αυτοπολυμερίζεται γρηγορότερα από τον TBMA μια και σε κάποιες περιπτώσεις είχε αυτοπολυμεριστεί πριν ακόμη κι από το πέρας της μίας εβδομάδας.

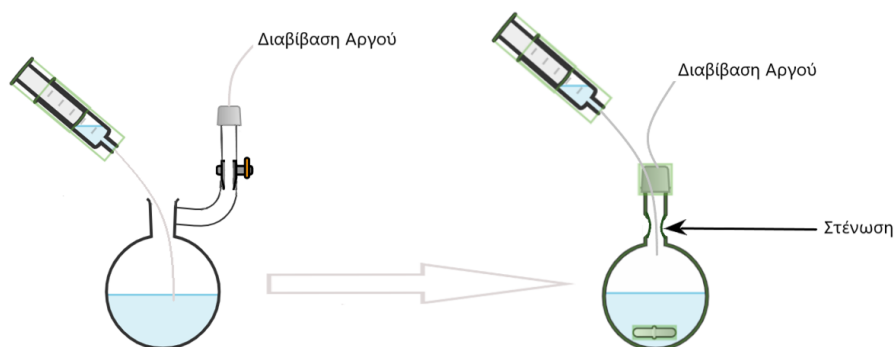
### Καθαρισμός μεθακρυλικού οξέος, MAA

Το μεθακρυλικό οξύ, αφού απαερώθηκε, αποστάχθηκε απευθείας από βαθμονομημένο σωλήνα στην φιάλη του πολυμερισμού χρησιμοποιώντας διάταξη σύντομης-διαδρομής, καθώς έχει σημείο ζέσεως  $160^{\circ}\text{C}$ . Το MAA δεν αφέθηκε προς ξήρανση με υδρίδιο του ασβεστίου γιατί λόγω της πυρηνόφιλης φύσης του υδριδίου, πιθανότατα θα αντιδρούσε και

με το οξύ πέρα από την υγρασία. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι, το σημείο τήξεως του ΜΑΑ είναι 15°C. Έτσι, το μονομερές στο εμπορικά διαθέσιμο δοχείο του, εάν φυλάσσεται σε ψυγείο των 3°C, είναι παγωμένο κι επομένως χρειάζεται να έρθει λίγη ώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος προτού χρησιμοποιηθεί. Το μεθακρυλικό οξύ θα πρέπει να αποστάζεται στο διάλυμα του πολυμερισμού απευθείας και να μην φυλάσσεται σε δοχείο χωρίς τους παρεμποδιστές.

### Συμπολυμερισμός TBMA και MMA

Η φιάλη που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό είναι μια φιάλη με στένωση, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Αρχικά, στην φιάλη αυτή τοποθετείται προσεκτικά η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή ΑΙΒΝ κι ακολούθως διαβιβάζεται αργό στο εσωτερικό της. Παράλληλα, διαβιβάζεται αργό στην φιάλη που περιέχει το μονομερές από το εσμύρισμα που είναι συνδεδεμένο με τη στρόφιγγα. Η στρόφιγγα και το πώμα πρέπει να είναι ανοιχτά ώστε να υπάρχει απρόσκοπτη ροή του αερίου. Με μία σύριγγα μεταφέρεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς στην φιάλη του πολυμερισμού. Η φιάλη φύλαξης του μονομερούς, προκειμένου να μην εισέλθει αέρας, σφραγίζεται με προσοχή κλείνοντας το πώμα και τη στρόφιγγα και φυλάσσεται και πάλι όσο πιο σύντομα στους -20°C. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για την προσθήκη της ποσότητας του δεύτερου μονομερούς.



**Εικόνα 35: Αναπαράσταση μεταφοράς μονομερούς από την φιάλη φύλαξης του μονομερούς στην φιάλη πολυμερισμού**

Η φιάλη του πολυμερισμού εφαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και τα μονομερή απαερώνονται μία φορά με έναν κύκλο παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης. Έπειτα, αποστάζεται κατάλληλη ποσότητα τετραυδροφουρανίου από την φιάλη αποθήκευσης του διαλύτη με alloy.

Όταν ολοκληρωθεί η απόσταξη του THF, το διάλυμα των μονομερών απαερώνεται άλλες

τρεις φορές. Κατά την τελευταία απάερωση κι ενόσω είναι παγωμένο το περιεχόμενο της, η φιάλη σφραγίζεται από τη στένωση με χρήση φλόγας. Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της επανυγροποιείται κι η φιάλη τοποθετείται σε θερμοστατημένο σε κατάλληλη θερμοκρασία ελαιόλουτρο οπότε και ο πολυμερισμός ξεκινά.

Όταν περάσει ο απαραίτητος χρόνος, η διάδοση των μακροριζών τερματίζεται τοποθετώντας την φιάλη σε υγρό άζωτο για λίγα δευτερόλεπτα ούτως ώστε όλες οι αλυσίδες να τερματιστούν ταυτόχρονα. Το περιεχόμενο της φιάλης αποχύνεται στάγδην σε ποτήρι ζέσεως με εξάνιο, κατά προτίμηση χωρίς ανάδευση. Αυτό γιατί, όπως φάνηκε από μία δοκιμή, η ανάδευση προκαλούσε το σχηματισμό μιας ενιαίας μάζα στερεού που συγκρατούσε μέσα της πολύ διαλύτη αλλά και την περίσσεια από τα μονομερή. Το πολυμερές απομονώνεται αποχύνοντας το υπερκείμενο υγρό και αφήνεται προς ξήρανση σε φούρνο κενού για τουλάχιστον 4 ώρες με ταυτόχρονη θέρμανση στους 50°C. Με τον τρόπο που περιγράφηκε έγιναν τρία πειράματα σύμφωνα με τα παρακάτω δεδομένα:

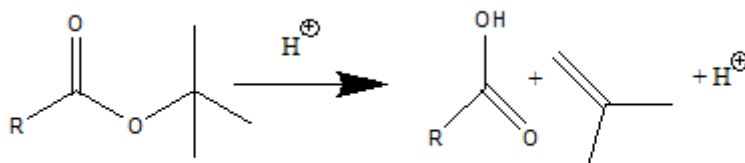
**Πίνακας 8: Πειραματικά δεδομένα σύνθεσης PTBMA-co-PMMA**

Δείγμα	TBMA	MMA	AIBN	Ποσότητα απαρχητή	Αραίωση	Θερμοκρα- σία	Διάρκεια πολυμε- ρισμού	Μάζα πολυμερούς
PMMA- co- PTBMA #1	5.16g	6.83g	0.036g	0.00044 mol	20% w/v	75 °C	20h	2.12g
PMMA- co- PTBMA #2	9.9g	19.8g	0.0706g	0.00086 mol	40% w/v	75 °C	2h	26.15g
PMMA- co- PTBMA #3	16.5g	20g	0.29g	0.00363 mol	30% w/v	70 °C	21h	32.8g

\* Από ένα μόριο AIBN προκύπτουν δύο μόρια ριζών

### Αποπροστασία PTBMA-co-PMMA και σχηματισμός PMAA-co-PMMA

Προκειμένου να απομακρυνθεί η τριτοταγής βουτυλο ομάδα από τις μονομερικές μονάδες του PTBMA και να σχηματιστεί PMAA, έγινε όξινη υδρόλυση με υδροχλωρικό οξύ.



#### **Σχήμα 30: Αποπροστασία της τριτοταγούς βουτυλο ομάδας προς σχηματισμό καρβοξυλικού οξέος**

Η αποπροστασία προχωρά ποσοτικά καθώς το ισοβουτένιο που παράγεται ως παραπροϊόν της αποπροστασίας, είναι αέριο κι απομακρύνεται από την αντίδραση ωθώντας τη χημική ισορροπία προς τα δεξιά. [106]

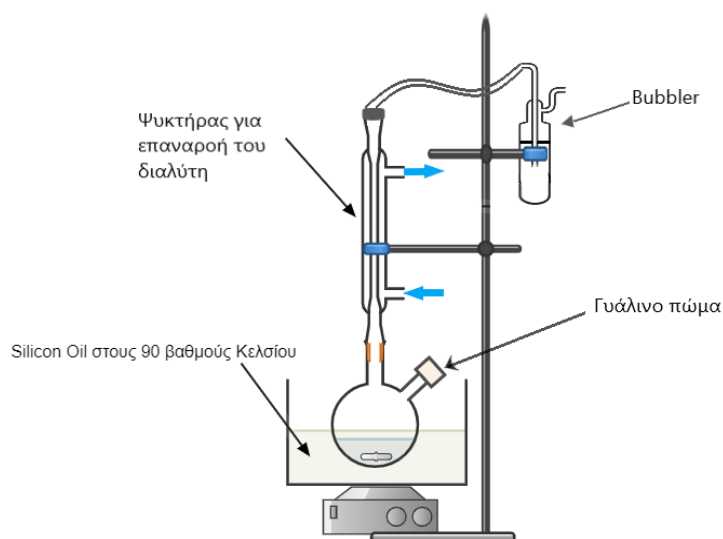
Η αντίδραση της αποπροστασίας είναι μία υδρόλυση εστέρα καταλυόμενη από οξύ. Για να γίνει η αποπροστασία της *t*-βουτυλο ομάδας, κατ' αυτόν τον τρόπο, χρειάζεται θέρμανση διαφορετικά θα υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις και δε θα προχωρήσει ποσοτικά. Η διαδικασία της αποπροστασίας έχει ως εξής:

Σε δίλιμη φιάλη με αναδευτήρα προστίθεται η ποσότητα του πολυμερούς PTBMA-co-PMMA που πρόκειται να αποπροστατευθεί. Κατόπιν προστίθεται ποσότητα διαλύτη διοξάνιου τέτοια ώστε η συγκέντρωση του TBMA στο διάλυμα να είναι 2% w/v και το πολυμερές διαλύεται καλά στο διαλύτη. Έπειτα, η φιάλη τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοστατημένο στους 90°C και προσαρμόζεται ψυκτήρας με ροή νερού που στο επάνω μέρος του φέρει αντάπτορα κατάλληλο για τον έλεγχο της ροής αργού (bubbler). Στο άλλο εσμύρισμα της φιάλης εφαρμόζεται ελαστικό πώμα (septum) το οποίο τρυπάται με μία βελόνα και διαβιβάζεται αέριο αργό στο σύστημα. Από τον ειδικό αντάπτορα-bubbler που φέρει ο ψυκτήρας ελέγχεται εάν η ροή του Αργού είναι κατάλληλη. Στη συνέχεια η βελόνα που συνδέεται με την παροχή αερίου Αργού απομακρύνεται από εκεί και προσαρμόζεται στο ελαστικό πώμα που φέρει ο αντάπτορας-bubbler. Με άλλη βελόνα, γίνεται με αργό ρυθμό η προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύματος υδροχλωρικού οξέος στο διάλυμα από το ελαστικό πώμα απ' όπου αρχικά γινόταν η παροχή του αδρανούς αερίου. Με το πέρας της προσθήκης του οξέος, το ελαστικό πώμα αφαιρείται και τοποθετείται στη θέση του γυάλινο πώμα. Αυτό γίνεται γιατί καθώς θερμαίνεται το διοξάνιο ενδέχεται να έρθουν σε επαφή οι ατμοί του με το ελαστικό υλικό και να το καταστρέψουν. Η αντίδραση αφήνεται να προχωρήσει για τουλάχιστον 6 ώρες υπό ανάδευση κι υπό συνεχή ροή αργού. Η ποσότητα του υδροχλωρικού οξέος που προστίθεται πρέπει να είναι τέτοια ώστε για κάθε μία

μονομερική ομάδα TBMA που υπάρχει στο διάλυμα να υπάρχουν δύο μόρια υδροχλωρικού οξέος.

Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση της αποπροστασίας το πολυμερές συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Εν συνεχεία, διαλύεται σε THF κι αποχύνεται στάδην είτε σε νερό, είτε σε διαιθυλαιθέρα χωρίς ανάδευση.

Το πολυμερές απομονώνεται, έπειτα, από το διάλυμα αποχύνοντας το μίγμα διαλύτη- μη διαλύτη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, λόγω του ότι το πολυμερές έφερε τόσο υδρόφιλες όσο και υδρόφοβες ομάδες συγκρατούσε αρκετό διαλύτη κατά την απομόνωσή του. Το πολυμερές συγκρατούσε τόσο THF που ήταν ο καλός διαλύτης όσο και διαιθυλαιθέρα ή νερό που ήταν οι διαλύτες καταβύθισης. Για τον λόγο αυτό το συμπολυμερές όταν απομονωθεί στεγνώνεται σε φούρνο κενού με ταυτόχρονη θέρμανση στους 45°C για τουλάχιστον τέσσερις ώρες. Σε ορισμένες περιπτώσεις έγινε στο τέλος πλήρης ξήρανση του με λυοφιλίωση (freeze-drying) από διαλύτη διοξάνιο.



**Εικόνα 36: Αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιείται για την αποπροστασία του TBMA**

Με τον τρόπο που περιγράφηκε έγιναν οι αποπροστασίες των πολυμερών PMMA-co-PTBMA #1, PMMA-co-PTBMA #2 και PMMA-co-PTBMA #3 (σε τρεις διαφορετικές δόσεις).

**Πίνακας 9: Πειραματικά δεδομένα για τη σύνθεση των πολυμερών PMMA-co-PMAA #1, #2 και #3**

Δείγμα	%κ.β σύσταση πρόδρομου πολυμερούς PMMA-co- PTBMA	Μάζα πρόδρομου πολυμερούς	Μάζα PTBMA	Αραίωση	Διάρκεια αντίδρασης	HCl	Μάζα αποπροστατευ μένου πολυμερούς
PMMA -co- PMAA #1	49% PTBMA	2.118g	1.04	4% w/v	6h	0.015 mol	1.467g
PMMA -co- PMAA #2	39% PTBMA	26.15g	10.2	8% w/v	6h	0.143 mol	22g
PMMA -co- PMAA #3	53% PTBMA	A) 10.06g	5.33g	4% w/v	7h	0.075 mol	4.89g
		B) 10g	5.3g	4% w/v	8h	0.075 mol	6.39g
		Γ) 12.874g	6.82g	4.3% w/v	7h	0.088 mol	8.2g

### **Συμπολυμερισμός MMA και MAA**

Έγινε ένας συμπολυμερισμός μεθακρυλικού οξέος με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια με αυτή για τη σύνθεση του PTBMA-co-PMMA με τη διαφορά ότι εδώ αντί για TBMA χρησιμοποιήθηκε μεθακρυλικό οξύ ως μονομερές.

Το μεθακρυλικό οξύ που αποστάχθηκε απευθείας από βαθμονομημένο σωλήνα στην φιάλη του πολυμερισμού είχε βάρος 5g. Ο απαρχητής AIBN που είχε προηγουμένως προστεθεί στην φιάλη του πολυμερισμού είχε βάρος 0.0411g (0.00025mol AIBN, 0.0005mol απαρχητή) ενώ το MMA που επίσης είχε προστεθεί στην φιάλη πολυμερισμού από πριν είχε βάρος 10gr. Ο πολυμερισμός έγινε σε αραίωση 20% w/v στους 65°C για 16 ώρες.

Η καταβύθιση έγινε σε νερό, η διήθηση έγινε υπό κενό με χρήση φίλτρου Buchner και η ξήρανση του πολυμερούς έγινε σε φούρνο κενού στους 45°C για 4 ώρες. Ακολούθησε διαλυτοποίηση σε διοξάνιο και λυοφιλίωση του πολυμερούς. Το πολυμερές που προέκυψε

στην παρούσα εργασία αναφέρεται ως PMMA-co-PMAA #4 κι είχε m~12g.

### **3.8 Συσκευές μοριακού χαρακτηρισμού**

#### **Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, GPC**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) έγινε χρησιμοποιώντας αντλία Waters 510, με υποδοχέα δείγματος U6K και διαφορικό διαθλασίμετρο Waters 401 ως ανιχνευτή. Ο διαχωρισμός έγινε μέσω πέντε στηλών τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (πορώδεις μονόλιθοι poly(styrene-co-divinylbenzene)) με μέγεθος πόρων από 500 ως  $10^6$  Å. Η κινητή φάση ήταν διαλύτης χλωροφόρμιο με παροχή 1ml/min σε σταθερή θερμοκρασία δωματίου. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα PS μοριακού βάρους 2,500- 900,000g/mol.

#### **Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, NMR**

Τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  ελήφθησαν με τη βοήθεια άλλοτε οργάνου Bruker 600MHz κι άλλοτε Bruker Avance Neo 400MHz. Η θερμοκρασία μέτρησης ήταν 300K κι ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε είτε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, είτε δευτεριωμένο DMSO.

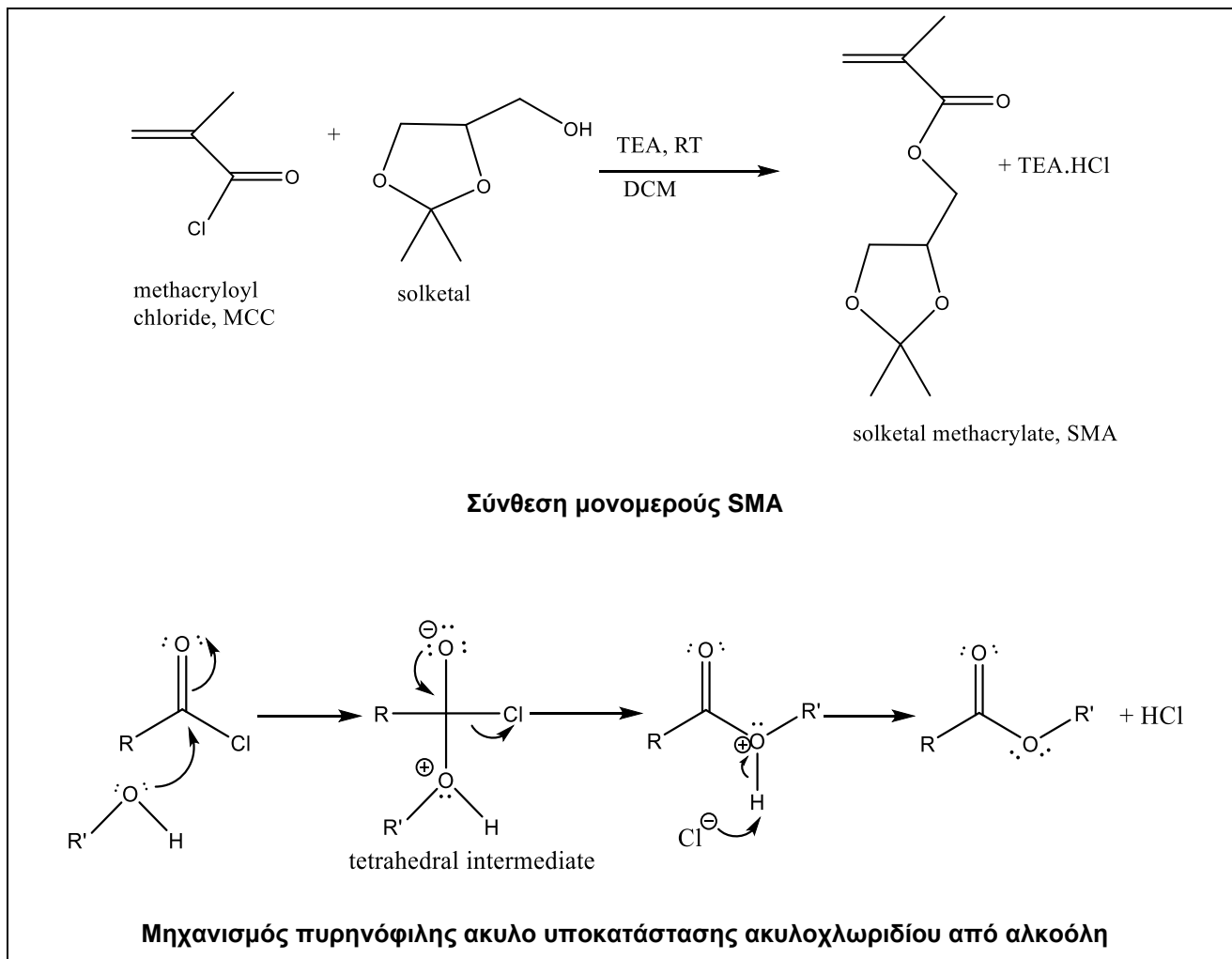
#### **Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier, FTIR**

Τα φάσματα IR ελήφθησαν χρησιμοποιώντας όργανο Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR. Το πολυμερές (1mg) διασπειρόταν σε βρωμιούχο κάλιο (200mg) και κατόπιν με τη βοήθεια υδραυλικού πιεστηρίου σχηματιζόταν η επιθυμητή παστίλια που τοποθετούταν στην κυψελίδα του οργάνου.



# Κεφάλαιο 4 Συζήτηση-Αποτελέσματα

## 4.1 Σύνθεση μονομερούς SMA

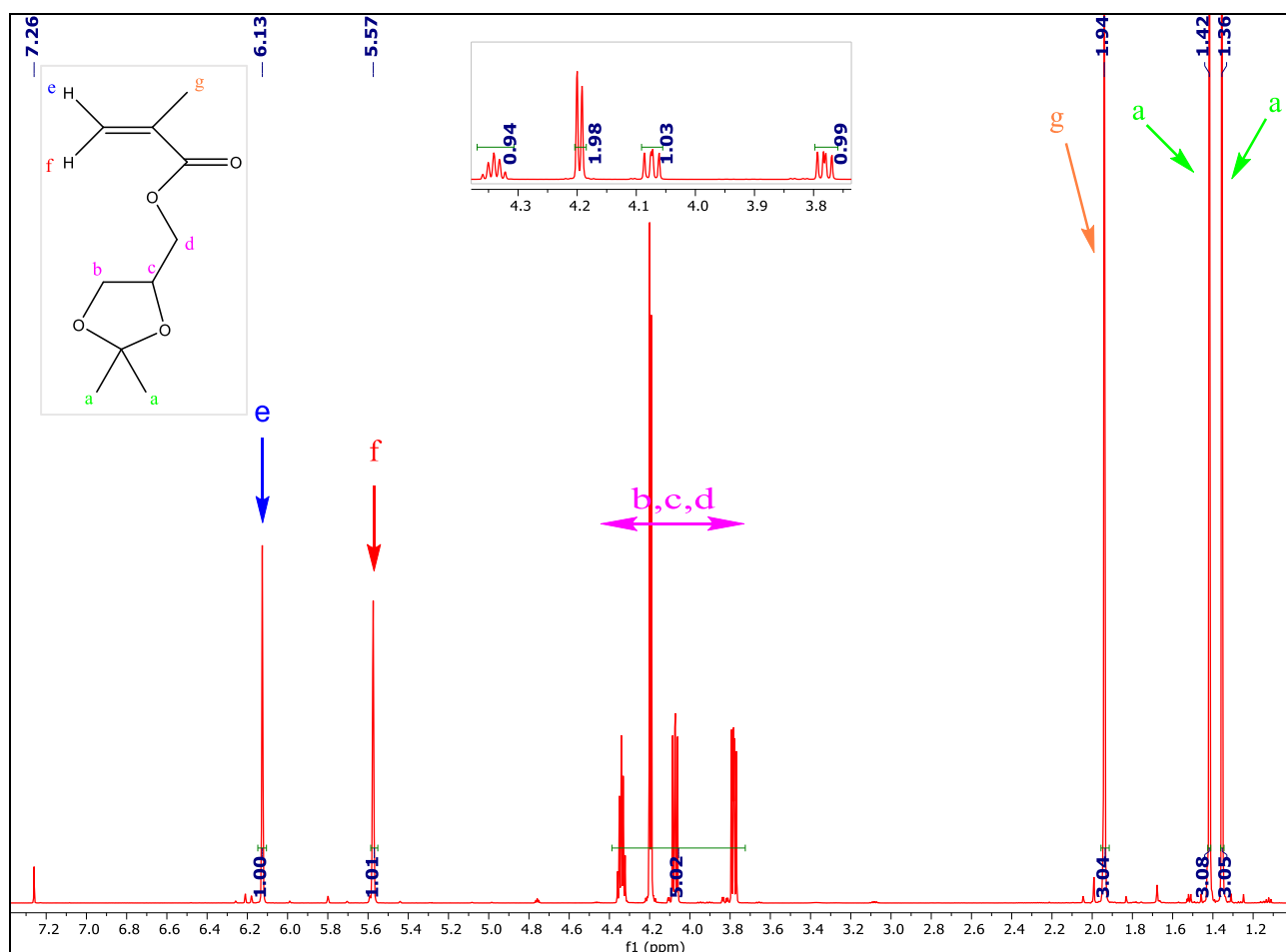


Σχήμα 31: Αντίδραση σύνθεσης SMA (πάνω) και μηχανισμός στον οποίο βασίζεται (κάτω)

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, η αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς ήταν μία πυρηνόφιλη ακυλο υποκατάσταση όπου χρησιμοποιήθηκαν μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο, η ένωση solketal (DL-1,2-ισοπροπυλιδενο γλυκερόλη) και τριαιθυλαμίνη και έλαβε χώρα σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο είναι ιδιαίτερα δραστικό γι' αυτή την αντίδραση καθώς το χλώριο που φέρει έλκει επαγωγικά ηλεκτρονιακή πυκνότητα από το καρβονύλιο καθιστώντας το ευπρόσβλητο από ένα πυρηνόφιλο. Παράλληλα, το ανιόν χλωρίου είναι καλή αποχωρούσα ομάδα καθώς είναι πολύ ασθενής βάση δεδομένου και του ότι έχει συμπληρωμένη στοιβάδα σθένους. Το γεγονός ότι το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο είναι τόσο δραστικό, το καθιστά ευπρόσβλητο και από την υγρασία με το προϊόν αυτής της αντίδρασης να είναι το μεθακρυλικό οξύ. Έτσι, κατά το χαρακτηρισμό του μονομερούς, ο οποίος έγινε σε συνθήκες περιβάλλοντος, αυτή η αντίδραση υποκατάστασης είναι πολύ εύκολη. Η τριαιθυλαμίνη χρησιμοποιήθηκε ώστε να δεσμεύσει το HCl που παράγεται κατά

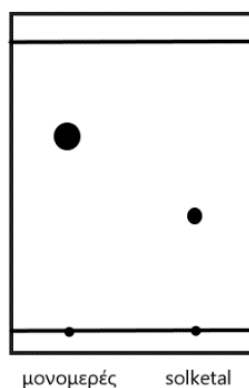
τη σύνθεση του μονομερούς σχηματίζοντας με το HCl το άλας υδροχλωρικής τριαιθυλαμίνης. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε σε περίσσεια. Επίσης, η τριαιθυλαμίνη έχει το πλεονέκτημα, επειδή είναι μία τρι-υποκατεστημένη αμίνη, να μην προσβάλλει το μεθακρυλοϋλο χλωρίδιο (αμινόλυση). Ο διαλύτης έπρεπε να είναι μη-πρωτικός (σημειώνεται ότι σε πρωτικό διαλύτη εξασθενεί λόγω δεσμών υδρογόνου η πυρηνοφιλικότητα των αλκοολών) αλλά και πολικός ώστε να είναι εύκολη η μετακίνηση ιόντων που περιλαμβάνει ο μηχανισμός της αντίδρασης. Το διχλωρομεθάνιο πληροί αυτές τις προϋποθέσεις όντας και καλός διαλύτης για τα αντιδρώντα κι έχοντας χαμηλό σημείο ζέσεως που διευκολύνει την μετέπειτα απομάκρυνσή του.

Για το χαρακτηρισμό μικρή ποσότητα μονομερούς που είχε ξηρανθεί χρησιμοποιώντας  $\text{CaH}_2$  αποστάχθηκε σε αμπούλα υπό κενό από την οποία εν συνεχεία πάρθηκε το μονομερές και χαρακτηρίστηκε. Όπως φαίνεται από το παρακάτω φάσμα από την αναλογία των H του μονομερούς όπως και από τις χημικές τους μετατοπίσεις, η αντίδραση σύνθεσης του μονομερούς έχει γίνει.



Σχήμα 32: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του μονομερούς SMA σε  $\text{CDCl}_3$

Η χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας επιβεβαιώνει το γεγονός ότι το μονομερές αποστάζει καθαρό. Ως διαλύτης ανάπτυξης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα εξάνιο: διαιθυλαιθέρας 4:6. Το NMR, επίσης πιστοποιεί ότι το μονομερές ήταν το επιθυμητό και σε καθαρή μορφή. Το καθαρό μονομερές SMA έχει  $d=1.028\text{g/ml}$  σε θερμοκρασία δωματίου,  $MB=200.23\text{g/mol}$  και  $\sigma.\zeta=275^\circ\text{C}$ .



Εικόνα 37: Πλακίδιο TLC

#### **4.2 Σύνθεση PS-DPE<sup>-Li<sup>+</sup></sup>**

Τα πολυμερή PS-DPE<sup>-Li<sup>+</sup></sup> που χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τη σύνθεση των συμπολυμερών PS-b-PSMA χαρακτηρίστηκαν μοριακά με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Για το χαρακτηρισμό των ζωντανών πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες που τερματίστηκαν με μεθανόλη. Συντέθηκαν πολυμερή με τα μοριακά χαρακτηριστικά που περιλαμβάνονται στον πίνακα 10.

Πίνακας 10: Μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών του τύπου PS-DPE

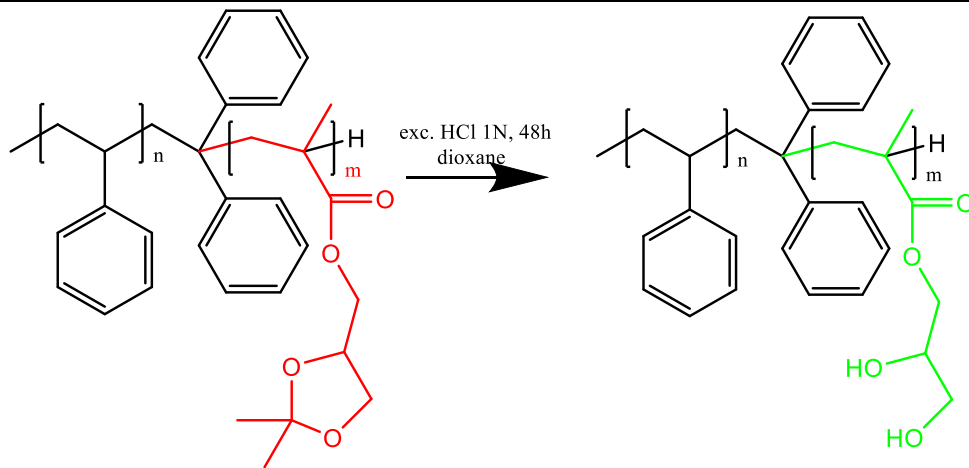
Δείγμα	Μοριακό Βάρος	Κατανομή Mw/Mn
PS-DPE #1	14000 g/mol	1.12
PS-DPE #2	10900 g/mol	1.08
PS-DPE #3	2400 g/mol	1.6

#### **4.3 Σύνθεση PS-b-PSMA και αποπροστασία προς σχηματισμό PS-b-PGMA**

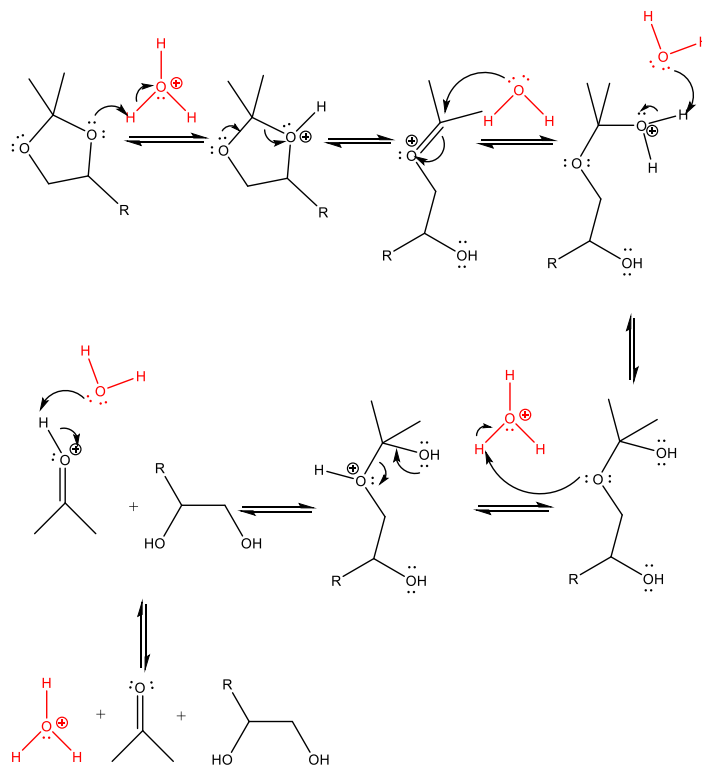
Η σύνθεση των PS-b-PSMA έγινε σύμφωνα με το συνθετικό σχήμα που παρουσιάστηκε στο πειραματικό μέρος, χρησιμοποιώντας το μακροαπαρχητή PS-DPE προκειμένου να συντεθεί η συστάδα PSMA και ο πολυμερισμός έλαβε χώρα στους  $-78^\circ\text{C}$  σε διαλύτη THF παρουσία του προσθέτου LiCl. Η εισαγωγή του DPE στο τέλος του ζωντανού πολυστερενίου που θα δρούσε ως μακροαπαρχητής ήταν απαραίτητη. Αυτό γιατί με την εισαγωγή της ομάδας DPE

μειώνονται οι παράπλευρες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τον πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων αφού το ανιόν του μακροαπαρχητή απεντοπίζεται μέσω των δύο φαινυλίων και δεν είναι πια τόσο δραστικό, ενώ παράλληλα τα δύο φαινύλια προσδίδουν αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση. Το χλωριούχο λίθιο χρησιμοποιήθηκε ώστε να προκύψουν βελτιωμένες κατανομές αφού προσδίδει μεγαλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού. Το άλας αυτό όταν συμπλέκεται με τα ενεργά κέντρα μειώνει την πιθανότητα παράπλευρων αντιδράσεων, ενώ συνάμα η δυναμική της συσσωμάτωσης όπου συμμετέχουν τα συμπλοκοποιημένα ιοντικά ζεύγη είναι βελτιωμένη. Παρουσία του LiCl αφ' ενός η ταχύτητα διάδοσης μειώνεται και αφ' ετέρου η κατανομή προκύπτει καλύτερη. Λόγω της μειωμένης ταχύτητας διάδοσης κρίθηκε απαραίτητο να λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός για 3 ώρες ώστε να είναι σίγουρο ότι έχει γίνει ποσοτικά. Η θερμοκρασία διατηρούταν στους  $-78^{\circ}\text{C}$  γιατί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα ενολικά ανιόντα των μεθακρυλικών εστέρων είναι πιο ασταθή υπό αυτές τις συνθήκες. Παράλληλα, το μέσο πολυμερισμού ήταν πολικό (THF:βενζόλιο 2:1) πράγμα το οποίο έχει βρεθεί ότι ευνοεί τις κατανομές στον πολυμερισμό μεθακρυλικών μονομερών.

Τα συμπολυμερή PS-b-PGMA προέκυψαν έπειτα από την αποπροστασία των solketal ομάδων των αντίστοιχων πρόδρομων συμπολυμερών PS-b-PSMA χρησιμοποιώντας HCl. Αυτή η υδρόλυση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου σε μεγάλη αραιώση, με το υδροχλωρικό οξύ που προστίθετο να βρίσκεται σε περίσσεια και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το διοξάνιο. Η ακετόνη που παράγεται ως παραπροϊόν ήταν απαραίτητο να απομακρύνεται μέσω συνεχούς ροής αργού από το εσωτερικό του διαλύματος, ώστε να προχωρήσει η αποπροστασία ποσοτικά.



### Αντίδραση αποπροστασίας PS-b-PSMA



### Μηχανισμός αποπροστασίας solketal ομάδας

Σχήμα 33: Αποπροστασία PS-b-PSMA (πάνω) και μηχανισμός της αντίδρασης αυτής (κάτω)

Τα πολυμερή που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν μοριακά με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου ( $^1\text{H-NMR}$ ) καθώς και με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

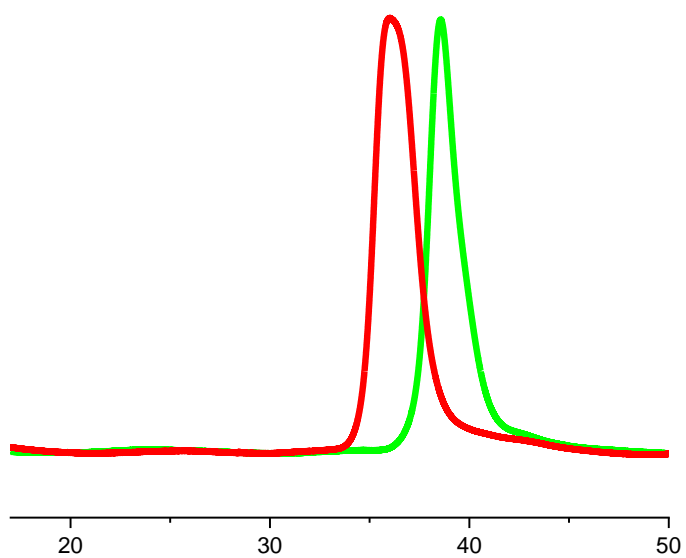
Με βάση τις τρεις αυτές μεθόδους χαρακτηρισμού προκύπτει ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας στον οποίο αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά όλων των συμπολυμερών του τύπου PS-b-PSMA. Το PS-b-PGMA δε χαρακτηρίστηκε με SEC γιατί στο όργανο με φέροντα διαλύτη DMF, που είναι καλός διαλύτης και για τις δύο συστάδες, κατακρατούταν στη στήλη διαχωρισμού.

**Πίνακας 11: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών του τύπου PS-b-PSMA**

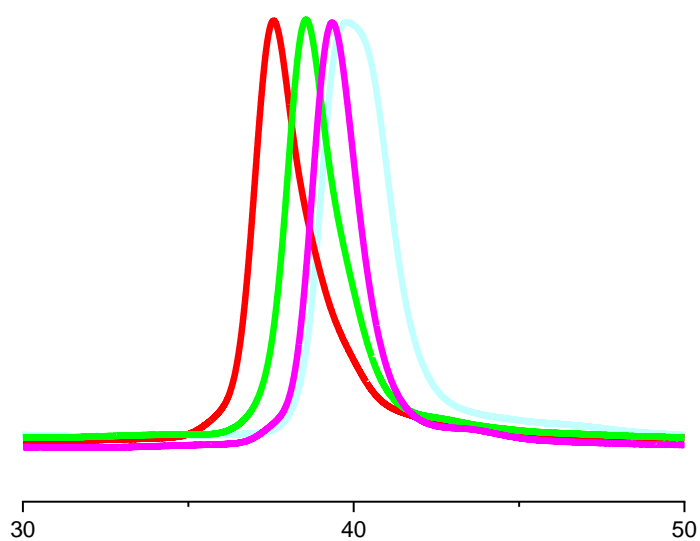
Δείγμα	Mn PS	Mn PS-b-PSMA (θεωρητικά)	Mn PS-b-PSMA (GPC)	Κατανομή Mw/Mn (GPC)	Mn PS-b-PSMA (NMR)	% κ.β σύσταση (NMR)	Μάζα
PS-b-PSMA#1	14000	28300	28080	1.24	-	65% PSMA	5.5g
PS-b-PSMA#2	10900	21700	21350	1.11	23000	53% PSMA	5.61g
PS-b-PSMA#3	10900	16500	16240	1.09	16850	35% PSMA	2.5g
PS-b-PSMA#4	10900	13600	12950	1.09	13700	20% PSMA	3.3g
PS-b-PSMA#5	2400	11500	22100	1.17	13800	83% PSMA	2.9g

Μονάδες Mn: g/mol

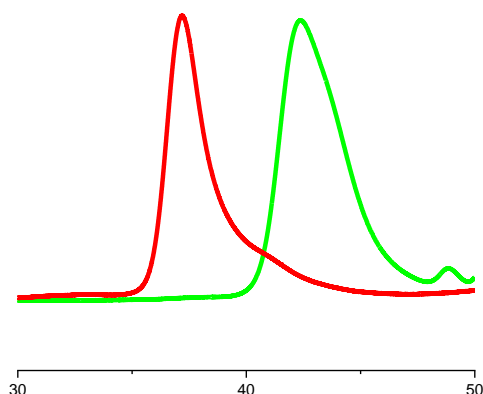
Το PS-b-PSMA #1 κλασματοποιήθηκε και μετά την κλασματοποίηση προέκυψαν 1.165g με  $M_n=30800$ g/mol και κατανομή  $I=1.12$  με βάση το GPC ενώ  $M_n=39.400$ g/mol με βάση το φάσμα  $^1H$ -NMR.



**Σχήμα 34: Χρωματογράφημα PS-DPE #1  
PS-b-PSMA #1 (κλασματοποιημένο)**



**Σχήμα 35: Χρωματογράφημα PS-DPE #2  
PS-b-PSMA #2, PS-b-PSMA #3, PS-b-PSMA #4**



Σχήμα 36: Χρωματογράφημα **PS-DPE #3**  
**PS-b-PSMA #5**

Πίνακας 12: Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών του τύπου **PS-b-PGMA**

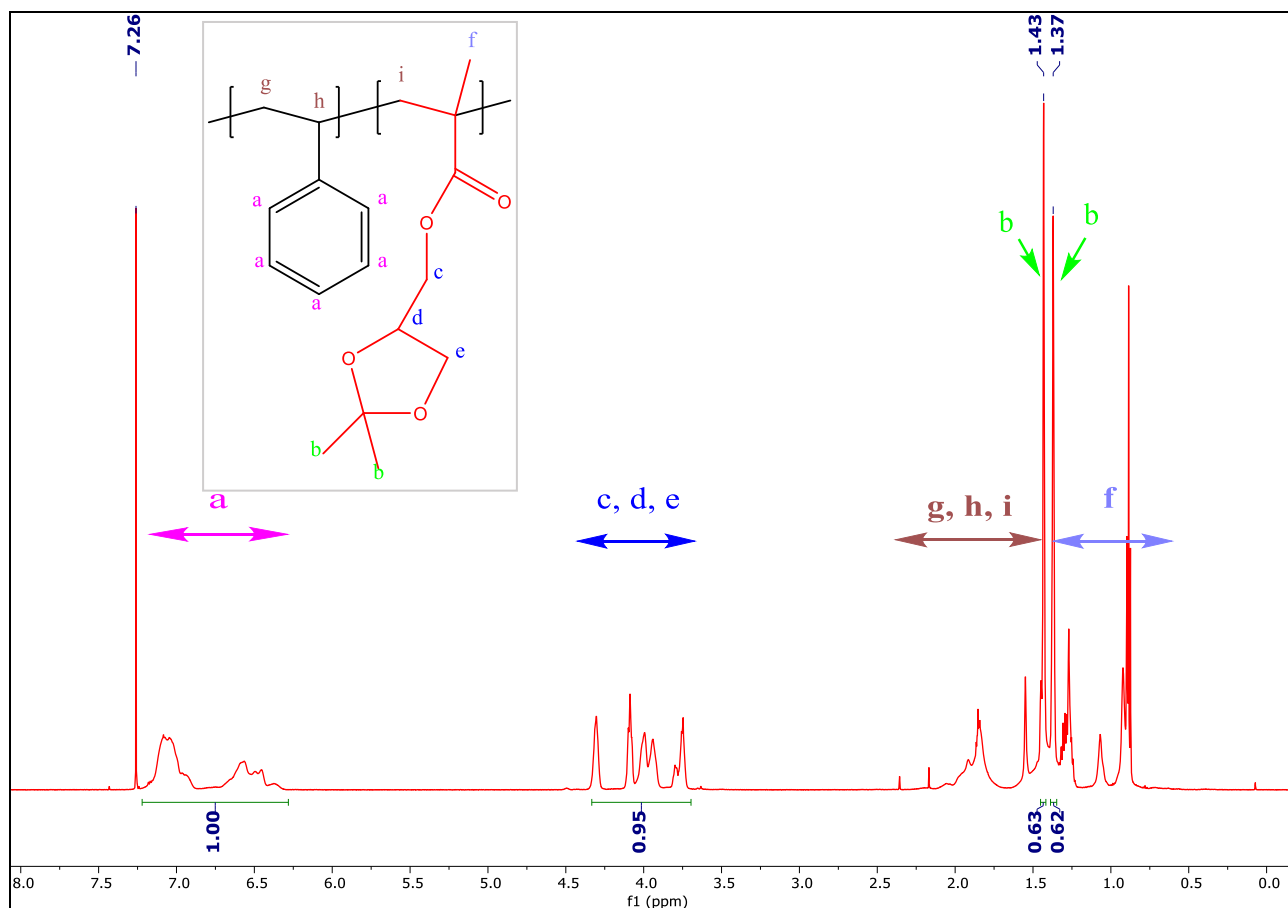
Δείγμα	%κ.β σύσταση *	Μοριακό Βάρος, M <sub>n</sub> *	Μάζα**
PS-b-PGMA#1	59% PGMA	34300g/mol	0.76g (0.95g)
PS-b-PGMA#2	48% PGMA	20600g/mol	1.4g (2.5g)
PS-b-PGMA#3	30% PGMA	15700g/mol	0.9g (1.5g)
PS-b-PGMA#4	17% PGMA	13100g/mol	0.76g (1.7g)
PS-b-PGMA#5	79% PGMA	11500g/mol	0.68g (0.95g)

\*Με βάση τη σύσταση του αντίστοιχου πρόδρομου συμπολυμερούς PS-b-PSMA \*\* Σε παρένθεση εμφανίζονται τα γραμμάρια πρόδρομου συμπολυμερούς που προστέθηκαν στην αντίδραση αποπροστασίας

Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι σημαντική ποσότητα του αποπροστατευμένου συμπολυμερούς χανόταν κατά την καταβύθιση σε αιθανόλη/εξάνιο. Πιστεύεται ότι αυτό οφειλόταν στη μερική διαλυτοποίησή του στην αιθανόλη. Συνεπώς, προτιμότερη είναι η συμπύκνωση του διηθήματος κάθε φορά κι έπειτα επανακαταβύθιση σε εξάνιο εφόσον το οξύ έχει απομακρυνθεί. Μέρος της απώλειας μάζας οφείλεται και στο ότι το GMA έχει μικρότερο μοριακό βάρος (160.169g/mol) σε σχέση με το SMA (200.23g/mol).



## Φάσματα $^1\text{H-NMR}$



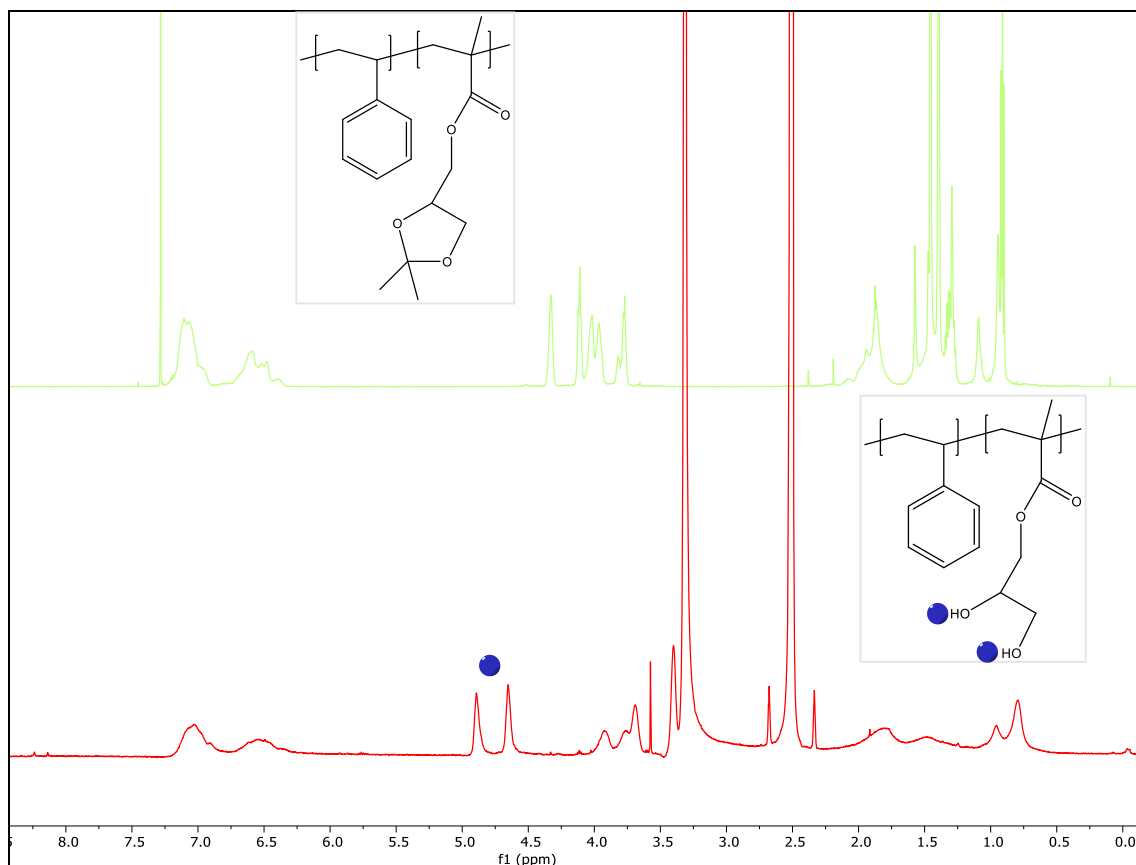
Σχήμα 37: Φάσμα του PS-b-PSMA #1 σε  $\text{CDCl}_3$

Απ' ό,τι φαίνεται από το φάσμα πιθανώς είχε συγκρατηθεί στο πολυμερές εξάνιο μετά την καταβύθιση σύμφωνα με τις κορυφές στα 0.86ppm και 1.26ppm. Ο υπολογισμός της %κ.β σύστασης γίνεται με βάση την κορυφή των 5 αρωματικών υδρογόνων του στυρενίου και τις κορυφές των 5 υδρογόνων c, d, e του SMA ως εξής:

$$A_{1\text{H Styrene}} = 1/5 = 0.2$$

$$A_{1\text{H SMA}} = 0.95/5 = 0.19$$

$$\% \kappa. \beta \text{ σε PSMA} = [(0.19 * 200.23) / (0.19 * 200.23 + 0.2 * 104.15)] * 100 = 65\%$$

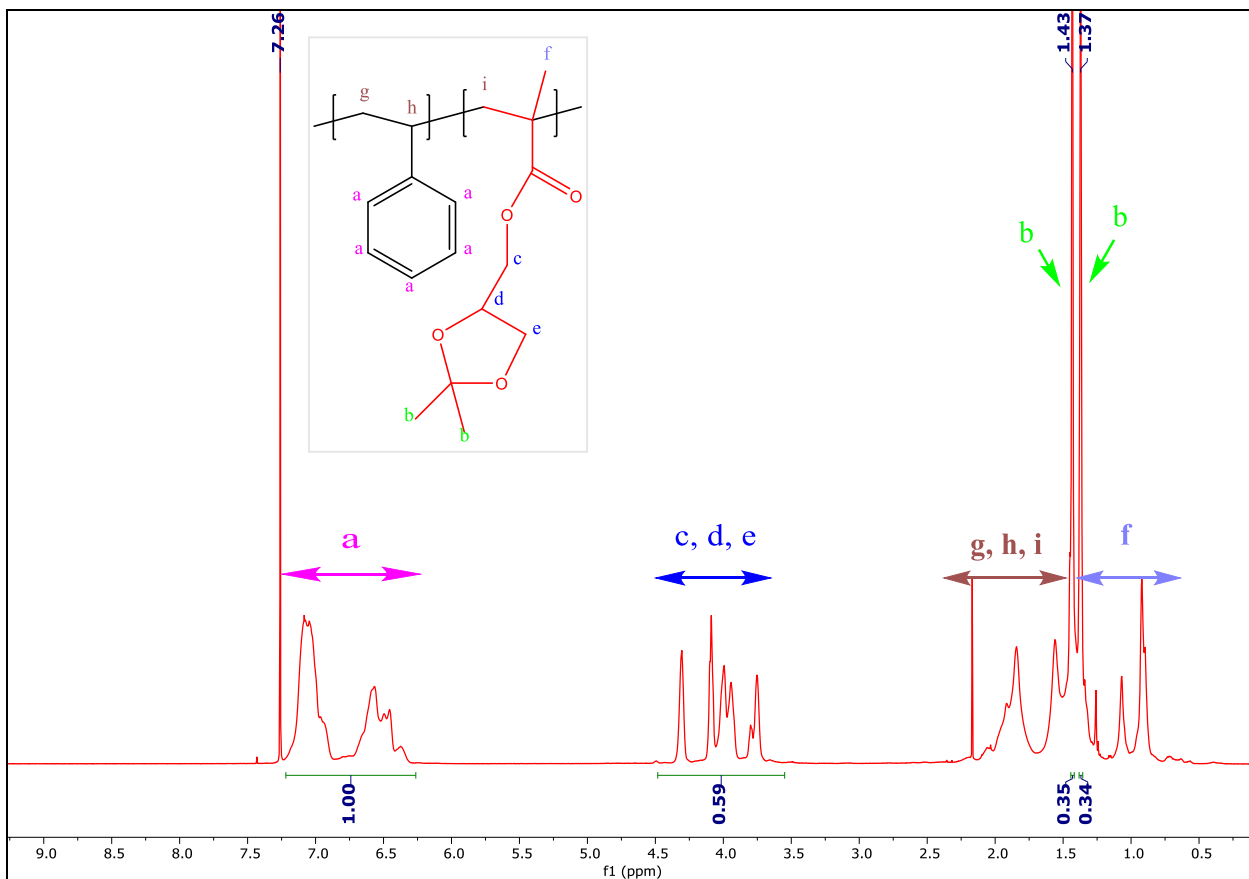


**Σχήμα 38: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PS-b-PSMA #1 σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω), του PS-b-PGMA #1 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  (κάτω)**

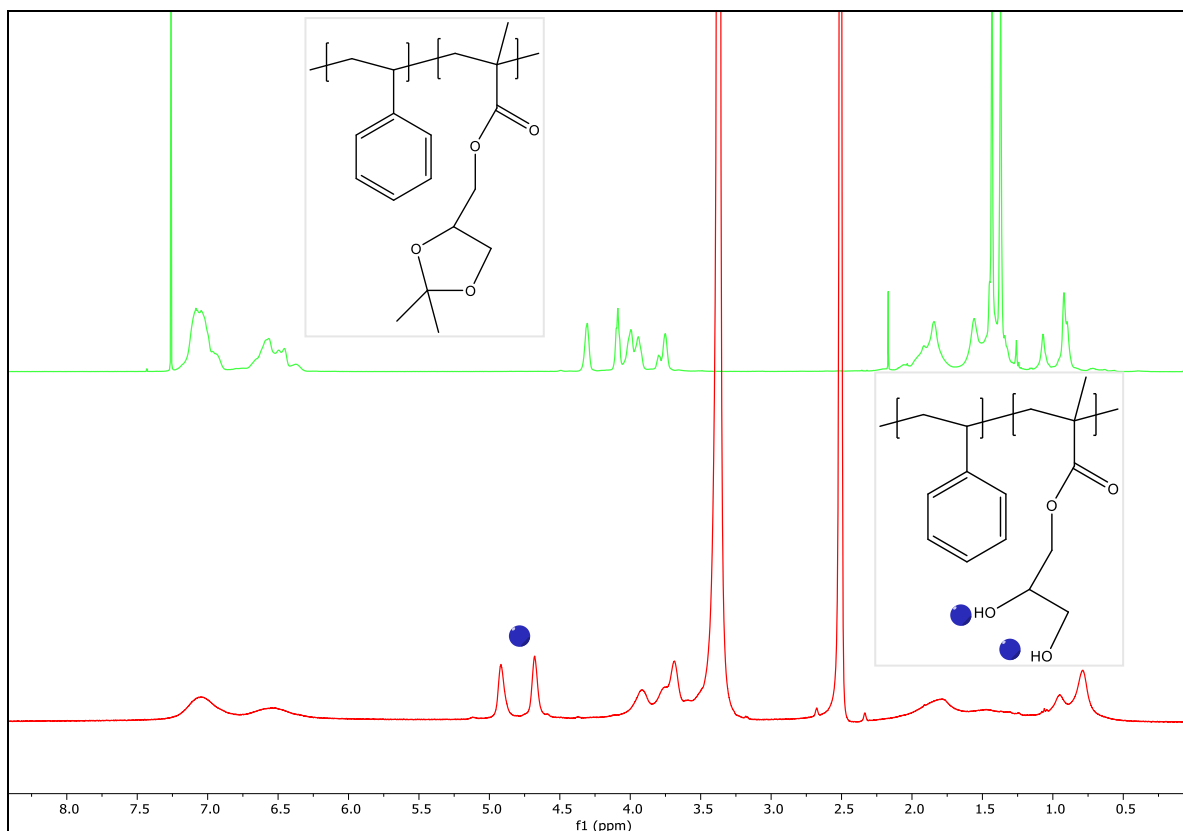
Σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  τόσο τα συμπολυμερή PS-b-PSMA όσο και τα PS-b-PGMA πιθανόν αυτο-οργανώνονταν σε υπερμοριακές δομές. Αυτό φάνηκε από το ότι οι %κ.β συστάσεις που προκύπταν δεν ήταν ίδιες με αυτές που προκύπταν στο  $\text{CDCl}_3$  για ίδιο δείγμα, ούτε εξηγούνταν με βάση τα πειραματικά δεδομένα. Ακόμη, σε ορισμένα φάσματα σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  τα αρωματικά υδρογόνα του πολυστυρενίου σχεδόν δεν φαίνονταν. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα ότι ενδεχομένως σχηματίζονται υπερμοριακές δομές και το ιδιαίτερα πολικό  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  ίσως δρούσε ως εκλεκτικός διαλύτης για το PGMA. Παρ' όλα αυτά, από το φάσμα του PS-b-PGMA μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αποπροστασία έχει γίνει αφού οι κορυφές των υδρογόνων των δύο μεθυλιών της ομάδας solketal στα 1.46ppm και 1.39ppm έχουν εξαφανιστεί. Οι δύο αυτές κορυφές με βάση τη βιβλιογραφία εμφανίζονται στα 1.38 και 1.41ppm σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ . Αυτό επιβεβαιώθηκε κι από το φάσμα του PS-b-PSMA #1 που λήφθηκε και σε διαλύτη  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ . Το φάσμα αυτό παρατίθεται αμέσως μετά από όλα τα φάσματα του τύπου PS-b-PSMA προς σύγκριση. Όπως φαίνεται από το φάσμα του PS-b-PGMA οι δύο κορυφές των υδρογόνων των μεθυλιών του Solketal δεν εμφανίζονται στο αποπροστατευμένο συμπολυμερές γεγονός που αποδεικνύει ότι η αποπροστασία έχει γίνει.

Ακόμη, στο φάσμα του PS-b-PGMA διακρίνονται καθαρά οι δύο κορυφές των υδροξυλίων στα 4.89 και 4.65ppm.

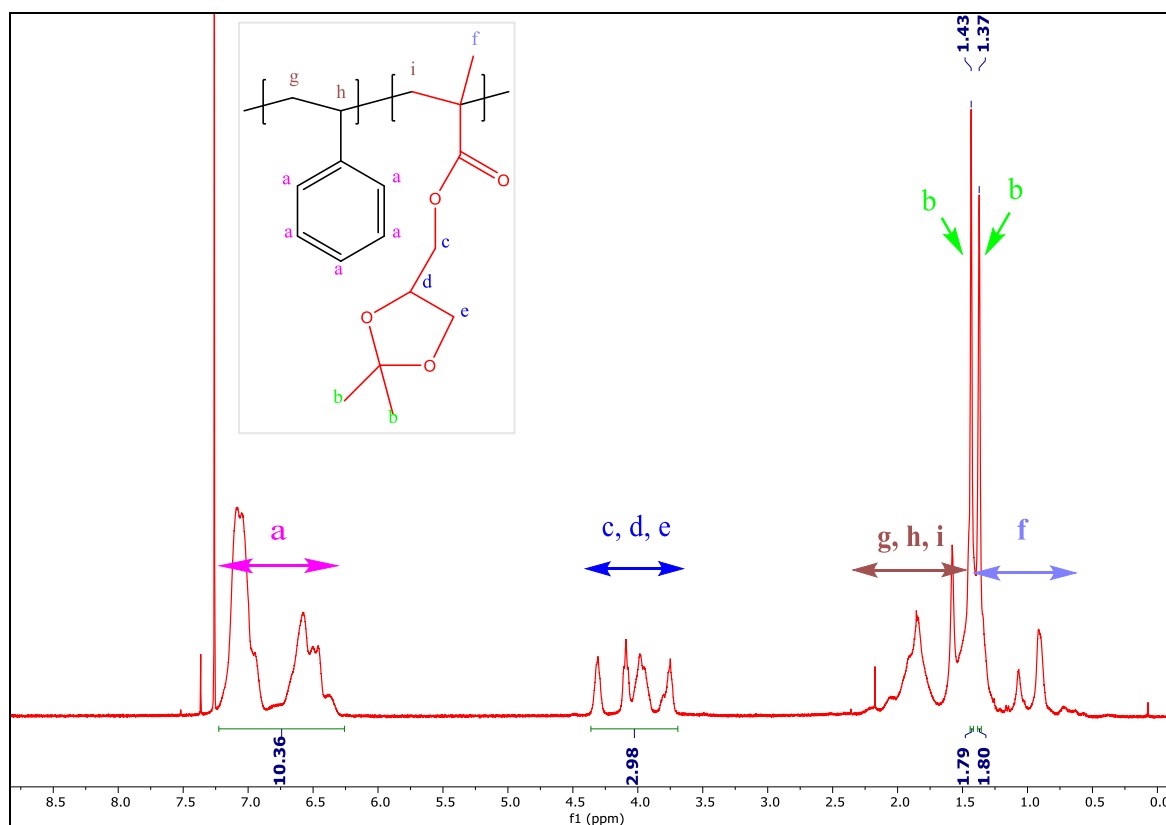
Σε πολλά φάσματα υπάρχουν ίχνη υγρασίας που εμφανίζονται στα 1.55ppm σε  $CDCl_3$  και στα 3.3ppm σε  $d_6$ -DMSO. Τα ίχνη μη-δευτεριωμένου διαλύτη που υπάρχουν στο δευτεριωμένο χλωροφόρμιο εμφανίζουν μία κορυφή στα 7.26ppm και τα ίχνη μη-δευτεριωμένου DMSO εμφανίζουν μία κορυφή στα 2.5ppm.



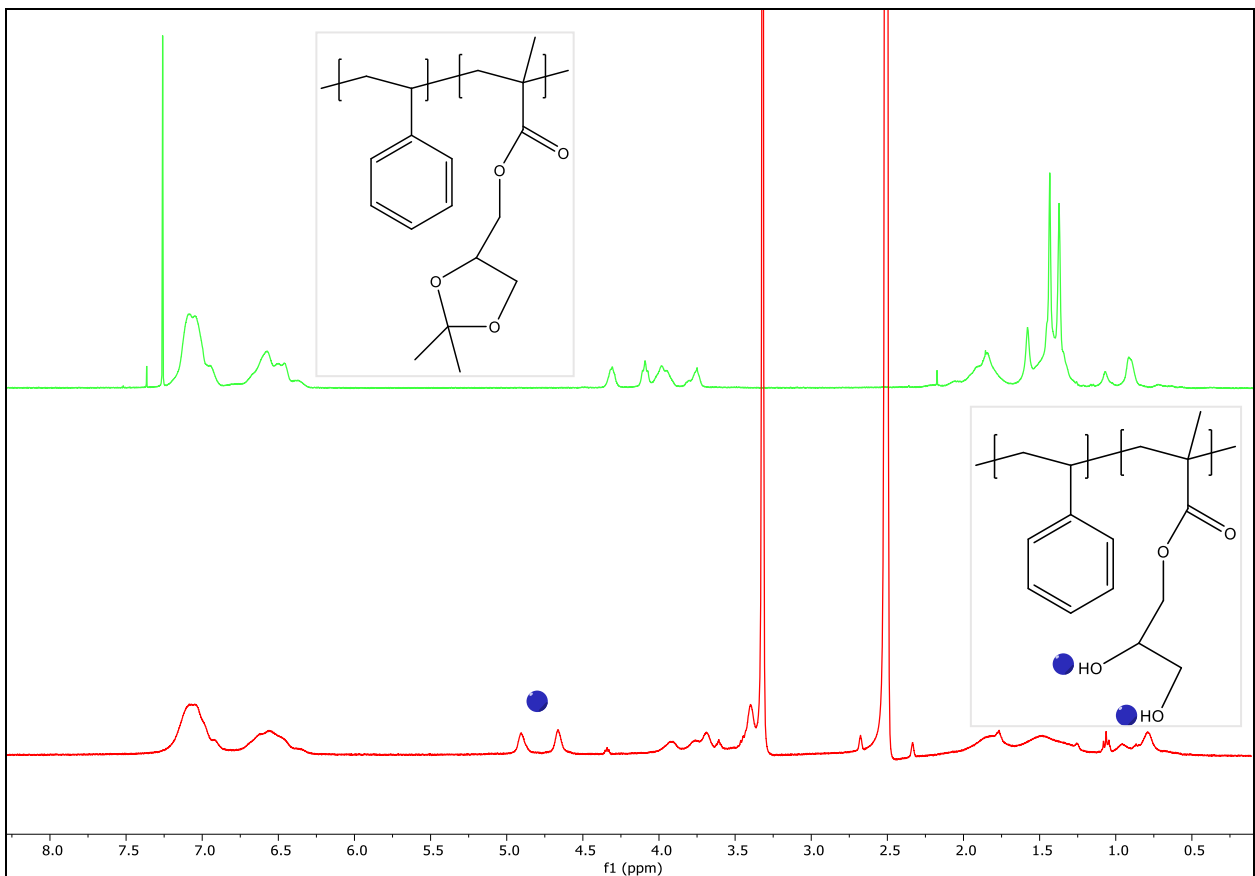
Σχήμα 39: Φάσμα του PS-b-PSMA #2 σε  $CDCl_3$



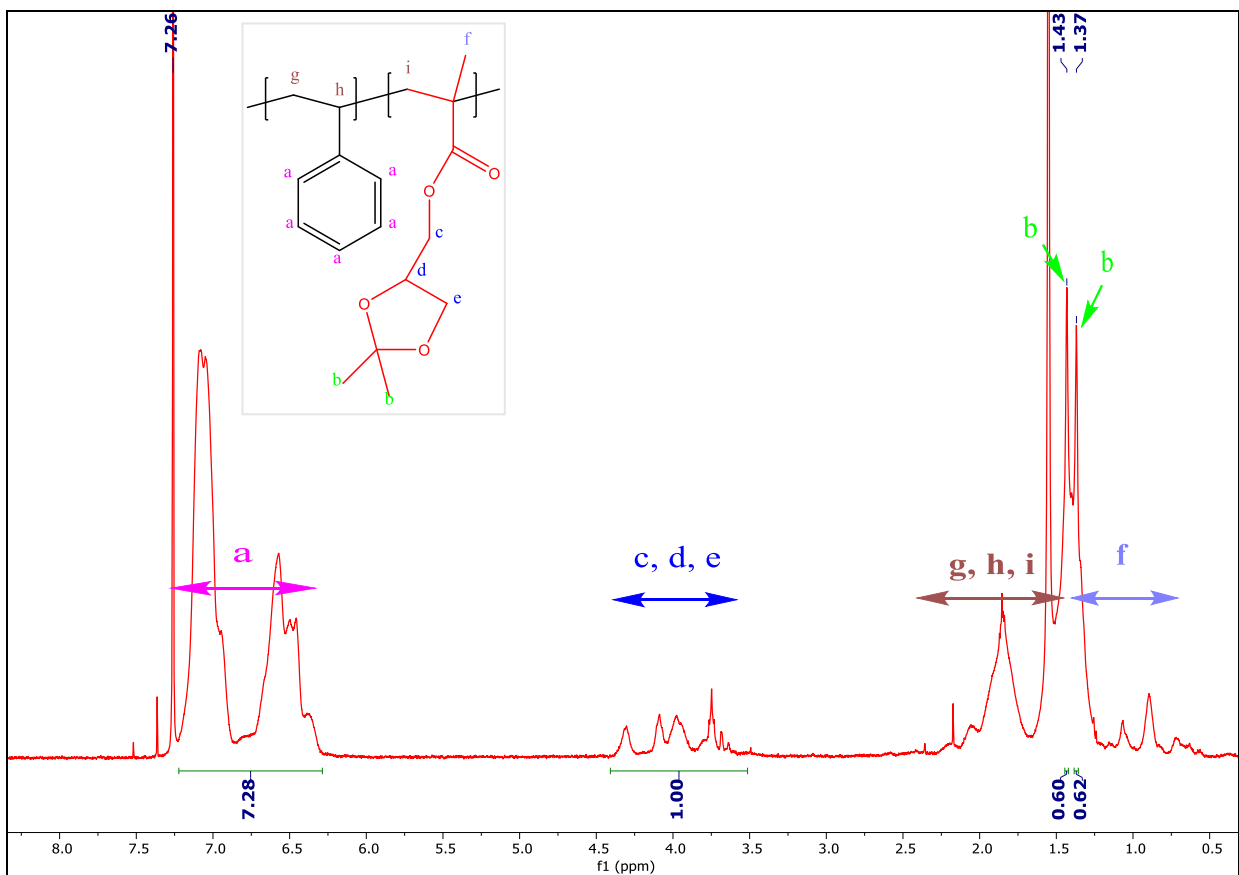
Σχήμα 40: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PS-b-PSMA #2 σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω), του PS-b-PGMA #2 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  (κάτω)



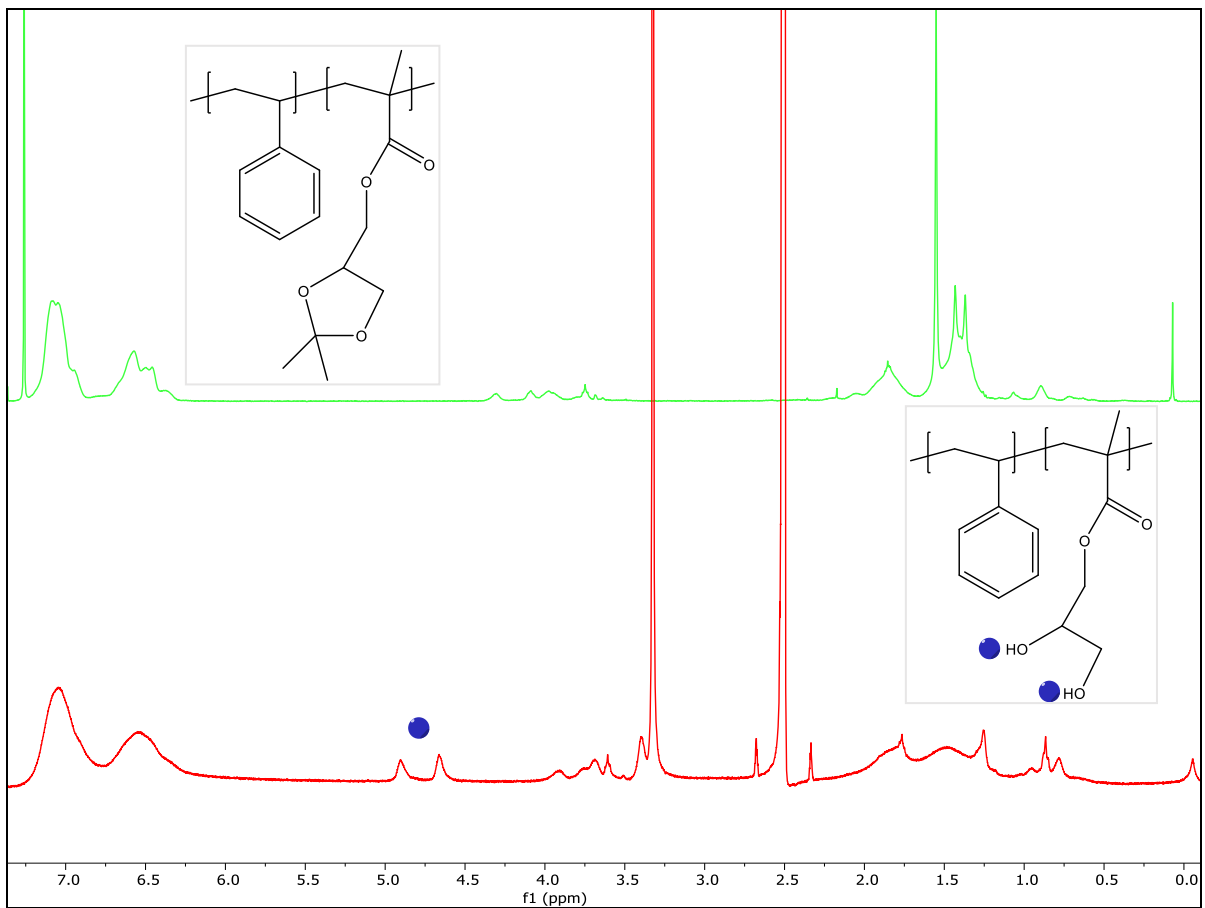
Σχήμα 41: Φάσμα του PS-b-PSMA #3 σε  $\text{CDCl}_3$



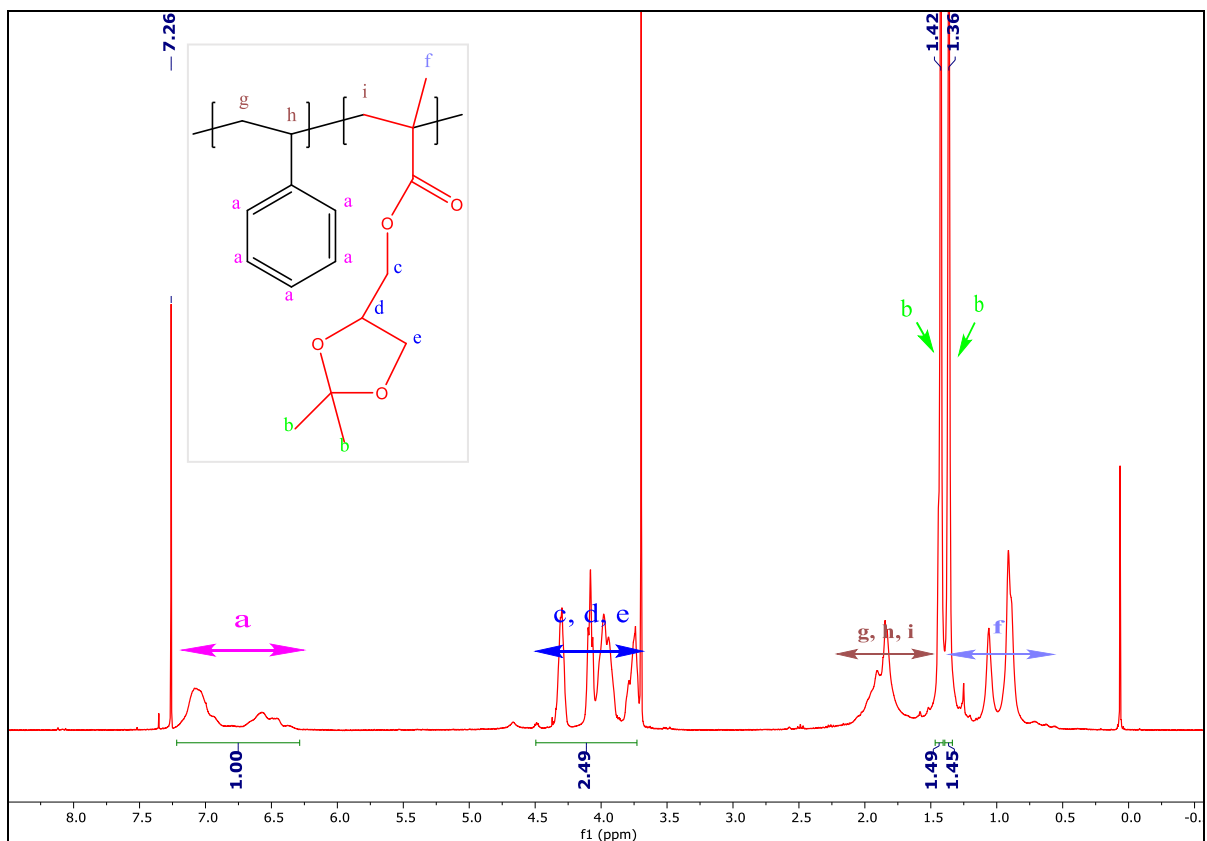
Σχήμα 42: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PS-b-PSMA #3 σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω), PS-b-PGMA #3 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  (κάτω)



Σχήμα 43: Φάσμα του PS-b-PSMA #4 σε  $\text{CDCl}_3$



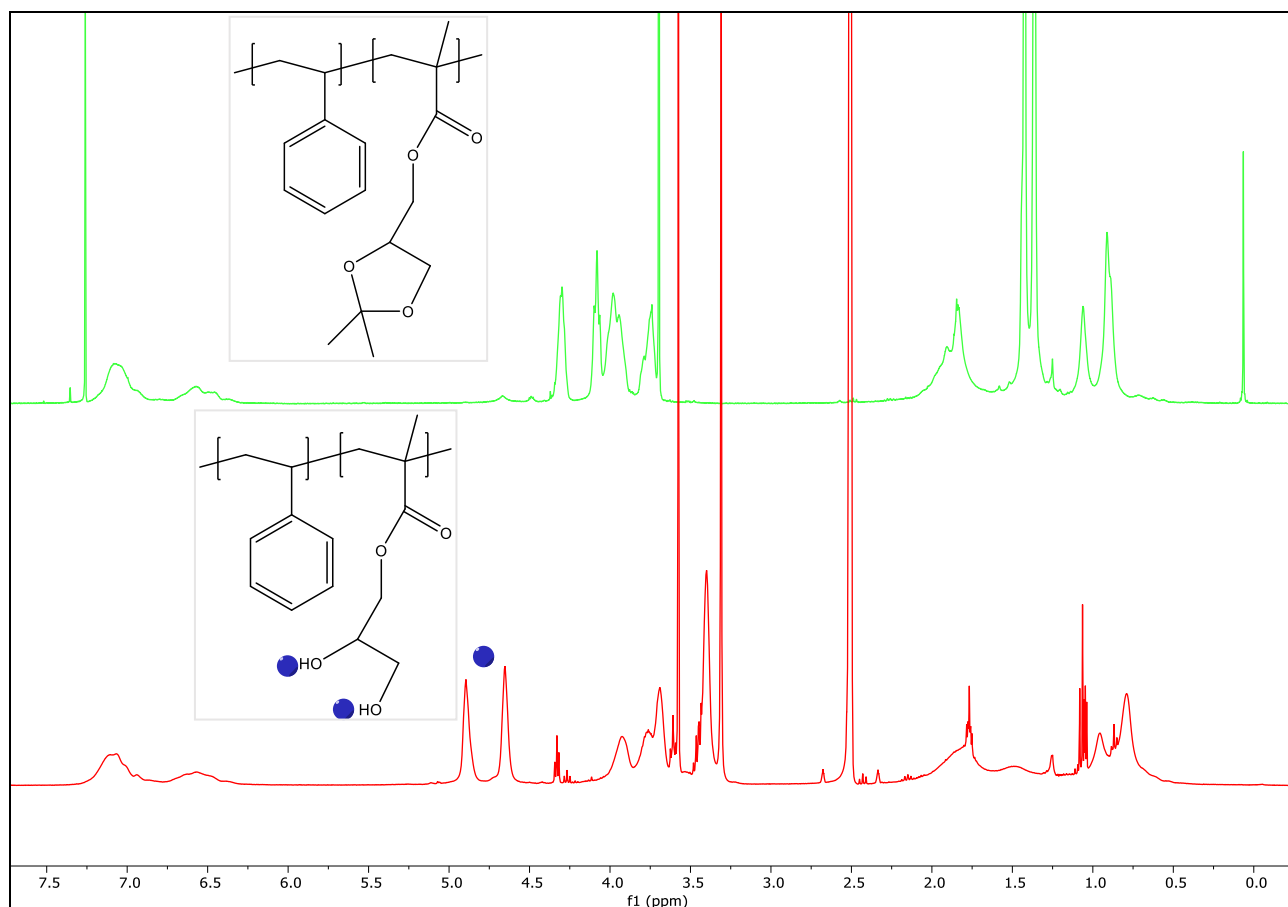
Σχήμα 44: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PS-b-PSMA #4 σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω), PS-b-PGMA #4 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  (κάτω)



Σχήμα 45: Φάσμα του PS-b-PSMA #5 σε  $\text{CDCl}_3$

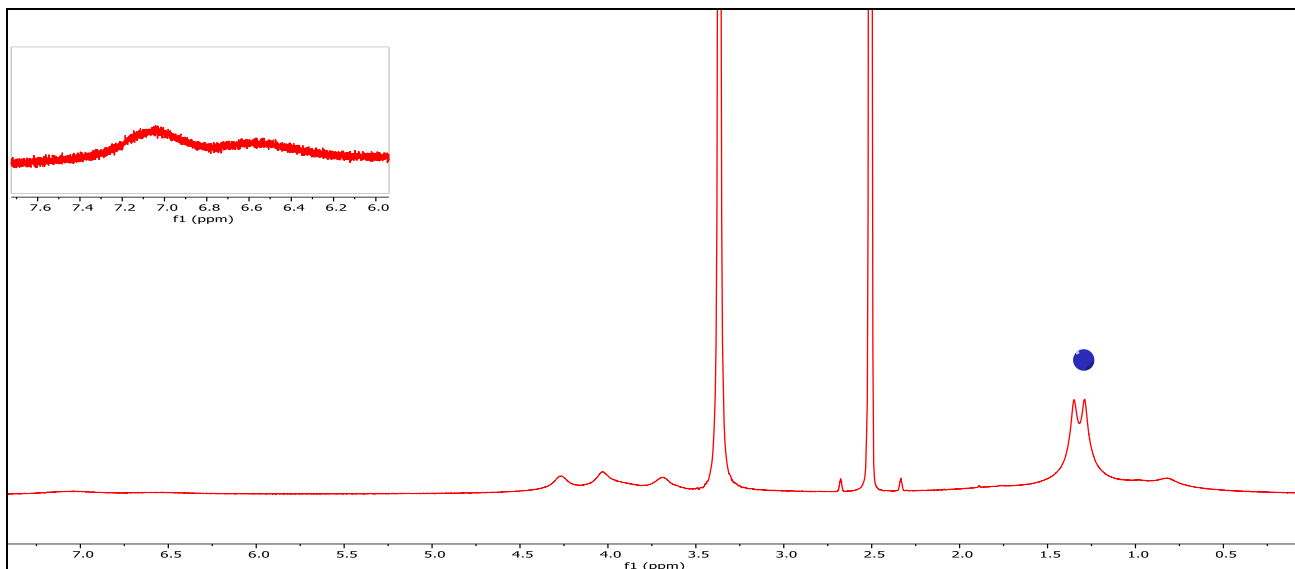
Στο συγκεκριμένο φάσμα εμφανίζεται μία υψηλή κορυφή στα 3.7ppm που αποδίδεται σε διοξάνιο. Το συγκεκριμένο πολυμερές αφέθηκε για 24 ώρες προς λυοφιλίωση αλλά απ' ό,τι φαίνεται στο φάσμα δεν είχε εξαχνωθεί πλήρως το διοξάνιο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοριακό βάρος του PS-b-PSMA #5 σύμφωνα με αυτό το φάσμα NMR και με το μοριακό βάρος του PS προκύπτει ότι είναι  $M_n=13800\text{g/mol}$ . Η αντίστοιχη τιμή σύμφωνα με το GPC είναι  $M_n=22100\text{g/mol}$ . Αυτό αποδίδεται στο ότι το συγκεκριμένο συμπολυμερές αποτελείται κατά βάση από PSMA (83%κ.β PSMA), ενώ η βαθμονόμηση του GPC έχει γίνει με πρότυπα PS. Αντίστοιχα μεγάλη διαφορά υπήρχε και για το πολυμερές PS-b-PSMA#1 (65% κ.β PSMA) μετά την κλασματοποίησή του.



**Σχήμα 46: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PS-b-PSMA #5 σε  $\text{CDCl}_3$  (πάνω), PS-b-PGMA #5 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  (κάτω)**

Στο φάσμα του PS-b-PGMA εμφανίζεται η κορυφή του διοξανίου (3.57ppm). Αυτό οφείλεται στο ότι το συγκεκριμένο πολυμερές καταβυθίστηκε από διοξάνιο κατευθείαν σε εξάνιο/αιθανόλη, με το εξάνιο σε μεγαλύτερη αναλογία. Προτού καταβυθιστεί συμπυκνώθηκε εν μέρει ώστε να μην είναι πάρα πολύ αραιό.



Σχήμα 47: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PS-b-PSMA #1 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  προς σύγκριση

#### 4.3.2 Φάσματα FT-IR

Προκειμένου να πιστοποιηθεί ότι η αντίδραση της αποπροστασίας έχει γίνει, λήφθηκαν φάσματα FT-IR πριν και μετά την αποπροστασία. Τα πολυμερή ξηράθηκαν σε φούρνο κενού πριν να γίνει αυτό. Ωστόσο, σε όλα τα φάσματα PS-b-PSMA βλέπουμε κορυφές σε κυματαριθμούς που αντιστοιχούν σε υδροξύλια. Αυτό οφείλεται στο ότι τόσο το πολυμερές, όσο και το υγροσκοπικό υπόστρωμα KBr απορρόφησαν υγρασία κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των δειγμάτων. Οι κορυφές αυτές δεν οφείλονται σε υδροξύλια του PGMA πράγμα που αποδεικνύεται κι από το φάσμα NMR.

Τα φάσματα που ακολουθούν ερμηνεύτηκαν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία και βάσεις δεδομένων για την φασματοσκοπία IR απλών οργανικών ενώσεων και μακρομορίων. Προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα που αποδεικνύουν την επιτυχία της αποπροστασίας:

-Η κορυφή σχήματος U στα  $3045\text{-}3700\text{cm}^{-1}$ , χαρακτηριστική της δόνησης τάσης του δεσμού O-H στις αλκοόλες, είναι ιδιαίτερα διευρυμένη στο PS-b-PGMA.

-Η κορυφή στην περιοχή  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , που σχετίζεται με τη δόνηση τάσης του δεσμού C-H μεθυλίων και μεθυλενίων μειώνεται σημαντικά στο PS-b-PGMA αφού τα μεθύλια της ομάδας solketal δεν υπάρχουν πια. Ιδιαίτερα εμφανής είναι η εξαφάνιση της κορυφής στα  $2988\text{cm}^{-1}$  ενώ η κορυφή στα  $2922\text{cm}^{-1}$  που συνδέεται με τα μεθυλένια μένει σταθερή.

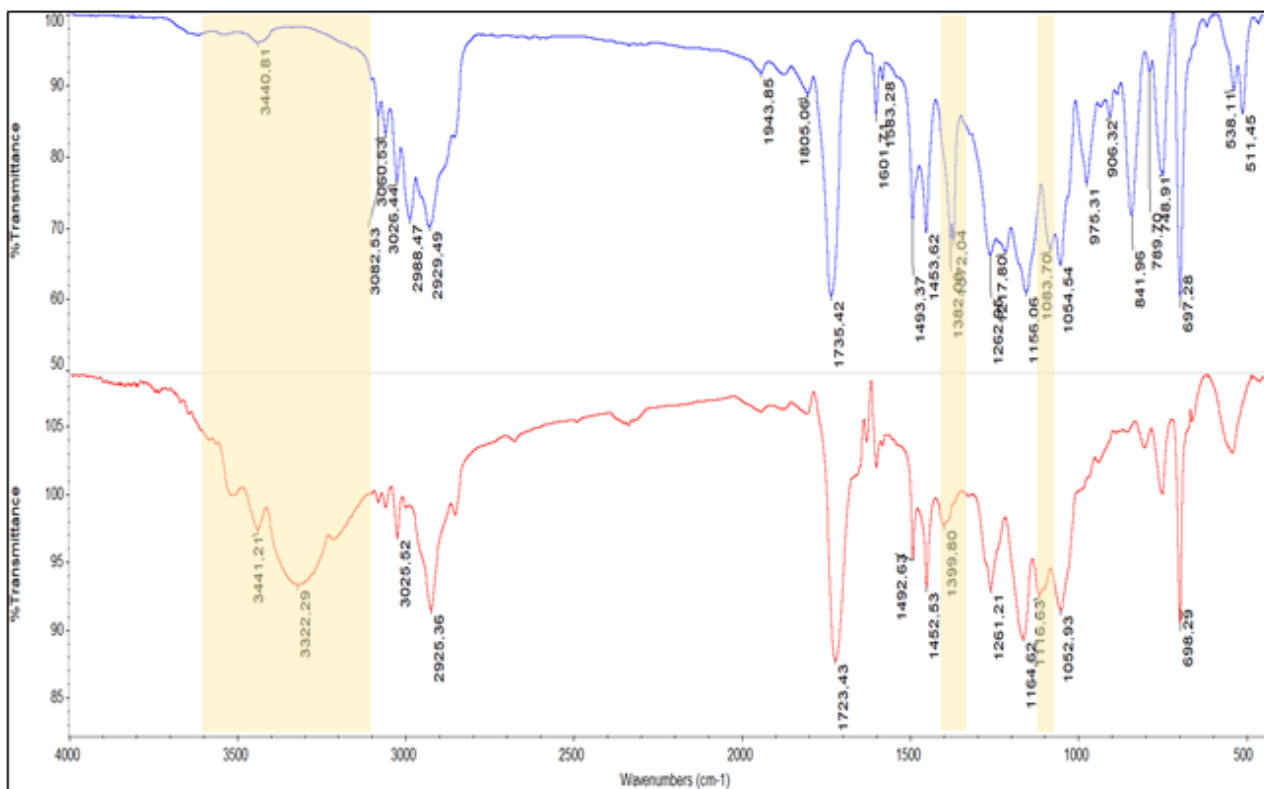
-Η κορυφή στα  $1080\text{cm}^{-1}$ , που σχετίζεται με την τάση του δεσμού C-O-C στην ομάδα solketal εξαφανίζεται. Το ίδιο συμβαίνει και με την κορυφή στα  $1220\text{cm}^{-1}$  που σχετίζεται με τον αιθερικό δεσμό στο solketal.



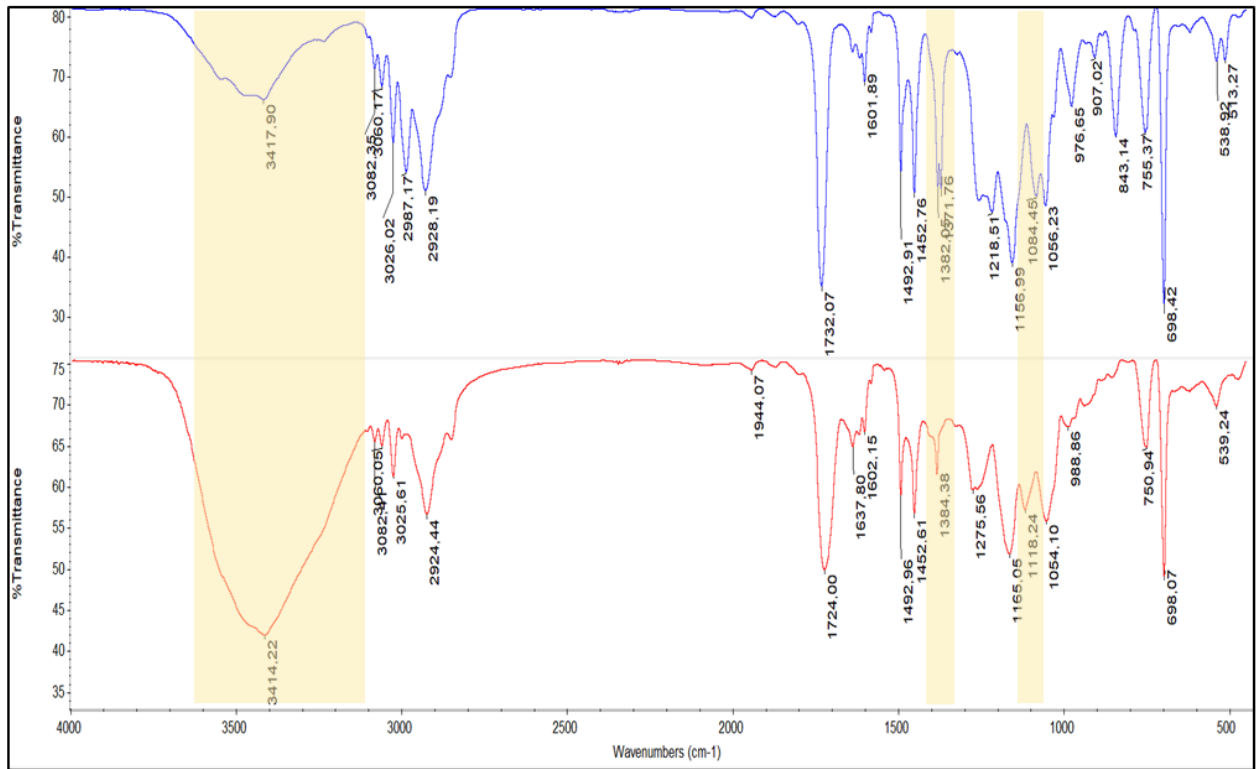
-Η κορυφή στα  $1116\text{cm}^{-1}$  που εμφανίζεται στο PS-b-PGMA οφείλεται στη δόνηση τάσης του O-H της δευτεροταγούς αλκοόλης στο PGMA.

-Αξιοσημείωτη είναι και η εμφανής μείωση της κορυφής στα  $1356\text{-}1420\text{cm}^{-1}$  όπου εμφανίζονται οι δονήσεις κάμψης του μεθυλίου. Μάλιστα στην περιοχή  $1372\text{-}1382\text{cm}^{-1}$  όπου εμφανίζονται οι κάμψεις των gem dimethyl ομάδων ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) παρατηρείται σημαντική μείωση.

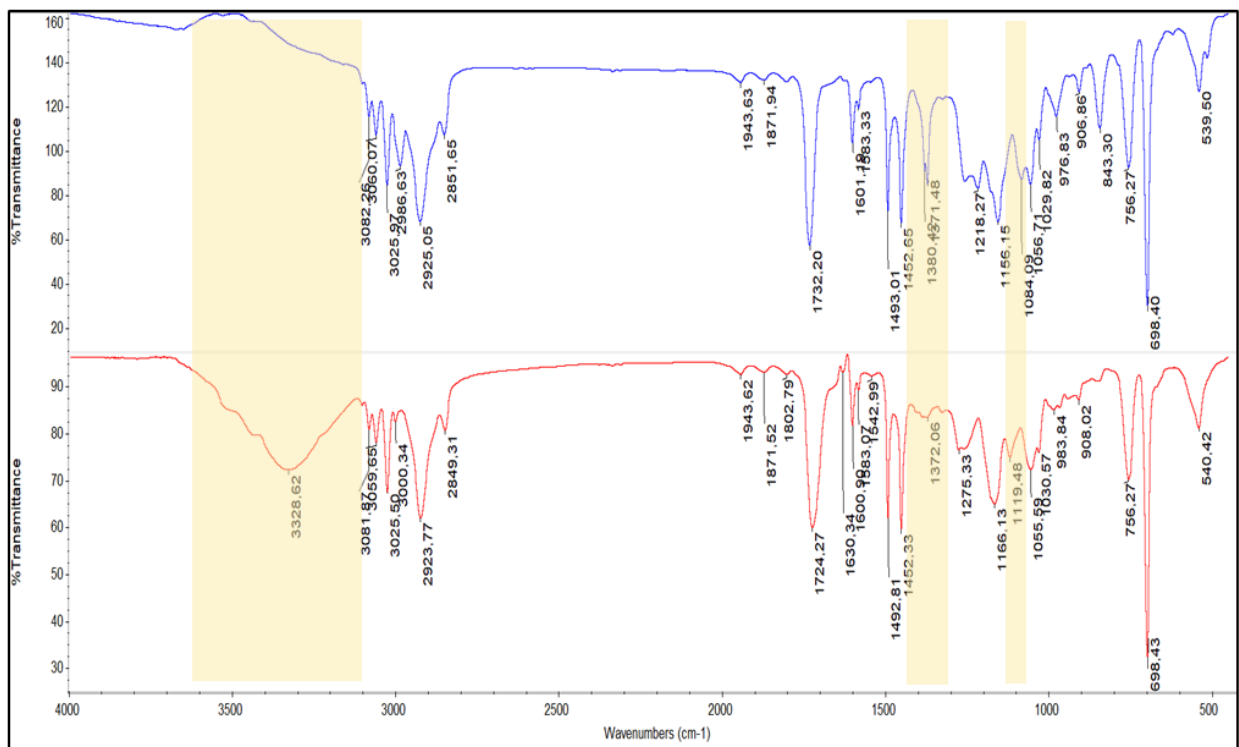
-Η κορυφή της δόνησης τάσης του καρβονυλίου μετακινείται από τα  $1735$  προς τα  $1720\text{cm}^{-1}$  γεγονός που οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου.



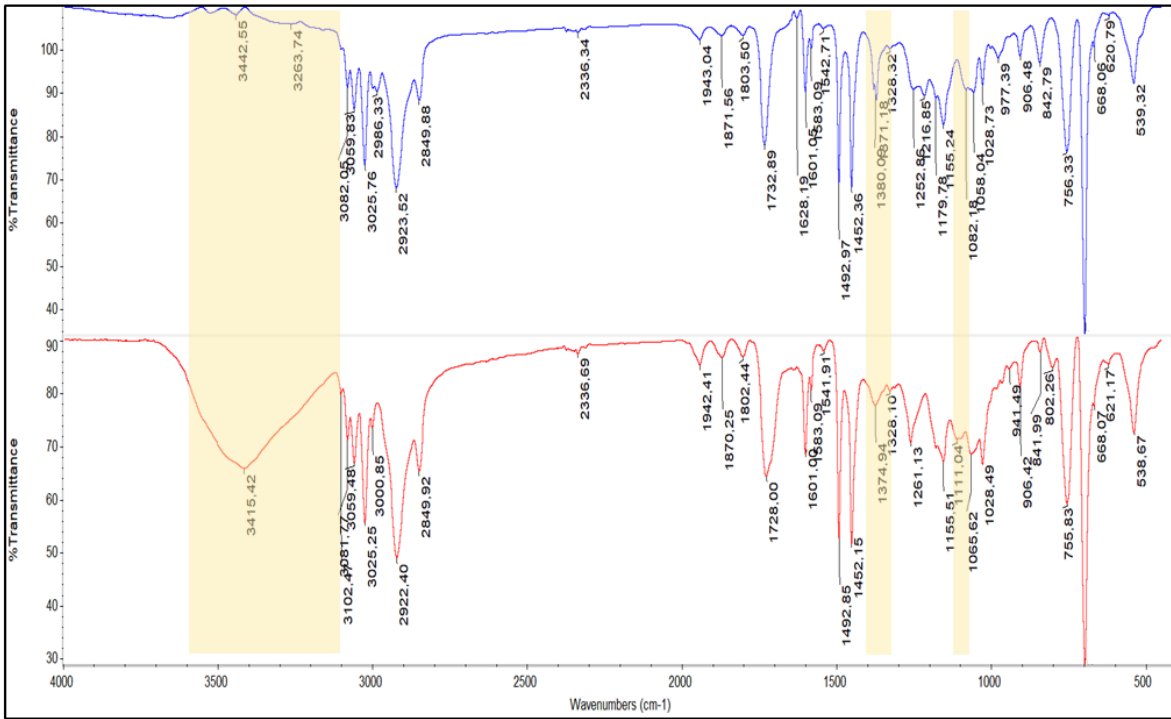
Σχήμα 48: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #1(πάνω) και του PS-b-PGMA #1 (κάτω)



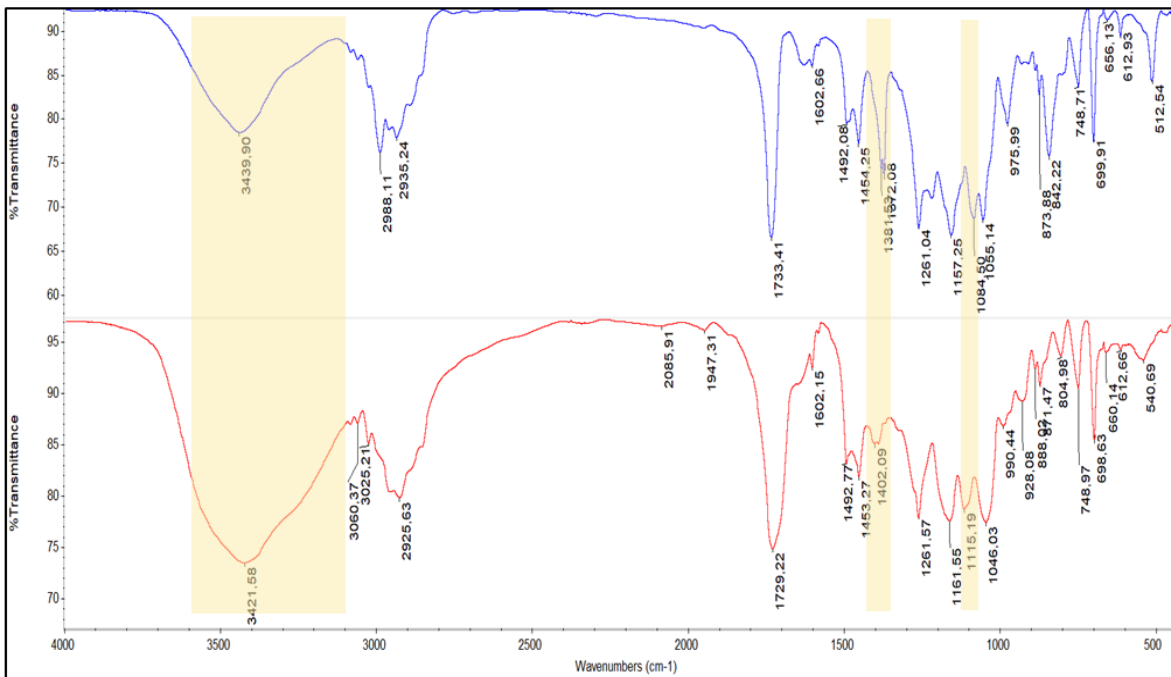
Σχήμα 49: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #2 (πάνω) και του PS-b-PGMA #2 (κάτω)



Σχήμα 50: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #3 (πάνω) και του PS-b-PGMA #3 (κάτω)



Σχήμα 51: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #4 (πάνω) και του PS-b-PGMA #4 (κάτω)



Σχήμα 52: Φάσμα FT-IR του PS-b-PSMA #5 (πάνω) και του PS-b-PGMA #5 (κάτω)

#### **4.4 Σύνθεση Διδραστικού PS**

Η αντίδραση σύνθεσης του διδραστικού μακροαπαρχητή πολυστυρενίου έγινε σε αυξημένη αραίωση παρουσία πολικού προσθέτου (THF 2ml) ώστε να αποφευχθεί κατά το δυνατόν η αυξημένη συσσωμάτωση που υφίσταται κατά τη χρήση διδραστικών απαρχητών. Παράλληλα, εκτός αυτού, η αραίωση κρίθηκε απαραίτητο να είναι αυξημένη γιατί η αμπούλα DPE που θα προστίθετο περιείχε αρκετό εξάνιο που είναι μη-διαλύτης για το πολυστυρένιο. Λόγω της μεγάλης αραίωσης θεωρήθηκε αναγκαίο ο πολυμερισμός να αφεθεί για περισσότερο χρόνο (2 μέρες). Ακολούθησε η προσθήκη της περίσσειας DPE. Η αντίδραση αυτή αφέθηκε επίσης για περισσότερο χρόνο (40 ώρες) από το σύνηθες λόγω της αυξημένης αραίωσης.

Το πολυμερές  $\text{Li}^+\text{DPE-PS-DPE}\cdot\text{Li}^+$  που χρησιμοποιήθηκε ως διδραστικός μακροαπαρχητής για τη σύνθεση του PSMA-b-PS-b-PSMA χαρακτηρίστηκε μοριακά με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Για τον χαρακτηρισμό του ζωντανού μακροαπαρχητή χρησιμοποιήθηκε δειγματολήπτης που τερματίστηκε με μεθανόλη. Το μοριακό του βάρος ήταν  $M_n=2600\text{g/mol}$  κι η κατανομή του  $I=1.33$ .

#### **4.5 Σύνθεση PSMA-b-PS-b-PSMA και αποπροστασία προς σχηματισμό PGMA-b-PS-b-PGMA**

Το τριυσταδικό συμπολυμερές που συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό όπως περιγράφηκε στο πειραματικό μέρος χαρακτηρίστηκε μοριακά με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου ( $^1\text{H-NMR}$ ) καθώς και με φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR).

Με βάση τις τρεις αυτές μεθόδους χαρακτηρισμού προκύπτει ότι τα μοριακά χαρακτηριστικά του PSMA-PS-b-PSMA και του PGMA-b-PS-b-PGMA είναι αυτά που αναφέρονται στους πίνακες 12 και 13.

**Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς του τύπου PSMA-b-PS-b-PSMA**

Δείγμα	Mn διδραστικού PS	Mn PSMA-b- PS-b-PSMA (θεωρητικά)	Κατανομή (Mw/Mn) (GPC)	Mn PSMA-b- PS-b-PSMA (GPC)	Mn PSMA- PS-b- PSMA (NMR)	% κ.β σύσταση (NMR)	Μάζα
PSMA-b- PS-b- PSMA	2600	5800	1.5	3500	640	59% PSMA	1g

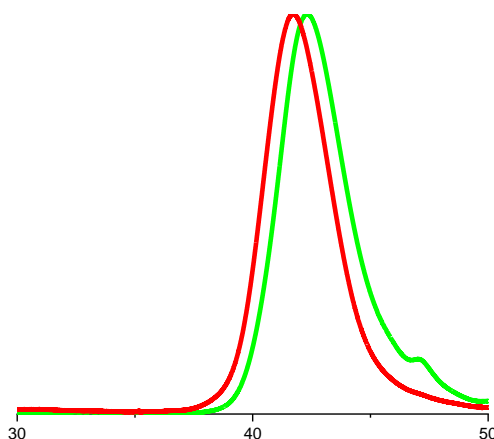
Μονάδες Mn: g/mol

**Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς του τύπου PGMA-b-PS-b-PGMA**

Δείγμα	%κ.β σύσταση *	Μοριακό Βάρος, Mn*	Μάζα**
PGMA-b-PS-b-PGMA	54% PGMA	5600g/mol	0.78g (0.87g)

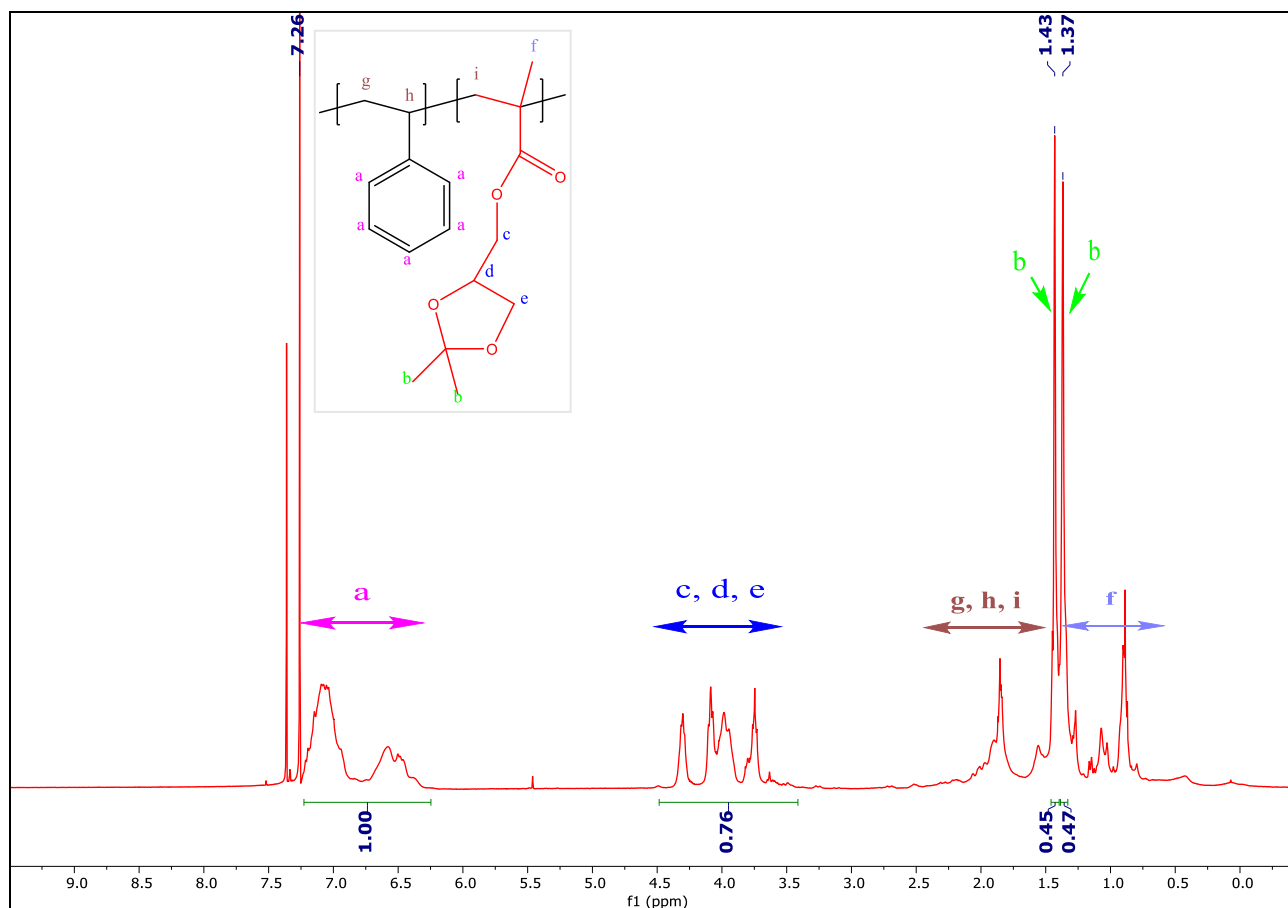
\*Με βάση τη σύσταση του αντίστοιχου πρόδρομου συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA

\*\*Δεν προστέθηκε στην αντίδραση αποπροστασίας το σύνολο του πρόδρομου συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA. Σε παρένθεση εμφανίζονται τα γραμμάρια πρόδρομου συμπολυμερούς που προστέθηκαν



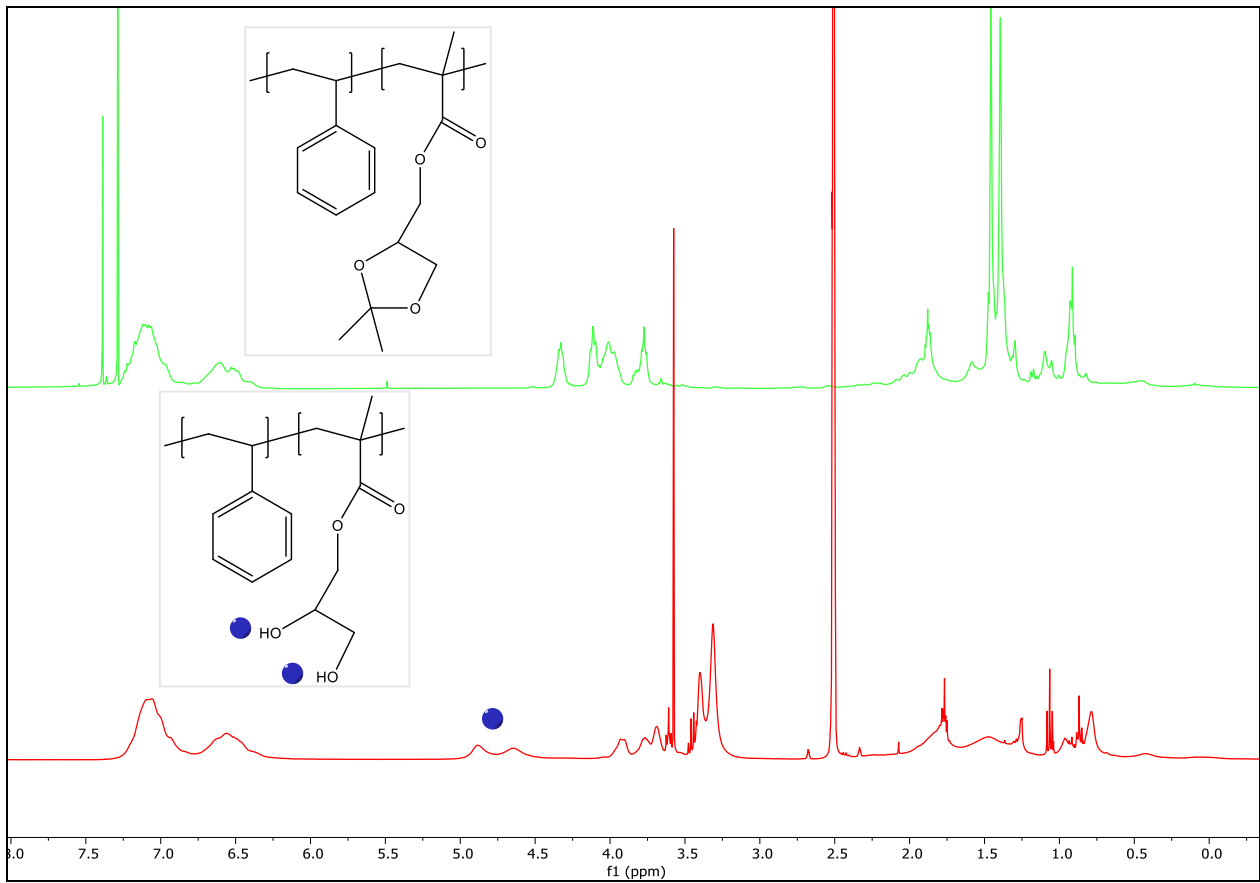
**Σχήμα 53: Χρωματογράφημα διδραστικού μακροαπαρηχτή PS,  
PSMA-b-PS-b-PSMA**

## Φάσματα $^1\text{H-NMR}$



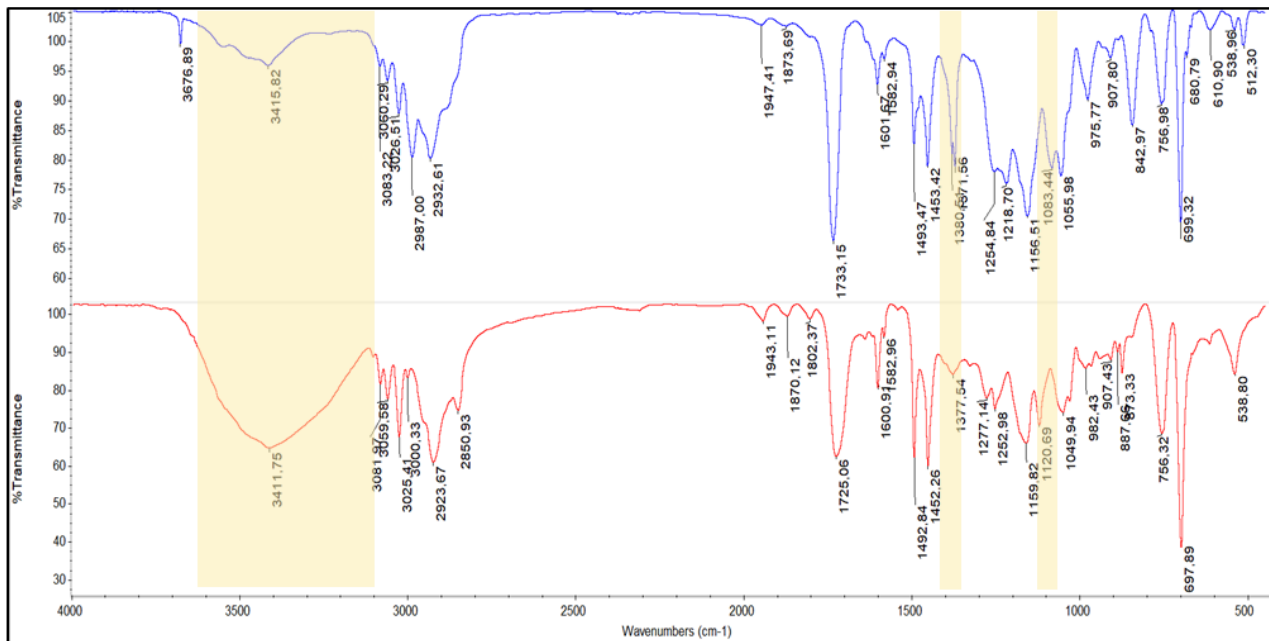
Σχήμα 54: Φάσμα του PSMA-b-PS-b-PSMA σε  $\text{CDCl}_3$

Η κορυφή στα 7.36 ppm αποδίδεται σε βενζόλιο και οι κορυφές στα 0.88 και 1.06 ppm σε εξάνιο. Οι διαλύτες αυτοί έχουν κατακρατηθεί κατά την καταβύθιση κι επομένως το πολυμερές θα έπρεπε να έχει ξηρανθεί καλύτερα ενδεχομένως και με χρήση θέρμανσης.



**Σχήμα 55: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR PSMA-b-PS-b-PSMA σε CDCl<sub>3</sub> (πάνω), PGMA-b-PS-b-PGMA σε d<sub>6</sub>-DMSO (κάτω)**

## Φάσματα FT-IR



Σχήμα 56: Φάσμα FT-IR του PSMA-b-PS-b-PSMA (πάνω) και του PGMA-b-PS-b-PGMA #5 (κάτω)



#### 4.6 Σύνθεση PTBMA-co-PMMA #1, #2, #3

Η σύνθεση των εν λόγω πολυμερών έγινε σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που περιγράφονται στην υποενότητα 3.7. Το διάλυμα πολυμερισμού του PTBMA-co-PMMA #2 λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των μονομερών στις 2 ώρες σχημάτισε μία γέλη. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στο μεγάλο μοριακό βάρος του. Συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά των πολυμερών που προέκυψαν έχουν ως εξής:

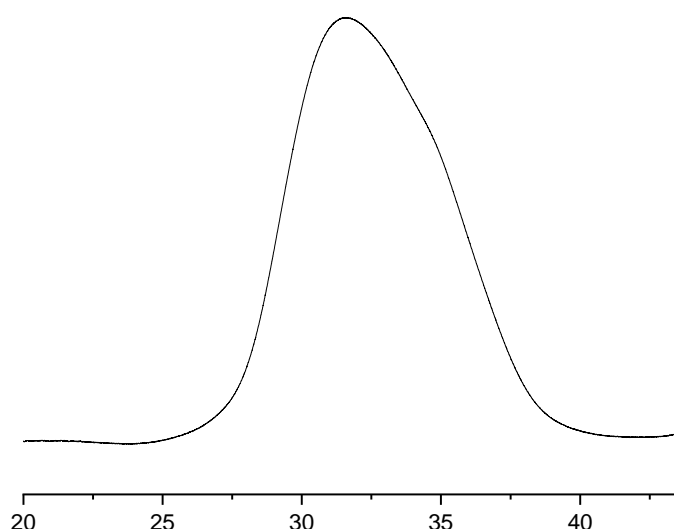
Πίνακας 15: Πειραματικά αποτελέσματα για τη σύνθεση των πολυμερών PTBMA-co-PMMA

Δείγμα	Χρόνος Πολυμερισμού, h	Συγκέντρωση, gμονομερούς/ml(διαλύματος)	Θερμοκρασία, °C	Σύσταση PTBMA-co-PMMA, % κ.β PTBMA *	Σύσταση αρχικού μίγματος, %κ.β TBMA	Μοριακό βάρος, Mn, gr/mol **	Κατανομή, Mw/ Mn **
***PTBMA-co-PMMA #1	20	20%	75	49	43	-	-
PTBMA-co-PMMA #2	2	40%	75	39	33	170000	2.2
PTBMA-co-PMMA #3	21	30%	70	53	45	44300	1.82

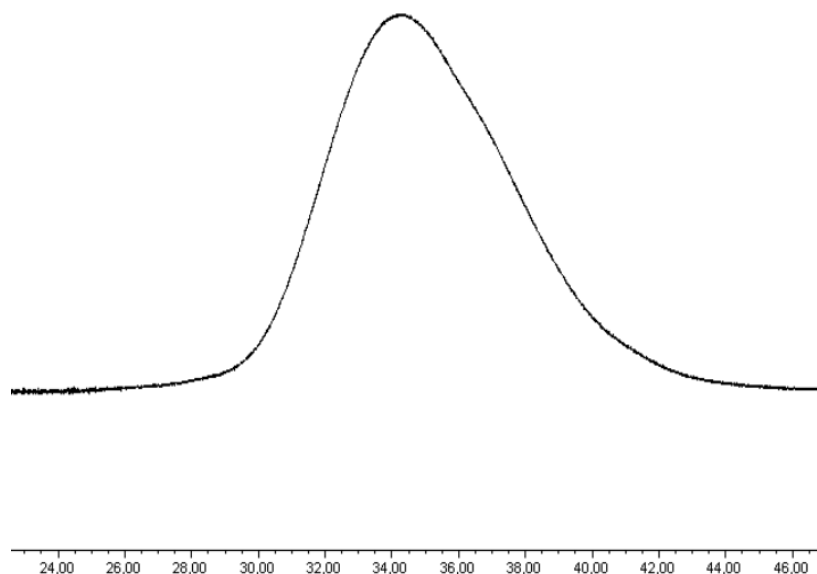
\*Από  $^1\text{H NMR}$  σε  $\text{CDCl}_3$

\*\*Από GPC  $\text{CHCl}_3$

\*\*\*Το δείγμα PTBMA-co-PMMA #1 αποπροστατεύτηκε απευθείας δίχως να περαστεί από GPC προκειμένου να ελεγχθεί η απόδοση της αποπροστασίας και η %κ.β σύσταση του αποπροστατευμένου πολυμερούς



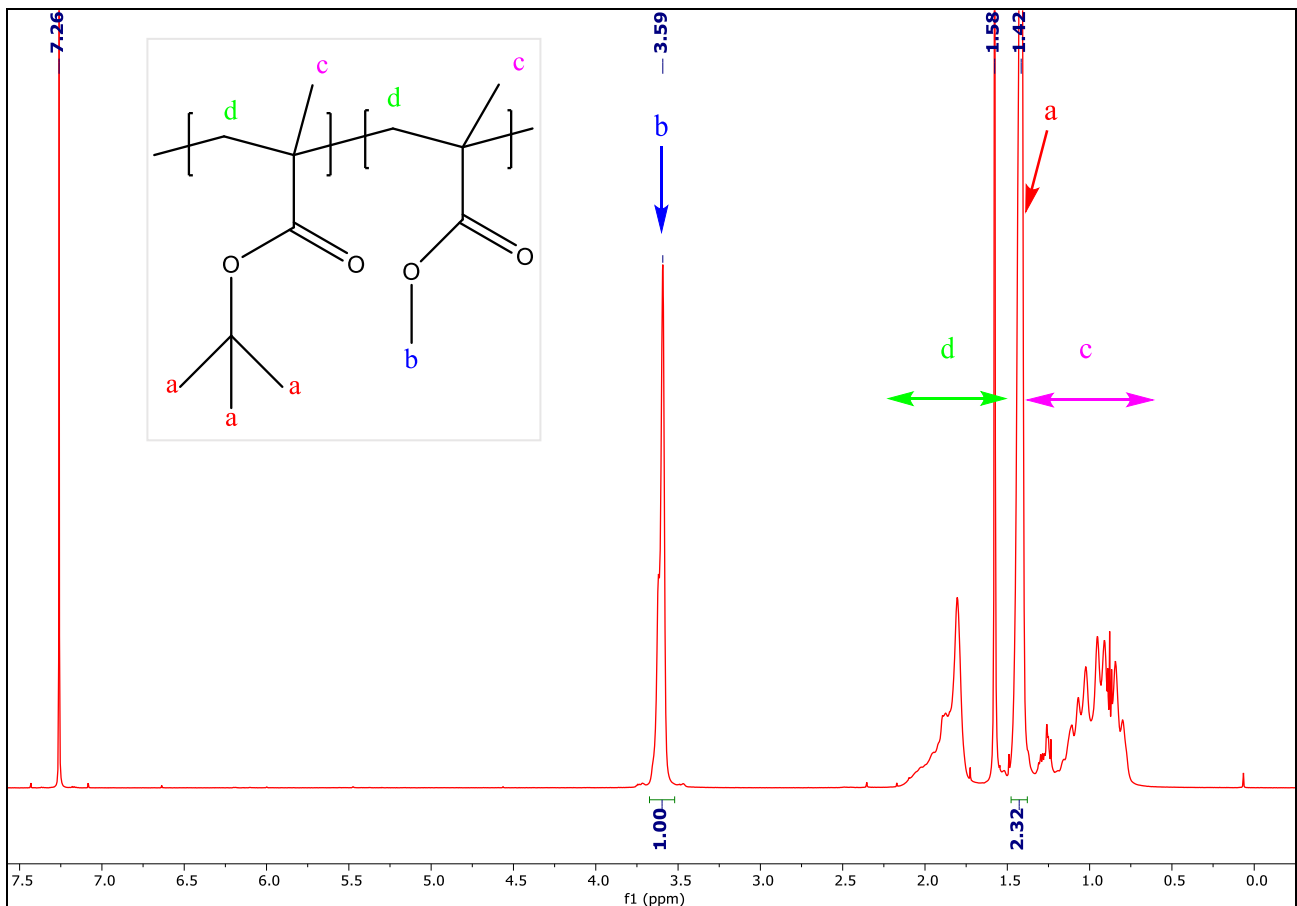
Σχήμα 57: Χρωματογράφημα PMMA-co-PTBMA #2



**Σχήμα 58: Χρωματογράφημα PMMA-co-PTBMA #3**

Είναι σαφές ότι το συγκεκριμένο είδος πολυμερισμού, λόγω των ανεξέλεγκτων τερματισμών, δε δίνει τη δυνατότητα καλού ελέγχου στα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών. Ακόμη, θα πρέπει να αναφερθεί ότι το δείγμα PTBMA-co-PMMA #2 μόλις στις 2 ώρες ανέπτυξε ένα πολύ μεγάλο ιξώδες που το έκανε να μοιάζει με γέλη. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι δικτυώθηκε και γι' αυτό ανέπτυξε και αυτό το πολύ μεγάλο μοριακό βάρος. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανότατα οφείλεται στην πολύ μεγάλη συγκέντρωση του πολυμερισμού και τις μεγάλες ποσότητες μονομερών που προστέθηκαν στο διάλυμα πολυμερισμού.

Η σύσταση των συμπολυμερών υπολογίζεται από  $^1\text{H}$  NMR με βάση την κορυφή στα 1.4 ppm που αντιστοιχεί στα υδρογόνα της tert-βουτοξυ ομάδας του PTBMA και την κορυφή στα 3.6 ppm που αντιστοιχεί στα υδρογόνα της μεθοξυ ομάδας του PMMA. Οι υπόλοιπες κορυφές από 0-1.5 ppm αντιστοιχούν στα υπόλοιπα μεθυλικά υδρογόνα των δύο μεθυλεστέρων και από 1.5-2.5 ppm στα μεθυλενικά υδρογόνα τους. Ενδεικτικά, ακολουθεί ο υπολογισμός της σύστασης για το τυχαίο συμπολυμερές PTBMA-co-PMMA #3.



Σχήμα 59: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PTBMA-co-PMMA #3 σε  $\text{CDCl}_3$

Η κορυφή στα 1.58 ppm αντιστοιχεί στα υδρογόνα της υγρασίας που υπάρχει προσροφημένη στο πολυμερές ή διαλυμένη στο διαλύτη  $\text{CDCl}_3$ . Η κορυφή στα 7.26 ppm οφείλεται στα υδρογόνα του μη δευτεριωμένου  $\text{CHCl}_3$  που υπάρχει ως πρόσμιξη εντός του  $\text{CDCl}_3$ . Οι δύο κορυφές στα 1.26 και 0.88 ppm οφείλονται σε ίχνη του διαλύτη καταβύθισης (εξάνιο).

Ο υπολογισμός της κατά βάρος σύστασης γίνεται σύμφωνα με τα παρακάτω:

$$A_{1\text{H PMMA}} = 1/3 = 0.33$$

$$A_{1\text{H PTBMA}} = 2.32/9 = 0.26$$

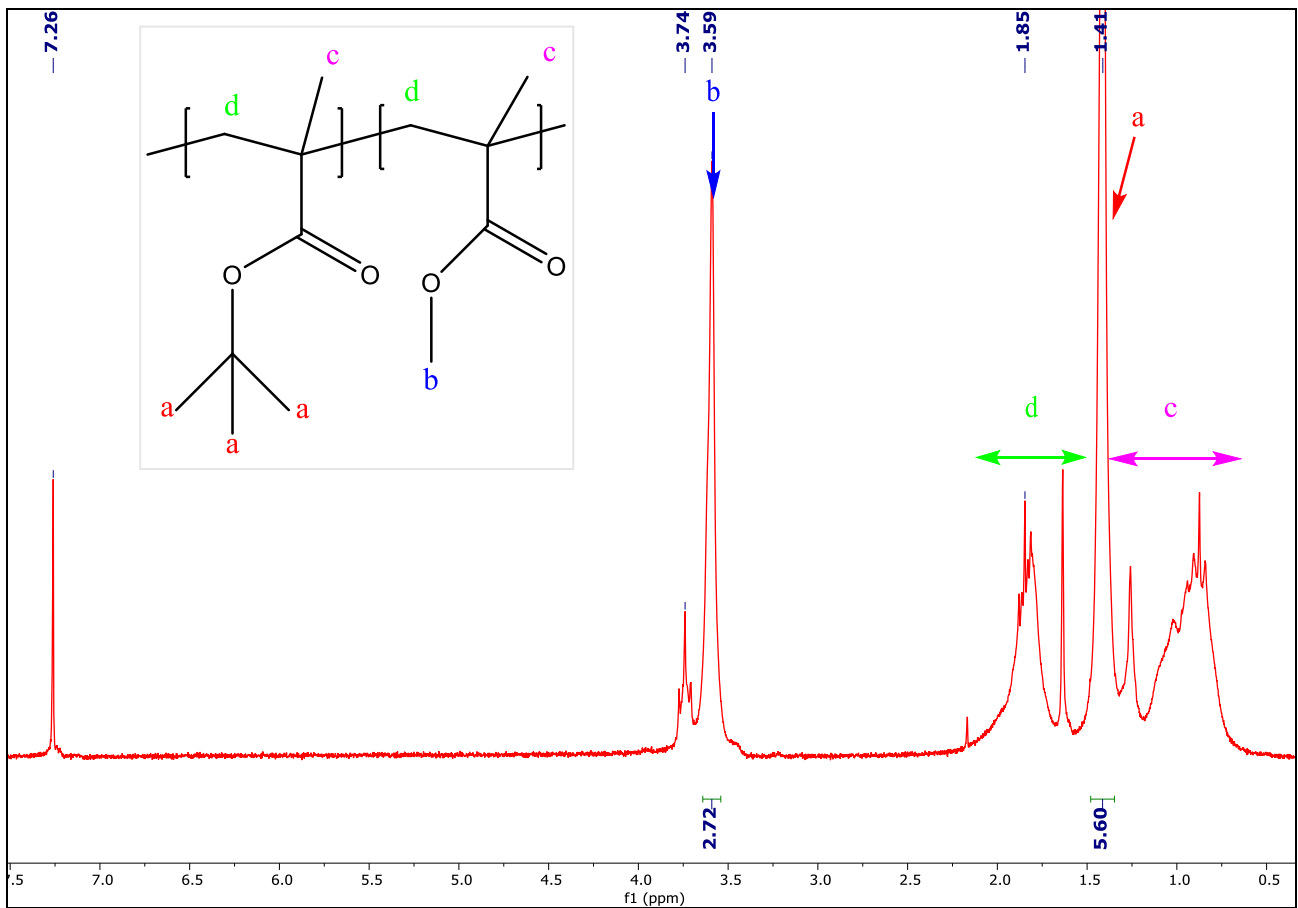
$$\% \text{ κατά mol σύσταση σε PMMA} = [0.33/(0.26+0.33)] * 100 = 56\%$$

$$M_{\text{BMMMA}} = 100.121\text{g/mol} \quad M_{\text{BPTBMA}} = 142.2\text{g/mol}$$

% κατά βάρος σύσταση σε PMMA=

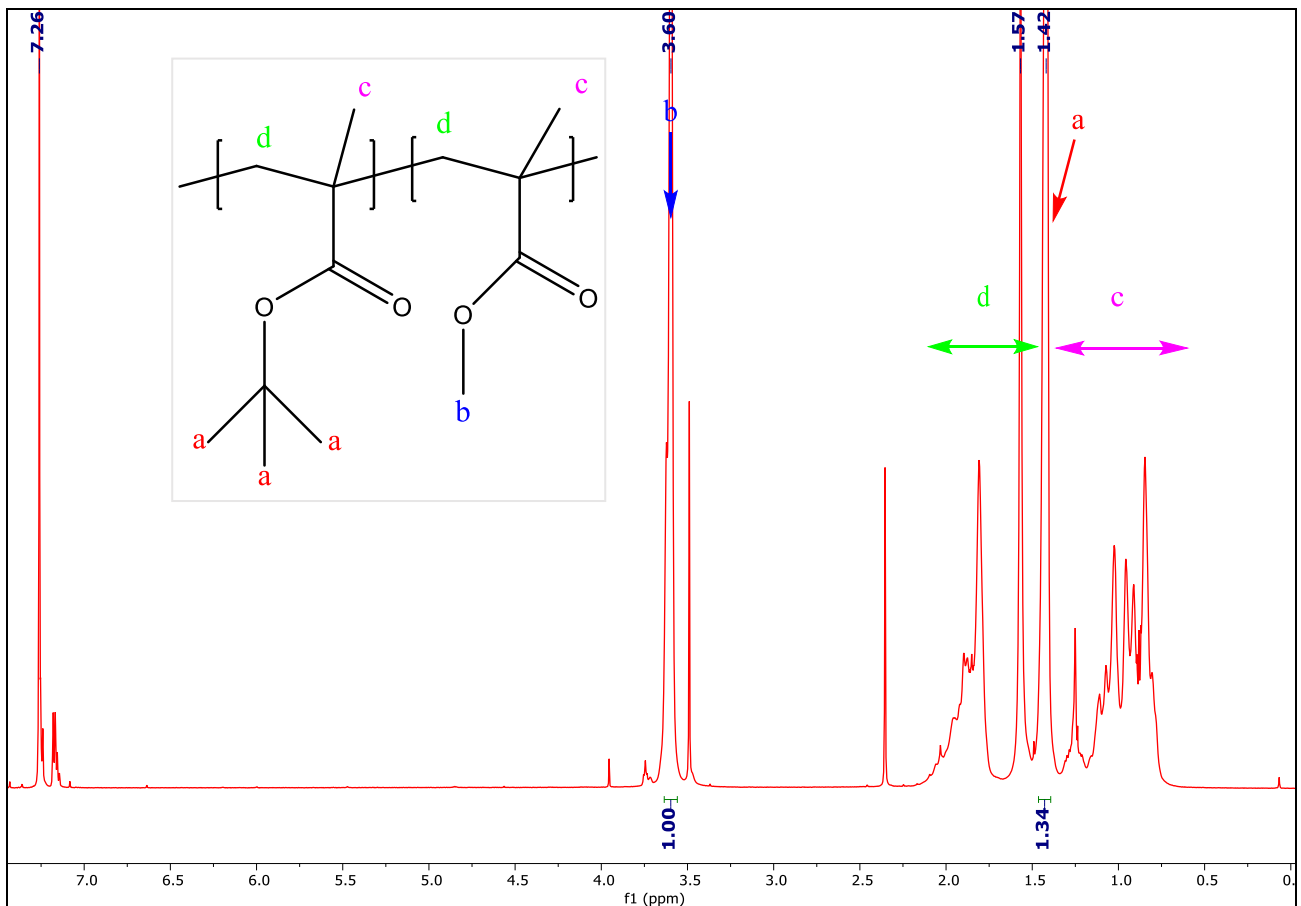
$$[(0.33*100.121)/(0.33*100.21 + 0.26*142.2)]*100 = 47\%$$

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκε η κατά βάρος σύσταση και των άλλων δύο δειγμάτων.



Σχήμα 60: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PTBMA-co-PMMA #1 σε  $\text{CDCl}_3$

Οι κορυφές στα 3.74 ppm και 1.85 ppm αποδίδονται σε πιθανά ίχνη διαλύτη THF που είχε κατακρατηθεί στο πολυμερές. Η κορυφή στα 7.26 ppm αποδίδεται στο  $\text{CHCl}_3$ .



Σχήμα 61: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του PTBMA-co-PMMA #2 σε CDCl<sub>3</sub>

#### 4.7 Σύνθεση PMMA-co-PMAA #1, #2, #3

Η σύνθεση των εν λόγω πολυμερών έγινε σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που περιγράφονται στην υποενότητα 3.7. Τα χαρακτηριστικά των πολυμερών που προέκυψαν έχουν ως εξής:

Πίνακας 16: Πειραματικά αποτελέσματα για τη σύνθεση των πολυμερών PMMA-co-PMAA

Δείγμα	Σύσταση PTBMA-co-PMMA, % κ.β PTBMA	Σύσταση PMMA-co-PMAA, % κ.β PMAA
PMMA-co-PMAA #1	49	41
PMMA-co-PMAA #2	39	29.5
PMMA-co-PMAA #3*	53	A)40 B)43 Γ)43

\*Η αποπροστασία του PTBMA-co-PMMA #3 έγινε σε 3 δόσεις λόγω της μεγάλης ποσότητάς του.

Ο υπολογισμός της % κ.β σύστασης σε PMAA γίνεται αξιοποιώντας το φάσμα <sup>1</sup>H NMR των

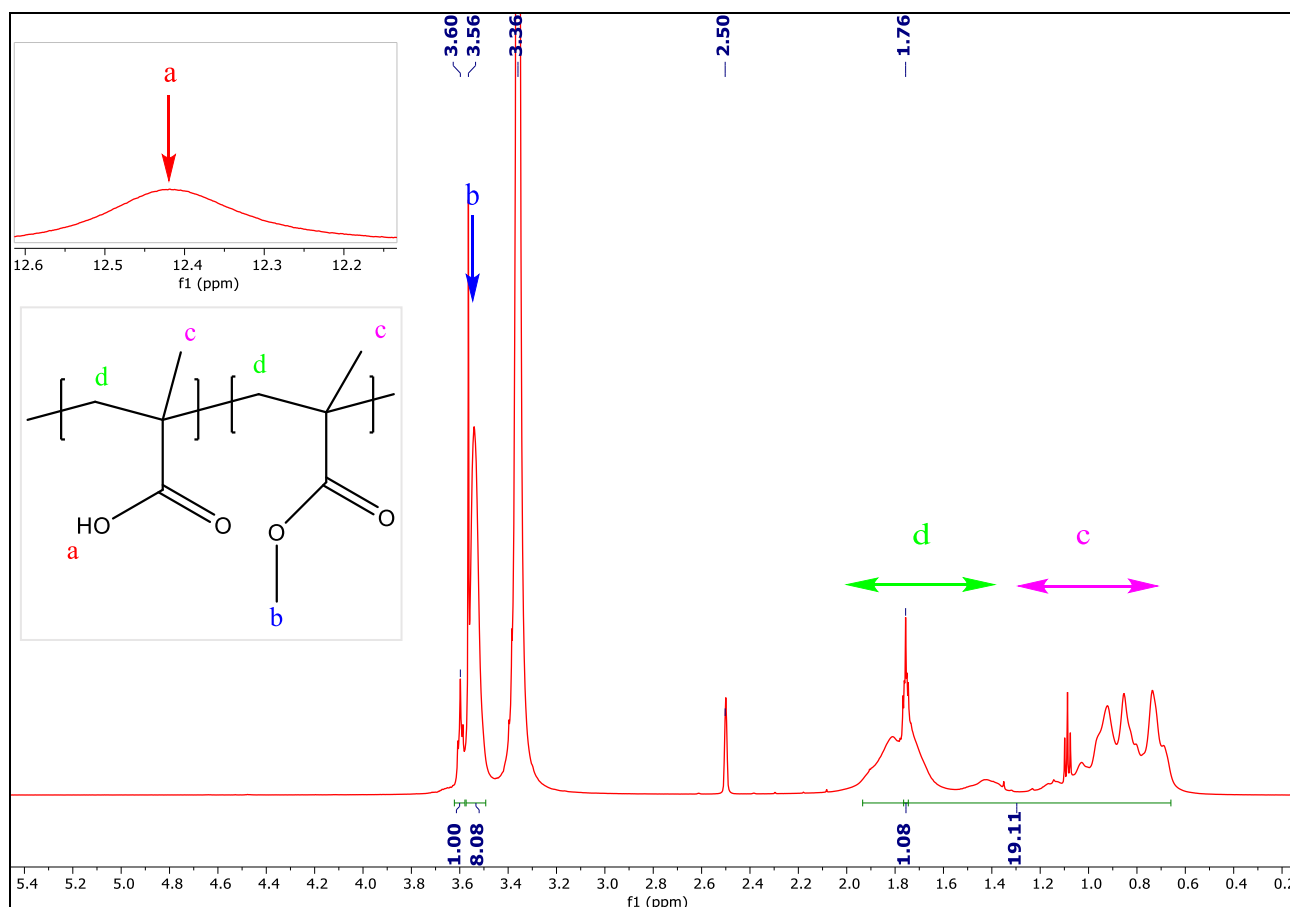
πολυμερών PMMA-co-PMAA σε d6-DMSO. Στο συγκεκριμένο διαλύτη οι κορυφές των υδρογόνων των συμπολυμερών εμφανίζονται στις ίδιες χημικές μετατοπίσεις όπως και στα πρόδρομα συμπολυμερή με τη διαφορά ότι η κορυφή στα 1.42 ppm που αντιστοιχεί στα H της tert-βουτυλο ομάδας δεν εμφανίζεται πια και στη θέση της εμφανίζεται μία ευρεία κορυφή στα 12.5 ppm που αντιστοιχεί στα υδρογόνα των υδροξυλίων του πολυμεθακρυλικού οξέος.

Ακόμη, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η κορυφή στα 2.5 ppm αποδίδεται στην πρόσμιξη του d6-DMSO με μη-δευτεριωμένο DMSO ενώ η υψηλή κορυφή στα 3.3 ppm αποδίδεται σε ίχνη υγρασίας που υπάρχουν είτε προσροφημένα στο πολυμερές, είτε διαλυμένα στο d6-DMSO. Τα επίπεδα της υγρασίας που βρίσκονται στο d6-DMSO είναι ιδιαίτερα ψηλά στο συγκεκριμένο δευτεριωμένο διαλύτη γιατί το DMSO είναι ιδιαίτερα υγροσκοπικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, διαλύτης THF είχε συγκρατηθεί στο πολυμερές κι εμφανιζόταν στο φάσμα στα 1.76 ppm και 3.6 ppm στο d6-DMSO. Στις περιπτώσεις που η κορυφή του THF στα 1.76 ppm ήταν αξιοσημείωτη, αφαιρούνταν από την ολοκλήρωση των αλειφατικών υδρογόνων του πολυμερούς.

Η κορυφή που αντιστοιχεί στα υδροξυλίου του πολυμεθακρυλικού οξέος δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της σύστασης των συμπολυμερών γιατί το H του καρβοξυλίου είναι αρκετά ευκίνητο και μπορεί να ανταλλάσσεται με το δευτέριο του διαλύτη. Έτσι, η κορυφή στα 12.5 ppm εμφανίζεται πολύ ευρεία και με ολοκλήρωση μικρότερη από την κανονική ενώ σε κάποιες περιπτώσεις είναι τόσο ευρεία που σχεδόν χάνεται στο σήμα του θορύβου. Για τον λόγο αυτό για τον υπολογισμό της κατά βάρος σύστασης σε PMAA αξιοποιείται η κορυφή των αλειφατικών υδρογόνων, που περιλαμβάνει υδρογόνα τόσο του PMAA όσο και του PMMA, και της κορυφής στα 3.55 ppm που αντιστοιχεί στα 3 H της μεθοξυ ομάδας του MMA. Τα συμπολυμερή του τύπου PMMA-co-PMAA λόγω της αμφίφιλης φύσης τους κατακρατούσαν έντονα διαλύτες.

Τέλος, στα περισσότερα φάσματα εμφανίζονται κάποιες πολύ μικρές κορυφές στα 6.87 ppm, 6.65 ppm, 2.18 ppm και 1.36 ppm που αντιστοιχούν στην ένωση διβουτυλουδροξυ τολουόλιο (BHT) που υπάρχει ως σταθεροποιητής στα δοχεία του THF. Η συγκεκριμένη ένωση έχει πολύ υψηλό σημείο ζέσεως (265°C) κι έτσι δεν φεύγει με την ξήρανση όταν απομακρύνουμε το THF και τους άλλους διαλύτες που έχουν κατακρατηθεί στο πολυμερές κατά την παρασκευή του δεδομένου και του ότι έγινε απόχυση κι όχι διήθηση. Ειδικότερα, η κορυφή του BHT στα 1.36 ppm αντιστοιχεί σε 18 H της ένωσης αυτής κι έτσι σε κάποιες περιπτώσεις όπου το εμβαδό της ήταν αξιοσημείωτο σε σχέση με αυτό των κορυφών του πολυμερούς λαμβανόταν υπόψιν κι αφαιρούνταν. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, οι κορυφές του BHT ήταν αμελητέες κι αγνοούνταν.

Ενδεικτικά ακολουθεί ο υπολογισμός της %κ.β σύστασης σε ΜΑΑ στο φάσμα του πολυμερούς PMMA-co-PMAA #2:



Σχήμα 62: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PMMA-co-PMAA #2 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$

Στο συγκεκριμένο φάσμα υπάρχουν οι κορυφές που αντιστοιχούν σε ίχνη από THF στα 3.60 και 1.76 ppm.

$$M_{\text{BMAA}} = 86.06 \text{ g/mol}$$

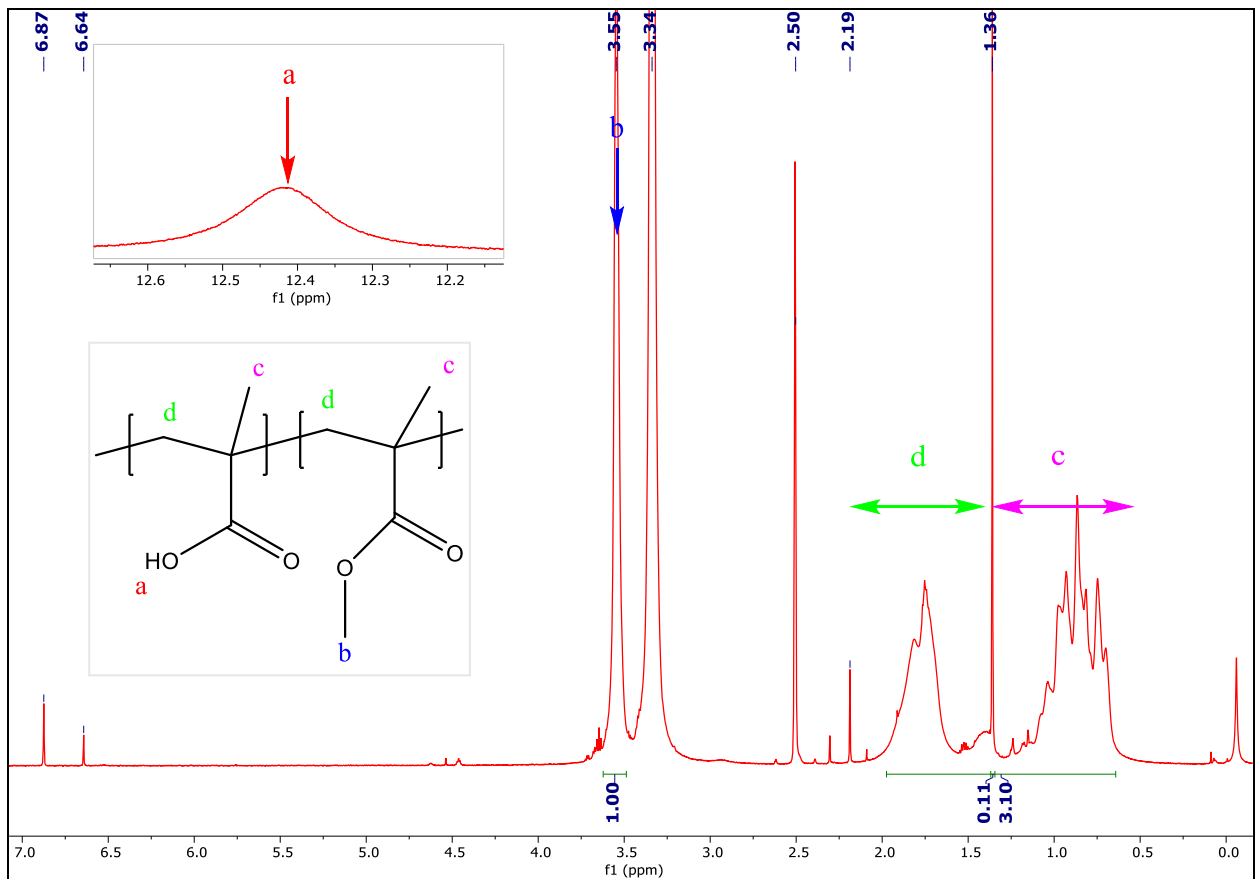
$$A_{1\text{H THF}} = 1.04 / 2 = 0.52 \quad A_{1\text{H PMMA}} = 8.08 / 3 = 2.69$$

$$19.11 = 5 \cdot A_{1\text{H PMMA}} + 2 \cdot A_{1\text{H THF}} + 5 \cdot A_{1\text{H PMAA}} \rightarrow 19.11 = 13.45 + 1.04 + 5 \cdot A_{1\text{H PMAA}} \rightarrow$$

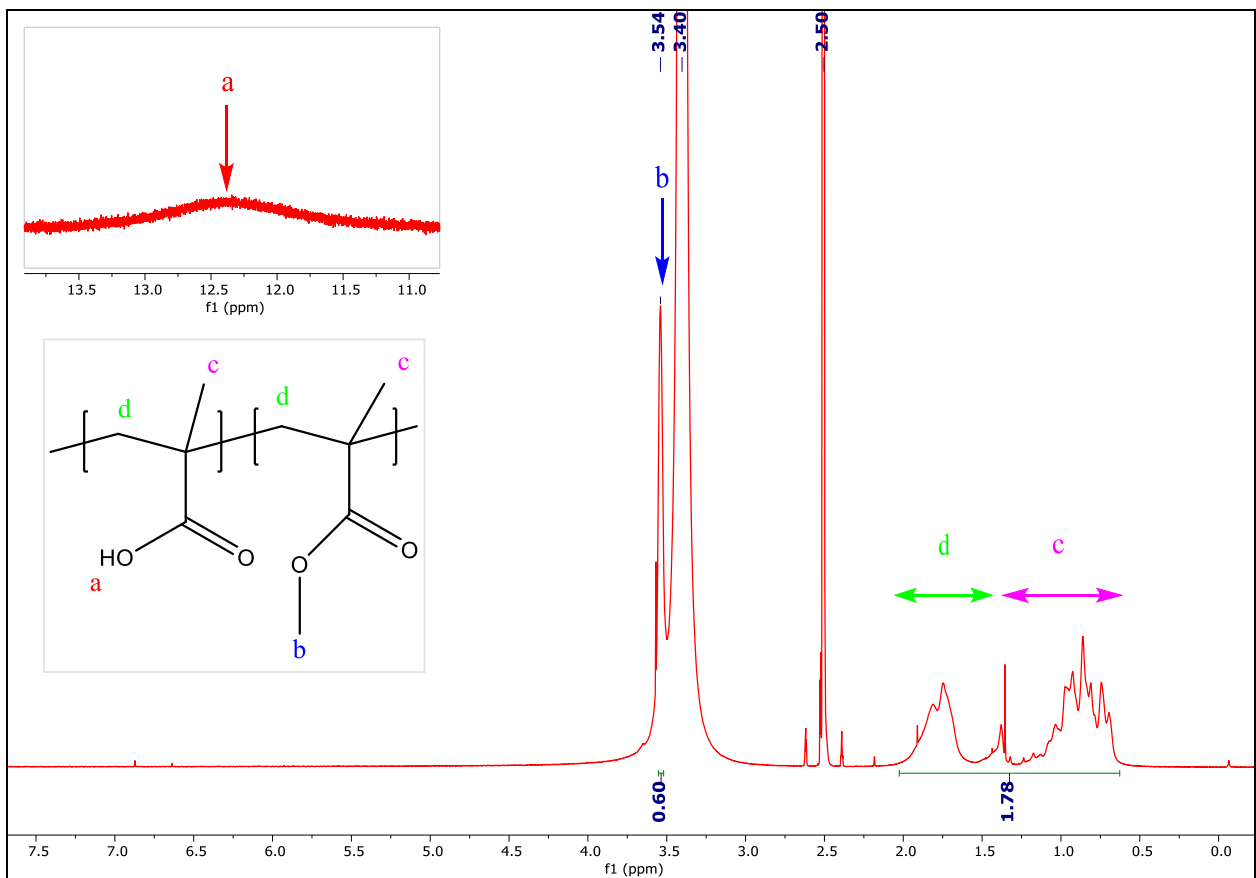
$$A_{1\text{H PMAA}} = 0.924$$

$$\% \text{ κ.β PMAA} = [0.924 \cdot 86.06 / (0.924 \cdot 86.06 + 2.69 \cdot 100.121)] \cdot 100 = 29.5\%$$

Είναι σαφές ότι η κορυφή στα 1.4 ppm που αντιστοιχούσε στα 9 H της tert-βουτυλο ομάδας έχει εξαφανιστεί, πράγμα που αποδεικνύει ότι η αποπρωστασία ήταν ποσοτική σε όλα τα δείγματα.

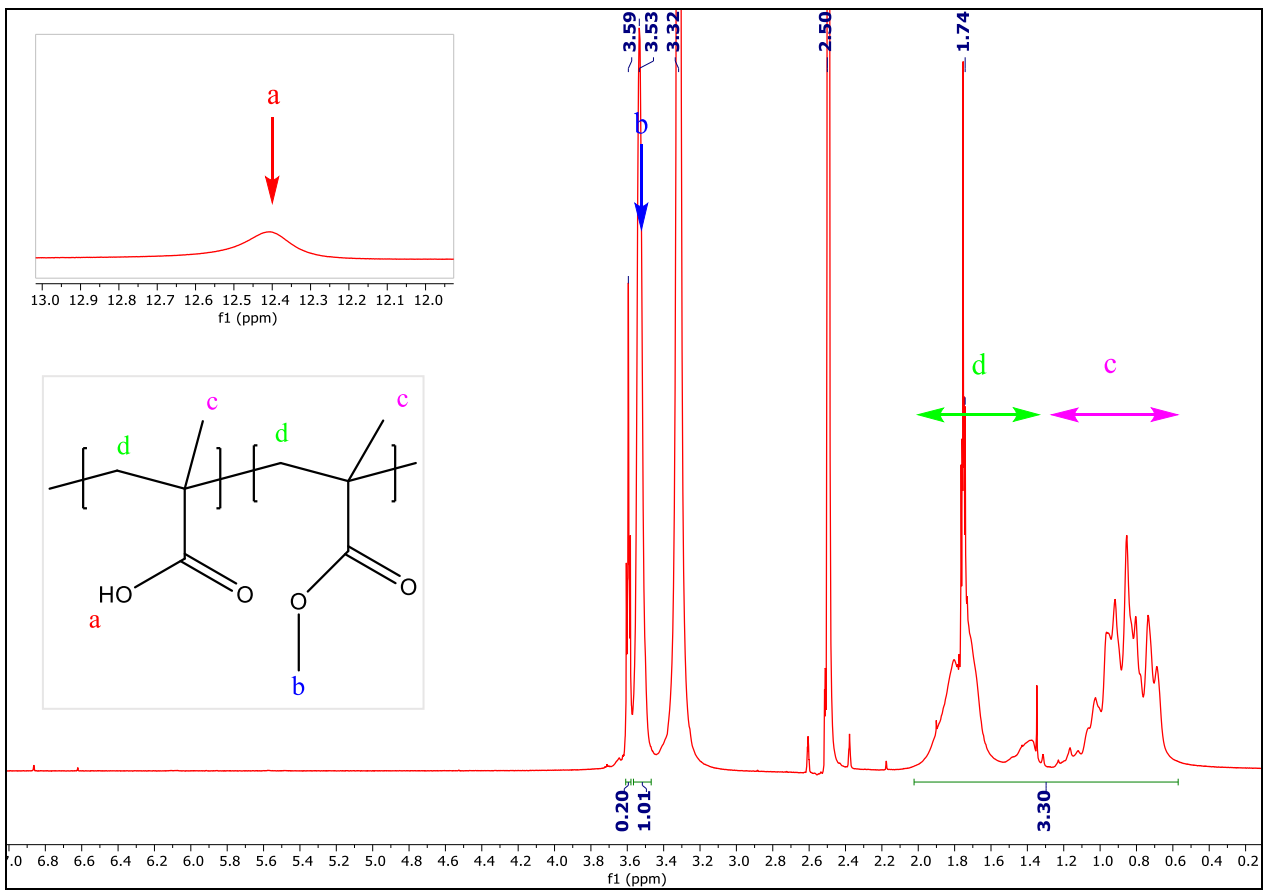


Σχήμα 63: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PMMA-co-PMAA #1 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$

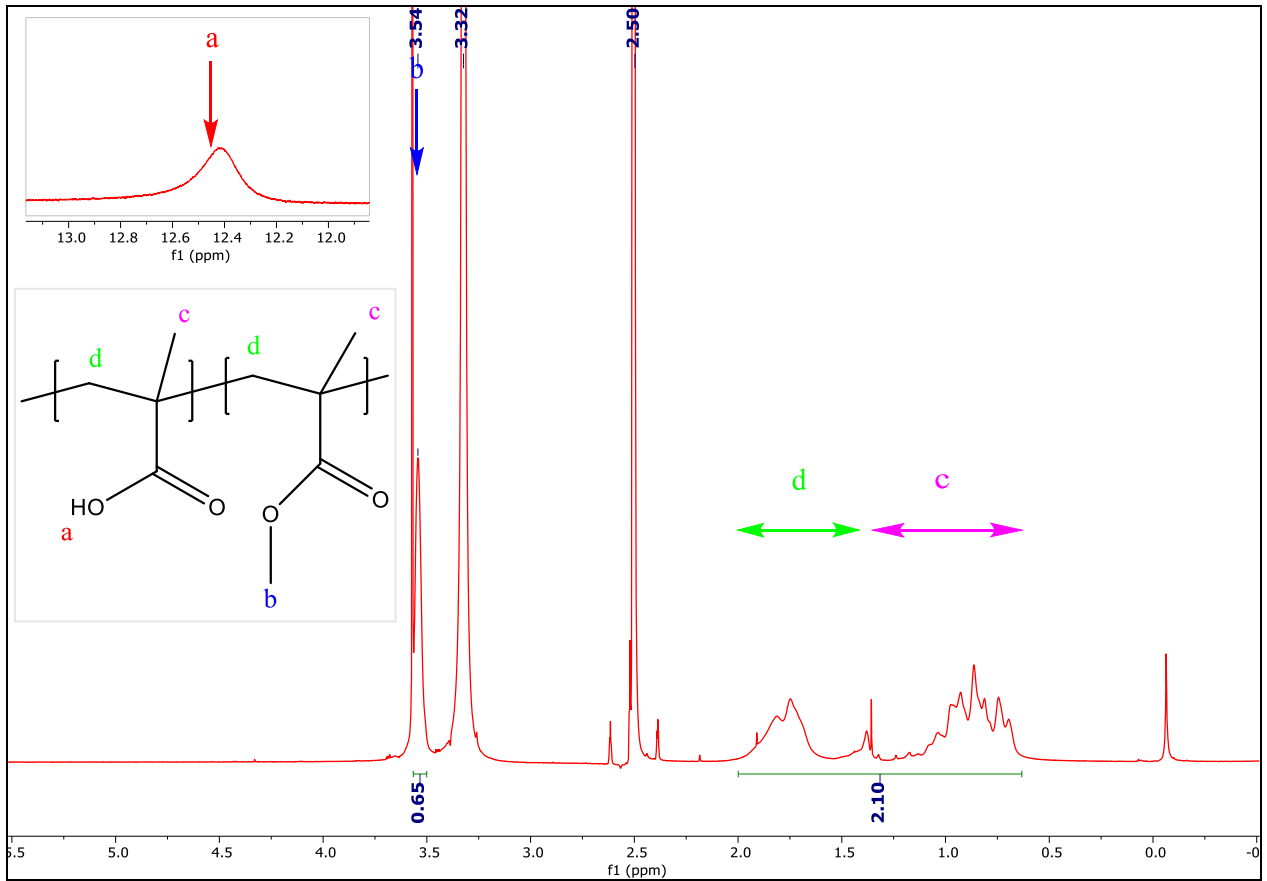


Σχήμα 64: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PMMA-co-PMAA #3A σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$





Σχήμα 65: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PMMA-co-PMAA #3B σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$

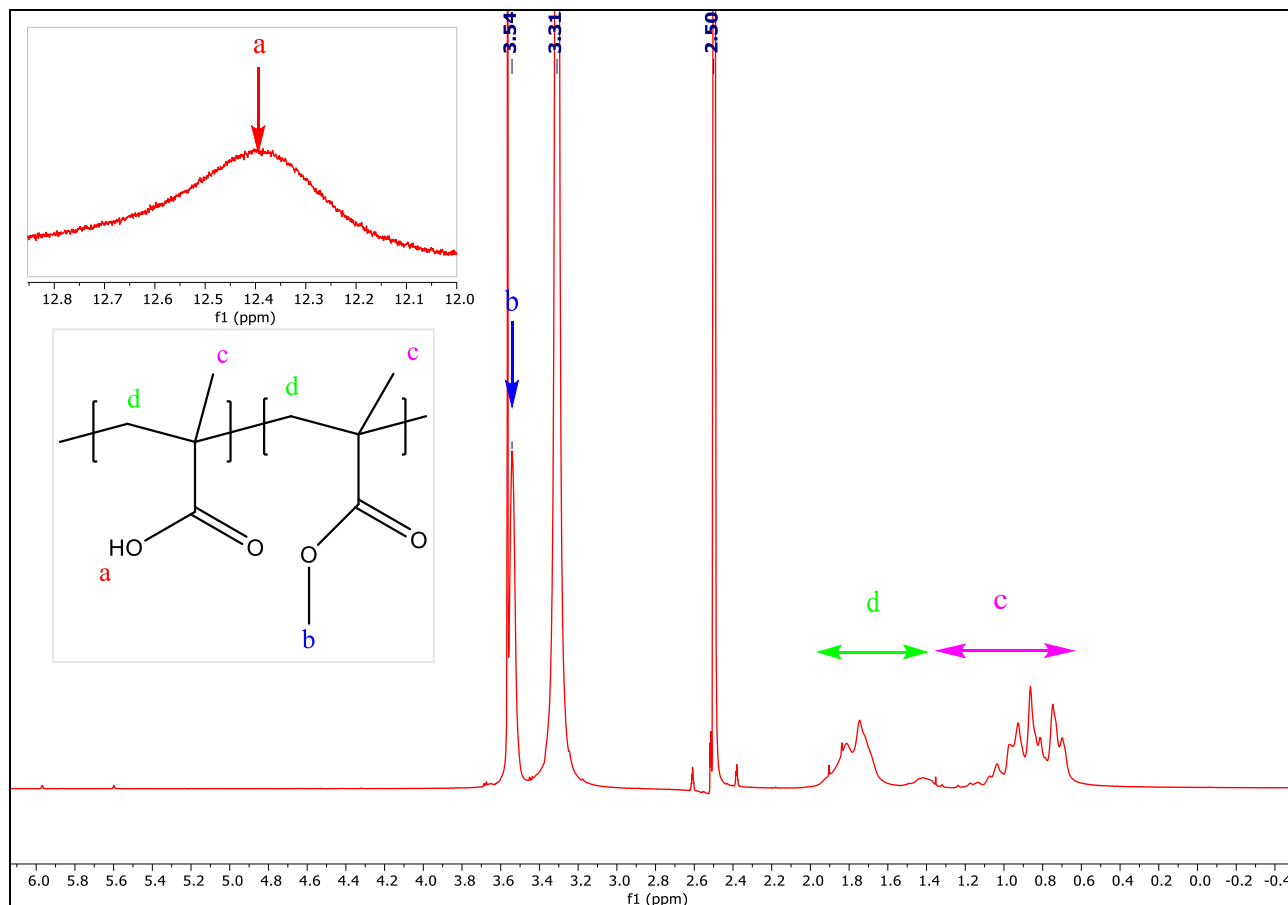


Σχήμα 66: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  του PMMA-co-PMAA #3Γ σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$

Η κορυφή στα 3.57ppm οφείλεται πιθανότατα σε ίχνη διοξανίου.

#### 4.8 Σύνθεση PMMA-co-PMAA #4

Το πολυμερές που προέκυψε από τον απευθείας συμπολυμερισμό MMA και MAA είχε βάρος 12gr και όπως φαίνεται από το παρακάτω φάσμα  $^1\text{H}$  NMR σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  η σύστασή του ήταν 39% κ.β PMAA. Η σύνθεσή του έγινε σε αραιώση 20%w/v στους 65°C για 16 ώρες. Λόγω του ότι το πολυμερές αυτό δεν ήταν εφικτό να χαρακτηριστεί μέσω GPC, δε μπορούν να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα αναφορικά με την κατανομή του.



Σχήμα 67: Φάσμα  $^1\text{H}$ -NMR του PMMA-co-PMAA #4 σε  $\text{d}_6\text{-DMSO}$

## Κεφάλαιο 5 Συμπεράσματα-Μελλοντικοί Στόχοι

Στην παρούσα εργασία έλαβε χώρα η σύνθεση μίας σειράς κατά συστάδες συμπολυμερών PS-b-PSMA καθώς και η σύνθεση ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς PSMA-b-PS-b-PSMA. Τα πολυμερή που προέκυψαν είχαν διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού και διαφορετική σύσταση, ενώ οι κατανομές τους ήταν αρκετά καλές. Τα πολυμερή αυτά, εν συνεχεία, αποπροστατεύτηκαν ώστε να προκύψουν τα αντίστοιχα PS-b-PGMA και PGMA-b-PS-b-PGMA.

Για τη σύνθεση αξιοποιήθηκε η τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού συνθέτοντας πρώτα τις συστάδες PS σε βενζόλιο. Κατόπιν τα ζωντανά πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν ως απαρχητές για τη σύνθεση των συστάδων SMA σε διαλύτη THF. Προκειμένου να μειωθεί η δραστηριότητα των μακροαπαρχητών αντέδρασαν με DPE. Κατά τον πολυμερισμό του SMA προστίθετο και LiCl ώστε να προκύψουν καλύτερες κατανομές. Η θερμοκρασία του διαλύματος πολυμερισμού του SMA παρέμενε σταθερά στους  $-78^{\circ}\text{C}$ . Τα συμπεράσματα που προέκυψαν έχουν ως εξής:

- Η σύνθεση του μονομερούς SMA από solketal και μεθακρυλοϋλοχλωρίδιο έδινε το επιθυμητό προϊόν που είχε ιδιαίτερα υψηλό σημείο ζέσεως.
- Ο ανιοντικός πολυμερισμός του SMA, αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα του LiCl και του DPE για τον ανιοντικό πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων, ήταν επιτυχής και αρκετά ελεγχόμενος.
- Η καλή θερμοστάτηση του διαλύματος πολυμερισμού ήταν μείζονος σημασίας.
- Η αποπροστασία του PSMA γινόταν εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου με ποσοτικό τρόπο. Απαραίτητη απαίτηση ήταν να απομακρύνεται η παραγόμενη ακετόνη.
- Το πολυμερές PS-b-PGMA ήταν αμφίφιλο, πράγμα το οποίο φαινόταν κι από τον τρόπο που συμπεριφερόταν στα διαλύματά του.

Αναφορικά με τους μελλοντικούς στόχους, θα είχε ιδιαίτερη αξία ο μορφολογικός χαρακτηρισμός του συμπολυμερούς, δεδομένης της υψηλής παραμέτρου αλληλεπίδρασής του,  $\chi$ , ώστε να καταγραφούν οι μεταπτώσεις φάσης του και να βρεθεί το  $L_0$  των πιθανών δομών που θα προκύψουν.

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

TMEDA	Tetramethylethylenediamine
ODT	Order-disorder transition
WSL	Weak segregation limit
SSL	Strong segregation limit
ISL	Intermediate segregation limit
TEM	Transition Electron Microscopy
SAXS	Small angle X-ray scattering
SANS	Small angle neutron scattering
PS	Poly(Styrene)
THF	Tetrahydrofuran
PDMS	Poly(dimethylsiloxane)
PGMA	Poly(glycerol monomethacrylate)
PSMA	Poly(solketal methacrylate)
P2VP	Poly(2-vinyl pyridine)
P4VP	Poly(4-vinyl pyridine)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PMAA	Poly(methacrylic acid)
PPC	Poly(propylene carbonate)
P(EtOx)	P(2-ethyl-2-oxazoline)
PEE	Poly(ethyleneethylene)
PTBMA	Poly(tert-butyl methacrylate)
PVBD	Poly(5-vinyl-1,3-benzodioxole)
PFS	Poly(ferrocenyl silane)
PEP	Poly(ethylene-propylene)
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
GPC	Gel Permeation Chromatography
SEC	Size Exclusion Chromatography
DCM	Dichloromethane
DME	Dimethyl ether
DMSO	Dimethylsulfoxide
AIBN	Azobisisobutyronitrile
DLI	Dilithium initiator
DPE	1,1-diphenyl ethylene
DMF	Dimethyl formamide
TLC	Thin Layer Chromatography

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. Morton, *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press, New York, **1983**
2. M. Szwarc, 'Living' Polymers, *Nature*, **1956**, 178, 1168-1169
3. R. Feynman, *There is plenty of room at the bottom*, *Engineering and Science*, **1960**, 23, 22-36
4. D. Baskaran, A. Müller, *Chapter 1: Anionic Vinyl Polymerization in: Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley, **2009**
5. N. Hadjichristidis, A. Hirao, *Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications*, Springer, **2015**
6. H. Iatrou, A. Avgeropoulos, G. Sakellariou, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, *CHAPTER 1. Miktoarm Star ( $\mu$ -Star) Polymers: A Successful Story in: Miktoarm Star Polymers*, RSC, **2017**
7. N. Hadjichristidis, A. Hirao, Y. Tezuka, F. Du Prez, *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*, Wiley, **2011**
8. G. Polymeropoulos, G. Zapsas, K. Ntetsikas, P. Bilalis, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis, *50th Anniversary Perspective: Polymers with Complex Architectures*, *Macromolecules*, **2017**, 50, 1253-1290
9. RV. Ostachi, D. Damiron, S. Capponi, G. Vignaud, L. Léger, Y. Grohens, E. Drockenmuller, *Polymer Brushes Grafted to "Passivated" Silicon Substrates Using Click Chemistry*, *Langmuir*, **2008**, 24, 2732-2739
10. H. Rengifo, L. Chen, C. Grigoras, J. Ju, J. Kobberstein, "Click-Functional" Block Copolymers Provide Precise Surface Functionality via Spin Coating, *Langmuir*, **2008**, 24, 7450-7456
11. S. Qin, D. Qin, W. Ford, D. Resasco, J. Herrera, *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polystyrene via Grafting to and Grafting from Methods*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 752-757
12. D. Baskaran, G. Sakellariou, J. Mays, M. Bratcher, *Grafting Reactions of Living Macroanions with Multi-Walled Carbon Nanotubes*, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **2007**, 7, 1560-1567
13. T. Borase, A. Heise, *Hybrid Nanomaterials by Surface Grafting of Synthetic Polypeptides Using N-Carboxyanhydride (NCA) Polymerization*, *Material Views*, **2016**, 28, 5725-5731

14. MK. Park, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, R. Advincula, *On the quantitative adsorption behavior of multi-zwitterionic end-functionalized polymers onto gold surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physic. and Eng. Aspects, **2008**, 326, 115-121
15. K. Christman, M. Requa, V. Enriquez-Rios, S. Ward, K. Bradley, K. Turner, H. Maynard, *Submicron Streptavidin Patterns for Protein Assembly*, Langmuir, **2006**, 22, 7444-7450
16. D. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, *The Mechanism of the Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Quantitative Determination of Active Chains Using Radioactive Terminators*, Journal of Polymer Science, **1961**, 297-313
17. R. Iha, K. Wooley, A. Nyström, D. Burke, M. Kade, C. Hawker, *Applications of Orthogonal "Click" Chemistries in the Synthesis of Functional Soft Materials*, Chem. Reviews, **2009**, 109, 5620-5686
18. C. Ceperaga, T. Gallavardin, S. Marotte, PH. Lanoë, JC. Mulatier, F. Lerouge, S. Parola, M. Lindgren, P. Baldeck, J. Marvel, O. Maury, C. Monnereau, A. Favier, C. Andraud, Y. Leverrier, MT. Charreyre, *Biocompatible well-defined chromophore-polymer conjugates for photodynamic therapy and two-photon imaging*, Polymer Chemistry, **2013**, 4, 61-67
19. K. Ntetsikas, Y. Alzahrany, G. Polymeropoulos, P. Bilalis, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis, *Anionic Polymerization of Styrene and 1,3-Butadiene in the Presence of Phosphazene Superbases*, Polymers, **2017**, 9, 538
20. R. Jérôme, J. Tong, *Recent developments in anionic polymerization*, Polymers, **1998**, 3, 573-578
21. N. Χατζηχρηστίδης, Γ. Πνευματικάκης, Κ. Μερτής, Π. Μουταβελή-Μηνακάκη, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, *Σύνθεση Πολυμερών με Καθορισμένη Αρχιτεκτονική*, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **1998**
22. S. Varshney, J. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, Ph. Teyssié, *Anionic Polymerization of (Meth)acrylic Monomers. 4. Effect of Lithium Salts as Ligands on the "Living" Polymerization of Methyl Methacrylate Using Monofunctional Initiators*, Macromolecules, **1990**, 23, 2618-2622
23. S. Varshney, Z. Gao, X. Zhong, A. Eisenberg, *Effect of Lithium Chloride on the "Living" Polymerization of tert-Butyl Methacrylate and Polymer Microstructure Using Monofunctional Initiators*, Macromolecules, **1994**, 27, 1076-1082
24. D. Kunkel, A. Müller, *The role of the association/complexation equilibria in the anionic polymerization of (meth)acrylates*, Makromol. Chem. Macromolecular Symposia, **1992**, 60, 315-326
25. J. Klein, JP. Lamps, Y. Gnanou, P. Rempp, *Synthesis and characterization of block copolymers containing poly(tert.butyl acrylate) blocks*, Polymer, **1991**, 32, 2278-2282

26. A. Pagliarulo, L. Hutchings, *End-Functionalized Chains via Anionic Polymerization: Can the Problems with Using Diphenylethylene Derivatives be Solved by using Bisphenol F?*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700386
27. Z. Li, J. Chen, G. Zou, T. Zhang, D. Wei, X. Xu, Y. Guan, A. Zheng, A controlled synthesis method of alkyl methacrylate block copolymers via living anionic polymerization at ambient temperature, *RSC Advances*, **2019**, 9, 16049-16056
28. C. Ntaras, G. Polymeropoulos, G. Zapsas, K. Ntetsikas, G. Lontos, A. Karanastasis, D. Moschovas, S. Rangou, C. Stewart-Sloan, N. Hadjichristidis, L. Thomas, A. Avgeropoulos, *Synthesis, Characterization and Self-Assembly of Well-Defined Linear Heptablock Quarterpolymers*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2016**, 54, 1443-1449
29. H. Feng, X. Lu, W. Wang, N.G. Kang, J. Mays, *Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications*, *Polymers*, **2017**, 9, 494
30. D. Meier, *Theory of Block Copolymers. I. Domain Formation in A-B Block Copolymers*, *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia*, **1969**, 26, 81-98
31. T. Russel, R. Hjelm, P. Seeger, *Temperature Dependence of the Interaction Parameter of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate)*, *Macromolecules*, **1990**, 23, 890-893
32. E. Helfand, *Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure*, *Macromolecules*, **1975**, 8, 552-556
33. K. Matyjaszewski, H. Axel, E. Müller, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, Wiley, **2009**
34. L. Leibler, *Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*, *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602-1617
35. T.G. Haenelt, C. Abetz, V. Abetz, *Four-Phase Morphologies in Blends of ABC and BAC Triblock Terpolymers*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700241
36. A. Ciferri, *Supramolecular polymers*, Taylor & Francis, **2005**
37. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, Wiley, **2003**
38. I. Hamley, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, Wiley, **2004**
39. R. Gronheid, P. Nealey, *Directed Self-Assembly of Block Copolymers for Nanomanufacturing*, Woodhead Publishing, **2015**
40. Μ. Πιτσικάλης, Μ. Χατζηχρηστίδη, *Ειδικά Θέματα Επιστήμης Πολυμερών*, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2010**
41. Α. Αυγερόπουλος, Διαλέξεις του μαθήματος «Σχέσεις Δομής-Ιδιοτήτων» του ΜΠΣ: Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2018**

42. M. Whitmore, *Chapter: Block Copolymer Phase Behavior in: Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science, **2001**
43. F. Bates, G. Fredrickson, *BLOCK COPOLYMER THERMODYNAMICS: Theory and Experiment*, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1990**, 41, 525-57
44. F. Bates, G. Fredrickson, *BLOCK COPOLYMERS-DESIGNER SOFT MATERIALS*, *Physics Today*, **1999**, 52, 32-38
45. W. Maurer, F. Bates, T. Lodge, K. Almdal, K. Mortensen, G. Fredrickson, *Can a single function for  $\chi$  account for block copolymer and homopolymer blend phase behavior?*, *The journal of chemical physics*, **2009**, 2989-3000
46. Y. Mai, A. Eisenberg, *Self-Assembly of block copolymers*, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 5969-5985
47. Y. Luo, D. Montarnal, S. Kim, W. Shi, K. Barteau, C. Pester, P. Hustad, M. Christianson, G. Fredrickson, E. Kramer, C. Hawker, *Poly(dimethylsiloxane-*b*-methyl methacrylate): A Promising Candidate for Sub-10nm Patterning*, *Macromolecules*, **2015**, 48, 3422-3430
48. K. Azuma, J. Sun, Y. Choo, Y. Rokhlenko, J. Dwyer, B. Schweitzer, T. Hayakawa, C. Osuji, P. Gopalan, *Self-Assembly of an Ultrahigh- $\chi$  Block Copolymer with Versatile Etch Selectivity*, *Macromolecules*, **2018**, 51, 6460-6467
49. M. Rodwogin, C. Spanjers, C. Leighton, M. Hillmyer, *Poly(lactide)-poly(dimethylsiloxane)-Poly(lactide) triblock copolymers as multifunctional materials for nanolithographic applications*, *ACS Nano*, **2010**, 4, 725-732
50. H. Minehara, L. Pitet, S. Kim, H. Zha, E. Meijer, C. Hawker, *Branched Block Copolymers for Tuning of Morphology and Feature Size in Thin Film Nanolithography*, *Macromolecules*, **2016**, 49, 2318-2326
51. J.W. Jeong, W.I. Park, M.J. Kim, C. Ross, Y.S. Jung, *Highly Tunable Self-Assembled Nanostructures from a Poly(2-vinylpyridine-*b*-dimethylsiloxane) Block Copolymer*, *Nanoletters*, **2011**, 11, 4095-4101
52. J.M. Kim, Y.H. Hur, J.W. Jeong, T.W. Nam, J.H. Lee, K. Jeong, Y.J. Kim, Y.S. Jung, *A Block Copolymer with an Extremely High Block-to-Block Interaction for a Significant Reduction of Line-Edge Fluctuations in Self-Assembled Patterns*, *Chemistry of Materials*, **2016**, 28, 5680-5688
53. K. Kempe, K. Killups, J. Poelma, H. Jung, J. Bang, R. Hoogenboom, H. Tran, C. Hawker, U. Schubert, L. Campos, *Strongly Phase-Segregating Block Copolymers with Sub-20nm Features*, *ACS Macroletters*, **2013**, 2, 677-682



54. J. Cheng, R. Lawson, W.M. Yeh, N. Jarnagin, A. Peters, L. Tolbert, C. Henderson, *PS-b-PHEMA: Synthesis, Characterization, and Processing of a High  $\chi$* , Proc. SPIE, **2013**, 8680, 86801W
55. I. Otsuka, T. Isono, C. Rochas, S. Halila, S. Fort, T. Satoh, T. Kakuchi, R. Borsali, *10 nm Scale Cylinder–Cubic Phase Transition Induced by Caramelization in Sugar-Based Block Copolymers*, ACS Macroletters, **2012**, 12, 1379-1382
56. C. Noronha, I. Otsuka, C. Bouillhac, C. Rochas, PLM. Barreto, R. Borsali, *Self-assembly of maltoheptaose-b-PMMA block copolymer systems: 10 nm Resolution in thin film and bulk states*, Carbohydrate Polymers, **2017**, 170, 15-22
57. J. Cushen, I. Otsuka, C. Bates, S. Halila, S. Fort, C. Rochas, J. Easley, E. Rausch, A. Thio, R. Borsali, G. Willson, C. Ellison, *Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 nm Features for Lithographic Applications*, ACS Nano, **2012**, 6, 3424-3433
58. M. Carter, J. Jennings, F. Speetjens, D. Lynn, M. Mahanthappa, *A reactive platform approach for the rapid synthesis and discovery of High  $\chi$ /Low N Block Polymers*, Macromolecules, **2016**, 49, 6268-6276
59. W. Zha, CD. Han, DH. Lee, SH. Han, JK. Kim, JH. Kang, C. Park, *Origin of the Difference in Order–Disorder Transition Temperature between Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) and Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) Copolymers*, Macromolecules, **2007**, 6, 2109-2119
60. J. Kwak, AK. Mishra, J. Lee, KS. Lee, C. Choi, S. Maiti, M. Kim, JK. Kim, *Fabrication of Sub-3 nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography*, Macromolecules, **2017**, 50, 6813-6818
61. J. Cushen, C. Bates, E. Rausch, L. Dean, S. Zhou, CG. Willson, C. Ellison, *Thin Film Self-Assembly of Poly(trimethylsilylstyrene-b-d,l-lactide) with Sub-10 nm Domains*, Macromolecules, **2012**, 45, 8722-8728
62. A. Lane, XM. Yang, M. Maher, G. Blachut, Y. Asano, Y. Someya, A. Mallavarapu, S. Sirard, C. Ellison, G. Willson, *Directed Self-Assembly and Pattern Transfer of Five Nanometer Block Copolymer Lamellae*, ACS Nano, **2017**, 11, 7656-7665
63. M. Maher, C. Bates, G. Blachut, S. Sirard, J. Self, M. Carlson, L. Dean. J. Cushen, W. Durand, C. Hayes, C. Ellison, G. Willson, *Interfacial Design for Block Copolymer Thin Films*, Chemistry of materials, **2014**, 26, 1471-1479
64. Y. Ren, T. Lodge, A. Hillmyer, *Effect of Selective Perfluoroalkylation on the Segregation Strength of Polystyrene–1,2-Polybutadiene Block Copolymers*, Macromolecules, **2002**, 35, 3889-3894

65. D. Davidock, M. Hillmyer, T. Lodge, *Mapping Large Regions of Diblock Copolymer Phase Space by Selective Chemical Modification*, *Macromolecules*, **2004**, 37, 397-407
66. X. Li, J. Li, C. Wang, Y. Li, H. Deng, *Fast self-assembly of polystyrene-*b*-poly(fluoro methacrylate) into sub-5nm microdomains for nanopatterning applications*, *Journal of materials chemistry C*, **2019**, 7, 2535-2540
67. H. Li, W. Gu, L. Li, Y. Zhang, T. Russel, B. Coughlin, *Synthesis of Semicrystalline/Fluorinated Side-Chain Crystalline Block Copolymers and Their Bulk and Thin Film Nanoordering*, *Macromolecules*, **2013**, 46, 3737-3745
68. C. Sinturel, F. Bates, M. Hillmyer, *High  $\chi$ -Low *N* Block Polymers: How far can we go?*, *ACS MacroLetters*, **2015**, 4, 1044-1050
69. G. Jeong, D.M. Yu, J.K. Mapas, Z. Sun, J. Rzayev, T. Russel, *Realizing 5.4nm Full Pitch Lamellar Microdomains by a Solid-State Transformation*, *Macromolecules*, **2017**, 50, 7148-7154
70. D.M. Yu, J.K. Mapas, H. Kim, J. Choi, A. Ribbe, J. Rzayev, T. Russel, *Evaluation of the Interaction Parameter for Poly(solketal methacrylate)-block-polystyrene Copolymers*, *Macromolecules*, **2018**, 51, 1031-1040
71. D.M. Yu, D. Smith, H. Kim, J.K. Mapas, J. Rzayev, T. Russel, *Morphological Evolution of Poly(solketal methacrylate)-block-polystyrene copolymers in thin films*, *Macromolecules*, **2019**, 52, 3592-3600
72. H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Protection and Polymerization of Functional Monomers. 21. Anionic Living Polymerization of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl Methacrylate*, *Macromolecules*, **1994**, 27, 35-39
73. S. Kyeremateng, E. Amado, J. Kressler, *Synthesis and characterization of random copolymers of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate and 2,3-dihydroxypropyl methacrylate*, *European Polymer Journal*, **2007**, 43, 3380-3391
74. S. Saleem, S. Rangou, C. Abetz, B. Lademann, V. Filiz, V. Abetz, *Block Copolymer Membranes from Polystyrene-*b*-poly(solketal methacrylate) (PS-*b*-PSMA) and Amphiphilic Polystyrene-*b*-poly(glyceryl methacrylate) (PS-*b*-PGMA)*, *Polymers*, **2017**, 9, 216
75. J. Kennemur, M. Hillmyer, F. Bates, *Synthesis, Thermodynamics, and Dynamics of Poly(4-*tert*-butylstyrene-*b*-methyl methacrylate)*, *Macromolecules*, **2012**, 45, 7228-7236
76. J. Widin, M. Kim, A. Schmitt, E. Han, P. Gopalan, M. Mahanthappa, *Bulk and Thin Film Morphological Behavior of Broad Dispersity Poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) Diblock Copolymers*, *Macromolecules*, **2013**, 46, 4472-4480

77. W. Durand, G. Blachut, M. Maher, S. Sirard, S. Tein, M. Carlson, Y. Asano, S. Zhou, A. Lane, C. Bates, C. Ellison, G. Willson, *Design of High- $\chi$  Block Copolymers for Lithography*, J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry, **2014**, 53, 344-352
78. TH. Andersen, S. Tougaard, NB. Larsen, K. Almdal, I. Johannsen, *Surface morphology of PS-PDMS diblock copolymer films*, J. Electron Spectroscopy And Related Phenomena, **2001**, 121, 93-110
79. D. Sweat, M. Kim, S. Larson, J. Choi, Y. Choo, C. Osuji, P. Gopalan, *Rational Design of a Block Copolymer with a High Interaction Parameter*, Macromolecules, **2014**, 47, 6687-6696
80. K. Dai, E. Kramer, *Determining the temperature-dependent flow interaction parameter for strongly immiscible polymers from block copolymer segregation measurements*, Polymer, **1994**, 35, 157-161
81. GW. Yang, GP. Wu, X. Chen, S. Xiong, C. Arges, S. Ji, P. Nealey, XB. Lu, D. Darensbourg, ZK. Xu, *Directed Self-Assembly of Polystyrene-*b*-poly(propylene carbonate) on Chemical Patterns via Thermal Annealing for Next Generation Lithography*, Nano Letters, **2017**, 17, 1233-1239
82. D. Sweat, M. Kim, A. Schmitt, D. Perroni, C. Fry, M. Mahanthappa, P. Gopalan, *Phase Behavior of Poly(4-hydroxystyrene-*b*-styrene) Synthesized by Living Anionic Polymerization of an Acetal Protected Monomer*, Macromolecules, **2014**, 47, 6302-6310
83. S. Lee, T. Gillard, F. Bates, *Fluctuations, Order, and Disorder in Short Diblock Copolymers*, AIChE Journal, **2013**, 59, 350-3513
84. I. Keen, A. Yu, HH. Cheng, K. Jack, T. Nicholson, A. Whittaker, I. Blakey, *Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-*b*-poly(*d,l*-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition*, Langmuir, **2012**, 28, 15876-15888
85. A. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. Wolf, M. Hillmyer, *Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Poly(lactide) Block Copolymers*, JACS, **2002**, 124, 12761-12773
86. S. Jo, S. Jeon, T. Jun, C. Park, DY. Ryu, *Fluorine-Containing Styrenic Block Copolymers toward High  $\chi$  and Perpendicular Lamellae in Thin Films*, Macromolecules, **2018**, 51, 7152-7159
87. J. Kennemur, L. Yao, F. Bates, M. Hillmyer, *Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)-*b*-poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography*, Macromolecules, **2014**, 47, 1411-1418
88. R. Nakatani, H. Takano, A. Chandra, Y. Yoshimura, L. Wang, Y. Suzuki, Y. Tanaka, R. Maeda, N. Kihara, S. Minegishi, K. Miyagi, Y. Kasahara, H. Sato, Y. Seino, T. Azuma, H. Yokoyama, C. Ober, T. Hayakawa, *Perpendicular Orientation Control without*

- Interfacial Treatment of RAFT-Synthesized High- $\chi$  Block Copolymer Thin Films with Sub-10nm Features Prepared via Thermal Annealing*, ACS Applied Materials & Interfaces, 9, 31266-31278
89. D. Skoog, J. Holler, S. Crouch, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, **2007**
90. Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κουππάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, **2014**
91. P. Hiemenz, T. Lodge, *Χημεία Πολυμερών*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, **2014**
92. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, **2006**
93. Ν. Χατζηχρηστίδης, Κ. Βύρας, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Π. Πίσσης, *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών*, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **1998**
94. C-S. Wu, *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques Revised and Expanded*, CRC Press, New York, **2003**
95. M. Derrick, D. Stulik, J. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, J. Paul Getty Trust, Los Angeles, **1999**
96. K. Holland-Moritz, H.W. Siesler, *Infrared Spectroscopy of Polymers, Applied Spectroscopy Reviews*, **1976**, 11, 1-55
97. E.D. Becker, *A BRIEF HISTORY OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE*, Analytical Chemistry, **1993**, 65, 295A-302A
98. website of: Michigan State University 900MHz Facility, *NMR Nobel Prize Laureates*, retrieved 23/8/2019  
from, <https://www2.chemistry.msu.edu/facilities/nmr/900MHz/index.html>
99. R. Zhang, T. Miyoshi, P. Sun, *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers*, Royal Society of Chemistry, **2019**
100. D. Klein, *Οργανική Χημεία*, Εκδόσεις Utopia, Αθήνα, **2015**
101. N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Anionic polymerization: High vacuum techniques*, J. Polym. Sci. Polym. Chem., **2000**, 38, 3211.
102. D. Uhrig, J.W. Mays, *Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **2005**, 43, 6179
103. R. Quirk, *Scope and Limitations of 1,1-diphenylethylene chemistry in anionic synthesis*, Makromol. Chem. Macromol. Symposia, **1992**, 63, 259-269
104. J. Clayden, S. Yasin, *Pathways for decomposition of THF by organolithiums: the role of HMPA*, New Journal of Chemistry, **2002**, 26, 191-192

105. J. McMurry, *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, **2013**
106. A. Brown, O. Azzaroni, *Polymer brush resist for responsive wettability*, *Soft Matter*, **2009**, 5, 2738-2745