



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»**

**ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Σύνθεση καλά καθορισμένων πολυηλεκτρολυτών με RAFT  
πολυμερισμό**

**ΑΝΔΡΕΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**2021**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Σύνθεση καλά καθορισμένων πολυηλεκτρολυτών με RAFT πολυμερισμό**

**ΑΝΔΡΕΟΥ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ**

**A.M: 191001**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ :** Γεώργιος Σακελλαρίου , Αναπληρωτής Καθηγητής

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκε μια σειρά πολυηλεκτρολυτών. Πρώτο βήμα ήταν η σύνθεση του μονομερούς άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμιδοπροπυλομεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK). Ακολούθησε κινητική μελέτη πολυμερισμού του με πολυμερισμό RAFT . Ακόμη συντέθηκε μια σειρά τυχαίων συμπολυμερών του παραπάνω μονομερούς με μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA) σε διαφορετικές αναλογίες για τα δύο μονομερή καθώς και κατά συστάδες συμπολυμερές των δύο αυτών μονομερών. Τέλος, έγινε προσπάθεια σύνθεσης αστεριών με κλάδο πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) και χρήση διδραστικού μονομερούς διβινυλοβενζολίου (DVB). Ο RAFT, ως ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, επιτρέπει τη σύνθεση μακρομορίων με έλεγχο των μοριακών τους χαρακτηριστικών. Επιπλέον, η χρήση των τεχνικών αδρανούς ατμόσφαιρας και υψηλού κενού συνέβαλαν στον καλύτερο έλεγχο των συνθηκών του πολυμερισμού και στην παραγωγή των βέλτιστων προϊόντων μέσω αυτού.

Η επιτυχής σύνθεση του μονομερούς επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), IR και φασματομετρίας MS . Με τη χρήση της μεθόδου SEC ταυτοποιήθηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά του κάθε πολυμερούς (μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών). Τα πολυμερή που συντέθηκαν ταυτοποιήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$ -NMR. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA και DSC.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Σύνθεση Πολυμερών, Χαρακτηρισμός πολυμερών, Σύνθεση πολυηλεκτρολυτών, Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας Με Προσθήκη Και Απόσπαση (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT)

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας Με Προσθήκη Και Απόσπαση (RAFT), άλας του 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμιδοπροπυλομεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK)

## ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of polyelectrolytes was explored. Initially we conducted the synthesis of potassium 3-sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl) imide propyl methacrylate (MASTFSIK) monomer, that was followed by the kinetic study via the Reversible reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Moreover, a series of experiments of this monomer with methyl methacrylate (MMA) was conducted to produce random copolymers as well as a block copolymer. At the end, we made efforts to produce polymethylmethacrylate stars with PMMA branch and divinylbenzene. This polymerization method, is considered as a well-control radical polymerization, which allows the synthesis of well-defined macromolecules. Moreover, the use of high vacuum techniques in combination with the glove box technique provided a well-controlled environment which enhanced the synthesis of well-defined products.

The successive synthesis of the monomer was confirmed by spectroscopy NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), IR and spectrometry MS. The products were characterized molecularly by Gel Permeation Chromatography (GPC) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H}$ - NMR). Finally, Thermal Gravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were conducted.

**SUBJECT AREA:** Polymer synthesis, Polymer characterization, Polyelectrolyte Synthesis, Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT)

**KEYWORDS:** Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT), potassium 3-sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl) imide propyl methacrylate(MASTFSIK)

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ-ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα μου Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για το φιλικό κλίμα , καθώς και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού και διευθυντή του εργαστηρίου για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συμμετέχω στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», καθώς και για την συνεχή προσπάθεια του για την άψογη λειτουργία του εργαστηρίου. Ευχαριστώ επιπλέον, τον Καθηγητή π. Μαρίνο Πιτσικάλη για τη συνολική βοήθειά του.

Επίσης, μεγάλο ευχαριστώ για τις συμβουλές και την καθοδήγηση οφείλω στον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Πανταζίδη καθώς και στα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου.

## Περιεχόμενα

Πίνακες.....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP) .....	12
1.2.1 Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού .....	12
1.3 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (RDRP) .....	13
1.4 Πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση .....	14
1.4.1 Μηχανισμός RAFT.....	15
1.4.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς και μονομερή .....	18
1.4.3 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT .....	23
1.4.4 Ζωντάνια στον πολυμερισμό RAFT.....	24
1.4.5 Απαρχητές .....	25
1.4.6 Συνθήκες Αντιδράσεων Πολυμερισμού .....	25
1.4.7 Απομάκρυνση των ακραίων ομάδων.....	26
1.4.8 Χρήση των ακραίων ομάδων για πολύπλοκες αρχιτεκτονικές.....	26
1.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΠΛΟΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ RAFT .....	26
1.5.1 Κατά συστάδες συμπολυμερή με την τεχνική RAFT.....	26
1.5.2 Σύνθεση αστεριών με RAFT .....	29
1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου .....	35
1.7 Ερευνητικές εργασίες με το μονομερές MASTFSIK.....	36
1.8 Αρχή λειτουργίας μπαταρίας.....	40
1.9 Ηλεκτρολύτες μπαταριών ιόντων λιθίου.....	41
1.9.1 Υγροί ηλεκτρολύτες .....	41
1.9.2 Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes, SPEs).....	42
1.9.3 Διπλού ιόντος πολυμερικοί ηλεκτρολύτες.....	42
1.9.4 Μονολιθιακοί στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Single Lithium Ion Conducting –Solid Polymer Electrolytes, SLIC-SPEs) .....	43
1.9.5 Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες γέλης (Gel Polymer Electrolytes) .....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	44
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ .....	44
2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography) .....	44

2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance)	45
2.3 Θερμική Ανάλυση	46
2.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)	47
2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)	48
2.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	49
2.5 Φασματομετρία μάζας	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	51
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
3.1 Τεχνική υψηλού κενού	51
3.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων	53
3.3 Σύνθεση μονομερούς	54
3.4 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ	55
3.4.1 Πολυμερισμός MASTFSIK	55
3.4.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών P(MASTFSIK- <i>b</i> -PMMA)	56
3.4.3 Σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών P(MASTFSIK- <i>co</i> -MMA)	56
3.4.4 Σύνθεση PMMA	56
3.4.5 Σύνθεση αστεριών PMMA	57
3.5 Αλλαγή σε λίθιο και καθαρισμός πολυμερών	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	58
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	58
4.1 Σύνθεση μονομερούς	58
4.2 Πολυμερισμοί	65
4.2.1 Κινητική μελέτη πολυμερισμού MASTFSIK	65
4.2.2 Σύνθεση γραμμικών ομοπολυμερών PMASTFSIK διαφόρων μοριακών βαρών	76
4.2.3 Σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών P(MASTFSIK- <i>co</i> -MMA)	77
4.2.4 Κατά συστάδες συμπολυμερές P(MASTFSK- <i>b</i> -MMA)	82
4.2.5 Σύνθεση PMMA	84
4.2.6 Σύνθεση αστεριών PMMA	85
4.3 Υποκατάσταση του ιόντος καλίου με ιόν λιθίου και καθαρισμός των πολυμερών	88
4.4 Μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης	89
4.5 Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης	90
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	92
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	92

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 :Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού .....	13
Εικόνα 2:Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού .....	13
Εικόνα 3: Μηχανισμός RAFT .....	16
Εικόνα 4: Σχηματική παράσταση αλυσίδων RAFT .....	17
Εικόνα 5: Χαρακτηριστικά του αντιδραστηρίου μεταφοράς .....	18
Εικόνα 6: Σειρά δρστικότητας των CTA .....	20
Εικόνα 7: Δομές συντονισμού ξανθογονικών και διθειοκαρβαμιδικών εστέρων.....	20
Εικόνα 8: Διάγραμμα επιλογής αντιδραστηρίων μεταφοράς .....	23
Εικόνα 9: Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών .....	27
Εικόνα 10: Σειρά πολυμερισμού μονομερών για την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών .....	28
Εικόνα 11: Εναλλαγή μεταξύ όξινου βασικού διθειοκαρβαμιδίου.....	29
Εικόνα 12: Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της R ομάδας .....	31
Εικόνα 13: Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της Z ομάδας.....	32
Εικόνα 14: Αντιδράσεις τερματισμού λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης στην Z προσέγγιση .....	33
Εικόνα 15: Σύνθεση αστεριών με χρήση διδραστικού μονομερούς .....	34
Εικόνα 16: Σύνθεση αστεριών με αυτοργάνωση του κλάδου κατά την δημιουργία του πυρήνα .....	34
Εικόνα 17: Σύνθεση αστεριών με αυτοργάνωση των κατά συστάδες κλάδων κατά την δημιουργία του πυρήνα .....	35
Εικόνα 18: Μετατροπή μονομερών (MASTFSIK και SSTFSIK) συναρτήσει του χρόνου .....	36
Εικόνα 19: SEC του poly(SSTFSIK-co-MASTFSIK) σε διάφορους χρόνους.....	36
Εικόνα 20: Κατά συστάδες τριπολυμερή poly(LiSTFSI)-b-PEO-b-poly(LiSTFSI) και poly(LiMTFSI)-b-PEO-b-poly(LiMTFSI) .....	37
Εικόνα 21: Μεθυλεθερακρυλικό μονομερές πολυαιθυλενογλυκόλης.....	37
Εικόνα 22: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες τριπολυμερών .....	38
Εικόνα 23: Πορεία σύνθεσης PEO μακρο-CTA και poly(LiMTFSI)-b-PEO-b- poly(LiMTFSI).....	38
Εικόνα 24: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες τριπολυμερών poly(LiMTFSI)- b-PEO-b-poly(LiMTFSI).....	39
Εικόνα 25: Πορεία σύνθεσης poly(PEGM)-b-poly(LiMTFSI) .....	39
Εικόνα 26: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες συμπολυμερών poly(PEGM)-b- poly(LiMTFSI).....	39
Εικόνα 27: Μπαταρία ιόντων λιθίου.....	40
Εικόνα 28: Σχηματισμός δενδριτών σε μπαταρία με υγρό ηλεκτρολύτη .....	41
Εικόνα 29: Οι δύο μέθοδοι μείωσης της κινητικότητας των ανιόντων .....	43
Εικόνα 30: Τυπικό θερμογράφημα DSC.....	48



Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού (A) αντλία κενού, (B) αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου, (D,E) το άνω και κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού .....	51
Εικόνα 32: Αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου .....	52
Εικόνα 33: Σύνθεση αντιδραστηρίου Vilsmer-Haack .....	54
Εικόνα 34: MASTFSINEt <sub>3</sub> <sup>+</sup> διαλυμένο σε διχλωρομεθάνιο .....	55
Εικόνα 35: Πειραματική πορεία σύνθεσης μονομερούς MASTFSIK .....	58
Εικόνα 36: Μηχανισμός σύνθεσης αντιδραστηρίου Vilsmer-Haack .....	59
Εικόνα 37: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR μονομερούς .....	60
Εικόνα 38: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR μονομερούς πριν την προσθήκη καλίου και τον καθαρισμό .....	61
Εικόνα 39: Φάσμα <sup>13</sup> C-NMR μονομερούς .....	62
Εικόνα 40: Φάσμα <sup>19</sup> F-NMR μονομερούς.....	62
Εικόνα 41: Φάσμα MS μονομερούς.....	63
Εικόνα 42: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR CTA.....	64
Εικόνα 43: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR απαρχητή .....	64
Εικόνα 44: Πολυμερισμός του μονομερούς .....	66
Εικόνα 45: Χρωματογράφημα SEC στη μια ώρα πολυμερισμού.....	66
Εικόνα 46: Χρωματογράφημα SEC κινητικής μελέτης.....	67
Εικόνα 47: Διάγραμμα κινητικής μελέτης ln[M <sub>0</sub> ]/[M] συναρτήσει του χρόνου.....	68
Εικόνα 48: Διάγραμμα κινητικής μελέτης M <sub>n</sub> συναρτήσει της μετατροπής του μονομερούς.....	69
Εικόνα 49: Διάγραμμα κινητικής μελέτης μετατροπής του μονομερούς συναρτήσει του χρόνου .....	70
Εικόνα 50: Χρωματογράφημα SEC για τον έλεγχο της ζωντάνιας του PMASTFSIK....	71
Εικόνα 51: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR πειράματος κινητικής μελέτης δύο ωρών.....	71
Εικόνα 52: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR πειράματος κινητικής μελέτης πέντε ωρών στο οποίο διακρίνονται οι κορυφές της προστατευτικής ομάδας του CTA.....	72
Εικόνα 53: Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup> H-NMR που δείχνουν την κατανάλωση μονομερούς με την πάροδο του χρόνου.....	73
Εικόνα 54: Θερμικός αυτοπολυμερισμός του MMA .....	75
Εικόνα 55: Σχηματισμός υπεροξειδίων και πολυμερισμός MMA.....	75
Εικόνα 56: Χρωματογράφημα SEC των διαφορετικών μοριακών βαρών του ομοπολυμερούς PMASTFSIK .....	76
Εικόνα 57: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR τυχαίου συμπολυμερούς P(MASTFSIK-co-MMA).....	78
Εικόνα 58: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR τυχαίου συμπολυμερούς P(MASTFSILi-co-MMA) μετά τον καθαρισμό.....	79
Εικόνα 59: Χρωματογράφημα SEC των τυχαίων συμπολυμερών στις τρεις διαφορετικές αναλογίες .....	80
Εικόνα 60: Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup> H-NMR των δύο μονομερών σε διαφορετικούς χρόνους για 1/1 αναλογία.....	81
Εικόνα 61: Προσομοίωση της σύστασης του τυχαίου συμπολυμερούς για 1/1 αρχική αναλογία mol.....	82
Εικόνα 62: Χρωματογράφημα SEC P(MASTFSIK-b-MMA).....	82
Εικόνα 63: Φάσμα <sup>1</sup> H-NMR του P(MASTFSIK-b-MMA) μετά τον πολυμερισμό της δεύτερης συστάδας.....	83

Εικόνα 64: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του P(MASTFSKI- <i>b</i> -MMA) μετά τον καθαρισμό.....	84
Εικόνα 65: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ PMMA .....	85
Εικόνα 66: Χρωματογράφημα SEC κινητικής μελέτης σύνθεσης αστεριού PMMA ( $M_n=7.2$ Kg/mol) .....	86
Εικόνα 67: Χρωματογράφημα SEC σύνθεσης αστεριού PMMA (16 Kg/mol).....	87
Εικόνα 68: Σχηματική πορεία σύνθεσης αστεριών PMMA με DVB .....	87
Εικόνα 69: IR φάσμα του PMASTFSILi .....	88
Εικόνα 70: Θερμογράφημα P(MASTFSILi-co-MMA) .....	89
Εικόνα 71: Διάγραμμα Tg συναρτήσει του %mol MASTFSILi.....	91
Εικόνα 72: Αλληλεπίδραση καρβονυλικού οξυγόνου MMA με κατιόν λιθίου.....	91

## Πίνακες

Πίνακας 1: Αποτελέσματα κινητικής μελέτης.....	65
Πίνακας 2: Αποτελέσματα πολυμερισμού με μικρή ποσότητα απαρχητή.....	74
Πίνακας 3: Αποτελέσματα πολυμερισμού χωρίς προσθήκη απαρχητή .....	74
Πίνακας 4: Αποτελέσματα σύνθεσης γραμμικών ομπολυμερών PMASTFSIK διαφορετικών μοριακών βαρών .....	76
Πίνακας 5: Ποσοότητες αντιδραστηρίων για την σύνθεση των τυχαίων συμπολυμερών	77
Πίνακας 6: Αποτελέσματα σύνθεσης τυχαίων συμπολυμερών.....	80
Πίνακας 7: Αποτελέσματα κινητικής μελέτης για ανολογία mol MASTFSIK/MMA1/1	81
Πίνακας 8: Σύνθεση PMMA διαφορετικών μοριακών βαρών .....	84
Πίνακας 9: Πειραματικές συνθήκες κατά την σύνθεση αστεριών PMMA .....	85
Πίνακας 10: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών που συντέθηκαν....	90

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 1.1 Εισαγωγή

Η επιστήμη των πολυμερών αποτελεί σήμερα ένα πολύ δυναμικό πεδίο δραστηριότητας διεθνώς, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε επίπεδο εφαρμογών. Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας και της ιδιαιτερότητας των ιδιοτήτων τους, τα πολυμερή βρίσκουν πλήθος εφαρμογών (ηλεκτρονικά, συσκευασίες, αυτοκίνητα, ρούχα, αεροδιαστημική). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αντικείμενα καθημερινής χρήσης, αλλά και ως πρώτες ύλες με εφαρμογή σε τομείς υψηλής τεχνολογίας. Ο μεγάλος αριθμός των μονομερών που μπορούν να χρησιμεύσουν στην παραγωγή των συνθετικών πολυμερών, αλλά και των μονομερών που χρησιμοποιεί η φύση κατά τη σύνθεση των φυσικών πολυμερών, καθώς και οι εναλλακτικές αρχιτεκτονικές των πολυμερικών αλυσίδων οδηγούν στην τεράστια ποικιλία χημικών, φυσικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τα πολυμερή.

Ένας από τους πιο πρόσφατους τομείς μελέτης των πολυμερών αποτελεί αυτός της εφαρμογής τους ως πολυηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι πολυηλεκτρολύτες είναι πολυμερή που φέρουν μια ηλεκτρολυτική ομάδα δηλαδή μια ομάδα ικανή να συνεισφέρει στην κίνηση του φορτίου (εν προκειμένω κατιόντα λιθίου). Οι πολυηλεκτρολύτες συνδυάζουν τόσο τις ιδιότητες των πολυμερών όσο και των ηλεκτρολυτών καθότι τα διαλύματα τους είναι ηλεκτρικά αγωγίμα σαν τα αλάτια και έχουν ιξώδες αντίστοιχο των πολυμερών. Πιο καλά μελετημένο πολυμερές είναι το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO). Ως πηγή ιόντων αρχικά χρησιμοποιήθηκαν άλατα του λιθίου. Το πρώτο σύστημα αυτού του τύπου φτιάχτηκε από τον Wright το 1973 με χρήση PEO και ιωδιούχου νατρίου (NaI). (1)

Ακολούθως, ο Armand πρότεινε την εφαρμογή αυτών των συστημάτων σαν στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες για την κατασκευή μπαταριών ιόντων λιθίου στερεάς κατάστασης, για τους οποίους μάλιστα προτάθηκε η χρήση αλάτων με ευκίνητα και ασθενώς συνδεδεμένα αντισταθμιστικά ανιόντα. Αυτή η πρόταση του Armand αποδείχθηκε σωστή και κινητοποίησε την έρευνα στους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες για τα επόμενα 40 χρόνια. Ωστόσο, παρά τα πολλά πλεονεκτήματα τους (μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, χαμηλό κόστος, ασφάλεια, εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες) οι συμβατικοί διπλού ιόντος στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες παρουσίαζαν μειονεκτήματα (ανεπιθύμητες αντιδράσεις, απώλειες τάσης, χαμηλή απόδοση). Οδηγηθήκαμε λοιπόν σε μονού λιθιακού ιόντος ηλεκτρολύτες οι οποίοι ξεπερνούν τα μειονεκτήματα και τις προκλήσεις των διπλού ιόντος ηλεκτρολυτών. (2; 2)

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του μονομερούς άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθουρομεθανοσουλφονυλ) ιμιδπροπυλμεθακρυλικού καλίου

(MASTFSIK) καθώς και ο πολυμερισμός του. Επίσης, συντέθηκαν μια σειρά τυχαίων συμπολυμερών του με τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA). Έγιναν επίσης προσπάθειες σύνθεσης αστερίων PMMA. Όλα τα πολυμερή συντέθηκαν με μεθοδολογίες πολυμερισμού RAFT ενώ πραγματοποιήθηκε και ο μοριακός χαρακτηρισμός τους με μια σειρά τεχνικών.

Μελλοντικός στόχος είναι η ετοιμασία μιγμάτων των παραπάνω πολυμερών με πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) προκειμένου να γίνει μελέτη των μηχανικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων τους και να εξεταστεί η προοπτική τους για χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου καθώς και η σύνθεση περίπλοκων αρχιτεκτονικών.

## **1.2 Απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP)**

Ο απλός ριζικός πολυμερισμός (CRP) αποτέλεσε μια από τις πιο σημαντικές συνθετικές τεχνικές στη βιομηχανία, προς παραγωγή υλικών με άμεση εφαρμογή στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων. Ακόμα και μετά την ανάπτυξη νέων μεθόδων πολυμερισμού, που εμφανίζουν καλύτερο έλεγχο (όπως ανιοντικός, κατιοντικός πολυμερισμός), ο CRP παρέμεινε κυρίαρχος στη βιομηχανία. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σχετική ευκολία της πειραματικής διαδικασίας, στην συμβατότητά του με υδατικά μέσα και στον μεγάλο αριθμό μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με αυτόν. (3)

### **1.2.1 Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού**

Στον CRP η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας επιτυγχάνεται μέσω ενός μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Αυτός ο μηχανισμός αναλύεται στα εξής τέσσερα στάδια,

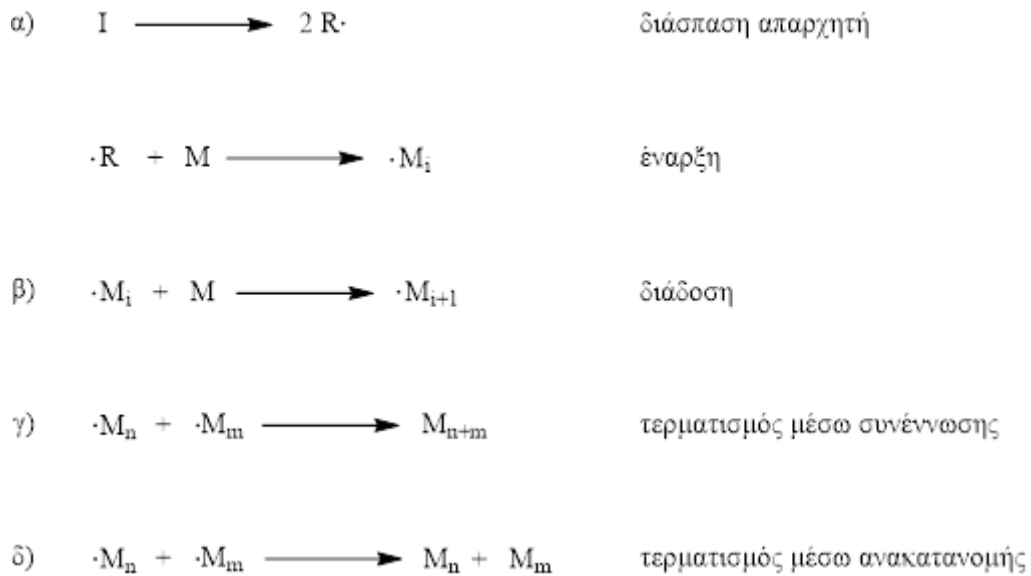
α) δημιουργία αρχικής ρίζας (έναρξη)

β) προσβολή αλκενίου από την ελεύθερη ρίζα μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας (διάδοση)

γ) συνένωση μεταξύ ελευθέρων ριζών δύο αναπτυσσόμενων αλυσίδων (τερματισμός με συνένωση)

δ) μεταφορά ατόμων μεταξύ 2 αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων (τερματισμός με ανακατανομή)

όπως εμφανίζεται και στο σχήμα: (4)

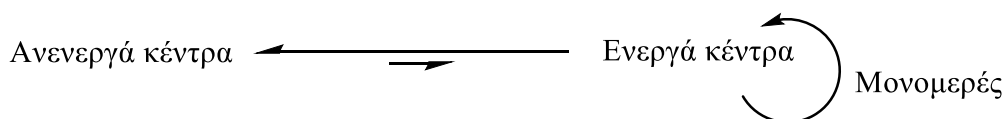


Εικόνα 1 :Μηχανισμός απλού ριζικού πολυμερισμού

### 1.3 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (RDRP)

Όπως αναφέρθηκε, ο CRP ήταν η κυρίαρχη μέθοδος πολυμερισμού στη βιομηχανία λόγω μιας σειράς πλεονεκτημάτων που διαθέτει. Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι με την μέθοδο αυτή είναι αδύνατος ο έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των παραγόμενων πολυμερών, ενώ οι κατανομές μοριακών βαρών που εμφανίζουν είναι μεγάλες. Τη δεκαετία του 1980 πραγματοποιήθηκαν περισσότερες μελέτες με σκοπό την ανάλυση και την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού του CRP. Έγινε έτσι κατανοητό πως τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου πολυμερισμού οφείλονταν στον μεγάλο αριθμό ενεργών ριζών που υφίστανται κάθε χρονική στιγμή της αντίδρασης, ο οποίος οδηγεί στην διεξαγωγή ανεξέλεγκτων μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού. Τα τελευταία χρόνια ένα από τα πιο ενεργά πεδία στον τομέα της σύνθεσης πολυμερών αποτελεί ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, ο οποίος συνδυάζει τα πλεονεκτήματα του ριζικού και ενός ζωντανού πολυμερισμού. Συγκεκριμένα, σε σχέση με τον CRP εμφανίζει πιο στενές κατανομές μοριακών βαρών, έλεγχο στα μοριακά βάρη των πολυμερών, διαθέσιμες ενεργές ακραίες ομάδες, ενώ δίνει τη δυνατότητα παρασκευής συσταδικών συμπολυμερών και πολυμερών με πιο σύνθετες αρχιτεκτονικές.

Ο γενικός μηχανισμός ενός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP) στηρίζεται στην αποκατάσταση μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 2.



Εικόνα 2:Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού

Η ισορροπία αυτή πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς τα ανενεργά κέντρα, τα οποία δεν μπορούν να δώσουν ούτε αντιδράσεις διάδοσης ούτε αντιδράσεις τερματισμού. Επίσης, η εναλλαγή μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων πρέπει να είναι πολύ γρηγορότερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού. Παρόλα τα κοινά χαρακτηριστικά με έναν ζωντανό πολυμερισμό ο ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός είναι λάθος να αποκαλείται “ζωντανός”, καθώς η διεξαγωγή μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού δεν μπορεί να αποκλειστεί τελείως. (5)

Οι κύριοι μηχανισμοί που συγκαταλέγονται στους RDRP είναι οι εξής:

- α) Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- β) Ριζικός Πολυμερισμός Μέσω Νιτροξειδίων (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP)
- γ) Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Μεταφοράς Αλυσίδας Με Προσθήκη Και Απόσπαση (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) (6)

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στην τεχνική RAFT, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυμερών αυτής της εργασίας.

#### **1.4 Πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση**

Ο πολυμερισμός RAFT στηρίζεται σε μια διαδικασία προσθήκης και απόσπασης μέσω ριζών, που ήταν γνωστή στους οργανικούς χημικούς ήδη από το 1972. Στον πολυμερισμό RAFT χρησιμοποιείται κατάλληλο αντιδραστήριο μεταφοράς CTA. Αρχικά στην τεχνική RAFT δεν υπήρχαν περιορισμοί ως προς τα αντιδραστήρια μεταφοράς, αλλά με την πάροδο του χρόνου ταυτίστηκε με τη χρήση θειοκαρβονυλθειο-ενώσεων ( $ZC(=S)SR$ ). Χρησιμοποιούνται ίδια μονομερή, απαρχητές, διαλύτες και θερμοκρασία πολυμερισμού με αυτά του απλού ριζικού πολυμερισμού.

Ο συγκεκριμένος πολυμερισμός πληροί όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις έτσι ώστε να χαρακτηριστεί ελεγχόμενος. (7)

- ✓ Κατά τον πολυμερισμό, όλες οι αλυσίδες δημιουργούνται στην αρχή του πολυμερισμού και εξακολουθούν να αναπτύσσονται οι περισσότερες εξ αυτών έως ότου καταναλωθεί όλο το μονομερές.
- ✓ Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει γραμμικά με αύξηση του βαθμού μετατροπής. Το αναμενόμενο μοριακό βάρος του πολυμερούς δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MWP}}{[CTA]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} + CTA_{MW}$$

Όπου:  $[M]_0$  η αρχική συγκέντρωση μονομερούς,  $M_{MW}$  το μοριακό βάρος του μονομερούς,

$\rho$  η μετατροπή του μονομερούς,  $[CTA]_0$  η αρχική συγκέντρωση του CTA,  $f$  η αποδοτικότητα του απαρχητή,  $[I]_0$  η αρχική συγκέντρωση του απαρχητή,  $k_d$  η σταθερά ρυθμού αποσύνθεσης του απαρχητή,  $CTA_{MW}$  είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή.

Σε έναν καλά σχεδιασμένο πολυμερισμό RAFT με υψηλή συγκέντρωση CTA σε σχέση με τον απαρχητή, το ποσοστό των αλυσίδων που προέρχονται από τον απαρχητή είναι περίπου 5%, επομένως οι όροι που αντιστοιχούν σε αυτές τις αλυσίδες μπορούν να παραληφθούν με αποτέλεσμα η εξίσωση να πάρει την απλή μορφή:

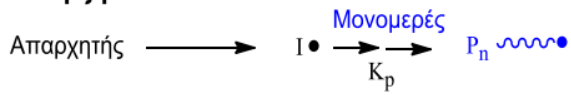
$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW} \rho}{[CTA]_0} + CTA_{MW}$$

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

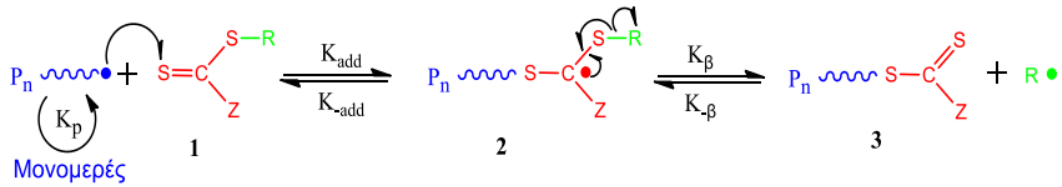
#### 1.4.1 Μηχανισμός RAFT

Στο παρακάτω σχήμα δίνεται ο μηχανισμός του πολυμερισμού RAFT. Η διαδικασία ξεκινάει με τη δημιουργία των πρώτων ριζών μέσω κάποιου απαρχητή και τη δημιουργία των πρώτων μακρο-ριζών ( $Pn\bullet$ ) με την προσθήκη μονομερούς. Οι μακρο-ρίζες προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς  $RSC(Z)=S$  και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας δίνοντας ένα μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς  $PnS(Z)C=S$  και μια νέα ρίζα ( $R\bullet$ ). Στη συνέχεια, η νέα αυτή ρίζα ( $R\bullet$ ) αντιδρά με μονομερές δίνοντας μια νέα μακρο-ρίζα ( $Pm\bullet$ ). Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ των ενεργών μακρο-ριζών  $Pn\bullet$  ή  $Pm\bullet$  και του αντίστοιχου προσωρινά ανενεργού (dormant) μακρο-αντιδραστήριου μεταφοράς  $Pn/m S(Z)C=S$ , μέσω του ενδιαμέσου, μας δίνει ίδια δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων οπότε και έχουμε στενές κατανομές μοριακών βαρών. Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρωθεί οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή κατάσταση, θα περιέχουν την θειοκαρβονυλθειο- ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια  $Pn/m S(Z)C=S$ .

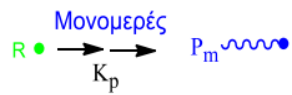
### Έναρξη



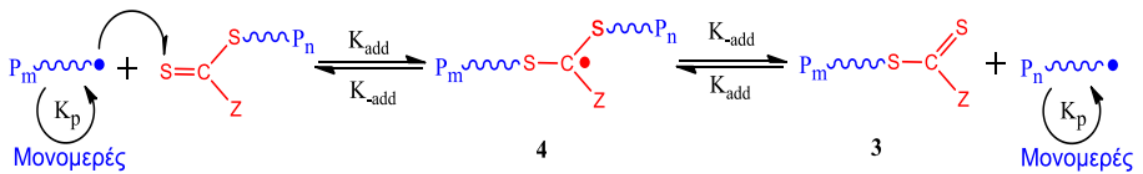
### Αντιστρεπτή Μεταφορά/Διάδοση



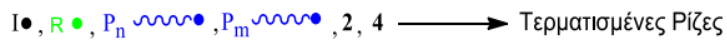
### Επανάναρξη



### Ισορροπία/Διάδοση



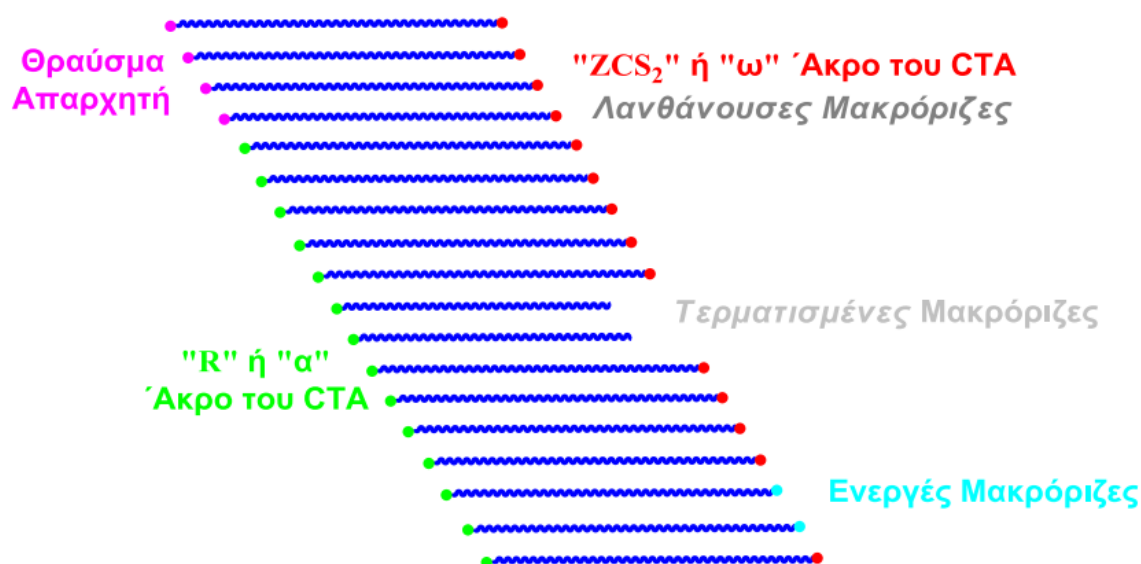
### Τερματισμός



Εικόνα 3: Μηχανισμός RAFT



Από το μηχανισμό δε μπορούν να λείψουν οι τερματισμοί που μοιραία υπάρχουν σε κάθε ριζικό πολυμερισμό. Η ορθότητα του παραπάνω μηχανισμού, αποδεικνύεται από τις ακραίες thiocarbonylthio ομάδες που παραμένουν στο τελικό προϊόν και μπορούν να ανιχνευθούν με φασματοσκοπία NMR. (8) Ένας άλλος τρόπος για να παραστήσουμε σχηματικά τα προϊόντα του μηχανισμού RAFT δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 4: Σχηματική παράσταση αλυσίδων RAFT

Στο σχήμα αυτό φαίνεται ότι η ποσότητα του απαρχητή αντιστοιχεί στις ενεργές (active) και στις τερματισμένες (dead) αλυσίδες. Για έναν πετυχημένο πολυμερισμό RAFT, σε αντίθεση με το σχήμα, οι τερματισμένες αλυσίδες θα πρέπει σχεδόν να μην υπάρχουν και οι προσωρινά ανενεργές ή λανθάνουσες (dormant) αλυσίδες να είναι πολύ περισσότερες από τις ενεργές. Το μήκος όλων των αλυσίδων περιμένουμε να είναι παρόμοιο, όπως φαίνεται και από το σχήμα, αφού η εναλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και στην προσωρινά ανενεργή μορφή είναι πολύ γρήγορη. (9)

Όταν αναπτύσσουμε τις συνθήκες για έναν πολυμερισμό RAFT τρεις στοιχειομετρικές αναλογίες επηρεάζουν την αντίδραση:

**[M]/[CTA]:** καθώς η ποσότητα του CTA καθορίζει τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων που σχηματίζονται, η αναλογία mol μονομερούς και του CTA καθορίζει το μέσο θεωρητικό βαθμό πολυμερισμού και το μέσο μοριακό βάρος. Μια καθορισμένη αναλογία των δύο επιτρέπει την σύνθεση πολυμερών με καθορισμένα χαρακτηριστικά.

**[CTA]/[I]:** η σχετική αναλογία απαρχητή και CTA καθορίζει την λειτουργικότητα στα δύο άκρα των αλυσίδων. Στο ένα άκρο υπάρχει ο αριθμός των αλυσίδων που εκκινούν με την ομάδα R σε σχέση με αυτές που ξεκινούν από τον απαρχητή και στο τελικό άκρο ο αριθμός των ζωντανών (με θειοκαρβονυλθιο ομάδα) ως προς τις νεκρές αλυσίδες και κατ επέκταση ο βαθμός ελέγχου του πολυμερισμού. Εξαιτίας της χαμηλής αποτελεσματικότητας του απαρχητή και της χαμηλής ταχύτητας διάσπασης του ο λόγος των νεκρών ως προς τις ζωντανές αλυσίδες είναι συνήθως μικρότερος

από την αρχική αναλογία  $[CTA]/[I]$ . Επομένως πολυμερή που συντίθενται μέσω RAFT έχουν μεγαλύτερη ζωντάνια από ότι υπολογίζεται με βάση τον παραπάνω λόγο.

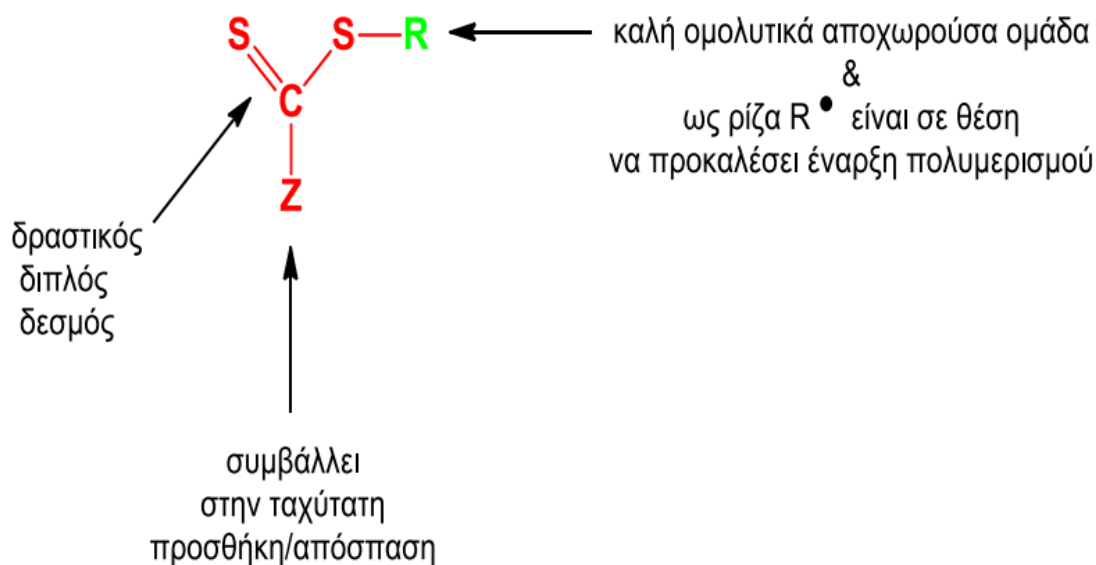
$[M]/[I]$ : τέλος όπως και στον συμβατικό ριζικό πολυμερισμό η αναλογία μονομερούς απαρχητή επηρεάζει την ταχύτητα πολυμερισμού ιδιαίτερα κατά το στάδιο της έναρξης (10)

Συνοψίζοντας για να είναι αποτελεσματικός ένας πολυμερισμός RAFT πρέπει:

- Ο αρχικός CTA και ο CTA στα άκρα του πολυμερούς να έχουν υψηλό  $k_{add}$ .
- Οι ενδιάμεσες ρίζες πρέπει να αποσπώνται εύκολα (υψηλό  $k_b$ , ασθενής δεσμός S–R στο ενδιάμεσο) και να μην δίνουν παράπλευρες αντιδράσεις.
- Η μετατροπή των ενδιάμεσων ριζών σε προϊόντα πρέπει να ευνοείται ( $k_b \geq k_{add}$ ).
- Οι ρίζες που έχουν αποσπαστεί ( $R^\bullet$ ) πρέπει να επανεκκινούν αποτελεσματικά τον πολυμερισμό

#### 1.4.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς και μονομερή

Για να λάβει χώρα ένας επιτυχημένος πολυμερισμός RAFT πολύ κρίσιμος παράγοντας είναι η επιλογή του αντιδραστηρίου μεταφοράς (RAFT Agent ή Chain Transfer Agent CTA). Ανάλογα με το μονομερές και τις πειραματικές συνθήκες που θα χρησιμοποιήσουμε, επιλέγουμε και το κατάλληλο CTA. Όμως, κάποια βασικά χαρακτηριστικά είναι απαραίτητα να υπάρχουν σε όλα τα CTA, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 5: Χαρακτηριστικά του αντιδραστηρίου μεταφοράς

Καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία του CTA έχει η ομάδα Z η οποία βοηθάει στη δραστηριότητα του δεσμού καθώς και στη σχηματιζόμενη ενδιάμεση ρίζα. Επιπλέον βοηθά στην απόσπαση της ομάδας R χωρίς να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα

παράπλευρες αντιδράσεις. Η ομάδα R χρειάζεται να είναι μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα σε σχέση με το  $P_n^\bullet$ , οπότε η ενδιάμεση ρίζα να προτιμά να διασπαστεί προς την κατεύθυνση της ρίζας του R. (11) Η ικανότητα της  $P_n^\bullet$  να διαφύγει εξαρτάται άμεσα από την δομή του μονομερούς που πολυμερίζεται με την  $k_{add}$  να μειώνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά : μεθακρυλικά, μεθακρυλαμίδια > στυρενικά > ακρυλικά > ακρυλαμίδια > Νβυνίλ ετεροαρωματικά > βυνιλαμίδια > βυνιλεστέρες. (10) Επιπλέον, η ομάδα R ως ελεύθερη ρίζα, θα πρέπει να μην είναι υπερβολικά σταθεροποιημένη ώστε να είναι σε θέση να ξεκινήσει νέο πολυμερισμό.

Οι ιδιότητες των αντιδραστηρίων μεταφοράς μπορούν να εκφραστούν με τους συντελεστές μεταφοράς  $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ ,  $C_{-tr} = k_{-tr}/k_{tr}$  και τον συντελεστή διαχωρισμού  $\phi$ :

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

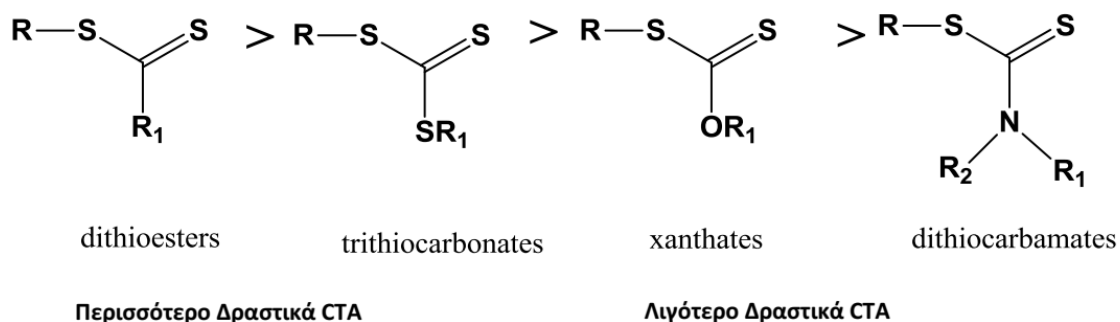
$$k_{-tr} = k_{-\beta}(1 - \phi) = k_{-\beta} \frac{k_{-add}}{k_{-add} + k_\beta}$$

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

Ο συντελεστής διαχωρισμού  $\phi$  εκφράζει την προτίμηση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Για να είναι αποτελεσματικός ο πολυμερισμός RAFT, ο  $\phi$  θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 0.5, ενώ ο συντελεστής μεταφοράς  $C_{tr}$  θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 10. Τα πιο επιτυχημένα αντιδραστήρια μεταφοράς έχουν  $C_{tr}$  μεγαλύτερο του 100. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτεταμένη έρευνα και σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εμπορικά διαθέσιμων αντιδραστηρίων και ένας ακόμα μεγαλύτερος αριθμός αντιδραστηρίων που έχουν χρησιμοποιηθεί πετυχημένα ως CTA, αλλά δεν διατίθενται στο εμπόριο και απαιτούν τη σύνθεσή τους πριν τον πολυμερισμό.

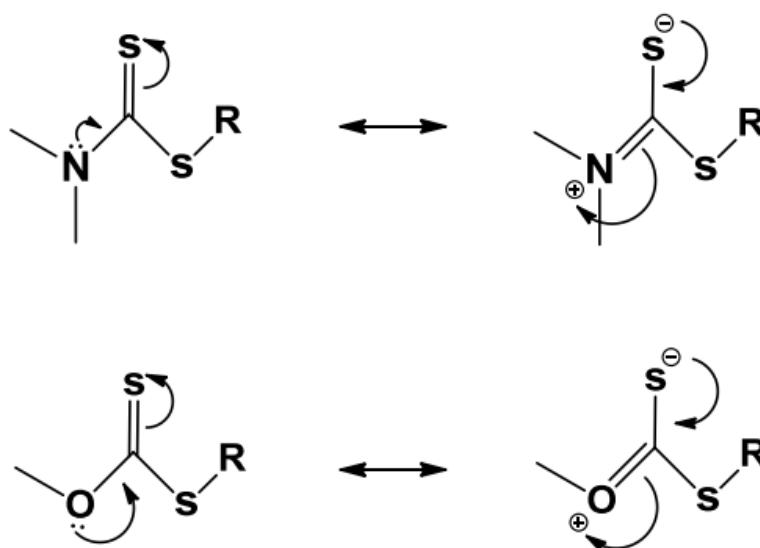
Ως CTA έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διθειοανθρακικών (thiocarbonylthio) αντιδραστηρίων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί διθειεστέρες (**dithioesters**, Z = αλκύλιο R1 ή αρύλιο), οι τριθειοανθρακικοί εστέρες (**trithiocarbonates**, Z = SR1), οι ξανθογονικοί εστέρες (**xanthates**, Z = OR1) και οι διθειοκαρβαμιδικό εστέρες (**dithiocarbamates**, Z = NR1R2). Σημειώνεται ότι ο διπλός δεσμός C=S είναι πιο δραστικός στις δύο πρώτες κατηγορίες, όπου ο

άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομο άνθρακα ή θείου, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (12)



Εικόνα 6: Σειρά δραστηριότητας των CTA

Στις άλλες δυο κατηγορίες, το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου στους ξανθογονικούς εστέρες και του αζώτου στα διθειοκαρβαμίδια επιδρά στο διπλό δεσμό μέσω συντονισμού, όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα, και μειώνεται η ικανότητα του διπλού δεσμού για αντιδράσεις προσθήκης. Το φαινόμενο αυτό του απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους λόγω συντονισμού, το “βιώνει” λιγότερο έντονα ο διπλός δεσμός όταν υπάρχουν περισσότερες δομές συντονισμού, στις οποίες συμμετέχει μόνο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου ή του οξυγόνου και όχι ο διπλός δεσμός. Έτσι, για παράδειγμα, όταν το άζωτο είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου, από τις δομές συντονισμού που δημιουργούνται, προκύπτει ότι ο διπλός δεσμός έχει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό το χαρακτήρα διπλού δεσμού και είναι σχεδόν τόσο δραστικός όσο στους διθειεστέρες και στους τριθειοανθρακικούς εστέρες. (13; 14)



Εικόνα 7: Δομές συντονισμού ξανθογονικών και διθειοκαρβαμιδικών εστέρων

Επιπροσθέτως, τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια νέα κατηγορία

εναλλασσόμενων παραγόντων RAFT που βασίζεται σε μια ένωση διθειοκαρβαμιδικού εστέρα, η οποία μπορεί να πρωτονιωθεί αντιστρεπτά, αλλάζοντας με αυτό τον τρόπο τη σταθερότητα της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του διπλού δεσμού C=S. Γι' αυτό το σκοπό, συντέθηκαν διθειοκαρβαμιδικά που φέρουν έναν πυριδινικό δακτύλιο συνδεδεμένο με το καρβαμιδικό άζωτο. Όταν το πυριδινικό άζωτο είναι πρωτονιωμένο, αλλάζουν και οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες του καρβαμικού αζώτου. Στην πρωτονιωμένη μορφή, ο παράγοντας μεταφοράς είναι κατάλληλος για τον έλεγχο του πολυμερισμού (μεθ)ακρυλικού τύπου μονομερών και στυρενίου, ενώ στη μη πρωτονιωμένη κατάσταση για τον πολυμερισμό μονομερών όπως οξικό βινύλιο ή N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP). Αυτή η ιδιότητα είναι πολύ σημαντική καθώς επιτρέπει τον πολυμερισμό όλων των μονομερών ανεξαρτήτου της δραστηρότητας τους καθώς και την παρασκευή δισυσταδικών συμπολυμερών από μονομερή με διαφορετικές δραστηρότητες όπως θα συζητηθεί εκτεταμένα πιο κάτω. (10)

Ο πολυμερισμός RAFT είναι κατά κοινή ομολογία ο πιο πολυδιάστατος από όλους τους ελεγχόμενους πολυμερισμούς με τα περισσότερα μονομερή να μπορούν να πολυμεριστούν με αυτή την τεχνική. Ο RAFT ελέγχει τον πολυμερισμό μιας μεγάλης γκάμας μονομερών. Με την τεχνική RAFT μπορούν να πολυμεριστούν σχεδόν όλα τα μονομερή. Έτσι πολυμερίζονται μεθακρυλικά, ακρυλικά, μεθακρυλαμίδια, ακρυλαμίδια, παράγωγα στυρενίου. Ακόμη παρέχει καλό έλεγχο στον πολυμερισμό βυνιλεστέρων και βυνιλαμιδίων για τα οποία ο NMP και ο ATRP δεν παρέχουν συνήθως έλεγχο.

Κατ' αντιστοιχία με τα CTA, μπορούν να χωριστούν και τα μονομερή σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα περισσότερα δραστικά (more activated monomers **MAMs**) και τα λιγότερα δραστικά μονομερή (less activated monomers **LAMs**). Περισσότερο δραστικά είναι τα μονομερή στα οποία ο διπλός δεσμός που πρόκειται να διασπαστεί για να γίνει ο πολυμερισμός συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, οπότε και η αντίστοιχη ρίζα θα συμμετέχει σε πολλές δομές συντονισμού, θα απεντοπίζεται και θα γίνεται σταθερότερη. Έτσι, τα περισσότερα δραστικά μονομερή αντιστοιχούν σε σταθερότερες άρα λιγότερα δραστικές ρίζες που θα έχουν μικρότερη ικανότητα να ενωθούν με το CTA. Το αντίθετο ακριβώς ισχύει για τα λιγότερα δραστικά μονομερή (less activated monomers **LAMs**). Τα περισσότερα δραστικά μονομερή έχουν το βυνιλικό δεσμό δίπλα σε διπλό δεσμό (π.χ βουταδιένιο, ισοπρένιο), αρωματικό δακτύλιο (στυρένιο), καρβονύλιο (μεθακρυλικά, ακρυλαμίδια, μεθακρυλαμίδια) ή νιτρίλια (ακρυλονιτρίλιο). Τα λιγότερα δραστικά μονομερή έχουν τον διπλό τους δεσμό κοντά σε άζωτο, οξυγόνο, αλογόνο, θείο ή κορεσμένους άνθρακες (βυνιλοχλωρίδιο, N-βυνιλοπυρρολιδόνη, 1-αλκένια).

Ο RAFT επιτρέπει τον πολυμερισμό των περισσότερων μονομερών που πολυμερίζονται με ριζικό πολυμερισμό. Οι εξαιρέσεις περιλαμβάνουν κυρίως μονομερή τα οποία αντιδρούν με την θειοκαρβόνυλο ομάδα του CTA όπως μονομερή που περιέχουν πυρηνόφιλους υποκαταστάτες. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες είναι συνήθως πιο δύσκολο να πολυμεριστούν αν και με προσεκτική ρύθμιση των

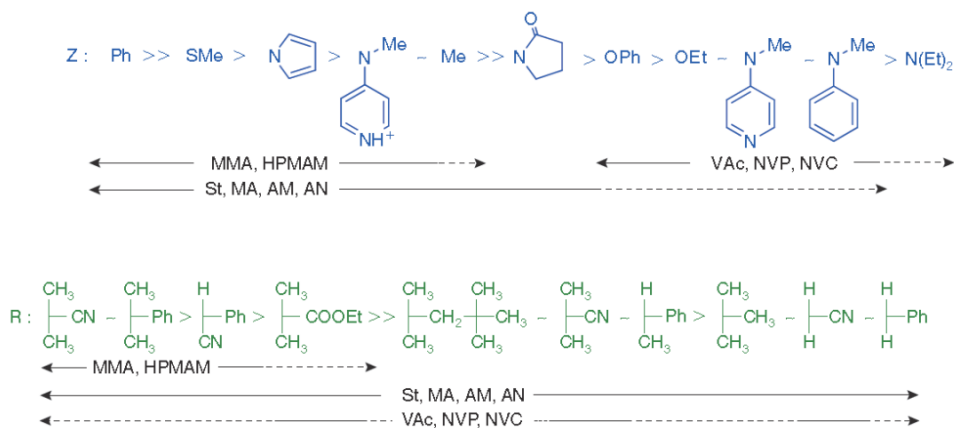
συνθηκών της αντίδρασης, για παράδειγμα με πρωτονίωση των αμινομάδων, πολυμερίζονται ικανοποιητικά. Ο κύριος όγκος της βιβλιογραφίας του RAFT εστιάζει στον πολυμερισμό (μεθ)ακρυλικών, (μεθ)ακρυλαμιδίων και στυρενικών μονομερών κυρίως με χρήση διθειοεστέρων ή τριθειοανθρακικών εστέρων. Ωστόσο, ο RAFT παρέχει έλεγχο στον πολυμερισμό μονομερών που δύσκολα πολυμερίζονται με τα άλλα ήδη ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού. Μονομερή όπως η Ν-βυνιλοπυρολιδόνη έχουν πολυμεριστεί με επιτυχία με την χρήση διθειοκαρβαμιδίων σαν CTA. Επιπλέον ο RAFT πολυμερίζει μονομερή τα οποία δεν μπορούν να πολυμεριστούν με συμβατικό ριζικό πολυμερισμό όπως το αιθυλένιο το οποίο οδηγεί σε μεγάλο μοριακού βάρους πολυμερή λόγω δικτύωσης. Το ίδιο ισχύει και για τα διένυα τα οποία οδηγούνται γρήγορα σε αντιδράσεις δικτύωσης.

Με βάση την παραπάνω κατάταξη των μονομερών και των CTA γίνεται πιο εύκολη η επιλογή του κατάλληλου CTA για μια αντίδραση πολυμερισμού. Τα περισσότερο δραστικά μονομερή έχουν ανάγκη από ένα περισσότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστούν, ενώ τα λιγότερο δραστικά CTA χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό των λιγότερο δραστικών μονομερών. Στις αντίθετες περιπτώσεις χάνεται ο έλεγχος του πολυμερισμού ή παρατηρείται επιβράδυνση ή και αναστολή του πολυμερισμού. (15)

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

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

Με βάση όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα αντιδραστήριο μεταφοράς, έχουν καταρτιστεί διάφορα ευρετήρια για την επιλογή του κατάλληλου CTA. Στο επόμενο σχήμα δίνεται ένα απλό και εύχρηστο διάγραμμα για την επιλογή, ανάλογα με το μονομερές που θέλουμε να πολυμερίσουμε. (9)



**Εικόνα 8: Διάγραμμα επιλογής αντιδραστηρίων μεταφοράς**

Με βάση τα παραπάνω δεν υπάρχει ένας CTA που να επαρκεί για τον πολυμερισμό όλων των μονομερών παρότι όπως είπαμε γίνονται έντονες προσπάθειες για τη δημιουργία ενός και μόνο CTA για όλους τους πολυμερισμούς. Η δημιουργία ενός και μόνο CTA είναι απαραίτητη, γιατί έτσι θα μπορούν να πολυμεριστούν ταυτόχρονα ένα λιγότερο δραστικό με ένα περισσότερο δραστικό μονομερές.

Πέραν των διθειοκαρβαμιδίων που αναφέρθηκαν έχουν ακόμα προταθεί και CTA με φθόριο χωρίς ωστόσο να υπάρχουν πολλά στοιχεία για την αποτελεσματικότητά τους ως καθολικοί CTAs. (10)

### 1.4.3 Κινητική αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT

Η κινητική των αντιδράσεων πολυμερισμού RAFT είναι σε γενικές γραμμές παρόμοια με αυτή του κλασικού ριζικού πολυμερισμού. Στην τεχνική RAFT εμφανίζεται πολλές φορές μια χαρακτηριστική περίοδος αναστολής (inhibition period) του πολυμερισμού. (16) Η επιβράδυνση αυτή παρουσιάζεται κυρίως σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις CTA. Και αυτό γιατί η ρίζα  $R\bullet$  προτιμά να ενωθεί με το CTA απ' ότι με το μονομερές οπότε καθυστερεί το στάδιο της επανέναρξης. Επίσης προβλήματα στον πολυμερισμό δημιουργούν οι παράπλευρες αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός παράπλευρων αντιδράσεων που μπορούν να προκαλέσουν εκτός από επιβράδυνση και μεγάλες κατανομές μοριακού βάρους, και οφείλονται κυρίως στο μη κατάλληλο συνδυασμό μονομερούς και CTA. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δημιουργούνται διάφορες μικρές ρίζες από τον απαρχητή, από το τμήμα R του CTA καθώς και οι πρώτες μικρές μακρο-ρίζες με το μονομερές. (17) Οι ρίζες αυτές έχουν την ιδιαίτερη προτίμηση να ενωθούν με την ενδιάμεση ρίζα του CTA και να δημιουργήσουν παραπροϊόντα με δομή παρόμοια με το CTA και τελικά λειτουργούν ως αντιδραστήρια μη αντιστρεπτής μεταφοράς. Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει κυρίως με τις μικρές ρίζες και όχι με τις μεγάλες μακρο-ρίζες. Συνεπώς, άκρως απαραίτητο για τον πολυμερισμό RAFT είναι η πολύ γρήγορη δημιουργία, αλλά και δέσμευση των πρώτων μικρών ριζών. (18)

Σημαντική παράμετρος επίσης για την κινητική του πολυμερισμού είναι η συγκέντρωση του απαρχητή. Παρότι η μείωση της συγκέντρωσης του απαρχητή είναι το κλειδί για την βελτίωση της ζωντανίας του συστήματος αποτελεί συχνή παρανόηση η πεποίθηση ότι μειώνει αναγκαστικά την ταχύτητα πολυμερισμού. (15) Η ταχύτητα πολυμερισμού στον RAFT ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με τον συμβατικό ριζικό πολυμερισμό και μπορεί συνεπώς να ελεγχθεί από μια σειρά παραμέτρων πέραν της συγκέντρωσης του απαρχητή όπως προκύπτει και από την παρακάτω εξίσωση

$$R_p(t) = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_d[I]_0 e^{-k_d t}}{k_t}}$$

Όπου  $R_p$  είναι η ταχύτητα πολυμερισμού,  $k_p$  ο συντελεστής ταχύτητας πολυμερισμού,  $[M]$  η συγκέντρωση του μονομερούς,  $f$  ο παράγοντας αποτελεσματικότητας του απαρχητή,  $k_d$  ο συντελεστής διάσπασης του απαρχητή,  $[I]_0$  η αρχική συγκέντρωση του απαρχητή και  $k_t$  ο συντελεστής ταχύτητας τερματισμού. Συνεπώς μονομερή με υψηλό  $k_p$  όπως ακρυλαμίδια και απαρχητές με υψηλό  $f$  ή  $k_d$  μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλή ταχύτητα πολυμερισμού διατηρώντας παράλληλα χαμηλή την συγκέντρωση του απαρχητή. Σε αυτή την περίπτωση διατηρείται παράλληλα υψηλό το κλάσμα των ζωντανών αλυσίδων.

Συνοψίζοντας σε ότι αφορά την κινητική ένα ικανοποιητικό σύστημα RAFT απαιτεί υψηλή ταχύτητα παραγωγής ριζών και επιτάχυνση. Υψηλή ταχύτητα πολυμερισμού επιτρέπει συντομότερη διάρκεια πολυμερισμού ή μικρότερη ποσότητα απαρχητή για πλήρη μετατροπή.

#### 1.4.4 Χαρακτηριστικά Ζωντανούπολυμερισμού στην τεχνική RAFT

Η ικανότητα του RAFT να παράγει ζωντανές αλυσίδες, αλυσίδες δηλαδή που μπορούν να αυξήσουν το μοριακό τους βάρος με προσθήκη επιπλέον μονομερούς ή να επιτρέπουν την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών, διαφέρει αρκετά από τα άλλα είδη ελεγχόμενων πολυμερισμών. Στον RAFT εφόσον ο αριθμός των νεκρών αλυσίδων καθορίζεται κυρίως από τον αριθμό των αλυσίδων που παράγονται από τον απαρχητή ανεξάρτητα από την μετατροπή του μονομερούς, μπορούν να παρασκευαστούν block με 100% μετατροπή μονομερούς. Αντιθέτως σε ένα σύστημα αντιστρεπτής αντικατάστασης όπως ο NMP και ο ATRP ο πολυμερισμός δεν μπορεί να αφεθεί μέχρι πλήρη μετατροπή. Απαιτείται η παύση του πολυμερισμού σε μετατροπή περίπου στο 80% κατά την σύνθεση της πρώτης συστάδας ώστε να διατηρηθεί υψηλή ζωντανία. Σε άλλη περίπτωση οι ζωντανές αλυσίδες σταδιακά θα τερματιστούν καθώς με την διαρκή ενεργοποίηση και την μικρή συγκέντρωση μονομερούς στο τέλος του πολυμερισμού αυξάνεται η πιθανότητα τους να τερματιστούν. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τον RAFT καθώς όπως ήδη αναφέρθηκε ο αριθμός των νεκρών αλυσίδων καθορίζεται από τον απαρχητή. Η



προσθήκη απαρχητή για κάθε νέα επέκταση της αλυσίδας θα οδηγήσει σαφώς στην παραγωγή μικρής ποσότητας ομοπολυμερών. Ο ακριβής αριθμός αυτών μπορεί να υπολογιστεί από την ποσότητα του απαρχητή που προστίθεται και επομένως μπορεί να κρατηθεί χαμηλά. (10), (15)

#### **1.4.5 Απαρχητές**

Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού RAFT δεν δημιουργούνται ρίζες. Συνεπώς για να λάβει χώρα ο πολυμερισμός πρέπει να προστεθεί μια εξωτερική πηγή ελευθέρων ριζών. Ο απαρχητής χρειάζεται να διασπάται γρήγορα, όπως σε όλους τους ζωντανούς πολυμερισμούς, για να δημιουργούνται ταυτόχρονα όλες οι πολυμερικές μακρο-ρίζες. Επιπλέον, χρειάζεται να αντιδρά άμεσα με το μονομερές για να αποφεύγονται οι παράπλευρες αντιδράσεις. Σχετικά με την ποσότητα απαρχητή, υπάρχει ο γενικός κανόνας της αναλογίας 10/1 ανάμεσα στα mol του CTA και στα mol του απαρχητή. Για κάθε ζεύγος ελευθέρων ριζών που θα δημιουργηθεί, κάποια στιγμή, ένα άλλο ζεύγος μπορεί να τερματιστεί δημιουργώντας μη επιθυμητά προϊόντα. Συνεπώς είναι απαραίτητο ο απαρχητής να χρησιμοποιείται με μέτρο.

Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιοι με αυτούς του κλασικού ριζικού πολυμερισμού, όπως το AIBN και το βενζουλοϋπεροξειδίο, ή μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες μέσω ακτινοβολίας UV-vis ή ακτίνων γ. (19)

#### **1.4.6 Συνθήκες Αντιδράσεων Πολυμερισμού**

Η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών στον πολυμερισμό RAFT αποτελεί μια πρόκληση. Σχετικά με τη θερμοκρασία του πολυμερισμού, επιτυχημένοι πολυμερισμοί έχουν γίνει σε θερμοκρασίες που ποικίλουν από μικρότερες του περιβάλλοντος μέχρι τους 140 °C ή και υψηλότερες. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, οι συντελεστές μεταφοράς είναι πολλές φορές μικρότεροι και η επιβράδυνση γίνεται εμφανέστερη. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες, τα αντιδραστήρια CTA είναι πιθανό να μην είναι σταθερά. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας πολυμερισμού θα εξαρτηθεί από τον συνδυασμό μονομερούς και CTA που θα χρησιμοποιηθεί. (20)

Ο πολυμερισμός RAFT μπορεί να γίνει σε διάφορα μέσα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ίδιοι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται και στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί, με τους κατάλληλους πάντα απαρχητές, και υδατικό περιβάλλον. Μπορεί ακόμα να γίνει πολυμερισμός μάζας (bulk) χωρίς διαλύτη, υπό την προϋπόθεση ότι και ο απαρχητής και το CTA διαλύονται στα υγρά μονομερή, ή, μπορεί να γίνει πολυμερισμός σε ετερογενές περιβάλλον, όπως σε γαλάκτωμα. Επίσης, έχει μελετηθεί η προσθήκη ιοντικών αντιδραστηρίων, τα οποία επιταχύνουν τον πολυμερισμό και οδηγούν σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. (21) Η ρύθμιση των συνθηκών του πολυμερισμού πρέπει να γίνεται προσεκτικά για κάθε σύστημα. Πρόκειται για μια διαδικασία δοκιμής και λάθους παρά τους κανόνες που έχουν αναφερθεί και δίνουν την γενική κατεύθυνση.

#### **1.4.7 Απομάκρυνση των ακραίων ομάδων**

Τα πολυμερή που προκύπτουν από την τεχνική RAFT έχουν ως ακραίες ομάδες αυτές του CTA. Αυτό προσδίδει σε πολλές περιπτώσεις στα παραγόμενα πολυμερή χρώμα καθώς και μια χαρακτηριστική απωθητική οσμή. Επιπλέον, οι ομάδες αυτές μπορούν να διασπαστούν ανεξέλεγκτα, με την πάροδο του χρόνου ή αν βρεθεί το πολυμερές σε ειδικές συνθήκες, ελευθερώνοντας επικίνδυνες τοξικές ενώσεις θείου. Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για την απομάκρυνση αυτών των ομάδων καθώς σε κάποιες περιπτώσεις, όπως η παραγωγή καταναλωτικών αγαθών, είναι αναγκαία. Οι μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί εξαρτώνται άμεσα από τη φύση των ομάδων του CTA και περιλαμβάνουν αντιδράσεις έτερο Diels–Alder, θερμόλυση, αναγωγή μέσω ριζών και αντίδραση με κάποιο πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. (22; 21)

#### **1.4.8 Χρήση των ακραίων ομάδων για πολύπλοκες αρχιτεκτονικές**

Οι ακραίες ομάδες των πολυμερών RAFT αρχικά θεωρήθηκαν μειονέκτημα της τεχνικής και αναπτύχθηκαν τρόποι για την απομάκρυνσή τους. Στη συνέχεια όμως, έγινε εμφανές ότι αυτές οι ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω πολυμερισμό, και να δώσουν συμπολυμερή με πολύπλοκες αρχιτεκτονικές και ποικιλία ιδιοτήτων. Τα αντιδραστήρια CTA προσφέρουν δύο ακραίες ομάδες, την α που προέρχεται από το τμήμα R και την ω που προέρχεται από το τμήμα Z. Έτσι, με κατάλληλη επιλογή των R και Z, μπορούν να προκύψουν πολυμερή με δύο διαφορετικές ακραίες ομάδες, οι οποίες κατόπιν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαφορετικούς συμπολυμερισμούς. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να συντεθούν κατά συστάδες συμπολυμερή, εμβολιασμένα συμπολυμερή, αστεροειδή, microgels, νανοσωματίδια και γενικότερα κάθε μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Με τη βοήθεια του RAFT θα μπορούσε να γίνει εύκολη διαδικασία και να περάσει έτσι και στη χημική βιομηχανία, προσφέροντας εύκολα και γρήγορα προϊόντα με νέες ιδιότητες. (23)

### **1.5 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΠΕΡΙΠΛΟΚΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ RAFT**

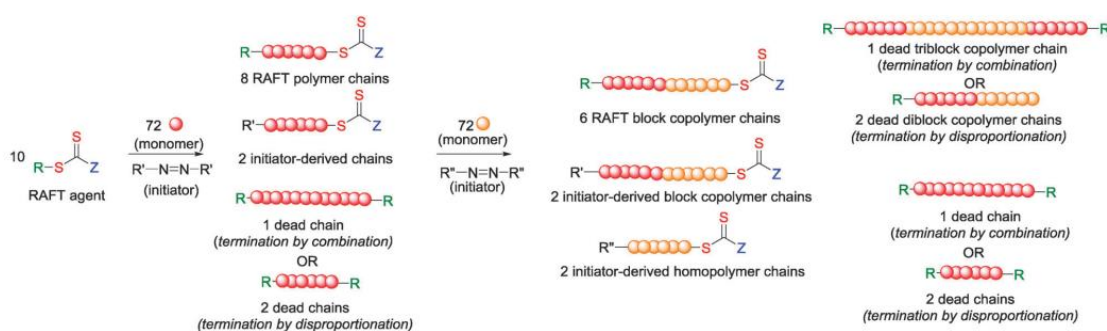
#### **1.5.1 Κατά συστάδες συμπολυμερή με την τεχνική RAFT**

##### **1.5.1.1 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών**

Η πιο απλή και συνηθισμένη μέθοδος για την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών με καθαρισμό πριν την προσθήκη κάθε νέου μονομερούς. Για την σύνθεση ενός απλού κατά συστάδες συμπολυμερούς της μορφής AB η πρώτη συστάδα λειτουργεί σαν μακρο-RAFT για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς. Για να έχουμε καλά αποτελέσματα η Z ομάδα του αρχικού παράγοντα RAFT θα πρέπει να εξασφαλίζει τον καλό πολυμερισμό και των δύο μονομερών. Σε άλλη περίπτωση ο έλεγχος του τελικού πολυμερούς θα χαθεί. Για παράδειγμα εάν η δραστηριότητα του παράγοντα RAFT είναι χαμηλή (χαμηλό Ctr) για να εξασφαλίσει καλό έλεγχο για το πρώτο μονομερές ο μακρο-RAFT παράγοντας θα

έχει μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών ή εάν ο μακρο-RAFT παράγοντας έχει χαμηλή δραστηριότητα για το δεύτερο μονομερές (μονομερές B) η δεύτερη συστάδα θα έχει μεγάλη κατανομή και το κατά συστάδες πολυμερές θα είναι μολυσμένο με μεγάλο ποσοστό ομοπολυμερούς B εξαιτίας ανεπαρκούς μεταφοράς αλυσίδας.

Εξαιτίας του μηχανισμού του RAFT ο σχηματισμός μικρών ποσοτήτων ανεπιθύμητων αλυσίδων είναι αναπόφευκτος. Αυτές περιλαμβάνουν νεκρές αλυσίδες τόσο του ομοπολυμερούς όσο και του κατά συστάδες συμπολυμερούς όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.

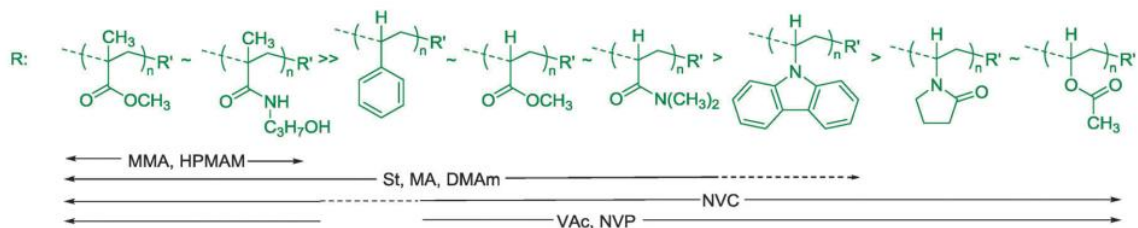


**Εικόνα 9: Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών**

Ωστόσο με προσεκτική εκλογή των συνθηκών της αντίδρασης η παρουσία τους μπορεί να μειωθεί στο ελάχιστο ώστε να μην επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Πέραν του παράγοντα RAFT δύο σημαντικά σημεία που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με RAFT είναι

- 1) η σειρά προσθήκης των μονομερών και
- 2) η επίδραση της συγκέντρωσης του απαρχητή στην λειτουργικότητα των άκρων των ομάδων.

Η σειρά προσθήκης των μονομερών στα κατά συστάδες συμπολυμερή είναι πολύ σημαντική καθώς η πρώτη συστάδα λειτουργεί σαν μάκρο-απαρχητής για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς. Όλα τα χαρακτηριστικά που πρέπει να συγκεντρώνει η R ομάδα πρέπει να συγκεντρώνονται επίσης και από την μάκρο-R ομάδα. Έτσι η μάκρο-R ομάδα πρέπει να είναι μια καλώς αποχωρούσα ομάδα σε σχέση με την αναπτυσσόμενη ρίζα του δεύτερου μονομερούς και πρέπει επίσης να ξεκινά αποτελεσματικά τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς. Εξαιτίας της μεγαλύτερης στερεοχημικής σταθεροποίησης και συνεπώς της καλύτερης ικανότητας της ομάδας να φύγει μονομερή τα οποία παράγουν σταθεροποιημένες τεταρτοταγής ρίζες (μεθακρυλικά, μεθακρυλαμίδια) πρέπει να πολυμερίζονται πριν από αυτά που παράγουν δευτεροταγής ρίζες (στυρενικά, ακρυλικά, ακρυλαμίδια). Όπως φαίνεται λοιπόν υπάρχουν περιορισμοί στο εύρος των κατά συστάδες συμπολυμερών που μπορούν να φτιαχτούν με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Οι ίδιοι περιορισμοί παρατηρούνται και στις τεχνικές NMP και ATRP. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται πια κατά συστάδες συμπολυμερή μπορούν να συντεθούν και πια όχι.



**Εικόνα 10: Σειρά πολυμερισμού μονομερών για την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών**

Ο απαρχητής ριζικού πολυμερισμού που χρησιμοποιείται στον RAFT γεννά δύο τύπους ανεπηθήμητων πολυμερών. Η παρουσία των πολυμερών αυτών εξαρτάται από την συγκέντρωση του απαρχητή. Η μικρή συγκέντρωση του απαρχητή σε σχέση με τον παράγοντα RAFT μειώνει την έκταση αυτών των φαινομένων, ωστόσο σχετικά υψηλή συγκέντρωση απαρχητή απαιτείται για να έχουμε αποδεκτές ταχύτητες πολυμερισμού. Πρώτο από αυτά τα ψεγάδια είναι η παρασκευή πολυμερών με αλυσίδες που εκκινούν από τον απαρχητή και όχι από την R ομάδα του παράγοντα RAFT. Αυτό το πρόβλημα επιλύεται με την χρήση απαρχητή που παράγει ομάδες που εκκινούν τον πολυμερισμό ίδιες με τις R ομάδες του CTA. Το δεύτερο πρόβλημα είναι η παραγωγή τερματισμένων αλυσίδων μέσω μη αντιστρεπτού τερματισμού αλυσίδων είτε μέσω συνένωσης είτε μέσω αποπρωτονίωσης. Οι νεκρές αλυσίδες δεν μπορούν να συμμετέχουν πλέον στον πολυμερισμό και παραμένουν σαν προσμείξεις στον κατά συστάδες συμπολυμερές εκτός και αν μπορούν να καθαριστούν.

Νεκρές αλυσίδες μπορούν ακόμα να προκύψουν μέσω διάσπασης της θειοκαρβόνυλο ομάδας. Αυτό μπορεί να προκύψει κατά την αποθήκευση ή κατά την επεξεργασία μετά τον πολυμερισμό ιδιαίτερα για πολυμερή με πιο δραστικά CTA. Για αυτό γενικά συστήνεται η αποθήκευση των ζωντανών πολυμερών σε χαμηλές θερμοκρασίες και η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών το γρηγορότερο δυνατόν μετά την σύνθεση της πρώτης συστάδας. Η επίδραση των νεκρών αλυσίδων που προκύπτουν κατά την σύνθεση κάθε νέας συστάδας δεν επιτρέπει συνήθως την παρασκευή συμπολυμερών με πάνω από τρεις συστάδες. Ο μεγαλύτερος αριθμός συστάδων με σχετικά ελεγχόμενα χαρακτηριστικά που έχει συντεθεί με αυτή την τεχνική είναι πέντε.

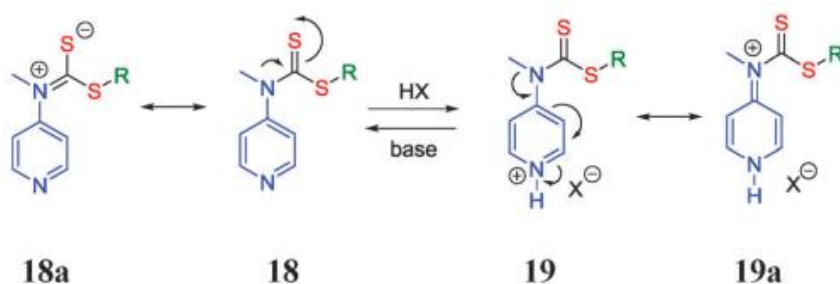
### 1.5.1.2 Ψεύδο κατά συστάδες συμπολυμερή

Μια διαδικασία που έχει αναφερθεί σχετικά πρόσφατα με σκοπό να εφαρμοστεί στη βιομηχανία είναι η ψεύδο κατά συστάδες σύνθεση συμπολυμερών. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς μετά τον πολυμερισμό της πρώτης συστάδας χωρίς αυτή να καθαριστεί. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μια μεγάλη σειρά μονομερών. Η ποσότητα του μονομερούς που απομένει από τον πρώτο πολυμερισμό και οι λόγοι δραστηκότητας των δύο μονομερών καθορίζουν κατά πόσο το συντεθέν πολυμερές είναι κατά συστάδες. Ακόμα και μικρές ποσότητες του πρώτου μονομερούς στη δεύτερη συστάδα ίσως έχουν μεγάλη επίπτωση στις ιδιότητες του ψεύδο κατά συστάδες συμπολυμερούς σε σχέση με το

καθαρό κατά συστάδες ιδιαίτερα αν οι ιδιότητες των δύο μονομερών διαφέρουν έντονα. Κατ επέκταση θα πρέπει το πρώτο μονομερές να φτάσει σε υψηλή μετατροπή χωρίς ωστόσο να θυσιαστεί η ζωντάνια της πρώτης συστάδας, καθώς όσο αυξάνει η μετατροπή αυξάνει και η πιθανότητα τερματισμού των αλυσίδων.

### 1.5.1.3 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με χρήση καθολικού παράγοντα RAFT

Ακόμα ένας τρόπος σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών είναι η εναλλαγή της ομάδας Z του CTA που βασίζεται σε N-μεθυλ-N-4-πυριδηλδιθειοκαρβαμίδια με σκοπό τον έλεγχο του πολυμερισμού τόσο των MAMs όσο και των LAMs. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την σύνθεση poly(MAM)-block-poly(LAM) κατά συστάδες συμπολυμερών. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω εναλλαγής της δραστηριότητας της θειοκαρβονυλο ομάδας. Η εναλλαγή στη δραστηριότητα μπορεί να εξηγηθεί μέσω των δομών συντονισμού. Στην ουδέτερη πυριδίνη (18) το άτομο αζώτου του θειοκαρβαμιδίου εκχωρεί το ζεύγος ηλεκτρονίων στην θειοκαρβονυλομάδα.



Εικόνα 11: Εναλλαγή μεταξύ όξινου βασικού διθειοκαρβαμιδίου

Έτσι ο CTA όταν είναι στη αποπρωτονιομένη μορφή ελέγχει τον πολυμερισμό των LAMs. Με μετατροπή στην πρωτονιομένη μορφή (19) το ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου απεντοπίζεται στο άζωτο του δακτυλίου. Έτσι αυξάνεται η δραστηριότητα της θειοκαρβονυλο ομάδας σε ριζική προσθήκη επιτρέποντας τον πολυμερισμό των MAMs. Για την επιτυχημένη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με την παραπάνω τεχνική πρέπει πρώτα να πολυμεριστεί το MAM και μετά το LAM εξαιτίας της σχετικής ικανότητας των δύο κατηγοριών μονομερών να διασπώνται ομολυτικά όπως έχει ήδη συζητηθεί. Πειραματικά η πρωτονιομένη μορφή παράγεται με στοιχειομετρική προσθήκη ισχυρού οξέος. Μετά τον πολυμερισμό του MAM ακολουθεί εξουδετέρωση του μακρο-RAFT παράγοντα με μια βάση επιτρέποντας έτσι τον πολυμερισμό του LAM προς σχηματισμό του επιθυμητού κατά συστάδες συμπολυμερούς. Μετά τον πολυμερισμό του LAM δεν μπορεί να γίνει εκ νέου αλλαγή της ομάδας Z στην πρωτονιομένη μορφή και πολυμερισμός και άλλου MAM καθώς η μακρο-R ομάδα με το LAM στην άκρη είναι κακή αποχωρούσα ομάδα. (10)

### 1.5.2 Σύνθεση αστεριών με RAFT

Όπως και στις άλλες τεχνικές πολυμερισμού έτσι και στον RAFT υπάρχουν δύο τρόποι για την σύνθεση αστεροειδών πολυμερών η σύνθεση πρώτα του κλάδου και πρώτα του πυρήνα. Ωστόσο στην τεχνική RAFT η τεχνική με πρώτη την σύνθεση του πυρήνα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο υποκατηγορίες. Αρχικά η σύνθεση πρώτα του

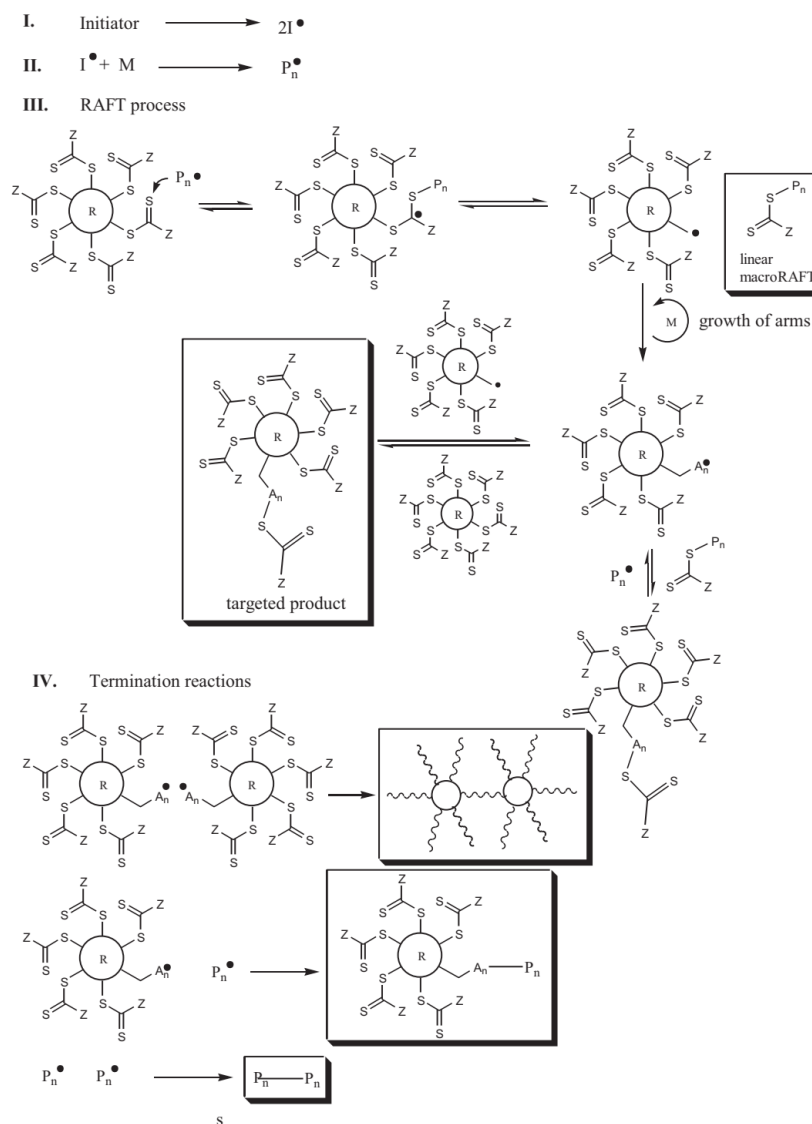
πυρήνα κυριαρχούσε όμως τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγαλύτερη βαρύτητα στην τεχνική στην οποία συντίθεται πρώτα ο κλάδος.

#### **1.5.2.1 Τεχνική στην οποία συντίθεται πρώτα ο πυρήνας**

Η τεχνική αυτή με την μέθοδο RAFT είναι μοναδική καθώς μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο επιπλέον κατηγορίες: την προσέγγιση με την R ομάδα και την προσέγγιση με την Z ομάδα. Η τεχνική του πυρήνα συνήθως αναφέρεται στην πρόσδεση πολλών CTAs με τον αριθμό των κλάδων να ταυτίζεται με τον αριθμό των CTAs. Η πρόσδεση του CTA μπορεί να γίνει είτε μέσω της ομάδας R είτε μέσω της ομάδας Z. Η ομάδα με την οποία θα προσδεθεί ο CTA έχει μεγάλη σημασία για το αποτέλεσμα όπως θα συζητηθεί παρακάτω.

##### **1.5.2.1.1 Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της R ομάδας**

Όπως σε κάθε σύνθεση με RAFT ο πολυμερισμός ξεκινά με την προσθήκη πηγής ριζών. Η ρίζα κατόπιν προστίθεται στον CTA ο οποίος είναι συνδεδεμένος με την R ομάδα στον πυρήνα. Από την θραυσματοποίηση παράγεται μια ρίζα εντοπισμένη στον πυρήνα και μια πολυμερική αλυσίδα με την προστατευτική ομάδα του CTA. Η ρίζα του πυρήνα θα επανεκκινήσει τον πολυμερισμό όπως συμβαίνει στον RAFT μέχρι να προστατευθεί εκ νέου από την προστατευτική ομάδα. Το παρακάτω σχήμα δείχνει την πολυπλοκότητα του συστήματος και τις πιθανές αντιδράσεις τερματισμού που μπορεί να λάβουν χώρα όπως η σύνδεση μεταξύ αστεριών και ο τερματισμός ζωντανών αλυσίδων που οδηγεί σε ευρείες κατανομές.



**Εικόνα 12: Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της R ομάδας**

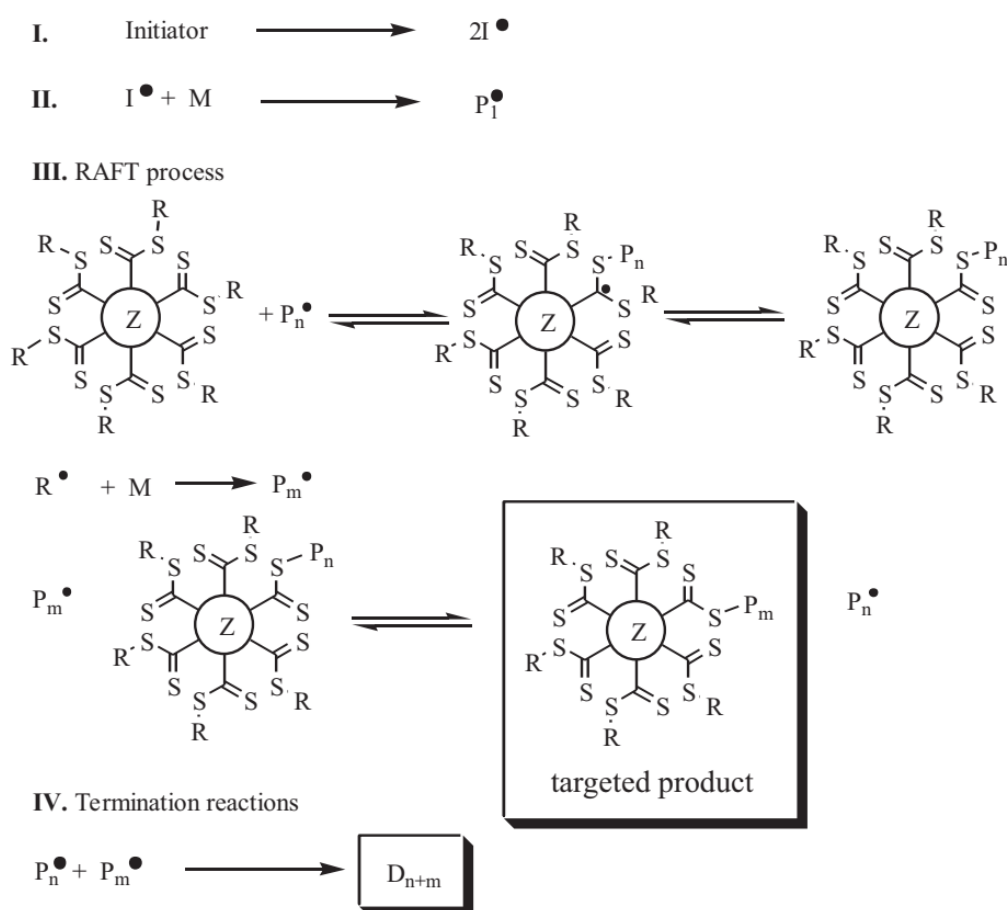
Ο σχηματισμός παραπροϊόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση των ριζών. Επίσης η συγκέντρωση του μακρο-RAFT παράγοντα σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση των ριζών του απαρχητή που παράγονται κατά την διάσπαση του. Είναι λοιπόν πολύ σημαντικό να διατηρηθεί η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών όσο το δυνατόν μικρότερη προκειμένου να αποφευχθούν οι αντιδράσεις τερματισμού και η διεύρυνση της κατανομής μοριακών βαρών.

Μια μεγάλη ποικιλία μονομερών έχει πολυμεριστεί με την παραπάνω τεχνική. Μονομερή όπως το στυρένιο που πολυμερίζονται αργά έχουν μεγάλες κατανομές ενώ αντίθετα μονομερή όπως η βυνιλοπυρολιδόνη που πολυμερίζονται γρήγορα έχουν μικρές κατανομές μοριακών βαρών. Ωστόσο, η μεγάλη κατανομή δεν αποτελεί σε πολλές περιπτώσεις πρόβλημα ιδίως σε εφαρμογές όπου το ενδιαφέρον εστιάζεται στις ιδιότητες του υλικού και όχι την τέλεια δομή του. Επίσης, ο αριθμός των κλάδων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο καθώς η πιθανότητα τερματισμού μέσω συνένωσης των αστεριών αυξάνει όσο αυξάνει ο αριθμός των ενεργών ομάδων. Έτσι αστερία με

τέσσερις κλάδους έχουν συνήθως ασήμαντη ποσότητα παραπροϊόντων ενώ με έξι η παραπάνω κλάδους η παρουσία παραπροϊόντων είναι εμφανής. Ωστόσο, η σύνθεση αστεριών με πολλούς κλάδους με μονομερή που πολυμερίζονται αργά είναι εφικτή. Προσεκτική βελτίωση των συνθηκών της αντίδρασης, όπως η σύνθεση κλάδων με μικρότερο μοριακό βάρος ή η υψηλότερη θερμοκρασία, μπορεί να μειώσει τις παράπλευρες αντιδράσεις.

### 1.5.2.1.2 Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της Z ομάδας

Τα προβλήματα που παρουσιάζει η R ομάδα έγινε προσπάθεια να λυθούν με την πρόσδεση της Z ομάδας στον πυρήνα. Κατά το στάδιο προσθήκης απόσπασης παράγεται μια γραμμική μακρόριζα. Σε αντίθεση με την προσέγγιση της R ομάδας κατά τα στάδια της προσθήκης απόσπασης δεν υπάρχει ρίζα εντοπισμένη στον πυρήνα και ο τερματισμός μέσω συνένωσης αστεριών δεν είναι εφικτός όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Πολυμερή τα οποία συντίθενται με την Z προσέγγιση πρέπει θεωρητικά να περιέχουν μόνο ένα μικρό κλάσμα γραμμικών τερματισμένων προϊόντων.

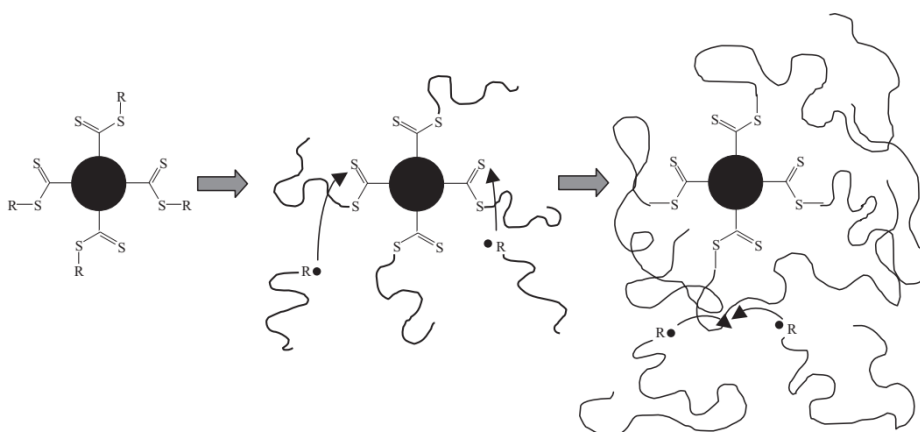


Εικόνα 13: Σύνθεση αστεριών με την προσέγγιση της Z ομάδας

Στα πρώτα πειράματα με την τεχνική αυτή μια μονομοριακή κατανομή καταγράφηκε ωστόσο τα προβλήματα δεν άργησαν να φανούν. Τα πολυμερή σταμάτησαν να αναπτύσσονται και το πειραματικό μοριακό βάρος απέκλινε πολύ από το θεωρητικό.



Το κόψιμο των κλάδων από τον πυρήνα έδειξε ότι η ανάπτυξη των κλάδων μειώνεται όσο αυξάνει η μετατροπή του μονομερούς. Εξήγηση στο φαινόμενο μπορεί να δώσει η στερεοχημική παρεμπόδιση του κλάδου ο οποίος εμποδίζει την προσέγγιση της μακρόριζας κοντά στον πυρήνα όπου βρίσκεται ο παράγοντας RAFT. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα των τερματισμό των μακροριζών όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 14:** Αντιδράσεις τερματισμού λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης στην Z προσέγγιση

Επιπλέον ενδείξεις ότι η στερεοχημική παρεμπόδιση εμποδίζει τον πολυμερισμό είναι ότι η συγκεκριμένη συμπεριφορά είναι πιο έντονη σε υψηλές μετατροπές μονομερούς και χαμηλές συγκεντρώσεις παράγοντα RAFT, δύο παράμετροι που συνδέονται με το μήκος του κλάδου. Επιπλέον, όπως και στην R προσέγγιση όσο αυξάνει ο αριθμός των κλάδων τόσο πιο ευαίσθητο είναι το σύστημα στις παραπάνω αντιδράσεις τερματισμού. Αστέρια με τέσσερις έως έξι κλάδους έχουν συντεθεί με αρκετά καλά χαρακτηριστικά. Αστέρια με περισσότερους κλάδους έχουν επίσης συντεθεί αλλά με μικρότερο μήκος κλάδων προκειμένου να μειωθεί η παρεμπόδιση και συνεπώς οι αντιδράσεις τερματισμού.

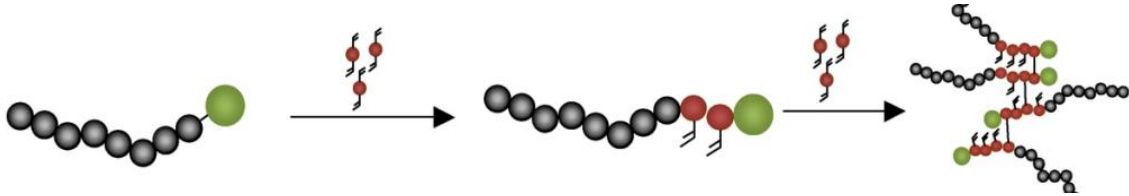
Άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι η εξής: όταν ο παράγοντας RAFT εντοπίζεται σε μεγαλύτερη απόσταση από τον πυρήνα παρατηρούνται λιγότερες αντιδράσεις τερματισμού λόγω μείωσης της στερεοχημικής παρεμπόδισης. Προς το παρόν δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις για υπεροχή της μιας μεθόδου έναντι της άλλης. Οι αντιδράσεις τερματισμού είναι παρούσες και στις δύο περιπτώσεις οπότε συστήνεται η προσεκτική ρύθμιση των συνθηκών της αντίδρασης.

### 1.5.2.2 Σύνθεση αστεριών με την τεχνική σύνθεσης πρώτα του κλάδου

Η σύνθεση αστεριών με αυτή την τεχνική περιλαμβάνει γραμμικά πολυμερή με ακραίες ομάδες τα οποία συνδέονται σε ένα κοινό σημείο σε επόμενο στάδιο. Η σύνδεση στο κοινό σημείο μπορεί να γίνει είτε με χρήση πολυδραστικού πυρήνα ο οποίος αντιδρά με την λειτουργική ομάδα στη άκρη του πολυμερούς ή με επιπλέον προσθήκη διδραστικού μονομερούς.

#### 1.5.2.2.1 Σύνθεση αστεριών με την τεχνική προσθήκης διδραστικού μονομερούς

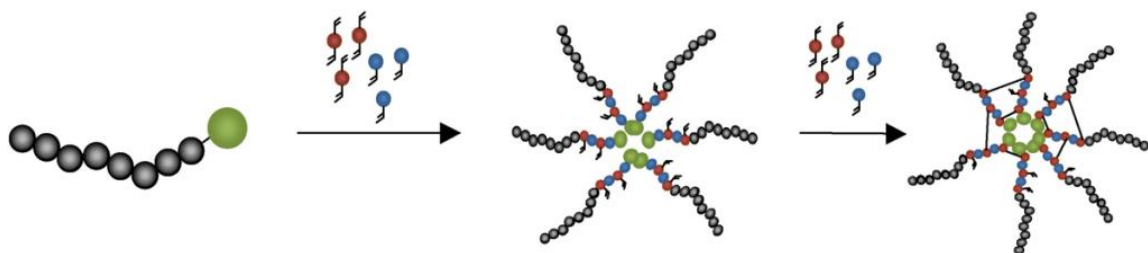
Με την τεχνική αυτή συντίθενται αστέρια με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών. Η συγκέντρωση του διδραστικού μονομερούς και ο χρόνος αντίδρασης είναι δύο παράμετροι που πρέπει να ρυθμιστούν με προσοχή για την σύνθεση αστεριών με μικρή κατανομή. Το μοριακό βάρος συνήθως αυξάνει με την αύξηση κατανάλωσης του διδραστικού μονομερούς.



**Εικόνα 15:** Σύνθεση αστεριών με χρήση διδραστικού μονομερούς

Ένα πλεονέκτημα της παραπάνω μεθόδου είναι η ικανότητα ενσωμάτωσης δραστικών ομάδων στο κέντρο του πυρήνα με χρήση διδραστικού μονομερούς με δραστικές ομάδες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω χημεία μετά τον καθαρισμό του αστεριού. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν διδραστικά μονομερή τα οποία αποσυντίθενται απελευθερώνοντας εκ νέου τις αλυσίδες.

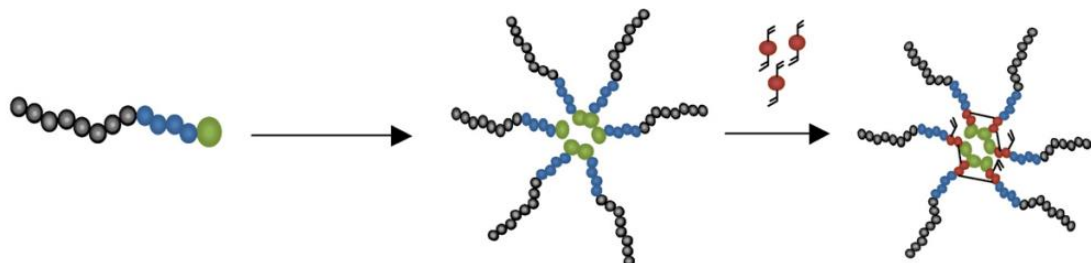
Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις οι συνθήκες πρέπει να ρυθμιστούν προσεκτικά για αποφυγή σχηματισμού αστεριών με μεγάλη κατανομή. Η δυσκολία έγκειται στον έλεγχο του αριθμού των αλυσίδων που ενσωματώνονται σε κάθε αστέρι. Συχνά μένει πίσω μεγάλο μέρος πολυμερούς που δεν αντέδρασε και δεν μπορεί να φτάσει τον στερεοχημικά παρεμποδισμένο πυρήνα. Ένας έξυπνος τρόπος βελτίωσης της κατανομής είναι η επιλογή του διαλύτη. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο διαλύτη και σε επόμενο βήμα το διδραστικό μονομερές αναμιγνύεται με ένα μονομερές του οποίου το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο συγκεκριμένο διαλύτη. Καθώς ο πολυμερισμός της δεύτερης συστάδας που αποτελείται από το διδραστικό μονομερές και το συνμονομερές λαμβάνει χώρα γίνεται αδιάλυτο και λαμβάνει χώρα αυτοοργάνωση όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 16:** Σύνθεση αστεριών με αυτοοργάνωση του κλάδου κατά την δημιουργία του πυρήνα

Αυτή η αυτοοργάνωση οδηγεί στον σχηματισμό μικκυλίων τα οποία μετατρέπονται σε αστέρια μέσω της αντίδρασης του διδραστικού μονομερούς. Στις περισσότερες περιπτώσεις που έχει εφαρμόζεται η συγκεκριμένη τεχνική συντίθενται πολυμερή με στενή κατανομή μοριακών βαρών. Με την τεχνική αυτή μπορούν επίσης να

συντεθούν αστέρια με κατά συστάδες συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή αφού συντεθούν προστίθενται σε εκλεκτικό διαλύτη και αυτοργανώνονται σχηματίζοντας μικκύλια λόγω της διαφοράς διαλυτότητα των κλάδων. Κατόπιν προστίθεται διδραστικό μονομερές το οποίο ενσωματώνεται στον πυρήνα του μικκυλίου και πολυμερίζεται σχηματίζοντας το αστέρι.



**Εικόνα 17:** Σύνθεση αστεριών με αυτοργάνωση των κατά συστάδες κλάδων κατά την δημιουργία του πυρήνα

#### 1.5.2.2 Σύνθεση αστεριών με χρήση πολυδραστικού πυρήνα

Η αντίδραση Huisgen 1,3-διπολικής κυκλοπροσθήκης έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση αστεριών. Η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος του πολυμερούς και την πυκνότητα εμβολιασμού. Επίσης, η έτερο Diels-Alder αντίδραση μεταξύ διενίων και θειοκαρβόνυλο ομάδων του CTA αποτελεί έναν σχετικά εύκολο τρόπο σύνθεσης αστεριών. Οι μέχρι στιγμής αναφορές στην βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης αστεριών αφορά αστέρια με μικρό αριθμό κλάδων και κλάδους μικρού μοριακού βάρους. (23), (24)

#### 1.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι η τεχνική RAFT είναι πολυδιάστατη καθώς είναι συμβατή με τις περισσότερες λειτουργικές ομάδες (π.χ. -OH, -NR<sub>2</sub>, -COOH, -CONR<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H) και τους περισσότερους διαλύτες, καθώς και με τις συνθήκες αντίδρασης (αντιδράσεις χωρίς διαλύτη και σε οργανικό ή υδατικό διάλυμα, πολυμερισμοί γαλακτώματος, πολυμερισμοί αιωρήματος). Επιπροσθέτως, υπάρχει δυνατότητα ελέγχου των περισσότερων μονομερών ενώ δεν υπάρχει χρήση κυτταροτοξικών βαρέων μετάλλων. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, τα παραγόμενα πολυμερή μπορούν να εφαρμοστούν σε οποιοδήποτε πεδίο, από ηλεκτρονικά μέχρι βιολογία κυττάρου.

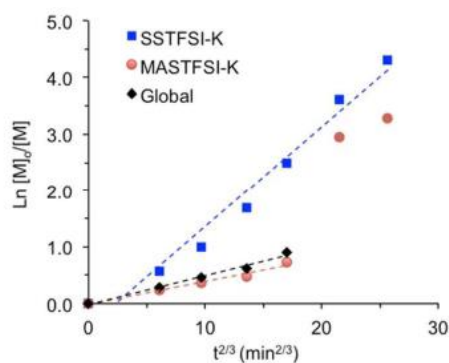
Αν και οι παράγοντες μεταφοράς μπορούν να τροποποιηθούν ανάλογα με το μονομερές ο κάθε ένας από αυτούς είναι κατάλληλος μόνο για περιορισμένο αριθμό μονομερών. Αυτό αποτελεί και το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου καθώς η παρασκευή ενός νέου παράγοντα συνήθως απαιτεί πολλά βήματα σύνθεσης και καθαρισμού. Σε αυτό έρχονται να προστεθούν ορισμένοι, αλλά δευτερεύοντες, περιορισμοί που σχετίζονται με την αστάθεια των παραγόντων μεταφοράς ύστερα από μεγάλες περιόδους και την παρουσία χρώματος εφόσον δεν έχει πραγματοποιηθεί επαρκής καθαρισμός.

## 1.7 Ερευνητικές εργασίες με το μονομερές MASTFSIK

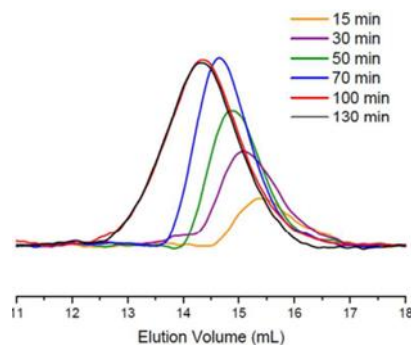
Σκοπός της σύνθεσης των πολυμερών που θα παρουσιαστούν παρακάτω είναι, όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή, η μελλοντική μελέτη των ηλεκτροχημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους ώστε να εξεταστεί η προοπτική χρήσης τους ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμη η αναφορά κάποιον βασικών πληροφοριών για το θέμα αυτό.

Το μονομερές που συντέθηκε είναι ένα σχετικά πρόσφατα συντεθέν μονομερές με τις αναφορές του στη βιβλιογραφία να είναι ελάχιστες. Ενδεικτικά θα αναφερθούν κάποιες δουλειές που έχουν γίνει με το συγκεκριμένο.

Έχει γίνει κινητική μελέτη σύνθεσης με πολυμερισμό NMP, η οποία αποτελεί και την μόνη προς το παρόν κινητική μελέτη εξ όσων γνωρίζουμε. Ως γνωστόν η τεχνική NMP είναι ακατάλληλη για τον πολυμερισμό μεθακρυλικών μονομερών για αυτό χρησιμοποιήθηκε ως συνμονομερές το αντίστοιχο στυρενικό μονομερές. Ο έλεγχος του πολυμερισμού διατηρούνταν εφόσον υπήρχε στυρενικό μονομερές, ενώ με την πλήρη κατανάλωση του ο έλεγχος χανόταν. Για συνολική μετατροπή των δύο μονομερών κοντά στο 60% ο έλεγχος διατηρούταν με το τελικό πολυμερές να περιέχει ωστόσο μεγάλο ποσοστό στυρενικού μονομερούς.



Εικόνα 18: Μετατροπή μονομερών (MASTFSIK και SSTFSIK) συναρτήσει του χρόνου

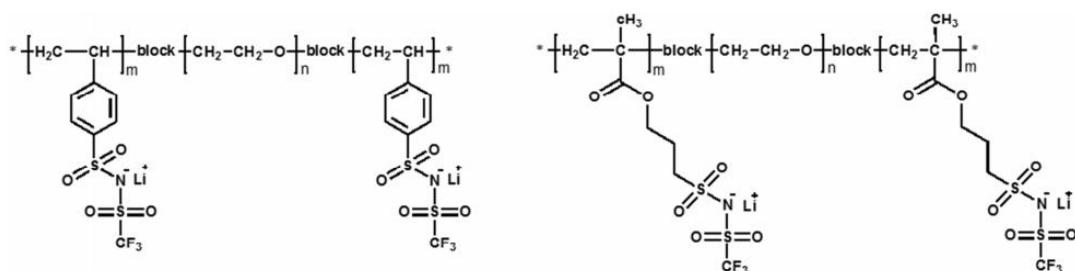


Εικόνα 19: SEC του poly(SSTFSIK-co-MASTFSIK) σε διάφορους χρόνους

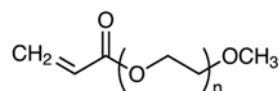
Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω διάγραμμα ο έλεγχος διατηρείται εφόσον υπάρχει στυρενικό μονομερές. Όταν η μετατροπή του γίνει υψηλή παρατηρούμε την απότομη αύξηση στην κλίση του μεθακρυλικού μονομερούς και την απώλεια του ελέγχου, λόγω των αντιδράσεων μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα.

Έγινε επίσης υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς όπου παρατηρήθηκαν δύο θερμοκρασίες. Συνεπώς δεν πρόκειται για ένα τυχαίο συμπολυμερές, αλλά βαθμωτό με περιοχές πλούσιες σε μεθακρυλικό και στυρενικό μονομερές αντίστοιχα. (25)

Σε άλλη εργασία έχουν συντεθεί και πάλι με NMP κατά συστάδες τριπολυμερή με κεντρική συστάδα PEO και πλευρικές συστάδες των δύο παραπάνω μονομερών όπως φαίνονται στην εικόνα.



**Εικόνα 20:** Κατά συστάδες τριπολυμερή poly(LiSTFSDI)-b-PEO-b-poly(LiSTFSDI) και poly(LiMTFSI)-b-PEO-b-poly(LiMTFSI)



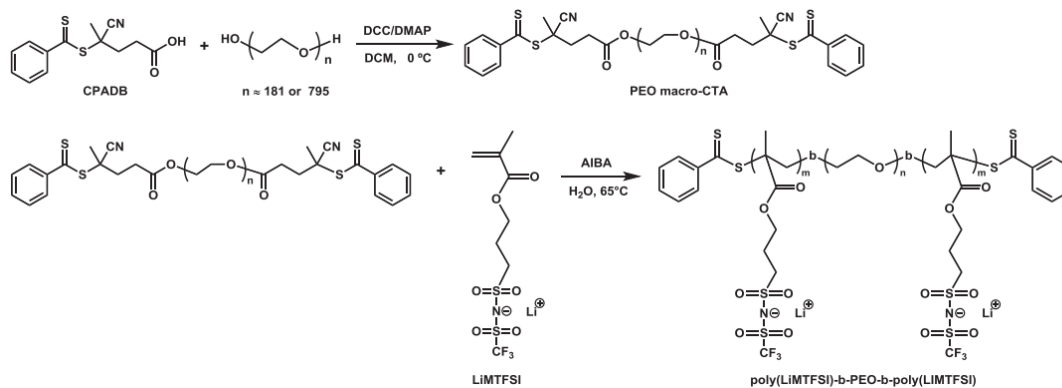
**Εικόνα 21:** Μεθυλεθερακρυλικό μονομερές πολυαιθυλενογλυκόλης

Το μεθακρυλικό μονομερές συμπολυμερίστηκε με το ισοδύναμο στυρενικό ή μεθυλεθερακρυλικό μονομερές πολυαιθυλενογλυκόλης προκειμένου να εξασφαλιστεί ο έλεγχος του πολυμερισμού. Έγινε μελέτη και σύγκριση των θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των κατά συστάδες τριπολυμερές των δύο μονομερών με το μεθακρυλικό να έχει σε γενικές γραμμές καλύτερες ιδιότητες από το στυρενικό. Στον πίνακα συνοψίζονται τα διάφορα χαρακτηριστικά των πολυμερών που συντέθηκαν (αναλογίες μονομερών, μοριακά βάρη) καθώς και οι ιδιότητες τους. (26)

comonomer	$M_n^a$ (kg/mol)	$w_{PEO}$	$w_B$	$w_C$ (c = comonomer)	$w_{BTFSI}$	$d$ (nm)	$t^+$ (at 90°C)	
PS $TFSI$ _9	39	0.91	0.09	-	0.09	32	0.84 ± 0.03	
PS $TFSI$ _17	42	0.83	0.17	-	0.17	29	0.90 ± 0.03	
PS $TFSI$ _18	43	0.82	0.18	-	0.18	-	0.87 ± 0.03	
PS $TFSI$ _21	45	0.79	0.21	-	0.21	-	0.90 ± 0.02	
PS $TFSI$ _23	45	0.77	0.23	-	0.23	29	-	
PS $TFSI$ _25	47	0.75	0.25	-	0.25	-	-	
PS $TFSI$ _28	49	0.72	0.28	-	0.28	33	-	
PS $TFSI$ _31	51	0.69	0.31	-	0.31	-	-	
PS $TFSI$ _43	61	0.57	0.43	-	0.43	-	-	
PMAT $TFSI$ _6	APEG	39	0.89	0.11	0.05	0.06	27	0.85 ± 0.05
PMAT $TFSI$ _9	APEG	39	0.89	0.11	0.02	0.09	-	-
PMAT $TFSI$ _13	$TFSI$	40	0.87	0.13	0.01	0.13	-	0.82 ± 0.04
PMAT $TFSI$ _17	APEG	44	0.79	0.21	0.04	0.17	27	0.80 ± 0.04
PMAT $TFSI$ _21	APEG	47	0.75	0.25	0.04	0.21	-	0.83 ± 0.05
PMAT $TFSI$ _27	APEG	54	0.65	0.35	0.08	0.27	32	0.81 ± 0.03
PMAT $TFSI$ _30	$TFSI$	50	0.70	0.30	0.04	0.30	30	0.88 ± 0.03
PMAT $TFSI$ _43	APEG	73	0.48	0.52	0.09	0.43	-	0.89 ± 0.03

**Εικόνα 22: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες τριπολυμερών**

Ακόμη έχουν συντεθεί κατά συστάδες τριπολυμερή με κεντρική συστάδα PEO και πλευρικές συστάδες του μονομερούς με την τεχνική RAFT, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Χρησιμοποιήθηκε PEO με δύο διαφορετικά μοριακά βάρη, ενώ και το μήκος των πλευρικών συστάδων άλλαξε.



**Εικόνα 23: Πορεία σύνθεσης PEO μακρο-CTA και poly(LiMTFSI)-b-PEO-b-poly(LiMTFSI)**

Έγινε μελέτη των θερμικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών καθώς και σύγκριση της επίδραση των χαρακτηριστικών των διαφόρων πολυμερών σε αυτές τις ιδιότητες. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στην παρακάτω εικόνα. (27)

Sample	Total $M_{n,th}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_{n,exp}$ (g mol <sup>-1</sup> )	$D^a$	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$T_m$ (°C) <sup>b</sup>	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$X_c^c$ (%)
PEO <sub>35k</sub> macro-CTA							
<b>PEO 35k</b>	35.0	34.9	1.38	-55.0	64.0	153.0	71.5
poly(LiMTFSI)- <i>b</i> -PEO <sub>35k</sub> - <i>b</i> -poly(LiMTFSI)							
<b>3k-35k-3k</b>	41.0	40.7	1.62	-46.0	60.0	110.1	51.4
<b>6k-35k-6k</b>	47.0	43.4	1.42	-40.0	57.4	100.6	47.0
<b>8k-35k-8k</b>	51.0	47.1	1.16	-31.7	57.7	43.7	20.4
<b>11k-35k-11k</b>	57.0	56.1	1.27	-25.6	54.8	30.5	14.3
<b>13k-35k-13k</b>	61.0	62.2	1.49	-20.0	56.7	1.9	0.4
PEO <sub>8k</sub> macro-CTA							
<b>PEO 8k</b>	8.0	7.1	1.31	-41.0	60.0	140.0	65.4
poly(LiMTFSI)- <i>b</i> -PEO <sub>8k</sub> - <i>b</i> -poly(LiMTFSI)							
<b>2k-8k-2k</b>	12.0	11.0	1.65	-36.4	51.1	53.0	24.8
<b>4k-8k-4k</b>	16.0	13.8	1.48	-33.3	46.7	33.7	15.7
<b>5k-8k-5k</b>	18.0	17.7	1.54	-11.6	-	-	-
<b>8k-8k-8k</b>	24.0	23.6	1.50	7.0	-	-	-
poly(LiMTFSI) <sup>d</sup>	44.0	52.7	1.20	95.0			

<sup>a</sup> SEC-GPC: 40 °C, 0.1 M LiCl in acetonitrile/water mixture (1:4 v/v).

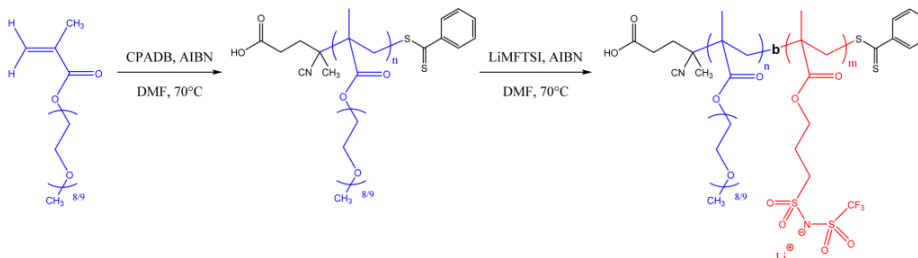
<sup>b</sup> Obtained by DSC.

<sup>c</sup> Calculated as  $\Delta H_m/\Delta H_0$ , where  $\Delta H_0 = 214.0 \text{ J g}^{-1}$  is the value for 100% crystalline PEO, as reported in literature [21].

<sup>d</sup> For comparison.

#### Εικόνα 24: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες τριπολυμερών poly(LiMTFSI)-*b*-PEO-*b*-poly(LiMTFSI)

Σε άλλη εργασία από την ίδια ομάδα έχει συντεθεί και το παρακάτω κατά συστάδες συμπολυμερές Poly(PEGM)-*b*-poly(LiMTFSI). Το μήκος της πρώτης συστάδας διατηρήθηκε σταθερό ενώ αλλάχθηκε αυτό της δεύτερης. Έγινε και εδώ μελέτη των θερμικών και ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών. (28)



#### Εικόνα 25: Πορεία σύνθεσης poly(PEGM)-*b*-poly(LiMTFSI)

sample	PEGM block $M_n$	LiMTFSI block $M_n$	theoretical $M_n$	experimental $M_n$ (PDI) <sup>a</sup>	$\sigma$ at 25 °C (S cm <sup>-1</sup> )	[EO]/[Li]	$T_g$ (°C)
poly(PEGM)	44000	-	44000	23 600 (1.16) <sup>b</sup>	-	-	-62
LiBC-1	44000	7500	51500	25 000 (1.46)	$2.3 \times 10^{-6}$	36	-61
LiBC-2	44000	10000	54000	31 300 (1.48)	$1.5 \times 10^{-6}$	32	-51
LiBC-3	44000	16000	60000	38 300 (1.53)	$1.2 \times 10^{-6}$	18	-41
LiBC-4	44000	44000	88000	68 150 (1.50)	$1.6 \times 10^{-7}$	6	0.6
poly(LiMTFSI)	-	-	44000	52 700 (1.20)	$1.1 \times 10^{-12}$	-	95
RAFT poly(PEGM-r-LiMTFSI) <sup>c</sup>	-	-	88000	80 200 (1.34)	$1.1 \times 10^{-7}$	6	-2
free radical poly(PEGM-r-LiMTFSI) <sup>c</sup>	-	-	-	375 000 (4.75)	$6.7 \times 10^{-10}$	6	10

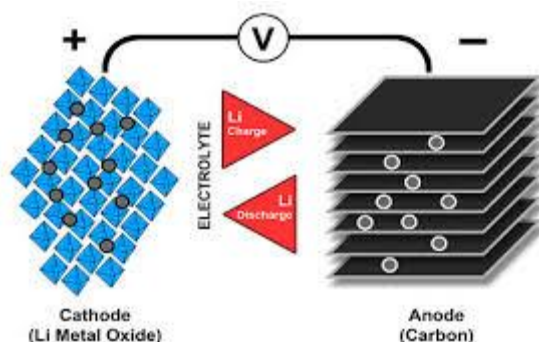
<sup>a</sup>By GPC in 0.1 M LiCl acetonitrile/water mixture (1:4 v/v). <sup>b</sup> $M_n = 35\ 200$ ; PDI = 1.44 by GPC in THF. <sup>c</sup>For comparison: random copolymers of PEGM and LiMTFSI in 1:1 ratio, obtained by RAFT and free radical polymerization, respectively.

#### Εικόνα 26: Ιδιότητες και αναλογίες των κατά συστάδες συμπολυμερών poly(PEGM)-*b*-poly(LiMTFSI)

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι μέχρι τώρα εργασίες εστιάζουν στην μελέτη των ιδιοτήτων των πολυμερών που σχετίζονται με τη χρήση τους ως ηλεκτρολύτες ενώ σε ότι αφορά την σύνθεση πολυμερή με πιο περίπλοκες αρχιτεκτονικές δεν έχουν ακόμα γίνει βήματα. Ενδιαφέρουσα παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι έχουν χρησιμοποιηθεί οι τεχνικές RAFT και NMP. Ο ATRP δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί καθώς ο καταλύτης μετάλλου μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα στην μπαταρία και να επηρεάσει τις μετρήσεις αγωγιμότητας. Φιλοδοξία μας είναι η σύνθεση πολυμερών με περίπλοκη αρχιτεκτονική και η μελέτη των ιδιοτήτων τους.

### 1.8 Αρχή λειτουργίας μπαταρίας

Μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας οι μπαταρίες λιθίου έχουν σημαντικό ρόλο λόγω της υψηλής ειδικής ενέργειας (ενέργεια ανά μονάδα βάρους) και ενεργειακής πυκνότητας (ενέργεια ανά μονάδα όγκου) τους. Από την πρώτη τους εισαγωγή στην αγορά το 1991 οι μπαταρίες ιόντων λιθίου έχουν κυριαρχήσει σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και έχουν προοπτικές χρήσης σε ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα.



Εικόνα 27: Μπαταρία ιόντων λιθίου

Μια μπαταρία αποτελείται από δυο ηλεκτρονικά αγωγίμα ηλεκτρόδια την άνοδο και την κάθοδο τα οποία διαχωρίζονται το ένα από το άλλο από έναν ηλεκτρολύτη. Η λειτουργία του ηλεκτρολύτη ο οποίος είναι μονωτής των ηλεκτρονίων και αγωγός των ιόντων, είναι να διαχωρίσει τα ηλεκτρόνια από τα ιοντικά συστατικά του συστήματος. Ο ηλεκτρολύτης μεταφέρει τα ιοντικά τμήματα στο εσωτερικό του κυκλώματος και αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να περάσουν από το εξωτερικό του.

Η αποθήκευση ενέργειας σε ένα κελί απαιτεί μια χημική αντίδραση η οποία είναι αντιστρεπτή. Κατά την αποφόρτιση η μπαταρία αποδίδει ρεύμα στο εξωτερικό κύκλωμα. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικής δύναμης φόρτισης τα δύο αντιδρώντα της



αντιστρεπτής χημικής αντίδρασης επιστρέφουν πίσω στο ηλεκτρόδιο από το οποίο ξεκίνησαν. (29)

## 1.9 Ηλεκτρολύτες μπαταριών ιόντων λιθίου

### 1.9.1 Υγροί ηλεκτρολύτες

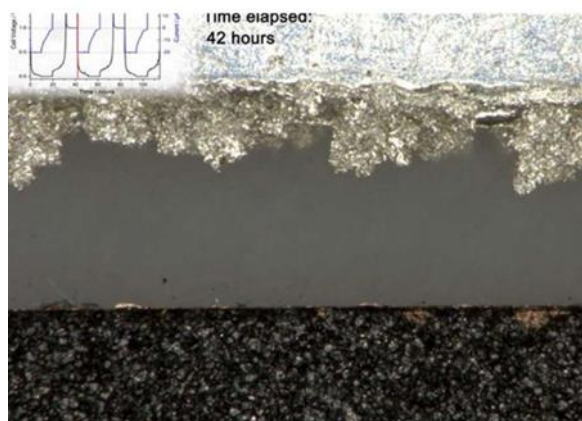
Στα πρώτα συστήματα που μελετήθηκαν, ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν υγροί οργανικοί διαλύτες με επιδιαλυτωμένα άλατα του λιθίου. Συγκεντρώνουν μια πληθώρα χαρακτηριστικών που τους καθιστά μέχρι και σήμερα την κύρια χρησιμοποιούμενη μορφή ηλεκτρολυτών καθώς:

1. έχουν υψηλή διηλεκτρική σταθερά, οπότε διαλυτοποιούν αποτελεσματικά τα άλατα
2. έχουν χαμηλό ιξώδες οπότε δεν παρεμποδίζουν την διάχυση των ιόντων
3. είναι οικονομικοί
4. έχουν υψηλή αγωγιμότητα

Οι υγροί ηλεκτρολύτες στην πλειοψηφία τους είναι εστερικής ή αιθερικής δομής απρωτικοί διαλύτες. Ωστόσο παρουσιάζουν μια σειρά μειονεκτημάτων. Πιο συγκεκριμένα:

1. Είναι τοξικοί και μη φιλικό προς το περιβάλλον.
2. Δεν επιτρέπουν την χρήση μεταλλικού λιθίου, το οποίο προσδίδει μεγάλη ενεργειακή πυκνότητα, ως άνοδο καθώς κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης σχηματίζονται δένδριτες λιθίου καθιστώντας τις μπαταρίες επιρρεπείς σε βραχυκυκλώματα και εκρήξεις.
3. Έχουν κακές μηχανικές ιδιότητες

Τα μειονεκτήματα αυτά γενούν την ανάγκη σύνθεσης νέων, βελτιωμένων ηλεκτρολυτών με τους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες να είναι πολλά υποσχόμενοι.



Εικόνα 28: Σχηματισμός δένδριτών σε μπαταρία με υγρό ηλεκτρολύτη

### 1.9.2 Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes, SPEs)

Για την κατασκευή υψηλής χωρητικότητας μπαταριών για βαριά τύπου εφαρμογές, όπως τα ηλεκτρικά αυτοκίνητα, απαιτούνται πιο σταθεροί και ασφαλείς ηλεκτρολύτες με τους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες να αποτελούν καλή επιλογή. Οι θερμικές ιδιότητες, η χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα και η μηχανική αντοχή των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών είναι πολύ καλύτερες από αυτές των υγρών ηλεκτρολυτών. Οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες επιτρέπουν την ομοιόμορφη απόθεση των ιόντων κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης εξασφαλίζοντας σταθερότητα και υψηλή απόδοση της μπαταρίας. Ακόμη επιτρέπουν λόγω της πλαστικότητας τους την κατασκευή μπαταριών διαφόρων αρχιτεκτονικών. Εξαιτίας όλων αυτών των θετικών χαρακτηριστικών υπάρχει ένα διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτή την κατηγορία ηλεκτρολυτών. Ωστόσο, υπάρχει και μια σειρά προβλημάτων και προκλήσεων που πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου να καθιερωθούν στην αγορά. Αυτές είναι η χαμηλή ιοντική τους αγωγιμότητα και οι δυσκολίες στην διαδικασία κατασκευής τους.

Οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα είναι αυτοί με μήτρα πολυαιθυλενοξειδίου (PEO). Το πολυαιθυλενοξείδιο είναι γνωστό ότι έχει την ικανότητα να διαλύει τα άλατα του λιθίου λόγω των πολικών ατόμων οξυγόνου που φέρει και να επιτρέπει τη διάχυσή τους παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η ιδιότητά του αυτή ήταν αρκετή για να μελετηθεί ως ηλεκτρολύτης σε μπαταρίες λιθίου ενώ κι άλλες του ιδιότητες το έκαναν αρκετά υποσχόμενο υλικό. Ως ιξωδοελαστικό υλικό με στερεή συμπεριφορά δεν επιτρέπει εύκολα την ανάπτυξη δενδριτικών δομών. Ακόμα, μπορεί να παρέχει μηχανική στήριξη ενώ παράλληλα μπορεί να ακολουθήσει τις μεταβολές όγκου κατά τους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης της μπαταρίας. Επίσης πρόκειται για ένα φθινό υλικό. Τέλος, ως στερεό εμφανίζει χημική σταθερότητα και δεν εκλύει αέρια ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας αποτρέποντας έτσι την αύξηση της πίεσης στο εσωτερικό της μπαταρίας.

Σκοπός είναι η σύνθεση υλικών με αγωγιμότητα αντίστοιχη των υγρών ηλεκτρολυτών και σταθερότητα και μηχανικές ιδιότητες αντίστοιχη των πολυμερών. Για να επιτευχθεί αυτό ενσωματώνονται στην μήτρα PEO διάφορα πρόσθετα. Η φύση των προσθέτων αυτών ποικίλει από οργανικούς διαλύτες και πλαστικοποιητές (gel polymer electrolytes), μέχρι πολυμερή και ανόργανα νανοσωματίδια (hybrid polymer electrolytes). Πέραν του PEO και άλλα πολυμερή όπως ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πολυμερική μήτρα με το PEO όμως να κυριαρχεί. (30)

### 1.9.3 Διπλού ιόντος πολυμερικοί ηλεκτρολύτες

Οι συμβατικοί SPE, που σχηματίζονται με ανάμιξη άλατος Li με μια μήτρα πολικού πολυμερούς που διαχωρίζει το άλας λιθίου είναι διπλοί αγωγοί καθώς τόσο τα κατιόντα όσο και τα ανιόντα είναι κινητά. Η κίνηση των ιόντων λιθίου αποτελεί μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού ιοντικού ρεύματος. Μπορεί να είναι τόσο χαμηλό

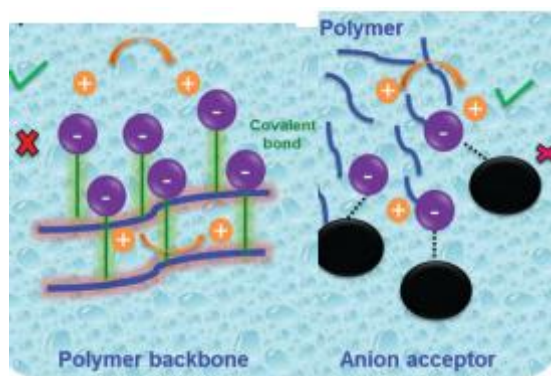
όσο 20-30% υποδηλώνοντας μεγάλη συνεισφορά από το ανιόν, το οποίο οδηγεί σε έντονες βαθμίδες συγκέντρωσης με συσσώρευση των ανιόντων στο ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Αυτό μπορεί να έχει επιβλαβή αποτελέσματα, όπως αντίστροφη πόλωση της μπαταρίας και αύξηση της αντίστασης των ηλεκτρολυτικών κελιών, αργούς ρυθμούς φόρτισης και εκφόρτισης, περιορισμένη διάρκεια ζωής των κελιών και γρήγορη ανάπτυξη δενδριτών. Λύση στα παραπάνω προβλήματα έρχεται να δώσει η σύνθεση αγωγών μονού λιθιακού ιόντος.

#### 1.9.4 Μονολιθιακοί στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Single Lithium Ion Conducting –Solid Polymer Electrolytes, SLIC-SPEs)

Όπως αναφέρθηκε οι SLIC-SPEs έρχονται να λύσουν τα προβλήματα των διπλού ιόντος ηλεκτρολυτών ακινητοποιώντας ουσιαστικά τα ανιόντα. Έχουν υιοθετηθεί δύο προσεγγίσεις για τη μείωση της κινητικότητας των ανιόντων.

- 1) Ο ένας είναι η ενσωμάτωση του ανιόντος ως μέρος μιας πολυμερούς πλευρικής αλυσίδας. Εάν τα ανιόντα είναι χημικώς δεσμευμένα, ο αριθμός μεταφοράς τους θα είναι πρακτικά μηδέν και μόνο το κατιόν λιθίου ( $\text{Li}^+$ ) θα έχει την δυνατότητα κίνησης.
- 2) Η δεύτερη μέθοδος είναι η αναστολή της κινητικότητας του ανιόντος χρησιμοποιώντας παγίδες ανιόντων.

Διάφορες χημικές δομές έχουν σχεδιαστεί και συντεθεί τα τελευταία χρόνια για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των SLIC-SPEs με την έρευνα να βρίσκεται ακόμα σε εξέλιξη. (2)



Εικόνα 29: Οι δύο μέθοδοι μείωσης της κινητικότητας των ανιόντων

#### 1.9.5 Πολυμερικοί ηλεκτρολύτες γέλης (Gel Polymer Electrolytes)

Τελευταία κατηγορία ηλεκτρολυτών στην οποία θα γίνει αναφορά είναι οι πολυμερικοί ηλεκτρολύτες γέλης. Η τεχνολογία αυτή αποτελεί τον κοινό τόπο μεταξύ

στερεών και υγρών ηλεκτρολυτών καθώς συντίθενται με ανάμειξη των δύο. Στους ηλεκτρολύτες αυτούς, η ιοντική αγωγιμότητα συντελείται τόσο μέσω του διαλύτη όσο και μέσω της πολυμερικής μήτρας, επιτυγχάνοντας υψηλές αγωγιμότητες ενώ, παράλληλα διατηρούν μία δομική σταθερότητα. Στον αντίποδα, λόγω της παρουσίας διαλύτη διατηρούνται κάποια μειονεκτήματα η σταδιακή κατάρρευση της γέλης λόγω του διαχωρισμού του διαλύτη από το πολυμερές, η απελευθέρωση αερίων, η τοξικότητα και ο κίνδυνος σχηματισμού δενδριτών. Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες και δη οι μονού λιθιακού ιόντος μπορούν να συγκεντρώσουν όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά για να αποτελέσουν το σημείο αναφοράς για την κατασκευή μπαταριών που θα καλύπτουν τις ολοένα αυξανόμενες ανάγκες μας. (31)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**

### **ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ**

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό και την θερμική ανάλυση των πολυμερών είναι: Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).

#### **2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography)**

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

για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής των μοριακών βαρών.

Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) όπου το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Οι στήλες είναι κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδεις υλικό (πορώδεις μονόλιθοι poly(styrene-co-divinylbenzene)) μεγάλου εύρους πόρων (περίπου 60-107 Å). Σημειώνεται ότι το υλικό αυτό έχει ισχυρούς σταυροειδείς δεσμούς για να μη διαλύεται στο φέροντα διαλύτη. Τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο μπορούν να περνούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο και να εισχωρούν μέσα στους πόρους των κόκκων, οπότε εκλούνται αργότερα σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, που αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους και εκλούνται νωρίτερα. Έτσι, επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους ή καλύτερα ανάλογα με τον υδροδυναμικό όγκο τους. Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Ο πιο συνηθισμένος είναι ο ανιχνευτής DRI (Differential Refractometer Index) που βασίζεται στη μεταβολή του δείκτη διάθλασης του διαλύτη και του διαλυμένου πολυμερούς, όμως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι ανιχνευτές όπως φασματοσκοπικός ανιχνευτής UV, ιξωδομετρικός ανιχνευτής ή ανιχνευτής σκέδασης.

Η χρωματογραφία SEC αποτελεί έμμεση μέθοδο προσδιορισμού και για να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα χρειάζεται προσεκτική βαθμονόμηση. Η βαθμονόμηση γίνεται μετρώντας το χρόνο έκλουσης προτύπων πολυμερών γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής και ορισμένης αρχιτεκτονικής. Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς  $\log M_w$  συναρτήσει του όγκου έκλουσης από την οποία ο υπολογιστής υπολογίζει αυτόματα τα μέσα μοριακά βάρη του αγνώστου πολυμερούς.

Για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος θα πρέπει το άγνωστο δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα δείγματα με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση. Και αυτό γιατί ο διαχωρισμός γίνεται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό όγκο. Ο υδροδυναμικός όγκος εκφράζει το χώρο που καταλαμβάνει ένα μόριο όταν είναι διαλυμένο σε ένα διαλύτη και εξαρτάται άμεσα από την αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Έτσι, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στις περιπτώσεις των μιγμάτων ομοπολυμερών, στα συμπολυμερή, στα διακλαδισμένα και στα αστεροειδή. Βέβαια, οποιαδήποτε και αν είναι τα πρότυπα βαθμονόμησης, δεν επηρεάζεται η κατανομή μοριακών βαρών, η οποία θεωρείται σε κάθε περίπτωση αξιόπιστη. (32)

## 2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους ανάλυσης και χρησιμοποιείται ευρέως σε όλους τους κλάδους της χημείας. Ένα φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του μορίου. Ο κάθε

πυρήνας συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα, διότι τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία που τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο κάθε πυρήνας να “αισθάνεται” διαφορετικό πεδίο από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό πεδίο. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Η πρώτη σημαντική πληροφορία που παίρνουμε από ένα φάσμα είναι η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους. Η επόμενη σημαντική πληροφορία είναι το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο μόριο. Στα φάσματα των πολυμερών εμφανίζονται πιο ευρείες κορυφές απ’ ότι αυτές των μικρών μορίων και αυτό οφείλεται στο μεγάλο αριθμό των ομοειδών γειτονικών πυρήνων. (33)

Στο χώρο των πολυμερών, το NMR αποτελεί επίσης ένα πολύτιμο εργαλείο. Χρησιμοποιείται καταρχάς στη διευκρίνιση της στερεοχημείας ενός πολυμερούς όπως για παράδειγμα στην εκτίμηση των διάφορων μικροδομών (τακτικότητα). Κατόπιν, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μέτρηση της απόδοσης ενός πολυμερισμού. Συγκρίνοντας τα εμβαδά των χαρακτηριστικών κορυφών του πολυμερούς και του μονομερούς, μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό μετατροπής ενός πολυμερισμού. Για τα συμπολυμερή, από το λόγο των εμβαδών των κατάλληλων κορυφών, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύστασή τους. (34)

Πολύ σημαντική είναι επίσης η συμβολή του NMR στην ανάλυση των ακραίων ομάδων. Αποτελεί ίσως, τον ευκολότερο τρόπο υπολογισμού του μοριακού βάρους  $M_n$  ενός πολυμερούς, όταν δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των κορυφών των ακραίων ομάδων και των μονομερικών μονάδων. Συγκρίνοντας το εμβαδό αυτών των δύο κορυφών, υπολογίζουμε το βαθμό πολυμερισμού και κατόπιν υπολογίζουμε το μοριακό βάρος. Βέβαια, οι κορυφές των ακραίων ομάδων δεν είναι συχνά εμφανείς στα φάσματα NMR, κυρίως όταν το πολυμερές έχει μεγάλο μοριακό βάρος.

Στον πολυμερισμό RAFT, η φασματοσκοπία NMR με την ανάλυση των ακραίων ομάδων, έχει βοηθήσει ιδιαίτερα στη διευκρίνιση του μηχανισμού. Τα προϊόντα του πολυμερισμού RAFT περιέχουν ακραίες θειοκαρβονυλθείο ομάδες οι οποίες εμφανίζονται συνήθως σε καθαρές περιοχές του φάσματος.

Τέλος μπορεί να γίνει έλεγχος της σταθερότητας της ομάδας Z και υπολογισμός της ζωντάνιας του συστήματος εφόσον υπάρχουν καθαρές κορυφές τόσο για την Z όσο και την R ομάδα. Κάποιες φορές, στον πολυμερισμό RAFT είναι βοηθητικό και το φάσμα  $^{13}\text{C}$  NMR (ή και άλλων πυρήνων) όμως παρουσιάζει μικρότερη ευαισθησία και οι κορυφές θειοκαρβονυλίου βρίσκονται συνήθως έξω από το πεδίο συνηθισμένης σάρωσης.

### 2.3 Θερμική Ανάλυση

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι ένα σύνολο τεχνικών με τις οποίες μετράται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο. Ουσιαστικά, οι

τεχνικές αυτές δείχνουν τί παθαίνει ένα πολυμερές όταν θερμαίνεται. Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να εκκινήσουν μια ποικιλία χημικών και φυσικών διεργασιών σε πολυμερικά συστήματα, όπως η θερμική αποικοδόμηση, η κρυστάλλωση και η υαλώδης μετάπτωση. Από τη φύση τους οι διεργασίες αυτές χαρακτηρίζονται από πολύπλοκες κινητικές. Η συνολική ή μακροσκοπική κινητική αυτών των διεργασιών διερευνάται εύκολα με τη χρήση των τεχνικών αυτών.

Οι θερμικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον ποιοτικό έλεγχο ενός προϊόντος, ως ανάλυση ρουτίνας ή για τον προσδιορισμό κάποιων ιδιοτήτων όπως η θερμική αντοχή σε ένα νέο υλικό. Οι μέθοδοι αυτοί είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς, διότι είναι απλές, σχετικά γρήγορες και αξιόπιστες. Απαιτείται ελάχιστη ποσότητα δείγματος το οποίο αναλύεται όπως είναι, χωρίς καμία χημική διεργασία πριν τη μέτρηση. Η οργανολογία των μεθόδων αυτών έχει αναπτυχθεί ικανοποιητικά ώστε να υπάρχει και δυνατότητα αυτοματισμού.

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

### **2.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)**

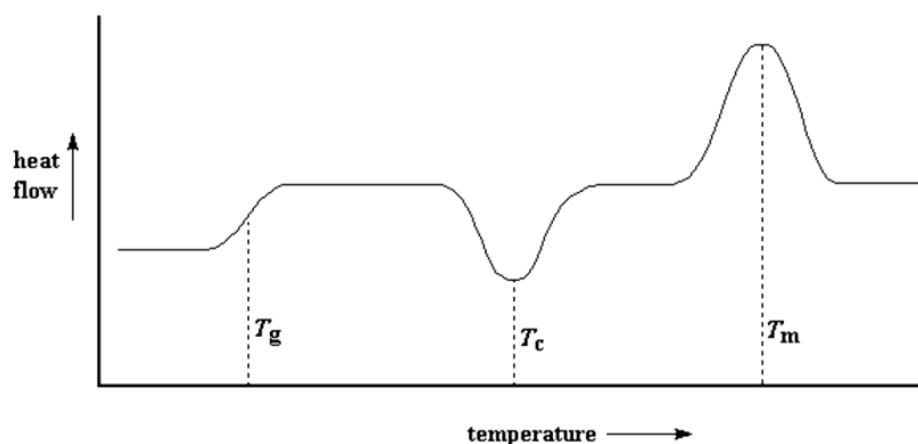
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ίσως πιο συχνά. Πρόκειται για μια ποσοτική μέθοδο που χρησιμοποιείται στο χώρο των πολυμερών κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ , των σημείων ζέσεως και τήξεως, της θερμικής αντοχής και του βαθμού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

Στη μέθοδο αυτή μετράται η διαφορά της ροής της θερμότητας προς το δείγμα, που τοποθετείται σε μια ειδική κάψα, και προς μία άδεια κάψα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, καθώς και οι δύο αυτές κάψες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης. Θερμαίνουμε δηλαδή, ξεχωριστά το δείγμα και την άδεια κάψα με τέτοιο τρόπο ώστε και στα δύο να είναι ίδια η θερμοκρασία ή ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Για να επιτευχθεί αυτό, διαφορετικά ποσά θερμότητας θα ρέουν προς το δείγμα και προς την άδεια κάψα, των οποίων τη διαφορά μετρά το όργανο. Η ροή θερμότητας  $q/t$  μπορεί να μεταφραστεί σε θερμοχωρητικότητα  $C_p$  από τη σχέση:

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

Η μαθηματική αυτή σχέση μας δείχνει ότι η θερμοχωρητικότητα είναι ίση με το πηλίκο της ροής θερμότητας προς το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Συνεπώς, το DSC μπορεί να υπολογίσει τη θερμοχωρητικότητα μιας ουσίας, η οποία θα είναι ανάλογη της ροής θερμότητας. Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου

λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν συνήθως τη μορφή ενός διαγράμματος (θερμογράφημα), όπως αυτό που δίνεται παρακάτω.



Εικόνα 30: Τυπικό θερμογράφημα DSC

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

Όπως βλέπουμε στο παραπάνω διάγραμμα, η πρώτη απότομη αύξηση της ροής θερμότητας άρα και της θερμοχωρητικότητας θα υποδεικνύει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ . Απότομη μείωση της ροής της θερμότητας υποδηλώνει ότι συμβαίνει κάποιο εξώθερμο γεγονός στο υπό εξέταση δείγμα και γι' αυτό δεν έχει ανάγκη να του προσφερθεί επιπλέον θερμότητα από το όργανο. Η μείωση αυτή θα υποδεικνύει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  ενός κρυσταλλικού υλικού. Τέλος, απότομη αύξηση της ροής της θερμότητας υποδηλώνει ότι συμβαίνει κάποιο ενδόθερμο γεγονός, οπότε θα υποδεικνύει το σημείο τήξεως  $T_m$  του υπό εξέταση δείγματος. Σημειώνεται ότι η μέθοδος αυτή μετράει διαφορά στη ροής θερμότητας, δηλαδή μεταβολή της ενέργειας, και όχι μεταβολή της θερμοκρασίας. Αυτό είναι πολύ σημαντικό, γιατί η υπάρχουσα οργανολογία μπορεί να μετρήσει με μεγαλύτερη ακρίβεια την ενέργεια από τη θερμοκρασία, οπότε οι μετρήσεις είναι πιο αξιόπιστες.

### 2.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA)

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

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη πολυμερών. Τα διαγράμματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποικοδόμησης των διαφόρων πολυμερικών υλικών. Το κάθε



είδος πολυμερούς έχει χαρακτηριστικό διάγραμμα αποσύνθεσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ο χαρακτηρισμός πολυμερών μέσω της σύγκρισης με αυτά τα χαρακτηριστικά μοτίβα αποικοδόμησης. Επιπλέον, με την μέθοδο TGA μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του οργανικού ή ανόργανου περιεχομένου ενός πολυμερούς, από τη μάζα του στερεού υπολείμματος μετά την θέρμανση του πολυμερούς.

Οι μετρήσεις, με τη βοήθεια του κατάλληλου λογισμικού που συνοδεύει το όργανο, παίρνουν τη μορφή ενός θερμογραφήματος, όπου απεικονίζεται η μεταβολή της μάζας των δειγμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το θερμογράφημα αυτό μπορούμε άμεσα να δούμε το βάρος του στερεού υπολείμματος και να προσδιορίσουμε άμεσα την περιεκτικότητα του πολυμερούς στο συγκεκριμένο υλικό. Από τη μελέτη του προκύπτουν ακόμα πληροφορίες που αφορούν τη θερμική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τέτοιες πληροφορίες είναι η θερμοκρασία έναρξης και λήξης της αποικοδόμησης, αλλά και το σημείο στο οποίο παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής της μάζας. (32)

#### **2.4 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία**

Η απορρόφηση στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, τα δε φάσματα υπέρυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους. Ένα μόριο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής του υπέρυθρου όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μίας δονητικής μετάβασης του μορίου. Η ακτινοβολία αυτή απορροφάται με την προϋπόθεση ότι το μόριο περιέχει ένα δίπολο που πάλλεται με συχνότητα ίση με αυτή του παλλομένου ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος κύματος. Δηλαδή, ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο όταν η διπολική του ροπή μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης. Σε αντίθετη περίπτωση, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μμεγαλύτερη είναι η μμεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Η περιοχή της υπέρυθρου ακτινοβολίας εκτείνεται από την περιοχή του ορατού μέχρι των μμικροκυμάτων, 0.75-1000 μm. Για το χαρακτηρισμό του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος ( $\lambda$  σε μm) και συχνότητας (σε  $\text{cm}^{-1}$ , διαφορά από τη συνήθη συχνότητα  $\nu$  σε Hz ή  $\text{s}^{-1}$ ). Η περιοχή της υπέρυθρου ακτινοβολίας υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο (0.75-2.5 μm, 13300-4000), τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο (2.5-25 μm, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο (25-1000 μm, 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Η θεμελιώδης περιοχή είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη στη χημεία, υποδιαιρείται δε στην περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (2.5-8 μm, 4000-1250  $\text{cm}^{-1}$ ), και στην περιοχή των αποτυπωμάτων (8-25 μm, 1250-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Η περιοχή από 4000  $\text{cm}^{-1}$  έως 2500  $\text{cm}^{-1}$  αντιστοιχεί σε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις, επιμήκυνσεις (τάσεις) των απλών δεσμών N-H, C-H, και O-H. Οι δεσμοί N-H και O-H απορροφούν στην περιοχή 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ ο δεσμός C-H απορροφά γύρω στα 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Στην περιοχή 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης(τάσης) του τριπλού δεσμού. Στην περιοχή από 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί. Οι καρβονυλικές ομάδες απορροφούν γενικά στην περιοχή μεταξύ 1680 και 1750  $\text{cm}^{-1}$ , ενώ η επιμήκυνση του δεσμού των αλκενίων συμβαίνει συνήθως σε μια περιορισμένη

περιοχή μεταξύ 1640 και 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Η περιοχή κάτω από τα 1500  $\text{cm}^{-1}$  είναι περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις που οφείλονται σε μια ποικιλία δεσμών όπως C-C, C-O, C-N, C-X107. Η φασματοσκοπία IR αποτελεί ένα γρήγορο και εύκολο εργαλείο κυρίως ποιοτικού προσδιορισμού των πολυμερών μέσω της αναγνώρισης χαρακτηριστικών τους ομάδων.

## 2.5 Φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας μελετά την αλληλεπίδραση μεταξύ της ύλης και μιας πηγής ενέργειας διαφορετικής από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους και του μοριακού τύπου μιας ένωσης. Σε ένα φασματόμετρο μάζας, μια ένωση αρχικά εξατμίζεται και μετατρέπεται σε ιόντα τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ανιχνεύονται. Η πιο συνηθισμένη τεχνική ιοντισμού περιλαμβάνει τον βομβαρδισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Αυτά μεταφέρουν ένα αξιοσημείωτο ποσό ενέργειας, συνήθως περίπου στα 70 ηλεκτρονιοβολτ (eV). Όταν ένα ηλεκτρόνιο υψηλής ενέργειας συγκρουστεί με το μόριο ένα από τα ηλεκτρόνια του μορίου αναγκάζεται να απομακρυνθεί. Αυτή η τεχνική, που ονομάζεται ιοντισμός με πρόσκρουση ηλεκτρονίων, παράγει ένα ενδιάμεσο υψηλής ενέργειας που είναι συγχρόνως ρίζα και κατιόν. Είναι μια ρίζα επειδή έχει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και είναι ένα κατιόν επειδή φέρει θετικό φορτίο λόγω της απώλειας του ενός ηλεκτρονίου. Η μάζα του ηλεκτρονίου που απομακρύνεται θεωρείται αμελητέα σε σύγκριση με τη μάζα του μορίου, έτσι η μάζα της κατιοντικής ρίζας είναι ουσιαστικά ισοδύναμη με τη μάζα του αρχικού μορίου. Αυτή η κατιοντική ρίζα, που συμβολίζεται με  $(M)^+$ , καλείται μοριακό ιόν ή μητρικό ιόν. Το μοριακό ιόν είναι συχνά πολύ ασταθές και θραυσματοποιείται παράγοντας δύο διακριτά θραύσματα. Συνήθως, το ένα θραύσμα φέρει το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, ενώ το άλλο φέρει το φορτίο. Με αυτό τον τρόπο, η διαδικασία του ιοντισμού παράγει πολλά διαφορετικά κατιόντα: το μοριακό ιόν, καθώς και πολλά διαφορετικά θραύσματα καρβοκατιόντων. Όλα αυτά τα ιόντα επιταχύνονται και στη συνέχεια οδηγούνται μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, όπου εκτρέπονται ακολουθώντας καμπύλες διαδρομές. Τα αφόρτιστα θραύσματα που είναι ρίζες δεν εκτρέπονται από το μαγνητικό πεδίο και επομένως δεν ανιχνεύονται από το φασματόμετρο μάζας. Μόνο το μοριακό ιόν και τα ιοντικά θραύσματα εκτρέπονται. Τα μικρότερα ιόντα εκτρέπονται περισσότερο από τα μεγαλύτερα ενώ τα ιόντα με πολλαπλά φορτία εκτρέπονται περισσότερο από τα ιόντα με φορτίο +1. Με αυτό τον τρόπο, τα ιόντα διαχωρίζονται ανάλογα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους ( $m/z$ ). Το φορτίο  $z$  των περισσότερων ιόντων είναι +1 και επομένως το  $m/z$  μετρά ουσιαστικά τη μάζα ( $m$ ) κάθε ιόντος. Στη συνέχεια δημιουργείται ένα γράφημα που ονομάζεται φάσμα μάζας και δείχνει τη σχετική αφθονία (σχετική ένταση) κάθε ιόντος που ανιχνεύθηκε. Η υψηλότερη κορυφή, στην οποία αποδίδεται το 100 %, ονομάζεται βασική κορυφή. Το ύψος κάθε άλλης κορυφής περιγράφεται στη συνέχεια σε σχέση με το ύψος της βασικής κορυφής. (35)

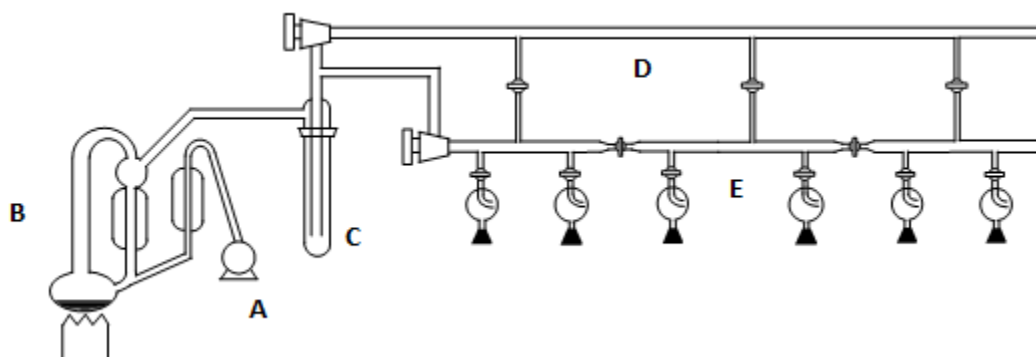
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι πολυμερισμοί που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με ριζικό πολυμερισμό αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας (RAFT). Αυτού του είδους ο πολυμερισμός είναι ευαίσθητος στο οξυγόνο, άρα αυτό πρέπει να απομακρύνεται. Αντίθετα, μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό την παρουσία υγρασίας, ακόμα και νερού. Στην παρούσα εργασία οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν υπό κενό, απουσία οξυγόνου και υγρασίας, για τον μέγιστο έλεγχο.

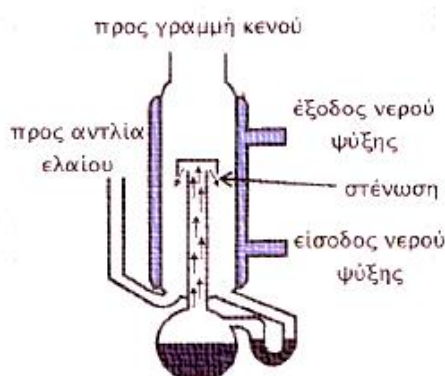
#### 3.1 Τεχνική υψηλού κενού

Η τεχνική υψηλού κενού έχει ως στόχο της απουσία ατμοσφαιρικών προσμείξεων (υγρασία, οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα) οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα κατά την πειραματική πορεία, μέσω της πραγματοποίησης μη επιθυμητών αντιδράσεων και τερματισμών. Η τεχνική αυτή επιτυγχάνεται μέσω κατάλληλης διάταξης (γραμμή υψηλού κενού), η οποία αναπαριστάται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 31: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού (A) αντλία κενού, (B) αντλία διαχύσεως υδραγύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου, (D,E) το άνω και κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από τα εξής βασικά μέρη. Μια αντλία ελαίου, την αντλία διαχύσεως υδραργύρου, τον θερμομανδύα, την παγίδα υγρού αζώτου, καθώς και το άνω και κάτω γυάλινο τμήμα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού.



**Εικόνα 32: Αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου**

Μέσω της αντλίας ελαίου δημιουργείται το αρχικό κενό ( $10^{-1}$  mmHg), έτσι ώστε να ξεκινήσει η απόσταξη του υδραργύρου, ο οποίος βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε υψηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται σε ψυκτήρα, στον οποίο ρέει νερό βρύσης, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας διαχύσεως όπου και επαναποστάζει. Τελικά επιτυγχάνεται υψηλό κενό ( $10^{-6}$  mmHg). Στην παγίδα υγρού αζώτου συμπυκνώνονται τα διάφορα πτητικά συστατικά του συστήματος, προστατεύοντας την αντλία διαχύσεως και ελαίου από την ανάμιξη του Hg και του ελαίου με ανεπιθύμητα συστατικά οδηγώντας στη μη σωστή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού. Με κατάλληλες στρόφιγγες υψηλού κενού το κενό διατηρείται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής, ενώ καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη χρήση διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των επιθυμητών συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού κατά τις διάφορες πειραματικές πορείες.

Οι διάφορες συσκευές που χρησιμοποιούνται πριν την οποιαδήποτε πειραματική διαδικασία πρέπει να ελέγχονται για την ύπαρξη πιθανών μικροοπών, που θα επέτρεπε την εισαγωγή υγρασίας ή οξυγόνου σε αυτές. Αυτό θα είχε ανεπιθύμητα αποτελέσματα τόσο για την πειραματική πορεία και τα αντιδραστήρια, όσο και για τον υδράργυρο (πιθανή οξείδωση). Επιπλέον, η μηχανική αντλία μπορεί να υποστεί βλάβη αν μεγάλες ποσότητες αέρα εισρεύσουν σε αυτή για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο έλεγχος για την ύπαρξη μικροοπών γίνεται με τη βοήθεια σπινθηριστή-πηνίου (tesla-coil). Όταν το πλησιάσουμε στη συσκευή ο ήχος προδίδει την ύπαρξη κενού ή αέρα. Κατά τη διαδικασία της απόσταξης σε υψηλό κενό, το προς απόσταξη υγρό θερμαίνεται ελαφρώς, ενώ αναδεύεται καλά και σταθερά. Ταυτόχρονα, η

συσκευή στην οποία θα καταλήξει το υγρό ψύχεται εξωτερικά με υγρό άζωτο (-196 °C) ή με λουτρό ισοπροπανόλης - υγρού αζώτου (- 78 °C).

### **3.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων**

#### **Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας**

Ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk. Φυλάσσεται στο ψυγείο στους -20 °C για μια περίπου εβδομάδα.

#### **Διμεθυλοφορμαμίδιο**

Το διμεθυλοφορμαμίδιο τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη με κόσκινα διαμέτρου 4 angstrom για δέσμευση των παραγόμενων κατά την διάσπαση του αμινών. Κατόπιν μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk.

#### **Οξάλουλο χλωρίδιο**

Το οξάλουλο χλωρίδιο μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη, αποστάχθηκε και αποθηκεύτηκε υπό κενό σε βαθμονομημένο κύλινδρο με στρόφιγγα.

#### **Τριαιθυλαμίνη**

Η τριαιθυλαμίνη τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώθηκε και αποστάχθηκε σε φιάλη Schlenk.

#### **Αζωδισοβούτηλο νιτρίλιο (AIBN)**

Το AIBN ανακρυσταλλώθηκε από μεθανόλη, διηθήθηκε και στεγνώθηκε στη γραμμή κενού και αποθηκεύτηκε στους -20 °C.

#### **Διβίνυλο βενζόλιο (DBV)**

Το διβίνυλο βενζόλιο τοποθετήθηκε σε σφαιρική φιάλη παρουσία κονιορτοποιημένου  $\text{CaH}_2$  και παρέμεινε υπό ανάδευση για μία νύχτα. Ακολούθως διαβιβάστηκε από στήλη βασικής αλουμίνας προς κατακράτηση των παρεμποδιστών, συλλέχθηκε σε vial και χρησιμοποιήθηκε άμεσα.

Τα υπόλοιπα αντιδραστήρια: άλας του 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικού καλίου, τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο, ανθρακικό κάλιο, υπερχλωρικό λίθιο, διχλωρομεθάνιο, ακετονιτρίλιο, όξινο ανθρακικό νάτριο, υδροχλωρικό οξύ, δευτεριομένο διμέθυλο σουλφοξείδιο και ο CTA 2-κυανο-2-προπυλ βενζοδιθειοεστέρας χρησιμοποιήθηκαν όπως αγοράστηκαν.

### 3.3 Σύνθεση μονομερούς

Σε δίλιαιμη σφαιρική φιάλη με στρόφιγγα αποστάζονται 50 mL ακετονιτρίλιο, 4.16 mL (48.5 mmol) οξάλιο χλωρίδιο και τίθενται προς ανάδευση. Σε σφαιρική αποστάζονται 0.85 mL (10.9 mmol) διμεθυλοφορμαμίδιο και ακολουθεί προσθήκη του στο παραπάνω διάλυμα σε παγόνερο. Αφήνεται για μια ώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Με την προσθήκη του διμεθυλοφορμαμιδίου το διάλυμα αποκτά αμέσως κίτρινη χροιά λόγω του σχηματισμού του αντιδραστηρίου Vielsmer-Haack.



Εικόνα 33: Σύνθεση αντιδραστηρίου Vilsmer-Haack

Ακολουθεί προσθήκη του 8.3 g (33.7 mmol) άλατος του 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικού καλίου. Κατά την προσθήκη του άλατος παρατηρείται έντονος αφρισμός λόγω της απελευθέρωσης μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) ενώ παράλληλα παράγεται χλωριούχο κάλιο ( $\text{KCl}$ ) το οποίο καταβυθίζεται. Αφήνεται υπό ανάδευση για 3 ώρες σε παγόνερο και κατόπιν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το διάλυμα βρίσκεται υπό ροή αργού για την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων.

Για την προετοιμασία του διαλύματος του αμιδίου εντός του glove box ζυγίζονται 5.1 g (34.2 mmol) τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) και μεταφέρονται σε σφαιρική με στρόφιγγα, ανεβάζετε στην γραμμή και αποστάζονται 11.5 mL (82.5 mmol) τριαιθυλαμίνη (TEA) και 17 mL ακετονιτρίλιου. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί το αμίδιο και να γίνει ομογενές και κατόπιν προστίθεται στάγδιν στο διάλυμα του άλατος του 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικού καλίου. Η προσθήκη γίνεται στους  $0^\circ\text{C}$ . Αφήνεται υπό ανάδευση για μια ώρα στους  $0^\circ\text{C}$  και κατόπιν για 15 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά την προσθήκη του αμιδίου παράγεται αέριο υδροχλώριο ( $\text{HCl}$ ) το οποίο δεσμεύεται από την αμίνη σχηματίζοντας άλας το οποίο καταβυθίζεται ( $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ ). Το διάλυμα βρίσκεται καθ' όλη την διαδικασία υπό ροή αργού.

Ακολουθεί διήθηση με πτυχωτό Buchner προς απομάκρυνση των αλάτων ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NEt}_3\cdot\text{HCl}$ ) και εκπλήσσεις του διηθήματος με ακετονιτρίλιο ( $\text{MeCN}$ ). Το διάλυμα συμπυκνώνεται προς απομάκρυνση του διαλύτη και της περίσσιας τριαιθυλαμίνης οπότε και παίρνουμε ως προϊόν τριαιθυλαμωνιο-3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμυδπροπυλμεθακρυλικό ( $\text{MASTFSI NEt}_3^+$ ). Διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) και ακολουθούν τέσσερις εκχυλίσεις

με όξινο ανθρακικό νάτριο ( $\text{NaHCO}_3$ , 4% w/v) και τέσσερις με υδροχλωρικό οξύ (1M).



**Εικόνα 34:  $\text{MASTFSINEt}_3^+$  διαλυμένο σε διχλωρομεθάνιο**

Το διχλωρομεθάνιο συμπυκνώνεται και το προϊόν διαλύεται σε ακετονιτρίλιο. Κατόπιν προστίθενται 5.1 g (37 mmol) ανθρακικού καλίου ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες προς παραγωγή του μονομερούς. Κατά την διάρκεια της προσθήκης του καλίου το διάλυμα αποκτά έντονη μυρωδιά λόγω της απομάκρυνση της τριαιθυλαμίνης. Ακολουθεί διήθηση της περίσσειας του ανθρακικού καλίου, εκκλήσεις με ακετονιτρίλιο και συμπύκνωση του ακετονιτρίλιου. Το στερεό διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο και ανακρυσταλλώνεται. Αφέθηκε στους  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  για 3 ώρες, διηθήθηκε και αφέθηκε για στέγνωμα στο φούρνο κενού. Το προϊόν ελήφθη σαν λευκό στερεό. Ζυγίστηκαν 6.4 g (16.9 mmol, απόδοση 50%) άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθουρομεθανοσουλφονυλ) ιμιδπροπυλμεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK).

### 3.4 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΙ

#### 3.4.1 Πολυμερισμός MASTFSIK

Το μονομερές που συντέθηκε πολυμερίστηκε με την τεχνική RAFT. Ο 2-κυανο-2-προπυλ βενζοδιθειοεστέρας χρησιμοποιήθηκε ως CTA και το αζωδισοβουτύλιο νιτρίλιο ως απαρχητής. Και τα δύο διαλύθηκαν σε διμεθυλοφορμαμίδιο προς παρασκευή διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης και αποθηκεύτηκαν στους  $3\text{ }^\circ\text{C}$  και  $20\text{ }^\circ\text{C}$  αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, 35 mg (0.16 mmol) CTA διαλύθηκαν σε 1 ml διμεθυλοφορμαμιδίου προς παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης  $1.58 \cdot 10^{-4}$  mol/mL και 25 mg (0.15 mmol) αζωδισοβουτύλιο νιτρίλιο διαλύθηκαν σε 1ml διμεθυλοφορμαμιδίου προς παρασκευή διαλύματος  $1.52 \cdot 10^{-4}$  mol/mL. Σε φιαλίδιο ζυγίστηκαν 500 mg (1.3 mmol) μονομερούς και ακολούθως προστέθηκαν 158  $\mu\text{L}$  διαλύματος CTA, 19.7  $\mu\text{L}$  διαλύματος αζωδισοβουτηλονιτρίλιο καθώς και 1ml διμεθυλοφορμαμιδίου που μόλις αποστάχθηκε. Το μίγμα αφέθηκε για λίγα λεπτά προκειμένου να διαλυθεί το μονομερές και να γίνει ομογενές. Ακολούθως μεταφέρθηκε σε ειδική γυάλινη συσκευή. Η συσκευή συνδέθηκε στη γραμμή κενού και ακολούθησαν τέσσερις κύκλοι ψύξης και απαέρωσης. Με τη χρήση φλόγας η συσκευή κλείστηκε υπό κενό και αφέθηκε να πολυμεριστεί σε ελαιολουτρο θερμοστατημένο στους  $70\text{ }^\circ\text{C}$  υπό διαρκή ανάδευση. Για τον τερματισμό του

πολυμερισμού η συσκευή ψύχθηκε με κρύο νερό και ανοίχτηκε στον αέρα. Μικρές ποσότητες για NMR και GPC ελήφθησαν από κάθε διάλυμα. Μια σειρά πειραμάτων με σκοπό την κινητική μελέτη του πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε. Όλες οι παράμετροι κρατήθηκαν ίδιες (συγκέντρωση, ποσότητες αντιδραστηρίων,  $\text{mol}_{\text{CTA}}/\text{mol}_{\text{AIBN}}=10/1$ ) με εξαίρεση τον χρόνο πολυμερισμού.

Διεξήχθη επιπλέον μια σειρά πειραμάτων με διαφορετικούς σκοπούς το καθένα. Τα δύο με σκοπό την σύνθεση πολυμερών μικρότερου και μεγαλύτερου μοριακού βάρους από αυτό της κινητικής μελέτης.

Ακόμη πραγματοποιήθηκε πείραμα στο οποίο η ποσότητα του απαρχητή ήταν η μισή σε σχέση με αυτή στην κινητική μελέτη, ενώ πραγματοποιήθηκε και πείραμα χωρίς προσθήκη απαρχητή.

Τέλος πραγματοποιήθηκε πείραμα για να διαπιστωθεί ο βαθμός έλεγχου του πολυμερισμού. Καθαρό PMASTFSIK χρησιμοποιήθηκε ως μακρο-CTA. Πιο συγκεκριμένα 50mg (0.0025mmol) PMASTFSIK, 100 mg (0.26 mmol) μονομερούς (MASTFSIK), 2  $\mu\text{L}$  ( $3 \cdot 10^{-4}$  mmol) διαλύματος αζωδισοβουτηρονιτριλίου διαλύθηκαν σε 400  $\mu\text{L}$  DMF και αφέθηκαν για 7 ώρες να πολυμεριστούν.

#### **3.4.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών P(MASTFSIK-*b*-PMMA)**

150 mg (0.4 mmol) MASTFSIK ζυγίστηκαν σε φιαλίδιο, 62.28  $\mu\text{L}$  ( $98 \cdot 10^{-4}$  mmol) CTA, 6.51  $\mu\text{L}$  ( $9,8 \cdot 10^{-4}$  mmol) AIBN και 300  $\mu\text{L}$  DMF προστέθηκαν και αφέθηκαν σε γυάλινη συσκευή με στρόφιγγα. Ακολούθησαν 4 κύκλοι ψύξης και απαέρωσης. Ανοίχτηκε η στρόφιγγα και προστέθηκε αδρανές αέριο (άζωτο). Το διάλυμα αφέθηκε να πολυμεριστεί για 7.5 ώρες σε ελαιόλουτρο στους 70 °C. Κατόπιν το μείγμα ψύχθηκε, ανοίχτηκε στον αέρα και προστέθηκαν 21.2  $\mu\text{L}$  (0.2) μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) και 6.51  $\mu\text{L}$  AIBN ( $9,8 \cdot 10^{-4}$  mmol). Μετά από τέσσερις 4 κύκλους ψύξης και απαέρωσης στο μείγμα διαβιβάστηκε και πάλι αδρανές αέριο. Μεταφέρθηκε εκ νέου στο ελαιόλουτρο και αφέθηκε να πολυμεριστεί για 16 h.

#### **3.4.3 Σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών P(MASTFSIK-*co*-MMA)**

Μια σειρά από τυχαία γραμμικά συμπολυμερή MASTFSIK και MMA συντέθηκαν σε τρεις διαφορετικές αρχικές αναλογίες για τα δύο μονομερή. Η διαδικασία πολυμερισμού των τυχαίων συμπολυμερών ήταν παρόμοια με τον πολυμερισμό του MASTFSIK. Ο χρόνος πολυμερισμού και η συγκέντρωση του διαλύματος ήταν διαφορετική για τις τρεις αναλογίες. Ένα νέο διάλυμα CTA σε με συγκέντρωση  $1.2 \cdot 10^{-3}$  mol/mL παρασκευάστηκε και χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα αυτά.

#### **3.4.4 Σύνθεση PMMA**

500  $\mu\text{L}$  MMA (4.7mmol), 48.72  $\mu\text{L}$  (0.06 mmol) CTA, 38.43  $\mu\text{L}$  (0.006 mmol) AIBN και 500  $\mu\text{L}$  DMF (50% v/v) μεταφέρθηκαν σε συσκευή πολυμερισμού και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με αυτή των προηγούμενων πειραμάτων. Το



διάλυμα αφέθηκε να πολυμεριστεί για 15h στους 70 °C. Κατόπιν αραιώθηκε με ακετόνη και καταβυθίστηκε σε κρύο εξάνιο. Ακολούθησε διήθηση και εκπλήσεις με κρύο εξάνιο. Τέλος, ξηράνθηκε στον φούρνο κενού. Συντέθηκαν δύο πολυμερή PMMA με διαφορετικά μοριακά βάρη (7.2 και 16 KDa).

#### **3.4.5 Σύνθεση αστεριών PMMA**

Στην παρούσα εργασία έγιναν τρεις προσπάθειες σύνθεσης αστεριών PMMA με χρήση διδραστικού μονομερούς (DVB). Χρησιμοποιήθηκαν δύο κλάδοι PMMA με  $M_n$  7.2 και 16 KDa, ενώ δοκιμάστηκαν και διαφορετικές αναλογίες DVB.

Ενδεικτικά 150 mg PMMA ( $M_n = 7.2$  Kg/mol, 0.02 mmol ), 13.43  $\mu$ L (0.002 mmol) AIBN, 300  $\mu$ L DMF, 37.81 $\mu$ L (0.26 mmol) DVB, (μακρο-CTA/AIBN=10/1, μακρο-CTA/DVB=1/13) μεταφέρθηκαν σε συσκευή πολυμερισμού με στρόφιγγα και απαερώθηκαν. Κατόπιν η στρόφιγγα ανοίχθηκε, προστέθηκε αδρανές αέριο και αφέθηκε να πολυμεριστεί στους 70 °C. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα η στρόφιγγα ανοιγόταν υπό ροή αζώτου προκειμένου να ληφθεί δείγμα για GPC.

Στις άλλες δύο προσπάθειες σύνθεσης αστεριών δεν πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη. Οι επιθυμητές ποσότητες των αντιδραστηρίων μεταφέρθηκαν σε συσκευή, απαερώθηκαν και πολυμερίστηκαν υπό κενό.

#### **3.5 Αλλαγή σε λίθιο και καθαρισμός πολυμερών**

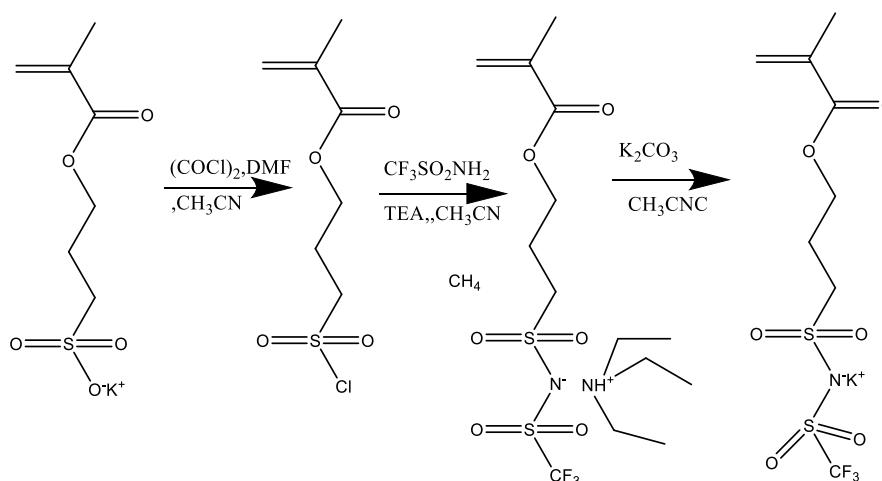
Μετά το τέλος του πολυμερισμού ο διαλύτης συμπυκνώθηκε (DMF) υπό κενό. Το απομένον πολυμερές διαλύθηκε σε ακετονιτρίλιο και προστέθηκε περίσσεια mol 10% υπερχλωρικού λιθίου ( $LiClO_4$ ) ως προς το μονομερές. Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για 8 ώρες. Σχεδόν αμέσως με την προσθήκη υπερχλωρικού λιθίου το μίγμα έγινε θολό εξαιτίας της καταβύθισης του υπερχλωρικού καλίου ( $KClO_4$ ). Το μίγμα φιλτραρίστηκε προς απομάκρυνση του υπερχλωρικού καλίου ( $KClO_4$ ), έγιναν εκπλήσεις με ακετονιτρίλιο και συμπυκνώθηκε υπό κενό. Ακολούθως διαλύθηκε σε νερό milli-q, μεταφέρθηκε σε μεμβράνης κελουλόζης (MWCO=1 Kg/mol) και ακολούθησε διαπίδυση μέσω μεμβράνης σε νερό milli-q. Η διαπίδυση μέσω μεμβράνης διήρκεσε μια μέρα με το νερό να ανανεώνεται κάθε λίγες ώρες για την πλήρη απομάκρυνση του απομένων μονομερούς καθώς και της περίσσειας του άλατος. Τέλος, το διάλυμα της μεμβράνης μεταφέρθηκε σε σφαιρική, η μεμβράνη εκπλύθηκε τρεις φορές με νερό milli-q και αφέθηκε για 16 h να λυοφιλιωθεί για απομάκρυνση του νερού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

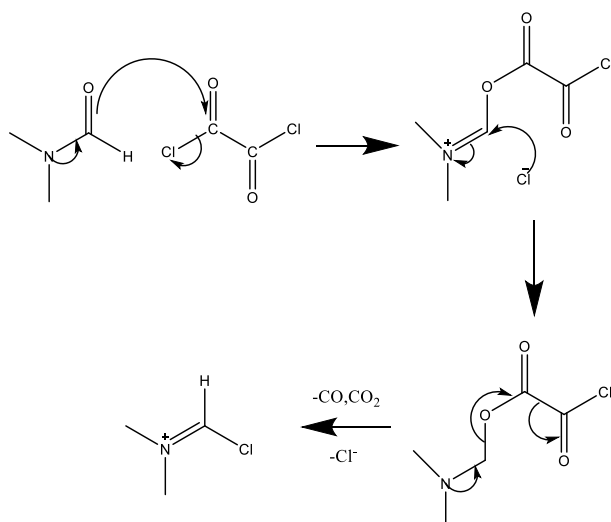
#### 4.1 Σύνθεση μονομερούς

Όπως ήδη αναφέρθηκε στην παρούσα εργασία συντέθηκε το μονομερές MASTFSIK με σκοπό την παρασκευή πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες ιόντων λιθίου. Ακολουθήθηκε η πορεία σύνθεσης του Phan (25) με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις. Παρακάτω παρατίθενται πληροφορίες που αφορούν στα διάφορα στάδια σύνθεσης του μονομερούς καθώς και πληροφορίες που πιστοποιούν την καθαρότητα του. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{19}\text{F-NMR}$ , ESI-MS και IR.



Εικόνα 35: Πειραματική πορεία σύνθεσης μονομερούς MASTFSIK

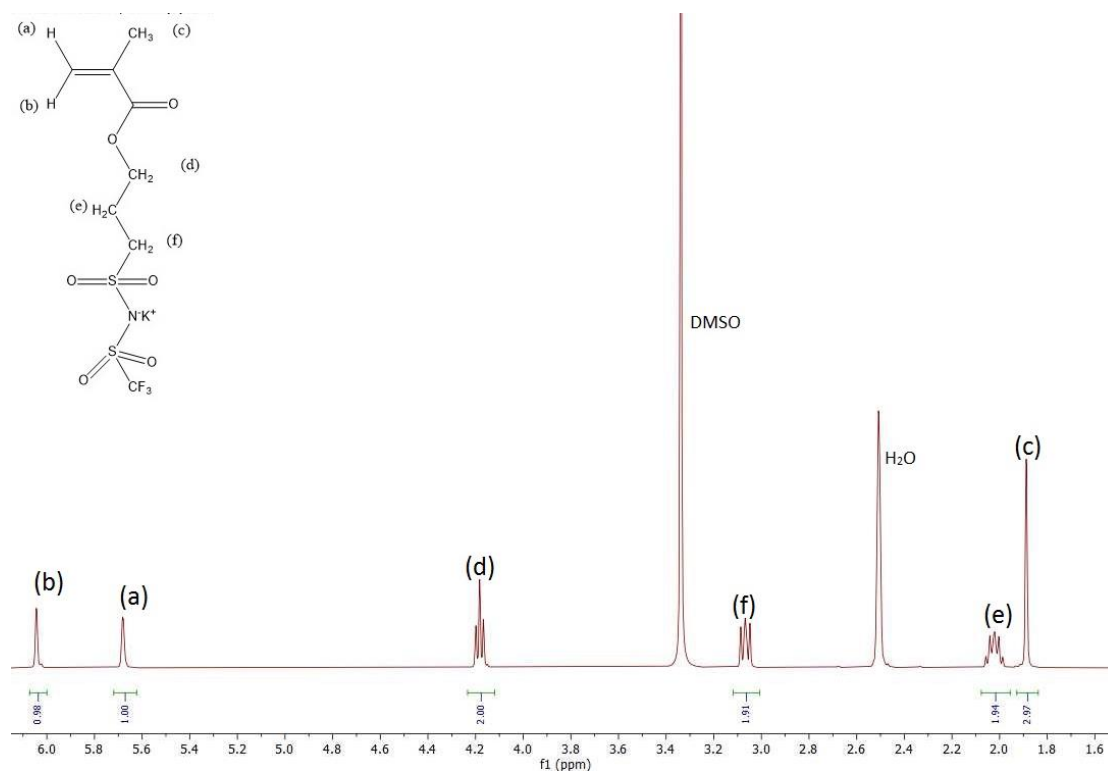
Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται όλες οι αντιδράσεις που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση του μονομερούς. Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό κομμάτι πρώτο βήμα είναι ο σχηματισμός του αντιδραστηρίου Vielsmer-Haack μέσω της αντίδρασης του διμεθυλοφορμαμίδιου με το οξάλουλο χλωρίδιο σύμφωνα με τον μηχανισμό της παρακάτω εικόνας.



**Εικόνα 36: Μηχανισμός σύνθεσης αντιδραστήριου Vilsmer-Haack**

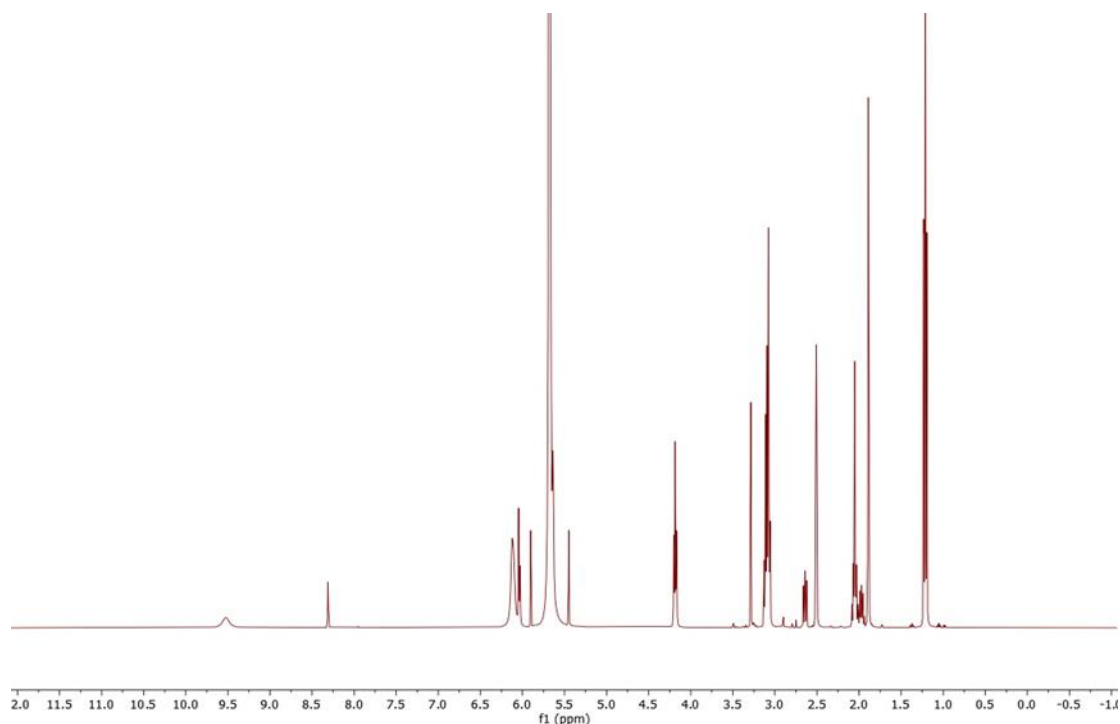
Εκτός των πολλών άλλων χρήσιμων αντιδράσεων το αντιδραστήριο Vilsmer-Haack χρησιμοποιείται και ως παράγοντας χλωρίωσης. Στο αμέσως επόμενο βήμα το τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο ( $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ ) ως ισχυρό πυρηνόφυλο προσβάλλει το χλωρίδιο. Κατά την αντίδραση απελευθερώνεται αέριο υδροχλώριο ( $\text{HCl}$ ), το οποίο δεσμεύεται από την τριαιθυλαμίνη προς σχηματισμό του αντίστοιχου άλατος ( $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ ) το οποίο καταβυθίζεται, ενώ και το μονομερές σχηματίζει άλας με την περίσσεια της αμίνης. Στο τελευταίο στάδιο η περίσσεια του ανθρακικού καλίου ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) σχηματίζει το επιθυμητό μονομερές απομακρύνοντας την αμίνη.

Το φάσμα του  $^1\text{H-NMR}$  εμφανίζει κορυφές στα 6.04 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ , s, 1H), 5.68, ( $\text{CH}_2=\text{C}$ , s, 1H), 4.18 ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ , t, 2H), 3.06 ( $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ , t, 2H), 2.01 ( $-\text{CH}_2-$ , m, 2H), 1.89 ( $-\text{CH}_3$ , s, 3H) με την αναλογία των ολοκληρώσεων τους να είναι σε άριστη συμφωνία με την αναλογία του αριθμού των πρωτονίων.



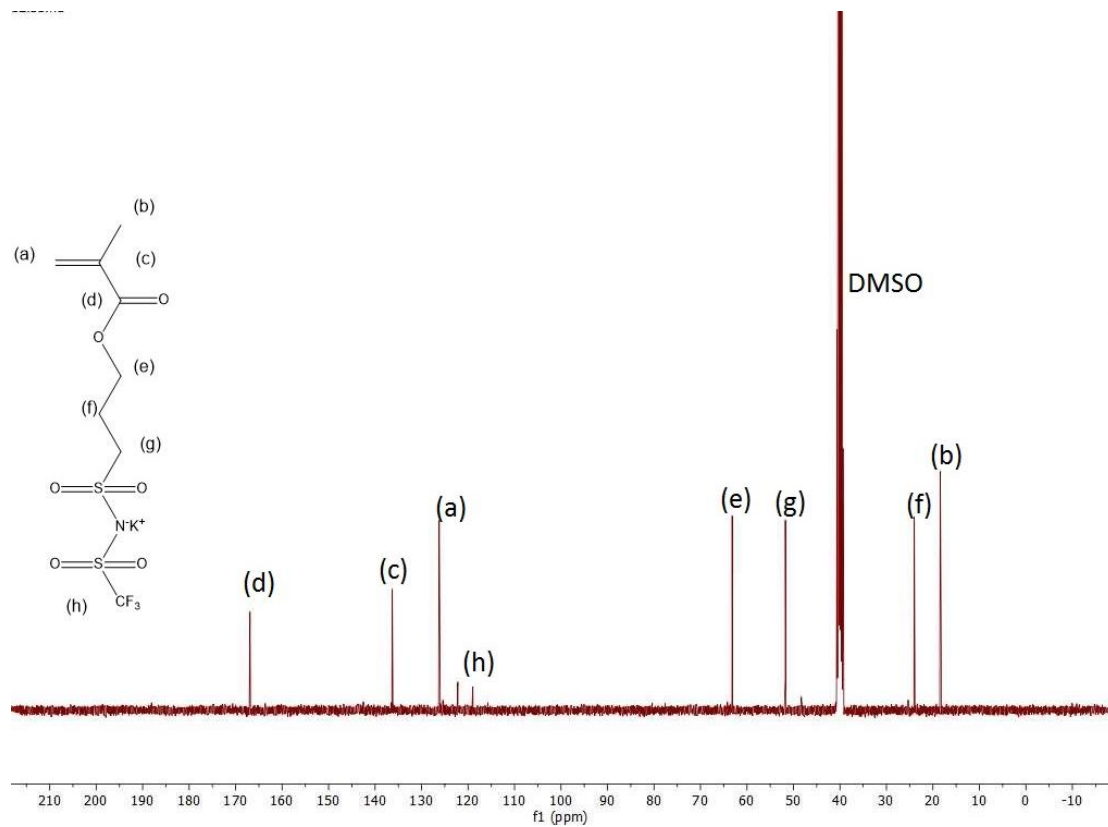
**Εικόνα 37: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  μονομερούς**

Το  $^1\text{H-NMR}$  του αρχικού άλατος μοιάζει αρκετά με αυτό του επιθυμητού μονομερούς. Μόνη εμφανής διαφορά είναι η κορυφή του μεθυλενίου που είναι συνδεδεμένο με το θείο ( $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$ ). Τα υδρογόνα του μεθυλενίου δίνουν στο μεν μονομερές κορυφή στα 3.06 ppm ενώ για το 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικό άλας του καλίου στα 2.6 ppm. Οπότε από το  $^1\text{H-NMR}$  του μονομερούς προκύπτει η καθαρότητα του με την απομάκρυνση του αρχικού άλατος που δεν αντέδρασε, την υποκατάσταση του κατιόντος της τριαιθυλαμίνης ( $^+\text{N}(\text{Et})_3$ ) από το κατιόν του καλίου ( $\text{K}^+$ ) και την επιτυχή απομάκρυνση του υδροχλωρικού άλατος της τριαιθυλαμίνης ( $\text{N}(\text{Et})_3 \cdot \text{HCl}$ ).

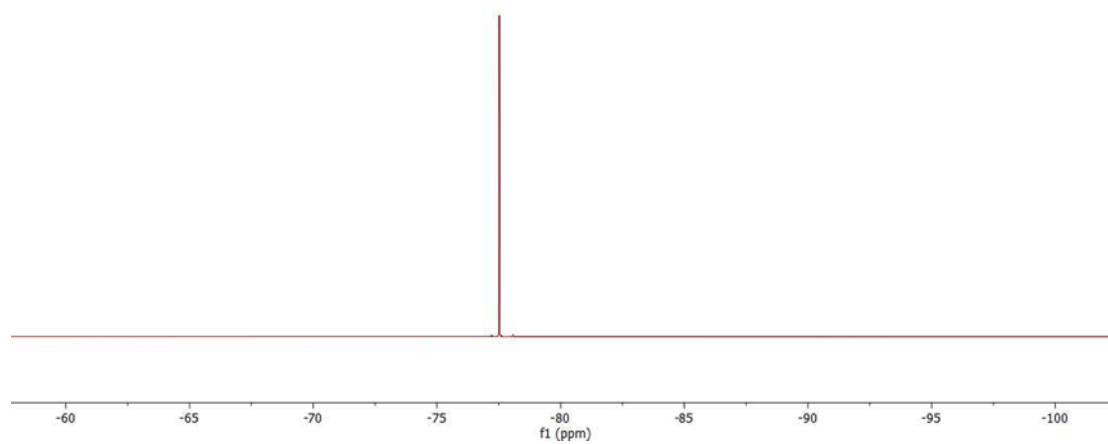


**Εικόνα 38: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  μονομερούς πριν την προσθήκη καλίου και τον καθαρισμό**

Για σύγκριση παρατίθεται το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  πριν την προσθήκη του καλίου και τον καθαρισμό του μονομερούς. Σε αυτό διακρίνονται οι κορυφές του υδροχλωρικού άλατος της τριαιθυλαμίνης λίγο πάνω από τα 1 (μεθύλιο) και 3 (μεθυλένιο) ppm καθώς και του υδρογόνου του υδροχλωρίου στα 9.5 ppm. Ακόμη διακρίνονται οι κορυφές στα 1.9 και 2.6 ppm των δύο μεθυλενίων κοντά στο θείο του αρχικού άλατος. Τέλος διακρίνεται η κορυφή του διχλωρομεθανίου στα 5,65ppm.



Εικόνα 39: Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR μονομερούς

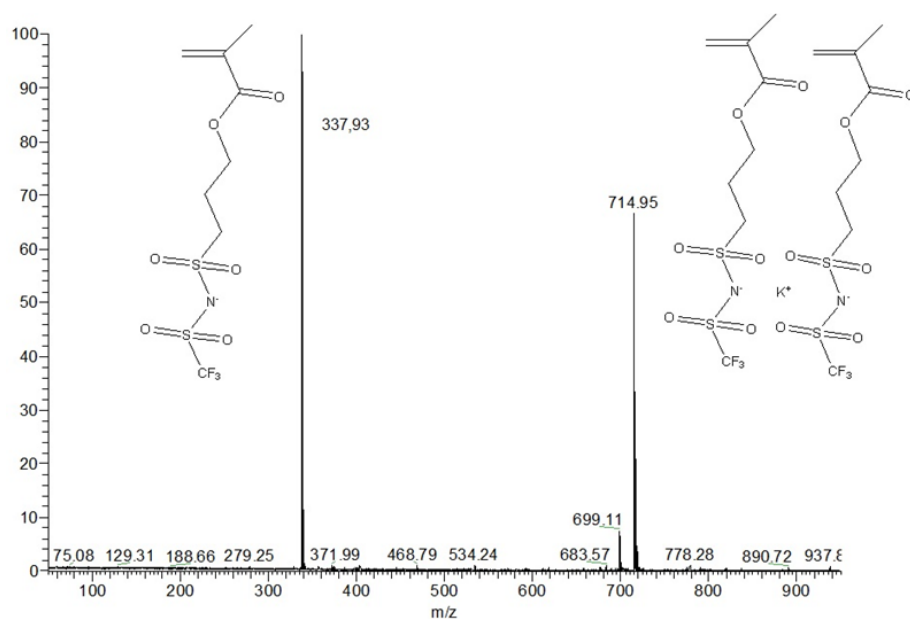


Εικόνα 40: Φάσμα  $^{19}\text{F}$ -NMR μονομερούς

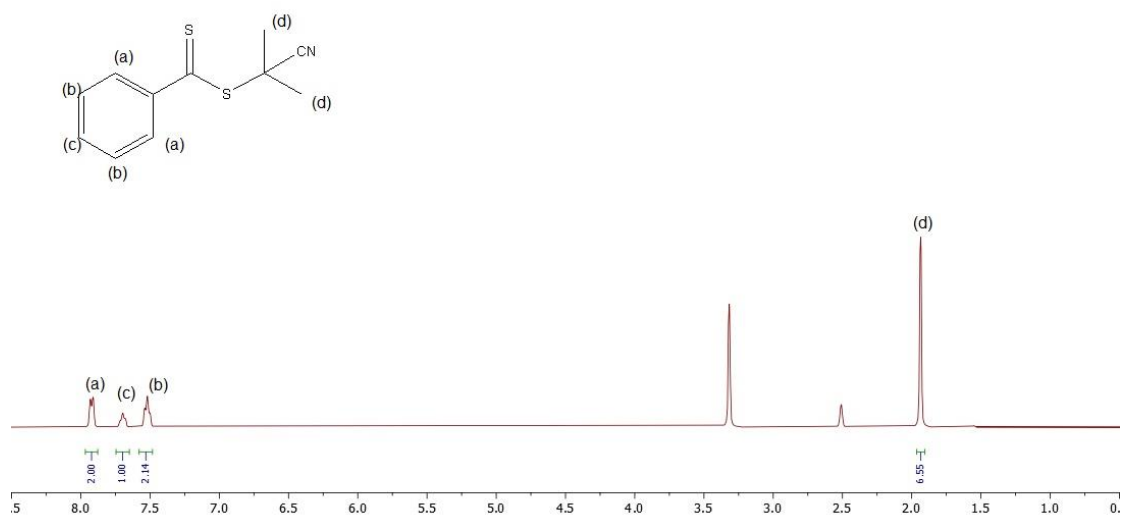
Επιπλέον το  $^{13}\text{C-NMR}$  και  $^{19}\text{F-NMR}$  επιβεβαιώνουν την προσθήκη του τριφθορομεθανοσουλφοναμιδίου καθώς η  $-\text{CF}_3$  έχει κορυφή και στα δύο φάσματα NMR. Το  $^{13}\text{C-NMR}$  επιβεβαιώνει επίσης την απομάκρυνση της περίσσειας  $\text{K}_2\text{CO}_3$  το οποίο δίνει σήμα στα 170 ppm.

Το τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο έχει κορυφή στο  $^{19}\text{F-NMR}$  στα -79.3 ppm ενώ το μονομερές στα -77.76 ppm. Η απουσία αυτής της κορυφής επιβεβαιώνει την απομάκρυνση της μικρής περίσσειας του τριφθορομεθανοσουλφοναμιδίου.

Η ESI-MS είναι μια ακόμα τεχνική που επιβεβαιώνει την καθαρότητα του μονομερούς. Οι μεγάλες κορυφές στα 337.93 και 714.95 αντιστοιχούν στα  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_3 \text{ N}^-$  και  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_3 \text{ N}^- \text{ K}^+$   $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_3 \text{ N}^-$ , όπως διακρίνεται και στη παρακάτω εικόνα.

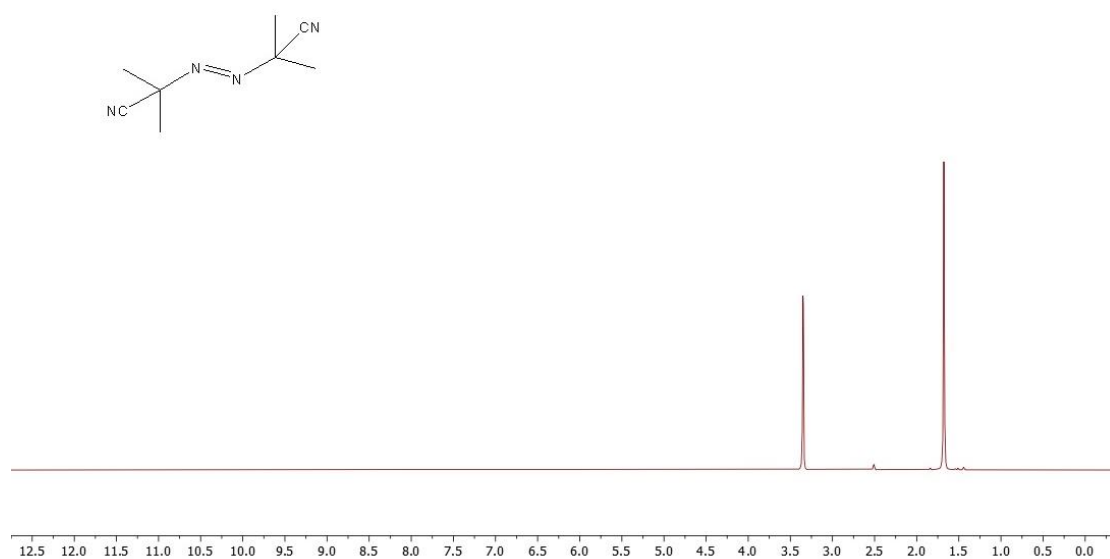


Εικόνα 41:Φάσμα MS μονομερούς



**Εικόνα 42: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR CTA**

Το παραπάνω φάσμα NMR αντιστοιχεί στον CTA. Στα 7.9-7.5 ppm διακρίνονται τα 5 πρωτόνια του φαινολικού δακτυλίου, ενώ στα 1.9 ppm τα 6 υδρογόνα των μεθυλίων. Ο λόγος των ολοκληρώσεων τους ( $6.5/5.14=1.25$ ) είναι σε καλή συμφωνία με την αναλογία τους στο μόριο του CTA ( $6/5=1.2$ ) επιβεβαιώνοντας την υψηλή καθαρότητα του αντιδραστηρίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε χωρίς καθαρισμό.



**Εικόνα 43: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR απαρχητή**



Το παραπάνω φάσμα NMR αντιστοιχεί στο AIBN. Διακρίνεται η μοναδική κορυφή των μεθυλενίων στα 1.73 ppm επιβεβαιώνοντας την καθαρότητα του απαρχητή μετά την ανακρυστάλλωση. Σε όλα τα παραπάνω φάσματα οι κορυφές στα 3.33 και 2.5 ppm αντιστοιχούν στην υγρασία και στο DMSO.

## 4.2 Πολυμερισμοί

### 4.2.1 Κινητική μελέτη πολυμερισμού MASTFSIK

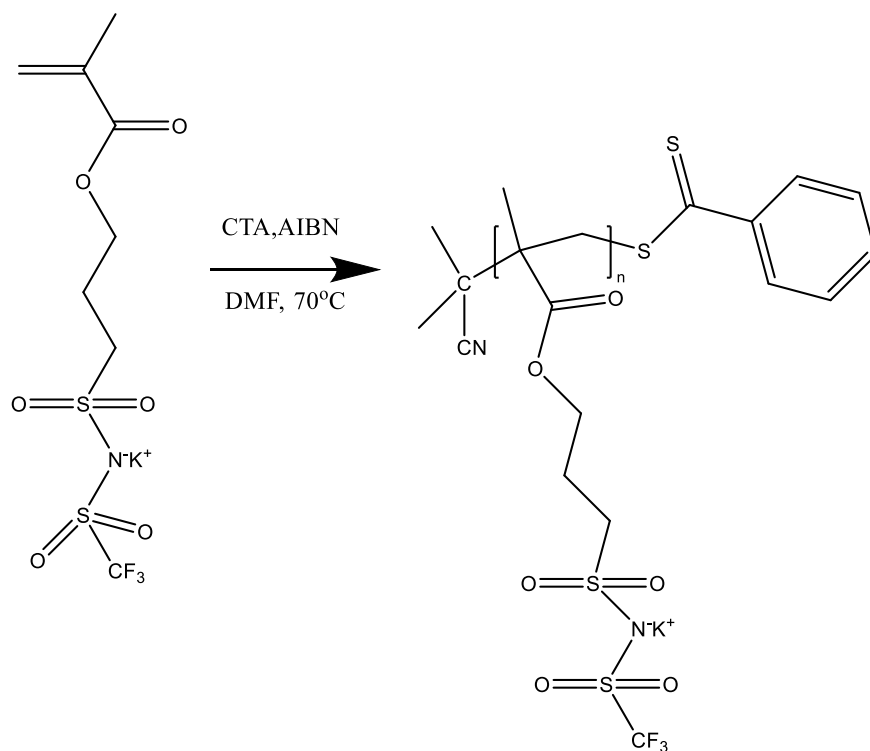
Προκειμένου να διαπιστωθεί ο κάλος έλεγχος του πολυμερισμού του MASTFSIK με την τεχνική RAFT πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη. Σε 100% μετατροπή αναμενόταν μοριακό βάρος ίσο με 20 KDa. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης. Η συγκέντρωση, ο διαλύτης, η θερμοκρασία και η αναλογία mole μονομερούς, CTA και απαρχητή ήταν ίδια σε όλα τα πειράματα με το χρόνο να είναι η μόνη μεταβλητή παράμετρος.

**Πίνακας 1: Αποτελέσματα κινητικής μελέτης**

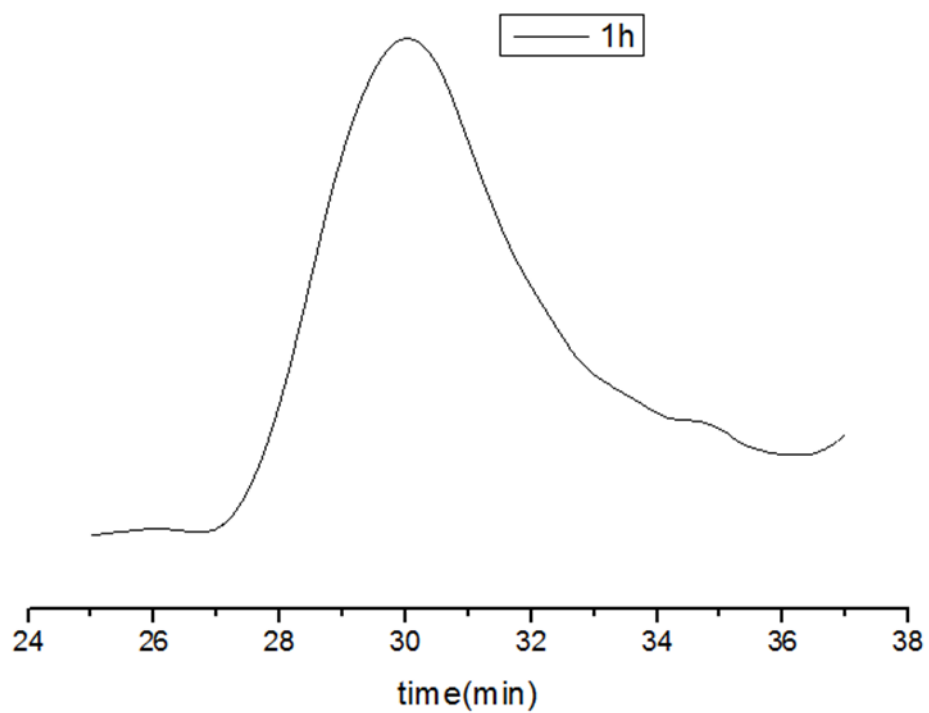
Χρόνος (h)	απόδοση (%)*	M <sub>n</sub> (KDa)**	M <sub>n</sub> (KDa)***	D**
1	10	4.9	2	
2	51	7.3	10.2	1.14
3	69	9.3	13.2	1.15
5	85	10.9	17.2	1.15
7	97	13.2	19.2	1.13
ΘMB****	100		20	

50% w/v σε διαλύτη DMF, 70°C, [MASTFSIK]:[CTA]:[AIBN]=53/1/0.1

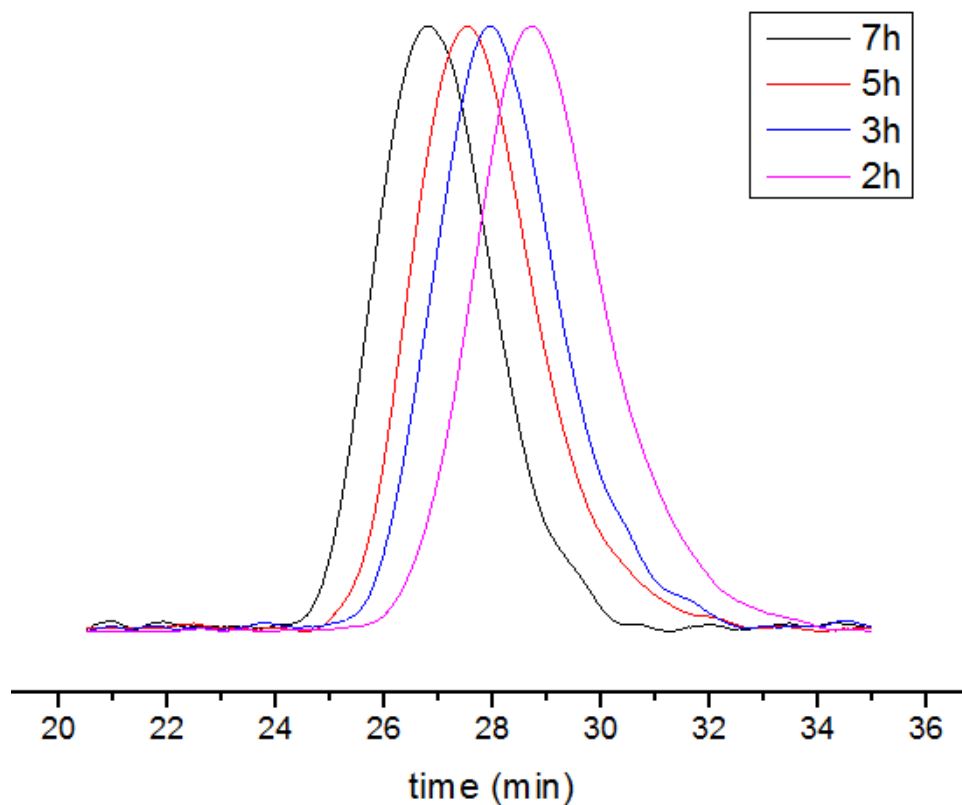
\* υπολογισμένο από <sup>1</sup>H-NMR, \*\* υπολογισμένο από GPC βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα PEO,\*\*\* υπολογισμένο από την μετατροπή,\*\*\*\* Θεωρητικό μοριακό βάρος (μετατροπή 100%)



Εικόνα 44: Πολυμερισμός του μονομερούς



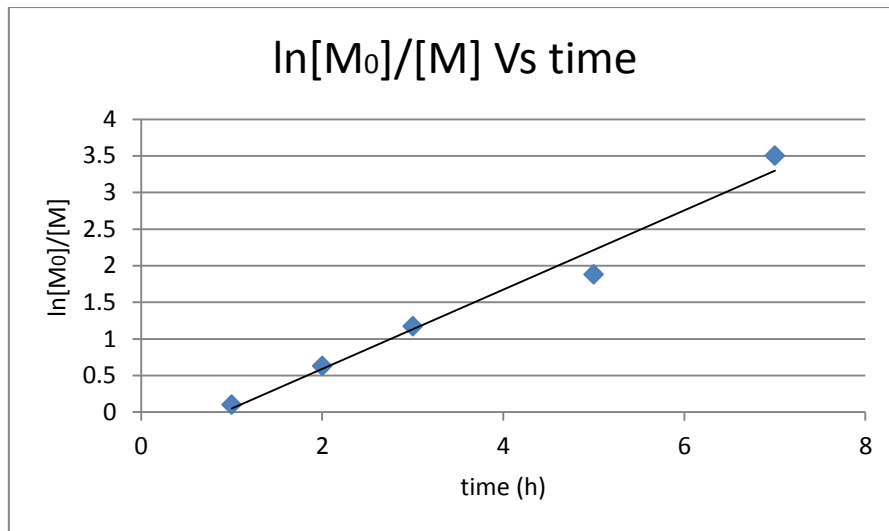
Εικόνα 45: Χρωματογράφημα SEC στη μια ώρα πολυμερισμού



**Εικόνα 46:** Χρωματογράφημα SEC κινητικής μελέτης

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνεται η μετατόπιση των κορυφών σε μικρότερους χρόνους έκλουσης καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς όσο περνά ο χρόνος. Οι κορυφές είναι αρκετά συμμετρικές και οι κατανομές μικρές σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ διακρίνεται και η απουσία ώμων. Τα χρωματογραφήματα αποτελούν μια πρώτη καλή ένδειξη του ελέγχου του πολυμερισμού.

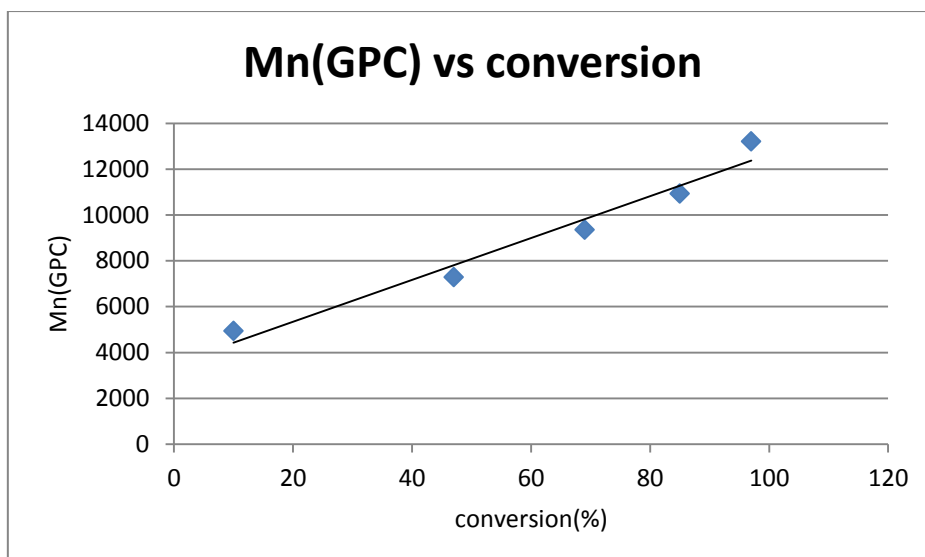
Ακόμη παρατίθενται τα διαγράμματα  $\ln[M_0]/[M]$  συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού, του μοριακού βάρους κατ' αριθμό ( $M_n$ ) συναρτήσει της μετατροπής του μονομερούς και της μετατροπής συναρτήσει του χρόνου.



**Εικόνα 47:** Διάγραμμα κινητικής μελέτης  $\ln[M_0]/[M]$  συναρτήσει του χρόνου

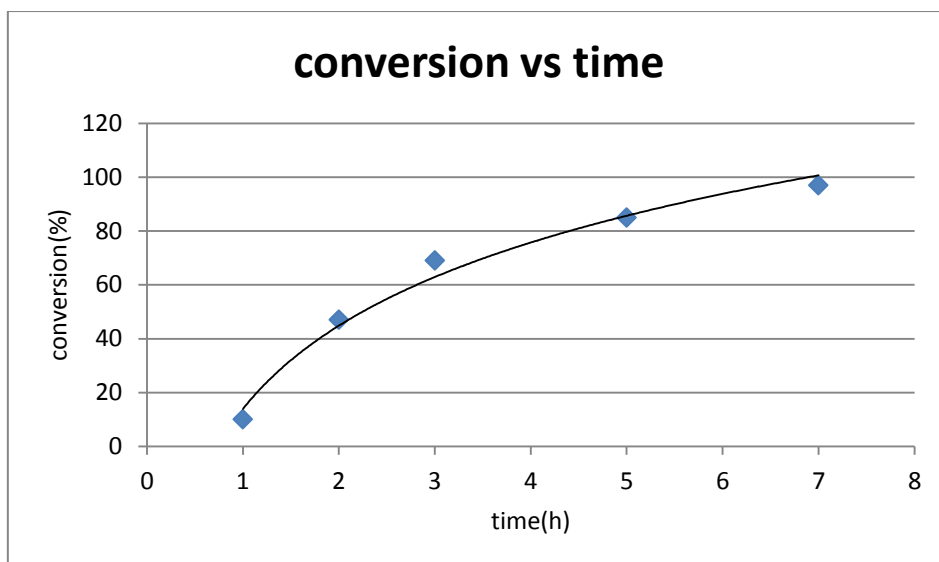
Το διάγραμμα  $\ln[M_0]/[M]$  συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού είναι γραμμικό με σταθερή κλίση επιβεβαιώνοντας έτσι την σταθερή συγκέντρωση ριζών σε όλη την διάρκεια του πολυμερισμού. Ωστόσο το διάγραμμα αυτό από μόνο του δεν αρκεί για να επιβεβαιώσει την 'ζωντανή' φύση του πολυμερισμού καθώς είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς και να κρατούν σταθερή την συγκέντρωση των ριζών.

Το διάγραμμα του μοριακού βάρους συναρτήσει της μετατροπής έρχεται να διασφαλίσει την απουσία των αντιδράσεων μεταφοράς. Παρατηρούμε ότι με την κατανάλωση μονομερούς το μοριακό βάρος αυξάνει. Αν λάμβαναν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς κάτι τέτοιο δεν θα συνέβαινε καθώς οι νέες ρίζες που θα δημιουργούνταν θα πολυμέριζαν μεν το μονομερές, αλλά το μοριακό τους βάρος θα μειωνόταν. Αποτέλεσμα θα ήταν μια καμπύλη με τα κοίλα προς τα κάτω. Ο συνδυασμός των δύο διαγραμμάτων αποδεικνύει τον έλεγχο του πολυμερισμού. Το GPC έχει βαθμονομηθεί με πρότυπα δείγματα PEO. Το υπολογισμένο μέσω GPC μοριακό βάρος είναι φαινόμενο, λόγω της διαφοράς στον υδροδυναμικό όγκο PEO και PMASTFSIK. (36)



**Εικόνα 48:** Διάγραμμα κινητικής μελέτης  $M_n$  συναρτήσει της μετατροπής του μονομερούς

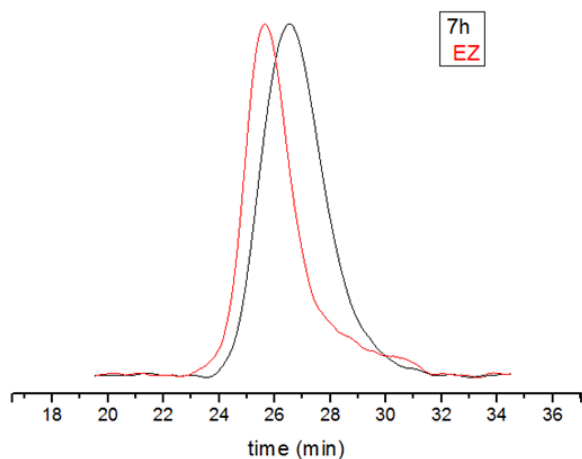
Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρείται επίσης ένα μοριακό βάρος διαφορετικό του μηδενός σε μηδενική μετατροπή με προέκταση της γραφικής παράστασης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στον μικρό συντελεστή μεταφοράς του CTA. Στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού ο απαρχητής διασπάται παράγοντας ρίζες οι οποίες αντιδρούν με τον CTA για να δώσουν αλυσίδες μεταφοράς. Εξαιτίας του μικρού συντελεστή μεταφοράς η συγκέντρωση των αλυσίδων μεταφοράς είναι μικρότερη από τις αλυσίδες που έχουν σχηματιστεί από τον απαρχητή στο αρχικό χρονικό διάστημα. Σαν αποτέλεσμα ο πολυμερισμός στο διάστημα αυτό έχει χαρακτήρα ελεύθερου, μη ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού οδηγώντας έτσι σε μοριακά βάρη μεγαλύτερα του αναμενόμενου και σχετικά υψηλές κατανομές. Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται και από το GPC στη μια ώρα όπου παρατηρούμε μεγάλη σχετικά κατανομή. Μέτα από επαρκές χρονικό διάστημα ο CTA έχει αντιδράσει δίνοντας αλυσίδες μεταφοράς, ενώ και το ποσοστό ανενεργών αλυσίδων είναι υψηλό, οπότε οι αντιδράσεις μεταφοράς λαμβάνουν χώρα μεταξύ ενεργών και ανενεργών αλυσίδων εξασφαλίζοντας τον επιθυμητό έλεγχο. Οι αλυσίδες πλέον αναπτύσσονται συγχρόνως και παρατηρείται στενή κατανομή μοριακών. (37) (38)



**Εικόνα 49:** Διάγραμμα κινητικής μελέτης μετατροπής του μονομερούς συναρτήσει του χρόνου

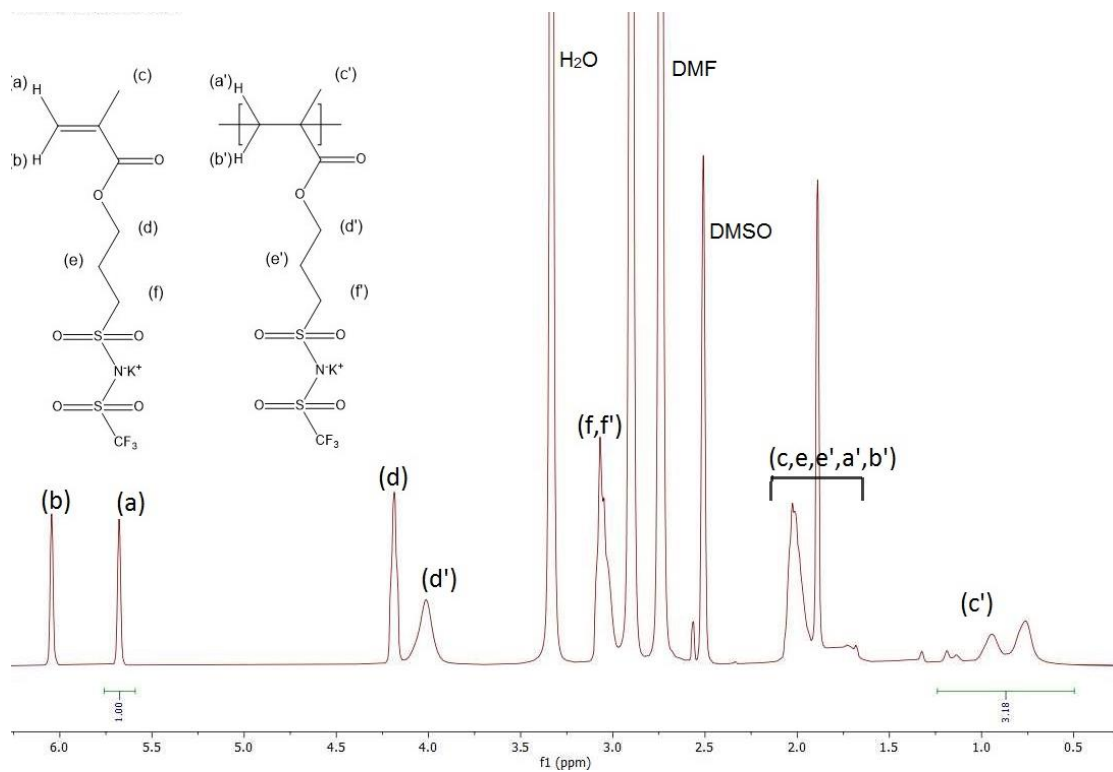
Το διάγραμμα της μετατροπής συναρτήσει του χρόνου στα αρχικά στάδια είναι γραμμικό ενώ στους μεγαλύτερους χρόνους παρουσιάζει καμπύλωση. Καθώς ο χρόνος περνά η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται με αποτέλεσμα να είναι πιο δύσκολο μια ενεργή πολυμερική αλυσίδα να συναντήσει ένα μονομερές. Επιπλέον, με την πάροδο του χρόνου το ιξώδες του διαλύματος αυξάνει με αποτέλεσμα η κινητικότητα των αλυσίδων να μειώνεται μειώνοντας έτσι και την κατανάλωση του μονομερούς. (39) Εντούτοις, σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα ο πολυμερισμός φτάνει σε αρκετά υψηλή απόδοση.

Τα παραπάνω διαγράμματα πιστοποιούν τον έλεγχο του πολυμερισμού. Για την επιβεβαίωση του βαθμού ελέγχου καθαρό PMASTFIK χρησιμοποιήθηκε σαν μακρο-CTA για τον πολυμερισμό νέας ποσότητας MASTFSIK καθώς και την παρασκευή κατά συστάδες συμπολυμερούς με δεύτερο μονομερές το MMA, όπως θα αναλυθεί παρακάτω. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω χρωματογράφημα έχουμε πλήρη μετατόπιση της κορυφής σε μικρότερους χρόνους έκλουσης εξαιτίας της αύξησης του μοριακού βάρους.



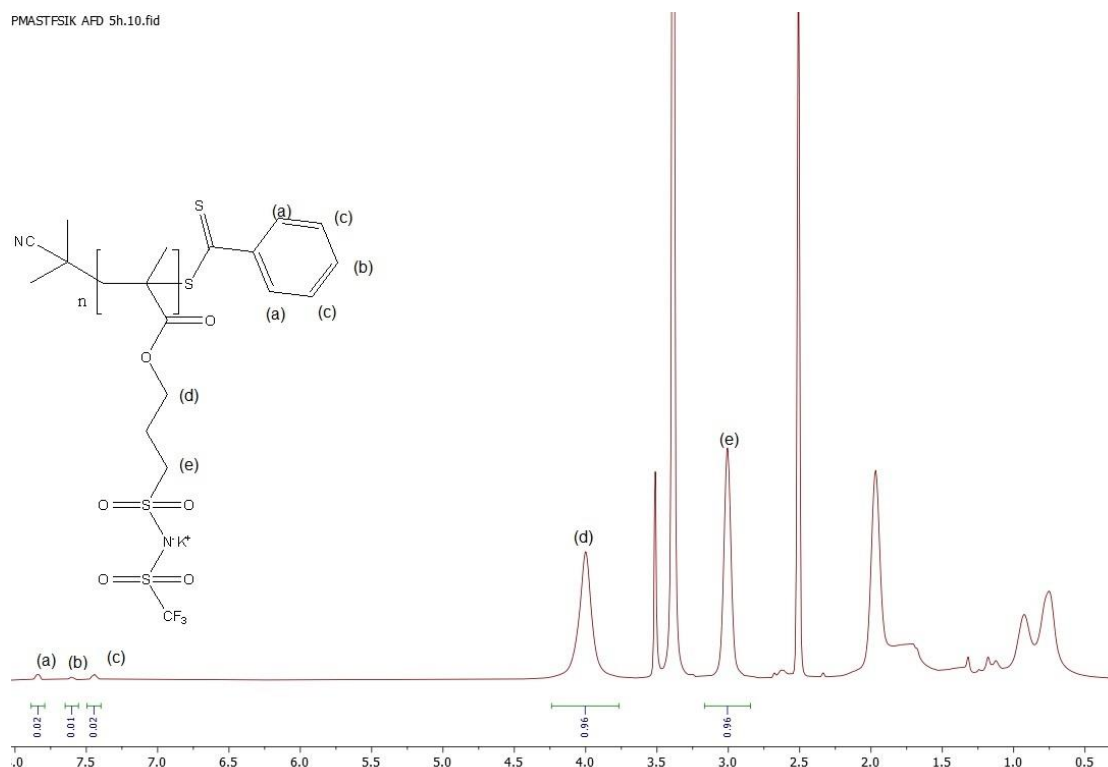
**Εικόνα 50: Χρωματογράφημα SEC για τον έλεγχο της ζωντάνιας του PMASTFSIK**

Επίσης παρατηρείται η ύπαρξη ώμου στα μικρά μοριακά βάρη. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη τερματισμένων αλυσίδων, η οποία με βάση την θεωρία του RAFT ισούται με τον αριθμό mol του απαρχητή. Επίσης, για την επανέναρξη του πολυμερισμού είναι απαραίτητη η προσθήκη απαρχητή με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικρού ποσοστού πολυμερούς μικρού μοριακού βάρους. Παραταύτα ο καλός βαθμός ελέγχου και η υψηλή διατήρηση των προστατευτικών ομάδων είναι αδιαμφισβήτητη.



**Εικόνα 51: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  πειράματος κινητικής μελέτης δύο ωρών**

Το παραπάνω φάσμα NMR αντιστοιχεί στο πείραμα κινητικής μελέτης στις δύο ώρες. Από την σύγκριση των κορυφών a στα 5.68 ppm του μονομερούς ( $\text{CH}_2=\text{C}$ , s, 1H) και της c' στα 1.25-0.5 ppm ( $-\text{CH}_3$ , 3H) του πολυμερούς υπολογίστηκε η μετατροπή του μονομερούς. Η κορυφή a αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο και της έχει αποδοθεί ολοκλήρωση 1 ενώ η κορυφή c' αντιστοιχεί σε τρία πρωτόνια και έχει ολοκλήρωση 3.18. Κάνοντας αναγωγή στο ένα πρωτόνιο ( $3.18/3=1.06$ ) προκύπτει μετατροπή ίση με 51% ( $1.06/2.06=0.51$ ). Με ολοκλήρωση των ίδιων κορυφών υπολογίστηκε η μετατροπή σε όλα τα πειράματα πολυμερισμού του MASTFSIK.

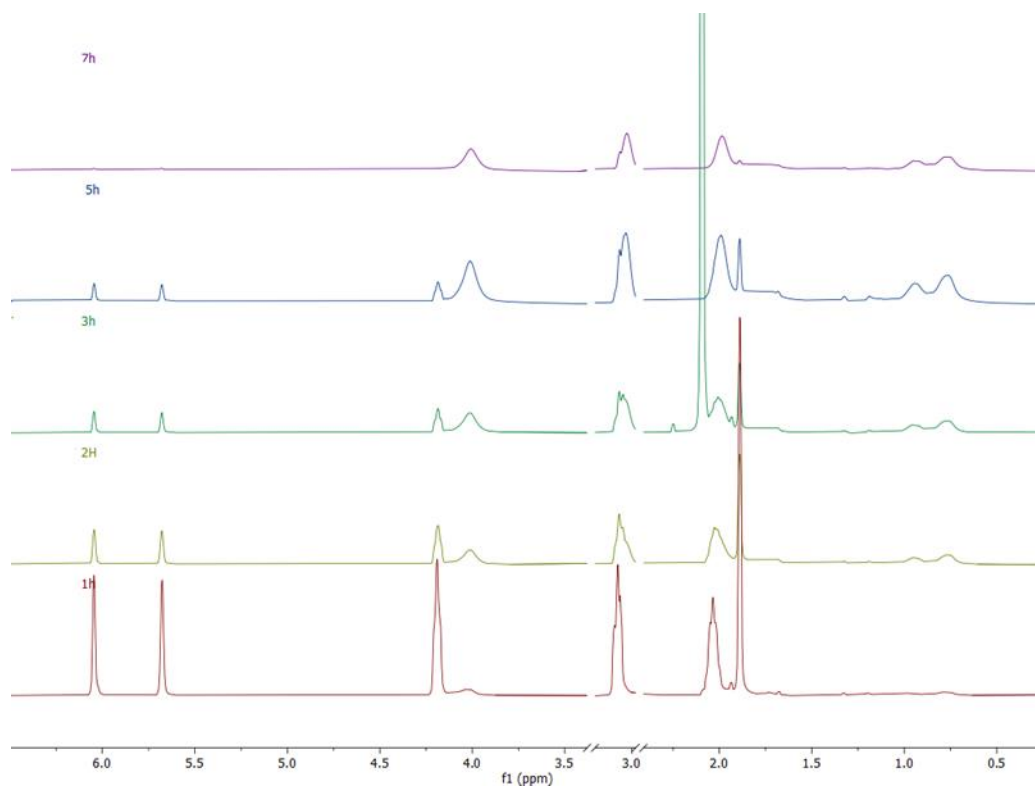


**Εικόνα 52: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  πειράματος κινητικής μελέτης πέντε ωρών στο οποίο διακρίνονται οι κορυφές της προστατευτικής ομάδας του CTA**

Το παραπάνω φάσμα NMR αντιστοιχεί στο ομοπολυμερές που συντέθηκε κατά την κινητική μελέτη του πολυμερισμού και συγκεκριμένα είναι αυτό των 5 ωρών μετά τον καθαρισμό. Σε αυτό διακρίνονται πέρα από τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμερούς και οι κορυφές του φαινυλίου της προστατευτικής ομάδας του CTA. Με βάση την μετατροπή στις 5 ώρες (85%) και την αρχική αναλογία  $\text{mol}_{\text{CTA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}=1/53$  προκύπτει ότι η αναλογία για μετατροπή 85% είναι  $\text{mol}_{\text{CTA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}=1/45$ . Από τις ολοκληρώσεις των κορυφών του παραπάνω NMR έχουμε τα εξής: η κορυφή d αντιστοιχεί σε δύο πρωτόνια του μονομερούς ( $0.96/2=0.48$ ) ενώ η b σε ένα πρωτόνιο του CTA. Συνεπώς σύμφωνα με το NMR  $\text{mol}_{\text{CTA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}=1/48$ . Υπάρχει λοιπόν αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων. Για κάθε 48 μονομερή που πολυμερίστηκαν υπάρχει μια



προστατευτική ομάδα ενώ ιδανικά θα έπρεπε να υπάρχει μια για κάθε 45. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη της ζωντάνιας του συστήματος ακόμα και σε υψηλές μετατροπές μονομερούς.



**Εικόνα 53:** Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR που δείχνουν την κατανάλωση μονομερούς με την πάροδο του χρόνου

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζονται τα διαγράμματα NMR της κινητικής μελέτης. Όσο περνά ο χρόνος διακρίνουμε την διαρκή μείωση της έντασης των κορυφών του μονομερούς και την αύξηση αυτής του πολυμερούς με χαρακτηριστικότερες τις κορυφές στα 6.04, 5.68 και 4.18 ppm του μονομερούς και 3.99 ppm του πολυμερούς.

Ακόμη προκειμένου να αναδειχθεί η σημασία της ποσότητας του απαρχητή για τον γρήγορο πολυμερισμό του μονομερούς πραγματοποιήθηκε πείραμα στο οποίο η ποσότητα του ήταν μισή σε σχέση με την κινητική μελέτη. Ως αποτέλεσμα σε 7 ώρες πολυμερισμού η μετατροπή του μονομερούς ήταν μόλις 53% σε σχέση με το 97% της κινητικής μελέτης. Οι συνθήκες πολυμερισμού και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

Με βάση το μηχανισμό του RAFT όσο μικρότερη η ποσότητα του απαρχητή που προστίθεται τόσο καλύτερος ο έλεγχος του συστήματος. Ωστόσο, όπως παρατηρείτε από το παραπάνω πείραμα ο χρόνος πολυμερισμού θα ήταν πολύ μεγάλος για να επιτευχθεί υψηλή μετατροπή. Συνεπώς με τις συνθήκες που επιλέχθηκαν στην κινητική μελέτη επιτυγχάνετε υψηλή μετατροπή σε σύντομο χρόνο διατηρώντας παράλληλα πολύ καλό έλεγχο.

**Πίνακας 2: Αποτελέσματα πολυμερισμού με μικρή ποσότητα απαρχητή**

Χρόνος (h)	Απόδοση (%)	M <sub>n</sub> (KDa)**	M <sub>n</sub> (KDa)***	D**
7	53	8.8	10.6	1.19

50% w/v σε διαλύτη DMF, 70°C, [MASTFSIK]:[CTA]:[AIBN]=53/1/0.05

\* υπολογισμένο από <sup>1</sup>H-NMR, \*\* υπολογισμένο από GPC βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα PEO, \*\*\* υπολογισμένο από την μετατροπή

Ακόμη πραγματοποιήθηκε πείραμα χωρίς προσθήκη απαρχητή. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

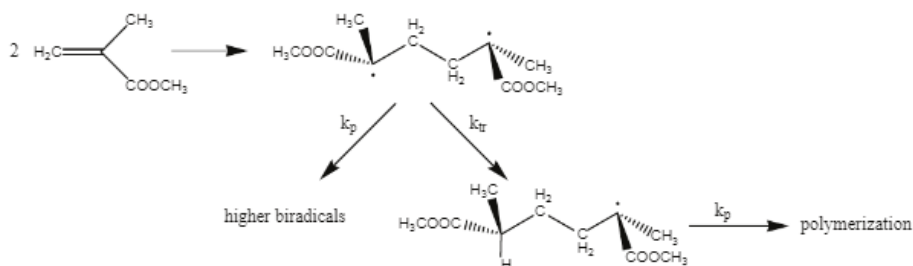
**Πίνακας 3: Αποτελέσματα πολυμερισμού χωρίς προσθήκη απαρχητή**

Χρόνος (h)	Μετατροπή (%)*	M <sub>n</sub> (KDa)**	M <sub>n</sub> (KDa)***	D**
72	38	6.2	7.6	1.15

50% w/v σε διαλύτη DMF, 70°C, [MASTFSIK]:[CTA]= 53/1

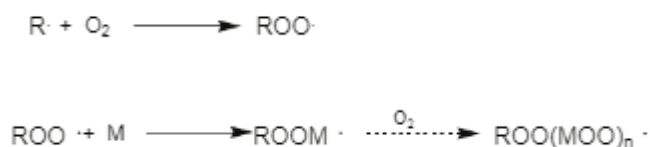
\* υπολογισμένο από <sup>1</sup>H-NMR, \*\* υπολογισμένο από GPC βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα PEO, \*\*\* υπολογισμένο από την μετατροπή

Σε ότι αφορά το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA) έχουν γίνει διάφορες μελέτες χωρίς προσθήκη απαρχητή. Τρεις πηγές ριζών θεωρούνται πιθανό ότι λειτουργούν ως απαρχητές. Πρώτη είναι η θερμική έναρξη μέσω της αντίδρασης δύο μονομερών MMA, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα. Αρχικά σχηματίζεται μια δίριζα, η οποία τερματίζεται στη μια πλευρά της, ενώ διατηρείται στην άλλη εκκινώντας τον πολυμερισμό.



**Εικόνα 54: Θερμικός αυτοπολυμερισμός του MMA**

Άλλη πιθανή πηγή ριζών προκύπτει από τη διάσπαση του παράγοντα RAFT μέσω θέρμανσης. Τελευταία και πιο πιθανή πηγή ριζών αποτελούν τα υπεροξειδία τα οποία προκύπτουν από την αντίδραση ριζών με ίχνη οξυγόνου που παραμένουν στο διάλυμα μετά τις απαερώσεις. (40)

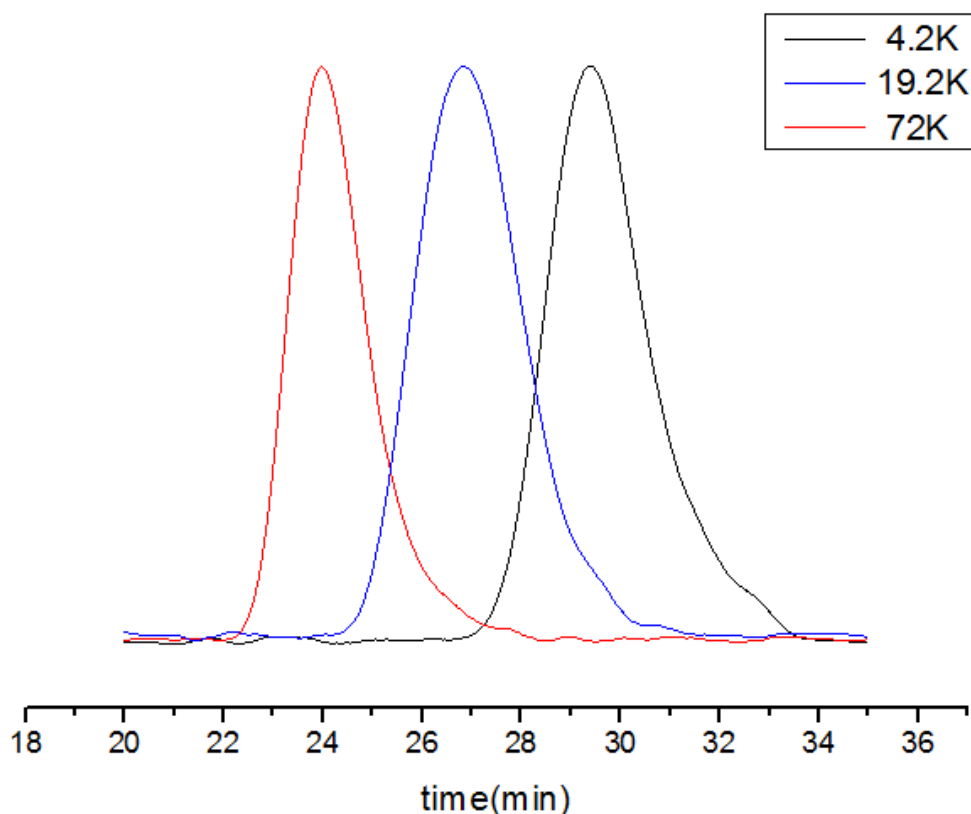


**Εικόνα 55: Σχηματισμός υπεροξειδίων και πολυμερισμός MMA**

Η φύση της ρίζα  $R \cdot$  δεν έχει γίνει ξεκάθαρη. Μπορεί να οφείλεται σε προσμείξεις που υπάρχουν στο διάλυμα.

Σε κάθε περίπτωση δεν μπορούμε να γνωρίζουμε την αιτία μετατροπής του μονομερούς (MASTFSIK) απουσία απαρχητή καθώς οι πηγές ριζών που αναφέρθηκαν παραπάνω αντιστοιχούν σε μελέτες που έχουν γίνει στο MMA. Είναι ωστόσο αρκετά ενδιαφέρον το γεγονός ότι μπορεί να γίνει πολυμερισμός του μονομερούς μόνο με χρήση παράγοντα RAFT αν και ο χρόνος πολυμερισμού για επίτευξη ακόμα και χαμηλής μετατροπής είναι τεράστιος. Επίσης, αξίζει να σχολιασθεί η μικρή κατανομή του πολυμερούς καθώς και η καλή συμφωνία του  $M_n$  του με αυτό της κινητικής μελέτης για ίδια μετατροπή.

#### 4.2.2 Σύνθεση γραμμικών ομοπολυμερών PMASTFSIK διαφόρων μοριακών βαρών



Εικόνα 56: Χρωματογράφημα SEC των διαφορετικών μοριακών βαρών του ομοπολυμερούς PMASTFSIK

Ακόμη συντέθηκαν δύο ομοπολυμερή του MASTFSIK σε διαφορετικά μοριακά βάρη. Το ένα για πλήρη μετατροπή αντιστοιχούσε μοριακό βάρος 88 KDa και το άλλο 4.5 KDa. Η τρίτη κορυφή της παραπάνω εικόνας αντιστοιχεί στο πολυμερές της κινητικής μελέτης στις επτά ώρες πολυμερισμού και παρατίθεται για σύγκριση.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα σύνθεσης γραμμικών ομοπολυμερών PMASTFSIK διαφορετικών μοριακών βαρών

[MASTFSIK]/ [CTA]	$M_n$ (για 100% μετατροπή)	Χρόνος (h)	Απόδοση (%)*	$M_n$ (KDa)**	$M_n$ (KDa)***	$D^{**}$
233/1	88	7.5	82	37.5	72	1.18
53/1	20	7	97	13.2	19.2	1.13
12/1	4.5	7.5	93	5.7	4.2	1.10

50% w/v σε διαλύτη DMF, 70°C, [CTA]:[AIBN]=1/0.1

\* υπολογισμένο από  $^1\text{H-NMR}$ , \*\* υπολογισμένο από GPC βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα PEO, \*\*\* υπολογισμένο από την μετατροπή

Στο παραπάνω χρωματογράφημα είναι εμφανής η μετατόπιση σε μικρότερους χρόνους έκλουσης όσο αυξάνει το μοριακό βάρος. Παρατηρούμε επίσης τη συμμετρικότητα των κορυφών και τις στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Τα πειράματα έγιναν με σκοπό να βεβαιωθεί η ικανότητα του συστήματος για σύνθεση πολυμερών με μεγάλο εύρος μοριακών βαρών.

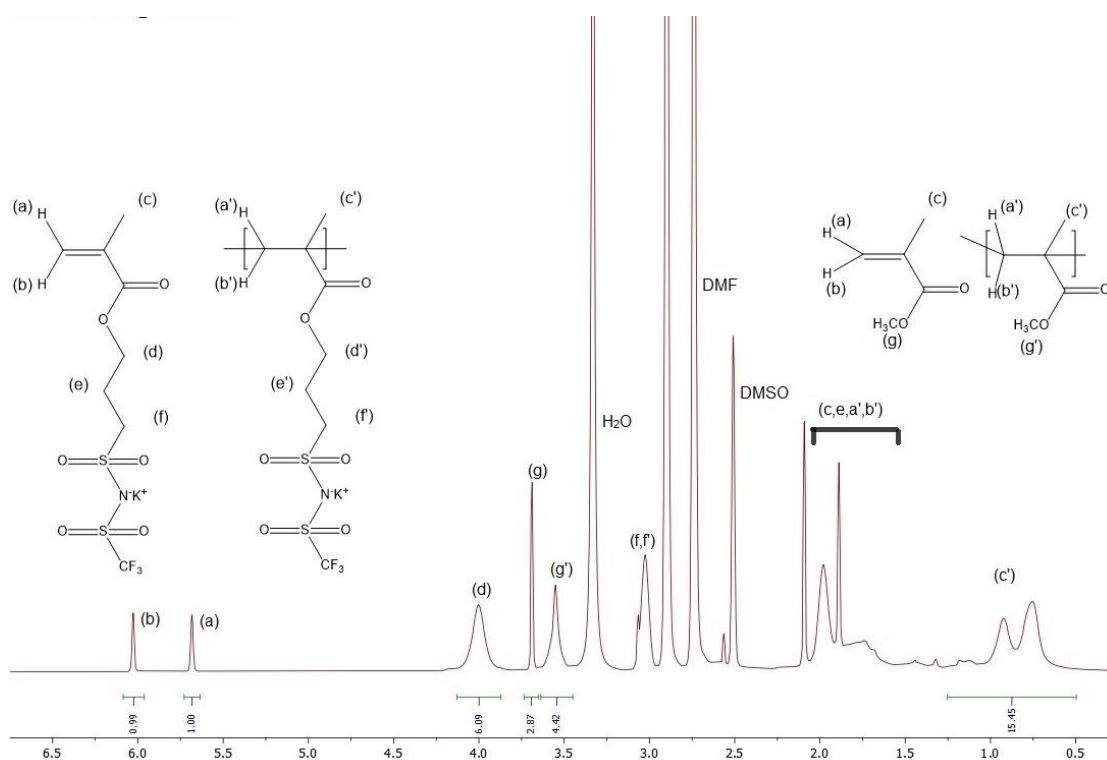
#### 4.2.3 Σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών P(MASTFSIK-co-MMA)

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό κομμάτι μια σειρά από τυχαία συμπολυμερή MASTFSIK και MMA συντέθηκαν σε τρεις διαφορετικές αναλογίες.

**Πίνακας 5: Ποσότητες αντιδραστηρίων για την σύνθεση των τυχαίων συμπολυμερών**

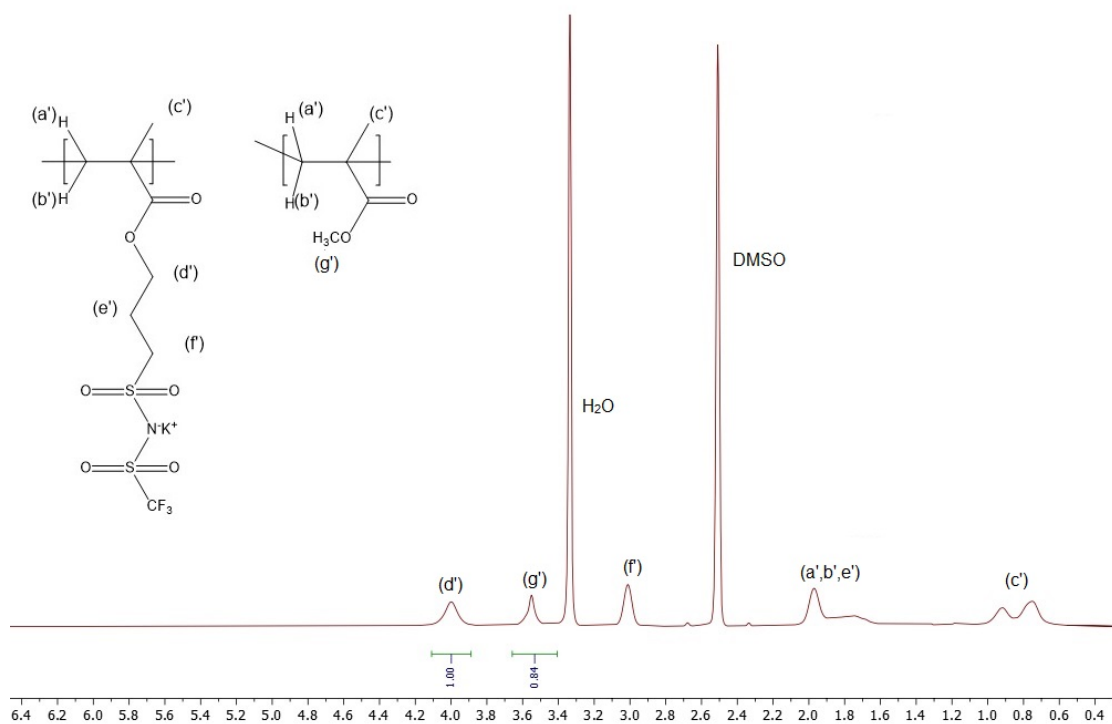
$\text{mol}_{\text{MMA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}$	MASTFSIK (mmol)	MMA (mmol)	CTA (mmol)	AIBN (mmol)	$V_{\text{DMF}}$ ( $\mu\text{L}$ )	Time (h)
4/1	0.4	1.6	0.024	0.0024	265	14
1/1	0.4	0.4	0.01	0.001	290	11
1/4	0.4	0.1	0.006	0.0006	290	12

Σκοπός ήταν η παραγωγή πολυμερών με παρόμοιο συνολικό αριθμό μονομερών ανά πολυμερική αλυσίδα. Ο πολυμερισμός του MMA είναι πιο αργός από αυτόν του MASTFSIK για αυτό το λόγο η συγκέντρωση των τριών διαλυμάτων πολυμερισμού καθώς και ο χρόνος πολυμερισμού ήταν διαφορετικός προκειμένου να επιτευχθεί συγκρίσιμη συνολική μετατροπή των μονομερών. Από τα NMR που ελήφθησαν αμέσως μετά το τέλος του πολυμερισμού υπολογίστηκε η συνολική μετατροπή των δύο μονομερών καθώς και η μετατροπή καθενός ξεχωριστά ενώ από τα NMR μετά τον καθαρισμό υπολογίστηκε η αναλογία των δύο μονομερών στο τελικό πολυμερές. Παρακάτω παρουσιάζεται η επεξεργασία των δεδομένων για την αναλογία 1/1.



**Εικόνα 57: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  τυχαίου συμπολυμερούς P(MASTFSIK-co-MMA)**

Τα πρωτόνια του διπλού δεσμού και στα δύο μονομερή δίνουν κορυφές στα ίδια ακριβώς ppm 6.04 ( $\text{CH}_2=\text{C}$ , s, 1H, κορυφή b) και 5.68, ( $\text{CH}_2=\text{C}$ , s, 1H, κορυφή a) ενώ τα μεθυλένια των μονομερών που πολυμερίστηκαν δίνουν και για τα δύο μονομερή επίσης την ίδια κορυφή στα 1.25-0.5 ppm ( $-\text{CH}_3$ , 3H, κορυφή c'). Συνεπώς από τις ολοκληρώσεις των παραπάνω κορυφών μπορούμε να βρούμε την ολική μετατροπή για τα δύο μονομερή. Η κορυφή c' έχει εμβαδό 15.45 και αντιστοιχεί σε τρία πρωτόνια ( $15.45/3=5.15$ ). Το σχετικό εμβαδό της κορυφής a αντιστοιχεί σε ένα πρωτόνιο και έχει οριστεί ως 1. Συνεπώς η ολική μετατροπή στο συγκεκριμένο παράδειγμα ισούται με 84% ( $5.15/6.15=0.84$ ). Ακόμη είναι δυνατός ο υπολογισμός της μετατροπής του MMA καθώς είναι διακριτές οι κορυφές του εστερικού μεθυλενίου του MMA στα 3.69 ppm και του PMMA η ευρεία κορυφή στα 3.55 ppm. Και οι δύο κορυφές αφορούν σε ομάδα με ίδιο αριθμό πρωτονίων συνεπώς από την διαίρεση του εμβαδού τους προκύπτει μετατροπή ίση με 60% ( $4.42/7.29=0.6$ ). Ακόμη, διακρίνουμε την πλήρη κατανάλωση του MASTFSIK καθώς η κορυφή στα 4.18 ppm που αντιστοιχεί στο μεθυλένιο πλησίον της εστερικής ομάδας έχει εξαφανιστεί ( $-\text{O-CH}_2-$ , t, 2H) δίνοντας την ευρεία κορυφή στα 4 ppm με τον πολυμερισμό του. Στο παραπάνω φάσμα διακρίνουμε ακόμα την κορυφή f' που αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο μεθυλένιο του πολυμερισμένου MASTFSIK. Επίσης, διακρίνονται από τα 2-1.6 ppm διάφορες κορυφές των μονομερών και των πολυμερών. Τέλος, διακρίνονται οι δύο από τις τρεις κορυφές του DMF (διαλύτης πολυμερισμού), η κορυφή του DMSO, που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη του NMR, και του νερού του. Η οξεία κορυφή στα 2.09 ppm αντιστοιχεί σε ακετόνη που πιθανόν δεν είχε στεγνώσει μετά τον καθαρισμό των φιαλιδίων NMR.



**Εικόνα 58:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR τυχαίου συμπολυμερούς P(MASTFSILi-co-MMA) μετά τον καθαρισμό

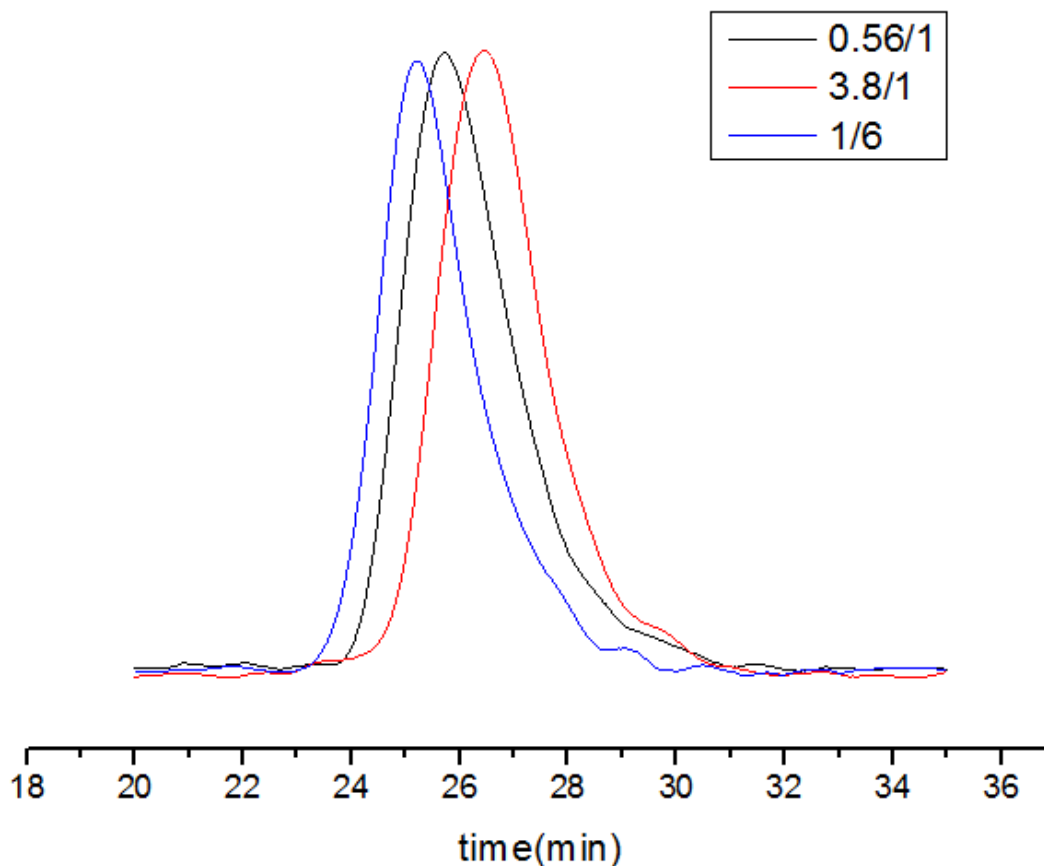
Το πιο πάνω φάσμα αντιστοιχεί στο συμπολυμερές αμέσως μετά την αλλαγή σε λίθιο και τον καθαρισμό όπως θα περιγραφεί παρακάτω. Διακρίνουμε την πλήρη απομάκρυνση των μονομερών που δεν αντέδρασαν καθώς και των διαλυτών. Ακόμη μπορούμε να υπολογίσουμε την κατά mol αναλογία των δύο μονομερών στο τελικό πολυμερές. Η κορυφή d' αντιστοιχεί στα δύο πρωτόνια του εστερικού μεθυλενίου του MASTFSILi και του έχει αποδοθεί ολοκλήρωση 1 ( $1/2=0.5$ ) ενώ η κορυφή g' στα 3.55 ppm με ολοκλήρωση 0.84 ( $0.84/3=0.28$ ) όπως ήδη αναφέρθηκε αντιστοιχεί στα τρία πρωτόνια του εστερικού μεθυλίου του MMA. Συνεπώς η μεταξύ τους αναλογία είναι περίπου 0.56 ( $0.28/0.5=0.56$ ). Ίδια περίπου αναλογία (0.6) προκύπτει και από το φάσμα του μη καθαρού πολυμερούς. Παρατηρείται λοιπόν μια διαφορά στην αναλογία μονομερών στο τελικό πολυμερές σε σχέση με την αρχική αναλογία των μονομερών. Οπότε δεν πρόκειται κατά πάσα πιθανότητα για ένα τυχαίο άλλα ένα πολυμερές που παρουσιάζει κάποια βαθμίδωση. Μια κινητική μελέτη στην αναλογία 1/1 θα ήταν αρκετή για να το επιβεβαιώσει.

Με παρόμοιο τρόπο αναλύθηκαν τα δεδομένα και για τις άλλες δύο αναλογίες με τα αποτελέσματα να συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 6: Αποτελέσματα σύνθεσης τυχαίων συμπολυμερών**

$\text{mol}_{\text{MMA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}$ *	$\text{mol}_{\text{MMA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}$ **	Μετ.ολική (%)	Μετ.ΜΜΑ (%)	Μετ. ΜΑSTFSIK (%)	$M_n^*$ (KDa)	$D^*(M_w/M_n)$
4/1	3.8/1	94	93	98	12.8	1.15
1/1	0.56/1	84	60	100	16.8	1.13
1/4	1/6	92	63	98	20.4	1.16

\*αρχική αναλογία mol, \*\* αναλογία mol στο τελικό πολυμερές υπολογισμένο από το NMR καθαρού πολυμερούς



**Εικόνα 59: Χρωματογράφημα SEC των τυχαίων συμπολυμερών στις τρεις διαφορετικές αναλογίες**

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνονται τα χρωματογραφήματα των πολυμερών για τις τρεις διαφορετικές αναλογίες των τυχαίων συμπολυμερών. Αυξανόμενου του ποσοστού του MASTFSIK στο τελικό πολυμερές αυξάνεται το μοριακό βάρος και κατ' επέκταση μειώνεται ο χρόνος έκλουσης.

Όπως είναι προφανές από την 1/1 κατά mol αναλογία των δύο μονομερών και με βάση την αναλογία των μονομερών στο τελικό πολυμερές (0.56/1) δεν πρόκειται για τυχαίο συμπολυμερές. Αντίθετα μιλάμε για ένα βαθμωτό συμπολυμερές με περιοχές πλούσιες στα δύο μονομερή.

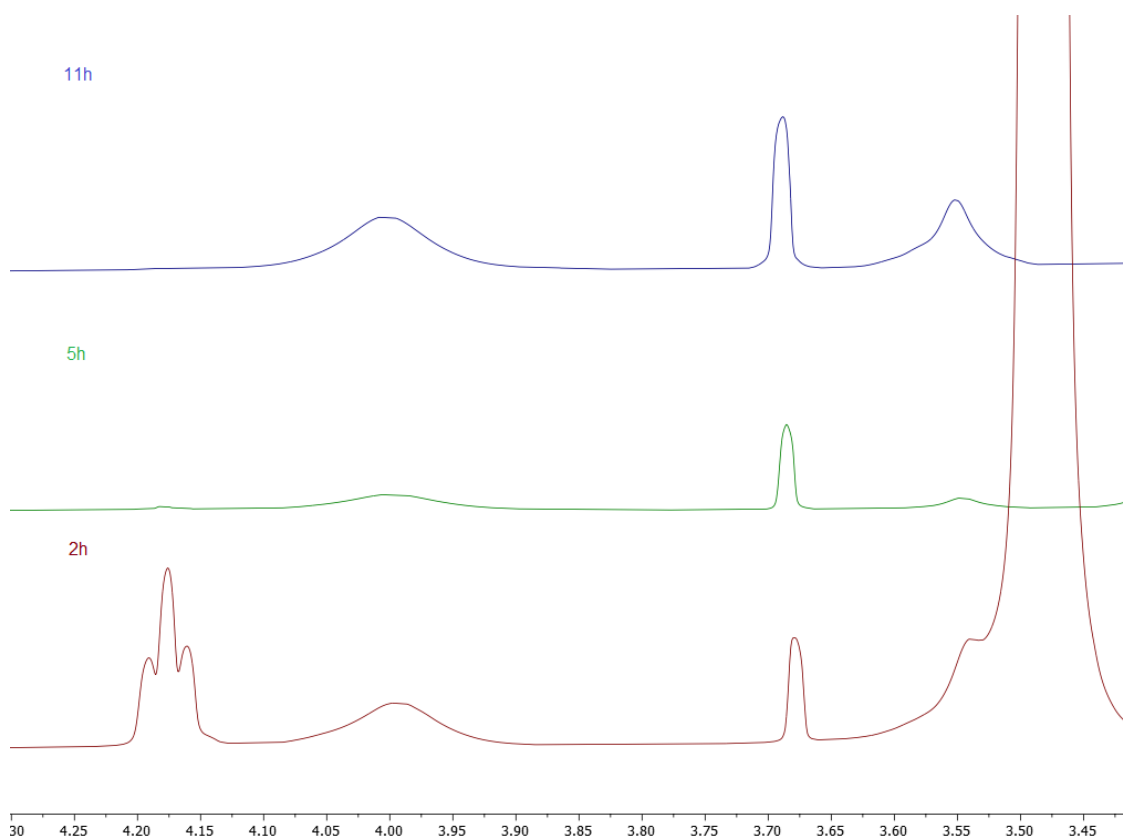


Για την επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα σε αναλογία 1/1 σε τρεις διαφορετικούς χρόνους. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

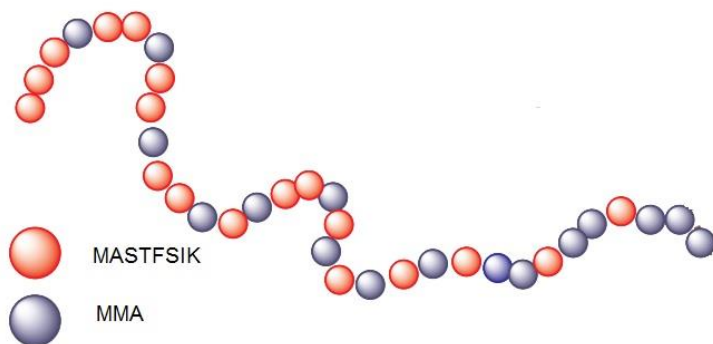
**Πίνακας 7: Αποτελέσματα κινητικής μελέτης για αναλογία mol MASTFSIK/MMA1/1**

Χρόνος (h)	mol <sub>MMA</sub> /mol <sub>MASTFSIK</sub> *	Μετ.ολική (%)	Μετ.ΜΜΑ (%)	Μετ. MASTFSIK (%)	M <sub>n</sub> (KDa)	D
2	0.18/1	51	8	43	7.3	1.14
5	0.45/1	73	41	89	11.9	1.18
11	0.56/1	84	60	100	16.8	1.13

\* αναλογία mol στο τελικό πολυμερές



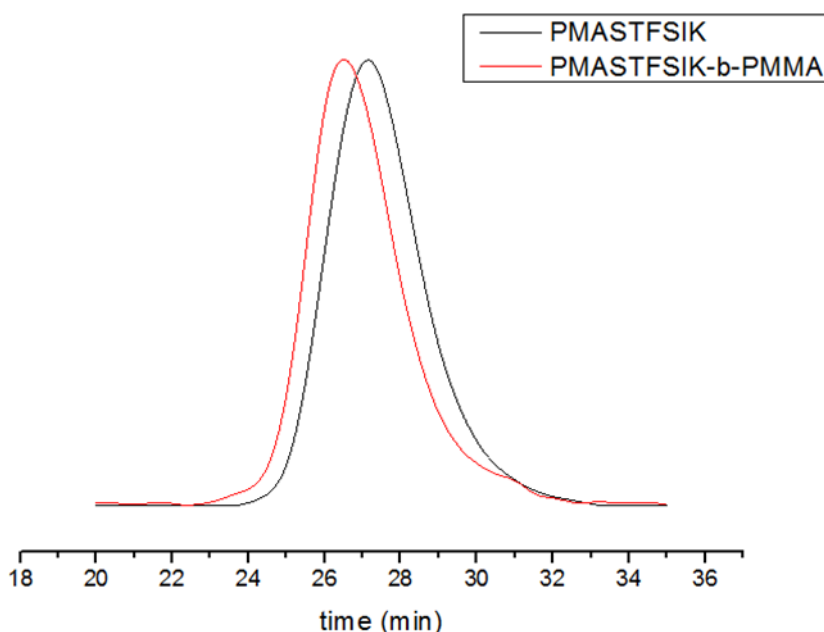
**Εικόνα 60: Σύγκριση φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR των δύο μονομερών σε διαφορετικούς χρόνους για 1/1 αναλογία**



Εικόνα 61: Προσομοίωση της σύστασης του τυχαίου συμπολυμερούς για 1/1 αρχική αναλογία mol

#### 4.2.4 Κατά συστάδες συμπολυμερές P(MASTFSK-*b*-MMA)

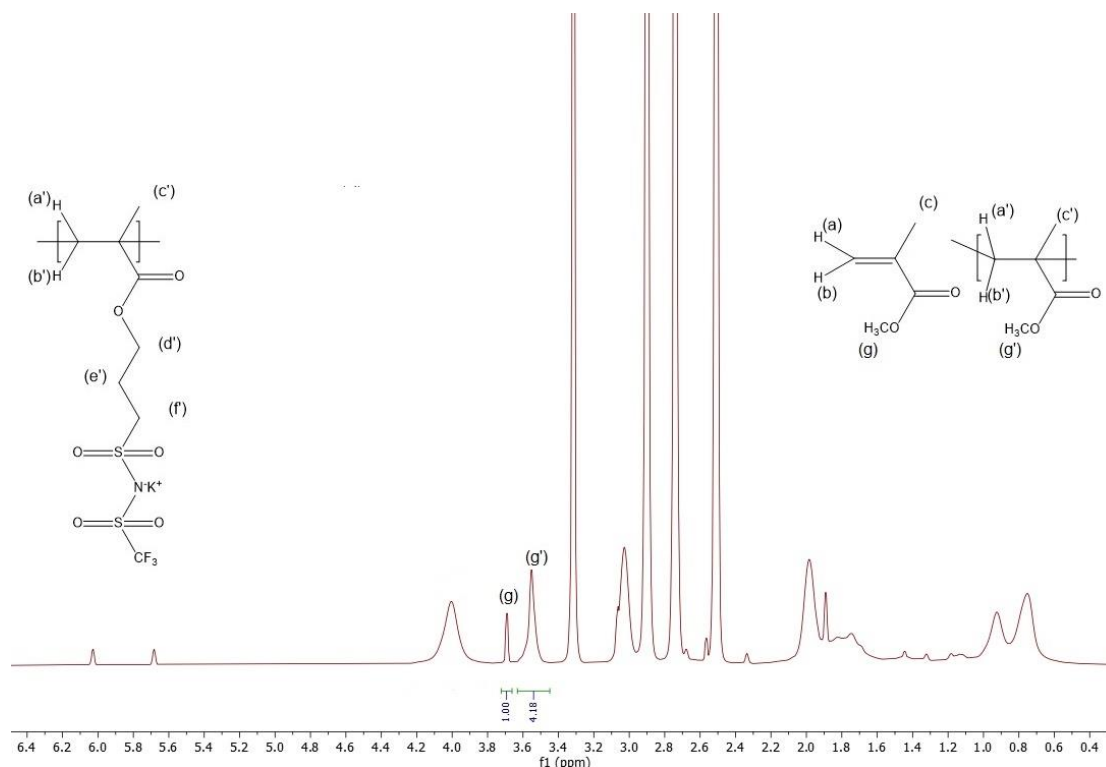
Στο πειραματικό κομμάτι αναφέρθηκε λεπτομερώς η πορεία σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς. Πρώτη συστάδα ήταν αυτή του MASTFSIK. Υπό κανονικές συνθήκες για την σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς θα έπρεπε η πρώτη συστάδα να καθαριστεί και ακολούθως να χρησιμοποιηθεί ως μακρο-CTA. Ωστόσο από την κινητική μελέτη γνωρίζουμε ότι σε 7 ώρες το 97% του MASTFSIK έχει πολυμεριστεί. Το μονομερές της πρώτης συστάδας αφέθηκε να πολυμεριστεί για 7.5 ώρες. Κατόπιν προστέθηκε το MMA και απαρηχτής και αφέθηκε να πολυμεριστεί προς παρασκευή του κατά συστάδες συμπολυμερούς. Ακολουθήθηκε και εδώ η ίδια διαδικασία καθαρισμού και αλλαγής σε λίθιο.



Εικόνα 62: Χρωματογράφημα SEC P(MASTFSIK-*b*-MMA)

Στο παραπάνω GPC διαπιστώνεται η πλήρης μετατόπιση της κορυφής μετά την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς επιβεβαιώνοντας έτσι για μια ακόμα φορά τον έλεγχο του συστήματος. Και εδώ παρατηρείται στα μικρά μοριακά βάρη ένας μικρός ώμος. Ο ώμος

μπορεί να αποδοθεί σε αντιδράσεις τερματισμού. Άλλη αιτία ύπαρξης του είναι ο σχηματισμός ομοπολυμερούς PMMA καθώς για την σύνθεση της δεύτερης συστάδας προστίθεται εκ νέου απαρχητής.

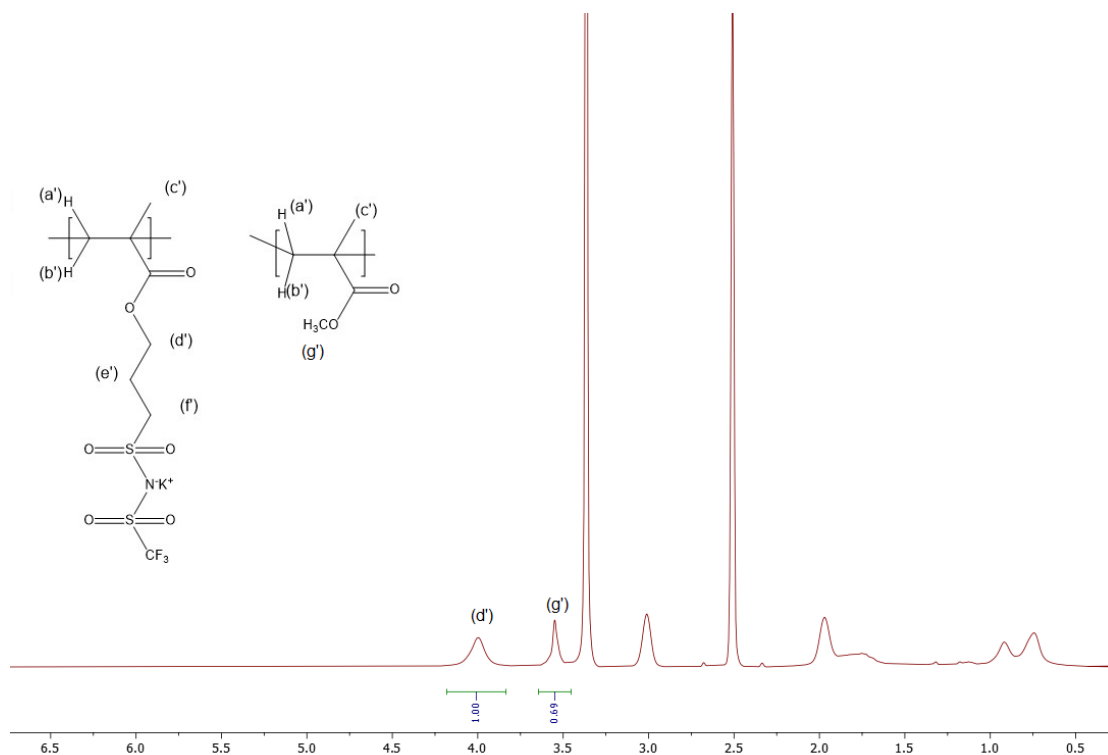


**Εικόνα 63:** Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του P(MASTFSIK-*b*-MMA) μετά τον πολυμερισμό της δεύτερης συστάδας

Το παραπάνω φάσμα NMR είναι αμέσως μετά το τέλος του πολυμερισμού και της δεύτερης συστάδας. Η μετατροπή του MMA υπολογίζεται, από τη σύγκριση των g και g' κορυφών, στο 80% ( $4.18/5.18=0.8$ ). Η αναλογία  $\text{mol}_{\text{cta}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}$  κατά τη σύνθεση της πρώτης συστάδας ισούται με 1/40, ενώ και η αναλογία  $\text{mol}_{\text{μακρο-cta}}/\text{mol}_{\text{MMA}}$  κατά τη σύνθεση της δεύτερης συστάδας ήταν 1/20. Εφόσον η μετατροπή του πρώτου μονομερούς αγγίζει το 100% και του άλλου το 80% και η αναλογία mol των δύο μονομερών ισούται με 2/1 πρέπει η αναλογία τους στο τελικό πολυμερές να ισούται με 2.5/1.

**Πίνακας 8:** Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς P(MASTFSK-*b*-MMA)

συστάδες	[MASTFSIK]/ [CTA]	Χρόνος (h)	Απόδοση (%)*	$M_{n,th}$ (KDa)**	$M_n$ (KDa)**	$D^{**}(M_w/M_n)$
1 <sup>n</sup>	40/1	7.5	≥97	15	10.2	1.15
2 <sup>n</sup>	20/1	16	80	16.6	11	1.17



Εικόνα 64: Φάσμα <sup>1</sup>H-NMR του P(MASTFSKI-*b*-MMA) μετά τον καθαρισμό

Το παραπάνω φάσμα αντιστοιχεί στο κατά συστάδες συμπολυμερές μετά τον καθαρισμό. Από το παραπάνω φάσμα η αναλογία των μονομερών στο τελικό πολυμερές ισούται με 2.3/1. Παρουσιάζεται καλή συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα δύο φάσματα. Στόχος ήταν η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με ίδιο αριθμό μονομερών για κάθε συστάδα, άλλα λόγω λάθους στους υπολογισμούς προστέθηκε η μισή ποσότητα MMA.

#### 4.2.5 Σύνθεση PMMA

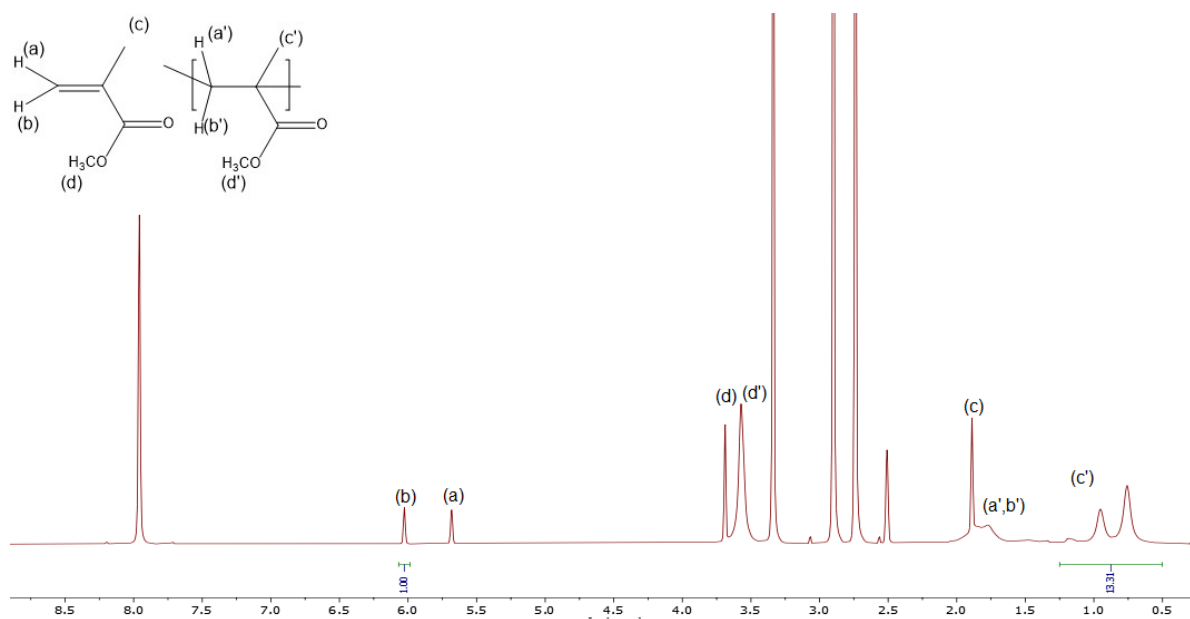
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω συντέθηκαν δύο πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πολυμερισμών.

Πίνακας 9: Σύνθεση PMMA διαφορετικών μοριακών βαρών

M <sub>n</sub> για 100% μετατροπή (KDa)	mol <sub>CTA</sub> /mol <sub>MMA</sub>	Μετατροπή (%) *	M <sub>n</sub> (KDa)**	M <sub>n</sub> (KDa)***	Χρόνος (h)	D
8	1/80	90	4.7	7.2	15	1.10
20	1/200	82	7.7	16.4	17	1.07

50% w/v σε διαλύτη DMF, 70 °C, [CTA]:[AIBN]=1/0.1

\* υπολογισμένο από <sup>1</sup>H-NMR, \*\* υπολογισμένο από GPC βαθμονομημένο με πρότυπα δείγματα PEO, \*\*\* υπολογισμένο από την μετατροπή



**Εικόνα 65: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  PMMA**

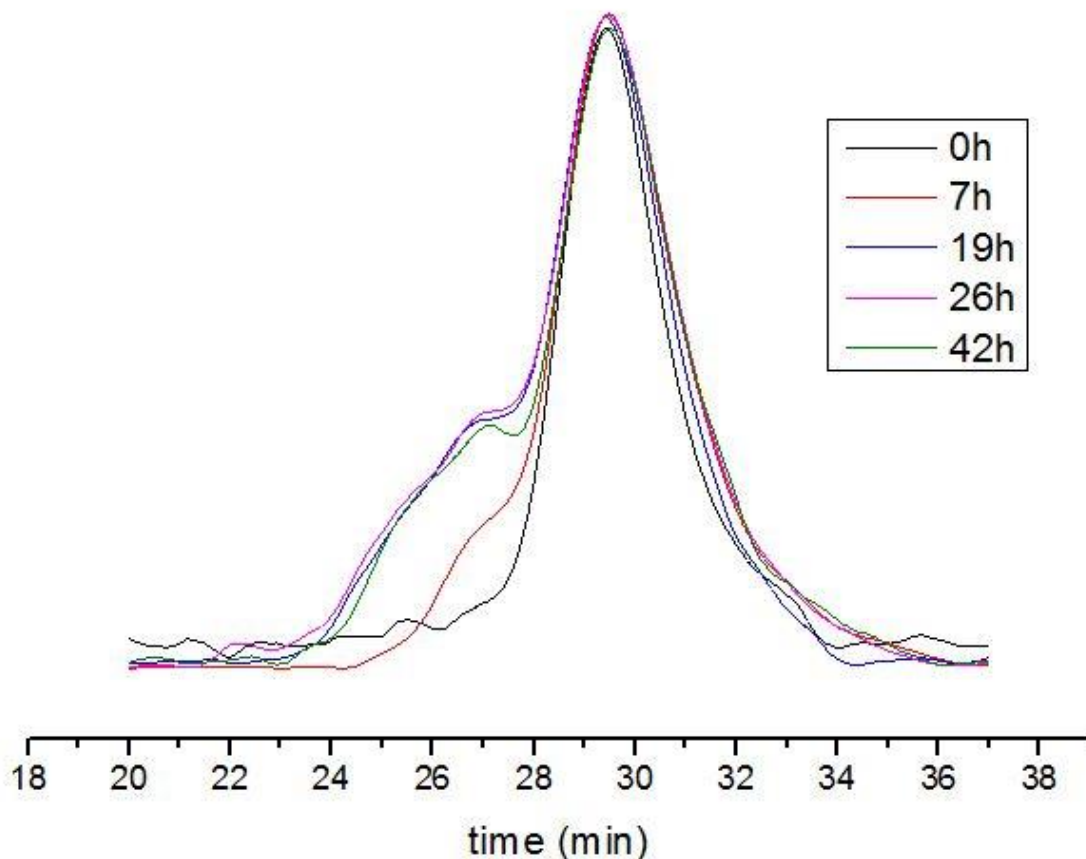
Στο παραπάνω φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  διακρίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του μονομερούς MMA και του πολυμερούς του. Η κορυφή b αντιστοιχεί στο υδρογόνο του διπλού δεσμού και της έχει αποδοθεί ολοκλήρωση 1 ενώ η κορυφή στα 1.25-0.5 στα τρία υδρογόνα του μεθυλενίου ( $13.31/3=4.43$ ) συνεπώς η μετατροπή ισούται με 82% ( $4.43/5.43=0.82$ )

#### 4.2.6 Σύνθεση αστεριών PMMA

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω έγιναν προσπάθειες σύνθεσης αστεριών PMMA με χρήση διδραστικού μονομερούς (DVB). Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι συνθήκες πολυμερισμού.

**Πίνακας 10: Πειραματικές συνθήκες κατά την σύνθεση αστεριών PMMA**

Αριθμός πειράματος	$M_n$ PMMA (Kg/mol)	$\text{mol}_{\text{DVB}} / \text{mol}_{\text{μακρο-CTA}}$	Συγκέντρωση (% w/v)	Χρόνος (h)
1	7.2	13	50	7, 19, 26, 42
2	7.2	38	90	3
3	16	20	15	5



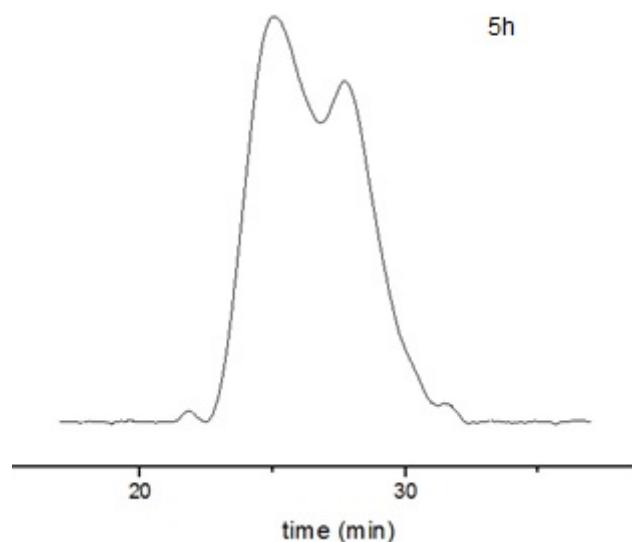
**Εικόνα 66:** Χρωματογράφημα SEC κινητικής μελέτης σύνθεσης αστεριού PMMA ( $M_n=7.2$  Kg/mol)

Η παραπάνω εικόνα αντιστοιχεί στην κινητική μελέτη δικτύωσης κλάδου PMMA με  $M_n$  ίσο με 7.2 Kg/mol (πείραμα 1). Στις 7 ώρες παρατηρούμε έναν ώμο δείγμα έναρξης δικτύωσης του κλάδου, ο οποίος στις 19 ώρες έχει γίνει μεγαλύτερος απόρροια της συνέχισης δικτύωσης του. Ωστόσο μετά τις 19 ώρες δεν υπάρχει πρακτικά καμία διαφορά στο ποσοστό του κλάδου που έχει δικτυωθεί, πιθανώς λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης στο σχηματισμένο πυρήνα, ενώ διαπιστώνουμε πως το ποσοστό του μη δικτυωμένου κλάδου είναι αρκετά μεγάλο. Αρκετά μεγάλη είναι και η κατανομή μοριακών βαρών. Τόσο η μεγάλη κατανομή όσο και το μεγάλο ποσοστό κλάδου είναι συνηθισμένα προβλήματα στη σύνθεση αστεριών με διδραστικό μονομερές.

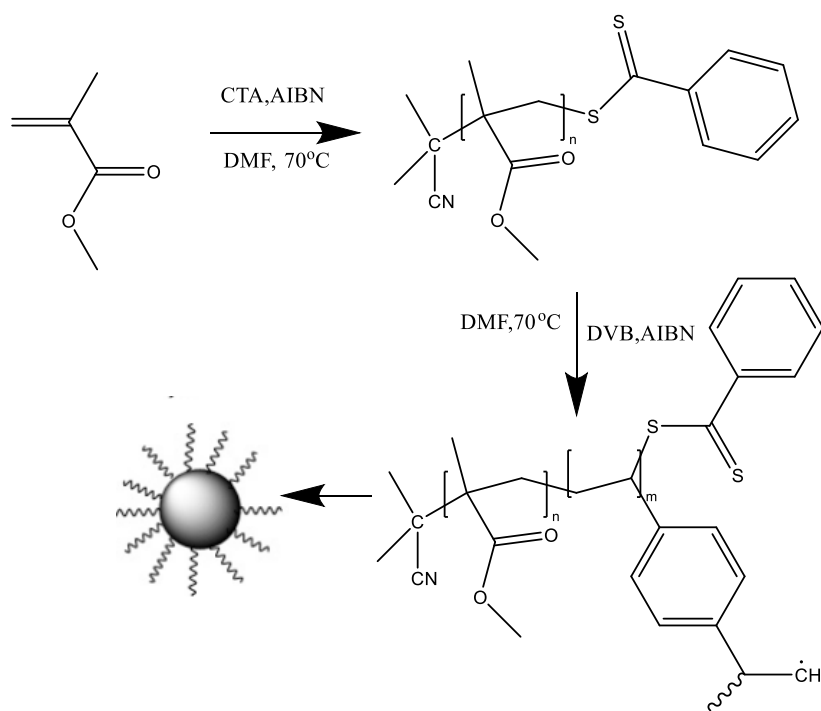
Σε μια προσπάθεια αύξησης του ποσοστού του κλάδου που δικτυώθηκε και μείωσης της κατανομής αυξήθηκε η αναλογία mol πολυμερούς ως προς DVB, ενώ αυξήθηκε και η συγκέντρωση (πείραμα 2). Οι δύο αυτές παράμετροι είναι καθοριστικοί στη σύνθεση αστεριών. Ωστόσο, μετά από τρεις ώρες παρατηρήθηκε τεράστια αύξηση του ιζώδους του διαλύματος. Έγιναν προσπάθειες διάλυσης του προϊόντος σε σειρά διαλυτών προκειμένου να περαστεί GPC, χωρίς ωστόσο να καταφέρει να διαλυθεί σε κάποιον διαλύτη. Πιθανών, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης το διδραστικό μονομερές έφτιαξε συνεχές δίκτυο μεγάλου μοριακού βάρους.

Τέλος, αλλάχτηκε το μοριακό βάρος του κλάδου (πείραμα 3). Χρησιμοποιήθηκε PMMA με  $M_n$  16 KDa σε μεγάλη αραιώση. Από το παρακάτω χρωματογράφημα διαπιστώνουμε

βελτίωση στο προϊόν καθώς το ποσοστό του αστεριού φαίνεται αυξημένο. Αν αφηνόταν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα πιθανόν να αύξανε και άλλο. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος και μειώνοντας τη συγκέντρωση αυξάνουμε την διαλυτότητα του προϊόντος. Επίσης, το τελικό πολυμερές έχει μικρότερο πυρήνα και μοιάζει πιο πολύ με αστέρι, ενώ σε αντίθετη περίπτωση όταν ο πυρήνας είναι μεγάλος μοιάζει πιο πολύ με μικκύλιο.



Εικόνα 67: Χρωματογράφημα SEC σύνθεσης αστεριού PMMA (16 Kg/mol)



Εικόνα 68: Σχηματική πορεία σύνθεσης αστεριών PMMA με DVB

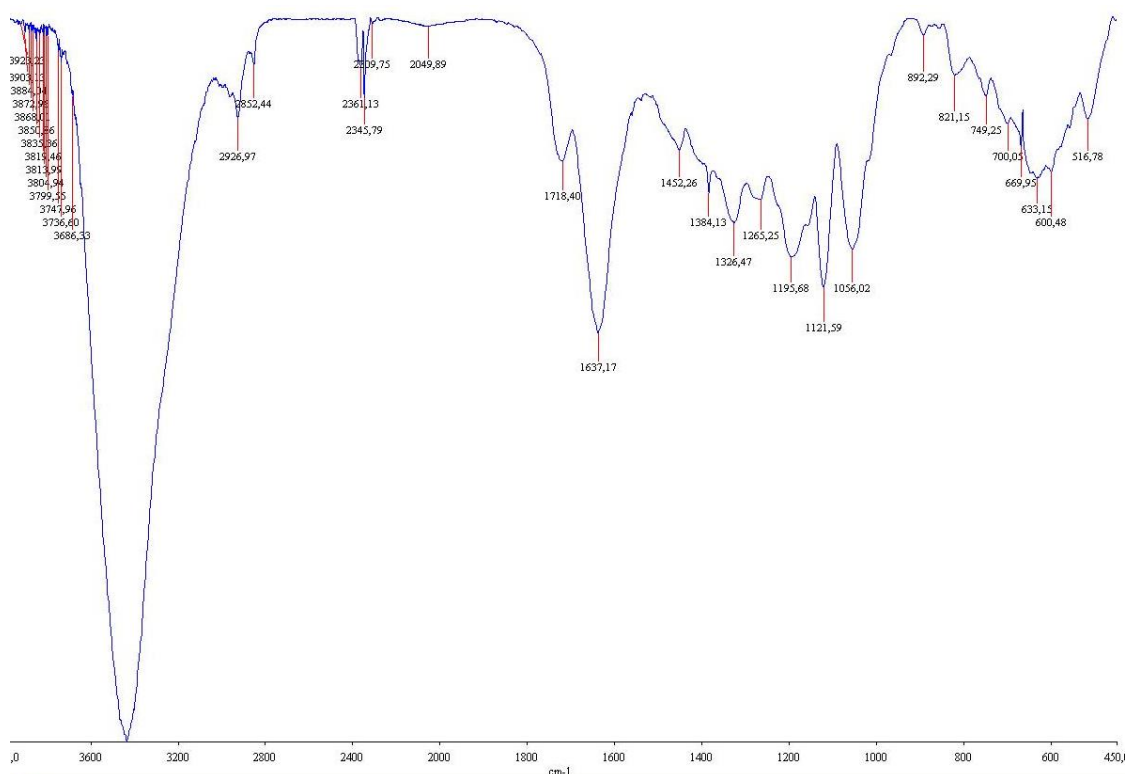
Από τα παραπάνω πειράματα μπορούμε να συμπεράνουμε την σχετική δυσκολία που παρουσιάζει η σύνθεση αστεριών με διδραστικό μονομερές καθώς και τη σημασία παραμέτρων, όπως ο χρόνος, η συγκέντρωση του διαλύματος και το μοριακό βάρος του κλάδου. Σκοπός των παραπάνω προσπαθειών ήταν η απόκτηση εμπειρίας στον συγκεκριμένο

τρόπο σύνθεσης προκειμένου να συντεθούν στο μέλλον αστέρια με τυχαία συμπολυμερή P(MASTFSIK-co-MMA).

### 4.3 Υποκατάσταση του ιόντος καλίου με ιόν λιθίου και καθαρισμός των πολυμερών

Ο καθαρισμός του τελικού πολυμερούς από το εναπομένον μονομερές καθώς και την περίσσεια υπερχλωρικού λιθίου που προστίθεται για την αλλαγή του καλίου σε λίθιο είναι ιδιαίτερα σημαντική. Η μη απομάκρυνσή τους θα έδινε ψευδή αποτελέσματα σε μελλοντική μελέτη της αγωγιμότητας των υλικών. Με την διαπήδηση μέσω μεμβράνης επιτυγχάνεται ο πλήρης καθαρισμός όπως διαπιστώνεται από το  $^1\text{H-NMR}$  καθώς απουσιάζουν οι κορυφές του μονομερούς.

Επίσης, από το IR διαπιστώνεται και η απομάκρυνση του υπερχλωρικού λιθίου, καθώς απουσιάζουν οι κορυφές στα  $625\text{-}626\text{ cm}^{-1}$  και  $636\text{-}637\text{ cm}^{-1}$  που αντιστοιχούν σε δονήσεις των υπερχλωρικών ανιόντων ( $\text{ClO}_4^-$ ).

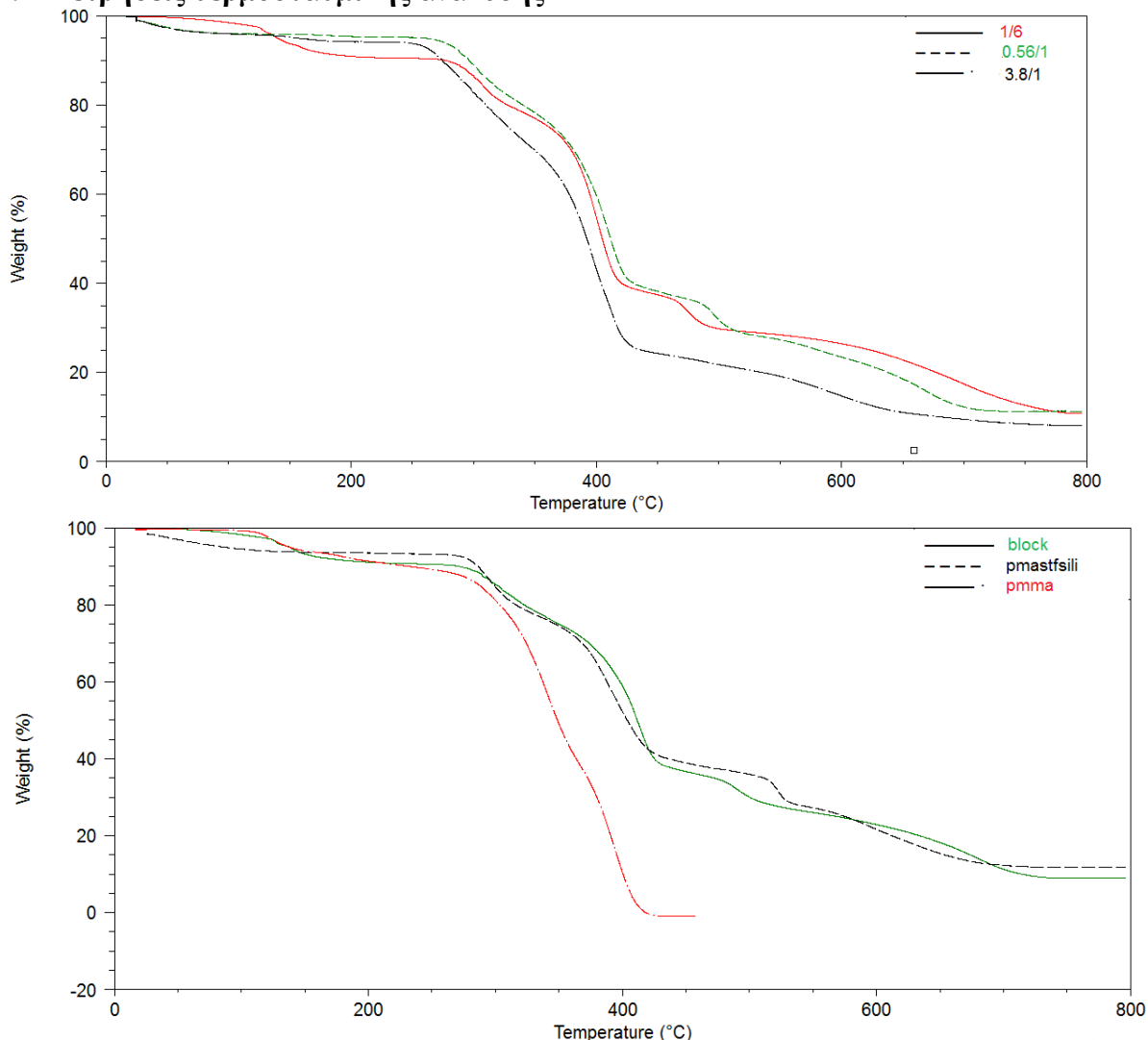


Εικόνα 69: IR φάσμα του PMASTFSiLi

Το PMMA είναι πολυμερές με πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Εντούτοις όταν συμπολυμερίζεται με το MASTFSIK ακόμα και σε μικρή αναλογία του δευτέρου καθίσταται διαλυτό στο νερό. Σαν αποτέλεσμα το παραπάνω πρωτόκολλο αλλαγής σε λίθιο και καθαρισμού ακολουθήθηκε και για τα συμπολυμερή. Ελήφθη καθαρό πολυμερές κάθε φορά που ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία με την απόδοση να μην πέφτει κάτω από το 90% σε κανένα πείραμα.



#### 4.4 Μετρήσεις θερμοσταθμικής ανάλυσης



**Εικόνα 70: Θερμογράφηματα P(MASTFSILi-co-MMA) στις διάφορες αναλογίες τους και PMMA, PAMSTFSILi ομοπολυμερών και κατά συστάδες συμπολυμερών τους**

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνονται τα θερμογραφήματα για τα τυχαία συμπολυμερή στις διάφορες αναλογίες, τα ομοπολυμερή PMMA, PMASTFSILi και τα κατά συστάδες συμπολυμερές τους. Σε ό,τι αφορά τα τυχαία συμπολυμερή παρατηρούμε μια μικρή απώλεια βάρους σε χαμηλή θερμοκρασία η οποία μάλιστα αυξάνεται όσο αυξάνει το ποσοστό του MASTFSILi. Η απώλεια αυτή μπορεί να αποδοθεί στην υγρασία που απορροφά το πολυμερές καθώς το MASTFSILi είναι υδρόφιλο. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό MASTFSILi τόσο μεγαλύτερο και το ποσοστό της υγρασίας που προσροφάται στο πολυμερές. Η πρώτη απώλεια βάρους, λόγω διάσπασης παρατηρείται περίπου στους 270 °C και για τα τρία πολυμερή. Όσο το ποσοστό του MMA αυξάνει η θερμοκρασία της πρώτης διάσπασης μειώνεται ελάχιστα. Οι μπαταρίες με στερεούς ηλεκτρολύτες συνήθως λειτουργούν σε θερμοκρασίες 70-100 °C, οπότε τα πολυμερή που συντέθηκαν είναι αρκετά σταθερά θερμικά. Ακόμη παρατηρούμε ένα στερεό υπόλειμα το οποίο πιθανότατα αποδίδεται σε

άλατα του λιθίου. Όσο αυξάνει το ποσοστό MASTFSILi αυξάνει και το ποσοστό του στερεού υπολείμματος.

Σε ότι αφορά τα ομοπολυμερή και το κατά συστάδες συμπολυμερές παρατηρούμε ότι το τελευταίο παρουσιάζει τις μεταπτώσεις των δύο ομοπολυμερών. Όπως παρατηρούμε το κατά συστάδες είναι λιγότερο σταθερό θερμικά καθώς, λόγω της συστάδας του PMMA η διάσπαση αρχίζει περίπου στους 140 °C.

#### 4.5 Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης προκειμένου να μετρηθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των τυχαίων συμπολυμερών, να γίνει σύγκριση τους με αυτές των ομοπολυμερών PMASTFSIK και PMMA καθώς και μελέτη της αναμειξιμότητας των δύο συστάδων στο κατά συστάδες συμπολυμερές. Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα

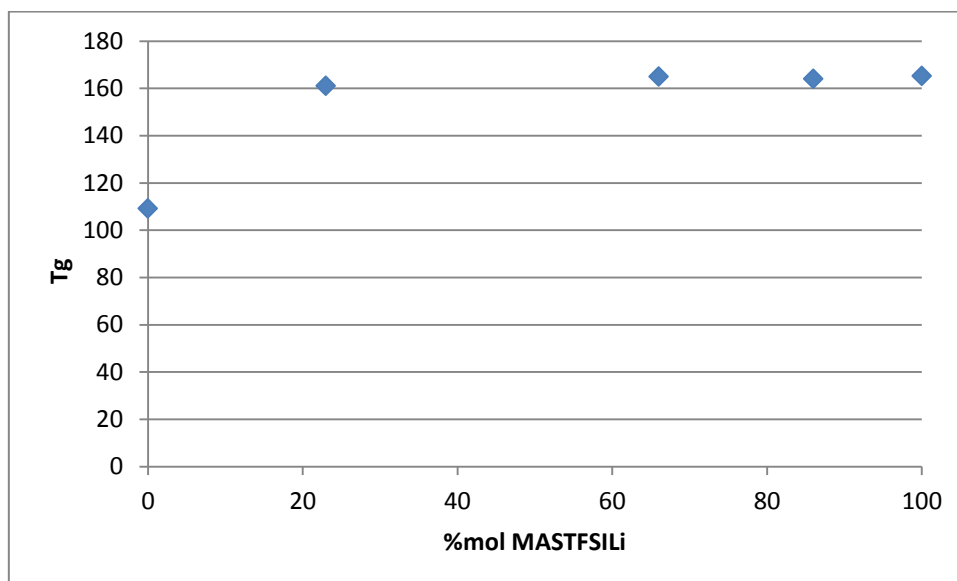
**Πίνακας 11: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών που συντέθηκαν**

$\text{mol}_{\text{MMA}}/\text{mol}_{\text{MASTFSIK}}^*$	ΔΕΙΓΜΑ	$T_g$ (°C)
	PMMA	109.2
0.56/1	P(MASTFSILi-co-MMA)	164
1/6	P(MASTFSILi-co-MMA)	165
3.8/1	P(MASTFSILi-co-MMA)	162
	PMASTFSILi	165.3
	P(MASTFSILi-b-MMA)	140.5

\*αναλογία mol στο τελικό πολυμερές

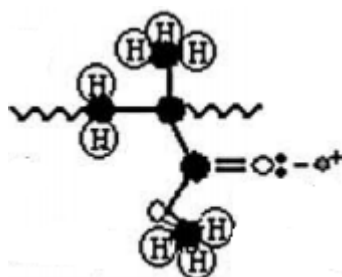
Το  $T_g$  του PMMA (7.2 KDa) είναι 109.2 °C και είναι σε καλή συμφωνία με παρόμοιου  $M_n$  που έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία. Του ομοπολυμερούς PMASTFSILi(25KDa) είναι εμφανώς μεγαλύτερο από αυτό του PMMA το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων λιθίου.

Σε ότι αφορά τα τυχαία συμπολυμερή παρατηρούμε ότι ανεξαρτήτως της αναλογίας των δύο μονομερών στο τελικό πολυμερές η τιμή είναι πρακτικά μια και για τα τρία ενώ είναι ίδια με αυτή του ομοπολυμερούς PMASTFSILi. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης συναρτήση του %mol MASTFSILi στα πολυμερή που συντέθηκαν.



**Εικόνα 71: Διάγραμμα Tg συναρτήσει του %mol MASTFSILi**

Εξήγηση σε αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να δώσει η ισχυρή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του MMA και του λιθίου του πολυμερούς. Υπάρχουν δύο τμήματα του PMMA που μπορούν να εκχωρήσουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο κατιόν λιθίου (C=O και O-CH<sub>3</sub>). Ωστόσο, η μόνη ομάδα που εκχωρεί ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι η καρβονυλική ομάδα (C=O) εξαιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτροθετικότητας της όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα και έχει επιβεβαιωθεί από μελέτες IR. (41)



**Εικόνα 72: Αλληλεπίδραση καρβονυλικού οξυγόνου MMA με κατιόν λιθίου**

Στο κατά συστάδες συμπολυμερές παρατηρείται μια τιμή T<sub>g</sub> στους 140.5 °C. Στα κατά συστάδες συμπολυμερή παρατηρούνται δύο τιμές T<sub>g</sub> μια για κάθε συστάδα εφόσον οι δύο συστάδες δεν είναι συμβατές και το σύστημα οδηγείται σε μικροφασικό διαχωρισμό. Οι επιμέρους τιμές T<sub>g</sub> αντιστοιχούν στις τιμές των δύο ομοπολυμερών. Αν οι συστάδες έχουν συμβατότητα δηλαδή αναμιγνύονται σε μοριακή κλίμακα και σχηματίζουν μία φάση τότε το συμπολυμερές θα εμφανίζει μία θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης συνήθως ενδιάμεση των θερμοκρασιών των δύο κλάδων. Από το T<sub>g</sub> λοιπόν του κατά συστάδες συμπολυμερούς διαπιστώνεται η συμβατότητα των δύο μονομερών. (42)

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε η σύνθεση του μεθακρυλικού μονομερούς MASTFSIK. Ακολούθησε κινητική μελέτη πολυμερισμού του με την τεχνική πολυμερισμού RAFT από την οποία διαπιστώθηκε ο καλός έλεγχος και η ζωντάνια του συστήματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά διατηρήθηκαν σε όλα τα γραμμικά ομοπολυμερή PMASTFSIK που συντέθηκαν ανεξαρτήτου μοριακού βάρους.

Ακόμη, συντέθηκαν τυχαία γραμμικά συμπολυμερή του παραπάνω μονομερούς με μεθαρυλικό μεθυλεστέρα σε τρεις διαφορετικές αναλογίες για τα δύο μονομερή. Από τις αναλογίες στα τελικά πολυμερή και την κινητική μελέτη για αναλογία mol 1/1 διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για πολυμερή που παρουσιάζουν βαθμίδωση με περιοχές πλούσιες στα δύο μονομερή. Επίσης, συντέθηκε κατά συστάδες συμπολυμερές των δύο παραπάνω μονομερών και γραμμικό ομοπολυμερές του μεθαρυλικού μεθυλεστέρα.

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για όλα τα παραπάνω πολυμερή. Από τις μετρήσεις στο κατά συστάδες συμπολυμερές διαπιστώθηκε η αναμειξιμότητα των δύο συστάδων ενώ από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των τυχαίων διαπιστώθηκε η έντονη ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και του κατιόντος λιθίου.

Τέλος, συντέθηκαν αστέρια πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα με χρήση διδραστικού μονομερούς (DVB) . Έγιναν πειράματα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, με διαφορετικές αναλογίες mol<sub>DVB</sub> /mol<sub>μακρο-CTA</sub> και αλυσίδες πολυμερούς διαφορετικού μοριακού βάρους. Από τα πειράματα αυτά διαπιστώθηκε η σημασία των παραπάνω παραμέτρων (συγκέντρωση, mol<sub>DVB</sub> /mol<sub>μακρο-CTA</sub> ) στα αποτελέσματα της σύνθεσης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ήταν η απόκτηση εμπειρίας στον συγκεκριμένο τρόπο σύνθεσης αστεριών.

Μελλοντικός στόχος είναι η σύνθεση αστεριών με κλάδο γραμμικό τυχαίο συμπολυμερές P(MASTFSIK-co-MMA) με την χρήση διδραστικού μονομερούς ως μέσω δικτύωσης καθώς και η μελέτη των ιδιοτήτων (μηχανικών και ηλεκτρικών) των πολυμερών που συντέθηκαν.

#### Βιβλιογραφία

1. D. E. Fenton, d. M. Parker and P. V. Wright, *Complexes of alkali metal ions with polyethylene oxide*, POLYMER, **1973**,14, 589.
2. Heng Zhang, Chunmei Li, Michal Piszcz, Estibaliz Coyma, Teofilo Rojo, *Single lithium-ion conducting solid polyelectrolytes: advances and perspectives*, Chem. Soc. Rev., **2017**, 46, 797-815.
3. K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. **2002**.
4. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, **2000**.
5. Krzysztof Matyjaszewski, *Controlled radical polymerization*, Polymers **1996**, 1,769-776.
6. Devon A. Shipp, *Reversible-Deactivation Radical Polymerizations*, Polymer Reviews, **2011**,51:2, 99-103.

7. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT process*, Aust.J.Chem.**2005**,58,379-410.
8. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by Living Radical Polymerization by the RAFT process-A second update*, Aust.J.Chem.**2009**,62,1402-1472.
9. Graeme Moad, Ezio Rizzardo, San H. Thang, *Toward Living Radical Polymerization*, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, **2008**, 41, 1133-1142
10. Daniel J. Keddie, *A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer(RAFT) polymerization*, Chem. Soc. Rev.,**2014**,43,496-505
11. Mathias Destarac, *On the Critical Role of RAFT Agent Design in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer(RAFT) Polymerization*, Polymer Reviews,**2011**,51:2,163-187.
12. Σημειώσεις Επικ. Καθ. Γ. Σακελλαρίου στο μάθημα «Μέθοδοι Σύνθεσης Πολυμερών» του Μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2016**.(ηλεκτρονική μορφή).
13. M. Destarac, W. Bzducha, D.Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, and S. Z. Zard,*Dithiocarbamates as universal reversible addition fragmentation chain transfer agents*. Macromol.Rapid Commun. **2000**, 21, 1035.
14. R. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad and S. H.Thang,*Kinetics and Mechanism of RAFT Polymerization*. ACS Symp. Ser. **2003**, 854,520.
15. Sebastien Perrier, *50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization A User Guide*,Macromolecules,**2017**, 50, 19, 7433–7447.
16. S. Perrier, C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, P. Vana, and T. P. Davis,*Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate*. Macromolecules **2002**,35, 8300.
17. D. Konkolewicz, B. S. Hawkett, A. Gray-Weale, and S. Perrier, *RAFT polymerization kinetics: How long are the cross-terminating oligomers?* ,J.Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **2009**, 47, 3455.
18. S. Ting, T. P. Davis, and P. B. Zetterlund, *Retardation in RAFTPolymerization: Does Cross Termination Occur with Short Radicals Only?*, Macromolecules **2011**, 44, 4187.
19. G. Moad, J. Chiefari, R. Mayadunne, C. L. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Initiating Free Radical Polymerization*, Macromol. Symp.**2002**, 182, 65.
20. J. Quinn, E. Rizzardo, and T. P. Davis, *Ambient temperature reversible addition–fragmentation chain transfer polymerisation*. Chem. Commun., **2001**,12, 1044.
21. A. B. Lowe, and C. L. McCormick, *Reversible addition–fragmentationchain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of watersoluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueousmedia*, Prog. Polym. Sci. ,**2007**, 32, 283.
22. H. Willcocka and R. K. O'Reilly, *End group removal and modification ofRAFT polymers*, Polym. Chem. **2010**, 1, 149.
23. A. Gregory, and M. H. Stenzel, *Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature’s building blocks*, Progress in Polymer Sci. **2012**, 37, 38.

24. Jing M. Ren, Thomas G. McKenzie, Qiang Fu, Edgar H. H. Wong, Jiangtao Xu, Zesheng An, Sivaprakash Shanmugam, Thomas P. Davis, Cyrille Boyer, and Greg G. Qiao, *Star Polymers*, Chem. Rev. **2016**, 116, 6743–6836.
25. T. N. T. Phan, A. Ferrand, H. T. Ho, L. Lienafa, M. Rollet, S. Maria, R. Bouchet, D. Gimes, *Vinyl monomers bearing a sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl) imide group: synthesis and polymerization using nitroxide-mediated polymerization*, Polym. Chem. **2016**, 7, 6901–6910
26. Didier Devaux, Livie Liénafa, Emmanuel Beaudoin, Sébastien Maria, Trang N.T. Phan, Didier Gimes, Emmanuelle Giroud, Patrick Davidson, Renaud Bouchet, *Comparison of single-ion-conductor block-copolymer electrolytes with Polystyrene-TFSI and Polymethacrylate-TFSI structural blocks*, Electrochimica Acta, **2018**, 269, 250–261.
27. Luca Porcarelli, M. Ali Abouzadeh, Laurent Rubatat, Jijeesh R. Nair, *Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries*, Journal of power sources, **2017**, 364, 191–197.
28. Luca Porcarelli, Alexander S. Shaplov, Maitane Salsamendi, Jijeesh R. Nair, Yakov S. Vygodskii, David Mecerreyes, and Claudio Gerbaldi, *Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2016**, 8, 16, 10350–10359
29. Daniel T. Hallinan Jr. and Nitash P. Balsara, *Polymer Electrolytes*, Annual Review of Materials Research, **2013**, 43, 503–525.
30. Lei Fan, Shuya Wei, Siyuan Li, Qi Li, Yingying Lu, *Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries*, Adv. Energy Mater. **2018**, 8, 1–31.
31. Lizhen Long, Shuanjin Wang, Min Xiao and Yuezhong Meng, *Polymer electrolytes for lithium polymer batteries*, J. Mater. Chem. A, **2016**, 4, 10038.
32. Σημειώσεις στο μάθημα «Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών» του Μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2016**.
33. DAVID KLEIN, Οργανική Χημεία, Τόμος 2, Κεφαλαίο 16, Utopia, **2015**.
34. O. Colombani, O. Langelier, and E. Martwong, *Polymerization Kinetics: Monitoring Monomer Conversion Using an Internal Standard and the Key Role of Sample  $t_0$* . Journal of Chemical Education **2011**, 88, 116.
35. DAVID KLEIN, Οργανική Χημεία, Τόμος 2, Κεφαλαίο 15, Utopia, **2015**.
36. P. Krys, K. Matyjaszewski, *Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization*, Eur. Polym. J., **2017**, 89, 482–523.
37. Chiming Yang, Yu-Ling Cheng, *RAFT Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide) and Poly(methacrylic acid) Homopolymers and Block Copolymers: Kinetics and Characterization*, J Appl Polym, **2006**, 102, 1191–1201.
38. Martin W., M. Fijten, Renzo M. Paulus, Ulrich S. Schumbert, *Systematic Parallel Investigation of RAFT Polymerizations for Eight Different (Meth)Acrylates: A Basis for the Designed Synthesis of Block and Random Copolymers*, J Polym Sci, **2005**, 43, 3831–3839.
39. Christos Pantazidis, Stelios Andreou, Emmanouil Glynos, Georgios Sakellariou, *Synthesis of a well-defined polyelectrolyte by controlled/“living” nitroxide-mediated radical polymerization. Kinetic study*, Eur. Polym. J., **2020**, 134, 2020.

40. Zhengbiao Zhang, Xiulin Zhu\*, Jian Zhu, Zhenping Cheng, *Thermal polymerization of methyl (meth)acrylate via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process*, Polymer ,47 ,**2006**, 6970-6977.
41. R. J. Sengwa, Priyanka Dhatwarwal, Shobhna Choudhary,*Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: Correlation between ionic conductivity and dielectric parameters*,Electrochimica Acta,**2014**.
42. Χατζηχρηστίδης Ν., Ιατρού Ε., Πιτσικάλης Μ., σημειώσεις μαθήματος «Επιστήμη Πολυμερών», Αθήνα **2009**.