



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών με
πολύπλοκες μακρομοριακές δομές**

ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΙΔΟΥ ΔΗΜΗΤΡΑ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΗΣ 2022

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σύνθεση και χαρακτηρισμός στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών με
πολύπλοκες μακρομοριακές δομές

ΔΗΜΗΤΡΑ ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΙΔΟΥ

A.M.: 202317

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σακελλαρίου Γεώργιος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

20/10/2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκε μια σειρά πολυμερών δυνητικά αξιοποιήσιμων ως πολυηλεκτρολύτες. Πρώτο βήμα, ήταν η σύνθεση του μονομερούς άλατος 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμυδοπροπυλομεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK). Ακολούθησε η σύνθεση του μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου με χρήση της αντίδρασης αιθεροποίησης Williamson και πρόσδεση ενεργού κέντρου NMP πολυμερισμού στο άκρο της αλυσίδας. Ακολούθησε η σύνθεση της δεύτερης συστάδας τόσο ως ομοπολυμερές PMASTFSIK, όσο και ως τυχαίο συμπολυμερές στυρενίου και μεθακρυλικού άλατος με ζωντανό ελεγχόμενο πολυμερισμό NMP, μεταβάλλοντας τη σύσταση των μονομερών και το χρόνο πολυμερισμού. Στη συνέχεια, συντέθηκε αστεροειδής πολυδραστικός απαρχητής πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα δικτυωμένου διβινυλοβενζολίου με χρήση της τεχνικής πολυμερισμού NMP. Ο αστεροειδής απαρχητής αξιοποιήθηκε στη σύνθεση δεύτερης γενιάς κλάδων εκκινόμενων από τα ενεργά κέντρα NMP του πυρήνα με αποτέλεσμα τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών αποτελούμενων από κλάδους πολυαιθυλενοξειδίου και κλάδους τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-MASTFSiLi). Τέλος, η αιθεροποίηση Williamson εφαρμόστηκε στη σύνθεση πολυδραστικού NMP απαρχητή β-κυκλοδεξτρίνης από τα ενεργά κέντρα του οποίου εκκινήθηκε στη συνέχεια η σύνθεση πολυστυρενικών κλάδων με NMP πολυμερισμό. Συνεπώς, συντέθηκε σειρά αστεροειδών πολυστυρενίων με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης.

Η επιτυχής σύνθεση του μονομερούς επιβεβαιώθηκε μέσω φασματοσκοπίας NMR (^1H , ^{13}C , ^{19}F). Με τη χρήση της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών SEC ταυτοποιήθηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών (μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών) ενώ τα πολυμερή που συντέθηκαν ταυτοποιήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας ^1H -NMR. Το μοριακό βάρος του αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα DVB ταυτοποιήθηκε με χρήση Στατικής Σκέδασης Φωτός (SLS). Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA και DSC.

Θεματική περιοχή: Σύνθεση Πολυμερών, Χαρακτηρισμός πολυμερών, Σύνθεση πολυηλεκτρολυτών, Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitroxide-mediated polymerization, NMP)

Λέξεις κλειδιά: Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), άλας του 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμυδοπροπυλομεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK).

ABSTRACT

In the present work, a series of polymers potentially useful as polyelectrolytes was synthesized. First step, was the synthesis of potassium 3-sulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imidopropyl methacrylate monomer salt (MASTFSIK). This was followed by the synthesis of the polyethylene oxide macroinitiator using the Williamson etherification reaction and attachment of an NMP polymerization active center to the chain end. The second block was then synthesized both as a PMASTFSIK homopolymer and as a random copolymer of styrene and methacrylate salt by living controlled polymerization NMP, varying the monomer composition and polymerization time. Then, star multifunctional polyethylene oxide initiator with crosslinked divinylbenzene core was synthesized using the NMP polymerization technique. The star initiator was exploited in the second-generation synthesis of branches initiated from the core's NMP active centers resulting in the synthesis of miktoarm star copolymers composed of polyethylene oxide branches and branches of random copolymers P(St-co-MASTFSILi). Finally, Williamson etherification reaction was applied to the synthesis of β -cyclodextrin multifunctional NMP initiator from whose active centers the synthesis of polystyrene branches was subsequently performed. Consequently, a series of β -cyclodextrin core polystyrene star-shaped polymers was synthesized.

Successful synthesis of the monomer was confirmed by NMR (^1H , ^{13}C , ^{19}F) spectroscopy. Using SEC size exclusion chromatography the molecular characteristics of the polymers (molecular weight and molecular weight distribution) were identified while the synthesized polymers were identified by ^1H -NMR spectroscopy. The molecular weight of polyethylene oxide star-shaped structure with cross-linked DVB core was identified with Static Light Spectroscopy (SLS). Finally, TGA and DSC measurements were performed.

Subject Area: Polymer Synthesis, Polymer Characterization, Polyelectrolyte Synthesis, Nitroxide-mediated polymerization (NMP)

Keywords: Nitroxide-mediated polymerization (NMP), potassium 3-sulfonyl(trifluoromethanesulfonyl)imidopropyl methacrylate (MASTFSIK).

Στην οικογένεια μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, ο οποίος αποτέλεσε το κίνητρο να ασχοληθώ με τον τομέα των πολυμερών και να εξειδικευτώ σε αυτόν. Τον ευχαριστώ πολύ για την εμπιστοσύνη του, την ελευθερία που μου πρόσφερε να δοκιμάσω τις ιδέες μου και την αισιοδοξία του στις αποτυχίες αυτών.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή και Πατέρα Μαρίνο Πιτσικάλη καθώς και τον Καθηγητή και Διευθυντή του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας κ. Ερμόλαο Ιατρού για τη βοήθεια και τις λύσεις που παρείχαν όποτε τους χρειαζόμουν. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Οργανικής Χημείας κ. Δημήτριο Γεωργιάδη για την πολύτιμη συμβουλή του κατά τη διάρκεια της εργασίας. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Δρ. Γlynό Εμμανουήλ και την υποψήφια διδάκτορα Γεωργία Νικολακάκου για τη διεξαγωγή των μετρήσεων που συμπλήρωσαν ποιοτικά αυτή την εργασία.

Ευχαριστώ ακόμα, όλους τους υποψήφιους διδάκτορες και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου και ειδικότερα τους υποψήφιους διδάκτορες Χρήστο Πανταζίδη, Μαρία Κασιμάτη, Μαριλέτα Τσακανίκα και Στέλιο Ανδρέου καθώς και τον Δρ. Εμμανουήλ Μυγιάκη για την ανεκτίμητη εκπαίδευση που μου προσέφεραν, την αδιάκοπη στήριξή τους στην πορεία της εργασίας και την επιμονή τους μέχρι την τελευταία στιγμή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου και συνεργάτες μου σε αυτό το χρόνο που μετέτρεψαν την εμπειρία αυτή σε μια όμορφη ανάμνηση.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου για την υλική υποστήριξή τους και για την αέναη ενθάρρυνσή τους σε κάθε μου στόχο, καθώς σε αυτούς χρωστάω όλες μου τις επιτυχίες.

Περιεχόμενα

Πίνακας Εικόνων	9
Πίνακας Πινάκων	12
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (Controlled Living Radical Polymerization, CLRP ή CRP)	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitrogen Mediated Polymerization, NMP)	20
2.1 Είδος αλκοξυαμίνης στον NMP	24
2.2 Εύρος μονομερών για τον NMP	26
2.3 Κινητική του Nitroxide Mediated Polymerization/Φαινόμενο Σταθεροποίησης της Ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE)	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Τυχαία ή Στατιστικά Συμπολυμερή	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αστεροειδή συμπολυμερή	34
4.1 Προσέγγιση “core-first”	36
4.2 Προσέγγιση “arm-first” & “in-out”	37
4.3 Προσέγγιση “arm-first”	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μπαταρίες Ιόντος Λιθίου (Li-ion Batteries)	44
5.1 Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes, SPEs)	45
5.2 Κατά συστάδες συμπολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Block Copolymer Electrolytes, BCPEs)	46
5.3 Single-Ion Conducting SPEs	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Κυκλοδεξτρίνη	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Τεχνικές Χαρακτηρισμού	54
7.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography)	55
7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)	56
7.3 Θερμική Ανάλυση	57
7.4 Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS)	59
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Τεχνική υψηλού κενού	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων	65

9.1 Διμεθυλοφορμαμίδιο, Dimethylformamide	65
9.2 Τετραϋδροφουράνιο, Tetrahydrofuran	65
9.3 Τριαιθυλαμίνη, Triethylamine.....	67
9.4 Ακετονιτρίλιο, Acetonitrile	68
9.5 Μεθανόλη, methanol	68
9.6 Οξαλόυλο Χλωρίδιο, Oxalyl Chloride	68
9.7 Στυρένιο, Styrene	68
9.8 Διβινυλοβενζόλιο, Divinylbenzene.....	69
9.9 β-κυκλοδεξτρίνη, β-cyclodextrin	69
9.10 Πολυαιθυλενοξείδιο, Polyethylenoxide.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Σύνθεση αντιδραστηρίων.....	69
10.1 Σύνθεση μονομερούς MASTFSIK.....	69
10.2 Σύνθεση μακροαπαρχητή PEO-TIPNO (PEO-NMP)	73
10.3 Σύνθεση β-CD πολυδραστικού απαρχητή.....	74
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Σύνθεση Πολυμερών	76
11.1 Σύνθεση γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO- <i>b</i> -PMASTFSIK....	76
11.2 Σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO- <i>b</i> -P(St- <i>co</i> - MASTFSILi)	77
11.3 Σύνθεση αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου με δικτυωμένο πυρήνα DVB	80
11.4 Σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών (PEO) ₂₂ P(DVB)P(St- <i>co</i> - MASTFSILi)	82
11.5 Σύνθεση αστεροειδούς πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.....	84
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Χαρακτηρισμός και αποτελέσματα.....	86
12.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μονομερούς 3- σουλφονυλ(τριφθουρομεθανοσουλφονυλ) ιμιδοπροπυλμεθακρυλικού καλίου	86
12.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου	90
12.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO- <i>b</i> -PMASTFSIK.....	95
12.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO- <i>b</i> -P(St- <i>co</i> -MASTFSILi)	97
12.5 Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα δικτυωμένο DVB.	107

12.6 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών (PEO) ₂₂ P(DVB)P(St-co-MASTFSiLi).	111
12.7 Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυδραστικού απαρχητή β-κυκλοδεξτρίνης 116	
12.8 Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδών πολυστυρενίων με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης.....	120
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	123
Βιβλιογραφία	125

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1. Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ζωντανού ριζικού πολυμερισμού (CLRP ή CRP) (2).....	17
Εικόνα 2. Δυναμική ισορροπία μεταξύ ενεργών και απενεργοποιημένων ριζών.	17
Εικόνα 3. Μηχανισμός Ριζικού Πολυμερισμού Otsu, 1982.....	19
Εικόνα 4. Μηχανισμός αντίδρασης πολυμερισμού που προτάθηκε από τους Solomon, Rizzardo and Moan.	19
Εικόνα 5. Αντίδραση πολυμερισμού στον NMP.....	21
Εικόνα 6. Διμοριακό σύστημα εκκίνησης στον NMP.	22
Εικόνα 7. Μονομοριακό σύστημα εκκίνησης NMP.....	23
Εικόνα 8. Ισορροπία ενεργοποίησης και απενεργοποίησης στον NMP με διμοριακό σύστημα εκκίνησης (a) και μονομοριακό σύστημα εκκίνησης (b).	23
Εικόνα 9. Αντίδραση μείγματος απαρχητών NMP και εκλούμενα προϊόντα από την επανένωση νιτροξειδικών ριζών στις αναπτυσσόμενες αλυσίδες.	24
Εικόνα 10. Είδη αλκοξυαμινών στον NMP.	26
Εικόνα 11. Είδη αλκοξυαμινών στον NMP.	26
Εικόνα 12. Εύρος μονομερών για NMP. (1).....	29
Εικόνα 13. Φαινόμενο Σταθεροποίησης της Ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE). ...	30
Εικόνα 14. Προσομοίωση των πρώτων 115 ημερών της αντίδρασης πολυμερισμού όπου λαμβάνει χώρα το PRE.	31
Εικόνα 15. Νιτροξείδιο δεύτερης γενιάς.	32
Εικόνα 16. Γραφική αναπαράσταση αλυσίδων ριζικού πολυμερισμού.	33
Εικόνα 17. Απεικόνιση των διαφόρων ειδών αστεροειδών πολυμερών ταξινομημένων ως προς: (a) σύνθεση και κατανομή των πολυμερικών κλάδων, (b) διαφορές στο είδος του κλάδου, (c) δομή πυρήνα και (d) τοποθεσία λειτουργικής ομάδας. (9).....	35
Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση της προσέγγισης 'core-first' για τη σύνθεση αστεροειδούς δομής. (9)	37

Εικόνα 19. . Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σύνθεσης αστεριών ‘arm-first’ με τη χρήση τριών στρατηγικών: (a) μακροαπαρχητής, (b) μακρομονομερές και (c) αυτό-οργάνωση και χρήση μέσου σύζευξης/δικτύωσης. (9).....	40
Εικόνα 20. Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης αστεριών με χρήση της τεχνικής ‘graftng-onto’. (9).....	41
Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης αστεροειδούς δομής μέσω της υβριδικής μεθόδου core-first/arm-first&in-out. (9)	42
Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας μιας ιδανικής LIB. Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται μέσα στο σύστημα του ηλεκτρολύτη, στο ιοντικά αγώγιμο ενδιάμεσο και στη μεμβράνη διαχωρισμού, από την άνοδο στην κάθοδο (αριστερή απεικόνιση), ενώ η κατεύθυνση της μεταφοράς αντιστρέφεται κατά την φόρτιση (δεξιά απεικόνιση). (17)	44
Εικόνα 23. Μορφολογία του ημικρυσταλλικού PEO. (18)	47
Εικόνα 24. Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς ιόντων Li ⁺ στους PEO ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασίες T>T _m και T<T _m . (23)	48
Εικόνα 25. Συνθετικές πορείες Single Li-ion αγώγιμων στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών προσαρτημένων σε a) οργανικό υπόστρωμα, b) ανόργανο υπόστρωμα και c) υποδοχείς ανιόντων. (16).....	49
Εικόνα 26. Μοριακή δομή των α, β και γ- κυκλοδεξτρινών. (56)	51
Εικόνα 27. Γεωμετρικές διαστάσεις των α, β και γ- κυκλοδεξτρινών. (57).....	51
Εικόνα 28. Δομή της β-CD με επισήμανση στα τρία είδη υδροξυλομάδων και τη δραστηκότητά τους. (57)	52
Εικόνα 29. Σύνθεση αστεριού από multiarm β-CD initiator. (57).....	53
Εικόνα 30. Τυπικό θερμογράφημα DSC.	58
Εικόνα 31. Διάγραμμα Zimm.	62
Εικόνα 32. 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.	63
Εικόνα 33. Αναπαράσταση της αντλίας διαχύσεως υδραργύρου.	64
Εικόνα 34. Διαδικασία ξήρανσης του THF με αντίδραση με μεταλλικό Na.....	66
Εικόνα 35. Σχηματισμός κράματος K-Na σε Schlenk υπό κενό και με χρήση θέρμανσης.	67
Εικόνα 36. Πορεία αντίδρασης και χρωματισμού του THF με το alloy K-Na.....	67
Εικόνα 37. Σχηματισμός του αντιδραστήριου Vielsmer-Haack.....	70
Εικόνα 38. Στάγδην προσθήκη διαλύματος άλατος CF ₃ SO ₂ NH ₂ υπό ροή αερίου Ar. 71	
Εικόνα 39. Προϊόν προσθήκης διαλύματος CF ₃ SO ₂ NH ₂	71
Εικόνα 40. Προϊόν μονομερούς πριν την ανακρυστάλλωση.	72
Εικόνα 41. Συνθετική πορεία του άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμιδπροπυλμεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK). (69)	73
Εικόνα 42. Διάταξη αντίδρασης σύνθεσης μακροαπαρχητή.	73
Εικόνα 43. Αντίδραση αιθεροποίησης Williamson προς σχηματισμό μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου.	74

Εικόνα 44. Αντίδραση Williamson και μικρή αλλαγή χρώματος του διαλύματος μέσα σε 43 ώρες.	75
Εικόνα 45. Σύνθεση πολυυποκατεστημένης β-κυκλοδεξτρίνης.	76
Εικόνα 46. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής ριζικού πολυμερισμού NMP.....	76
Εικόνα 47. Πορεία σύνθεσης γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi).	77
Εικόνα 48. Πορεία καθαρισμού και ιονανταλλαγής γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi).	78
Εικόνα 49. Συσκευή πολυμερισμού-σχηματισμού αστεροειδούς απαρχητή πολυαιθυλοξειδίου με πυρήνα DVB.....	81
Εικόνα 50. Κλασματοποίηση του μείγματος προϊόντων του πολυμερισμού.	81
Εικόνα 51. Σύνθεση αστεροειδούς πολυδραστικού απαρχητή (PEO) _n (PDVB) _m	82
Εικόνα 52. Σχεδιάγραμμα σύνθεσης μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών με κλάδους PEO και P(St-co-MASTFSiLi) και πυρήνα δικτυωμένο DVB.....	84
Εικόνα 53. Σχεδιάγραμμα σύνθεσης αστεριών πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.	85
Εικόνα 54. Μηχανισμός σύνθεσης αντιδραστήριου Vielsmer-Haack.....	86
Εικόνα 55. Φάσμα ¹ H-NMR μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d ₆	87
Εικόνα 56. Φάσμα ¹ H-NMR μονομερούς πριν την προσθήκη καλίου και τον καθαρισμό σε DMSO-d ₆	88
Εικόνα 57. Φάσμα ¹³ C-NMR μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d ₆	89
Εικόνα 58. Φάσμα ¹⁹ F-NMR μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d ₆	89
Εικόνα 59. Χρωματογράφημα GPC/SEC σε διαλύτη DMF του μακροαπαρχητή PEO-NMP.	91
Εικόνα 60. Φάσμα ¹ H-NMR PEO-OH σε DMSO-d ₆	91
Εικόνα 61. Φάσμα ¹ H-NMR NMP-Cl σε DMSO-d ₆	92
Εικόνα 62. Φάσμα ¹ H-NMR μακροαπαρχητή PEO-NMP σε DMSO-d ₆	93
Εικόνα 63. Χημική μετατόπιση πριν και μετά την αιθεροποίηση.....	93
Εικόνα 64. Θερμιδογράφημα DSC του μακροαπαρχητή PEO-NMP υπό ροή N ₂ , με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης 10 °C/min.....	94
Εικόνα 65. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-PMASTFSIK και του μακροαπαρχητή.	96
Εικόνα 66. Φάσμα ¹ H-NMR γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-b-PMASTFSIK σε DMSO-d ₆	97
Εικόνα 67. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi) με αλλαγές στη σύσταση, αυξανόμενου του στυρενίου.	98
Εικόνα 68. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi) με αλλαγές στο χρόνο πολυμερισμού.	99
Εικόνα 69. Φάσμα ¹ H-NMR γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με τυχαία δεύτερη συστάδα PEO-b-P(St-co-MASTFSIK) μετά την αντίδραση σε DMSO-d ₆	100
Εικόνα 70. Φάσμα ¹ H-NMR γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με τυχαία δεύτερη συστάδα PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi) μετά τον καθαρισμό σε DMSO-d ₆	101
Εικόνα 71. Διάγραμμα αύξησης μοριακού βάρους συναρτήσει του λόγου σύστασης του διαλύματος πολυμερισμού MASTFSIK/St.....	103

Εικόνα 72. Διάγραμμα μετατροπής των μονομερών συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού.	104
Εικόνα 73. Θερμιδογράφημα σύγκρισης των μετρήσεων DSC σειράς γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγή της σύστασης της δεύτερης συστάδας.	105
Εικόνα 74. Σύγκριση διαγραμμάτων TGA μεταξύ σειράς γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγή της σύστασης της δεύτερης συστάδας και μακροαπαρχητή PEO-NMP.	106
Εικόνα 75. Σύγκριση των γραφημάτων θερμικής αποικοδόμησης σειράς γραμμικών συμπολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγή σύστασης των μονομερών.	107
Εικόνα 76. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF πριν και μετά την κλασματοποίηση του PEO-STAR απαρχητή.	108
Εικόνα 77. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς απαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου PEO-STAR.	109
Εικόνα 78. Διάγραμμα Zimm Plot του αστεροειδούς απαρχητή PEO-STAR.	110
Εικόνα 79. Παράμετροι μέτρησης SLS του PEO-STAR προς σχηματισμό διαγράμματος Zimm Plot.	110
Εικόνα 80. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών $(\text{PEO})_{22}\text{P}(\text{DVB})\text{P}(\text{St-co-MASTFSILi})$	112
Εικόνα 81. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς $(\text{PEO})_{22}\text{P}(\text{DVB})\text{P}(\text{St-co-MASTFSIK})_x$ μετά τον καθαρισμό σε DMSO-d6.	113
Εικόνα 82. Διάγραμμα εξάρτησης της κατανομής μοριακών βαρών από το πλήθος των μονάδων στυρενίου που εισάγονται στον πολυμερισμό.	115
Εικόνα 83. Διάγραμμα τιμής των πειραματικού μοριακού βάρους συναρτήσει της αναλογίας των εισαγόμενων μονομερών.	115
Εικόνα 84. Διάγραμμα σύγκρισης της αναλογίας των μονομερών που εισάγονται στο διάλυμα πολυμερισμού με αυτών που προκύπτουν στο τελικό προϊόν.	116
Εικόνα 85. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ β-κυκλοδεξτρίνης σε DMSO-d6.	117
Εικόνα 86. Φασματογραφήματα $^1\text{H-NMR}$ κάθε σταδίου τροποποίησης/καθαρισμού της β-κυκλοδεξτρίνης.	118
Εικόνα 87. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF των αστεροειδών δομών πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.	120
Εικόνα 88. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς πολυστυρενίου με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης σε διαλύτη CDCl_3	121

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1. Πίνακας ποσοτήτων αντιδραστηρίων σε πειράματα κοινών ωρών πολυμερισμού.	78
Πίνακας 2. Πίνακας απόδοσης σε βάρος της σειράς πολυμερισμών με διαφορά ώρας.	80

Πίνακας 3. Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στη σειρά πολυμερισμών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.....	83
Πίνακας 4. Πίνακας αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα σύνθεσης αστεριών PS β-CD core.	85
Πίνακας 5. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς γραμμικών συμπολυμερών με αλλαγή στη σύσταση μονομερών της δεύτερης συστάδας.	102
Πίνακας 6. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς γραμμικών συμπολυμερών με αλλαγή στο χρόνο πολυμερισμό της δεύτερης συστάδας.....	104
Πίνακας 7. Πίνακας τιμών υαλώδους μετάπτωσης της σειράς γραμμικών συμπολυμερών όπου μεταβάλλεται η σύσταση.....	106
Πίνακας 8. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών όπου μεταβάλλεται η σύσταση των μονομερών του δεύτερου είδους κλάδου.	114
Πίνακας 9. Πίνακας χαρακτηριστικών αστεροειδών πολυστυρενίων με πυρήνα β-CD από χρωματογράφημα GPC/SEC με αλλαγή συγκέντρωσης.	120

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η επιστήμη των πολυμερών αποτελεί σήμερα μία από τις πιο ενδιαφέρουσες κατευθύνσεις δραστηριοποίησης και μελέτης του επιστημονικού δυναμικού δεδομένων των πολλών εφαρμογών των πολυμερικών υλικών καθώς και της αξιοποίησης των ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, τα πολυμερή βρίσκουν χρήση στην σύνθεση υλικών με ποικίλες ιδιότητες, όπως πλαστικών, συσκευασιών, ειδικών βαφών για κάλυψη σε αεροσκάφη, ηλεκτρονικών και αυτοκινητιστικών εξαρτημάτων και πολλά ακόμη. Ξεκινώντας με πρώτη ύλη τα διάφορα μονομερή που διατίθενται στην αγορά, είτε συνθέτοντας τα δικά μας μπορούμε μέσω πολυμερισμού αυτών να παράξουμε τα επιθυμητά μακρομόρια για κάθε χρήση που επιδιώκει η βιομηχανία καθώς και για περαιτέρω ανάλυση ως προς τις φυσικοχημικές, μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες.

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 ιόντα με ίδιο ή και διαφορετικό φορτίο (πολυαμφολύτες) ικανά να συνεισφέρουν 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 αγώγιμα σαν τα αλάτια και έχουν ιξώδες αντίστοιχο των πολυμερών. 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).

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 εύκαμπτα 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.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του μονομερούς potassium 3-sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl) imide propyl methacrylate (MASTFSIK) και πολυμερισμός αυτού με χρήση μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου. Επίσης, συντέθηκαν δυο κατηγορίες τυχαίων γραμμικών συμπολυμερών με χρήση του ίδιου μακροαπαρχητή, ο οποίος στην πορεία χρησιμοποιήθηκε για την περαιτέρω σύνθεση

μικτόκλωνων πολυανιοντικών αστεριών με κλάδους τόσο πολυαιθυλενοξειδίου, όσο και τυχαίου συμπολυμερούς στυρενίου και MASTFSIK. Όλα τα πολυμερή συντέθηκαν με τη χρήση ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού NMP και ελεγχόμενης εισαγωγής των μονομερικών μονάδων ενώ πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός τους με μια σειρά τεχνικών όπως αναφέρεται παρακάτω. Σαν επιπρόσθετη μελέτη τροποποιήθηκε ένα βιολογικό μόριο, η β-κυκλοδεξτρίνη, την οποία μορφοποιήσαμε προσδένοντας της με χημική αντίδραση ενεργά κέντρα εκκίνησης του πολυμερισμού NMP σε μια πρώιμη προσπάθεια να μιμηθούμε σε κάποιο βαθμό τη σύνθεση των παραπάνω αστεριών.

Μελλοντικός στόχος είναι η προετοιμασία μιγμάτων των πολυανιοντικών 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, η βελτίωση της συνθετικής πορείας των πολυμερών της β-κυκλοδεξτρίνης και η επίτευξη πολύπλοκων αρχιτεκτονικών δομών και στις δυο συνθετικές πορείες.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός (Controlled Living Radical Polymerization, CLRP ή CRP)

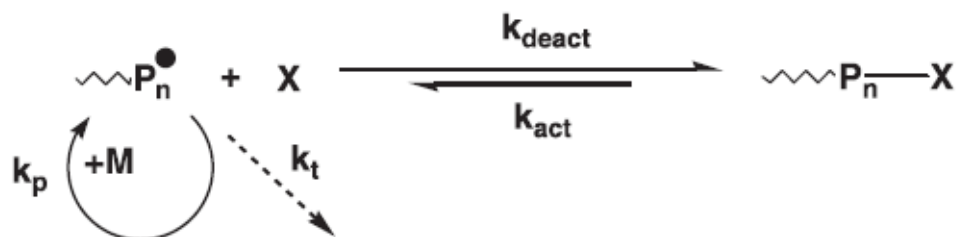
Μέχρι πριν από τα τελευταία περίπου 20 χρόνια ο ζωντανός ανιοντικός και κατιοντικός πολυμερισμός αποτελούσαν τους μοναδικούς τρόπους σύνθεσης καλά καθορισμένων περίπλοκων αρχιτεκτονικών δομών με υψηλό βαθμό ομογένειας σε δομή και σύσταση των πολυμερών, με την εμφάνιση του ελεγχόμενου ζωντανού ριζικού πολυμερισμού τα τελευταία χρόνια να δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης τέτοιων δομών με σημαντικά μεγαλύτερη ευκολία. Πράγματι, ο ριζικός πολυμερισμός διαφέρει από τον ιοντικό στη σχετικά απλή συνθήκη απομάκρυνσης του οξυγόνου, στο ευρύ φάσμα βινυλικών μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με ριζικό πολυμερισμό καθώς και στην ποικιλία συνθηκών που ο πολυμερισμός αυτός μπορεί να λάβει χώρα. Συγκεκριμένα, ο ριζικός πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε απουσία διαλύτη (bulk), είτε σε διάλυμα ή σε γαλάκτωμα. Ακόμη, ο CRP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολυμερών πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, όπως αστεροειδή πολυμερή, πολυμερή-χτένες, διακλαδισμένα, υπερδιακλαδισμένα, δενδριτικά, δικτυωμένα, και κυκλικά πολυμερή. Μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στη σύνθεση τυχαίων, εναλλασσόμενων, κατά συστάδες ή εμβολιασμένων πολυμερών. Τέλος, μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες τεχνικές πολυμερισμού. Σαν μοναδικό μειονέκτημα θα μπορούσαμε να πούμε ότι ο CRP γενικά έχει κάποιους περιορισμούς σε σχέση με τους υπόλοιπους ελεγχόμενους/ζωντανούς πολυμερισμούς σε ό,τι αφορά τις αντιδράσεις τερματισμού, οι οποίες με τις κατάλληλες συνθήκες μπορούν να περιοριστούν.

Ο όρος ελεγχόμενος ζωντανός ριζικός πολυμερισμός (CLRP) περιλαμβάνει τις πιο αξιοσημείωτες τεχνικές πολυμερισμού:

- Πολυμερισμός μέσω χρήσης νιτροξειδικών ριζών (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)
- Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom-Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- Πολυμερισμός αντιστρεπτής προσθήκης-απόσπασης μεταφοράς αλυσίδας (Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer, RAFT)

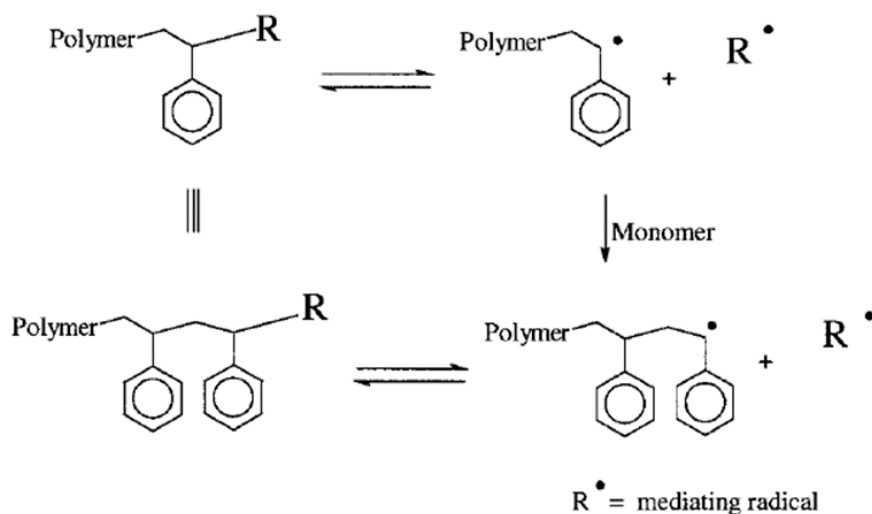
Σε κάθε περίπτωση ο ελεγχόμενος ζωντανός ριζικός πολυμερισμός ακολουθεί το μηχανισμό που απεικονίζεται στην Εικόνα 1 και η παράμετρος κλειδί για να αποκτήσουμε έλεγχο είναι να εφαρμόσουμε μια δυναμική ισορροπία μεταξύ αδρανών μορίων (dormant/end-capped species, P-X) και ενεργά αναπτυσσόμενων

ριζών (propagating radicals, P_n^\bullet), ώστε να ελεγχθεί αποτελεσματικά ο πολυμερισμός. (1), (2), (3), (4)



Εικόνα 1. Γενικός μηχανισμός ελεγχόμενου ζωντανού ριζικού πολυμερισμού (CLRP ή CRP) (2)

Ένας επιτυχημένος ζωντανός ριζικός πολυμερισμός βασίζεται στη γρήγορη εναλλαγή ισορροπίας μεταξύ ενεργοποιημένων και απενεργοποιημένων ειδών, το οποίο οδηγεί στη μείωση της συνολικής συγκέντρωσης τερματισμένων αλυσίδων. Η γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στα ενεργά και τα ανενεργά κέντρα είναι προαπαιτούμενο ώστε να έχουμε καλό έλεγχο του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών σε όλα τα CRP συστήματα. Ένα αναπτυσσόμενο κέντρο ιδανικά θα πρέπει να ενσωματώνει μόνο λίγα μονομερή (μέσα σε λίγα milliseconds) πριν απενεργοποιηθεί προς την ανενεργή κατάσταση όπου παραμένει για κάποια δευτερόλεπτα. Ο χρόνος ζωής της αλυσίδας στην ενεργή κατάσταση στον CRP είναι συγκρίσιμος με το χρόνο ζωής της αναπτυσσόμενης αλυσίδας στο συμβατικό ριζικό πολυμερισμό. Απουσία παράπλευρων αντιδράσεων όπως αντίδρασης της σταθεροποιητικής ρίζας-παγίδα R^\bullet ως εκκινήτη σχηματισμού νέας πολυμερικής αλυσίδας, οι τερματισμοί των αλυσίδων είναι αμελητέοι.

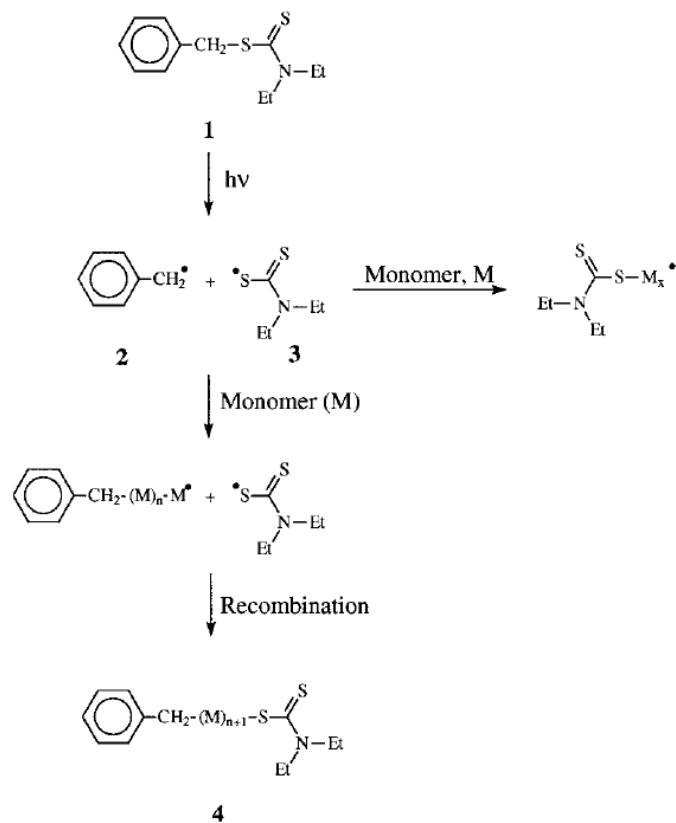


Εικόνα 2. Δυναμική ισορροπία μεταξύ ενεργών και απενεργοποιημένων ριζών.

Ένας ιδανικός ζωντανός ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός συνεπώς θα πρέπει να παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:

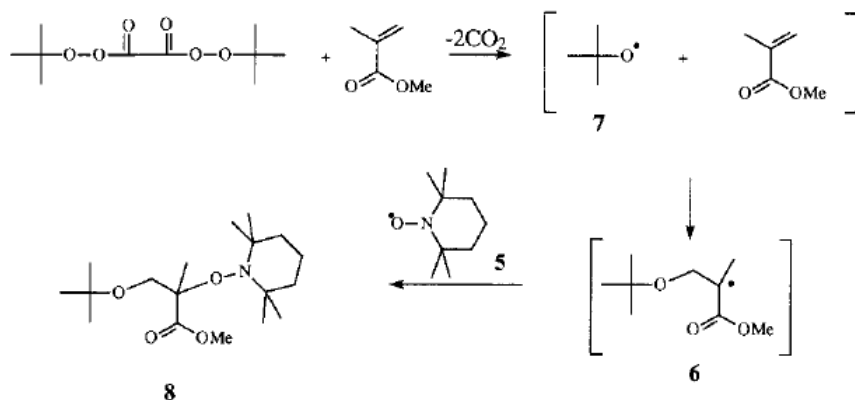
- Γραμμική εξάρτηση της μετατροπής του μονομερούς με το χρόνο, με τη συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών σταθερή.
- Γραμμική αύξηση του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό, M_n , με τη μετατροπή του μονομερούς
- Μικρό δείκτη πολυδιασποράς, M_w/M_n , όπου M_w το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος
- Ποσοτική δραστηριοποίηση των άκρων των αλυσίδων (α , ω - functionalized chains)
- Η δυνατότητα των πολυμερικών αλυσίδων να αναπτυχθούν περισσότερο με επιπλέον προσθήκη μονομερούς, συνθέτοντας έτσι κατά συστάδες συμπολυμερή (1)

Η πρώτη προσπάθεια δημιουργίας ενός ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των μορίων, απαρχητή-μορίου μεταφοράς και μορίου τερματισμού από τον Otsu το 1982. Σε αυτή την περίπτωση τα δισουλφίδια 1 θεωρήθηκαν φωτοχημικοί απαρχητές όπου με διάσπαση του δεσμού C-S προκύπτουν η αναπτυσσόμενη ρίζα διάδοσης 2 και η σταθεροποιητική ρίζα θείου 3, μηχανισμός που απεικονίζεται στην Εικόνα 3. Ενώ η αναπτυσσόμενη αλυσίδα 2 μπορεί να πραγματοποιήσει προσθήκη μονομερικών μονάδων και στη συνέχεια να επανασυνδεθεί με την αρχική ρίζα θείου 3 ώστε να προκύψει η δομή 4, μπορεί ταυτόχρονα να πραγματοποιήσει μεταφορά αλυσίδας στον ίδιο τον απαρχητή. Εν αντιθέσει με το συμβατικό ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό που οδηγεί σε τερματισμούς των αλυσίδων, ακόμα και σε μικρές αποδόσεις της αντίδρασης πολυμερισμού, αυτή η τεχνική προσδίδει χαρακτηριστικά ζωντανίας στον πολυμερισμό και αυτό παρατηρείται καθώς υπάρχει γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους συναρτήσει της μετατροπής του μονομερούς. (5)



Εικόνα 3. Μηχανισμός Ριζικού Πολυμερισμού Otsu, 1982.

Ωστόσο, το πρώτο πραγματικά σύστημα (Εικόνα 4) που οδήγησε σε επιτυχή ζωντανό και ελεγχόμενο πολυμερισμό προήλθε από τον Solomon και τους συνεργάτες του που περιέγραψαν τη χρήση νιτροξειδίων και αλκοξαμινών σαν μέσο απόκτησης ελέγχου στο ριζικό πολυμερισμό αρκετών μονομερών, συμπεριλαμβανομένων ακρυλικών και στυρενικών. (1)



Εικόνα 4. Μηχανισμός αντίδρασης πολυμερισμού που προτάθηκε από τους Solomon, Rizzardo and Moan.

Η ταυτότητα της ρίζας R● είναι κρίσιμη για την απόκτηση ελέγχου και ζωντάνιας στον ριζικό πολυμερισμό με αυτό να αποτελεί αναπόφευκτη την παρακολούθηση μιας μεγάλης ποικιλίας σταθεροποιημένων ριζών στο μηχανισμό του πολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν αρυλ-N-οξυ υποκατεστημένα τριφαινύλια, τριαζολινύλια, νιτροξειδία κ.ά. με την ομάδα των νιτροξειδικών και σχετικών αλκυλιωμένων παραγώγων τους, αλκοξυαμιनों, να είναι το σύστημα με τη μεγαλύτερη επιτυχία στον πολυμερισμό. Οι Solomon, Rizzardo και Moan απέδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, 40-60 °C όπου συνήθως λαμβάνει χώρα ο συμβατικός ελεύθερος ριζικός πολυμερισμός, τα νιτροξειδία όπως το 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO), δομή 5, αντιδρούσαν με τις ελεύθερες με κέντρο άνθρακα ρίζες, δομή 6, που προήλθαν από την προσθήκη αρχικών ριζών, δομή 7, σε βινυλικά μονομερή, παγιδεύοντάς τες αποτελεσματικά και δίνοντας τη δομή 8. Τα αλκοξυαμινο παράγωγα, δομή 8, ήταν εξαιρετικά σταθερά στις θερμοκρασίες αυτές, δρώντας ως ρίζες παγίδες και αυτό ώθησε σε δοκιμή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες 80-100 °C, γεγονός που αποτέλεσε την απαρχή του NMP. (5)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitrogen Mediated Polymerization, NMP).

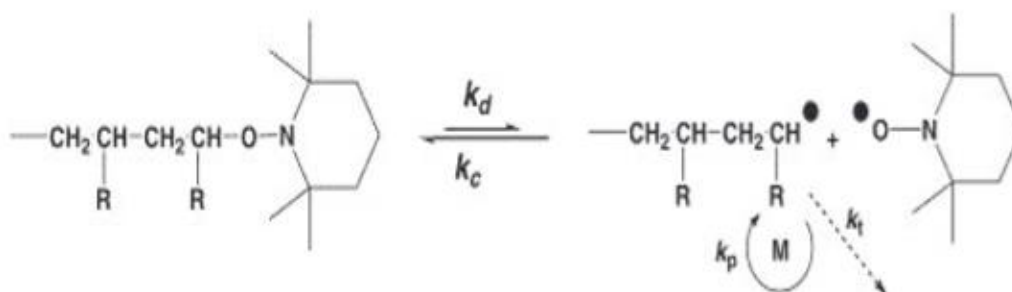
Στα συστήματα CRP, περιλαμβάνεται και ο Πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitrogen Mediated Polymerization, NMP), τον οποίο και χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία. Αυτές οι τεχνικές απαιτούν τη χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας νιτροξειδικών ομάδων αφού όλες οι ανενεργές αλυσίδες είναι συνδεδεμένες με αυτές τις ομάδες-παγίδες.

Στα συστήματα του NMP μπορούμε να έχουμε έναρξη με δύο τρόπους. Είτε μπορούν να χρησιμοποιηθούν κλασικοί απαρχητές ριζικού πολυμερισμού μαζί με τις νιτροξειδικές ομάδες, είτε μπορούν οι ανενεργές ομάδες να παρασκευαστούν από πριν και να χρησιμοποιηθούν ως απαρχητές, που ονομάζονται και μακροαπαρχητές. Στο TEMPO (2,2,6,6-τετραμεθυλοπριπεριδινυλοξυ), όταν αυτό συνδέεται με ένα μονομερικό ανάλογο ή με το άκρο μιας αναπτυσσόμενης αλυσίδας μέσω του δεσμού της αλκοξυαμίνης (C-ON), η ομολυτική διάσπαση του δεσμού C-O οδηγεί στο σχηματισμό της σταθερής ρίζας TEMPO και της δραστικής ρίζας όπως προαναφέραμε. Ο πολυμερισμός δεν εξελίσσεται άμεσα μέχρι η θερμοκρασία του συστήματος να ανέλθει στους 125 °C ακόμη και παρουσία μεγάλης ποσότητας μονομερούς. Η αντίδραση μπορεί να διεξαχθεί σε ατμόσφαιρα αζώτου ή αργού και δεν απαιτείται ο αυστηρός καθαρισμός που είναι απαραίτητος στον ανιοντικό πολυμερισμό. Με αυτό τον τρόπο έχουν επιτευχθεί μοριακά βάρη πολύ μεγαλύτερα από αυτά του ανιοντικού με πολυδιασπορές μεταξύ 1,1-1,2. Ο έλεγχος του μοριακού

βάρους επιτυγχάνεται με έλεγχο του λόγου της ποσότητας του μονομερούς προς την ποσότητα του απαρχητή.

Ο έλεγχος στον NMP και συνεπώς η ελαχιστοποίηση των αντιδράσεων τερματισμού επιτυγχάνεται μέσω μιας δυναμικής ισορροπίας ανάμεσα στις αδρανείς αλκοξαμίνες και στις ενεργά αναπτυσσόμενες ρίζες, η οποία είναι αποκλειστικά θερμοδυναμική χωρίς να απαιτείται κάποιος καταλύτης ή κάποια ανταλλαγή μορίων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Θα πρέπει, δηλαδή, η ρίζα αλκοξαμίνης να απομακρύνεται από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα όπου βρισκόταν στην ανενεργή μορφή της και να προκύπτει μία σταθερή ρίζα TEMPO κι η δραστική ρίζα που θα συνεχίσει τον πολυμερισμό. Το TEMPO (ή άλλες αντίστοιχες ελεύθερες ρίζες) δε θα πρέπει ούτε να αντιδρά με τον εαυτό του ούτε με μονομερή ώστε να ξεκινά την ανάπτυξη νέων αλυσίδων, αλλά ούτε και να συμμετέχει σε παράπλευρες αντιδράσεις όπως η απόσπαση υδρογόνου.

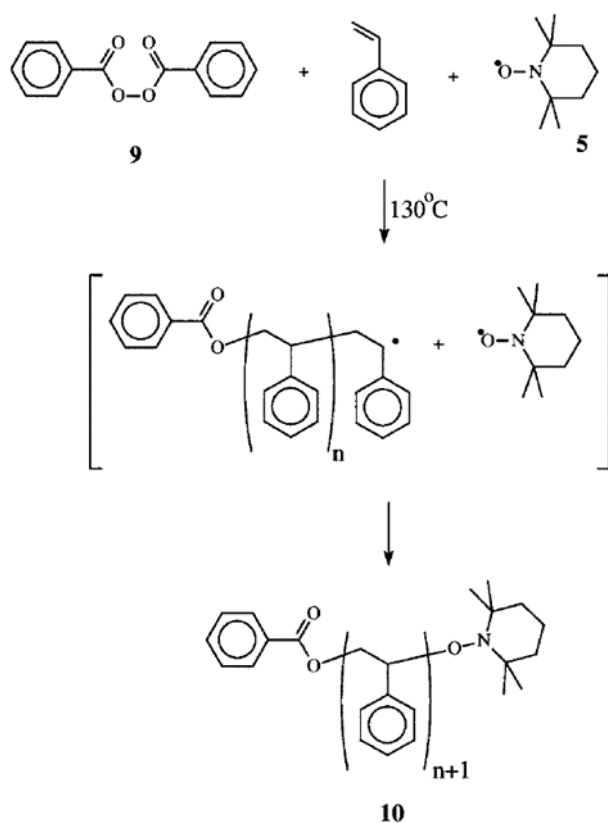
Η κινητική του πολυμερισμού βασίζεται στην ισορροπία ενεργοποίησης και απενεργοποίησης των ριζών παγίδων στο άκρο των αναπτυσσόμενων αλυσίδων, $K=k_d/k_c$, με τη σταθερά απενεργοποίησης, k_d , να είναι τάξεις μεγαλύτερη της σταθεράς ενεργοποίησης, k_c , ώστε να επιτυγχάνεται ο έλεγχος του πολυμερισμού καθώς και στο φαινόμενο σταθεροποίησης της ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE).
(1)



Εικόνα 5. Αντίδραση πολυμερισμού στον NMP.

Ο NMP ξεκίνησε να εφαρμόζεται με ένα διμοριακό σύστημα εκκίνησης βάζοντας ένα συμβατικό θερμικό απαρχητή όπως το 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) ή το benzoyl peroxide (BPO), σε συνδυασμό με το 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy (TEMPO) παρέχοντας έτσι ένα σταθερό νιτροξείδιο (Εικόνα 6). Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 130 °C και διεξάγοντας τον πολυμερισμό χωρίς διαλύτη (bulk), δημιουργήθηκε ένα σύστημα παραγώγου πολυστυρενίου,¹⁰ αποτελούμενο από βενζουλοπεροξείδιο,⁹ και ένα σταθερό νιτροξείδιο, TEMPO 5, με σύσταση κατά mol 1:3:1 μέσω μιας διαδικασίας ζωντανού πολυμερισμού όπου το μοριακό βάρος

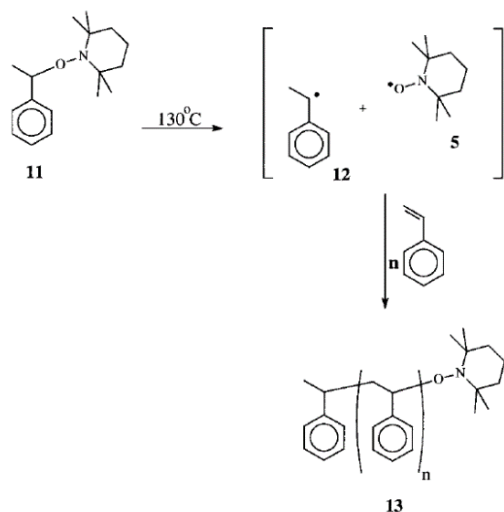
αναπτύσσεται γραμμικά με τη μετατροπή του μονομερούς. Σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες ο δεσμός C-ON γίνεται ολοένα και πιο ασταθής, απελευθερώνοντας το νιτροξειδίο το οποίο μπορεί να λειτουργήσει σαν μεσολαβητής-εκκίνητης του πολυμερισμού και όχι σαν ανασταλτικός παράγοντας όπως σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών. Το πλεονέκτημα αυτού του πολυμερισμού ήταν ότι απαιτείτο μόνο περαιτέρω προσθήκη νιτροξειδίων ώστε να βρίσκονται σε περίσσεια, γεγονός που ωστόσο επηρέαζε την ισορροπία της αντίδρασης μετατοπίζοντας την προς τα ανενεργά κέντρα και μειώνοντας έτσι την ταχύτητα του πολυμερισμού. Επίσης όλοι οι θερμικοί απαρχητές βρίσκουν δυσκολία στο να εντοπίσουν και να προχωρήσουν στον πολυμερισμό με τη σωστή ρίζα εκκίνησης καθώς η πλειονότητα των αρχικών ριζών με τη θέρμανση υφίσταται διάσπαση και αποικοδόμηση σε μικρότερες διαφορετικές δομές. Ενώ, δηλαδή, είχε επιτυχία στην επίτευξη του πολυμερισμού και σχετικά μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών από τις θεωρητικά αναμενόμενες, οι τερματισμοί αλυσίδων δεν ήταν αμελητέοι και η ανακρίβεια στον προσδιορισμό της φύσης και της συγκέντρωσης των ενεργών απαρχητών καθιστούσαν το σύστημα και τον ίδιο το μηχανισμό λιγότερο ζωντανό και ελεγχόμενο.



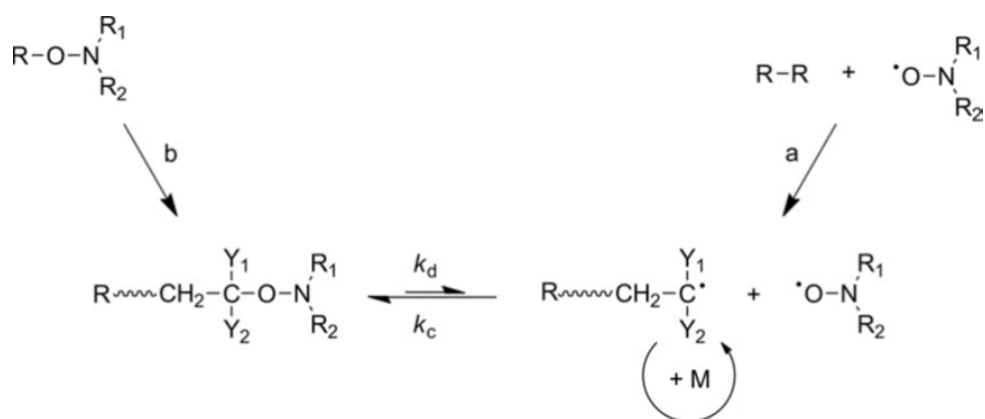
Εικόνα 6. Διμοριακό σύστημα εκκίνησης στον NMP.

Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αναζήτηση ενός συστήματος μονομοριακού απαρχητή όπως είναι το παράγωγο αλκοξαμίνης, 11, που με τη θέρμανση θα διασπάτο τόσο στην ρίζα απαρχητή, 12, όσο και σε νιτροξειδίο (παγίδα), 5.

Ο δεσμός C-ON στη δομή 11 είναι θερμικά ασταθής στους 130 °C με αποτέλεσμα να διασπάται και να δίνει σε σωστή στοιχειομετρική αναλογία 1:1 ρίζα απαρχητή και νιτροξειδική ρίζα-παγίδα. Ακολούθως, προσθέτοντας το μονομερές στυρένιο και βάζοντας τη θερμοκρασία που προαναφέραμε θα προέκυπτε το μόριο 13, όπως και στο διμοριακό σύστημα απαρχητή. Η χρήση του μονομοριακού εκκινήτη διευκόλυνε τη σύνθεση πολύπλοκων δομών, βελτίωσε τον έλεγχο στο μοριακό βάρος και έκανε δυνατή τη μετέπειτα χρήση των τελικά NMP μορφοποιημένων αλυσίδων ως εκ νέου απαρχητές για σύνθεση, προσδίδοντας χαρακτηριστικά ζωντάνιας στον πολυμερισμό. (5)

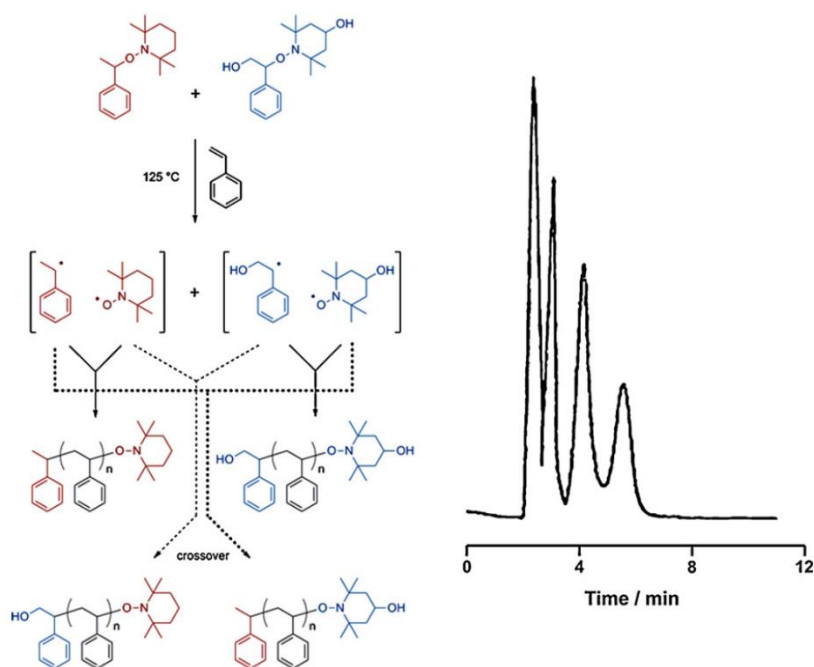


Εικόνα 7. Μονομοριακό σύστημα εκκίνησης NMP.



Εικόνα 8. Ισορροπία ενεργοποίησης και απενεργοποίησης στον NMP με διμοριακό σύστημα εκκίνησης (a) και μονομοριακό σύστημα εκκίνησης (b).

Από μηχανιστικής άποψης, το νιτροξειδίο-παγίδα αποδεικνύεται ότι κατά την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση, δηλαδή διάσπαση και επανένωση του με την αναπτυσσόμενη αλυσίδα, δεν προτιμά αυστηρά την αλυσίδα στην οποία ήδη βρίσκεται προσδεμένο, αλλά διασπείρεται στο διάλυμα και ενώνεται με κάποια άλλη αναπτυσσόμενη ρίζα. Το γεγονός αυτό γνωστοποίησε με πείραμα του ο Hawcker και οι συνεργάτες του όταν διεξήγαγαν πολυμερισμό στυρενίου χρησιμοποιώντας συνδυασμό δυο διαφορετικών μορίων απαρχητή NMP σε στοιχειομετρική αναλογία 1:1 που διέφεραν ως προς την υδροξυλο ομάδα στα άκρα του ενός και μέσω υγρής χρωματογραφίας HPLC έδειξε πως εκλούνται 4 προϊόντα αντί για 2 που θα εκλούνταν αν πράγματι δε συνέβαινε η ανταλλαγή μεταξύ των νιτροξειδικών ριζών-παγίδων (Εικόνα 9). (1)



Εικόνα 9. Αντίδραση μείγματος απαρχητών NMP και εκλουόμενα προϊόντα από την επανένωση νιτροξειδικών ριζών στις αναπτυσσόμενες αλυσίδες.

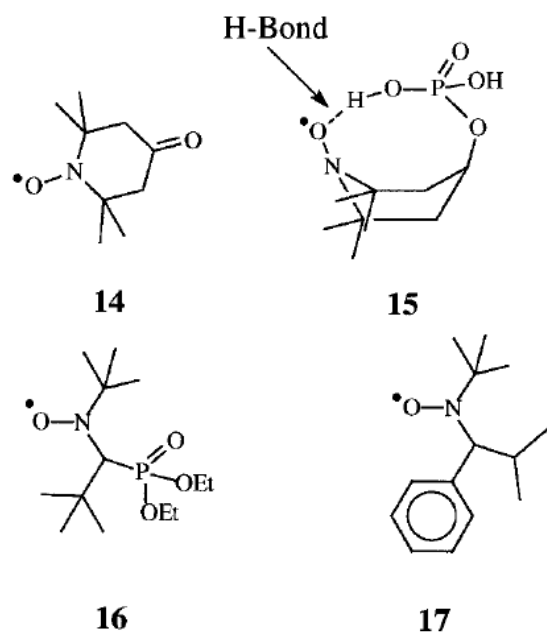
2.1 Είδος αλκοξαμίνης στον NMP.

Ενώ ο πολυμερισμός φαινόταν πλέον να παρουσιάζει χαρακτηριστικά ζωντανού πολυμερισμού, η χρήση του TEMPO σαν ρίζα παγίδα δημιούργουσε εκ νέου προβλήματα. Παρά το ότι χρησιμοποιείτο με μεγάλη επιτυχία για τον πολυμερισμό στυρενίου υπό κατάλληλες συνθήκες αδυνατούσε να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό πολλών άλλων μονομερών, όπως των μεθακρυλικών. Συγκεκριμένα, ενώ μπορούσαν αβίαστα να σχηματιστούν τυχαία συμπολυμερή στυρενίου και είτε

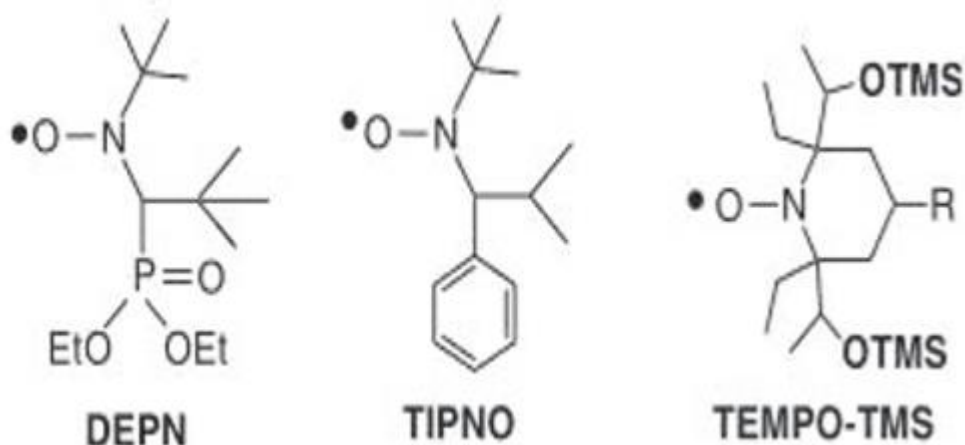
μεθακρυλικού μεθυλεστέρα είτε ακρυλικού βουτυλεστέρα και μάλιστα με μεγάλη ενσωμάτωση των ακρυλικών μονομερών, ο συμπολυμερισμός και ομοπολυμερισμός των ακρυλικών δεν ήταν πλέον ζωντανός. Η ασυμβατότητα με σημαντικές οικογένειες μονομερών δεν ήταν το μοναδικό πρόβλημα που παρουσίαζε το TEMPO, καθώς οι ίδιες οι συνθετικές πορείες για την προετοιμασία των αλκοξυαμινών δεν ήταν ακριβείς και δεν επαρκούσαν ώστε να συντίθεται σε μεγάλη ποσότητα ο επιθυμητός δραστικός απαρχητής (functionalized initiator). Ως επακόλουθο, χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες θερμοκρασίες πολυμερισμού 125-145 °C και μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης (24-72h).

Για να ξεπεραστούν αυτές οι δυσκολίες ήταν αναμενόμενο να μορφοποιηθεί η δομή των νιτροξειδίων. Σε αντίθεση με την ενεργή ρίζα εκκινητή, που συμμετέχει μόνο στην εκκίνηση του πολυμερισμού, η ρίζα-παγίδα παίζει σημαντικό ρόλο σε κάθε στάδιο ενεργοποίησης και απενεργοποίησης του απαρχητή κατά τη διάρκεια πολυμερισμού δεδομένης της δυναμικής ισορροπίας της αντίδρασης κι επομένως η δομή της επηρεάζει ουσιαστικά το τελικό προϊόν. Στην αρχή έγινε προσπάθεια εξέλιξης σε παράγωγα του TEMPO και πράγματι, ο XEROX κατάφερε να πολυμερίσει ακρυλικά μονομερή σε υψηλές θερμοκρασίες (145-155 °C) παρουσία του 4-oxo-TEMPO, 14, και ενώ παρουσιάστηκε βελτίωση σε σχέση με το TEMPO, οι κατανομές ήταν σχετικά υψηλές και η ζωντάνια του πολυμερισμού αμφισβητήσιμη. (6) Ακολούθησε ο Matyjaszewski που παρατήρησε βελτίωση στο βαθμό πολυμερισμού με χρήση του 15 καθώς είναι υποκατεστημένο στη θέση 4 με όξινη φωσφορική ομάδα. Πιθανότατα, η δυνατότητα να δημιουργεί ενδομοριακούς δεσμούς Η ενίσχυε τον ασταθή ρόλο της ρίζας-παγίδα. Αυτό οδήγησε στη διερεύνηση περαιτέρω δομών που έμοιαζαν στο TEMPO και χρήση πρόσθετων αντιδραστηρίων όπως οξικός ανυδρίτης ώστε να βελτιωθεί ο βαθμός πολυμερισμού κάτι που ωστόσο δεν είχε το αναμενόμενο αποτέλεσμα αφού οδηγούσαν σε τεχνικές χωρίς ουσιαστική βελτίωση και χωρίς ζωντάνια στον πολυμερισμό. Ουσιαστική ήταν η χρήση νιτροξειδίων που δεν έμοιαζαν καθόλου στο TEMPO, με τα καλύτερα αποτελέσματα να δίνουν οι δομές 16 και 17 που έδειξαν να επιτρέπουν σε μεγάλη ποικιλία οικογενειών μονομερών, όπως τα ακρυλικά, τα ακρυλαμίδια, 1,3-διένια και ακρυλονιτρίλια να πολυμερίζονται ελεγχόμενα και με κατανομές εξαιρετικά μικρές, της τάξης του 1,05. Αυτή η πολυχρηστική φύση των απαρχητών μπορεί να διευκολύνει τη σύνθεση τυχαίων και κατά συστάδων συμπολυμερών διαφόρων μονομερών με ποικίλες δραστικές ομάδες και επομένως το συνδυασμό 2 ή 3 τεχνικών πολυμερισμού για την επίτευξη περίπλοκων αρχιτεκτονικών δομών. (5), (7)

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η ρίζα TIPNO (2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-oxo) της Εικόνας 11 σε κάθε πολυμερισμό που έλαβε χώρα σε διαφορετικά υποστρώματα.



Εικόνα 10. Είδη αλκοξυαμινών στον NMP.



Εικόνα 11. Είδη αλκοξυαμινών στον NMP.

2.2 Εύρος μονομερών για τον NMP

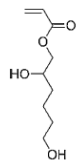
Στυρένια και άλλα παράγωγα: Μεταξύ των μονομερών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό μέσω NMP, το στυρένιο αποτελεί το πιο μελετημένο από άποψη μηχανισμού, κινητικής και πιθανών παράπλευρων αντιδράσεων. Όπως προαναφέρθηκε, μεγάλος αριθμός σταθερών νιτροξειδίων έχουν δοκιμαστεί και αποδείχθηκαν ικανά για την επίτευξη καλά καθορισμένων πολυστυρενίων, με καλό έλεγχο των μοριακών βαρών, κατανομής αυτών και δομές τελικού άκρου αλυσίδας.

Η ρίζα TEMPO είναι ιδανική όταν πρόκειται μονομερική μονάδα να αποτελεί το στυρένιο ή τα παράγωγά του. (1)

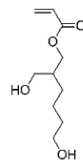
Αν και τα μεθακρυλικά μονομερή δεν αποτελούν την πρώτη επιλογή μονομερούς για NMP πολυμερισμό, στην παρούσα εργασία αναδεικνύεται η αξιοποίηση του MASTFSIK σαν μονομερές με σε συνδυασμό με το στυρένιο ώστε να συνθέσουμε τυχαία συμπολυμερή σε περίπλοκες αρχιτεκτονικές δομές.



5,6-Dihydroxyhexyl acrylate (5,6DHHA)



2,6-Dihydroxyhexyl acrylate (2,6DHHA)



6-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)hexyl acrylate



N-Acryloxysuccinimide (NAS)



Acrylonitrile (AN)



Acrylic acid (AA)



Acrylamide (AAm)



N-isopropylacrylamide (NIPAAm)



tert-butylacrylamide (tBAAM)



N,N-dimethylacrylamide (DMAAm)



N,N-diethylacrylamide (DEAAm)



N-acryloylmorpholine



Styrene (S)



Sodium 4-styrene sulfonate (SS)



4-Bromostyrene



4-Fluorostyrene



4-Methoxystyrene



4-Methylstyrene



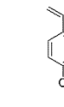
4-Chloromethylstyrene



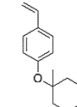
4-(Trifluoromethyl)styrene



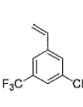
4-Acetoxystyrene



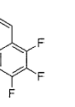
4-tert-Butoxystyrene



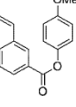
4-(1-Methylcyclohexyloxy)styrene



3,5-Bis(trifluoromethyl)styrene



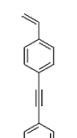
Pentafluorostyrene



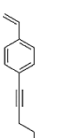
2,5-Bis[(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene



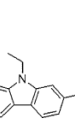
4-tert-Butyl-4'-(4-vinylstyryl)-trans-stilbene



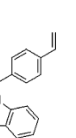
4-(Phenylethynyl)styrene



4-(1-Hexynyl)styrene



N-Ethyl-2-vinylcarbazole



9-(4-Vinylbenzyl)-9H-carbazole



Butadiene



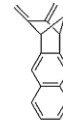
Isoprene (IP)



2,3-Dimethylenecyclo
[2.2.1]-heptane



2,3-Bis-exomethylene-1,4-
methano-1,2,3,4-
tetrahydroanthracene



2,3-Dimethylenecyclo-
[2.2.1]heptane



Methyl methacrylate (MMA)

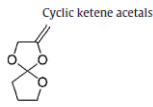
Methacrylic esters



2-Methylene-1,3-dioxepane



1-Phenyl-2-
vinylcyclopropane



Cyclic ketene acetals
2-Methylene-1,4,6-trioxaspiro
[4.4]nonane



1-Cyano-o-
quinodimethane



2-Vinyl-4,4-dimethyl-5-
oxazolone



Vinylferrocene



Vinyl chloride (VC)

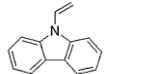
Miscellaneous



Vinyl acetate (VAc)

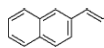


N-vinylpyrrolidone
(NVP)

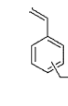


N-vinylcarbazole (NVC)

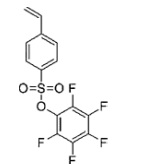
Less activated monomers



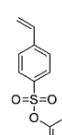
2-Vinylnaphthalene



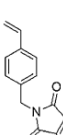
Dimethylvinylbenzylphosphonate



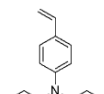
Pentafluorophenyl
4-vinylbenzene sulfonate



Phenyl 4-vinylbenzene
sulfonate



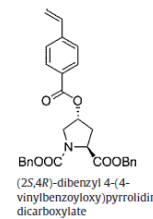
N-(p-
vinylbenzyl)phthalimide



Dipropyl(4-vinylphenyl)amine



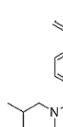
Sodium 4-styrene
carboxylate



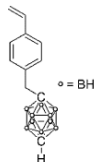
BnOOC
(2S,4R)-dibenzyl 4-(4-
vinylbenzoyloxy)pyrrolidine-1,2-
dicarboxylate



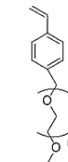
9-Vinylbenzyladenine



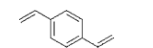
1-Vinylbenzyl thymine



p-Carborane styrene

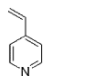


Styrene-terminated
poly(ethylene glycol)
methyl ether



1,4-Divinylbenzene (DVB)

Vinylpyridines



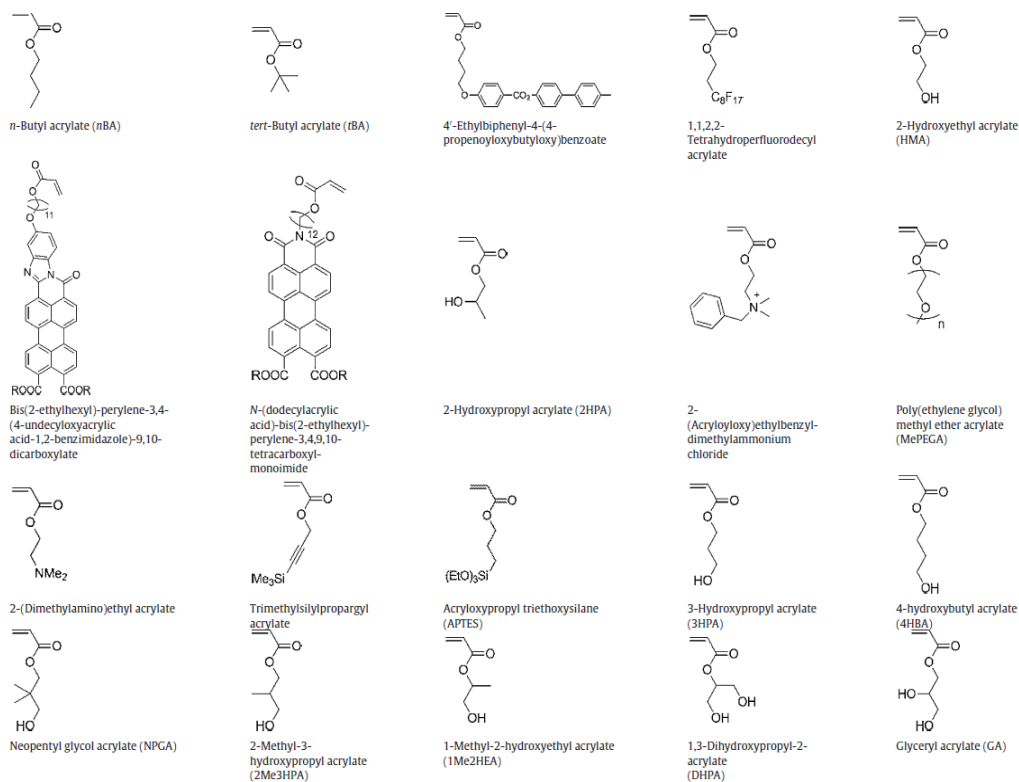
4-Vinylpyridine (4VP)



3-Vinylpyridine (3VP)



2-Vinylpyridine (2VP)
Acrylic esters

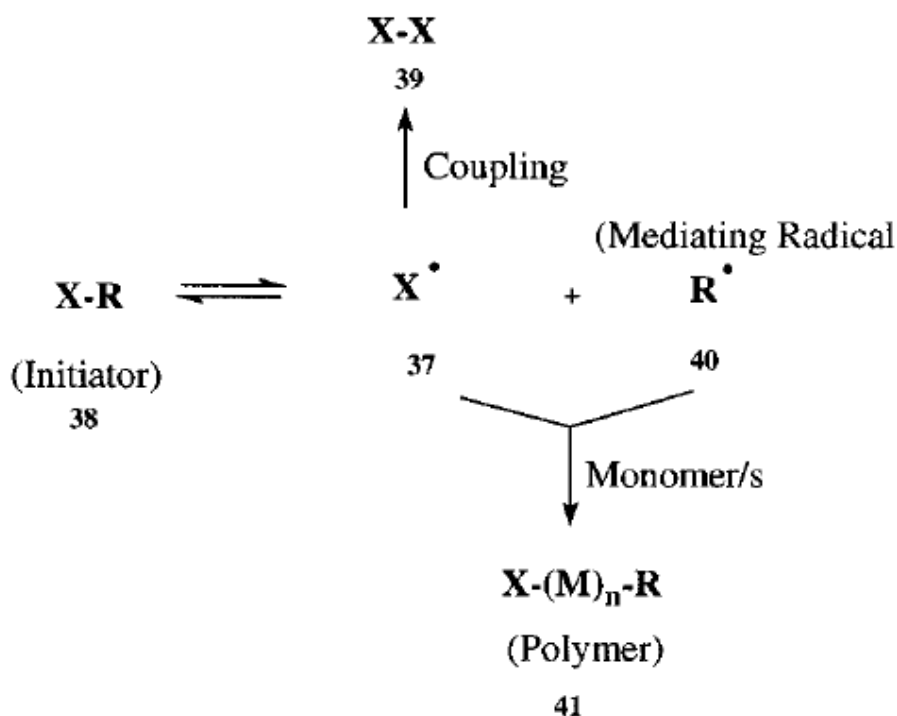


Εικόνα 12. Εύρος μονομερών για NMP. (1)

2.3 Κινητική του Nitroxide Mediated Polymerization/Φαινόμενο Σταθεροποίησης της Ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE)

Πέρα από τη δυναμική ισορροπία που εξασφαλίζεται με χρήση εξελιγμένων δομών απαρχητών, όπως αναπτύχθηκε προηγουμένως, και μέσω αύξησης της θερμοκρασίας στους 125 °C, είναι αξιοσημείωτο να παρατηρήσουμε ένα ακόμα φαινόμενο που συμβάλλει στην εξασφάλιση του ελέγχου στον πολυμερισμό μας και αυτό είναι το Φαινόμενο Σταθεροποίησης της Ρίζας ή αλλιώς PRE. Ο μηχανισμός του παρουσιάζεται στην Εικόνα 13 όπου στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού ένα μικρό ποσοστό των ριζών απαρχητών, 37, που δημιουργείται από τη διάσπαση του μονομοριακού απαρχητή, 38, συζεύγγονται με τον εαυτό τους και προκύπτει το τερματισμένο διμερές 39. Αυτή η αντίδραση είναι εύκολο να λάβει χώρα στην αρχή του πολυμερισμού καθώς οι διάχυτες ρίζες 37 δεν είναι στεροχημικά παρεμποδισμένες και το μείγμα της αντίδρασης δεν έχει αποκτήσει ιξώδες. Η ίδια πορεία δεν ακολουθείται από τις ρίζες-παγίδες, 40, που από τη φύση τους δεν αντιδρά με τον εαυτό τους για να έχουμε διμερισμό. Αυτό φυσικά προκαλεί μείωση της αρχικής συγκέντρωσης των ριζών 37 και θέτει σε μικρή αλλά, σε τόσο πρώιμο στάδιο του πολυμερισμού, αισθητή περίσσεια τη συγκέντρωση της ρίζας-παγίδα 40, με την ισορροπία να μετατοπίζεται στα αριστερά, δηλαδή προς τις ανενεργές ρίζες,

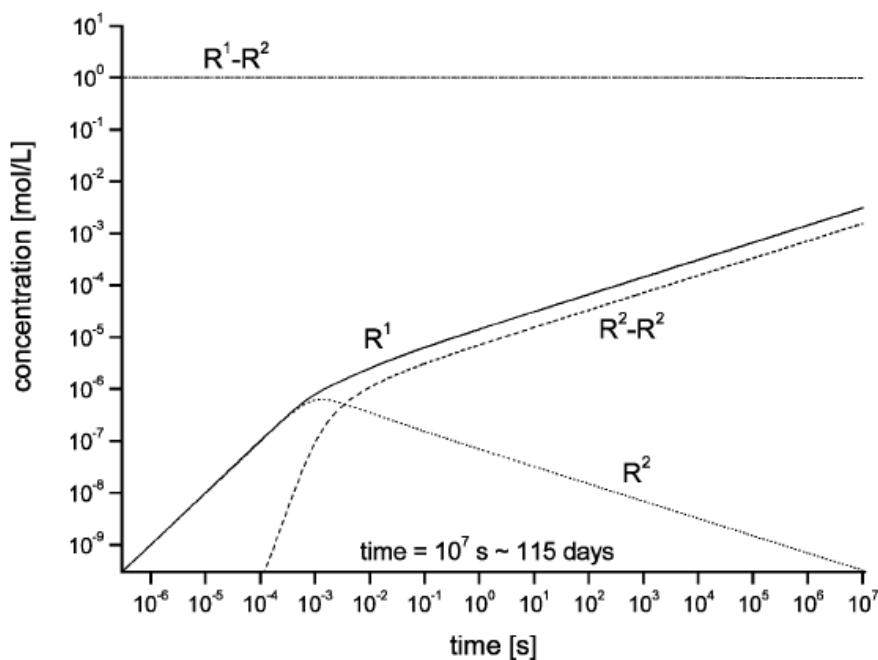
41. Έτσι διατηρείται ο έλεγχος καθώς η ρίζα-παγίδα δε μένει για αρκετή ώρα ανοιχτή και η κινητική του συστήματος βελτιώνεται αρκετά. (8), (5)



Εικόνα 13. Φαινόμενο Σταθεροποίησης της Ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE).

Θα περίμενε κανείς εφόσον διασπάται το μόριο του απαρχητή και προκύπτουν στην ίδια αναλογία οι ρίζες 37 και 40 να παρουσιάζεται μη εκλεκτική σύζευξη/τερματισμός μεταξύ των ειδών των ριζών στο διάλυμα. Ο λόγος πίσω από την εκλεκτικότητα που παρουσιάζει η ρίζα 37 να συζεύγνυται με τον εαυτό της, είναι ότι οι ρίζες 40 αντιστέκονται στην ομο-σύζευξή τους (homo-coupling) τόσο πολύ, που ο μόνος τρόπος για να 'εξαφανιστούν' είναι να προσδεθούν πάλι σε κάποια ρίζα μεταφοράς αλυσίδας, 37, (cross-coupling) ενώ η τελευταία προβαίνει στο homo-coupling αβίαστα.

Αν θεωρήσουμε στην αντίδραση ως R_1^\bullet την ρίζα 40 και ως R_2^\bullet τη ρίζα 37 μπορούμε να διακρίνουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης της εκάστοτε μορφής ενεργοποιημένων και απενεργοποιημένων ενδιάμεσων/ριζών κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού στο διάλυμα (Εικόνα 14).



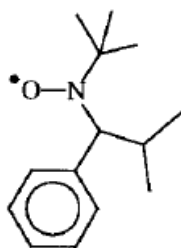
Εικόνα 14. Προσομοίωση των πρώτων 115 ημερών της αντίδρασης πολυμερισμού όπου λαμβάνει χώρα το PRE.

Η εξέλιξη των τεσσάρων διαφορετικών ειδών: $R_1\bullet$, $R_2\bullet$, R_1-R_2 και R_2-R_2 συναρτήσει του χρόνου αναδεικνύεται στο διάγραμμα της Εικόνας 13 και αξίζει να σημειωθεί ότι στην αρχή της αντίδρασης οι συγκεντρώσεις των $R_1\bullet$ και $R_2\bullet$ στο διάλυμα της αντίδρασης είναι ίδιες. Αφού οι συγκεντρώσεις των ριζών είναι εξαιρετικά χαμηλές ($<10^{-7}M$) οι αντιδράσεις σύζευξης R_1-R_2 και R_2-R_2 , αντίστοιχα cross- και homocoupling, παίζουν μικρό ρόλο αλλά καθώς προχωρά η αντίδραση η αλληλεπίδραση των ριζών είναι σημαντική καθώς παρουσιάζονται σημαντικές ποσότητες διμερούς R_2-R_2 , του οποίου η ποσότητα μειώνεται αισθητά. Πράγματι, βλέποντας το διάγραμμα η συγκέντρωση της R_2 φτάνει ένα μέγιστο και μετά αρχίζει σταδιακά να μειώνεται, ενώ η R_1 αυξάνεται με χαμηλότερο ρυθμό πλέον. Συνεπώς, δημιουργείται μια μικρή περρίσεια της R_1 . Επειδή η αντίδραση σύζευξης R_1-R_2 είναι γρήγορη, ο διμερισμός θα παίζει δευτερεύοντα ρόλο και θα επικρατήσει η πορεία σχηματισμού της απενεργοποιημένης μορφής R_1-R_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τη συνεχή αναγέννηση της αρχικής μορφής του απαρχητή, R_1-R_2 , και τη μείωση της συγκέντρωσης αυτής με πολύ αργό ρυθμό. Μετά από 1.000s μόνο το 0,014% της αρχικής ποσότητας του R_1-R_2 έχει μετατραπεί σε διμερές (έχει δηλαδή τερματιστεί) και σε R_1 . Μετά τις 115 ημέρες αντίδρασης υπό αυτές τις συνθήκες θεωρητικά θα παραμένει 99,7% του αρχικού απαρχητή, R_1-R_2 , ζωντανό στο διάλυμα. Συμπερασματικά, αυτό το φαινόμενο προσδίδει ζωντάνια στον NMP και προστετεύει τη συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών από μεγαλύτερο ποσοστό τερματισμού τους. (8)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Τυχαία ή Στατιστικά Συμπολυμερή

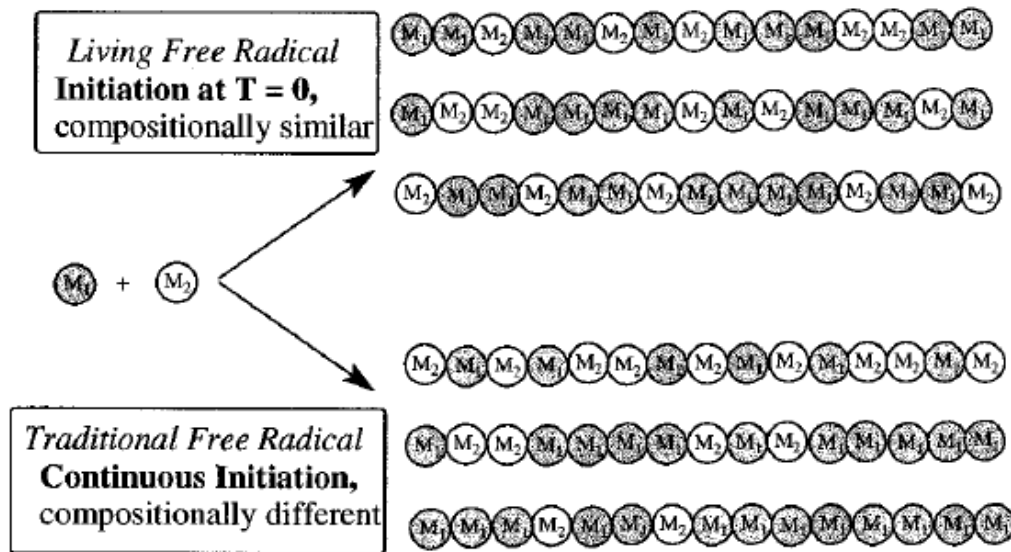
Ένα από τα μεγαλύτερα προτερήματα του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού σε σύγκριση με τον ανιοντικό και τον κατιοντικό πολυμερισμό είναι η δυνατότητα να προετοιμαστούν τυχαία συμπολυμερή. Στις κλασσικές διαδικασίες ανιοντικού και κατιοντικού πολυμερισμού, παρατηρείται πλήθος προβλημάτων που εμποδίζουν τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών. Για παράδειγμα, οι λόγοι δραστηριότητας μπορεί να είναι εξαιρετικά υψηλοί σε ανιοντικά συστήματα και για το λόγο αυτό οι τυχαίοι συμπολυμερισμοί δεν παρατηρούνται και επικρατούν οι δομές <κατά συστάδες> συμπολυμερών. Εναλλακτικά, οι συνθήκες του πολυμερισμού για το ένα μονομερές ή τη μια δραστική ομάδα δεν είναι συμβατές με το άλλο μονομερές και λαμβάνει χώρα ένας μη ελεγχόμενος πολυμερισμός. Αυτή η έλλειψη συνθετικής ευελιξίας έχει ωθήσει πολυάριθμες ομάδες να εξετάσουν τη σύνθεση καλά καθορισμένων τυχαίων συμπολυμερών μέσω ζωντανών ριζικών τεχνικών πολυμερισμού.

Ενώ η προηγούμενη χρήση του TEMPO ανέδειξε ότι τα τυχαία συμπολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν υπό συνθήκες νιτροξειδίου, η αδυναμία ελέγχου της αντίδρασης ομοπολυμερισμού των μονομερών, εκτός του στυρενίου, περιόρισε το εύρος των μονομερικών μονάδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τυχαία συμπολυμερή. Με την ανακάλυψη νιτροξειδίων δεύτερης γενιάς, όπως στην Εικόνα 15, η σφαίρα των καλά καθορισμένων τυχαίων συμπολυμερών έχει ανοίξει δραματικά. Για παράδειγμα, ενώ ο ομοπολυμερισμός των μεθακρυλικών δε δίνει ελεγχόμενα πολυμερή, τυχαία συμπολυμερή από μεθακρυλικών ενώσεων με έως και 90% mol ενσωματωμένου μεθακρυλικού εστέρα μπορούν να παρασκευαστούν με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό.



Εικόνα 15. Νιτροξείδιο δεύτερης γενιάς.

Η ανακάλυψη ότι οι λόγοι δραστηριότητας των μονομερών υπό συνθήκες ζωντανού ριζικού πολυμερισμού είναι ουσιαστικά οι ίδιοι με τους λόγους υπό κανονικές συνθήκες ζωντανού πολυμερισμού μέσω ελεύθερων ριζών χρήζει μεγάλης σημασίας. Ως συνέπεια αυτού, τα τυχαία συμπολυμερή που παρασκευάζονται με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό μέσω ελεύθερων ριζών είναι διαφορετικά σε μοριακό επίπεδο από αυτά που έχουν παρασκευαστεί μέσω απλών ριζικών μεθόδων, ακόμα κι αν εμφανίζονται όμοια σε μακροσκοπικό επίπεδο (Εικόνα 16).



Εικόνα 16. Γραφική αναπαράσταση αλυσίδων ριζικού πολυμερισμού.

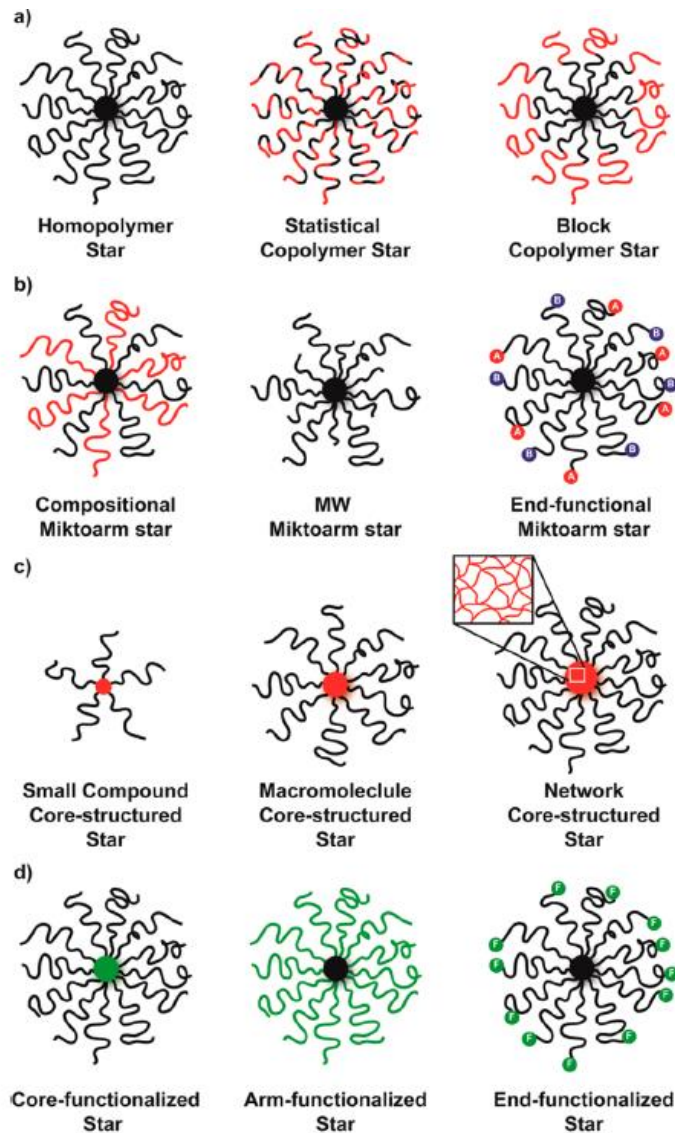
Στην περίπτωση του παραδοσιακού ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού, η διαρκής εκκίνηση οδηγεί σε αλυσίδες που ξεκινούν και τερματίζουν σε διαφορετικά στάδια του πολυμερισμού. Για το λόγο αυτό, αλυσίδες που έχουν ξεκινήσει και έχουν τερματιστεί σε χαμηλή μετατροπή έχουν διαφορετική αναλογία μονομερών σε σχέση με τις αλυσίδες που ξεκίνησαν αργότερα κατά τον πολυμερισμό. Συνεπώς, προϊόν του πολυμερισμού αποτελεί ένα σύμπλεγμα ανάμειξης τυχαίων συμπολυμερών με διαφορετικές μονομερικές συστάσεις και διαφορετικά μοριακά βάρη. Για τα ζωντανά ριζικά συστήματα πολυμερισμού, όλες οι αλυσίδες έχουν ξεκινήσει να αναπτύσσονται την ίδια χρονική στιγμή και αναπτύσσονται ως επί το πλείστον με τον ίδιο ρυθμό, και ως αποτέλεσμα όλες οι συγκεντρώσεις των μονομερών να υφίστανται την ίδια αλλαγή. Συμπερασματικά, τα τυχαία συμπολυμερή έχουν προσεγγιστικά ίδια σύνθεση σε συνδυασμό με χαμηλή διασπορά των μοριακών βαρών τους (τιμές πολυδιασποράς στα νιτροξειδικά συστήματα στο 1.1).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η γραφική αναπαράσταση (Εικόνα 16) υποδεικνύει πως όλες οι αλυσίδες έχουν το ίδιο μήκος, στην πραγματικότητα αυτό δε συμβαίνει, ιδιαίτερα στην περίπτωση ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού όπου επικρατούν τιμές πολυδιασποράς 2.0. Επομένως, η δομική ποικιλία μεταξύ των αλυσίδων αναδεικνύεται ακόμα περισσότερο. (5)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Αστεροειδή συμπολυμερή

Η πρόσφατη πρόοδος στις τεχνικές ζωντανού/ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού και στο συνδυασμό χημείας αυτών, έδωσε τη δυνατότητα σύνθεσης πολυμερών με περίπλοκες αρχιτεκτονικές δομές, ελεγχόμενες διαστάσεις και δραστικότητα. Για παράδειγμα, τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούνται από πολλά γραμμικά πολυμερή, 'ενωμένα' σε ένα κεντρικό σημείο-πυρήνα, με τα άκρα τους να φέρουν σε μεγάλο βαθμό δραστικές ομάδες. Εξαιτίας αυτής της ιδιαίτερης δομής τους, τα αστέρια επιδεικνύουν χαρακτηριστικά και ιδιότητες που δεν παρουσιάζουν τα απλά γραμμικά πολυμερή και για το λόγο αυτό, αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία τεχνολογικά σημαντικών νανοϋλικών, τα οποία μελετώνται ως προς την εφαρμογή τους στη νανοτεχνολογία και σε άλλες επιστήμες. (9)

Τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούν ουσιαστικά μια ευρεία ομάδα διακλαδισμένων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών με γραμμικούς 'κλάδους' (arms) διακτινιζόμενους από ένα κεντρικό σημείο διακλάδωσης, που συνήθως ονομάζεται 'πυρήνας' (core). Αυτά τα μακρομόρια μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω βάσει της σύστασης των μονομερών τους, της κατανομής των πολυμερικών κλάδων και της χημική δομής ή μοριακής υπόστασης του πυρήνα (Εικόνα 17).

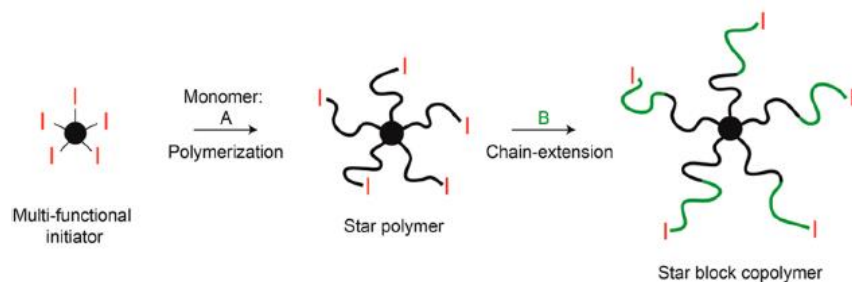


Εικόνα 17. Απεικόνιση των διαφόρων ειδών αστεροειδών πολυμερών ταξινομημένων ως προς: (α) σύνθεση και κατανομή των πολυμερικών κλάδων, (β) διαφορές στο είδος του κλάδου, (γ) δομή πυρήνα και (δ) τοποθεσία λειτουργικής ομάδας. (9)

Μέχρι σήμερα έχει επιτευχθεί η σύνθεση αστεριών μέσω τεχνικών ζωντανών ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα μικτόκλινα αστέρια, κατά συστάδες συμπολυμερή, δικτυωμένους πυρήνες και αστέρια με τελικά δραστικά άκρα στους κλάδους τους. Οι διαφορετικές προσεγγίσεις για τη σύνθεση των αστεριών χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: i) core-first, ii) arm-first & in-out, και iii) arm-first. Κάθε μια από τις τεχνικές αυτές έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, τα οποία λαμβάνονται υπόψιν κατά την οργάνωση της σύνθεσης του εκάστοτε αστεροειδούς πολυμερούς, ώστε το τελευταίο να φέρει τις επιθυμητές ιδιότητες, την αναμενόμενη αρχιτεκτονική δομή και τις ανάλογες δραστικές ομάδες.

4.1 Προσέγγιση “core-first”

Η τεχνική σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών ‘core-first’ προαπαιτεί τη σύνθεση ενός πολυδραστικού απαρχητή, τον πυρήνα (core), από τον οποίο σταδιακά αναπτύσσονται οι πολυμερικές αλυσίδες (arms) με προσθήκη του μονομερούς (Εικόνα 18). Για να παραλάβουμε αστέρια με καλά καθορισμένα χαρακτηριστικά (ίδιο αριθμό κλάδων και μήκους αυτών), τα ενεργά κέντρα του πυρήνα θα πρέπει να έχουν ισάξια δραστικότητα, απόλυτα αποτελεσματική και ταυτόχρονη εκκίνηση. Επιπλέον, η τεχνική του πολυμερισμού πρέπει να χαρακτηρίζεται από σημαντικά μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης από ταχύτητα διάδοσης και να επιδεικνύει ελάχιστες έως και μηδενικές αντιδράσεις τερματισμού, με στόχο ο βαθμός του πολυμερισμού κάθε κλάδου ή αλλιώς τα μήκη των αλυσίδων αυτών να είναι συγκρίσιμα. Εφόσον οι τεχνικές ζωντανού ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού πληρούν τα μηχανιστικά αυτά κριτήρια, αστέρια με υψηλό βαθμό ελέγχου στη δομή, σύσταση και δραστικότητα έχουν παρασκευαστεί μέσω αυτών των μεθόδων με την προσέγγιση core-first, δοκιμάζοντας διάφορους συνδυασμούς μονομερών και πολυδραστικών απαρχητών. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι τα υψηλά ποσοστά απόδοσης της αντίδρασης, καθώς καθαρά αστεροειδή πολυμερή μπορούν εύκολα να απομονωθούν από το μείγμα προϊόντων της αντίδρασης (μονομερή που δεν αντέδρασαν, υποκαταστάτες και καταλύτες) μέσω απλών τεχνικών καθαρισμού όπως η κλασματική καταβύθιση. Ωστόσο, περιορισμό αυτής της προσέγγισης αποτελεί το γεγονός ότι ο αριθμός των κλάδων των τελικών αστεριών είναι μικρός (3-8 κλάδοι) και η επιφάνεια του δραστικού πυρήνα είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με αυτήν του πυρήνα της μεθόδου ‘arm-first’. Αυτό συμβαίνει συνήθως επειδή οι πολυδραστικοί απαρχητές με μικρά μοριακά μεγέθη και χαμηλή λειτουργικότητα χρησιμοποιούνται ως πυρήνας εκκίνησης, γεγονός το οποίο περιορίζει τόσο τις διαστάσεις του πυρήνα, όσο και τον αριθμό των κλάδων του τελικού αστεροειδούς πολυμερούς. Για να βελτιωθεί η συνθήκη αυτή, χρησιμοποιήθηκαν δραστικά-πολυδιακλαδισμένα και δενδριτικά πολυμερή, πολυσακχαρίτες, νανοσωματίδια και νανογέλες ως πολυδραστικοί απαρχητές με στόχο τη σύνθεση αστεριών με μεγαλύτερο αριθμό κλάδων και μεγαλύτερους σε μέγεθος πυρήνες. (9)



Εικόνα 18. Σχηματική απεικόνιση της προσέγγισης ‘core-first’ για τη σύνθεση αστεροειδούς δομής. (9)

Επιπρόσθετα, η εν λόγω τεχνική δεν είναι κατάλληλη για τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών πολυμερών, με εξαίρεση τη χρήση ειδικά σχεδιασμένων δραστικών πυρήνων με αντίστοιχα αυτόνομα ενεργά κέντρα εκκίνησης, κάτι που φυσικά περιπλέκει τη συνολική διαδικασία σύνθεσης. Παρόλα αυτά είναι εφικτή η σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών με χρήση της core-first τεχνικής, καθώς γίνεται απλά επέκταση των αλυσίδων μέσω πολυμερισμού από το τελικό ενεργό άκρο τους, το οποίο είναι ζωντανό και ικανό να επανεκκινήσει τον πολυμερισμό. Ένα ακόμα μειονέκτημα της τεχνικής, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί η αδυναμία άμεσου προσδιορισμού του αριθμού των κλάδων, με αποτέλεσμα να χρειάζονται έμμεσες μέθοδοι ανάλυσης ακραίων ομάδων, προσδιορισμού βαθμού διακλάδωσης και απομόνωσης των πολυμερικών κλάδων έπειτα από υδρόλυση για να χαρακτηριστεί σωστά η δομή (αριθμός και μοριακό βάρος κάθε κλάδου). Τέλος, σε κάθε ζωντανό ελεγχόμενο πολυμερισμό πρέπει να λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα αποφυγής παράπλευρων αντιδράσεων τερματισμού, όπως η συνένωση αλυσίδων και η ανακατανομή αυτών. Αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε σύζευξη αστεριού με άλλο αστέρι (star-star coupling) και τερματισμό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων, με συνέπεια την ευρεία κατανομή μοριακών βαρών στα τελικά προϊόντα και ανόμοιες μοριακές δομές. (9)

4.2 Προσέγγιση “arm-first” & “in-out”

Η μέθοδος ‘arm-first’ & ‘in-out’ διαφέρει από την ‘core-first’, καθώς για τη σύνθεση των αστεριών χρησιμοποιεί μεθόδους σύζευξης/δικτύωσης (cross-linking) γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων μέσω αντίδρασης πολυμερισμού ή μέσω αντίδρασης σύζευξης (coupling reaction). Επιπλέον η προσέγγιση ‘arm-first’ & ‘in-out’, ανάλογα με τη συνθετική πορεία που ακολουθείται, διαίρεται σε τρεις επιπλέον υποκατηγορίες: σύνθεση με χρήση i) μακροαπαρχητή (macroinitiator, MI) ή ii) με χρήση μακρομονομερούς (macromonomer, MM) και iii) μέσω αυτό-οργάνωσης και σύζευξης/δικτύωσης (self-assembly cross-linking, SC) (Εικόνα 19).

Πρώτο βήμα, σε κάθε μία από τις τρεις περιπτώσεις, είναι η σύνθεση του αρχικού γραμμικού κλάδου με ενεργό κέντρο πολυμερισμού στο άκρο της αλυσίδας, είτε με τελικά άκρα να αποτελούν πολυμερίσιμα μόρια είτε με εισαγωγή μικρής συστάδας cross-linker (ικανού να σχηματίσει πυρήνα) στο τέλος της αλυσίδας (αντίστοιχα για τις περιπτώσεις MI, MM, SC). Οι ζωντανοί ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί δίνουν τη δυνατότητα σύνθεσης καλώς καθορισμένων μακρομοριακών γραμμικών αλυσίδων-κλάδων, οι οποίες, εν συνεχεία, ενώνονται μεταξύ τους είτε με πολυμερισμό είτε με χημεία σύζευξης, ώστε να προκύψουν τα αστεροειδή πολυμερή (star-formation step).

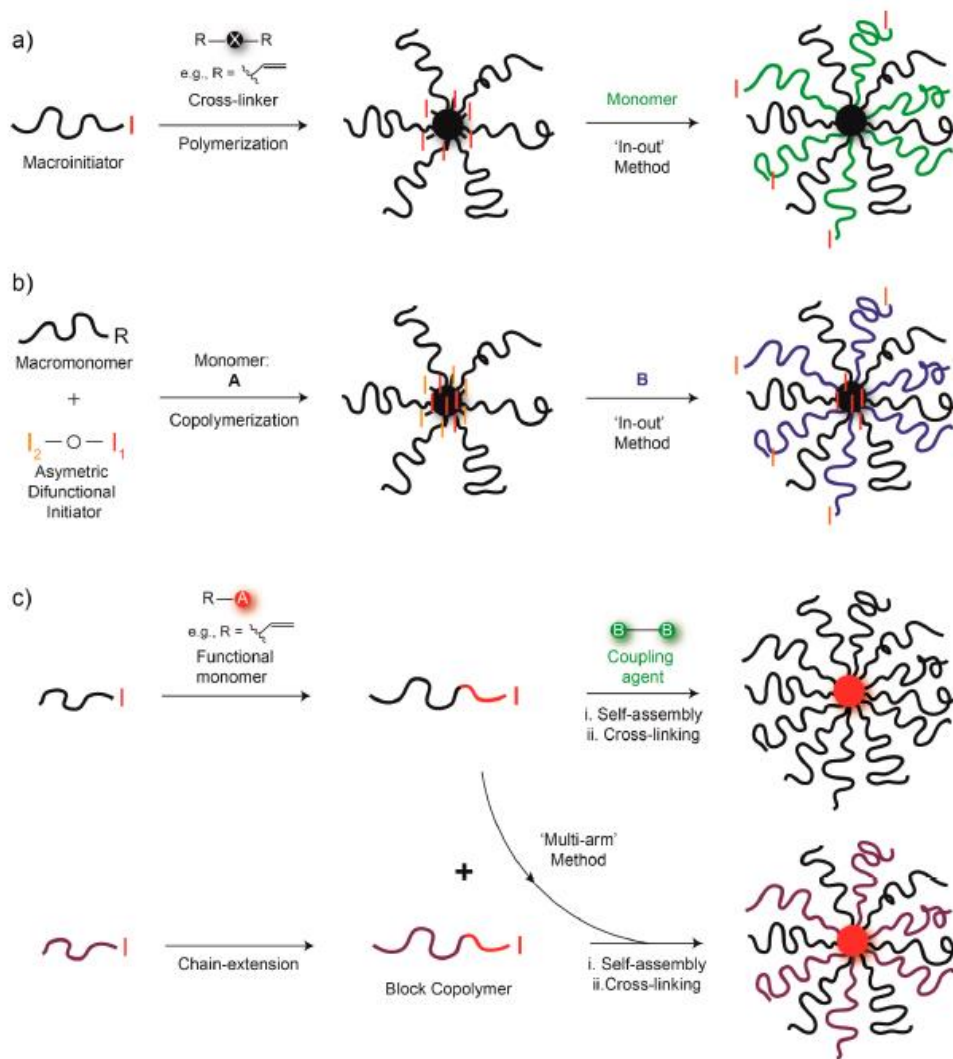
Για τη συνθετική πορεία με χρήση μακροαπαρχητή, τα αστέρια σχηματίζονται με πολυμερισμό ενός δι(ή περισσότερο)-δραστικού μονομερούς (cross-linker) εκκινώντας τον πολυμερισμό από το ενεργό τελικό άκρο της αλυσίδας του μακροαπαρχητή (Εικόνα 19, απεικόνιση a). Όσον αφορά την περίπτωση σύνθεσης μέσω μακρομονομερούς, οι ομοιότητες είναι πολλές με τη διαφορά ότι ο πολυμερισμός σύζευξης/δικτύωσης (cross-linking polymerization) ξεκινά από ένα μικρό μόριο απαρχητή και ο κλάδος συμμετέχει στον πολυμερισμό ως μακρομονομερές (Εικόνα 19, απεικόνιση b). Αντί για πολυμερισμό, στην τελευταία περίπτωση, της SC, η σύνθεση προκύπτει από αντίδραση σύζευξης, δηλαδή ενώνονται τα συμπολυμερή-κλάδοι με τη συστάδα δικτύωσης (cross-linker) μέσω της ομάδας που βρίσκεται στο άκρο τους με μια συμπληρωματική δι(ή περισσότερο)-δραστική ένωση (coupling-agent), συνθέτοντας έτσι το τελικό αστέρι (Εικόνα 19, απεικόνιση c). Πολλές φορές τα αρχικά συμπολυμερή έχουν τη δυνατότητα να αυτό-οργανώνονται σε μικκύλια προτού γίνει η αντίδραση δικτύωσης. Τα προτερήματα αυτής της πρόωρης αυτό-οργάνωσης είναι, τόσο ότι διευκολύνει τη δικτύωση του πυρήνα ο οποίος είναι πλέον απομονωμένος, όντας στο εσωτερικό της μικκυλιακής δομής, όσο και ότι περιορίζει τις διαμοριακές αντιδράσεις σύζευξης αστεριού με αστέρι (star-star coupling), δίνοντας έτσι έλεγχο στη σύνθεση της δομής και μικρές κατανομές κλάδων.

Εν αντιθέσει με την 'core-first' προσέγγιση, στην 'arm-first' & 'in-out' οι κλάδοι μπορούν να συντεθούν και να χαρακτηριστούν προτού προσαρμοστούν στη δομή του αστεριού, γεγονός που αναδεικνύει τον καλό έλεγχο στη δομή του κλάδου. Ωστόσο, οι κατανομές των κλάδων είναι πιο ευρείες σε σχέση με τις κατανομές κλάδων που θα προέκυπταν από τις άλλες δυο μεθόδους σύνθεσης του αστεριού, και αυτό είναι συνέπεια διαφόρων παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων του βαθμού πολυμερισμού και της σύστασης των αρχικών κλάδων, της φύσης του μέσου δικτύωσης (cross-linker), της αναλογίας μεταξύ cross-linker και κλάδου και της χρονικής στιγμής που προστίθεται ο cross-linker στο διάλυμα της αντίδρασης (αν πρόκειται για σύνθεση σε ένα σκεύος). Επιπλέον, η σύνθεση αστεριών μέσω 'arm-first' & 'in-out' τεχνικής, συνήθως, δίνει χαμηλές αποδόσεις εξαιτίας της μικρής μετατροπής των κλάδων στο τελικό αστέρι, ενώ απαιτούνται σχολαστικές μέθοδοι

καθαρισμού του προϊόντος της αντίδρασης όπως χρωματογραφία, καταβύθιση, κλασματοποίηση και διαπίδυση, ώστε να απομονωθεί το καθαρό προϊόν αστεροειδούς πολυμερούς. Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση αστεριών μέσω ζωντανών ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών, η ανακατανομή και ο διμερισμός των αναπτυσσόμενων αλυσίδων, και κατά συνέπεια ο τερματισμός τους, ευθύνονται για τις μικρές μετατροπές κλάδων. (9)

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται και η σύνθεση αστεριών με μεγάλα μοριακά βάρη (~1.000.000 σε ορισμένες περιπτώσεις) και μεγάλο αριθμό κλάδων (>100), γεγονός αναμενόμενο αφού τα αστέρια αυτά μοιράζονται ένα κοινό χαρακτηριστικό: οι πυρήνες αυτών είναι δικτυωμένοι μέσω του cross-linker, και συνεπώς έχουν μηδενική κινητικότητα και μεγάλο μοριακό βάρος. Το ποσοστό του βάρους τους στη συνολική δομή είναι εξαιρετικά μεγάλο, ~30% σε σχέση με το ολικό βάρος του αστεριού, ενώ στις περιπτώσεις σύνθεσης με προσέγγιση 'core-first' και 'arm-first' οι αντίστοιχοι πυρήνες κατέχουν αμελητέο ποσοστό βάρους της συνολικής δομής του αστεριού. Η μεγάλη αυτή επιφάνεια πυρήνα των αστεριών παρέχει τη δυνατότητα αποθήκευσης δραστικών ουσιών μέσω ομοιοπολικών δεσμών και υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων στα μόρια αυτά, ενώ παράλληλα οι πολυμερικές αλυσίδες-κλάδοι του αστεριού προστατεύουν τη δραστική περιοχή του πυρήνα. Η ιδιότητα αυτή καθιστά τα αστέρια 'arm-first' & 'in-out' ικανά για εφαρμογές σε διάφορες πτυχές της επιστήμης και στην τεχνολογία υλικών.

Τέλος, η προσέγγιση 'arm-first' & 'in-out' δίνει τη δυνατότητα σύστασης αστεροειδών μικτόκλωνων πολυμερικών δομών με ευκολία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο 'in-out' (από μέσα προς τα έξω) ή 'multiarm' (Εικόνα 18). Η τεχνική 'in-out' εφαρμόζεται στις περιπτώσεις MI και MM, μακροαπαρχητή και μακρομονομερούς αντίστοιχα, ενώ η 'multiarm' σε όλες τις υποκατηγορίες της 'arm-first' προσέγγισης. Με τη μέθοδο 'in-out', η δραστική ομάδα εκκίνησης του πολυμερισμού βρίσκεται στον πυρήνα του αστεριού και λειτουργεί ως απαρχητής του νέου κλάδου, διαφορετικής φύσης από τον προηγούμενο, δίνοντας έτσι τη μικτόκλωνη τελική δομή (Εικόνα 19, απεικόνιση 3a και 3b). Με τη μέθοδο 'multiarm', δύο ή και περισσότερα είδη πολυμερικών κλάδων (μακροαπαρχητής, μακρομονομερές, κατά συστάδες συμπολυμερές με δυνατότητα δικτύωσης) μπορούν να συντεθούν και να προσαρμοστούν στο ίδιο αστέρι με χρήση μέσου σύζευξης/δικτύωσης (Εικόνα 19, απεικόνιση 3c). (9)



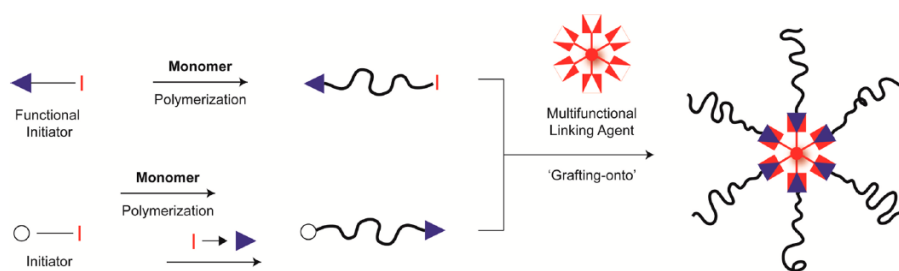
Εικόνα 19. . Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σύνθεσης αστεριών 'arm-first' με τη χρήση τριών στρατηγικών: (a) μακροαπαρηχτής, (b) μακρομονομερές και (c) αυτό-οργάνωση και χρήση μέσου σύζευξης/δικτύωσης. (9)

4.3 Προσέγγιση "arm-first"

Τα αστεροειδή πολυμερή που συντίθενται από την προσέγγιση 'grafting-onto' έχουν τις καλύτερα καθορισμένες δομές από τις τρεις τεχνικές σύνθεσης αστεριών και αυτό συμβαίνει διότι, τόσο οι πυρήνες όσο και οι κλάδοι μπορούν να χαρακτηριστούν σχολαστικά εκ των προτέρων και μετά να λάβει χώρα η αντίδραση σχηματισμού του αστεριού. Η συγκρότηση του αστεριού γίνεται μέσω αντίδρασης σύζευξης του πυρήνα (συνήθως ένας πολυδραστικός παράγοντας με συγκεκριμένα άκρα) και των κλάδων (γραμμικά πολυμερή με συμπληρωματικά του πυρήνα ενεργά άκρα). Οι κλάδοι μπορούν να σχηματιστούν, είτε με πολυμερισμό εκκινούμενο από δραστικούς απαρηχτές που φέρουν την ομάδα προσαρμογής στα άκρα τους, είτε με κατάλληλη

μορφοποίηση των άκρων των γραμμικών αλυσίδων μετά τον πολυμερισμό τους (Εικόνα 20).

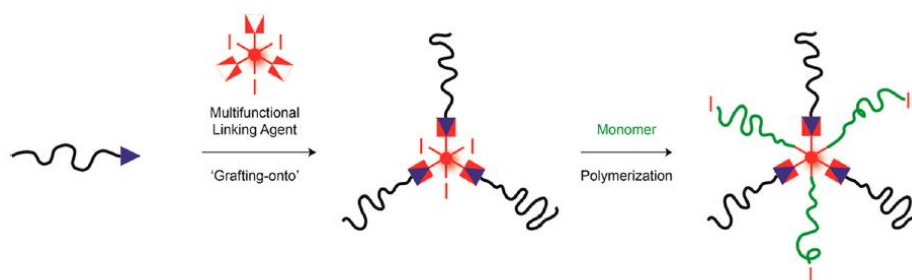
Ο αριθμός των κλάδων, που μπορεί να προκύψει μέσω της τεχνικής αυτής, είναι αναλογικός της δραστηριότητας του πυρήνα καθώς σε κάθε υποδοχέα αυτού αντιστοιχεί μια συμπληρωματική αλυσίδα, που θεωρητικά αντιδρά στοιχειομετρικά μαζί του. Τα αστέρια που προκύπτουν, ωστόσο, έχουν μικρό αριθμό κλάδων και μικρό σε μέγεθος πυρήνα, συνέπεια της δραστηριότητας και των διαστάσεων των δραστικών ομάδων που συζεύγνυνται. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση αστεριών με μεγάλο αριθμό κλάδων και μεγάλου μοριακού βάρους αυτών είναι ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης γύρω από τον πυρήνα, που οδηγεί σε μικρότερη, της στοιχειομετρικά αναμενόμενης, σύζευξη των κλάδων σε αυτόν. Ακόμα, για εξαιρετικά αποτελεσματικές συνθετικές πορείες, όπως η αντίδραση 'click', απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης και περίσσεια κλάδων για να αντισταθμίσουν τη στερεοχημική παρεμπόδιση και τους εντροπικούς περιορισμούς που συνεπάγεται η 'arm-first' προσέγγιση. Τέλος, τα προϊόντα που προκύπτουν υπόκεινται σε διαδικασίες εκτενούς καθαρισμού μέχρι την ανάκτηση του τελικού αστεριού από το μείγμα αστεριών και κλάδων που δεν αντέδρασαν. (9)



Εικόνα 20. Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης αστεριών με χρήση της τεχνικής 'grafting-onto'. (9)

Για τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεριών με τη χρήση της τεχνικής 'grafting-onto' μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυμερικοί κλάδοι διαφορετικής χημικής σύστασης με πανομοιότυπους υποδοχείς στα άκρα των αλυσίδων τους. Ως ένας επιπλέον, 'υβριδικός', τρόπος σύνθεσης μικτόκλωνων αστεριών, προσφέρεται ο συνδυασμός των τεχνικών 'arm-first & in-out' και 'core-first'. Πιο αναλυτικά, ο πολυδραστικός πυρήνας φέρει δύο (ή περισσότερα) είδη αποκλειστικών δραστικών ομάδων, υποδοχέα και απαρχηγή. Οι πολυμερικοί κλάδοι που έχουν συντεθεί σε προηγούμενο στάδιο 'εμβολιάζονται' ή αλλιώς προσδέονται στον πυρήνα μέσω των συμπληρωματικών υποδοχέων, ενώ το δεύτερο είδος κλάδου σχηματίζεται στη συνέχεια μέσω αντίδρασης πολυμερισμού από το ενεργό κέντρο εκκίνησής του, που βρίσκεται στον πυρήνα και το ανάποδο (Εικόνα 21). Η συνθετική αυτή πορεία, όμως, χαρακτηρίζεται και από προβλήματα, όπως ο περιορισμένος αριθμός κλάδων στο

τελικό προϊόν και διαστάσεις πυρήνα συγκρίσιμες με αυτές των πυρήνων που προκύπτουν από τις προσεγγίσεις 'core-first' και 'arm-first' & 'in-out'. Ακόμα, η πολυπλοκότητα της σύνθεσης του πολυδραστικού πυρήνα προσδίδει περαιτέρω βαθμό δυσκολίας, ενώ η στερεοχημική παρεμπόδιση μετά την προσθήκη του πρώτου είδους κλάδων καθιστά το σχηματισμό του δεύτερου ακόμη πιο περιορισμένο. Συνεπώς, τα αστέρια που προκύπτουν από την υβριδική αυτή μέθοδο έχουν ελαττωματικές αρχιτεκτονικές δομές: ανόμοιο αριθμό κλάδων και διαφορετικό μήκος αυτών, μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών και η έλλειψη ελέγχου κατά τη σύνθεση οδηγεί σε μείγμα προϊόντων που είναι δύσκολο να διαχωριστούν και να προκύψει το τελικό καθαρό αστέρι. (9)



Εικόνα 21. Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης αστεροειδούς δομής μέσω της υβριδικής μεθόδου core-first/arm-first&in-out. (9)

Η σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών δομών έχει γίνει με διάφορες τεχνικές πολυμερισμού όπως ο NMP, ATRP, RAFT και ανιοντικού, κάτι που αναδεικνύει την ανάγκη ύπαρξης ελέγχου στη σύνθεση αυτών των αρχιτεκτονικών. Πιο συγκεκριμένα, τα μικτόκλινα αστέρια αποτελούν μεγάλη συνθετική πρόκληση καθώς πρέπει να λαμβάνουν χώρα πολλά ενδιάμεσα στάδια για τη σύνθεση πανομοιότυπων κλάδων σε αυτά σε σχέση με τα αστέρια όμοιων κλάδων, ενώ μπορεί παράλληλα απαιτώνται εξεζητημένες διαδικασίες καθαρισμού. (10) Για παράδειγμα, σύνθεση μικτόκλωνων αστεριών τύπου A_nB_n και πυρήνα DVB με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού έχει σημειωθεί από τον Μυγιάκη Ε. Οι κλάδοι των αστεριών αποτελούνταν από πολυστυρένιο και πολυαιθυλενοξειδίο, με διαδοχική προσθήκη μονομερούς και χρήση τεχνικής υψηλού κενού. Προηγήθηκε η σύνθεση των καλά καθορισμένων κλάδων PS-*b*-PDVB-*b*-PEO με ανιοντικό πολυμερισμό και ακολούθησε η αντίδραση διαμοριακής δικτύωσης του διδραστικού κεντρικού αντιδραστηρίου, DVB, με χρήση απαρηγήτη ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού, προς σχηματισμό του πυρήνα του τελικού μικτόκλωνου συμπολυμερούς αστεριού, το οποίο φέρει ίσο αριθμό κλάδων PEO και PS. (11)

Ακόμα, ο Πανταζίδης Χ. και οι συνεργάτες του με την τεχνική του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού NMP, συνέθεσαν με επιτυχία μικτόκλινα αστέρια με κλάδους πολυαιθυλενοξειδίου, PEO, και poly(lithium 4-styrenesulfonyl trifluoromethylsulfonyl

imide), PSTFSiLi. Ως πυρήνας χρησιμοποιήθηκε το διδραστικό αντιδραστήριο που αναφέρθηκε προηγουμένως, διβίνυλοβενζόλιο (DVB), με την πρόσεγγιση “arm-first” και “in-out” καθώς μακρομοριακός απαρχητής PEO με ενεργό τελικό άκρο εκκίνησε τον πολυμερισμό και δικτύωση του πυρήνα DVB, ενώ με προσθήκη του STFSIK ξεκίνησε ο πολυμερισμός από τον πυρήνα για το δεύτερο είδος κλάδων του τελικού μικτόκλωνου αστεριού. (12)

Άλλο ένα τρόπο σύνθεσης μικτόκλωνων αστεροειδών δομών πρότειναν οι Matyjaszewski K. και Gao H., όπου αξιοποίησαν την τεχνική ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, ATRP και της προσέγγισης “arm-first” και “in-out”. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν αρχικά οι κλάδοι poly(tert-butyl acrylate), poly-t-BA και ο πυρήνας σχηματίστηκε με προσθήκη και πολυμερισμό του DVB ως μέσο σύζευξης-δικτύωσης. Στην πορεία, εκκινήθηκε πολυμερισμός από τα ενεργά κέντρα του πυρήνα με κάποια από αυτά να αδυνατούν να σχηματίσουν τη δεύτερη γενιά, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης του πυρήνα από τους κλάδους της πρώτης γενιάς. (13)

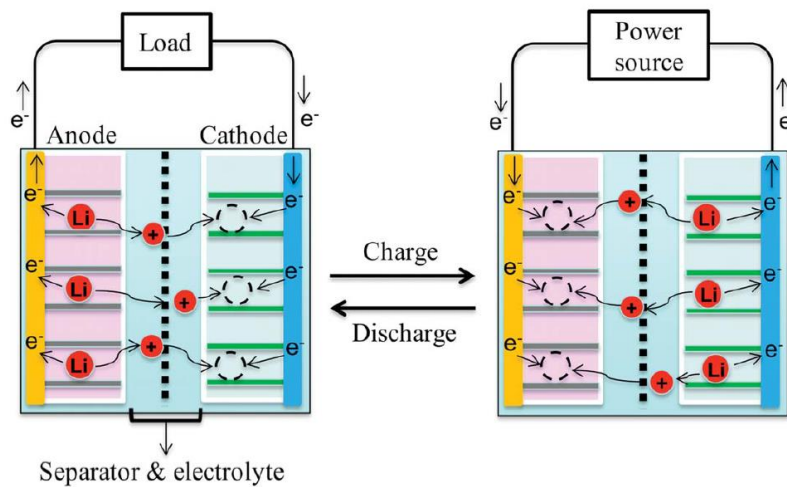
Τέλος, η τεχνική ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού RAFT σε συνδυασμό με την αντίδραση “click”, επιστρατεύτηκε για τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεριών poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)-poly(ethylene glycol) (PEG) με μεγάλη επιτυχία από τους Zhaomian Wu, Hui Liang και Jiang Lu. Σε πρώτο στάδιο, συντέθηκε με πολυμερισμό RAFT ο μακρο-RAFT agent (απαρχητής), κλάδος αποτελούμενος από μονάδες NIPAM, με χρήση μιας καινοτόμας αλδεϋδης που φέρει τη διβίνυλο ένωση 6,6'-(ethane-1,2-diylbis(oxy))bis(3-vinylbenzaldehyde) ή (EVBA) και μέσω προσέγγισης “arm-first” αποτέλεσε το αρχικό αστέρι με την πρώτη γενιά κλάδων PNIPAM. Η συγκρότηση του πυρήνα έγινε με την αντίδραση σύζευξης-δικτύωσης του RAFT agent, ενώ η EVBA χρησιμοποιήθηκε στην πορεία για την προσάρτηση της δεύτερης γενιάς πολυμερικών κλάδων, PEG, μέσω αντίδρασης σύζευξης “click” μεταξύ αμινοοξυ-τελικά άκρα της πολυαιθυλενογλυκόλης και των αλδεϋδικών άκρων της EVBA για τον τελικό σχηματισμό μικτόκλωνων δομών. (14)

Σε κάθε συνθετική πορεία, αναμφίβολα, αναγνωρίζονται τόσο προτερήματα όσο και μειονεκτήματα, που πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά την επιλογή αυτής που θα ακολουθηθεί. Η επιλογή εξαρτάται από τη συμβατότητα των αντιδραστηρίων με την εκάστοτε μέθοδο, τον τύπο, το μέγεθος και την αρχιτεκτονική δομή του επιθυμητού αστεριού. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ‘core-first’ στη σύνθεση αστεριών πολυστυρενίου με χρήση πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης με ενεργοποιημένα για NMP άκρα και η μέθοδος ‘arm-first’, ‘in-out’ για το σχηματισμό μικτόκλωνων αστεροειδών δομών με πυρήνα δικτυωμένου πολυ-διβίνυλοβενζολίου (PDVB) και με κλάδους πολυαιθυλενοξειδίου και τυχαίου συμπολυμερούς Styrene-co-MASTFSIK. Και οι δυο συνθέσεις αστεριών έλαβαν χώρα μέσω πολυμερισμού με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Μπαταρίες Ιόντος Λιθίου (Li-ion Batteries)

Η μπαταρία είναι μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια που εμπεριέχεται στα ενεργά υλικά της σε ηλεκτρική ενέργεια, μέσω μιας ηλεκτροχημικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Κατά τη διαδικασία της φόρτισης, γίνεται αναγωγή της ανόδου (αρνητικό ηλεκτρόδιο), καθώς η άνοδος τραβάει ηλεκτρόνια από την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο-οξείδωση) μέσω του εξωτερικού κυκλώματος ενώ ταυτόχρονα εισάγει ιόντα λιθίου από τον ηλεκτρολύτη και την κάθοδο, ώστε να διατηρείται ισορροπία φορτίων. Στη περίπτωση μιας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας, η οξείδωση λαμβάνει χώρα στο θετικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) και το αρνητικό ηλεκτρόδιο ανάγεται (κάθοδος). (15), (16), (17), (18), (19)

Τα ιόντα λιθίου ταξιδεύουν διαμέσω ενός ηλεκτρολυτικού συστήματος μεταξύ δύο ενώσεων παρεμβολής, όπως ένα ανθρακικό υλικό (άνοδος) και ένα οξείδιο του λιθίου-κοβαλτίου (κάθοδος). Το ηλεκτρολυτικό σύστημα συνήθως απαιτεί μια διαχωριστική μεμβράνη και ένα ιοντικά αγώγιμο ενδιάμεσο υγρής μορφής ή υπό μορφή γέλης, που θα παρέχουν ιοντική αγωγιμότητα και μηχανικές ιδιότητες αντίστοιχα. (20)



Εικόνα 22. Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας μιας ιδανικής LIB. Κατά τη διαδικασία εκφόρτισης, τα ιόντα λιθίου μεταφέρονται μέσα στο σύστημα του ηλεκτρολύτη, στο ιοντικά αγώγιμο ενδιάμεσο και στη μεμβράνη διαχωρισμού, από την άνοδο στην κάθοδο (αριστερή απεικόνιση), ενώ η κατεύθυνση της μεταφοράς αντιστρέφεται κατά την φόρτιση (δεξιά απεικόνιση). (17)

5.1 Στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Solid Polymer Electrolytes, SPEs)

Τα τελευταία χρόνια, έχει σημειωθεί μεγάλη πρόοδος στην εύρεση υλικών για τη βελτίωση μπαταριών λιθίου με μεγαλύτερο χρόνο ζωής και ασφάλεια στη χρήση. Πιο συγκεκριμένα, μια αρχική προσέγγιση περιλαμβάνει τη μείωση του οργανικού διαλύτη στο ηλεκτρολυτικό σύστημα. Αν και ευνοεί την καλύτερη διάχυση των ιόντων στο σύστημα, η ύπαρξη του οργανικού διαλύτη καθιστά το σύστημα θερμικά και ηλεκτροχημικά ασταθές. (21) Στην προσπάθεια μείωσης του διαλύτη ξεκίνησαν να συντίθενται πολυμερικοί ηλεκτρολύτες με μορφή γέλης (gel-type electrolytes). Ωστόσο, η λανθασμένη λειτουργία των πολυμερικών μπαταριών λιθίου μπορεί ακόμα να προκαλέσει αποκόλληση των υλικών, και κατά συνέπεια μειωμένο χρόνο ζωής της μπαταρίας, διόγκωση των υλικών, ακόμα και φωτιές. Αυτοί οι προβληματισμοί, που για λόγους ασφαλείας, έφεραν στο προσκήνιο μια νέα κατηγορία ηλεκτρολυτών, πλήρως απαλλαγμένων από την ποσότητα του οργανικού διαλύτη, των στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών (Solid Polymer Electrolytes, SPEs). (17), (22)

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τους ανόργανους κεραμικούς ηλεκτρολύτες και τους στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Παρά το γεγονός ότι οι κεραμικοί ηλεκτρολύτες επιδεικνύουν ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα και μηχανικές ιδιότητες, είναι ηλεκτροχημικά ασταθείς.

Σε αντίθεση με τους κεραμικούς, οι SPEs αποδείχθηκαν θερμικά και ηλεκτροχημικά σταθεροί, κυρίως σε σύγκριση με τα συμβατικά υγρά ή τύπου γέλης συστήματα και παρέχουν επαρκείς ιοντικές αγωγιμότητες, της τάξης του $>10^{-4}$ S/cm στους 50 °C. Επομένως το μεταλλικό λίθιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό ανόδου παρέχοντας υψηλότερη ενεργειακή χωριτικότητα από τα τωρινά υλικά. (15), (17), (23)

Όλες οι μεταλλικές άνοδοι λιθίου που χρησιμοποιούνται, έχουν μεγάλη θεωρητική χωρητικότητα ενέργειας, ωστόσο αντιμετωπίζουν προβλήματα όπως ο σχηματισμός δενδριτών λιθίου (lithium dendrites) και εξώθερμων αντιδράσεων. Ο σχηματισμός δενδριτών αυξάνει την επιφάνεια την μεταλλικής ανόδου, μειώνει τη διάσπαση και την αναγέννηση του ενδιάμεσου ηλεκτρολυτικού φιλμ και συνεπώς οδηγεί στην ταχύτερη κατανάλωση του ηλεκτρολύτη και το σχηματισμό 'απενεργοποιημένων μετάλλων'. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μπαταρία να χάνει τις δυνατότητες της και δημιουργείται βραχυκύκλωμα, που προκαλεί σοβαρά προβλήματα ασφαλείας. Ένα ηλεκτρολυτικό σύστημα πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά, έτσι ώστε να αποφεύγονται οι αντιδράσεις αυτές και ο σχηματισμός δενδριτών όσο εκτελούνται επαναλαμβανόμενοι κύκλοι φόρτισης και εκφόρτισης. (24), (25), (26), (27)

Για να περιοριστεί το πρόβλημα σχηματισμού δενδριτών, οι Monroe και Newman πρότειναν ένα κινητικό μοντέλο με ελαστική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου λιθίου

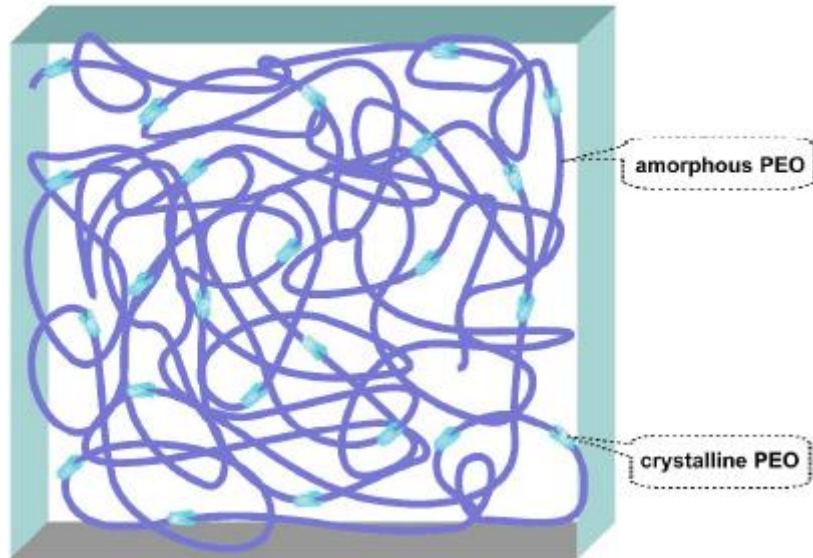
και του πολυμερικού ηλεκτρολύτη, το οποίο οριοθετούσε την αποικοδόμηση της ηλεκτρολυτικής μεμβράνης σε σχέση με το σχηματισμό δενδριτών, με αποτέλεσμα να μπορούν να ληφθούν οι κατάλληλες παράμετροι υπόψη στη σύνθεση των ηλεκτρολυτών. Ο Balsara και οι συνεργάτες του, βασιζόμενοι σε αυτή τη θεωρία σχεδίασαν ένα μηχανικά σταθερό κατά συστάδες πολυηλεκτρολύτη που έκανε μικροφασικό διαχωρισμό λόγω της φύσης των δύο συστάδων PSt-*b*-PEO (polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide)), ο οποίος εμφάνιζε μεγάλη αντίσταση στο σχηματισμό δενδριτών Li. (28), (29), (30)

5.2 Κατά συστάδες συμπολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Block Copolymer Electrolytes, BCPs)

Οι τωρινοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες αντιμετωπίζουν ένα ακόμα μειονέκτημα, όπως η μη ικανοποιητική αγωγιμότητα και οι ανεπαρκείς μηχανικές ιδιότητες. Για τη βελτίωση αυτού, προτάθηκαν κατά συστάδες συμπολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Block Copolymer Electrolytes, BCPs), που περιλαμβάνουν τόσο μία συστάδα με επαρκή αγωγιμότητα, όσο και μια πολυμερική μήτρα ικανή να παρέχει τις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες. (17), (31), (32), (33), (34)

Οι BCPs ηλεκτρολύτες βασίζονται στην τάση των ιόντων για συμπλοκοποίηση (salt-doping) στην περιοχή ιοντικής αγωγιμότητας και στον εγγενή μικροφασικό διαχωρισμό τους στο σύστημα του ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, η δομή των συστάδων και η συγκέντρωση των αλάτων στον BCP επηρεάζει τις ιδιότητες των μεμονομένων πολυμερικών περιοχών του ηλεκτρολύτη και ως αποτέλεσμα επιδρά στην ιοντική αγωγιμότητα και τις μηχανικές του ιδιότητες. (17), (35)

Το πολυαιθυλενοξειδίο έχει μελετηθεί εκτενώς για τη χρήση του στη σύνθεση πολυηλεκτρολυτών λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που έχει, κάτι που ευνοεί τη μεταφορά του φορτίου, και την ικανότητά του να διαλυτοποιεί τα άλατα λιθίου. (18), (36), (37), (38), (39) Όντας ημικρυσταλλικό (Εικόνα 23), το πολυαιθυλενοξειδίο επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων στην άμορφη περιοχή του, ενώ στην κρυσταλλική κάτι τέτοιο είναι αδύνατο. (Εικόνα 23)



Εικόνα 23. Μορφολογία του ημικρυσταλλικού PEO. (18)

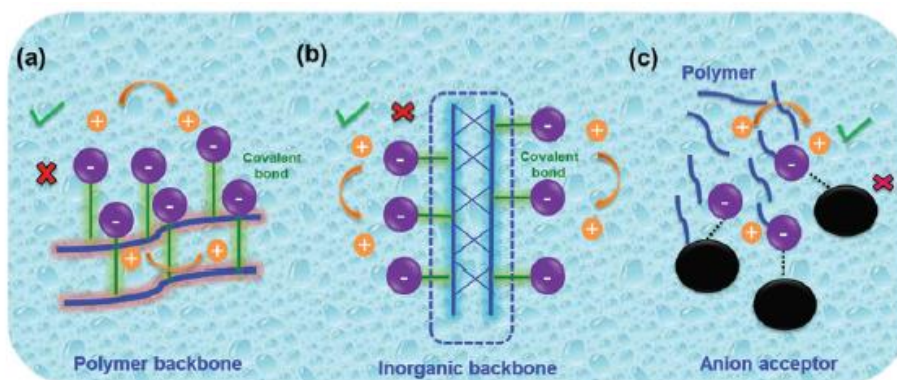
Η μεταφορά ιόντων στο μείγμα PEO-αλάτι διευκολύνεται από την τμηματική κίνηση των αλυσίδων πολυαιθυλενοξειδίου στην άμορφη κατάσταση σε θερμοκρασία $T > T_m$, όπου το κλάσμα όγκου της άμορφης και αγώγιμης περιοχής αυξάνεται και τα ιόντα Li^+ μπορούν να μετακινούνται σε όλο το υλικό. Ωστόσο, σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις άλατος, και σε θερμοκρασία $T < T_m$, αυτό εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές και η διαμόρφωση αυτών μειώνει την ιοντική αγωγιμότητα. (Εικόνα 24) Συνεπώς, ένας επόμενος στόχος είναι η μείωση της κρυσταλλικότητας του ηλεκτρολύτη, κάτι που στην παρούσα εργασία επιτυγχάνεται μέσω της αρχιτεκτονικής των δειγμάτων αλλά και την παρουσία των ιόντων πάνω στην αλυσίδα του PS. (17), (23), (40), (41), (42), (43), (44), (45)



Εικόνα 24. Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς ιόντων Li⁺ στους PEO ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασίες T > T_m και T < T_m. (23)

5.3 Single-Ion Conducting SPEs

Οι κλασικοί στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες είναι αγωγοί διπλού-ιόντος (dual-ion conductors) και αποτελούνται από άλατα Li μέσα σε πολυμερική μήτρα η οποία διαλυτοποιεί τα άλατα αυτά, και συνεπώς, τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα είναι ελεύθερα να μετακινούνται, κάτι που μπορεί να προκαλέσει πόλωση και συνεπώς χαμηλές αποδόσεις των μπαταριών Li και των μπαταριών μετάλλων. Οι μονού ιόντος αγωγοί στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (Single lithium-ion (Li-ion) conducting solid polymer electrolytes (SLIC-SPEs)), που έχουν τα ανιόντα ενωμένα με χημικό δεσμό στο πολυμερές, σε ανόργανο κορμό πολυμερικής αλυσίδας ή ακινητοποιημένα από υποδοχείς ανιόντων, παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους αγωγούς διπλού ιόντος. Υψηλός αριθμός μεταφοράς ιόντων Li (Li-ion transference number, LTN), απουσία των συνεπειών πόλωσης των ανιόντων και χαμηλό ποσοστό σχηματισμού δένδριτων Li είναι κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτά. (16)



Εικόνα 25. Συνθετικές πορείες Single Li-ion αγώγιμων στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών προσαρτημένων σε a) οργανικό υπόστρωμα, b) ανόργανο υπόστρωμα και c) υποδοχείς ανιόντων. (16)

Επίσης, η δομή του μονομερούς-άλατος, που φέρει τα κατιόντα Li επηρεάζει σημαντικά την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Η θέση και ο χώρος ανάμεσα στις ομάδες των αλάτων προσαρμοσμένων στην πολυμερική αλυσίδα επηρεάζει την ακαμψία των αλυσίδων. Οι πιο ευέλικτες αλυσίδες παρουσιάζουν μεγάλη τμηματική κίνηση και έτσι διευκολύνεται η μεταφορά ιόντων, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της αγωγιμότητας. (46)

Στους αγωγούς διπλού-ιόντος το ποσοστό από τη συνολική αγωγιμότητα που οφείλεται στα κατιόντα Li (LTN), είναι σημαντικά μικρό καθώς τα κατιόντα Li είναι λιγότερο ευκίνητα από τα αντίστοιχα ανιόντα, ενώ και τα δυο είδη ιόντων κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις στην πολυμερική μήτρα με αποτέλεσμα την πόλωση της μπαταρίας, απώλειες τάσης, υψηλότερη εσωτερική αντίσταση, σχηματισμός δενδριτών και τέλος μη αποτελεσματική λειτουργία των ηλεκτροδίων της μπαταρίας. Αντιθέτως, οι single-ion αγωγοί επιδεικνύουν κλάσμα μεταφοράς ιόντων Li κοντά στη μονάδα, δηλαδή, σχεδόν εξολοκλήρου η αγωγιμότητα οφείλεται στα ιόντα Li, ενώ δεν παρατηρούνται συσσωρεύσεις φορτίων στους πόλους της μπαταρίας και τα ηλεκτρόδια παραμένουν ενεργά. Παράλληλα, αποφεύγεται ο σχηματισμός δενδριτών Li και ο χρόνος ζωής της μπαταρίας αυξάνεται. (16), (23), (47), (48), (49), (50)

Κάποια παραδείγματα πολυμερικών ηλεκτρολυτών για μπαταρίες λιθίου, που έχουν σχηματιστεί από ερευνητικές ομάδες είναι τα εξής:

- Ο Bouchet και οι συνεργάτες του αξιοποιώντας την τεχνική του NMP ανέπτυξαν ένα τρισυσταδικό πολυμερές, ηλεκτρολύτη μονού ιόντος με δομή BAB, όπου B το poly(styrene trifluoromethanesulphonyimide of Lithium) (PSTFSILi) και A το αγώγιμο πολυαιθυλενοξείδιο (PEO). Οι μπαταρίες που φτιάχθηκαν βάσει του ηλεκτρολύτη αυτού επέδειξαν ιοντική αγωγιμότητα της τάξης του $1.3 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ στους 60°C και $\text{LTN} > 0.85$, ενώ παράλληλα είχαν

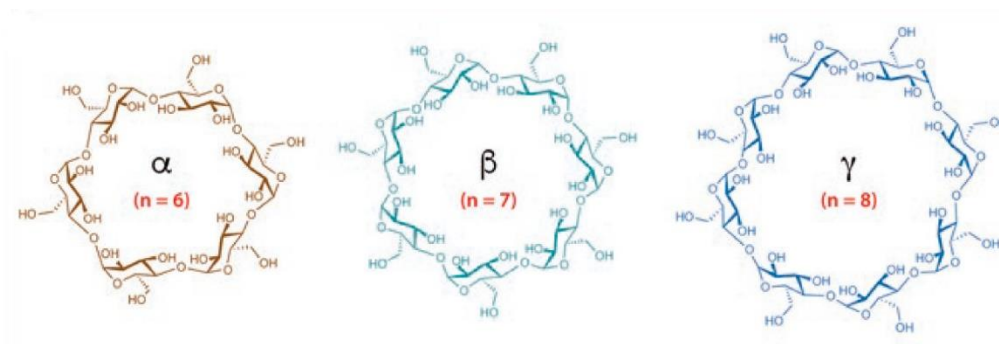
βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με έναν αντίστοιχο ηλεκτρολύτη P(S)-*b*-PEO-*b*-P(S), και μεγάλη ηλεκτροχημική σταθερότητα. (51), (52)

- Με χρήση ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με πολυμερισμό διάνοιξης-μετάθεσης δακτυλίου (ROMP) παρήχθησαν “βούρτσες” συμπολυμερών αποτελούμενες από PEGMEMA methacrylate, νορβορνένιο και πολυαιθυλενογλυκόλης. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού συντέθηκαν τα μακρομονομερή που έφεραν αλυσίδες PEG του μεθακρυλικού PEGMEMA, ενώ με ROMP συντέθηκε το αντίστοιχο μακρομονομερές νορβορνενίου. Οι αλυσίδες PEG έχουν διαφορετικό μήκος σε καθένα από τα δυο μακρομονομερή, ενώ οι δυο διαφορετικοί πολυμερικοί σκελετοί οδηγούν στη διάκριση δυο ειδών “βουρτσών” Poly(MA)_m-*graft*-PEGME_{1k,2k} and poly(*norbornene* Poly(Nb)_m-*graft*-PEGME_{2k}. Όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν είναι θερμικά σταθερά σε θερμοκρασία 350 °C, επιδεικνύουν μειωμένη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή. Η ανάμειξη των ηλεκτρολυτών με διάφορες ποσότητες LiTFSI έδειξε την επιρροή της αρχιτεκτονικής δομής στην ιοντική αγωγιμότητα του πολυηλεκτρολύτη και στον αριθμό μεταφοράς ιόντος λιθίου (LTN). (53)
- Η σύνθεση στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών μονού ιόντος με αξιοποίηση της τεχνικής ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού ATRP με φωτοκαταλύτη, απουσία μετάλλου, σημειώθηκε από τον Matyjaszewski K. και την ομάδα του όταν συντέθηκαν ομοπολυμερικοί ηλεκτρολύτες αποτελούμενοι από poly(poly(ethylene oxide) methacrylate lithium sulfonyl(trifluoromethylsulfonyl)imide), poly(PEOMA-TFSI⁻Li⁺). Το μακρομονομερές πολυαιθυλενοξειδίου PEOMA-TFSI⁻Li⁺ συντέθηκε μέσω χημείας “click” (καταλυόμενη από χαλκό κυκλοπροσθήκης αλκινίου-αζιδίου). Χάρη στην αγώγιμη και άμορφη περιοχή του πολυαιθυλενοξειδίου, στην οποία μετακινούνται τα ιόντα Li, τα πολυμερή αυτά επέδειξαν βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας 10⁻⁵–10⁻⁴ S/cm στους 90 °C και υψηλό LTN ~ 0.97–0.99. (54)
- Η σύνθεση ηλεκτρολυτών εφαρμόστηκε με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT από τον Mecerreyes D. και την ομάδα του, για το σχηματισμό τρισταδιακού συμπολυμερούς μονού ιόντος ηλεκτρολύτη της μορφής ABA, όπου A το poly(lithium 1-[3-(methacryloyloxy) propylsulfonyl]-1-(trifluoromethylsulfonyl)imide), poly(LiMTFSI) και B το πολυαιθυλενοξείδιο PEO. Κάθε συστάδα συντέθηκε με πολυμερισμό RAFT και το τελικό προϊόν είχε χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και χαμηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας. Παράλληλα, επιτεύχθηκε σημαντική ιοντική αγωγιμότητα της τάξης του 10⁻⁴ S cm⁻¹ στους 70 °C και υψηλός LTN ~ 0.91. (55)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Κυκλοδεξτρίνη

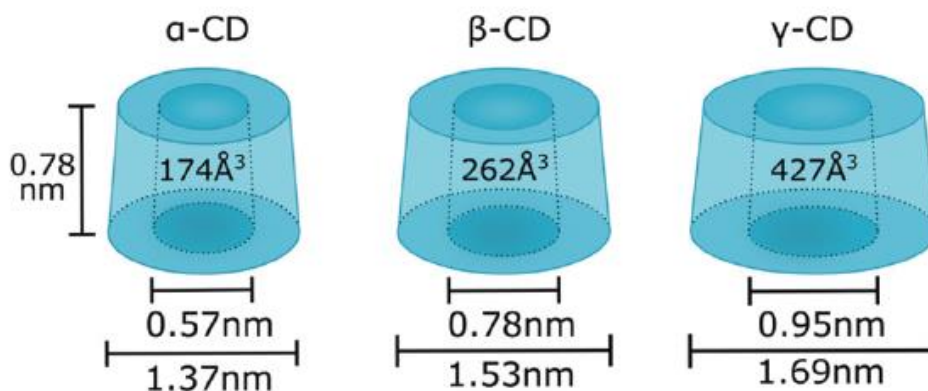
Οι κυκλοδεξτρίνες είναι φυσικά πολυμερή, και συγκεκριμένα, κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες διαφόρων μεγεθών αποτελούμενοι από μονάδες εξαμελών δακτυλίων-σακχάρων, γλυκοκυρανόζες, που ενώνονται μεταξύ τους με α -1,4-γλυκοζιτικό δεσμό, και είναι υποκατεστημένες στις θέσεις 2,3 και 6 των ανθράκων αυτών με υδροξυλο-ομάδες. Ανάλογα τον αριθμό των δακτυλίων αυτών, οι κυκλοδεξτρίνες κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (Εικόνα 26):

- α -κυκλοδεξτρίνη(α -CD), αποτελούμενη από 6 δακτυλίους
- β -κυκλοδεξτρίνη(β -CD), αποτελούμενη από 7 δακτυλίους
- γ -κυκλοδεξτρίνη(γ -CD), αποτελούμενη από 8 δακτυλίους



Εικόνα 26. Μοριακή δομή των α , β και γ -κυκλοδεξτρινών. (56)

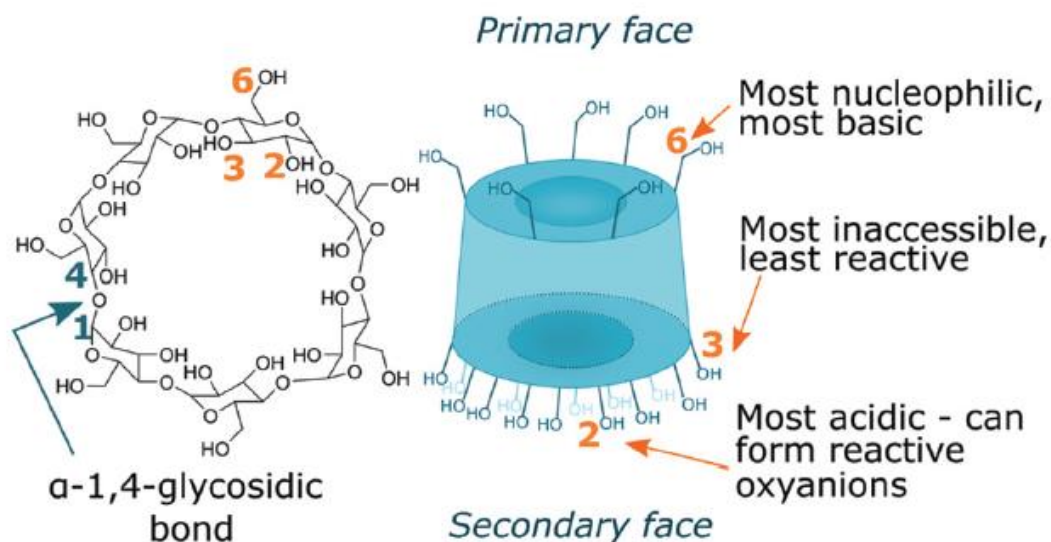
Οι γεωμετρικές τους διαστάσεις αυξάνονται με αύξηση των μονάδων σακχάρων που τις αποτελούν (Εικόνα 27).



Εικόνα 27. Γεωμετρικές διαστάσεις των α , β και γ -κυκλοδεξτρινών. (57)

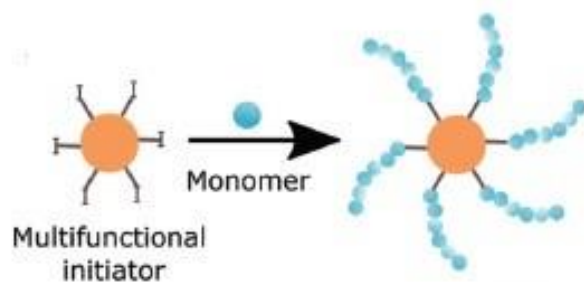
Οι κυκλοδεξτρίνες έχουν χαρακτηριστικό σχήμα μπουκέτου(Εικόνα 28). Κατά σύμβαση, τα κύρια υδροξύλια($C6$) βρίσκονται στην κορυφή της δομής, ενώ τα δευτερεύοντα($C2$, $C3$) στη βάση της. Πράγματι, ενώ τα δευτερεύοντα υδροξύλια

σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και συγκροτούν τη βάση της κυκλοδεξτρίνης, τα κύρια υδροξύλια είναι ελεύθερα να περιστρέφονται, με αποτέλεσμα να μικραίνει η διάμετρος της κορυφής της δομής και να δίνει στην κυκλοδεξτρίνη σχήμα κώνου (Εικόνα 28).



Εικόνα 28. Δομή της β-CD με επισήμανση στα τρία είδη υδροξυλομάδων και τη δραστηρότητά τους. (57)

Βάσει των παραπάνω, υπάρχουν τρία διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα υδροξυλίων, 7 από το κάθε είδος -OH και με διαφορετική δραστηρότητα το καθένα. Στη β-κυκλοδεξτρίνη τα συνολικά 21 υδροξύλια αποτελούνται από τα κύρια υδροξύλια της θέσης C6 που είναι τα πιο βασικά και πυρηνόφιλα, άρα και τα πιο δραστήρα, και τα δευτερεύοντα υδροξύλια των C2 και C3 που είναι τα λιγότερο προσβάσιμα λόγω αυξημένης στερεοχημικής παρεμπόδισης και δεσμών υδρογόνου, άρα και τα λιγότερο δραστήρα (Εικόνα 28). Αντιδράσεις στις ομάδες υδροξυλίων μπορούν να λάβουν χώρα εκλεκτικά, αν τοποθετηθούν προστατευτικές ομάδες στα υδροξύλια που δεν επιθυμούμε να αντιδράσουν, ενώ μη εκλεκτική υποκατάσταση μπορεί να πραγματοποιηθεί δίνοντας ένα πολυδραστήρο απαρχητή (multiarm initiator), ικανό να οδηγήσει σε σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών (Εικόνα 29). Για την επίτευξη αυτής της μη εκλεκτικής προσθήκης, συνήθως, απαιτείται περίσσεια αντιδραστήριου υποκαταστάτη και τις περισσότερες φορές προκύπτει μείγμα προϊόντων με διάφορους βαθμούς υποκατάστασης. (57), (58)



Εικόνα 29. Σύνθεση αστεριού από multiarm β -CD initiator. (57)

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι συμβατές με διάφορες τεχνικές πολυμερισμού όπως ο ATRP, ROP, RAFT αλλά και NMP με κατάλληλη τροποποίησή τους. Τόσο η διαλυτότητά τους στο νερό, όσο και η βιοαποικοδομησιμότητά τους, τις καθιστούν ιδανικές για εφαρμογή 'πράσινου πολυμερισμού'. Οι υδροξυλομάδες, που δεν εμπλέκονται άμεσα στον πολυμερισμό, μπορούν εκ των υστέρων να αξιοποιηθούν για περαιτέρω τροποποιήσεις στο εκάστοτε προϊόν του πολυμερισμού, ώστε να προσδώσουμε σε αυτό τις επιθυμητές ιδιότητες για τις εφαρμογές που στοχεύουμε. (57)

Ακόμα, δεδομένου ότι η κυκλοδεξτρίνη αποτελείται από την εσωτερική υδρόφοβη κοιλότητα και την εξωτερική υδρόφιλη επιφάνεια, στο υδρόφοβο εσωτερικό μπορούν να εγκλωβιστούν φάρμακα ή άλλα μικρά υδρόφοβα μόρια, καθιστώντας έτσι το μόριο ικανό να χρησιμοποιηθεί ως μεταφορέας φαρμάκου (drug delivery) ή άλλων ουσιών, αντίστοιχα. Τέλος, οι κυκλοδεξτρίνες βρίσκουν εφαρμογές στην τεχνολογία τροφίμων, στη βιοϊατρική, στην ταυτοποίηση μορίων αλλά και στη χημεία σύνθεσης μακρομορίων, όπως αναφέρεται παραπάνω.

Κάποια παραδείγματα σύνθεσης αστεριών με το μόριο της κυκλοδεξτρίνης ως πυρήνα, παρατίθενται παρακάτω:

- Σύνθεση αστεριών με απλοποιημένο ηλεκτροχημικά ελεγχόμενο ATRP, με πυρήνα β -κυκλοδεξτρίνης και n-butyl acrylate (BA) κλάδους. Αρχικά, η β -CD υπέστη trans-εστεροποίηση με 2-bromoisobutryl bromide, σχηματίζοντας τον ενεργό πυρήνα σύμφωνα με την 'core-first' προσέγγιση για καλύτερο έλεγχο στην τελική αρχιτεκτονική του αστεριού. Στην πορεία με χρήση ATRP και προσθήκη μονομερούς BA συντέθηκαν οι κλάδοι της δομής, ενώ η ζωντάνια της μεθόδου επαληθεύτηκε με προσθήκη t-BA και εμφάνιση της δεύτερης συστάδας στο αστέρι. (59)
- Η β -CD-ONa χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά ως πολυδραστικός απαρχητής για τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization, ROP) της οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνης (D_4) με αποτέλεσμα να σχηματιστούν αστέρια τεσσάρων κλάδων D_4 με πυρήνα β -κυκλοδεξτρίνης και

καλή θερμική σταθερότητα. Η β -CD-ONa παρασκευάστηκε με αντίδραση υποκατάστασης της β -CD με μεταλλικό Na. (60)

- Η β -κυκλοδεξτρίνη χρησιμοποιήθηκε ως πολυδραστικός απαρχητής έπειτα από τροποποίηση των επτά υδροξυλο-ομάδων στα άκρα των ανθράκων C₆ του γλυκοζίτη και υποκατάσταση αυτών με (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy), TEMPO, ενεργά κέντρα. Πιο συγκεκριμένα, στα επτά άκρα της κυκλοδεξτρίνης έλαβε χώρα ο NMP με προσθήκη στυρενίου και κατάλληλη θερμοκρασία, σχηματίζοντας έτσι αστέρι με πυρήνα β -CD και επτά κλάδους πολυστυρενίου με χρήση της προσέγγισης "core-first". Το προϊόν του πολυμερισμού έπειτα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποδείχθηκε πως περιλάμβανε 4 παραπροϊόντα καθώς εμφάνισε τριμοριακή κατανομή μοριακών βαρών. Συνεπώς, το τελικό αστέρι προέκυψε έπειτα από καθαρισμό με τη μέθοδο της κλασματοποίησης, ενώ χρησιμοποιήθηκε στατική σκέδαση φωτός για τον προσδιορισμό του μοριακού του βάρους και τον ακριβή καθορισμό του αριθμού των κλάδων. (58)
- Ο πολυμερισμός RAFT χρησιμοποιήθηκε επίσης στη σύνθεση αστεριών με πυρήνα κυκλοδεξτρίνης και κλάδους πολυστυρενίου. Πιο συγκεκριμένα, η β -CD υπέστη χημική τροποποίηση, με αποτέλεσμα να μετατραπεί σε έναν τριθειοκαρβονυλο-επταδραστικό δακτύλιο (trithiocarbonate heptafunctional β -cyclodextrin ring) και ο πολυμερισμός διεξήχθη τόσο με θέρμανση στους 100-120 °C απουσία ριζικού απαρχητή, όσο και στους 60 °C παρουσία AIBN. Παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις ριζών, οι τερματισμοί των αλυσίδων έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην πορεία της σύνθεσης του επτάκλωνου αστεριού, ενώ η μέθοδος προτάθηκε ως αρχικό στάδιο στη σύνθεση κατά συστάδων αστεροειδών δομών. (61)

Στην παρούσα εργασία το μόριο της β -CD τροποποιήθηκε καταλλήλως, και αξιοποιήθηκε σαν πολυδραστικός απαρχητής για τη σύνθεση αστεροειδών δομών πολυστυρενίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό και τη 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).

7.1 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 πορώδες 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 σε μεγαλύτερους χρόνους σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, που αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους και εκλούνται σε μικρότερους χρόνους. Έτσι, επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους ή καλύτερα ανάλογα με τον υδροδυναμικό όγκο τους. Η ανίχνευση των εκλουόμενων 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 χαρακτηρισμού 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 $\log M_w$ συναρτήσεως 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. (62), (63), (64)

7.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

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 λαμβάνεται 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.

Στην επιστήμη 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 συμπληρωματικά 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 εμβαδώνκατάλληλων κορυφών, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύστασή τους.

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. (65), (66), (67)

7.3 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 τις μεταβολές που υφίστανται ένα πολυμερές καθώς θερμαίνεται. Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να προκαλέσουν 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 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 χωρίς να απαιτείται 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). (64), (63), (62)

7.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

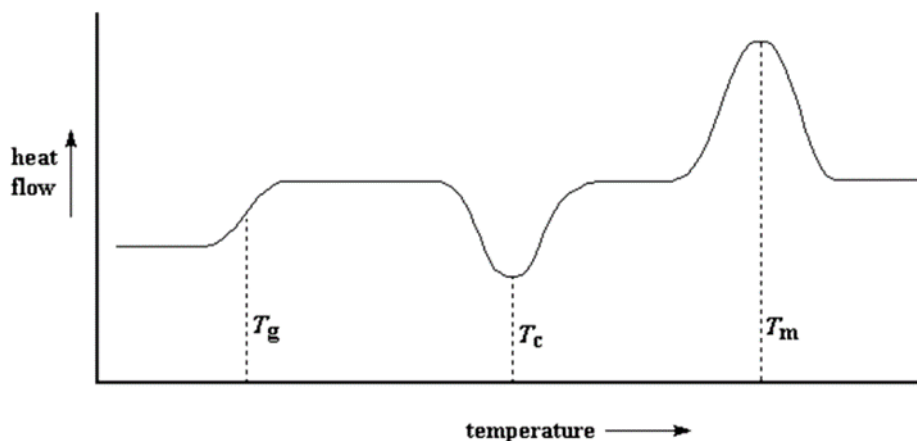
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ίσως πιο συχνά. Πρόκειται για μια ποσοτική μέθοδο που χρησιμοποιείται κυρίως για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , των σημείων ζέσεως και τήξεως, της θερμικής αντοχής και του βαθμού κρυσταλλικότητας.

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 ροή 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. (63), (62), (64)

7.3.2 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. (62), (64)

7.4 Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS)

Η τεχνική SLS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του απόλυτου \overline{M}_w των

μακρομορίων, του 2ου συντελεστή Virial A_2 και της $\overline{R_g^2}$. Η μέθοδος βασίζεται στην πολωσιμότητα των σωματιδίων, στα οποία επάγεται διπολική ροπή όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια τους. Στην τεχνική αυτή μετράται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υπό συγκεκριμένες γωνίες για ένα εύρος συγκεντρώσεων του πολυμερούς στο διάλυμα.

Υπάρχουν δυο κυρίως θεωρίες, οι οποίες περιγράφουν τη στατική σκέδαση του φωτός και χρησιμοποιούνται ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων:[13]

- Η θεωρία Rayleigh για τη σκέδαση του φωτός από ισότροπα αιωρούμενα σωματίδια με διαστάσεις μικρές σε σύγκριση με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($<\lambda/20$) και
- Η θεωρία Debye, η οποία περιγράφει τη σκέδαση φωτός από σωματίδια, των οποίων οι διαστάσεις είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ($>\lambda/20$).

Η θεωρία Rayleigh βρίσκει εφαρμογή στα αέρια και σε απομονωμένα σωματίδια μικρού μεγέθους σε σχέση με το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, διότι σε αυτές τις περιπτώσεις τα σωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ανεξάρτητοι σκεδαστές (σημειακά κέντρα σκέδασης), οι οποίοι δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα τέτοιο μόριο δίνεται από την εξίσωση 1

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{2\pi^2 M}{r^2 \lambda^4 N_A \rho} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1)$$

όπου με I_{θ} συμβολίζεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, η οποία μετρήθηκε σε απόσταση r και γωνία θ και με I_0 συμβολίζεται η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μήκους κύματος λ . Με M , ρ και dn/dc συμβολίζονται αντίστοιχα το MW , η πυκνότητα και ο διαφορικός δείκτης διάθλασης του αερίου ή του σωματιδίου που σκέδασε την ακτινοβολία. Τέλος, με N_A συμβολίζεται ο αριθμός Avogadro. Ο λόγος $\frac{I_{\theta} r^2}{I_0}$ είναι γνωστός και ως λόγος Rayleigh, R_{θ} . Το 1944 ο Debye έδειξε ότι για μια διαλυμένη ουσία, της οποίας τα μόρια είναι μικρά σε σχέση με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, το μέγεθος R_{θ} για τη διαλυμένη ουσία δίνεται από την εξίσωση 2.

$R_{\theta} = R_{\theta}^0$ (διαλύματος) – R_{θ}^1 (διαλύτη) (2) και η σκεδαζόμενη ένταση από την εξίσωση 3:

$$\frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{\pi^2 \langle \delta\alpha^2 \rangle}{2\epsilon_0 \lambda^4 r^2 \Delta V} (1 + \cos^2 \theta) \quad (3)$$

όπου με $\langle \delta\alpha^2 \rangle$ συμβολίζεται η μέση τετραγωνική διακύμανση της πολωσιμότητας. Από την εξίσωση (3) παίρνουμε την εξίσωση της στατικής σκέδασης σε διαλύματα:

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 M c}{\lambda^4 N_A \left(1 + C \frac{\partial \ln \gamma}{\partial c}\right)} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 (1 + \cos^2 \theta)$$

$$\Rightarrow \frac{Kc}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} (1 + 2Ac + \dots)$$

(4)

όπου K η πειραματική σταθερά $K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$, c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, $c=g/L$, n_0 ο δείκτης διάθλασης διαλύτη και A ο δεύτερος συντελεστής Virial. Ο συντελεστής αυτός αποδίδει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια εάν $A < 0$ τότε έχουμε άπωση ανάμεσα στα σωματίδια. Στην περίπτωση όπου τα σωματίδια είναι ίσα ή μεγαλύτερα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι πάνω στα σωματίδια υπάρχουν περισσότερα από ένα κέντρα σκέδασης και ότι δεν βλέπουν τα κέντρα την ίδια ένταση φωτός και σε αυτή την περίπτωση βρίσκει εφαρμογή η θεωρία Debye. Σε αυτή την περίπτωση εισάγεται την εξίσωση 4 ο παράγοντας μορφής P_θ . Ο παράγοντας μορφής εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων και περιέχει όλες τις πληροφορίες για την εσωτερική δομή των σωματιδίων. Όταν ένα σωματίδιο είναι πολύ μικρό τότε $P_\theta \rightarrow 1$. Τελικά η σκέδαση φωτός από σωματίδια μεγαλύτερα ή συγκρίσιμα σε μέγεθος με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας περιγράφεται από την εξίσωση 5:

$$\frac{Kc}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{P_\theta} \left(\frac{1}{M} + 2Ac + \dots \right)$$

(5)

Ο παράγοντας μορφής P_θ δίνεται από την εξίσωση 6:

$$P_\theta = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}$$

(6)

όπου με N συμβολίζεται ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ενός σωματιδίου με r_{ij} η απόσταση μεταξύ δυο κέντρων και με q το διάνυσμα σκέδασης:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

(7)

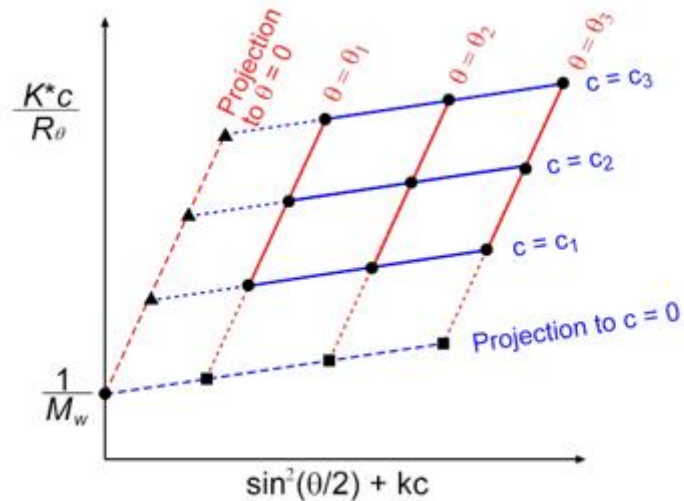
Για πολύ μικρές γωνίες η εξίσωση 6 μπορεί να πάρει τη μορφή της εξίσωσης 8 η γυροσκοπική ακτίνα του σωματιδίου $\overline{R_g^2}$ μπορεί να υπολογιστεί από το P_θ :

$$P_\theta \cong 1 - \frac{q^2}{3} \overline{R_g^2}$$

(8)

Τα αποτελέσματα της στατικής σκέδασης φωτός παριστάνονται σε ένα διάγραμμα $\frac{Kc}{R_\theta} (1 + \cos^2 \theta)$ ως προς το $\sin^2 \frac{\theta}{2} + ac$, όπου a μια αυθαίρετη σταθερά που χρησιμεύει για την καλύτερη απεικόνιση των δεδομένων. Η γραφική αυτή

παράσταση ονομάζεται *διάγραμμα Zimm* (Εικόνα 31). Όπως φαίνεται από το συνδυασμό των εξισώσεων 4-8 η απτέμνουσα του διαγράμματος είναι ίση με $\frac{1}{M_w}$, ενώ η κλίση της ευθείας στο όριο $c \rightarrow 0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό της $\overline{R_g^2}$, η οποία περιλαμβάνεται στον όρο του P_θ . Κατά παρόμοιο τρόπο η ευθεία στο όριο $\theta \rightarrow 0$ επιτρέπει τον προσδιορισμό του B .



Εικόνα 31. Διάγραμμα Zimm.

Από την κλίση για $\theta=0$ βρίσκουμε τον A_2

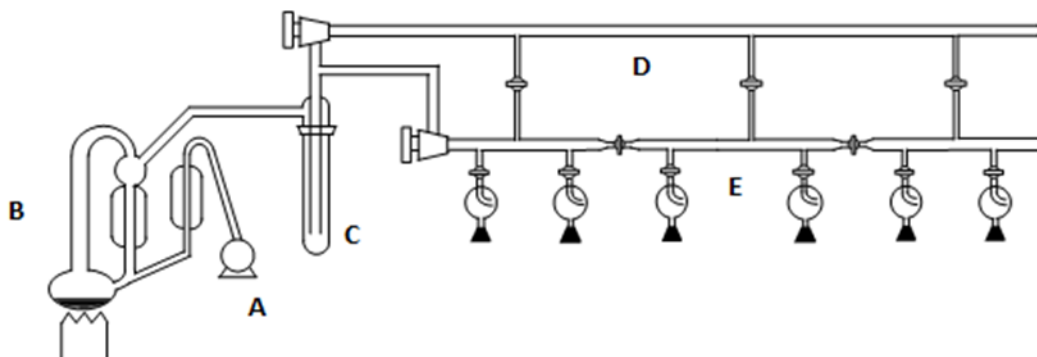
Από την κλίση για $c=0$ βρίσκουμε το $\langle R_g^2 \rangle$, ενώ για $\theta=0$ και $c=0$ βρίσκουμε το αντίστροφο του M_w . (64), (62), (68)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι πολυμερισμοί που περιγράφονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με ριζικό πολυμερισμό με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP). 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 το μέγιστο έλεγχο.

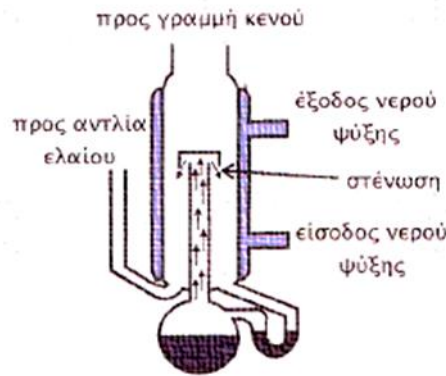
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Τεχνική υψηλού κενού

Η τεχνική υψηλού κενού έχει ως στόχο της απομάκρυνση 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 παρατίθεται στην Εικόνα 32.



Εικόνα 32. Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού (Α) αντλία κενού, (Β) αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (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 33. 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 υδραργύρου και ελαίου από την ανάμιξη 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 εσμουρισμάτων 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 μικροσπών, 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 μικροσπών γίνεται με τη βοήθεια σπινθηριστή-πηνίου (tesla-coil). Όταν το πηνίο πλησιάσει τη συσκευή, προκαλείται χαρακτηριστικός ήχος που 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).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Καθαρισμός διαλυτών και αντιδραστηρίων

9.1 Διμεθυλοφορμαμίδιο, Dimethylformamide

Σε μια φιάλη 250 mL τοποθετούνται 100 mL DMF (Carlo Erba) μαζί με 1 g μοριακά κόσκινα 4 Å, κατάλληλα να κατακρατήσουν, τόσο την υγρασία που εμπεριέχει ο διαλύτης, όσο και τις παραγόμενες αμίνες στις οποίες διασπάται το DMF και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Τα κόσκινα έχουν προηγουμένως αφεθεί σε φούρνο των 150 °C για 5 ώρες για να αφαιρεθεί η υγρασία. Την επόμενη μέρα, ανεβάζονται στη γραμμή υψηλού κενού η φιάλη και μια συσκευή Schlenk, εκτελούνται 2 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης στη φιάλη με το διαλύτη και μετά αποστάζονται 70 mL στη Schlenk υπό κενό. Γίνεται άλλη μια απαέρωση στο ήδη παγωμένο DMF και η συσκευή με τον καθαρό πλέον διαλύτη σφραγίζεται υπό κενό και φυλάσσεται στο ντουλάπι.

9.2 Τετραϋδροφουράνιο, Tetrahydrofurane

Σε μια φιάλη 1.000 mL τοποθετούνται 800 mL THF (Carlo Erba) και μερικά λεπτοκομμένα κυβάκια από μεταλλικό Νάτριο το οποίο φυλάσσεται σε δοχείο με mineral oil ενώ κόβεται μέσα σε κάψα με εξάνιο προς αποφυγή αντίδρασης με το οξυγόνο του αέρα. Κόβεται, σκουπίζεται με λίγο χαρτί και γρήγορα μεταφέρεται στη φιάλη με το THF. Βάζουμε στη φιάλη ένα γυάλινο αναδευτηράκι και μια πέτρα βρασμού και η φιάλη τοποθετείται μέσα σε θερμαινόμενο μανδύα με τη διάταξη του ψυκτήρα να τοποθετείται όπως στην Εικόνα 34, αριστερά. Το THF αφήνεται να θερμανθεί μέχρι τους 30-40 °C για 3-4 ώρες, ώστε να αντιδράσει ο διαλύτης με το Na (κατακρατάται η υγρασία) και έπειτα ξεκινά η απόσταξη σε νέα φιάλη 1.000 mL στην οποία έχει προηγουμένως λειοτριβηθεί υδρίδιο του ασβεστίου, CaH₂ (Εικόνα 34, δεξιά). Η απόσταξη δε γίνεται μέχρι ξηρού για λόγους ασφαλείας στη φιάλη με το μεταλλικό νάτριο, το οποίο μετά την απόσταξη 750 mL διαλύτη υπόκειται σε απενεργοποίηση υπό παγόνερο με σταδιακή χρήση μεθανόλης και νερού. Ενδείκνυται η χρήση τολουολίου κατά την απενεργοποίηση, αν παρατηρηθεί απότομη θέρμανση. Το THF αφήνεται με το υδρίδιο για ξήρανση υπό ανάδευση (αναδευτήρας Teflon) overnight.



Εικόνα 34. Διαδικασία ξήρανσης του THF με αντίδραση με μεταλλικό Na.

Την επόμενη μέρα, προσαρμόζεται η φιάλη THF-CaH₂ στη γραμμή υψηλού κενού και εκτελούνται 3 κύκλοι παγώματος-απέρωσης-επανυγροποίησης ώστε να απαερωθεί σε μεγάλο βαθμό ο διαλύτης. Ταυτόχρονα, προσαρμόζεται στη γραμμή μια άλλη φιάλη 1.000 mL Schlenk στην οποία προηγουμένως έχουν προστεθεί λεπτόκοκκα κομμάτια μεταλλικού καλίου και νατρίου, σε αναλογία 3:1 αντίστοιχα και έχει τοποθετηθεί γυάλινος αναδευτήρας. Τα μεταλλικά αυτά κομμάτια φυλάσσονταν επίσης σε μπουκάλια με mineral oil, βγήκαν με προσοχή, κόπηκαν υπό εξάνιο και τοποθετήθηκαν γρήγορα όλα μαζί στη Schlenk, η οποία προσαρμόστηκε άμεσα στη γραμμή και απαερώθηκε. Αφού εφαρμόσουμε κενό στη Schlenk, θερμαίνουμε εξωτερικά με φλόγα ανόπτησης μέχρι να λιώσουν τα μέταλλα, σταδιακά και με διαλείμματα. Τέλος, προκύπτει ασημένιο υγρό (Εικόνα 35, δεξιά απεικόνιση), κράμα μετάλλων K-Na, το οποίο ονομάζεται alloy K-Na και θα λειτουργήσει ως μόνιμο ξηραντικό στη φιάλη Schlenk καθώς θα αντιδρά με το THF όσο αυτό θα είναι φυλαγμένο προς αποφυγή υγρασίας.



Εικόνα 35. Σχηματισμός κράματος K-Na σε Schlenk υπό κενό και με χρήση θέρμανσης.

Στη συνέχεια, ξεκινά η απόσταξη του THF στη Schlenk με το alloy και εκτελείται άλλη μια απαέρωση. Η Schlenk σφραγίζεται υπό κενό και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Σταδιακά, με το πέρασμα της ώρας, ξεκινώντας από άχρωμος, ο διαλύτης με το alloy αποκτά το χαρακτηριστικό μπλε χρώμα του THF (Εικόνα 36).



Εικόνα 36. Πορεία αντίδρασης και χρωματισμού του THF με το alloy K-Na.

9.3 Τριαιθυλαμίνη, Triethylamine

Σε μια φιάλη των 500 mL τοποθετούμε 200 mL TEA με CaH_2 και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Την επόμενη μέρα, εκτελούνται 2-3 κύκλοι απερώσεων, αποστάζονται 150 mL σε φιάλη Schlenk των 250 mL και φυλάσσεται σφραγισμένη υπό κενό στο ντουλάπι.

9.4 Ακετονιτρίλιο, Acetonitrile

Σε μια φιάλη των 500 mL τοποθετούμε 300 mL ακετονιτρίλιο (Carlo Erba) με CaH_2 και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Την επόμενη μέρα, εκτελούνται 2 κύκλοι απερώσεων, αποστάζονται 250 mL σε φιάλη Schlenk των 500 mL και φυλάσσεται στο ντουλάπι.

9.5 Μεθανόλη, methanol

Σε φιάλη των 500 mL τοποθετούμε 250 mL MeOH με κόσκινα 3 Å προς κατακράτηση της υγρασίας και αφήνεται υπό ανάδευση overnight. Τα κόσκινα προτού χρησιμοποιηθούν, έχουν αφεθεί για 5 ώρες στο φούρνο των 150 °C. Την επόμενη μέρα, εκτελούνται 2 κύκλοι απαέρωσης υπό κενό και αποστάζονται 200 mL μεθανόλης σε καθαρή φιάλη, η οποία πωματίζεται και αφήνεται για χρήση στη Στατική Σκέδαση Φωτός.

9.6 Οξαλόυλο Χλωρίδιο, Oxalyl Chloride

Το οξαλόυλο χλωρίδιο τοποθετήθηκε σε φιάλη τυλιγμένη με αλουμινόχαρτο λόγω της φωτοευαισθησίας του και προσαρμόστηκε στη γραμμή υψηλού κενού. Έλαβαν χώρα 2 κύκλοι απαερώσεων και στη συνέχεια αποστάχθηκε σύντομα (προς αποφυγή αντίδρασης των παραγώγων του οξάυλο χλωριδίου με τον Hg) σε ειδικό ογκομετρικό σωλήνα Schlenk επίσης καλυμμένο με αλουμινόχαρτο. Απαερώθηκε στη συσκευή αυτή υπό κενό και φυλάχθηκε σφραγισμένο και καλυμμένο στο ντουλάπι για προστασία από το φως.

9.7 Στυρένιο, Styrene

Σε φιαλίδιο τοποθετούνται 5 mL στυρενίου (κατάψυξη, -20 °C) και μικρή ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση με αναδευτήρα Teflon στον απαγωγό, overnight. Την επόμενη μέρα, κατασκευάζεται στήλη κατακράτησης τόσο των παρεμποδιστών αυτοπολυμερισμού του στυρενίου που βρίσκονταν στο μπουκάλι, όσο και του υδριδίου με χρήση κατάλληλου υλικού πλήρωσης (Prepacked column, for removing tert-butylcatechol) και το στυρένιο που περνά από τη στήλη μια φορά είναι έτοιμο για χρήση.

9.8 Διβινυλοβενζόλιο, Divinylbenzene

Σε ένα φιαλίδιο τοποθετούνται 5 mL DVB (κατάψυξη, -20 °C) και μικρή ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου και αφήνεται υπό ανάδευση με αναδευτήρα Teflon στον απαγωγό, overnight. Την επόμενη μέρα, φτιάχνεται στήλη κατακράτησης τόσο των παρεμποδιστών αυτοπολυμερισμού του DVB που βρίσκονταν στο μπουκάλι, όσο και του υδριδίου με χρήση κατάλληλου υλικού πλήρωσης (Prepacked column, for removing tert-butylcatechol) και το διβινυλοβενζόλιο που περνά από τη στήλη μια φορά είναι έτοιμο για χρήση.

Στα πειράματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε DVB 60% καθαρότητας.

9.9 β-κυκλοδεξτρίνη, β-cyclodextrin

Η β-κυκλοδεξτρίνη (β-Cyclodextrin, sulfated sodium salt) της Sigma-Aldrich ζυγίστηκε και διαλύθηκε σε νερό Milli-Q και τέλος, υπέστη πλήρη ξήρανση (λαιοφιλιωτής) προς αποφυγή της υπάρχουσας υγρασίας.

9.10 Πολυαιθυλενοξείδιο, Polyethylenoxide

Πολυαιθυλενοξείδιο μοριακού βάρους 5.000 g/mol ζυγίστηκε και διαλύθηκε σε νερό Milli-Q και στη συνέχεια υπέστη πλήρη ξήρανση (λαιοφιλιωτής) προς απομάκρυνση της υπάρχουσας υγρασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Σύνθεση αντιδραστηρίων

10.1 Σύνθεση μονομερούς MASTFSIK

Σε μια δίλιμνη σφαιρική φιάλη με στρόφιγγα αποστάζονται υπό κενό ~20 mL ακετονιτριλίου και 2.8 mL (32.6 mmol) οξαλόυλο χλωρίδιο και τίθενται προς ανάδευση. Σε ξεχωριστή σφαιρική αποστάζεται ~1mL DMF και από αυτό προστίθεται 0.567 mL στο πρώτο διάλυμα υπό ροή αερίου Ar και παγόνερο. Καθώς γίνεται η προσθήκη παρατηρείται έντονος αφρισμός και μετά από 5 λεπτά το διάλυμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα, ώστε να γίνει πιο γρήγορα η αντίδραση σχηματισμού του αντιδραστηρίου Vielsmer-Haack, γεγονός που δίνει κίτρινο χρώμα στο διάλυμα αμέσως μετά την προσθήκη.



Εικόνα 37. Σχηματισμός του αντιδραστήριου Vielsmer-Haack.

Στη συνέχεια προστίθεται σε τρεις δόσεις τα 5.6 g, 22.7 mmol από το αλάτι 3-sulfopropyl methacrylate potassium salt, στο διάλυμα σε παγόνερο και παρατηρείται έντονος αφρισμός λόγω της απελευθέρωσης μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2, CO) ενώ παράλληλα παράγεται χλωριούχο κάλιο (KCl) το οποίο καταβυθίζεται και με κάθε δόση φαίνεται και πιο θολό λόγω του σχηματισμού του ιζήματος KCl . Αφήνεται υπό ανάδευση για 3 ώρες σε παγόνερο και κατόπιν για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (2.5h). Προκύπτει διάλυμα χρώματος ανοιχτό κίτρινο. Το διάλυμα βρίσκεται υπό ροή αργού για την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων.

Όσο γίνεται η αντίδραση ζυγίζονται στο θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας 3.5 g (23.5 mmol) του τριφθορομεθανοσουλφοναμιδίου ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$), μεταφέρονται σε σφαιρική με στρόφιγγα και προσαρμόζονται στη γραμμή. Αποστάζονται 55.45 mmol, 7.7 mL τριαιθυλαμίνης και 0.257 mol, 17 mL ακετονιτρίλιο. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί το αμίδιο και να γίνει ομογενές και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην από ογκομετρική χοάνη στο αρχικό διάλυμα του άλατος του 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικού καλίου σε παγόνερο. Με την προσθήκη του αμιδίου παρατηρούνται στην αρχή έντονοι λευκοί ατμοί, αέριο HCl (Εικόνα 38, αριστερή απεικόνιση).



Εικόνα 38. Στάγδην προσθήκη διαλύματος άλατος $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ υπό ροή αερίου Ar .

Μετά από λίγο οι ατμοί εξαφανίζονται και το διάλυμα γίνεται πορτοκαλί (Εικόνα 37, δεξιά απεικόνιση). Αφήνεται υπό ανάδευση για 1 ώρα στους $0\text{ }^\circ\text{C}$ και μετά σε θερμοκρασία δωματίου για 15 ώρες πάλι υπό ανάδευση. Κατά την προσθήκη του αμιδίου το αέριο υδροχλώριο (HCl) που παράγεται 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. Η αντίδραση τερματίζεται την άλλη μέρα βγάζοντας την ανάδευση και το αργό και το χρώμα του διαλύματος ήταν πλέον καστανέρυθρο (Εικόνα 39).



Εικόνα 39. Προϊόν προσθήκης διαλύματος $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$.

Ακολουθεί διήθηση με φίλτρο πορώδες και εκπλύσεις με κρύο ακετονιτρίλιο. Χρειάστηκαν 2 διηθήσεις καθώς στη μία ενδέχεται να πέρασε ίζημα στο διήθημα και το στερεό στον ηθμό αποχρωματίστηκε μετά από αρκετές εκπλύσεις. Ακολούθησε συμπύκνωση στη γραμμή προς απομάκρυνση του ακετονιτρίλιου και της περίσσειας της TEA και παραλάβαμε ως προϊόν τριαιθυλαμωνιο-3-

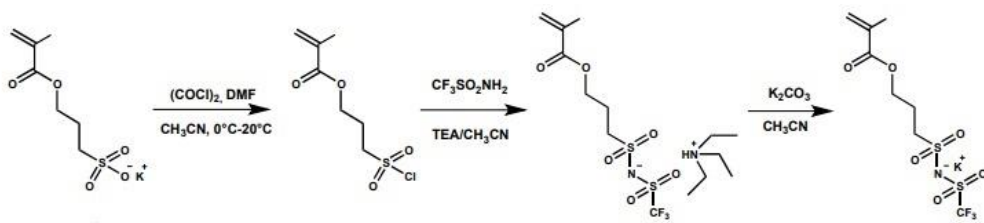
σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμυδπροπυλμεθακρυλικό. Το προϊόν διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο και ακολούθησαν 4 εκχυλίσσεις με υδατική φάση κάθε φορά 25 mL υδατικού διαλύματος με όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3 4% w/v) και τρεις με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (1M) (30mL κάθε φορά) και οργανικό διαλύτη διχλωρομεθάνιο στον οποίο διαλύεται και το προϊόν μας.

Ακολούθησε συμπύκνωση της οργανικής φάσης για να απομακρυνθεί το CH_2Cl_2 και το H_2O μέχρι να μείνει στη φιάλη μόνο ένα καστανέρυθρο υγρό. Διάλυση σε ακετονιτρίλιο ~30 mL και προσθήκη K_2CO_3 3.5 g (0.025 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε υπό ανάδευση στον απαγωγό overnight (18 ώρες) ώστε να σχηματιστεί το μονομερές. Παρατηρήθηκε έντονη μυρωδιά λόγω της απομάκρυνσης της τριαιθυλαμίνης μετά από λίγο, ένδειξη ότι προχωράει η αντίδραση. Μετά τις 18 ώρες, ακολούθησε διήθηση της περίσσειας του K_2CO_3 , εκπλύσεις με ακετονιτρίλιο και συμπύκνωση του διαλύτη στη γραμμή κενού (Εικόνα 40).



Εικόνα 40. Προϊόν μονομερούς πριν την ανακρυστάλλωση.

Τελικό βήμα της σύνθεσης αποτέλεσε η ανακρυστάλλωση του προϊόντος. Το στερεό της φιάλης διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο, θερμάνθηκε και αφέθηκε στους $-20\text{ }^\circ\text{C}$ για 2 ώρες. Έπειτα διηθήθηκε και αφέθηκε για στέγνωμα στο φούρνο κενού. Το τελικό προϊόν (μονομερές) ελήφθη σαν λευκό στερεό, διαλύθηκε σε νερό milli-Q και στεγνώθηκε στο λυοφιλιωτή. Ζυγίστηκαν 3.6 g (9.5 mmol, απόδοση 42%) άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμυδπροπυλμεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK) και μπήκαν αμέσως στο θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας.



Εικόνα 41. Συνθετική πορεία του άλατος του 3-σουλφονυλ(τριφθουρομεθανοσουλφονυλ) ιμιδρωπυλμεθακρυλικού καλίου (MASTFSIK). (69)

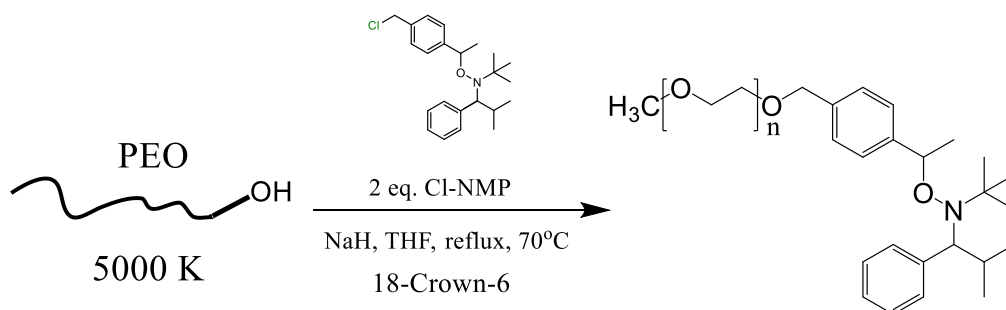
10.2 Σύνθεση μακροαπαρηχτή PEO-TIPNO (PEO-NMP)

Σε μια δίκλιμη φιάλη με στρόφιγγα ζυγίστηκε 1 g PEO-OH (5.000 g/mol) το οποίο έχει προηγουμένως στεγνωθεί στο λυοφιλιωτή και το προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού ώστε να στεγνώσει καλά. Στη φιάλη Schlenk αποστάζονται ~9 mL ξηρού THF, η φιάλη σφραγίζεται και αφήνεται στον απαγωγό. Ζυγίζονται τα 10 mg, 0.038 mmol 18-crown-6-ether και 19 mg, 0.80015 mmol NaH στο θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και προστίθενται υπό ροή αργού (με την προσθήκη του υδριδίου παρατηρείται ελαφρύς αφρισμός, ένδειξη πως αντιδρά αποπρωτιώνοντας την υδροξυλομάδα του PEO). Μετά από 15 min προστίθενται 0.1541 g, 0.412 mmol N-tert-Butyl-O-[1-[4-(chloromethyl)phenyl]ethyl]-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)hydroxylamine (χλωρωμένος απαρηχτής NMP) υπό ροή αργού, προσαρμόζεται ψυκτήρας και bubbler και η φιάλη βυθίζεται σε ελαιόλουτρο στους 70 °C, όπως φαίνεται στη διάταξη της Εικόνας 42, ώστε να γίνει η αντίδραση υποκατάστασης. Η αντίδραση αφήνεται για 19 h και το τελικό προϊόν εμφανίζει κίτρινο χρώμα.



Εικόνα 42. Διάταξη αντίδρασης σύνθεσης μακροαπαρηχτή.

Το προϊόν της αντίδρασης συμπυκνώνεται στη γραμμή κενού προς απομάκρυνση του THF, διαλύεται σε 8-9 mL CH₂Cl₂ και καταβύθίζεται σε 150 mL διαιθυλιθέρα σαν λευκό στερεό. Κατά την καταβύθιση απομακρύνεται η περίσσεια του χλωριωμένου απαρχητή, που δεν έχει αντιδράσει, καθώς είναι διαλυτός στο διχλωρομεθάνιο. Ακολούθησε διήθηση με πορώδες φίλτρο σε Buchner και διαπίδυση του λευκού στερεού σε νερό με χρήση μεμβράνης 1 kDa, ώστε να απομακρυνθούν τα εναπομείναντα άλατα ή μόρια αρχικού απαρχητή που δεν απομακρύνθηκαν στην καταβύθιση. Την επόμενη μέρα, το προϊόν ελήφθη από τη μεμβράνη και στεγνώθηκε στο λυοφιλιωτή. Ζυγίστηκαν 0.8 g μακροαπαρχητή (απόδοση 80%). Η πορεία σύνθεσης βασίζεται στην πρόταση της πηγής που παρατίθεται παρακάτω. (70)



Εικόνα 43. Αντίδραση αιθεροποίησης Williamson προς σχηματισμό μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου.

10.3 Σύνθεση β-CD πολυδραστικού απαρχητή

Η β-κυκλοδεξτρίνη αποτελείται από 7 μόρια γλυκόζης, εκ των οποίων καθένα φέρει 3 υδροξυλομάδες, με αποτέλεσμα τα πιθανά σημεία αντίδρασης υποκατάστασης με την αιθεροποίηση Williamson να είναι 21. Στόχος της παρακάτω συνθετικής πορείας ήταν η υποκατάσταση όσο το δυνατόν περισσότερων θέσεων -OH με ρίζα TIPNO προς σχηματισμό πολυδραστικού απαρχητή.

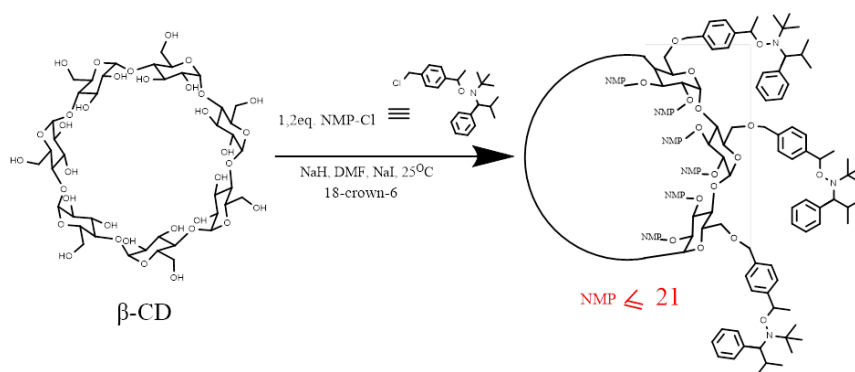
Σε μια δίλιμη φιάλη με στρόφιγγα ζυγίζονται 0.06 g, 0.05286 mmol β-CD τα οποία έχουν προηγουμένως στεγνωθεί με λυοφιλιωτή και η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή κενού για να παραμείνουν στεγνά. Στη συνέχεια, προσαρμόζεται στη γραμμή μια άλλη φιάλη και αποστάζεται DMF, από το οποίο προστίθενται στην β-CD τα 8 mL υπό ροή αερίου Ar. Ακολουθεί ελαφριά θέρμανση και ανάδευση για να διαλυθεί η κυκλοδεξτρίνη. Στη συνέχεια προστίθενται 44 mg, 1.83 mmol υδρίδιο του νατρίου, NaH και 25 mg, 0.095 mmol 18-crown-6, επίσης υπό ροή αερίου Ar. Ακολουθεί η προσθήκη 21 mg, 0.14 mmol NaI. Μετά από 15 λεπτά, αφού δώσουμε το χρονικό διάστημα στο υδρίδιο να αποπρωτονιώσει τις υδροξυλομάδες προστίθενται στο

διάλυμα 0.5 g, 1.337mmol απαρχητή N-tert-Butyl-O-[1-[4-(chloromethyl)phenyl]ethyl]-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)hydroxylamine, σε περίσσεια 20% κατά mol σε σχέση με την ποσότητα που αντιστοιχεί στις 21 ομάδες -OH της β-κυκλοδεξτρίνης (mol NMP-Cl= mol β-CD*21*1.2) και το διάλυμα αποκτά αμέσως ανοιχτή πράσινη χροιά (Εικόνα 47, αριστερή απεικόνιση). Η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και διήρκησε 43 ώρες, ενώ το προϊόν σταδιακά άλλαζε ελαφρώς χρώμα μέχρι που απέκτησε κίτρινη χροιά (Εικόνα 47, δεξιά απεικόνιση).



Εικόνα 44. Αντίδραση Williamson και μικρή αλλαγή χρώματος του διαλύματος μέσα σε 43 ώρες.

Η αντίδραση τερματίζεται μετά τις 43 ώρες με τερματισμό της ροής αερίου, απενεργοποίηση του NaH με 2 σταγόνων νερού Milli-Q υπό παγόθερμο και συμπύκνωση στη γραμμή προς απομάκρυνση των διαλυτών. Στη συνέχεια, προστέθηκε στη φιάλη με το προϊόν διαιθυλαιθέρας και σχηματίστηκε λευκό ίζημα που παρέμεινε αδιάλυτο. Ακολούθησε διήθηση με υδρόφοβο φίλτρο σε Buchner και εκπλύσεις με διαιθυλαιθέρα. Τόσο το προϊόν στον ηθμό όσο και το διήθημα μελετήθηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και απεδείχθη πως ποσοστό του περισσότερο υποκατεστημένου προϊόντος πέρασε στο διήθημα, ενώ η β-CD που δεν αντέδρασε λόγω μη διαλυτότητας παρέμεινε στον ηθμό μαζί με ένα μερικώς υποκατεστημένο προϊόν. Συνεπώς, το διήθημα τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως, αφέθηκε προς απομάκρυνση του διαλύτη στον απαγωγό και υπέστη δοκιμασία διαλυτότητας σε ορισμένους διαλύτες. Ο διαλύτης στον οποίο εμφανίστηκε ένα ποσοστό διαλυτοποιημένου προϊόντος υπό τη μορφή κίτρινου διαυγές υγρού και ένα ποσοστό τζελοειδούς ιζήματος ήταν το ακετονιτρίλιο και επομένως επαναλήφθηκε η διήθηση σε Buchner με υδρόφιλο φίλτρο και το προϊόν που παρέμεινε στον ηθμό μελετήθηκε με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$. Απεδείχθη πως επρόκειτο για περισσότερο υποκατεστημένη β-CD, στεγνώθηκε σε φούρνο κενού και ζυγίστηκαν στο τέλος 80 mg λευκού στερεού.

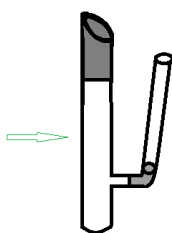


Εικόνα 45. Σύνθεση πολυυποκατεστημένης β-κυκλοδεξτρίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Σύνθεση Πολυμερών

11.1 Σύνθεση γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-*b*-PMASTFSIK

Σε μια συσκευή κατάλληλα υαλοργημένη (Εικόνα 49) ζυγίζονται 15.4 mg, 0.0033 mmol μακροαπαρητη PEO-NMP και 200 μL απεσταγμένου DMF. Στη συνέχεια, ζυγίζονται στο θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και προστίθενται στο διάλυμα 100 mg, 0.265 mmol MASTFSIK. Η συσκευή προσαρμόζεται άμεσα στη γραμμή και εκτελούνται 4 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης και στη συνέχεια σφραγίζεται υπό κενό με υαλοργικό κλείσιμο στο σημείο που στοχεύει το βέλος της Εικόνας 49.



Εικόνα 46. Σχηματική απεικόνιση της συσκευής ριζικού πολυμερισμού NMP.

Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο και αφήνεται για πολυμερισμό στους 125 $^\circ\text{C}$ για 4 ώρες, όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ρίζες

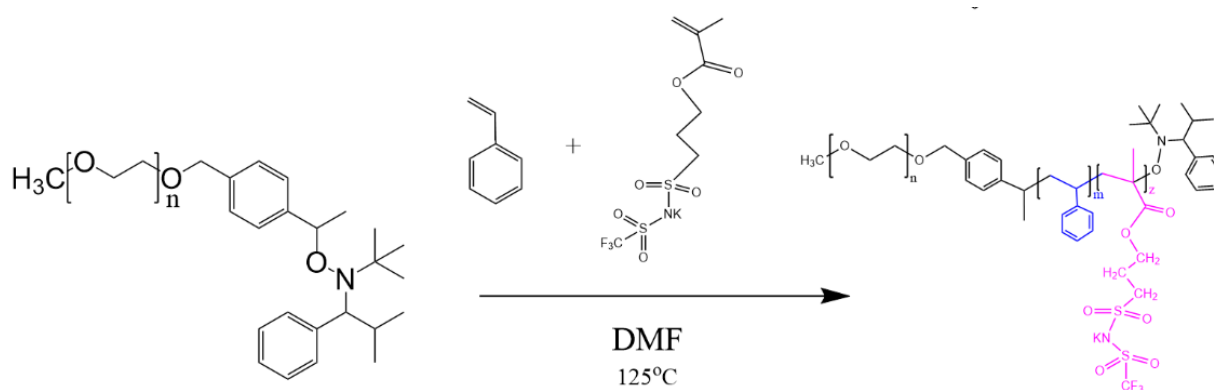
ενεργοποιούνται και ξεκινά ο πολυμερισμός. Ο πολυμερισμός τερματίζεται με ψύξη της συσκευής υπό ροή νερού, οπότε και απενεργοποιούνται οι ενεργές ρίζες.

Η συσκευή ανοίγεται στην ατμόσφαιρα και λαμβάνεται δείγμα $^1\text{H-NMR}$ και GPC.

11.2 Σύνθεση γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-*b*-P(St-*co*-MASTFSILi)

Σε μια συσκευή κατάλληλα υαλορρηγμένη (Εικόνα 49) τοποθετούνται 15.4 mg, 0.0033 mmol μακροαπαρχητή PEO-TIPNO και 156.7 μL απεσταγμένου DMF. Στη συνέχεια, ζυγίζονται στο θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και προστίθενται στο διάλυμα 78.35 mg, 0.208 mmol MASTFSIK. Τέλος, προστίθενται 23.8 μL , 0.208 mmol στυρενίου, St και η συσκευή προσαρμόζεται άμεσα στη γραμμή (προς αποφυγή αλλοίωσης της σύστασης καθώς το στυρένιο είναι πτητικό). Εκτελούνται 4 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης και στη συνέχεια σφραγίζεται υπό κενό με υαλοργικό κλείσιμο στο σημείο που στοχεύει το βέλος της Εικόνας 49.

Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο και αφήνεται για πολυμερισμό στους 125 °C για 4 ώρες, όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ρίζες ενεργοποιούνται και ξεκινά ο πολυμερισμός (Εικόνα 50). Ως αποτέλεσμα, ο πολυμερισμός τερματίζεται με ψύξη της συσκευής υπό ροή νερού βρύσης, οπότε και απενεργοποιούνται οι ενεργές ρίζες. Λαμβάνεται δείγμα $^1\text{H-NMR}$ κατευθείαν μετά τον τερματισμό του πολυμερισμού ώστε να μην αλλοιωθεί η σύσταση του δείγματος.

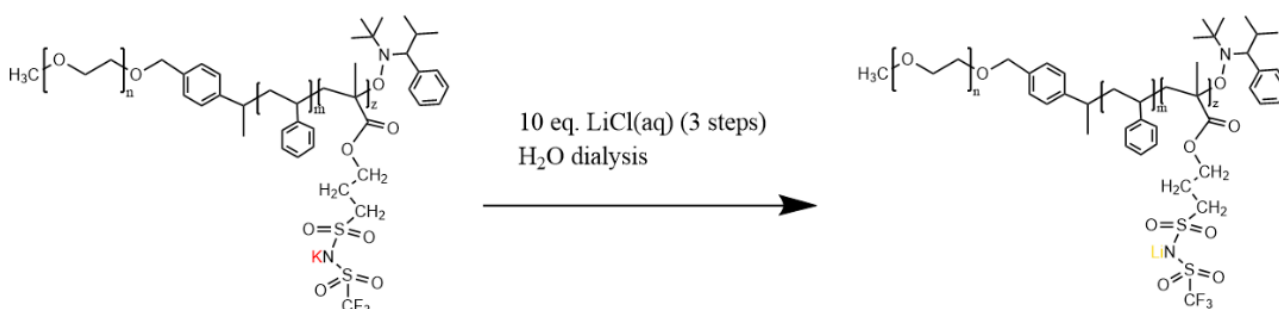


Εικόνα 47. Πορεία σύνθεσης γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-*b*-P(St-*co*-MASTFSILi).

Αντίδραση αντικατάστασης αντισταθμιστικού ιόντος:

Το προϊόν του πολυμερισμού παραλαμβάνεται από τη συσκευή με χρήση νερού milli-Q και τοποθετείται σε φιάλη. Ακολουθεί συμπύκνωση στη γραμμή προς

απομάκρυνση του εναπομείναντος μονομερούς στυρενίου και των διαλυτών DMF και νερό. Το προϊόν διαλύεται σε 15 mL διμεθυλοσουλφοξειδίου, DMSO και τοποθετείται σε μεμβράνη διαπίδυσης 1kDa. Η μεμβράνη σφραγίζεται καλά και εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως με υδατικό διάλυμα χλωριούχου λιθίου, LiCl (1 g, 0.024 mmol LiCl σε 500 mL νερό απιονισμένο) ώστε να γίνει η ιονανταλλαγή των K με Li (Εικόνα 48) και ταυτόχρονα απομακρύνεται μέσω της μεμβράνης το εναπομείναν μονομερές MASTFSIK. Ακολουθούν τρεις αλλαγές νερού ίδιας συγκέντρωσης και την επόμενη μέρα, το προϊόν της μεμβράνης στεγνώνεται με χρήση λυοφιλιωτή. Ζυγίζονται τελικώς 26 mg καθαρού πολυμερούς PEO-*b*-P(St-co-MASTFSILi).



Εικόνα 48. Πορεία καθαρισμού και ιονανταλλαγής γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-*b*-P(St-co-MASTFSILi).

Όμοια πορεία σύνθεσης έλαβε χώρα για τα υπόλοιπα γραμμικά συμπολυμερή που παρείχθησαν με τις ποσότητες των αντιδραστηρίων να αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πειράματα με συγκέντρωση 15% ως προς μακροαπαρχητή όπου μεταβάλλεται η σύσταση των δύο μονομερών στα διαλύματα ίδιων χρόνων πολυμερισμού:

Πίνακας 1. Πίνακας ποσοτήτων αντιδραστηρίων σε πειράματα κοινών ωρών πολυμερισμού.

St – MASTFSIK (% mol)	PEO-NMP (*10 ⁻³ mol)	MASTFSIK (*10 ⁻³ mol)	Styrene (*10 ⁻³ mol)	C % (mg l/μL DMF) ^a	Polymerization time (hours)	Απόδοση (*10 ⁻³ g)
50:50	0.0033	0.208	0.208	15	4	52
70:30	0.0033	0.161	0.376	15	4	16
80:20	0.0033	0.119	0.541	15	4	18
90:10	0.0033	0.076	0.685	15	4	60

Όπου a: ως l αναφέρεται για συντομία ο μακροαπαρχητής PEO-NMP.

Οι πράξεις έγιναν βάσει του τύπου $M_n(\text{θεωρητικό}) = g \text{ μονομερούς} / \text{mol}$ απαρχητή, για $M_n(\text{θεωρητικό}) = 30.000$, και χρήση έστω 100 mg μονομερούς προκύπτει ότι απαιτούνται 0.0033 mmol απαρχητή. Με χρήση της αντίστοιχης αναλογίας mol για τα μονομερή, έχουμε για παράδειγμα στο πείραμα 50-50 κατά mol:

$\text{mol (St)} = \text{mol (MASTFSIK)} = a$ όπου:

$$100 \text{ mg monomer (total)} = (104.15 * \text{mol}_{\text{St}}) + (377 \text{ g/mol} * \text{mol}_{\text{MASTFSIK}}) \rightarrow$$

$$\rightarrow 100 * 10^{-3} \text{ g} = (104.15 + 377) * x \text{ g} \quad \rightarrow x = 0.208 * 10^{-3} \text{ mol}$$

Επομένως, $0.208 \text{ mmol} * 104.15 \text{ g/mol} = 21.67 \text{ mg St}$, $21.67 \text{ mg} / 0.909 \text{ mg/}\mu\text{L} = 23.8 \mu\text{L}$

$0.208 \text{ mmol} * 377 \text{ g/mol} = 78.35 \text{ mg MASTFSIK}$

Παράλληλα, η ποσότητα LiCl που απαιτήθηκε για την ανταλλαγή ιόντος υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση ως εξής:

Για 78.35 mg MASTFSIK:

$$78.35 * 10^{-3} \text{ g} / 377 \text{ g/mol} = 0.208 \text{ mmol MASTFSIK}$$

Επομένως, το διάλυμα της μεμβράνης έχει συγκέντρωση 0.208 mmol MASTFSIK / 15 mL DMSO = 0.0139 M

Ίδια συγκέντρωση πρέπει να υπάρχει και στο εξωτερικό διάλυμα, ώστε να λάβει χώρα η διαπίδυση. Συνεπώς, $C(\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}) = 0.0139 \text{ M}$ στα 500 mL H_2O , άρα $0.0139 \text{ M} * 0.5 \text{ mL} = 0.00695 \text{ mol LiCl}$ απαιτούνται, δηλαδή $0.00695 \text{ mol} * 42.394 \text{ g/mol} = 0.295 \text{ g LiCl}$

Άρα η δεκαπλάσια περίσσεια που χρησιμοποιείται αντιστοιχεί σε 2.95 g LiCl ~3 g. Επομένως, 1 g LiCl σε κάθε αλλαγή νερού (500 mL).

Στη συνέχεια διεξάχθηκε μια σειρά πειραμάτων με συγκέντρωση 6.25% (400 μL DMF/25 mg PEO-NMP) ως προς μακροαπαρχητή όπου μεταβάλλονται οι ώρες πολυμερισμού των διαλυμάτων ίδιας σύστασης μονομερών. Τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν με τις παρακάτω ποσότητες ενώ συνθήκες και η πορεία σύνθεσης είναι αυτή που περιγράφεται παραπάνω.

Οι υπολογισμοί στα πειράματα αυτά έγιναν βάσει των επιθυμητών προς εισαγωγή μονομερικών μονάδων σε κάθε αλυσίδα. Στόχος ήταν οι μονάδες συνολικά να ήταν 100, όπως 105 οι μονάδες του πολυαιθυλενοξειδίου του μακροαπαρχητή ώστε οι δυο συστάδες του τελικού προϊόντος να έχουν ίδιο μήκος.

Πιο συγκεκριμένα, οι υπολογισμοί έγιναν ως εξής:

$$40 \text{ μονάδες MASTFSIK} = 40 * 377 \text{ g/mol} = 15.080 \text{ g/mol}$$

$$15.080 = x \text{ g MASTFSIK} / 0.0054 \text{ mmol PEO-NMP}$$

$$x = 81.4 \text{ mg MASTFSIK}$$

40 μονάδες St= 40*104.15 g/mol=4.166 g/mol

4.166= γ g St/0.0054 mmol PEO-NMP

γ=22.49 mg, 22.49mg/0.909 mg/μL=24.74 μL St

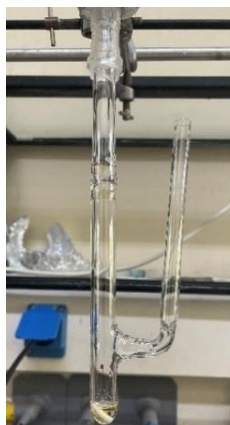
Πίνακας 2. Πίνακας απόδοσης σε βάρος της σειράς πολυμερισμών με διαφορά ώρας.

Πείραμα	PEO-NMP (*10 ⁻³ mol)	MASTFSIK (*10 ⁻³ mol)	Styrene (*10 ⁻³ mol)	C % (mg l/μL DMF) ^a	Polymerization time (hours)	Απόδοση (*10 ⁻³ g)
1	0.0054	0.212	0.218	6.25	2	52
2	0.0054	0.212	0.218	6.25	4	16
3	0.0054	0.212	0.218	6.25	5.5	18
4	0.0054	0.212	0.218	6.25	7	60
5	0.0054	0.212	0.218	6.25	8.5	49
6	0.0054	0.212	0.218	6.25	10	60

Όπου a: ως l αναφέρεται για συντομία ο μακροαπαρχητής PEO-NMP.

11.3 Σύνθεση αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου με δικτυωμένο πυρήνα DVB

Πρώτο βήμα της σύνθεσης του αστεριού πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα DVB, είναι η αντίδραση σχηματισμού του πυρήνα με συνδυασμό της προσέγγισης "arm-first" και χρήση διδραστικού μονομερούς. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίζονται 0,73 g, 0.158 mmol methyl(2,2,5-Trimethyl-3-(benzylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane)-poly(ethylene Glycol), μακροαπαρχητή PEO με ακραία ομάδα TIPNO, και τοποθετούνται σε συσκευή πολυμερισμού κατάλληλα διαμορφωμένη με υαλουργία. Στη συνέχεια, αποστάζονται και τοποθετούνται στη συσκευή του πολυμερισμού 1.9 mL DMF. Από το DVB, το οποίο έχει περαστεί από στήλη κατακράτησης παρεμποδιστών, λαμβάνονται 227 μL, 1.59 mmol με ηλεκτρονική πιπέτα και προστίθενται στο διάλυμα της συσκευής, με την αναλογία των αντιδραστηρίων να είναι 6:1 για DVB:μακροαπαρχητή αντίστοιχα. Βάζουμε ένα μικρό αναδευτήρα από Teflon και η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού για απαέρωση. (12)



Εικόνα 49. Συσκευή πολυμερισμού-σηματισμού αστεροειδούς απαρχητή πολυαιθυλοξειδίου με πυρήνα DVB.

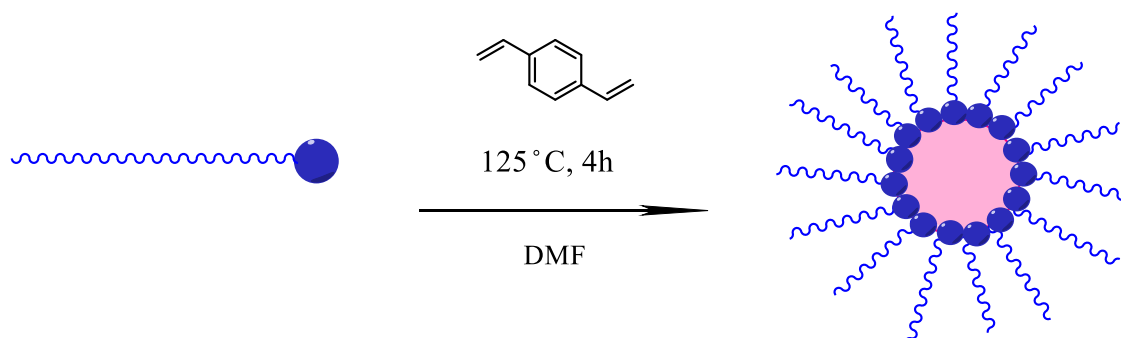
Εκτελούνται 4 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης υπό κενό και η συσκευή σφραγίζεται με θέρμανση υπό φλόγα πυρσού (υαλουργικό κόψιμο). Τοποθετείται σε ελαιόλουτρο θερμοστατημένο στους 125 °C για 4 ώρες όπου λαμβάνει χώρα ο NMP. Το προκύπτον προϊόν αραιώνεται με ποσότητα μεθανόλης, μεταφέρεται σε φιάλη και συμπυκνώνονται στη γραμμή οι διαλύτες και το εναπομείναν διβινυλοβενζόλιο. Ακολουθεί διάλυση του προϊόντος σε χλωροφόρμιο, δημιουργείται διάλυμα 2% w/v (37 mL χλωροφορμίου χρησιμοποιήθηκαν) και κλασματοποίηση με χρήση επτανίου ως κακό διαλύτη σε ποσότητα 110 mL. Η κλασματοποίηση έλαβε χώρα σε διαχωριστική χοάνη και αφέθηκε overnight ώστε να διαχωριστούν οι στιβάδες με τα διαφορετικά προϊόντα (Εικόνα 50).



Εικόνα 50. Κλασματοποίηση του μείγματος προϊόντων του πολυμερισμού.

Συλλέχθηκε η κάτω φάση, εκτελέστηκε δεύτερη κλασματοποίηση με προσθήκη κακού διαλύτη (25 mL) στη χοάνη και συλλέχθηκε η δεύτερη κάτω φάση πάλι μετά από μια μέρα. Τα δυο προϊόντα που συλλέχθηκαν ενώθηκαν, προστέθηκε 1 mL χλωροφορμίου και το τελικό αστέρι καταβυθίστηκε σε 150 mL επτανίου. Αφέθηκε για

για μια μέρα στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ακολούθησε συμπύκνωση του επτανίου στη γραμμή κενού και δεύτερη καταβύθιση με 3 mL χλωροφορμίου σε 300 mL επτάνιο. Αφέθηκε για 1 ώρα στους $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, διηθήθηκε με χρήση υδρόφοβου φίλτρου σε Buchner και στεγνώθηκε στο φούρνο κενού. Ζυγίστηκαν τελικώς 162 mg (απόδοση 22%) λευκού στερεού αστεροειδούς απαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα δικτυωμένου DVB.



Εικόνα 51. Σύνθεση αστεροειδούς πολυδραστικού απαρχητή $(\text{PEO})_n(\text{PDVB})_m$.

Αξιοσημείωτες παρατηρήσεις:

- Δυσκολία διάλυσης του μακροαπαρχητή στο DMF και χρήση ελαφριάς θέρμανσης.
- Η υποκίτρινη χροιά του διαλύματος πριν και μετά τον πολυμερισμό οφείλεται στο μακροαπαρχητή.
- Κατά τη διάρκεια των 4 ωρών του πολυμερισμού η θερμοκρασία ήταν κυρίως $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ αλλά κάποιες στιγμές αυξήθηκε στους $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Για τη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε διβινυλοβενζόλιο με 60% καθαρότητα, επομένως, το ποσοστό του ενεργού μονομερούς cross-linker υπολογίστηκε βάσει των δεδομένων του πειράματος (12) στην ανάλογη περίσσεια, ώστε να δημιουργείται ένας “ευρύχωρος” πυρήνας.

11.4 Σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών $(\text{PEO})_{22}\text{P}(\text{DVB})\text{P}(\text{St-co-MASTFSiLi})$

Η σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών έγινε με χρήση της τεχνικής “arm-first” με μακροαπαρχητή και cross-linker DVB και από τον πυρήνα εκκίνησε η σύνθεση της δεύτερης συστάδας (“in-out”).

Σε μια συσκευή κατάλληλα υαλοργημένη (Εικόνα 49) ζυγίζονται 15 mg αστεροειδούς απαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου, εκ των οποίων τα 12.58 mg, 0.00272 mmol αποτελούν τον ενεργό απαρχητή (τα υπόλοιπα συνιστούν τον πυρήνα δικτυωμένου DVB) και 405 μL απεσταγμένου DMF. Στη συνέχεια, ζυγίζονται στο

θάλαμο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και προστίθενται στο διάλυμα 52 mg, 0.137 mmol MASTFSIK. Τέλος, προστίθενται 16 μ L, 0.139 mmol στυρενίου, St και η συσκευή προσαρμόζεται άμεσα στη γραμμή (προς αποφυγή αλλοίωσης της σύστασης καθώς το στυρένιο είναι πτητικό). Εκτελούνται 4 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης και στη συνέχεια σφραγίζεται υπό κενό.

Στη συνέχεια, η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο και αφήνεται για πολυμερισμό στους 125 °C για 3 ώρες, όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ρίζες ενεργοποιούνται και ξεκινά ο πολυμερισμός. Τερματισμός επέρχεται με τη ψύξη της συσκευής υπό ροή νερού βρύσης, οπότε και απενεργοποιούνται οι ενεργές ρίζες. Λαμβάνεται δείγμα $^1\text{H-NMR}$ κατευθείαν μετά τον τερματισμό του πολυμερισμού ώστε να μην αλλοιωθεί η σύσταση του δείγματος.

Αντίδραση αντικατάστασης αντισταθμιστικού ιόντος:

Το προϊόν του πολυμερισμού παραλαμβάνεται από τη συσκευή με χρήση νερού milli-Q και τοποθετείται σε φιάλη. Ακολουθεί συμπύκνωση στη γραμμή προς απομάκρυνση του εναπομείναντος μονομερούς στυρενίου και των διαλυτών DMF και νερό. Το προϊόν διαλύεται σε 15 mL διμεθυλοσουλφοξειδίου, DMSO και τοποθετείται σε μεμβράνη διαπίδωσης 3.5 kDa. Η μεμβράνη σφραγίζεται καλά και εισάγεται σε ποτήρι ζέσεως με υδατικό διάλυμα χλωριούχου λιθίου, LiCl (0.7 g, 0.0165 mmol LiCl σε 500 mL νερό απιονισμένο) ώστε να γίνει η ιοανταλλαγή των K με Li και ταυτόχρονα απομακρύνεται μέσω της μεμβράνης το εναπομείναν μονομερές MASTFSIK. Ακολουθούν τρεις αλλαγές νερού ίδιας συγκέντρωσης και την επόμενη μέρα, το προϊόν της μεμβράνης στεγνώνεται με λυοφιλιωτή. Ζυγίστηκαν 30 mg καθαρού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς.

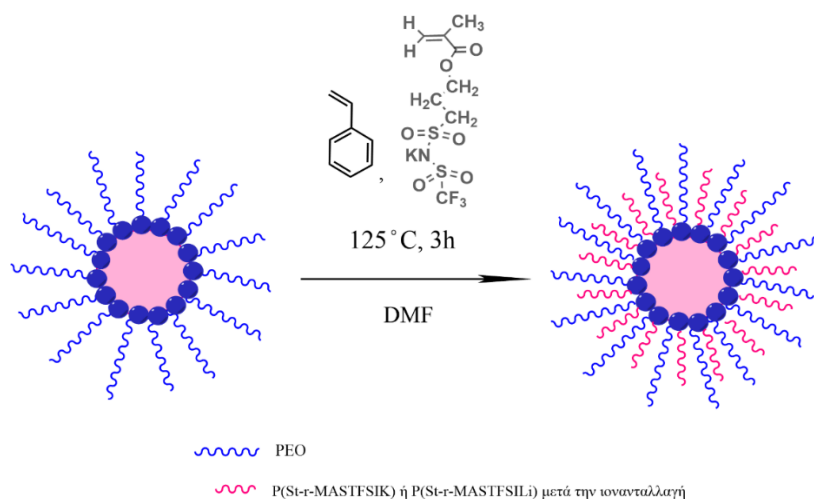
Όμοια πορεία σύνθεσης έλαβε χώρα για τα υπόλοιπα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή με τις ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν να αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πειράματα με συγκέντρωση 3.7% ως προς τον αστεροειδή απαρχητή όπου μεταβάλλεται η σύσταση των δύο μονομερών στα διαλύματα ίδιων χρόνων πολυμερισμού:

Πίνακας 3. Ποσότητες αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στη σειρά πολυμερισμών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών.

St-MASTFSIK (units %)	Styrene (* 10^{-6} L)	Styrene (* 10^{-3} mol)	MASTFSIK (* 10^{-3} g)	MASTFSIK (* 10^{-3} mol)	DMF (* 10^{-6} L)	Απόδοση (* 10^{-3} g)
30-70	10	0.087	72	0.190	405	23
40-60	12.5	0.108	62	0.164	405	18
50-50	16	0.139	52	0.138	405	30
60-40	19	0.163	41	0.108	405	10
70-30	22	0.192	31	0.082	405	10

Οι ποσότητες των μονομερών που προστέθηκαν υπολογίστηκαν βάσει μονάδων, προσθέτοντας δηλαδή 100 μονομερικές μονάδες με τις αναλογίες που αναφέρονται παραπάνω.



Εικόνα 52. Σχεδιάγραμμα σύνθεσης μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών με κλάδους PEO και P(St-*co*-MASTFSiLi) και πυρήνα δικτυωμένο DVB.

11.5 Σύνθεση αστεροειδούς πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.

Η σύνθεση του αστεροειδούς πολυμερούς πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD βασίστηκε στην προσέγγιση "core-first". Δηλαδή, πρώτο βήμα της σύνθεσης αποτέλεσε ο σχηματισμός ενός πολυδραστικού κυκλικού απαρχητή με τροποποίηση των άκρων της β-κυκλοδεξτρίνης στις θέσεις των υδροξυλοομάδων της. Ακολούθησε τεχνική "grafting-from" καθώς ο πολυμερισμός εκκινήθηκε από τα προσδεδεμένα ενεργά κέντρα-ρίζες TIPNO στις κατάλληλες συνθήκες.

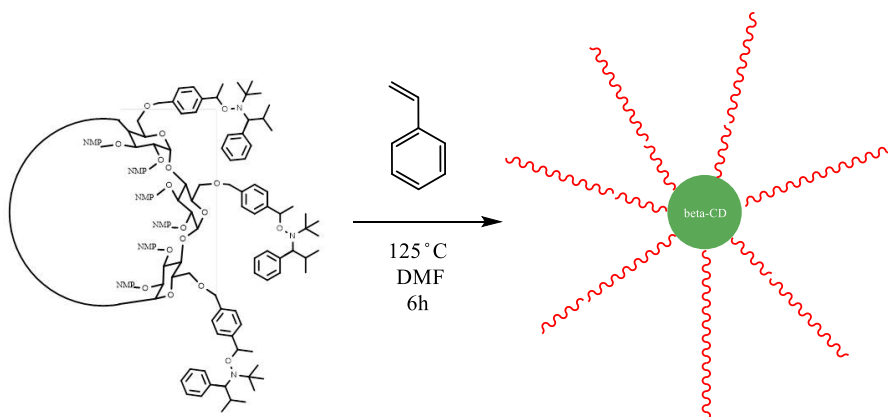
Σε μια συσκευή πολυμερισμού ζυγίζονται 10 mg στερεής β-κυκλοδεξτρίνης και προστίθενται 2.5 mL DMF (Συγκέντρωση 8.5% ως προς το στυρένιο που θα χρησιμοποιηθεί) και με χρήση ελαφριάς θέρμανσης και ανάδευσης επιδιαλυτώνεται η β-CD στο διαλύτη. Τέλος, προστίθενται 230 μL, 1.97 mmol και η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού, όπου εκτελούνται 4 κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-επανυγροποίησης και στη συνέχεια σφραγίζεται υπό κενό. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο και αφήνεται για πολυμερισμό στους 125 °C για 6 ώρες, όπου με την αύξηση της θερμοκρασίας οι ρίζες ενεργοποιούνται και ξεκινά ο πολυμερισμός. Ως αποτέλεσμα, ο τερματισμός επέρχεται με την ψύξη της συσκευής υπό ροή νερού βρύσης, οπότε και απενεργοποιούνται οι ενεργές ρίζες.

Λαμβάνεται δείγμα ¹H-NMR κατευθείαν μετά τον τερματισμό του πολυμερισμού ώστε να μην αλλοιωθεί η σύσταση του δείγματος. Το προϊόν του πολυμερισμού παραλαμβάνεται από τη συσκευή με χρήση διαλύτη THF και ακολουθεί συμπύκνωση στη γραμμή προς απομάκρυνση του εναπομείναντος μονομερούς στυρενίου και των διαλυτών. Τέλος, διαλύεται σε 2 mL THF, καταβυθίζεται σε 20 mL μεθανόλη και στεγνώνεται στο φούρνο κενού. Ζυγίστηκαν 20 mg αστεροειδούς πολυστυρενίου με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης.

Ομοίως συντέθηκαν και τα υπόλοιπα αστέρια με τις ποσότητες που αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα, με κοινές συνθήκες και ώρες πολυμερισμού και διαφορά μόνο ως προς τη συγκέντρωση του διαλύματος ως προς στυρένιο.

Πίνακας 4. Πίνακας αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα σύνθεσης αστεριών PS β-CD core.

Συγκέντρωση ως προς St	Styrene (*10 ⁻⁶ L)	Styrene (*10 ⁻³ mol)	DMF (*10 ⁻³ L)	Απόδοση (*10 ⁻³ g)	Ποσότητα β-CD (*10 ⁻³ g)
20%	113	0.986	0.5	20	5
8.5%	230	2.001	2.5	20	10
5%	230	2.001	4.2	35	10
3%	230	2.001	7	20	10



Εικόνα 53. Σχεδιάγραμμα σύνθεσης αστεριών πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

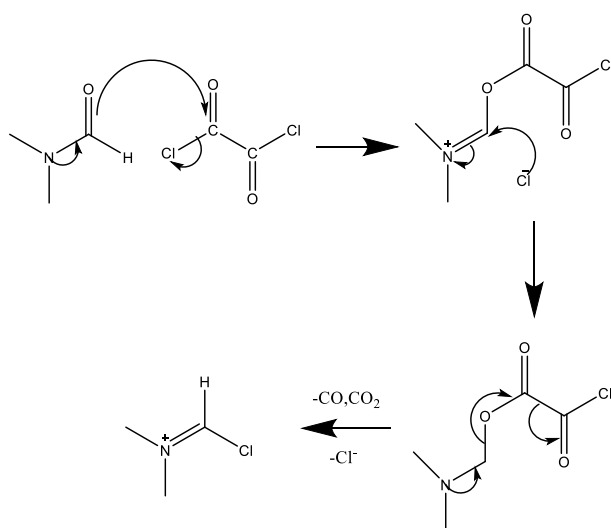
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Χαρακτηρισμός και αποτελέσματα

12.1 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μονομερούς 3-σουλφονυλ(τριφθουρομεθανοσουλφονυλ) ιμιδοπροπυλμεθακρυλικού καλίου

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 Phap (69) με κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις. Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 42%, γεγονός που συμφωνεί με την απόδοση που επιτυγχάνεται στην πηγή που αναφέρεται παραπάνω.

Στη συνέχεια, παρατίθενται πληροφορίες που αφορούν στα διάφορα στάδια σύνθεσης του μονομερούς καθώς και πληροφορίες που πιστοποιούν την καθαρότητα του. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$.

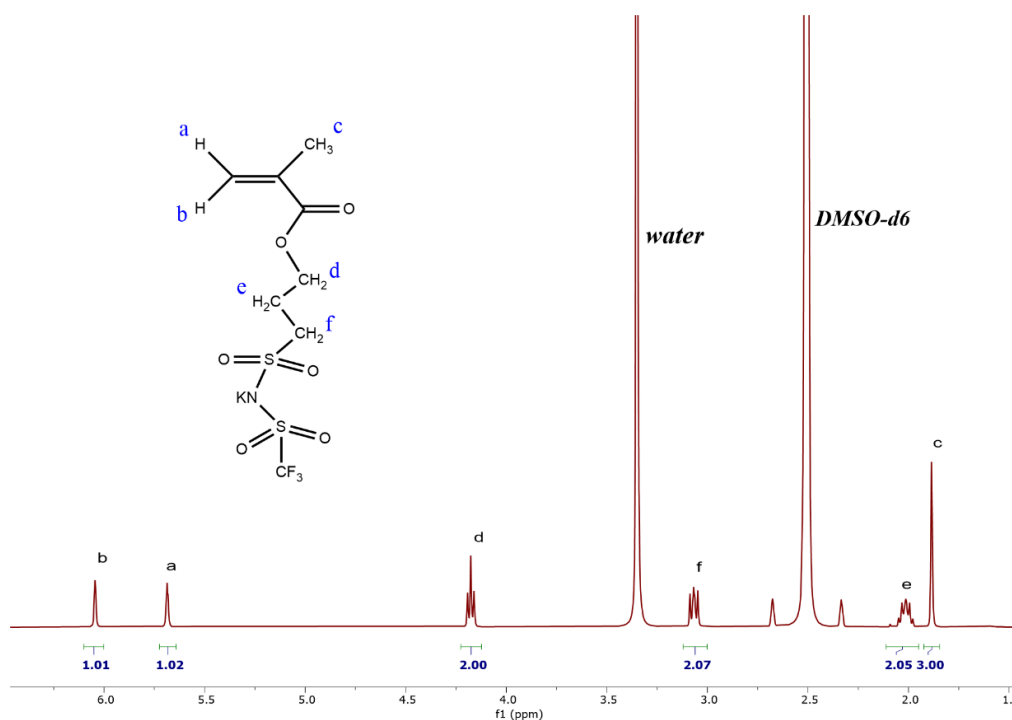
Στο σχήμα της Εικόνας 41 του πειραματικού μέρους φαίνονται όλες οι αντιδράσεις που ακολουθήθηκαν για τη σύνθεση του μονομερούς. Όπως αναφέρθηκε στο πειραματικό κομμάτι, πρώτο βήμα είναι ο σχηματισμός του αντιδραστήριου Vielsmeier-Haack μέσω της αντίδρασης του διμεθυλοφορμαμίδιου με το οξαλόυλο χλωρίδιο σύμφωνα με το μηχανισμό της παρακάτω εικόνας.



Εικόνα 54. Μηχανισμός σύνθεσης αντιδραστήριου Vielsmeier-Haack.

Εκτός των πολλών άλλων χρήσιμων αντιδράσεων το αντιδραστήριο Vielsmer-Haack χρησιμοποιείται και ως παράγοντας χλωρίωσης. Στο αμέσως επόμενο βήμα το τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$) ως ισχυρό πυρηνόφιλο προσβάλλει το χλωρίδιο. Κατά την αντίδραση απελευθερώνεται αέριο υδροχλώριο (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 (K_2CO_3) σχηματίζει το επιθυμητό μονομερές απομακρύνοντας την αμίνη.

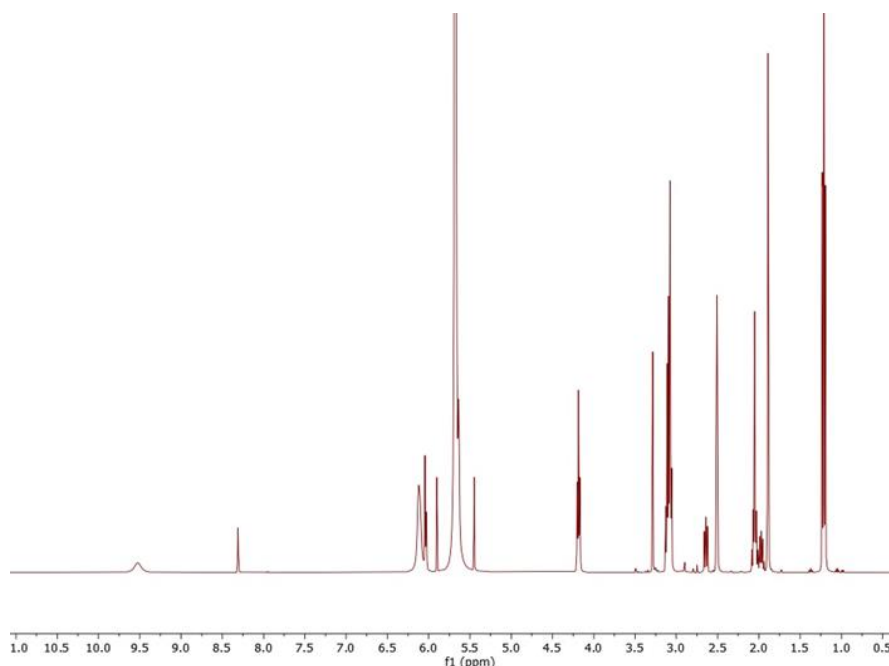
Το φάσμα του $^1\text{H-NMR}$ εμφανίζει κορυφές στα 6.04 ppm ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 1H), 5.68 ppm ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 1H), 4.18 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$, t, 2H), 3.06 ppm ($-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$, t, 2H), 2.01 ppm ($-\text{CH}_2-$, m, 2H), 1.89 ppm ($-\text{CH}_3$, s, 3H) με την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



Εικόνα 55. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d_6 .

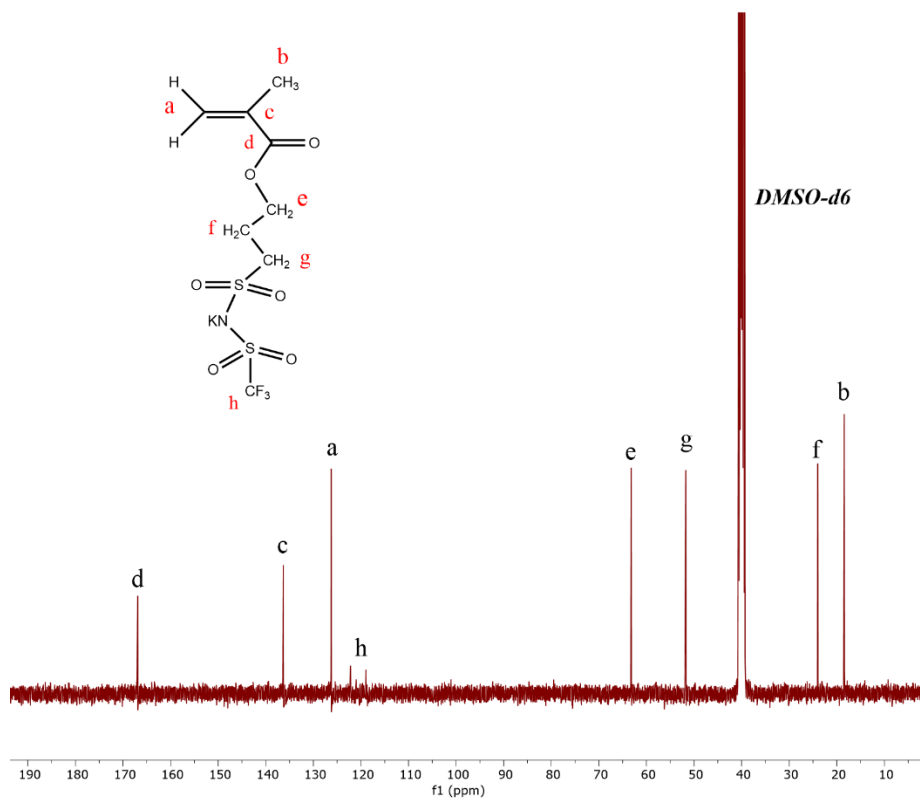
Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αρχικού άλατος μοιάζει αρκετά με αυτό του επιθυμητού μονομερούς. Μόνη εμφανής διαφορά είναι η κορυφή του μεθυλενίου που είναι συνδεδεμένο με το θείο ($-\text{CH}_2-\text{SO}_2-$). Τα υδρογόνα του μεθυλενίου δίνουν στο μονομερές κορυφή στα 3.06 ppm ενώ για το 3-σουλφοπροπυλμεθακρυλικό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

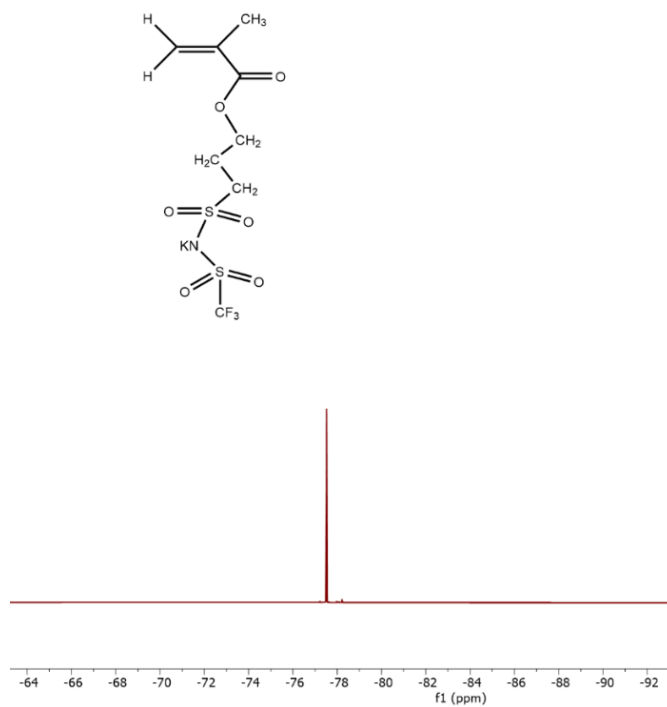


Εικόνα 56. Φάσμα 1H -NMR μονομερούς πριν την προσθήκη καλίου και τον καθαρισμό σε $DMSO-d_6$.

Για σύγκριση παρατίθεται το φάσμα 1H -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 57. Φάσμα ^{13}C -NMR μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d_6 .



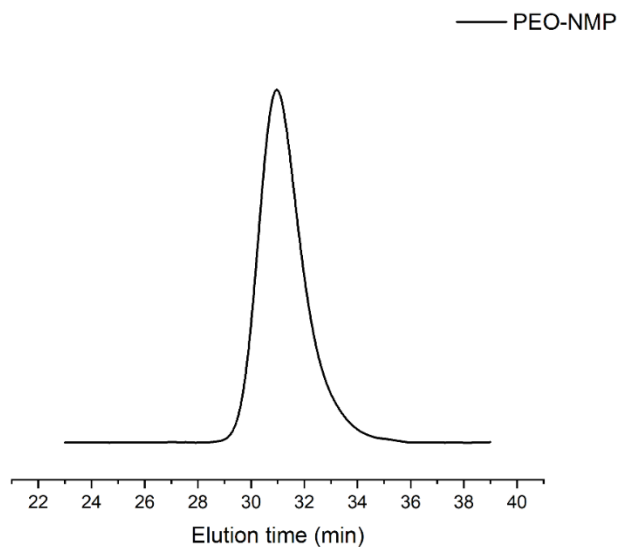
Εικόνα 58. Φάσμα ^{19}F -NMR μονομερούς MASTFSIK σε DMSO-d_6 .

Επιπλέον το ^{13}C -NMR και ^{19}F -NMR επιβεβαιώνουν την προσθήκη του τριφθορομεθανοσουλφοναμιδίου καθώς η $-\text{CF}_3$ έχει κορυφή και στα δύο φάσματα NMR. Το ^{13}C -NMR επιβεβαιώνει επίσης την απομάκρυνση της περίσσειας K_2CO_3 το οποίο δίνει σήμα στα 170 ppm.

Το τριφθορομεθανοσουλφοναμίδιο έχει κορυφή στο ^{19}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.

12.2 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μακροαπαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου

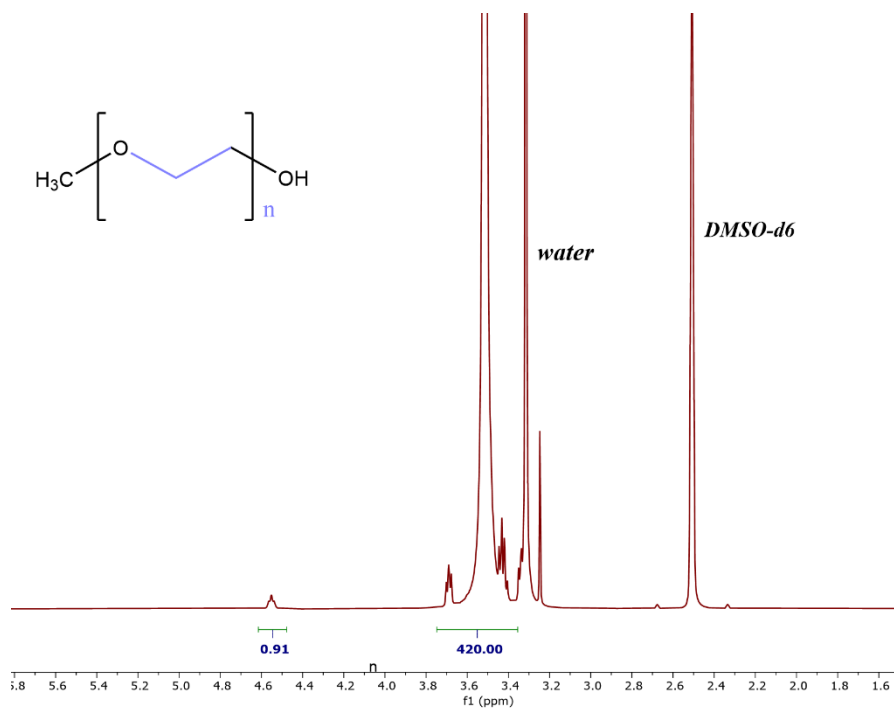
Η σύνθεση του μακροαπαρχητή methyl(2,2,5-Trimethyl-3-(benzylethoxy)-4-phenyl-3-azahexane)-poly(ethylene Glycol) (για συντομία θα αναφέρεται ως PEO-NMP) πραγματοποιήθηκε με επιτυχία με εφαρμογή της αντίδρασης αιθεροποίησης Williamson της πειραματικής πορείας που αναφέρεται στην αναφορά (70) και οι καθαρισμοί που ακολουθήθηκαν συνέβαλαν στην εξασφάλιση της καθαρότητας του προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του συστήματος καταβύθισης διχλωρομεθάνιο/διαιθυλαιθέρα επέφερε το διαχωρισμό των δύο απαρχητών NMP-Cl (συντομογραφία του N-tert-Butyl-O-[1-[4-(chloromethyl)phenyl]ethyl]-N-(2-methyl-1-phenylpropyl)hydroxylamine) και του υποκατεστημένου στη θέση της ομάδας OH, PEO-NMP, αφού στο διαιθυλαιθέρα διαλύεται εκλεκτικά ο χλωριωμένος μόνο απαρχητής. Ακόμα, η καθαρότητα του προϊόντος εξασφαλίστηκε με διαπίδυση, με χρήση μεμβράνης 1 kDa και εξωτερικό διάλυμα νερού milli-Q, κατά την οποία το επιθυμητό προϊόν διαχωρίστηκε από τα παραγώμενα άλατα της αντίδρασης Williamson. Τέλος, η αντίδραση υποκατάστασης της υδροξυλομάδας έγινε εξ'ολοκλήρου σε όλη την ποσότητα του πολυαιθυλενοξειδίου, κάτι που αποδεικνύεται παρακάτω, ενώ η απόδοση της αντίδρασης ήταν 80%, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται σε απώλειες στα στάδια του καθαρισμού του προϊόντος.



Εικόνα 59. Χρωματογράφημα GPC/SEC σε διαλύτη DMF του μακροαπαρχητή PEO-NMP.

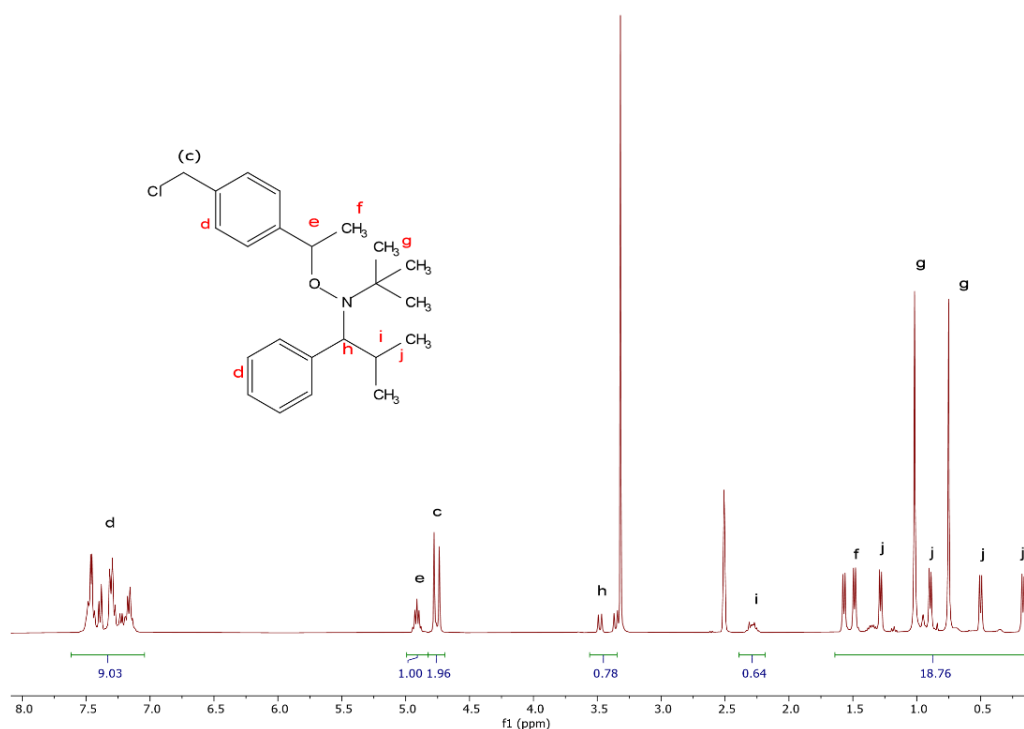
Στο παραπάνω χρωματογράφημα GPC/SEC σε διαλύτη DMF παρατηρείται η έκλυση του μακροαπαρχητή μεταξύ 29-35 min και μέσω βαθμονόμησης με πρότυπα PEO λήφθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά:

$M_n=4.6$ kDa, $D=1.05$



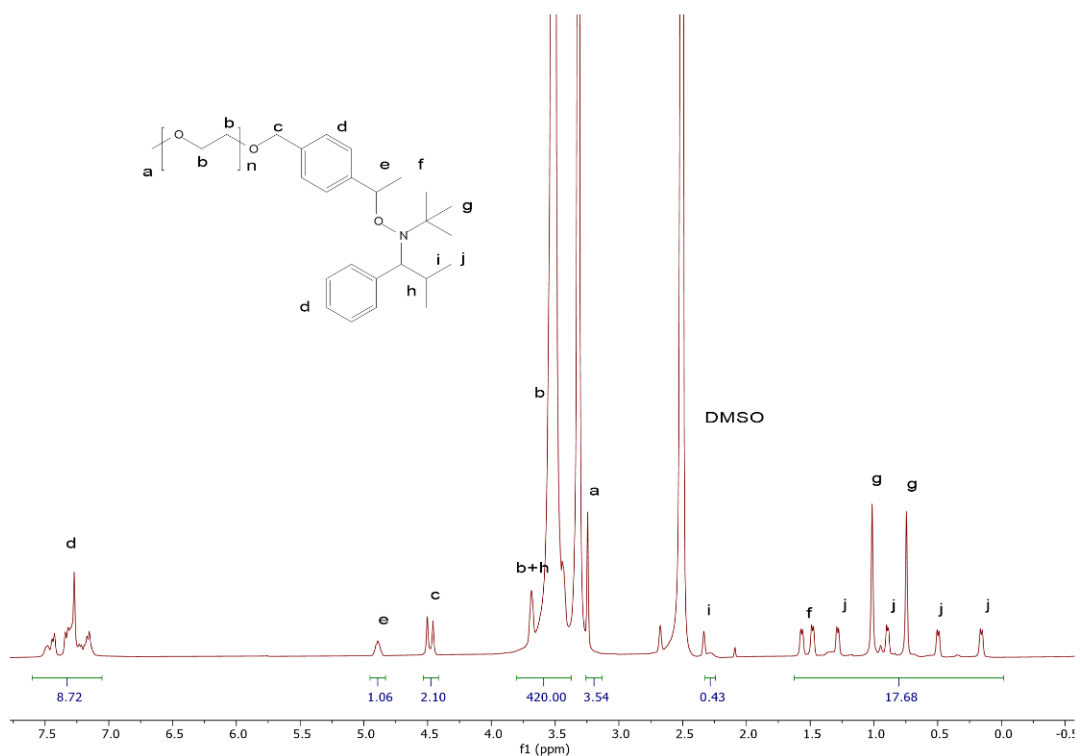
Εικόνα 60. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ PEO-OH σε DMSO-d6.

Σε πολυαιθυλενοξειδίο 5.000 g/mol (Sigma-Aldrich) που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη στη σύνθεση του μακροαπαρχητή, έγινε μελέτη $^1\text{H-NMR}$ με σκοπό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος, M_n , της αλυσίδας. Ολοκληρώνοντας ως $I=1$ την κορυφή του ενός H της υδρόξυλο ομάδας στην άκρη της αλυσίδας στα 4.55 ppm, διαπιστώνεται ότι η ολοκλήρωση της περιοχής των πρωτονίων των μονάδων αιθυλενοξειδίου στα 3.4-3.7 ppm είναι $I=420$. Επομένως, πρόκειται για 420 πρωτόνια πολυαιθυλενοξειδίου. Σε κάθε μονομερική μονάδα αιθυλενοξειδίου αντιστοιχούν 4 πρωτόνια. Επομένως, $420/4=105$ μονάδες αιθυλενοξειδίου συνιστούν την αλυσίδα. Συνεπώς, $105 \cdot 44.05 \text{ g/mol} = 4.625,25 \text{ g/mol}$ είναι το μοριακό βάρος της αλυσίδας PEO από την οποία ξεκίνησε η σύνθεση του μακροαπαρχητή. Ο αριθμός των πρωτονίων ταυτοποιήθηκε ολοκληρώνοντας και αντιστρόφως, όπως παρουσιάζεται στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της παραπάνω εικόνας.



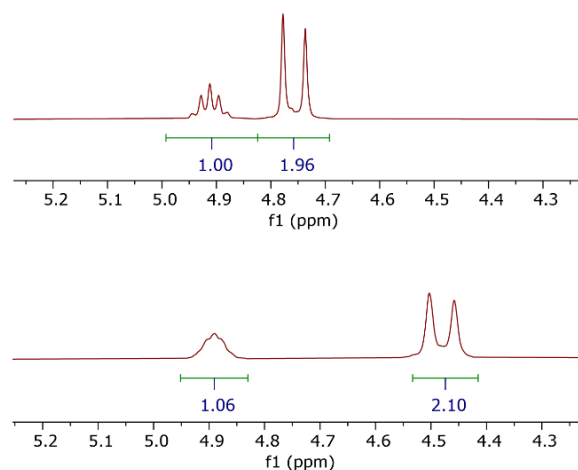
Εικόνα 61. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ NMP-Cl σε DMSO-d6.

Στην παραπάνω εικόνα παρατίθεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του NMP-Cl και αναδεικνύονται οι κορυφές των πρωτονίων c-j στις αντίστοιχες θέσεις τους σε δευτεριωμένο διαλύτη DMSO-d6. Συγκεκριμένα, τα H_c αντιστοιχούν στη διπλή κορυφή στα 4.75 ppm, τα αρωματικά H_d στην πολλαπλή κορυφή στα 7.1-7.6 ppm, τα H_e στην τριπλή κορυφή στα 4.8-4.9 ppm, τα H_f , H_g , H_j στα 0-1.6 ppm, ενώ τα H_h και H_i στις διπλές κορυφές στα 3.4 και 2.3 ppm αντίστοιχα.



Εικόνα 62. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μακροαπαρχητή PEO-NMP σε DMSO-d_6 .

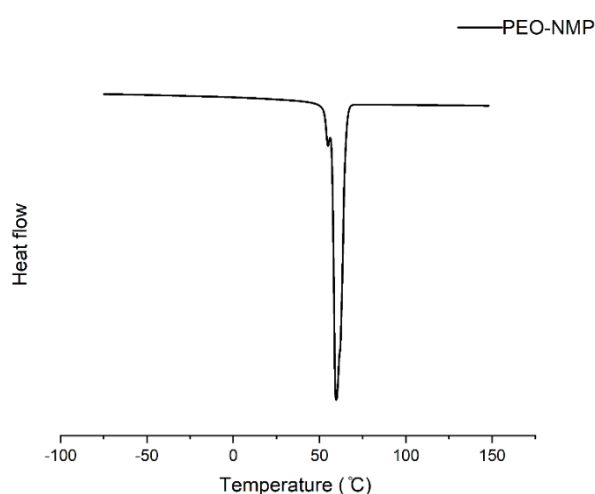
Στο παραπάνω φάσμα διακρίνουμε τις κορυφές των υδρογόνων που φέρει η ομάδα του πρώην χλωριωμένου απαρχητή με μόνη διαφορά τη χημική μετατόπιση που υφίστανται τα H_c που από τα 4.7-4.8 ppm μετατοπίζονται στα 4.4-4.5 ppm γεγονός που αποδεικνύει το σχηματισμό του επιθυμητού αιθέρα (Εικόνα 63). (70)



Εικόνα 63. Χημική μετατόπιση πριν και μετά την αιθεροποίηση.

Για τον υπολογισμό του βαθμού υποκατάστασης της ομάδας -OH της αλυσίδας πολυαιθυλενοξειδίου και συνεπώς την εξακρίβωση της καθαρότητας του μακροαπαρχητή PEO-NMP χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω συλλογισμός:

Με δεδομένο ότι στα 7.1-7.6 ppm η κορυφή στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ αντιστοιχεί μόνο στα εννέα αρωματικά πρωτόνια του NMP-CI θέτουμε ως ολοκλήρωση $I=9$ το εμβαδόν αυτής της περιοχής. Στη συνέχεια, ολοκληρώνουμε την περιοχή στα 3.4-3.7 ppm, όπου από τη βιβλιογραφία εμφανίζονται τα πρωτόνια του πολυαιθυλενοξειδίου, και η ολοκλήρωση είναι 420. Αυτό αποδεικνύει πως η αντίδραση υποκατάστασης έλαβε χώρα σε κάθε ομάδα OH της αρχικής αλυσίδας PEO-OH, καθώς σε κάθε 420 πρωτόνια πολυαιθυλενοξειδίου της αλυσίδας αντιστοιχεί ένα μόριο απαρχητή NMP που φέρει 9 αρωματικά πρωτόνια.



Εικόνα 64. Θερμιδογράφημα DSC του μακροαπαρχητή PEO-NMP υπό ροή N_2 , με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Από το παραπάνω θερμιδογράφημα προσδιορίστηκε και το ποσοστό της κρυσταλλικότητας του γραμμικού PEO σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H}{f_{PEO} \times \Delta H_c} \times 100$$

Όπου, X_c = το ποσοστό της κρυσταλλικότητας του PEO

ΔH = ενθαλπία τήξης του δείγματος υπολογισμένη από το εμβαδόν της κορυφής

f_{PEO} = κλάσμα μάζας του PEO στο δείγμα

ΔH_c = ενθαλπία τήξης που αντιστοιχεί σε ένα πλήρως κρυσταλλικό δείγμα PEO ($196\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε 89.7% στο μακροαπαρχητή PEO-NMP.

12.3 Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-*b*-PMASTFSIK

Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία πως οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες πρέπει να πληρούν τις εξής προδιαγραφές:

- Αγωγιμότητα Li^+ , που να υπερβαίνει τα $10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να λειτουργεί σωστά.
- Ηλεκτροχημική σταθερότητα, ώστε να καλύπτεται το εύρος τάσης των επιλεγμένων ηλεκτροδίων.
- Χημική σταθερότητα που επηρεάζει την ηλεκτροχημική τους απόδοση.
- Θερμική σταθερότητα, ώστε να μην υφίστανται μεγάλες αλλαγές στο όγκο ή στο σχήμα τους κάτω από τους $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Υψηλός αριθμός μεταφοράς ιόντων λιθίου (LTN).
- Μηχανική σταθερότητα, σημαντική για πρακτικές εφαρμογές και συμβάλει στην αύξηση του χρόνου ζωής της μπαταρίας.

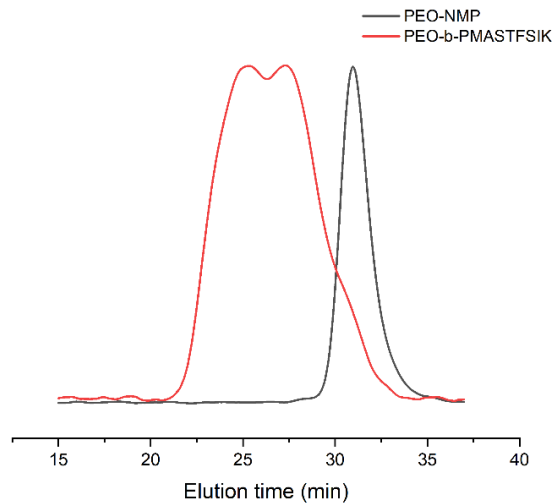
Έτσι ένας πολυμερικός ηλεκτρολύτης πρέπει να αποτελείται από:

- Μια φάση αγώγιμη, στην οποία θα επιτρέπεται η μεταφορά ιόντων λιθίου.
- Μια φάση υαλώδη, η οποία θα προσδίδει στο τελικό πολυμερές τις απαραίτητες μηχανικές ιδιότητες.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως αγώγιμη φάση το πολυαιθυλενοξειδίο, το οποίο είναι αναμειξιμο με άλατα λιθίου και έχει χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κάτι που προωθεί τη μεταφορά φορτίου σε αυτό. Ωστόσο, το πολυαιθυλενοξειδίο εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές σε θερμοκρασία δωματίου, και ως αποτέλεσμα η μεταφορά των ιόντων λιθίου παρεμποδίζεται και η ιοντική αγωγιμότητα μειώνεται. Ενώ ως δεύτερη υαλώδης συστάδα, χρησιμοποιήθηκε η πολυμεθακρυλική συστάδα, ώστε να παρέχει καλές μηχανικές ιδιότητες.

Ο μακροαπαρχητής PEO-NMP χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-*b*-PMASTFSIK, ώστε να μελετηθεί ο ρυθμός εισαγωγής των μεθακρυλικών μονομερικών μονάδων, ο έλεγχος δηλαδή της αγωγιμότητας $r = [\text{Li}^+]/[\text{PEO}]$ στο τελικό προϊόν, αλλά και το ενδεχόμενο σχηματισμού ομοπολυμερικής συστάδας μεθακρυλικού μονομερούς με πολυμερισμό NMP.

Γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία πως τα μεθακρυλικά μονομερή δεν ομοπολυμερίζονται καλά με NMP, καθώς η απουσία αυτό-πολυμερισμού (όπως στα στυρενικά) αυξάνει κατά πολύ τις αντιδράσεις μεταφοράς και συνεπώς τον τερματισμό των αλυσίδων με αποτέλεσμα τον μη ελεγχόμενο πολυμερισμό. Το ίδιο ωστόσο δε συμβαίνει όταν μεταξύ των μεθακρυλικών παρεμβάλλονται τυχαία μονάδες στυρενικών μονομερών, δηλαδή όταν σχηματίζονται τυχαία συμπολυμερή.



Εικόνα 65. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-PMASFISIK και του μακροαπαρχητή.

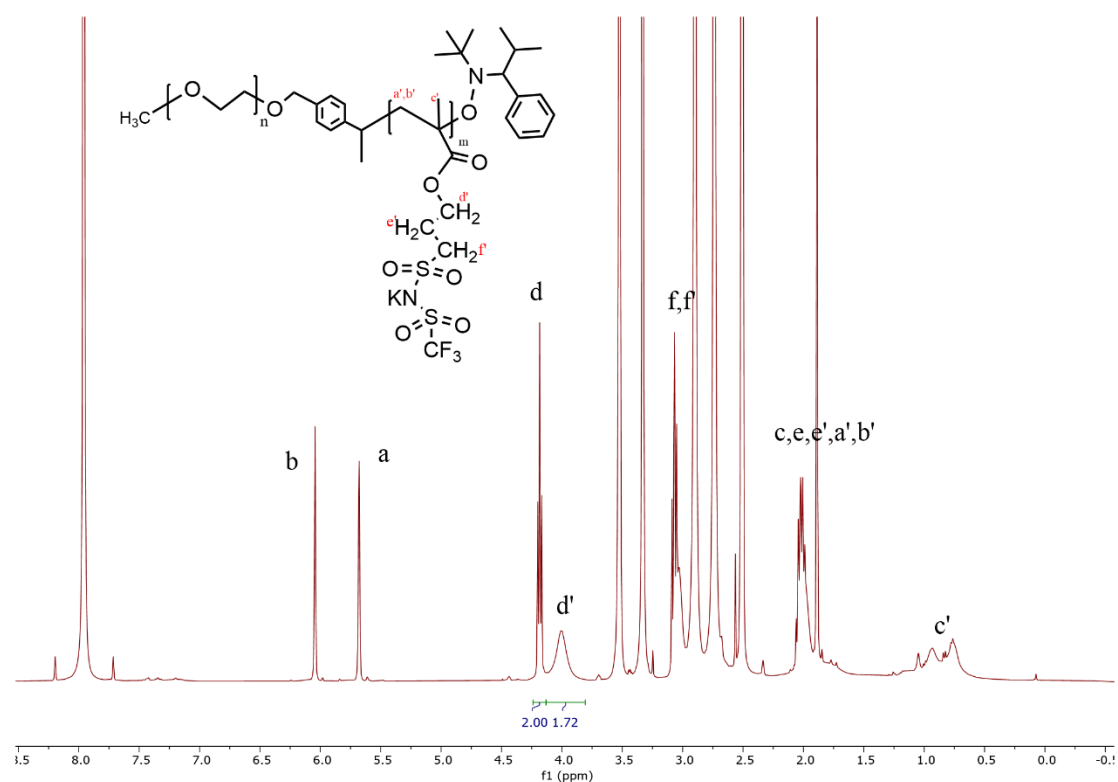
Από το χρωματογράφημα GPC/SEC με καμπύλη βαθμονόμησης προτύπων πολυαιθυλενοξειδίου πήραμε τις εξής πληροφορίες για το δισυσταδικό συμπολυμερές:

$$M_n = 14 \text{ kDa}, \text{Đ} = 2.03$$

Βλέποντας το χρωματογράφημα GPC/SEC της παραπάνω εικόνας διακρίνεται μια τριμοριακή κορυφή, επομένως υφίστανται τρία διαφορετικά προϊόντα. Στα δεξιά της κορυφής, στα μικρά δηλαδή μοριακά βάρη, παρουσιάζεται ένας "ώμος" που συμπίπτει με την κορυφή του μακροαπαρχητή, καθώς ένα ποσοστό των αλυσίδων του PEO-NMP δεν εκκίνησε καθόλου τον πολυμερισμό. Στα αριστερά της κορυφής, στα μεγάλα δηλαδή μοριακά βάρη, διακρίνεται ως "ώμος" ο πληθυσμός των αλυσίδων που τερματίστηκαν με συνένωση αλλά και με άλλου είδους τερματισμούς, όπως οι αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου που λαμβάνουν συνήθως χώρα στον ομοπολυμερισμό μεθακρυλικών μονομερών με NMP. Στο κέντρο της κορυφής βρίσκεται το δισυσταδικό συμπολυμερές που προέκυψε από τις αλυσίδες που εκκίνησαν τον πολυμερισμό και φέρουν την ομοπολυμερική μεθακρυλική συστάδα.

Το ενδεχόμενο ύπαρξης μείγματος ομοπολυμερών απορρίπτεται καθώς τα προϊόντα της κορυφής που διακρίνεται δε θα μπορούσαν να είναι προϊόντα αυτό-πολυμερισμού καθώς τα μεθακρυλικά δεν έχουν τη δυνατότητα να αυτό-πολυμερίζονται, γεγονός στο οποίο οφείλεται και η έλλειψη ελέγχου στον ομοπολυμερισμό των μονομερών αυτών με χρήση της τεχνικής NMP. Επίσης, η τριμοριακή κορυφή δε θα μπορούσε να οφείλεται στην έναρξη του πολυμερισμού από οποιοδήποτε άλλο μόριο πέρα από τον PEO-NMP, καθώς ο τελευταίος είχε

πλήρως διαχωριστεί από τον απαρηχτή NMP-Cl σε προηγούμενο στάδιο καθαρισμού με χρήση ειδικού συστήματος διαλυτών για καταβύθιση και διαδικασίας διαπίδυσης.



Εικόνα 66. Φάσμα ¹H-NMR γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς PEO-b-PMASTFSIK σε DMSO-d₆.

Από το φάσμα αυτό θεωρώντας την κορυφή των πρωτονίων d ως I=2, ολοκληρώνουμε την ευρεία πολυμερισμένη των d' πρωτονίων και διαιρούμε το εμβαδόν δια 2 καθώς αντιστοιχεί σε 2 πρωτόνια. Συνεπώς, $1.72/2=0.86$ και $0.86/(1+0.86)=46\%$ το ποσοστό μετατροπής του μονομερούς.

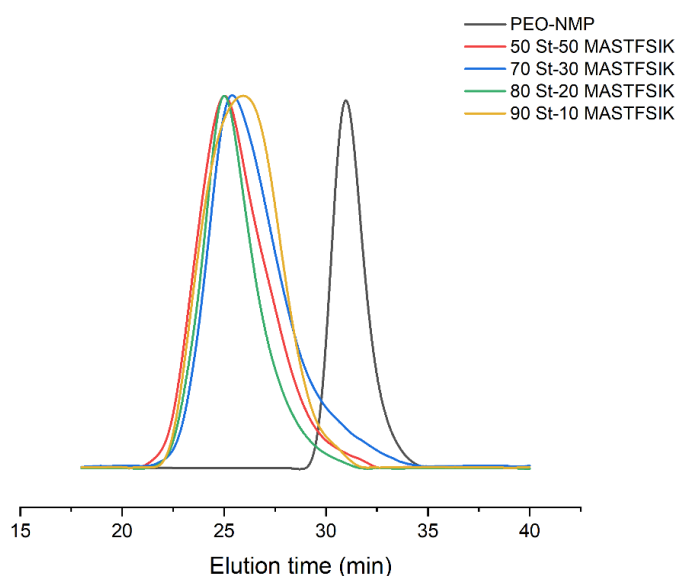
12.4 Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSiLi)

Στην προσπάθεια σύνθεσης πολυμερών με καλύτερες κατανομές μοριακών βαρών και συνεπώς διατήρηση ελέγχου στον πολυμερισμό της δεύτερης συστάδας, επιλέχθηκε η παρεμβολή δομικών μονάδων στυρενίου μεταξύ των μονάδων

MASTFSIK με τυχαία σειρά. Δηλαδή, συντέθηκαν γραμμικά τυχαία συμπολυμερή στυρενίου και μεθακρυλικού άλατος, που όπως έχει αποδειχθεί και στη βιβλιογραφία προσδίδουν έλεγχο στον πολυμερισμό και επομένως καλύτερα καθορισμένες δομές. Ταυτόχρονα, το στυρένιο ως άμορφο υλικό μειώνει το συνολικό ποσοστό της κρυσταλλικότητας του συμπολυμερούς και βελτιώνει τις μηχανικές του ιδιότητες εξαιτίας και της μη αναμειξιμότητάς του με το PEO.

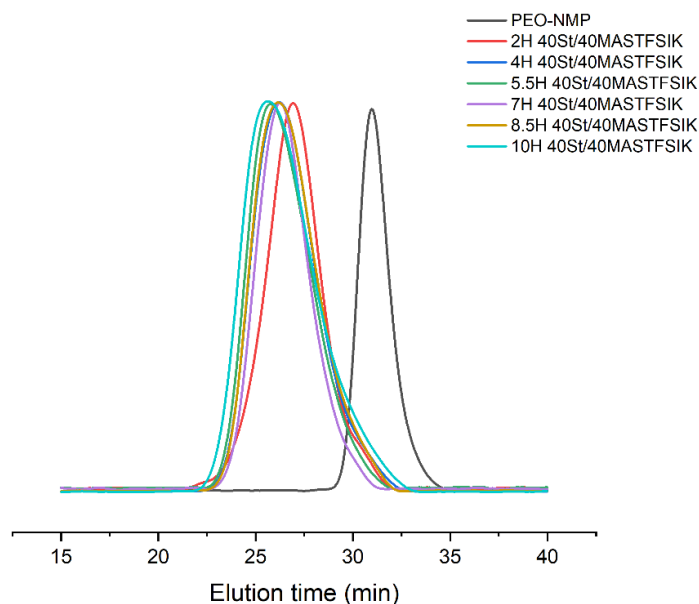
Πλεονέκτημα των Single-ion στερεών πολυμερικών ηλεκτρολυτών είναι ότι κινούνται μόνο τα κατιόντα Li^+ και για το λόγο αυτό ο αριθμός μεταφοράς ιόντων λιθίου είναι εξαιρετικά αυξημένος σε σχέση με τους ηλεκτρολύτες διπλού ιόντος. Παράλληλα, εμποδίζονται μακροπρόθεσμα προβλήματα στις μπαταρίες, όπως βραχυκύκλωμα και καταστροφή της μπαταρίας.

Στην προσπάθεια μείωσης της κρυσταλλικότητας του πολυαιθυλενοξειδίου έγινε μια σειρά πολυμερισμών εκκινούμενων από το μακροαπαρχητή PEO-NMP, όπου διατηρείτο σταθερός ο βαθμός πολυμερισμού και άλλαζε η αναλογία μεταξύ των μονομερών στυρένιο και MASTFSIK στη σύσταση της τυχαίας αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή της σύστασης του τελικού προϊόντος σε μεθακρυλικό αλάτι, αυξάνει την αγωγιμότητα, του προϊόντος καθώς το MASTFSIK είναι αναμειξιμο με το PEO με αποτέλεσμα να αυξάνεται η άμορφη περιοχή του υλικού στην οποία κινούνται τα ιόντα Li^+ . Όμως όσο η συγκέντρωση του άλατος αυξάνεται, όσο δηλαδή περισσότερα τα ιόντα Li^+ τόσο περισσότερες οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων με τις αλυσίδες πολυαιθυλενοξειδίου και τόσο δυσκολότερες οι πλευρικές κινήσεις του συμπολυμερούς, άρα η T_g αυτού αυξάνεται.



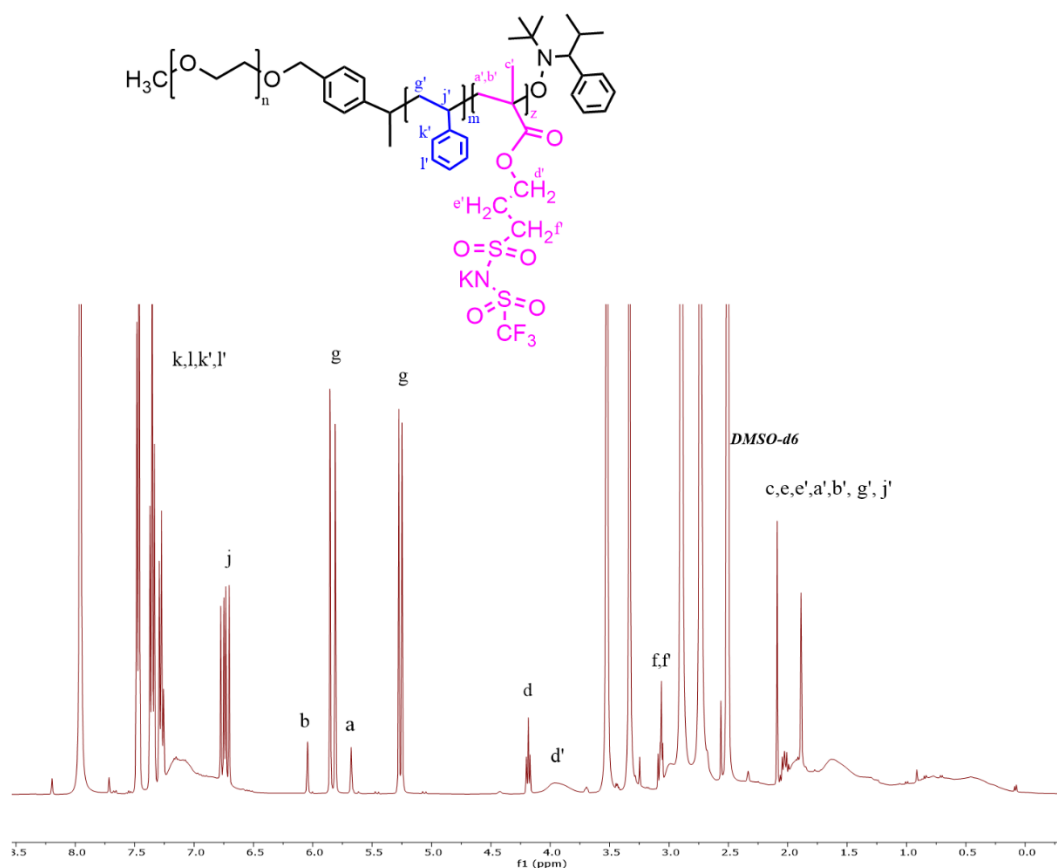
Εικόνα 67. Σύγκριση χρωματογραφήματων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγές στη σύσταση, αυξανόμενου του στυρενίου.

Συντέθηκε άλλη μια σειρά πολυμερών στην οποία έχουμε σταθερή τη σύσταση (feed ratio) των μονομερικών μονάδων που προστίθενται στην αντίδραση και μεταβάλλεται ο χρόνος πολυμερισμού.



Εικόνα 68. Σύγκριση χρωματογραφημάτων GPC/SEC σε DMF του PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγές στο χρόνο πολυμερισμού.

Οι καμπύλες των παραπάνω χρωματογραφημάτων GPC/SEC είναι συμμετρικές και οι τιμές των κατανομών μοριακών βαρών των συμπολυμερών είναι της τάξης του 1.18-1.4, τιμές οι οποίες δεν είναι τυπικές για ελεγχόμενο ζωντανό πολυμερισμό αλλά λαμβάνοντας υπόψιν ότι πρόκειται για τυχαία συμπολυμερή στυρενίου με μεθακρυλικά μονομερή, τα οποία δεν πολυμερίζονται ελεγχόμενα με την τεχνική του NMP, είναι αποδεκτές και αρκετά καλές.

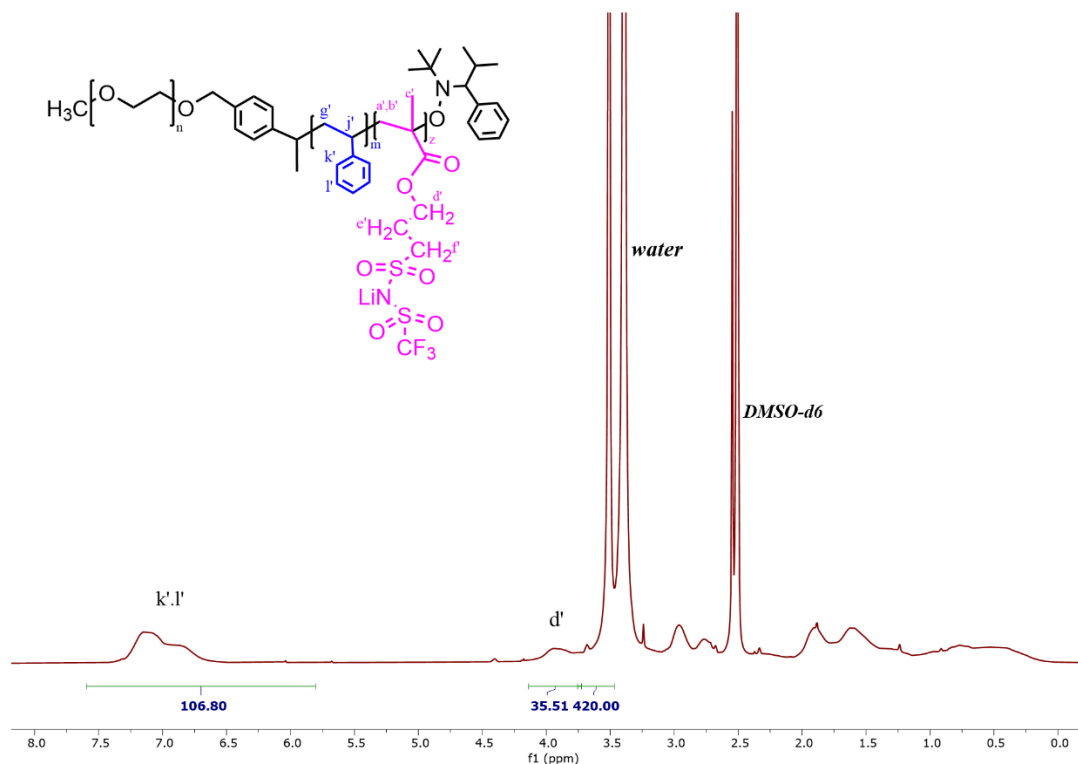


Εικόνα 69. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με τυχαία δεύτερη συστάδα PEO-b-P(St-co-MASTFSIK) μετά την αντίδραση σε DMSO-d6.

Φυσιολογικά, θα μπορούσε να εκτιμηθεί η μετατροπή των μονομερών από τις κορυφές που διακρίνονται στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της αντίδρασης πολυμερισμού. Για παράδειγμα, όσον αφορά στο MASTFSIK, θεωρώντας ως $I=2$ την οξεία κορυφή των πρωτονίων d του μονομερούς και ολοκληρώνοντας αντίστοιχα τη διευρυμένη κορυφή των πρωτονίων d' της πολυμερισμένης μορφής του MASTFSIK που βρίσκεται στα 3.7-4.2 ppm θα μπορούσε να βρεθεί η απόδοση του μονομερούς αυτού με χρήση της εξίσωσης $\text{Conversion (\%)} = [I_{d'}/(I_d + I_{d'})] * 100$. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην προκειμένη περίπτωση δεδομένου ότι οι κορυφές των στυρενικών και μεθακρυλικών πρωτονίων των μονομερικών δομών αλληλεπικαλύπτονται με τις κορυφές πρωτονίων των πολυμερισμένων. Ως αποτέλεσμα, για την εξακρίβωση της σύστασης του τελικού προϊόντος και συνεπώς της εκτίμησης της απόδοσης των μονομερών χρησιμοποιήθηκε μια εναλλακτική πορεία συλλογισμού.

Στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της παρακάτω εικόνας, αποδίδονται οι κορυφές των πρωτονίων στο καθαρό συμπολυμερές και χρησιμοποιείται η προσέγγιση της ολοκλήρωσης $I=420$ για τα πρωτόνια του πολυαιθυλενοξειδίου στα 3.4-3.7 ppm ως σημείο

αναφοράς/σταθερά για την ολοκλήρωση των διευρυμένων κορυφών των d' H του PMASTFSIK και των αρωματικών k' και l' H του πολυστυρενίου ενώ οι πράξεις αναγράφονται παρακάτω. Η υπολογιστική αυτή μέθοδος χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα συμπολυμερή, γραμμικά και αστεροειδή μικτόκλινα, που συντέθηκαν στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 70. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς με τυχαία δεύτερη συστάδα PEO-b-P(St-co-MASTFSiI) μετά τον καθαρισμό σε DMSO-d6.

Μέσω των φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ υπολογίζονται οι αποδόσεις των μονομερών, οι μονομερικές μονάδες και η τελική σύσταση κατά βάρος των μονομερών στη δεύτερη συστάδα του πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, στο παράδειγμα της Εικόνας 70 μελετήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του τελικού καθαρού γραμμικού συμπολυμερούς με αναλογία μονάδων 40 MASTFSIK/40 Styrene και αντίδραση πολυμερισμού 4h. Οι πράξεις παρατίθενται παρακάτω:

Τοποθετώντας ως σημείο αναφοράς την κορυφή των H του PEO στα 3.4-3.7 ppm με ολοκλήρωση αυτής ως I=420, ολοκληρώνουμε την ευρεία κορυφή στα 6-8 ppm των πολυμερισμένων αρωματικών πρωτονίων k' και l' που προέρχονται από το στυρένιο και προκύπτει $I_{PS}=106.8$. Κάθε μονάδα στυρενίου περιέχει 5 αρωματικά πρωτόνια με αποτέλεσμα η ολοκλήρωση να διαιρείται δια 5, $106.8/5=21.36$ και άρα ~21 μονάδες στυρενίου στο τελικό προϊόν. Όσον αφορά τη διευρυμένη κορυφή στα 3.7-4.2 ppm

και προκύπτει I=35.51 που αντιστοιχεί στα δύο d πρωτόνια της πολυμερισμένης μορφής του MASTFSiLi. Επομένως, στο ένα H αντιστοιχεί $35.51/2= 17.755$ και άρα υπάρχουν ~18 μονάδες μονομερούς MASTFSiLi στο τελικό προϊόν.

Η μετατροπή του μονομερούς σε ποσοστό μονάδων σε σχέση με αυτές που προστέθηκαν υπολογίστηκε ως εξής:

21 μονάδες στυρενίου στο πολυμερές/ 40 μονάδες στυρενίου που προστέθηκαν * 100% = 52.5%

Όμοια, 18 μονάδες MASTFSiLi στο πολυμερές/ 40 μονάδες που προστέθηκαν *100%= 45%

Παράλληλα, η σύσταση κατά βάρος του στυρενίου στο τελικό προϊόν:

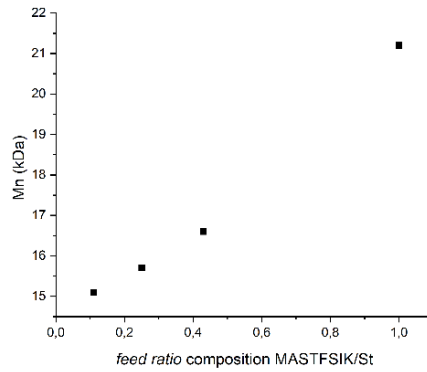
PS%= $(21.36*104.15 \text{ g/mol} / [(21.36*104.15)+(17.755*377)]) \text{ g/mol} *100=0.249 *100$ %= 24.9 %

PMASTFSiLi%= $(17.755*377 \text{ g/mol} / [(21.36*104.15)+(17.755*377)]) \text{ g/mol} *100=0.751 *100%= 75.1 \%$

Πίνακας 5. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς γραμμικών συμπολυμερών με αλλαγή στη σύσταση μονομερών της δεύτερης συστάδας.

Copolymer St:MASTFSIK (units %)	Polymerization time (hours)	feed ratio St-MASTFSIK (units)	Σύσταση των St:MASTFSiLi Πειραματική (units %) ^a	Styrene-MASTFSiLi units in polymer ^a	Styrene-MASTFSIK conversion (units %)	PSt:PMASTFSiLi w %	Αγωγιμότητα r	Mn (kDa) ^a	Mn (kDa) ^b	Đ ^b
50:50	4	63-63	45:55	29-36	46-57	18.2:81.8	0.34	21.2	25.4	1.45
70:30	4	114-49	61:39	35-22	31-45	30.7:69.3	0.21	16.6	21	1.39
80:20	4	162-36	96:4	92-4	57-11	87.7:12.3	0.038	15.7	21.8	1.31
90:10	4	207-23	93:7	79-6	38-26	79.2:20.8	0.057	15.1	17.4	1.41

Όπου a η τιμή υπολογίστηκε από ¹H-NMR, b η τιμή υπολογίστηκε από GPC/SEC με καμπύλη βαθμονόμησης PEO.



Εικόνα 71. Διάγραμμα αύξησης μοριακού βάρους συναρτήσει του λόγου σύστασης του διαλύματος πολυμερισμού MASTFSIK/St.

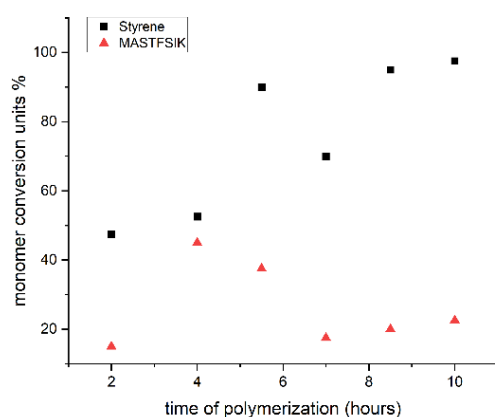
Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η αύξηση του μοριακού βάρους του συμπολυμερούς (υπολογισμένου από $^1\text{H-NMR}$) σε συνάρτηση με την αναλογία των δυο μονομερών στο διάλυμα του πολυμερισμού. Όπως είναι αναμενόμενο, όσο μεγαλύτερο το ποσοστό των προστιθέμενων μονομερικών μονάδων MASTFSIK στο διάλυμα τόσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος, καθώς η μονομερική μονάδα του μεθακρυλικού άλατος έχει σημαντικά μεγαλύτερο μοριακό βάρος από αυτή του στυρενίου.

Ακόμα, από το συγκεντρωτικό πίνακα που παρατίθεται παρακάτω, λαμβάνεται το συμπέρασμα πως όσο περισσότερο το ποσοστό του στυρενίου που προστίθεται στο διάλυμα του πολυμερισμού τόσο βελτιώνεται η κατανομή μοριακών βαρών, με εξαίρεση το δείγμα 90:10 αναλογίας που έχει μεγαλύτερη τιμή κατανομής από την αναμενόμενη και οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα.

Πίνακας 6. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς γραμμικών συμπολυμερών με αλλαγή στο χρόνο πολυμερισμού της δεύτερης συστάδας.

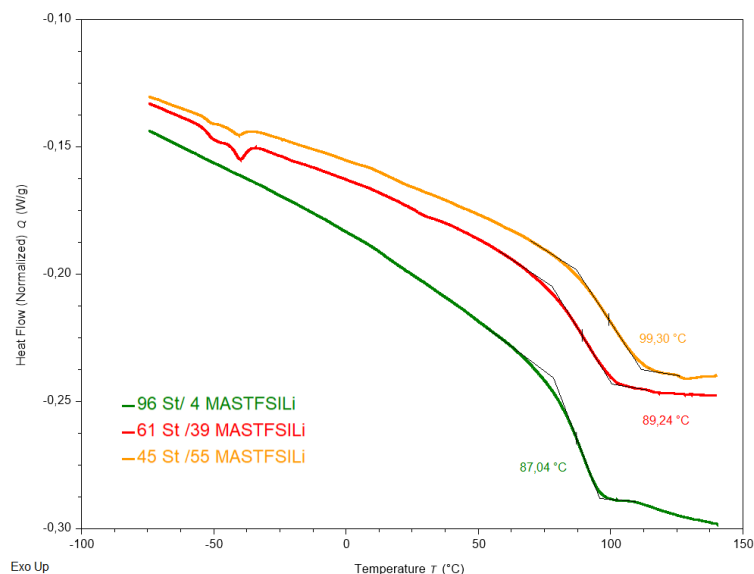
Copolymer St:MASTFSIK (units %)	Polymerization time (hours)	feed ratio St-MASTFSIK (units)	Σύσταση των St:MASTFSIK Πειραματική (units %) ^a	Styrene-MASTFSIK units in polymer ^a	Styrene-MASTFSIK Conversion (units %)	PSt:PMASTFSIK w %	Αγωγιμότητα r	Mn (kDa) ^a	Mn (kDa) ^b	Đ ^b
50:50	2	40-40	76:24	19-6	47.5-15	46.9:53.1	0.057	8.9	9.7	1.18
50:50	4	40-40	54:46	21-18	52.5-45	24.9:75.1	0.17	13.6	13.2	1.33
50:50	5.5	40-40	71:29	36-15	90-37.5	40.3:59.7	0.14	14	14.4	1.31
50:50	7	40-40	80:20	28-7	70-17.5	51.5:48.5	0.067	10.2	13	1.21
50:50	8.5	40-40	83:17	38-8	95-20	56.8:43.2	0.076	11.6	13.4	1.32
50:50	10	40-40	81:19	39-9	97.5-22.5	53.7:46.3	0.085	12	10.7	1.4

Όπου a η τιμή υπολογίστηκε από ¹H-NMR, b η τιμή υπολογίστηκε από GPC/SEC με καμπύλη βαθμονόμησης PEO.



Εικόνα 72. Διάγραμμα μετατροπής των μονομερών συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού.

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται η αυξητική τάση της μετατροπής του μονομερούς κατά αυξανόμενο χρόνο πολυμερισμού. Στις μετρήσεις των 4 και 5.5 ωρών παρατηρείται μια απότομη μεταβολή που δε συμφωνεί με τη γραμμική αύξηση που παρατηρείται στα υπόλοιπα δείγματα. Είναι πιθανό κάποιο πειραματικό σφάλμα, ή λάθος στον υπολογισμό των δεδομένων από το φάσμα ¹H-NMR καθώς οι κορυφές που χρησιμοποιούνται προς ολοκλήρωση αλληλεπικαλύπτονται με άλλες, κάτι που προκαλεί εκ πρωιμίου σφάλματα στα αποτελέσματα.



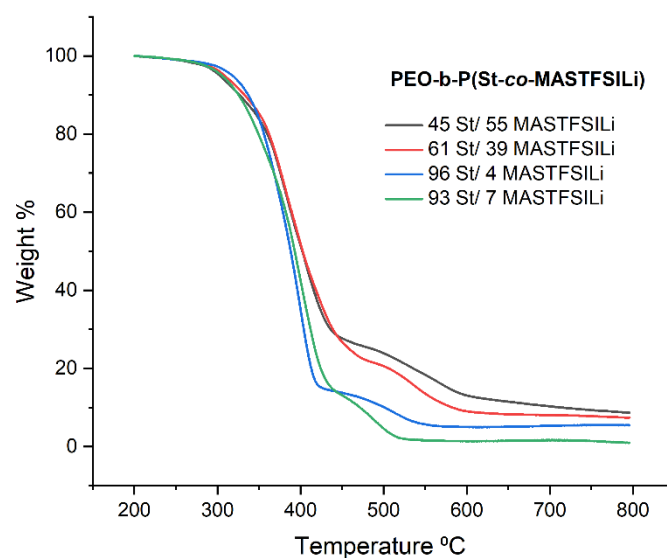
Εικόνα 73. Θερμιδογράφημα σύγκρισης των μετρήσεων DSC σειράς γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγή της σύστασης της δεύτερης συστάδας.

Όπως αναφέρεται παραπάνω, το πολυαιθυλενοξειδίο και το PMASTFSIK είναι αναμείξιμα, ενώ το πολυαιθυλενοξειδίο και το πολυστυρένιο όχι. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του πολυαιθυλενοξειδίου εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των ιόντων με τις αλυσίδες του PEO τόσο ενδομοριακά όσο και διαμοριακά με αποτέλεσμα των σχηματισμό δικτύων που επηρεάζει την κινητικότητα των αλυσίδων πολυαιθυλενοξειδίου. Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται μείωση της κρυσταλλικότητας του πολυαιθυλενοξειδίου, γεγονός που οφείλεται στην επιδιалύτωση των ιοντικών ζευγών από τις αλυσίδες PEO το οποίο και αποτρέπει την δημιουργία κρυσταλλικών δομών. Ακόμα, παρατηρείται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της συστάδας του πολυστυρενίου σε εύρος θερμοκρασιών 86-100 °C, κάτι που συμφωνεί με τη βιβλιογραφικά αναμενόμενη τιμή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου αυξάνεται όσο προστίθενται μονομερικές μονάδες άλατος MASTFSILi στην τελική δομή. Αν και μη αναμείξιμο με το πολυστυρένιο, το PMASTFSILi λόγω των ιόντων λιθίου που προσφέρει και των αλληλεπιδράσεων αυτών με το πολυαιθυλενοξειδίο επηρεάζει τελικώς την κινητικότητα των αλυσίδων και δυσκολεύονται οι τμηματικές κινήσεις της αλυσίδας. Επομένως, όσο προστίθεται άλας, τόσο αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις και τόσο η κινητικότητα της αλυσίδας περιορίζεται και συμπερασματικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυτής αυξάνεται, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7. Πίνακας τιμών υαλώδους μετάπτωσης της σειράς γραμμικών συμπολυμερών όπου μεταβάλλεται η σύσταση.

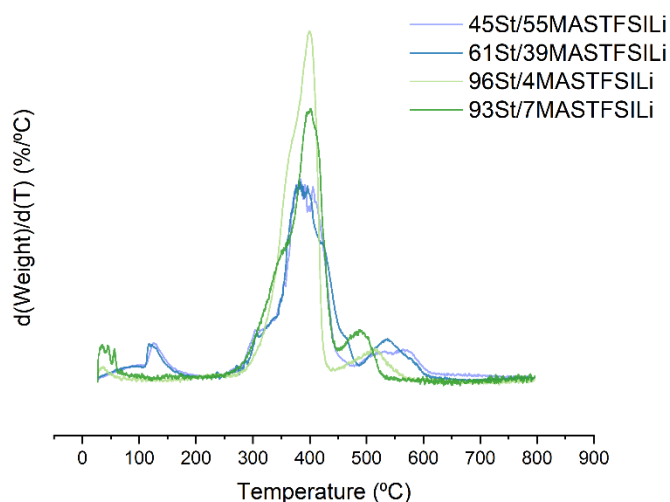
Σύσταση δείγματος feed ratio St:MASTFSIK (mol %)	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C) ^a
50:50	100.84
70:30	88.21
80:20	86.43

Όπου a: η τιμή υπολογίστηκε από θερμοδογράφημα DSC.



Εικόνα 74. Σύγκριση διαγραμμάτων TGA μεταξύ σειράς γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών PEO-b-P(St-co-MASTFSILi) με αλλαγή της σύστασης της δεύτερης συστάδας και μακροαπαρχητή PEO-NMP.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η μετάπτωση της αποικοδόμησης του τελικού προϊόντος στους 250-450 °C ενώ στους 800 °C φαίνεται το υπόλειμμα καύσης του μονομερούς MASTFSILi. Μέχρι τους 100 °C υπήρξε η απομάκρυνση της υγρασίας, όπως φαίνεται στο διάγραμμα καύσης της Εικόνας 75, καθώς το άλας του μονομερούς είναι πολύ υγροσκοπικό με αποτέλεσμα να κατακρατά σε μεγάλο ποσοστό την υγρασία.



Εικόνα 75. Σύγκριση των γραφημάτων θερμικής αποικοδόμησης σειράς γραμμικών συμπολυμερών PEO-*b*-P(St-*co*-MASTFSiLi) με αλλαγή σύστασης των μονομερών.

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min από 0-800 °C σε όλα τα δείγματα.

Στις μικρές θερμοκρασίες (25-100 °C) παρατηρείται η κορυφή απομάκρυνσης των διαλυτών, ενώ στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (450-600 °C) παρατηρείται η καμπύλη της καύσης θειώδων και θειικών αλάτων του λιθίου μαζί με φθοριωμένα προϊόντα προερχόμενα από το MASTFSiLi. Η κεντρική κορυφή που έχει σημαντικά μεγαλύτερη ένταση από τις υπόλοιπες αντιστοιχεί στην καύση της κύριας αλυσίδας PEO-*b*-P(St-*co*-MASTFSiLi).

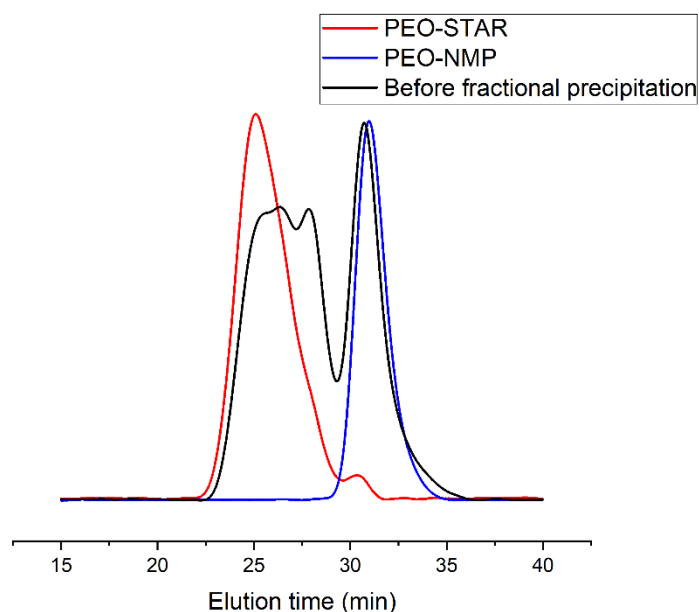
12.5 Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου με πυρήνα δικτυωμένο DVB.

Για το σχηματισμό του πολυδραστικού αστεροειδούς απαραίτητη πραγματοποιήθηκε αρχικά η σύνθεση του μακροαπαρχητή ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για να πολυμερίσει το διδραστικό μονομερές διβινυλοβενζόλιο και να σχηματιστεί ο πυρήνας του αστεριού με τις αλυσίδες του πολυαιθυλενοξειδίου να προσδένονται ως κλάδοι αυτού.

Μετά την αντίδραση πολυμερισμού προέκυψε το παρακάτω χρωματογράφημα GPC/SEC με αποτέλεσμα να απαιτείται ειδικό σύστημα διαλυτών για το διαχωρισμό των προϊόντων. Ως μέθοδος διαχωρισμού χρησιμοποιήθηκε η κλασματική καταβύθιση με χρήση συστήματος διαλύτη χλωροφόρμιο και μη διαλύτη επτάνιο ώστε τα μεγάλα μοριακά βάρη, όπως φαίνεται στα αριστερά της κορυφής του

χρωματογραφήματος GPC, που αποτελούν το αστέρι πολυαιθυλενοξειδίου να καταβυθιστούν και τα μικρότερα, όπως η δεξιά κορυφή που ταυτίζεται με τον μακροαπαρχητή που δεν αντέδρασε, μαζί με ποσοστό διμερών που φαίνονται στον ώμο-κεντρική κορυφή να παραμένουν διαλυτά. Συνεπώς, οι δυο κλασματοποιήσεις επέφεραν το διαχωρισμό των προϊόντων, αλλά ένα μικρό ποσοστό διμερισμένου κλάδου παρέμεινε στο τελικό προϊόν, όπως φαίνεται στα δεξιά της κόκκινης κορυφής.

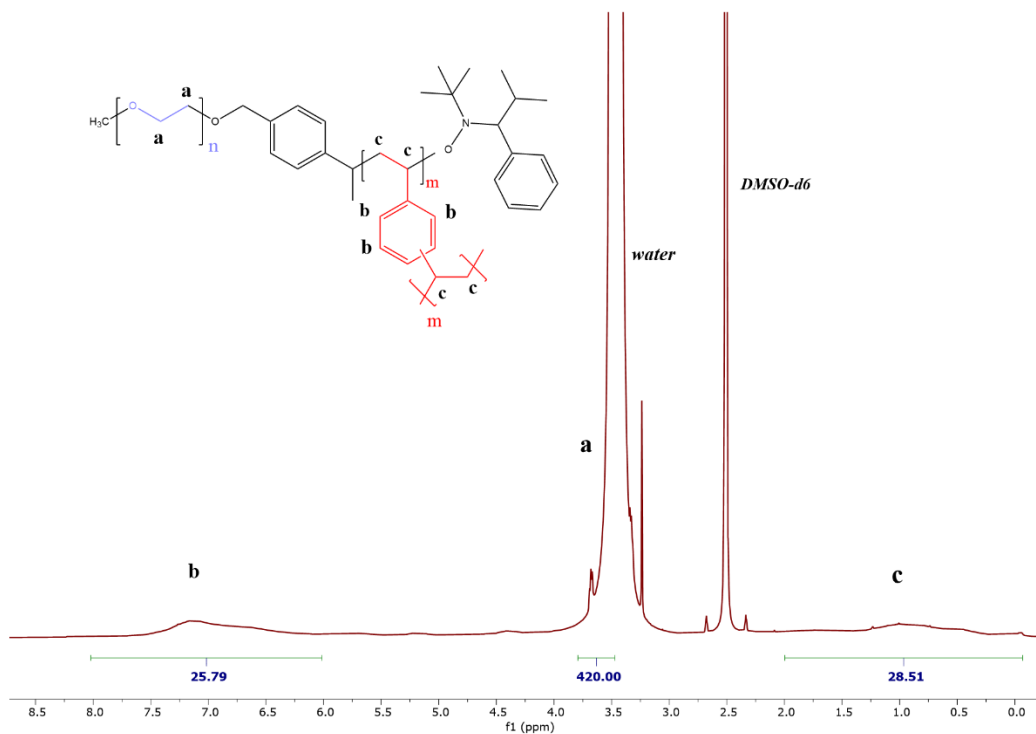
Η απόδοση της αντίδρασης ήταν 22% κατά βάρος ώστε να διατηρείται ο έλεγχος στις σχηματιζόμενες δομές και να περιοριστεί το ποσοστό των διμερισμένων κλάδων.



Εικόνα 76. Σύγκριση χρωματογραφήματων GPC/SEC σε DMF πριν και μετά την κλασματοποίηση του PEO-STAR απαρχητή.

Χαρακτηριστικά του απαρχητή PEO-STAR που λάβαμε από τη μέτρηση GPC/SEC:

$D=1.29$, $M_n=21.5$ kDa



Εικόνα 77. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς απαρχρηγή πολυαιθυλενοξειδίου PEO-STAR.

Από στατική σκέδαση φωτός βρέθηκε το πραγματικό μοριακό βάρος του αστεριού πολυαιθυλενοξειδίου στα 124 kDa.

Ως δεδομένα θεωρούμε:

- 105 μονάδες αιθυλενοξειδίου, 420 πρωτόνια, $105 \cdot 44.05 \text{ g/mol} = 4.625,25 \text{ g/mol}$
- 1 ομάδα NMP, 9 πρωτόνια, $1 \cdot 338.5 \text{ g/mol} = 338.5 \text{ g/mol NMP(-Cl)}$

Επομένως, στα 6-8 ppm που εμφανίζονται τα πρωτόνια του PDVB και τα 9 αρωματικά του NMP, $I = 25.79 - 9 = 16.9$ η ολοκλήρωση που αντιστοιχεί στο PDVB και $16.9 / 4 = 4.1975$ η ολοκλήρωση που αντιστοιχεί σε κάθε ένα πρωτόνιο του DVB γιατί κάθε μια δομική μονάδα DVB φέρει 4 H.

- Άρα $4.1975 \cdot 130.19 \text{ g/mol} = 550.05 \text{ g/mol}$ το βάρος του PDVB (δικτυωμένου πυρήνα).

Συνεπώς το συνολικό μοριακό βάρος κατά mol των συστατικών του αστεριού είναι $5.513,8 \text{ g/mol}$ και η κατά βάρος σύσταση του κάθε συστατικού υπολογίστηκε ως εξής:

Κατά βάρος σύσταση PDVB % = $550.5 / 5.513,8 = 0.099$ ή 10%

Κατά βάρος σύσταση PEO % = $4.625,25 / 5.513,8 = 0.8388$ ή 83.9%

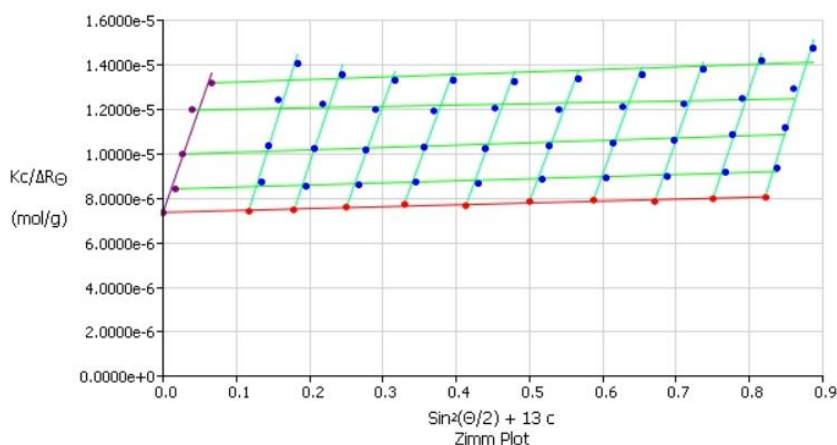
Κατά βάρος σύσταση NMP % = $338.5 / 5.513,8 = 0.061$ ή 6.1%

Επομένως: $124.000 \cdot (0.8388 + 0.061) = 124.000 \cdot 0.9 = 111.600$ το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στο PEO και στον NMP, ενώ το βάρος κάθε κλάδου PEO-NMP είναι $4.625,25 + 338.5 = 4.963,75$ g/mol.

Άρα $111.600 / 4.963,75 = 22.48$ και συνεπώς τον αστεροειδή απαρχητή συνιστούν 22 κλάδοι πολυαιθυλενοξειδίου.

Αρχικά, αποστάχθηκε μεθανόλη στη γραμμή υψηλού κενού και χρησιμοποιήθηκε στο σχηματισμό 5 διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων του αστεροειδούς απαρχητή. Πιο συγκεκριμένα, συστάθηκαν μέσω αραιώσης ενός αρχικού πυκνού διαλύματος τα διαλύματα συγκεντρώσεων: 5.38 mg/mL, 4.61 mg/mL, 3.01 mg/mL, 2.16 mg/mL και 0.92 mg/mL. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό διάφορες γωνίες και μέσω διαγράμματος Zimm Plot προέκυψε το απόλυτο μοριακό βάρος του απαρχητή και ο αριθμός του δεύτερου συντελεστή Virial:

Molecular Weight = $(1.24 \pm 0.14)e+05$ g/mol, Error: $1.29e-06$



Εικόνα 78. Διάγραμμα Zimm Plot του αστεροειδούς απαρχητή PEO-STAR.

Παράμετροι υπό τις οποίες έλαβε χώρα η μέτρηση:

Sample Liquid:	Methanol	Calibration Constant:	4.400E-011
Refractive Index of Sample Liquid:	1.325	Calibration Liquid:	Toluene
Refractive Index of Sample Cell:	1.500	Refractive Index Calibration Liquid:	1.490
Refractive Index of Vat Liquid:	1.490	Rayleigh Ratio Calibration Liquid:	0.000 1/cm
Refractive Index Inc. (dn/dc):	0.159 mL/g	Depolarization Ratio:	0.000
"A" Dark Count Rate:	23 cps	Wavelength:	641.0 nm
"B" Dark Count Rate:	0 cps	Chain Model:	random coil/flexible rods
Repeats:	10	Pinhole size:	1 mm
Duration/Rep:	1.0 sec	Polarization Analyzer:	None
Dust rejection Ratio:	1.33	Interference Filter:	In

Εικόνα 79. Παράμετροι μέτρησης SLS του PEO-STAR προς σχηματισμό διαγράμματος Zimm Plot.

Το ποσοστό της κρυσταλλικότητας του απαρχητή υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H}{f_{PEO} \times \Delta H_c} \times 100$$

Όπου, X_c = το ποσοστό της κρυσταλλικότητας του PEO

ΔH = ενθαλπία τήξης του δείγματος υπολογισμένη από το εμβαδόν της κορυφής

f_{PEO} = κλάσμα μάζας του PEO στο δείγμα

ΔH_c = ενθαλπία τήξης που αντιστοιχεί σε ένα πλήρως κρυσταλλικό δείγμα PEO (196 J·g⁻¹)

Το ποσοστό κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε 55.9% στον αστεροειδή απαρχητή πολυαιθυλενοξειδίου (PEO-STAR). (12)

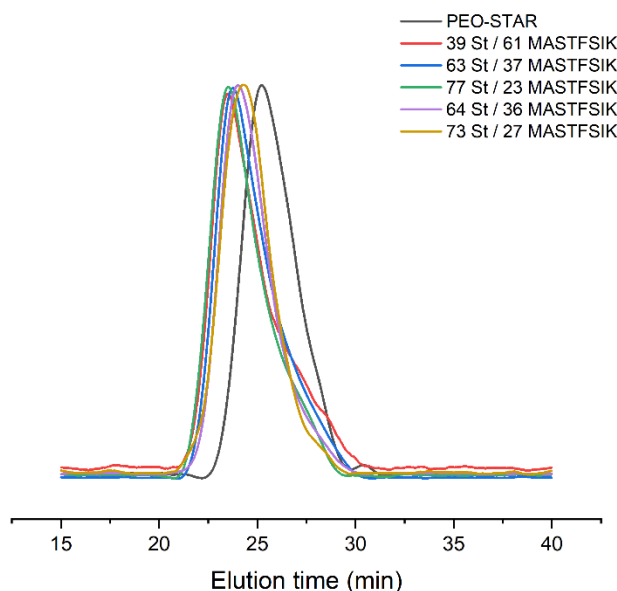
12.6 Σύνθεση και χαρακτηρισμός μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών (PEO)₂₂P(DVB)P(St-co-MASTFSiLi).

Περαιτέρω βελτίωση του συστήματος σε μηχανικές ιδιότητες και μείωση της κρυσταλλικότητας επιδιώχθηκε με τη σύνθεση αστεροειδούς δομής με πυρήνα δικτυωμένο DVB και κλάδους πολυαιθυλενοξειδίου. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική "arm-first & in-out", καθώς ο μακροαπαρχητής συντέθηκε και εμβολίασε το διδραστικό αντιδραστήριο διβινυλοβενζόλιο με στόχο τη δικτύωση αυτού και το σχηματισμό του τελικού αστεριού πολυαιθυλενοξειδίου. Στόχος αυτής της σύνθεσης, ήταν μέσω αστεροειδούς δομής να "εξαναγκάζονται" οι αλυσίδες του πολυαιθυλενοξειδίου, που ήταν προσαρτημένες στον πυρήνα, να βρίσκονται κοντά στις αλυσίδες/κλάδους δεύτερης γενιάς που θα σχηματίζονταν από τα ενεργά κέντρα στον πυρήνα. Δεδομένου ότι η δεύτερη γενιά κλάδων θα αποτελούνταν από τυχαία συμπολυμερή, P(St-co-MASTFSiLi), και το πολυαιθυλενοξείδιο είναι αναμείξιμο με το MASTFSiLi αλλά όχι με το στυρένιο, αν δεν ήταν οι θέσεις πολυμερισμού καθορισμένες από την πρόσδεση με χημικό δεσμό του μακροαπαρχητή, οι αλυσίδες της δεύτερης γενιάς θα συγκεντρώνονταν σε άλλη πλευρά της αστεροειδούς δομής απομακρυσμένες από το PEO. Άλλο ένα πλεονέκτημα της αστεροειδούς δομής είναι ότι το πολυαιθυλενοξείδιο δυσκολεύεται να κρυσταλλώσει περισσότερο από ότι στη γραμμική του μορφή εξαιτίας των γεωμετρικών περιορισμών που εισάγει η συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική.

Η αναμειξιμότητα αυξάνεται, λόγω της διαμόρφωσης του μορίου και έτσι, είναι αναμενόμενη η αύξηση της άμορφης και αγώγιμης περιοχής στην οποία μπορούν να μεταφέρονται τα ιόντα λιθίου, άρα αναμένεται και αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Ωστόσο, με σημαντική αύξηση του r , δηλαδή σε μεγάλες

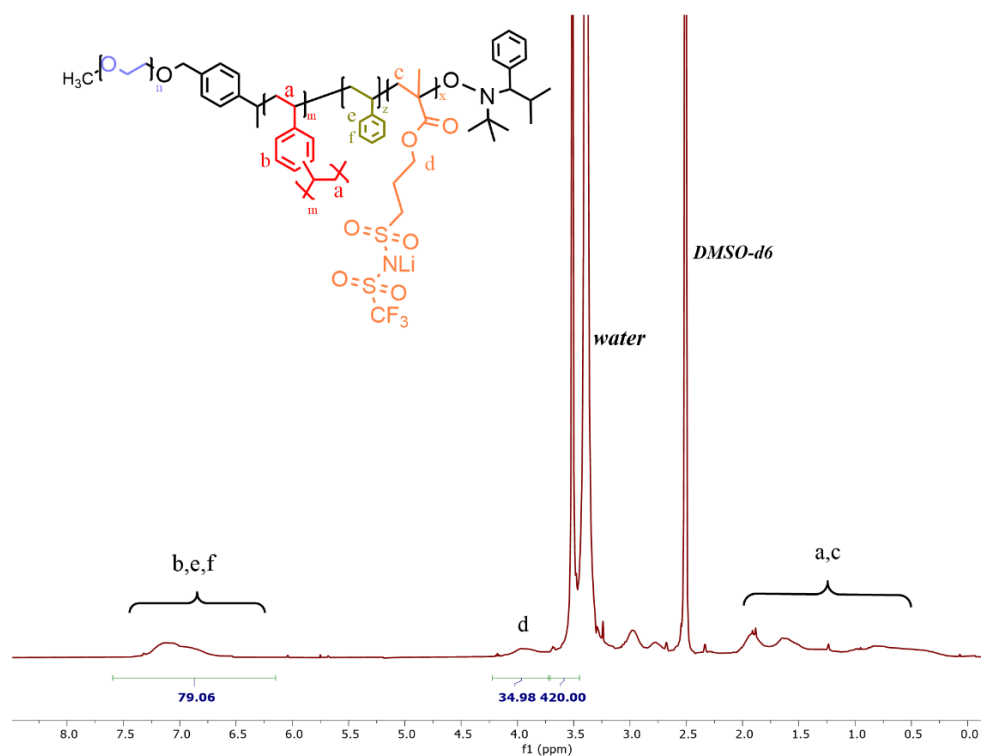
συγκεντρώσεις του αναμείξιμου με αυτές άλατος, οι αλυσίδες PEO γίνονται πιο αργές, λόγω του δικτύου που σχηματίζουν το PEO με τα ιόντα Li^+ και κατά συνέπεια, υπάρχει αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του πολυαιθυλενοξειδίου, κάτι που μειώνει την ιοντική αγωγιμότητα καθώς μειώνεται η διάχυση των ιόντων στο μέσο. Η μείωση επομένως της κρυσταλλικότητας και η αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, αλλά με περιορισμό της αύξησης του T_g του πολυαιθυλενοξειδίου ήταν οι στόχοι στη σύνθεση των μικτόκλωνων συμπολυμερών που θα παρουσιαστεί παρακάτω.

Η σειρά των αστεροειδών που συντέθηκαν έγινε με μεταβολή της σύστασης εισαγωγής/προσθήκης των μονομερών στο διάλυμα πολυμερισμού, κρατώντας σταθερό το βαθμό πολυμερισμού.



Εικόνα 80. Σύγκριση χρωματογραφήματων GPC/SEC σε DMF μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών $(\text{PEO})_{22}\text{P}(\text{DVB})\text{P}(\text{St-co-MASTFSIK})$.

Οι κατανομές μοριακών βαρών είναι αρκετά καλές δεδομένης της κατανομής του αρχικού αστεροειδούς πολυαιθυλενοξειδίου. Ακόμα, πρέπει να ληφθεί υπόψιν πως η δεύτερη γενιά κλάδων είναι τυχαία συμπολυμερή στυρενίου και μεθακρυλικού άλατος, κάτι που αναμένεται να επηρεάσει αρνητικά την κατανομή στον NMP πολυμερισμό. Τέλος, παρατηρείται στο χρωματογράφημα στα δεξιά της κάθε κορυφής μικτόκλωνου αστεριού μια "ουρά", η οποία είναι απόρροια της εισαγωγής του MASTFSIK στο προϊόν καθώς προκαλεί κατακράτηση στις στήλες διαχωρισμού ανάλογη της ποσότητας στην οποία υφίσταται. Θα μπορούσε επίσης να αποτελεί την ελάχιστη ποσότητα διμερούς μακροαπαρηχητή που παρέμεινε μετά την κλασματοποίηση και δεν αντέδρασε, αφού πρόκειται για τερματισμένη αλυσίδα.



Εικόνα 81. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς $(\text{PEO})_{22}\text{P}(\text{DVB})\text{P}(\text{St-co-MASTFSIK})_x$ μετά τον καθαρισμό σε DMSO-d_6 .

Κατά παρόμοιο τρόπο με τα γραμμικά υπολογίζεται η σύσταση των μονομερών στο τελικό προϊόν και επομένως βρίσκονται οι αποδόσεις αυτών. Πιο συγκεκριμένα, στο παράδειγμα της Εικόνας 81 μελετήθηκε το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του τελικού καθαρού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς με αναλογία 70 MASTFSIK/30 Styrene. Οι πράξεις παρατίθενται παρακάτω:

Τοποθετώντας ως σημείο αναφοράς την κορυφή των H του PEO στα 3.4-3.7 ppm με ολοκλήρωση αυτής ως $I=420$, ολοκληρώνουμε την ευρεία κορυφή στα 6-8 ppm των πολυμερισμένων αρωματικών πρωτονίων b,e και f που προέρχονται τόσο από το στυρένιο όσο και από το διβινυλοβενζόλιο και προκύπτει $I=79.06$. Το εμβαδόν που αντιστοιχεί στο DVB, όπως αναφέρεται παραπάνω είναι 25.79, οπότε $I_{\text{PS}}=79.06-25.79=53.27$. Κάθε μονάδα στυρενίου περιέχει 5 αρωματικά πρωτόνια με αποτέλεσμα η ολοκλήρωση να διαιρείται δια 5, $53.27/5=10.65$ και άρα ~ 11 μονάδες στυρενίου στο τελικό προϊόν. Όσον αφορά τη διευρυμένη κορυφή στα 3.7-4.2 ppm και προκύπτει $I=34.98$ που αντιστοιχεί στα δύο d πρωτόνια της πολυμερισμένης μορφής του MASTFSILi. Επομένως, στο ένα H αντιστοιχεί $34.98/2=17.49$ και άρα υπάρχουν ~ 17 μονάδες μονομερούς MASTFSILi στο τελικό προϊόν.

Η μετατροπή του μονομερούς σε ποσοστό μονάδων σε σχέση με αυτές που προστέθηκαν υπολογίστηκε ως εξής:

11 μονάδες στυρενίου στο πολυμερές/ 30 μονάδες στυρενίου που προστέθηκαν * 100% = 37%

Όμοια, 17 μονάδες MASTFSiLi στο πολυμερές/ 70 μονάδες που προστέθηκαν *100%= 24%

Παράλληλα, η σύσταση κατά βάρος του στυρενίου στο τελικό προϊόν:

$PS\% = (10.65 * 104.15 \text{ g/mol} / [(10.65 * 104.15) + (17.49 * 377)]) \text{ g/mol} * 100 = 0.1439 * 100\% = 14.4\%$

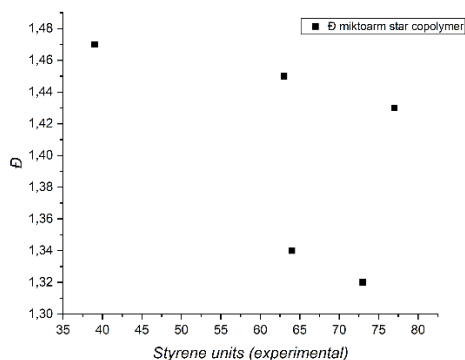
$PMAS\text{TFSiLi}\% = (17.49 * 377 \text{ g/mol} / [(10.65 * 104.15) + (17.49 * 377)]) \text{ g/mol} * 100 = 0.856 * 100\% = 85.6\%$

Πίνακας 8. Πίνακας αποτελεσμάτων σειράς μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών όπου μεταβάλλεται η σύσταση των μονομερών του δεύτερου είδους κλάδου.

Copolymer St:MASTFSIK (units %)	Polymerization time (hours)	feed ratio St-MASTFSIK (units)	Σύσταση των St:MASTFSiLi Πειραματική ^a (units %)	Styrene-MASTFSiLi units in polymer ^a	Styrene-MASTFSIK conversion (units %)	PSt:PMAS\text{TFSiLi} w %	Αγωγιμότητα r	Mn (kDa) ^a	Mn (kDa) ^b	Đ ^b
30:70	3	30-70	39:61	11-17	37-24	14.4:85.6	0.16	131.5	40.4	1.47
40:60	3	40-60	63:37	15-9	50-15	32.1:67.9	0.085	128.9	35.2	1.45
50:50	3	50-50	77:23	24-7	48-14	47.7:52.3	0.067	129.1	49.5	1.43
60:40	3	60-40	64:36	9-5	15-12.5	33.8:66.2	0.048	126.8	36.4	1.34
70:30	3	70-30	73:27	8-3	11-10	41.8:58.2	0.029	125.9	35.5	1.32

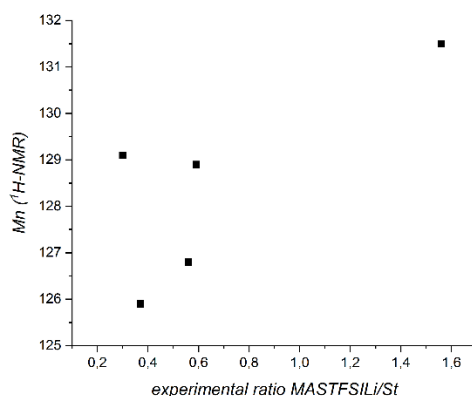
Όπου a η τιμή υπολογίστηκε από ¹H-NMR, b η τιμή υπολογίστηκε από GPC/SEC με καμπύλη βαθμονόμησης PEO.

Κάθε κλάδος πολυαιθυλενοξειδίου που προσδέθηκε στο δικτυωμένο πυρήνα DVB έφερε ένα ενεργό κέντρο πολυμερισμού NMP. Από τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού βρέθηκε ότι ο αριθμός των κλάδων των PEO ήταν 22. Δεδομένης της στερεοχημικής παρεμπόδισης τα ενεργά κέντρα του πυρήνα μπορεί να μην αντέδρασαν όλα, δηλαδή η δεύτερη γενιά κλάδων, (P(St-co-MASTFSiLi), να μην αποτελείται από 22 κλάδους αντίστοιχα. Ακόμα, το μήκος των κλάδων αυτών αναμένεται να είναι μικρότερο των κλάδων του πολυαιθυλενοξειδίου λόγω της έντονης στερεοχημικής παρεμπόδισης. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει τον περαιτέρω χαρακτηρισμό του τελικού μικτόκλωνου συμπολυμερούς.



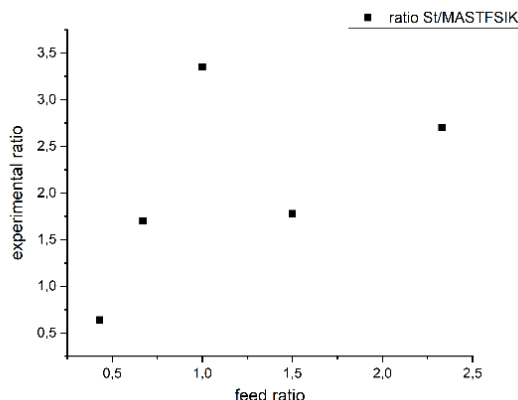
Εικόνα 82. Διάγραμμα εξάρτησης της κατανομής μοριακών βαρών από το πλήθος των μονάδων στυρενίου που εισάγονται στον πολυμερισμό.

Στο παραπάνω διάγραμμα αναγνωρίζεται η τάση μείωσης της κατανομής όσο αυξάνεται η ποσότητα του στυρενίου που προστίθεται στο διάλυμα πολυμερισμού, κάτι που είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι τα στυρενικά μονομερή προσδίδουν έλεγχο στον πολυμερισμό NMP.



Εικόνα 83. Διάγραμμα τιμής των πειραματικού μοριακού βάρους συναρτήσει της αναλογίας των εισαγόμενων μονομερών.

Ακόμα ένα συμπέρασμα που εξάγεται από το συγκεντρωτικό πίνακα είναι πως το μοριακό βάρος υπολογισμένο από το φάσμα ¹H-NMR των μικτόκλωνων αστεριών είναι ανάλογο της αύξησης της ποσότητας του MASTFSILi στο τελικό προϊόν, κάτι που είναι αναμενόμενο, λόγω του σημαντικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους της μονομερικής του μονάδας.



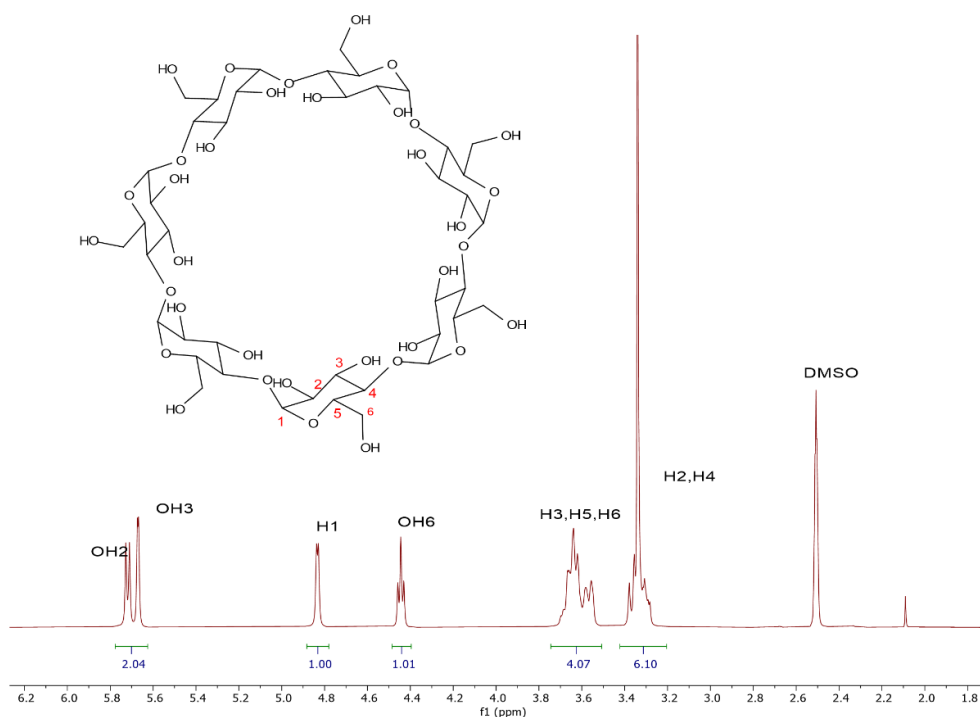
Εικόνα 84. Διάγραμμα σύγκρισης της αναλογίας των μονομερών που εισάγονται στο διάλυμα πολυμερισμού με αυτών που προκύπτουν στο τελικό προϊόν.

Όσον αφορά την αντιστοιχία της σύστασης τροφοδοσίας του πειράματος (feed ratio) με την πειραματική σύσταση που λαμβάνεται από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ είναι πως το στυρενικό μονομερές μπαίνει σε κάθε πείραμα σε μεγαλύτερο ποσοστό από το μεθακρυλικό, κατά συμφωνία με τη βιβλιογραφία. Ωστόσο, είναι ενδιαφέρουσα η παρατήρηση πως στις ακραίες αναλογίες η σύσταση διατηρείται, εξού και η τάση γραμμικότητας στο διάγραμμα της Εικόνας 84, ενώ στις αναλογίες 40:60, 50:50 και 60:40 των St:MASTFSIK, όπου οι ποσότητες είναι παραπλήσιες παρατηρείται απόκλιση από την αρχική αναλογία, η οποία μπορεί να οφείλεται φυσικά στη διατήρηση του ελέγχου από το στυρένιο και επικράτηση αυτού αλλά και στο γεγονός ότι το MASTFSIK διατηρεί το ποσοστό του μόνο όταν βρίσκεται σε περίσσεια.

12.7 Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυδραστικού απαρχητή β-κυκλοδεξτρίνης

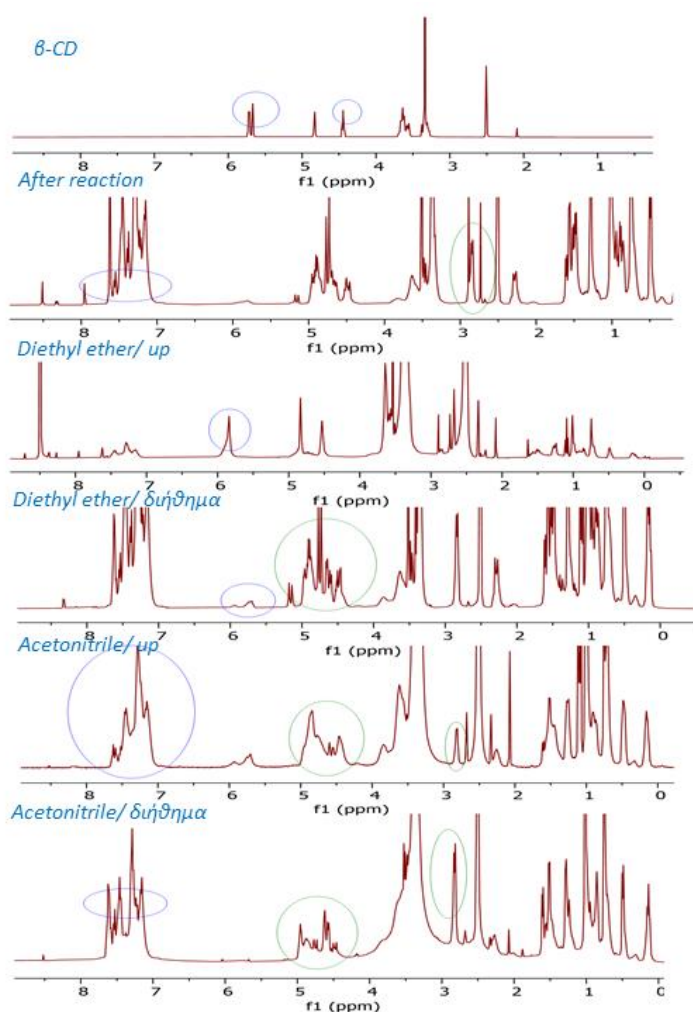
Στην προσπάθεια εύρεσης ενός διαφορετικού τρόπου σύνθεσης αστεροειδών δομών πολυηλεκτρολυτών αναζητήθηκαν μόρια, τα οποία με την κατάλληλη μορφοποίηση θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν ως πολυδραστικοί απαρχητές πολυμερισμού των απαιτούμενων μονομερών. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η β-κυκλοδεξτρίνη, η οποία φέρει 21 ομάδες υδροξυλίου στα άκρα της ενώ έχει κυκλικό σχήμα. Τα 21 αυτά υδροξύλια δεν είναι το ίδιο προσβάσιμα εξαιτίας της στερεοχημείας της θέσης του καθενός. Τα 14 (2 ομάδες υδροξυλίων) είναι περισσότερο προσβάσιμα ενώ τα υπόλοιπα 7 βρίσκονται σε παρεμποδισμένες στερεοχημικά θέσεις με αποτέλεσμα η προσβασιμότητα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων υποκατάστασης στα άκρα να μην είναι η ίδια. Με το σκεπτικό αυτό και έχοντας ως πηγή της πειραματικής πορείας την αντίδραση αιθεροποίησης Williamson που εφαρμόστηκε στη σύνθεση του μακροαπαρχητή, χρησιμοποιήθηκε το ίδιο μόριο χλωριωμένου απαρχητή NMP, ώστε να προσδεθεί στις θέσεις των υδροξυλίων στο μέγιστο βαθμό. Επειδή η β-

κυκλοδεξτρίνη είναι αδιάλυτη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, και κυρίως στο τετραϋδροφουράνιο, που προτείνεται στο πρωτόκολλο σύνθεσης του μακροαπαρχητή, δοκιμάστηκε ως διαλύτης της αντίδρασης Williamson το διμεθυλοφορμαμίδιο σε θερμοκρασία δωματίου, αποφεύγοντας τη θέρμανση γιατί διασπάται σε προϊόντα αμινών. Άλλο ένα πλεονέκτημα του διμεθυλοφορμαμιδίου είναι ότι είναι πολικότερος διαλύτης από το τετραϋδροφουράνιο κάτι που θεωρητικά θα μετατοπίζει την αντίδραση αιθεροποίησης στα προϊόντα, άρα θα ευνοεί την υποκατάσταση των υδροξυλοομάδων. Έγιναν προσπάθειες παρακολούθησης της αντίδρασης με τη μέθοδο TLC χρωματογραφίας, αλλά δε βρέθηκε σύστημα διαλυτών που να διαχωρίζει τα προϊόντα μεταξύ τους. Επομένως, η αντίδραση τερματίστηκε στις 43 ώρες, διπλάσιο περίπου χρονικό διάστημα από την αντίδραση Williamson που χρησιμοποιήθηκε για τον μακροαπαρχητή λαμβάνοντας υπόψιν ότι πρόκειται για 21 ομάδες στην προκειμένη περίπτωση. Επίσης, ως συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε το ιωδιούχο νάτριο μαζί με τον καταλύτη 18-crown-6, ώστε να διευκολύνεται η αρχική αποπρωτονίωση των υδροξυλοομάδων από το υδρίδιο του νατρίου και να διευκολύνεται η απομάκρυνση του χλωρίου από το χλωριωμένο απαρχητή κατά την πυρηνόφιλη προσβολή του μηχανισμού. Αναμένεται η αντίδραση υποκατάστασης να μην έγινε και στις 21 ομάδες υδροξυλίου της κυκλοδεξτρίνης, αλλά στην πλειοψηφία αυτών.



Εικόνα 85. Φάσμα ¹H-NMR β-κυκλοδεξτρίνης σε DMSO-d₆.

Από το φάσμα NMR της β-κυκλοδεξτρίνης ταυτοποιούμε τα πρωτόνια των αντίστοιχων θέσεων ανθράκων, δηλαδή για το H₁ του άνθρακα της θέσης 1 γνωρίζουμε πως αντιστοιχεί στην κορυφή στα ~4.8 ppm, τα H₂ και H₄ των θέσεων ανθράκων 2 και 4 εμφανίζονται στα 3.2-3.4 ppm και τα H₃, H₅ και H₆ των C₃, C₅ και C₆ αντιστοιχούν στην πολλαπλή κορυφή στα 3.5-3.7 ppm. Κατ' αντιστοιχία τα υδρογόνα των υδροξυλομάδων που βρίσκονται στους C₂, C₃ και C₆ διακρίνονται στις κορυφές των περιοχών 5.6-5.8 ppm και 4.4-4.5 ppm.



Εικόνα 86. Φασματογραφήματα ¹H-NMR κάθε σταδίου τροποποίησης/καθαρισμού της β-κυκλοδεξτρίνης.

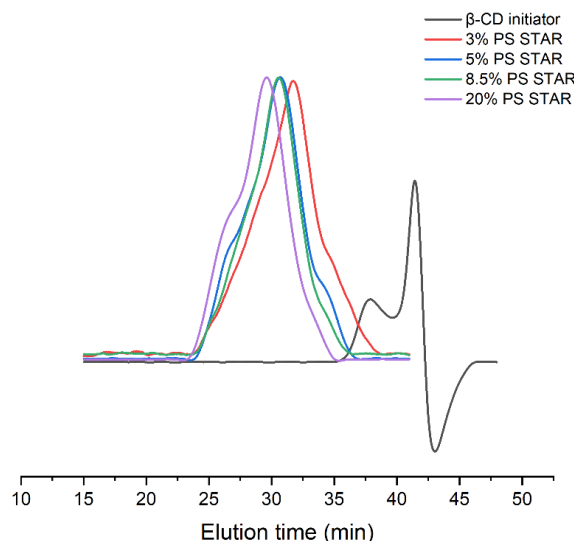
Ξεκινώντας την πειραματική πορεία σύνθεσης της πολυ-υποκατεστημένης β-κυκλοδεξτρίνης παρατηρούμε στην Εικόνα 86 τις κυκλωμένες κορυφές πρωτονίων των υδροξυλομάδων στις οποίες θέλουμε να πραγματοποιηθεί η αιθεροποίηση Williamson (απεικόνιση: β-CD, Εικόνα 86). Στα 4.4 ppm το H της OH του C₆, ενώ στα 5.7 ppm τα H των OH του C₂ και OH του C₃. Μετά την αντίδραση αιθεροποίησης,

παρατηρούμε τα αρωματικά πρωτόνια του NMP-Cl στην περιοχή 7-7.6 ppm, τα οποία μπορεί να αντιστοιχούν στον NMP-Cl που δεν αντέδρασε αλλά και σε αυτά εκείνου που έχει προσδεθεί στο υπόστρωμα της κυκλοδεξτρίνης (απεικόνιση: After reaction, Εικόνα 86). Στη συνέχεια, ταυτοποιούμε τις υπόλοιπες κορυφές του NMP-Cl και παρατηρούμε τη διπλή κορυφή στα 2.7 ppm, η οποία δεν αντιστοιχεί σε κανένα από τα γνωστά πρωτόνια των αντιδρώντων. Στην περιοχή 4.4-5 εμφανίζονται τόσο πρωτόνια του απαρχητή NMP-Cl όσο και της κυκλοδεξτρίνης με αποτέλεσμα να μην αποτελεί αξιοσημείωτη περιοχή για το χαρακτηρισμό της ένωσης σε αυτό το στάδιο. Στην συνέχεια, έπειτα από διήθηση σε διαιθυλαιθέρα στον οποίο ο απαρχητής NMP-Cl είναι διαλυτός, μελετήθηκε το προϊόν του ηθμού και διαπιστώνεται στο αντίστοιχο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ ότι στα ~ 5.7 ppm υπάρχει μία έντονη αντί των δύο κορυφών των πρωτονίων των υδροξυλομάδων κάτι που σημαίνει ότι η κορυφή της αρχικής κυκλοδεξτρίνης στα ~ 5.7 ppm που αντιστοιχεί στο H του OH_2 έχει παραμείνει, και η κορυφή του H της OH του C_3 δε διακρίνεται στο φάσμα αυτό (απεικόνιση: Diethyl ether/ up, Εικόνα 86). Συνεπώς, τα H των υδροξυλομάδων OH του C_3 έχουν υποκατασταθεί σε μεγάλο βαθμό, ενώ τα H της OH του C_2 όχι. Παράλληλα, στην περιοχή 7-8 ppm ανιχνεύονται αρωματικά πρωτόνια d και στην περιοχή 0-2 ppm τα αντίστοιχα H f, g και j του απαρχητή NMP-Cl και στα ~ 4.4 ppm η έντονη κορυφή των H της OH του C_6 κάτι που σημαίνει ότι το προϊόν που παρέμεινε στον ηθμό είναι μερικώς υποκατεστημένο. Παράλληλα, στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διηθήματος, αναγνωρίζονται όλα τα H του απαρχητή, οι κορυφές στα ~ 5.7 ppm των H των OH της β -CD, η ξεκάθαρη κορυφή στα 2.7 ppm και μια λιγότερο διαχωρισμένη κορυφή στα 3.8 ppm που δεν αντιστοιχούν σε κάποιο από τα γνωστά μέχρι τώρα αντιδρώντα (απεικόνιση: Diethyl ether/ διήθημα, Εικόνα 86). Επομένως, πρόκειται για προϊόν β -κυκλοδεξτρίνης το οποίο έχει υποκατασταθεί και βρίσκεται αναμεμειγμένο με τον NMP-Cl. Το μεγαλύτερο βαθμό της υποκατάστασης σε σχέση με το πρώτο προϊόν υποστηρίζει η διαλυτότητά του στο διαιθυλαιθέρα, κάτι που στηρίζει ότι χημικά προσεγγίζει περισσότερο τον NMP-Cl. Μετά τη διήθηση σε ακετονιτρίλιο, στο οποίο ο NMP-Cl είναι διαλυτός, μελετάται το προϊόν του ηθμού το οποίο εμφανίζει τις κορυφές του NMP-Cl, τις κορυφές των H των OH της κυκλοδεξτρίνης στα ~ 5.7 ppm (τα οποία χρησιμοποιούμε σαν ιχνηλάτες του επιθυμητού προϊόντος καθώς θα περιλαμβάνονται σε αυτό) και τις άγνωστες κορυφές στα 2.7 και 3.8 ppm (απεικόνιση: Acetonitrile/ up, Εικόνα 86). Γνωρίζοντας πως τα υδρογόνα c (4.7 ppm) του NMP-Cl μετά την αιθεροποίηση υφίστανται χημική μετατόπιση προς μικρότερα ppm και η ξεκάθαρη πολλαπλότητα της κορυφής στα 2.7 ppm (διπλή) θα μπορούσε να αποτελεί ένδειξη ότι οι δύο άγνωστες κορυφές είναι μετατοπισμένες κορυφές υδρογόνων που υπέστησαν αιθεροποίηση, και άρα κορυφές επιθυμητού προϊόντος. Ακόμα, το διήθημα μετά τις εκπλύσεις με ακετονιτρίλιο δε φαίνεται να περιλαμβάνει τα H των ομάδων OH της β -κυκλοδεξτρίνης (απεικόνιση: Acetonitrile/ διήθημα, Εικόνα 86) με αποτέλεσμα να συματοδοτεί το τέλος των αντιδράσεων καθαρισμού και τη διατήρηση του προαναφερθέντος προϊόντος ως τελικό.

12.8 Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδών πολυστυρενίων με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης.

Έναν εναλλακτικό τρόπο σύνθεσης αστεροειδών δομών με την τεχνική “core-first” και πολυμερισμό από τα ενεργά κέντρα ενός πολυδραστικού πυρήνα προτείνει η παρακάτω σύνθεση αστεροειδών δομών πολυστυρενίου. Στόχος ήταν, η μελέτη του συστήματος ώστε μακροπρόθεσμα να εφαρμοστεί στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτών ως εναλλακτικό μόριο.

Στο παρακάτω χρωματογράφημα παρουσιάζεται μια σειρά πολυμερισμών του πολυδραστικού απαρχητή με το μονομερές στυρένιο κρατώντας σταθερό το βαθμό πολυμερισμού και μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος.



Εικόνα 87. Σύγκριση χρωματογραφήματων GPC/SEC σε DMF των αστεροειδών δομών πολυστυρενίου με πυρήνα β-CD.

Πίνακας 9. Πίνακας χαρακτηριστικών αστεροειδών πολυστυρενίων με πυρήνα β-CD από χρωματογράφημα GPC/SEC με αλλαγή συγκέντρωσης.

Polymer	Mn (kDa) ^a	Đ	Απόδοση σε βάρος (%)
β-CD PS 3%	2.8	1.7	9.1
β-CD PS 5%	5.1	1.65	15.9
β-CD PS 8.5%	5.4	1.48	9.1
β-CD PS 20%	6.8	1.6	9.3

Όπου a η τιμή υπολογίστηκε από GPC/SEC με καμπύλη βαθμονόμησης PEO.

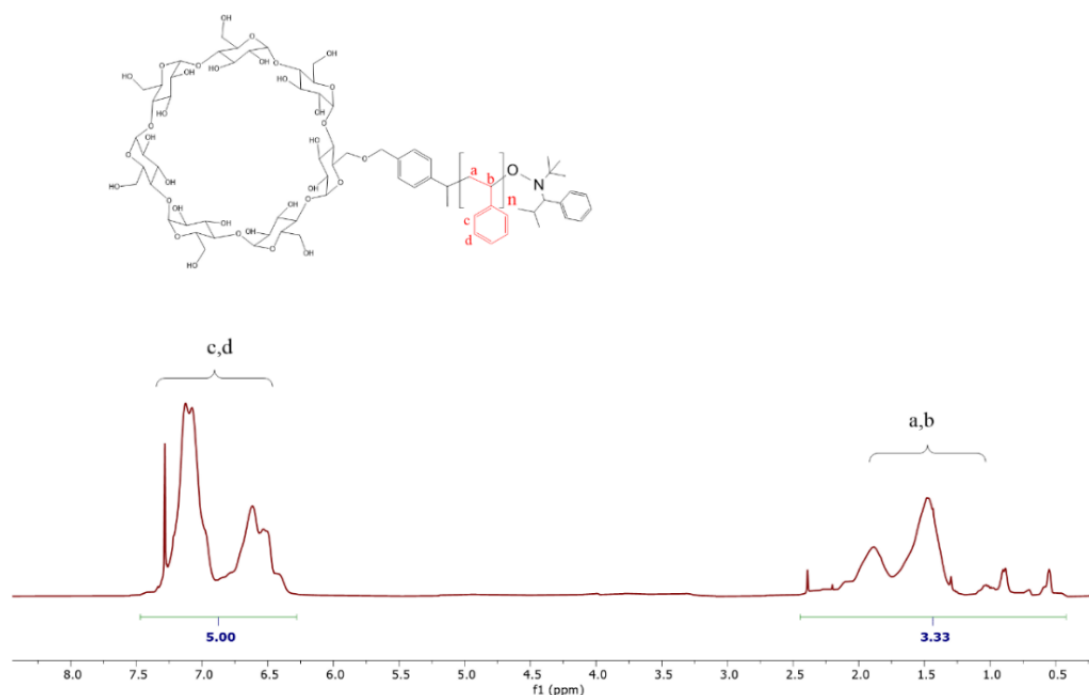
Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν στον ίδιο χρόνο πολυμερισμού, 6h, στην ίδια θερμοκρασία $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σε συνθήκες υψηλού κενού.

Αξιοσημείωτες παρατηρήσεις/σχολιασμοί:

- Στη συσκευή πολυμερισμού ζυγίστηκαν 10 mg β -CD υποκατεστημένης, υπολογίζοντας τα mol αυτής βάσει της υπόθεσης ότι έχει υποκατασταθεί σε βαθμό 10 στα 21, δηλαδή έχουν προστεθεί στο μοριακό της βάρος 373 g/mol μέρισμα για κάθε μόριο απαρχητή που έχει προσδεθεί σε αυτήν. Συνεπώς για 10 μόρια απαρχητή, το συνολικό της μοριακό βάρος ανάγεται στα 4.865 g/mol και τα mol αυτής είναι 0.002 mmol β -CD. Ο τύπος θεωρητικού μοριακού βάρους (I) εφαρμόζεται για τη συγκεκριμένη περίπτωση, με την υπόθεση $M_w(\text{θεωρητικό})=100.000$.

Μοριακό βάρος = g μονομερούς / mol απαρχητή (I)

Ως αποτέλεσμα, απαιτήθηκαν 230 μL , 1.97 mmol St.



Εικόνα 88. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του αστεροειδούς πολυστυρενίου με πυρήνα β -κυκλοδεξτρίνης σε διαλύτη CDCl_3 .

Η μετατροπή του μονομερούς δεν υπολογίζεται από το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα της αντίδρασης πολυμερισμού λόγω αλληλεπικάλυψης των κορυφών. Ακόμα, στάθηκε

αδύνατο να υπολογιστεί η απόδοση στο φάσμα του τελικού προϊόντος πολυστυρενίου. Επομένως, για την εύρεση της απόδοσης της αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$\text{Απόδοση αντίδρασης}_{(3\%)} \text{ σε βάρος \% : } [20\text{mg}/(210\text{mg St} + 10\text{mg beta-CD})] * 100 = 0.091 * 100 = 9.1\%$$

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η σύνθεση καλά καθορισμένων μακρομοριακών δομών με τη δυνατότητα ανάδειξης τους ως στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκε ο μακροαπαρχητής πολυαιθυλενοξειδίου με άκρο τη ρίζα TIPNO, ικανή να εκκινήσει τον πολυμερισμό μιας δεύτερης συστάδας η οποία θα φέρει σε τυχαία σειρά τα μονομερή στυρένιο και MASTFSIK. Το μεθακρυλικό αυτό αλάτι συντέθηκε επίσης με ακρίβεια και σε καλή απόδοση, ταυτοποιήθηκε με χρήση φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό με χρήση νιτροξειδικών ριζών, NMP.

Για τη σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών πολυμερών χρησιμοποιήθηκε αρχικά το MASTFSIK σαν μονομερές της δεύτερης συστάδας με στόχο να αναδειχθεί αν διατηρείται ο έλεγχος στον πολυμερισμό NMP, κάτι που ωστόσο έφερε το αντίθετο αποτέλεσμα καθώς η κατανομή του τελικού προϊόντος ήταν διμοριακή. Στη συνέχεια, επιλέχθηκε να ενταχθεί στη δεύτερη συστάδα και το στυρένιο με στόχο να δώσει έλεγχο στον πολυμερισμό και έτσι συντέθηκαν τα πρώτα δισυσταδικά συμπολυμερή με τυχαία δεύτερη συστάδα των δομικών μονάδων του στυρενίου και του MASTFSIK. Συντέθηκε μια σειρά μονομερών με διαφορετικές αναλογίες στη σύσταση των δυο μονομερών μεταξύ τους, κάτι που επηρέασε και τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Αν και οι κατανομές των πολυμερών αυτών ήταν σχετικά καλές, 1.3-1.4, προχωρήσαμε στη σύνθεση μιας άλλης σειράς γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών με στόχο να βελτιωθούν οι κατανομές. Αναλυτικότερα, συντέθηκαν πολυμερή με μεγαλύτερη αραιώση του διαλύματος του πολυμερισμού και παρατηρήθηκε τόσο η μεταβολή της κατανομής, όσο και η σύσταση του τελικού προϊόντος συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού. Παρατηρήθηκε βελτίωση των κατανομών και μελέτη αυτών ως προς την τελική τους σύσταση.

Παράλληλα, συντέθηκε το αστεροειδές πολυαιθυλενοξείδιο (PEO-STAR) με στόχο να χρησιμοποιηθεί σαν πολυδραστικός απαρχητής στη σύνθεση μικτόκλωνων πολυανιοντικών αστεροειδών συμπολυμερών τα οποία θα φέρουν κλάδους τόσο του πολυαιθυλενοξειδίου όσο και τυχαίων συστάδων αποτελούμενων από τα μονομερή στυρένιο και MASTFSIK σε διαφορετικές αναλογίες. Ο αρχικός απαρχητής χρειάστηκε αρκετές διαδικασίες καθαρισμού και το τελικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση αστεριών περιείχε ένα ελάχιστο ποσοστό διμερισμένου προϊόντος το οποίο πιθανότατα να επηρέασε και την κατανομή αυτού που ήταν στο 1.29, ενώ με την προσθήκη των επόμενων κλάδων οι κατανομές που προέκυψαν ήταν πιο διευρυμένες, 1.32-1.47. Η κατανομή του προϊόντος παρατηρήθηκε να βελτιώνεται με αύξηση της ποσότητας του στυρενίου σε σχέση με το MASTFSIK. Πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη $^1\text{H-NMR}$ ώστε να διαπιστωθεί το ποσοστό των μονομερικών μονάδων που εισήχθησαν και διαπιστώθηκε πως το στυρένιο εισάγεται σε μεγαλύτερο

ποσοστό, κάτι που είναι λογικό στον πολυμερισμό NMP, αλλά ταυτόχρονα δεν απέκλεισε την εισαγωγή του μεθακρυλικού μονομερούς.

Τέλος, συστάθηκαν κάποια αστεροειδή πολυμερή με πυρήνα β-κυκλοδεξτρίνης, στην οποία είχε προηγουμένως προσδεθεί στις ακραίες ομάδες υδροξυλίου ο απαρχητής ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού NMP με αντίδραση αιθεροποίησης Williamson. Μέσω μελέτης $^1\text{H-NMR}$ απεδείχθη πως τα 21 άκρα (ομάδες OH) της β-κυκλοδεξτρίνης δεν υποκαταστάθηκαν σε μεγάλο βαθμό και όχι ομοιόμορφα με αποτέλεσμα, μετά την προσθήκη του μονομερούς στυρενίου να προκύψουν αστεροειδείς δομές με διευρυμένες κατανομές. Έγινε προσπάθεια βελτίωσης της κατανομής με αραιώση του διαλύματος πολυμερισμού, σε σταθερό χρόνο και συνθήκες, κάτι που όμως δεν εξήγησε τη διακύμανση των κατανομών στις διάφορες περιπτώσεις. Συμπερασματικά, με χρήση ενός πλήρως υποκατεστημένου απαρχητή θα ήταν πιο ελεγχόμενη η σύνθεση των αστεροειδών δομών και κατά συνέπεια, η κατανομή των πολυμερικών προϊόντων.

Βιβλιογραφία

1. **Julien Nicolas, Yohann Guillaneuf, Catherine Lefay, Denis Bertin, Didier Giges, Bernadette Charleux.** Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*. 2013, 38, σσ. 63– 235.
2. *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives.* **Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski.** 2007, *Progress in Polymer Science*, σσ. 93-146.
3. **Atsushi Goto, Takeshi Fukuda.** Kinetics of living radical polymerization. *Progress In Polymer Science*. 2004, 29, σσ. 329–385.
4. **Dorota Greszta, Daniela Mardare και Krzysztof Matyjaszewski.** "Living" Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. *Macromolecules*. 1994, 27, σσ. 638-644.
5. **Craig J. Hawker, Anton W. Bosman, and Eva Harth.** New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*. 2001, 101, σσ. 3661-3688.
6. **Hawker, Craig J.** Molecular Weight Control by a "Living" Free-Radical Polymerization Process. *Journal of the American Chemical Society*. 1994, 116, σσ. 11185–11186.
7. **Didier Benoit, Vladimir Chaplinski, Rebecca Braslau, and Craig J. Hawker.** Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*. 1999, 121, σσ. 3904-3920.
8. **Studer, Armido.** Tin-free radical chemistry using the persistent radical effect:. *Chemical Society Reviews*. 2004, 33, σσ. 267–273.
9. **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. *Chemical Reviews*. 2016, 116, σ. 6743–6836.
10. **Shotaro Ito, Raita Goseki, Takashi Ishizone, Akira Hirao.** Successive synthesis of well-defined multiarmed miktoarm star polymers by iterative methodology using living anionic polymerization. *European Polymer Journal*. 2013, 49, σσ. 2545–2566.
11. **Emmanouil Mygiakis, Emmanouil Glynos, Georgios Sakellariou.** Controlled block-polymerization of styrene, divinylbenzene and ethylene oxide. Intermolecular cross-linking towards well-defined miktoarm copolymer stars. *European Polymer Journal*. 2021, 161.
12. **Christos Pantazidis, Stelios Andreou, Georgia Nikolakakou, Emmanouil Glynos and Georgios Sakellariou.** Synthesis and molecular characterization of well-defined polyanion miktoarm star copolymers. *Polymer Chemistry*. 2022, 13, σσ. 1997-2007.

13. **Matyjaszewski, Haifeng Gao and Krzysztof.** Synthesis of Miktoarm Star Polymers via ATRP Using the “In-Out” Method: Determination of Initiation Efficiency of Star Macroinitiators. *Macromolecules*. 2006, 39, σσ. 7216–7223.
14. **Zhaomian Wu, Hui Liang and Jiang Lu.** Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide)-Poly(ethylene glycol) Miktoarm Star Copolymers via RAFT Polymerization and Aldehyde-Aminooxy Click Reaction and Their Thermoinduced Micellization. *Macromolecules*. 2010, 43, σσ. 5699–5705.
15. **Pu Hu, Jingchao Chai, Yulong Duan, Zhihong Liu , Guanglei Cui and Liqun Chen.** Progress in nitrile-based polymer electrolyte for high performance lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016.
16. **Heng Zhang, Chunmei Li, Michal Piszcz, Estibaliz Coya, Teofilo Rojo, Lide M. Rodriguez-Martinez, Michel Armand and Zhibin Zhou.** Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*. 2017, 46, σσ. 797-815.
17. **Wen-Shiue Young, Wei-Fan Kuan, Thomas H. Epps III.** Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 2014, 52, σσ. 1–16.
18. **Zhigang Xue, Dan He and Xiaolin Xie.** Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015.
19. **Yun Zhao, Li Wang, Yunan Zhou, Zheng Liang, Naser Tavajohi, Baohua Li and Tao Li.** Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries. *Advanced Science*. 2021, 8, σ. 2003675.
20. **Armand, J.-M. Tarascon & M.** Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Materials for Sustainable Energy*. 2010, σσ. 171-179.
21. **B., Armand Michel.** Polymer Electrolytes. *Annual Review of Materials Science*. 1986, , 16(1),, σσ. 245–261.
22. **Lei Fan, Shuya Wei, Siyuan Li, Qi Li, and Yingying Lu.** Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Advanced Energy Materials*. 2018, 1702657.
23. **Emmanouil Glynos, Christos Pantazidis, and Georgios Sakellariou.** Designing All-Polymer Nanostructured Solid Electrolytes: Advances and Prospects. *ACS Omega*. 2020, 5, σ. 2531–2540.
24. **Muhammad Kashif Aslam, Yubin Niu, Tanveer Hussain, Hassina Tabassum, Wenwen Tang, Maowen Xu, Rajeev Ahuja.** How to avoid dendrite formation in metal batteries: Innovative strategies for dendrite suppression. *Nano Energy*. 2021, 86, σ. 106142.

25. **S. Tobishima, Y. Sakurai, J. Yamaki.** Safety characteristics of rechargeable lithium metal cells. *Journal of Power Source*. 1997, 68, σσ. 455-458.
26. **Ph. Biensan, B. Simon, J.P. Peres, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Perton.** On safety of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*. 1999, 81–82, σσ. 906–912.
27. **C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, P. Baudryb and S. Lascaud.** In situ study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells. *Electrochimica Acta*. 1998, 43, σσ. 1569-1574.
28. **Rachna Khurana, Jennifer L. Schaefer, Lynden A. Archer, and Geoffrey W. Coates.** Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, 136, σ. 7395–7402.
29. **G. M. Stone, S. A. Mullin, A. A. Teran, D. T. Hallinan Jr., A. M. Minor, A. Hexemer and N. P. Balsara.** Resolution of the Modulus versus Adhesion Dilemma in Solid Polymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Metal Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012, 159, σσ. A222-A227.
30. **Mahati Chintapalli, X. Chelsea Chen, Jacob L. Thelen, Alexander A. Teran, Xin Wang, Bruce A. Garetz, and Nitash P. Balsara.** Effect of Grain Size on the Ionic Conductivity of a Block Copolymer Electrolyte. *Macromolecules*. 2014, 47, σ. 5424–5431.
31. **J.R.M. Giles, F.M. Gray, J.R. MacCallum, C.A. Vincent.** Synthesis and characterization of ABA block copolymer-based polymer electrolytes. *POLYMER*. 1987, 28, σσ. 1977-1981.
32. **F. M. Gray, J. R. MacCallum, C. A. Vincent, J. R. M. Giles.** *Macromolecules*. 1988, 21, σσ. 392–397.
33. **Anne-Valerie G. Ruzette, Philip P. Soo, Donald R. Sadoway and Anne M. Mayes.** Melt-Formable Block Copolymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001, 148, σσ. 537-543.
34. **M. Singh, O. Odusanya, G. M. Wilmes, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, A. J. Patel, V. L. Chen, M. J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, N. P. Balsara.** Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*. 2007, 40, σσ. 4578–4585.
35. **B-K Cho, A Jain, S M Gruner, U Wiesner.** Mesophase structure-mechanical and ionic transport correlations in extended amphiphilic dendrons. *Science*. 2004, 305, σσ. 1598-1601.

36. **S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, and M. Armand.** Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(ethylene oxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes. *Macromolecules*. 1994, 27, σσ. 7469–7477.
37. **Meyer, Wolfgang H.** Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*. 1998, 10, σσ. 439-448.
38. **Pandey, R C Agrawal and G P.** Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008, 41, σ. 223001.
39. **Gregory J. Tudryn, Michael V. O'Reilly, Shichen Dou, Daniel R. King, Karen I. Winey, James Runt, and Ralph H. Colby.** Molecular Mobility and Cation Conduction in Polyether–Ester–Sulfonate Copolymer Ionomers. *Macromolecules*. 2012, 45, σσ. 3962–3973.
40. **C.Berthier, W.Gorecki, M.Minier, M.B.Armand, J.M.Chabagno, P.Rigaud.** Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics*. 1983, 11, σσ. 91-95.
41. **Lu Zhang, Brian L. Chaloux, Tomonori Saito, Michael A. Hickner, and Jodie L. Lutkenhaus.** Ion Conduction in Poly(ethylene oxide) Ionically Assembled Complexes. *Macromolecules*. 2011, 44, σσ. 9723–9730.
42. **Ana Maria Rocco, Alexander de Assis Carias, Robson Pacheco Pereira.** Polymer electrolytes based on a ternary miscible blend of poly(ethylene oxide), poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) and poly(vinyl ethyl ether). *Polymer*. 2010, 51, σσ. 5151-5164.
43. **Yujun Yang, Hong Huo.** Investigation of structures of PEO-MgCl₂ based solid polymer electrolytes. *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS*. 2013, 51, σσ. 1162–1174.
44. **Jodie L. Lutkenhaus, Kathleen McEnnis, and Paula T. Hammond.** Tuning the Glass Transition of and Ion Transport within Hydrogen-Bonded Layer-by-Layer Assemblies. *Macromolecules*. 2007, 40, σσ. 8367-8373.
45. **Sharma, Anil Arya & A. L.** Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics*. 2017, 23, σσ. 497–540.
46. **Danielle M. Pesko, Yukyung Jung , Alexandra L. Hasan , Michael A. Webb , Geoffrey W. Coates , Thomas F. Miller III , Nitash P. Balsara.** Effect of monomer structure on ionic conductivity in a systematic set of polyester electrolytes. *Solid State Ionics*. 2016, 289, σσ. 118–124.
47. **Xiao-Guang Sun, Craig L. Reeder, and John B. Kerr.** Synthesis and Characterization of Network Type Single Ion Conductors. *Macromolecules*. 2004, 37, σσ. 2219-2227.

48. **Karen E Thomas, Steve E Sloop, John B Kerr, John Newman.** Comparison of lithium-polymer cell performance with unity and nonunity transference numbers. *Journal of Power Sources*. 2000, 89, σσ. 132–138.
49. **Marc Doyle, John Newman.** The use of mathematical modeling in the design of lithium/polymer battery systems. *Electrochimica Acta*. 1995, 40, σσ. 2191-2196.
50. **Marc Doyle, Thomas F. Fuller, John Newman.** The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells. *Electrochimica Acta*. 1994, 39, σσ. 2073-2081.
51. **Renaud Bouchet, Sébastien Maria, Rachid Meziane, Abdelmaula Aboulaich, Livie Lienafa, Jean-Pierre Bonnet, Trang N T Phan, Denis Bertin, Didier Gignes, Didier Devaux, Renaud Denoyel, Michel Armand.** Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nature Materials*. 2013, 12, σ. 452–457.
52. **Lessard, Halyne R. Lamontagne and Benoît H.** Nitroxide-Mediated Polymerization: A Versatile Tool for the Engineering of Next Generation Materials. *ACS Applied Polymer Materials*. 2020, 2, σ. 5327–5344.
53. **Dominic Rosenbach, Nicolas Mödl, Markus Hahn, Jannik Petry, Michael A. Danzer and Mukundan Thelakkat.** Synthesis and Comparative Studies of Solvent-free Brush Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *ACS Applied Energy Materials*. 2019, 2, σσ. 3373–3388.
54. **Sipei Li, Alexandar Mohamed, Vikram Pande, Han Wang, Julia Cuthbert, Xiangcheng Pan, Hongkun, He, Zongyu Wang, Venkatasubramanian Viswanathan, Jay F. Whitacre, and Krzysztof Matyjaszewski.** Single-ion Homopolymer Electrolytes with High Transference Number Prepared by Click Chemistry and Photoinduced Metal-free ATRP. *ACS Energy Letters*. 2018, 3, σσ. 20–27.
55. **Luca Porcarelli, M. Ali Aboudzadeh, Laurent Rubatat, Jijeesh R. Nair, Alexander S. Shaplov, Claudio Gerbaldi, David Mecerreyes.** Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*. 2017, 364, σσ. 191-199.
56. **Jae-ung Lee, Sung-Sik Lee, Sungyul Lee and Han Bin Oh.** Noncovalent Complexes of Cyclodextrin with Small Organic Molecules: Applications and Insights into Host–Guest Interactions in the Gas Phase and Condensed Phase. *Molecules*. 2020, 25, σ. 4048.
57. **Magdalena A. Przybyla, Gokhan Yilmaz and C. Remzi Becer.** Natural cyclodextrins and their derivatives for polymer synthesis. *Polymer Chemistry*. 2020, 11, σσ. 7582–7602.
58. **Toyaji Kakuchi, Atsushi Narumi, Takeshi Matsuda, Yutaka Miura, Naoya Sugimoto, Toshifumi Satoh, and Harumi Kaga.** Glycoconjugated Polymer. 5. Synthesis and Characterization of a Seven-Arm Star Polystyrene with a β -

- Cyclodextrin Core Based on TEMPO-Mediated Living Radical Polymerization. *Macromolecules*. 2003, 36, σσ. 3914–3920.
59. **Paweł Chmielarz, Sangwoo Park, Andrzej Sobkowiak, Krzysztof Matyjaszewski.** Synthesis of β -cyclodextrin-based star polymers via a simplified electrochemically mediated ATRP. *Polymer*. 2016, 88, σσ. 36-42.
60. **Yuying Chen, Juan Chen, Jianping Li, Jingzhe Jiang, Ziang Fang, Xing Lin, Yan Jiang, Hongwen Zhang, Hongbo Liu.** Synthesis and characterization of β -cyclodextrin centered polysiloxane star polymers. *Polymer Bulletin*. 2021, 78, σσ. 2993–3008.
61. **MARTINA H. STENZEL, THOMAS P. DAVIS.** Star Polymer Synthesis Using Trithiocarbonate Functional β -Cyclodextrin Cores (Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization). *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2002, 40, σσ. 4498–4512.
62. **HIEMENZ PAUL C., LODGE TIMOTHY P.** ΧΗΜΕΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ. s.l. : ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ, 2014.
63. **Αν., Ντόντος.** Συνθετικά Μακρομόρια. s.l. : Εκδόσεις Κωσταράκη, 2013.
64. **Παναγιώτου, Κ.** Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. s.l. : Εκδόσεις Πήγασος 2000, 2006.
65. **KLEIN, DAVID.** Οργανική Χημεία. s.l. : Utopia, 2015. Τόμ. 2.
66. **Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart Warren.** ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. s.l. : Utopia, 2017. Τόμ. 1.
67. **Θωμάς Μαυρομούστακος, Ανδρέας Τσάκος, Γεώργιος Σπυρούλιας, Εμμανουήλ Μικρός, Αντώνης Κολοκούρης, Κωνσταντίνος Παπακωνσταντίνου, Ιωάννης Γεροθανάσης και Ιωάννης Ματσούκας.** Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός. s.l. : Συμμετρία, 2018.
68. **Γεώργιος, Γκοτζαμάνης.** ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ: Ανάπτυξη νέων "ευφυών" κατά συστάδες συμπολυμερών τύπου ομοπολυμερές-στατιστικό συμπολυμερές. ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ. 2007.
69. **Trang N. T. Phan, Adèle Ferrand, Hien The Ho, Livie Liénafa, Marion Rollet, Sébastien Maria, Renaud Bouchet, Didier Gigmes.** Vinyl monomers bearing sulfonyl(trifluoromethane sulfonyl) imide group: synthesis and polymerization using nitroxide mediated polymerization. *Polymer Chemistry*. 2016, 7, σσ. 6901-6910.
70. **Eva Harth, Brooke Van Horn, Victor Y. Lee, David S. Germack, Chad P. Gonzales, Robert D. Miller, and Craig J. Hawker.** A Facile Approach to Architecturally Defined Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2002, 124, σσ. 8653-8660.
71. **Paul Hiemenz, Timothy Lodge.** Χημεία Πολυμερών. s.l. : Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2014.

72. **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. 7(2016).**