



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Ενδομοριακή δικτύωση αλυσίδων πολυστυρενίου
υψηλού μοριακού βάρους**

ΣΤΕΡΓΙΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2024

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ενδομοριακή δικτύωση αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους

ΣΤΕΡΓΙΟΥ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

A.M.: 7111142200014

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Σακελλαρίου Γεώργιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σακελλαρίου Γεώργιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πιτσικάλης Μαρίνος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιατρού Ερμόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 10/10/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκε η αντιστρεπτή ενδομοριακή δικτύωση αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους. Αρχικά έγινε η επιλογή του ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού ο οποίος θα μπορούσε να παρέχει πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους. Ακολούθησε η σύνθεση δύο σταδίων του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο μέσω των αντιδράσεων Grignard και Wittig και η σύνθεση του στυρενικού μονομερούς που φέρει ομάδα ανθρακενίου 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene μέσω της αντίδρασης Williamson. Έπειτα, έγινε η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών πολυστυρενίου με μικρή αναλογία mol του μονομερούς 4-βινυλοπυριδίνη με χρήση πολυμερισμού RAFT και με χρήση ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού και κατόπιν η εισαγωγή ομάδων του αντιδραστήριου 1,3-προπανοσουλτόνη στο άζωτο της πυριδίνης. Τελικά, δημιουργήθηκαν νανοσωματίδια μονής αλυσίδας (Single Chain Nanoparticles, SCNPs) λόγω ανάπτυξης ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων της πολυμερικής αλυσίδας παρουσία μη πολικού διαλύτη.

Η επιτυχής πορεία της σύνθεσης μονομερών και εισαγωγής της 1,3-προπανοσουλτόνης στην πολυμερική αλυσίδα επιβεβαιώθηκε με φάσματα $^1\text{H-NMR}$ και η επιβεβαίωση της ενδομοριακής δικτύωσης έγινε με μετρήσεις ιξωδομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Επιστήμη Πολυμερών, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός μακρομορίων, Ενδομοριακή Δικτύωση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMP), Ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT), ενδομοριακή δικτύωση, μονομοριακά σωματίδια (SCNPs), αμφιτεριονικά πολυμερή.

ABSTRACT

In this thesis, the intramolecular cross-linking of high molecular weight polystyrene chains was performed. Initially, a controlled radical polymerization method that could provide high molecular weight polymers was selected. The two-step synthesis of the monomer 4-vinylbenzocyclobutene through Grignard and Wittig reactions was followed, as well as the synthesis of the styrenic monomer bearing an anthracene group, 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene through Williamson reaction. Additionally, the synthesis of statistical polystyrene copolymers with a small molar ratio of the 4-vinylpyridine monomer was performed using RAFT and Free Radical Polymerization, followed by the introductions of 1,3-propanesultone groups onto the nitrogen of the pyridine. Finally, single chain nanoparticles (SCNPs) were formed due to the development of intramolecular interaction between the ions of the polymer chain in the presence of a non-polar solvent.

The successive synthesis of monomer synthesis and insertion of 1,3-propanesultone into the polymeric chain was confirmed by ¹H-NMR spectra and confirmation of the intramolecular cross-linking was done by viscometry and dynamic light scattering measurements.

SUBJECT AREA: Polymer science, Synthesis and characterization of polymers, Intramolecular crosslinking

KEYWORDS: Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMP), Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT), intramolecular crosslinking, single chain nanoparticles (SCNPs), zwitterionic polymers

Στους γονείς μου.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ- ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα μου και διευθυντή του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία» Καθηγητή κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για την ένταξη μου στην ομάδα του, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, καθώς και για την αδιάλειπτη καθοδήγηση και τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού και διευθυντή του εργαστηρίου για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συμμετέχω στο πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών, καθώς και για τη συνεχή προσπάθεια του για την άψογη λειτουργία του εργαστηρίου. Ευχαριστώ επιπλέον, τον Καθηγητή π. Μαρίνο Πιτσικάλη για τις γνώσεις που μου προσέφερε μέσω των διαλέξεών του και αναμφίβολα για τη συνολική βοήθειά του εντός του εργαστηρίου.

Επίσης, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα Μαριλέτα Τσακανίκα για τις πολύτιμες συμβουλές της, την καθοδήγησή της και την ηθική στήριξη που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για την άριστη συνεργασία.

Πίνακας περιεχομένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	23
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	23
1.1 Εισαγωγή.....	23
1.2 Ριζικός πολυμερισμός.....	25
1.2.1 Συμβατικός ριζικός πολυμερισμός (CRP).....	25
1.2.2 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός	26
1.2.3 Ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMRP)	28
1.2.4 Ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT).....	31
1.2.4.1 Μηχανισμός RAFT	33
1.2.4.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTAs.....	35
1.2.4.3 Μονομερή LAMs και MAMs.....	38
1.2.4.4 Απαρχητές.....	39
1.3 Πολυμερικά νανοσωματίδια σχηματιζόμενα μέσω ενδομοριακής δικτύωσης μιας πολυμερικής αλυσίδας.	40
1.3.1 Μεθοδολογία σχηματισμού μονομοριακών σωματιδίων από γραμμικά πρόδρομα πολυμερή.....	42
1.3.2 Αμφιτεριονικά πολυμερή (zwitterionic polymers)	47
1.3.2.1 Πολυμερισμός πολυβεταϊνών	49
1.3.2.2 Εφαρμογές και ιδιότητες αμφιτεριονικών πολυμερών	51
1.4 Ιξωδομετρία	54
1.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	61
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	61
2.1 Τεχνική υψηλού κενού	61

2.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων	63
2.2.1 Διμεθυλοφορμαμίδιο	63
2.2.2 Τετραϋδροφουράνιο	64
2.2.3 Τολουόλιο	65
2.2.4 2,2'-Αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο	66
2.2.5 Στυρένιο	66
2.2.6 4-βινυλοπυριδίνη	67
2.3 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο	67
2.4 Σύνθεση μονομερούς 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene	77
2.5 Πολυμερισμοί πολυστυρενίου με ριζικό πολυμερισμό	80
2.5.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους	80
2.5.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό NMP	80
2.5.1.2 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό RAFT	83
2.5.2 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-St _{anth})	85
2.5.3 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-4VP)	86
2.5.4 Σύνθεση πρόδρομων τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό	87
2.6 Εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης	88
2.7 Ενδομοριακή δικτύωση	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	93
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	93
3.1 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο	93
3.2 Σύνθεση μονομερούς 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene	98
3.3 Πολυμερισμοί πολυστυρενίου με ριζικό πολυμερισμό	99

3.3.1	Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους	99
3.3.1.1	Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό NMP	99
3.3.1.2	Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό RAFT	102
3.3.2	Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-St _{anth})	106
3.3.3	Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-4VP)	108
3.3.4	Σύνθεση πρόδρομων τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό	112
3.4	Εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης	117
3.5	Ενδομοριακή δικτύωση	120
3.6	Ιξωδομετρία	121
3.7	Δυναμική σκέδαση φωτός	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		130
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		130
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		132
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 (¹ H-NMR)		132
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 (GPC)		136
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 (ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ)		140
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		152

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Μηχανισμός συμβατικού ριζικού πολυμερισμού ⁽²⁾	26
Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση γενικού μηχανισμού ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.....	27
Εικόνα 3. Ευρέως χρησιμοποιούμενα νιτροξειδία.....	29
Εικόνα 4. Αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.....	34
Εικόνα 5. Χαρακτηριστικά αντιδραστηρίου μεταφοράς.....	35
Εικόνα 6. Σειρά δραστηριότητας των CTA.....	37
Εικόνα 7. Δομές συντονισμού διθειοκαρβαμιδίων (επάνω) και ξανθογονικών εστέρων (κάτω).....	37
Εικόνα 8. Διάγραμμα επιλογής αντιδραστηρίων μεταφοράς.....	39
Εικόνα 9. Μοντέλα μονομοριακής σταυροσύνδεσης γραμμικού πολυμερούς ^(3,14)	43
Εικόνα 10. Απεικόνιση επίδρασης του περιβάλλοντος στις αλληλεπιδράσεις των αμφιτεριονικών μονάδων ⁽²⁰⁾	52
Εικόνα 11. Κατανομή ταχυτήτων ενός υγρού που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο επιπέδων και παράλληλων επιφανειών Α και Α'.....	54
Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας της δυναμικής σκέδασης φωτός.....	59
Εικόνα 13. Αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού όπου (Α) αντλία κενού, (Β) αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου, (D,E) άνω και κάτω τμήμα της υάλινης διάταξης όπου επικοινωνούν μεταξύ τους με στρόφιγγες υψηλού κενού.....	62
Εικόνα 14. Φιάλη που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού (συσκευή Schlenk).....	64
Εικόνα 15. THF σε κράμα Na/K.....	65
Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας για την αντίδραση Grignard.....	68
Εικόνα 17. Στάγδην προσθήκη του αραιωμένου αντιδραστηρίου. Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη το διάλυμα έχει αποκτήσει έντονο καφέ χρώμα.....	69
Εικόνα 18. Το διάλυμα έχει κιτρινωπό χρώμα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.....	70

Εικόνα 19. Κλασματική απόσταξη για τον καθαρισμό της αλδεΐδης από το βρωμίδιο.	72
Εικόνα 20. Στη σφαιρική φιάλη στο τέλος έχει παραμείνει το βρωμίδιο.	72
Εικόνα 21. Εισαγωγή n-BuLi στους -78 °C.	73
Εικόνα 22. Αλλαγή χρώματος του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης του ιωδιδίου με το n-BuLi.	74
Εικόνα 23. Αλλαγή χρώματος ύστερα από την προσθήκη της αλδεΐδης.	75
Εικόνα 24. Αλλαγή χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε ροζ κατά την αντίδραση της αλκοόλης με το υδρίδιο.	78
Εικόνα 25. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το διάλυμα απέκτησε καφέ-κόκκινο χρώμα.	78
Εικόνα 26. Σύνθεση μονομερούς μέσω αιθεροποίησης Williamson	79
Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση τυπικής συσκευής πολυμερισμού NMP.	81
Εικόνα 28. Αντιδραστήρια CTA.	83
Εικόνα 29. Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης του αζώτου της 4-βινυλοπυριδίνης προς δημιουργία σουλφοβεταϊνών.	88
Εικόνα 30. Αντιστρεπτή ενδομοριακή δικτύωση μέσω αλλαγής διαλύτη.	91
Εικόνα 31. Δείγματα TLC: a) TLC σε σύστημα διαλυτών 90% εξάνιο:10% διαιθυλαιθέρας. Αριστερά βρίσκεται το βρωμίδιο και δεξιά μίγμα βρωμιδίου-αλδεΐδης πριν την κλασματική απόσταξη b) TLC σε σύστημα διαλυτών 95% εξάνιο:5% διαιθυλαιθέρας αριστερά βρίσκεται μίγμα αλδεΐδης-4VBC και δεξιά το καθαρό 4VBC.	95
Εικόνα 32. $^1\text{H-NMR}$ αλδεΐδης σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.	96
Εικόνα 33. $^1\text{H NMR}$ μονομερούς 4VBC σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.	97
Εικόνα 34. $^1\text{H NMR}$ του καθαρού μονομερούς σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.	98
Εικόνα 35. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των πολυμερών PS_a & PS_{aac} σε GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	101
Εικόνα 36. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των πολυμερών PS_b & PS_{bac} σε GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	102

Εικόνα 37. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με RAFT πολυμερισμό από GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	105
Εικόνα 38. Κατάλογος αντιδραστηρίων μεταφοράς και η καταλληλότητά τους για διάφορους τύπους μονομερών ⁽²⁴⁾	106
Εικόνα 39. $^1\text{H-NMR}$ στατιστικού συμπολυμερούς PS_4VP_8 σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C	109
Εικόνα 40. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών τυχαίων συμπολυμερών $\text{P}(\text{St-co-4VP})$ από GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	111
Εικόνα 41. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών στατιστικού συμπολυμερούς P_{21} από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	112
Εικόνα 42. $^1\text{H-NMR}$ του στατιστικού συμπολυμερούς $\text{P}(\text{St-co-4VP})_2$ σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C	113
Εικόνα 43. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών πολυμερούς $\text{P}(\text{St-co-4VP})_2$ και των κλασμάτων του από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	116
Εικόνα 44. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών πολυμερούς $\text{P}(\text{St-co-4VP})_2$ και των κλασμάτων του από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	117
Εικόνα 45. $^1\text{H-NMR}$ συμπολυμερούς P_{21} για σχηματισμό δικτύων P_{21}A & P_{21}B σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C	118
Εικόνα 46. $^1\text{H-NMR}$ συμπολυμερούς P_{21} για σχηματισμό δικτύου P_{21}C σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C	119
Εικόνα 47. $^1\text{H-NMR}$ του πολυμερούς 1-down-down για το σχηματισμό δικτύου 1-down-down_Cr σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C	120
Εικόνα 48. Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης του αζώτου της 4-βινυλοπυριδίνης προς δημιουργία σουλφοβεταϊνών.	121
Εικόνα 49. Συνοπτικό διάγραμμα δυναμικής σκέδασης του πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς P_{21} και των δικτύων που συντέθηκαν σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C	126

Εικόνα 50. Διάγραμμα δυναμικής σκέδασης για το γραμμικό και το δικτυωμένο πολυμερές 1_down_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	128
Εικόνα 51. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS ₄ VP ₃ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	132
Εικόνα 52. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS ₄ VP ₄ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	132
Εικόνα 53. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS ₄ VP ₅ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	133
Εικόνα 54. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS ₄ VP ₆ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	133
Εικόνα 55. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS ₄ VP ₇ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	134
Εικόνα 56. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P ₂₁ σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.	134
Εικόνα 57. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	135
Εικόνα 58. ¹ H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς 1_down_down σε διαλύτη CDCl ₃ στους 25°C.....	135
Εικόνα 59. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	136
Εικόνα 60. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	136
Εικόνα 61. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	137
Εικόνα 62. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	137

Εικόνα 63. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	138
Εικόνα 64. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	138
Εικόνα 65. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.	139

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Χημεία ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾	45
Πίνακας 2. Χημεία δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾	46
Πίνακας 3. Χημεία μη ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾	47
Πίνακας 4. Μοριακές δομές των αμφιτεριόντων και η εμφάνισή τους στο φυσικό περιβάλλον ⁽²⁰⁾	48
Πίνακας 5. Πολυμερισμοί στυρενίου με NMP πολυμερισμό.....	82
Πίνακας 6. Αντιδραστήρια CTA.	84
Πίνακας 7. Πολυμερισμοί στυρενίου με πολυμερισμό RAFT σε θερμοκρασία T=75°C.	85
Πίνακας 8. Πολυμερισμοί στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-St _{anth}) με πολυμερισμό RAFT.	86
Πίνακας 9. Πολυμερισμοί στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-4VP) με πολυμερισμό RAFT.	87
Πίνακας 10. Πολυμερή που συντέθηκαν με κλασικό ριζικό πολυμερισμό.....	88
Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας εισαγωγής ομάδων 1,3-προπανοσουλτόνης στην πολυμερική αλυσίδα.	90
Πίνακας 12. Συνθήκες δικτύωσης.	92
Πίνακας 13. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC χλωροφορμίου.	100
Πίνακας 14. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC χλωροφορμίου.	103
Πίνακας 15. Πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά των τυχαίων συμπολυμερών ..	107
Πίνακας 16. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC.	110
Πίνακας 17. Μοριακά χαρακτηριστικά από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών των κλασμάτων του πολυμερούς P(St-co-4VP)_1.....	114
Πίνακας 18. Μοριακά χαρακτηριστικά από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών των κλασμάτων του πολυμερούς P(St-co-4VP)_2.....	115
Πίνακας 19. Μέτρηση ιξώδους για πολυμερή PS με NMP πολυμερισμό.....	122

Πίνακας 20. Μέτρηση ιξώδους για πολυμερή PS με RAFT πολυμερισμό.	122
Πίνακας 21. Μέτρηση ιξώδους για στατιστικά συμπολυμερή P(St-co-4VP) με RAFT πολυμερισμό.	123
Πίνακας 22. Μέτρηση ιξώδους για στατιστικά συμπολυμερή P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό.....	123
Πίνακας 23. Μέτρηση ιξώδους νανοσωματιδίων.	123
Πίνακας 24. Συνοπτικός πίνακας χαρακτηριστικών γραμμικών πολυμερών και νανοσωματιδίων.	126

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού NMP.....	30
Σχήμα 2. Σχηματιστική αναπαράσταση του Persistent radical effect.....	31
Σχήμα 3. Μηχανισμός RAFT.	33
Σχήμα 4. Αντίδραση εισαγωγή ομάδων φωσφοβεταΐνης στην πολυμερική αλυσίδα..	51
Σχήμα 5. Τυπική καμπύλη του ηsp/C και lnηr/C.	56
Σχήμα 6. Αντίδραση Grignard.....	69
Σχήμα 7. Μηχανισμός υποκατάστασης κατά την προσθήκη DMF σε οργανομεταλλική ένωση τύπου RMgX.	70
Σχήμα 8. Το διάλυμα με το μονομερές ύστερα από το φιλτράρισμα.	76
Σχήμα 9. Αντίδραση πολυμερισμού στυρενίου με απαρχητή πολυμερισμού NMP.....	80
Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας για την εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης.	90
Σχήμα 11. Πορεία σύνθεσης μονομερούς μέσω αντίδρασης Grignard και Wittig.	93
Σχήμα 12. Μηχανισμός αντίδρασης Wittig. Η αναλογία mol αλδεΐδη: n-BuLi: (Ph) ₃ PCH ₃ I είναι 0.90: 0.95 : 1.00 αντίστοιχα.....	94
Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση αντιστρεπτής ενδομοριακής δικτύωσης μέσω UV ακτινοβολήσης.	107

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSa σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	140
Διάγραμμα 2. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSb σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	140
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSa _{ac} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	141
Διάγραμμα 4. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSb _{ac} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	141
Διάγραμμα 5. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS ₂ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	142
Διάγραμμα 6. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS ₃ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	142
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS _{r1} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	143
Διάγραμμα 8. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS _{r2'} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	143
Διάγραμμα 9. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS ₁₆ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	144
Διάγραμμα 10. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS ₁₇ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	144
Διάγραμμα 11. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS _{4VP4} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	145
Διάγραμμα 12. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS _{4VP7} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	145
Διάγραμμα 13. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS _{4VP8} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	146
Διάγραμμα 14. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS ₂₁ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	146

Διάγραμμα 15. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	147
Διάγραμμα 16. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 1_down_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	147
Διάγραμμα 17. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 1_up_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	148
Διάγραμμα 18. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	148
Διάγραμμα 19. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_medium_up_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	149
Διάγραμμα 20. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	149
Διάγραμμα 21. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_radical_medium_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	150
Διάγραμμα 22. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου P ₂₁ A σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	150
Διάγραμμα 23. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου P ₂₁ C σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.	151
Διάγραμμα 24. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου 1_down_down_Cr σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.....	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η επιστήμη των πολυμερών αποτελεί πεδίο μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Τα πολυμερή, όπως υποδηλώνει και το όνομά τους, είναι μεγάλα μόρια τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες που ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή ενώνονται μεταξύ τους μέσω χημικού δεσμού δημιουργώντας μακριές αλυσίδες, οι οποίες μπορούν να έχουν και περίπλοκη αρχιτεκτονική. Ο όρος «πολυμερή» πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, παρ' όλα αυτά δεν ήταν τότε και η πρώτη εμφάνιση τους. Τα υλικά αυτά συναντώνται στη φύση με μερικά τυπικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών να είναι η κυτταρίνη, το βαμβάκι, το μαλλί, το μετάξι, το φυσικό καουτσούκ, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνταν από στους αρχαίους πολιτισμούς για την ένδυση τους και ως εργαλεία. Ακόμη, οι πρωτεΐνες, το DNA και το RNA ανήκουν στην κατηγορία των βιοπολυμερών, τα οποία διαδραματίζουν καίριο ρόλο στα βιολογικά συστήματα.

Ο όρος πολυμερές έχει συνδεθεί κυρίως με τα συνθετικά πολυμερή, όπως είναι το nylon, το teflon και τα πλαστικά, όπου η ραγδαία ανάπτυξή τους σημειώθηκε κατά τον 20^ο αιώνα. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα που βοήθησε την μεγάλη αξιοποίηση των πολυμερών ήταν η χημική τους αδράνεια. Πρόκειται για υλικά που δεν υπάρχει κίνδυνος να αλλοιωθούν χημικά, να προσβληθούν από μικροοργανισμούς ή να βιοαποικοδομηθούν. Ταυτόχρονα αυτό, με την πάροδο των χρόνων, κρίθηκε και ως μεγάλο μειονέκτημά τους λόγω του αρνητικού περιβαλλοντικού αντίκτυπου. Αυτό, δημιούργησε και έναν επιστημονικό στόχο που είναι η ανάπτυξη βιοαποικοδομήσιμων πολυμερικών υλικών αλλά και η σωστή ανακύκλωση τους. Τις τελευταίες δεκαετίες πραγματοποιούνται εντατικές προσπάθειες ανάπτυξης βιοδιασπώμενων πολυμερικών υλικών που

μάλιστα η εφαρμογή τους συναντάται σε υλικά υψηλής απόδοσης στην ιατρική με στόχο τη βιωσιμότητα, ακόμη και στην αεροδιαστημική.

Το γεγονός ότι οι εφαρμογές των πολυμερών συναντώνται σε πολλές πτυχές της καθημερινότητας όπως είναι η ένδυση, η δημιουργία εργαλείων, η διακόσμηση, η βελτίωση της υγείας, η ηλεκτρονική, οι συσκευασίες κ.α. προκύπτει από την ποικιλομορφία που έχουν τα υλικά αυτά. Η πληθώρα των χαρακτηριστικών που μπορεί να έχει ένα πολυμερικό υλικό, οφείλεται στη μονομερική μονάδα ή στις διαφορετικές μονομερικές μονάδες, αλλά και στο πως συναντώνται αυτές στην αλυσίδα. Συνεπώς, τα πολυμερή ανάλογα την αρχιτεκτονική και την μονομερική μονάδα που έχουν, προσφέρουν και τις ανάλογες επιθυμητές ιδιότητες στο υλικό.

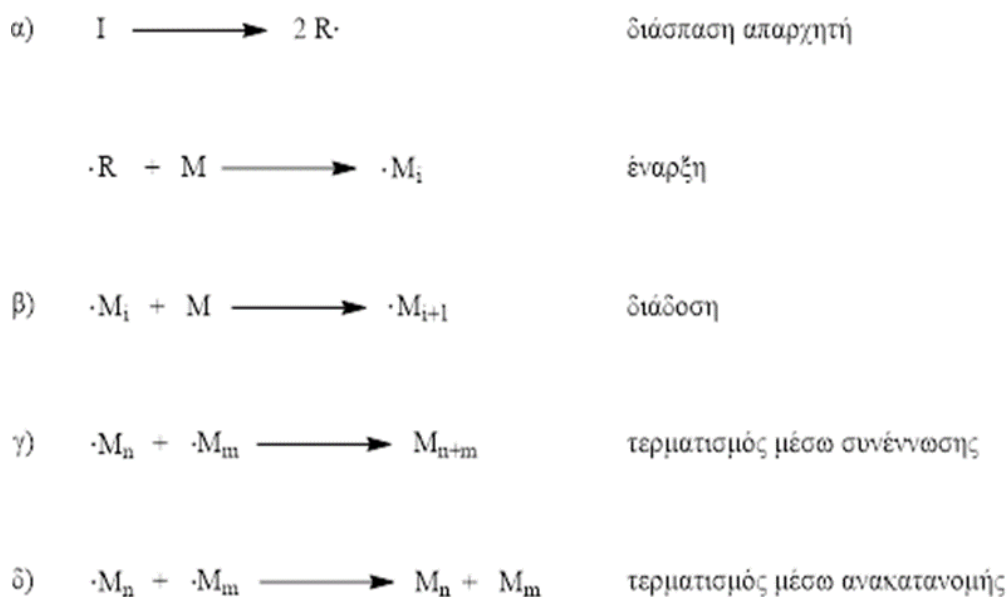
Στην εργασία αυτή, στόχος είναι η ενδομοριακή αντιστρεπτή δικτύωση αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με μικρό ποσοστό σταυροσυνδέτη ($\leq 5\%$ αναλογία mol). Πρώτα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο και του μονομερούς 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene. Τα μονομερή αυτά δρουν ως θέσεις δημιουργίας σταυροδεσμών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, με το 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο να δημιουργεί σταθερούς μη αντιστρεπτούς ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω της αντίδρασης Diels-Alder και το 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene να δημιουργεί αντιστρεπτούς ομοιοπολικούς δεσμούς μέσω ακτινοβόλησης με μονοχρωματική ακτινοβολία. Έπειτα, συντέθηκαν ομοπολυμερή πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό NMP και RAFT, στατιστικά συμπολυμερή πολυστυρενίου με το ανθρακενικό μονομερές και στατιστικά συμπολυμερή πολυστυρενίου με το μονομερές 4-βινυλοπυριδίνη με πολυμερισμό RAFT και ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό. Τέλος, στα συμπολυμερή με την 4-βινυλοπυριδίνη προστέθηκε η ομάδα 1,3-προπανοσουλτόνη η οποία αντιδρά με το άζωτο της πυριδίνης δημιουργώντας ιοντικά δίπολα στην αλυσίδα όπου σε μη πολικό περιβάλλον πραγματοποιείται ενδομοριακή δικτύωση της αλυσίδας εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διπόλων.

1.2 Ριζικός πολυμερισμός

Ο ριζικός πολυμερισμός πρόκειται για μια τεχνική η οποία συναντάται σε σημαντικό βαθμό στη βιομηχανική κλίμακα για την κατασκευή πολυμερών μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους. Ο λόγος είναι ότι δεν απαιτούνται ιδιαίτερες πειραματικές συνθήκες και υψηλή καθαρότητα των αντιδραστηρίων, συνεπώς πρόκειται για μια σχετικά απλή μέθοδο σύνθεσης. Επιπλέον, ο πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών παρέχει τη δυνατότητα πολυμερισμού μεγάλης ποικιλίας μονομερών ⁽¹⁾.

1.2.1 Συμβατικός ριζικός πολυμερισμός (CRP)

Ο ριζικός πολυμερισμός παρουσιάστηκε ως ο σημερινά ονομαζόμενος συμβατικός ριζικός πολυμερισμός. Πρόκειται για μια πολύ εύκολη μέθοδο, η οποία αποτελείται από τρία στάδια που είναι η έναρξη, η διάδοση και ο τερματισμός. Κατά την έναρξη, δημιουργούνται οι πρώτες ελεύθερες ρίζες μέσω ομολυτικής διάσπασης ενός μορίου που υπάρχει στο διάλυμα του πολυμερισμού και ονομάζεται απαρχητής. Έπειτα οι ρίζες που προέρχονται από το μόριο του απαρχητή, όντας πολύ δραστικές, αντιδρούν άμεσα με το διπλό δεσμό του μονομερούς. Το μονήρες ηλεκτρόνιο «μεταφέρεται» κατά αυτόν τον τρόπο στον επόμενο διαθέσιμο διπλό δεσμό και έτσι με τη διαδοχική προσκόλληση μονομερών στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα πραγματοποιείται η διάδοση της μακρόριζας. Η διαδικασία του τερματισμού επέρχεται μέσω συνένωσης δύο αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων (συνένωση) είτε με μεταφορά ενός ατόμου υδρογόνου από τη μία αλυσίδα στην άλλη (ανακατανομή).



Εικόνα 1. Μηχανισμός συμβατικού ριζικού πολυμερισμού ⁽²⁾.

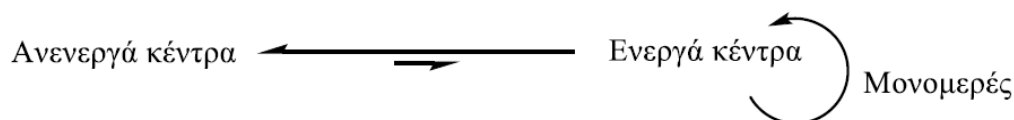
Η μέθοδος αυτή αν και σημαντικό της πλεονέκτημα είναι η ευκολία της στο χειρισμό, παρουσιάζει σημαντικότερα μειονεκτήματα που οδήγησαν στην εύρεση νέων μεθόδων πολυμερισμού μέσω ριζών οι οποίες να προσδίδουν μεγαλύτερο έλεγχο στο σύστημα. Κατά τη διαδικασία της διάδοσης, οι αναπτυσσόμενες ρίζες είναι πολύ δραστικές ενώ ταυτόχρονα ο χρόνος ζωής τους είναι πολύ μικρός, κάτι το οποίο οδηγεί στη σύνθεση πολυμερών με μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών ($D > 2.0$) χωρίς να μπορεί να προσδιοριστεί με σχετική ακρίβεια το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Επιπλέον, η ταχύτητα διάδοσης είναι πολύ μεγαλύτερη της ταχύτητας έναρξης, ενισχύοντας έτσι περισσότερο την πολυδιασπορά. Συνεπώς, είναι αδύνατη η σύνθεση πολυμερών με καθορισμένα χαρακτηριστικά και με πολύπλοκες δομές ⁽²⁾.

1.2.2 Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός

Η εύρεση ενός τρόπου ελέγχου στο ριζικό πολυμερισμό κρίθηκε απαραίτητη ούτως ώστε αυτή η μη ιδιαίτερα απαιτητική μέθοδος σύνθεσης να μπορεί να προσφέρει υλικά με καθορισμένα χαρακτηριστικά, πολύπλοκη αρχιτεκτονική και στενή κατανομή μοριακών βαρών, όπως και ο ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός. Για να μπορέσει ο ριζικός πολυμερισμός να προσφέρει την αποδοτικότητα που προσφέρει ο ανιοντικός πολυμερισμός, έπρεπε να

επεκταθεί ο «χρόνος ζωής» των αναπτυσσόμενων ριζών στο διάλυμα. Διαφορετικά, έπρεπε να ελαχιστοποιηθούν οι αντιδράσεις τερματισμού προκειμένου να διατηρηθεί η δραστικότητα των ριζών και στα ενεργά κέντρα να μπορούν να προστεθούν νέες μονομερικές μονάδες. Η επίτευξη αυτού του στόχου θα προσέφερε τη δυνατότητα να συνεχιστεί το στάδιο της διάδοσης ακόμη και μετά την πλήρη μετατροπή του μονομερούς, όταν ακόμη θα προστίθεντο νέα ποσότητα μονομερούς ⁽²⁾.

Η λύση δίνεται από τον ριζικό πολυμερισμό με αντιστρεπτή απενεργοποίηση (Reversible Deactivation Radical Polymerization, RDRP). Κατά τον RDRP, ο χρόνος ζωής των αναπτυσσόμενων ριζών επεκτείνεται μέσω χρήσης διάφορων τεχνικών που μειώνουν τον αριθμό των ενεργών ριζών κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Σημαντική προϋπόθεση ώστε ένας ριζικός πολυμερισμός να θεωρείται ελεγχόμενος είναι να παραμένει μικρή η συγκέντρωση των ριζών ούτως ώστε να περιορίζονται σε μεγάλο βαθμό οι αντιδράσεις τερματισμού. Ο γενικός μηχανισμός, όπως υποδηλώνει και το όνομα, στηρίζεται σε μια αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας μεταξύ ενεργών και ανενεργών κέντρων, η οποία είναι μετατοπισμένη κυρίως προς τα ανενεργά κέντρα.



Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση γενικού μηχανισμού ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού.

Οι κυριότεροι ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί είναι οι εξής:

- Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- Ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, NMRP)
- Ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization, RAFT)

Στην εν λόγω εργασία θα γίνει χρήση των πολυμερισμών NMP και RAFT, καθώς ο πολυμερισμός NMP προσφέρει εξαιρετικό έλεγχο στον πολυμερισμό του στυρενίου και ο RAFT πρόκειται για μια τεχνική, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για το μεγαλύτερο αριθμό μονομερών και παρέχει τη δυνατότητα σύνθεσης πολυμερών μοριακού βάρους υψηλότερου συγκριτικά με τις άλλες δύο τεχνικές.

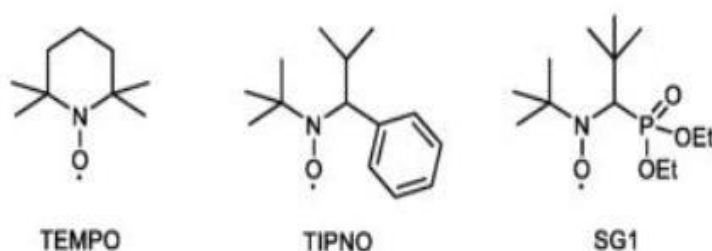
1.2.3 Ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών (NMRP)

Ο ριζικός πολυμερισμός με χρήση νιτροξειδικών ριζών είναι ένας ελεγχόμενος πολυμερισμός που προσφέρει καλά καθορισμένες και με περίπλοκη αρχιτεκτονική πολυμερικές αλυσίδες ⁽³⁾. Ακολουθεί το γενικό μηχανισμό ελέγχου του ριζικού πολυμερισμού με τη μείωση της συγκέντρωσης των δραστικών ριζών να οφείλεται στη χρήση νιτροξειδίων που δρουν ως παγίδα ριζών. Στη σημερινή του μορφή, ο NMP αξιοποιεί τα νιτροξειδία τα οποία δρουν ταχέως με τις ρίζες και δημιουργούν σταθερά προϊόντα, τις αλκοξαμίνες. Τα αντιδραστήρια αυτά, ονομάζονται απαρχητές «δεύτερης γενιάς» και σήμερα έχουν παρασκευαστεί πληθώρα αντιδραστηρίων που φέρουν στο μόριο της αλκοξαμίνης ποικίλες δραστικές ομάδες και νιτροξειδία ⁽⁴⁾.

Πρωτίτερα, ως συστήματα απαρχητών, είχαν χρησιμοποιηθεί διμοριακά συστήματα που αποτελούνταν από έναν κλασικό απαρχητή ριζικού πολυμερισμού και από μία νιτροξειδική παγίδα ριζών (π.χ. ρίζα TEMPO). Οι απαρχητές αυτοί παρουσίασαν προβλήματα όσον αφορά τον έλεγχο στον αριθμό των ενεργών ριζών, στην αρχιτεκτονική του μακρομορίου και στο μοριακό του βάρος. Η λύση δόθηκε με την παρασκευή μονομοριακών απαρχητών που βασίζονται στη δομή της αλκοξαμίνης που με ομολυτική διάσπαση του μορίου προκύπτει μια βενζυλική ρίζα και μια ρίζα νιτροξειδίου σε αναλογία 1:1.

Οι νιτροξειδικές ρίζες είναι οργανικές ενώσεις, που περιέχουν μια αμινοξυλομάδα που φέρει ένα απεντοπισμένο ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στον π-δεσμό μεταξύ N-O. Η σταθερότητα των νιτροξειδίων οφείλεται στην υψηλή ενέργεια απεντοπισμού των τριών ηλεκτρονίων του δεσμού π_{N-O}. Το φαινόμενο αυτό εξηγεί γιατί τα περισσότερα από τα νιτροξειδία δε διμερίζονται καθώς είναι

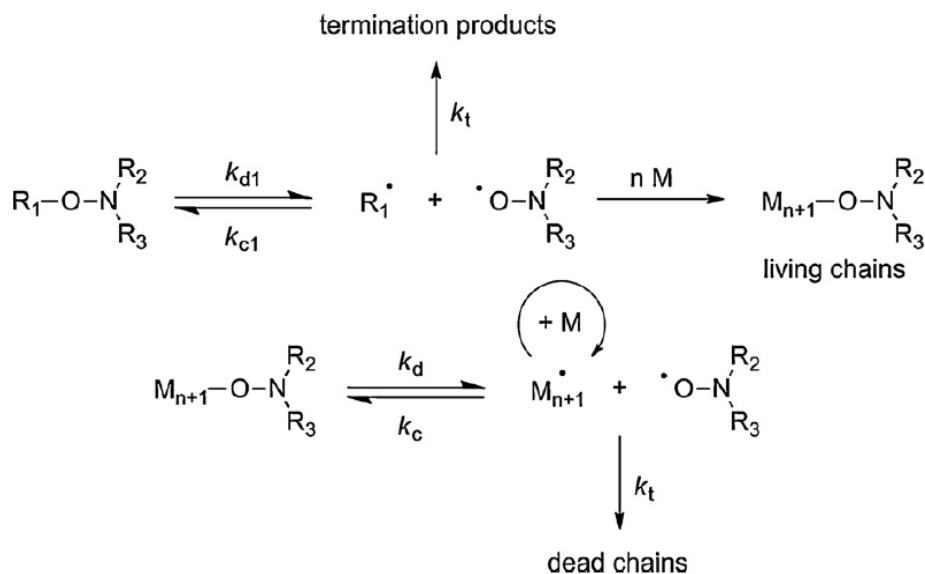
υπεύθυνο για τη θερμοδυναμική τους σταθερότητα. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει τη σταθερότητά τους, είναι η φύση της ομάδας που συνδέεται με το άτομο του αζώτου. Τα περισσότερα σταθερά νιτροξειδία που ελαχιστοποιούν τις παράπλευρες αντιδράσεις, χαρακτηρίζονται από την παρουσία δύο ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^3 ως υποκαταστάτες του αζώτου, χωρίς άτομα υδρογόνου να είναι απευθείας συνδεδεμένα με το γειτονικό άνθρακα.



Εικόνα 3. Ευρέως χρησιμοποιούμενα νιτροξειδία.

Η ομολυτική διάσπαση του απαραίτητη επέρχεται μέσω θερμόλυσης του δεσμού C-ON της αλκοξαμίνης όπου τότε μπορεί να συμβαίνουν δύο αντιδράσεις:

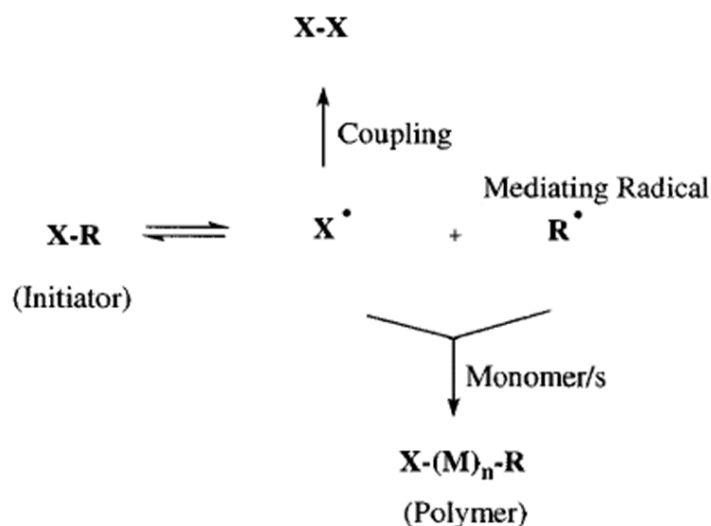
- I. οι ρίζες νιτροξειδίου συνενώνονται και δημιουργείται μία αδρανής αλκοξαμίνη
- II. προστίθεται ένα βινυλικό μονομερές, επεκτείνοντας την αναπτυσσόμενη αλυσίδα κατά μια μονάδα, η οποία ρίζα πολυμερούς έχει τη δυνατότητα είτε να αντιδράσει με ένα ακόμη μονομερές είτε να αντιδράσει με το νιτροξείδιο και να δημιουργηθεί η αδρανής μορφή της αναπτυσσόμενης αλυσίδας ^(5,6).



Σχήμα 1. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού NMP.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 1, ο απαρχητής που είναι μια αλκοξυαμίνη της μορφής R-ON, διασπάται ομολυτικά και δημιουργείται μία ανθρακική ρίζα ($R^\bullet$) και μία νιτροξειδική ρίζα ($N^\bullet$). Στο σημείο αυτό, όταν έχει δημιουργηθεί ένας μικρός αριθμός ριζών, ορισμένες ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας αδρανή προϊόντα (R-R) και το μεγαλύτερο ποσοστό των ριζών αντιδρά με μία μονομερική μονάδα δημιουργώντας σταδιακά μία «ζωντανή» αναπτυσσόμενη αλυσίδα.

Το γεγονός ότι ο μηχανισμός λειτουργεί μέσω ριζών οδηγεί αναπόφευκτα στην ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού. Οι ανεπιθύμητες αντιδράσεις αδρανοποίησης ριζών στο στάδιο της έναρξης παρ' όλο που διευρύνουν την κατανομή μοριακών βαρών, επιφέρουν θετικό αντίκτυπο στο τελικό αποτέλεσμα. Στην αρχή του πολυμερισμού οι συγκεντρώσεις των ριζών $R^\bullet$ είναι υψηλές, οδηγώντας μοιραία στη δημιουργία διμερών και ταυτόχρονα στην περίσσεια των νιτροξειδικών ριζών. Η περίσσεια αυτή των αδρανών ριζών προσφέρει καλύτερο έλεγχο στο σύστημα καθώς, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2, δημιουργείται μια δυναμική ισορροπία που τείνει προς τα ανενεργά κέντρα των ριζών δημιουργώντας ένα φαινόμενο το οποίο ονομάζεται Φαινόμενο Προστατευτικής Ρίζας (Persistent Radical Effect, PRE) ^(2,4).



Σχήμα 2. Σχηματιστική αναπαράσταση του Persistent radical effect.

1.2.4 Ριζικός πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT)

Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) πρόκειται για μία από τις πιο πρόσφατες τεχνικές πολυμερισμού με την εμφάνισή του να σημειώνεται το 1998. Στο CSIRO (Common-wealth Scientific and Industrial Research Organization) της Αυστραλίας, ο Rizzardo μαζί με επιστημονικούς συνεργάτες παρουσίασαν αυτή την τεχνική πολυμερισμού, ενώ την ίδια σχεδόν περίοδο από τη RHODIA της Γαλλίας ο ίδιος μηχανισμός πολυμερισμού παρουσιάστηκε ως MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate) με τη μόνη διαφορά να εντοπίζεται στο αντιδραστήριο μεταφοράς αλυσίδας, που χρησιμοποιούνται αποκλειστικά ξανθογονικοί εστέρες (ZOC(=S)SR). Αν και στην αρχή η τεχνική RAFT δεν είχε περιορισμούς ως προς το αντιδραστήριο μεταφοράς (Chain Transfer Agent, CTA), πλέον συνδέεται άρρηκτα με τη χρήση διθειοανθρακικών ενώσεων (ZC(=S)SR)^(2,7).

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα του RAFT είναι τα εξής:

- Ικανότητα ελέγχου του πολυμερισμού των περισσότερων μονομερών πολυμεριζόμενων με πολυμερισμό ριζών. Αυτά περιλαμβάνουν (μεθ)ακρυλικούς εστέρες, (μεθ)ακρυλαμίδια, ακρυλονιτρίλιο, στυρενικά μονομερή, N-βινυλοπυρρολιδόνη και διένια.

- Στενή κατανομή μοριακών βαρών και δυνατότητα σχηματισμού πολύπλοκων μακρομοριακών δομών.
- Εφικτή η σύνθεση πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους.
- Διεξαγωγή πολυμερισμών σε υδατικά ή πρωτικά μέσα.
- Συμβατότητα με τις συνθήκες αντίδρασης (π.χ. οργανικό ή υδατικό διάλυμα, γαλάκτωμα, μίνι γαλάκτωμα, εναιώρημα).
- Ευκολία υλοποίησης και ανέξοδη σε σχέση με ανταγωνιστικές μεθόδους (π.χ. ATRP).
- Τα μόρια μεταφοράς αλυσίδας (CTA) μπορούν να δρουν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150°C).
- Μετά το τέλος του πολυμερισμού τα ενεργά κέντρα παραμένουν στο πολυμερές, άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως macro-CTA και με διαδοχική προσθήκη μονομερών μπορούν να σχηματιστούν κατά συστάδες συμπολυμερή αλλά και άλλες πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές.
- Γραμμική συσχέτιση του μοριακού βάρους με το βαθμό μετατροπής.

Το αναμενόμενο μοριακό βάρος δίνεται από τη σχέση:

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

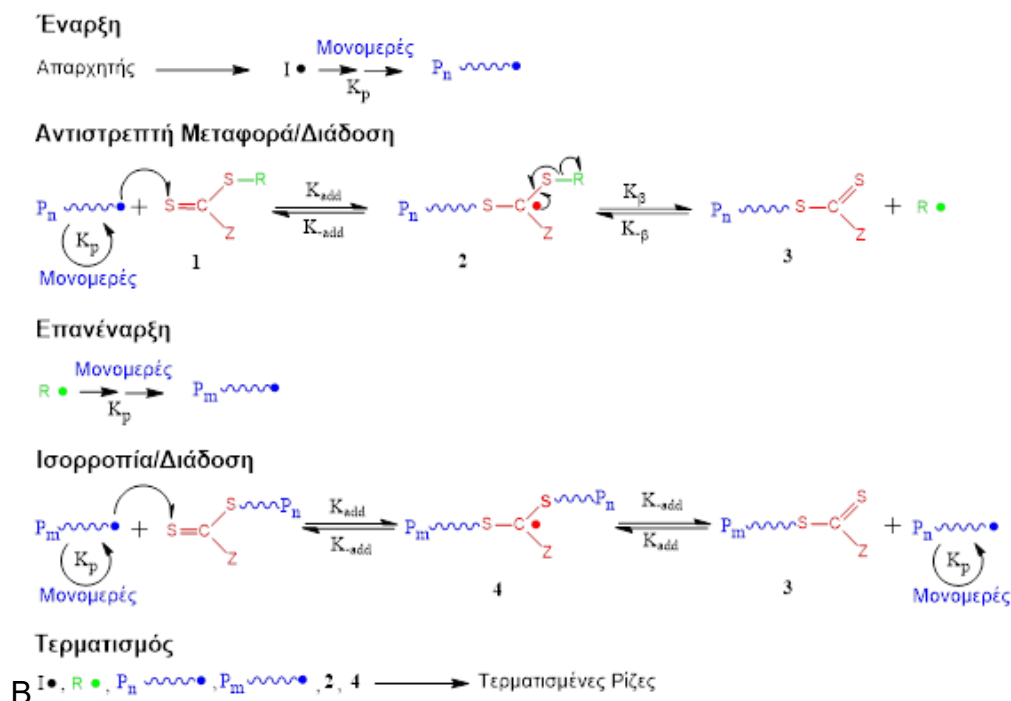
Όπου $[M]_0$ η αρχική συγκέντρωση του μονομερούς, M_{MW} το μοριακό βάρος του μονομερούς, p η μετατροπή του μονομερούς, $[CTA]_0$ η αρχική συγκέντρωση του CTA, CTA_{MW} είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή, $[I]_0$ η συγκέντρωση του απαρχητή, k_a η ταχύτητα σχηματισμού ριζών και f είναι η αποδοτικότητα του απαρχητή.

Σε έναν καλά ελεγχόμενο πολυμερισμό RAFT, η συγκέντρωση του αντιδραστήριου μεταφοράς είναι υψηλή συγκριτικά με τη συγκέντρωση του κλασικού απαρχητή ριζικού πολυμερισμού. Συνεπώς, το ποσοστό των αλυσίδων που προέρχονται από τον απαρχητή είναι σε πολύ μικρό ποσοστό και έτσι ο τύπος υπολογισμού του μοριακού βάρους μπορεί να απλοποιηθεί και να πάρει τη μορφή:

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

1.2.4.1 Μηχανισμός RAFT

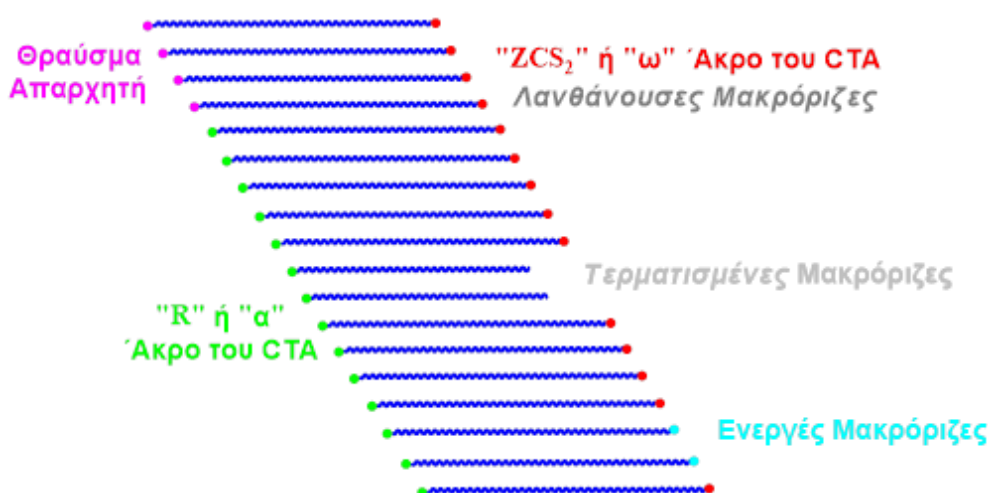
Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 3) δίνεται ο μηχανισμός πολυμερισμού. Η δημιουργία των πρώτων ριζών προκαλείται από την ομολυτική διάσπαση του απαρχητή κλασικού ριζικού πολυμερισμού. Μονομερικές μονάδες ενώνονται με τις ρίζες και δημιουργούνται οι πρώτες μακρόριζες ($P_n^\bullet$) οι οποίες αντιδρούν με το αντιδραστήριο μεταφοράς $RSC(Z)=S$ (1) και δημιουργείται μία ενδιάμεση ρίζα (2). Η ρίζα (2) διασπάται και προκύπτουν μία νέα ρίζα ($R^\bullet$) και το μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς (macro-CTA) $P_nS(Z)C=S$ (3). Η ρίζα ($R^\bullet$), πλέον, δρα ως ο εκκινητής πολυμερισμού καθώς αντιδρά με το μονομερές δημιουργώντας μία νέα μακρόριζα ($P_m^\bullet$). Ακολουθεί αντίδραση μεταξύ του macro-CTA και της μακρόριζας $P_m^\bullet$ και τότε δημιουργείται μια ισορροπία κατά την οποία πραγματοποιείται ταχεία εναλλαγή των αναπτυσσόμενων μακροριζών $P_m^\bullet$ και $P_n^\bullet$ με το προσωρινά ανενεργό μακρο-αντιδραστήριο μεταφοράς (3). Όταν ο πολυμερισμός ολοκληρωθεί, οι περισσότερες αλυσίδες θα βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή κατάσταση, δηλαδή θα περιέχουν την θειοκαρβονυλθειο-ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια $P_n/mS(Z)C=S$.



Σχήμα 3. Μηχανισμός RAFT.

Ο έλεγχος στην τεχνική RAFT, σύμφωνα και με το μηχανισμό πολυμερισμού, δεν οφείλεται στο PRE όπως στην περίπτωση του NMP. Οφείλεται στην πολύ γρήγορη προσθήκη και απόσπαση των αναπτυσσόμενων μακροριζών από το αδρανές macro-CTA. Η διαδικασία αυτή είναι γρηγορότερη από τη διάδοση με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να αναπτύσσονται με τον ίδιο ρυθμό. Επιπλέον η αρχική ποσότητα του αντιδραστηρίου μεταφοράς καταναλώνεται ταχύτατα, έτσι στο κύριο στάδιο της ισορροπίας/διάδοσης όλες οι αλυσίδες εισέρχονται ταυτόχρονα περιορίζοντας σημαντικά την πολυδιασπορά των αλυσίδων.

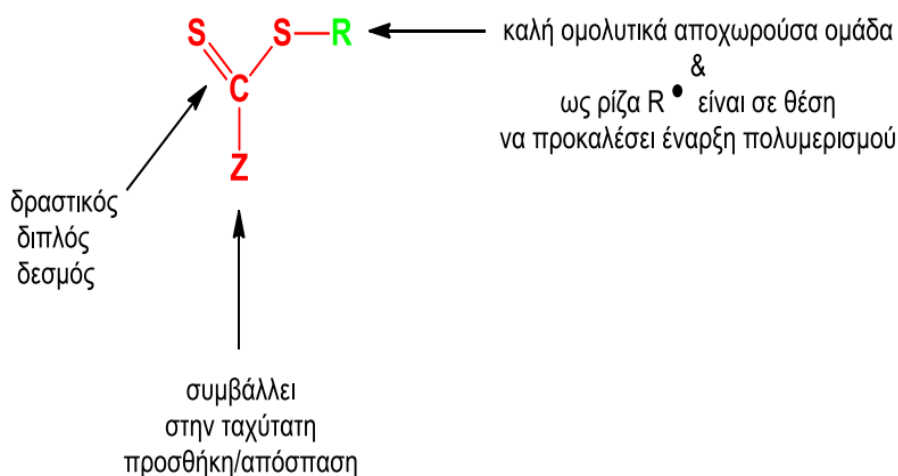
Ως τεχνική ριζικού πολυμερισμού, αναπόφευκτα συνοδεύεται και από αντιδράσεις τερματισμού. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία αδρανών αλυσίδων στο τελικό προϊόν του πολυμερισμού. Στην εικόνα 4, φαίνεται πως στο μίγμα του πολυμερισμού υπάρχει ένας πολύ μικρός αριθμός τερματισμένων πολυμερικών ριζών. Επιπλέον, υπάρχει μικρός αριθμός προσωρινά ανενεργών μακροριζών που ο εκκινητής της αλυσίδας ήταν η ρίζα του απαρχητή κλασικού ριζικού πολυμερισμού, ενώ για την περισσότερες ρίζες η εκκίνηση του πολυμερισμού προήλθε από την ρίζα $R^\bullet$ του CTA. Ο περιορισμένος αριθμός των αντιδράσεων τερματισμού αλλά των αλυσίδων που φέρουν το θραύσμα του απαρχητή οφείλεται στην περίσσεια του CTA και το ίδιο μήκος των αλυσίδων οφείλεται στη γρήγορη εναλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και στην προσωρινά ανενεργή μορφή τους.



Εικόνα 4. Αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων RAFT.

1.2.4.2 Αντιδραστήρια μεταφοράς CTAs

Τα δύο πιο σημαντικά κριτήρια ώστε να υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους σε έναν πολυμερισμό RAFT είναι η επιλογή του κατάλληλου CTA για τον πολυμερισμό του επιθυμητού μονομερούς και τις επιθυμητές συνθήκες αντίδρασης, όπως και η επαρκώς υψηλότερη συγκέντρωση CTA σε σχέση με αυτή του απαρχητή. Ανάλογα με το μονομερές και τις πειραματικές συνθήκες, επιλέγεται και το κατάλληλο CTA, ωστόσο υπάρχουν βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να πληρεί κάθε αντιδραστήριο μεταφοράς.

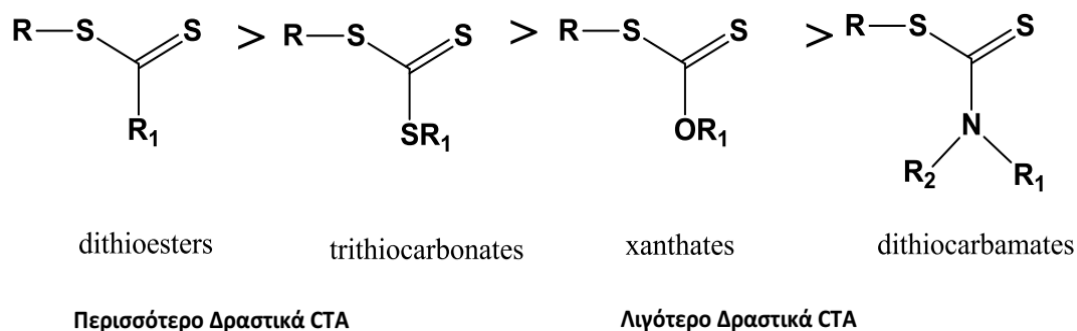


Εικόνα 5. Χαρακτηριστικά αντιδραστηρίου μεταφοράς.

Καθοριστική σημασία έχει η ομάδα Z καθώς ευθύνεται για την γρήγορη προσθήκη και απόσπαση, άρα ευθύνεται για τον έλεγχο του πολυμερισμού. Βοηθά στη δραστηριότητα του διπλού δεσμού, στο σχηματισμό της ενδιάμεσης ρίζας και επηρεάζει τόσο το ρυθμό της προσθήκης των διαδιδόμενων ριζών στη θειοκαρβονυλοθειό ομάδα, όσο και το ρυθμό διάσπασης των ενδιάμεσων ριζών. Επιπλέον, διαδραματίζει ρόλο στην απόσπαση της ομάδας R χωρίς να λαμβάνουν χώρα παράπλευρες αντιδράσεις. Η ομάδα R πρέπει να είναι μια καλή ομολυτικά αποχωρούσα ομάδα για να ευνοείται η πορεία σχηματισμού της ρίζας $\text{R}^\bullet$, άρα πρέπει ο δεσμός S-R να είναι ασθενής στο ενδιάμεσο στάδιο και η σταθερά k_b πρέπει να είναι υψηλή. Ταυτόχρονα, πρέπει η ρίζα $\text{R}^\bullet$ να μην είναι υπερβολικά σταθερή προκειμένου είναι ικανή να εκκινήσει ριζικό πολυμερισμό.

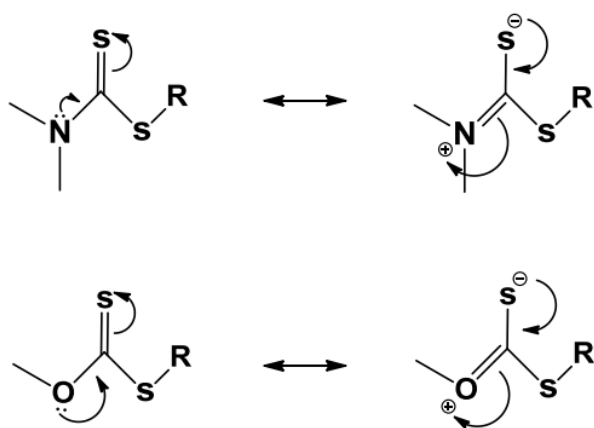
Στην επιλογή του κατάλληλου αντιδραστηρίου μεταφοράς, που φέρει όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά, διαδραματίζει ρόλο και η δραστικότητα του μορίου. Δεν πρέπει να καθυστερεί τον πολυμερισμό ή να ξεκινά παράπλευρες αντιδράσεις, ούτε και να είναι πάρα πολύ δραστικό, διότι είναι επιρρεπές σε παράπλευρες αντιδράσεις. Η δραστικότητα των CTAs μπορεί να εκφραστεί με τους συντελεστές μεταφοράς ($C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p}$, $C_{-tr} = \frac{k_{-tr}}{k_{iR}}$) και με τον συντελεστή διαχωρισμού ϕ ($\phi = \frac{k_\beta}{k_{-add} + k_\beta}$). Οι συντελεστές μεταφοράς C_{tr} και C_{-tr} μας δείχνουν τις ιδιότητες του αντιδραστηρίου μεταφοράς που συχνά προσδίδουν ζωντανό χαρακτήρα στον πολυμερισμό RAFT σχετίζονται με τη γραμμική εξάρτηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς από τον βαθμό μετατροπής. Αυτό, για να επιτευχθεί απαιτεί συντελεστή μεταφοράς C_{tr} με χαμηλότερη την τιμή 10 και υψηλότερη την τιμή 100, ειδάλλως όταν ξεπερνάται η τιμή 100 σημειώνονται ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Ο συντελεστής διαχωρισμού ϕ εκφράζει την τάση της ενδιάμεσης ρίζας να διασπαστεί στα προϊόντα ή να επιστρέψει στην κατάσταση των αντιδρώντων. Η ιδανική τιμή του συντελεστή διαχωρισμού είναι τουλάχιστον 0.5.

Ως CTA έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα διθειοανθρακικών (thiocarbonylthio) αντιδραστηρίων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι οι αλειφατικοί και αρωματικοί διθειοεστέρες (dithioesters, $Z = \text{αλκύλιο } R_1 \text{ ή αρύλιο}$), οι τριθειοανθρακικοί εστέρες (trithiocarbonates, $Z = SR_1$), οι ξανθογονικοί εστέρες (xanthates, $Z = OR_1$) και οι διθειοκαρβαμιδικοί εστέρες (dithiocarbamates, $Z = NR_1R_2$)⁽⁸⁾. Σημειώνεται ότι ο διπλός δεσμός $C=S$ είναι πιο δραστικός στις δύο πρώτες κατηγορίες, όπου ο άνθρακας είναι συνδεδεμένος με άτομο άνθρακα ή θείου.



Εικόνα 6. Σειρά δραστικότητας των CTA.

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



Εικόνα 7. Δομές συντονισμού διθειοκαρβαμιδίων (επάνω) και ξανθογονικών εστέρων (κάτω).

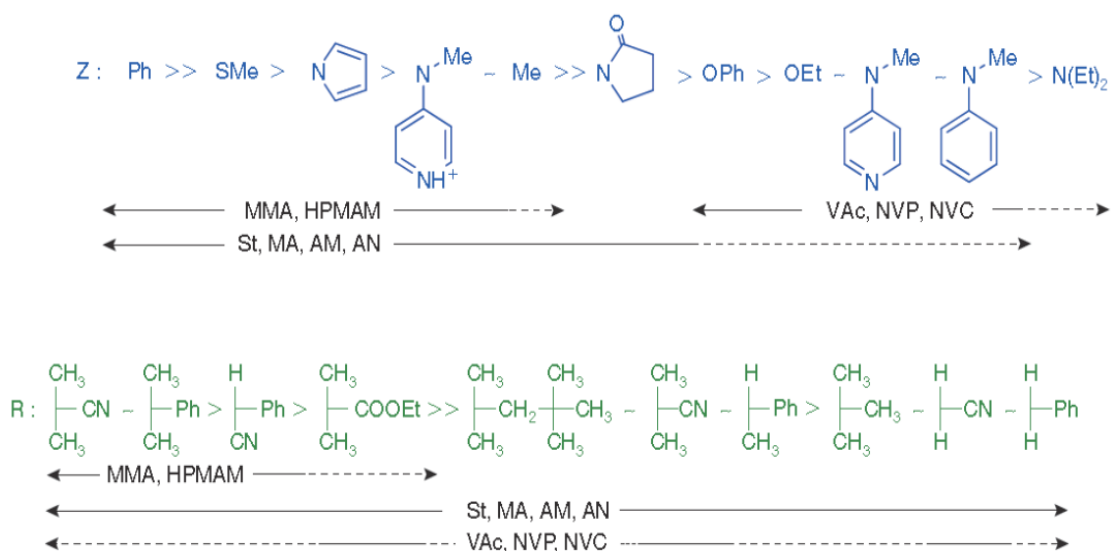
Το φαινόμενο του απεντοπισμού του ηλεκτρονικού νέφους, λόγω συντονισμού, το “βιώνει” λιγότερο έντονα ο διπλός δεσμός όταν υπάρχουν περισσότερες δομές συντονισμού, στις οποίες συμμετέχει μόνο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου ή του οξυγόνου και όχι ο διπλός δεσμός. Έτσι, όταν το άζωτο είναι μέρος ενός αρωματικού δακτυλίου, από τις δομές συντονισμού που δημιουργούνται, προκύπτει ότι ο διπλός δεσμός έχει κατά ένα πολύ μεγάλο ποσοστό το χαρακτήρα διπλού δεσμού και είναι σχεδόν τόσο δραστικός όσο στους διθειεστέρες και στους τριθειοανθρακικούς εστέρες.

1.2.4.3 Μονομερή LAMs και MAMs

Ο πολυμερισμός RAFT είναι κατά κοινή ομολογία ο πιο πολυδιάστατος από όλους τους ελεγχόμενους πολυμερισμούς. Ακόμη με την τεχνική αυτή μπορούν να πολυμεριστούν σχεδόν όλα τα μονομερή. Έτσι, πολυμερίζονται μεθακρυλικά, ακρυλικά, μεθακρυλαμίδια, ακρυλαμίδια, παράγωγα στυρενίου και είναι ικανός να παρέχει καλό έλεγχο στον πολυμερισμό βινυλεστέρων και βινυλαμιδίων για τα οποία ο NMP και ο ATRP δεν παρέχουν συνήθως έλεγχο.

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

Τα λιγότερο δραστικά μονομερή (less activated monomers, LAMs) είναι ακριβώς το αντίθετο. Έτσι, οι RAFT παράγοντες, όπως οι διθειοεστέρες είναι κατάλληλοι για τον έλεγχο του πολυμερισμού των "περισσότερο δραστικών" μονομερών (MAMs), όπως στυρένιο (St), βινυλοπυριδίνη (VP) και μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA). Αναστέλλουν ή καθυστερούν τον πολυμερισμό των "λιγότερο ενεργοποιημένων" μονομερών (LAMs), όπως ο οξικός βινυλεστέρας (VAc), N-βινυλοπυρρολιδόνη (NVP) και η N-βινυλοκαρβαζόλη (NVC). Με βάση αυτή την κατάταξη προκύπτει πως, τα περισσότερα δραστικά μονομερή έχουν ανάγκη από ένα περισσότερο δραστικό CTA για να πολυμεριστούν, ενώ τα λιγότερο δραστικά CTA μπορούν να λειτουργήσουν σωστά ως αντιδραστήρια μεταφοράς μόνο με τα λιγότερο δραστικά μονομερή. Σε αντίθετη περίπτωση παρατηρείται επιβράδυνση ή αναστολή του πολυμερισμού.



Εικόνα 8. Διάγραμμα επιλογής αντιδραστηρίων μεταφοράς.

1.2.4.4 Απαρχητές

Ο RAFT, όπως αναφέρθηκε, πρόκειται για μια τεχνική ριζικού πολυμερισμού άρα είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός απαρχητή ριζικού πολυμερισμού. Απαιτείται λοιπόν ένα μόριο απαρχητή το οποίο θα διασπάται γρήγορα και θα αποτελεί μια πηγή ελεύθερων ριζών. Ο βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών και να δημιουργεί ταυτόχρονα τις πρώτες μακρόριζες. Η συνεχής παραγωγή ριζών έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αντικαταστήσει ρίζες που χάθηκαν λόγω αντιδράσεων τερματισμού βελτιώνοντας έτσι την τελική κατανομή. Εμπειρικά έχει παρατηρηθεί ότι η καλύτερη δυνατή αναλογία moles απαρχητή προς moles CTA είναι συνήθως 1:10 καθώς με αυτό τον τρόπο γίνεται ενσωμάτωση των τελικών ομάδων του αντιδραστηρίου μεταφοράς στο πολυμερές σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%.

Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιοι με αυτούς του κλασικού ριζικού πολυμερισμού (π.χ AIBN) ή μπορούν να δημιουργηθούν ρίζες μέσω ακτινοβολίας UV-vis ή ακτίνων γ^(9,10). Διαδεδομένη είναι η χρήση του AIBN καθώς είναι διαλυτό σε μια μεγάλη ποικιλία οργανικών διαλυτών, ενώ είναι αδιάλυτο στο νερό.

1.3 Πολυμερικά νανοσωματίδια σχηματιζόμενα μέσω ενδομοριακής δικτύωσης μιας πολυμερικής αλυσίδας.

Η ραγδαία ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών, καθώς και η πληθώρα των εφαρμογών της έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών για τη σύνθεση πολυμερών με περίπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Ιδιαίτερο είναι το ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων που δίνουν τη δυνατότητα της μετέπειτα δημιουργίας περίπλοκων αρχιτεκτονικών ^(3,11). Σε αυτό το αναπτυσσόμενο πεδίο, την εμφάνιση τους έκαναν τα οργανικά νανοσωματίδια. Αξιοσημείωτη είναι η δομή, η λειτουργία αλλά και η πολυπλοκότητα που παρουσιάζουν τα βιολογικά μόρια και τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται εντατικές προσπάθειες μίμησης τέτοιων συστημάτων ⁽¹²⁾. Πρωταγωνιστής αυτών των βιολογικών μορίων αποτελούν οι πρωτεΐνες ως τα πιο διαδεδομένα πολυμερή στη φύση. Οι καλά καθορισμένες τρισδιάστατες δομές τους, που προέρχονται από καθορισμένες δευτεροταγείς, τριτοταγείς και τεταρτοταγείς δομές προσελκύουν το ενδιαφέρον σχεδιασμού παρόμοιων πολυμερικών συστημάτων που να έχουν τέτοιες δυνατότητες αναδίπλωσης.

Τα μονομοριακά νανοσωματίδια (Single Chain Nanoparticles, SCNPs) είναι καλά καθορισμένα πολυμερικά συστήματα, όσον αφορά το μέγεθος και τη διάταξη των λειτουργικών ομάδων που φέρουν και συντίθεται μέσω ενδομοριακής δικτύωσης ⁽¹³⁾. Η ενδομοριακή δικτύωση αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1962 από τους Kuhn και Balmer⁽³⁾, όπου ανέφεραν ως μέσο επίτευξης της δικτύωσης την ανάπτυξη σταυροδεσμών μεταξύ διαφορετικών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας σε συνθήκες πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του πολυμερούς. Προς τα τέλη της δεκαετίας του 1960 ξανασυζητήθηκε από τον Rossi και τους υπόλοιπους συνεργάτες ⁽¹²⁾, ενώ στο χρονικό διάστημα των δεκαετιών 1980-1990 εξετάστηκε τόσο η θεωρητική όσο και η πειραματική μελέτη αυτών των συστημάτων. Ύστερα μάλιστα από την εμφάνιση των τεχνικών ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, τη δυνατότητα πολύπλοκης μακρομοριακής αρχιτεκτονικής και από την ανάπτυξη αποτελεσματικών

αντιδράσεων τροποποίησης της αλυσίδας μετά τον πολυμερισμό προκλήθηκε η εκ νέου ερευνητική μελέτη ^(3,11-14).

Το μεγάλο ενδιαφέρον που υπάρχει γύρω από τα πολυμερικά νανοσωματίδια έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ποικίλων μεθόδων για το σχεδιασμό SCNPs, όπως είναι η δικτύωση των αλυσίδων μέσω ανάπτυξης ομοιοπολικών (πίνακας 1) και μη ομοιοπολικών δεσμών (πίνακας 3) που μπορούν να είναι είτε αντιστρεπτοί είτε μη αντιστρεπτοί. Έτσι, έχουν δημιουργηθεί διάφορες μορφολογίες σωματιδίων (σωματίδια, κυστίδια, λαμέλες) που καθιστούν τέτοια υπερμοριακά υλικά ελκυστικά σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Τυπικά παραδείγματα εφαρμογών είναι η χρήση τους ως παράγοντες μορφοποίησης για νανοπορώδη μικροηλεκτρονικά υλικά, σε συστήματα μεταφοράς και χορήγησης φαρμάκων στη νανοϊατρική, στη μεταφορά DNA, σε αισθητήρες, στα καταλυτικά νανοαντιδραστήρια, σε ηλεκτρο-οπτικές συσκευές, σε συστήματα αυτοϊασης (self-healing), εμφυτεύματα φακών ματιών κ.ά. ^(3,11,13-15).

Το μέγεθος ενός SCNP καθορίζεται αρχικά από το μοριακό βάρος της πρόδρομης γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας και ύστερα από το επί τοις εκατό ποσοστό των μονάδων της αλυσίδας που αποτελούν σημεία δημιουργίας σταυροδεσμών. Είναι προφανές πως όσο το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται τόσο το σχηματιζόμενο σωματίδιο θα έχει μεγαλύτερη διάμετρο και αντίστροφα, όσο αυξάνεται το ποσοστό των σταυροδεσμών που δημιουργούνται, τόσο μειώνεται η διάμετρος του ⁽¹³⁾. Σημαντικό επίσης ρόλο διαδραματίζει η ποιότητα της πρόδρομης γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας. Όσο πιο καλά καθορισμένο είναι το γραμμικό πολυμερές έχοντας δηλαδή στενή κατανομή μοριακών βαρών, τόσο μικρότερη είναι η κατανομή του μεγέθους των τελικών σωματιδίων. Για αυτό, για τη σύνθεση απαιτούνται τεχνικές καλά ελεγχόμενες, όπως είναι ο ανιοντικός πολυμερισμός και οι ελεγχόμενοι ριζικοί πολυμερισμοί (NMP, ATRP, RAFT) ^(3,12). Επιπλέον έχει βρεθεί μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, πως το μέγεθος των νανοσωματιδίων παίζει ρόλο στη μίμηση βιολογικών συστημάτων. Το πόρισμα των προσομοιώσεων έδειξε πως σε ορισμένα πολυμερή όπου το μήκος της αλυσίδας διατηρείται κάτω από μια ορισμένη τιμή, αναδιπλώνουν σε μια σχεδόν μοναδική κλειστή διαμόρφωση με ακρίβεια που συναντάται σε καλά δομημένες πρωτεΐνες. Ακόμη, όταν οι πρόδρομες γραμμικές αλυσίδες είχαν αμφίφιλο

χαρακτήρα υπήρχε η δυνατότητα ελέγχου της αναδίπλωσης και μιμούνταν σφαιρικές δομές πρωτεϊνών. Αναμφίβολα τα πολυμερικά συστήματα απέχουν πολύ από τον ακριβή έλεγχο, παρ' όλα αυτά, τα παραπάνω ευρήματα δίνουν ελπίδες και κίνητρο για περαιτέρω διερεύνηση ⁽¹¹⁾. Ένας ακόμη παράγοντας που φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο αναδίπλωσης της αλυσίδας είναι η επιλογή διαλύτη. Πειράματα φασματοσκοπίας κυκλικού διχρωϊσμού (Circular Dichroism) έδειξαν ότι η αναδίπλωση επηρεάζεται τόσο από την ποιότητα όσο και από την θερμοκρασία του διαλύτη ⁽¹²⁾.

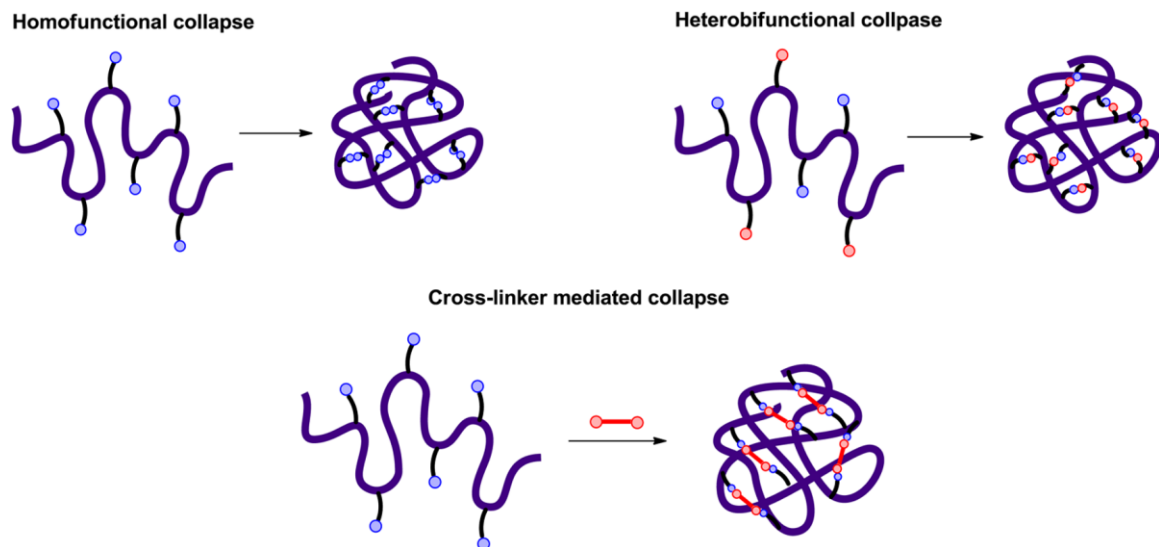
Η πλειοψηφία των σχηματιζόμενων SCNPs αφορά γραμμικές αλυσίδες τυχαίων συμπολυμερών, αλλά όσο εξελίσσεται ο τομέας της σύνθεσης πολυμερών, τόσο εμφανίζονται πιο περίπλοκες αρχιτεκτονικές όπως είναι τα αστεροειδή (συμ)πολυμερή, δενδιμερή, πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού με ομοιόμορφα κατανεμημένες λειτουργικές ομάδες κ.ά. ^(11,12).

1.3.1 Μεθοδολογία σχηματισμού μονομοριακών σωματιδίων από γραμμικά πρόδρομα πολυμερή

Τα περισσότερα παραδείγματα της βιβλιογραφίας θέτουν ως απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό ενδομοριακών δεσμών να είναι το διάλυμα της αντίδρασης πολύ αραιό προκειμένου η συγκέντρωση του πολυμερικού δείγματος να είναι χαμηλή ($C < 1 \text{ mg/mL}$) ^(3,11,13,15). Αυτό αποτελεί μειονέκτημα για ενδεχόμενη εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα μολονότι είναι πολύ δύσκολη η παρασκευή διαλυμάτων με πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Η λύση στο πρόβλημα δόθηκε από τον Hawker το 2002 μέσω ανάπτυξης μεθόδου συνεχούς προσθήκης. Συγκεκριμένα, συνέθεσε τυχαία συμπολυμερή στυρενίου με NMP πολυμερισμό και χρησιμοποίησε ως σταυροσυνδέτη το 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτενίου. Πραγματοποίησε συνεχή προσθήκη του διαλύματος που έφερε το πολυμερές σε κατάλληλο διαλύτη, όπου με χρήση υψηλής θερμοκρασίας συνενώθηκαν ενδομοριακά οι μονάδες βενζοκυκλοβουτενίου. Διαμοριακή δικτύωση δεν παρατηρήθηκε ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις ($C=0,1 \text{ M}$) διαλυμάτων κάτι το οποίο οδήγησε στη δημιουργία πρωτοκόλλου για τη σύνθεση νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα ^(12,16).

Τα SCNPs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση ^(3,12):

- Τη φύση του σταυροδεσμού: ομοιοπολικοί αντιστρεπτοί δεσμοί (reversible-dynamic covalent bonds), ομοιοπολικοί μη αντιστρεπτοί δεσμοί (irreversible covalent bonds) και κατά αντιστοιχία μη ομοιοπολικοί δεσμοί.
- Τη στρατηγική σχηματισμού του σταυροδεσμού ⁽¹⁴⁾: ο σταυροσυνδέτης να βρίσκεται επάνω στο πολυμερές και να αντιδρά με τον εαυτό του (homofunctional crosslinking), συμπληρωματικά μόρια του πολυμερούς να αντιδρούν δημιουργώντας σταυροδεσμούς (heterobifunctional chain collapse), ο σταυροσυνδέτης να είναι ξένο μόριο και να αντιδρά με χαρακτηριστικές ομάδες του πολυμερούς (crosslinker-mediated collapse). Σημαντική διαφορά μεταξύ ομολειτουργικών και ετερολειτουργικών νανοσωματιδίων είναι πως τα ετερολειτουργικά νανοσωματίδια είναι μικρότερα σε μέγεθος και πιο σφαιρικά σε σχέση με τα αντίστοιχα ομολειτουργικά.
- Τη μορφολογία-μέγεθος-φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά π.χ. μεταλλικά, ημιαγώγιμα, πολυμερικά, λιπιδικά κ.ά.



Εικόνα 9. Μοντέλα μονομοριακής σταυροσύνδεσης γραμμικού πολυμερούς ^(3,14).

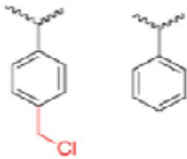
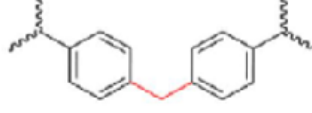
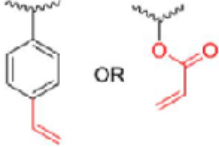
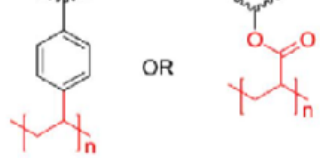
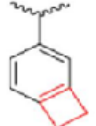
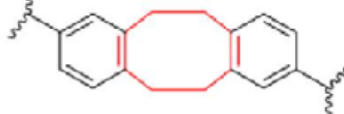
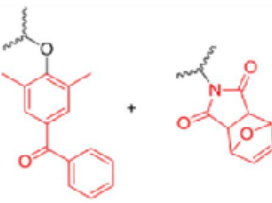
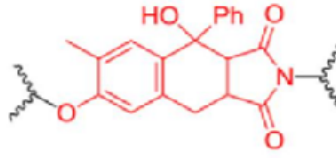
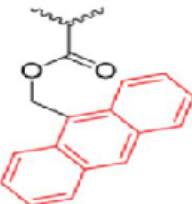
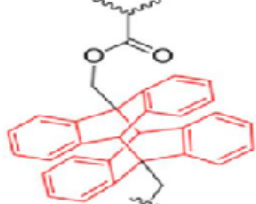
Ως κριτήριο επιλογής της αντίδρασης δημιουργίας σταυροδεσμών στην πολυμερική αλυσίδα ορίζεται η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης, καθώς αντιδράσεις με χαμηλή απόδοση οδηγούν σε παράπλευρες μη επιθυμητές αντιδράσεις ⁽¹¹⁾.

Η δημιουργία σταυροδεσμών μέσω ανάπτυξης ομοιοπολικών δεσμών είναι ευρέως διαδομένη. Πληθώρα αντιδράσεων δίνει καλά αποτελέσματα με τυπικά παραδείγματα να είναι η αντίδραση “κλικ”, η αλκυλίωση Friedel-Crafts, η σύζευξη ριζών, φωτοχημικές κυκλοπροσθήκες (π.χ. φωτοεπαγόμενη [4+2] κυκλοπροσθήκη, θερμικές κυκλοπροσθήκες (π.χ. διμερισμός βενζοκυκλοβουτενίου), ανάπτυξη δισουλφιδικών δεσμών κ.ά. ^(14,15).

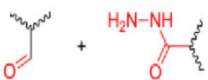
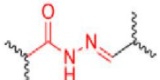
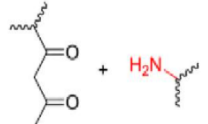
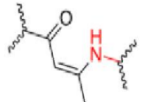
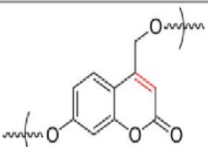
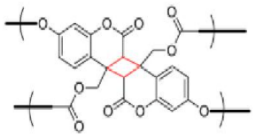
Στις περιπτώσεις δημιουργίας μη αντιστρέψιμων ομοιοπολικών δεσμών, τα νανοσωματίδια παραμένουν σταθερά και αμετάβλητα σε εξωτερικά ερεθίσματα, αλλά λόγω έλλειψης δυναμικής φύσης καθίστανται ακατάλληλα για ορισμένες βιομιμητικές εφαρμογές. Αντίθετα, οι αντιστρέψιμοι ομοιοπολικοί δεσμοί διατηρούν τα χαρακτηριστικά ενός ομοιοπολικού δεσμού και ταυτόχρονα έχουν την ιδιότητα να σπάνε και να επανασχηματίζονται ανάλογα τις συνθήκες που επικρατούν, όπως είναι η ύπαρξη αναγωγικών ή οξειδωτικών μέσων, η αλλαγή τιμής στο pH ή της θερμοκρασίας, η ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος κ.ά. Άρα η παρουσία τέτοιου είδους δεσμού δημιουργεί προσαρμοστικά νανοσωματίδια αποκρινόμενα σε εξωτερικά ερεθίσματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να διευρύνει το πεδίο εφαρμογών των νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα η χρήση τους ως φορείς φαρμάκων ελεγχόμενης απελευθέρωσης ⁽³⁾.

Στους πίνακες 1 και 2 παρατίθενται ορισμένες μέθοδοι ομοιοπολικής δικτύωσης που πραγματοποιήθηκαν είτε μέσω ομολειτουργικής σταυροσύνδεσης (HOM) είτε μέσω ετερολειτουργικής διασταύρωσης (HET) είτε με χρήση εξωτερικού σταυροσυνδέτη (XL).

Πίνακας 1. Χημεία ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾.

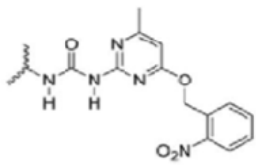
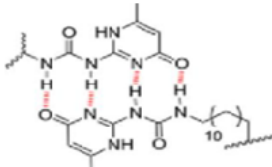
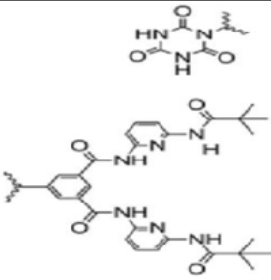
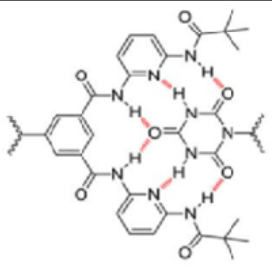
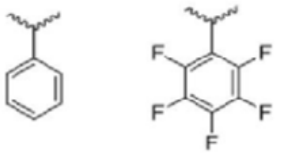
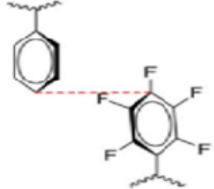
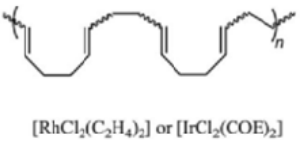
Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Friedel Crafts reaction (HET)			8-50
Free radical coupling (HOM)			4-17
BCB dimerization (HOM)			6-20
Photo-induced [1+2] cycloaddition (HET)			3-10
Photo-dimerization of anthracene (HOM)			3-4

Πίνακας 2. Χημεία δυναμικών ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾.

Cross-linking chemistry and mode	Functional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Disulfide chemistry (Hom)			3-200
Hydrazone chemistry (Het)			4-8
Enamine chemistry (Het)			4-20
Photo-dimerization of coumarin (Hom)			2-10

Ο μη ομοιοπολικός δεσμός πρόκειται για δυναμικό είδος δεσμού με χαμηλή ενέργεια, συνεπώς τα παραχθέντα νανοσωματίδια είναι αποκρίσιμα σε αλλαγή πολικότητας διαλύτη, συγκέντρωσης, θερμοκρασία και σε μεταβολές pH. Τα στοιχεία αυτά καθιστούν τα νανοσωματίδια ιδανικά για αξιοποίηση τους σε αυτοϊασόμενα συστήματα και ως μεταφορείς φαρμάκων. Σημαντικός παράγοντας είναι η πολύ υψηλή αραίωση κατά τη διάρκεια της δικτύωσης προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα διαμοριακής δικτύωσης.

Πίνακας 3. Χημεία μη ομοιοπολικών δεσμών για τη σύνθεση SCNPs ⁽³⁾.

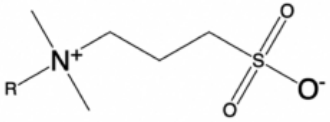
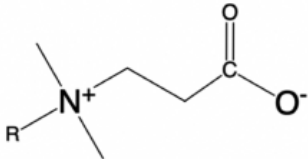
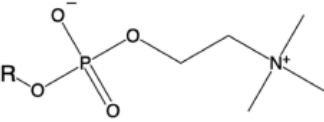
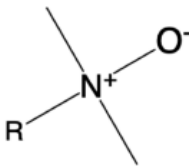
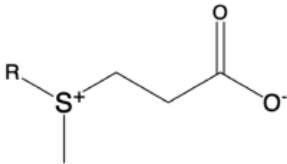
Cross-linking chemistry and mode	Fuctional group precursors	Cross-linked structure	Size (nm)
Upy dimerization (HOM)			5-30
Hamilton's wedge-cyanuric acid association (HET)			4-10
π -stacking (HET)			1-15
Metal complexation (HOM, XL)			6-8

1.3.2 Αμφιτερionικά πολυμερή (zwitterionic polymers)

Τα αμφιτερionικά πολυμερή αποτελούν μια μοναδική κατηγορία μακρομορίων που περιέχουν θετικά και αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες επάνω στην ίδια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα ⁽¹⁸⁻²²⁾. Πρόκειται για ένα ιδιαίτερος ελκυστικό πεδίο καθώς οι μοναδικές τους ιδιότητες προσφέρουν τη λύση σε ποικίλες προκλήσεις σε διάφορους τομείς. Ανάλογα με το ανιόν τα πολυαμφιτερionικά υλικά, ή αλλιώς οι πολυβεταΐνες, μπορούν να καταταχθούν σε κατηγορίες με τις τρεις πιο διαδομένες να είναι: οι πολυ(καρβοξυβεταΐνες) (poly(carboxybetaines)), οι πολυ(σουλφοβεταΐνες) (poly(sulfobetaines)) και οι πολυ(φωσφοβεταΐνες) (poly(phosphobetaines)) ⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Σημαντικό είναι να μη συσχετίζεται ο όρος “πολυβεταΐνη” και “αμφιτερionικός αμφολύτης ” καθώς οι βεταΐνες αποτελούν ειδική κατηγορία πολυαμφολυτών και η διαφορά έγκειται στο σημείο που υπάρχουν τα φορτία. Στην περίπτωση των αμφιτερionικών

αμφολυτών τα αντίθετα φορτία βρίσκονται σε διαφορετικές επαναλαμβανόμενες μονάδες, ενώ στην περίπτωση των πολυβηταϊνών, τόσο το θετικό όσο και το αρνητικό φορτίο βρίσκονται στην ίδια επαναλαμβανόμενη μονάδα και η συνύπαρξη των φορτίων ισχύει σε διάφορες φυσικοχημικές συνθήκες (π.χ. ιοντική ισχύς, pH) ⁽¹⁹⁾. Επιπλέον, τα αμφιτεριόντα συναντώνται στη φύση με μερικά παραδείγματα να παρατίθενται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Μοριακές δομές των αμφιτεριόντων και η εμφάνισή τους στο φυσικό περιβάλλον ⁽²⁰⁾.

Building block	Molecular structure	Natural occurrence
Sulfobetaine (SB) (also known as choline sulfate)		Salt tolerance mechanism in saline soil herbs
Carboxybetaine (CB)		Osmolyte in plants such as sugar beets
Phosphorylcholine (PC)		Mammalian plasma membrane
Dimethylamine oxide (DMAO)		Organic osmolyte present in saltwater fishes
Dimethyl sulfoniopropionate (DMSP)		Protein stabilizer in marine algae

Η ανάγκη αξιοποίησης των αμφιτεριονικών πολυμερών έγκειται στη φύση τους, καθώς η ταυτόχρονη παρουσία θετικού και αρνητικού φορτίου στην ίδια μονομερική μονάδα δημιουργεί ένα υδρόφιλο υλικό, ικανό να συγκρατεί το νερό με εξαιρετική διπολική ροπή αλλά και ισχυρή ιοντική αγωγιμότητα, λόγω του αριθμού των φορτίων. Επιπλέον, τα πολυμερή αυτά μπορούν και αποκτούν

φορτίο ανάλογα με το pH του περιβάλλοντος, όπου βρίσκονται ή από την ύπαρξη ιόντων άλατος και γενικότερα μπορούν και αντιδρούν σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως είναι η ύπαρξη ηλεκτρικού πεδίου και οι αλλαγές στη θερμοκρασία ^(18,20,21).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 η ανακάλυψη ότι η γλυκίνη, η βεταΐνη και η προλίνη βελτίωναν τη διαλυτοποίηση των μορίων πρωτεΐνης οδήγησε στην ανακάλυψη της ικανότητας ορισμένων αμφιτεριονικών μορίων να σταθεροποιούν αποτελεσματικά τις πρωτεΐνες. Συστηματική μελέτη αμφιτεριονικών συστημάτων έγινε κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990 έως και τις αρχές του 2000 ενώ μέχρι το 2008 είχε αποδειχτεί η ικανότητά τους να αντιστέκονται στη μη ειδική προσρόφηση πρωτεϊνών ^(19,20). Μάλιστα, στη δεκαετία του 1990, το πιο πρώιμο αμφιτεριονικό υλικό, η φωσφορυλοχολίνη (phosphorylcholine, PC) χρησιμοποιείτο σε αντιβακτηριακές επιφάνειες ⁽²¹⁾. Η χημεία των αμφιτεριονικών υλικών πρόκειται για ένα πολλά υποσχόμενο ερευνητικό πεδίο, καθώς μόλις το 2012 in vivo πειράματα σε συζευγμένες πρωτεΐνες, έστρεψαν το πειραματικό ενδιαφέρον προς την περαιτέρω κατανόηση τους ^(19,20).

1.3.2.1 Πολυμερισμός πολυβεταϊνών

Το γεγονός ότι τα αμφιτεριονικά μονομερή παρουσιάζουν άλλα λιγότερο και άλλα περισσότερο υδροσκοπικό χαρακτήρα κατέστησε κύρια μέθοδο σύνθεσης των πολυβεταϊνών τον ριζικό πολυμερισμό μέσω ελευθέρων ριζών, λόγω του ότι παρέχει τη δυνατότητα πολυμερισμού πολλών λειτουργικών ομάδων παρουσία νερού. Η εμφάνιση των ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών (RAFT, ATRP) έδωσε νέες προοπτικές στη σύνθεση τους και στα χαρακτηριστικά τους, καθώς παρέχουν τη δυνατότητα προσθήκης των αμφιτεροϊόντων σε μονομερικές μονάδες της αλυσίδας ύστερα από τον πολυμερισμό οδηγώντας στη δημιουργία καλά καθορισμένων υλικών μέσω πολυμερισμού σε οργανικούς διαλύτες ή μέσω πολυμερισμού μάζας. Βέβαια, η εφαρμογή του ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού δεν έχει ξεχαστεί και ακόμα βρίσκει εφαρμογή, ιδίως στη σύνθεση στατιστικών πολυ(σουλφοβεταϊνών) και πολυ(φωσφοβεταϊνών) σε διάλυμα. Όπως είναι κατανοητό, υπάρχουν δύο τρόποι σύνθεσης

πολυβηταϊνών με τον πρώτο να είναι ο πολυμερισμός αμφιτεριονικών μονομερών και ο δεύτερος είναι η εισαγωγή στην πολυμερική αλυσίδα του αντιδραστηρίου που θα δημιουργήσει τα δίπολα. Πιο προσιτή μέθοδος είναι η δεύτερη, εξαιτίας του ότι η σύνθεση μιας πολυμερικής αλυσίδας που δε φέρει φορτία είναι ευκολότερος χωρίς να συναντώνται ιδιαίτερα προβλήματα. Επιπλέον, δημιουργεί τη δυνατότητα προσθήκης διαφορετικών αντιδραστηρίων σε πολυμερή που έχουν ίδιο βαθμό πολυμερισμού, γεγονός που εξυπηρετεί την έρευνα μεταξύ της σχέσης δομής-ιδιοτήτων των υλικών. Ως μειονέκτημα της μπορεί να θεωρηθεί ότι η απόδοση της αντίδρασης εισαγωγής αμφιτεριονίων στην αλυσίδα είναι ναί μεν υψηλή, αλλά σε ποσοστό 100% είναι αδύνατη, λόγω ανάπτυξης αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών ομάδων ⁽¹⁹⁾.

Οι πολυ(καρβοβηταΐνες) συντίθενται από τρεις πιθανές μορφές ^(19,22):

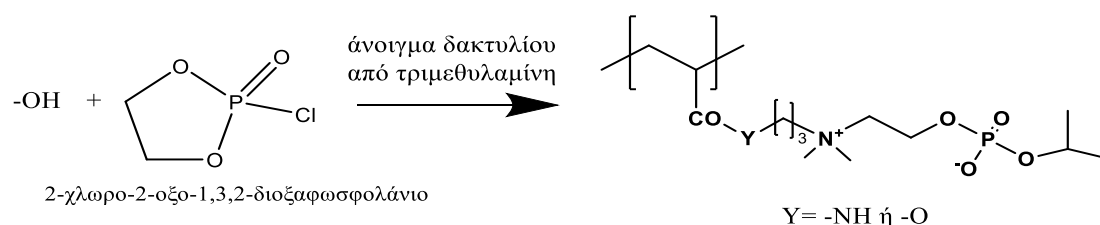
- Από ενώσεις τεταρτοταγούς πολυπυρρολιδινίου που περιέχουν γραμμικές και διακλαδισμένες αλκυλο-καρβόξυ ομάδες.
- Από τεταρτοταγείς εστέρες ή αμίδια (μεθ) ακρυλικού οξέος, όπου το τεταρτοταγές άζωτο υποκαθίσταται από μια αλκοξυ-ομάδα που προέρχεται από αλυσίδα διαφορετικού μήκους.
- Από πολυαμφιτεριόντα που προέρχονται από ετεροκυκλικά ή αρωματικά βινυλικά μονομερή.

Οι πολυ(σουλφοβηταΐνες) προκύπτουν κυρίως από :

- Ενώσεις τεταρτοταγούς πολυπυρρολιδινίου
- Τεταρτοταγείς εστέρες ή αμίδια (μεθ) ακρυλικού οξέος
- Ενώσεις πολυβινυλοπυριδινίου ή πολυβινυλιμιδαζολίου
- Ιονένια (ionenes). Τα αμφιτεριονικά ιονένια παράγονται μέσω στοιχειομετρικής αντίδρασης διμεθυλαμίνης και επιχλωρυδρίνης συνοδευόμενη από θείωση της υδροξυλομάδας.

Ο κλασσικός σχεδιασμός σύνθεσης πολυ(σουλφοβηταϊνών) είναι η αλκυλοσουλφονίωση μίας τεταρτοταγούς αμίνης που βρίσκεται στη μονομερική μονάδα του πολυμερούς χρησιμοποιώντας την 1,3-προπανοσουλτόνη ή την 1,4-βουτανοσουλτόνη.

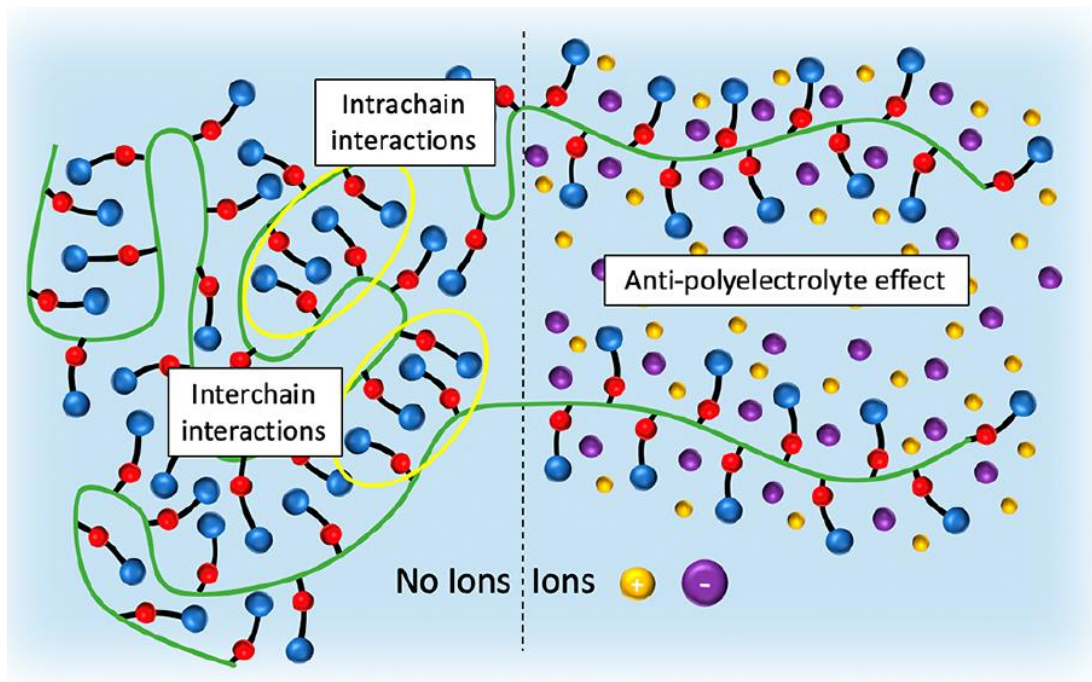
Οι πολυ(φωσφοβεταΐνες) είναι μια κατηγορία πολυβεταϊνών γνωστή ως πολυμερικά ανάλογα των φωσφολιπιδίων, λόγω ότι η έρευνα τους περιστρέφεται κυρίως γύρω από τη μίμηση λιπιδικών βιομεμβρανών. Ο πολυμερισμός των φωσφοβεταϊνών αφορά τον πολυμερισμό λεκιθινών και επιτυγχάνεται κυρίως μέσω φωτοχημικά ή θερμικά επαγόμενου πολυμερισμού ελεύθερων ριζών και μέσω οξειδοαναγωγικής εκκίνησης. Πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ της υδροξυλομάδας που περιέχει το (μεθ) ακρυλικό οξύ ή το (μεθ) ακρυλαμίδιο με την ένωση 2-χλωρο-2-οξο-1,3,2-διοξαφωσφολάνιο, με επακόλουθο άνοιγμα δακτυλίου από τριμεθυλαμίνη σε ενώσεις που περιέχουν φωσφορυλοχολίνη ⁽¹⁹⁾.



Σχήμα 4. Αντίδραση εισαγωγή ομάδων φωσφοβεταΐνης στην πολυμερική αλυσίδα.

1.3.2.2 Εφαρμογές και ιδιότητες αμφιτεριονικών πολυμερών

Τα αμφιτεριονικά πολυμερή αποτελούν υλικά, τα οποία συνδυάζουν υδρόφοβο και υδρόφιλο χαρακτήρα, γεγονός που επιτρέπει την αξιοποίησή τους για σύνθεση καλά καθορισμένων μορφολογιών στη νανοκλίμακα, όπως είναι οι σφαίρες, κάψουλες, εξαιρετικά λεπτές μεμβράνες, υδρογέλες ^(19,20). Η φύση των φορτισμένων μονομερικών μονάδων εξυπηρετεί και τη δημιουργία δυναμικών συστημάτων όπου η μορφολογία μπορεί να διαφοροποιείται ανάλογα με το περιβάλλον. Για παράδειγμα, σε υδατικό περιβάλλον ανάλογα με τη συγκέντρωση ιόντων άλατος που υπάρχουν ή σε οργανικό περιβάλλον ανάλογα με την πολικότητα του διαλύτη μπορούν να αναπτυχθούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διπόλων και να ευνοηθεί ο σχηματισμός είτε ενδομοριακών, είτε διαμοριακών δεσμών, είτε να ευνοηθεί η αλληλεπιδράση ιόντων αλυσίδας-ιόντων διαλύματος παρουσιάζοντας έτσι στο διάλυμα αντιπολυηλεκτρολυτική δράση ⁽²¹⁾.



Εικόνα 10. Απεικόνιση επίδρασης του περιβάλλοντος στις αλληλεπιδράσεις των αμφιτεριονικών μονάδων ⁽²⁰⁾.

Η αξιοποίησή τους αφορά σε ένα μεγάλο ποσοστό τον τομέα της υγείας, λόγω της ομοιότητας του με βιομεμβράνες (συστήματα χορήγησης και απελευθέρωσης φαρμάκων), αλλά δεν περιορίζεται μόνο σε αυτόν. Οι πολυβεταΐνες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, όπως τα φαρμακευτικά σκευάσματα, τα καλλυντικά, σύστημα ανάκτησης λαδιού, σε καταλυτικά συστήματα, σε συστήματα αφαλάτωσης νερού, ως τεχνητά δέρματα σε ρομποτικές εφαρμογές, ως κρουοπροστατευτικά κ.α. ^(18,19,21). Η ικανότητά τους να δεσμεύουν νερό μπορεί να δημιουργήσει υλικά με αντιρρυπαντικές ιδιότητες, λόγω του ότι κατά την ιοντική διαλυτοποίηση δημιουργείται ένα πυκνό στρώμα ενυδάτωσης που καθιστά αδύνατη την προσκόλληση ρύπων στην επιφάνεια του εν λόγω υλικού ^(20,21). Αξιοσημείωτη είναι και η αντιμικροβιακή τους δράση. Οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες μπορούν να επιδρούν στις αρνητικά φορτισμένες κυτταρικές επιφάνειες οδηγώντας τις σε κυτταρικό θάνατο. Το χαρακτηριστικό αυτό εφαρμόζεται στη θανάτωση προσκολλημένων βακτηριακών κυττάρων αλλά και στην απομάκρυνση νεκρών κυττάρων από τον οργανισμό, που αυτά και τα υπολείμματά τους μπορούν να προκαλέσουν φλεγμονή ⁽²²⁾.

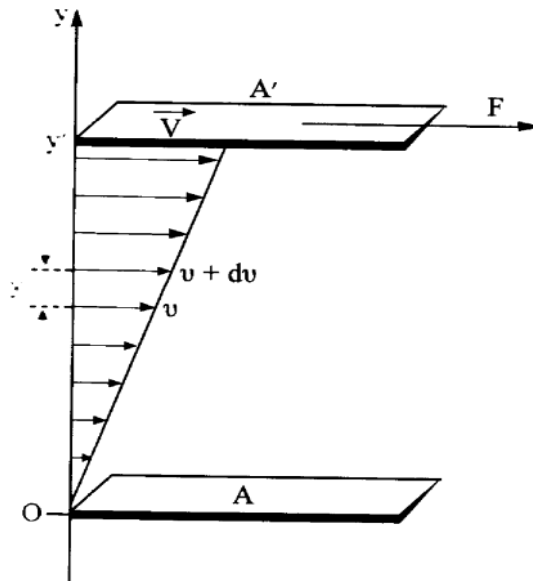
Η pH-αποκρισιμότητά τους έχει κάνει αναγκαία τη χρήση των αμφιτεριονικών πολυμερών. Στη βιοϊατρική, στο διαχωρισμό των πρωτεϊνών, σε μακροσκοπικό επίπεδο επιτρέπει τη διόγκωση του πολυμερούς και τη διαπερατότητα του φωτός στο υλικό ανάλογα την τιμή pH του διαλύματος. Η ύπαρξη ιόντων στο πολυμερές αναπόφευκτα οδηγεί στην επιρροή του παρουσία άλατος, καθώς σε υδατικό διάλυμα το άλας αποτελεί πηγή ιόντων άρα μπορεί και αλληλεπιδρά με τα ιόντα της πολυμερικής αλυσίδας. Απουσία άλατος, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου συμβαίνουν αποκλειστικά μεταξύ των ιόντων της αλυσίδας, γεγονός που οδηγεί σε δικτύωση της αλυσίδας, αφού τα ιόντα έρχονται κοντά μεταξύ τους. Αντίθετα, όσο η συγκέντρωση του άλατος αυξάνει τόσο ασθενέστερες είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων της αλυσίδας και ενισχύονται οι αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα του διαλύματος αυξάνοντας έτσι την υδροδυναμική ακτίνα του πολυμερούς ⁽¹⁹⁻²¹⁾. Η επίδραση που έχουν τα ανιόντα του διαλύματος στα αμφιτεριονικά πολυμερή είναι ισχυρότερη από αυτή των κατιόντων και ακολουθεί τη σειρά: $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$ η οποία είναι αντίθετη της αλληλουχίας ενυδάτωσης ιόντων του Hofmeister. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι στα αμφιτεριονικά πολυμερή, το ισχυρά ενυδατωμένο ιόν SO_4^{2-} δε μπορεί να προκαλέσει αντιπολυηλεκτρολυτικό φαινόμενο καθώς αλληλεπιδρά ισχυρά με τα μόρια του νερού που βρίσκονται στην περιοχή του πολυμερούς. Επομένως, παρουσία τους, το πολυμερές δε μπορεί να διαλυτοποιηθεί πλήρως και μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι και καταβύθισή του⁽²¹⁾.

Κατεξοχήν χαρακτηριστικό των αμφιτεριόντων θεωρείται η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Πάνω σε αυτήν βασίστηκε η ανάπτυξη των υλικών σε συστήματα, όπως οι αισθητήρες τύπου γέλης. Πληθώρα εύκαμπτων αγωγίμων υλικών περιλαμβάνουν συστατικά που ως βάση έχουν τον άνθρακα (π.χ. γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα) για να αυξηθεί η σκληρότητά τους και η αγωγιμότητά τους. Φυσικό επακόλουθο είναι τα υλικά αυτά να είναι μαύρα, γεγονός που εμποδίζει την ικανοποίηση οπτικών απαιτήσεων. Τα αμφιτεριονικά πολυμερή είναι διαφανή, έχουν καλύτερη αγωγιμότητα και αποτελούν υποσχόμενα υλικά για τη βιοϊατρική ⁽²¹⁾.

1.4 Ιξωδομετρία

Ο χαρακτηρισμός πολυμερών μέσω της ιξωδομετρίας πρόκειται για μια πολύ εύκολη μέθοδο χαρακτηρισμού που ταυτόχρονα προσφέρει πλήθος πληροφοριών για το πολυμερές.

Το ιξώδες ενός υγρού είναι το μέτρο της αντίστασης του στη ροή και μπορεί να προσδιοριστεί με τον ακόλουθο τρόπο ^(25,26):



Εικόνα 11. Κατανομή ταχυτήτων ενός υγρού που παρεμβάλλεται μεταξύ δύο επιπέδων και παράλληλων επιφανειών A και A'.

Ποσότητα υγρού τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' εμβαδού S με την μεταξύ τους απόσταση να ορίζεται ως y. Το επίπεδο A' αρχίζει και κινείται υπό την επίδραση δύναμης F με ταχύτητα V. Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων G' στις διαδοχικές επιφάνειες του υγρού είναι ομοιόμορφη και ίση με dV/dy . Το ιξώδες του υγρού σε μια στρωτή ροή συνδέεται με τη βαθμίδα ταχυτήτων G' ως εξής:

$$G = \frac{dV}{dy} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{S} \Rightarrow \eta = \frac{F}{GS}$$

Τα μεγέθη που μπορούν να προσδιοριστούν μέσω της ιξωδομετρίας είναι το σχετικό ιξώδες (η_r), το ειδικό ιξώδες (η_{sp}), το ανηγμένο ιξώδες (η_{red}) και το εσωτερικό ιξώδες [η].

- Σχετικό ιξώδες, η_r : εκφράζεται ως ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος (η) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0). Το ιξώδες του διαλύματος πάντοτε είναι μεγαλύτερο από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη συνεπώς $\eta_r > 1$.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1)$$

Κατά πόσο αυξημένο είναι το ιξώδες του διαλύματος εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των μακρομορίων.

Η εξίσωση (1) μπορεί να αποδοθεί επίσης ως $\eta_r = \frac{t\rho}{t_0\rho_0}$ όπου t είναι ο χρόνος ροής του υγρού σε τριχοειδή σωλήνα, t_0 είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη, ρ η πυκνότητα του υγρού και ρ_0 η πυκνότητα του διαλύτη. Για πολύ αραιά διαλύματα οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη είναι σχεδόν ίσες, συνεπώς το σχετικό ιξώδες στις συνθήκες αυτές δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

- Ειδικό ιξώδες, η_{sp} : εκφράζει το λόγο της διαφοράς του ιξώδους του διαλύματος (η) με το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0).

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

Σε αραιά διαλύματα η εξίσωση (2) δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

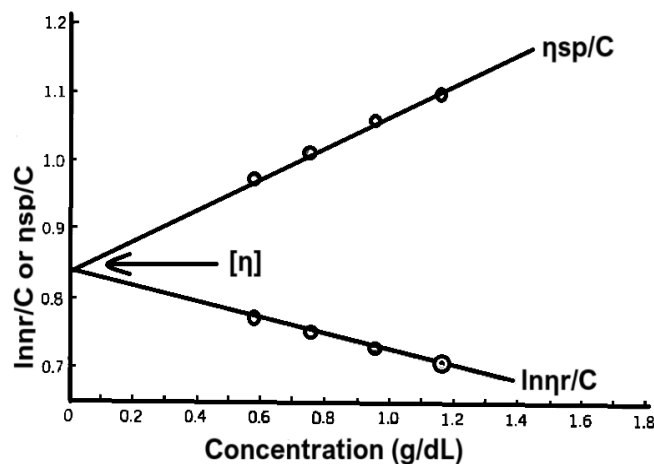
- Ανηγμένο ιξώδες, η_{red} : αποτελεί το λόγο του ειδικού ιξώδους (η_{sp}) προς τη συγκέντρωση του διαλύματος (C).
- Εσωτερικό ιξώδες, $[\eta]$: εκφράζει την οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους (η_{red}) σε άπειρη αραιώση.

Η εύρεση του εσωτερικού ιξώδους, $[\eta]$, πραγματοποιείται μέσω χρήσης της εξίσωσης Huggins ή μέσω της χρήσης της εξίσωσης Kraemer.

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C \quad (\text{Huggins})$$

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + K_K [\eta]^2 C \quad (\text{Kraemer})$$

Το εσωτερικό ιξώδες πειραματικά υπολογίζεται από τη μέση τιμή των τιμών που προσδιορίζονται από τις δύο εξισώσεις. Ιδανικά, οι δύο τιμές πρέπει να είναι όσο το δυνατόν κοντά μεταξύ τους, ούτως ώστε σε κοινό διάγραμμα για την τιμή $C=0$ οι δύο εξισώσεις να έχουν κοινή τεταγμένη επί την αρχή.



Σχήμα 5. Τυπική καμπύλη του η_{sp}/C και $\ln \eta_r/C$.

Από τα παραπάνω μεγέθη μπορούν να υπολογιστούν μετέπειτα το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, οι διαστάσεις των αλυσίδων του πολυμερούς, οι αδιατάρακτες διαστάσεις και η ευκαμψία των μακρομορίων.

Στην παρούσα εργασία η αξιοποίηση των παραπάνω μεγεθών αποσκοπεί στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Επιπλέον, η σύγκριση του εσωτερικού ιξώδους της γραμμικής αλυσίδας με το εσωτερικό ιξώδες του νανοσωματιδίου αποτελεί ένδειξη ότι έχει πραγματοποιηθεί ενδομοριακή δικτύωση. Στο διάλυμα όπου έχει πραγματοποιηθεί η δικτύωση το μακρομόριο είναι πιο συσπειρωμένη δομή συγκριτικά με την πρόδρομη γραμμική αλυσίδα, οπότε οι τριβές στα τοιχώματα αναμένονται να είναι λιγότερες και το εσωτερικό ιξώδες αισθητά μειωμένο.

Η εύρεση του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους δίνεται από την εξίσωση που πρότειναν οι Mark, Houwink και Sakurada (εξίσωση MHS) ⁽²⁶⁾:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

όπου K και α είναι σταθερές για συγκεκριμένο ζεύγος πολυμερούς-διαλύτη σε ορισμένη θερμοκρασία. Η σταθερά α εξαρτάται από το διαλύτη και η τιμή της

αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης για το συγκεκριμένο πολυμερές. Σε γραμμικά και εύκαμπτα πολυμερή η σταθερά α κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0.5 και 0.8.

Η εξίσωση MHS ισχύει απόλυτα, δηλαδή υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ του εξωτερικού ιξώδους και του μοριακού βάρους, σε ορισμένη περιοχή μοριακών μαζών. Συγκεκριμένα, η περιοχή αυτή εκτείνεται περίπου από 10.000 έως 1.000.000 g/mol. Σφάλματα προκύπτουν, κατά τη μέτρηση διαλυμάτων που το πολυμερές έχει μικρή μοριακή μάζα, χαμηλότερη δηλαδή από 50.000 g/mol γιατί η πολυμερική αλυσίδα γίνεται πιο δύσκαμπτη.

1.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η ύπαρξη πηγής φωτός laser που εκπέμπει μονοχρωματική ακτινοβολία παρέχει τη δυνατότητα αξιοποίησης της τεχνικής σκέδασης του φωτός για τη μελέτη της κίνησης των σωματιδίων στο διάλυμα ⁽²⁷⁾. Η δυναμική σκέδαση φωτός στηρίζεται στο γεγονός ότι σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μακρομόρια βρίσκονται σε μια διαρκή κίνηση, η οποία ονομάζεται κίνηση Brown. Κατά την κίνηση Brown, τα μόρια του διαλύματος συγκρούονται με τα μόρια του διαλύτη μεταβιβάζοντας στα πρώτα θερμική ενέργεια όπου στη συνέχεια εκτελούν μεταφορική και περιστροφική κίνηση δημιουργώντας τοπικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του διαλύματος⁽³¹⁾. Αποτέλεσμα αυτού, είναι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων και να μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου ⁽²⁸⁻³⁰⁾. Η συσχέτιση με το χρόνο οφείλεται στο ότι η κίνηση που εκτελούν τα σωματίδια είναι ναί μεν σε τυχαίες κατευθύνσεις αλλά κινούνται με παρόμοια ταχύτητα. Όταν το κινούμενο σωματίδιο σκεδάζει το εκπεμπόμενο φως, λόγω του φαινομένου Doppler, υφίσταται μετατόπιση σε ελαφρώς υψηλότερη ή χαμηλότερη συχνότητα ανάλογα εάν το σωματίδιο κινείται προς ή από τον παρατηρητή. Απόρροια του φαινομένου Doppler είναι οι συχνότητες σε ένα διάλυμα όπου τα σωματίδια κινούνται τυχαία να διευρύνονται ⁽²⁷⁾.

Η δυναμική σκέδαση φωτός παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα μόρια του διαλύματος, όπως είναι ο συντελεστής διάχυσης (D_t) που αποτελεί το μέτρο της ταχύτητας κίνησης των σωματιδίων στο διάλυμα, και η υδροδυναμική ακτίνα

(R_H) που αποτελεί το μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του σωματιδίου στο διάλυμα. Επιπλέον πρόκειται για μια αυτοματοποιημένη μέθοδο χαρακτηρισμού η οποία δεν είναι χρονοβόρα, δεν απαιτεί από τον χρήστη ιδιαίτερη εμπειρία, και δίνει τη δυνατότητα ανάλυσης δειγμάτων που περιέχουν σωματίδια με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών και μεγεθών και ενδεχομένως βρίσκονται σε πολύ μικρή ποσότητα στο δείγμα.

Σημαντική είναι η σχέση Stokes-Einstein από την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης και είναι η εξής:

$$D_t = \frac{kT}{f}$$

όπου: k =σταθερά Boltzmann, T =η απόλυτη θερμοκρασία και f =ο μοριακός συντελεστής τριβής.

Η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων, R_H , δίνεται από τη σχέση:

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D_{t,0}}$$

όπου: k =σταθερά Boltzmann, T =η απόλυτη θερμοκρασία, η =το ιξώδες του δείγματος, $D_{t,0}$ = ο συντελεστής διάχυσης.

Από την παραπάνω σχέση, γνωρίζοντας την υδροδυναμική ακτίνα, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης μέσω τροποποίησης της εξίσωσης ως εξής:

$$D_{t,0} = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

Στην περίπτωση όμως ομόλογων πολυμερών, η εξίσωση του συντελεστή διάχυσης συνδέεται με το μοριακό βάρος, είναι ανάλογη της σχέσεως Mark-Houwink-Sakurada και δίνεται από τη σχέση:

$$D_{t,0} = KM^{-b}$$

Οι σταθερές K, b έχουν συγκεκριμένες τιμές για δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας. Για εύκαμπτα μακρομόρια σε θ -διαλύτες η σταθερά b ισούται με $b=0,5$ και στην περίπτωση καλού διαλύτη ισχύει ότι $b=0,55-0,58$.

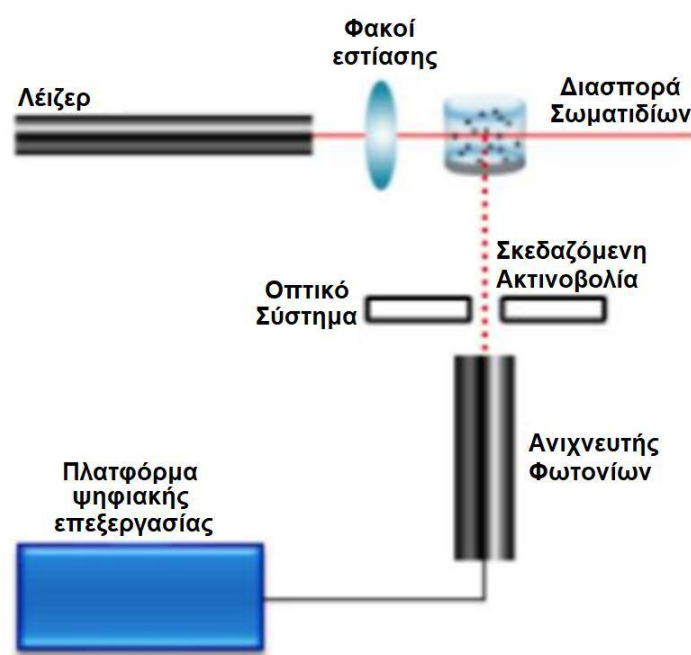
Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιγράφει την εξάρτηση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός σε συνάρτηση με το χρόνο καθυστέρησης τ και δίνεται από την εξίσωση:

$$g(\tau) = e^{-2Dq^2\tau}$$

όπου D =συντελεστής διάχυσης και q =διάνυσμα της σκέδασης το οποίο υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q = \frac{4\pi\eta}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

όπου: λ =μήκος κύματος του λέιζερ, θ =γωνία σκέδασης, η = δείκτης διάθλασης του διαλύματος ⁽³¹⁾.



Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση της οργανολογίας της δυναμικής σκέδασης φωτός.

Στην εικόνα 12, παρουσιάζεται μια τυπική διάταξη του συστήματος μέτρησης της δυναμικής σκέδασης. Μία πηγή laser εκπέμπει φωτόνια στο δείγμα, εφόσον έχει προηγηθεί ορισμένος χρόνος χαλάρωσης προκειμένου να επικρατεί μόνο η κίνηση Brown στο διάλυμα. Η ακτινοβολία σκεδάζεται και η ένταση της

σκεδαζόμενης ακτινοβολίας υφίσταται διακυμάνσεις οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος των μοριών του διαλύματος. Ύστερα, από τον ανιχνευτή φωτονίων το σήμα καταλήγει σε μία πλατφόρμα ψηφιακής επεξεργασίας όπου με το κατάλληλο λογισμικό και κώδικες μοντελοποίησης στο χρήστη τελικά παρουσιάζεται ένα τελικό διάγραμμα που δίνει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων του διαλύματος ως προς την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

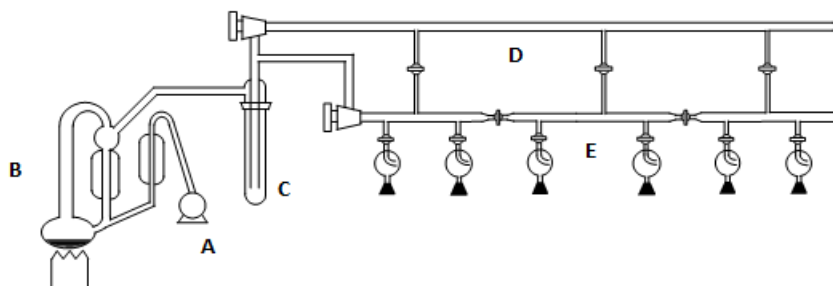
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Τεχνική υψηλού κενού

Για την υλοποίηση των συνθηκών όπου επιβάλλεται να απουσιάζει το οξυγόνο, ο ατμοσφαιρικός αέρας και να επικρατούν αδρανείς συνθήκες, απαραίτητη κρίνεται η τεχνική υψηλού κενού. Στο ριζικό πολυμερισμό, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η απουσία του οξυγόνου, καθώς αυτό αντιδρά με τις παραγόμενες ρίζες και δημιουργούνται υπερόξυ-ρίζες. Οι ρίζες αυτές αναστέλλουν τον πολυμερισμό καθώς συνενώνονται και τερματίζεται η διάδοση του πολυμερισμού. Επιπλέον, σε διεργασίες όπως είναι ο καθαρισμός διαλυτών ή και μονομερών, απαιτείται η πλήρης απομάκρυνση υγρασίας ή ανεπιθύμητων προσμίξεων (όπως το διοξείδιο του άνθρακα) που μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και τη δραστικότητα των αντιδραστηρίων.

Η τεχνική υψηλού κενού πραγματοποιείται μέσω της χρήσης γραμμής υψηλού κενού. Η γραμμή κενού αποτελείται από δύο βασικά τμήματα όπου το ένα τμήμα είναι αυτό που δημιουργεί το κενό και το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που συνδέονται οι επιθυμητές συσκευές και μεταξύ τους παρεμβάλλεται η παγίδα υγρού αζώτου.



Εικόνα 13. Αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού όπου (Α) αντλία κενού, (Β) αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου, (D,E) άνω και κάτω τμήμα της υάλινης διάταξης όπου επικοινωνούν μεταξύ τους με στρόφιγγες υψηλού κενού.

Το τμήμα το οποίο δημιουργεί το κενό αποτελείται από μια μηχανική αντλία λαδιού και από μια αντλία διάχυσης υδραργύρου οι οποίες βρίσκονται σε άμεση σύνδεση μεταξύ τους. Η δημιουργία κενού πρώτα εφαρμόζεται από τη μηχανική αντλία λαδιού που δημιουργεί χαμηλές πιέσεις της τάξεως 10^{-2} mbar και βασικός της ρόλος είναι η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των αερίων. Έπειτα, εφόσον επικρατούν συνθήκες κενού, είναι δυνατή η εκκίνηση απόσταξης του υδραργύρου που βρίσκεται στην αντλία διάχυσης υδραργύρου σε υψηλή θερμοκρασία μέσω θέρμανσης του με θερμομανδύα. Έπειτα, λόγω του ψυκτήρα που είναι προσαρμοσμένος στην αντλία διαχύσεως, ο υδράργυρος συμπυκνώνεται, εκτελεί μια εσωτερική κυκλική διαδρομή στην αντλία διαχύσεως και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο όπου και επαναποσπάται. Με αυτόν τον τρόπο, οι υγρές σταγόνες υδραργύρου που δημιουργούνται πέφτουν απότομα εντός μιας εσωτερικής διαδρομής στην αντλία διαχύσεως και έχουν την ικανότητα να συμπαρασύρουν τα επιθυμητά αέρια όπου και αποβάλλονται εν συνεχεία από την αντλία λαδιού. Μ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις της τάξεως 10^{-6} mbar.

Στο δεύτερο τμήμα της γραμμής, συνδέονται οι επιθυμητές συσκευές με σκοπό την δημιουργία κενού εντός της φιάλης και τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων που εμπεριέχουν. Πρόκειται για μια γυάλινη διάταξη που τα τμήματα της επικοινωνούν με τη βοήθεια στρόφιγγων υψηλού κενού και προκειμένου οι πτητικές ουσίες που αποβάλλονται να μην επιμολύνουν και οξειδώνουν τον υδράργυρο παρεμβάλλεται μεταξύ των δύο αυτών τμημάτων παγίδα υγρού

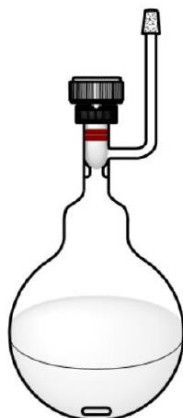
αζώτου. Εντός της παγίδας συμπυκνώνεται οποιαδήποτε πτητική ουσία που βρίσκεται στη γραμμή κενού ούτως ώστε να διασφαλίζεται η καλή ποιότητα του υδραργύρου και της αντλίας λαδιού κατά τη χρήση της γραμμής κενού.

2.2 Καθαρισμός αντιδραστηρίων

2.2.1 Διμεθυλοφορμαμίδιο

Το διμεθυλοφορμαμίδιο (dimethylformamide, DMF, σ.ζ. 153°C) πρόκειται για έναν υδρόφιλο διαλύτη, για αυτό και απαραίτητη είναι η ξήρανσή του. Όταν έρχεται σε επαφή με την ατμόσφαιρα αποικοδομείται σε φορμικό οξύ και διμεθυλαμίνη, για αυτό προκειμένου να ληφθεί ο διαλύτης απαλλαγμένος από τα προϊόντα αποικοδόμησής του και από την υγρασία προστίθενται στεγνά και ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα με μέγεθος πόρων 4Å. Τα μοριακά κόσκινα, ύστερα από θέρμανση τους έχουν την ικανότητα απορροφούν εντός των πόρων τους επιλεκτικά τα μόρια νερού και τις ενώσεις που παράγονται κατά την επαφή του διαλύτη με την υγρασία, δίχως να επηρεάζεται ο διαλύτης.

Σε σφαιρική φιάλη προστίθεται ο διαλύτης και τα ξηρά κόσκινα, δίχως εφαρμογή ανάδευσης, για ένα βράδυ και την επόμενη μέρα ο διαλύτης απαερώνεται στη γραμμή υψηλού κενού και αποστάζεται σε φιάλη που έχει προσαρμοσμένη στρόφιγγα υψηλού κενού (συσσκευή Schlenk). Κατά τη διάρκεια της κλασματικής απόσταξης, η θερμοκρασία του διαλύτη δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 50°C διότι πραγματοποιείται διάσπαση του DMF. Με αυτόν τον τρόπο φυλάσσεται το DMF καθαρό υπό συνθήκες υψηλού κενού για μεγάλο χρονικό διάστημα.



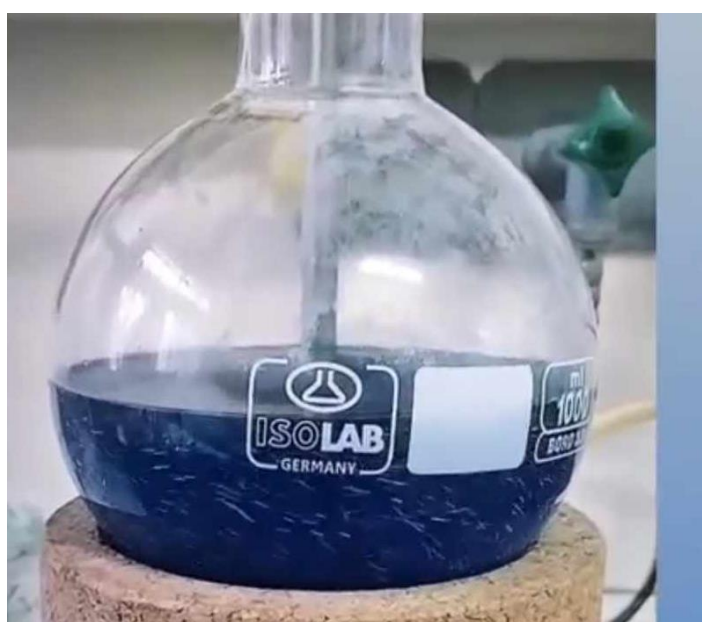
Εικόνα 14. Φιάλη που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού (συσκευή Schlenk).

2.2.2 Τετραϋδροφουράνιο

Το τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF, σ.ζ. 66°C) είναι ένας διαλύτης μέτριας πολικότητας, ο οποίος εξαιτίας του ατόμου του οξυγόνου που υπάρχει στη δομή του παρουσιάζει την τάση προσρόφησης υγρασίας από την ατμόσφαιρα. Για τον λόγο αυτό, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης σε ριζικό πολυμερισμό είναι απαραίτητη η ξήρανση του η οποία είναι σχετικά απαιτητική διαδικασία.

Σε σφαιρική φιάλη προστίθεται ποσότητα διαλύτη και λειοτριβημένη ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) και παραμένει ο διαλύτης υπό ανάδευση τουλάχιστον 12 ώρες για να αντιδράσει το υδρίδιο με την υγρασία. Την επόμενη μέρα, ακολουθεί στη γραμμή υψηλού κενού απαέρωση του διαλύτη μέχρι την πλήρη απομάκρυνση αέρα και απόσταξη του σε γειτονική σφαιρική φιάλη στην οποία προηγουμένως έχουν προστεθεί κομμάτια μεταλλικού νατρίου. Το μέταλλο προηγουμένως πρέπει να έχει καθαριστεί καλά έτσι ώστε να έχει απομακρυνθεί πλήρως το οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια του. Εν συνεχεία, ακολουθεί απαέρωση του διαλύτη προκειμένου να απομακρυνθεί το αέριο υδρογόνο το οποίο παράγεται κατά την αντίδραση του μεταλλικού νατρίου με την υγρασία του THF, που πιθανώς υπάρχει ακόμα διαλυμένη εντός του διαλύτη, και παραμένει υπό ανάδευση για ένα βράδυ. Έπειτα ακολουθεί η απόσταξη του διαλύτη σε συσκευή Schlenk. Προτού πραγματοποιηθεί η απόσταξη στη φιάλη, έχουν προστεθεί καλά καθαρισμένα κομμάτια μεταλλικού

νατρίου και καλίου σε αναλογία ένα προς τρία αντίστοιχα, όπου με τη χρήση φλόγας -όταν έχει συνδεθεί η φιάλη στη γραμμή κενού- ενώνονται τα μέταλλα μεταξύ τους δημιουργώντας ένα κράμα (alloy) το οποίο διασφαλίζει την υψηλή καθαρότητα και ποιότητα του διαλύτη. Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του THF στη φιάλη με το κράμα νατρίου-καλίου, αφήνεται υπό ανάδευση και αποκτά σταδιακά ένα κυανό χρώμα που προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων -κυρίως του καλίου- λόγω μεταφοράς επιδιαλυτωμένων ηλεκτρονίων μέσω του THF.



Εικόνα 15. THF σε κράμα Na/K.

2.2.3 Τολουόλιο

Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης για τις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός. Λόγω απαίτησης της τεχνικής, ο διαλύτης πρέπει να είναι απαλλαγμένος εντελώς από σωματίδια σκόνης τα οποία δρουν ως σκεδαστές αλλά και από υγρασία.

Σε σφαιρική φιάλη προστίθενται ο διαλύτης μαζί με κομμάτια καθαρού μεταλλικού νατρίου και με τη χρήση θερμομανδύα και με προσαρμοσμένο στη φιάλη ψυκτήρα αφήνεται ο διαλύτης υπό επαναρροή για 4 ώρες. Ακολούθως, πραγματοποιείται απόσταξη σε καθαρό από σκόνη και στεγνό ποτήρι, εφόσον τα πρώτα κλάσματα τολουολίου έχουν απορριφθεί. Μόλις ολοκληρωθεί η

απόσταξη πωματίζεται το ποτήρι ταχέως ώστε να μην εισέλθει σκόνη και φυλάσσεται για μελλοντική χρήση.

2.2.4 2,2'-Αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο

Το 2,2',-αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο (2,2'-azobis(isobutyronitrile), AIBN, $M_w=164.21$ g/mol) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πολυμερισμό ύστερα από διπλή ανακρυστάλλωσή του. Σε ποτήρι που περιέχει 50 mL μεθανόλη διαλύονται 2,5g AIBN στους 50°C. Έπειτα το διάλυμα ψύχεται σταδιακά, πρώτα σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά και ύστερα στους 0°C. Στο σημείο αυτό πραγματοποιείται με γυάλινη ράβδο ξύσιμο των γυάλινων τοιχωμάτων για να δημιουργηθούν πυρήνες κρυστάλλωσης και έπειτα το διάλυμα ψύχεται για ένα βράδυ στους -20°C. Την επόμενη μέρα διηθείται το AIBN με παγωμένη μεθανόλη, ακολουθεί ξανά η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης και μόλις ολοκληρωθεί, το πλέον λευκό κρυσταλλικό στερεό παραμένει ένα βράδυ στο φούρνο κενού για την πλήρη απομάκρυνση της μεθανόλης. Όταν είναι πλέον καθαρό και στεγνό φυλάσσεται στους -20°C.

2.2.5 Στυρένιο

Το στυρένιο (styrene, St, σ.ζ.145°C, $\rho=0.909$ g/mL, $M_w=104.15$ g/mol) φυλάσσεται στους -20°C παρουσία παρεμποδιστών λόγω ότι είναι μονομερές το οποίο μπορεί να αυτοπολυμεριστεί. Προς απαλλαγή του από παρεμποδιστές, ίχνη υγρασίας και μονομερή που ενδεχομένως έχουν αυτοπολυμεριστεί προστίθεται σε σφαιρική φιάλη και αναδεύεται ένα βράδυ μαζί με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου. Έπειτα από τουλάχιστον 12 ώρες ανάδευσής του συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού, απεργώνεται προς πλήρη απομάκρυνση του αέρα και αποστάζεται σε συσκευή Schlenk. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη θερμοκρασία που εφαρμόζεται κατά την απόσταξη. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 80°C ευνοείται ο αυτοπολυμερισμός του στυρενίου με αποτέλεσμα η τελική ποσότητα μονομερούς που αποστάζεται να είναι λιγότερη από την επιθυμητή καθώς

ορισμένη ποσότητα θα έχει πολυμεριστεί. Η συσκευή Schlenk που περιέχει υπό κενό το καθαρό μονομερές φυλάσσεται εξίσου στους -20°C .

2.2.6 4-βινυλοπυριδίνη

Το μονομερές 4-βινυλοπυριδίνη (4-vinylpyridine, 4VP, σ.ζ. $62-65^{\circ}\text{C}$, $\rho=0.975\text{ g/mol}$, $M_w=105.14\text{ g/mol}$) φυλάσσεται ομοίως όπως το στυρένιο στους -20°C με το χρώμα του παρουσία παρεμποδιστών να είναι έντονο καφέ. Σε σφαιρική φιάλη μαζί με υδρίδιο του ασβεστίου παραμένει υπό ανάδευση για ένα βράδυ ώστε την επόμενη μέρα να ακολουθήσει στη γραμμή κενού απαέρωση και απόσταξη του σε συσκευή Schlenk. Το πλέον διαυγές και απαλλαγμένο από υγρασία και παρεμποδιστές μονομερές μπορεί και φυλάσσεται υπό κενό στους -20°C για αρκετό χρονικό διάστημα.

2.3 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο

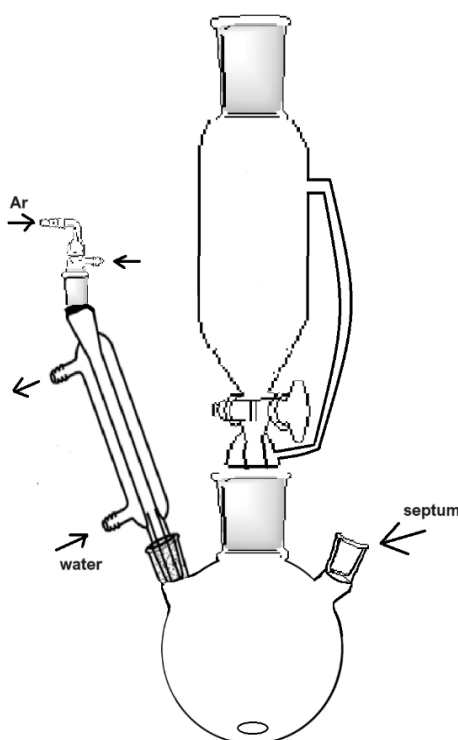
Για τη σύνθεση του μονομερούς 4-βινυλβενζοκυκλοβουτένιο (4-vinylbenzocyclobutene, BCB) πραγματοποιήθηκε αρχικά αντίδραση Grignard μεταξύ 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτενίου και μαγνησίου (Mg) και έπειτα το προϊόν μέσω αντίδρασης Wittig αντέδρασε με μεθυλοτριφαίνυλο φωσφοριούχο ιωδίδιο⁽¹⁶⁾.

2.3.1 Αντίδραση Grignard

Λόγω ότι η αντίδραση είναι άκρως ευαίσθητη στην παρουσία υγρασίας, απαραίτητο είναι τα αντιδραστήρια, οι διαλύτες όπως και οι συσκευές να είναι απολύτως απαλλαγμένα από υγρασία και να είναι στεγνά. Μία μέρα πριν την αντίδραση, τα ρινίσματα Mg (2.9584 g , 121.72 mmol) πλένονται με διαλύτη THF σε buchner, αφού προηγουμένως έχει απεσταχθεί ο διαλύτης από CaH_2 και παραμένουν μέχρι το επόμενο πρωί στον φούρνο κενού στους 100°C . Η τρίλαιμη σφαιρική φιάλη χωρητικότητας 1000 mL και το σταγονομετρικό χωνί παραμένουν στο φούρνο των 150°C επίσης για ένα βράδυ. Την επόμενη ημέρα, αποστάζεται διαλύτης DMF (15 mL όπου την προηγούμενη μέρα προστέθηκαν δισκία NaOH και παρέμεινε ο διαλύτης μια μέρα υπό ανάδευση) και THF (200

mL) από κράμα Na/K και διατηρούνται σε φιάλες όπου έχει εφαρμοστεί αδρανής ατμόσφαιρα μέσω αερίου αργού (Ar) με χρήση της τεχνικής bubbling.

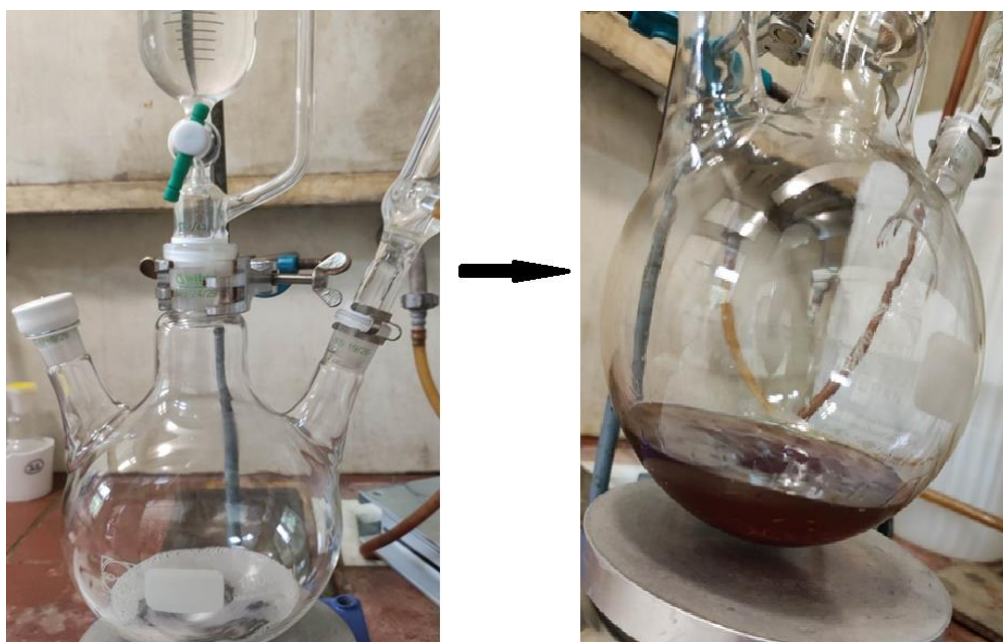
Στην τρίλαιμη φιάλη προστίθενται τα ρινίσματα Mg μαζί με αναδευτήρα teflon και έπειτα συνδέονται το σταγονομετρικό χωνί και ο ψυκτήρας. Μεταξύ των γυάλινων συσκευών η στεγανοποίηση επιτυγχάνεται μέσω χρήσης teflon ταινίας. Ακολουθεί flame drying με φλόγα ανόπτησης για τη βέβαιη απομάκρυνση υγρασίας από τη συσκευή. Έπειτα εφαρμόζεται ροή αερίου αργού (Ar) και προστίθενται 6 σταγόνες 1,2-διβρωμοαιθανίου με χρήση σύριγγας με σκοπό την ενεργοποίηση του Mg και ακολουθεί θέρμανση της φιάλης υπό επαναρροή για 15' (η θέρμανση πραγματοποιείται με χρήση ζεστού νερού 50-60°C).



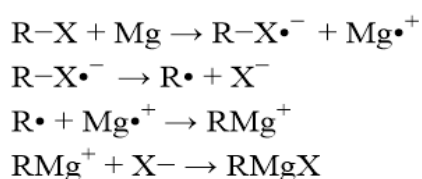
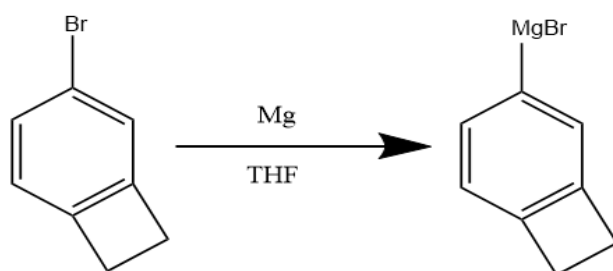
Εικόνα 16. Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας για την αντίδραση Grignard.

Αφού κρυώσει το διάλυμα, εισάγουμε στο χωνί μέσω κάνουλας την επιθυμητή ποσότητα 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτενίου, η οποία βρίσκεται σε φιάλη υπό αδρανή ατμόσφαιρα αερίου Ar σφραγισμένη με septum (20g, 109.26 mmol) και 30 mL THF όπου και αναμιγνύονται καλά. Δεν προστίθεται όλη η ποσότητα του αντιδραστήριου, λόγω μετέπειτα ελέγχου πορείας της αντίδρασης μέσω TLC

(Thin-Layer Chromatography). Το αντιδραστήριο προστίθεται στάγδην σε διάστημα 2 ωρών αφού πρώτα η φιάλη με το ζεστό νερό έχει απομακρυνθεί, όντας η αντίδραση εξώθερμη, γι' αυτό και δίνεται ιδιαίτερη προσοχή να μην αυξάνεται η θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της αντίδρασης (εικόνα17). Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη του αντιδραστηρίου, προστίθενται στο χωνί επιπλέον 50 mL THF για να ξεπλυθεί το χωνί και ύστερα προστίθενται στη φιάλη.



Εικόνα 17.Στάγδην προσθήκη του αραιωμένου αντιδραστηρίου. Μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη το διάλυμα έχει αποκτήσει έντονο καφέ χρώμα.

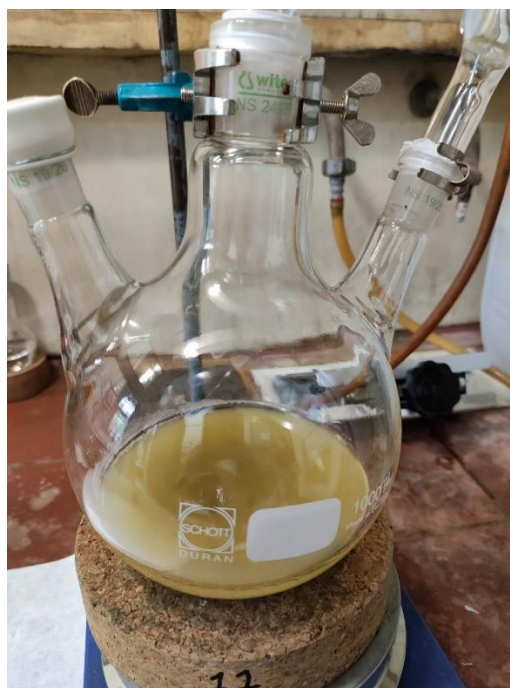


Σχήμα 6. Αντίδραση Grignard.

Ακολουθεί θέρμανση υπό επαναροή για 45' με ζεστό νερό και έπειτα με χρήση πάγου το διάλυμα παγώνει στους 0-5 °C. Στο χωνί εισάγονται με χρήση κάνουλας 15 mL DMF και προστίθενται στη φιάλη σε χρονικό διάστημα 1 ώρας και ακολούθως το διάλυμα θερμαίνεται ξανά υπό επαναροή για 15' και αφήνεται χωρίς θέρμανση υπό ανάδευση μέχρι την επόμενη μέρα (εικόνα 18).



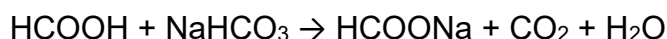
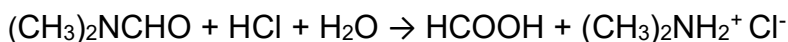
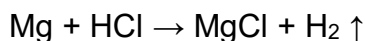
Σχήμα 7. Μηχανισμός υποκατάστασης κατά την προσθήκη DMF σε οργανομεταλλική ένωση τύπου RMgX.



Εικόνα 18. Το διάλυμα έχει κιτρινωπό χρώμα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

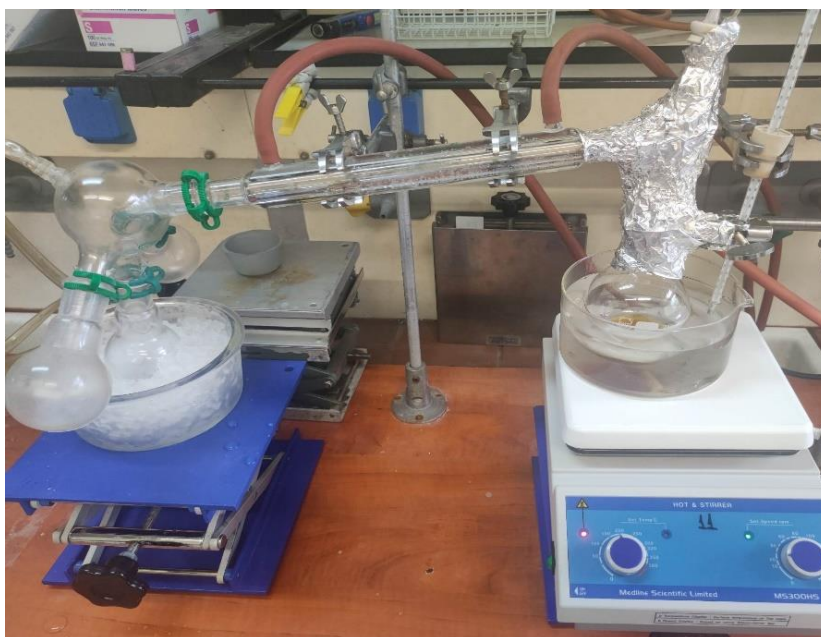
Το επόμενο πρωί, το κρύο μίγμα αποχύνεται σε ποτήρι ζέσης χωρητικότητας 1000 mL που περιέχει μέχρι τη μέση πάγο και οξινίζεται με τη στάγδην προσθήκη πυκνού διαλύματος 10% v/v HCl (στο σημείο αυτό παρατηρείται έκλυση αερίου). Η προσθήκη πραγματοποιείται με συνεχή ανάδευση με γυάλινη

ράβδο έως ότου το pH αποκτήσει την τιμή 4 και στη συνέχεια προστίθεται κορεσμένο διάλυμα NaHCO₃ έως pH=7 (τότε το διάλυμα αποκτά έντονο κίτρινο χρώμα). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη διαδικασία αυτή είναι οι εξής:



Το προϊόν εκχυλίζεται με οξικό αιθυλεστέρα 4 φορές από 100 mL. Τα κλάσματα της οργανικής φάσεως συλλέγονται σε ποτήρι ζέσεως και προστίθεται υπό ανάδευση MgSO₄ για ξήρανση του διαλύματος. Το θειϊκό μαγνήσιο (MgSO₄) αλληλεπιδρά με το νερό προς σχηματισμό του επταένυδρου μαγνησίου (MgSO₄·7H₂O), η οποία είναι μια στερεά ουσία από ημιδιαφανείς λευκούς κρυστάλλους (εξώθερμη αντίδραση). Στη συνέχεια το μίγμα αποχύνεται σε σφαιρική φιάλη μέσω διήθησης με χάρτινο ηθμό και πραγματοποιείται απομάκρυνση του διαλύτη στη γραμμή υψηλού κενού.

Γίνεται έλεγχος καθαρότητας του προϊόντος με TLC σε μίγμα διαλυτών 90% εξάνιο:10% διαιθυλαιθέρας. Για την πλήρη απομάκρυνση της αρχικής ένωσης και καθαρισμό της αλδεΐδης, πραγματοποιείται κλασματική απόσταξη (εικόνα 19) όπου λαμβάνεται η αλδεΐδη ως κίτρινο διαυγές υγρό (11,9951 g) και στη σφαιρική αυτό που απομένει είναι το βρωμίδιο. Εξαιτίας του γεγονότος ότι το σημείο ζέσης της αλδεΐδης και του βρωμιδίου διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους καθίσταται εφικτή η συλλογή καθαρών κλασμάτων. Η αλδεΐδη φυλάσσεται για την αντίδραση Wittig κλείνοντας τη φιάλη (η οποία πριν την κλασματική απόσταξη είχε προζυγιστεί) με septum και με εισαγωγή αερίου αργού μέσω διαδικασίας bubbling. Κατά την κλασματική απόσταξη δίνεται προσοχή στη θερμοκρασία που εφαρμόζεται (T=80°C) αλλά και στη χρονική διάρκεια που θερμαίνεται το διάλυμα καθώς σε θερμοκρασία υψηλότερη των 200°C το κυκλοβουτένιο ανοίγει. Τελικά η αντίδραση είχε απόδοση 81.76% και η αλδεΐδη που παράχθηκε είναι έτοιμη για την τελική σύνθεση του μονομερούς μέσω της αντίδρασης Wittig.



Εικόνα 19. Κλασματική απόσταξη για τον καθαρισμό της αλδεϋδης από το βρωμίδιο.



Εικόνα 20. Στη σφαιρική φιάλη στο τέλος έχει παραμείνει το βρωμίδιο.

2.3.2 Αντίδραση Wittig

Η οργανολογία της αντίδρασης είναι παρόμοια όπως για την αντίδραση Grignard. Σε σφαιρική φιάλη 1000 mL τοποθετείται σταγονομετρικό χωνί, παροχή αερίου αργού και κλείσιμο της τρίτης οπής της φιάλης με septum. Στη φιάλη εισάγεται μεγάλος αναδευτήρας, 35.09 g μεθυλοτριφαίνυλο φωσφοριούχο ιωδίδιο ($(\text{Ph})_3\text{PCH}_3\text{I}$, 86.79 mmol) και με χρήση κάνουλας 210 mL THF καθαρισμένο από alloy. Το διάλυμα παγώνει στους -78°C (μίγμα υγρό άζωτο + ισοπροπανόλη) και προστίθενται από το χωνί 33.12 mL κανονικού

βουτυλολιθίου (*n*-BuLi, 82.8 mmol) συγκέντρωσης 2.5 M. Η προσθήκη διαρκεί περίπου 40' και προσέχουμε η θερμοκρασία να μην αυξάνεται (προστίθεται τακτικά ποσότητα υγρού αζώτου).



Εικόνα 21. Εισαγωγή *n*-BuLi στους -78°C .

Μετά την προσθήκη του *n*-BuLi ακολουθεί ανάδευση για μισή ώρα ακόμη στους -78°C (εικόνα 22). Έπειτα το κίτρινο, πλέον, διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου αφήνεται υπό ανάδευση για επιπλέον μία ώρα και το χρώμα του διαλύματος γίνεται πορτοκαλί όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Το διάλυμα είναι διαυγές και το στερεό που απέμεινε είναι η περίσσεια του $(\text{Ph})_3\text{PCH}_3\text{I}$ (5% περίσσεια) συγκριτικά με την ποσότητα *n*-BuLi.



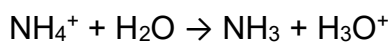
Εικόνα 22. Αλλαγή χρώματος του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης του ιωδιδίου με το *n*-BuLi.

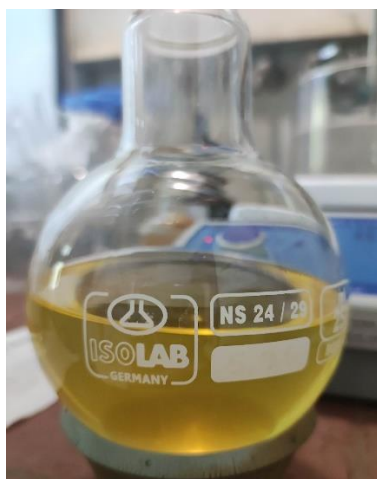
Στη συνέχεια, το διάλυμα παγώνει εκ νέου στους -78°C και προστίθενται 10.44 g αλδεΐδης (78.9 mmol) στο χωνί αραιωμένα σε 50 mL THF (η αραιώση πραγματοποιείται υπό αδρανή ατμόσφαιρα στο χωνί). Η προσθήκη του αντιδραστηρίου διαρκεί περίπου μία ώρα και μόλις ολοκληρωθεί η προσθήκη το κόκκινο-καφέ διάλυμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία δωματίου και αναδεύεται για δύο ώρες ακόμη. Στο σημείο αυτό το πείραμα μπορεί να διακοπεί και να συνεχιστεί την επόμενη ημέρα.



Εικόνα 23.Αλλαγή χρώματος ύστερα από την προσθήκη της αλδεϋδης.

Το επόμενο πρωί, προστίθενται 50 mL κορεσμένου διαλύματος NH_4Cl 70 mL και κορεσμένου διαλύματος NaHCO_3 μέχρι το pH να γίνει 7-8. Ακολουθεί εκχύλιση με διάλυμα αιθυλαιθέρα/εξάνιο σε αναλογία 1:1 όπου πραγματοποιούνται 3 εκχυλίσεις με 200 mL συνολικά. Ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη με απόσταξη και απομένει στη φιάλη διάλυμα με άλας, το οποίο φιλτράρεται και διαλυτοποιείται επανειλημμένα με σύστημα διαλυτών 5% αιθέρας/ 95% εξάνιο προκειμένου να παραλειφθεί το τελικό προϊόν και γίνεται εκ νέου απομάκρυνση του διαλύτη. Τα άλατα που υπάρχουν στη φιάλη προκύπτουν από τις εξής αντιδράσεις:





Σχήμα 8. Το διάλυμα με το μονομερές ύστερα από το φιλτράρισμα.

Με έλεγχο TLC με σύστημα διαλυτών 95% εξάνιο:5% αιθυλαιθέρας διαπιστώνεται ότι στο τελικό προϊόν υπάρχει και ποσότητα αλδεΐδης και για αυτό το λόγο πραγματοποιείται καθαρισμός με στήλη (silica gel). Για τη στήλη, σε ποτήρι ζέσεως προστίθεται ποσότητα silica gel (σε ποτήρι 1000mL προστίθεται έως τα 200mL), η οποία διαλυτοποιείται με εξάνιο και στη συνέχεια προστίθεται στη στήλη. Σημαντικό στο σημείο αυτό πακτώσεως της στήλης είναι να μην υπάρχει αέρας ανάμεσα της στήλης. Το δείγμα προστίθεται με πιπέτα περιμετρικά της στήλης προκειμένου να διαχωριστεί ομοιόμορφα. Διαβρέχουμε τα τοιχώματα της στήλης με το σύστημα διαλυτών προκειμένου να συλλεχθεί ότι ποσότητα προϊόντος υπάρχει στα τοιχώματα και εν συνεχεία προστίθεται βαμβάκι πάνω από τη silica. Το σύστημα διαλυτών που χρησιμοποιείται για τη στήλη είναι όμοιο με το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο με TLC και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας να βρίσκεται η στάθμη των διαλυτών πάνω από το βαμβάκι, γι' αυτό και προστίθεται τακτικά καινούρια ποσότητα. Σε τακτικά χρονικά διαστήματα γίνεται έλεγχος με TLC ώστε να συλλεχθούν στο τέλος τα δείγματα στα οποία έχει εκλουστεί το προϊόν. Η στήλη είναι άπολη όπως και το 4-βενζοκυκλοβουτένιο είναι πιο άπολο από την αλδεΐδη για αυτό και εκλούεται πρώτο από τη στήλη. Στη συνέχεια τα δείγματα που περιέχουν το στυρενικό μονομερές συλλέγονται, ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στη γραμμή

υψηλού κενού και τελικά παραλαμβάνονται 3.9715 g μονομερούς στη μορφή άχρωμου υγρού με την απόδοση της αντίδρασης να είναι 38.65% .

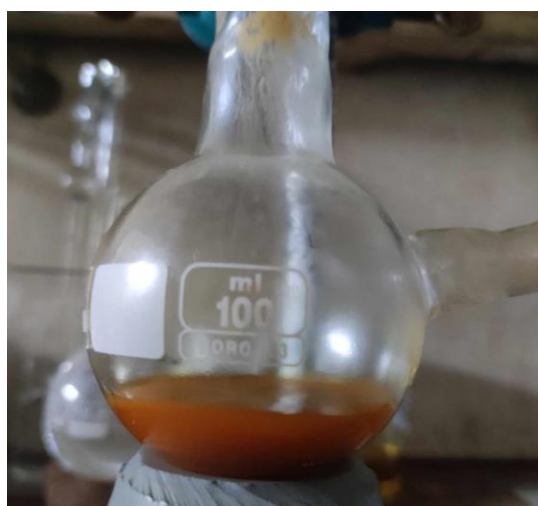
2.4 Σύνθεση μονομερούς 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene

Η σύνθεση του ανθρακενικού μονομερούς(St_{anthr} , $M_w=324.4$ g/mol) πραγματοποιήθηκε μέσω αιθεροποίησης Williamson. Αποστάζονται 100 mL διαλύτη THF από alloy Na/K σε Schlenk σφαιρική φιάλη 100 mL. Στη συνέχεια στη σφαιρική φιάλη προστίθενται 4.38 g 9-ανθρακενικής μεθανόλης (9-anthracene methanol 1.1 eq) και το διάλυμα αποκτά έντονο κίτρινο χρώμα εξαιτίας της αλκοόλης. Προστίθενται καταλυτική ποσότητα (10mg) στέμματος αιθέρα (18-crown-6 ether) και 2.0188 g υδριδίου του νατρίου (NaH 4 eq) και η αντίδραση πραγματοποιείται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω συνεχών απαερώσεων ούτως ώστε να απομακρύνεται το αέριο υδρογόνο που εκλύεται κατά την αντίδραση. Με τη βοήθεια του σπινθηριστή tesla ελέγχεται η έκλυση αερίου και οι συνεχείς απαερώσεις διαρκούν όσο διαρκεί και η παραγωγή αερίου. Στο σημείο αυτό δημιουργείται το πυρηνόφιλο αλκοξειδίο που φέρει κατιόν νατρίου ως αντισταθμιστικό ιόν. Η μη παραγωγή αερίου υδρογόνου, η οποία διαπιστώνεται από την ύπαρξη κενού στη γραμμή, συνεπάγεται πως η αντίδραση ολοκληρώθηκε και τότε η φιάλη μεταφέρεται στον απαγωγό σε ειδική διάταξη που αποτελείται από ψυκτήρα, bubbler και φιάλη αερίου αργού. Στο σημείο αυτό, προστίθενται 2.694 mL 4-βινυλβενζοχλωριδίου (4-vinylbenzyl chloride, 1 eq) και η αντίδραση πραγματοποιείται σε αδρανείς συνθήκες για 12 ώρες στο σκοτάδι υπό επαναρροή στους 65°C.



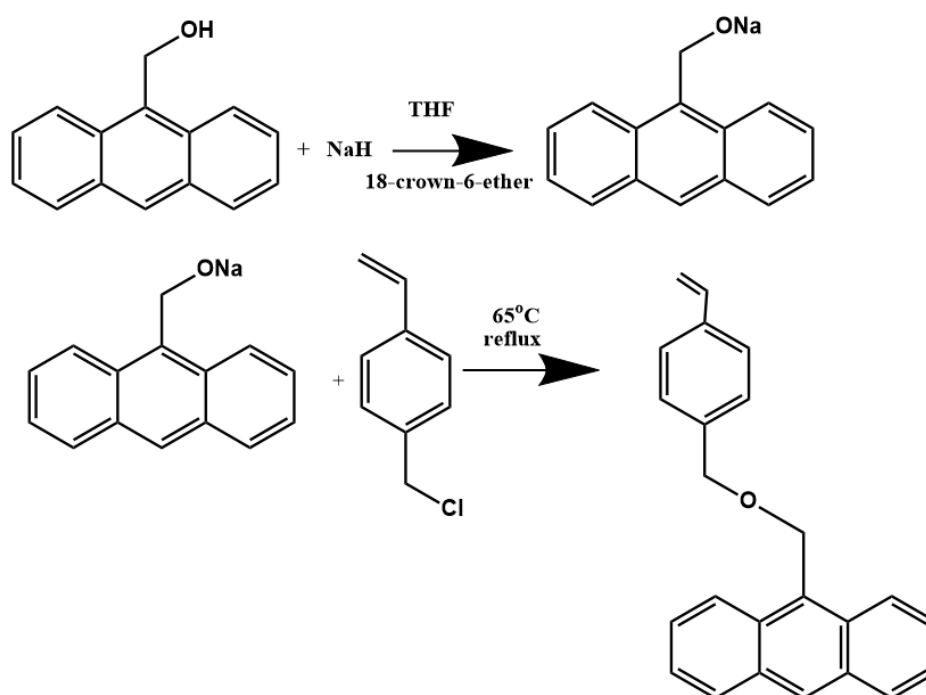
Εικόνα 24. Αλλαγή χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε ροζ κατά την αντίδραση της αλκοόλης με το υδρίδιο.

Την επόμενη μέρα, διακόπτεται η θέρμανση και η ροή αερίου, αφήνεται το διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου για 1 ώρα και προστίθεται απιονισμένο νερό με σκοπό η περίσσεια του υδριδίου να αντιδράσει. Το νερό προστίθεται στάγδην μέχρι να διακοπεί η παραγωγή αερίου όπως υποδηλώνεται και από την αντίδραση $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$. Το διάλυμα διηθείται σε νέα σφαιρική φιάλη για να απομακρυνθούν στερεά υπολείμματα και ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη στη γραμμή κενού μέσω απόσταξης του διαλύτη και παραλαμβάνεται το προϊόν υπό τη μορφή στερεού.



Εικόνα 25. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το διάλυμα απέκτησε καφέ-κόκκινο χρώμα.

Προκειμένου να παραληφθεί καθαρό το μονομερές που συντέθηκε, πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση του στερεού σε διαλύτη αιθανόλη στους 40°C. Κατά την διαδικασία της ανακρυστάλλωσης, προστίθεται ο διαλύτης που με την ήπια θέρμανση που εφαρμόζεται βοηθάται η πλήρης διαλυτοποίηση του στερεού. Μόλις διαλυθεί πλήρως το στερεό, το διάλυμα ψύχεται σταδιακά. Πρώτα ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου, όπου παρατηρείται εκ νέου η ύπαρξη στερεού, και έπειτα στους 0°C που με βοήθεια υάλινης ράβδου τρίβονται τα τοιχώματα της φιάλης με σκοπό την παραγωγή πυρήνων κρυστάλλωσης και τελικά το διάλυμα θα παραμείνει για μία μέρα παγωμένο στην κατάψυξη (στους -20°C). Την επόμενη μέρα ακολουθεί διήθηση με παγωμένη αιθανόλη και η εναπομείνουσα ποσότητα του διαλύτη απομακρύνεται στο φούρνο κενού όπου τελικά παραλαμβάνεται καθαρό το μονομερές υπό μορφή κίτρινου στερεού (2.6 g) με την αντίδραση να έχει απόδοση 40%.



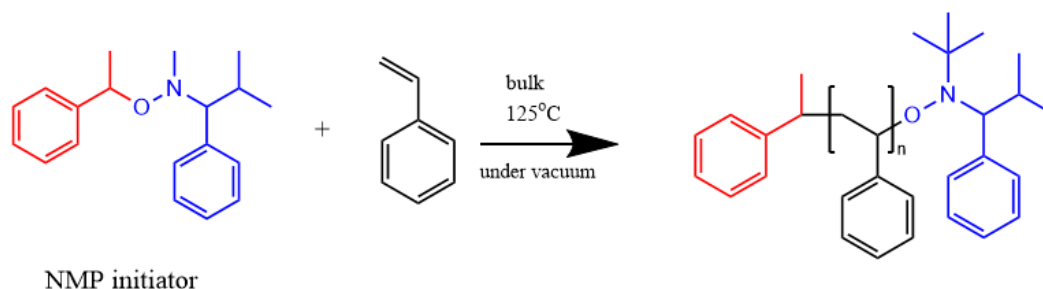
Εικόνα 26.Σύνθεση μονομερούς μέσω αιθεροποίησης Williamson

2.5 Πολυμερισμοί πολυστυρενίου με ριζικό πολυμερισμό

2.5.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους

2.5.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό NMP

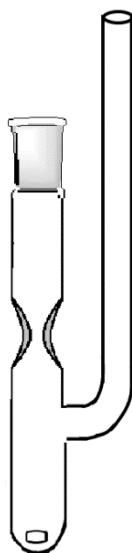
Η σύνθεση γραμμικών ομοπολυμερών πολυστυρενίου πραγματοποιήθηκε αρχικά με χρήση πολυμερισμού μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP). Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε η N-τερτ-βουτυλ-N-(2-μέθυλ-1-φαινυλπροπυλ)-O-(1-φαινυλέθυλ) υδροξυλαμίνη (NMP initiator) που είναι απαρχητής πολυμερισμού NMP δεύτερης γενιάς, ικανός για θερμική ομολυτική διάσπαση προς παραγωγή ριζών εκκίνησης αλλά και νιτροξειδικών ριζών ελέγχου του πολυμερισμού. Λόγω ότι απαιτείται αρκετά μικρή ποσότητα απαρχητή για τη σύνθεση πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους, παρασκευάζεται διάλυμα απαρχητή χαμηλής συγκέντρωσης ($C=4.14 \times 10^{-5}$ mol/mL) σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο.



Σχήμα 9. Αντίδραση πολυμερισμού στυρενίου με απαρχητή πολυμερισμού NMP.

Για την υλοποίηση του πολυμερισμού, κατασκευάζεται γυάλινη συσκευή με χρήση τεχνικών υαλουργίας η οποία διαθέτει εσμύρισμα ώστε να μπορεί να συνδεθεί στη γραμμή υψηλού κενού. Στη συσκευή εισάγονται με χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας ακριβείας οι κατάλληλες ποσότητες μονομερούς στυρενίου και διαλύματος απαρχητή. Έπειτα η συσκευή συνδέεται στη γραμμή

κενού, απομακρύνεται η μεγαλύτερη ποσότητα αέρα με δύο απαερώσεις και στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται με χρήση υγρού αζώτου, απαερώνεται σε κενό υδραργύρου και επανατίκεται. Η διαδικασία ψύξης-απαέρωσης-τήξης επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Όσο το διάλυμα είναι παγωμένο και έχει διαπιστωθεί μέσω του σπινθηριστή tesla ότι στη συσκευή επικρατούν συνθήκες κενού, γίνεται χρήση του πυρσού όπως θέρμανση του γυάλινου τμήματος κάτω από το εσμύρισμα στο οποίο υπάρχει στένωση, υπό δυναμικό κενό. Λόγω χαμηλής εσωτερικής πίεσης, το γυαλί τήκεται, σφραγίζει το περιεχόμενο όπως συσκευής και απομακρύνεται από τη γραμμή έχοντας συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό της.



Εικόνα 27. Σχηματική αναπαράσταση τυπικής συσκευής πολυμερισμού NMP.

Η συσκευή εμβαπτίζεται σε ελαιόλουτρο το οποίο έχει θερμοστατηθεί προηγουμένως όπως 125°C και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού όπου και παρατηρείται αύξηση του ιξώδους κατά την πορεία του πολυμερισμού. Ο τερματισμός του πολυμερισμού πραγματοποιείται όταν το ιξώδες ήταν υπερβολικά αυξημένο και η ανάδευση του διαλύματος καθίστατο αδύνατη. Για τη διακοπή του πολυμερισμού, η συσκευή απομακρύνεται από το ελαιόλουτρο και τοποθετείται σε κρύο τρεχούμενο νερό προκειμένου να ψυχθεί το διάλυμα. Εν συνεχεία, το επάνω μέρος όπως συσκευής διαρρηγνύεται προκειμένου να απομονωθεί το πολυμερές και να ακολουθήσει ο χαρακτηρισμός του. Μέσω της προαναφερθείσας μεθόδου

πραγματοποιήθηκαν οι πολυμερισμοί με σκοπό τη σύνθεση πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους. Οι πολυμερισμοί επαναλήφθηκαν με προσθήκη οξικού ανυδρίτη για την αύξηση της απόδοσης του πολυμερισμού. Για μοριακά βάρη υψηλότερα από 100 kg/mol πραγματοποιούνται ανεπιθύμητες αντιδράσεις αυτοπολυμερισμού, οδηγώντας στη σημαντική διαφορά μεταξύ του θεωρητικού και του πειραματικού μοριακού βάρους. Ο περιορισμός αυτών των αντιδράσεων επιτυγχάνεται με τη προσθήκη αντιδραστηρίων επιτάχυνσης (οξικός ανυδρίτης, βενζοϋλοχλωρίδιο) που αυξάνουν την ταχύτητα διάδοσης, συνεπώς ο χρόνος παραμονής του διαλύματος σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται, όπως και οι ρίζες που σχηματίστηκαν λόγω αυτοπολυμερισμού. Για τη χρήση του οξικού ανυδρίτη παρασκευάστηκε διάλυμα σε διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο ώστε να προστίθεται στον πολυμερισμό σε περιεκτικότητα 5% v/v ($C=10^{-6}$ mol/mL). Στον παρακάτω πίνακα, συνοψίζονται τα πολυμερή που συντέθηκαν, οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρειάστηκαν στον εκάστοτε πολυμερισμό και τα μοριακά βάρη στόχοι.

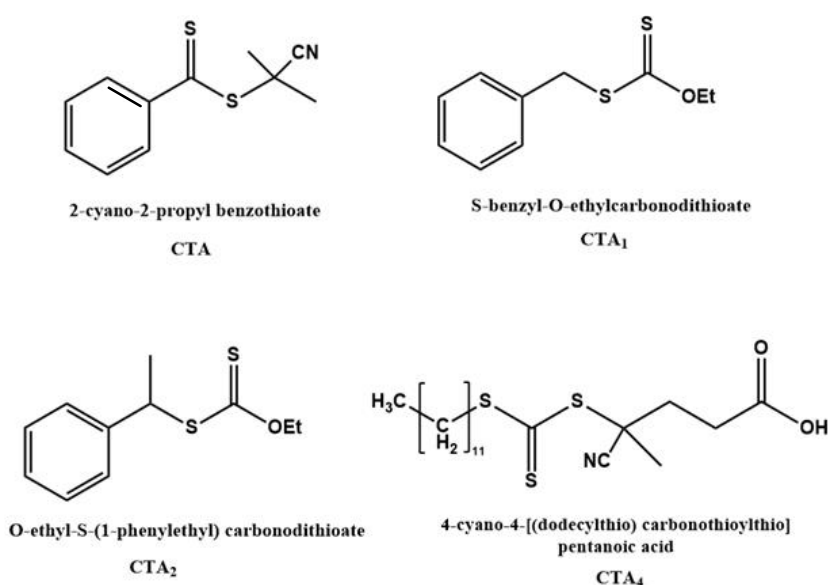
Πίνακας 5. Πολυμερισμοί στυρενίου με NMP πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	NMP-απαρχητής		Στυρένιο		Οξικός ανυδρίτης	Χρόνος αντίδρασης (h)	Mn* (g/mol)
	V(μL)	mol ($\times 10^{-6}$)	V(mL)	mol ($\times 10^{-3}$)			
PSa	27	1.11	1.25	10.91	-	65.5	10^6
PSb	36	1.49	1.65	14.40	-	65.5	10^6
PSaac	27	1.11	1.25	10.91	55	67	10^6
PSbac	36	1.49	1.65	14.40	67	67	10^6

Mn*= θεωρητικά υπολογιζόμενο μοριακό βάρος

2.5.1.2 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό RAFT

Για τη σύνθεση πολυμερών μέσω πολυμερισμού αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσπαση (RAFT) ακολουθήθηκε το ίδιο πρωτόκολλο που περιγράφεται παραπάνω. Η συσκευή πολυμερισμού είναι η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση του NMP πολυμερισμού (εικόνα 27). Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε ο απαρχητής ριζικού πολυμερισμού AIBN, όπου για διευκόλυνση και ακρίβεια στην απαιτούμενη ποσότητα απαρχητή παρασκευάστηκαν διαλύματα σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο ($C_a=1.096 \times 10^{-5}$ mol/mL, $C_b=7.3 \times 10^{-5}$ mol/mL και $C_c=10^{-5}$ mol/mL). Οι πολυμερισμοί είχαν ως στόχο την επιλογή του κατάλληλου αντιδραστηρίου μεταφοράς (CTA) ικανό για τη σύνθεση πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους και η εύρεση της αναλογίας μεταξύ του αντιδραστηρίου μεταφοράς και του απαρχητή.



Εικόνα 28. Αντιδραστήρια CTA.

Στην εικόνα 28 φαίνεται ο δομικός τύπος των CTAs που χρησιμοποιήθηκαν, όπου για λόγους συντομίας θα αναφέρονται ως CTA, CTA₁, CTA₂, CTA₄. Οι CTA και CTA₄ αξιοποιήθηκαν σε μορφή διαλύματος με διαλύτη τετραϋδροφουράνιο

ενώ οι CTA₁ και CTA₂ έχουν συντεθεί στο εργαστήριο και αξιοποιήθηκαν ως έχει. Στον πίνακα 6 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν για την παρούσα εργασία αλλά και χαρακτηριστικά των αντιδραστηρίων που βοήθησαν στον προσδιορισμό της απαιτούμενης ποσότητας που χρειάστηκε για τον πολυμερισμό.

Πίνακας 6. Αντιδραστήρια CTA.

Όνομα CTA	C (mol/mL) in THF	ρ (g/mL)	Mw (g/mol)
CTA	6.1×10^{-5}	-	221.34
CTA ₁	-	1.2	212.3
CTA ₂	-	1.1	226.05
CTA ₄	0.867×10^{-5} (1)	-	403.67
	1.3129×10^{-5} (2)		
	1.456×10^{-4} (3)		

Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθενται οι πολυμερισμοί που πραγματοποιήθηκαν και τα διαφορετικά αντιδραστήρια μεταφοράς που χρησιμοποιήθηκαν. Για τον απαρχητή AIBN οι δείκτες a και b υποδηλώνουν τα διαφορετικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν (C_a, C_b), ενώ για τα αντιδραστήρια μεταφοράς οι δείκτες 1,2,4 υποδηλώνουν ότι χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια μεταφοράς CTA₁, CTA₂, CTA₄ αντίστοιχα και όπου δεν αναγράφεται δείκτης χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο μεταφοράς CTA. Κατά τη χρήση του CTA₄ χρησιμοποιήθηκε το διάλυμα συγκέντρωσης 0.867×10^{-5} mol/mL ενώ τα άλλα δύο διαλύματα αξιοποιήθηκαν στους μετέπειτα πολυμερισμούς της εργασίας.

Πίνακας 7. Πολυμερισμοί στυρενίου με πολυμερισμό RAFT σε θερμοκρασία T=75°C.

Όνομα δείγματος	Στυρένιο		CTA		AIBN		CTA/AIBN	Χρόνος αντίδρασης (h)	Mn*
	V (mL)	mol ($\times 10^{-3}$)	V (μ L)	mol ($\times 10^{-6}$)	V (μ L)	mol ($\times 10^{-7}$)	mol ratio		
PS ₁	1.1	9.601	16	1	9 ^a	1	10/1	45	10 ⁶
PS ₂	5.5	48.007	1 ¹	5	45.6 ^a	5	10/1	45	10 ⁶
PS ₃	5.2	46.087	1 ²	4.8	43.7 ^a	4.8	10/1	45	10 ⁶
PS _{r1}	12.43	108.497	1 ¹	5.65	51.5 ^a	5.65	2/1	116	2 $\times$ 10 ⁶
PS _{r2'}	6.21	54.248	1 ¹	5.65	38.67 ^b	28.25	2/1	44	10 ⁶
PS ₁₅	2.66	23.235	336.78 ₄	292	2 ^b	14.6	20/1	45	10 ⁶
PS ₁₆	1.606	14.018	168.38 ₄	146	36.5 ^b	36.5	4/1	43.5	10 ⁶
PS ₁₇	0.803	7.009	84.19 ⁴	73	1 ^b	14.6	5/1	44.5	10 ⁶

Mn* = θεωρητικά υπολογιζόμενο μοριακό βάρος

2.5.2 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-Stanth)

Η σύνθεση γραμμικών τυχαίων συμπολυμερών έλαβε χώρα μέσω πολυμερισμού RAFT και τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι το στυρένιο και το στυρενικό ανθρακενικό μονομερές που συντέθηκε, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.4, με τη μεταξύ τους αναλογία mol να είναι 95:5 αντίστοιχα. Σε φιαλίδιο ζυγίζεται η απαιτούμενη ποσότητα του ανθρακενικού μονομερούς και με τη χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας ακριβείας προστίθενται οι ποσότητες απαρχητή, αντιδραστήριου μεταφοράς και στυρενίου. Το διάλυμα μόλις ομογενοποιηθεί εισάγεται στη συσκευή πολυμερισμού και ακολουθεί η προαναφερθείσα διαδικασία.

Πίνακας 8. Πολυμερισμοί στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-St_{anth}) με πολυμερισμό RAFT.

Όνομα δείγματος	St ($\times 10^{-3}$ mol)	St _{anthr} ($\times 10^{-4}$ mol)	CTA ($\times 10^{-8}$ mol)	AIBN ($\times 10^{-7}$ mol)	CTA/ AIBN mol ratio	St / St _{anthr} mol ratio	t (h)	T (°C)	Mn* ($\times 10^3$ g/mol)
PS ₁₈	18.677	9.81	565 ¹	5.65 ^b	10/1	95/5	48	75	400
PS _{a31}	6.807	3.34	285.67 ⁴	285.7 ^a	10/1	95/5	70	95	350
PS _{a32}	6.596	3.47	132.99 ⁴	665 ^a	2/1	95/5	50	83	600
P ₃₁	8.757	2.68	133.32 ⁴	666.6 ^c	2/1	97/3	70	85	500

Mn* = θεωρητικά υπολογιζόμενο μοριακό βάρος

Στη στήλη με την ποσότητα των αντιδραστηρίων μεταφοράς οι δείκτες 1,4 υποδηλώνουν ότι χρησιμοποιήθηκαν οι CTA₁, CTA₄ ($C_2 = 1.3129 \times 10^{-5}$ mol/mL) αντίστοιχα και στη στήλη με την ποσότητα του AIBN οι δείκτες a,b,c υποδηλώνουν ότι χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις C_a, C_b και C_c αντίστοιχα.

2.5.3 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-4VP)

Τα πρόδρομα τυχαία συμπολυμερή με μονομερή στυρένιο και 4-βινυλοπυριδίνη (με τη μεγαλύτερη αναλογία mol να είναι τα mol στυρενίου) συντέθηκαν με πολυμερισμό RAFT χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήριο μεταφοράς το αντιδραστήριο CTA₄ με το διάλυμα να έχει συγκέντρωση 1.3129×10^{-5} mol/mL και η συγκέντρωση του διαλύματος AIBN είναι 10^{-5} mol/mL. Σε όλα τα δείγματα, η αναλογία CTA/AIBN είναι 2/1. Λόγω ότι το ιξώδες αυξανόταν σε σύντομο χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα η ανάδευση να καθίσταται αδύνατη, στα περισσότερα δείγματα προστέθηκε μικρή ποσότητα απεσταγμένου από μοριακά κόσκινα διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο ούτως ώστε να καθυστερήσει η πολύ μεγάλη αύξηση του ιξώδους και να μπορεί να συνεχιστεί ο πολυμερισμός.

Στον πίνακα 9 παρατίθενται τα δείγματα που παρασκευάστηκαν καθώς και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων.

Πίνακας 9. Πολυμερισμοί στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-4VP) με πολυμερισμό RAFT.

Όνομα δείγματος	St mol ($\times 10^{-3}$)	4-VP mol ($\times 10^{-4}$)	CTA mol ($\times 10^{-8}$)	AIBN mol ($\times 10^{-7}$)	DMF (μL)	St/ 4-VP mol ratio	t (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Mn* ($\times 10^3$ g/mol)
P _{4VP3}	9.11	4.79	221.88	111	bulk	95/5	47	83	300
P _{4VP4}	9.11	4.79	133.32	66.66	bulk	95/5	47	83	500
P _{4VP5}	9.11	4.79	221.88	111	300	95/5	92	90	300
P _{4VP6}	9.11	4.79	133.32	66.66	300	95/5	92	90	500
P _{4VP7}	9.11	4.79	44.44	22.22	300	95/5	93	90	1500
P _{4VP8}	9.11	4.79	66.66	33.33	300	95/5	93	90	1000
P ₂₁	47.04	10.09	1110.71	555	bulk	98/2	47	85	300

Mn* = θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος

2.5.4 Σύνθεση πρόδρομων τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό

Εξαιτίας του γεγονότος ότι πολυμερή με μοριακό βάρος υψηλότερο από 10^6 g/mol είναι δύσκολο να συντεθούν με ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό έγινε προσπάθεια σύνθεσής τους μέσω κλασικού ριζικού πολυμερισμού. Με αυτόν τον τρόπο ωστόσο, μπορεί μεν να επιτυγχάνεται η σύνθεση πολυμερούς με το επιθυμητό μοριακό βάρος αλλά η κατανομή δεν είναι ικανοποιητική, όπως είναι αναμενόμενο. Η λύση δίνεται μέσω της κλασματοποίησης των δειγμάτων και έτσι επιτυγχάνεται η συλλογή κλασμάτων με πολύ υψηλό μοριακό βάρος ($>10^6$ g/mol) και με αρκετά βελτιωμένη κατανομή μοριακών βαρών. Ως απαραίτητης χρησιμοποιήθηκε ο απαραίτητος ριζικού πολυμερισμού AIBN με συγκέντρωση διαλύματος 10^{-5} g/mol και η αναλογία τροφοδοσίας mol μεταξύ στυρενίου και 4-

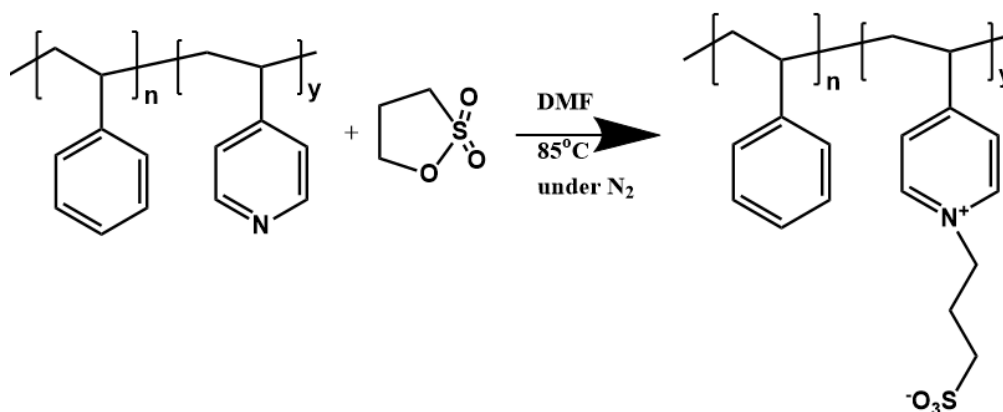
βινυλοπυριδίνης να είναι 99:1. Ακολουθεί πίνακας με τα δείγματα πολυμερών και στη συνέχεια της εργασίας θα σχολιαστούν οι κλασματοποιήσεις και τα δείγματα που συλλέχθηκαν από αυτές.

Πίνακας 10. Πολυμερή που συντέθηκαν με κλασικό ριζικό πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	St ($\times 10^{-3}$ mol)	4-VP ($\times 10^{-4}$ mol)	AIBN ($\times 10^{-8}$ mol)	monomer/ initiator (mol ratio)	t (h)	T (°C)
1_radical	47.52	4.79	913.38	5256/1 ⁽²³⁾	90	83
2_radical	47.52	4.79	333	14416/1	90	83

2.6 Εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης

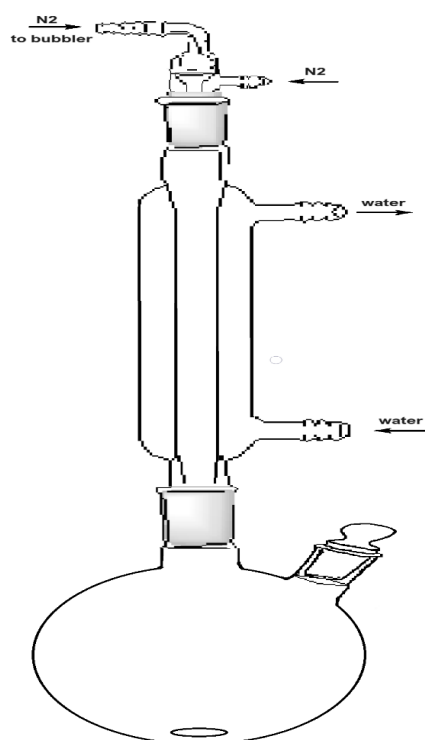
Στα τυχαία συμπολυμερή τα οποία είχαν τη μικρότερη αναλογία mol του μονομερούς 4-βινυλοπυριδίνης (συγκεκριμένα ~1% και 2%) πραγματοποιήθηκε η αντίδραση τεταρτοταγοποίησης του αζώτου του μονομερούς 4-βινυλοπυριδίνης με τη δραστική ομάδα 1,3-προπανοσουλτόνη (1,3-propanesultone, Mw=122.1 g/mol) για τη δημιουργία πολυμερούς που φέρει ομάδες σουλφοβεταΐνης σε ορισμένες δομικές μονάδες 4-βινυλοπυριδίνης (sulfobetaine). Με την εισαγωγή των ομάδων αυτών, δημιουργούνται φορτία σε σημεία της πολυμερικής αλυσίδας και καθίσταται δυνατή η αντιστρεπτή ενδομοριακή δικτύωση των πολυμερικών αλυσίδων σε μη πολικό διαλύτη.



Εικόνα 29. Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης του αζώτου της 4-βινυλοπυριδίνης προς δημιουργία σουλφοβεταϊνών.

Για κάθε δείγμα χρησιμοποιείται δίλαιμη σφαιρική φιάλη όπου προστίθεται η απαραίτητη ποσότητα απεσταγμένου διαλύτη DMF και η ποσότητα του πολυμερούς. Έπειτα προσαρμόζεται στη φιάλη ψυκτήρας, ροή αδρανούς αερίου αζώτου και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 20 λεπτά ώστε η αντίδραση να πραγματοποιηθεί σε αδρανείς συνθήκες και να έχει επιτευχθεί πλήρης διαλυτοποίηση του πολυμερούς. Στη συνέχεια, προστίθεται ποσότητα του αντιδραστήριου 1,3-προπανοσουλτόνη και η αντίδραση πραγματοποιείται στους 85°C με τη βοήθεια ελαιόλουτρου σιλικόνης. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται κατά την προσθήκη της προπανοσουλτόνης διότι το αντιδραστήριο αυτό είναι αρκετά υγροσκοπικό, για αυτό και πρέπει να ανοίγεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα.

Μόλις ολοκληρωθεί η αντίδραση, διακόπτεται η θέρμανση του διαλύματος και παραμένει υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 30 περίπου λεπτά. Ακολουθεί απομάκρυνση της περισσότερης ποσότητας του διαλύτη στη γραμμή κενού και έπειτα ακολουθεί καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη. Το πολυμερές παραμένει για λίγες ώρες στο ψυγείο των -20 °C και μετά λαμβάνει χώρα η διήθηση του προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως η περίσσεια της προπανοσουλτόνης και να ληφθεί καθαρό το πολυμερές. Για να είναι έπειτα πλήρως στεγνό, αφήνεται για ένα βράδυ στο φούρνο κενού σε θερμοκρασία 40°C.



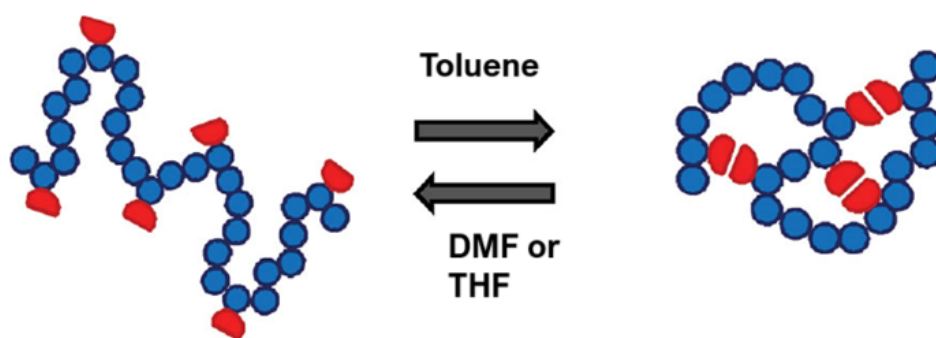
Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας για την εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης.

Πίνακας 11. Συγκεντρωτικός πίνακας εισαγωγής ομάδων 1,3-προπανοσουλτόνης στην πολυμερική αλυσίδα.

Δείγματα πολυμερούς	m _{polymer} (mg)	n _{polymer} (mol)	n _{4VP} (mol)	m _{1,3PS} (mg)	n _{1,3PS} (mol)	DMF (mL)	Χρόνος αντίδρασης (h)
P ₂₁ A	150	1.41×10^{-6}	5.64×10^{-8}	100	8.19×10^{-4}	20	48
P ₂₁ B	150	1.41×10^{-6}	5.64×10^{-8}	100	8.19×10^{-4}	15	44
P ₂₁ C	500	4.72×10^{-6}	18.88×10^{-8}	150	1.29×10^{-3}	15	20
1_down_down	350	3.45×10^{-7}	3.02×10^{-5}	83	6.79×10^{-4}	10	16

2.7 Ενδομοριακή δικτύωση

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ενδομοριακή δικτύωση με σκοπό τη σύνθεση νανοσωματιδίων μονής αλυσίδας (Single Chain Nanoparticles, SCNPs). Συνεπώς απαιτείται περιβάλλον υψηλής αραιώσης προκειμένου η δικτύωση να πραγματοποιηθεί μονομοριακά. Τα δείγματα των πολυμερών λόγω των φορτίων που φέρουν, απαιτούν πρώτα τη διαλυτοποίησή τους σε έναν πολικό διαλύτη και ύστερα την στάγδην προσθήκη του διαλύματος στον μη πολικό διαλύτη, στον οποίο θα πραγματοποιηθεί η δικτύωση, το τολουόλιο. Η απευθείας προσθήκη του πολυμερούς στο τολουόλιο έχει ως αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση των φορτίων των αλυσίδων και τελικά η διαλυτοποίηση του πολυμερούς να καθίσταται αδύνατη, καθώς το συσσωμάτωμα που έχει προκύψει είναι αδύνατο να διασπαστεί σε μη πολικό περιβάλλον. Στην πρώτη απόπειρα δικτύωσης, ως πολικός διαλύτης αναμείξιμος με το τολουόλιο επιλέχθηκε το διμεθυλοφορμαμίδιο και το πολυμερές διαλύθηκε στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα διαλύτη. Οι υπόλοιπες αντιδράσεις δικτύωσης πραγματοποιήθηκαν σε λιγότερο πολικό διαλύτη, το τετραϋδροφουράνιο, όπου χρειάστηκε περισσότερη ποσότητα προκειμένου το πολυμερές να διαλυθεί αποτελεσματικά. Στα πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος ($>10^6$ g/mol) το διάλυμα της δικτύωσης ήταν πιο αραιό, λόγω του πολύ μεγάλου μήκους των πολυμερικών αλυσίδων.



Εικόνα 30. Αντιστρεπτή ενδομοριακή δικτύωση μέσω αλλαγής διαλύτη.

Πίνακας 12. Συνθήκες δικτύωσης.

Δείγματα πολυμερούς	m _{polymer} (mg)	DMF (mL)	THF (mL)	Toluene (L)	C (mg/mL)
P ₂₁ A	150	2	-	0.7	0.214
P ₂₁ B	150	-	4	0.7	0.214
P ₂₁ C	500	-	8	2.5	0.2
1_down_down	330	-	13	2.1	0.157

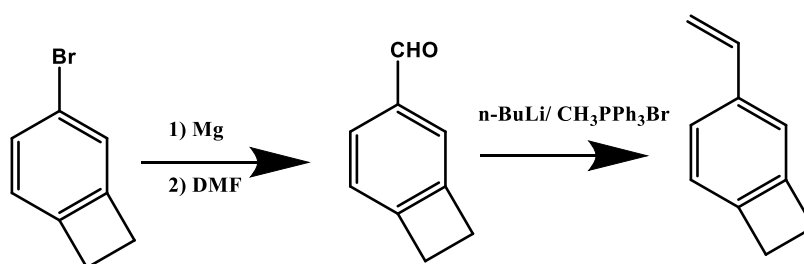
Το πολυμερές με όνομα 1_down_down πρόκειται για κλάσμα του πολυμερούς P(St-co-4VP)₁ το οποίο θα σχολιαστεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

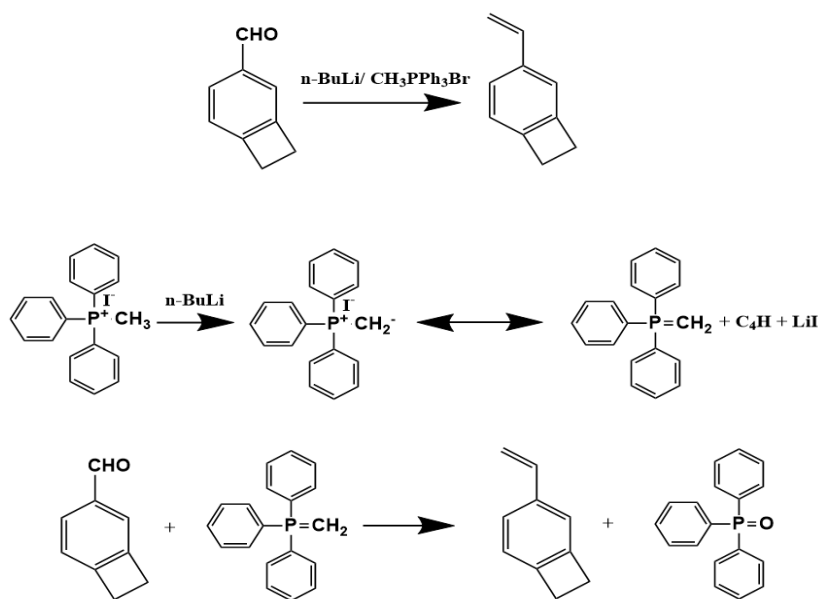
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο

Η σύνθεση του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο (4-vinylbenzocyclobutene, 4VCB) πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια και πάντοτε υπό αδρανείς συνθήκες μέσω συνεχούς ροής αδρανούς αερίου αργού. Πρώτα, μέσω της αντίδρασης Grignard, όπου το μαγνήσιο αντέδρασε με το 4-βρωμοβενζοκυκλοβουτένιο παρουσία του διαλύτη διμεθυλοφορμαμίδιο συντέθηκε η πρόδρομη ένωση που είναι η αντίστοιχη αλδεΐδη. Έπειτα, μέσω της αντίδρασης Wittig η αλδεΐδη αντέδρασε με ιωδιούχο μεθυλοτριφαίνυλο φωσφίνη και παρασκευάστηκε το μονομερές, το οποίο παρελήφθη καθαρό μέσω χρωματογραφίας στήλης και απόσταξης στη γραμμή υψηλού κενού.



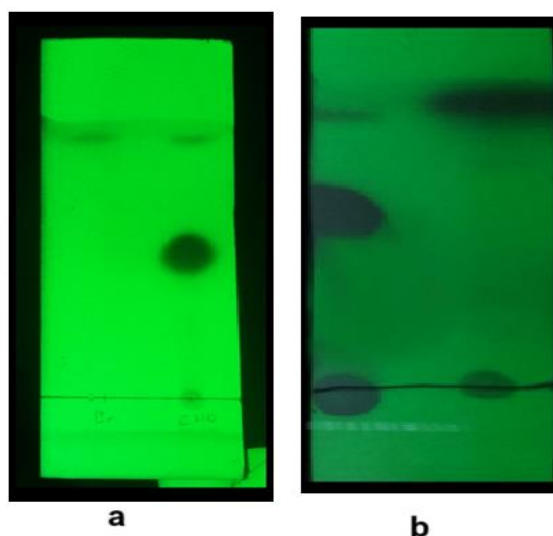
Σχήμα 11. Πορεία σύνθεσης μονομερούς μέσω αντίδρασης Grignard και Wittig.



Σχήμα 12. Μηχανισμός αντίδρασης Wittig. Η αναλογία mol αλδεΐδης: *n*-BuLi: (Ph)₃PCH₃I είναι 0.90: 0.95 : 1.00 αντίστοιχα.

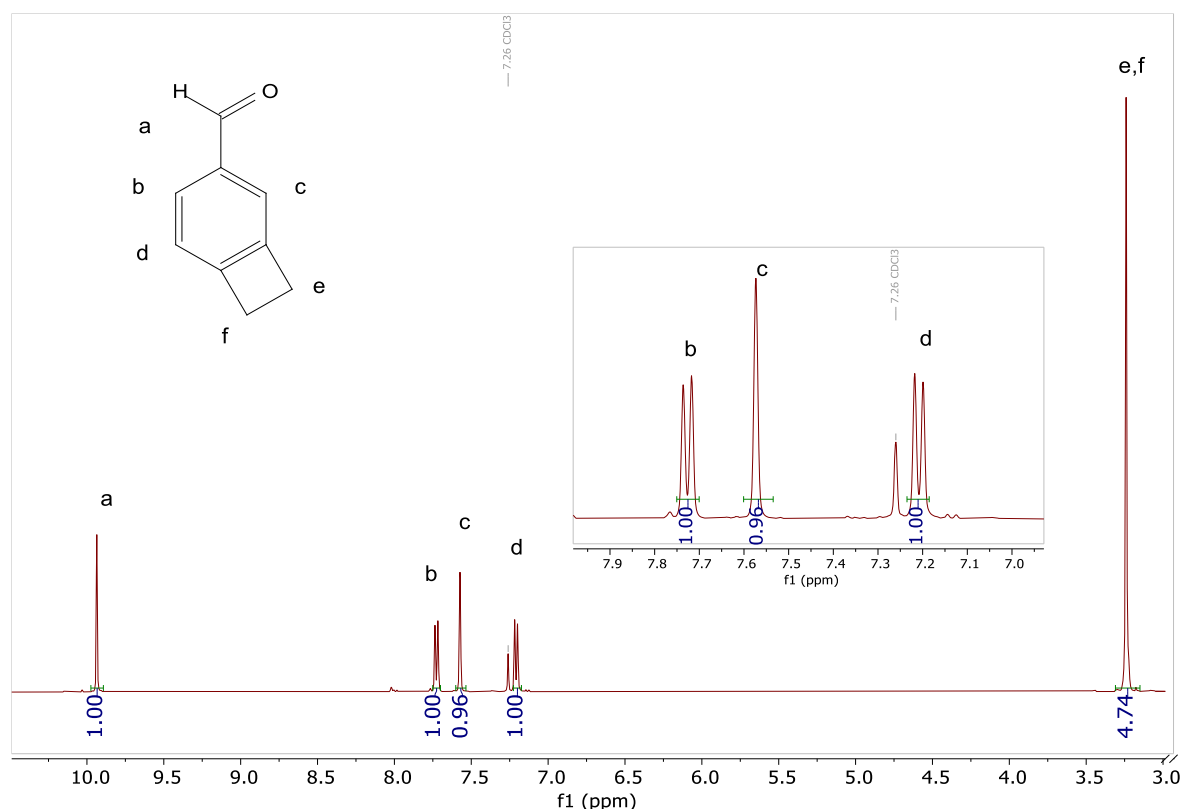
Πρωτού πραγματοποιηθεί η αντίδραση Wittig, απαραίτητο είναι η καθαριστεί το προϊόν της αντίδρασης Grignard προκειμένου να ληφθεί καθαρή η παραχθείσα ποσότητα αλδεΐδης. Όπως φαίνεται στην εικόνα 31, μέσω TLC διαπιστώθηκε ότι υπήρχε ποσότητα βρωμιδίου στο προϊόν, για αυτό και πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του μέσω κλασματικής απόσταξης.

Ύστερα, αφού ολοκληρώθηκε η αντίδραση Wittig πραγματοποιήθηκε έλεγχος TLC όπου και διαπιστώθηκε η ύπαρξη της πρόδρομης αλδεΐδης στο τελικό προϊόν (αριστερό σημείο στην εικόνα 31b). Μέσω διαχωρισμού από στήλη απομονώθηκε η ένωση 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο όπου και στη συνέχεια παρελήφθη καθαρό το μονομερές.



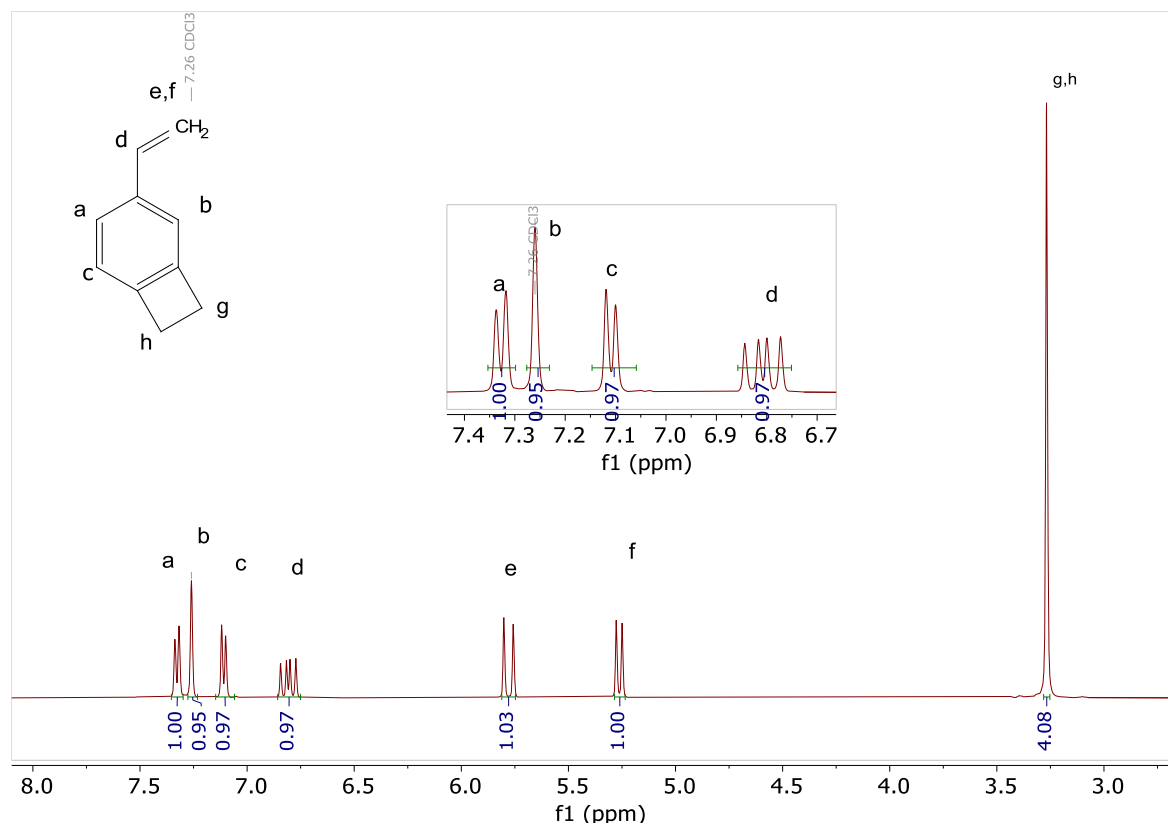
Εικόνα 31. Δείγματα TLC: a) TLC σε σύστημα διαλυτών 90% εξάνιο:10% διαιθυλαιθέρας. Αριστερά βρίσκεται το βρωμίδιο και δεξιά μίγμα βρωμιδίου-αλδεΐδης πριν την κλασματική απόσταξη b) TLC σε σύστημα διαλυτών 95% εξάνιο:5% διαιθυλαιθέρας αριστερά βρίσκεται μίγμα αλδεΐδης-4VBC και δεξιά το καθαρό 4VBC.

Η επιτυχία της σύνθεσης κάθε σταδίου, αλλά και η διαπίστωση της καθαρότητας των οργανικών μορίων μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού με λήψη φάσματος πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$).



Εικόνα 32. ^1H -NMR αλδεΐδης σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

Στην εικόνα 32, παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίων NMR της αλδεΐδης. Στα 10 ppm με ολοκλήρωση $I=1$ είναι η κορυφή του πρωτονίου της χαρακτηριστικής ομάδας της αλδεΐδης, όπου είναι και το πιο αποπροασπισμένο πρωτόνιο της ένωσης. Έπειτα, στα 7.72 ppm η διπλή κορυφή αντιστοιχεί στο πρωτόνιο b το οποίο βρίσκεται σε cis-θέση με το αλδεΐδικό. Η διάσχιση είναι διπλή, λόγω του ότι απέχει ένα άτομο άνθρακα απόσταση από το πρωτόνιο d και σύμφωνα με τον κανόνα $I=n+1$, όπου n ο αριθμός των γειτονικών πρωτονίων, είναι λογικό για τα πρωτόνια b και d η διάσχιση της κορυφής να είναι διπλή. Η κορυφή του πρωτονίου c συναντάται στα 7.57 ppm και όπως είναι αναμενόμενο, η κορυφή είναι απλή, διότι δεν υπάρχει γειτονικό πρωτόνιο να επηρεάσει τη διάσχιση της κορυφής. Τα τέσσερα προασπισμένα μεθυλικά πρωτόνια του κυκλοβουτενίου e,f έχουν κοινή κορυφή στα 3.23 ppm της οποίας η διάσχιση είναι μονή καθώς στο γειτονικό άτομο άνθρακα δεν υπάρχει πρωτόνιο για να προκληθεί διάσχιση.



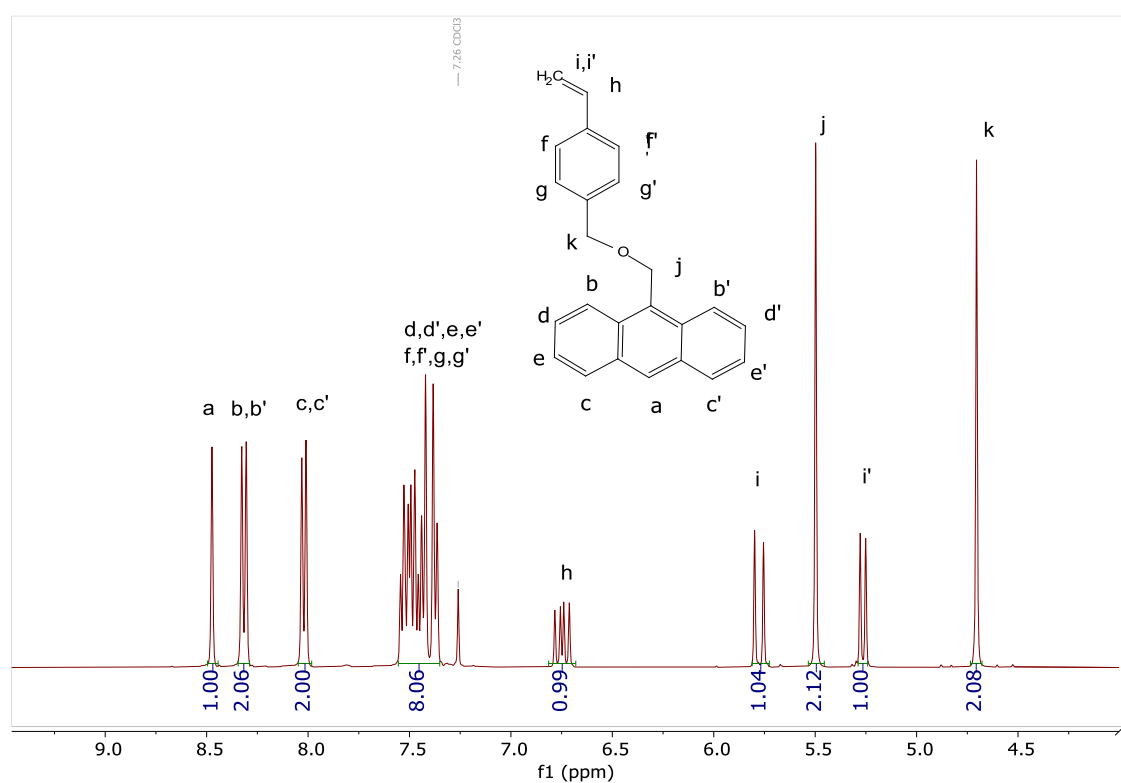
Εικόνα 33. ^1H NMR μονομερούς 4VBC σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

Στην εικόνα 33, παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίων NMR του μονομερούς 4-βινυλοβενζοκυκλοβουτένιο. Στα 3.26 ppm βρίσκεται η μονή κορυφή με ολοκλήρωση $I=4$ που αντιστοιχεί στα τέσσερα μεθυλικά πρωτόνια του κυκλοβουτενίου g,h. Στα 5.78 ppm και 5.25 ppm συντονίζονται τα βινυλικά πρωτόνια e και f αντίστοιχα με το κάθε ένα να έχει ολοκλήρωση $I=1$. Παρ' όλο που ανήκουν στο ίδιο άτομο άνθρακα το ένα πρωτόνιο είναι cis και το άλλο trans για αυτό και η διάσχισή τους είναι διαφορετική. Στα 6.80 ppm βρίσκεται η κορυφή του μεθινικού πρωτονίου d του βινυλικού δεσμού. Η διάσχισή του είναι τετραπλή καθώς στο γειτονικό χημικό του περιβάλλον βρίσκονται τρία πρωτόνια με τα δύο να ανήκουν στον διπλανό άνθρακα του διπλού δεσμού και το τρίτο είναι λόγω στεreoχημείας το αρωματικό πρωτόνιο b. Οι κορυφές των πρωτονίων a και c συναντώνται στα 7.32 ppm και στα 7.10 ppm αντίστοιχα, όπου οι διασχίσεις και των δύο είναι διπλές γιατί το ένα επηρεάζει το χημικό περιβάλλον του άλλου. Τέλος στα 7.26 ppm η απλή κορυφή με ολοκλήρωση $I=1$ αντιστοιχεί στο αρωματικό πρωτόνιο b.

Το μονομερές 4VBC δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω στην παρούσα εργασία, καθώς θα χρησιμοποιηθεί σε επόμενο στάδιο για το σχηματισμό μονομοριακών νανοσωματιδίων με σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς.

3.2 Σύνθεση μονομερούς 9-[(4-ethenylphenyl) methoxymethyl] anthracene

Η σύνθεση του ανθρακενικού μονομερούς έλαβε χώρα μέσω αιθεροποίησης Williamson, όπου το υδρίδιο του νατρίου αντιδρά με την αντίστοιχη αλκοόλη προκειμένου το προϊόν να αντιδράσει με το 4-βινυλοβενζοχλωρίδιο ώστε να παραχθεί το μονομερές. Η πιστοποίηση ότι μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης και τον καθαρισμό έχει ληφθεί καθαρό το μονομερές είναι το φάσμα ^1H -NMR, όπως φαίνεται και από την εικόνα 34.



Εικόνα 34. ^1H NMR του καθαρού μονομερούς σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

Στο παραπάνω φάσμα, παρουσιάζεται το φάσμα πρωτονίου του μονομερούς που φέρει ομάδα ανθρακενίου. Τα βινυλικά πρωτόνια i,i' του διπλού δεσμού εντοπίζονται στα 5.77 ppm και 5.26 ppm, όπου η κορυφή του κάθε ενός έχει διπλή διάσχιση, λόγω του γειτονικού πρωτονίου h. Το πρωτόνιο h εμφανίζεται

στα 6.74 ppm με την κορυφή να είναι τετραπλή εξαιτίας της διάσχισής της από τα δύο πρωτόνια i,i' και από το το πρωτόνιο f. Τα αρωματικά πρωτόνια του φαινυλίου f,f',g,g' και του ανθρακενίου d,d',e,e' εμφανίζονται στην αρωματική περιοχή μεταξύ 7.55-7.35 ppm ως πολλαπλή κορυφή. Η κορυφή του πρωτονίου k εμφανίζεται στα 4.7 ppm ως απλή κορυφή και το πρωτόνιο j εμφανίζεται εξίσου ως απλή κορυφή στα 5.49 ppm. Το j εμφανίζεται σε υψηλότερα ppm λόγω ότι βρίσκεται πλησιέστερα του εκτενώς απεντοπισμένου φορτίου της ομάδας του ανθρακενίου το οποίο αποπροασπίζει περισσότερο το πρωτόνιο από ότι ο φαινολικός δακτύλιος. Το πρωτόνιο a δεν έχει γειτονικό πρωτόνιο για αυτό και η κορυφή στα 8.47 ppm είναι απλή, τα πρωτόνια b,b' εμφανίζονται στα 8.31 ppm και τα πρωτόνια c,c' εμφανίζονται στα 8.01 ppm ως διπλές κορυφές εξίσου.

3.3 Πολυμερισμοί πολυστυρενίου με ριζικό πολυμερισμό

3.3.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους

3.3.1.1 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό NMP

Η πρώτη απόπειρα επίτευξης ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους ήταν μέσω πολυμερισμού NMP. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν με πολυμερισμό μάζας (bulk) προς διευκόλυνση της κινητικής του πολυμερισμού. Όταν ο πολυμερισμός πραγματοποιείται απουσία διαλύτη τότε πραγματοποιείται αύξηση του ιξώδους με αποτέλεσμα οι αντιδράσεις τερματισμού να ελαχιστοποιούνται και να ευνοείται περισσότερο η συνένωση μεταξύ μονομερούς και αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας.

Οι πολυμερισμοί είχαν ανώτατο χρόνο πολυμερισμού τις 67 ώρες καθώς από το χρονικό διάστημα εκείνο το ιξώδες ήταν πάρα πολύ αυξημένο σε σημείο που η ανάδευση του πολυμερισμού ήταν αδύνατη. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση του πολυμερισμού και συνεπώς να αυξηθεί το μοριακό βάρος της αλυσίδας προστέθηκε οξικός ανυδρίτης σε περιεκτικότητα 5% v/v. Πράγματι,

από τις μετρήσεις χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και από τις μετρήσεις της ιξωδομετρίας διαπιστώθηκε πως το μοριακό βάρος αυξήθηκε, όπως και η απόδοση, χωρίς ωστόσο να πλησιάζει το βάρος των αλυσίδων το επιθυμητό μοριακό βάρος.

Για την παραλαβή των πολυμερών πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίησή τους σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο και ύστερα καταβύθιση σε παγωμένη μεθανόλη. Λόγω του υψηλού μοριακού βάρους και του πολύ υψηλού ιξώδους που είχαν τα δείγματα κατά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού χρειάστηκε αρκετή ποσότητα καλού διαλύτη, αλλά και αρκετός χρόνος προκειμένου να διαλυθεί πλήρως το πολυμερές. Έπειτα, ύστερα από παραμονή του δείγματος για λίγες ώρες στο ψυγείο των -20°C πραγματοποιήθηκε διήθηση με πολλαπλές εκπλύσεις με μεθανόλη και ξήρανση των δειγμάτων στο φούρνο κενού, όπου και παρέμειναν για ένα βράδυ. Η λήψη φασμάτων $^1\text{H-NMR}$ έδειξε πως εξαιτίας του υψηλού μοριακού βάρους δεν ήταν με την πρώτη καταβύθιση επιτυχής η πλήρης απομάκρυνση του μονομερούς για αυτό και πραγματοποιήθηκε εκ νέου καταβύθιση, διήθηση και ξήρανση. Απόρροια των παραπάνω, είναι να υπάρχει αρνητικό σφάλμα στον υπολογισμό της απόδοσης του πολυμερισμού, καθώς η απόδοση υπολογίζεται κατά βάρος και οι διεργασίες της διπλής καταβύθισης, της ξήρανσης και της μεταφοράς του δείγματος σε καθαρό φιαλίδιο επιφέρουν απώλεια από την αρχική ποσότητα του δείγματος.

Πίνακας 13. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC χλωροφορμίου.

Όνομα δείγματος	^a Mn*	^b Mn ($\times 10^3$ g/mol)	^c Mw ($\times 10^3$ g/mol)	^d Mw,visc ($\times 10^3$ g/mol)	^e PDI	^f ακ.β.
PS _a	10^6	239	335	368	1.40	80 %
PS _b	10^6	246	338	327	1.37	72 %
^g PS _{aac}	10^6	282	377	346	1.33	82 %
^h PS _{bac}	10^6	228	316	301	1.39	85 %

^a M_n^* = Θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος

^b M_n = Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ $CHCl_3$ στους 40°C

^c M_w =Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ $CHCl_3$ στους 40°C

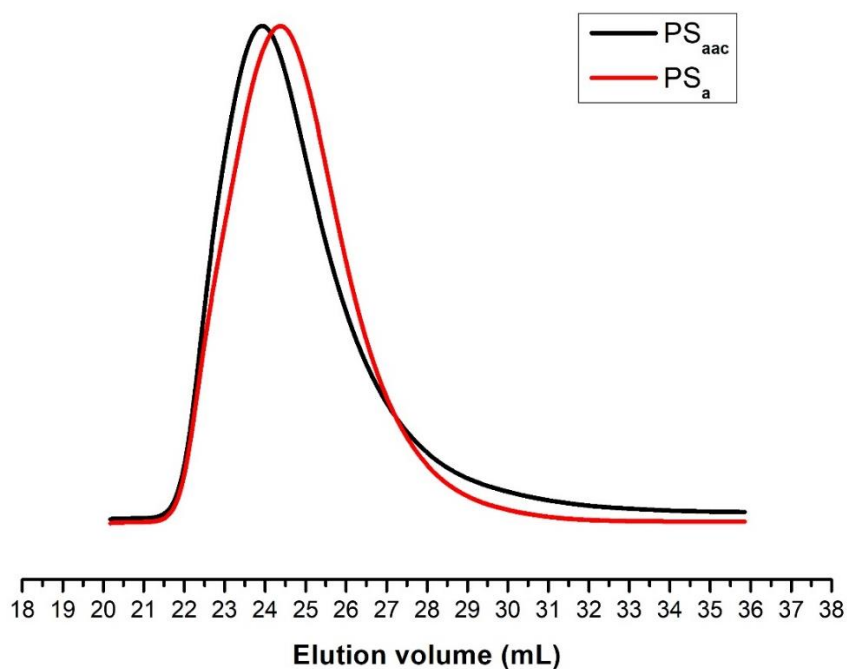
^d $M_{w,visc}$ = Μοριακό βάρος υπολογισμένο από ιξωδομετρία με διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C

^e PDI= Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ $CHCl_3$ στους 40°C

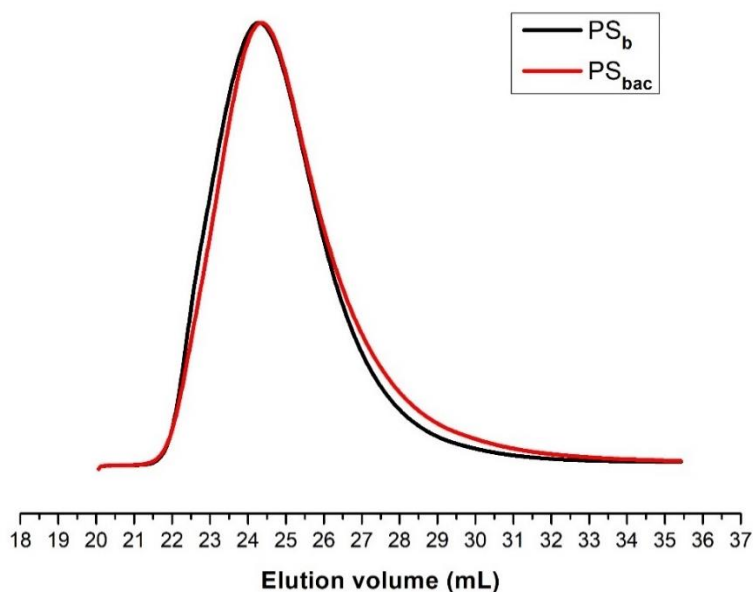
^f ακ.β.= απόδοση κατά βάρος του πολυμερισμού που υπολογίζεται από την ποσότητα του πολυμερούς προς την αρχική ποσότητα του μονομερούς

^g PSaac= Πολυστυρένιο PSa με προσθήκη οξικού ανυδρίτη

^h PSbac= Πολυστυρένιο PSb με προσθήκη οξικού ανυδρίτη



Εικόνα 35. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των πολυμερών PSa & PSaac σε GPC με φέρων διαλύτη $CHCl_3$ και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



Εικόνα 36. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των πολυμερών PS_b & PS_{bac} σε GPC με φέρων διαλύτη $CHCl_3$ και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

Από τα χρωματογραφήματα των εικόνων 35 και 36 φαίνεται ότι τα δείγματα εκλούονται από τη στήλη σχετικά απότομα και δεν ακολουθείται η συμμετρική γκαουσιανή κατανομή, όπως φαίνεται κατά την ολοκλήρωση της έκλουσης. Αυτό οφείλεται στο μοριακό βάρος των πολυμερών, καθώς η διαχωριστική ικανότητα των στηλών είναι ικανοποιητική έως ένα εύρος μοριακών βαρών και το μοριακό βάρος των πολυμερών ξεπερνά αυτό το εύρος. Αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός τους να μην είναι ικανοποιητικός. Επιπλέον, φαίνεται πως η προσθήκη οξικού ανυδρίτη δεν προσέφερε αξιοσημείωτη αύξηση όσον αφορά τα μοριακά βάρη.

3.3.1.2 Σύνθεση ομοπολυμερών πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με πολυμερισμό RAFT

Ο πολυμερισμός αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας μέσω προσθήκης και απόσπασης έλαβε χώρα για όλα τα υπόλοιπα δείγματα της εργασίας. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε αύξηση του ιξώδους το πρώτο εικοσιτετράωρο, παρ' όλα αυτά η ανάδευση του διαλύματος ήταν επιτρεπτή με αποτέλεσμα να ευνοείται η συνένωση του μονομερούς με την αναπτυσσόμενη αλυσίδα.

Επιπλέον, το γεγονός ότι ο πολυμερισμός RAFT πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες συγκριτικά με τον NMP πολυμερισμό ($T < 125^{\circ}\text{C}$) παρέχει τη δυνατότητα επέκτασης του χρόνου πολυμερισμού χωρίς να είναι σημαντικό το αντίκτυπο στην κατανομή μοριακών βαρών.

Πίνακας 14. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC χλωροφορμίου.

Όνομα δείγματος	^a M_n^* (g/mol)	^b M_n ($\times 10^3$ g/mol)	^c M_w ($\times 10^3$ g/mol)	^d M_w, visc ($\times 10^3$ g/mol)	^e PDI	^f $\alpha_{\kappa.β.}$	^e CTA/ AIBN (mol ratio)
PS ₁	10^6	199	224	-	1.12	6 %	10/1
PS ₂	10^6	330	443	562	1.34	9 %	10/1 ¹
PS ₃	10^6	193	287	280	1.48	10 %	10/1 ²
PS _{r1}	2×10^6	360	489	881	1.36	31 %	2/1 ¹
PS _{r2'}	10^6	508	652	599	1.28	31 %	2/1 ¹
PS ₁₅	10^6	129	143	-	1.11	14 %	20/1 ⁴
PS ₁₆	10^6	215	243	208	1.13	22 %	4/1 ⁴
PS ₁₇	10^6	221	244	219	1.13	27 %	5/1 ⁴

^a M_n^* = Θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος

^b M_n = Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ CHCl_3 στους 40°C

^c M_w =Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ CHCl_3 στους 40°C

^d M_w, visc = Μοριακό βάρος υπολογισμένο από ιξωδομετρία με διαλύτη τολουόλιο στους 25°C

^e PDI= Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ CHCl_3 στους 40°C

^f $\alpha_{\kappa.β.}$ = απόδοση κατά βάρος του πολυμερισμού που υπολογίζεται από την ποσότητα του πολυμερούς προς την αρχική ποσότητα του μονομερούς

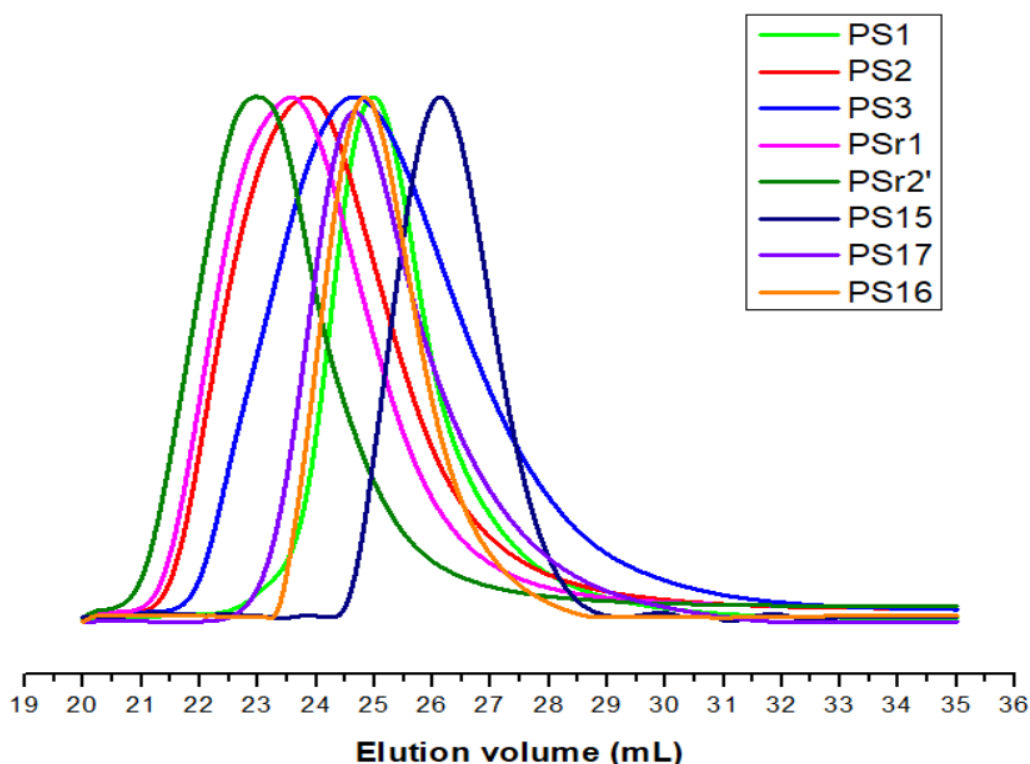
^e Οι δείκτες 1,2,4 υποδηλώνουν ότι χρησιμοποιήθηκαν οι CTA₁, CTA₂,CTA₄ αντίστοιχα και όπου δεν αναγράφεται δείκτης χρησιμοποιήθηκε ο CTA.

Όπως και στην ενότητα 3.3.1.1, το μοριακό βάρος κατά βάρος που υπολογίστηκε από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι αρκετά

κοντά στην τιμή που υπολογίστηκε μέσω της ιξωδομετρίας. Αυτό που παρατηρείται είναι πως για τα πολυμερή PS_{r1} και PS_{r2} οι τιμές των μοριακών βαρών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των δύο τεχνικών χαρακτηρισμού. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η ανώτερη τιμή μοριακών βαρών που η διαχωριστική ικανότητα των στηλών του οργάνου είναι αποτελεσματική και αξιόπιστη είναι κοντά στην τιμή 500 kg/mol, συνεπώς όσα δείγματα έχουν μοριακό βάρος υψηλότερο ή πλησίον αυτής της τιμής οι τιμές των βαρών που δίνονται δεν είναι εντελώς αντιπροσωπευτικές του δείγματος. Πιο αξιόπιστη μέθοδος αποτελεί η ιξωδομετρία καθώς δεν υπάρχει περιορισμός στην τιμή του μοριακού βάρους, καθώς ο υπολογισμός του βάρους βασίζεται στην μέτρηση του ιξώδους του δείγματος.

Συγκρίνοντας τις κατανομές μοριακών βαρών μεταξύ των δύο ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών, διαπιστώνεται ότι πολυμερή με πιο στενές κατανομές μοριακών βαρών λαμβάνονται μέσω του πολυμερισμού RAFT καθώς στον NMP πολυμερισμό η μικρότερη κατανομή είχε την τιμή 1.33 ενώ στον RAFT η τιμή είναι 1.11.

Αναλυτικότερα για τη μέθοδο της ιξωδομετρίας θα γίνει σχολιασμός στην ενότητα 3.6, όπου θα παρατεθούν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

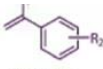
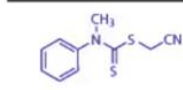
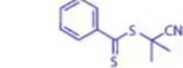
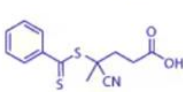
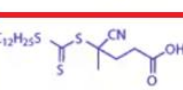
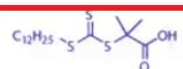


Εικόνα 37. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με RAFT πολυμερισμό από GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

Από την εικόνα 37, είναι αντιληπτό πως τα δείγματα με υψηλότερο μοριακό βάρος εκλούνται ταχύτερα από τη στήλη και το δείγμα που εκλούεται στο μεγαλύτερο όγκο είναι το PS15 το οποίο έχει το μικρότερο μοριακό βάρος. Επιπλέον, ένα ακόμη στοιχείο που διακρίνεται είναι πως όσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος, τόσο περισσότερο η κορυφή τείνει προς την γκαουσιανή κατανομή, δηλαδή ο διαχωρισμός του δείγματος από τη στήλη είναι περισσότερο ικανοποιητικός. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως προαναφέρθηκε, όσο πιο μικρό είναι το μοριακό βάρος στην παρούσα εργασία, τόσο αποτελεσματικότερα διαχωρίζεται από τις στήλες του οργάνου.

Στους μετέπειτα ελεγχόμενους ριζικούς πολυμερισμούς ως αντιδραστήριο μεταφοράς επιλέχθηκε το CTA_4 (4-cyano-4-[(dodecylthio) carbonothioyl]thio]pentanoic acid) ως CTA κατάλληλο για τον πολυμερισμό στυρενικών μονομερών καθώς είναι εξαιρετικά δραστήριος για στυρενικά μονομερή (εικόνα 38). Η τρίθειο-ομάδα είναι πιο δραστήρια από τους ξανθογονικούς εστέρες και η κυανο-ομάδα έλκει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα,

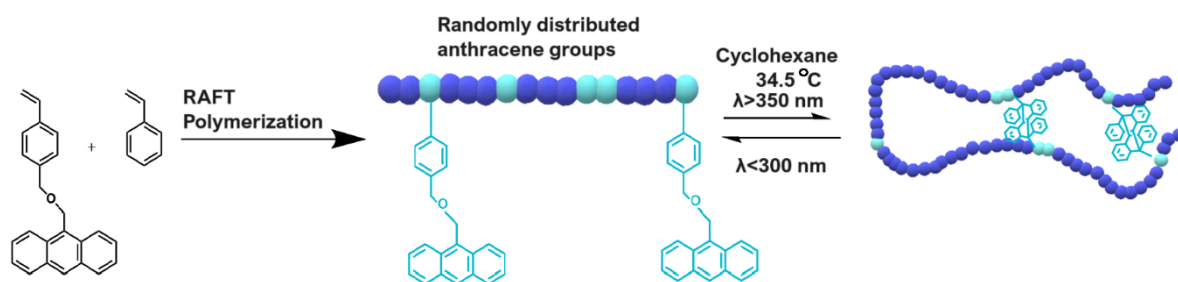
οπότε προσφέρει σταθερότητα στο αντιδραστήριο μεταφοράς κατά την προσθήκη και απόσπαση των μακροριζών. Αυτό αποδεικνύεται και στον πίνακα 14 καθώς η κατανομή μοριακών βαρών έχει ανώτερη τιμή την τιμή 1.13.

							
	styrenes	acrylates	acrylamides	methacrylates	methacrylamides	vinyl esters	vinyl amides
	—	—	—	—	—	+++	+++
	+++	+++	+++	—	—	—	—
	++	+	—	+++	+++	—	—
	++	+	+	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	+++	+++	+	+	—	—

Εικόνα 38. Κατάλογος αντιδραστηρίων μεταφοράς και η καταλληλότητά τους για διάφορους τύπους μονομερών ⁽²⁴⁾.

3.3.2 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-Stanth)

Στόχος της σύνθεσης του συμπολυμερούς με μονομερή το στυρένιο (St) και το στυρενικό ανθρακενικό (St_{anthr}) είναι η ενδομοριακή δικτύωση της αλυσίδας μέσω UV ακτινοβολίας του πολυμερούς σε μήκος κύματος υψηλότερο από 350 nm σε θ-συνθήκες για το πολυστυρένιο (T=35.4°C, κυκλοεξάνιο). Η ομάδα του ανθρακενίου στα 350 nm έχει την ικανότητα να συμπλέκεται με άλλη ομάδα ανθρακενίου και με ακτινοβολία σε μήκος κύματος μικρότερο από 300 nm προκαλείται αποσύμπλεξη.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση αντιστρεπτής ενδομοριακής δικτύωσης μέσω UV ακτινοβολήσης.

Η ποσότητα του μονομερούς το οποίο θα προκαλεί την ενδομοριακή δικτύωση έχει οριστεί να έχει μέγιστη τιμή 5% (αναλογία mol). Στην αρχή έγιναν προσπάθειες σύνθεσης γραμμικού πολυμερούς με αναλογία στυρενικού ανθρακενικού μονομερούς 5% και στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες σύνθεσης με αναλογία 3%.

Πίνακας 15. Πίνακας με τα μοριακά χαρακτηριστικά των τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-Stanthr).

^a Mn* = Θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος

Όνομα δείγματος	^a Mn* ($\times 10^3$ g/mol)	^b Mn ($\times 10^3$ g/mol)	^c Mw ($\times 10^3$ g/mol)	^d PDI	St/Stanthr mol ratio	^e ακ.β.	^f CTA/ AIBN
PS18	400	106	162	1.53	95/5	8 %	10/1 ¹
PSa31	350	77	193	2.49	95/5	13 %	10/1 ⁴
PSa32	600	64	119	1.84	95/5	11 %	2/1 ⁴
P31	500	-	-	-	97/3	-	2/1 ⁴

^b Mn = Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

^c Mw = Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

^d PDI = Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

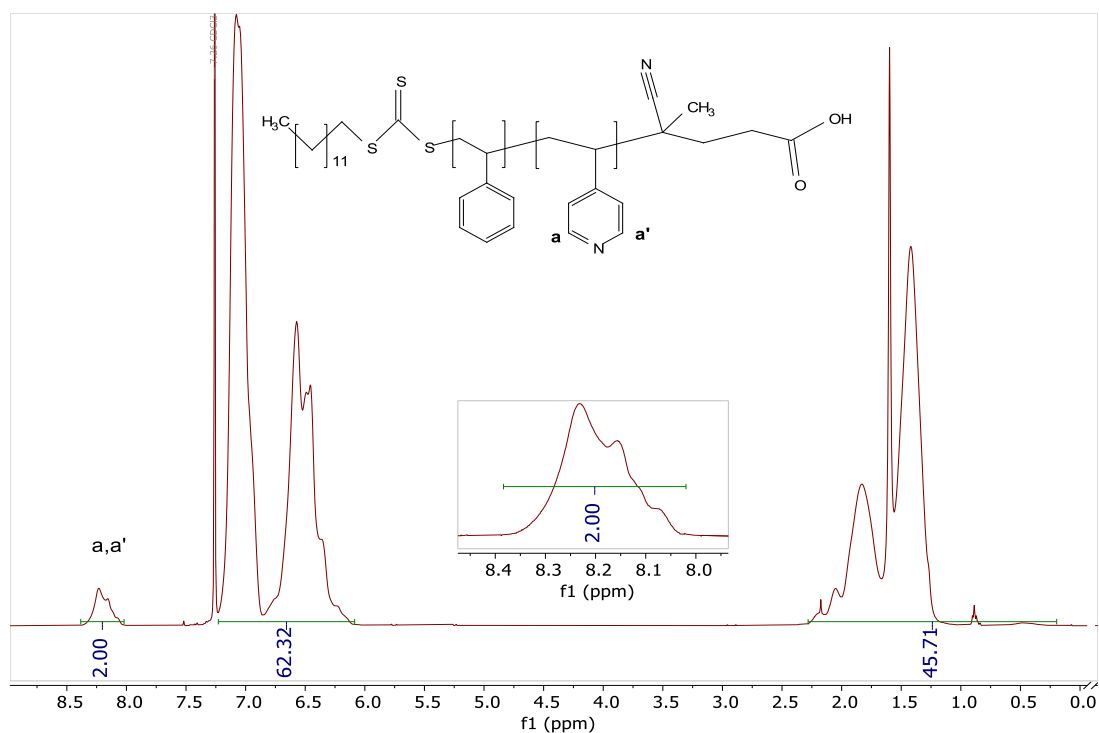
^e ακ.β. = απόδοση κατά βάρος του πολυμερισμού που υπολογίζεται από την ποσότητα του πολυμερούς προς την αρχική ποσότητα του μονομερούς

^f Οι δείκτες 1,4 υποδηλώνουν ότι χρησιμοποιήθηκαν οι CTA₁ και CTA₄

Η προσπάθεια σύνθεσης τυχαίου συμπολυμερούς με το μονομερές που φέρει ομάδα ανθρακενίου απέτυχε καθώς το πολυμερές ήταν αδύνατο να διαλυθεί από τους κοινούς διαλύτες του εργαστηρίου. Οι μετρήσεις μοριακού βάρους μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκαν για μέρος του δείγματος, καθώς στην προσπάθεια διάλυσης του δείγματος σε διαλύτη χλωροφόρμιο διαλύθηκε μέρος του δείγματος και όχι όλο το πολυμερές ακόμη και με χρήση υπερήχων. Κατά συνέπεια, οι τιμές που ελήφθησαν δεν είναι αντιπροσωπευτικές του δείγματος και δεν μπόρεσε να πραγματοποιηθεί περαιτέρω χαρακτηρισμός των δειγμάτων. Για το λόγο αυτό η σύνθεση αυτών των στατιστικών συμπολυμερών διακόπηκε.

3.3.3 Σύνθεση πρόδρομου τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-4VP)

Στην προσπάθεια εύρεσης μονομερούς ικανού να συμπολυμεριστεί με το στυρένιο προς δημιουργία νανοσωματιδίων μονής αλυσίδας επιλέχθηκε το μονομερές 4-βινυλοπυριδίνη (4-vinylpyridine, 4VP). Στόχος είναι η επιτυχής σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών και έπειτα η εισαγωγή ομάδων στις μονομερικές μονάδες πυριδίνης που να έχουν την ιδιότητα μέσω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης να δημιουργηθεί το νανοσωματίδιο.



Εικόνα 39. ¹H-NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS₄VP₈ σε διαλύτη CDCl₃ στους 25°C.

Στην εικόνα 39, παρουσιάζεται ένα τυπικό φάσμα τυχαίου συμπολυμερούς P(St-co-4VP). Η κορυφή των δύο πρωτονίων που βρίσκονται σε ορθο-θέση με το άζωτο της 4-βινυλοπυριδίνης βρίσκεται ξεχωριστά από τα υπόλοιπα αρωματικά πρωτόνια καθώς το άζωτο έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα, κατά συνέπεια τα πρωτόνια αυτά είναι περισσότερο αποπροασπισμένα από τα υπόλοιπα αρωματικά. Αυτό δίνει τη δυνατότητα διεξαγωγής σημαντικών συμπερασμάτων για το πολυμερές, όπως ο αριθμός των δομικών μονάδων 4-βινυλοπυριδίνης που υπάρχουν στην πολυμερική αλυσίδα, ώστε να υπολογιστεί η αναλογία μεταξύ στυρενίου: 4-βινυλοπυριδίνης. Ο υπολογισμός μοριακού βάρους από το φάσμα NMR δεν καθίσταται εφικτός, λόγω του υψηλού μοριακού βάρους, καθώς δε διακρίνονται οι ακραίες ομάδες της αλυσίδας.

Πίνακας 16. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερών από ιξωδομετρία και GPC.

Όνομα δείγματος	^a Mn* (×10 ³ g/mol)	^b Mn (×10 ³ g/mol)	^c Mw (×10 ³ g/mol)	^d PDI	^e Mw,visc	St/ 4-VP mol ratio	^f α _{κ.β.}
P _{4VP3}	300	156	179	1.14	-	95/5	41 %
P _{4VP4}	500	218	264	1.21	206	95/5	37 %
P _{4VP5}	300	125	165	1.32	-	95/5	46 %
P _{4VP6}	500	219	286	1.30	-	95/5	40 %
P _{4VP7}	1500	480	554	1.15	434	95/5	35 %
P _{4VP8}	1000	406	478	1.17	404	95/5	36%
P ₂₁	300	129	147	1.13	105	98/2	30%

^a Mn*= Θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος

^b Mn= Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

^c Mw=Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

^e Mw,visc= Μοριακό βάρος υπολογισμένο από ιξωδομετρία με διαλύτη τολουόλιο στους 25 °C

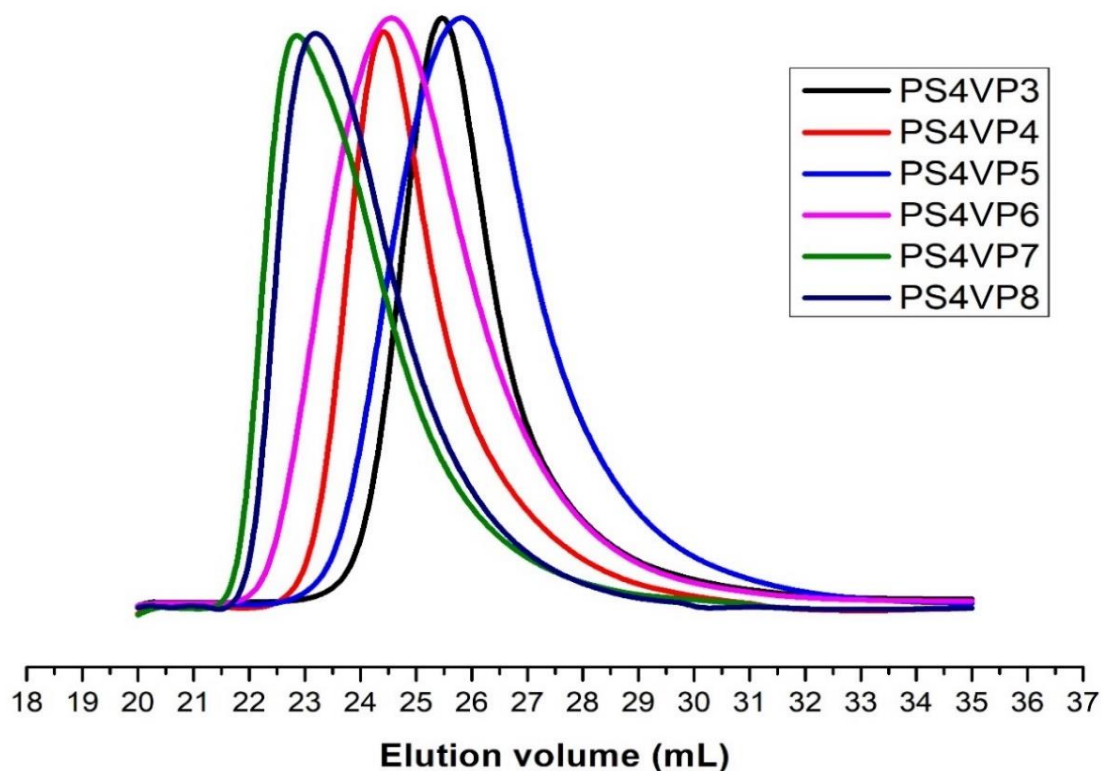
^d PDI= Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ CHCl₃ στους 40°C

^f α_{κ.β.}= απόδοση κατά βάρος του πολυμερισμού που υπολογίζεται από την ποσότητα του πολυμερούς προς την αρχική ποσότητα του μονομερούς

Η σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών P(St-co-4VP) κρίθηκε επιτυχής, διότι συγκριτικά με τα προηγούμενα πειραματικά αποτελέσματα οι αποδόσεις κατά βάρος είναι υψηλότερες και η κατανομή μοριακών βαρών είναι ικανοποιητική. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, στα πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος (P_{4VP7} και P_{4VP8}) το μοριακό βάρος που υπολογίστηκε μέσω ιξωδομετρίας λαμβάνεται υπόψη ως το μοριακό βάρος που βρίσκεται πιο κοντά στην πραγματική τιμή.

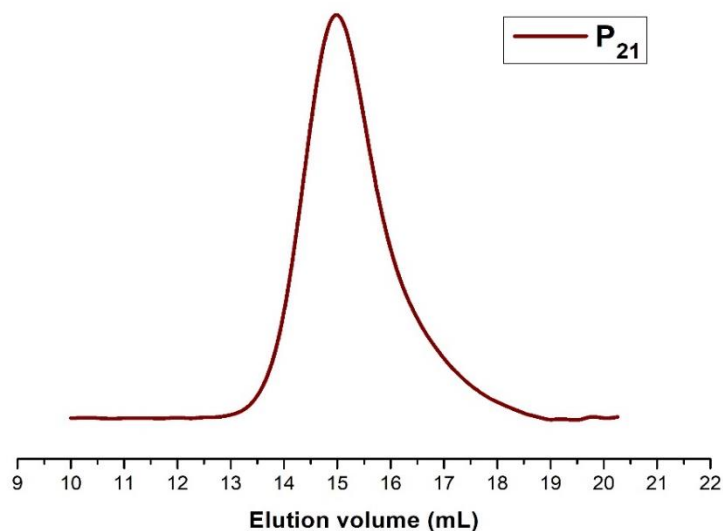
Όλα τα πολυμερή ύστερα από τον τερματισμό του πολυμερισμού διαλύθηκαν σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο και έπειτα καταβυθίστηκαν σε παγωμένη

μεθανόλη. Στη συνέχεια παρέμειναν για λίγες ώρες στο ψυγείο των -20°C και έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση με διαλύτη, εκπλύσεις με μεθανόλη και ξήρανση τους στο φούρνο κενού για ένα βράδυ.



Εικόνα 40. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-4VP) από GPC με φέρων διαλύτη CHCl_3 και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

Από την εικόνα 40 παρατηρείται η έκλυση των δειγμάτων P_{4VP7} και P_{4VP8} να είναι πολύ κοντά στον όγκο όπου αρχίζει να εκλύεται το δείγμα. Αυτό οφείλεται, στη διαχωριστική ικανότητα του δεδομένου οργάνου και για αυτό η κορυφή του δείγματος εμφανίζεται εμφανώς πιο απότομα και έπειτα η έκλυση του δείγματος φαίνεται να ακολουθεί την γκαουσιανή κατανομή.



Εικόνα 41. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών στατιστικού συμπολυμερούς P21 από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

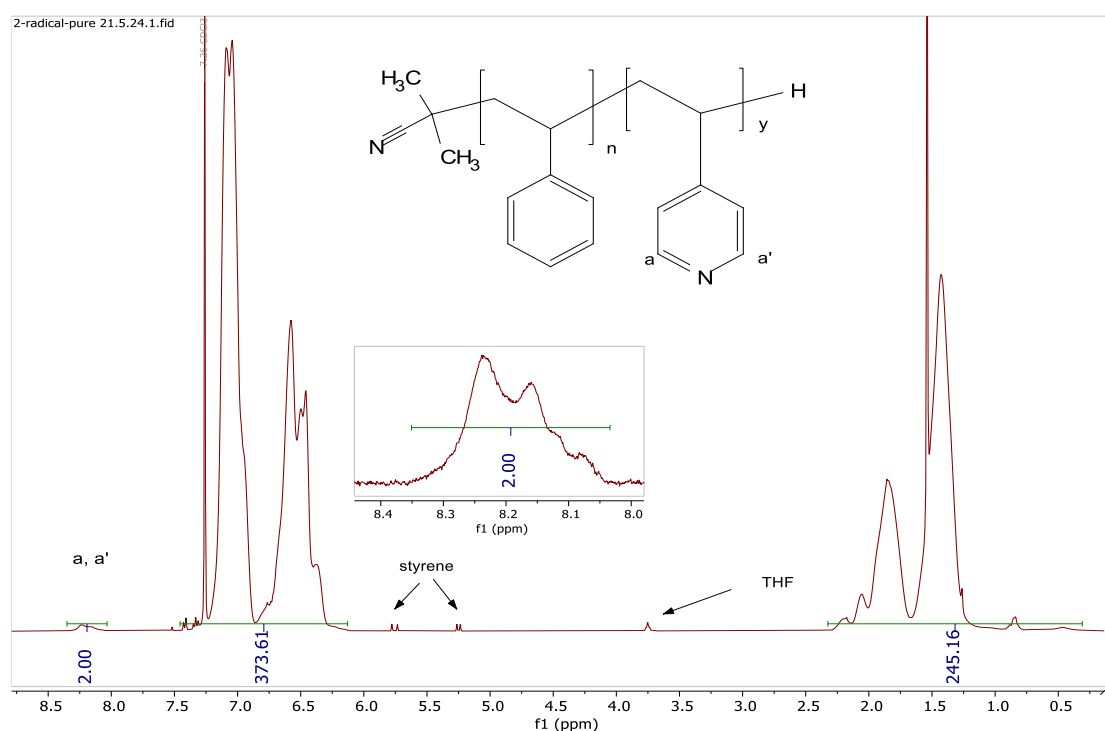
Το χρωματογράφημα του δείγματος P21 βρίσκεται ξεχωριστά καθώς μετρήθηκε σε διαφορετικό όργανο. Συνεπώς, ο διαφορετικός διαλύτης και ο διαφορετικός αριθμός στηλών οδηγούν σε διαφορετική διαχωριστική ικανότητα του οργάνου άρα και σε διαφορετικό όγκο έκλουσης και απόρροια αυτού είναι να μη μπορεί να συγκριθεί το χρωματογράφημα αυτό με τα υπόλοιπα.

3.3.4. Σύνθεση πρόδρομων τυχαίων συμπολυμερών P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό

Η σύνθεση πρόδρομων γραμμικών συμπολυμερών P(St-co-4VP) μοριακού βάρους υψηλότερο από 10^6 g/mol έλαβε χώρα μέσω κλασικού ριζικού πολυμερισμού. Είναι γνωστό ότι ο πολυμερισμός αυτός οδηγεί σε πολυμερή με ευρεία κατανομή μοριακών βαρών και η αρχική αναλογία mol μεταξύ των μονομερών δε θα συναντάται σε κάθε πολυμερική αλυσίδα, αλλά στο σύνολο του δείγματος. Για να εξαλειφθεί το πρόβλημα της κατανομής, ύστερα από τον τερματισμό και τον καθαρισμό του πολυμερούς, το στεγνό πλέον πολυμερές κλασματοποιείται, ώστε να ληφθούν κλάσματα με στενότερη κατανομή μοριακών βαρών.

Ως σύστημα διαλυτών επιλέχθηκαν οι διαλύτες τολουόλιο/μεθανόλη και στα δύο δείγματα, αλλά και σε όλα τα επακόλουθα κλάσματα. Το εκάστοτε πολυμερές διαλύθηκε σε τολουόλιο με σύσταση 1% w/w και παρέμεινε ένα βράδυ υπό ανάδευση. Ύστερα από κάθε κλασματοποίηση η πάνω φάση δεν ξηράθηκε, αλλά προστέθηκε ποσότητα μεθανόλης για να πραγματοποιηθεί εκ νέου διαχωρισμός των φάσεων. Η κάτω φάση συλλέχθηκε, προστέθηκε ποσότητα τολουολίου προκειμένου να διαλυθεί εντελώς το πολυμερές και καταβυθίστηκε στη συνέχεια σε παγωμένη μεθανόλη. Ύστερα διηθήθηκε, απαλλάχθηκε από τους διαλύτες μέσω ξήρανσής του στο φούρνο κενού και επαναδιαλυτοποιείται με σύσταση 1% w/w.

Προς διευκόλυνση, κάθε κλάσμα έχει ονομαστεί με τον αριθμό 1 και 2 αντίστοιχα ανάλογα ποιο είναι το αρχικό πολυμερές και στη συνέχεια με τις λέξεις down, up ανάλογα εάν προέρχεται από την κάτω ή την πάνω φάση της εκάστοτε κλασματοποίησης.



Εικόνα 42. $^1\text{H-NMR}$ του στατιστικού συμπολυμερούς $\text{P}(\text{St-co-4VP})_2$ σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

Από την εικόνα του φάσματος του στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-4VP)_2 ξεχωρίζει η κορυφή των αρωματικών πρωτονίων που βρίσκονται σε ορθο-θέση του αζώτου της πυριδίνης. Επιπλέον, φαίνεται πως ύστερα από την καταβύθιση και την ξήρανση του πολυμερούς έχει παραμείνει μικρή ποσότητα μονομερούς και διαλύτη. Η συμπαγής μορφή που αποκτά το πολυμερές εξαιτίας του πολύ υψηλού μοριακού βάρους κατακρατά ποσότητα διαλύτη και μονομερούς, η οποία απομακρύνεται κατά την πορεία της κλασματοποίησης.

Πίνακας 17. Μοριακά χαρακτηριστικά από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών των κλασμάτων του πολυμερούς P(St-co-4VP)_1.

Κλάσματα	^a Mn (g/mol)	^b Mw (g/mol)	^c PDI
P(St-co-4VP)_1	611.700	1.375.700	2.25
1_up	329.900	542.600	1.64
1_down	1.127.100	1.966.600	1.74
1_up_up	389.600	591.400	1.52
1_up_down	860.300	1.492.300	1.73
1_down_up	1.203.000	1.679.300	1.40
1_down_down	1.864.700	2.614.200	1.40
1_up_up_up	442.000	605.700	1.37
1_up_up_down	1.111.400	1.678.300	1.51
1_down_up_up	1.192.600	1.515.300	1.27

^a Mn= Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ DMF στους 40°C

^b Mw= Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ DMF στους 40°C

^c PDI= Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ DMF στους 40°C

Πίνακας 18. Μοριακά χαρακτηριστικά από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών των κλασμάτων του πολυμερούς P(St-co-4VP)_2.

Κλάσματα	^a Mn (g/mol)	^b Mw (g/mol)	^c PDI
P(St-co-4VP)_2	75.600	1.664.900	2.20
2_up	526.900	1.048.600	1.99
2_medium	1.406.200	2.329.200	1.66
2_down	1.418.900	2.295.600	1.62
2_up_up	730.500	1.351.400	1.85
2_up_down	534.300	966.300	1.81
2_medium_up	1.148.600	1.768.500	1.54
2_medium_down	1.601.400	2.521.700	1.57
2_up_down_up	1.032.200	1.561.800	1.51
2_up_down_down	1.477.100	2.280.600	1.54
2_medium_up_up	792.400	1.047.500	1.32
2_medium_up_down	1.355.500	2.088.100	1.54

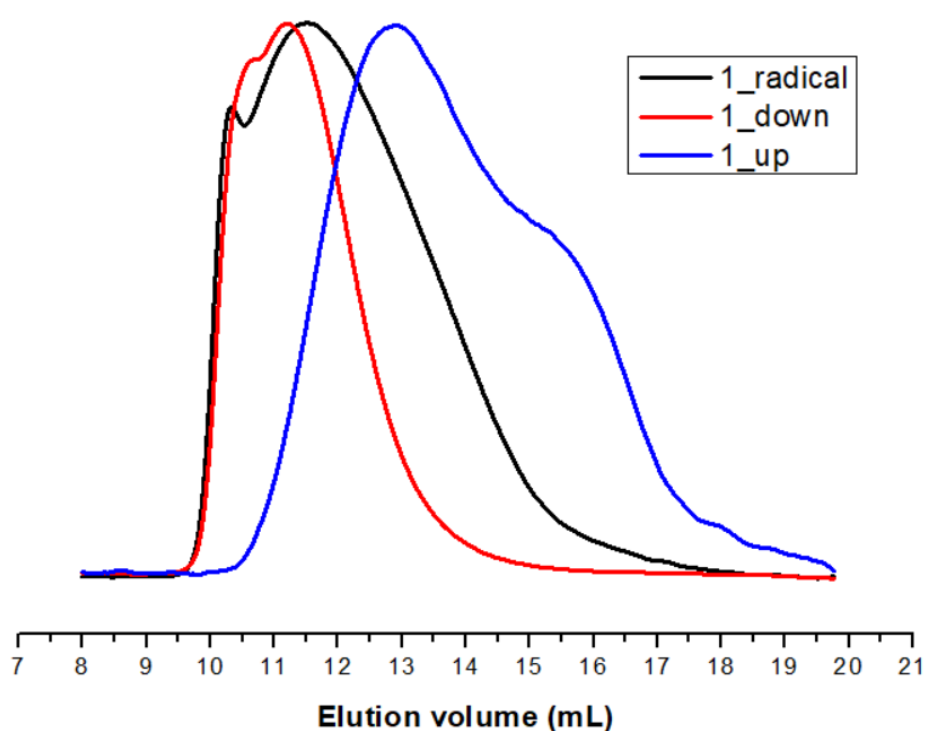
^a Mn= Μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογισμένο από GPC/ DMF στους 40°C

^b Mw= Μοριακό βάρος κατά βάρος υπολογισμένο από GPC/ DMF στους 40°C

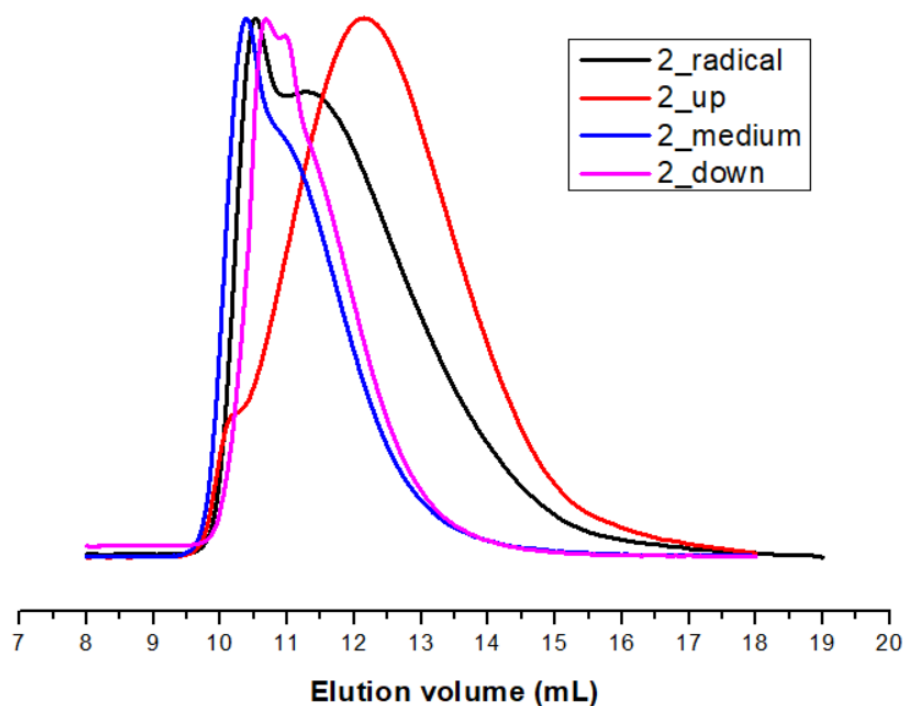
^c PDI= Πολυδιασπορά του πολυμερούς υπολογισμένη από GPC/ DMF στους 40°C

Από τους πίνακες 17 και 18 διαπιστώνεται πως κάθε κλάσμα έχει κατανομή μοριακών βαρών στενότερη σε σχέση με τα προηγούμενα κλάσματα. Οι τιμές των μοριακών βαρών δεν είναι αξιόπιστες καθώς, όπως έχει αναφερθεί, οι κορυφές δεν είναι συμμετρικές και τα δείγματα έχουν μεγάλη χημική ετερογένεια, παρ' όλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι τιμές αυτές προσεγγιστικά για τη διεξαγωγή συμπερασμάτων. Κατά την πρώτη κλασματοποίηση του πολυμερούς στη διαχωριστική χοάνη ξεχώριζαν τρεις φάσεις (up, medium, down). Αυτό που είναι φανερό, όπως φαίνεται από τις παρακάτω εικόνες GPC είναι πως -κυρίως- τα δείγματα, τα οποία ήταν οι πάνω φάσεις της κλασματοποίησης, η κατανομή μοριακών βαρών που παρουσιάζεται

είναι πολύ στενότερη από την πραγματική. Αίτιο αυτού ,εκτός της διαχωριστικής ικανότητας των στηλών του οργάνου όπως έχει ειπωθεί, είναι και ότι το δείγμα της κάθε πάνω φάσης ήταν πολύ αραιό και η κορυφή ήταν πολύ κοντά στη γραμμή βάσης του χρωματογραφήματος συνεπώς οι τιμές δεν ήταν αντιπροσωπευτικές καθώς η ποσότητα ήταν ανεπαρκής. Συνεπώς, αξιόπιστες μετρήσεις θα ληφθούν μέσω της μεθόδου της ιζωδομετρίας.



Εικόνα 43. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 και των κλασμάτων του από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



Εικόνα 44. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 και των κλασμάτων του από GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

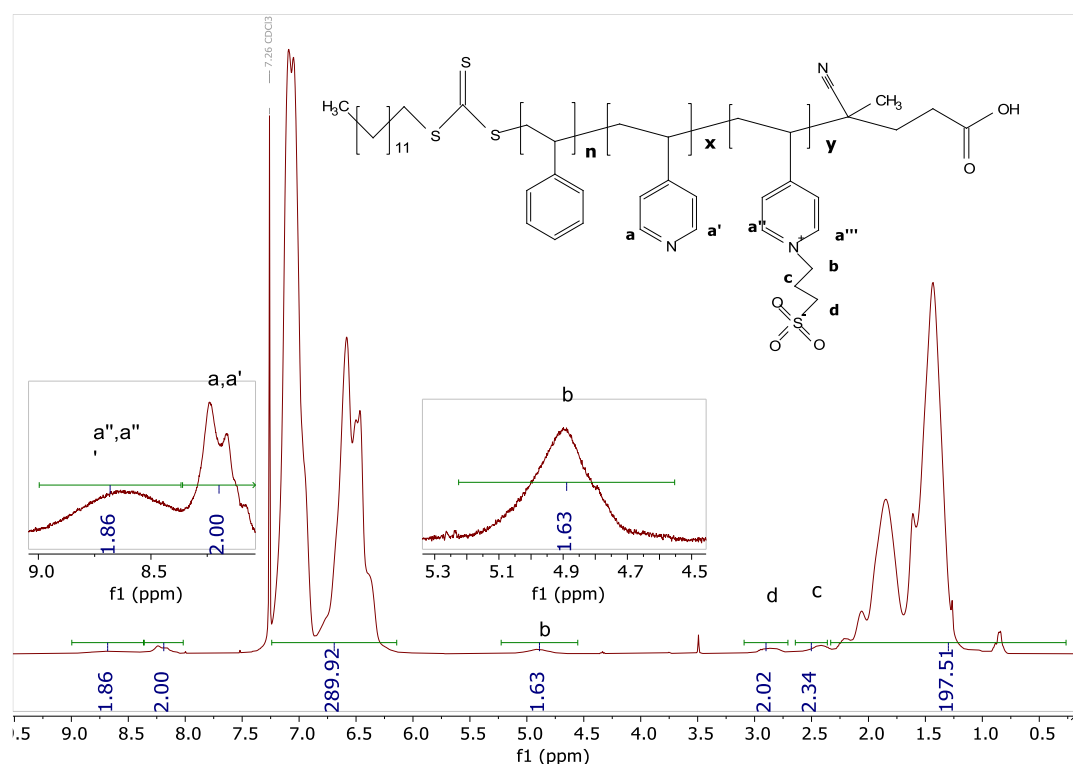
Η ύπαρξη τριών φάσεων για το πολυμερές P(St-co-4VP)_2 ενδεχομένως οφείλεται στα πολύ υψηλά μοριακά βάρη που εμπεριέχονταν στο δείγμα. Επίσης, ο χρόνος πολυμερισμού και για τα δύο δείγματα ήταν ο ίδιος και η διαφορά τους βρίσκεται στην αναλογία mol του μονομερούς ως προς απαρχητή. Το πολυμερές P(St-co-4VP)_2 είχε αναλογία 2.5 φορές υψηλότερη από ότι το πολυμερές P(St-co-4VP)_1 και για αυτό οι κορυφές στο χρωματογράφημα είναι αρκετά πιο στενές, καθώς καταναλώθηκε λιγότερη ποσότητα μονομερούς από το ολικό δείγμα. Όλα τα υπόλοιπα χρωματογραφήματα παρατίθενται στο παράρτημα 2.

3.4 Εισαγωγή ομάδων σουλφοβεταΐνης

Η 4-βινυλοπυριδίνη επιλέχθηκε ως μονομερές όπου στα σημεία της αλυσίδας που συναντάται θα δημιουργούνται οι ενδομοριακοί αντιστρεπτοί δεσμοί. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω εισαγωγής μορίων 1,3-προπανοσουλτόνης (1,3-propanesultone, 1,3-PS) στις μονομερικές μονάδες. Δεν πραγματοποιήθηκε έλεγχος εάν η αντίδραση μεταξύ των μονάδων 4VP και 1,3-

PS είναι ποσοτική, καθώς στόχος ήταν η εισαγωγή ορισμένων ομάδων 1,3-PS προκειμένου να μπορεί η αλυσίδα να δικτυωθεί αποτελεσματικά.

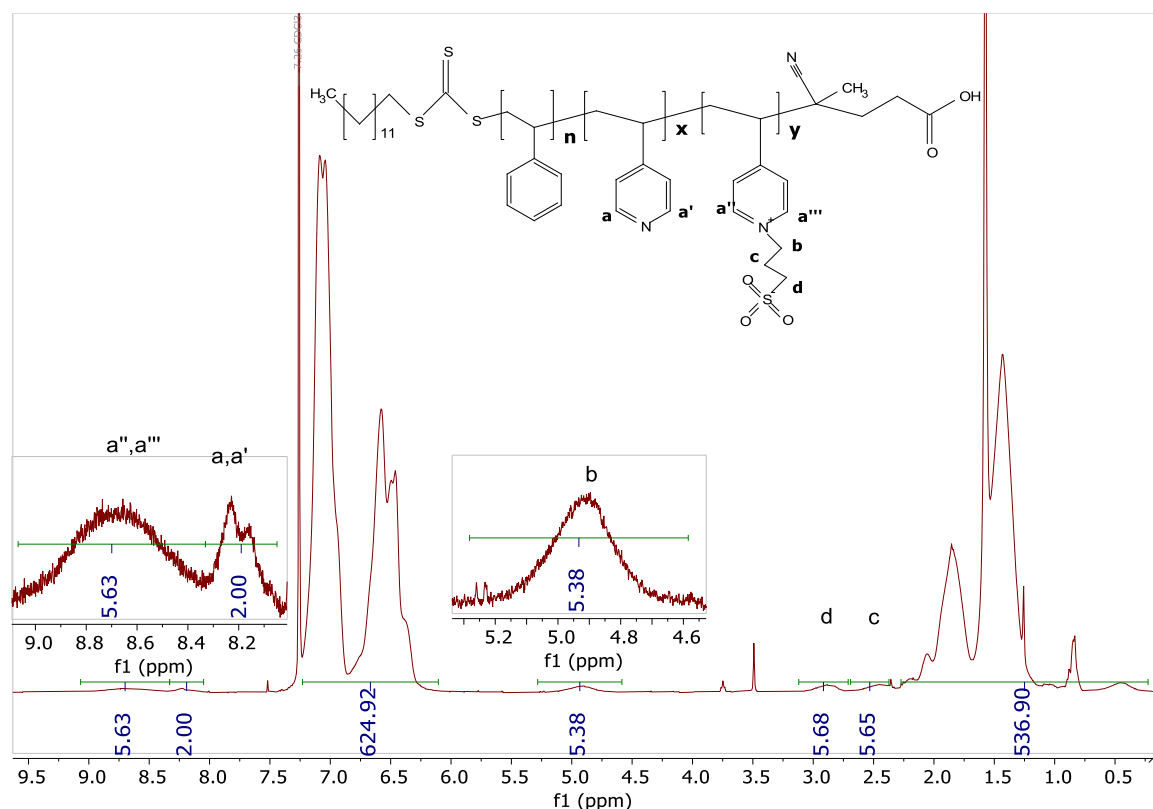
Ύστερα από την ολοκλήρωση της αντίδρασης, το πολυμερές καταβυθίστηκε σε παγωμένη μεθανόλη και ύστερα ξεπλύθηκε πολύ καλά με μεθανόλη με σκοπό την απομάκρυνση των μορίων 1,3-προπανοσουλτόνης, όπου δε συνδέθηκαν στην πολυμερική αλυσίδα. Το πολυμερές στη συνέχεια παρέμεινε ένα βράδυ στο φούρνο κενού στους 50°C και την επόμενη μέρα παραλήφθηκε στεγνό. Ύστερα από έλεγχο μέσω φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ ότι έχουν συνδεθεί ομάδες προπανοσουλτόνης και ότι πράγματι είναι στεγνό είναι έτοιμο για τη διαδικασία της ενδομοριακής δικτύωσης.



Εικόνα 45. $^1\text{H-NMR}$ συμπολυμερούς P21 για σχηματισμό δικτύων P21A & P21B σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.

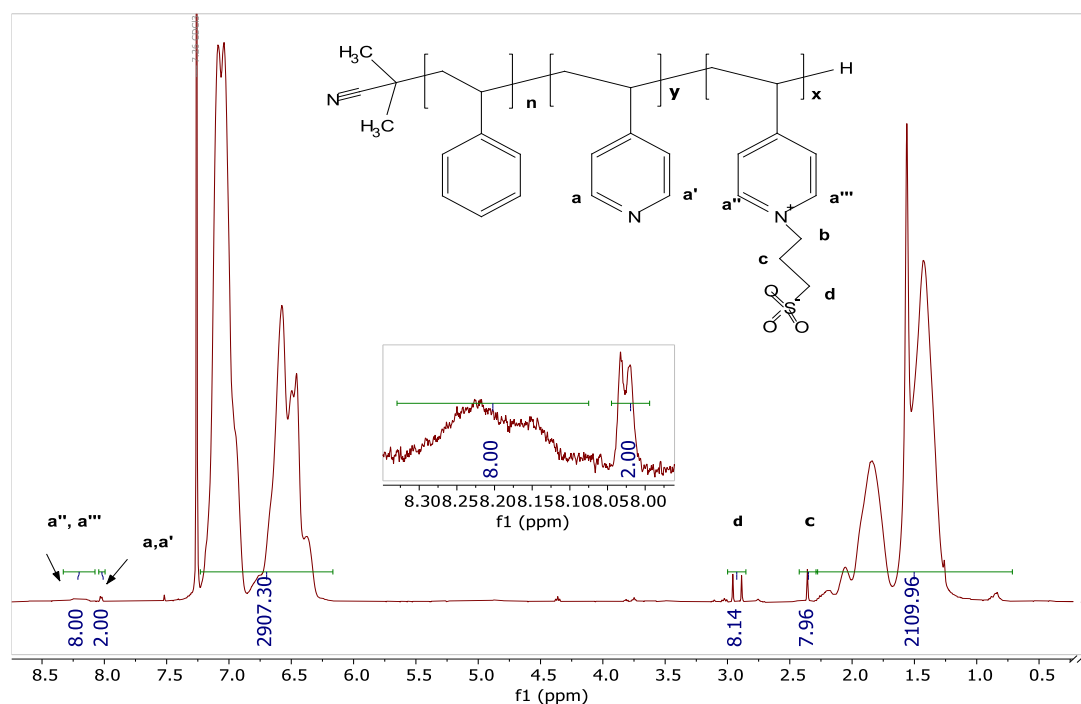
Από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της εικόνας 45 φαίνεται ότι δεν έχουν αντιδράσει όλες οι μονομερικές μονάδες 4VP για αυτό και διακρίνονται δύο κορυφές στα 8.00-8.97 ppm. Η πιο ευρεία κορυφή αποδίδεται στις μονομερικές μονάδες που

έχουν αντιδράσει με την 1,3-PS και όπως φαίνεται η αναλογία πρωτονίων μεταξύ των τεταρτοταγοποιημένων μονάδων πυριδίνης προς τις μονάδες πυριδίνης που δεν αντέδρασαν είναι 1:1. Επιπλέον στο φάσμα του πολυμερούς P₂₁ πριν την εισαγωγή της προπανοσουλτόνης (εικόνα 56 ,παράρτημα 1) δεν υπήρχαν κορυφές στην περιοχή μετά τα 2.30 ppm που τώρα εμφανίζονται τα πρωτόνια των ανθράκων c,d.



Εικόνα 46. ¹H-NMR συμπολυμερούς P₂₁ για σχηματισμό δικτύου P₂₁C σε διαλύτη CDCl₃ στους 25°C.

Κατά την αντίδραση εισαγωγής ομάδων 1,3-PS για το σχηματισμό δικτύου P₂₁C, όπως υποδηλώνει η εικόνα του φάσματος, οι ομάδες πυριδίνης που αντέδρασαν προς τις ομάδες που δεν αντέδρασαν είναι σε αναλογία 2.8:1, συνεπώς υπάρχουν περισσότερες διαθέσιμες ομάδες για τη δημιουργία σταυροδεσμών.

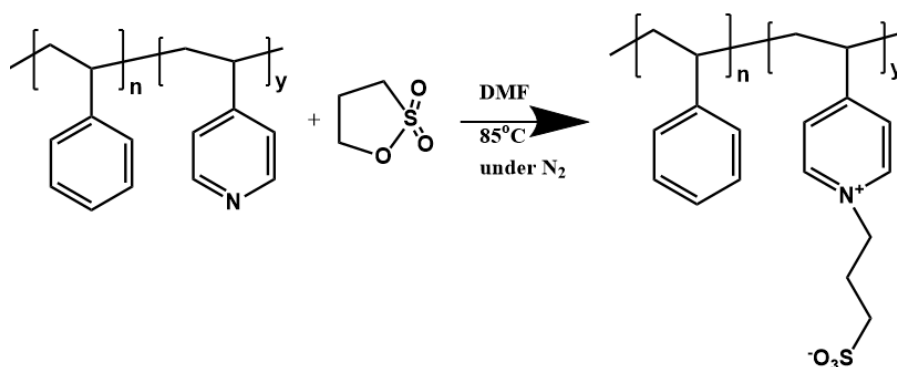


Εικόνα 47. ¹H-NMR του πολυμερούς 1-down-down για το σχηματισμό δικτύου 1-down-down_Cr σε διαλύτη CDCl₃ στους 25°C.

Η εισαγωγή ομάδων 1,3-PS πέτυχε με την αναλογία των μονομερικών μονάδων πυριδίνης που αντέδρασαν προς αυτές που δεν αντέδρασαν να είναι 4:1.

3.5 Ενδομοριακή δικτύωση

Η ενδομοριακή δικτύωση πραγματοποιείται μέσω σχηματισμού ιοντικού δεσμού. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, στη μονομερική μονάδα της 4-βινυλοπυριδίνης το άζωτο είναι θετικά φορτισμένο και το θείο της 1,3-προπανοσουλτόνης είναι αρνητικά φορτισμένο. Συνεπώς, όταν βρεθεί σε μη πολικό διαλύτη το φορτίο έρχονται κοντά μεταξύ τους, δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των αρνητικών και των θετικών φορτίων και επιτυγχάνεται δικτύωση του πολυμερούς. Με αυτόν τον τρόπο το δικτυωμένο πολυμερές μπορεί ξανά να είναι γραμμικό με μια απλή διαλυτοποίηση του σε πολικό διαλύτη.



Εικόνα 48. Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης του αζώτου της 4-βινυλοπυριδίνης προς δημιουργία σουλφοβεταϊνών.

Το πολυμερές πρώτα διαλύθηκε σε καλό πολικό διαλύτη και ύστερα προστέθηκε στάγδην σε ποσότητα μη πολικού διαλύτη (τολουόλιο) σε υψηλή αραιώση για να αποφευχθεί η διαμοριακή δικτύωση, και παρέμεινε το διάλυμα υπό ανάδευση για μια ημέρα. Την επόμενη μέρα, ο διαλύτης απομακρύνεται μέσω του περιστροφικού συμπυκνωτή (ROT-EVAP) και το δίκτυο καταβυθίζεται σε παγωμένο διαλύτη εξάνιο. Παραμένει για ένα βράδυ στο ψυγείο και έπειτα διηθείται και ξηραίνεται στο φούρνο κενού.

3.6 Ιξωδομετρία

Ο υπολογισμός του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους, του εσωτερικού ιξώδους και των σταθερών Huggins (k_H) και Kraemer (k_K) είναι εφικτός για δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας. Το εσωτερικό ιξώδες υπολογίζεται από τις εξισώσεις Huggins και Kraemer και αντίστοιχα μπορούν να υπολογιστούν και οι αντίστοιχες σταθερές.

$$\text{Εξίσωση Huggins: } \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_H[\eta]^2 C$$

$$\text{Εξίσωση Kraemer: } \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + K_K[\eta]^2 C$$

Η εύρεση του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους δίνεται από την εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada : $[\eta] = KM^a$. Στη βιβλιογραφία, οι σταθερές K, a είναι γνώστες για ομοπολυμερές πολυστυρενίου σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C. Έτσι, η εξίσωση γίνεται της μορφής ⁽³²⁾:

$$M_{w, visc} = \left(\frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a}$$

όπου: $K=9,27 \times 10^{-3}$ και $\alpha=0,734$

Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακες των πολυμερών που χαρακτηρίστηκαν μέσω ιξωδομετρίας. Για όλα τα αραιά δείγματα χρησιμοποιήθηκε ιξωδόμετρο Ubbelohde, ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τολουόλιο και η θερμοκρασία μέτρησης ήταν 25°C.

Πίνακας 19. Μέτρηση ιξώδους για πολυμερή PS με NMP πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	Mw,visc (g/mol)	[η] (mL/mg)	k _H
PS _a	368.500	112,95	0,14
PS _{aac}	346.000	107,84	0,19
PS _b	327.900	103,67	0,48
PS _{bac}	301.500	97,48	0,28

Πίνακας 20. Μέτρηση ιξώδους για πολυμερή PS με RAFT πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	Mw,visc (g/mol)	[η] (mL/mg)	k _H
PS ₂	562.500	154,06	0,15
PS ₃	281.100	92,59	0,15
PS _{r1}	881.300	214,20	0,35
PS _{r2'}	599.800	161,49	0,34
PS ₁₆	208.100	74,26	0,34
PS ₁₇	219.400	77,21	0,14

Πίνακας 21. Μέτρηση ιξώδους για στατιστικά συμπολυμερή P(St-co-4VP) με RAFT πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	Mw,visc (g/mol)	[η] (mL/mg)	k _H
PS _{4VP4}	206.300	73,78	0,43
PS _{4VP7}	433.800	127,31	0,38
PS _{4VP8}	404.800	120,52	0,29
P ₂₁	105.900	45,248	0,09

Πίνακας 22. Μέτρηση ιξώδους για στατιστικά συμπολυμερή P(St-co-4VP) με κλασικό ριζικό πολυμερισμό.

Όνομα δείγματος	Mw,visc (g/mol)	[η] (mL/mg)	k _H
P(St-co-4VP)_1	523.800	146,20	0,34
P(St-co-4VP)_2	763.200	192,74	0,35
1_down_down	1.013.500	237,34	0,30
1_up_down	740.500	188,50	0,06
2_down	1.155.800	261,36	0,18
2_medium_up_down	801.900	199,85	0,20
2_medium_down	1.241.100	275,39	0,25

Πίνακας 23. Μέτρηση ιξώδους νανοσωματιδίων.

Όνομα δείγματος	Mw,visc (g/mol)	[η] (mL/mg)	k _H
P ₂₁ A	-	18,175	2,5
P ₂₁ B	-	-	-
P ₂₁ C	-	8,424	9,17
1_down_down_Cr	-	111,625	1,30

Ο υπολογισμός της μέτρησης του εσωτερικού ιξώδους του πολυμερούς PS₁₅ και νανοσωματιδίου P₂₁B δεν ήταν εφικτός διότι η ποσότητα των δειγμάτων ήταν ανεπαρκής για τη μέθοδο. Επιπλέον, στον πίνακα 23 δεν αναγράφεται τιμή ιξωδομετρικού μοριακού βάρους, καθώς η τιμή υπολογίζεται από τις μετρήσεις της πρόδρομης γραμμικής αλυσίδας. Ύστερα από τον σχηματισμό του νανοσωματιδίου, η υδροδυναμική ακτίνα έχει μειωθεί αρκετά, ελαττώνοντας τις εσωτερικές τριβές, και η τιμή του μοριακού βάρους θα εμφανίζεται αρκετά μειωμένη.

Συγκρίνοντας τις τιμές εσωτερικού ιξώδους των γραμμικών πρόδρομων πολυμερών και των νανοσωματιδίων στην ίδια συγκέντρωση διαλύματος φαίνεται η απότομη μείωση του ιξώδους, γεγονός αναμενόμενο δεδομένου ότι τα μακρομόρια πλέον καταλαμβάνουν πολύ λιγότερο χώρο στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η τιμή εσωτερικού ιξώδους του γραμμικού πολυμερούς P₂₁ ισούται με $[\eta]=45.24 \text{ mL/mg}$ ενώ οι τιμές των δικτύων P₂₁A και P₂₁C έχουν μειωθεί στις τιμές 18.17 mL/mg και 8.42 mL/mg αντίστοιχα. Αντίστοιχα, στο γραμμικό πολυμερές 1_down_down η τιμή του εσωτερικού ιξώδους ισούται με $[\eta]=237.34 \text{ mL/mg}$ και ύστερα από την ενδομοριακή δικτύωσή του η τιμή ισούται με $[\eta]=111.62 \text{ mL/mg}$.

Η σταθερά Huggins, k_H , περιγράφει την αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων στο διάλυμα και της ποιότητας του διαλύτη. Συνεπώς, αναμένεται κατά τη δικτύωση της πολυμερικής αλυσίδας να διαφοροποιείται και η τιμή της σταθεράς. Συγκεκριμένα, κατά τη δικτύωση οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς είναι εντονότερες συγκριτικά με τις αλληλεπιδράσεις σε μια γραμμική αλυσίδα, λόγω ότι η αλυσίδα έχει ενωθεί σε αρκετά σημεία, έτσι η δομή του σωματιδίου είναι πιο συμπαγής άρα μειώνεται η ευκαμψία της αλυσίδας. Κατά συνέπεια, η τιμή της k_H αυξάνεται, όπως και πράγματι διαπιστώθηκε. Η τιμή της k_H για το πολυμερές P₂₁ ισούται με 0.09 και στα διαλύματα των νανοσωματιδίων P₂₁A και P₂₁C έχει την τιμή 2.5 και 9.17 αντίστοιχα. Στο πολυμερές 1_down_down η τιμή της k_H ισούται με 0.30 και ύστερα από τη δικτύωση η τιμή της ισούται με 1.30. Η υπερβολική αύξηση της τιμής, κυρίως όσον αφορά την τιμή 9.17, οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των γραμμικών πολυμερών και των νανοσωματιδίων ήταν ίσες.

Συνεπώς, για δεδομένη συγκέντρωση το δικτυωμένο πολυμερές καταλαμβάνει μικρότερο όγκο στο διάλυμα και ο χρόνος ροής του διαλύματος στον τριχοειδή σωλήνα είναι κοντά στο χρόνο ροής του καθαρού διαλύτη, κάτι που οδηγεί σε μη αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για το δείγμα. Πιο αξιόπιστες μετρήσεις θα λαμβάνονταν εάν οι μετρήσεις των δικτύων γίνονταν με υψηλότερες συγκεντρώσεις δειγμάτων, ώστε οι χρόνοι ροής του διαλύματος και του καθαρού διαλύτη να μην είναι κοντά ούτως ώστε να υπάρχει και διαφορά στην τιμή του ιξώδους.

Τέλος, είναι διακριτή η γραμμική σχέση που έχει το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος με το εσωτερικό ιξώδες καθώς στα διαλύματα των γραμμικών πολυμερών όσο μειώνεται το μοριακό βάρος μειώνεται και η τιμή του ιξώδους.

3.7 Δυναμική σκέδαση φωτός

Το πρώτο δίκτυο που συντέθηκε ήταν το $P_{21}A$. Ως πολικός διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) καθώς ως ισχυρά πολικός διαλύτης, χρειάστηκε λίγη ποσότητα για να διαλυθεί το πρόδρομο γραμμικό συμπολυμερές. Επιπλέον, είναι αναμίξιμο με το τολουόλιο και η ποσότητα πολικού διαλύτη κατά τη δικτύωση θα είναι αρκετά μικρή. Ωστόσο, οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός έδειξαν ότι το μέγιστο της κορυφής του δικτύου να είναι πολύ κοντά με το μέγιστο του γραμμικού συμπολυμερούς. Το σημείο ζέσης του διμεθυλοφορμαμιδίου είναι υψηλότερο από το σημείο ζέσης του τολουολίου ($T_{b,DMF}=153^{\circ}C$, $T_{b,TOL}= 110.6^{\circ}C$), οπότε κατά την απομάκρυνση του διαλύτη πρώτα απομακρύνεται ποσότητα του μη πολικού διαλύτη. Συνεπώς, είναι πιθανό να δημιουργηθεί τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του πολικού διαλύτη με αποτέλεσμα τα ιοντικά δίπολα που συμμετείχαν σε ενδομοριακό δεσμό να απομακρυνθούν, και ύστερα να επανενωθούν σχηματίζοντας διαμοριακό δεσμό εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης του διαλύματος. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε πολικός διαλύτης με χαμηλότερο σημείο ζέσης, το τετραϋδροφουράνιο ($T_{b,THF}=66^{\circ}C$).

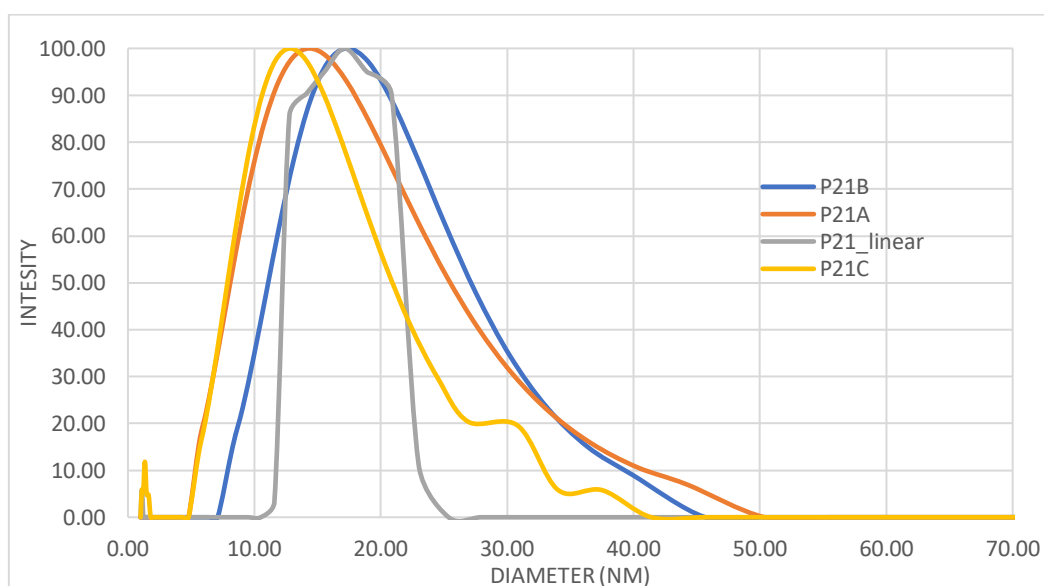
Όπως φαίνεται από τον πίνακα 24 όπου είναι συγκεντρωτικά τα δεδομένα των διαγραμμάτων των εικόνων 49 και 50, η δυναμική σκέδαση παρέχει σε πολύ

σύντομο χρονικό διάστημα πληροφορίες για το μέγεθος, την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων και το συντελεστή διάχυσης.

Όλες οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης πραγματοποιήθηκαν με διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.

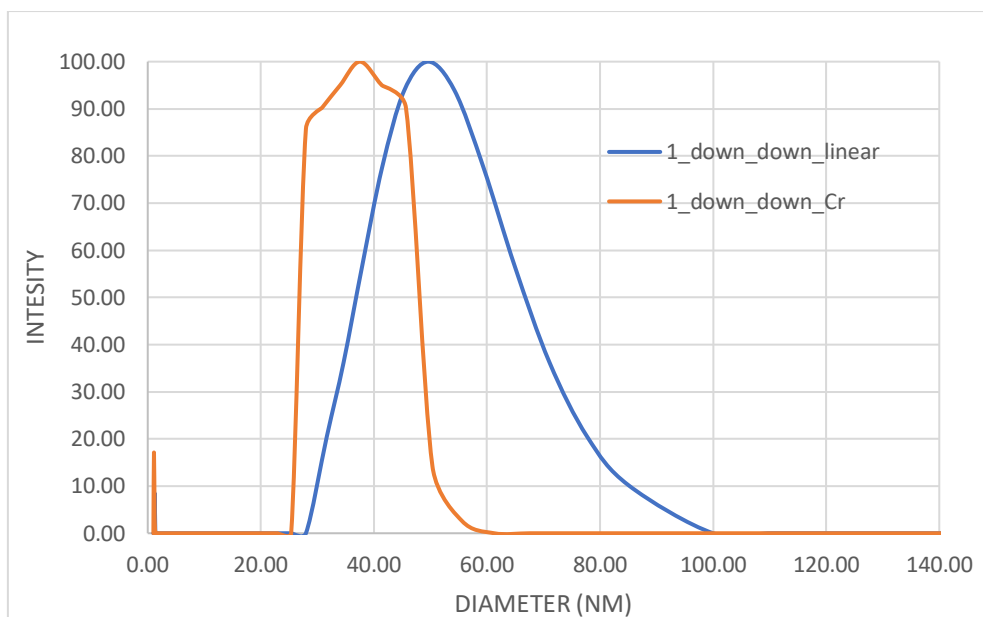
Πίνακας 24. Συνοπτικός πίνακας χαρακτηριστικών γραμμικών πολυμερών και νανοσωματιδίων.

Δείγμα	R _H (nm)	D _o (cm ² /s)	k _d (mL/mg)	PDI	[η]	1,3-PS (×10 ⁻⁴ mol)	4VP (×10 ⁻⁸ mol)	t (h)	C _{δίκτυωσης} (mg/mL)
P ₂₁	7,72	5,38×10 ⁻⁷	280,1	0,13	45,24	-	-	-	-
P ₂₁ A	6,85	5,71×10 ⁻⁷	-56,2	0,21	18,17	8,19	5,64	48	0,21
P ₂₁ B	8,25	4,74×10 ⁻⁷	-1518	0,19	-	8,19	5,64	44	0,21
P ₂₁ C	5,67	6,89×10 ⁻⁷	-549	0,28	8,42	12,9	18,88	20	0,2
1_down_down	24,91	1,57×10 ⁻⁷	151.8	0,20	237,34	-	-	-	-
1_down_down_Cr	15,5	2,52×10 ⁻⁷	-32,7	0,43	111,62	6,79	3,02	16	0,15



Εικόνα 49. Συνοπτικό διάγραμμα δυναμικής σκέδασης του πρόδρομου γραμμικού πολυμερούς P₂₁ και των δικτύων που συντέθηκαν σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.

Από τον πίνακα 24 και την εικόνα 49, φαίνεται πως το μέγεθος του δικτυωμένου πολυμερούς έχει μειωθεί, γεγονός που πιστοποιεί την πραγματοποίηση ενδομοριακής δικτύωσης. Φαίνεται επίσης ότι έχει πραγματοποιηθεί και διαμοριακή δικτύωση λόγω ότι η υδροδυναμική ακτίνα του δικτύου $P_{21}B$ ($R_{H,B}=8.25$ nm) είναι υψηλότερη από την υδροδυναμική ακτίνα του γραμμικού πολυμερούς P_{21} ($R_{H,A}=6.85$ nm). Ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ των ιοντικών διπόλων είναι δυναμικός και πιθανώς κατά την απομάκρυνση του διαλύτη, δημιουργήθηκε τοπικά αυξημένη συγκέντρωση του πολικού διαλύτη που επέφερε διάνοιξη των δεσμών και στην συνέχεια επανένωση των διπόλων με ιοντικά δίπολα γειτονικής αλυσίδας. Ο συντελεστής διάχυσης D_0 μειώνεται στις περιπτώσεις που η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνεται και αυξάνεται όταν η υδροδυναμική ακτίνα μειώνεται. Δεδομένου ότι σχετίζεται με την κίνηση των σωματιδίων στο διάλυμα, αναμενόμενο είναι με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων να αυξάνεται και η διάχυση τους σε δεδομένο όγκο διαλύματος. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας που διαπιστώθηκε η μείωση του εσωτερικού ιξώδους επιβεβαιώνουν στο σχηματισμό δικτύου και φαίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας η μείωση του εσωτερικού ιξώδους αυξάνεται. Όσον αφορά την πολυδιασπορά του μεγέθους των σωματιδίων του συστήματος, στο διάλυμα του γραμμικού πολυμερούς P_{21} η κατανομή των αλυσίδων είναι στενή ($PDI=1.13$ από GPC). Στα σχηματιζόμενα δίκτυα υπάρχει μεγαλύτερη ανομοιογένεια με το δίκτυο $P_{21}C$ να έχει την μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών ($PDI=0.286$) από τα υπόλοιπα.



Εικόνα 50. Διάγραμμα δυναμικής σκέδασης για το γραμμικό και το δικτυωμένο πολυμερές 1_down_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.

Το πολυμερές 1_down_down συντέθηκε μέσω ελεύθερου ριζικού πολυμερισμού, οπότε αναμένεται η κατανομή μοριακών βαρών του γραμμικού πολυμερούς να είναι διευρυμένη ($PDI=1.40$ από GPC), όπως και φαίνεται στη δυναμική σκέδαση, υπάρχει διευρυμένη κατανομή μεγεθών των αλυσίδων ($PDI=0.204$). Ύστερα από την ενδομοριακή δικτύωση, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι αρκετά αυξημένη ($PDI=0.43$) συμπεραίνοντας την ύπαρξη πολλών σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους. Ωστόσο, η υδροδυναμική ακτίνα του δικτύου ($R_{H_Cr}=15.5$) έχει μειωθεί συγκριτικά με την ακτίνα του γραμμικού πολυμερούς ($R_H=24.91$) και ο συντελεστής διάχυσης, όπως αναμενόταν, αυξήθηκε και το εσωτερικό ιξώδες μειώθηκε.

Η σταθερά k_D , σχετίζεται από το σύστημα πολυμερούς διαλύτη και θερμοκρασία όπως φαίνεται και από τη σχέση:

$$k_D = 2A_2M - k_f - u_2$$

όπου A_2 είναι ο δεύτερος συντελεστής virial, M το μοριακό βάρος, u_2 είναι ο ειδικός γραμμομοριακός όγκος του πολυμερούς και k_f είναι συντελεστής που σχετίζεται με τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται, και δίνει την εξάρτηση του μοριακού συντελεστή τριβής f του πολυμερούς στο συγκεκριμένο διαλύτη και

Η σταθερά k_D σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων σε ένα διάλυμα. Οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι αρνητικές και τα σωματίδια να έχουν την τάση να συσσωματώνονται είτε μπορεί να είναι θετικές όποτε αναπτύσσονται απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Η τιμή της σταθεράς εξαρτάται επίσης από τη συγκέντρωση του δείγματος, η οποία μεταβάλλει και τον συντελεστή διάχυσης. Όταν στο διάλυμα το σωματίδια έχουν δικτυωθεί, οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς υπερσχύουν από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Η σταθερά k_D αναμένεται να μειώνεται σε αυτά τα συστήματα, συγκριτικά με τα αντίστοιχα διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων που ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη, όπως και φαίνεται στον πίνακα 24 ύστερα από τη δικτύωση η σταθερά μειώνεται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η ενδομοριακή δικτύωση αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους. Στην αρχή, στόχος ήταν η σύνθεση γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού μέσω ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού. Πρώτα, με ριζικό πολυμερισμό μέσω νιτροξειδικών ριζών (NMP) και ύστερα με ριζικό πολυμερισμό αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας με προσθήκη και απόσταση (RAFT) έγινε η σύνθεση, όπου και τελικά επιλέχθηκε ο πολυμερισμός RAFT εξαιτίας των μεγαλύτερων μοριακών βαρών που ελήφθησαν. Πιο κοντά στο μοριακό βάρος στόχο συντέθηκαν πολυμερή μέσω RAFT πολυμερισμού, καθώς η χαμηλότερη θερμοκρασία και η όχι τόσο μεγάλη αύξηση του ιξώδους κατά τον πολυμερισμό επέτρεψαν στη διάδοση του πολυμερισμού να συνεχιστεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, χωρίς ιδιαίτερες επιπτώσεις στην κατανομή μοριακών βαρών συγκριτικά με τον NMP πολυμερισμό. Έπειτα για μεγαλύτερη αύξηση του μοριακού βάρους συντέθηκαν πολυμερή με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό. Το πρόβλημα που συνοδεύει τον ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό, οι μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών περιορίστηκε, μέσω διαδοχικών κλασματοποιήσεων των αρχικών πολυμερικών δειγμάτων.

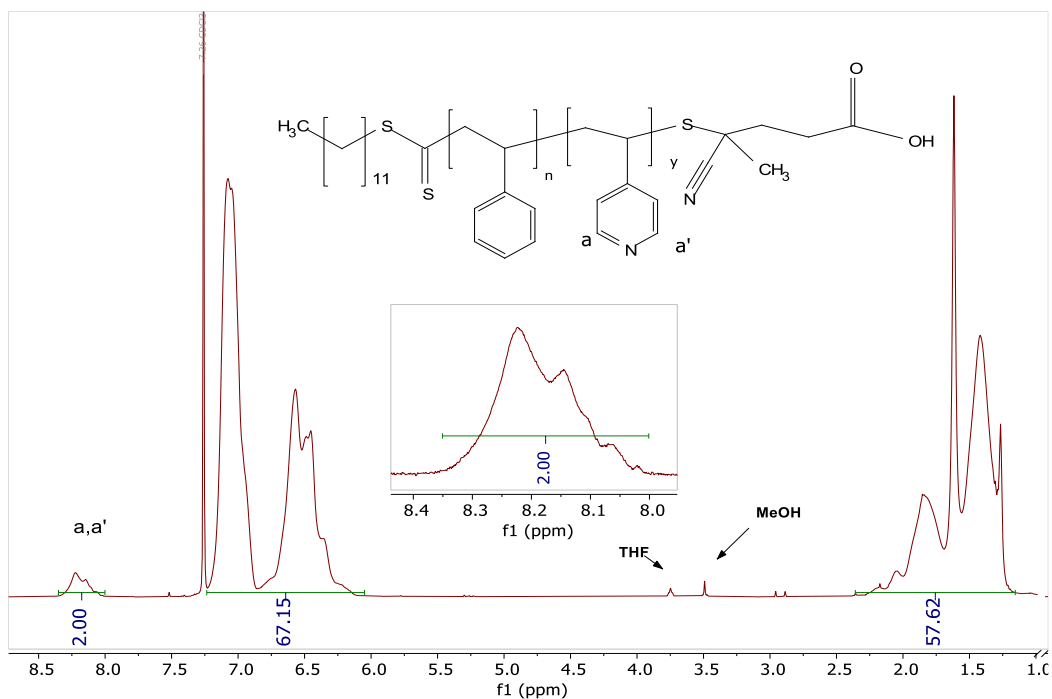
Ύστερα, από τα πολυμερικά δείγματα που συντέθηκαν με RAFT πολυμερισμό, επιλέχθηκαν εκείνα με την μικρότερη αναλογία mol του μονομερούς 4-βινυλοπυριδίνη, ενώ από τα δείγματα που συντέθηκαν με ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό, επιλέχθηκαν εκείνα όπου η κατανομή μοριακών βαρών ήταν αρκετά στενή και η ποσότητα του δείγματος επαρκής, ώστε να πραγματοποιηθεί η εισαγωγή μονάδων του σταυροσυνδέτη 1,3-προπανοσουλτόνη. Τελικός στόχος ήταν η δημιουργία νανοσωματιδίων μονής αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής ενδομοριακής δικτύωσης. Πράγματι, από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός και από τη μελέτη του εσωτερικού ιξώδους μέσω ιξωδομετρίας διαπιστώθηκε ότι οι αλυσίδες πραγματοποίησαν ενδομοριακή δικτύωση η όποια είναι αντιστρεπτή καθώς ο δεσμός δικτύωσης είναι ιοντικός. Κατά συνέπεια, σε πολικό περιβάλλον συναντώνται γραμμικές

αλυσίδες ενώ σε μη πολικό περιβάλλον -κατόπιν υψηλής αραίωσης προς αποφυγή διαμοριακών αλληλεπιδράσεων- συναντώνται νανοσωματίδια μονής αλυσίδας πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους.

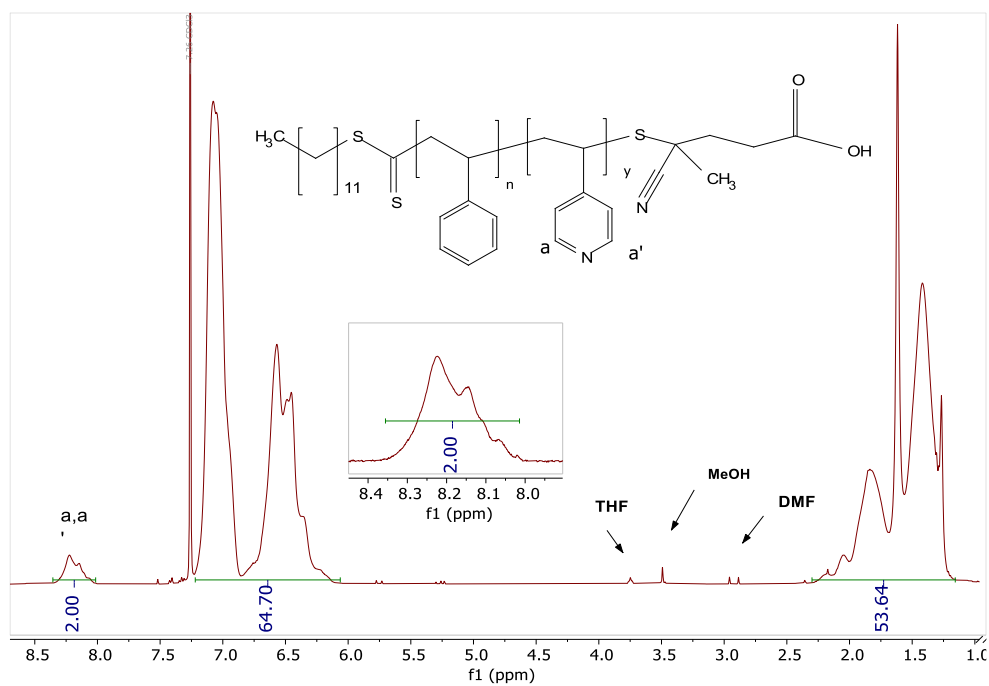
Μελλοντικοί στόχοι είναι η επίτευξη σύνθεσης γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους της τάξεως 10^6 g/mol μέσω ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού, η δικτύωση να πραγματοποιείται αποκλειστικά ενδομοριακά και να εξαλειφθούν διαμοριακοί δεσμοί, και η αντιστρεπτή ενδομοριακή δικτύωση να πραγματοποιηθεί και με άλλο είδος δεσμού (π.χ. με ομοιοπολικό δεσμό).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

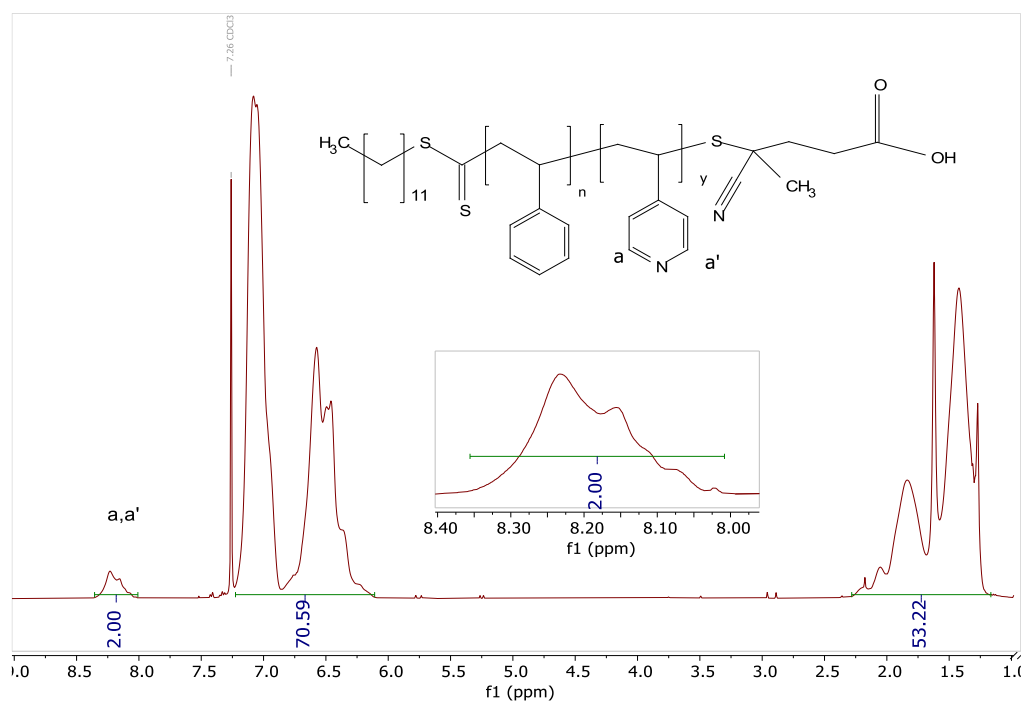
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 (^1H -NMR)



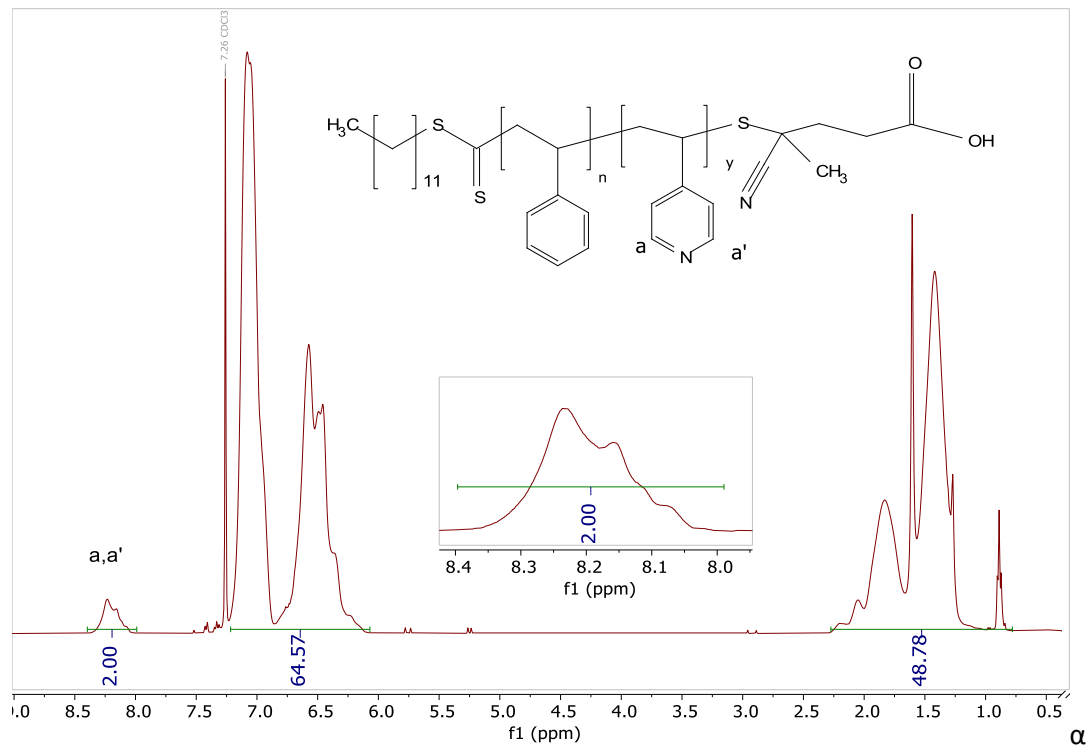
Εικόνα 51. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS₄VP₃ σε διαλύτη CDCl₃ στους 25°C.



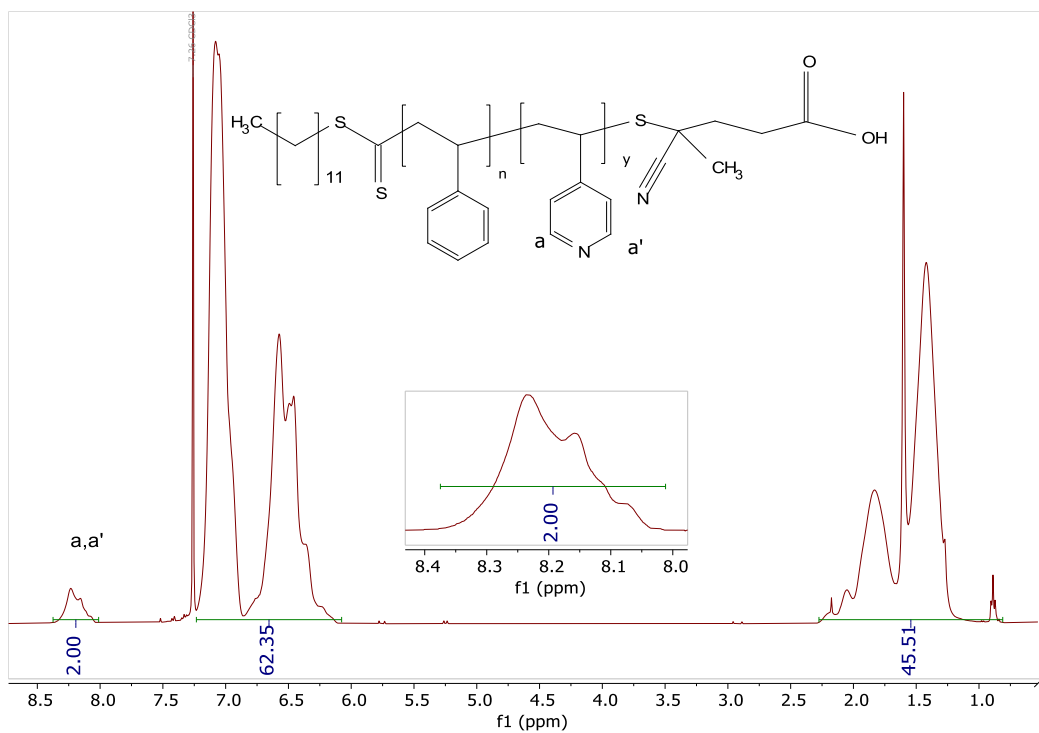
Εικόνα 52. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS₄VP₄ σε διαλύτη CDCl₃ στους 25°C.



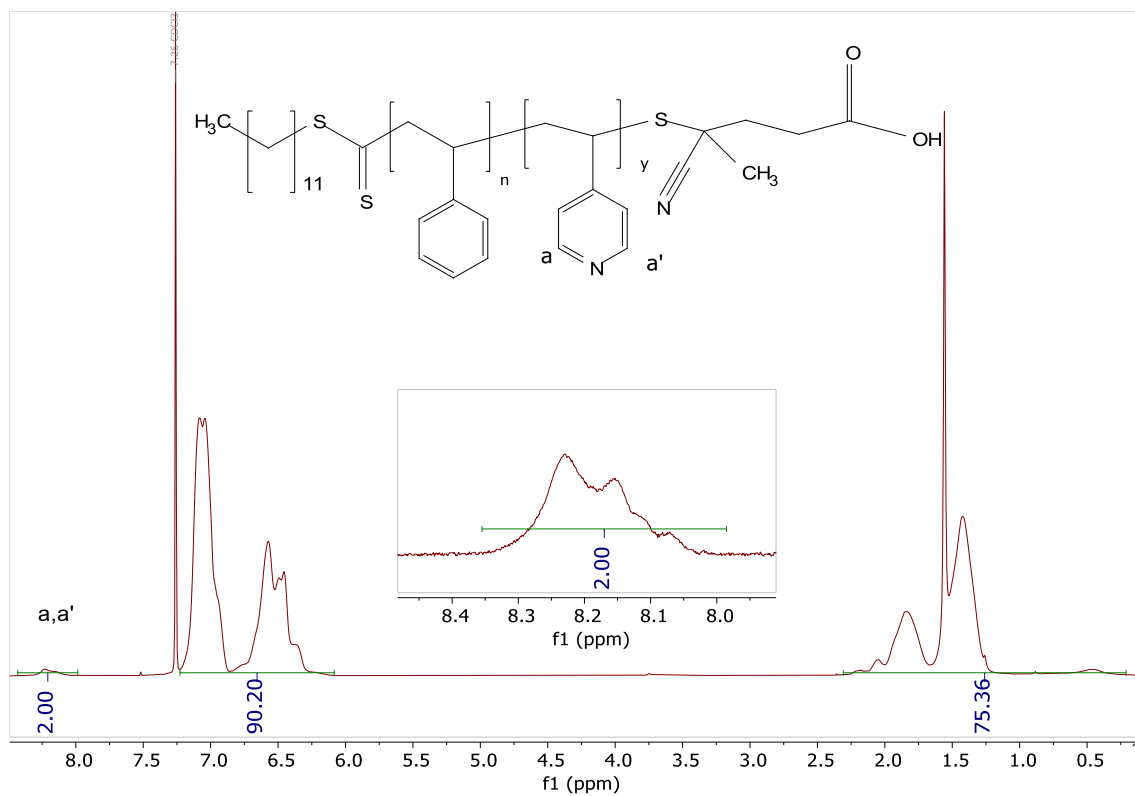
Εικόνα 53. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS₄VP₅ σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.



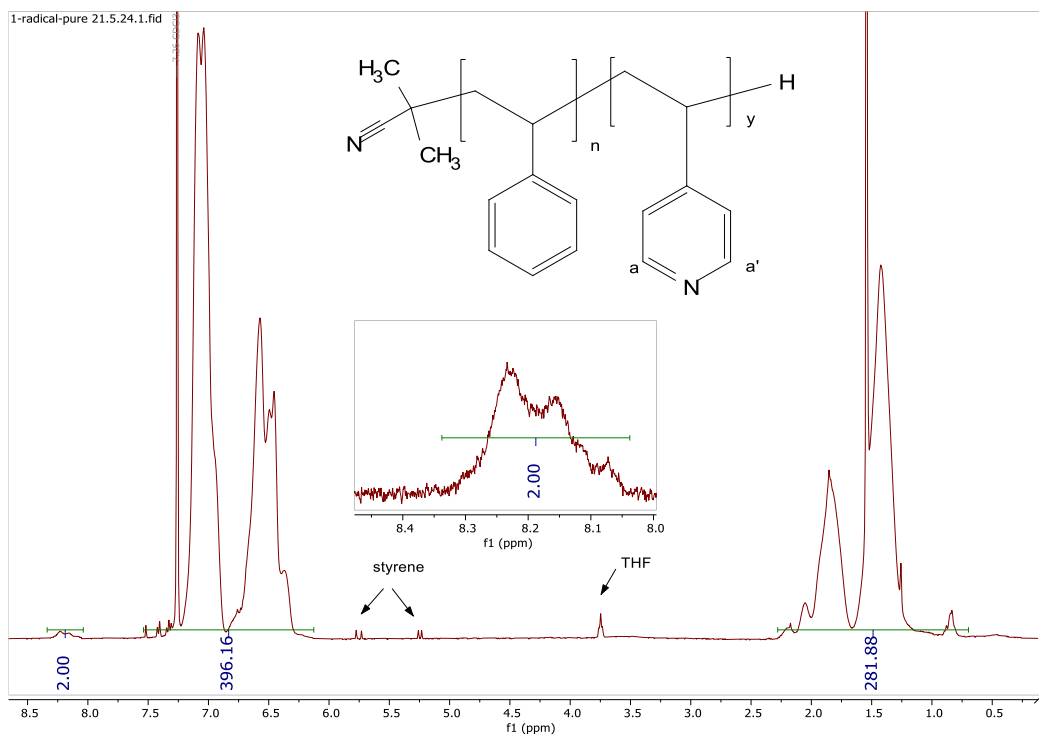
Εικόνα 54. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS₄VP₆ σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C.



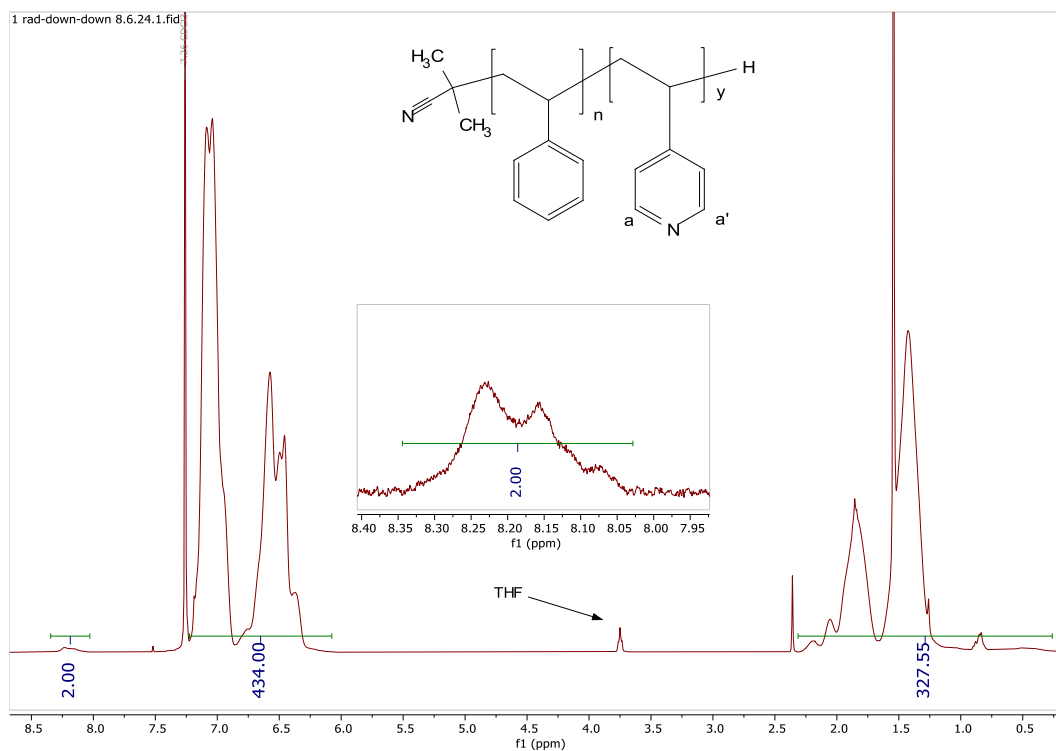
Εικόνα 55. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PS4VP7 σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .



Εικόνα 56. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς P21 σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

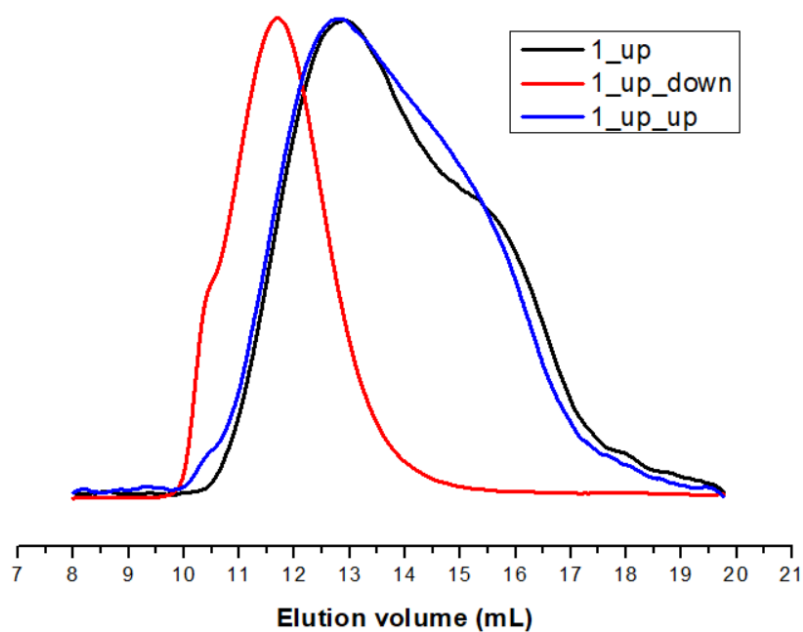


Εικόνα 57. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

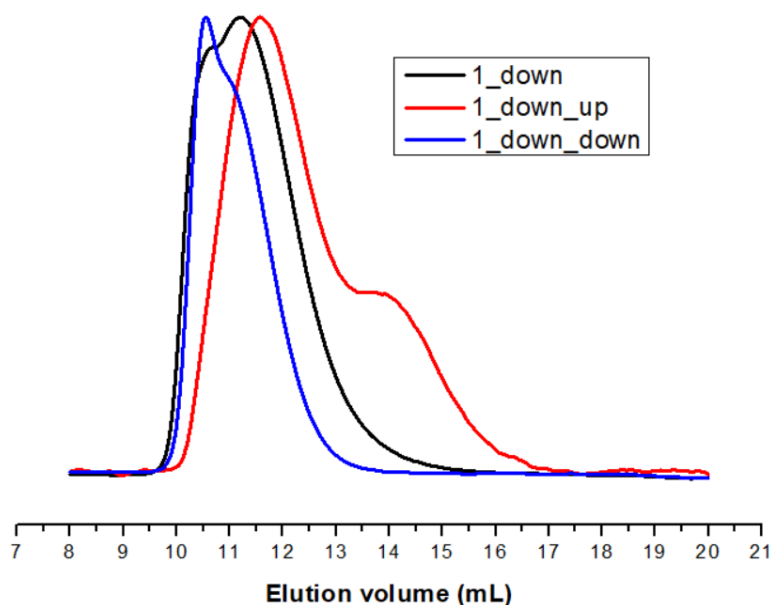


Εικόνα 58. ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς 1_down_down σε διαλύτη CDCl_3 στους 25°C .

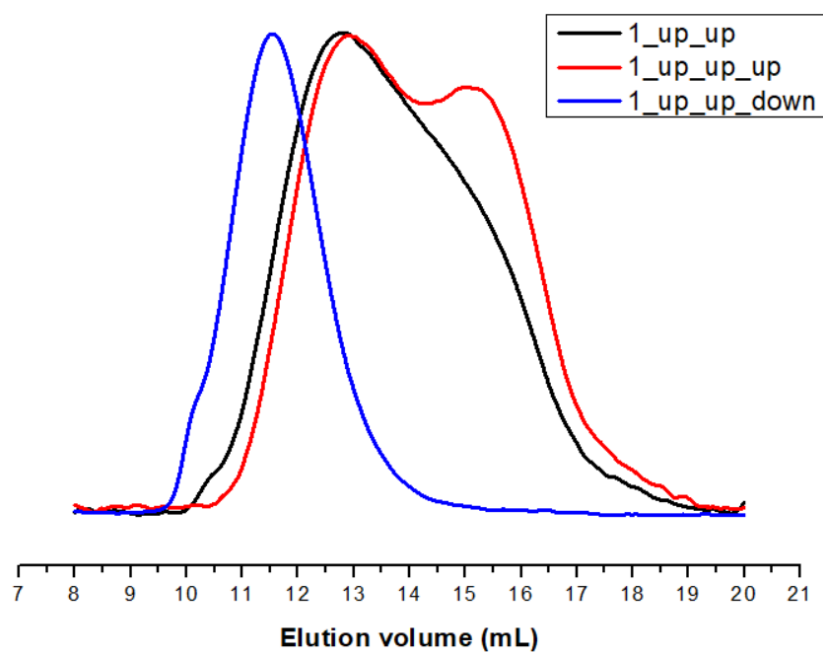
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 (GPC)



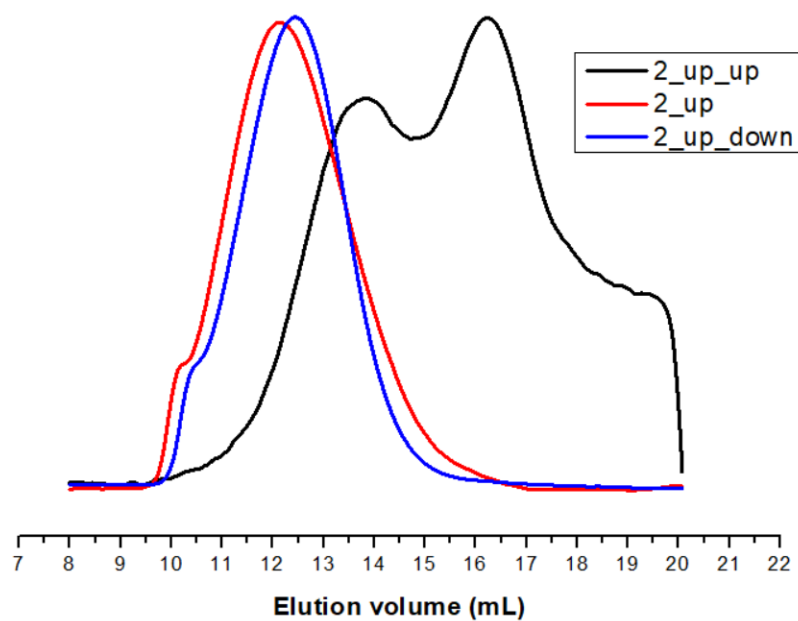
Εικόνα 59.Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



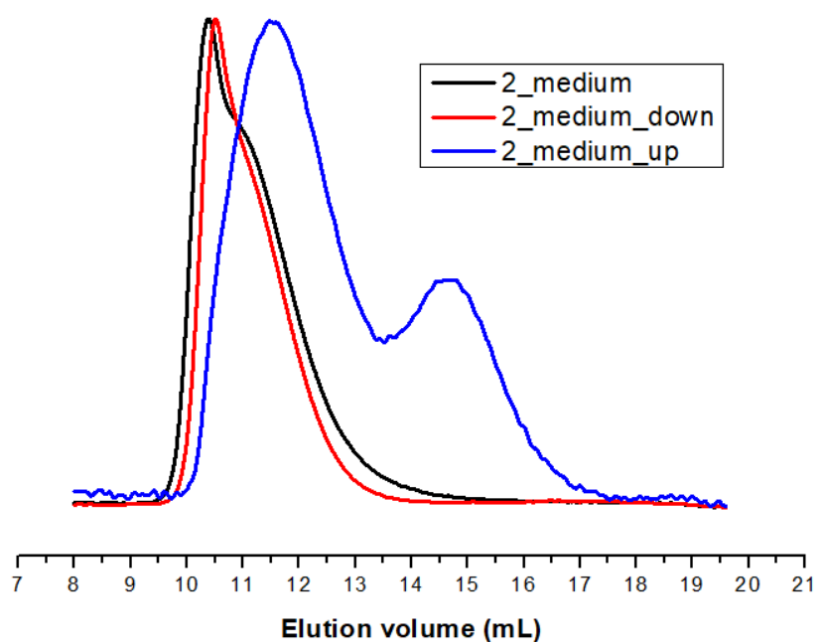
Εικόνα 60. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



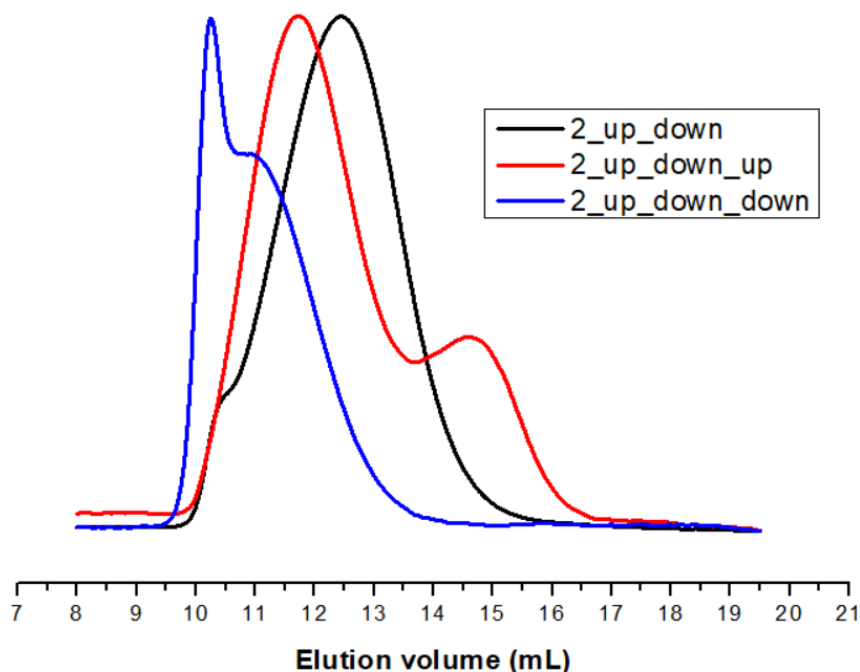
Εικόνα 61. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



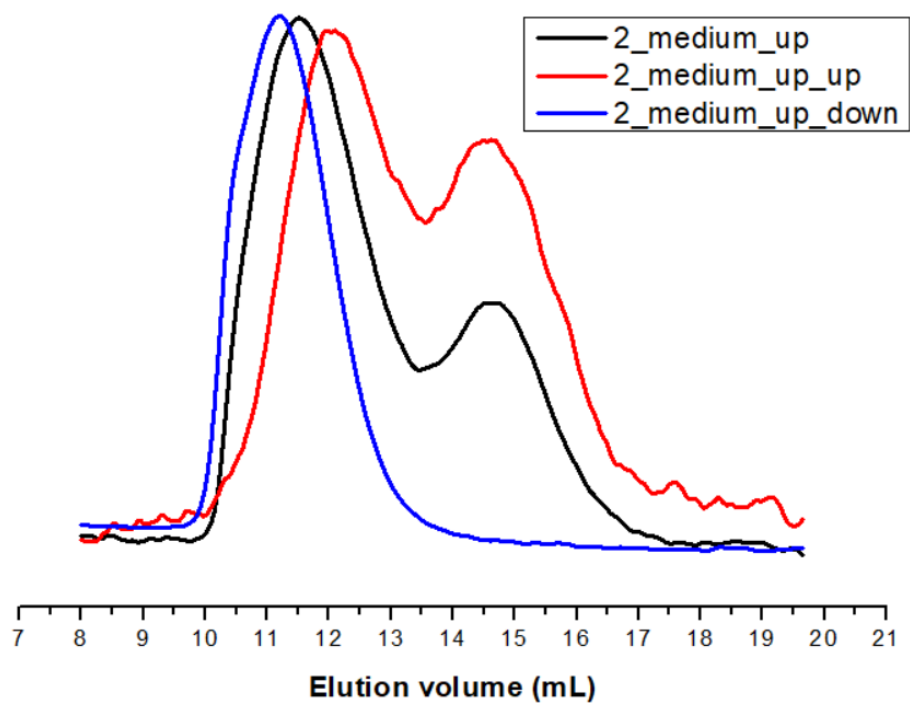
Εικόνα 62. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.



Εικόνα 63. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

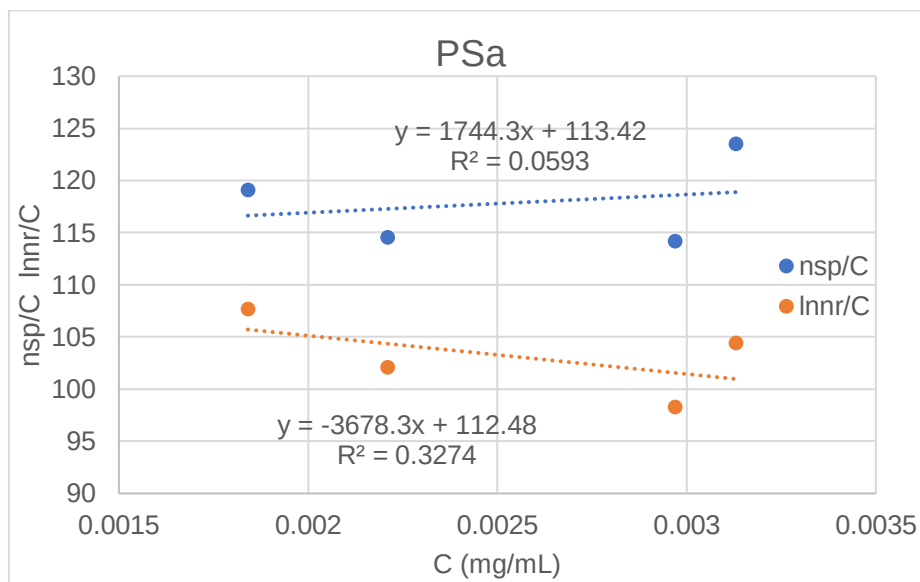


Εικόνα 64. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

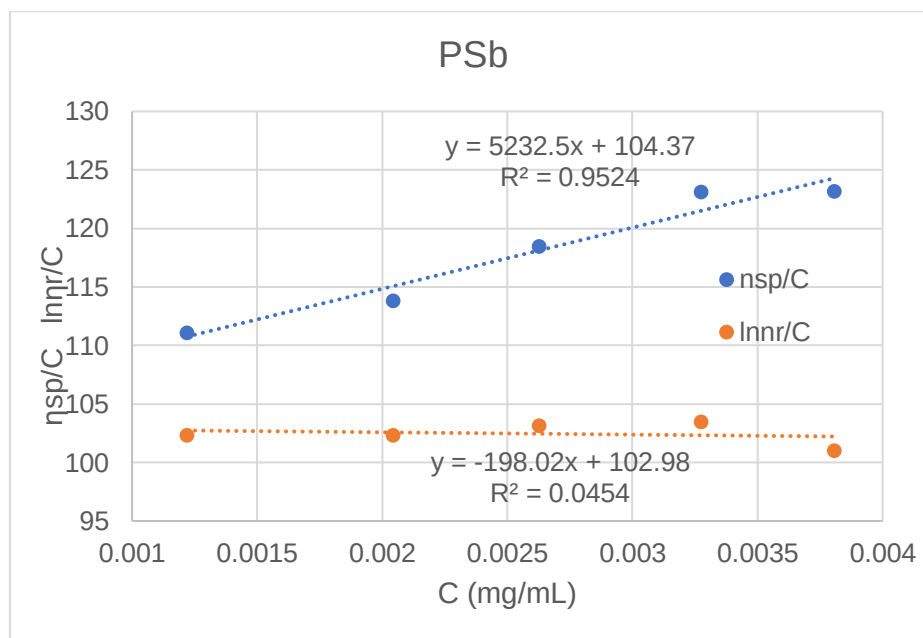


Εικόνα 65. Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών κλασμάτων στατιστικού πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε GPC με φέρων διαλύτη DMF και βαθμονόμηση με πρότυπα δείγματα PS.

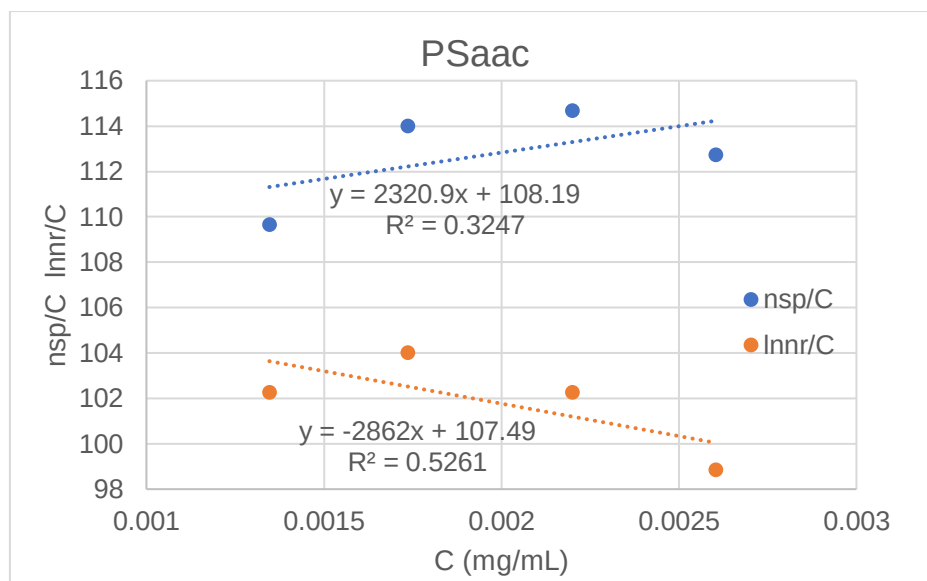
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 (ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ)



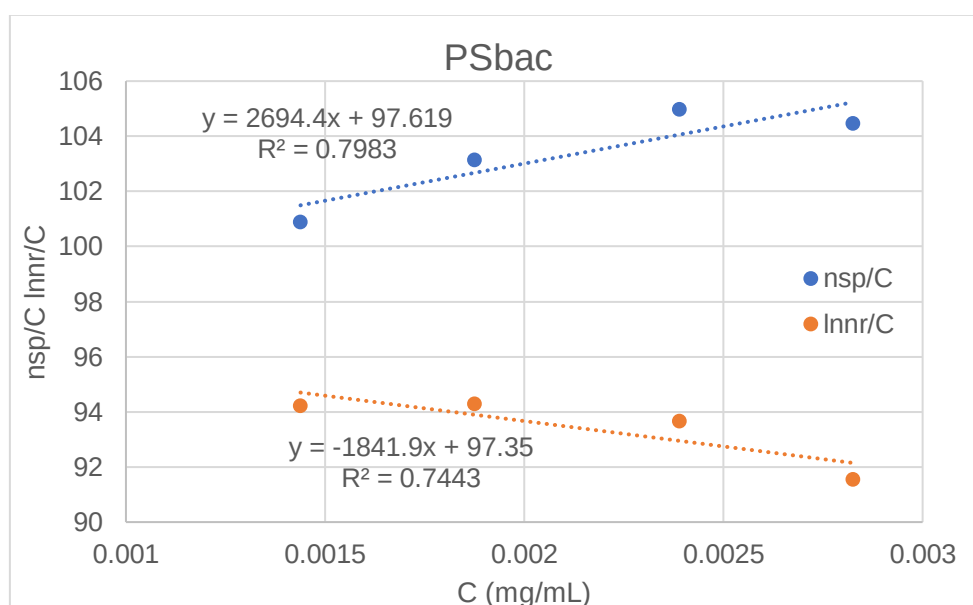
Διάγραμμα 1. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSa σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



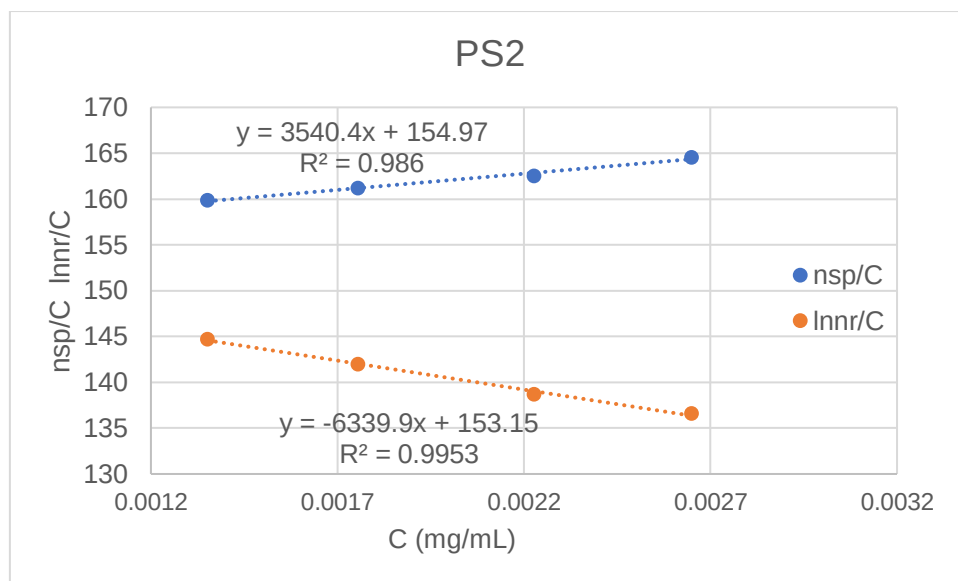
Διάγραμμα 2. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSb σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C



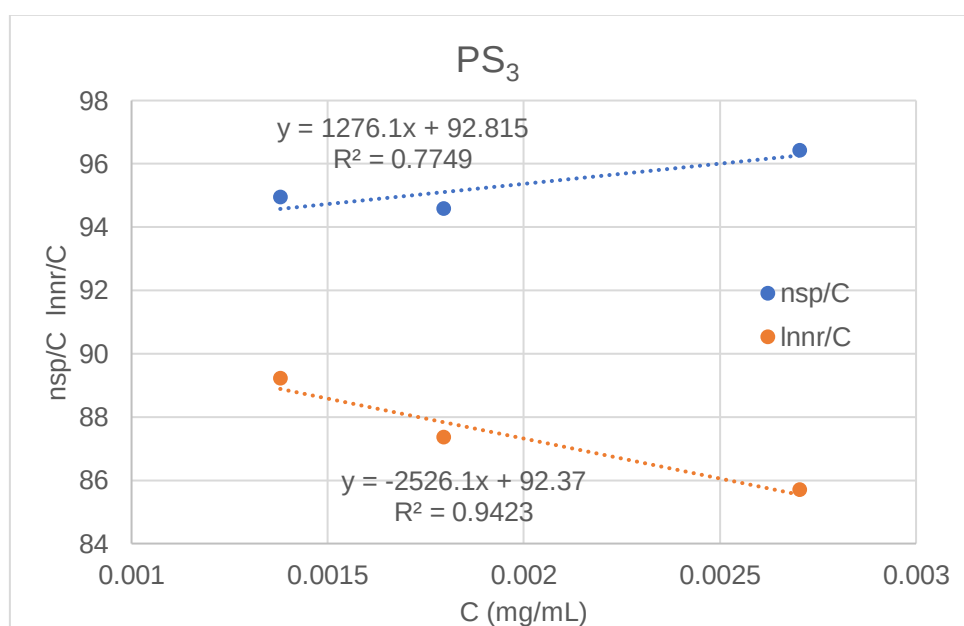
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSaac σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



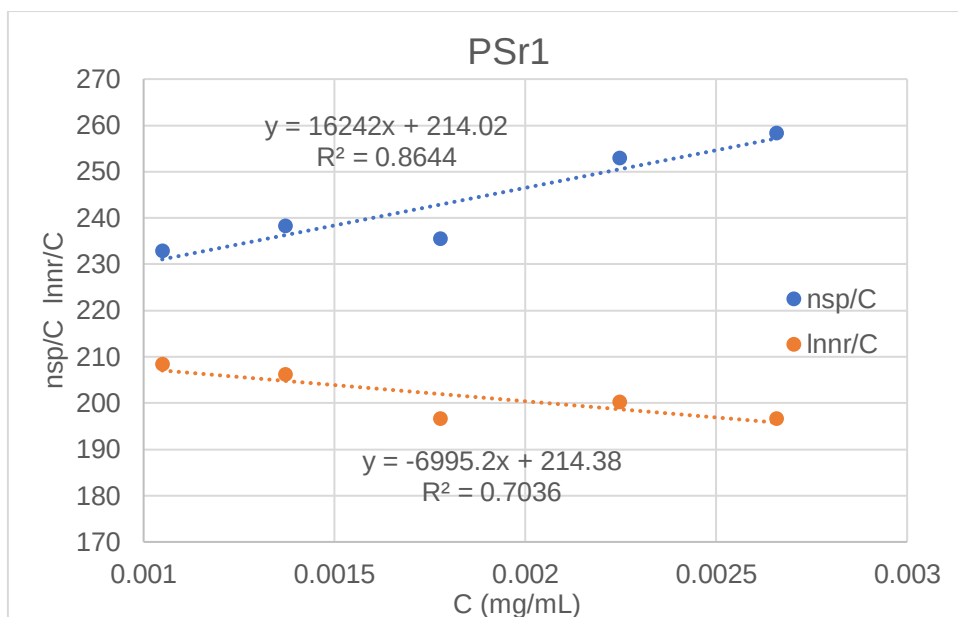
Διάγραμμα 4. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PSbac σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



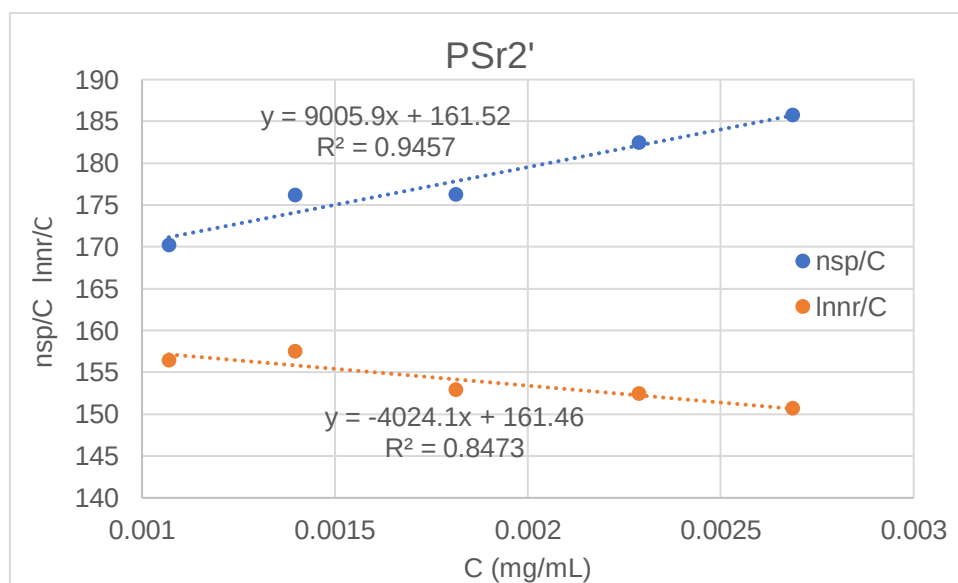
Διάγραμμα 5. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS₂ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



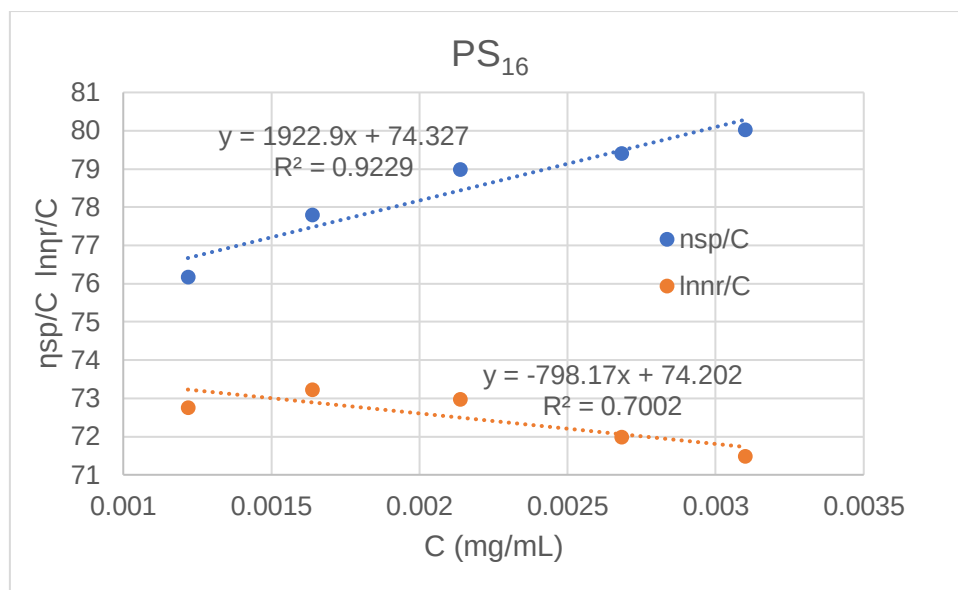
Διάγραμμα 6. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS₃ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



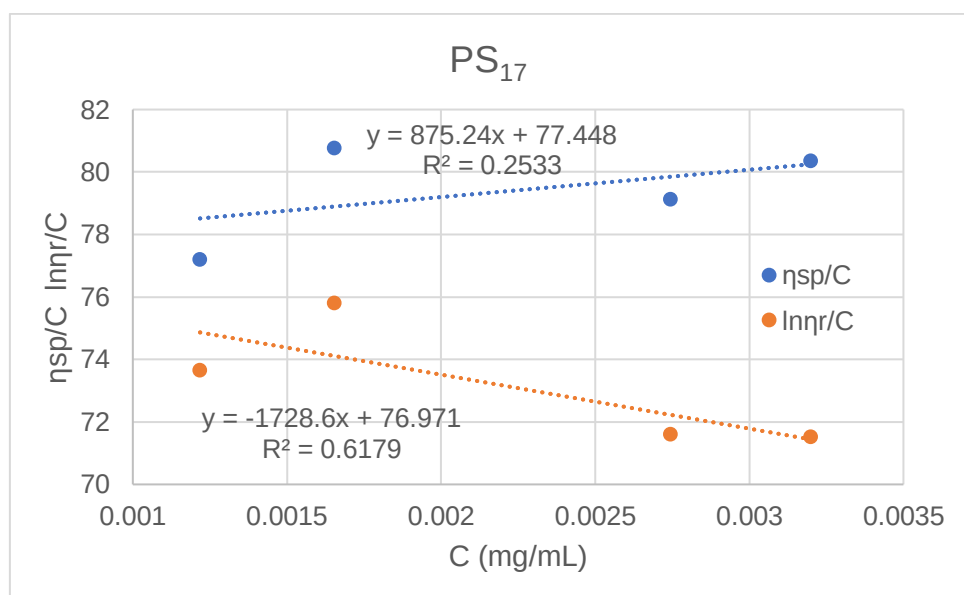
Διάγραμμα 7. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{r1} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



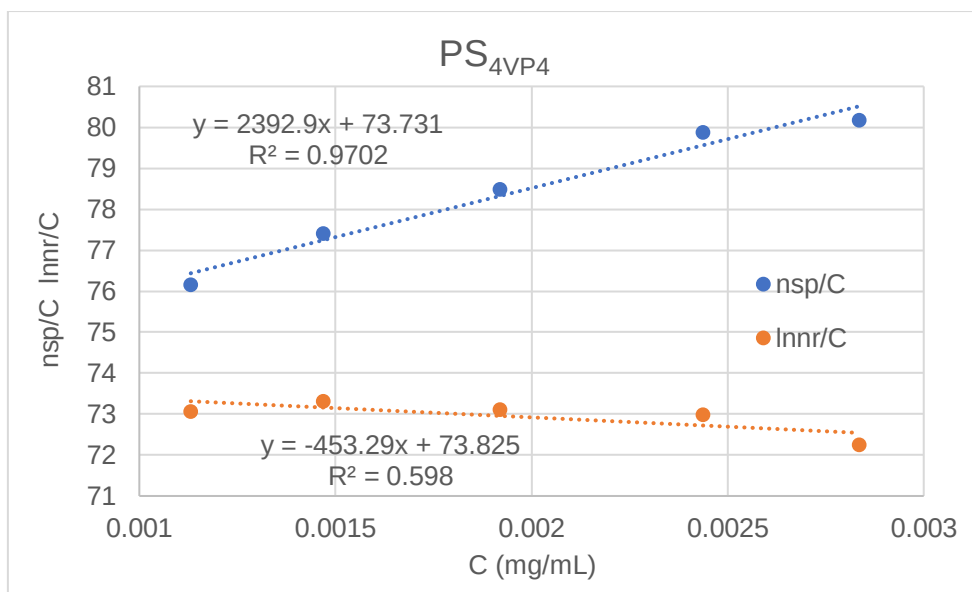
Διάγραμμα 8. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς $PS_{r2'}$ σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



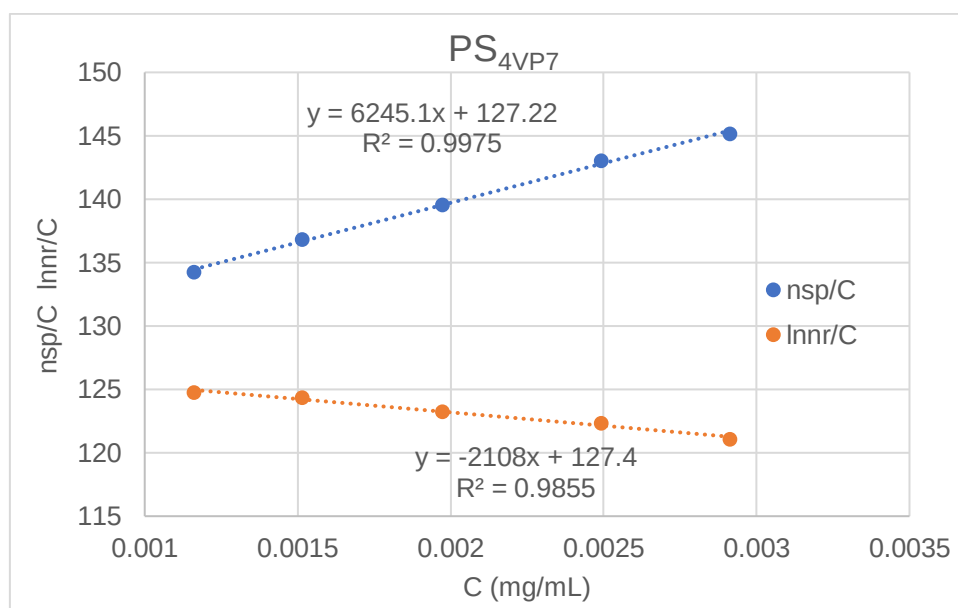
Διάγραμμα 9. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{16} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



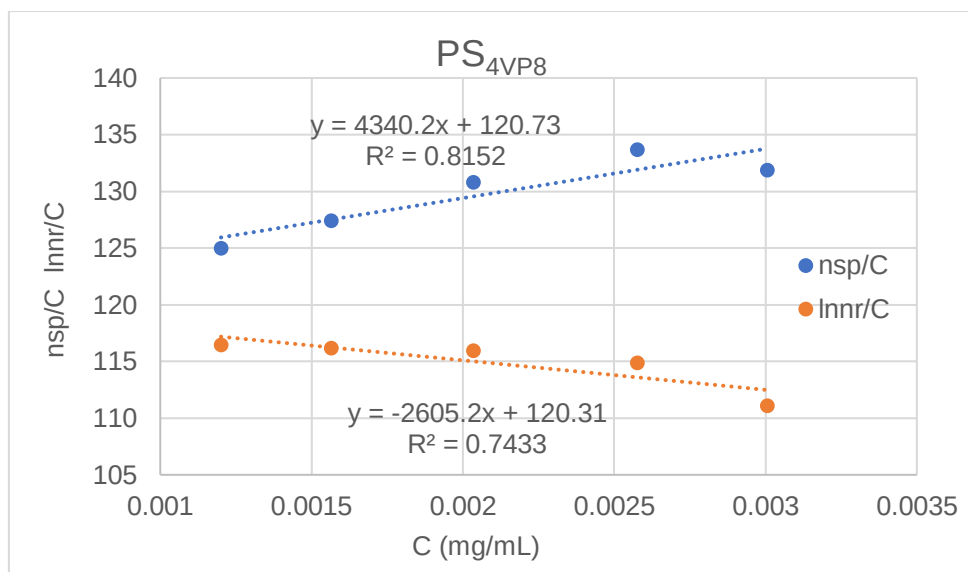
Διάγραμμα 10. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{17} σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



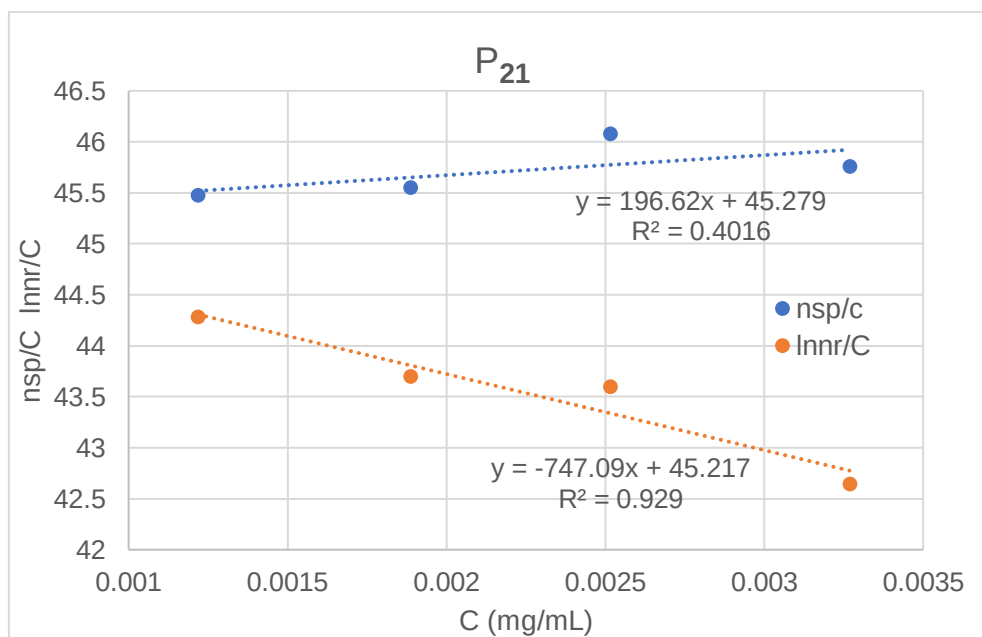
Διάγραμμα 11. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{4VP4} σε διαλύτη τολουόλιο στους $25^{\circ}C$.



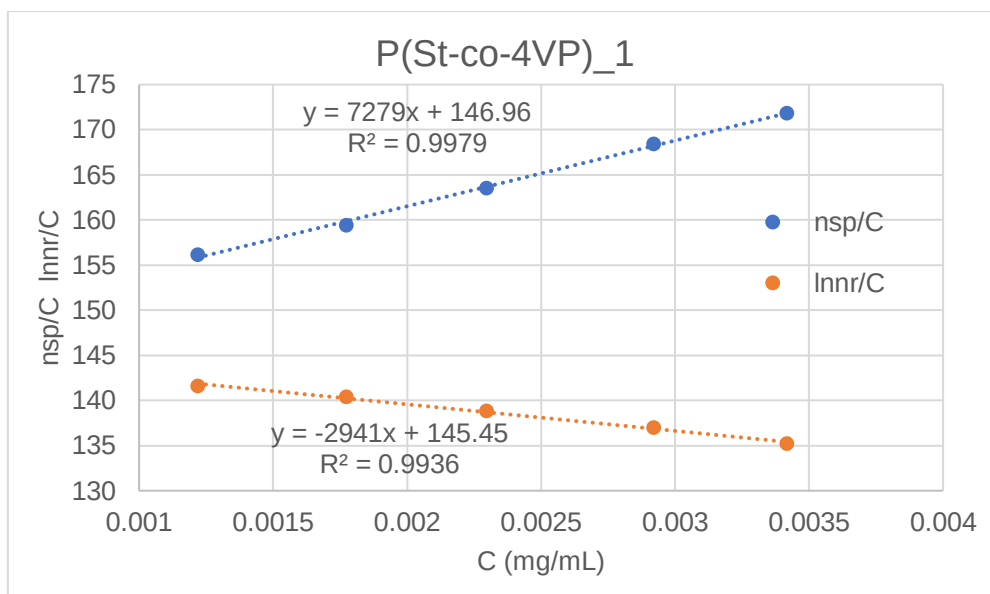
Διάγραμμα 12. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{4VP7} σε διαλύτη τολουόλιο στους $25^{\circ}C$.



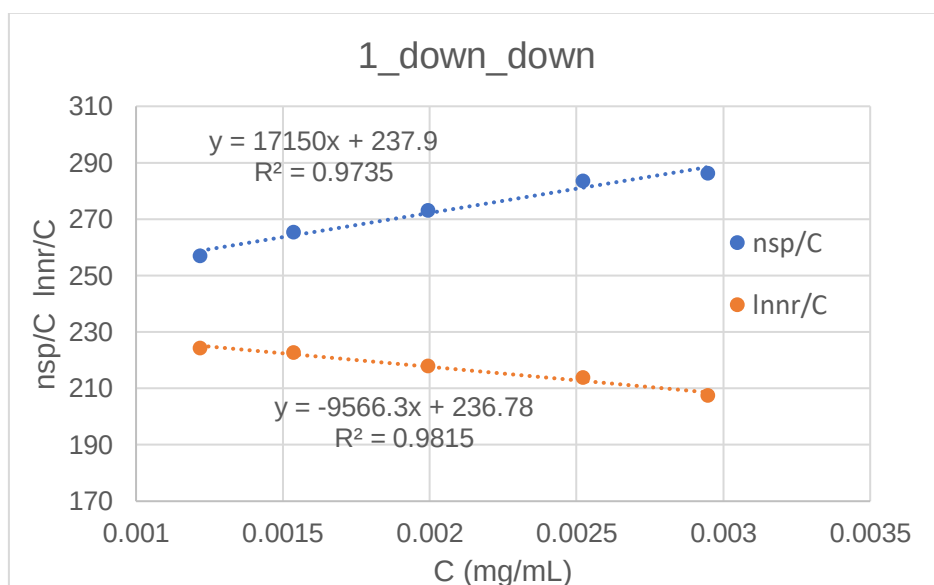
Διάγραμμα 13. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{4VP8} σε διαλύτη τολουόλιο στους $25^\circ C$.



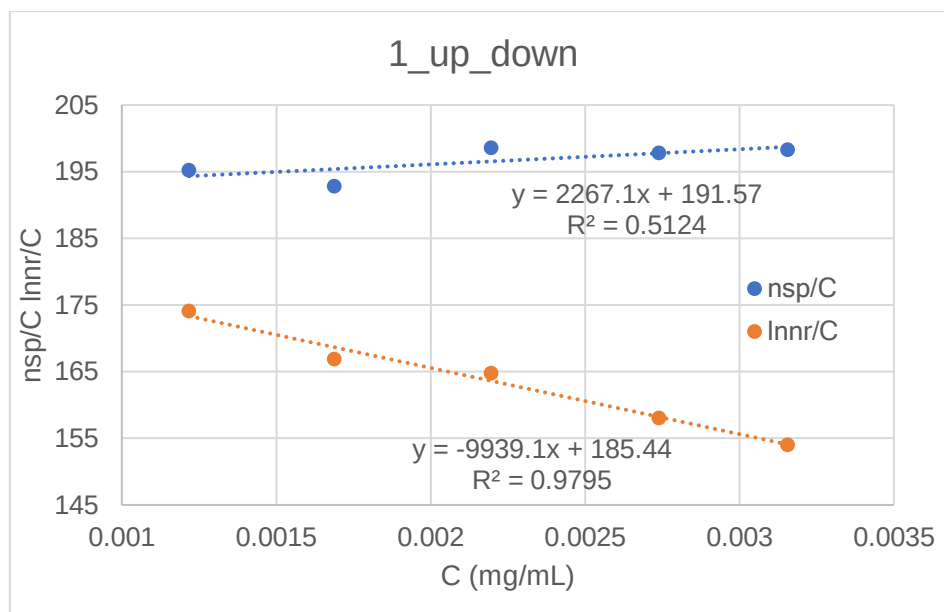
Διάγραμμα 14. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς PS_{21} σε διαλύτη τολουόλιο στους $25^\circ C$.



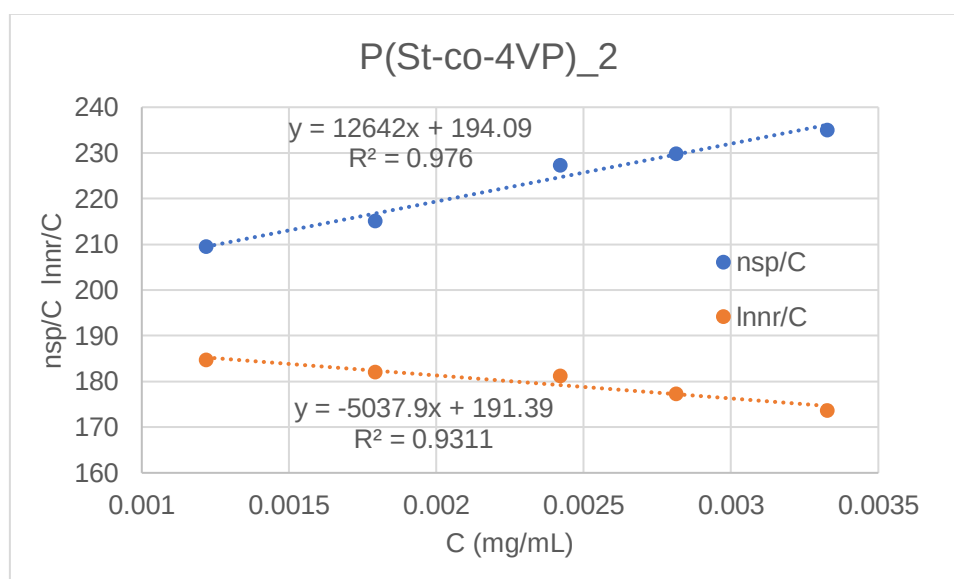
Διάγραμμα 15. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς P(St-co-4VP)_1 σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



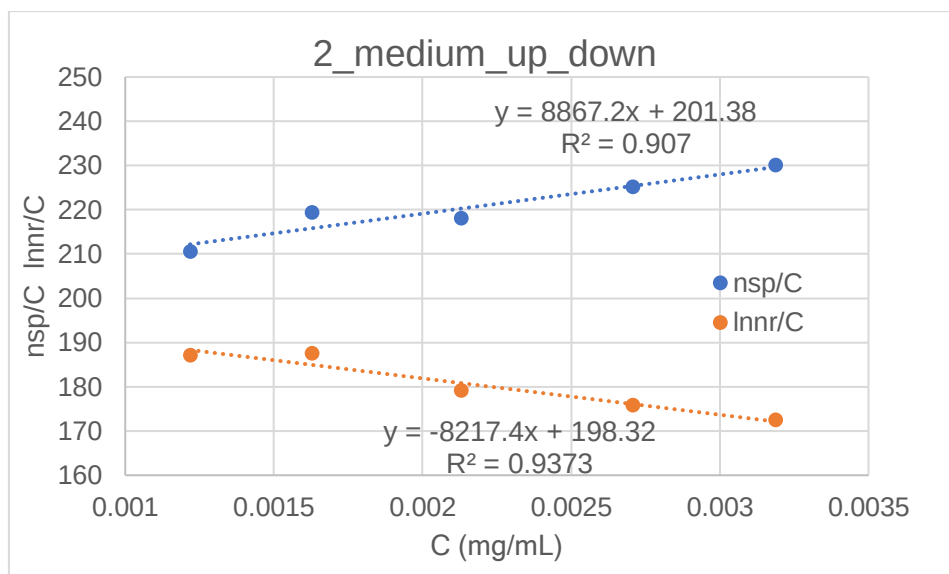
Διάγραμμα 16. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 1_down_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



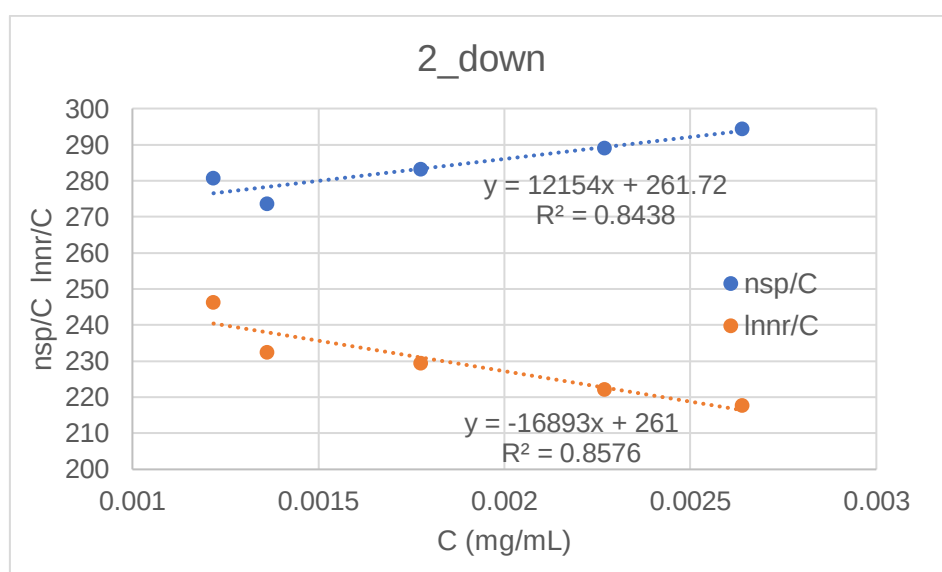
Διάγραμμα 17. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 1_up_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



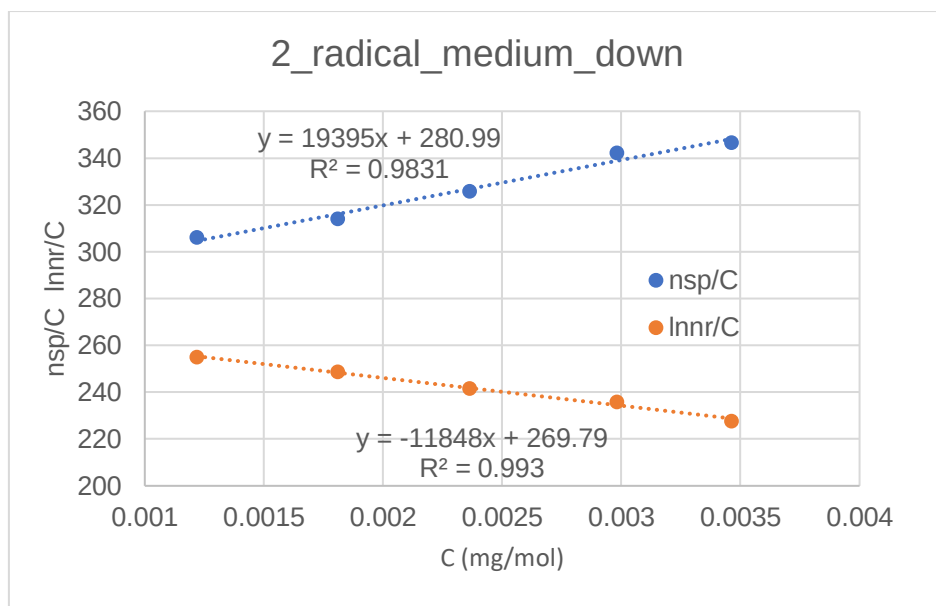
Διάγραμμα 18. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς P(St-co-4VP)_2 σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



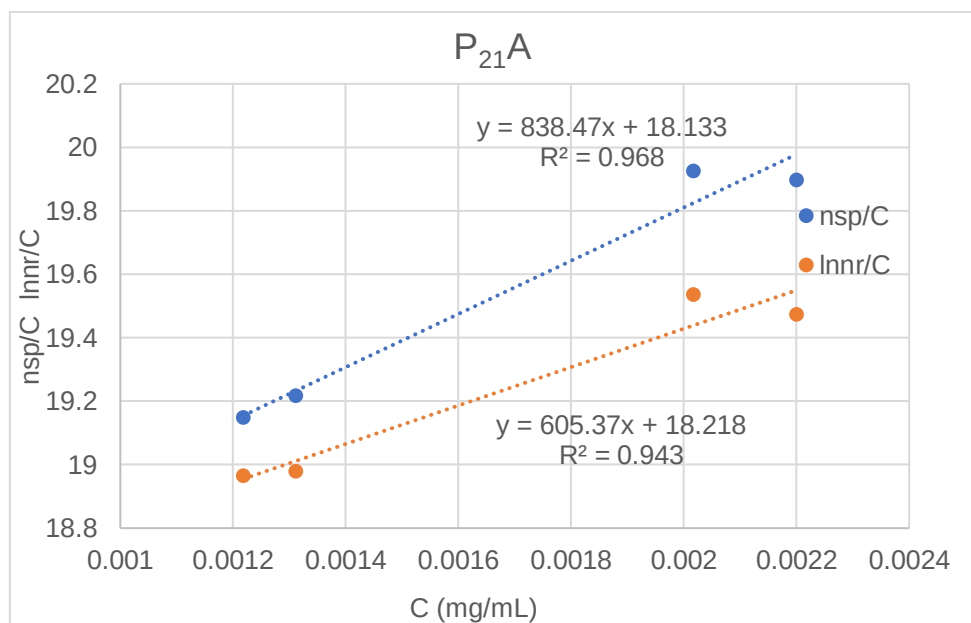
Διάγραμμα 19. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_medium_up_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



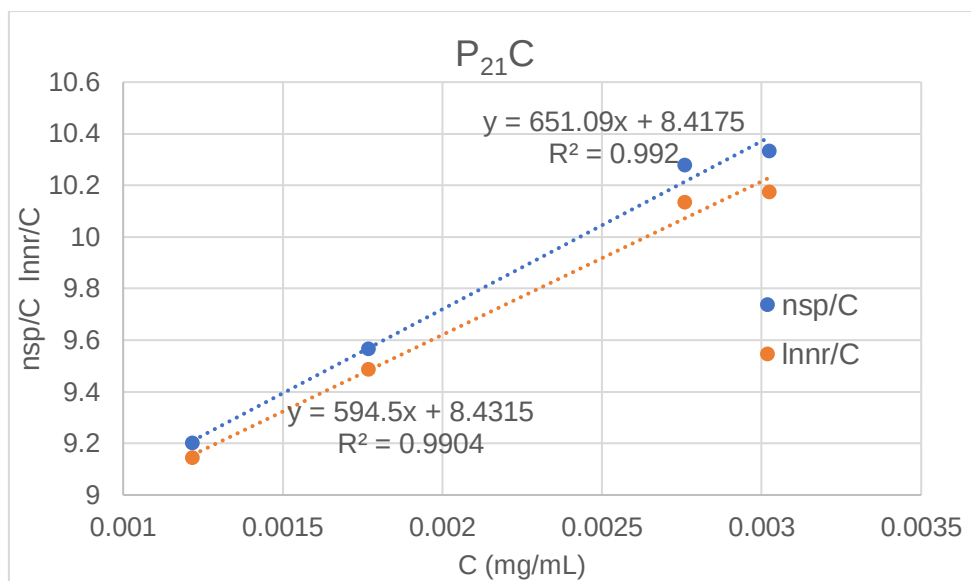
Διάγραμμα 20. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



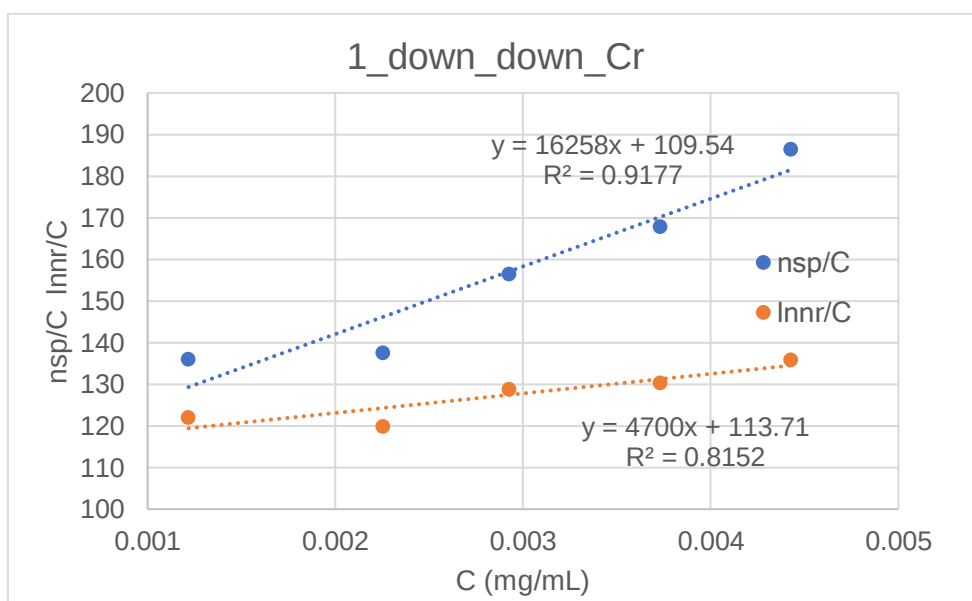
Διάγραμμα 21. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του πολυμερούς 2_radical_medium_down σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



Διάγραμμα 22. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου P₂₁A σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



Διάγραμμα 23. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου P₂₁C σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.



Διάγραμμα 24. Διάγραμμα ιξωδομετρίας του νανοσωματιδίου 1_down_down_Cr σε διαλύτη τολουόλιο στους 25°C.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. **2002**.
2. Σημειώσεις μαθήματος «Σύνθεση πολυμερών» του Μεταπτυχιακού Προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2022**. (ηλεκτρονική μορφή)
3. Πατέλης Ν., *Σύνθεση πολυμερικών/οργανικών νανοσωματιδίων με καλά καθορισμένες διαστάσεις και μελέτη της επίδρασης τους στις ιδιότητες μη γραμμικών πολυμερών και διάλυμα και τήγμα*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2020**.
4. Πανταζίδης Χ., *Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών. Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και της αγωγιμότητας τους για εφαρμογές σε μπαταρίες ιόντων λιθίου*, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2022**.
5. Hawker, C.J.; Bosman, A. W; Harth. E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (12), 3661-3688.
6. Σημειώσεις μαθήματος «Σύνθεση πολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική» του Μεταπτυχιακού Προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2020**.
7. D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *RAFT Agent Design and Synthesis, Macromolecules*, **2012**, 45, pp. 5321–5342.
8. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. Macromolecules* **1999**, 32 (21), p.p. 6977–6980.

9. G. Moad, J. Chiefari, R. Mayadunne, C. L. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Initiating Free Radical Polymerization*, Macromol. Symp. **2002**, 182, 65.
10. R. Nicholas Carmean, Michael B. Sims, C. Adrian Figg, Paul J. Hurst, Joseph P. Patterson and Brent S. Sumerlin, *Ultrahigh Molecular Weighty Hydrophobic Acrylic and Styrenic Polymers through Organic-Phase Photoiniferter-Mediated Polymerization*, ACS Macro Lett., **2020**, 9, p.p. 613-618.
11. Ashley M. Hanlon, Christopher K. Lyon, and Erik B. Berda, *What is Next in Single-Chain Nanoparticles?*, Macromolecules, **2016**, 49, p.p 2-14.
12. Andrea Nitti, Raffaele Carfora, Giulio Assanelli, Marcello Notari, and Dario Pasini, *Single-Chain Polymer Nanoparticles for Addressing Morphologies and Fuctions at the Nanoscale: A Review*, ACS. Appl. Nano Mater., **2022**, 5, p.p 13985-13997.
13. Panagiotis A. Klonos, Nikolaos Patelis, Emmanouil Glynos, Georgios Sakellariou and Apostolos Kyritsis, *Molecular Dynamics in Polystyrene Single-Chain Nanoparticles*, Macromolecules, **2019**, 52, p.p. 9334-9340.
14. Sudheendran Mavila, Or Eingi, Inbal Berkovich, and Gabriel Lemcoff, *Intramolecular Cross-Linking Methodologies for Polymer Nanoparticles*, Chem. Rev. ,**2016**, 116, p.p. 878-961.
15. A. Pia P. Kröger, Jos M.J. Paulusse, *Single-chain polymer nanoparticles in controlled drug delivery and targeter imaging*, Journal of Controlled Release, **2018**, 286, p.p. 326-347.
16. 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 Archtectureally Defined Nanoparticles via Intramolecular Chain Collapse*, J.AM. CHEM. SOC. ,**2002**, 124 p.p. 8653-8660.
17. D.W. Holley, M. Ruppel, J.W. Mays, V.S. Urban, D. Baskaran, *Polystyrene nanoparticles with tunable interfaces and softness*, Polymer, **2014**, 55, p.p. 58-65

18. Polyxeni Angelopoulou Xanthopoulou, *Synthesis of block copolymers with high Flory-Huggins χ interaction parameter*, Doctoral Dissertation, Department of Chemistry, NKUA, Athens, **2023**.
19. Sarkyt Kudaibergenov, Werner Jaeger and Andre Laschewsky, *Polymeric Betaines: Synthesis, Characterization and Application*, Adv. Polym. Sci., **2006**, 201, p.p. 157-224.
20. Amir Erfani, Joshua Seaberg, Clint Philip Aichele, and Joshua D. Ramsey, *Interactions between Biomolecules and Zwitterionic Moieties: A Review*, Biomacromolecules, **2020**, 21, p.p. 2557-2573.
21. Keyu Qu, Zhiang Yuan, Yanyan Wang, Zhaohui Song, Xuyang Gong, Yi Zhao, Qiyu Mu, Qinghong Zhan, Wenlong Xu, and Linlin Wang, *Structures, properties, and application of zwitterionic polymers*, ChemPhyMater 1, **2022**, 294-309.
22. Bin Cao, Qiong Tang, and Gang Cheng, *Recent advances of zwitterionic carboxybetaine materials and their derivatives*, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, **2014**,
23. Cheng Jin, Chun Liu, Bo Jiang, Qin-jian Yin, *Synthesis and characterization of high molecular weight and low dispersity polystyrene homopolymers by RAFT polymerization*, e-Polymers, 12, **2012**, 25, p.p. 1502-1513
24. <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/polymer-synthesis/raft-polymerization>
25. Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος «Χημείας των Πολυμερών», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα **2002** (ηλεκτρονική μορφή)
26. Ντόντος Αναστάσιος Δ., *Συνθετικά Μακρομόρια Βασική Θεώρηση*, Εκδόσεις Κωσταράκη, **2013**.
27. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, 3^η έκδοση, Θεσσαλονίκη, **2006**.
28. Zhanga M, Breiner T, Hideraharu M, Muller H.E, Polymer, **2003**, 44, 1449-1458.

29. Βαλαβανίδης Α.Π., Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων, **2006**, Αθήνα.
30. Elias, H. –G. *Light Scattering from Polymer Solutions*, ed.; Huglin, M. B., Academic Press, London **1972**, chapter 9.
31. Σημειώσεις μαθήματος «Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών» του Μεταπτυχιακού Προγράμματος σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της στη Βιομηχανία», Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, Αθήνα, **2020**.
32. L.J.Fetters, N. Hadjichristidis, J.S. Lindner, J. W. Mays, *Molecular Weight Dependence of Hydrodynamic and Thermodynamic Properties for Well-Defined Linear Polymers in Solution*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1994**, 23, p.p. 619-640.

