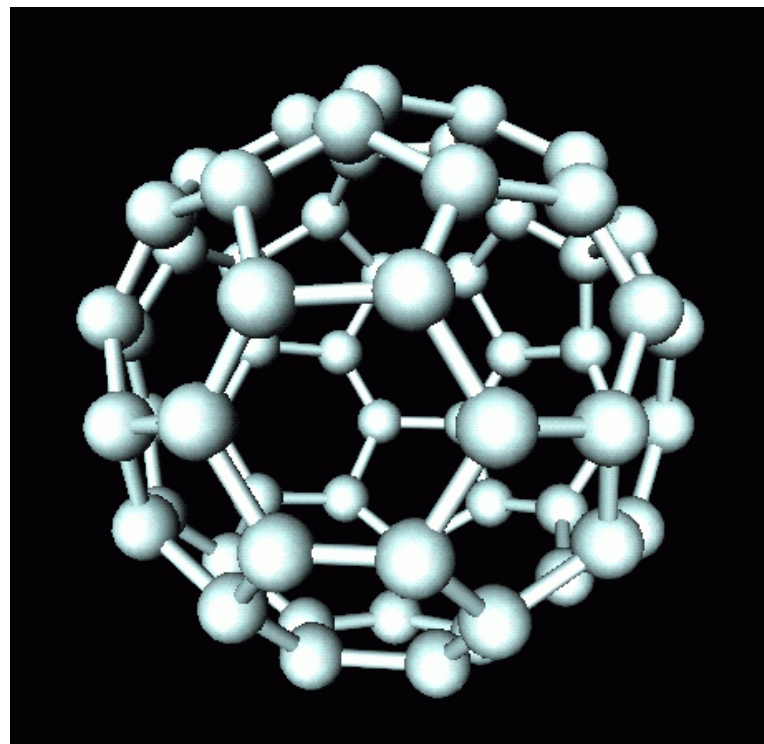
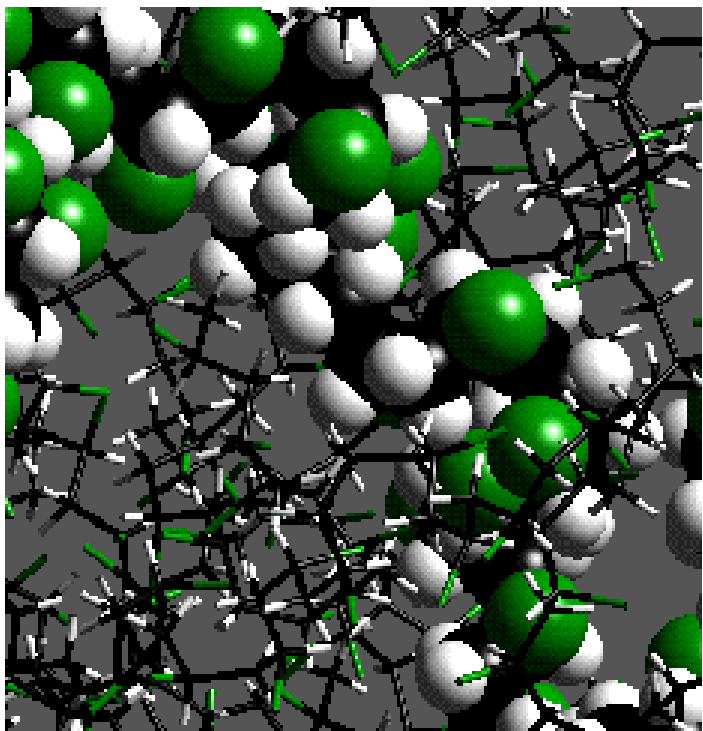


ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



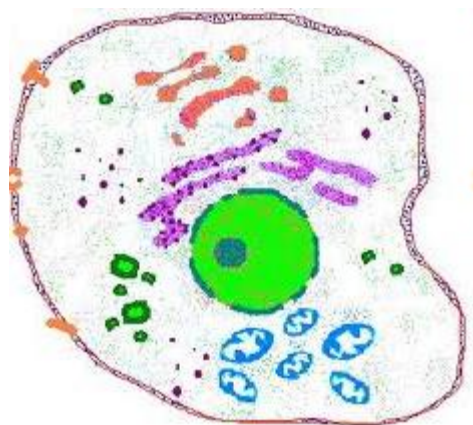
Κατηγορίες Υλικών

Χαλαρά Υλικά

- Πολυμερή
- Κολλοειδή

Σκληρά Υλικά

- Μαγνητικά Υλικά
- Υπεραγώγιμα Υλικά
- Μοριακοί Ηθμοί
- Φυλλόμορφα Υλικά



Παραδείγματα

Πολυμερή

Κολλοειδή

Πρωτεΐνες

DNA/RNA

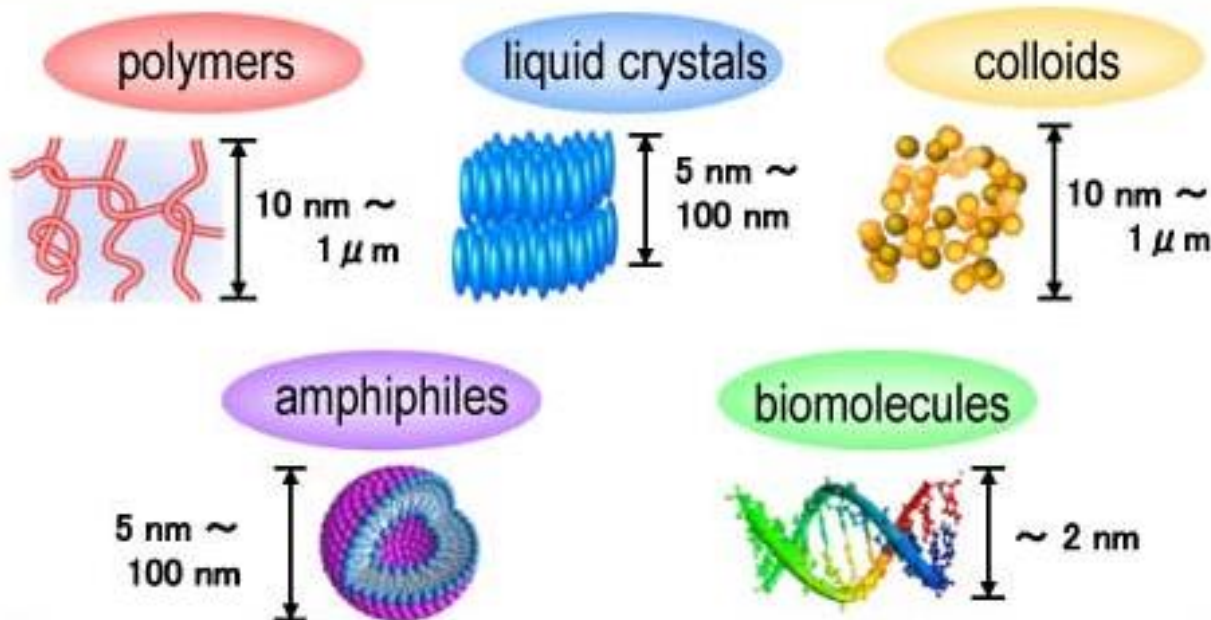
Ζωντανοί Οργανισμοί

Καλαρή Ύλη

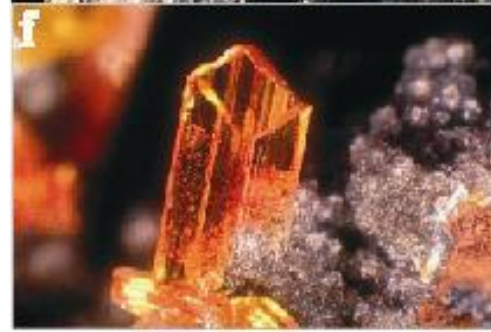
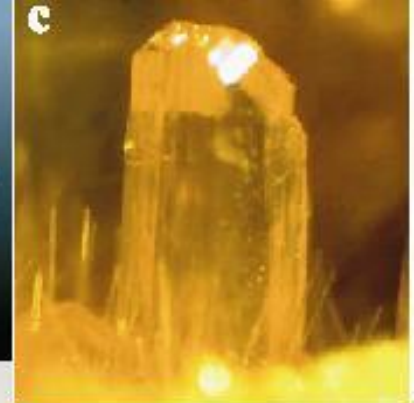
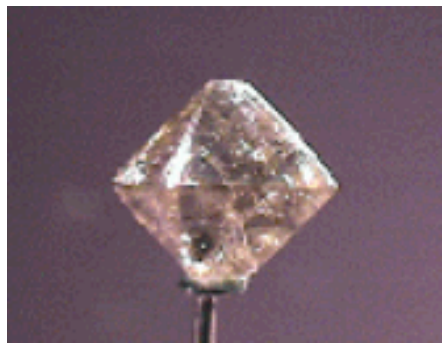
Χαλαρή Ύλη

Κοινα Χαρακτηριστικά:

- ✓ Έλλειψη τριδιάστατης οργανωσης σε ατομικό επίπεδο
- ✓ Οργάνωση μεταξυ κρυσταλλικών στερεών και υγρών
- ✓ Η περιοδικότητα στις δομές είναι της τάξης 1-1000 nm

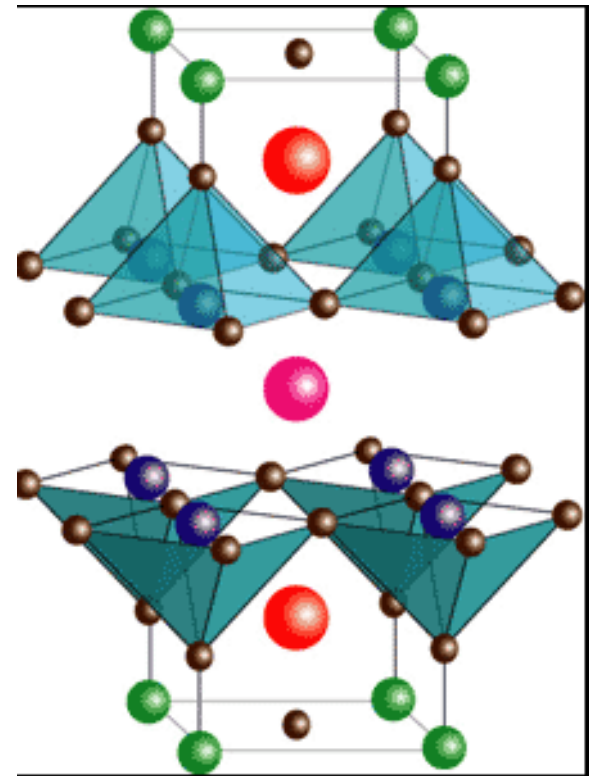
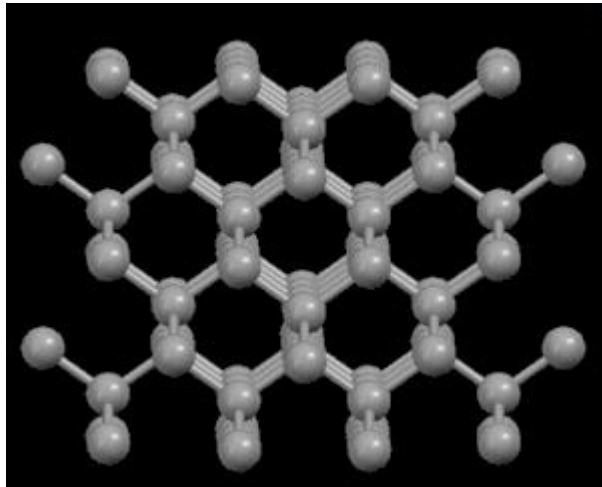


Συμπυκνωμένη Γαλη



Συμπυκνωμένη Ύλη

✓ Οργάνωση σε ατομικό επίπεδο



Χαλαρή Ύλη

- ✓ Τι είναι τα πολυμερή & τα κολλοειδή συστήματα
- ✓ Σε τι διαφέρουν από τα μικρά μόρια
- ✓ Μέθοδοι σύνθεσης και τροποποίησης πολυμερών
- ✓ Τεχνικές Πολυμερισμού
- ✓ Χαρακτηρισμός πολυμερών με τη χρήση της φασματοσκοπία υπερύθρου-ορατού και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Σκληρή Ύλη

- ✓ Χαρακτηριστικά, Ιδιότητες και Εφαρμογές Σκληρών Υλικών
 - Πορώδη Υλικά
 - Φυλλόμορφα Υλικά
 - Μαγνητικά Υλικά
 - Υπεραγώγιμα Υλικά
- ✓ Μέθοδοι Σύνθεσης Σκληρών Υλικών
- ✓ Χαρακτηρισμός Υλικών με Φασματοσκοπία Υπερύθρου-Ορατού και με Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Χαλαρή Ύλη

Εισαγωγή

Είδη Πολυμερών, Κolloειδών, Ονοματολογία, Μοριακό Βάρος, Μέγεθος-Σχήμα Πολυμερών, Εφαρμογές

Μέθοδοι και Τεχνικές Πολυμερισμού

- Σταδιακός και πολυμερισμός Προσθήκης (Ελευθέρων ριζών)
- Ιοντικοί Μέθοδοι Πολυμερισμού, Τεχνικές Πολυμερισμού
- Φωτοχημικοί Μέθοδοι Πολυμερισμού, Πολυμερισμός Κυκλικών Οργανικών Ενώσεων

Αντιδράσεις Τροποποίησης Πολυμερών/Ανόργανα Στοιχεία στα Πολυμερή

- Αντιδράσεις της κύριας Αλυσίδας, Αντιδράσεις Πλευρικών ομάδων, Αντιδράσεις στην επιφάνεια των πολυμερών.
- Οργανικά Πολυμερή με Ανόργανα στοιχεία στις Πλευρικές Ομάδες, Πολυμερή με Ανόργανα Στοιχεία στην Κύρια Αλυσίδα.

Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών:

Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους, Φασματοσκοπία Υπερύθρου, Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Ιστορική Αναδρομή

- Τα φυσικά πολυμερή χρησιμοποιούνταν από τον άνθρωπο από την αρχαιότητα (Maya μπάλα απο καουτσούκ).
- **19^{ος} αιώνας** πρώτες μέθοδοι για τη μέτρηση μοριακού βάρους
van't Hoff: οσμωτική πίεση
Raoult: κρυοσκοπία, ζεοσκοπία
- **1861: Thomas Graham** μεγάλα συσωματώματα συνδεδεμένα με φυσικές δυνάμεις
- **1888:** Brown & Morris με χρήση κρυοσκοπικής τεχνικής υπολόγισαν το Μοριακό Βάρος του αμύλου ~ 30,000.
Gladstone and Hibbert υπολόγισαν το μοριακό βάρος του καουτσούκ μεταξύ 6,000 κα 12,000.
- **1890-1919:** Άρχισαν να εμφανίζονται τα πρώτα αποτελέσματα για τη δομή των πολυμερών από τον Emil Fisher. Δομή πρωτεϊνών
- **1920: Herman Staudinger**, Μακρομοριακή υπόθεση, Μόρια συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς στο πολυστυρένιο, καουτσούκ κ.α. (Nobel Prize 1954)

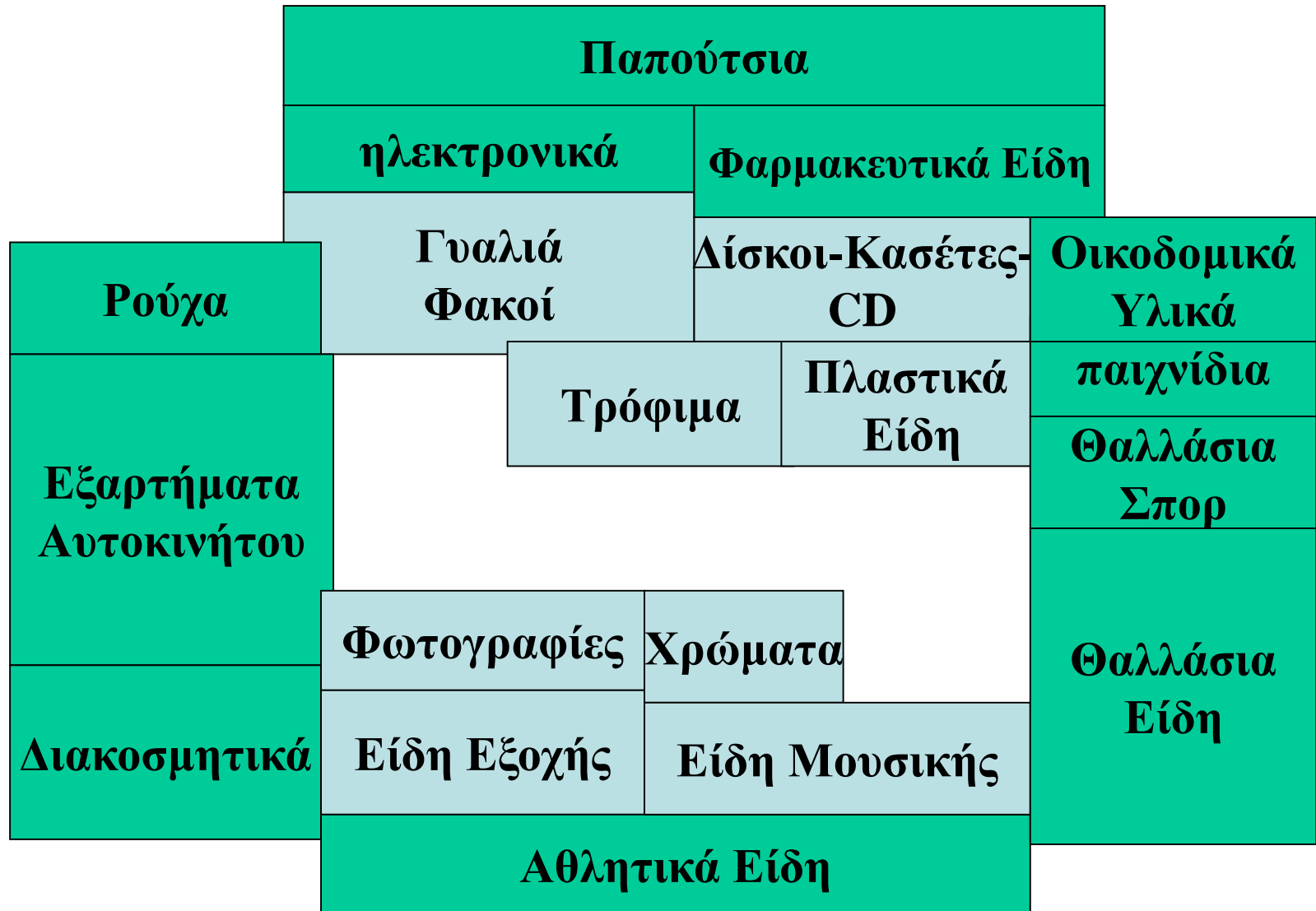
Σύνθεση Πολυμερών

- 1838, 1839: φωτοπολυμερισμός βινυλοχλωριδίου και στυρενίου.
Βουλκανισμός καουτσούκ
- 1868: νιτρική κυτταρίνη
- 1893: αναγεννημένη κυτταρίνη (Rayon)
- 1910: συμπολυμερή στυρενίου-διενίων. Φαινολικές ρητίνες
- 1914: οξική κυτταρίνη για τα αεροσκάφη
- 1920: νιτρική κυτταρίνη για αυτοκίνητα
- 1924: ίνες οξικής κυτταρίνης
- 1927: πλαστικά οξικής κυτταρίνης. Παρασκευή PVC
- 1929: ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης
- **1930: Αποδοχή της μακρομοριακής υπόθεσης**
- 1931: πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας
- 1936: πολυ(οξικό βινύλιο) σε προστατευτικά τζάμια. Παραγωγή νάϋλον 66
- 1937: παραγωγή πολυστυρενίου
- 1939: ρητίνες μελαμίνης-φορμαλδεΐδης. Νεοπρένιο, πολυσουλφίδια
- 1939-1945: παραγωγή πολυαιθυλενίου, πολυβουταδιενίου, ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο, πολυουρεθάνες, στυρένιο-βουταδιένιο, πολυισοβουτυλένιο
- 1945-1960: εποξικές ρητίνες, αφυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο, πολυεστέρες, σιλκόνες, πολυπροπυλένιο, ανιοντικός πολυμερισμός, κατιοντικός πολυμερισμός, TEFLON.
- 1960-1980: αιθυλένιο-προπυλένιο, πολυιμίδια, πολυσουλφόνες, πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας, πολυφωσφαζίνες, πολυσιλάνια κλπ.

Χαρακτηρισμός Δομής Πολυμερών

- 1920-1930: Meyer και Mark χρησιμοποίησαν ακτίνες X σε κυτταρίνη και καουτσούκ
- 1930-1934: εξήγηση ελαστικότητας
- 1940-1945: χρήση σκέδασης φωτός στα πολυμερή από τον Debye
- 1940-1945: Flory στατιστική ανάλυση και πειραματικές μέθοδοι στα πολυμερή
- 1953-1956: Watson, Crick, Wilkins, Franklin, Kendrew, Hodgkin χρησιμοποίησαν ακτίνες X για DNA, αιμογλοβίνη, ινσουλίνη
- 1957: ανάλυση μονοκρυστάλλων πολυαιθυλενίου από Keller και Till
- 1960-1980: NMR σε διαλύματα πολυμερών
- 1980: NMR στερεάς κατάστασης σε πολυμερή, Σκέδαση φωτός, FTIR, μέθοδοι ανάλυσης επιφανειών

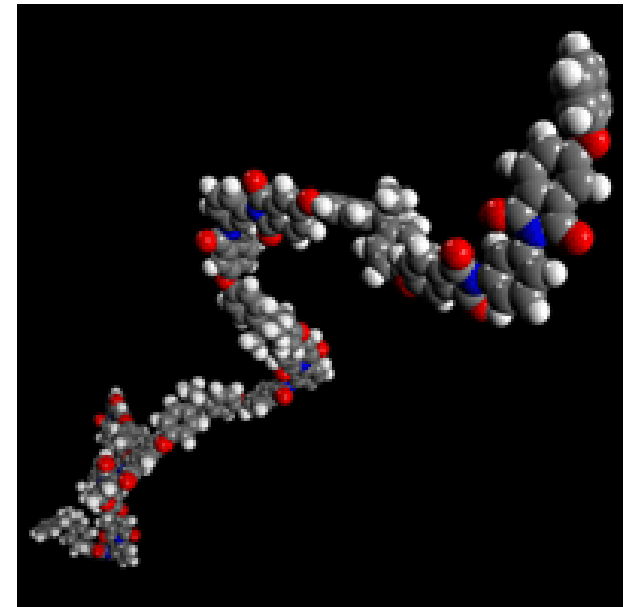
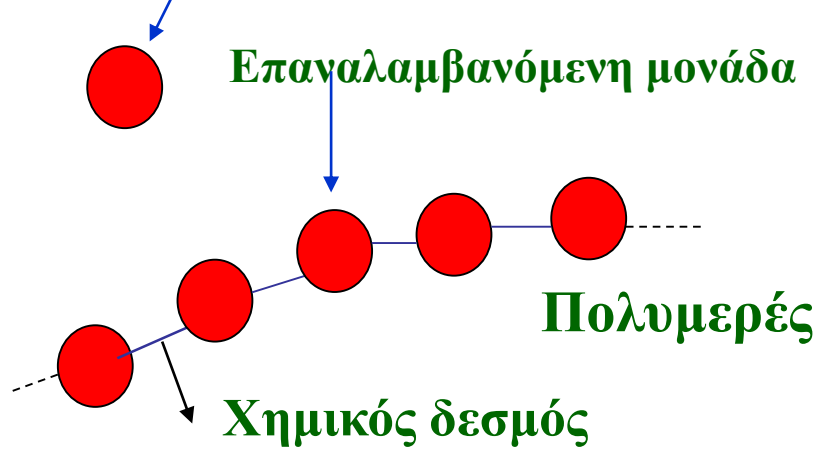
Που Συναντάμε τα Πολυμερή





Πολυμερή

Μονομερές: Μόριο με μικρό Μ.Β

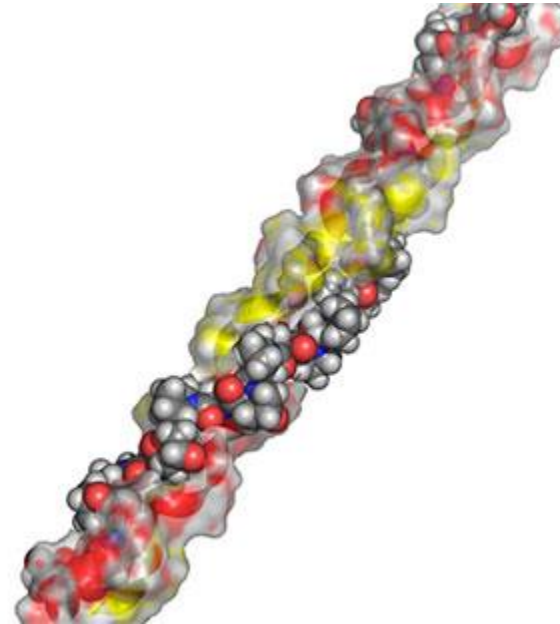


Πολυμερική αλυσίδα

Φυσικά Πολυμερή



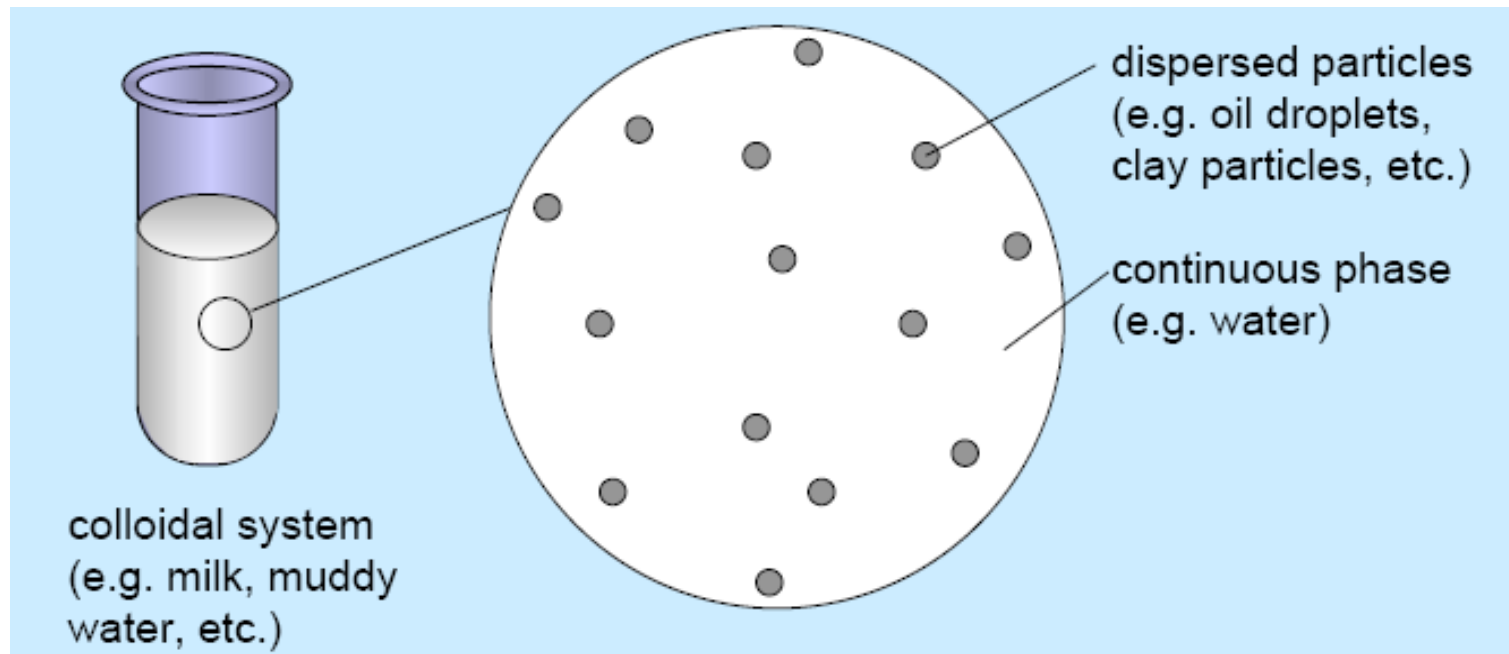
DNA



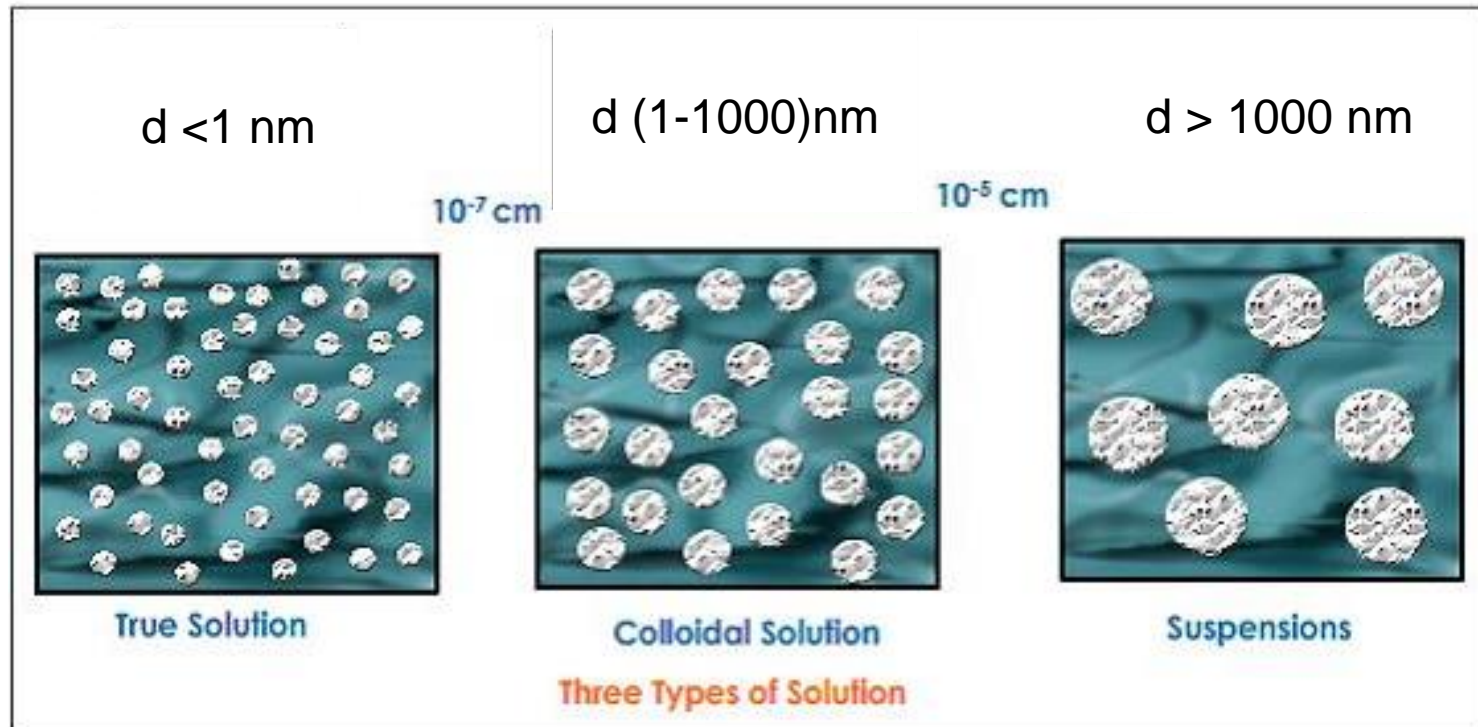
Κολλαγόνο

Κολλοειδή

Τα κολλοειδή συστήματα αποτελούνται από διασπαρμένα μικρά σωματίδια ενός υλικού σε ένα άλλο. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι $1\text{nm} - 1\mu\text{m}$.



Διαλύματα, Κolloειδή Συστήματα, Αιωρήματα

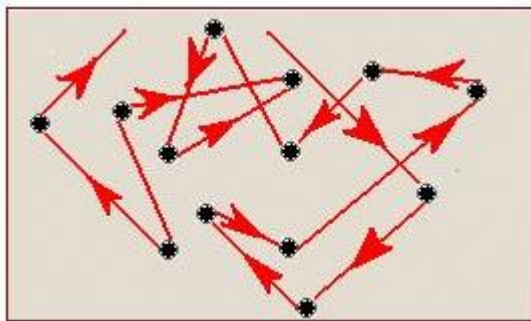


- Δύσκολα μπορούν να διαχωριστούν
- Συνήθως δεν καταβυθίζονται
- Σκεδάζουν το φως
- Brownian motion

Ιδιότητες κολλοειδών συστημάτων



Ποιό είναι κολλειδές σύστημα από τα παραπάνω



Brownian motion

Κολλοειδή

- ✓ Αίμα, Κόκαλα
- ✓ Φαγητό (γάλα, γιαούρτι, μαγιονέζα, φυσικοί χυμοί κ.τ.λ.)
- ✓ Χρώματα, Κόλλες
- ✓ Ρυπαντές (καπνός, αφρός σε φυσικά νερά)
- ✓ Φαρμακευτικές εφαρμογές (ασπιρίνη σε νερό)

Κολλοειδή σε φυσικά συστήματα

Ορυκτά σε νερό

Σύννεφα

Ομίχλη

Σκόνη

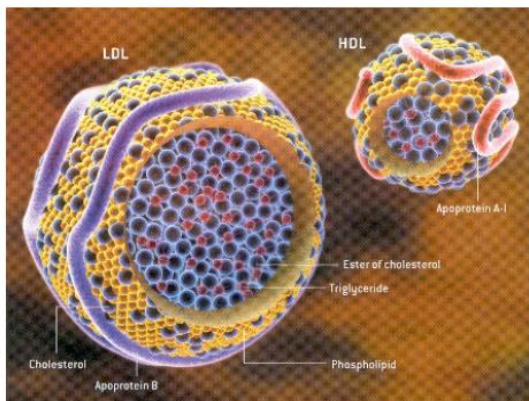
Παραδείγματα Κολλοειδών Συστημάτων



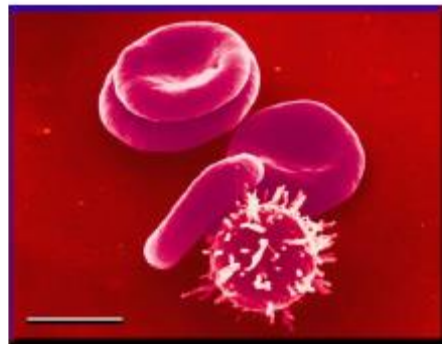
Milk



Fog, smoke



HDL, LDL

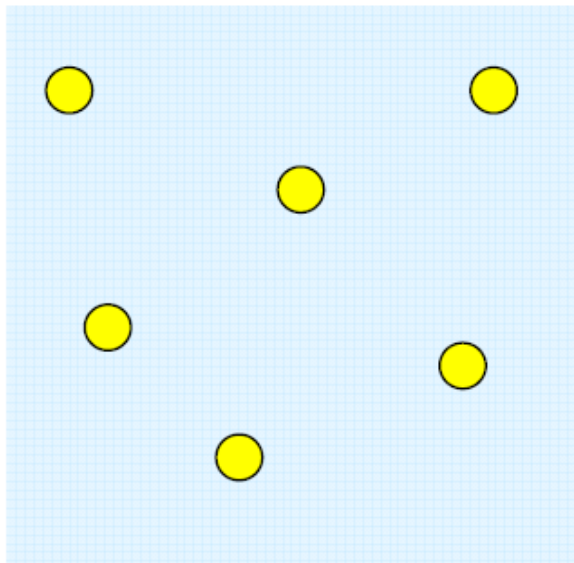


Blood



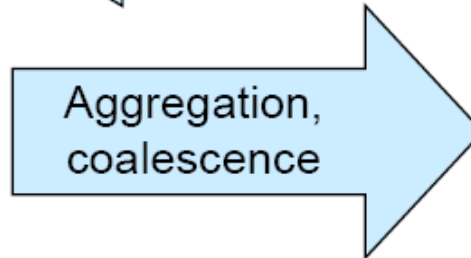
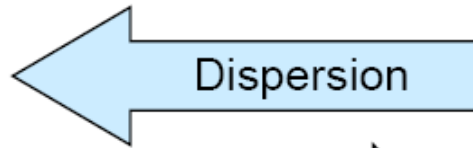
Paints

Αλληλεπιδράσεις μεταξύ κolloειδών σωματιδίων

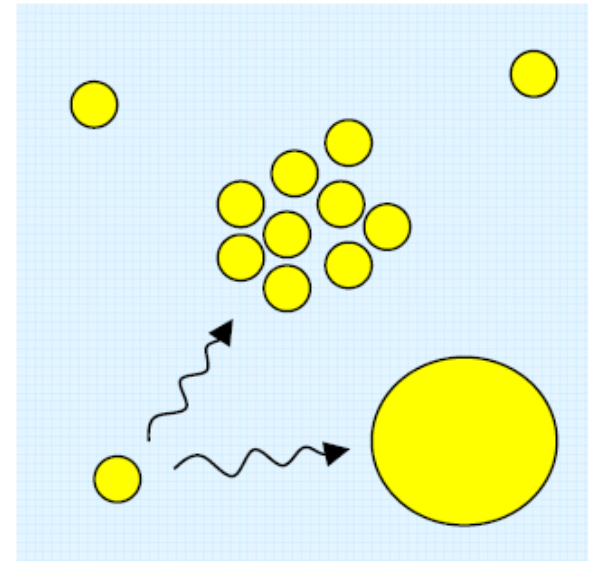


Διασπαρμένα κolloειδή
σωματίδια

Effect of
colloidal interactions

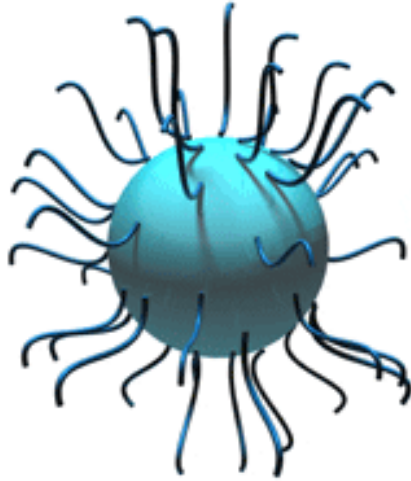


Van de Walle



Συσσωμάτωμα

Είδη Σταθεροποίησης



Στερική σταθεροποίηση



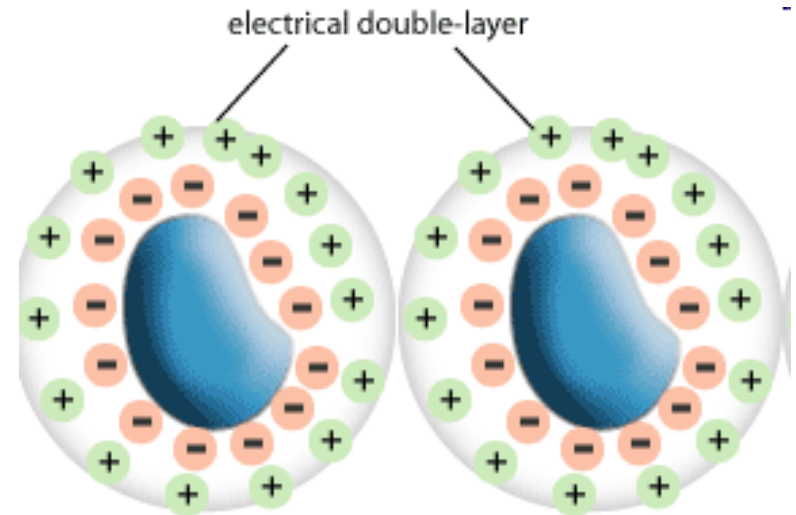
Ηλεκτροστατική σταθεροποίηση

Ηλεκτροστατική Σταθεροποίηση

- ✓ Ιονισμός της επιφάνειας των κολλοειδών σωματιδίων
- ✓ Προσρόφηση Τασιενεργών Ενώσεων

Εξαρτάται:

- ✓ Συγκέντρωση Ηλεκτρολύτη
- ✓ Το φορτίο του αντισταθμιστικού ιόντος

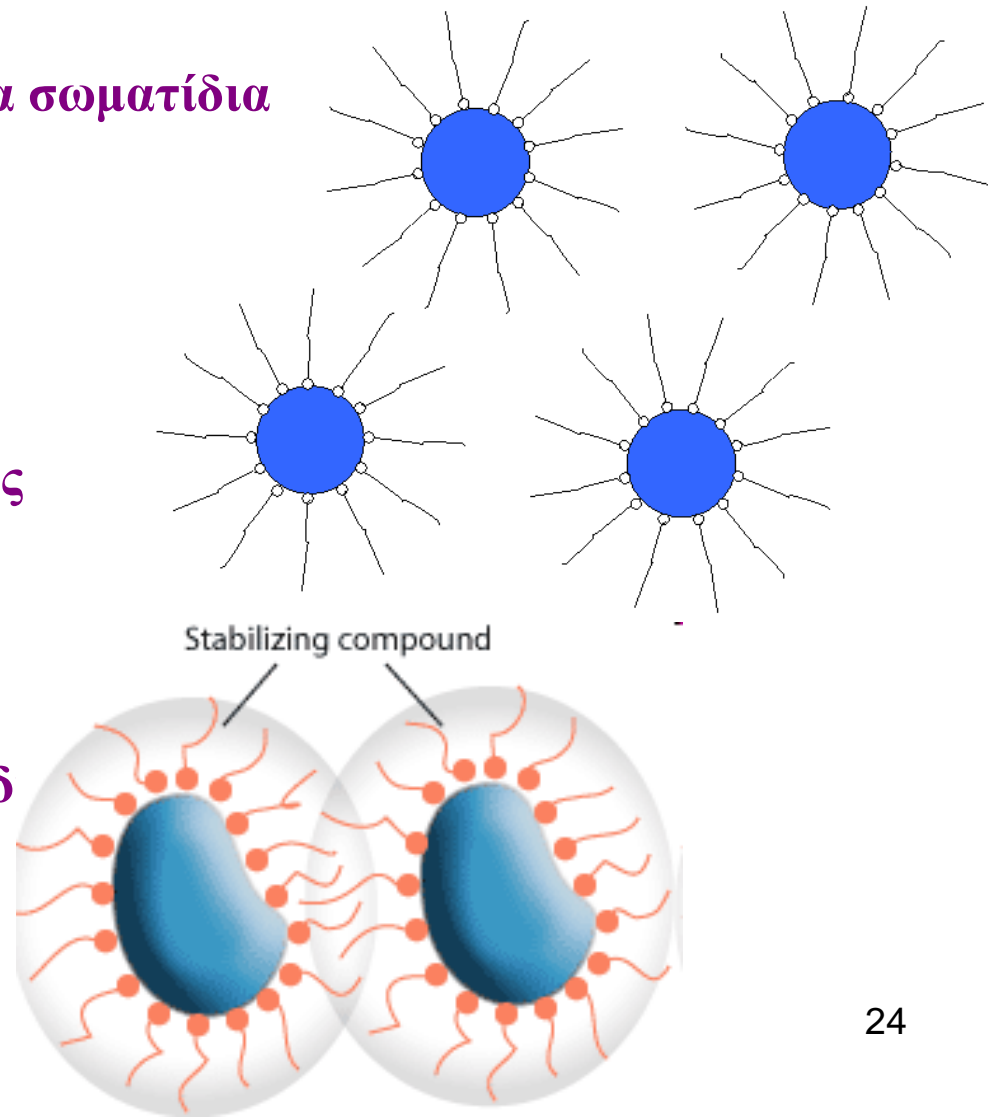


Στερική Σταθεροποίηση

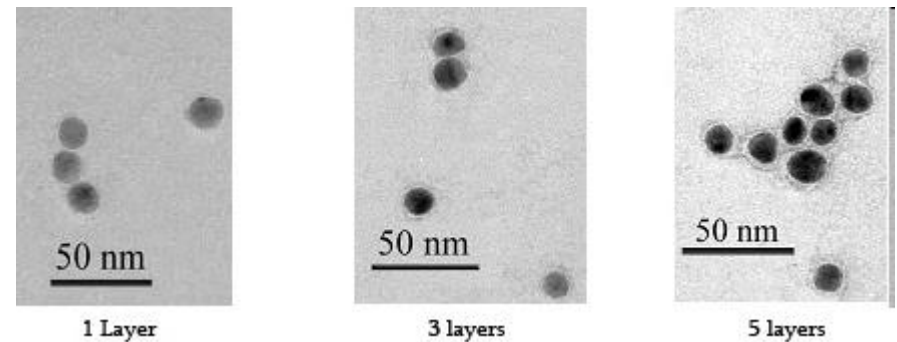
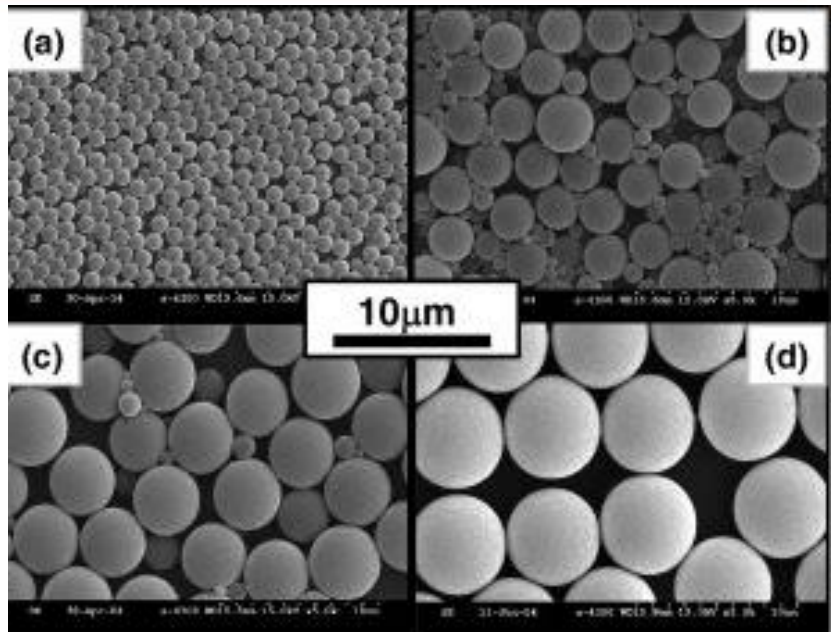
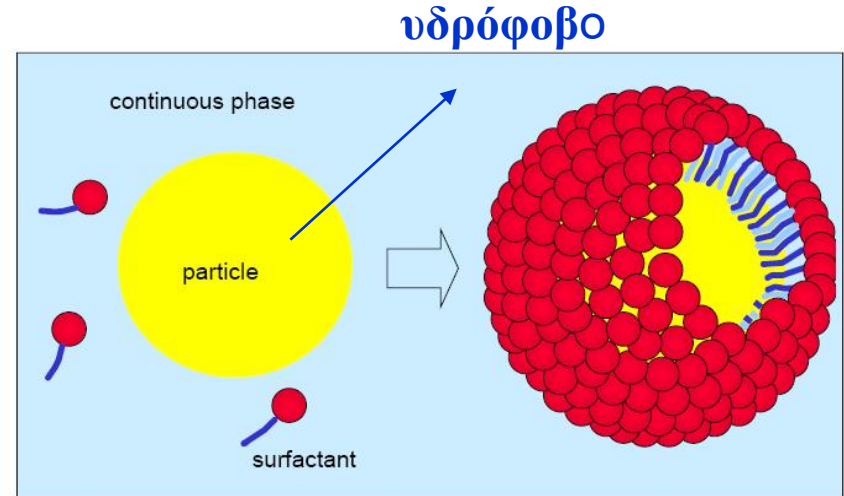
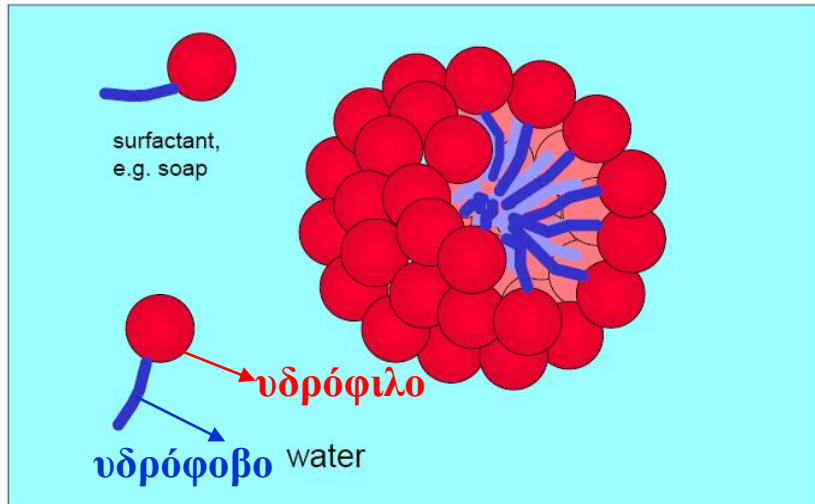
- ✓ Προσδεση οργανικών αλυσίδων στα σωματίδια
- ✓ Σταθεροποίηση λόγω εντροπίας – ωσμωτικής πιεσής

Πλεονεκτήματα

- ✓ Δεν εξαρτάται από την ιοντική ισχύς
- ✓ Αποτελεσματική σε υδατικά και μη υδατικά διαλύματα
- ✓ Αποτελεσματική σε μεγάλο εύρος συγκέντρωσης κolloειδών σωματιδίων



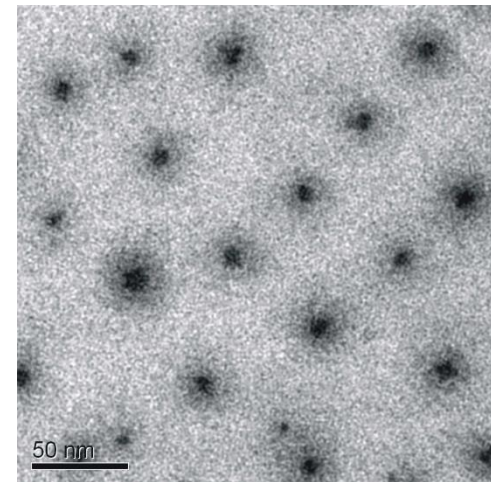
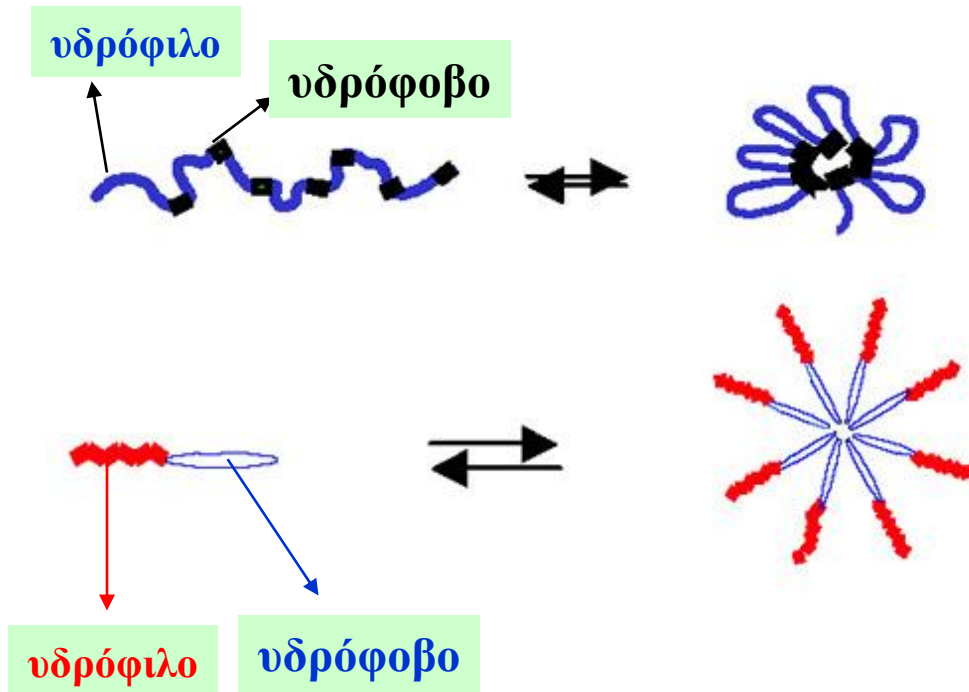
Παραδείγματα κολλοειδών Συστημάτων



Polystyrene particle

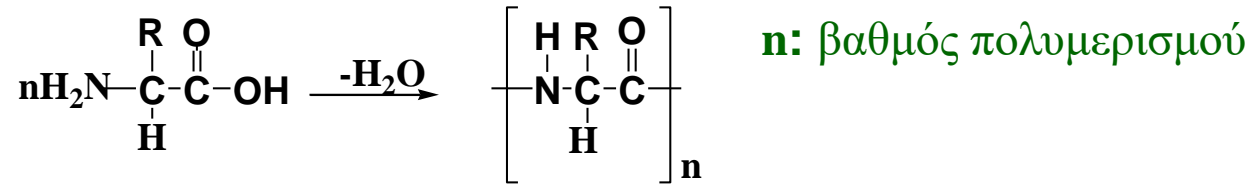
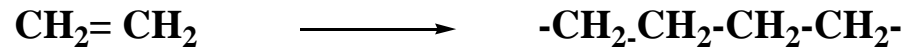
Gold nanoparticles

Παραδείγματα κολλοειδών Συστημάτων



Μονομερή, Διμερή, Ολιγομερή, Πολυμερή

Μονομερή: Μόρια μικρού Μοριακού βάρους που μπορούν να πολυμεριστούν προς πολυμερή.



Διμερή, Τριμερή: Αρχικά Προϊόντα Πολυμερισμού, που αποτελούνται από δύο, τρία, μονομερή αντίστοιχα

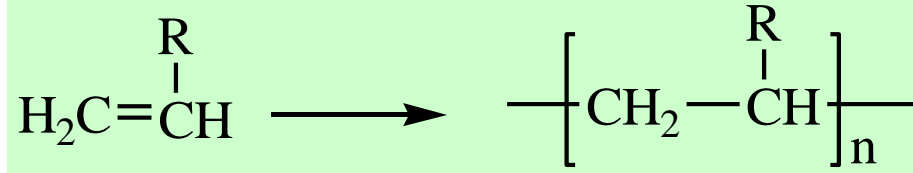
Ολιγομερή: Μικρού Μοριακού Βάρους προϊόντα πολυμερισμού

Πολυμερή: Μεγάλου Μοριακού Βάρους Μόρια

Πολυμερή Μικρού Μοριακού Βάρους: 10,000-20,000

Πολυμερή Μεγάλου Μοριακού Βάρους >20,000

Βαθμός Πολυμερισμού



Βαθμός πολυμερισμού (n): Αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων.

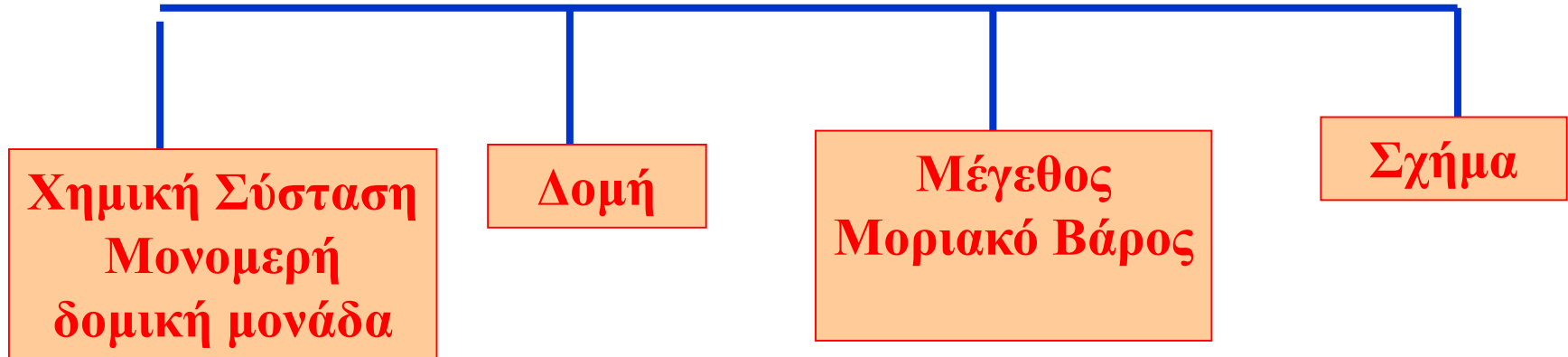
$$\mathbf{M = n * M_0}$$

M₀: Μοριακό Βάρος επαναλαμβανόμενης μονάδας (μονομερούς)

M: Μοριακό Βάρος Πολυμερούς

Μήκος αλυσίδας πολυμερούς αυξάνει με το Μοριακό βάρος του πολυμερούς και με το βαθμό πολυμερισμού.

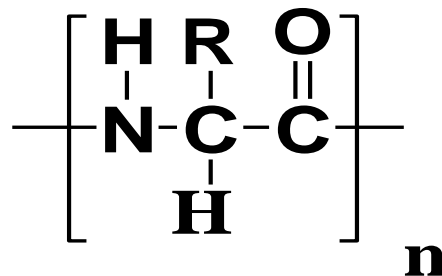
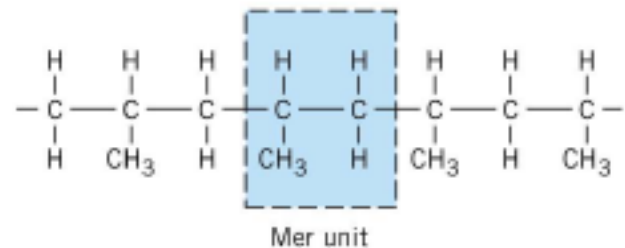
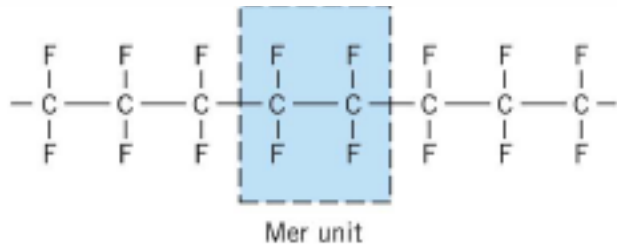
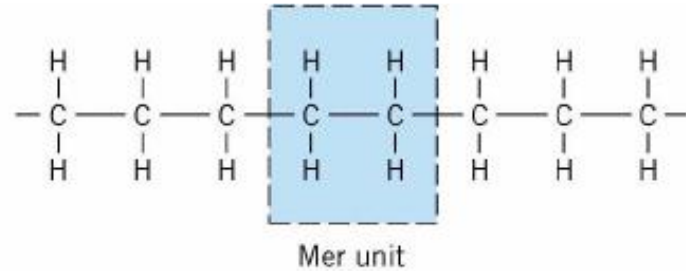
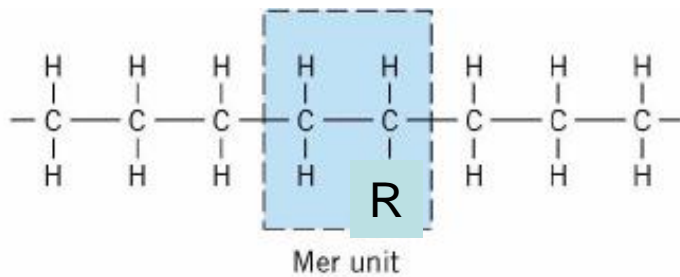
Μοριακά Χαρακτηριστικά Πολυμερών



Σύσταση Πολυμερών

Ομοπολυμερή: Πολυμερικές αλυσίδες αποτελούνται από το ίδιο μονομερές

-A-A-A-A-A-A-A- ή -B-B-B-B-B-B-B-



Σύσταση Πολυμερών

Συμπολυμερή: Πολυμερή που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μονομερή

- **Τυχαία Συμπολυμερή:** $-A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-A-B-A-$
Έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών

- **Εναλλασσόμενα Συμπολυμερή** $-A-B-A-B-A-B-A-B-$
Έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών

- **Συσταδικά Συμπολυμερή:** $-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-$
Διατηρούν αρκετές από τις ιδιότητες των αντίστοιχων ομοπολυμερών

- **Ενοφθαλισμένα Συμπολυμερή:**
$$\begin{array}{c} \text{B-B-B-B-} \\ | \\ \text{- A-A-A-A-A-A-A-} \\ | \\ \text{B-B-B-B-} \end{array}$$

Συχνά παρουσιάζουν ορισμένες από τις ιδιότητες των αντίστοιχων ομοπολυμερών

Τριπολυμερές: Πολυμερές που αποτελείται από τρία διαφορετικά μονομερή.

Συσταδικά

Τυχαία

ΑΑΑΑΑΑΒΒΒΒΒΒΓΓΓΓΓΓΓΓΓΓ ή ΑΑΑΓΓΒΓΑΒΒΓΓΒΒΒΑΑΑ

Μείγμα Πολυμερών: Μηχανική ανάμειξη δύο ή περισσότερων πολυμερών
Αναμίξιμα ή μη Αναμίξιμα

Συνήθως παρουσιάζουν ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των πολυμερών

Ονοματολογία Πολυμερών

Συνήθως το όνομα των πολυμερών βασίζεται στο όνομα του αντίστοιχου μονομερούς

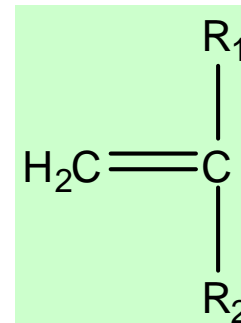
Πολύ + όνομα **Μονομερούς**


Π.χ.	Μονομερές	Πολυμερές
	αιθυλένιο	πολυαιθυλένιο
	στυρένιο	πολυστυρένιο
	βινίλο χλωρίδιο	πολυ(βίνυλο χλωρίδιο)

Συμπολυμερή

Στατιστικά ή Τυχαία	-co-	π.χ πολύστυρένιο-co-πολυβουταδιένιο
Εναλλασσόμενα	-a-	π.χ. πολύστυρένιο-a-πολυμεθακρυλικό οξύ
Συσταδικά	-b-	π.χ πολυστυρένιο-b-πολυισοπροπένιο
Ενοφθαλμισμένα	-g-	π.χ πολυβουταδιένιο-g-πολυβινυλοχλωρίδιο

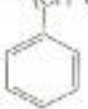
Βινυλικά Μονομερή



R_1	R_2
H	H
H	CH_3
H	Cl
H	OH
H	CN
H	
H	COOH
H	COOCH ₃
CH ₃	COOH
CH ₃	COOCH ₃

ονοματολογία
πολυαιθυλένιο
πολυισοπρένιο
πολυβινυλοχλωρίδιο
Πολυβινυλική αλκοόλη
πολυακρυλονιτρίλιο
Πολυστυρένιο
Πολυακρυλικό οξύ
Πολυακρυλικός μεθυλεστέρας
Πολυμεθακρυλικό οξύ
Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας

Ονόματα Κοινών Πολυμερών

Όνομα (IUPAC)	Χημικός τύπος	Κοινό όνομα
πολυ(μεθυλένιο)	$-(CH_2CH_2)_n-$	πολυαιθυλένιο
πολυ(προπιλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ CH ₃	πολυπροπιλένιο
πολυ(1,1 διμεθυλοαιθιλένιο)	$-(C-CH_2)_n-$ CH ₃	πολυισοβουτυλένιο
πολυ(1-μεθυλο-1 βουτένιο)	$-(C=CHCH_2CH_2)_n-$ CH ₃	πολυισοπρένιο
πολυ(1-βουτένιο)	$-(CH=CHCH_2CH_2)_n-$	πολυβουταδιένιο
πολυ(1-φαινυλοαιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ 	πελυστυρόλιο ή πολυστυρένιο
πολυ(1-κυανοαιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ CN	πολυακρυλονιτρίλιο
πολυ(1-υδροξυαιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ OH	πολυ(βινυλική αλκοόλη)
πολυ(1-χλωροαιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ Cl	πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (PVC)
πολυ(1-ακρυλοαιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ COOCH ₃	πολυ(οξικός βινυλεστέρας)
πολυ(1,1 διφθοροαιθυλένιο)	$-(C-CH_2)_n-$ F	πολυ(βινυλιδιφθορίδιο)

πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο) αιθυλένιο)	$-(CH-CH_2)_n-$ COOCH ₃	πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας)
πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο)-1 μεθυλοαιθυλένιο)	$-(C-CH_2)_n-$ CH ₃ COOCH ₃	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (Plexiglas)
πολυ(οξομεθυλένιο)	$-(OCH_2)_n-$	πολυφορμαλδεΐδη
πολυ(οξοαιθυλένιο)	$-(OCH_2CH_2)_n-$	πολυαιθυλενοξείδιο
πολυ(οξοφαινυλένιο)	$(-O-\text{C}_6\text{H}_4-)_n$	πολυφαινυλενοξείδιο
πολυ(οξοαιθυλενο οξοτερεφθαλοϋλιο)	$(-OCH_2CH_2OOC-\text{C}_6\text{H}_4-CO-)_n$	πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)
πολυ(ιμινο εξαμεθυλενο ιμινο αδιπούλιο)	$(-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-)_n$	πολυ(εξαμεθυλενο-αδιπαμίδιο)
πολυ(διφθορομεθυλένιο)	$(-C(F)_2-C(F)_2-)_n$	πολυ(τετραφθορο αιθυλένιο) (Teflon)
πολυ((2-προπιλο-1,3-διοξάνιο-4,6-διυλο)-μεθυλένιο)	$(-\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{OCH}_2-)_n$	πολυ(βινυλο βουτυράλη)

Δομές Πολυμερών

Γραμμικά πολυμερή: Αποτελούνται από μια μακριά αλυσίδα ατόμων με διάφορους υποκαταστάτες

- Διαλυτά σε ορισμένους διαλύτες
- Σε κανονικές θερμοκρασίες είναι ελαστομερή, εύπλαστα, ή υαλώδη θερμοπλαστικά



Διακλαδισμένα: Γραμμικά Πολυμερή με διακλαδώσεις

- Διαλυτά συνήθως στους ίδιους διαλύτες με τα αντίστοιχα γραμμικά
- Έχουν πολλές παρόμοιες ιδιότητες με τα αντίστοιχα γραμμικά
- Διαφορές: μικρή τάση για κρυστάλλωση στο ιξώδες του διαλύματος
διαφορετική συμπεριφορά στην σκέδαση του φωτός

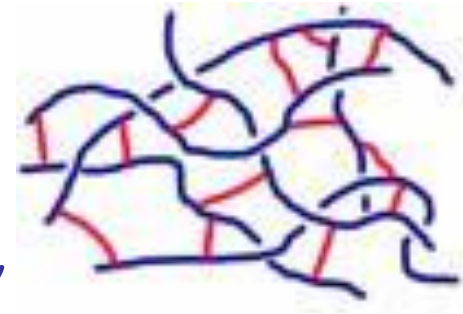


Δομές Πολυμερών

Διασταυρωμένα Πολυμερή ή Πλέγματα:

Είναι πολυμερή στα οποία οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους

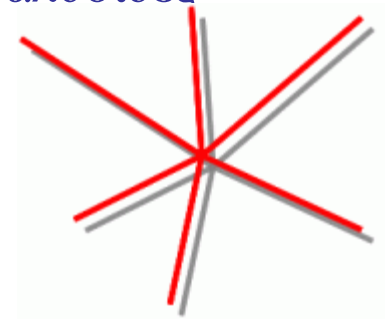
- Δεν διαλύονται σε διαλύτες
- Συνήθως διογκώνονται παρουσία διαλύτη
- Ο βαθμός διόγκωσης εξαρτάται από τον αριθμό των συνδέσεων
- Υψηλός βαθμός διασταύρωσης πολυμερή με υψηλό σημείο τήξης, μη διογκωμένα, σκληρά στερεά
- Χαμηλός βαθμός διόγκωσης είναι ελαστομερή



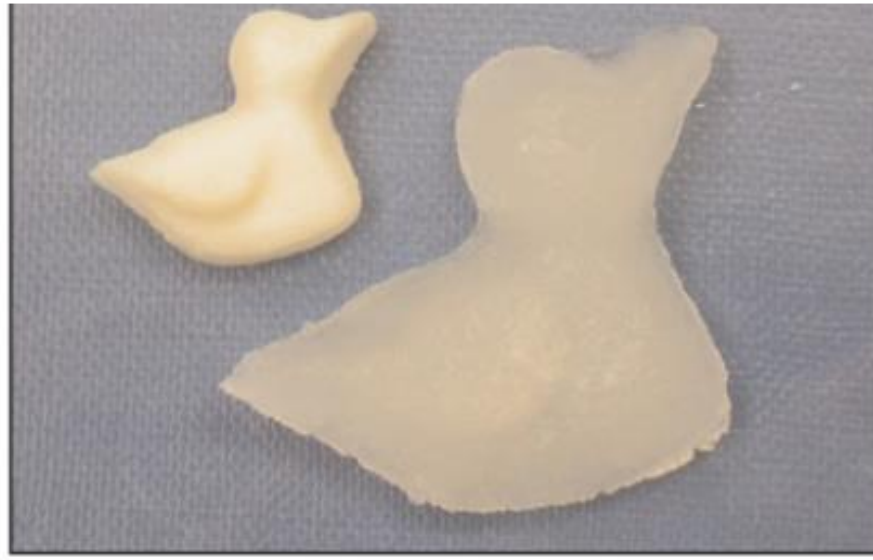
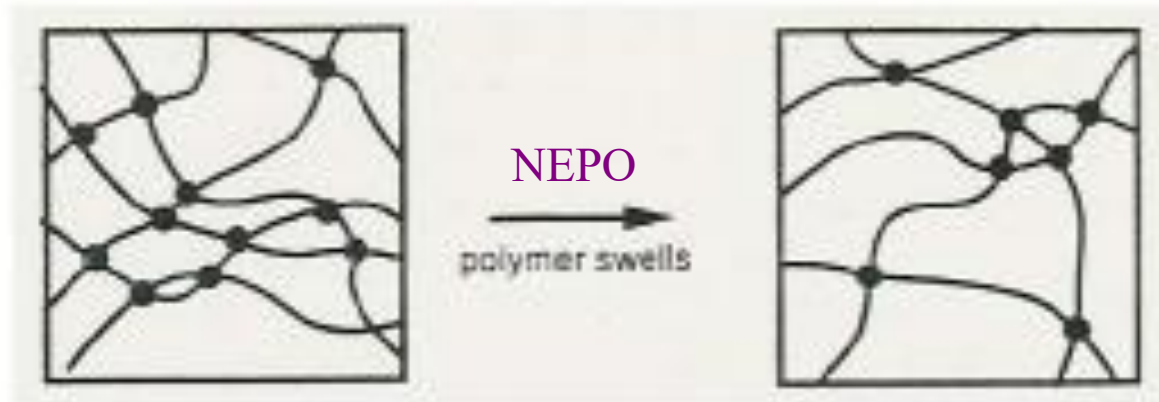
Αστεροειδή Πολυμερή:

Πολυμερή που αποτελούνται από τρεις ή περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες συνδεδεμένες σε ένα άκρο

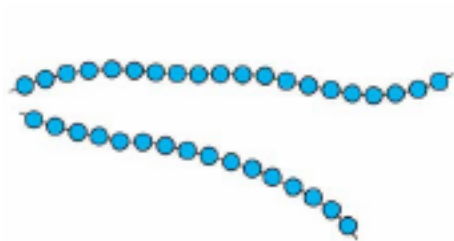
- Διαλυτά σε διαλύτες



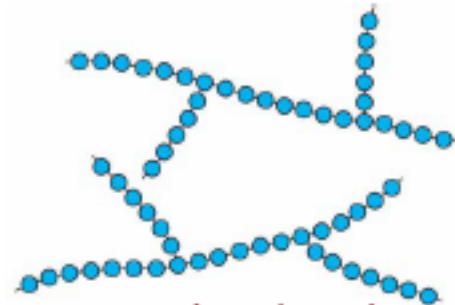
Υδροπλέγματα



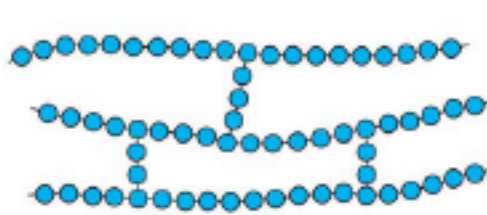
Δομές Πολυμερών



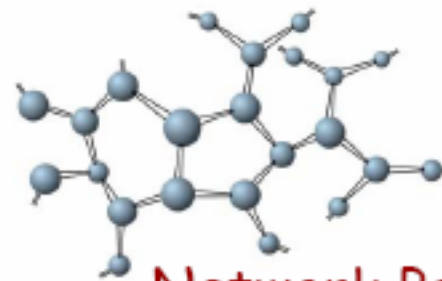
Linear Polymers



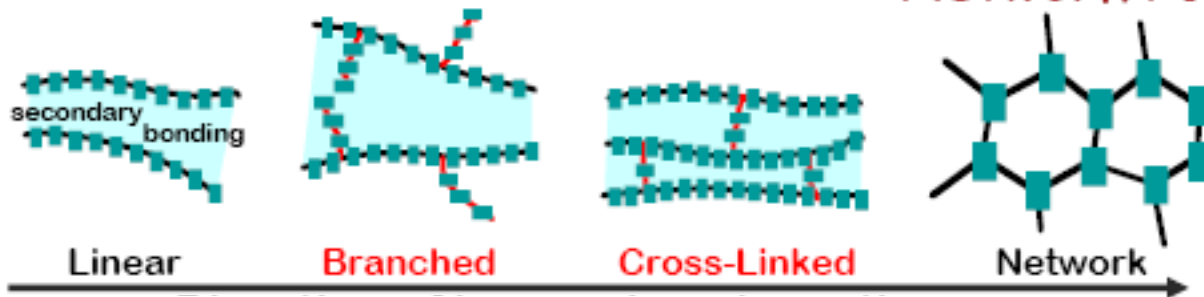
Branched Polymers



Crosslinked Polymers



Network Polymers



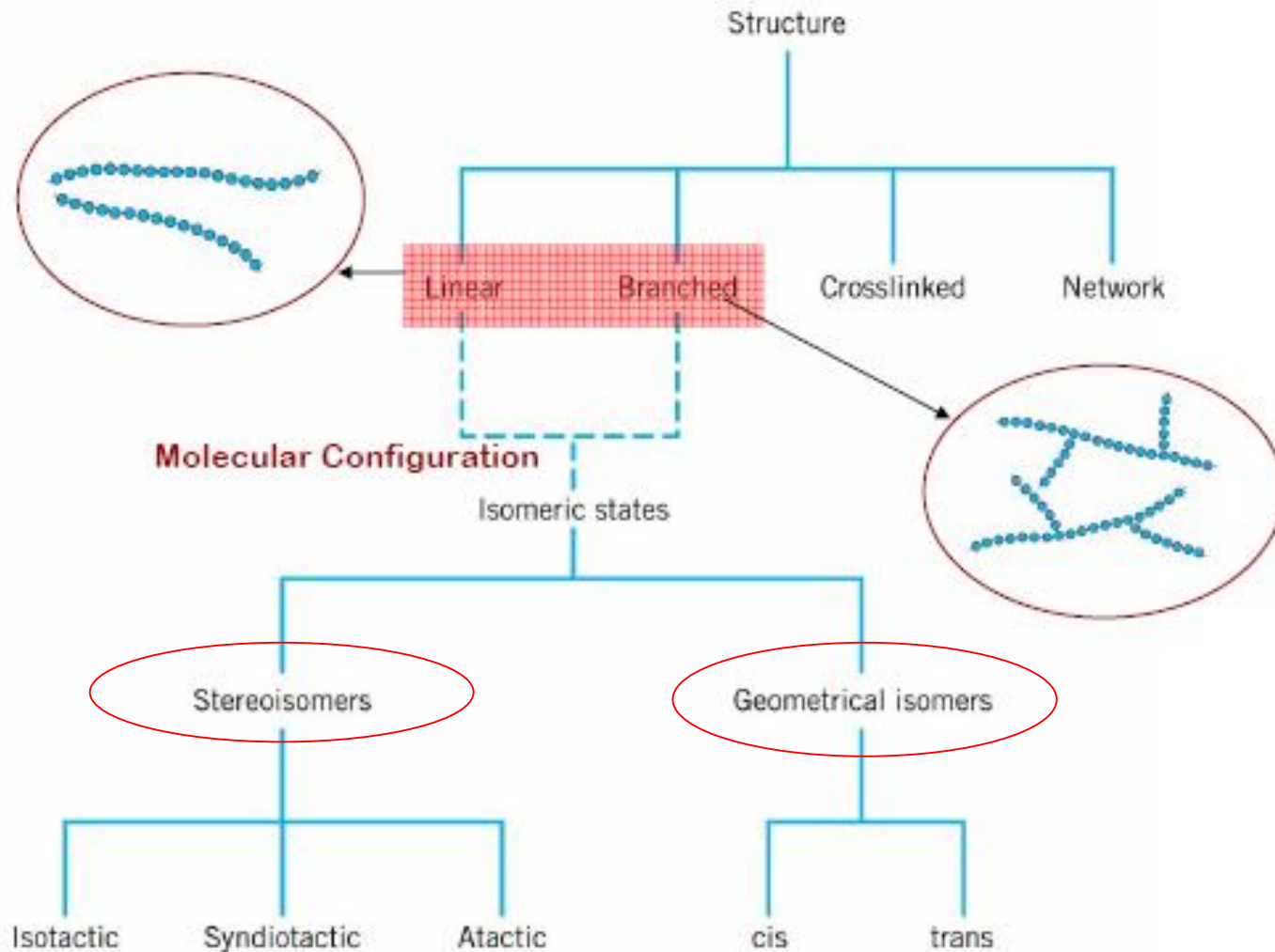
Linear

Branched

Cross-Linked

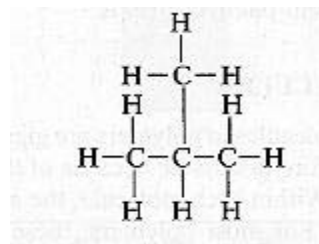
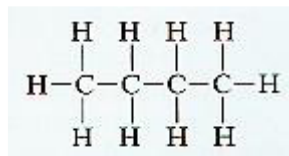
Network

Δομές Πολυμερών



Ισομερή

- **Ισομερισμός:** Υδρογονάνθρακες με την ίδια σύσταση μπορεί να έχουν διαφορετική δομή.
- Φυσικές ιδιότητες επηρεάζονται από τον ισομερισμό

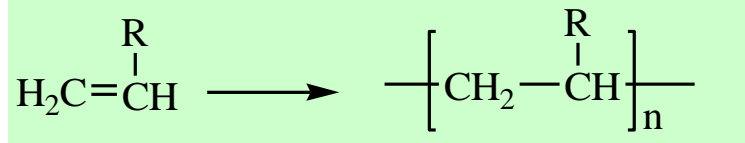


Βουτάνιο → C₄H₁₀ ← Ισοβουτάνιο
Συντακτικά Ισομερή

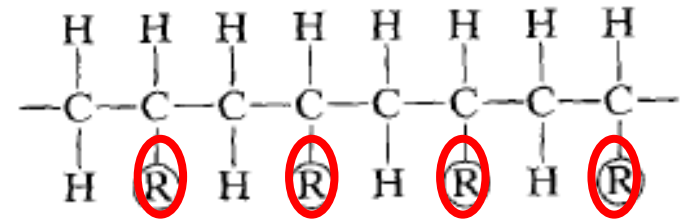
- Στερεοϊσομέρεια και Γεωμετρική Ισομέρεια

Στερεοϊσομέρεια

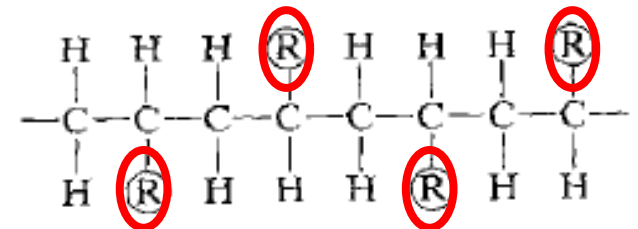
Στερεοϊσομερή: Τα άτομα συνδέονται με τον ίδιο τρόπο, αλλά έχουν διαφορετική διεύθυνση στο χώρο.



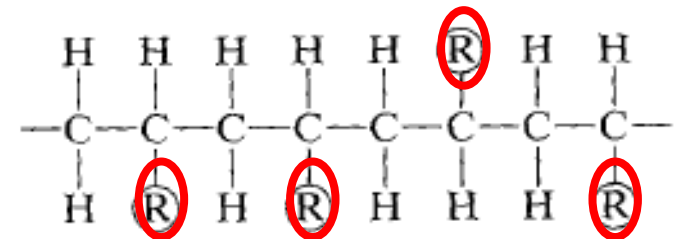
Ισοτακτική Διαμόρφωση: όλες οι πλευρικές ομάδες **R** βρίσκονται προς την ίδια μεριά της πλευρικής αλυσίδας



Συνδιοτακτική Διαμόρφωση: οι πλευρικές ομάδες **R** εναλλάσσονται κανονικά πάνω και κάτω από το επίπεδο της πολυμερικής αλυσίδας



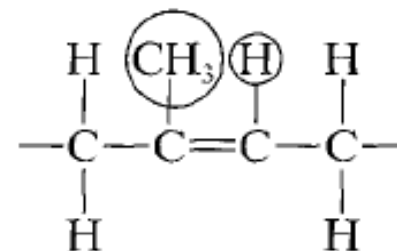
Ατακτική Διαμόρφωση: τυχαία διεύθυνση της πλευρικής ομάδας **R**. Οι υποκαταστάτες εναλλάσσονται άτακτα πάνω και κάτω από την πολυμερική αλυσίδα



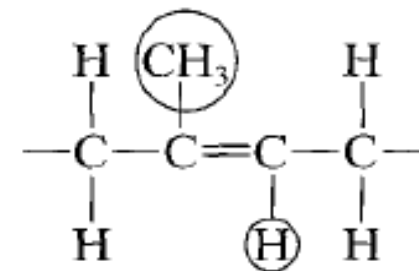
Γεωμετρική Ισομέρεια

Γεωμετρικής ισομέρεια: όταν δύο άτομα άνθρακα συνδέονται με διπλό δεσμό.

Cis διαμόρφωση: όταν οι πλευρικές ομάδες βρίσκονται στην ίδια μεριά της πολυμερικής αλυσίδας



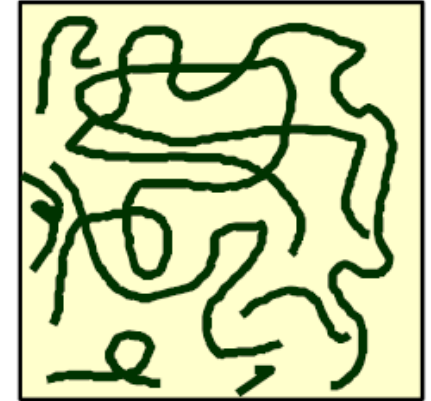
Trans διαμόρφωση: όταν οι πλευρικές ομάδες βρίσκονται σε αντιδιαμετρική θέση στην πολυμερική αλυσίδα



Μέγεθος Πολυμερών

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Μεγάλα και όχι ακριβή Μοριακά Βάρη λόγω τυχειότητας πολυμερισμού



Μίγμα Αλυσίδων με διαφορετικό μήκος



Μέσο Μοριακό Βάρος ή κατανομή MB

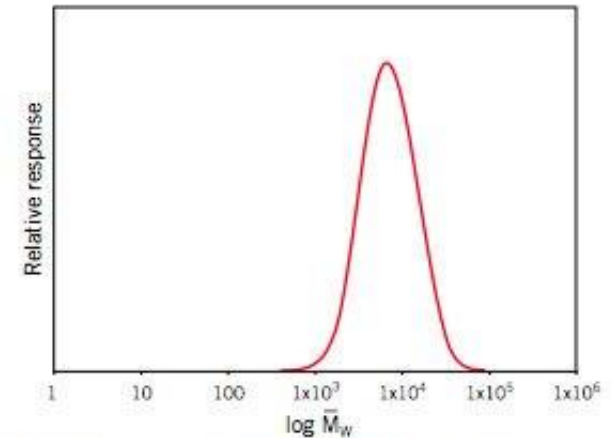


Fig 2. Molecular weight distribution of Dextran 10.

Το μοριακό Βάρος & η κατανομή MB επηρεάζει τις ιδιότητες των πολυμερών

Μέσα Μοριακά Βάρη

Μέσο κατά αριθμό Μοριακό βάρος:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i f_i M_i$$

$$f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

f_i : γραμμομοριακό κλάσμα
μορίων βάρους M_i στο δείγμα

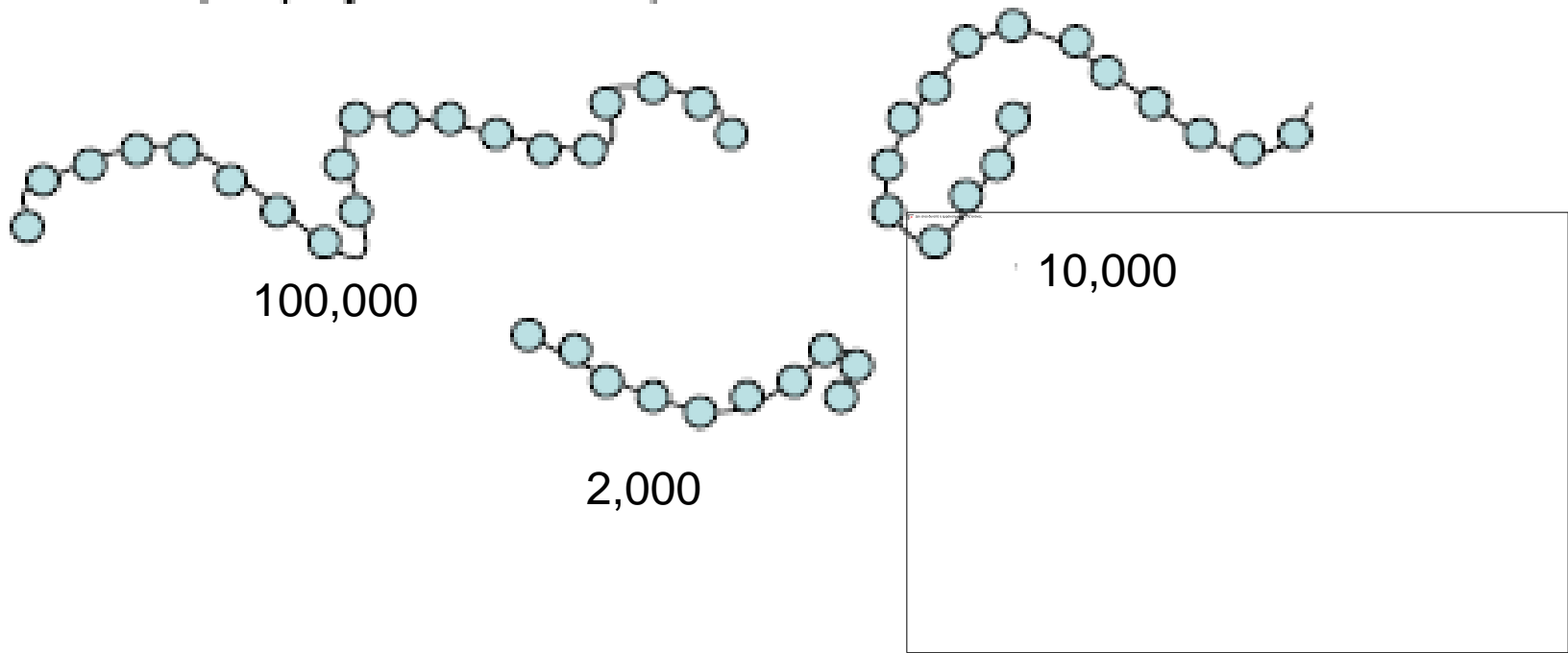
Μέτρηση με της αθροιστικές ιδιότητες των διαλυμάτων,
ωσμωτική πίεση, ταπείνωση του ΣΠ και ανύψωση του ΣΤ

Μέσα Μοριακά Βάρη

Μέσο κατά βάρος Μοριακός βάρος:

Μέτρηση με σκέδαση του φωτός

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad w_i = N_i M_i$$
$$\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$



Μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος M_n :

$$M_n = \frac{(1 * 100000) + (1 * 10000) + (1 * 2000)}{3} = \mathbf{37,333}$$

Μέσο κατά βάρος Μοριακό βάρος

$$\frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

$$M_w = \frac{(1 * 100000^2) + (1 * 10000^2) + (1 * 2000^2)}{(1 * 100000) + (1 * 10000) + (1 * 2000)} = 90,214$$

$$\boxed{\frac{M_w}{M_n} = I} > 1 \quad \mathbf{Mw > Mn}$$

I: Συντελεστής Πολυδιασποράς

I = 1, Μονοδιάσπαρτα πολυμερή

- Το κατά z μέσο μοριακό βάρος

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$$

Υπολογίζεται με υπερφυγοκέντρηση

Απαιτείται συχνά για την περιγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων

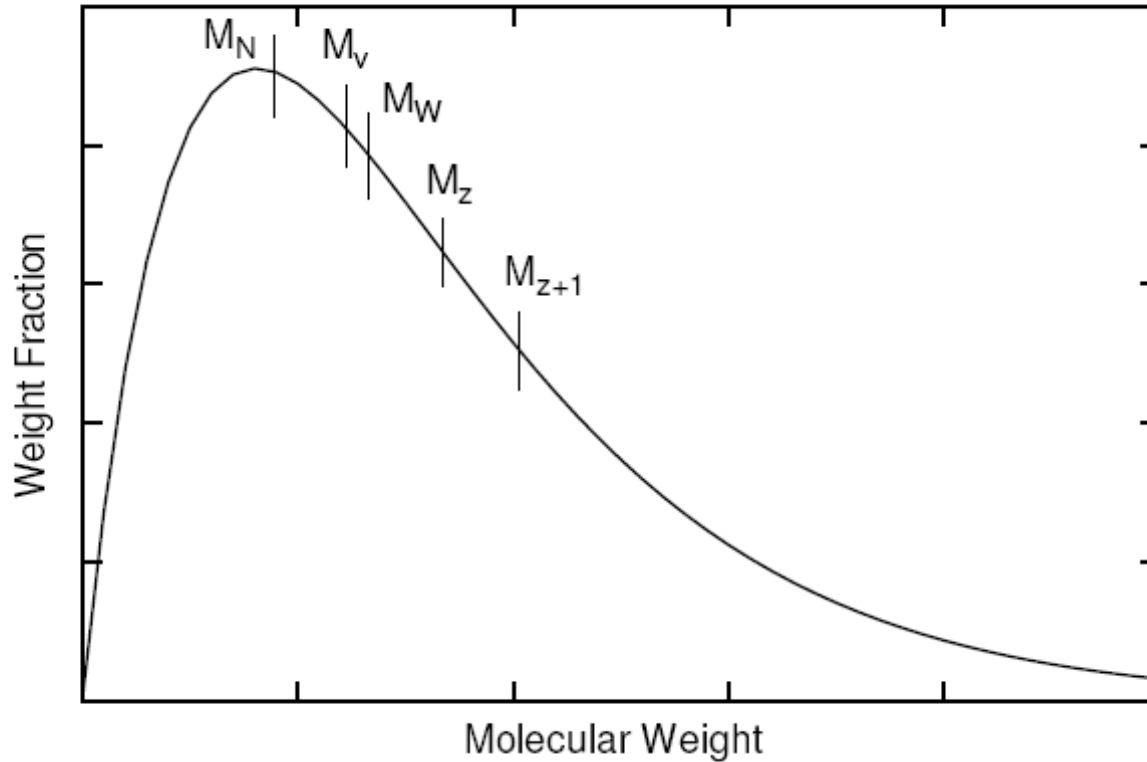
- Το κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

α : σταθερά πολυμερούς για συγκεκριμένο διαλύτη και θερμοκρασία

Υπολογίζεται με την μέτρηση του ιξώδες

Κατανομή Μοριακού Βάρους

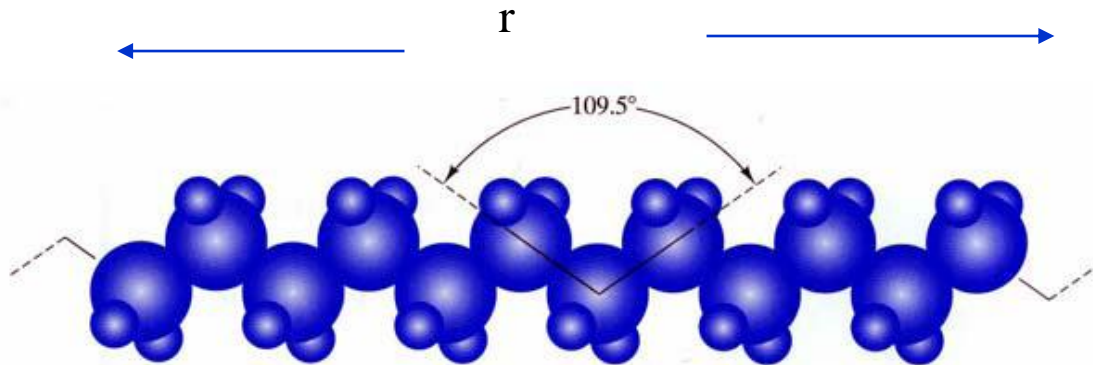


$$M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z \leq M_{z+1}$$

Μέγεθος - Σχήμα Πολυμερών

$$L = N \cdot b$$

L: μήκος αλυσίδας
N: Αριθμός δεσμών
b: μήκος δεσμού

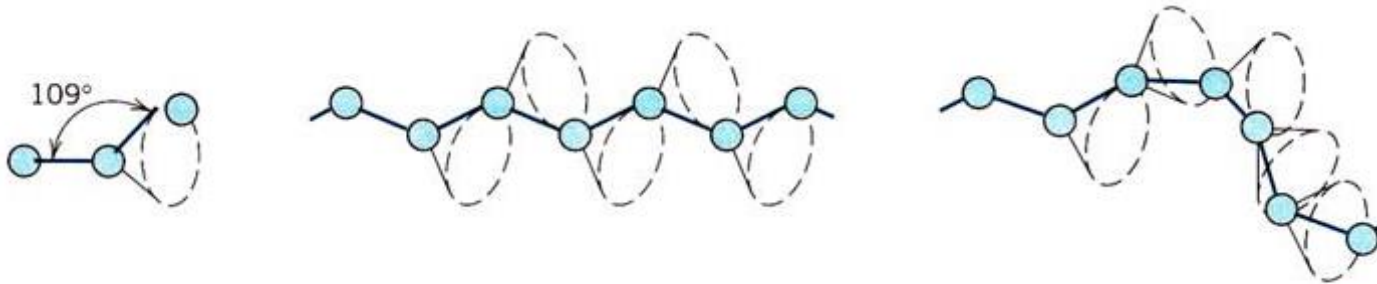


$$r = N \cdot b \cdot \cos(35.5)$$

r: μήκος αλυσίδας
N: Αριθμός C
b: μήκος δεσμού

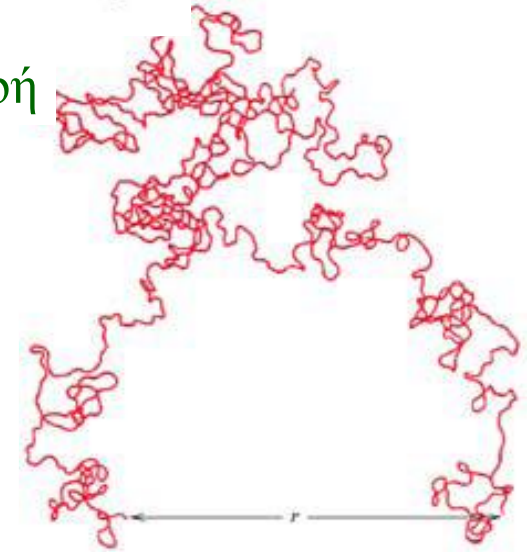
- Η γωνία μεταξύ τριών ατόμων άνθρακα που συνδέονται απλό δεσμό είναι $\sim 109^\circ$.
- Τα άτομα άνθρακα έχουν μια Zigzag διαμόρφωση σε μια πολυμερική αλυσίδα.

Σχήμα Πολυμερών



Η πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να περιστρέφονται γύρω από το δεσμό C-C, ενώ η γωνία διατηρείται σταθερή

Τυχαία μπερδέματα και ελικοειδή τυλίγματα οδηγούν σε μια διαμόρφωση που μοιάζει με τυχαίο σπείρωμα.



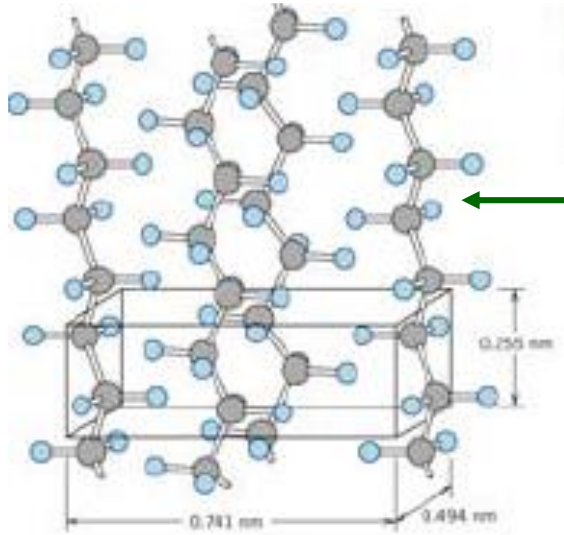
$$r = b\sqrt{N}$$

r: η απόσταση μεταξύ των δυο άκρων της αλυσίδας

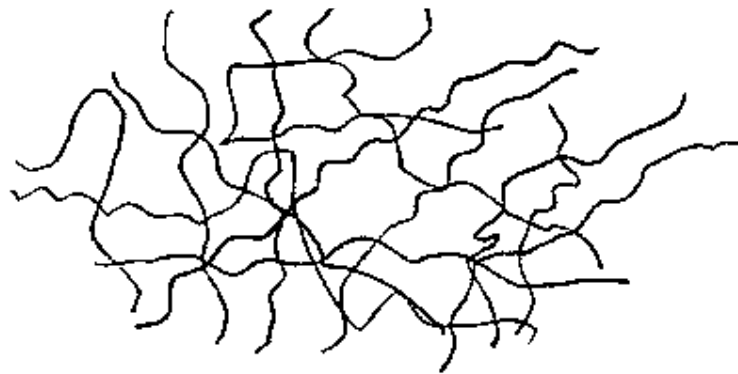
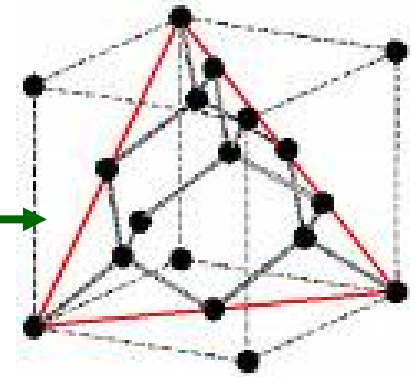
b: μήκος δεσμού

N: αριθμός δεσμών

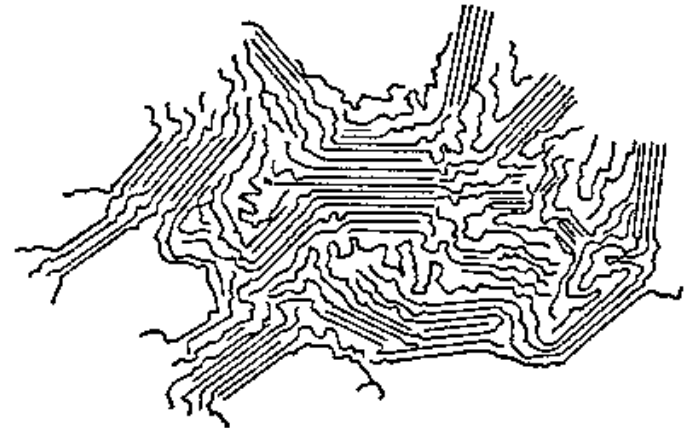
Άμορφα και Κρυσταλλικά Πολυμερή



Κρυσταλλικό πλέγμα
Πολυμερούς
Ανόργανου Υλικού

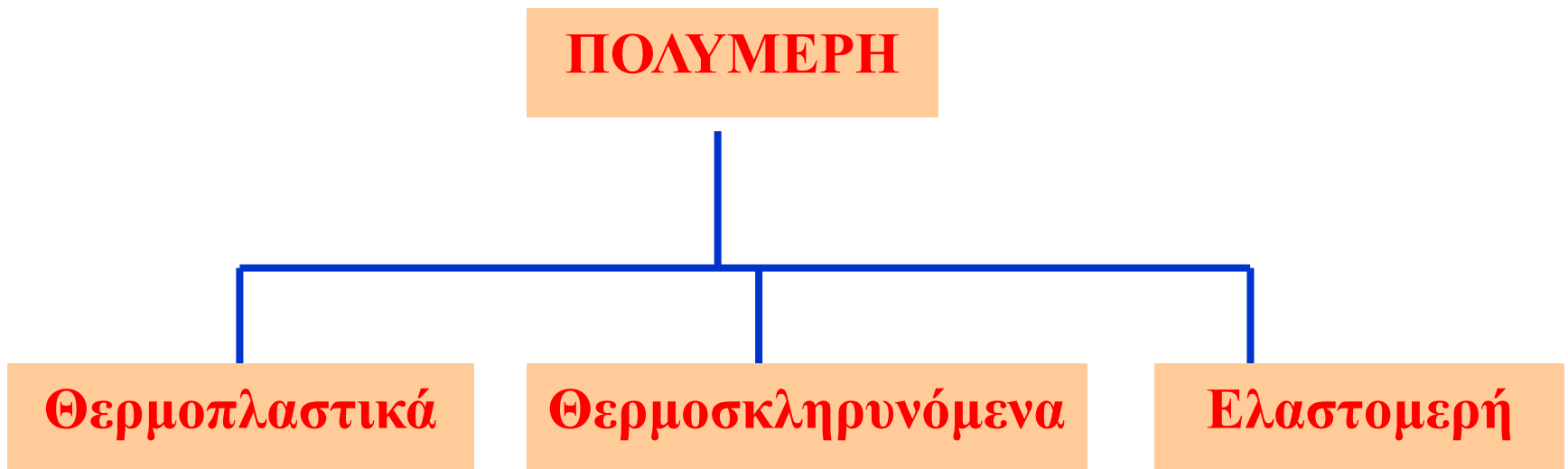


Άμορφο Πολυμερές



Ημικρυσταλλικό Πολυμερές

Κατηγορίες πολυμερών αναλογα με τη συμπεριφορά τους ως προς την θερμοκρασία



Κατηγορίες Πολυμερών

Θερμοπλαστικά:

- Πολυμερή που μαλακώνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας
- Η θερμοκρασία που μαλακώνουν τα πολυμερή είναι συγκεκριμένη για κάθε πολυμερές και ονομάζεται **Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης**.
- Όταν ψυχθούν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες
- Θεωρητικά μπορεί να μορφοποιηθούν άπειρες φορές γιατί δεν μεταβάλλεται (με θέρμανση) η χημική δομή τους
- Άμορφα ή Κρυσταλλικά
- Κυρίως πολυμερή του άνθρακα

π.χ: πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυστυρένιο

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης

Κρυσταλλικά

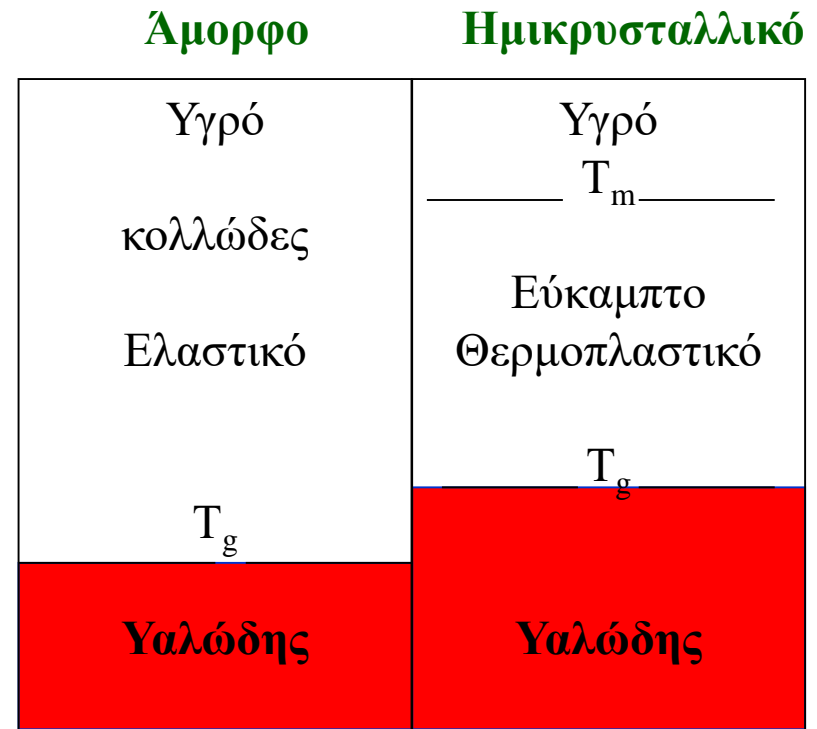
(Υαλώδης –Εύκαμπτο θερμοπλαστικό υλικό-Υγρό)

T_m περιοχή τήξης

Άμορφα (Υαλώδης-ελαστικό-κολλώδες-Υγρό)

T_g Σημείο Υαλώδους Μετάπτωσης

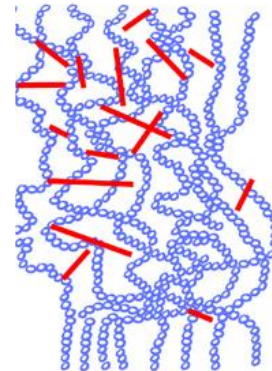
Αύξηση T



Κατηγορίες Πολυμερών

Θερμοσκληρυνόμενα:

- Πολυμερή που μεταβάλλουν όχι αντιστρεπτά τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση
- Υγρά πολυμερή που με την αύξηση της θερμοκρασίας σκληραίνουν και σχηματίζουν πυκνά διασταυρωμένα πλέγματα, συνήθως παρουσία ορισμένωνχημικών ενώσεων.
- Παρουσιάζουν υψηλή σταθερότητα και ακαμψία
- Π.χ βακελίτης, εποξυδικές ρητίνες

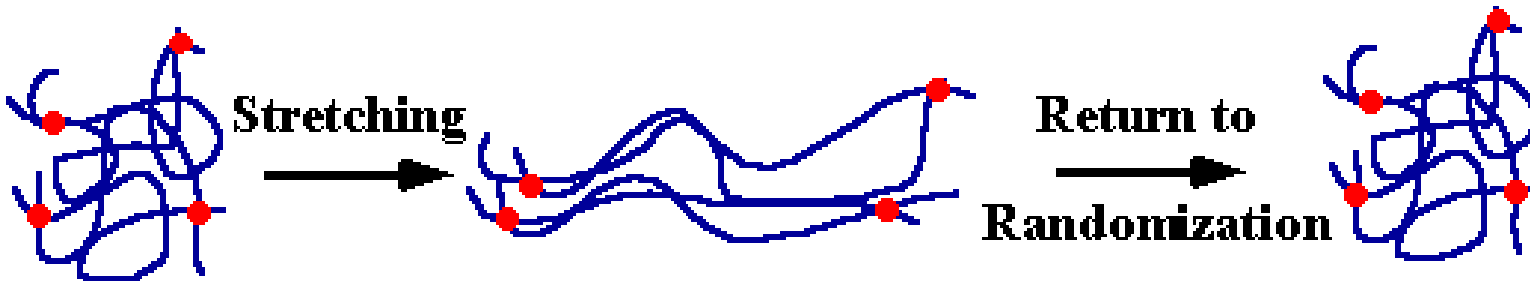


Cross-linking

Κατηγορίες Πολυμερών

Ελαστομερή

- Πολυμερή που βρίσκονται πάνω από το T_g .
- Ελαφρώς διασταυρωμένα πολυμερή που επιμηκύνονται με εφαρμογή δύναμης.
- Μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τουλάχιστον 100 % με την επίδραση εξωτερικής δύναμης.
- Π.χ πολυισοπρένιο, πολυβουταδιένιο



Γιατί ??

Πρόσθετα

- **Πλαστικοποιητές:** Αύξηση της ευκαμψίας των πολυμερών
Ανάμειξη με μικρού μοριακού βάρους μόρια
- **Σταθεροποιητές:** Μείωση της αποσύνθεσης των πολυμερών
- **Χρωματοποιητές:** Παροχή χρώματος

Βιοϊατρικές Εφαρμογές Πολυμερών

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

```
graph TD; A[ΠΟΛΥΜΕΡΗ] --> B[Βιοσταθερά πολυμερή: τεχνητά όργανα, αντλίες αίματος]; A --> C[Υδατοδιαλυτά πολυμερή: απόδοση φαρμάκων, υποκαταστάτες αίματος]; A --> D[Βιοαποικοδομητικά πολυμερή: απόδοση φαρμάκων];
```

Βιοσταθερά πολυμερή:
τεχνητά όργανα, αντλίες
αίματος

Υδατοδιαλυτά πολυμερή:
απόδοση φαρμάκων,
υποκαταστάτες αίματος

Βιοαποικοδομητικά πολυμερή:
απόδοση φαρμάκων

Βιοσταθερά Πολυμερή

- **Εφαρμογές σε καρδιαγγειακές νόσους:**
 - Βαλβίδες καρδίας:** σιλοξάνια, πολυμεθυλενοξειδίο, υδροπλέγματα
 - Αρτηρίες:** πολυεστέρες, teflon
 - Τεχνητή καρδιά:** σιλοξάνια, πολφαθοροαλκυσιλοξάνια, πολυφωσφαζίνες
- **Συγκόλληση ιστών:** α-κυανοκρυλικοί εστέρες
- **Τεχνητό δέρμα:** πολυαμινοξέα, νάυλον, α-κυανοαρκρυλικοί εστέρες
- **Οστά, Κλειδώσεις:** πολουρεθάνες, εποξικές ρητίνες, βινυλικές ρητίνες
- **Δόντια:** πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυακρυλικό οξύ
- **Φακοί ματιών:** πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, πολυμεθακρυλικός υδροξυμεθυλεστέρας, υδροπλέγματα
- **Τεχνητά νεφρά:** αναγεννημένη κυτταρίνη, πολυακρυλονιτρίλιο, οξική κυτταρίνη

Βιοαικοδομήσιμα πολυμερή

- **Χειρουργικό νήμα:** πολυγλυκολικό οξύ
- **Ανάπτυξη ιστών:** πολυουραιθάνες, πολυαμίδια, πολυεστέρες, γλυκολικό οξύ-γαλακτικό οξύ

Ελεγχόμενη απόδοση φαρμάκων

Πολυμερικές Μεμβράνες

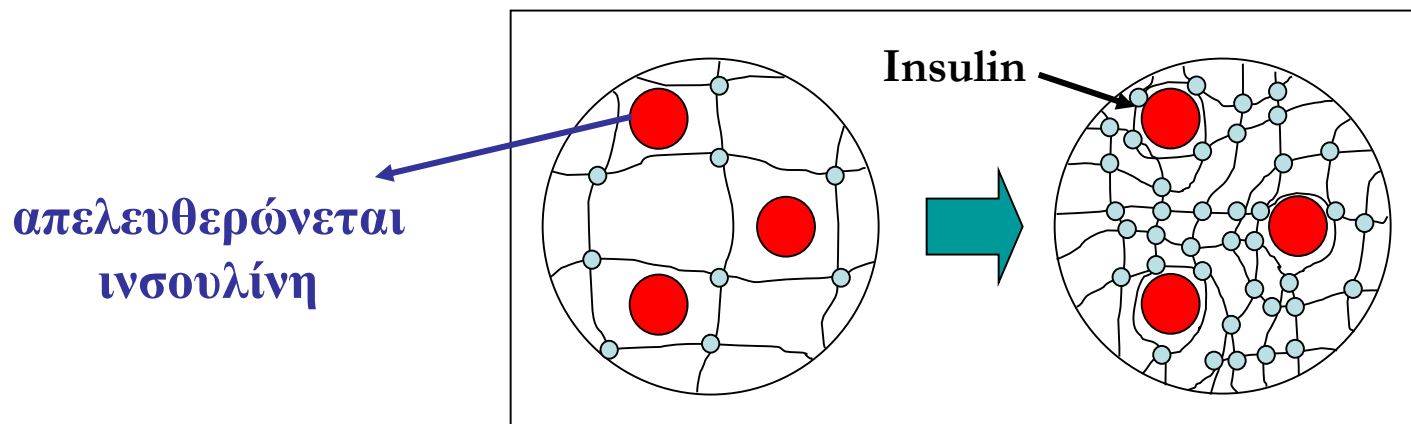


Βιοαποικοδομήσιμα υλικά



Υδατοδιαλυτά πολυμερή χημικά συνδεδεμένα με μόρια φαρμάκου

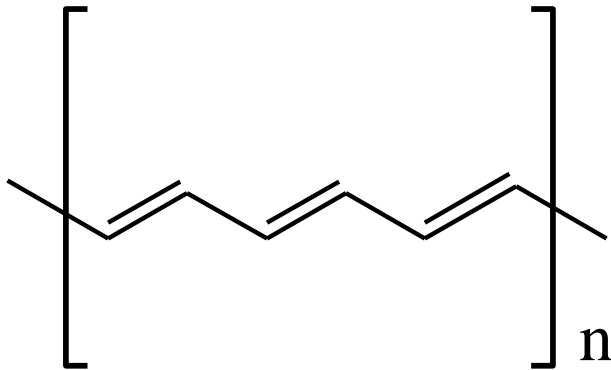
Υδροπλέγματα



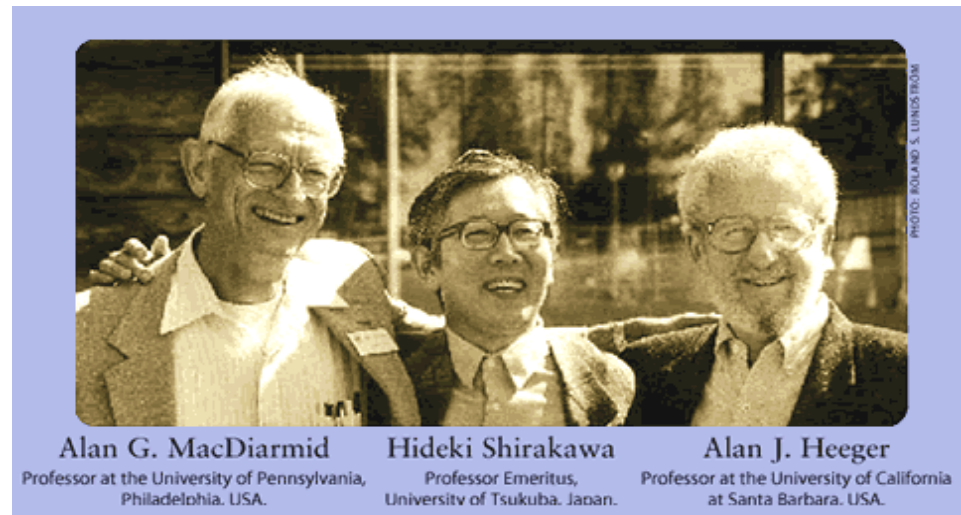
Οπτοηλεκτρονικές Εφαρμογές Πολυμερών

Nobel Prize in Chemistry 2000

“Για την ανακάλυψη και ανάπτυξη αγώγιμων υλικών”

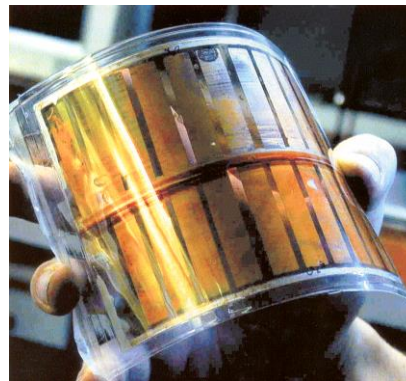
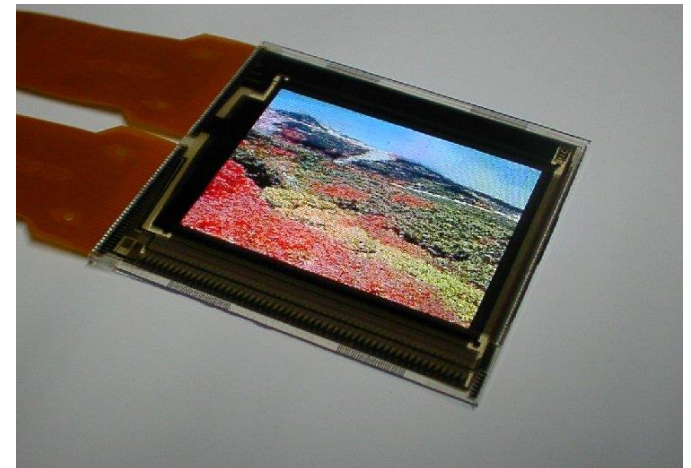


ΠΟΛΥΑΚΕΤΥΛΕΝΙΟ



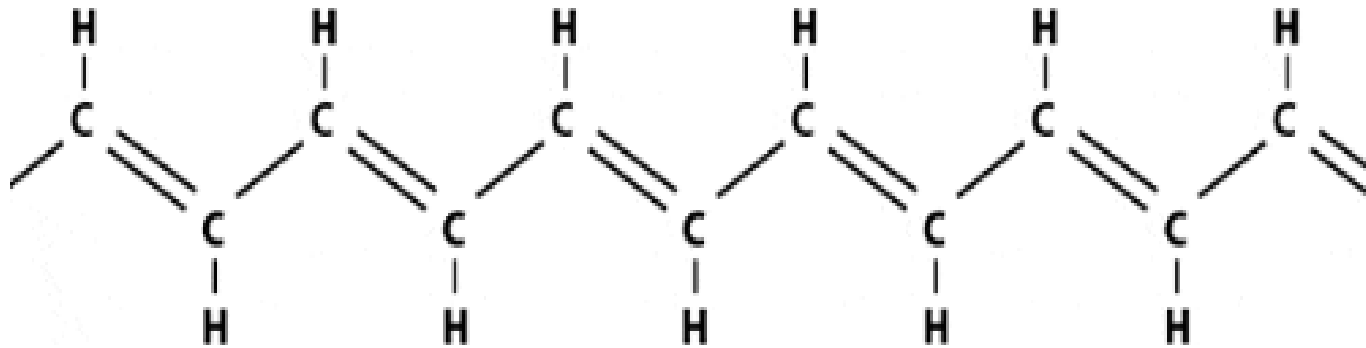
Οπτοηλεκτρονικές Εφαρμογές Πολυμερών

- ✓ Ημιαγωγιμες διατάξεις,
- ✓ Ηλεκτρικά κυκλώματα
- ✓ Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες,
- ✓ Οθόνες υπολογιστών,
- ✓ Laser
- ✓ Solar cells

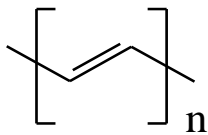


Αγώγιμα Πολυμερή

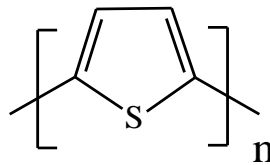
1. Πολυμερή με εναλλασσόμενους διπλούς και απλούς δεσμούς



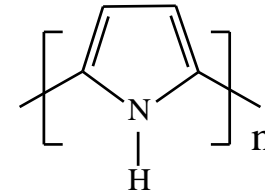
Αγώγιμα Πολυμερή



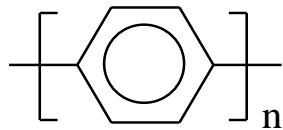
Trans-polyacetylene
(t-PA)



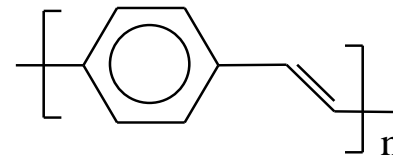
Polythiophene
(PT)



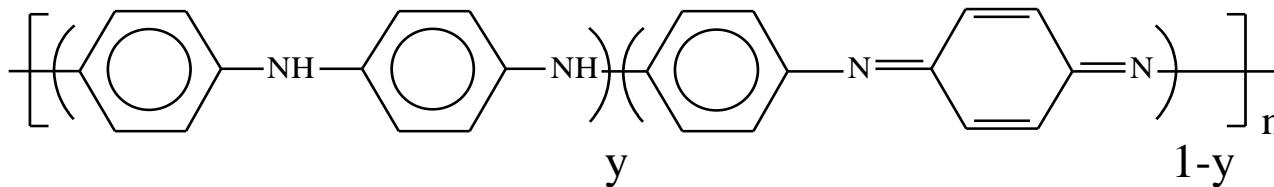
Polypyrrole
(PPY)



Poly(p-phenylene)
(PPP)



Poly(p-phenylenevinylene) (PPV)



Polyaniline
(PAN)

Πολυμερή με Ελεγχόμενη Διαφάνεια

