



Πολυμερή ή Μακρομόρια

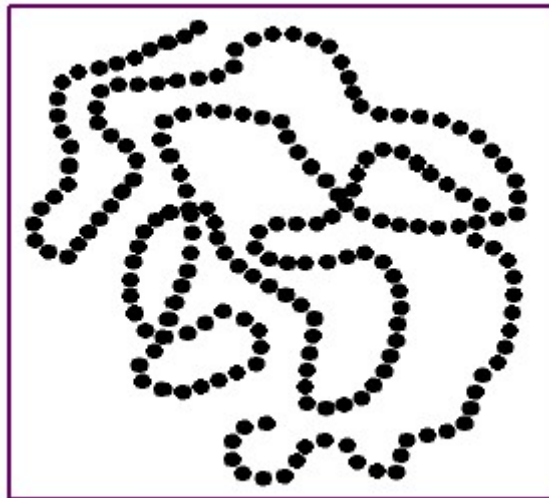
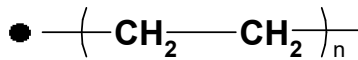
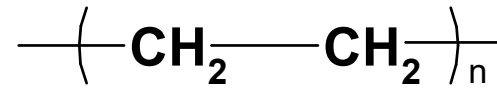
ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα **πολυμερή** είναι οργανικές κυρίως ενώσεις, που σχηματίζονται από τη συνένωση πολλών απλούστερων μορίων με ομοιοπολικό δεσμό. Ο όρος **μακρομόρια** αποδίδει καλύτερα τη φύση τους ως μόρια μεγάλου μεγέθους.

✓ Παράδειγμα κοινού πολυμερούς
το **πολυ(μεθυλένιο)**



✓ Το βιομηχανικό του ανάλογο
είναι το **πολυ(αιθυλενιο)**



200-μερές
με M.B. 5.600
(28x200)

M.B. 1.000.000
είναι συνήθη για PE



Ιστορική Αναδρομή

1811 Gay Lussac & Thenard: Καθόρισε τη χημική δομή του αμύλου.

1839 Payen: Καθόρισε τη χημική δομή της κελουλόζης.

1861 Graham: Παρατήρησε ότι ορισμένες κατηγορίες ουσιών διαχέονται σε διάλυμα πολύ βραδύτερα από άλλες. Την ιδιότητα αυτή την απέδωσε στο μεγάλο μέγεθος του μορίου.

1920 Standinger: Θεμελίωσε την Επιστήμη των Πολυμερών αποδεικνύοντας ότι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στην μεγάλη τιμή του μοριακού τους βάρους. Ο Standinger απέδειξε ότι τα μακρομόρια διατηρούν τον βασικό σκελετό του μορίου τους σε μια σειρά χημικών μετατροπών (Nobel στη Χημεία 1953).

1960 Natta & Ziegler: Ανακάλυψαν νέους καταλύτες που προωθούν τον πολυμερισμό των α-ολεφινών (Nobel στη Χημεία 1963).

1940-70 Flory: Ανέπτυξε τις θερμοδυναμικές θεωρήσεις για τα διαλύματα πολυμερών, για την κατάσταση ισορροπίας κατά τον σταδιακό πολυμερισμό και για τις στατιστικές διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων καθώς και θεωρίες για την ιξωδοελαστικότητα των πολυμερών (Nobel στη Χημεία 1974).

1970-2000 DeGennes: Ανέπτυξε θεωρίες για την εφαρμογή των υγρών κρυστάλλων, τη φιδοειδή κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων καθώς και την προσκόλληση των φάσεων. (Nobel στη Φυσική 1991).

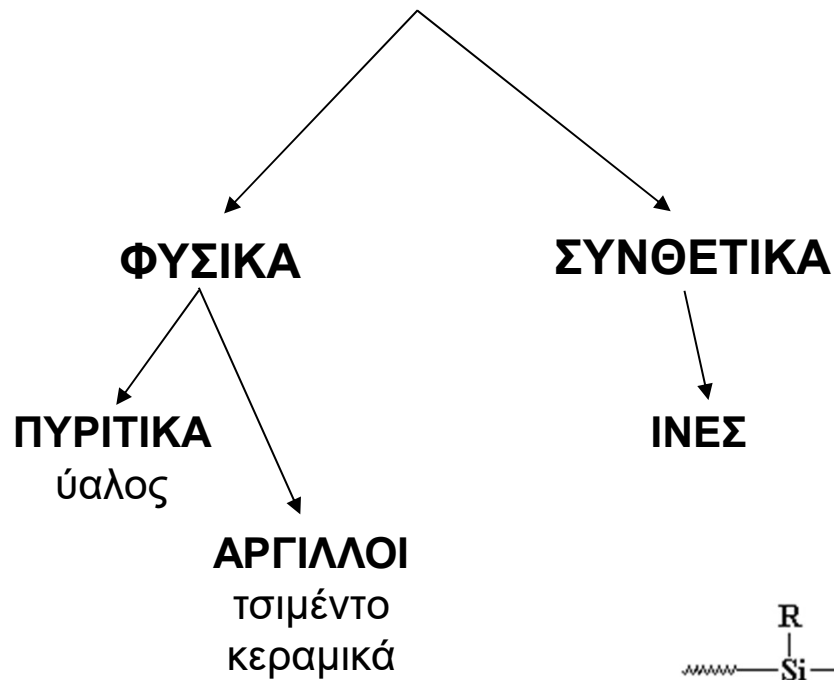
1970-2000 Shirakawa-MacDiarmid-Heeger: Ανέπτυξαν τα αγώγιμα πολυμερή (Nobel στη Χημεία 2000).



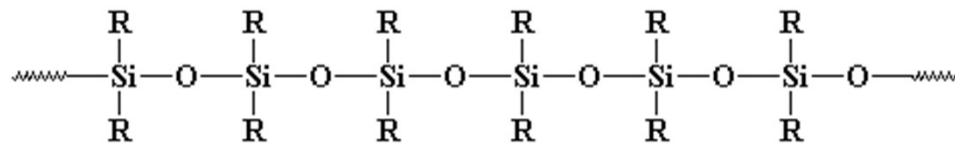
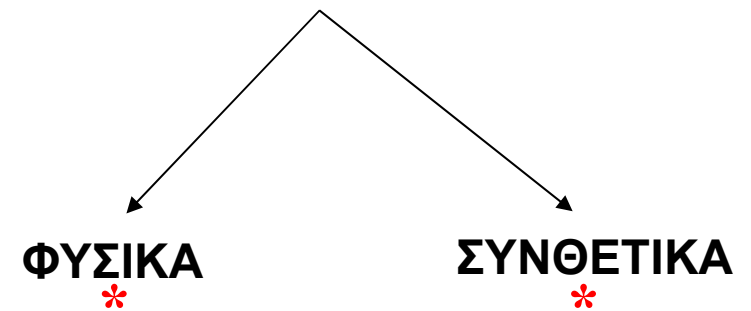
Ταξινόμηση Μακρομορίων

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

* ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ



* ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

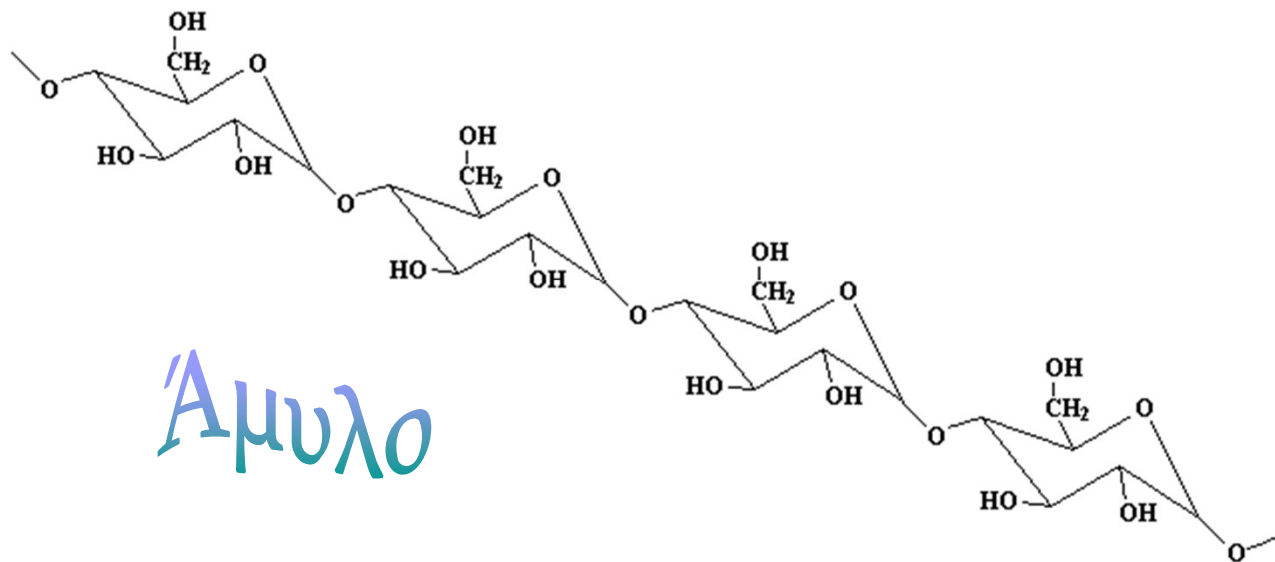


πολυσιλοξάνιο

ΦΥΣΙΚΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

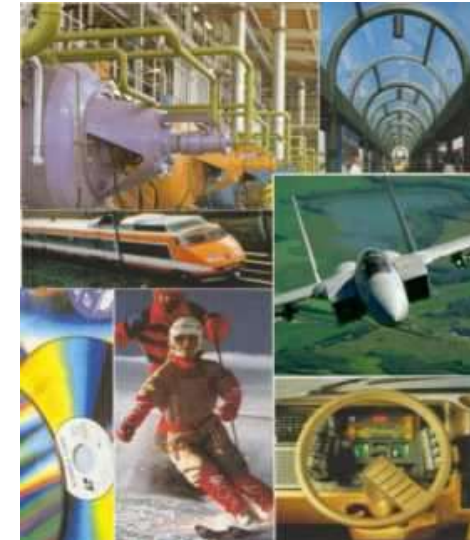


- ί. Όλες οι αλυσίδες έχουν το ίδιο μήκος
- ίί. Η σειρά των δομικών μονάδων που συνθέτουν τα μακρομόρια είναι εντελώς καθορισμένη
- ίίί. Απαιτούν πολυάριθμα διαδοχικά στάδια ανοικοδόμησής τους





Τεχνολογική Σημασία των Πολυμερών



Τα πλεονεκτήματα των πολυμερών είναι:

ί. Μικρό κόστος παραγωγής

Υλικό	Αλουμίνιο	Ατσάλι	Γυαλί	Χαρτί	Πλαστικό
Ενεργειακό κόστος KWh/pound	33,6	6,3	3,6	3,2	1,4

ίί. Εύκολη μορφοποίηση (απαιτείται αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100-200°C για μετατροπή τους σε ρευστό)

ίίί. Καλές μηχανικές ιδιότητες (συγκρίσιμες ή καλύτερες του ατσαλιού σε κάποιες περιπτώσεις)

ίν Μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων

ν Μικρό ειδικό βάρος συνδυαζόμενο με μεγάλη αντοχή

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ

ΠΛΑΣΤΙΚΑ

ΥΦΑΝΣΙΜΕΣ ΙΝΕΣ

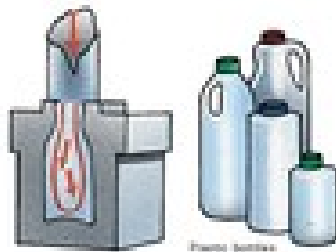
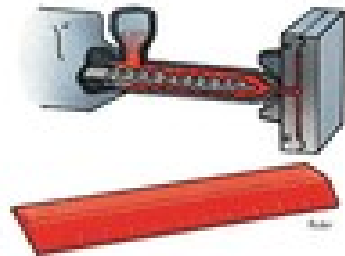
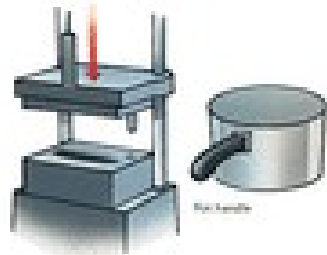
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΙΣ

ΣΥΓΚΟΛΛΗΤΙΚΕΣ
ΥΛΕΣ





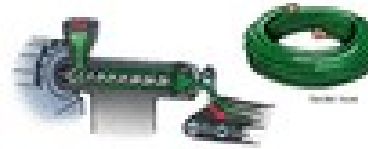
Δυνατότητες Μορφοποίησης



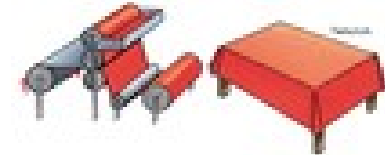
1



2



3



4



5



6



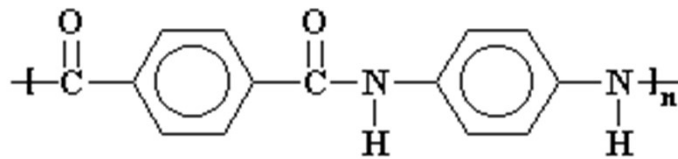
7

(1) έγχυση, (2) μορφοποίηση από διάλυμα, (3) εξώθηση, (4) περιστροφική μορφοποίηση, (5) φυλλοποίηση, (6) foaming, και (7) θερμομόρφωση.



Ιδιότητες των Πολυμερών

ί. Άλλα είναι ρευστά σε RT και άλλα έχουν πολύ μεγάλη αντοχή –σε κάποιες περιπτώσεις μεγαλύτερη αντοχή από το ατσάλι (π.χ. Kevlar) ή αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. σακούλες PI που χρησιμοποιούνται στους φούρνους).



Kevlar





Ιδιότητες των Πολυμερών

ίί. Άλλα παρουσιάζουν διαπερατότητα σε αέρια (π.χ. οξυγόνο) και άλλα όχι.

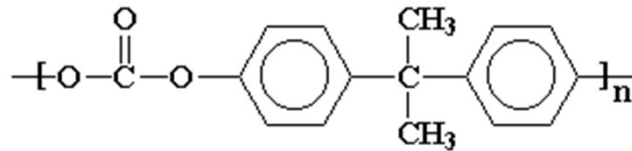


Το ΡΕ είναι διαπερατό στο οξυγόνο και έτσι τα θερμοκήπια αναπνέουν ενώ σε περιπτώσεις πλαστικών που χρησιμοποιούνται στην συσκευασία τροφίμων που δε θέλουμε να είναι διαπερατά σε οξυγόνο, χρησιμοποιούμε ΡΝΟΗ.



Ιδιότητες των Πολυμερών

ΐίί Έχουν επιθυμητή εμφάνιση. Άλλα είναι διαυγή –επιθυμητό για κάποιες συσκευασίες –ενώ άλλα αδιαφανή, όταν χρειάζεται να προστατεύουν το περιεχόμενό τους από το φως.



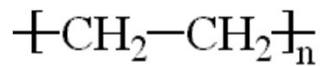
Polycarbonate





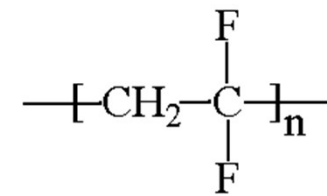
Ιδιότητες των Πολυμερών

ίν. Υπάρχουν πλαστικά που είναι μονωτές και άλλα που είναι αγωγοί ηλεκτρισμού. Συνήθως είναι μονωτές αλλά υπάρχουν και πλαστικά με αγωγιμότητα συγκρίσιμη με του χαλκού.

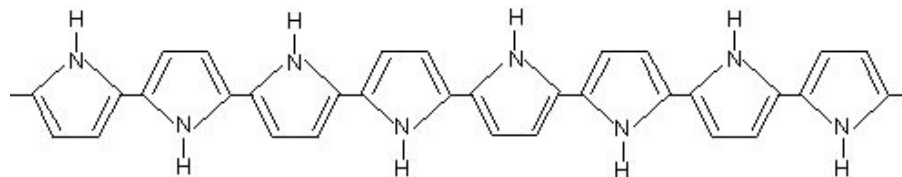


Polyethylene

μονωτής



Poly(vinylidene fluoride)



Polypyrrole

ημιαγωγός



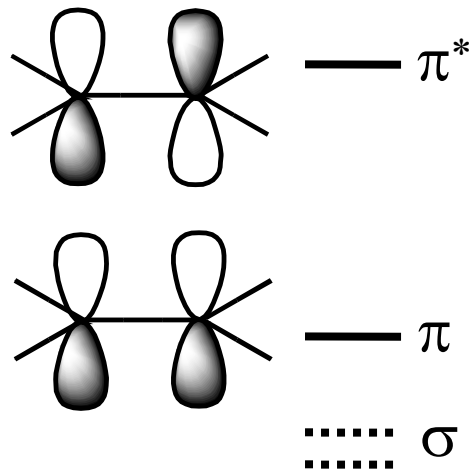
μονωτής



Βραβείο Nobel στη Χημεία το 2000

Για την ανακάλυψη και την ανάπτυξη
των αγώγιμων πολυμερών

H. Shirakawa, A. G. Mac Diarmid and A. J. Heeger



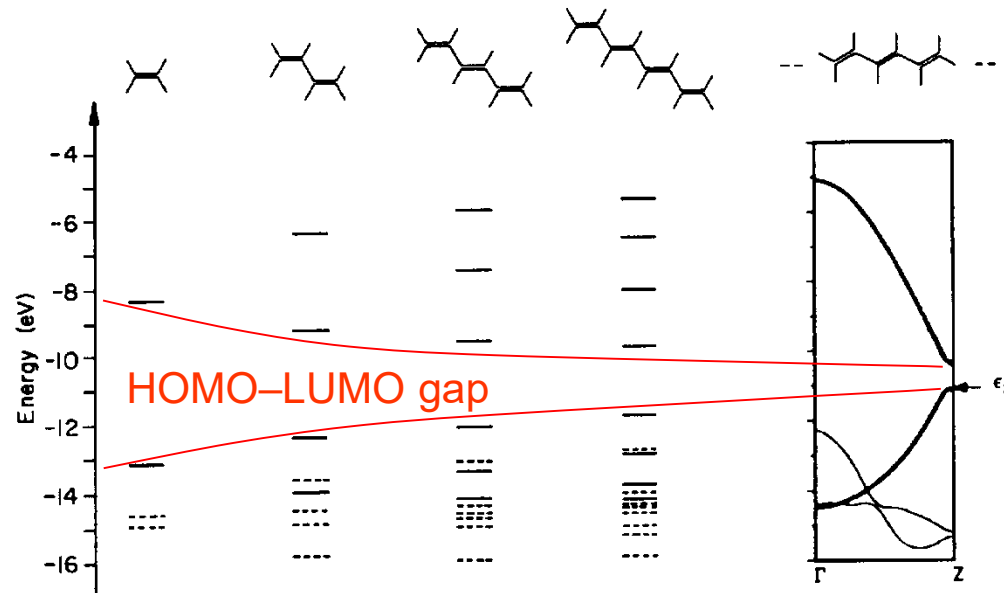
1977

Πολυακετυλένιο

$\sigma=10^{-9}$ S/cm

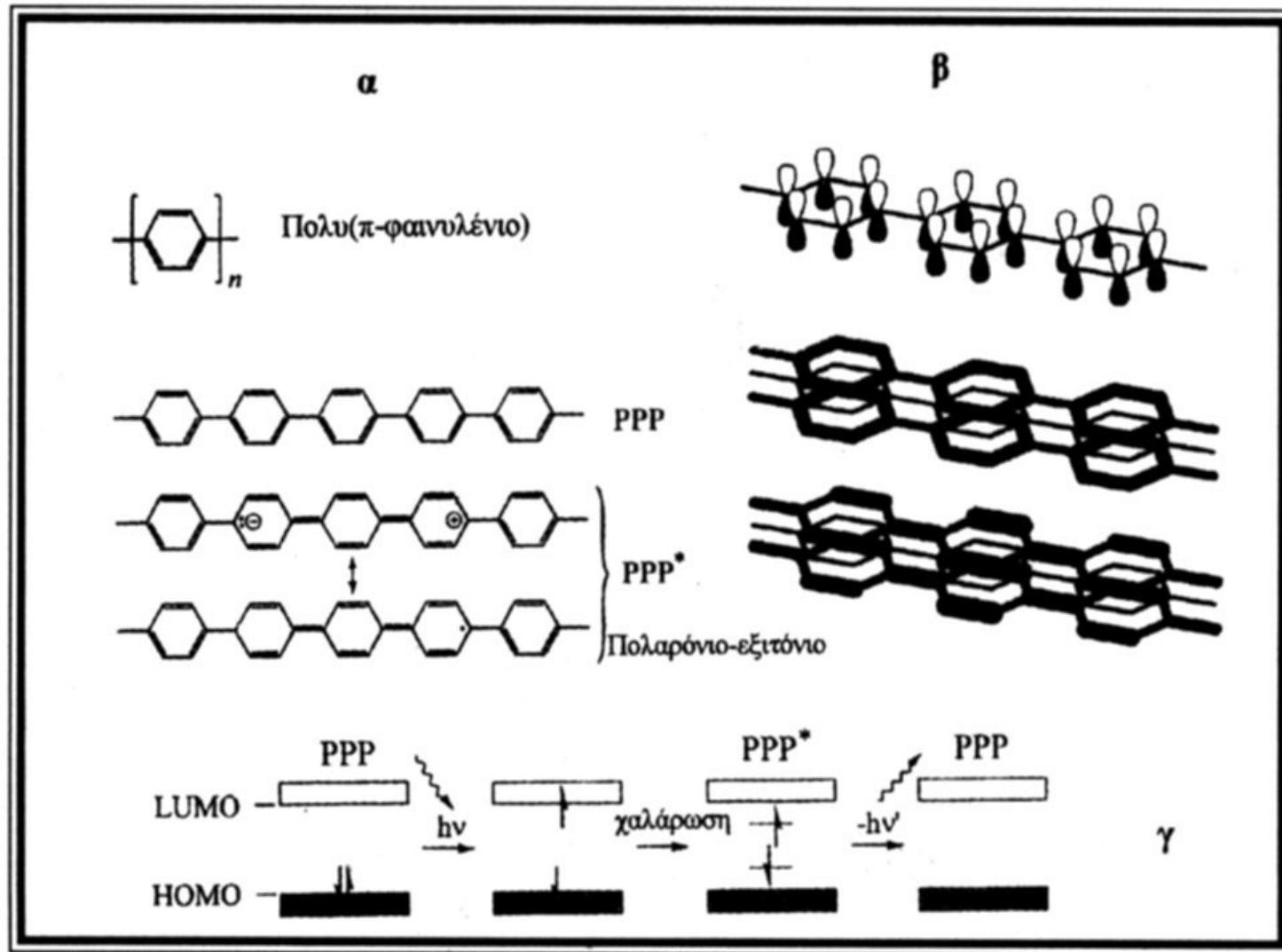
ΡΑ ντοπαρισμένο με ιώδιο

$\sigma=38$ S/cm

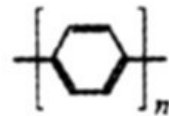




Φωτοδιέγερση

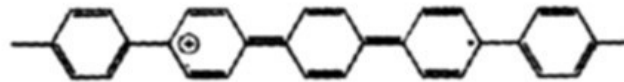
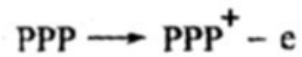


Ηλεκτρονική Διέγερση

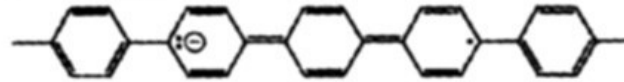


Πολυ(π-φαινυλένιο)

Φόρτιση αλυσίδων

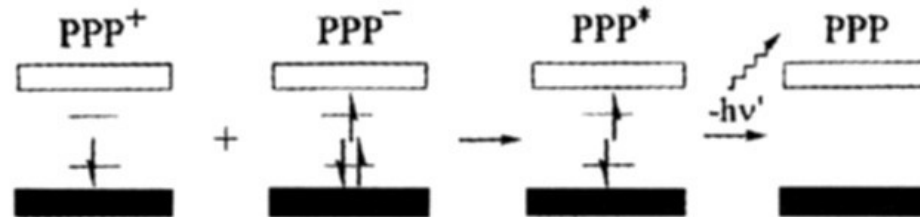


PPP⁺ Θετικό πολαρόνιο



PPP⁻ Αρνητικό πολαρόνιο

Σχηματισμός εξιτονίων με ανασυνδυασμό πολαρονίων



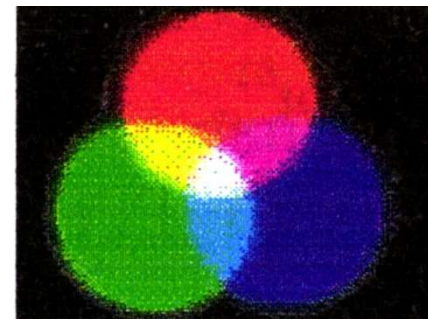
ΦΩΤΟΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Υλικά που συνδυάζουν τις οπτικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των ημιαγωγών με την ευκολία μορφοποίησης και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

Με την αξιοσημείωτη πρόοδο που έχει συντελεστεί στην Χημεία, την Φυσική και Τεχνολογία των ημιαγωγίμων και μεταλλικών πολυμερών βρισκόμαστε σήμερα στο ξεκίνημα μιας νέας επανάστασης στα **“Plastic Electronics”**.

Plastic electronics devices περιλαμβάνουν:

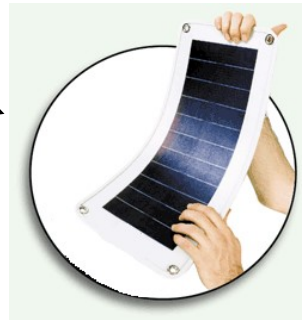
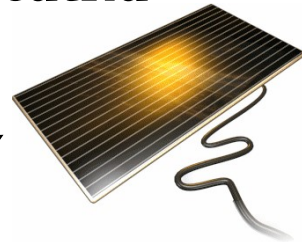
- ✓ Διόδους εκπομπής φωτός
- ✓ Φωτοδιόδους
- ✓ Φωτοβολταϊκά κελιά
- ✓ Αισθητήρες
- ✓ Solid State Laser
- ✓ Field Effect Transistors





Εφαρμογές Συζυγιακών Πολυμερών

Πλαστικά Φωτοβολταϊκά

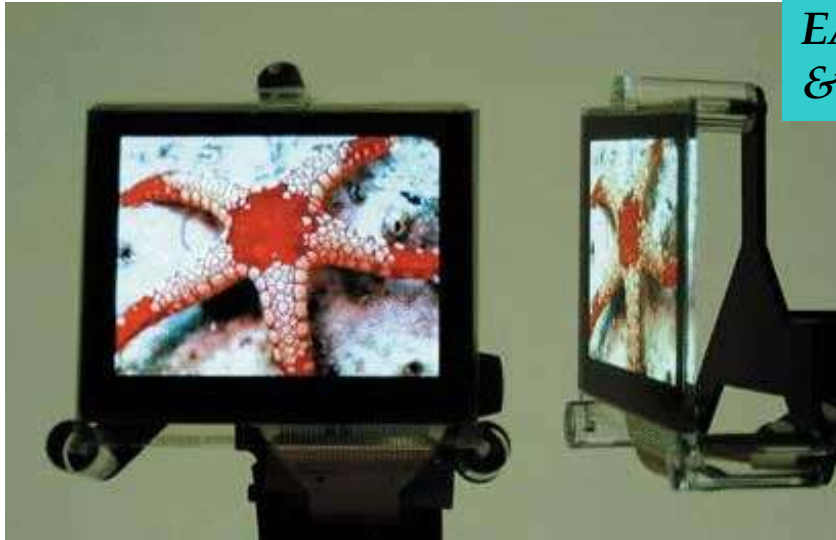


Οργανικές/Πολυμερικές Δίοδοι Εκπομπής Φωτός



Other applications : Chemo/Bio-sensors,
FET's,
Electrochromic Devices

*Developed by
EASTMAN KODAK
& SANYO ELECTRIC*



*a display that you wear
on your sleeve*



Απασχόληση στον Τομέα των Πολυμερών

TABLE 1.5 U.S. Chemical Industrial Employment (in thousands)^a

	1975	1985
Industrial inorganic	149	143
Drugs	167	205
Soaps, cleaners, etc.	142	148
Industrial organics	150	164
Agricultural	65	60
Synthetic polymers	888	1026

^aSource: U.S. Department of Labor.

INDUSTRIAL EMPLOYMENT

Only drug workforce increased last year

THOUSANDS	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	ANNUAL CHANGE	
												2000-01	1991-01
All manufacturing	18,406	18,104	18,075	18,321	18,524	18,495	18,675	18,805	18,552	18,469	17,698	-4.2%	-0.4%
Chemicals & allied products	1,076	1,084	1,081	1,057	1,038	1,034	1,036	1,043	1,035	1,038	1,033	-0.5	-0.4
Industrial inorganic chemicals	129	136	135	129	120	119	117	111	99	98	96	-2.0	-2.9
Industrial organic chemicals	155	154	151	146	146	143	138	136	126	120	118	-1.7	-2.7
Plastic materials & synthetics	178	173	167	162	158	160	159	158	155	154	149	-3.2	-1.8
Drugs	247	257	264	263	260	261	269	281	297	315	330	4.8	2.9
Soaps, cleaners & toilet goods	155	154	157	153	153	155	156	158	159	155	154	-0.6	-0.1
Paints & allied products	58	58	58	57	55	52	52	52	53	52	49	-5.8	-1.7
Agricultural chemicals	57	58	56	55	53	53	52	53	54	51	49	-3.9	-1.5
Miscellaneous chemical products	97	94	93	93	93	93	94	94	92	93	88	-5.4	-1.0
Petroleum & coal products	160	158	152	149	145	142	141	139	132	127	127	0.0	-2.3
Rubber & miscellaneous plastic products	862	878	909	953	980	983	996	1,005	1,009	1,011	954	-5.6	1.0

NOTE: Average annual domestic employment. SOURCE: Department of Labor

INDUSTRIAL EMPLOYMENT

Only drug workforce increased last year

THOUSANDS	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	ANNUAL CHANGE	
												2000-01	1991-01
All manufacturing	18,406	18,104	18,075	18,321	18,524	18,495	18,675	18,805	18,552	18,469	17,698	-4.2%	-0.4%
Chemicals & allied products	1,076	1,084	1,081	1,057	1,038	1,034	1,036	1,043	1,035	1,038	1,033	-0.5	-0.4
Industrial inorganic chemicals	129	136	135	129	120	119	117	111	99	98	96	-2.0	-2.9
Industrial organic chemicals	155	154	151	146	146	143	138	136	126	120	118	-1.7	-2.7
Plastic materials & synthetics	178	173	167	162	158	160	159	158	155	154	149	-3.2	-1.8
Drugs	247	257	264	263	260	261	269	281	297	315	330	4.8	2.9
Soaps, cleaners & toilet goods	155	154	157	153	153	155	156	158	159	155	154	-0.6	-0.1
Paints & allied products	58	58	58	57	55	52	52	52	53	52	49	-5.8	-1.7
Agricultural chemicals	57	58	56	55	53	53	52	53	54	51	49	-3.9	-1.5
Miscellaneous chemical products	97	94	93	93	93	93	94	94	92	93	88	-5.4	-1.0
Petroleum & coal products	160	158	152	149	145	142	141	139	132	127	127	0.0	-2.3
Rubber & miscellaneous plastic products	862	878	909	953	980	983	996	1,005	1,009	1,011	954	-5.6	1.0

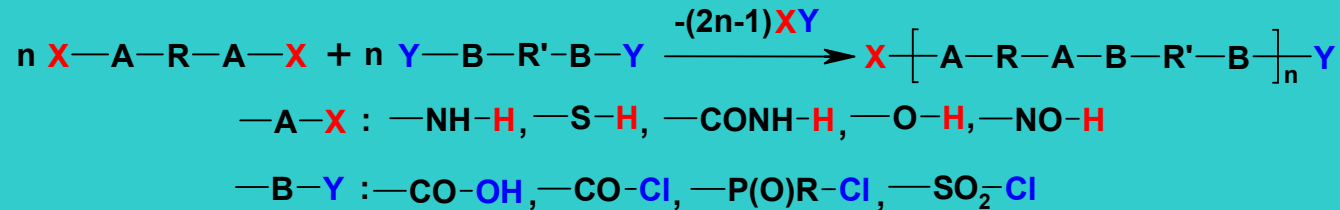
NOTE: Average annual domestic employment. SOURCE: Department of Labor



Ταξινόμηση Μεθόδων Πολυμερισμού

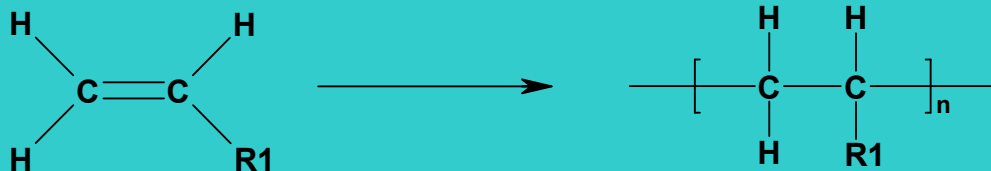
κατά *Carothers*

A. Αντιδράσεις συμπύκνωσης



- ί. Παρουσία ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς
- ίί. Το πολυμερές δεν περιέχει όλα τα άτομα των αντιδρώντων μονομερών

B. Αντιδράσεις προσθήκης



- ί. Παρουσία όλων των ατόμων του μονομερούς στο πολυμερές
- ίί. Η κύρια αλυσίδα αποτελείται μόνο από άτομα άνθρακα



Ταξινόμηση Μεθόδων Πολυμερισμού

κατά Flory

A. ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

B. ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

* Χαρακτηριστικά ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ αντιδράσεων

- ί. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται με αργό, σταδιακό τρόπο με το χρόνο.
- ίί. Τα αντιδρώντα καταναλώνονται από την αρχή της αντίδρασης χωρίς να σχηματίζονται μεγάλες αλυσίδες παρά μόνον στο τέλος του πολυμερισμού όταν σχετικά μεγάλες αλυσίδες αντιδρούν μεταξύ τους.
- ίίί. Όλα τα μοριακά είδη μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους καθώς η δραστηριότητα της ομάδας που αντιδρά είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας στη οποία ανήκει.



Το ποσοστό των αντιδρώντων μορίων αυξάνει γρήγορα ενώ τόσο το \overline{DP} όσο και το μέγιστο DP_n αυξάνουν με αργό ρυθμό.

A: διοξύ
B: διόλη

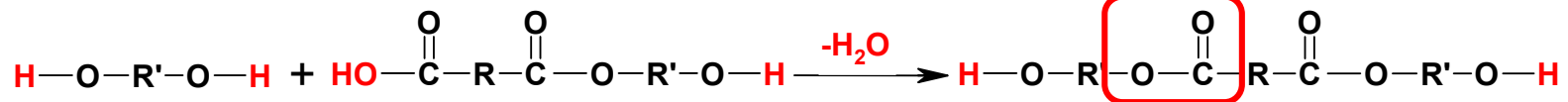
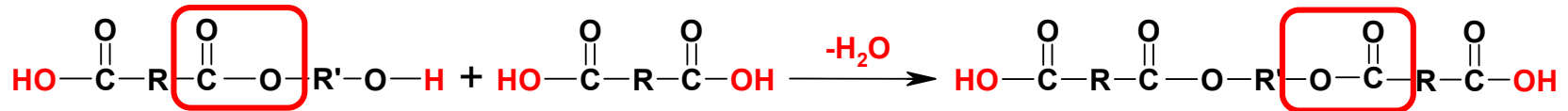
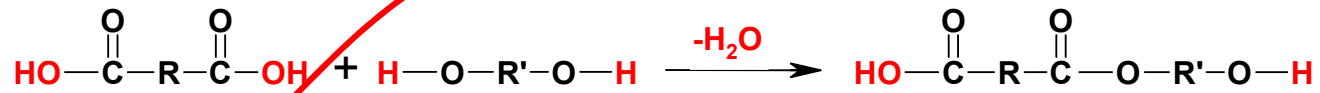
10 μόρια
από το καθένα

	<pre> A B B A B B A A A B A B A B A B B A A A B A B </pre>	<pre> A B B A B A A-B A-B A A-B B B A-B A A-B A A-B B </pre>	<pre> A-B B A A-B-A-B A A-B B B A-B-A A A-B B </pre>	<pre> A-B B-A A A-B-A-B A A-B B A-B-A-B A-B-A-B A-B-A-B </pre>	<pre> A-B B-A A A-B-A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B-A-B </pre>	<pre> A-B B-A A A-B-A-B A-B A-B A-B A-B A-B A-B-A-B </pre>
% μη αντιδρών	100	50	25	0	0	0
\overline{DP}	0,5	0,67	0,9	1,7	2,0	2,5
Υψηλότερο DP_n	0,5	1,0	2,0	3,0	3,0	4,0

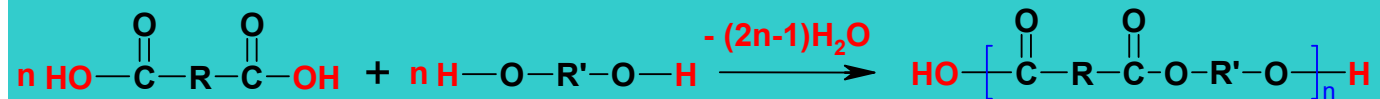
Α. ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

εστερικός δεσμός

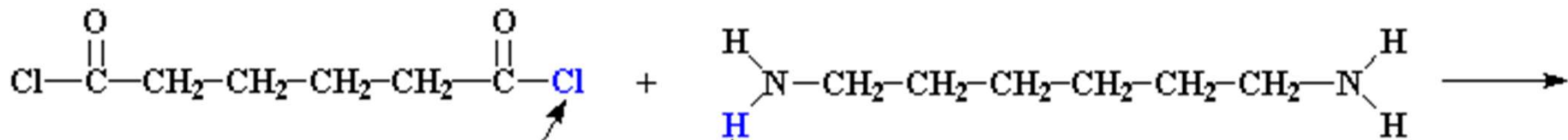
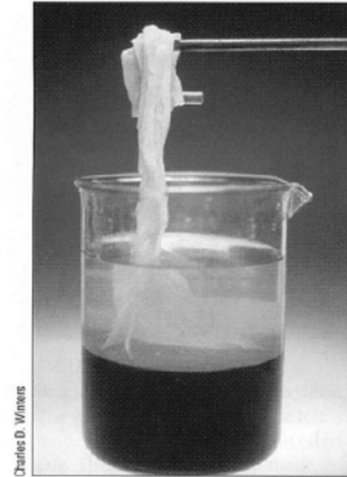
Πολυεστεροποίηση



συνολικά

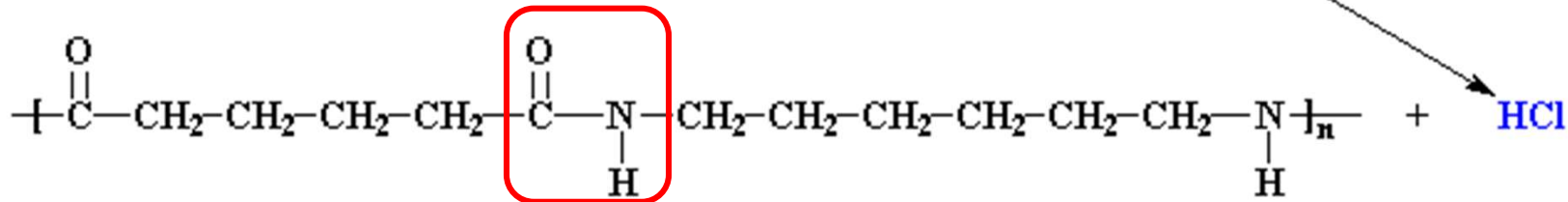


Α. ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ



This Chlorine atom and this hydrogen atom don't end up in the polymer. They split off to form HCl gas.

αμιδικός δεσμός



Nylon 6,6



Ταξινόμηση Μεθόδων Πολυμερισμού

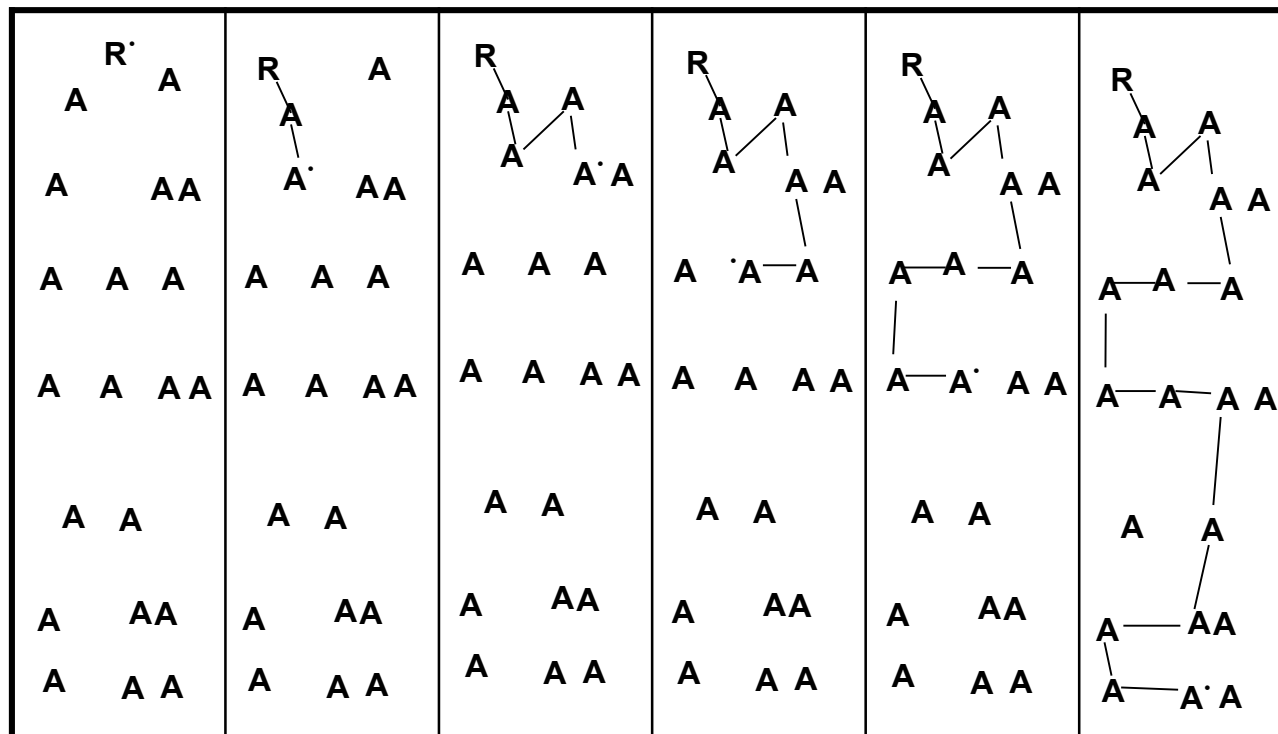
κατά Flory

A. ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

B. ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

* Χαρακτηριστικά ΑΛΥΣΩΤΩΝ αντιδράσεων

- ί. Απαιτούν εκκίνηση για να αρχίσει η αύξηση της αλυσίδας. Ο εκκινητής μπορεί να είναι ιόν ή ελεύθερη ρίζα.
- ίί. Επειδή ο πολυμερισμός συμβαίνει μόνο σε δραστικές αλυσίδες των οποίων η συγκέντρωση παραμένει μικρή, γρήγορα σχηματίζονται μακριές αλυσίδες των οποίων το M.B. ελάχιστα αυξάνει με το χρόνο.
- ίίί. Το μονομερές παραμένει μέχρι τέλους και η ποσότητά του μειώνεται με το χρόνο.
- ίV. Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού δεν αυξάνει το M.B. του πολυμερούς αλλά την απόδοση της αντίδρασης.



% μη αντιδρών	100	90	80	70	55	25
\overline{DP}	0,5	0,53	0,59	0,67	0,83	1,7
Υψηλότερο DP_n	0,5	1,0	2,0	3,0	4,5	7,5



B. ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Είδη αλυσωτού πολυμερισμού

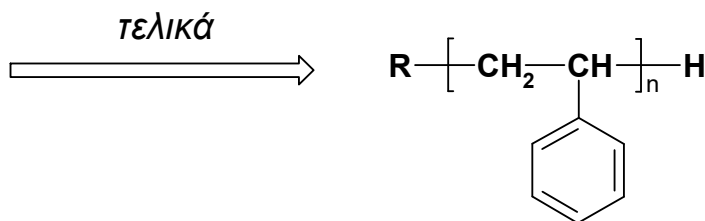
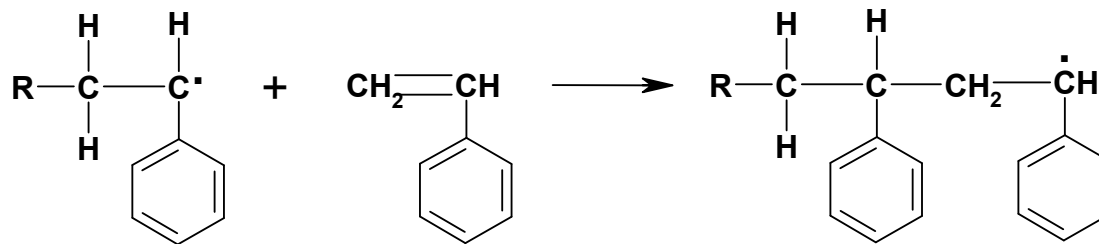
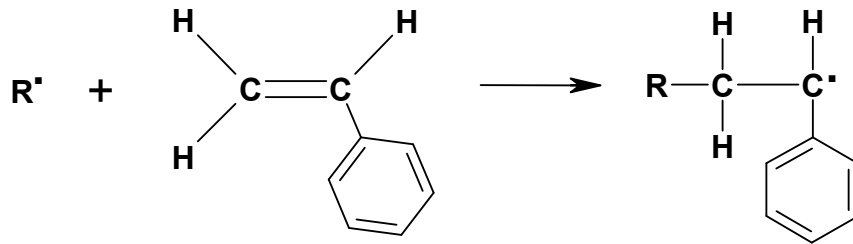
- * μέσω ελευθέρων ριζών
- * κατιονικός
- * ανιονικός
- * συντονισμού

Αποτελείται από τρία στάδια

- ί. εκκίνηση
- ίί. προαγωγή
- ίίί. περάτωση

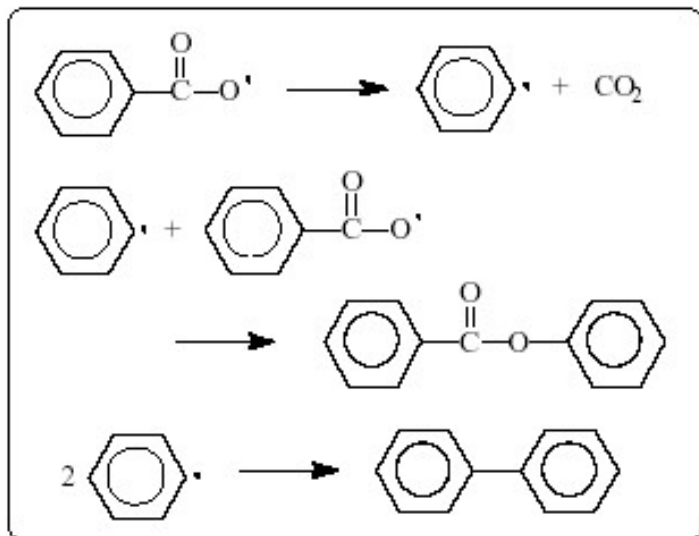
Β. ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Πολυμερισμός στυρολίου μέσω *ελευθέρων ριζών*



Οι ενεργές αλυσίδες προστίθενται σε μόρια μονομερούς στυρολίου σχηματίζοντας μεγάλες αλυσίδες μέχρι κάποια αντίδραση τερματισμού να ανενεργοποιήσει τη δραστική αλυσίδα.

ί. εκκίνηση $R_d = \frac{-d[I]}{dt} = k_d[I]$



ίί. προαγωγή



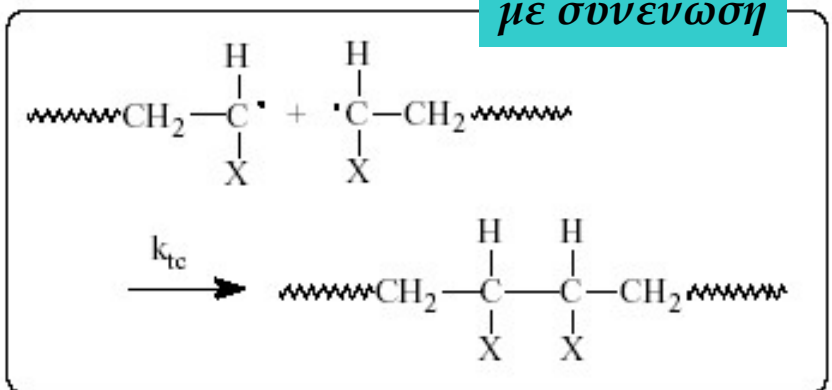
γενικά



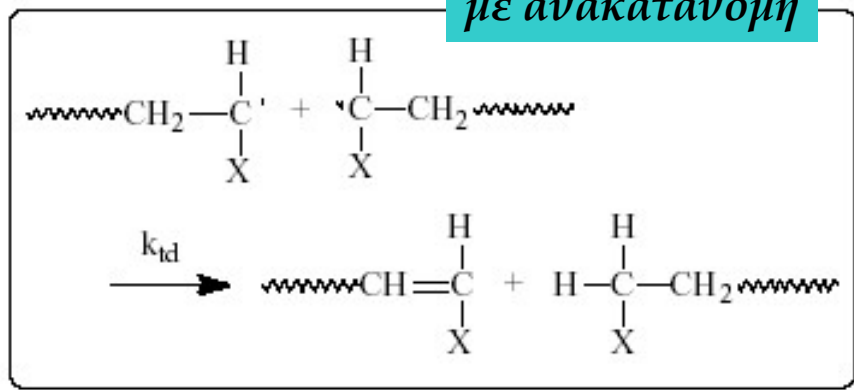
$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p[M][M\cdot]$$

ίίί. περάτωση $R_t = \frac{-d[M]}{dt} = 2k_t[M\cdot][M\cdot] = 2k_t[M\cdot]^2$

με συνένωση

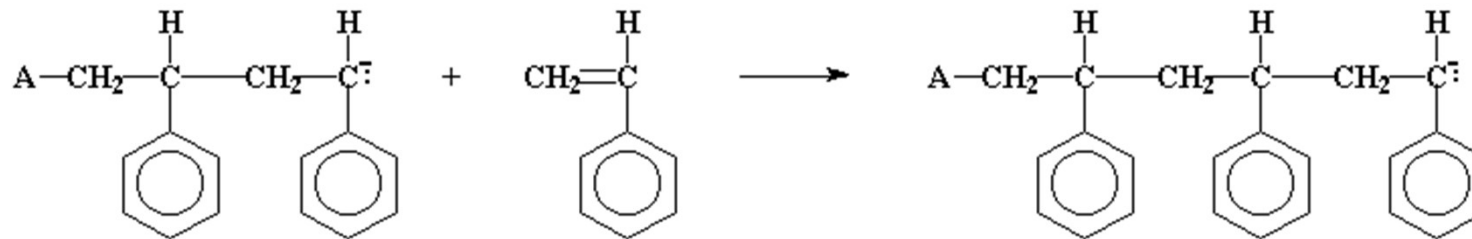
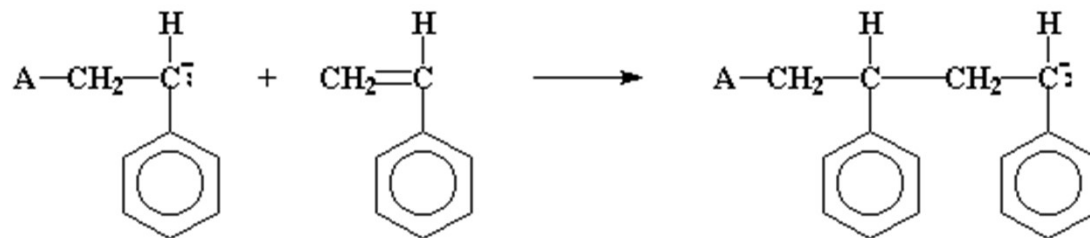
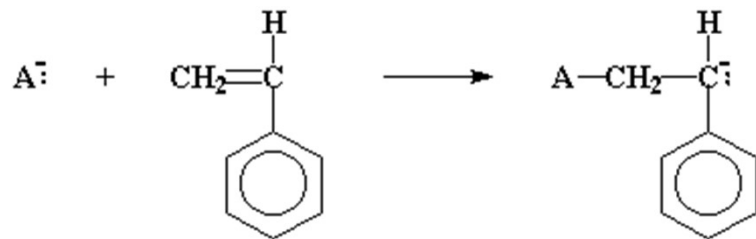


με ανακατανομή



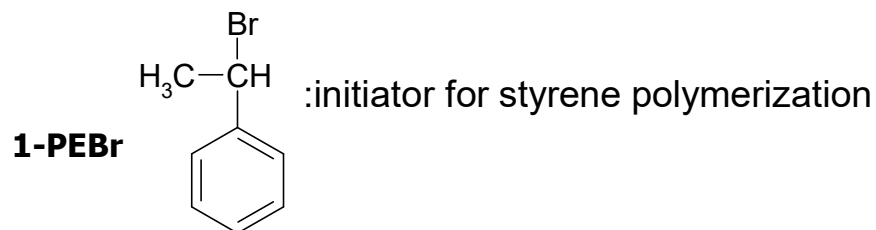
Β. ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ανιονικός πολυμερισμός στυρολίου

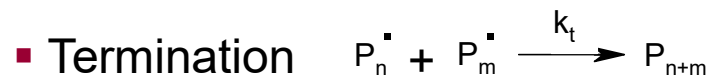
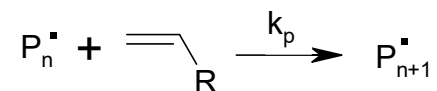
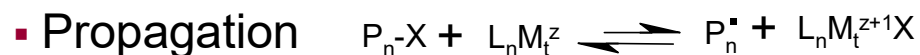
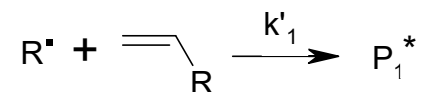


➤ Controlled radical polymerization :

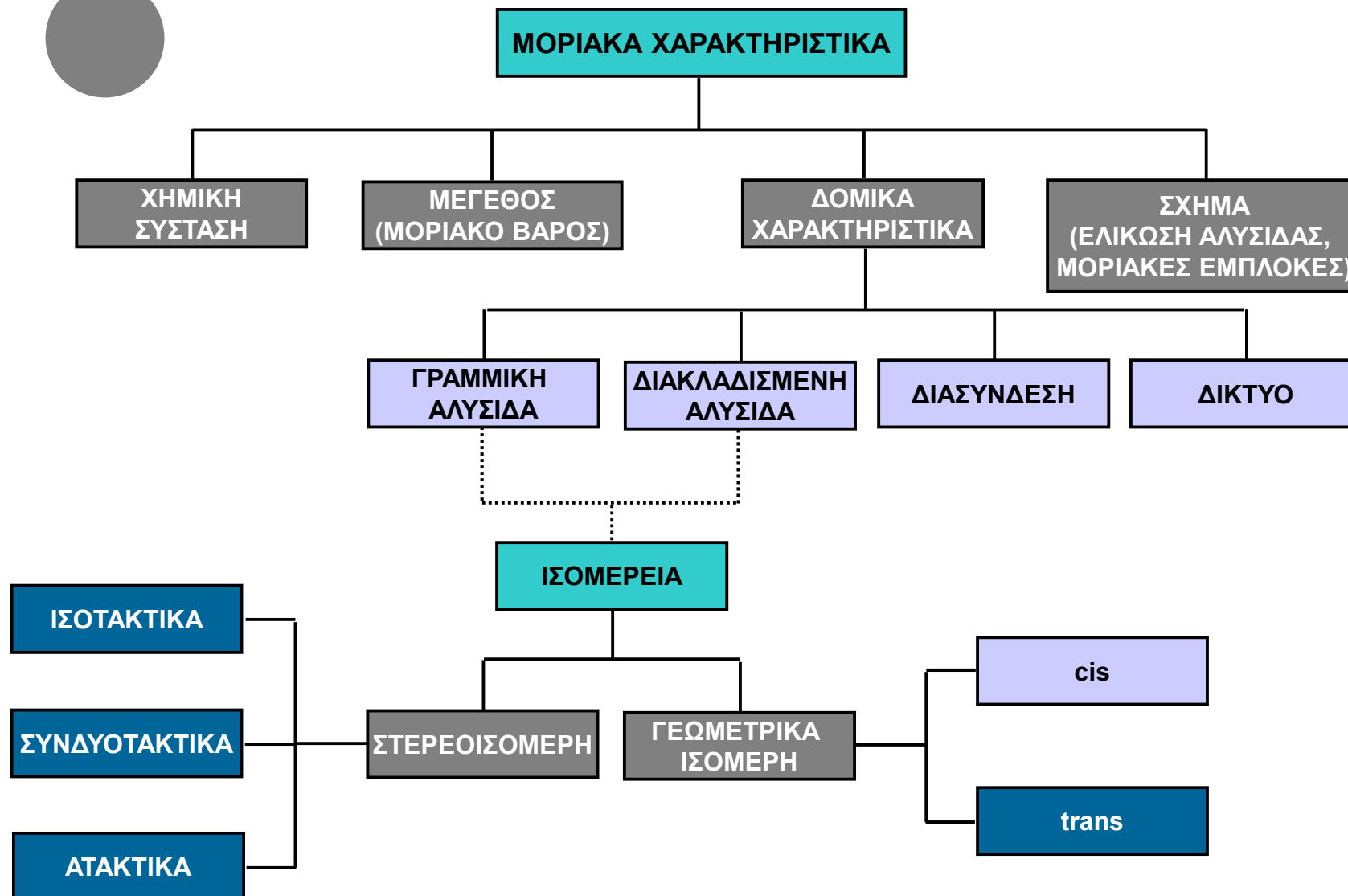
More than one addition is possible if the radical species before and after addition of the alkene have comparable reactivity \Rightarrow the initiator usually has a structure homologous to the "dormant" chain end-group.



➤ Mechanism :



ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΟΡΙΩΝ



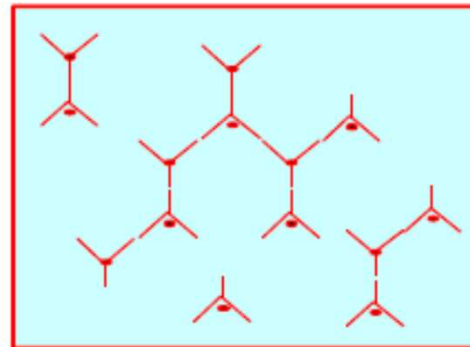


Οργάνωση Πολυμερικών Αλυσίδων

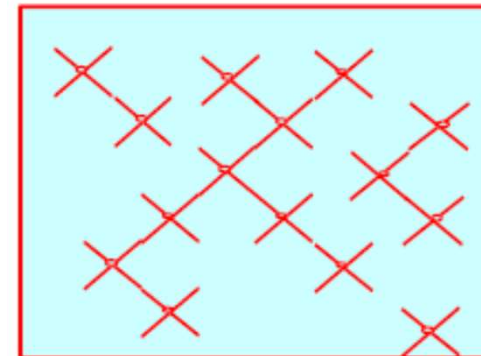
Διδραστικά μόρια
(δύο δραστικές ομάδες)



Τριδραστικά μόρια **Y**
(τρεις δραστικές ομάδες)

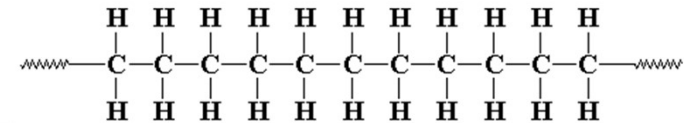


Τετραδραστικά μόρια **X**
(τέσσερις δραστικές ομάδες)





Οργάνωση Πολυμερικών Αλυσίδων

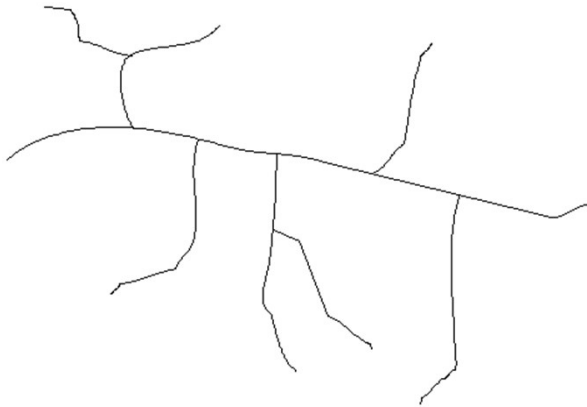


Γραμμικά πολυμερή (linear polymers)

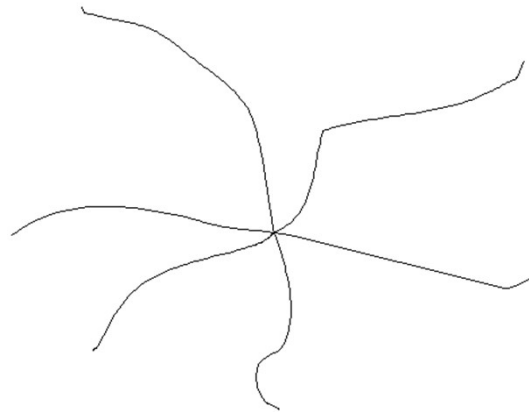


a linear polymer

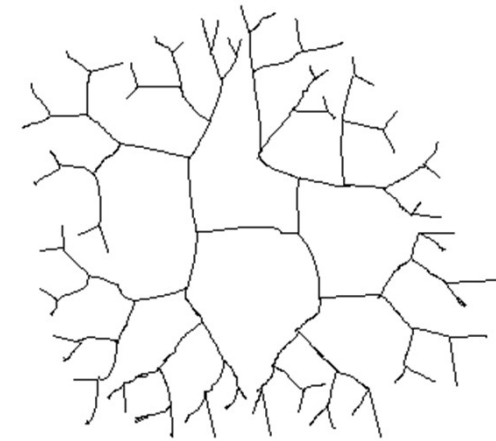
Διακλαδισμένα πολυμερή (branched polymers), τα οποία διακρίνουμε σε κτένες (comb polymers) και αστεροειδή πολυμερή (star polymers)



a branched polymer



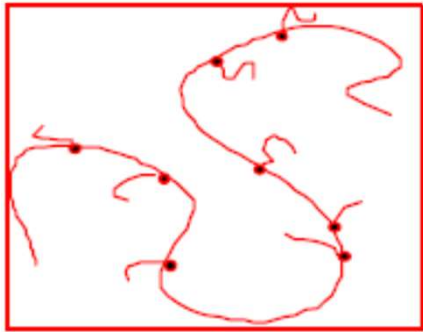
a star polymer



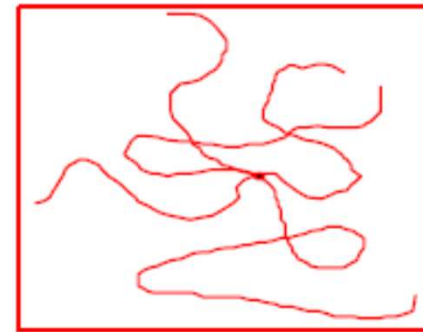
a dendrimer



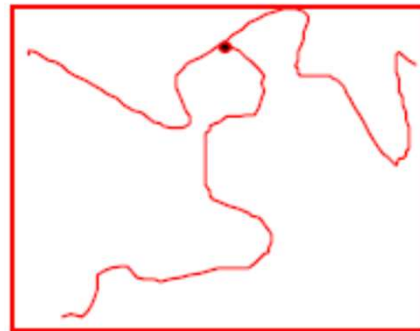
Οργάνωση Πολυμερικών Αλυσίδων



Διακλαδώσεις μικρών αλυσίδων
(συχνά μέσω συμπολυμερισμού)



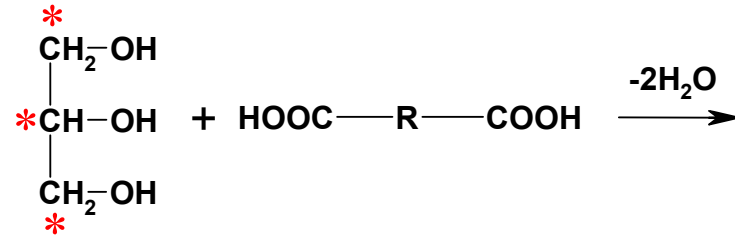
Διακλαδώσεις μεγάλων αλυσίδων
(μέσω παράπλευρων αντιδράσεων)



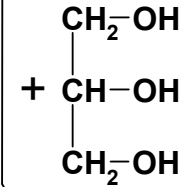
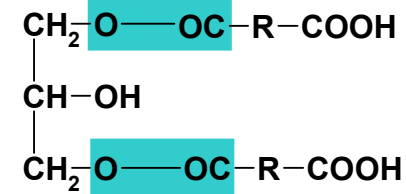
Αστεροειδές



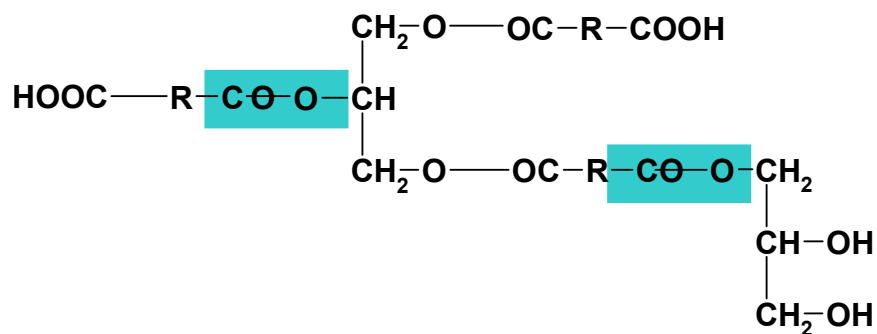
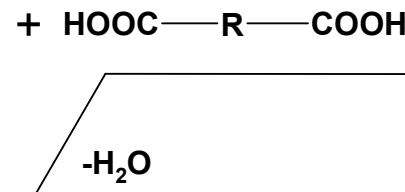
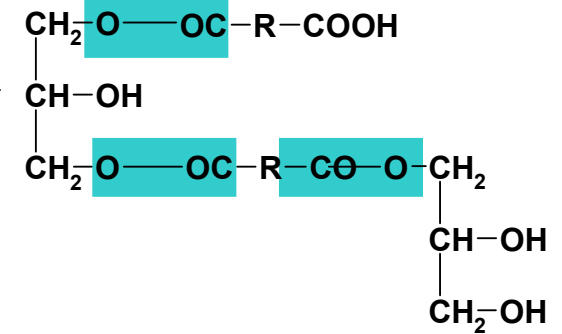
Τριδραστικά μόρια Y (τρεις δραστικές ομάδες)



Εστερικός δεσμός



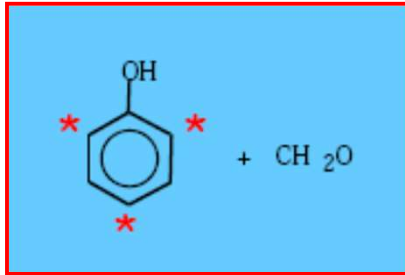
-H₂O



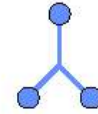
τελικά



Τριδραστικά μόρια **Y**
(τρεις δραστικές ομάδες)



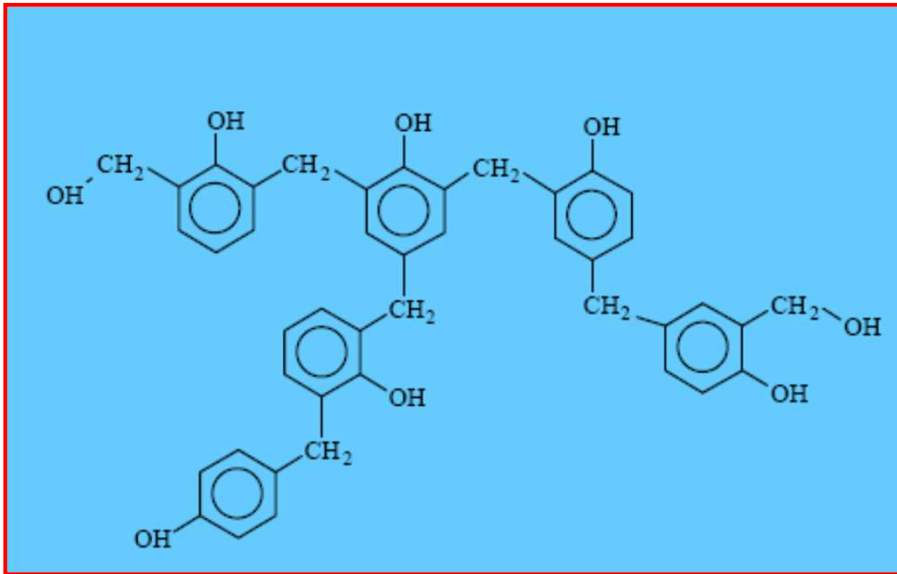
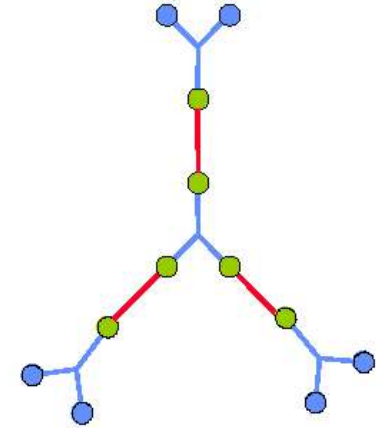
φαινόλη + φορμαλδεΐδη



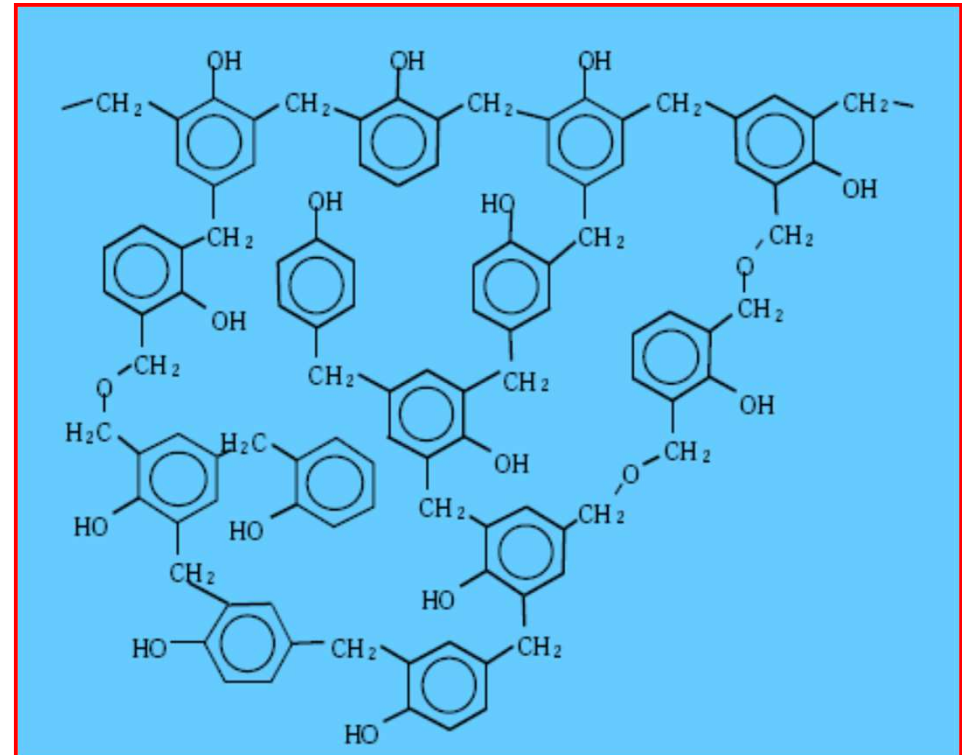
F=3



F=2

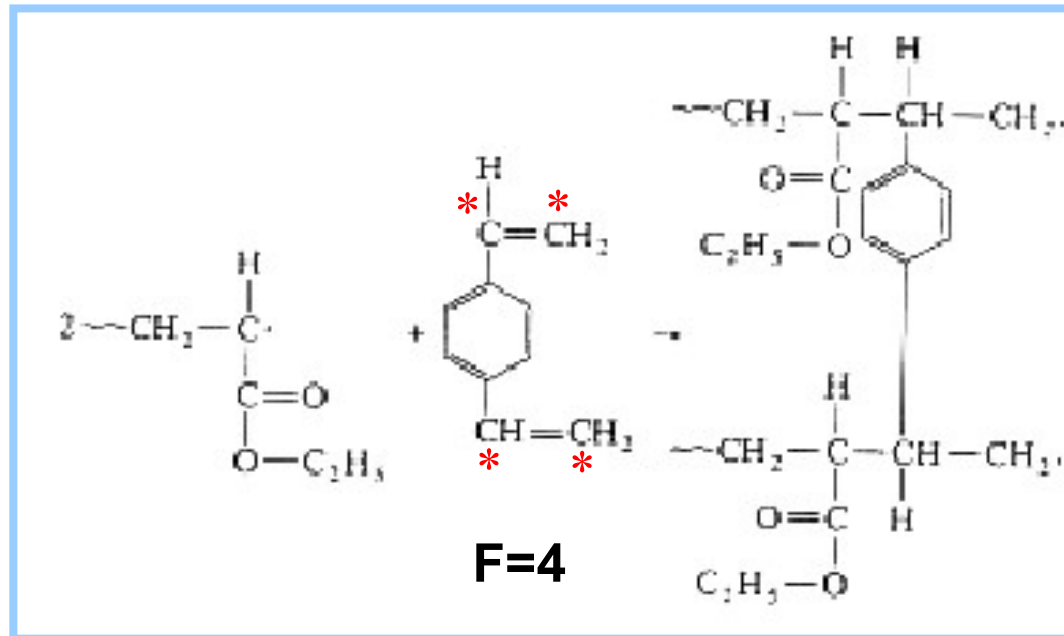


βακελίτης





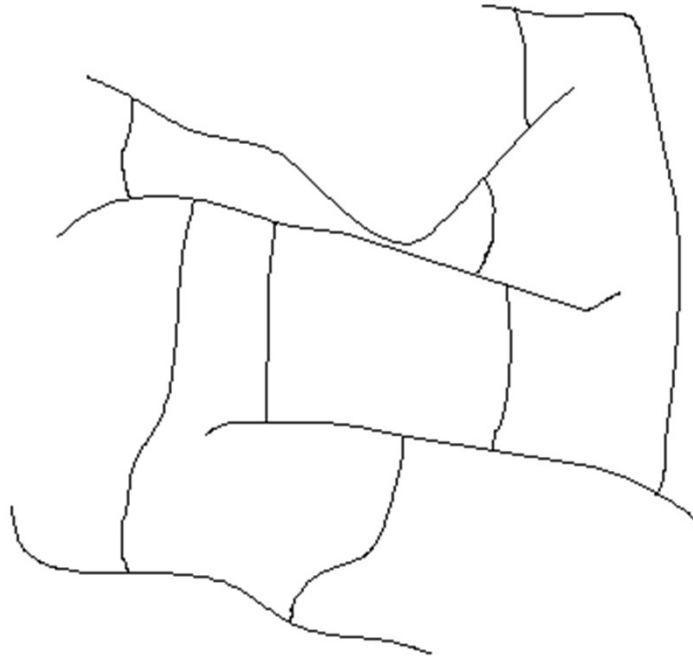
Τετραδραστικά μόρια **X**
(τέσσερις δραστικές ομάδες)





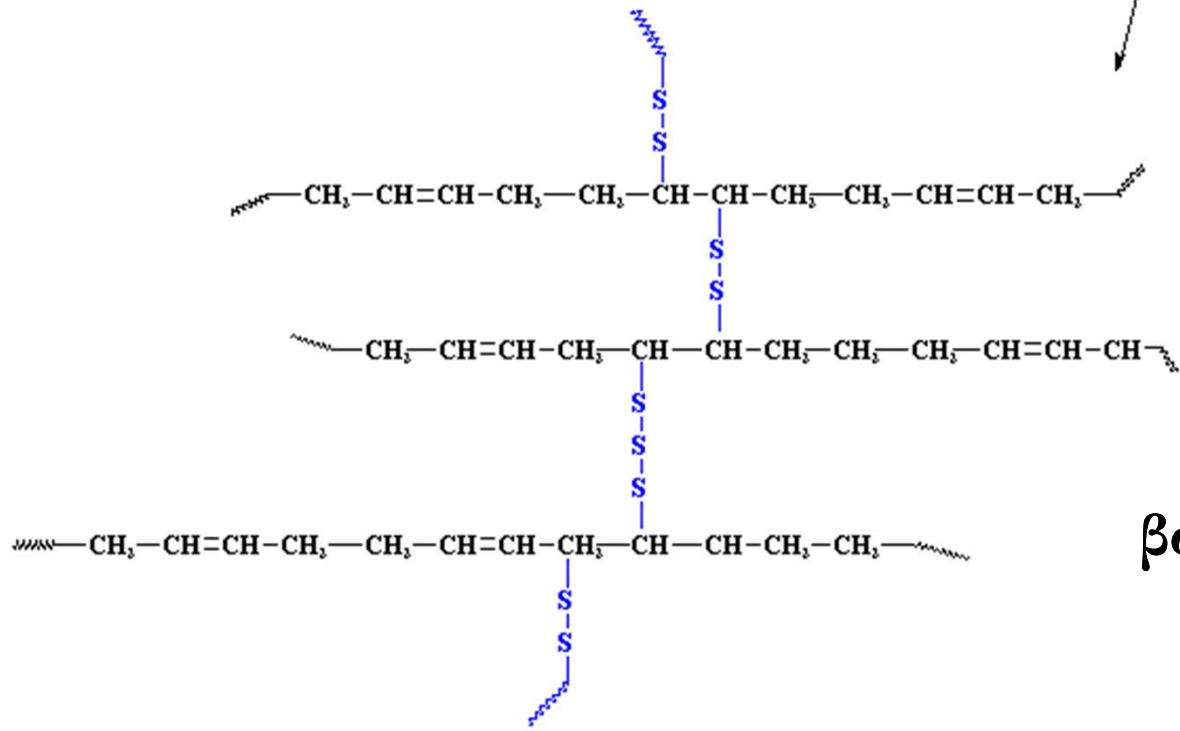
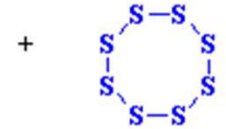
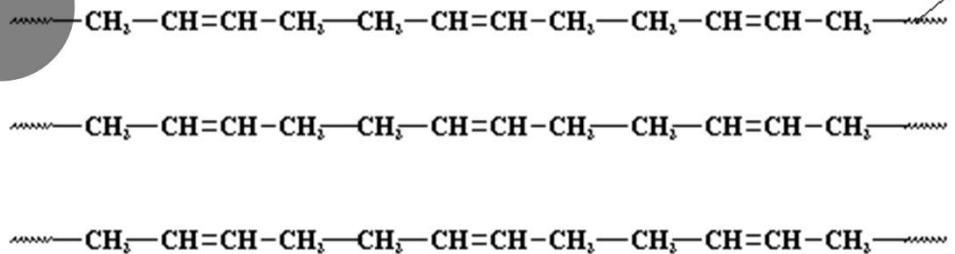
Οργάνωση Πολυμερικών Αλυσίδων

Δικτυωμένα πολυμερή ή τρισδιάστατα πολυμερή άπειρης μάζας (crosslinked polymers)



a crosslinked polymer

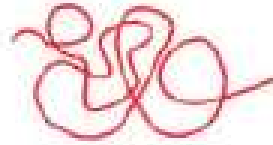
ΔΙΚΤΥΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ



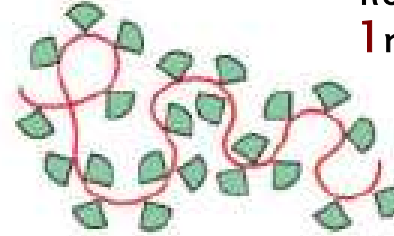
βουλκανισμός

ΔΕΝΔΡΟΜΟΡΦΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Εύκαμπτη
πολυμερική
αλυσίδα

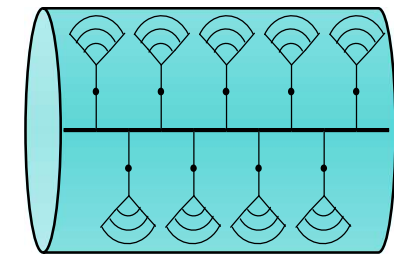
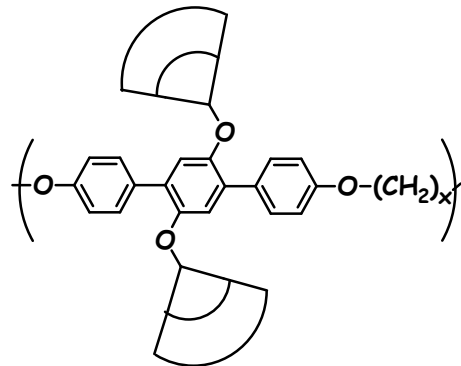
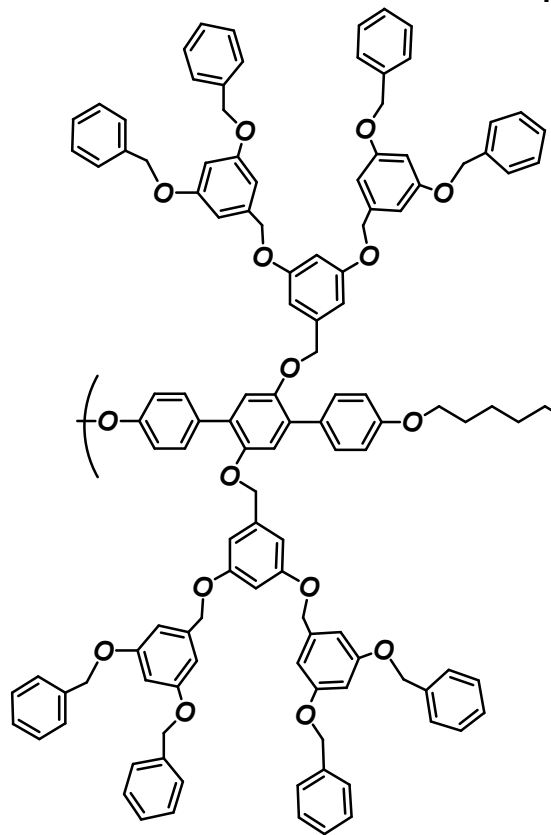
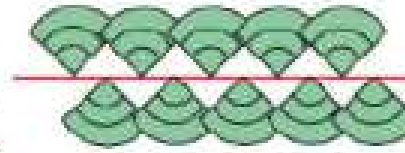
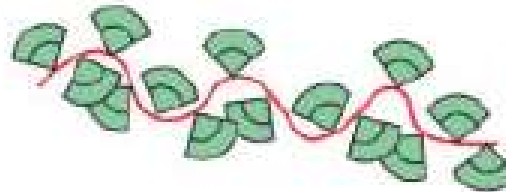


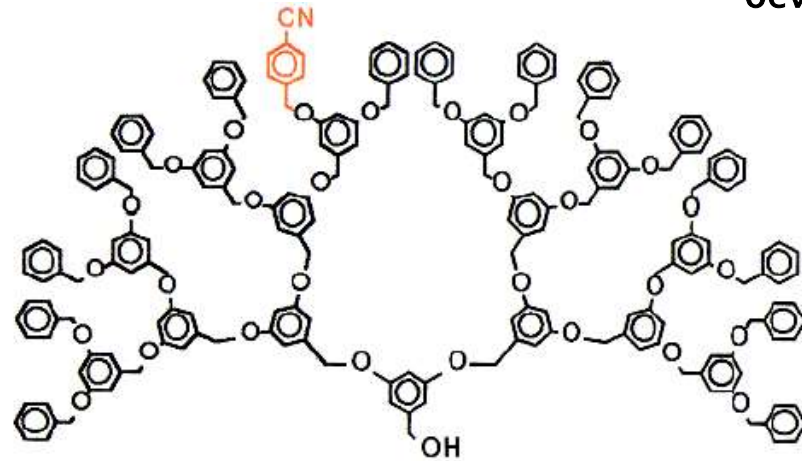
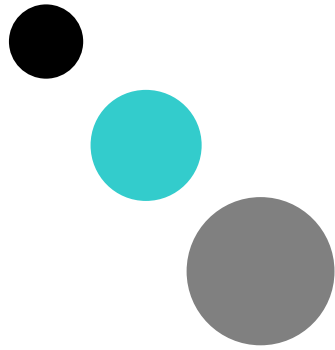
Δενδρόμορφο
πολυμερές
1ης γενιάς



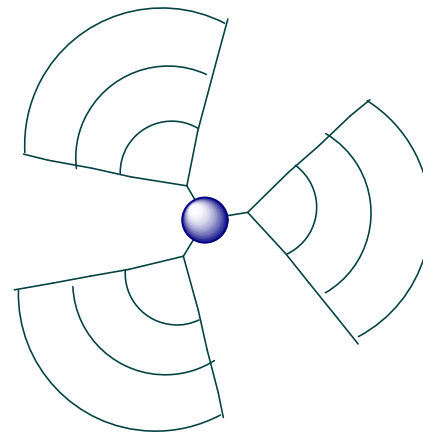
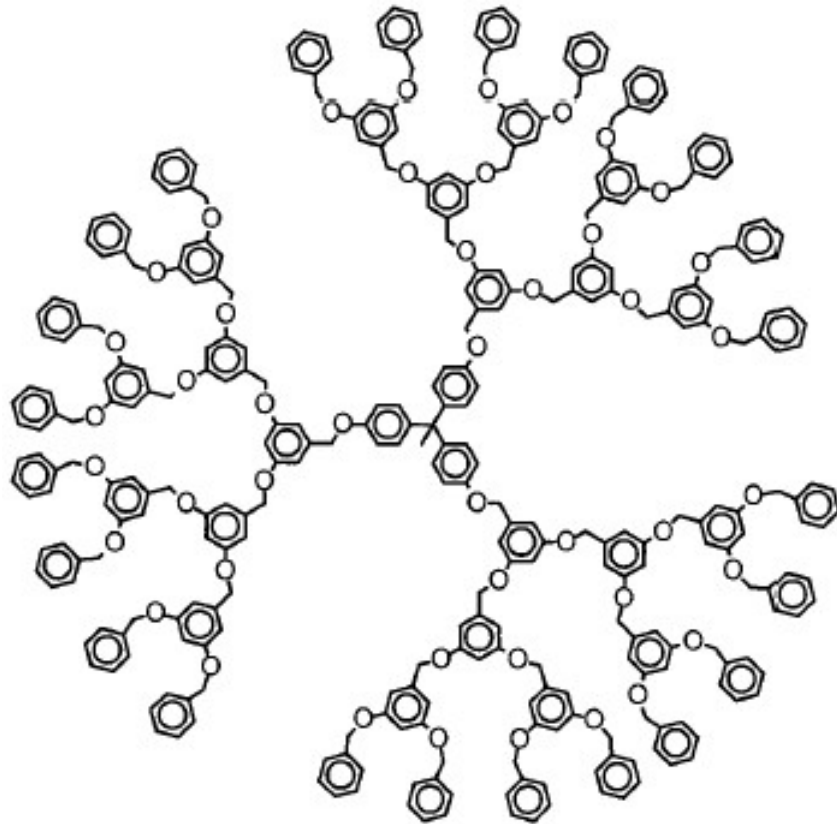
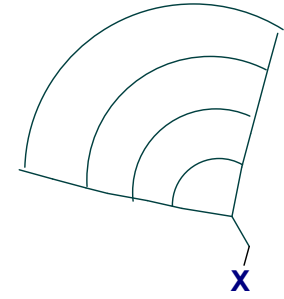
Δενδρόμορφο
πολυμερές
3ης γενιάς

Δενδρόμορφο
πολυμερές
2ης γενιάς





δέντρο 4^{ης} γενιάς
(G4)



δενδρομερές 3^{ης} γενιάς
(G3)



Ονοματολογία Συμπολυμερών

- * Στατιστικά συμπολυμερή (random ή statistical copolymers)



Τα μονομερή στοιχεία στα στατιστικά συμπολυμερή τοποθετούνται τυχαία κατά μήκος μίας γραμμικής αλυσίδας.

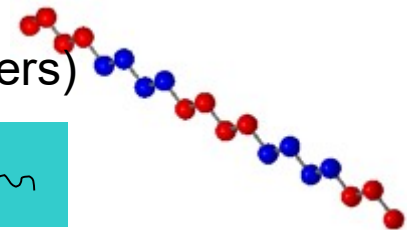
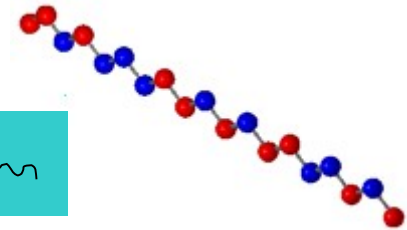
- * Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternative copolymers)



- * Κατά συστάδες ή συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers)



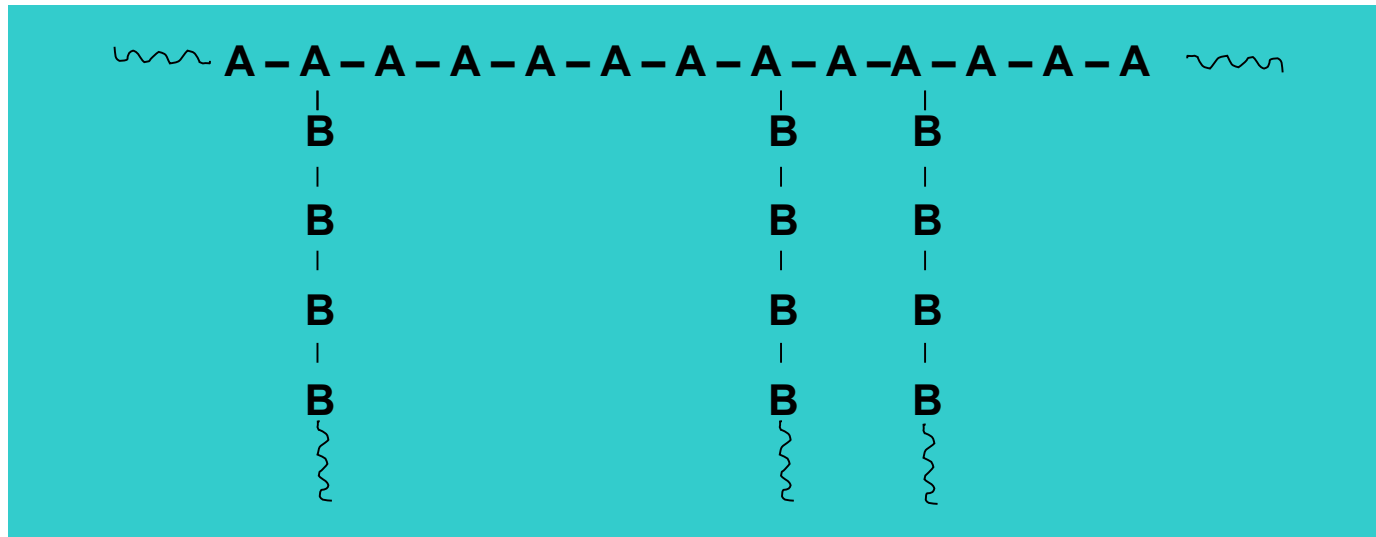
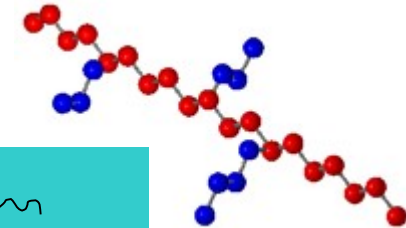
Ένα κατά συστάδες συμπολυμερές μπορεί να αποτελείται και από τρεις διαδοχικές συστάδες μονομερών ή και περισσότερες.





Ονοματολογία Συμπολυμερών

* Εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers)

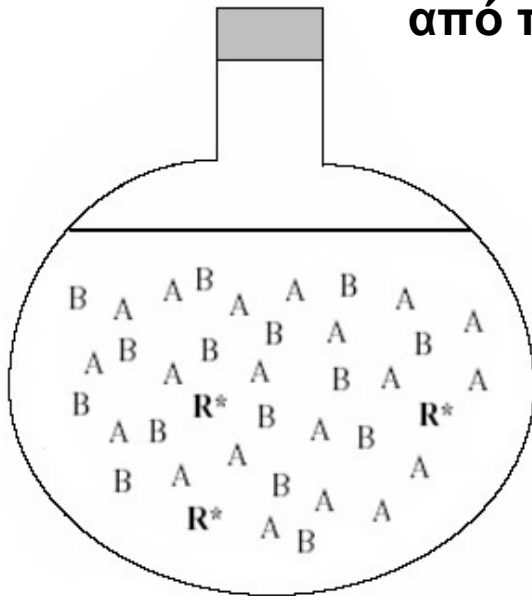


Η αλυσίδα αποτελούμενη από τα μονομερή στοιχεία A ονομάζεται κεντρική αλυσίδα, οι δε αλυσίδες οι αποτελούμενες από το μονομερές B ονομάζονται πλευρικές αλυσίδες του εμβολιασμένου συμπολυμερούς.

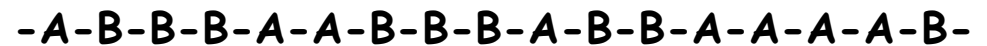
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

* Πολυμερισμός δύο η περισσότερων μονομερών

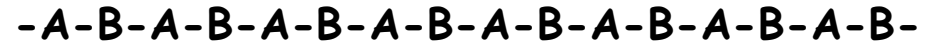
Η μικροδομή εξαρτάται
από τη μέθοδο πολυμερισμού



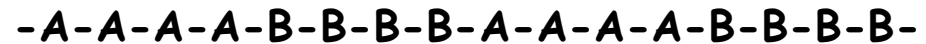
Στατιστικά συμπολυμερή



Εναλλασσόμενα συμπολυμερή



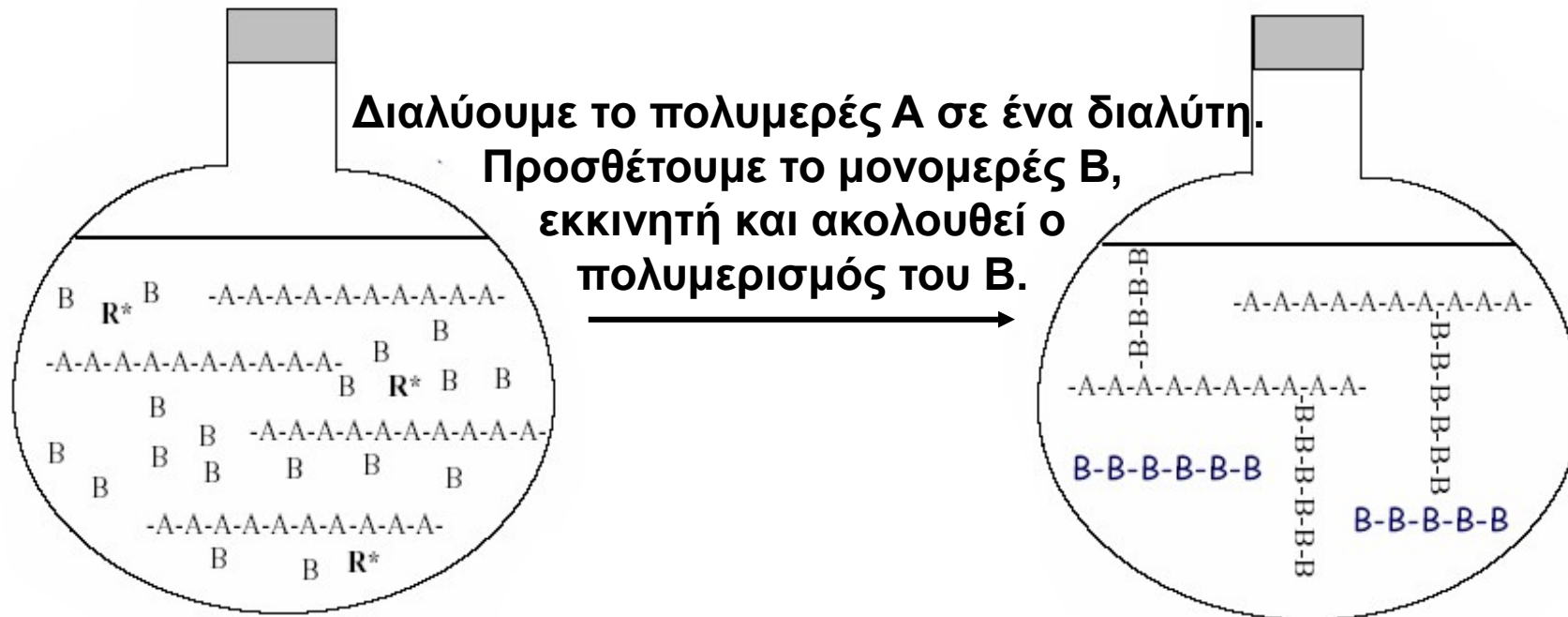
Κατά συστάδες



π.χ. στατιστικό συμπολυμερές
στυρολίου/βουταδιενίου *SBR*

ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

* Πως προκύπτουν ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή



π.χ. τρισυσταδικό συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρολίου *ABS*



Ισομέρειες των Μακρομορίων

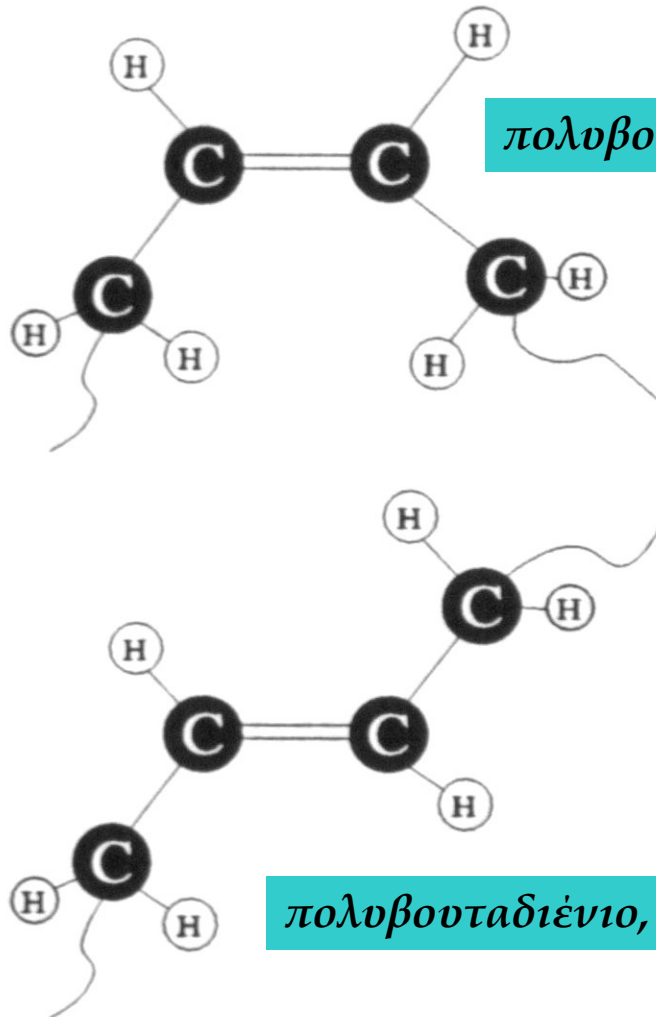
Γεωμετρική Ισομέρεια που οφείλεται στη διαφορετική τοποθέτηση των υποκαταστατών ως προς έναν διπλό δεσμό ή έναν αρωματικό δακτύλιο.

Οπτική Ισομέρεια ή Εναντιοστεreoϊσομέρεια προκύπτει από την διαφορετική τοποθέτηση των τεσσάρων διαφορετικών υποκαταστατών ενός ατόμου άνθρακα στο χώρο.

Στερεοκανονικότητα καθορίζεται από την διάταξη ενός υποκαταστάτη ως προς το επίπεδο που ορίζει η μακρομοριακή αλυσίδα.

Τα μακρομόρια παρουσιάζουν και άλλη ισομέρεια που οφείλεται στη διαφορετική τοποθέτηση των μονομερών στοιχείων στο χώρο – **διαφορετικές στερεομορφές, conformations.**

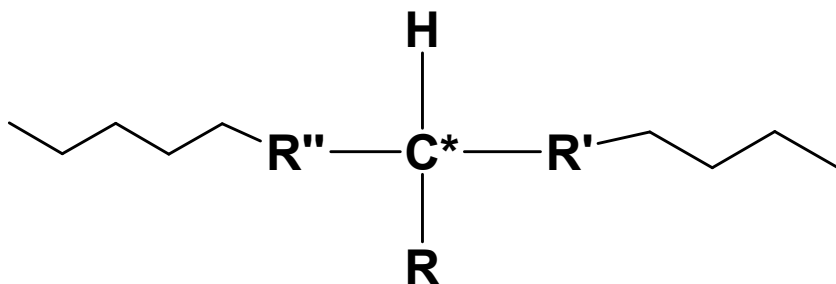
Ισομέρειες των Μακρομορίων



Γεωμετρική Ισομέρεια οφείλεται στη διαφορετική τοποθέτηση των υποκαταστατών ως προς το επίπεδο ενός διπλού δεσμού ή ενός αρωματικού δακτυλίου.

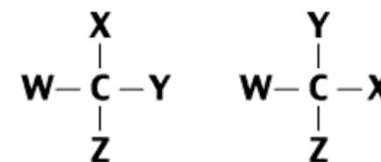
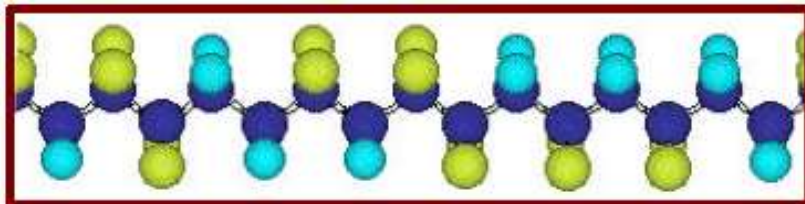
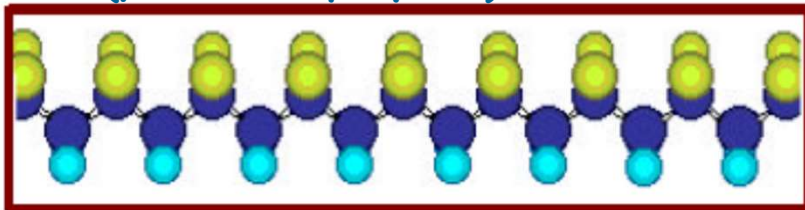


Ισομέρειες των Μακρομορίων



Τα διαφορετικά μήκη R' και R'' δε θεωρούνται διαφορετικοί υποκαταστάτες

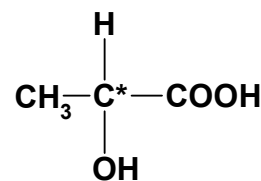
$(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$
πολυ(βινυλιδενοφθορίδιο)



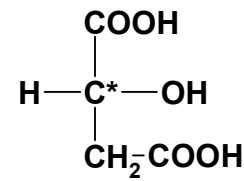
Οπτική Ισομέρεια ή

Εναντιοστερεοϊσομέρεια

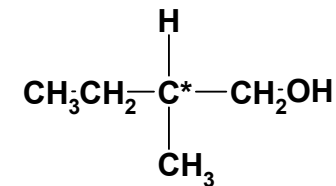
προκύπτει από την διαφορετική τοποθέτηση των τεσσάρων διαφορετικών υποκαταστατών ενός ατόμου άνθρακα στο χώρο.



Lactic Acid



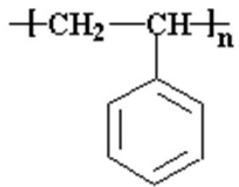
Malic Acid



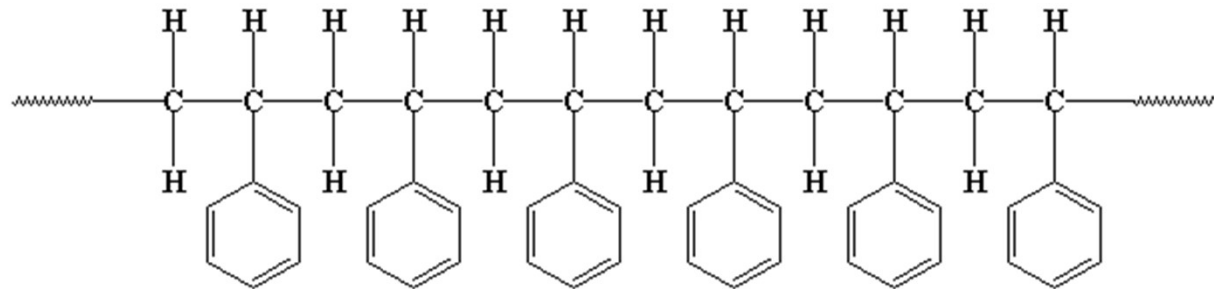
Active amyl alcohol



Στερεοκανονικότητα

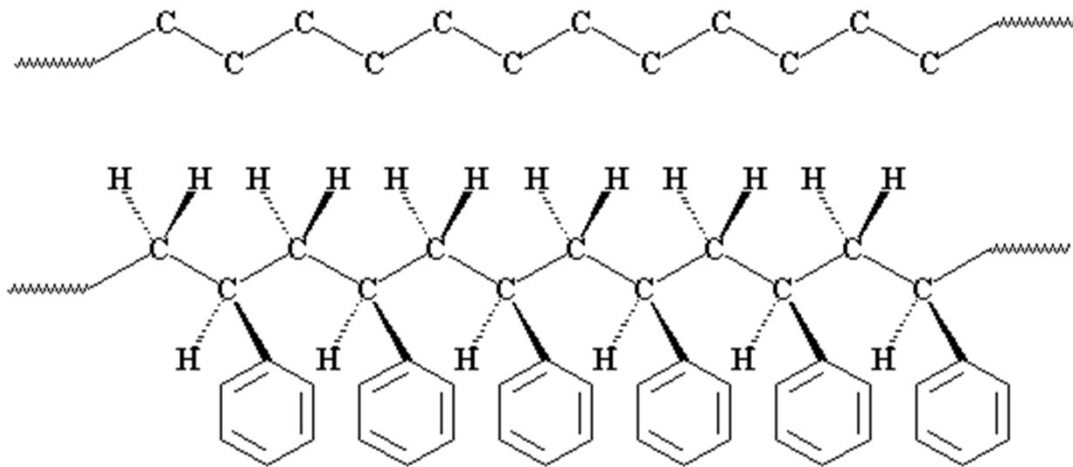


Πολυστυρόλιο



Στερεοκανονικότητα

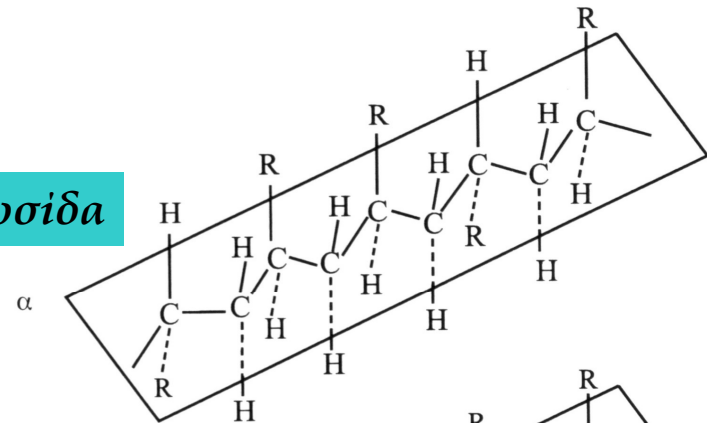
καθορίζεται από την διάταξη ενός υποκαταστάτη ως προς το επίπεδο που ορίζει η μακρομοριακή αλυσίδα.



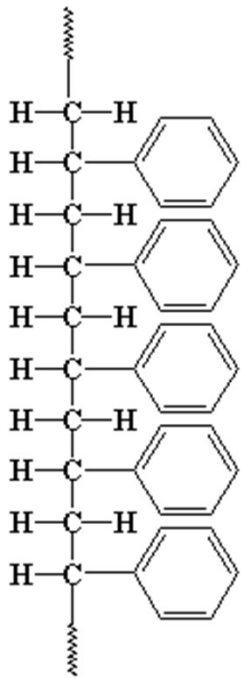
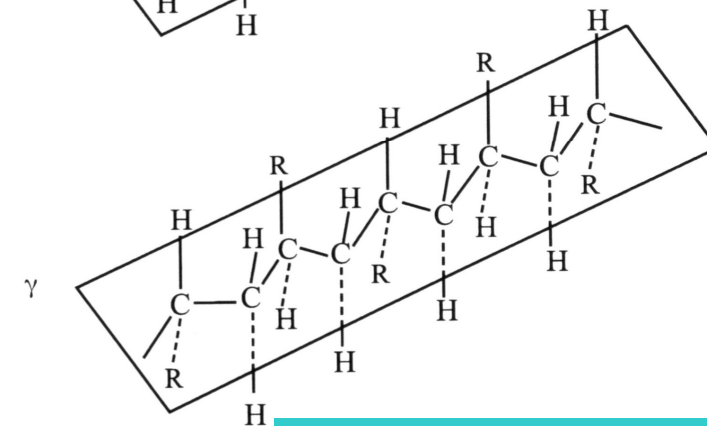
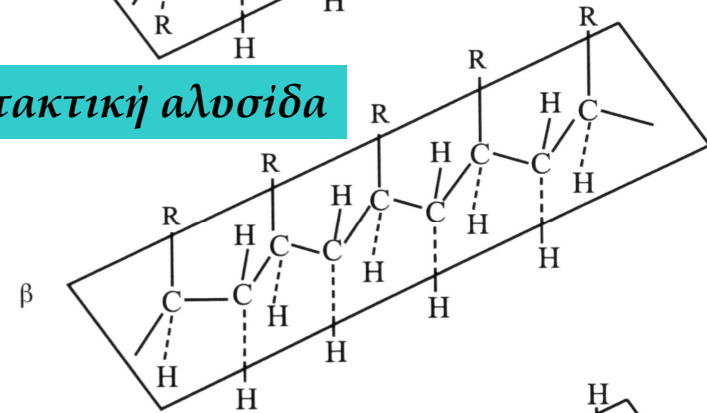


Στερεοκανονικότητα

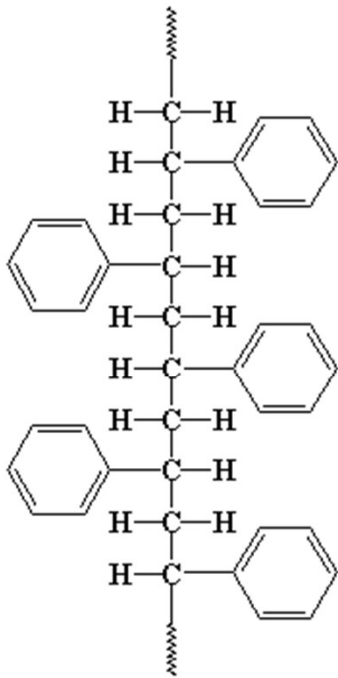
ατακτική αλυσίδα



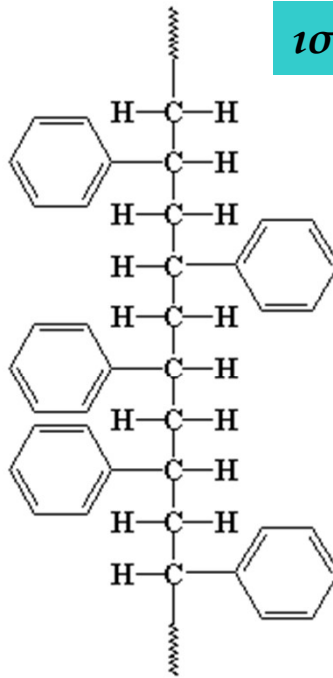
ισοτακτική αλυσίδα



ισοτακτική



συνδιοτακτική

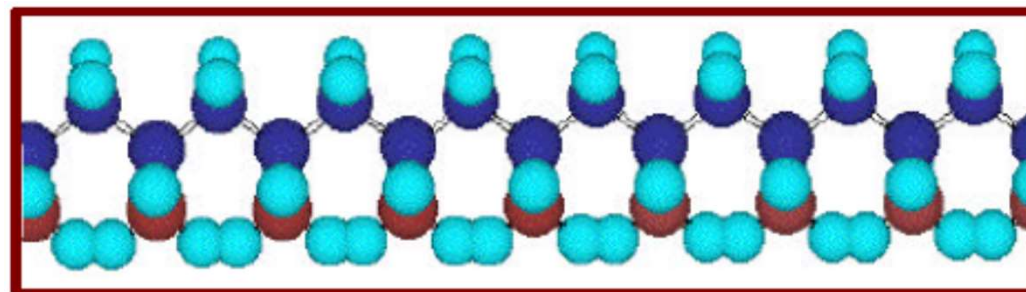


ατακτική

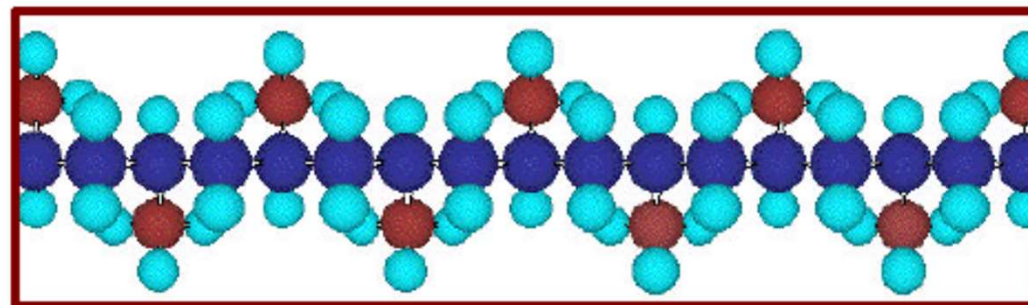
συνδιοτακτική αλυσίδα



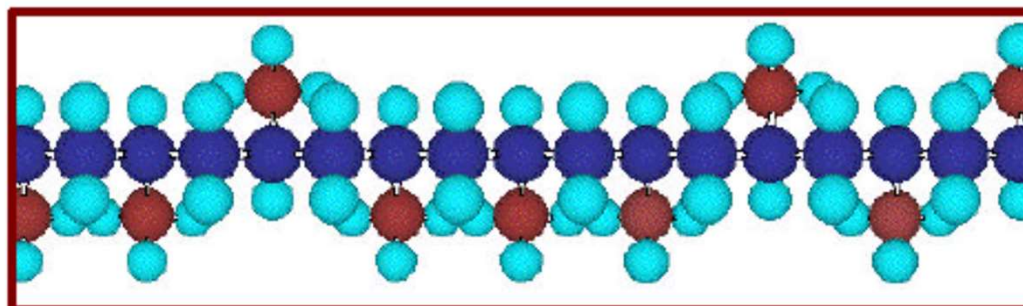
ΙΣΟΤΑΚΤΙΚΟ



ΣΥΝΔΙΟΤΑΚΤΙΚΟ

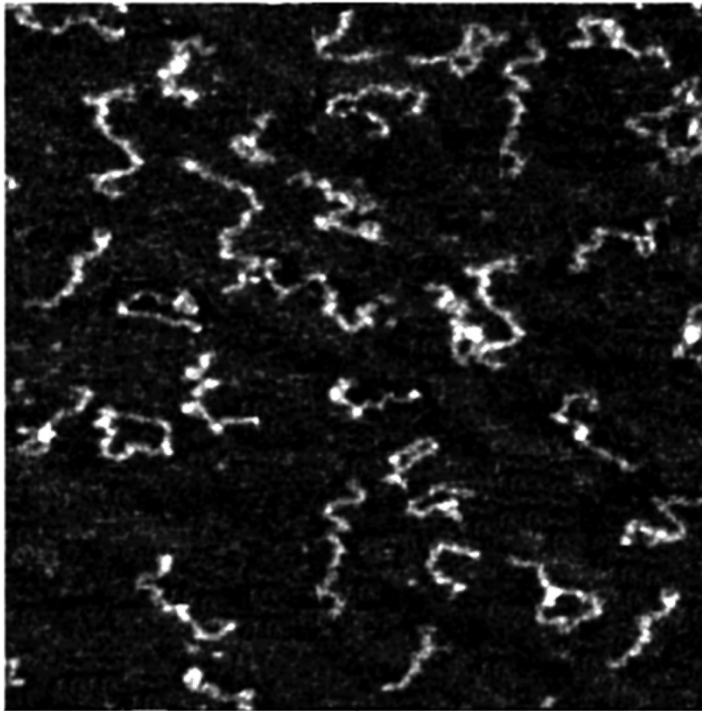


ΑΤΑΚΤΙΚΟ



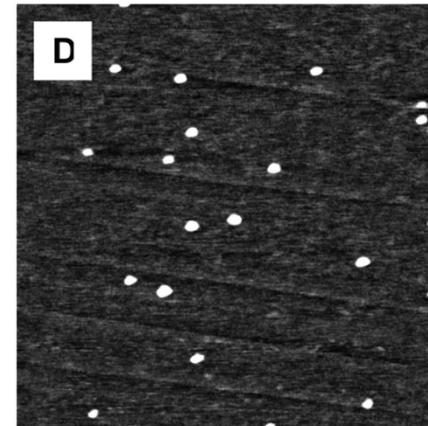
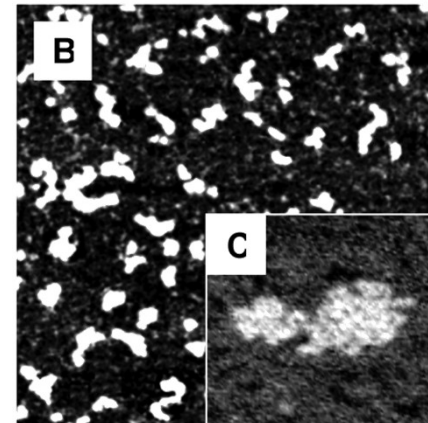
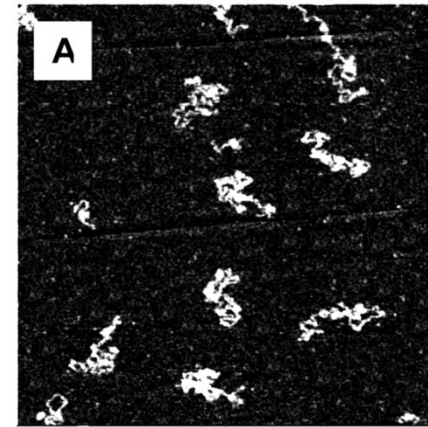


Ισομερείς Στερεομορφές



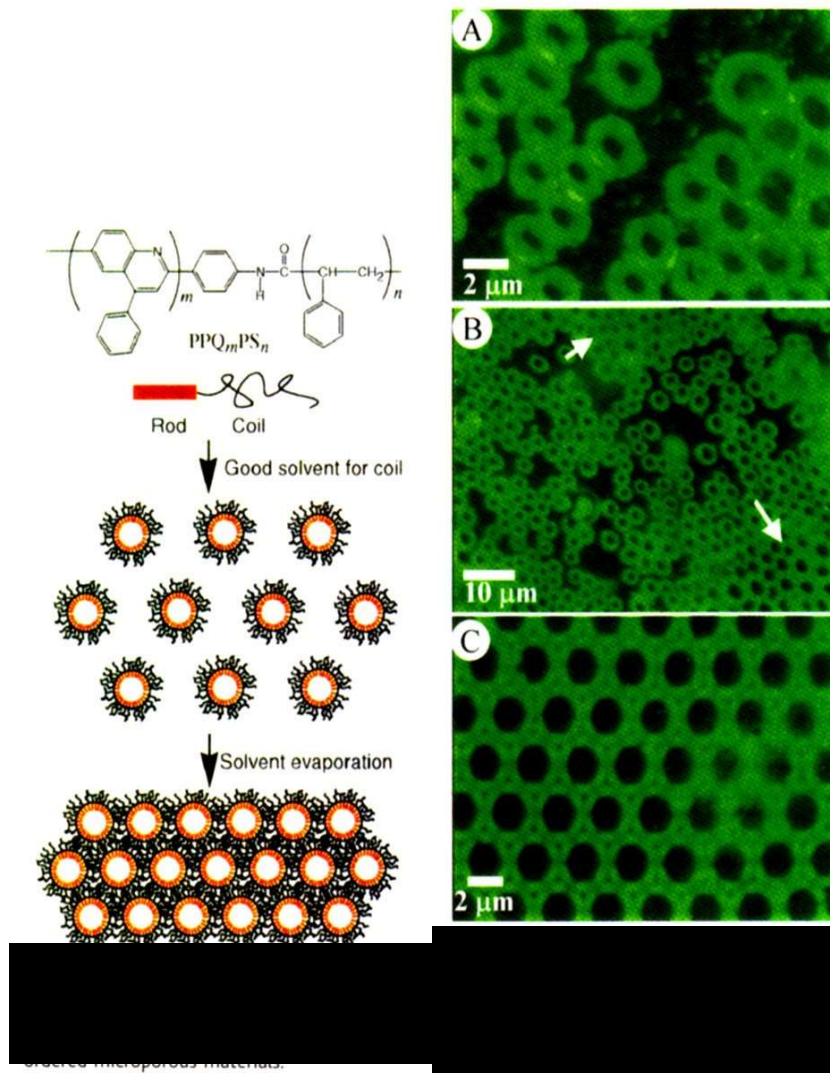
AFM image ($500 \times 500 \text{ nm}^2$; Z range 2 nm) of P2VP, $M_n = 59 \text{ kg/mol}$ adsorbed on mica at pH 2.0.

AFM images of P2VP, $M_n = 385 \text{ kg/mol}$ adsorbed on mica (Z range 2 nm): (A) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ at pH 2.0; (B) $500 \times 500 \text{ nm}^2$ at pH 3.5 and NaCl 0.02 mol/L; (C) inset, $100 \times 100 \text{ nm}^2$, zoom of the image B; (D) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ at pH 3.5, NaCl 1.0 mol/L.



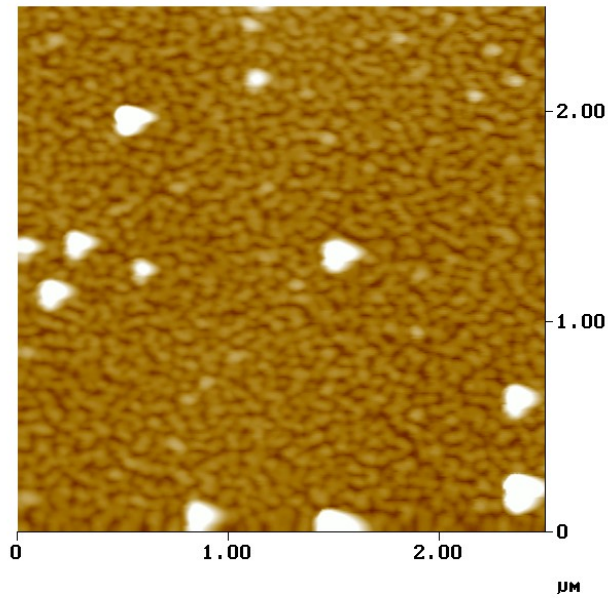
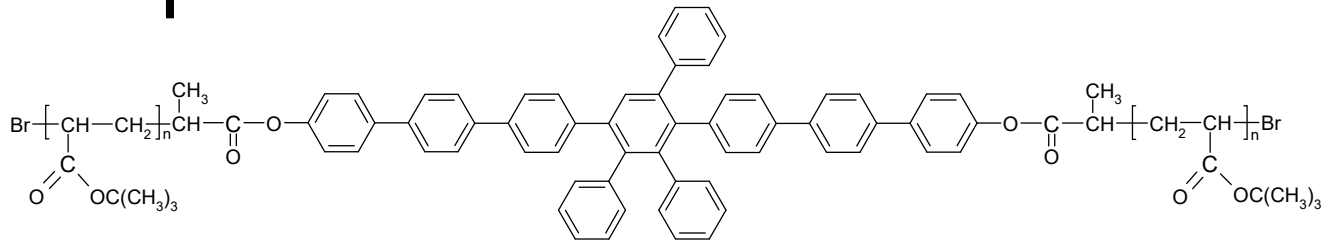


Υπερμοριακή Οργάνωση στα Συμπολυμερή (*Self-Assembly*)

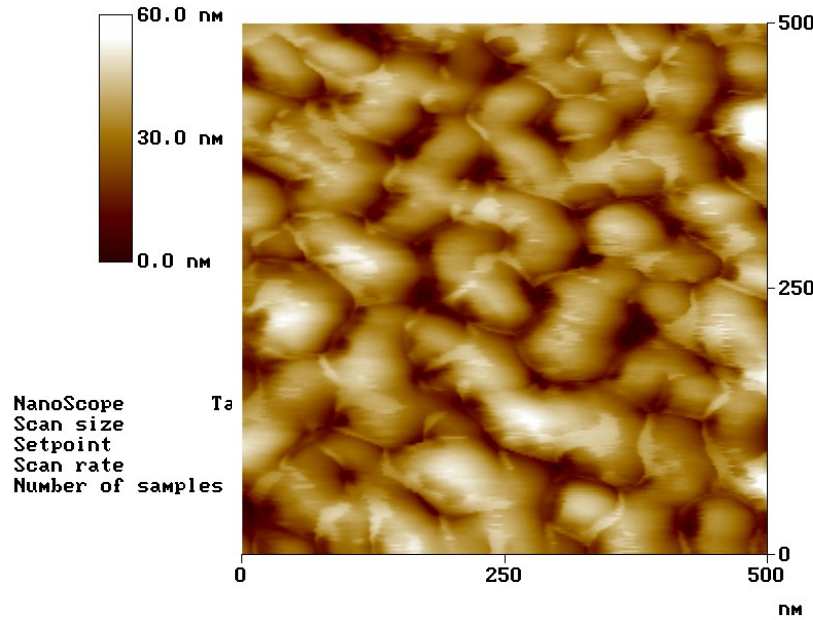




Νανοδομημένα Πολυμερή



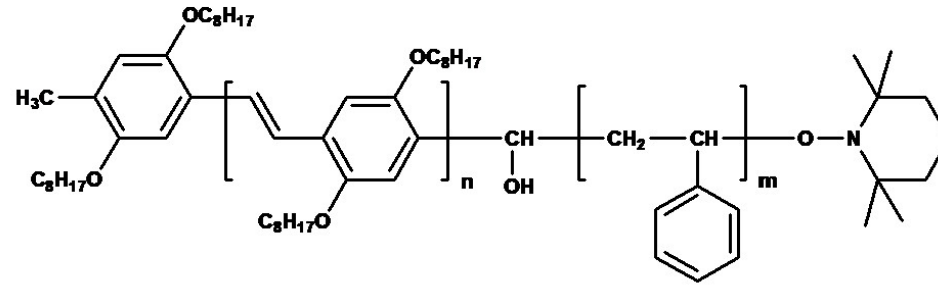
pt155eth.003



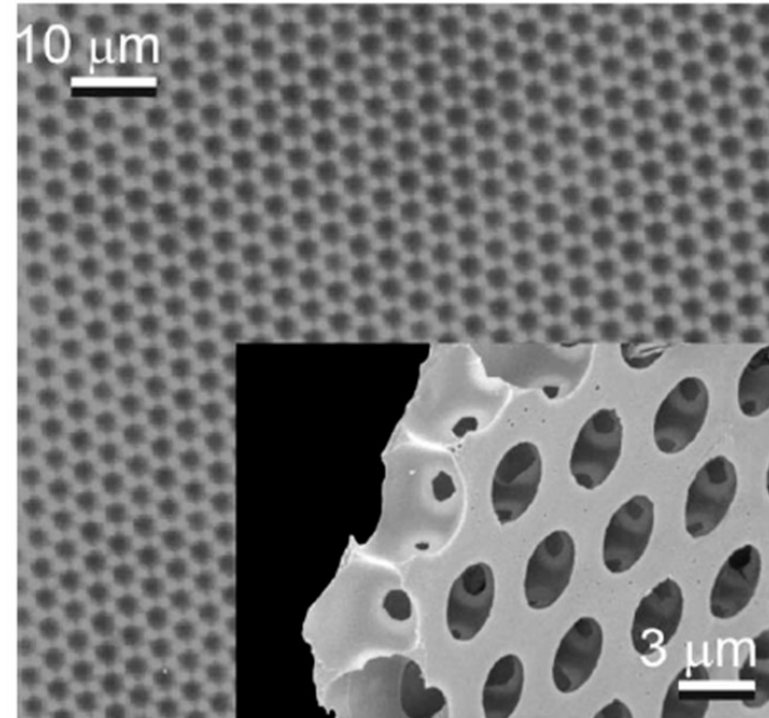
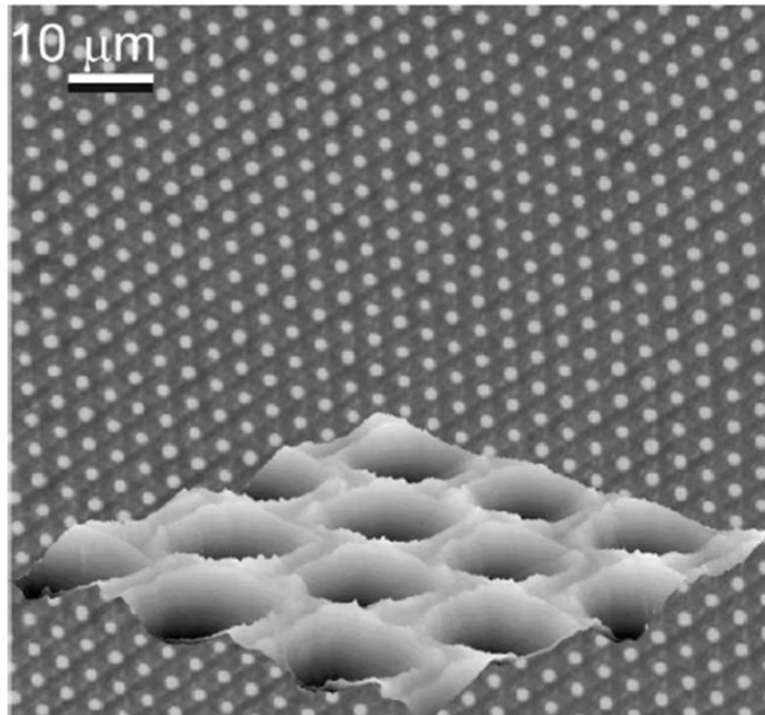
pt155eth.002



Νανοδομημένα Πολυμερή

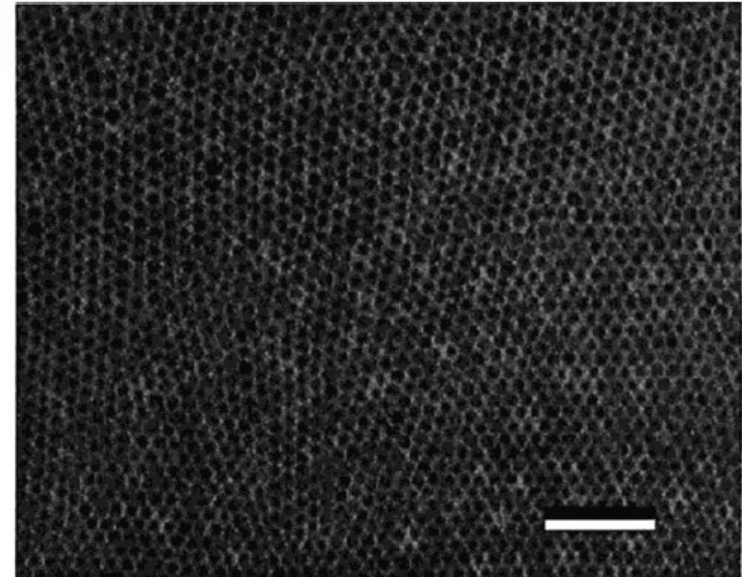
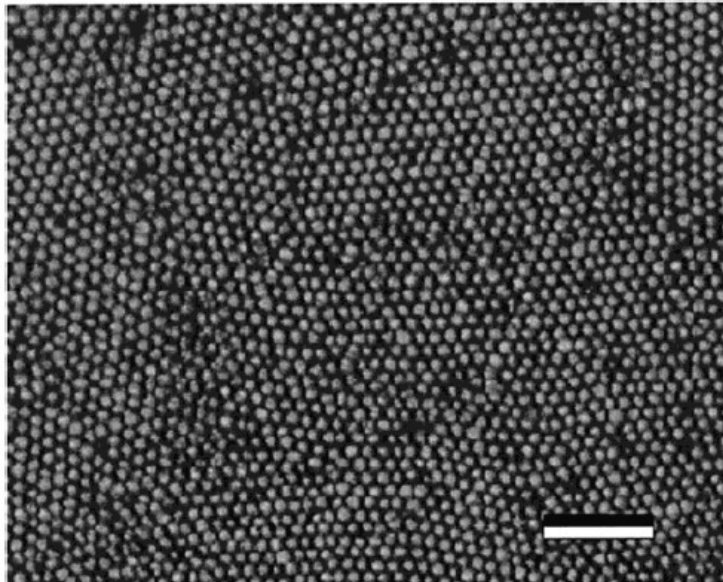
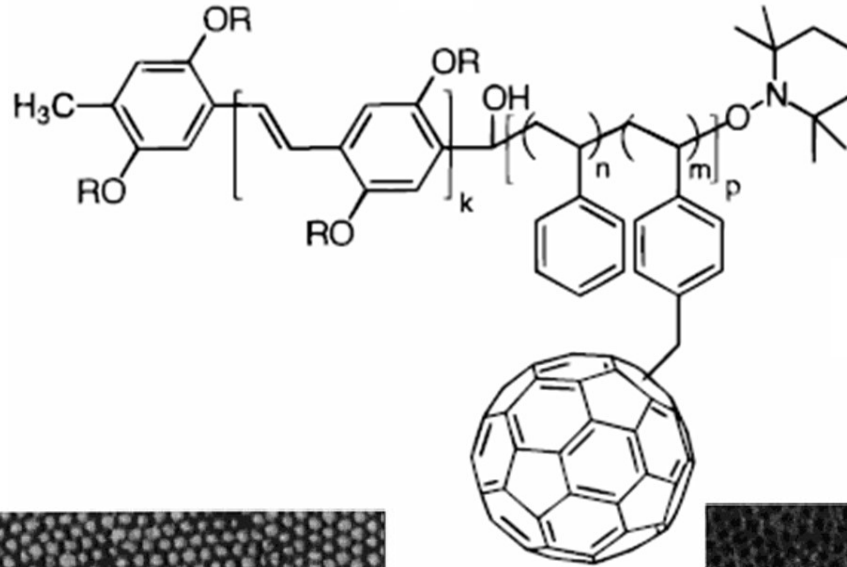


PPV-b-PS



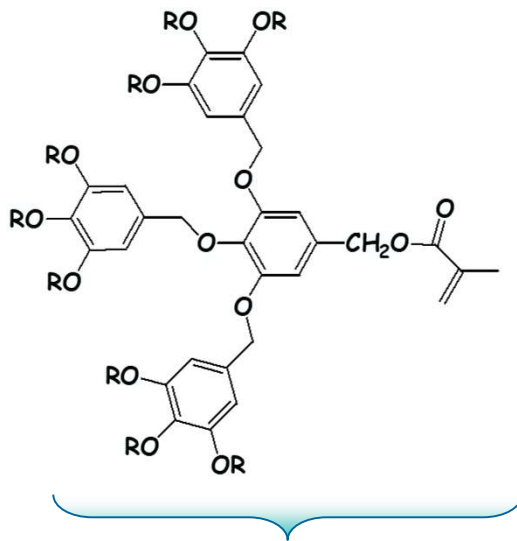


Νανοδομημένα Πολυμερή

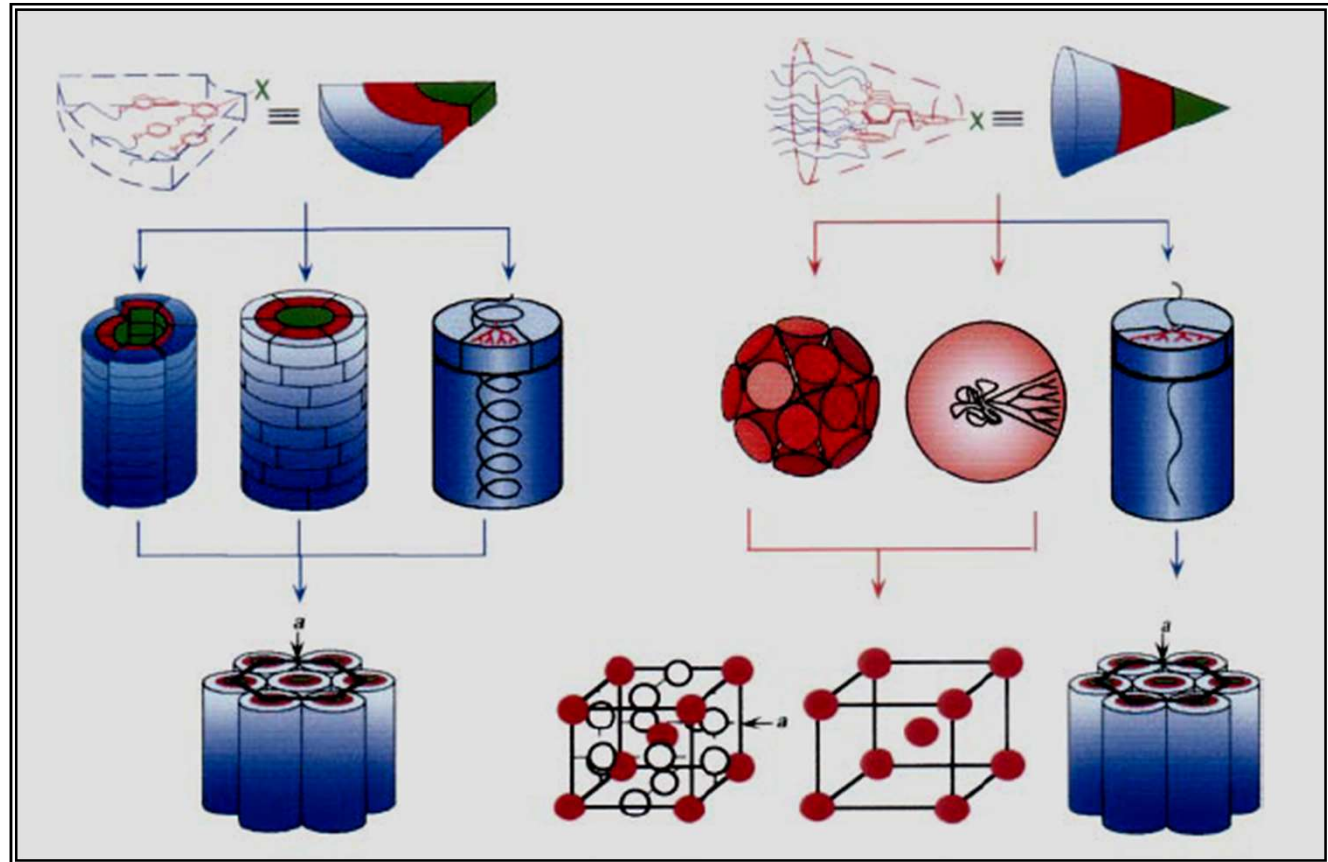


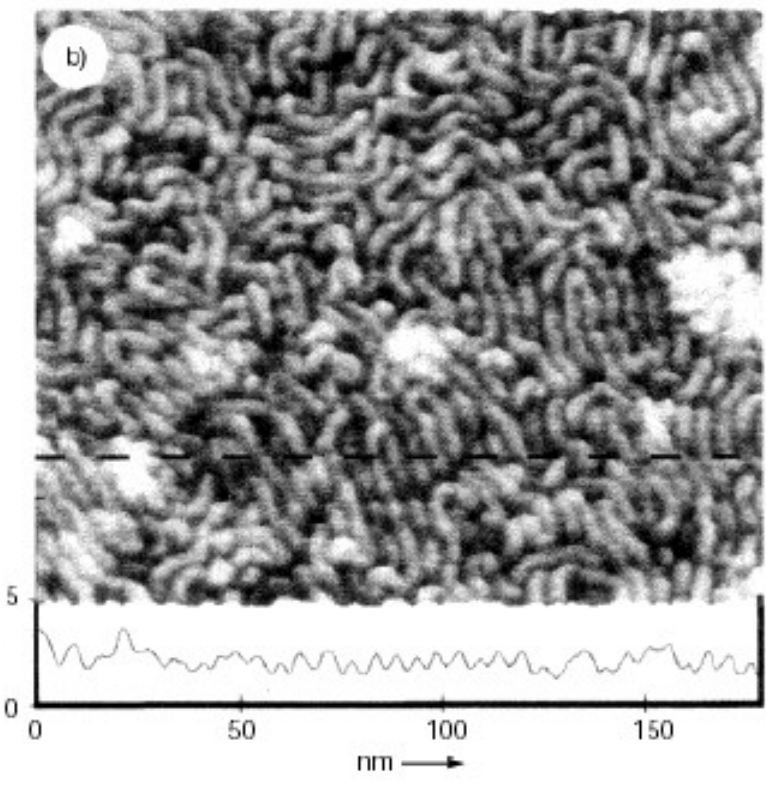
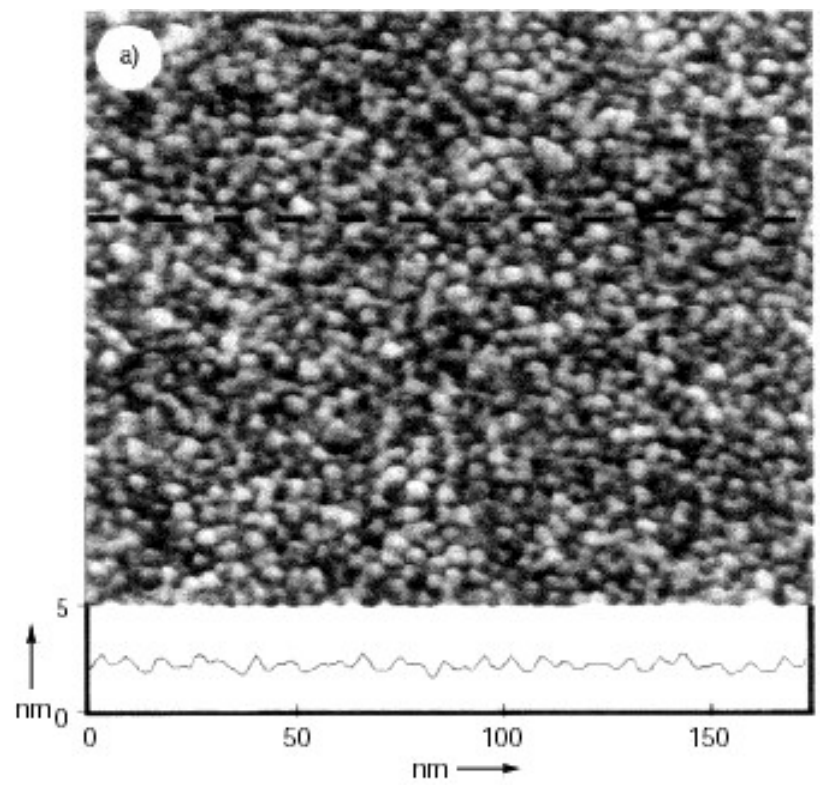
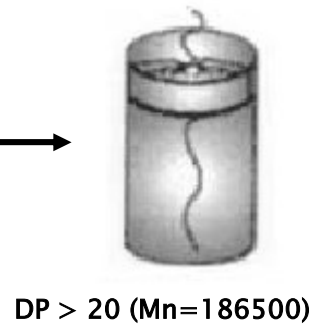
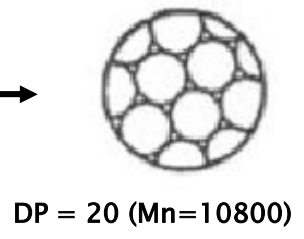
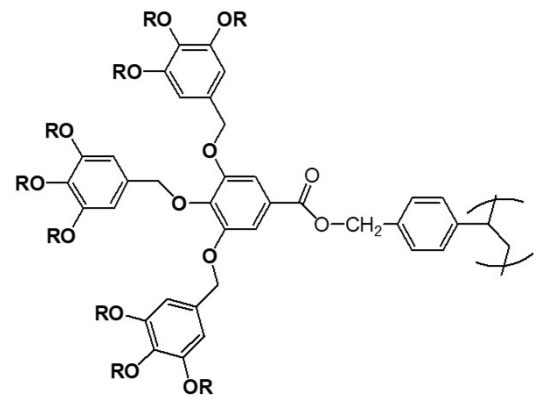
ΔΕΝΔΡΟΜΟΡΦΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

με αλκόξυ ομάδες σε 3,4,5- 3,4- και 4- θέσεις



μονομερές για ριζικό
πολυμερισμό
με δέντρο 2^{ης} γενιάς



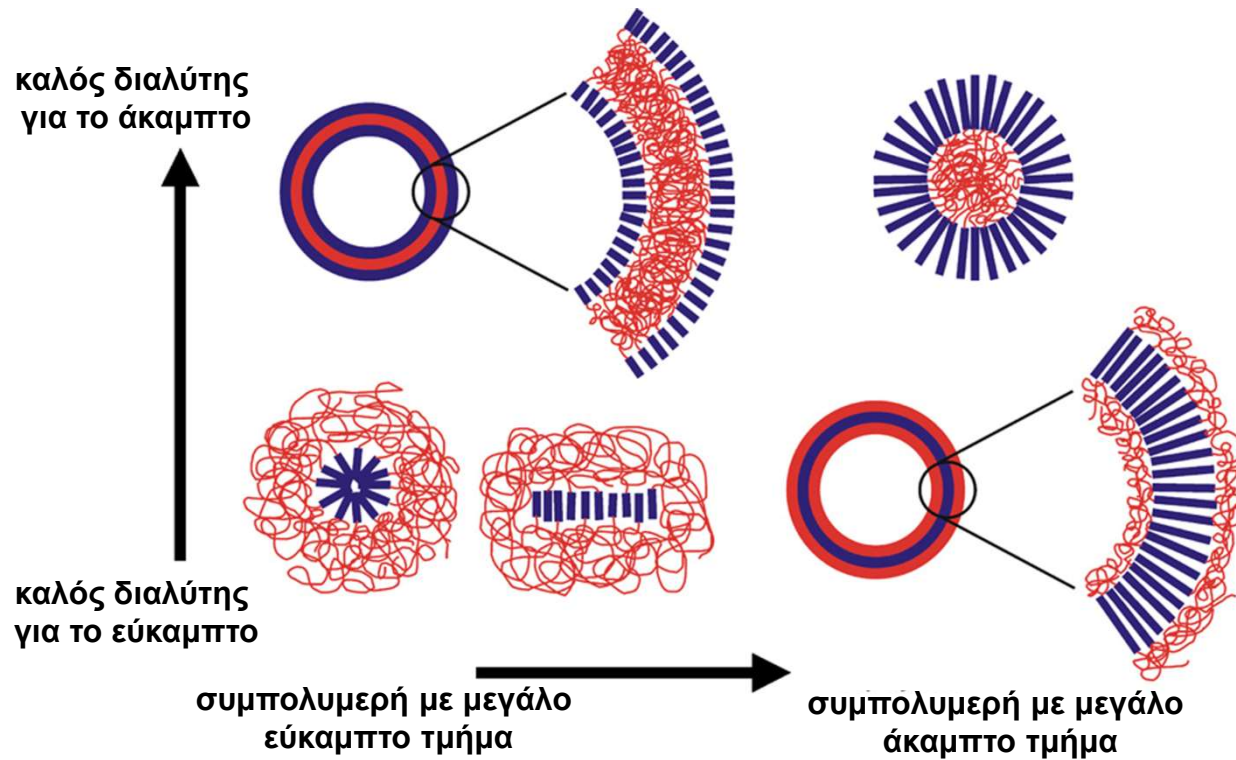


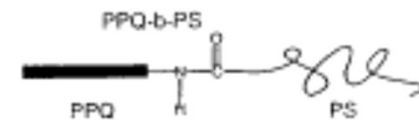
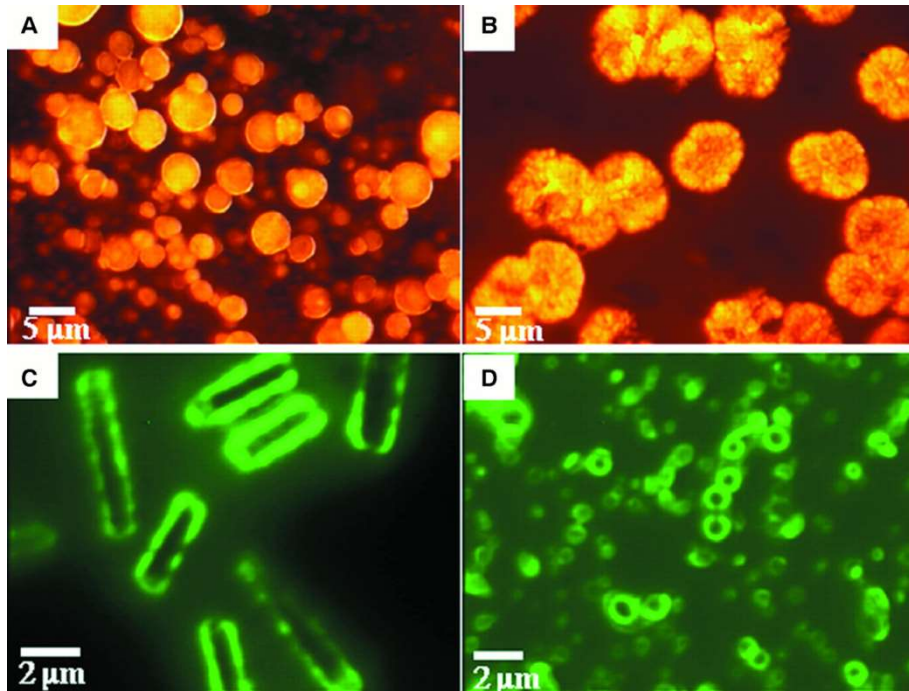
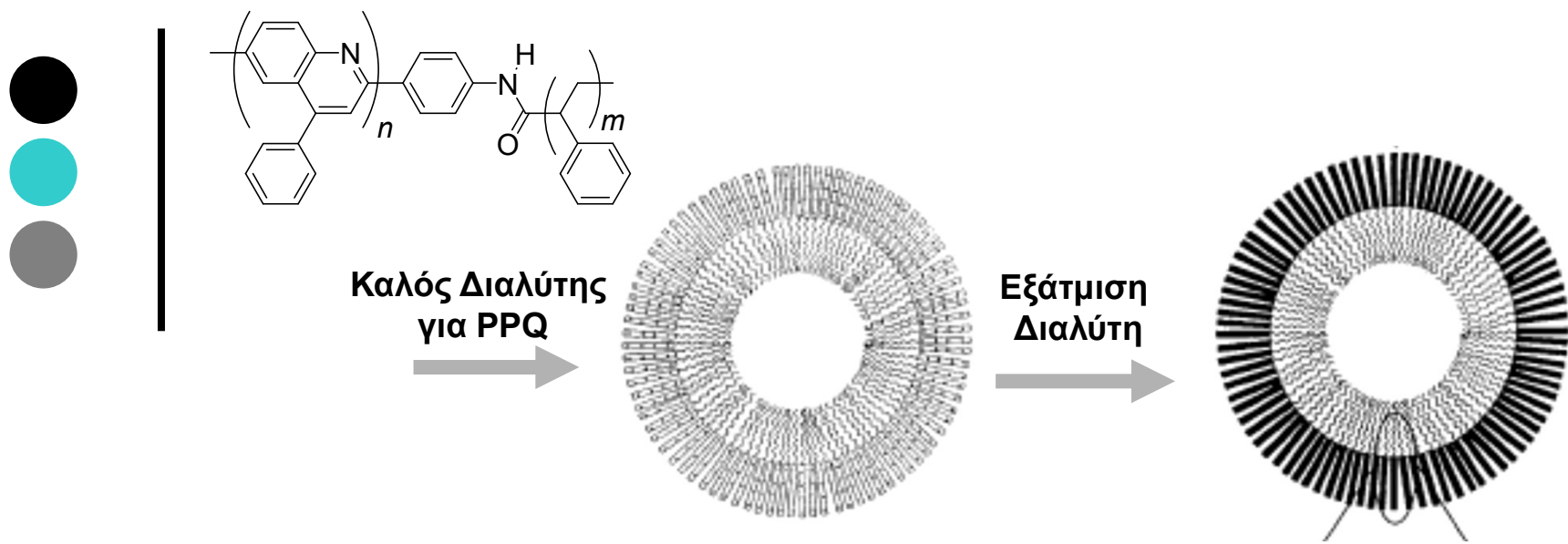
Topographic scanning force microscopy (SFM) images (tapping mode) of monomolecular films of 12G2-AG-PS.

Percec, V.; C-H. Ahn.; Ungar, G.; Yeardley, D. J. P.; Moller, M.; Sheiko, S. S.; *Nature*, 1998, 391, 161.



Σχηματικό Διάγραμμα της οργάνωσης σε διάλυμα των Άκαμπτων-Εύκαμπτων Πολυμερών (Rod – Coil Block Copolymers)





Fluorescence photomicrographs of the aggregates formed by **PPQ-PS**

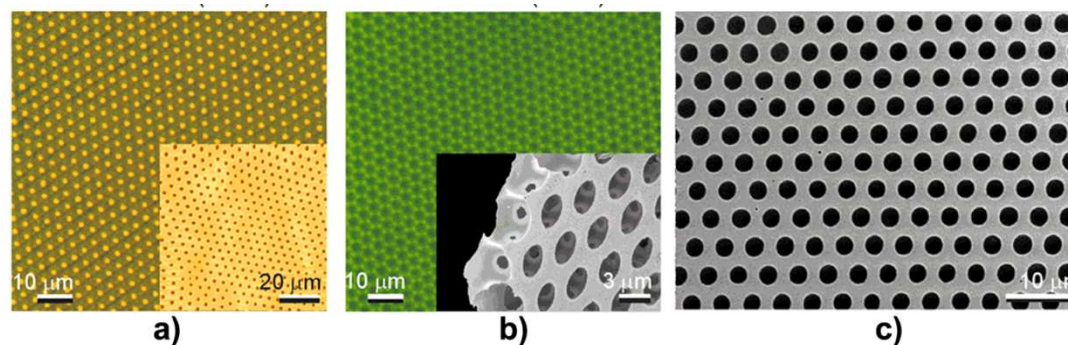
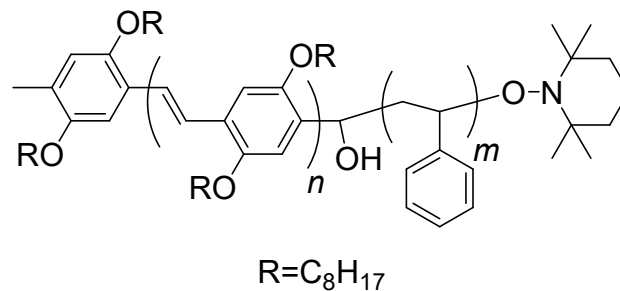
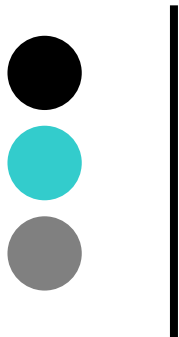
(a) **spherical** (1:1 TFA:DCM v/v, 95°C),

(b) **lamellar** (1:1 TFA/DCM, 25°C),

(c) **cylindrical** (9:1 TFA:DCM v/v, 25°C),

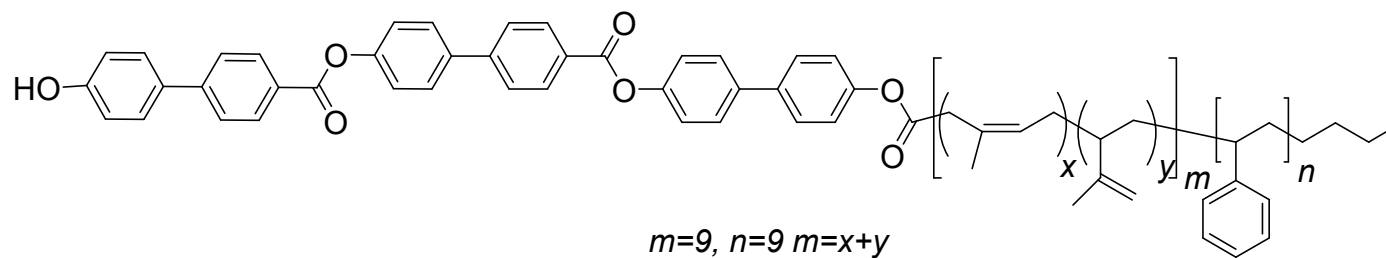
(d) **vesicular** (1:1-1:4 TFA:DCM v/v, 25°C)

S. A. Jenekhe, X. L. Chen "Self-Assembled Aggregates of Rod-Coil Block Copolymers and Their Solubilization and Encapsulation of Fullerenes" Science 279, 1903 (1998)

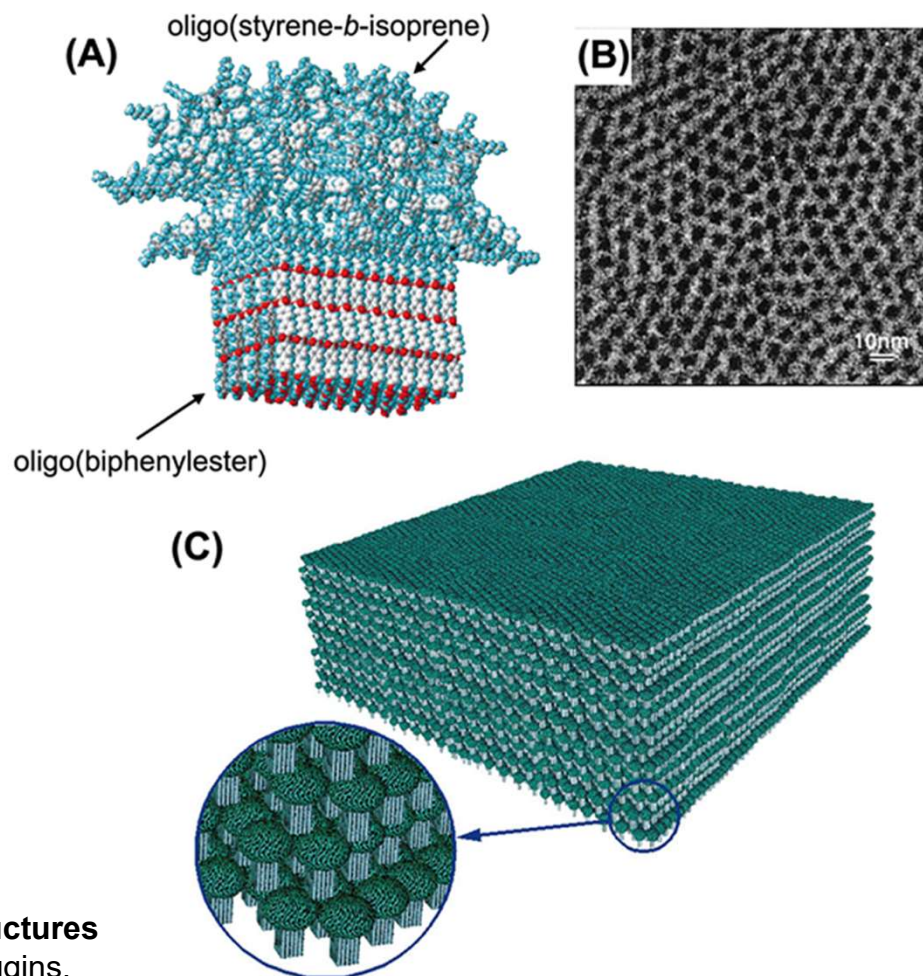


- (a) Optical and AFM (inset) microscopy,
- (b) fluorescence and SEM (inset) microscopy,
- (c) SEM image of breath figures formed by casting from CS_2 of PPV-*b*-PS diblocks

de Boer, B. et al.: Microporous honeycomb-structured films of semiconducting block copolymers and their use as patterned templates. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1581-1583.



- (A) Molecular model of the supramolecular unit composed of 100 triblock molecules,
(C) Schematic representation of how Mushroom nanostructures organize to form the macroscopic film.
(B) The TEM micrograph represents a top-view of a film

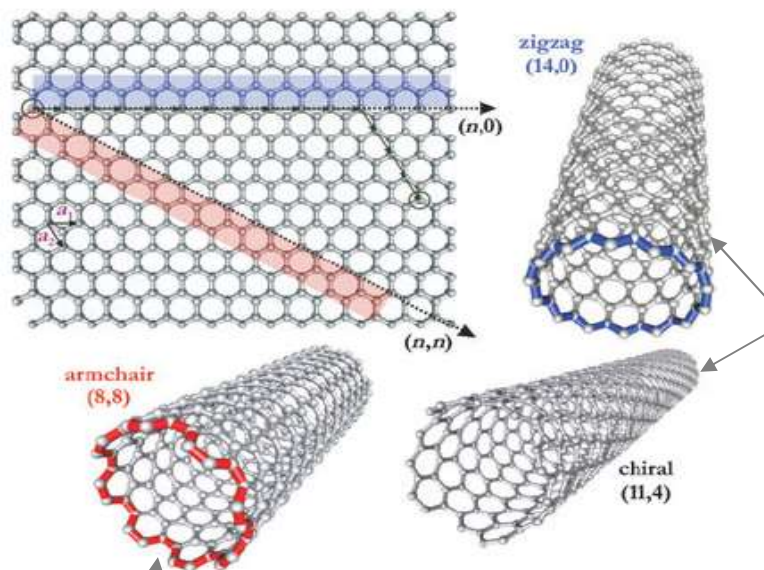


Supramolecular Materials: Self-Organized Nanostructures

S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **276**, 384 (1997);



Νανοσωλήνες Ανθρακα



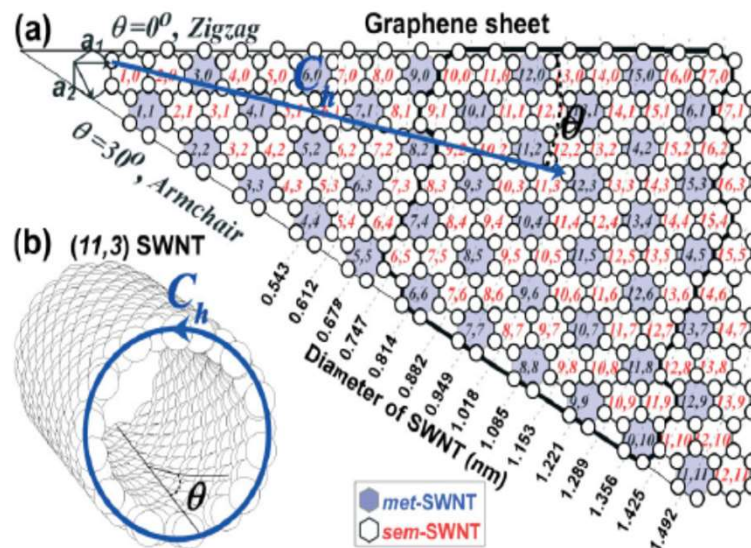
Can be quasi-metallic if $(n - m) / 3 = i$

i : being an integer and $m \neq n$

Semiconducting $\rightarrow E_g = 0.84\text{eV} / d \text{ (nm)}$

Metallic

- Armchair ($n = m ; \theta = 30^\circ$)
- ZigZag ($n > 0 , m = 0 ; \theta = 0^\circ$)
- Chiral ($0 < m < n ; \theta = 0^\circ$)





Modification of Carbon Nanotubes

