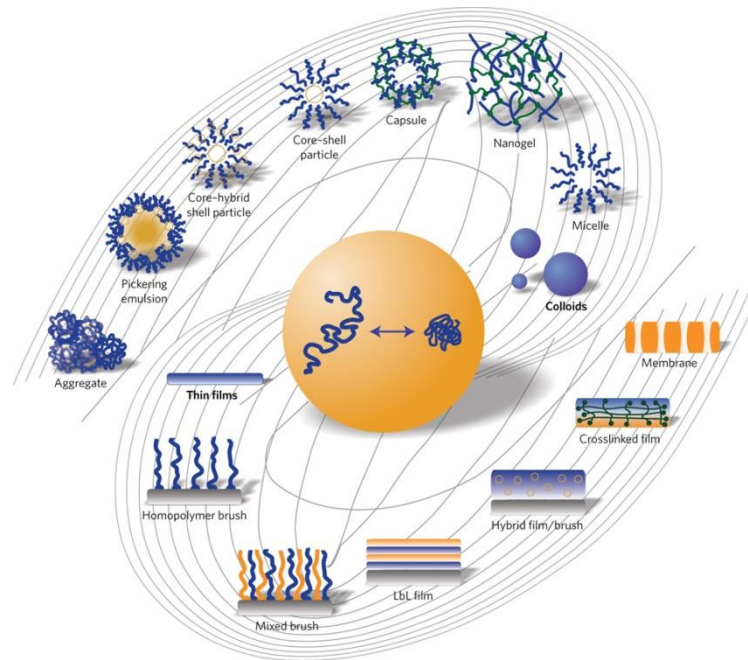
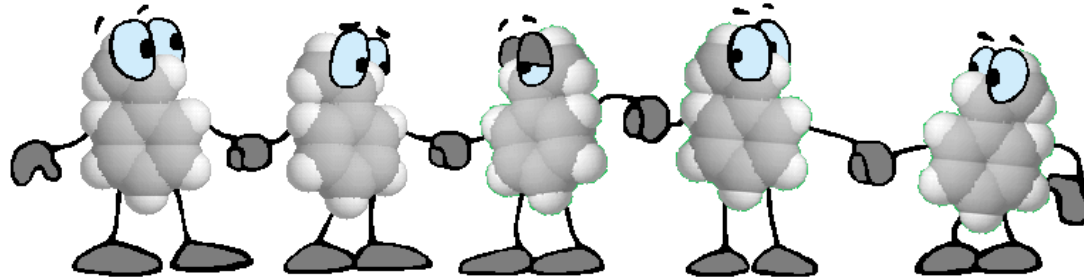


ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ





Nobel prize in Chemistry 2022



Carolyn R. Bertozzi
Stanford University,
CA, USA



Morten Meldal
University of
Copenhagen,
Denmark

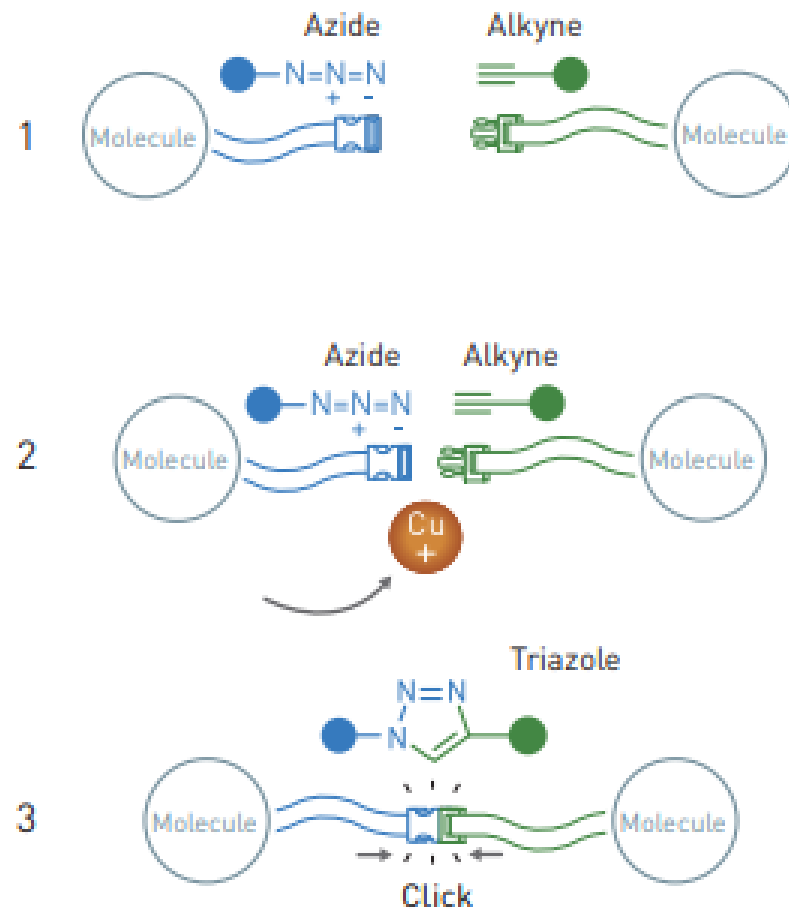


K. Barry Sharpless
Scripps Research, La
Jolla, CA, USA

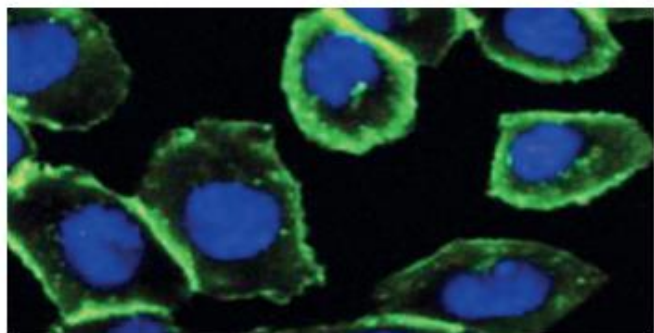
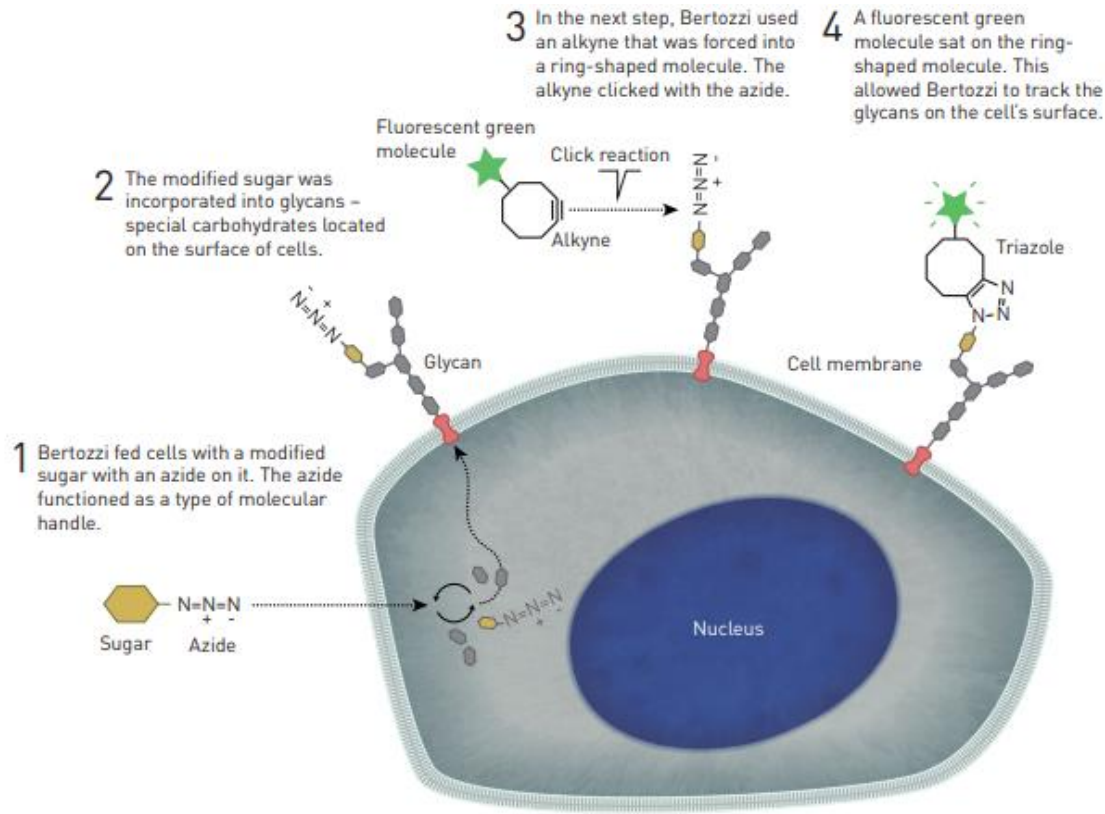
“for the development of click chemistry and bioorthogonal chemistry”

The “click” reaction that changed chemistry

Azides and alkynes react very efficiently when copper ions are added. This reaction is now used globally to link molecules together in a simple manner.



Bio-orthogonal Chemistry illuminates the cell

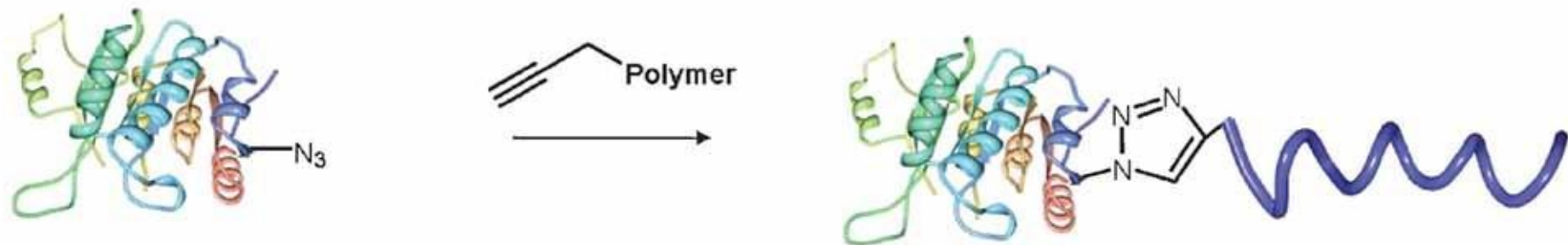


Bertozzi used the strain-promoted click reaction to track glycans. They have a green glow in the picture. The cell nucleus is coloured blue. Thanks to the glycans' green glow, Bertozzi was able to follow them in the cell.

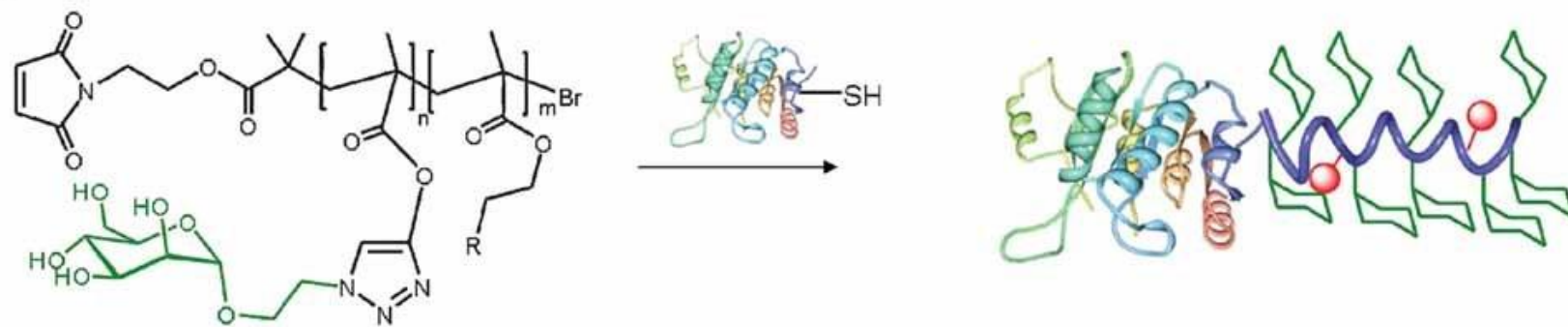
Image from *Proc Natl Acad Sci USA* (2007) 104:16793-16797

Synthesis of hydrophilic protein-polymer bioconjugates following the bioorthogonal click chemistry philosophy

A.



B.



Οργάνωση μαθήματος - 2023

Δια ζώσης

11 εβδομάδες

- Διαλέξεις
- Ψηφιακό υλικό
- Επίλυση ασκήσεων – συζήτηση

Γραπτή εξέταση

Συγγράμματα

- Συνθετικά Μακρομόρια, Αναστάσιος Δ. Ντόντος, Εκδόσεις Κωσταράκη
- Polymer Chemistry, Paul C. Hiemenz, Timothy P. Lodge, CRC Press

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Polymer science or **macromolecular science** is a subfield of materials science concerned with polymers, primarily synthetic polymers such as plastics and elastomers.

A **polymer** ([[]⁴[]]⁵^{[4][5]} Greek *poly-*, "many" + *-mer*, "part") is a substance or material consisting of very **large molecules**, or **macromolecules**, composed of many **repeating subunits**.

Nobel prizes related to polymer science

2005 (Chemistry) Robert Grubbs, Richard Schrock, Yves Chauvin for olefin metathesis.

2002 (Chemistry) John Bennett Fenn, Koichi Tanaka, and Kurt Wüthrich for the development of methods for identification and structure analyses of biological macromolecules.

2000 (Chemistry) Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger, and Hideki Shirakawa for work on conductive polymers, contributing to the advent of molecular electronics.

1991 (Physics) Pierre-Gilles de Gennes for developing a generalized theory of phase transitions with particular applications to describing ordering and phase transitions in polymers.

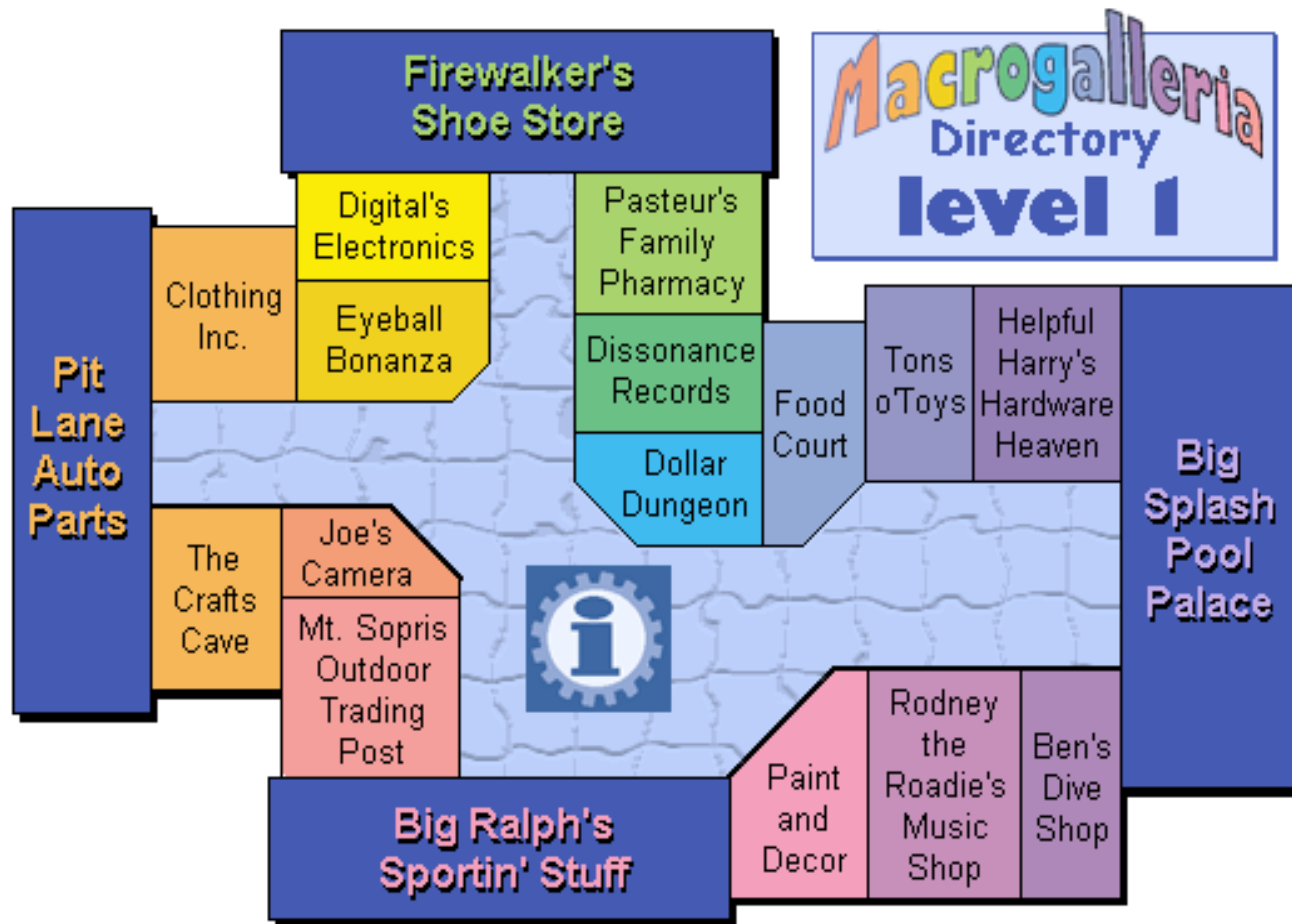
1974 (Chemistry) Paul J. Flory for contributions to theoretical polymer chemistry.

1963 (Chemistry) Giulio Natta and Karl Ziegler for contributions in polymer synthesis. (Ziegler-Natta catalysis).

1953 (Chemistry) Hermann Staudinger for contributions to the understanding of macromolecular chemistry.



Τα πολυμερή είναι παντού



Τα πολυμερή στην καθημερινότητα





Προηγμένα υλικά



Definitions – What is “nano” ?

The Scale of Things – Nanometers and More

Things Natural



Dust mite
200 μm

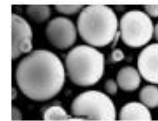


Human hair
~ 60-120 μm wide

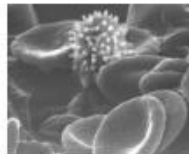
Red blood cells with white cell
~ 2-5 μm



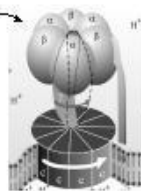
Ant
~ 5 mm



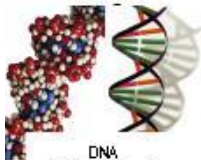
Fly ash
~ 10-20 μm



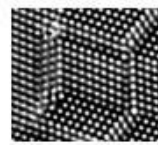
~10 nm diameter



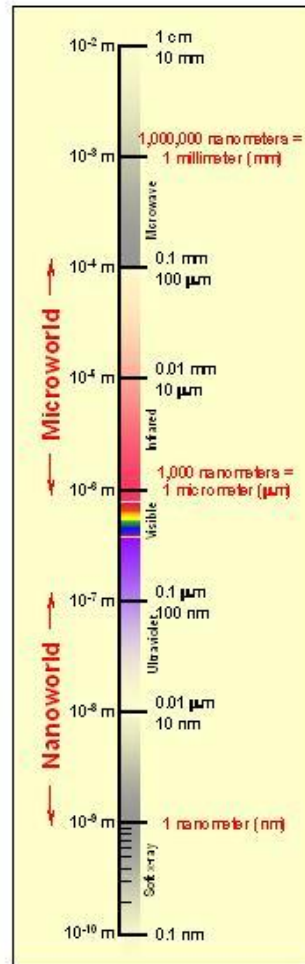
ATP synthase



DNA
~ 2-12 nm diameter



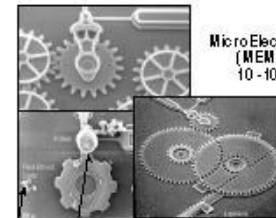
Atoms of silicon
spacing ~ tenths of nm



Things Manmade

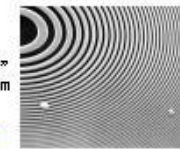


Head of a pin
1-2 mm

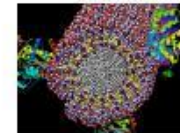


Micro Electro Mechanical (MEMS) devices
10 - 100 μm wide

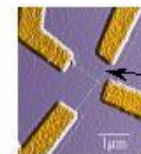
Pollen grain
Red blood cells



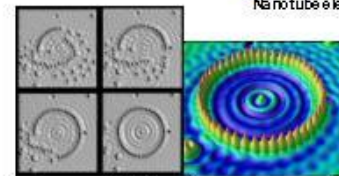
Zone plate x-ray "lens"
Outer ring spacing ~35 nm



Self-assembled,
Nature-inspired structure
Many 10s of nm

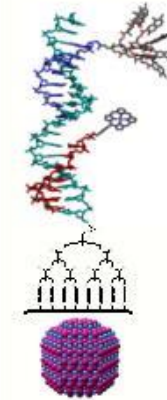


Nanotube electrode



Quantum corral of 48 iron atoms on copper surface
positioned one at a time with an STM tip
Conical diameter 14 nm

The Challenge



Fabricate and combine nanoscale building blocks to make useful devices, e.g., a photosynthetic reaction center with integral semiconductor storage.



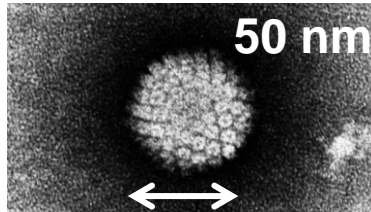
Carbon nanotube
~ 1.3 nm diameter

Office of Science and Technology
U.S. Department of Energy

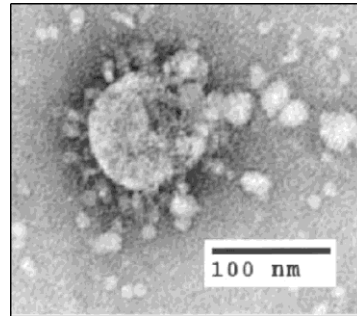
1 nm = 0.000000001 m = 10⁻⁹ m

More Nano-objects

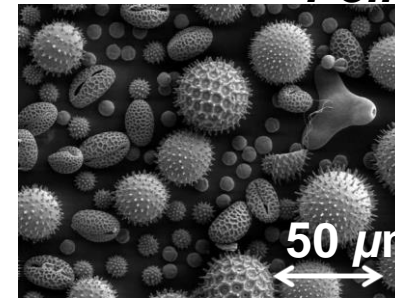
Human Papillomavirus (HPV)



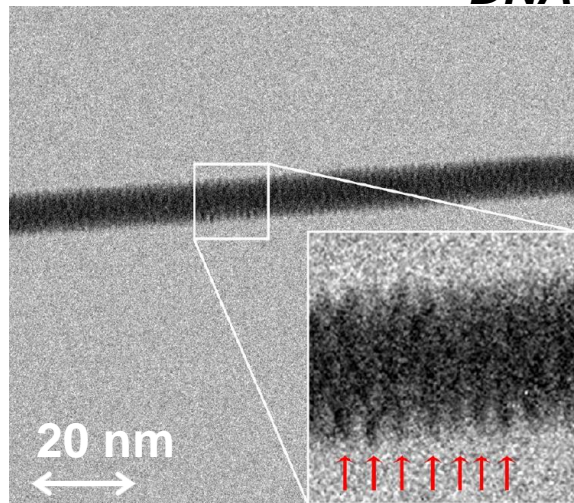
SARS-CoV-2



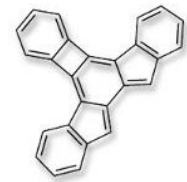
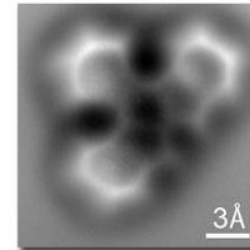
Pollen



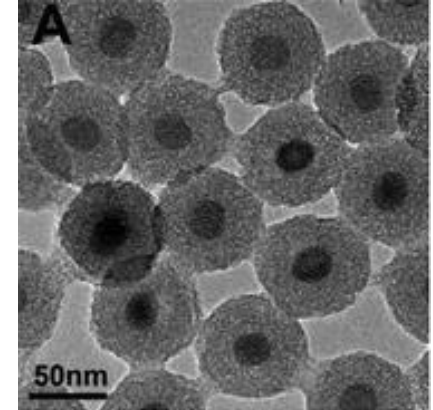
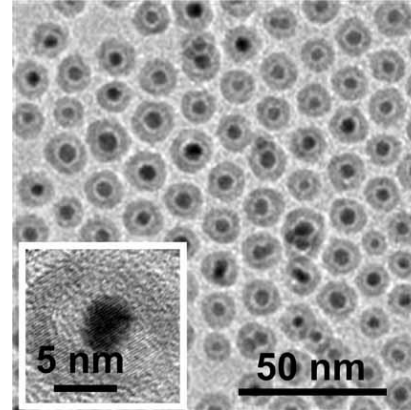
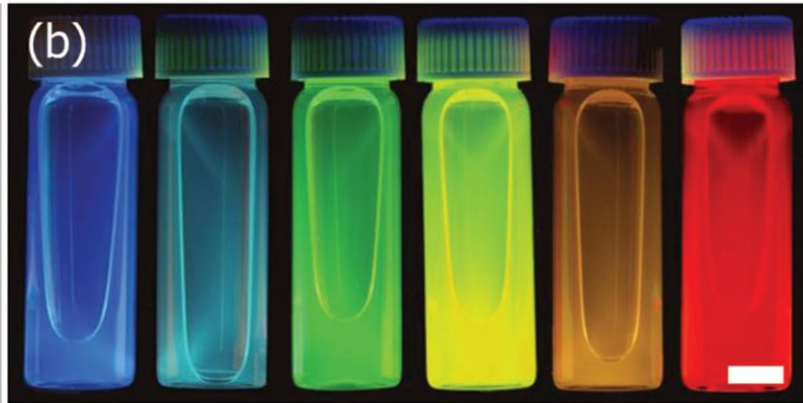
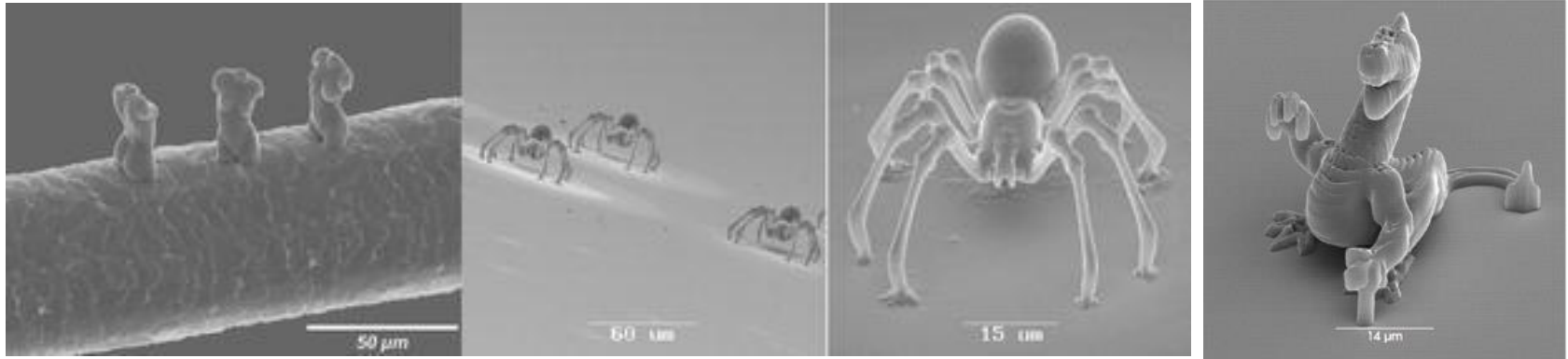
DNA



Molecules



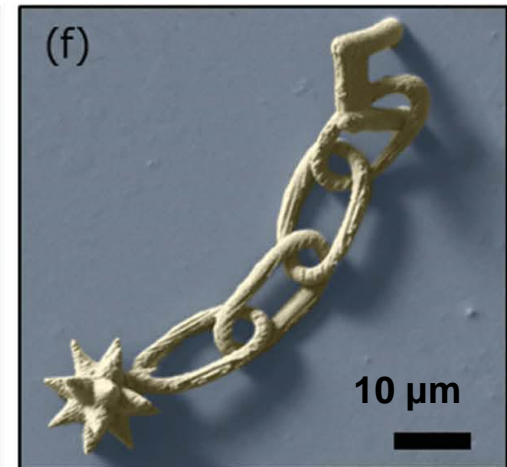
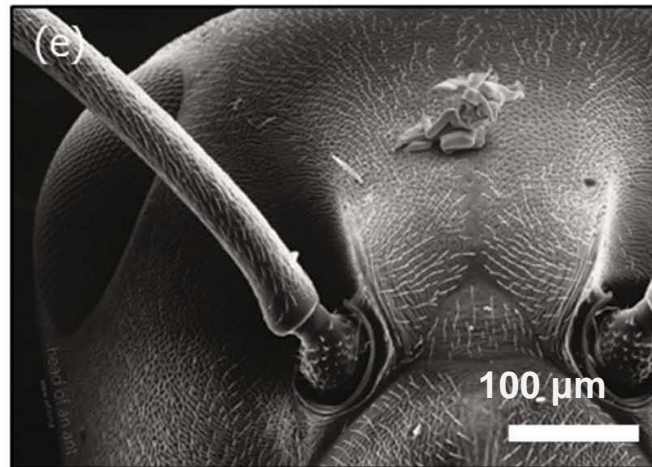
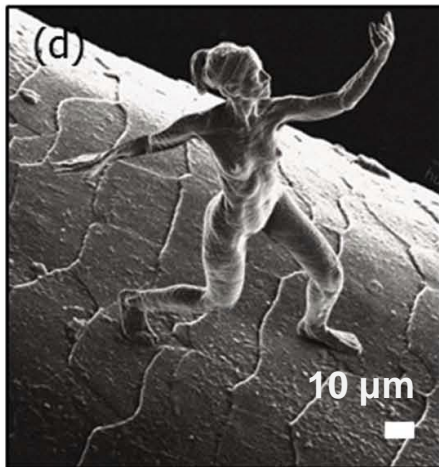
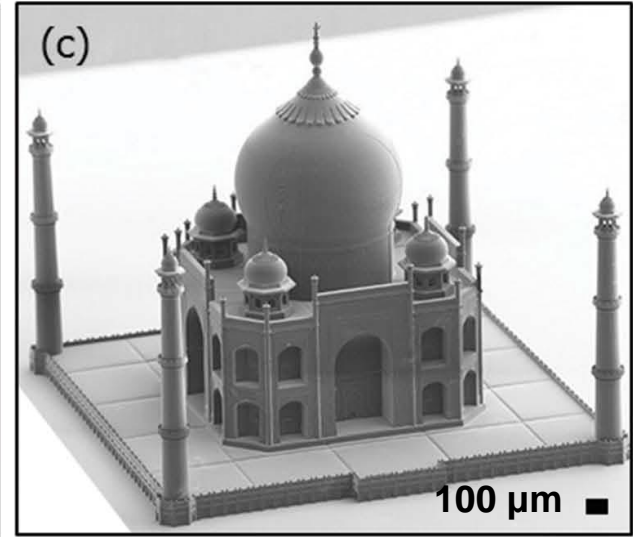
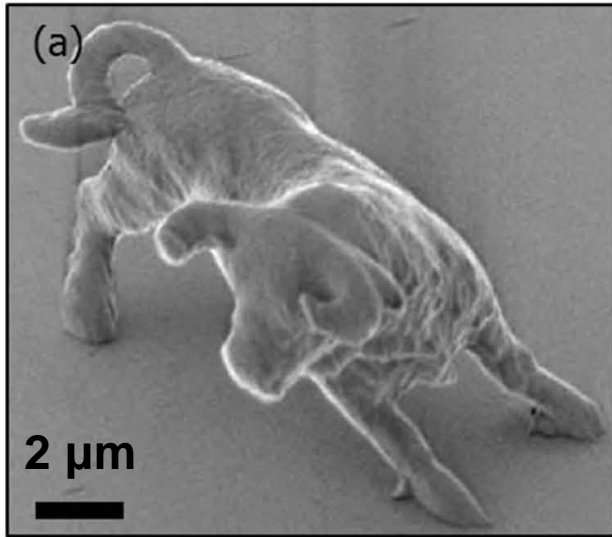
Man-made polymeric or hybrid “nano”objects



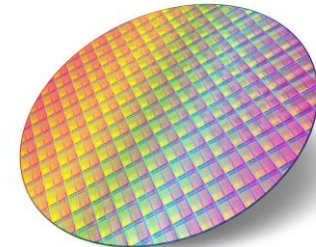
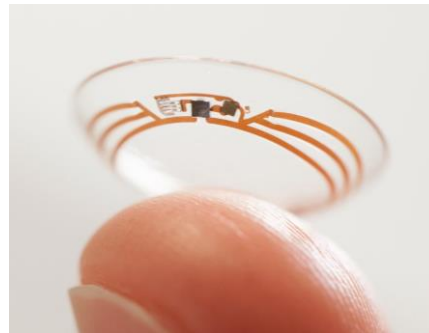
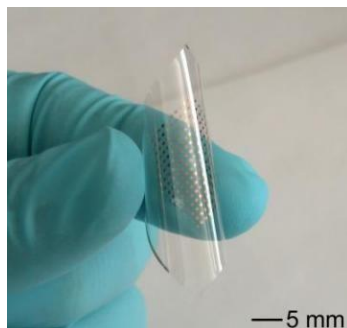
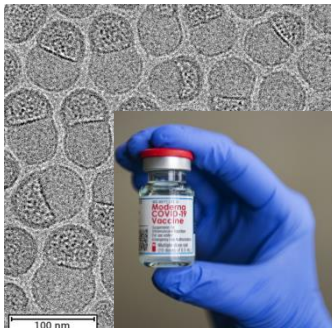
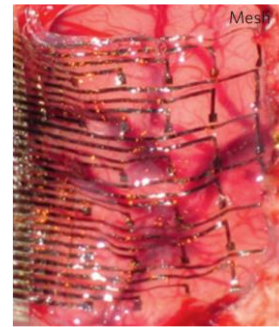
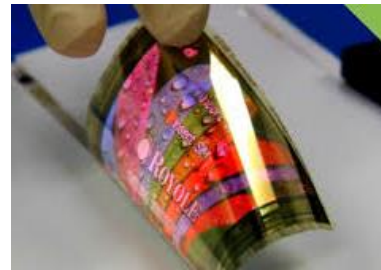
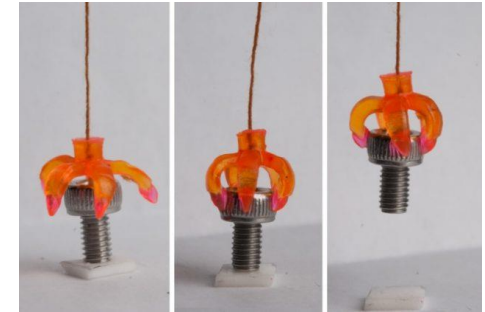
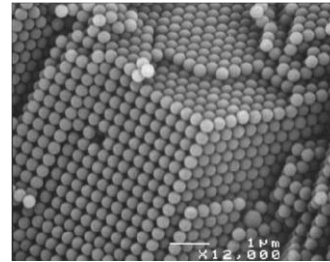
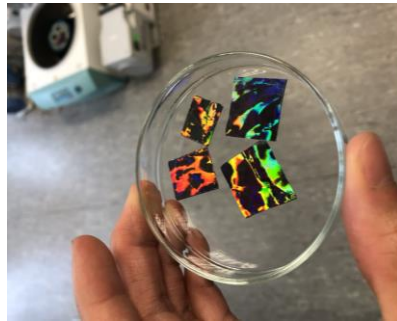
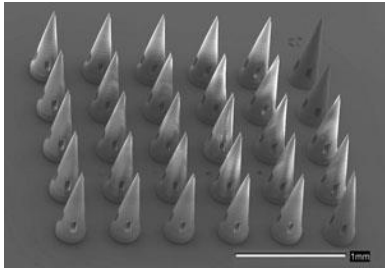
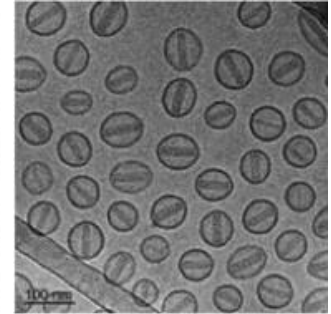
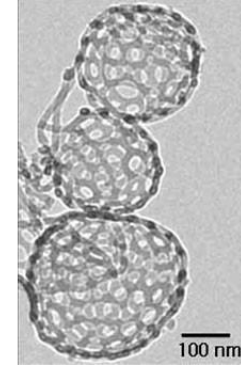
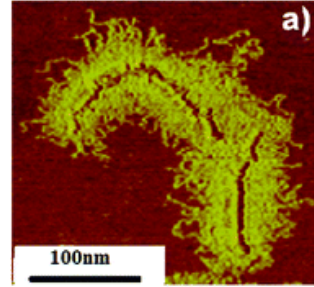
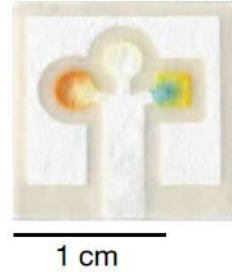
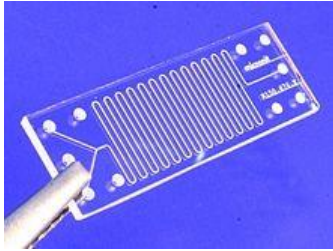
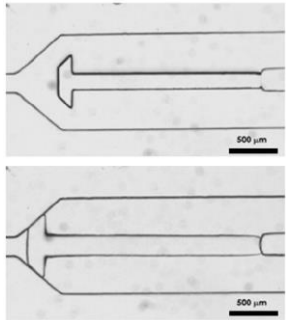
“Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus and Alexei I. Ekimov are awarded the Nobel Prize in Chemistry 2023 for the discovery and development of quantum dots. These tiny particles have unique properties and now spread their light from television screens and LED lamps. They catalyse chemical reactions and their clear light can illuminate tumour tissue for a surgeon.”

Nobelprize.org

Τέχνη στη νανοκλίμακα με προηγμένα υλικά



Polymers – Advanced Applications - Examples



Plastics Pollution

- In 2015, global plastics production reached 407 million tonnes per annum (Mtpa), making it more than the production of paper (400 Mtpa), fish (200 Mtpa), and aluminium (57 Mtpa).
- By 2050, $\approx 10^{12}$ kg of plastics are projected to be produced yearly.
- Were all polymers to be biosourced and biodegraded (i.e., the best-case scenario), the sustainability problem would remain. Sourcing will generate issues in deforestation and in competition for land with food production. The issues in disposing will be the accumulation into the environment. [Adv. Mater.2021, 2104581]



Εργαστήριο λειτουργικών πολυμερών ΤΧΜ

Functional Polymers
Laboratory

HOME

RESEARCH

MEMBERS

PUBLICATIONS

FUNDING

CONTACT

Welcome to the Functional Polymers Laboratory of the department of [Chemical Engineering](#) at the [University of Patras](#).

We conduct basic research in functional polymeric materials for biomedical applications. Of particular interest is the study and understanding of structure-property relationships at the nanoscale level in order to design new materials with applications in controlled drug and cell delivery, pharmaceutical technologies, and regenerative medicine.

Research projects include:

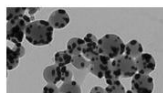
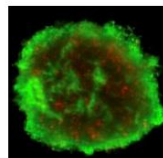
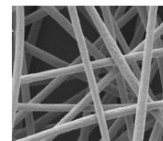
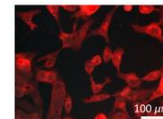
POLYMER COATED GOLD NANOPARTICLES FOR CANCER THERAPEUTICS

"SMART" POLYMERS FOR TARGETED DRUG DELIVERY

BIOMATERIALS FOR CARDIAC TISSUE REGENERATION

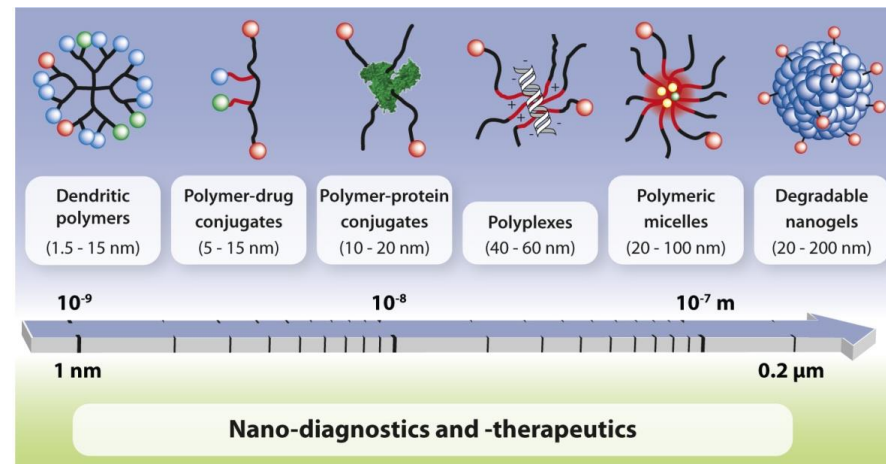
MICROPARTICLES FOR CONTROLLED DELIVERY OF MULTIPLE DRUG MOLECULES

ist publication: Polymer coated gold nanoshells for combi



- Κεντρικό κτίριο 2^{ος} όροφος
- 2610 997237
- gpassp@chemeng.upatras.gr
- <https://eclass.upatras.gr/>

www.polylab.gr



Επιστήμη Πολυμερών

Εισαγωγή

Ονοματολογία μακρομορίων, βαθμός πολυμερισμού και μέσες μοριακές μάζες, ταξινόμηση αντιδράσεων πολυμερισμού μακρομορίων

Χημεία σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Μονομερή και γενικά σχήματα σταδιακών αντιδράσεων, πολυμερή υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής, δικτυωμένα πολυμερή (θερμοσκληραινόμενα), δένδρομερή.

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Εξισώσεις ταχύτητας, σχέση βαθμού πολυμερισμού με την απόκλιση από την στοιχειομετρία των δραστικών ομάδων, μοριακή κατανομή προϊόντων πολυμερισμού, κινητική αντιδράσεων που οδηγούν στην δημιουργία πηκτώματος.

Χημεία αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών

Ρόλος της χημικής σύστασης του μονομερούς, εκκινητές, θερμική κατάλυση, κατάλυση από οξειδοαναγωγικά συστήματα, δραστηκότητα εκκινητών, επιβραδυντές/παρεμποδιστές αντιδράσεων, ελεγχόμενος πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών.

Κινητική αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού

Κινητικό σχήμα (έναρξη, πρόοδος, τερματισμός), ταχύτητες πολυμερισμού, προσδιορισμός κινητικών σταθερών, βαθμός πολυμερισμού προϊόντων αντίδρασης, σχέσεις $DP_n DP_w$ με τον βαθμό προόδου της αντίδρασης. Φαινόμενο Trommsdorff. Επίδραση αντιδράσεων μεταφοράς στις κινητικές εξισώσεις.

Κινητική αντιδράσεων συμπολυμερισμού

Κινητικό σχήμα, λόγοι δραστηκότητας, εξίσωση συμπολυμερισμού, ιδανικός συμπολυμερισμός, αζεοτροπικός συμπολυμερισμός, εναλλασσόμενος συμπολυμερισμός. Προσδιορισμός λόγων δραστηκότητας.

Στατιστική θερμοδυναμική μακρομοριακών διαλυμάτων

Στοιχεία στατιστικής θερμοδυναμικής (ιδανικά, κανονικά διαλύματα), θεωρία δικτύου μακρομοριακών διαλυμάτων (Flory, Huggins), εντροπία αναμίξεως αθερμικών διαλυμάτων, ενθαλπία αναμίξεως και χημικά δυναμικά κανονικών διαλυμάτων, θερμοδυναμικά μεγέθη πραγματικών μακρομοριακών διαλυμάτων, παράμετρος αλληλεπίδρασης .

Ισορροπίες φάσεων, διαλυτότητα

Συνθήκες ευστάθειας, διμερή συστήματα πολυμερές/διαλύτης, διμερή συστήματα πολυμερές 1/πολυμερές Z (πολυμερικά μίγματα).

Αραιά μακρομοριακά διαλύματα και μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών

Οσμωτική πίεση-προσδιορισμός M_n , ιξωδομετρία-προσδιορισμός M_v , χρωματογραφία πηκτώματος-προσδιορισμός μέσω M_B και μοριακής κατανομής.

Ιδιότητες μακρομορίων στην στερεά κατάσταση.

Κρυσταλλική κατάσταση, παράγοντες που επηρεάζουν κρυσταλλικότητα, θερμοδυναμική κρυστάλλωσης πολυμερών, κινητική κρυστάλλωσης, τήξη των πολυμερών, άμορφη κατάσταση, υαλώδης μετάβαση, T_g , παράγοντες που επηρεάζουν την T_g , θεωρία ελευθέρου όγκου, Συμπολυμερή.

Μηχανικές ιδιότητες

Εισαγωγή στην ιξωδοελαστικότητα, μοντέλο Maxwell, μοντέλο Kelvin, ερπυσμός, χαλάρωση τάσης, δυναμικές μηχανικές ιδιότητες, μηχανική αστοχία πολυμερών-εφελκυσμός.

Επεξεργασία και μορφοποίηση πολυμερών

Στο τέλος του μαθήματος ο φοιτητής θα μπορεί να:

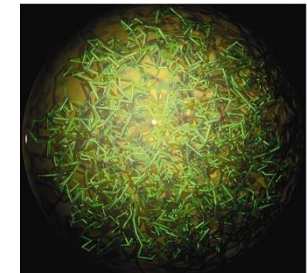
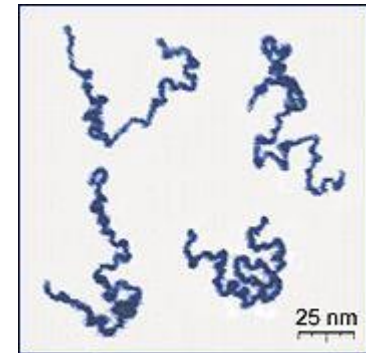
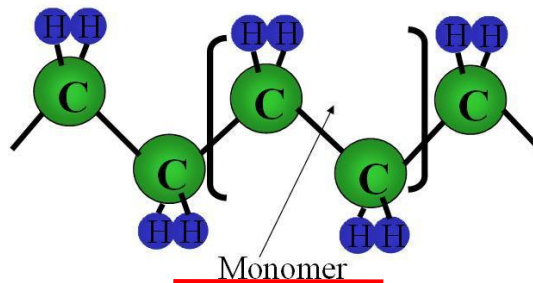
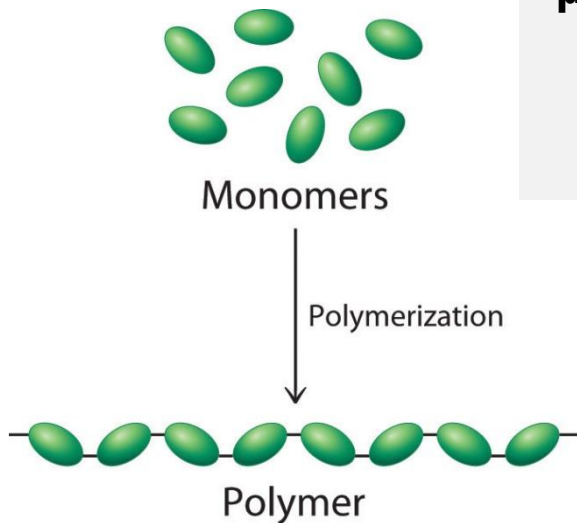
1. Γνωρίζει και να χρησιμοποιεί τις βασικές έννοιες που χαρακτηρίζουν τα πολυμερικά υλικά.
2. Γνωρίζει τις βασικές αρχές της χημείας των σταδιακών και αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού.
3. Καταstrώνει τις κινητικές εξισώσεις των αντιδράσεων πολυμερισμού.
4. Κατανοεί και να χειρίζεται τις βασικές έννοιες της στατιστικής θερμοδυναμικής των μακρομοριακών διαλυμάτων και πως αυτές διαφοροποιούνται από εκείνες των μικρών μορίων.
5. Γνωρίζει τις βασικές αρχές που διέπουν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερών όπως οσμωμετρία, ιξωδομετρία και χρωματογραφία πηκτώματος.
6. Γνωρίζει τις καταστάσεις των πολυμερών (άμορφη, κρυσταλλική) και πως αυτές επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες τους στην στερεά κατάσταση. Να κατανοεί την σχέση της διαμόρφωσης της αλυσίδας με τις θερμικές ιδιότητες T_g , T_m .
7. Κατανοεί τις βασικές έννοιες της ιξωδοελαστικότητας των πολυμερών, να γνωρίζει και να επιλέγει τις μεθόδους που χρειάζονται για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών στην στερεά κατάσταση.

Πολυμερή **polymers**

Μακρομόρια **macromolecules**

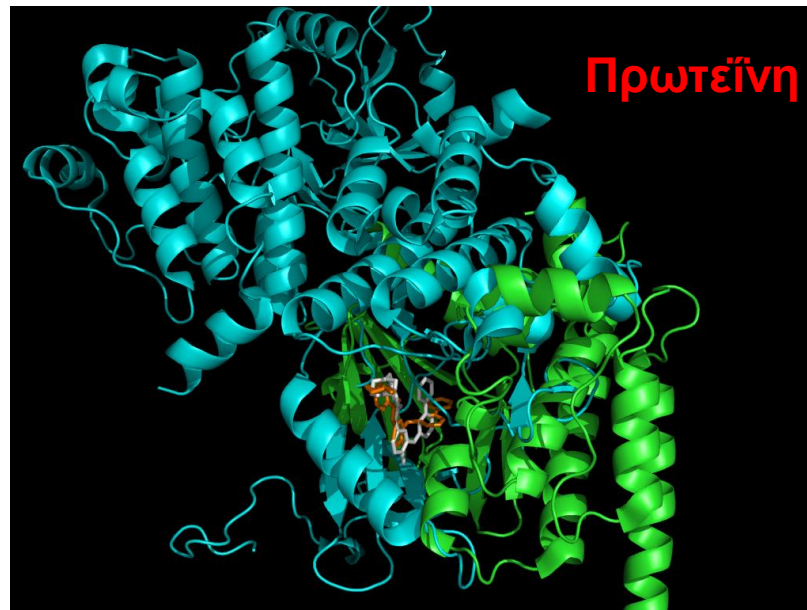
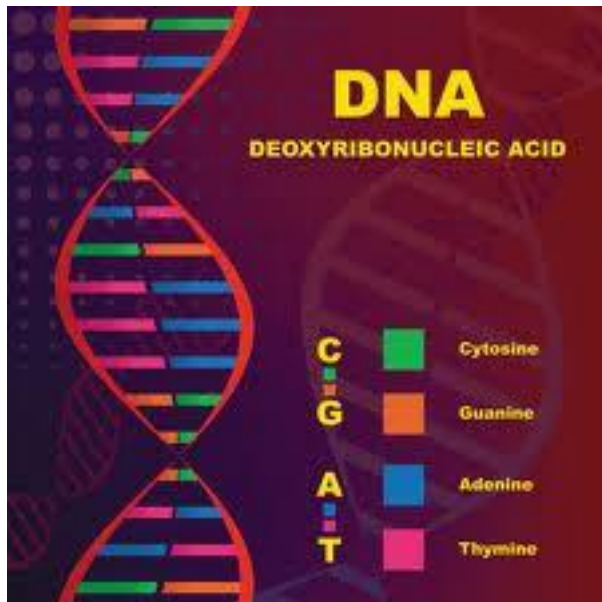
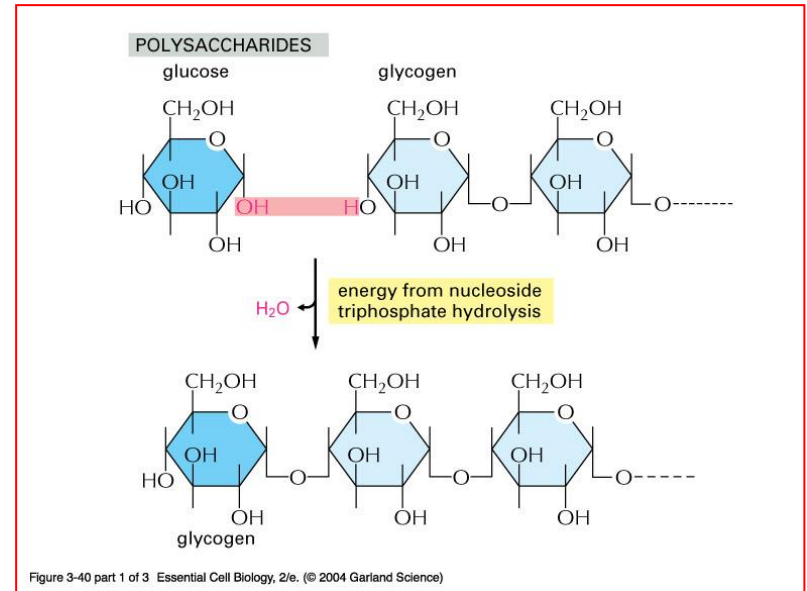
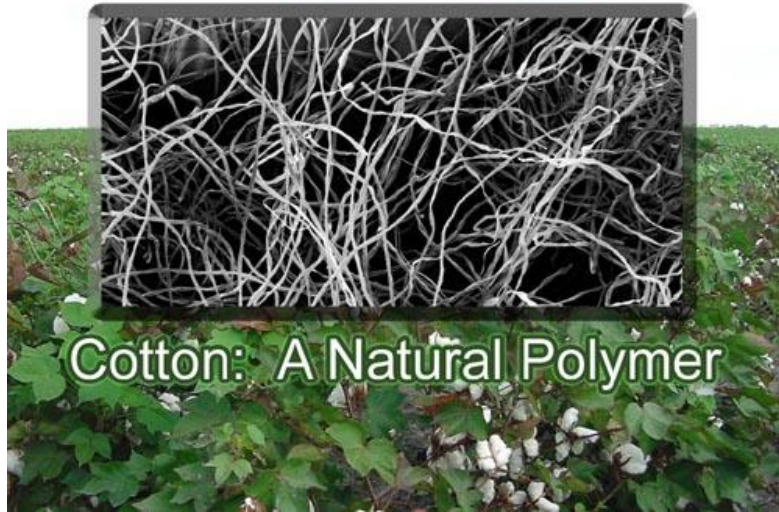
Πόσο μεγάλα είναι τα μόρια αυτά ?

ΜΕΓΕΘΟΣ
μοριακό βάρος, μοριακή μάζα
βαθμός πολυμερισμού
Μοριακές διαστάσεις



Γωνία C-C-C 109.5, μήκος C-C 0,154 nm, μήκος μονομερούς 0,252 nm

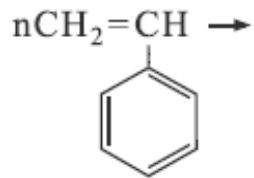
ΦΥΣΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ



ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ, ΜΕΣΕΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΜΑΖΕΣ, ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ, ΙΣΟΜΕΡΕΙΕΣ

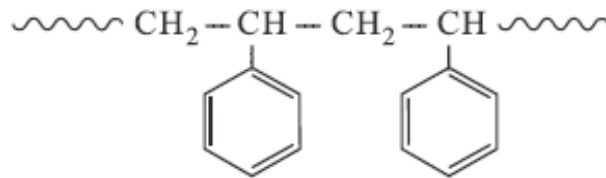
Ονοματολογία μακρομορίων

μονομερές



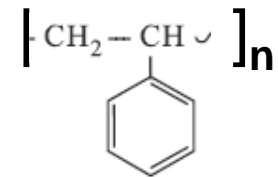
Στυρόλιο

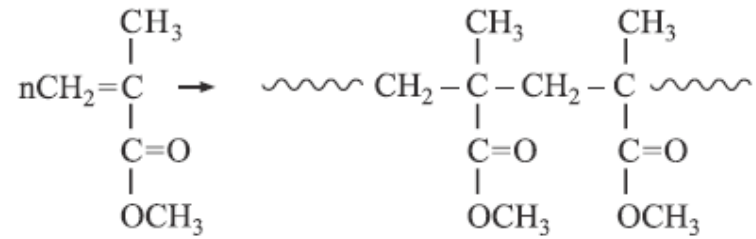
πολυμερές



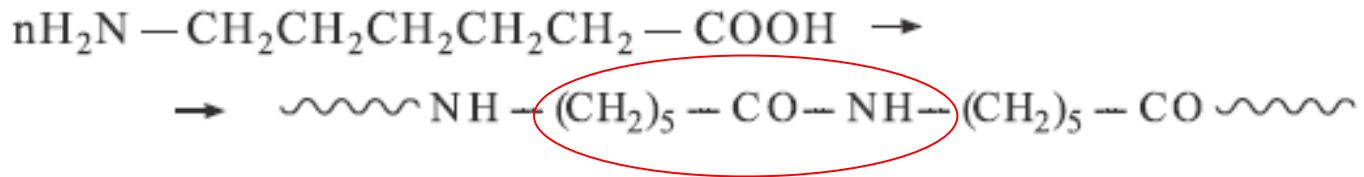
Πολυστυρόλιο PS

μονομερές
στοιχείο



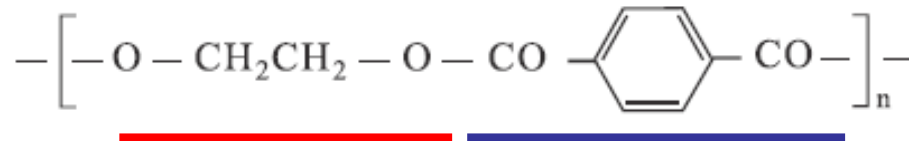


Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστερας)



Πολυ(6-αμινοκαπρικό οξύ)

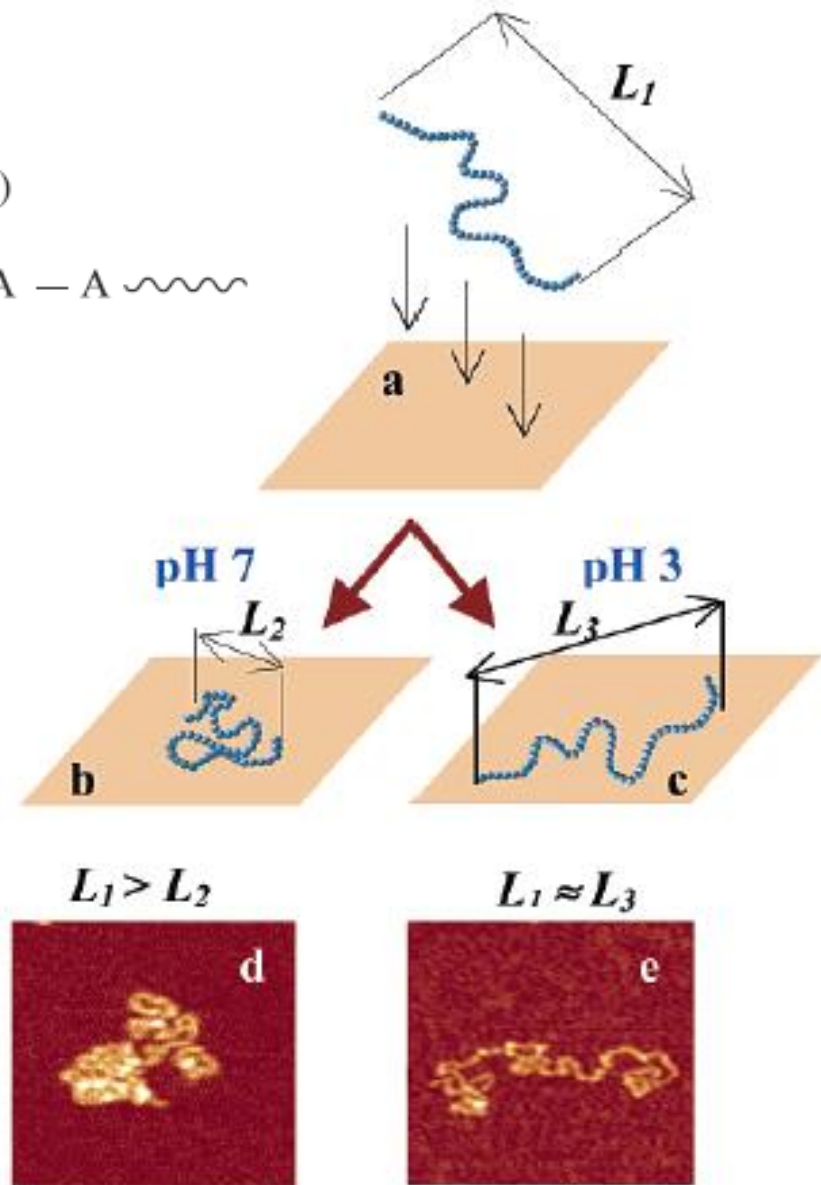
**μονομερές
στοιχείο**



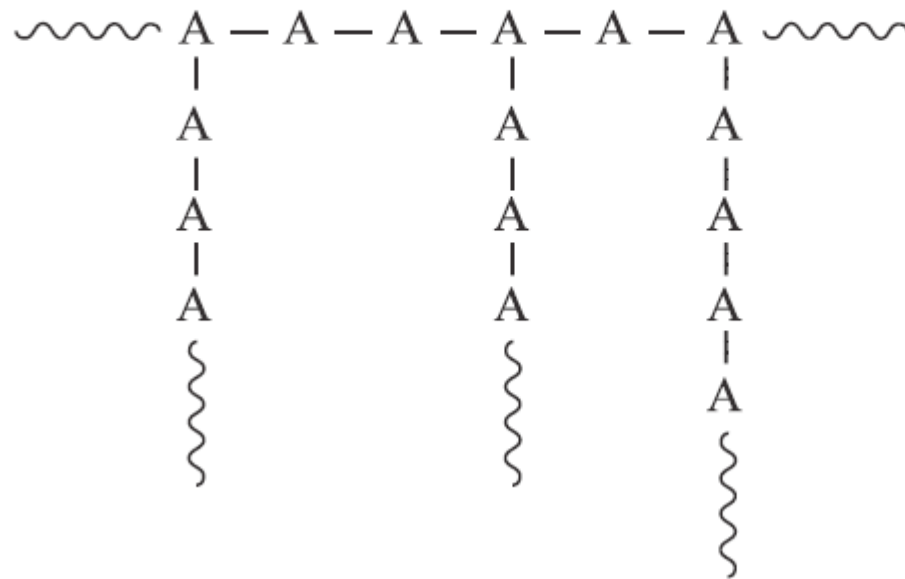
Πολύ(τερεφθαλικός αιθυλεστερας)

ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

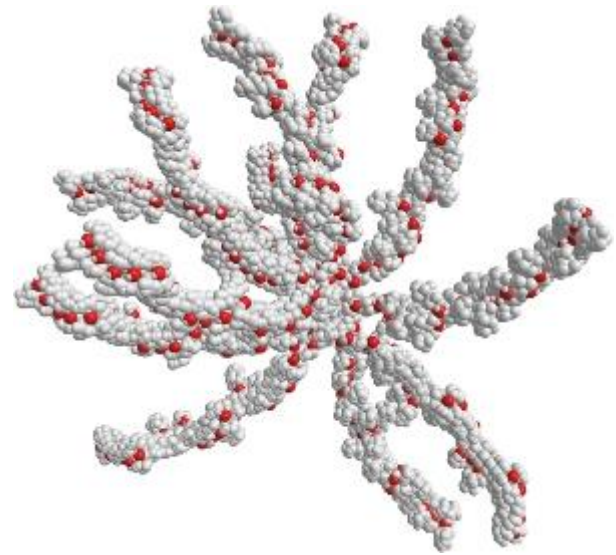
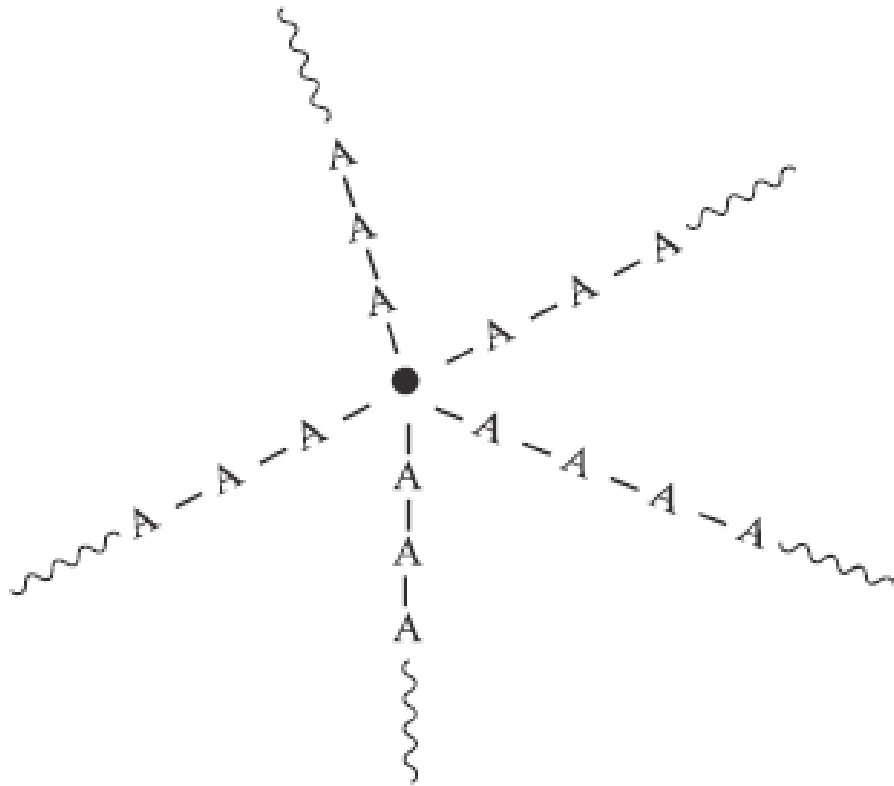
- τα γραμμικά πολυμερή (linear polymers)



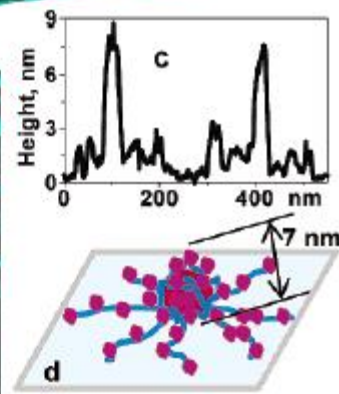
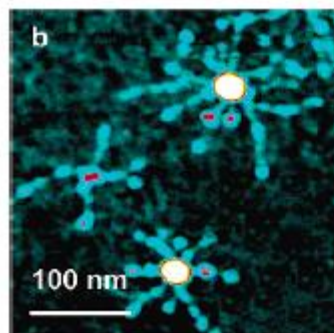
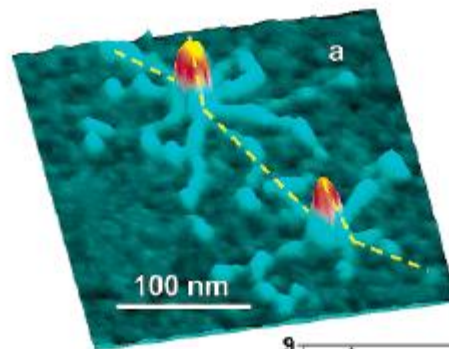
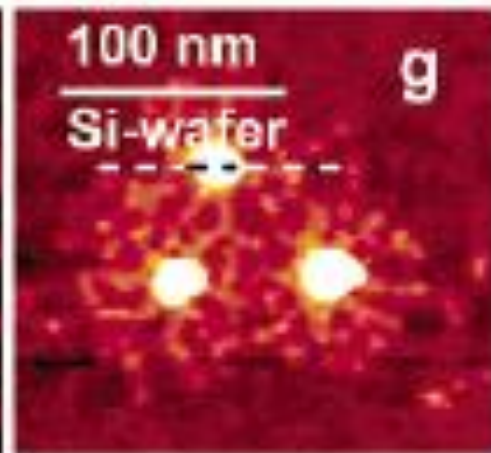
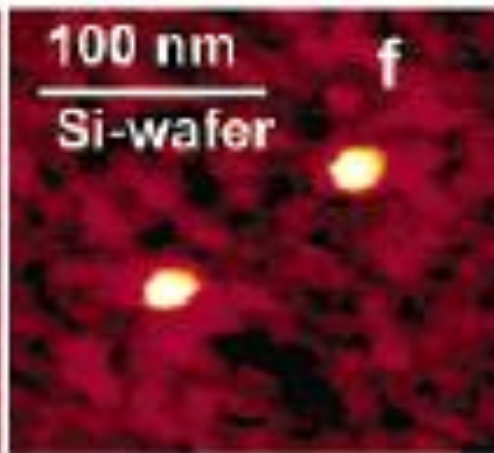
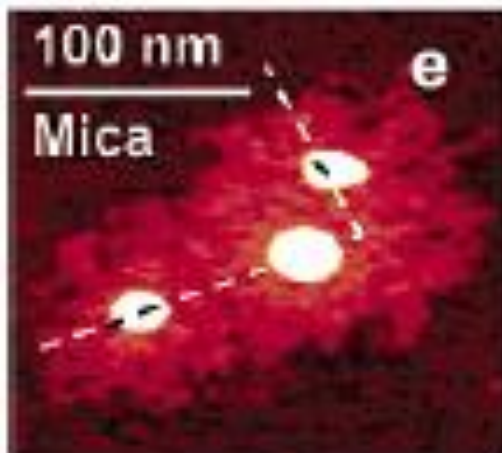
- τα **διάκλαδισμένα πολυμερή** (branched polymers), τα οποία διακρίνομε σε **κτένες** (comb polymers) και **αστεροειδή πολυμερή** (star polymers)

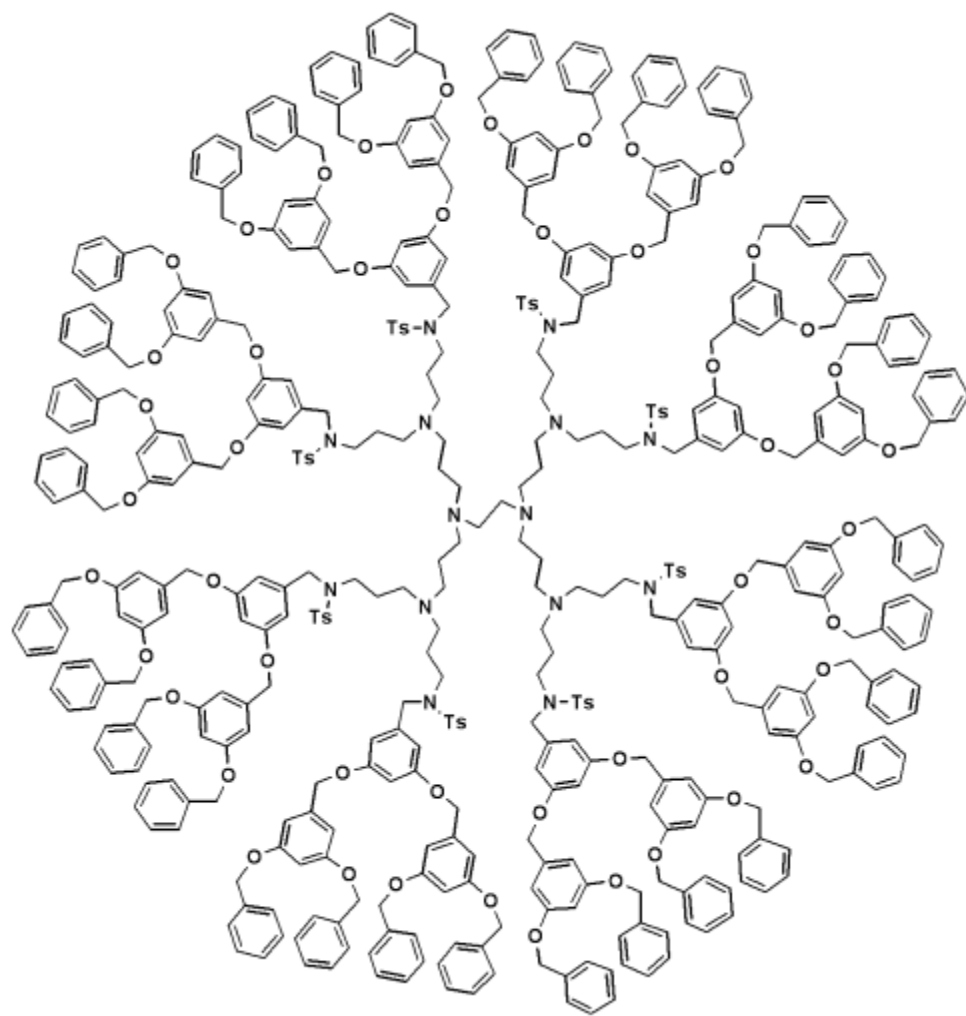


ΤΥΠΟΥ ΚΤΕΝΑΣ

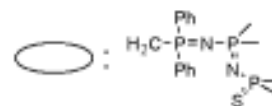
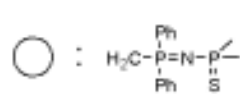
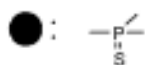
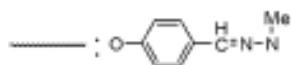
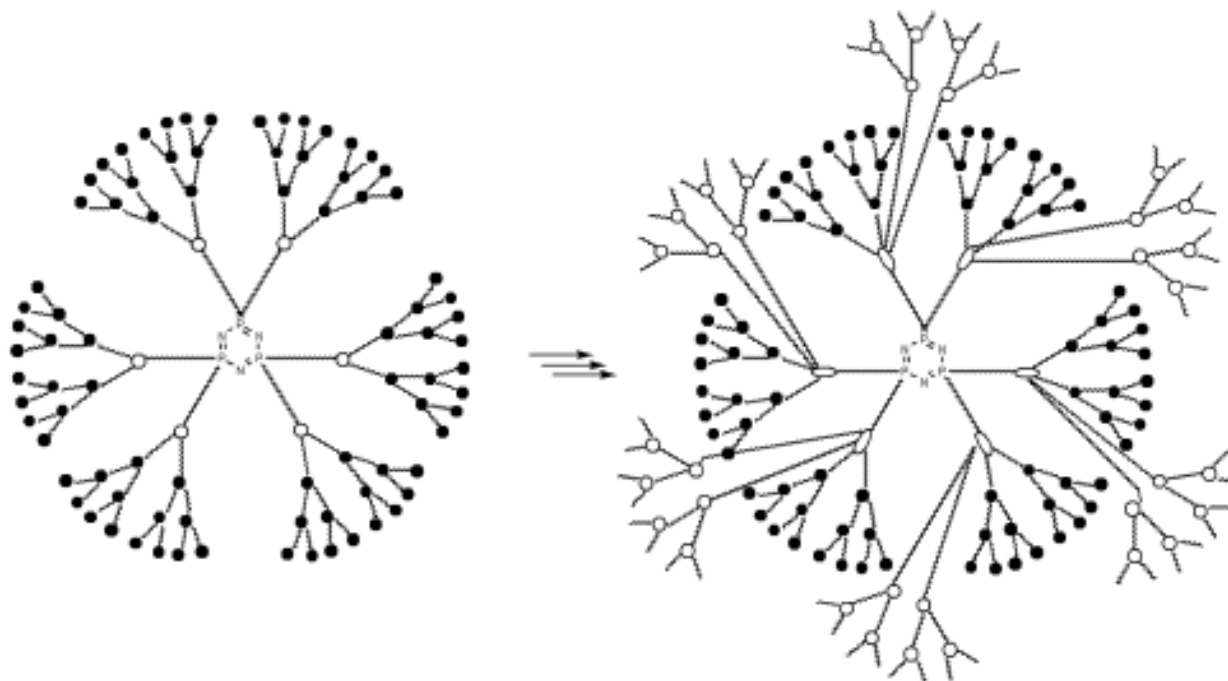


ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

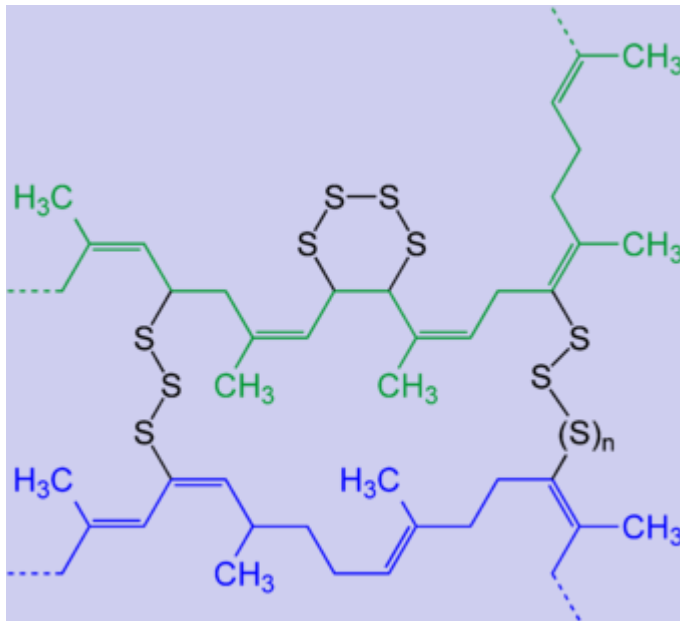




Δενδρόμορφα πολυμερή

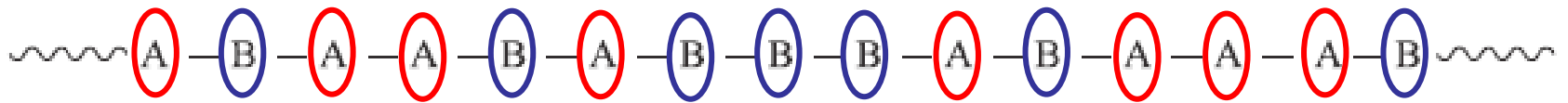


- τα δικτυωμένα πολυμερή ή τρισδιάστατα πολυμερή άπειρης μάζας (crosslinked polymers)

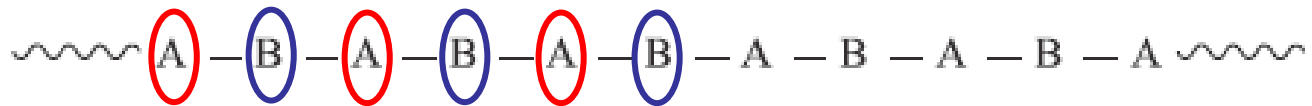


ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

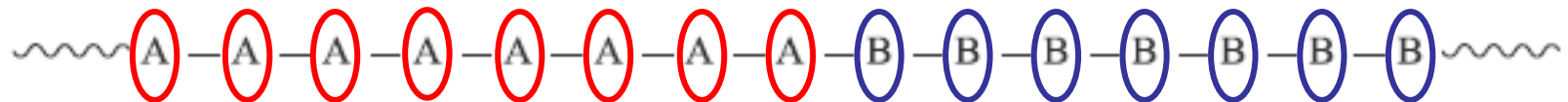
- Στατιστικά συμπολυμερή (random ή statistical copolymers)



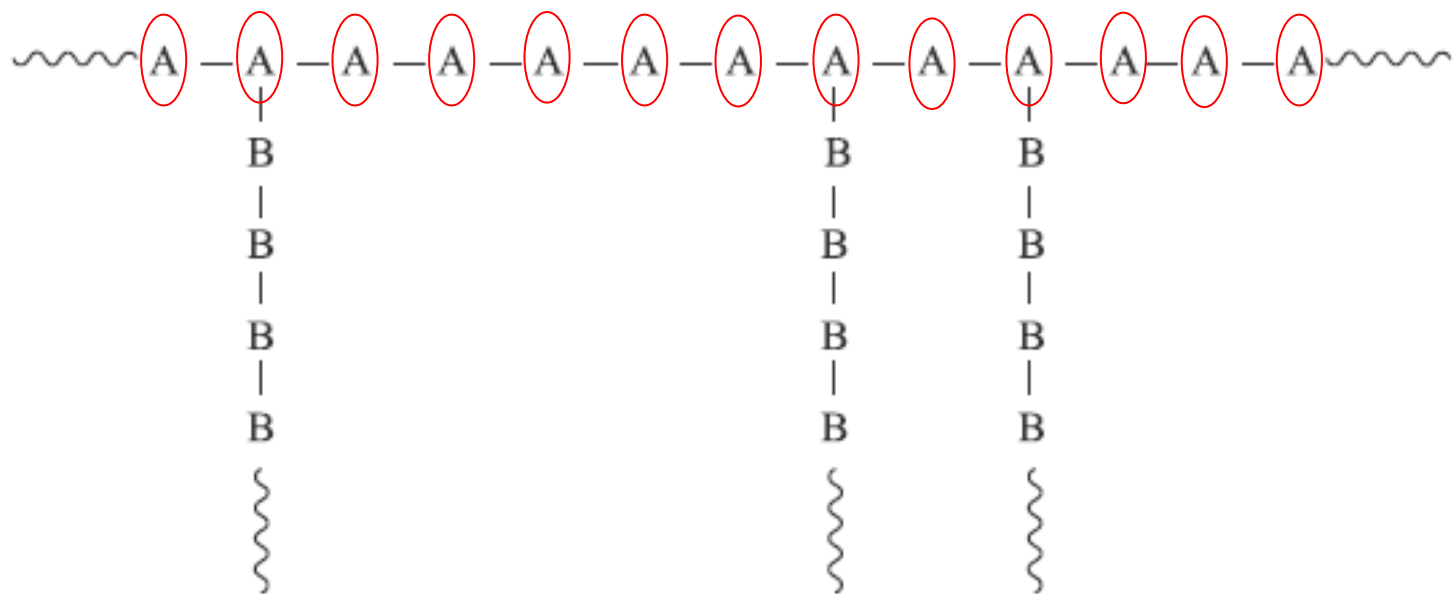
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers)



- Κατά συστάδες ή συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers)



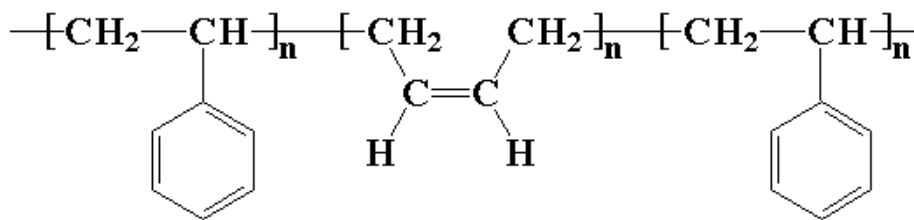
- Εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers)



Παράδειγμα συσταδικού συμπολυμερούς που χρησιμοποιείται
σαν θερμοπλαστικό ελαστομερές

PS-PB-PS

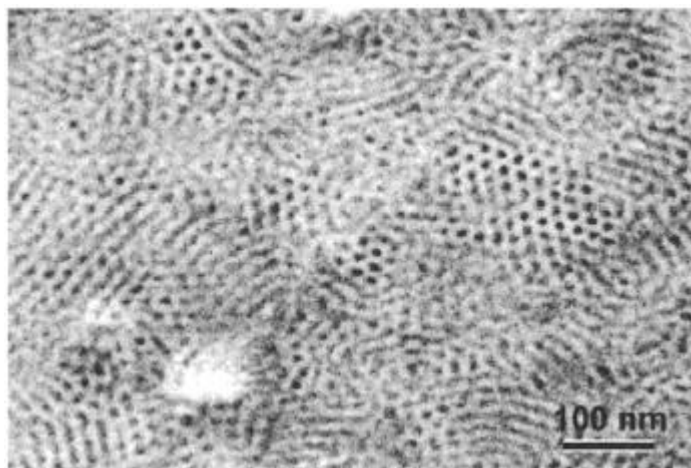
SBS



polystyrene
block

polystyrene
block

polybutadiene block



υδροπηκτώματα

Scale: nm

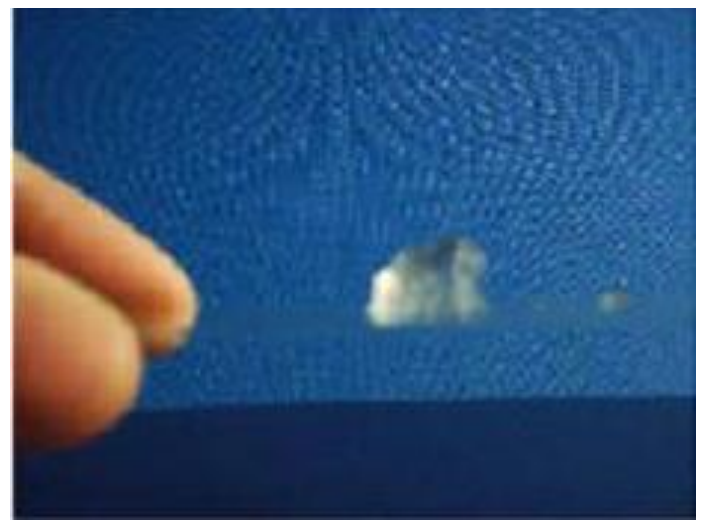
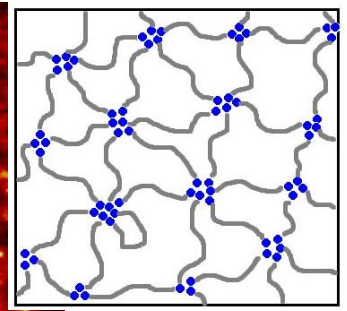
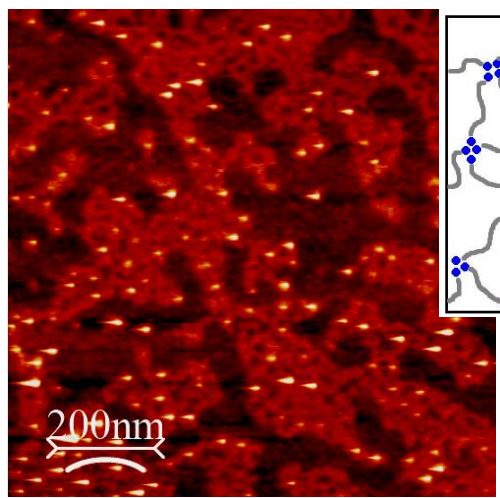
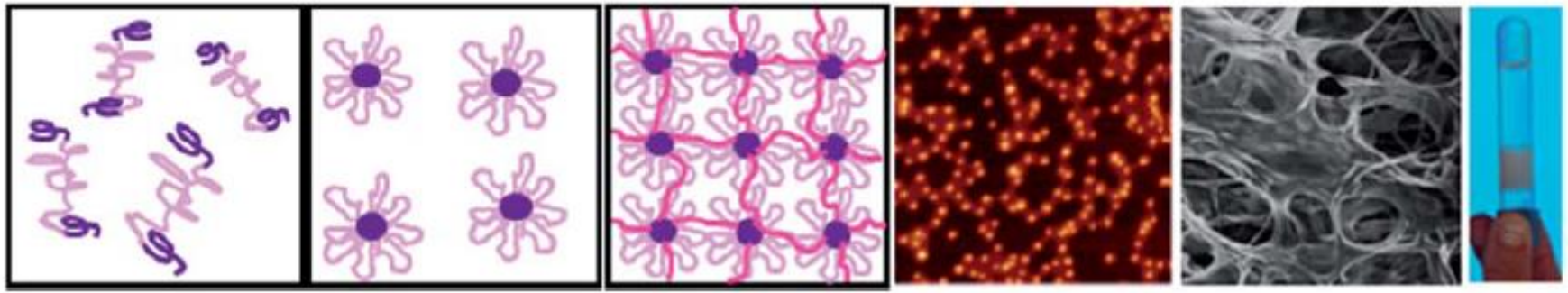
50 nm

100 nm

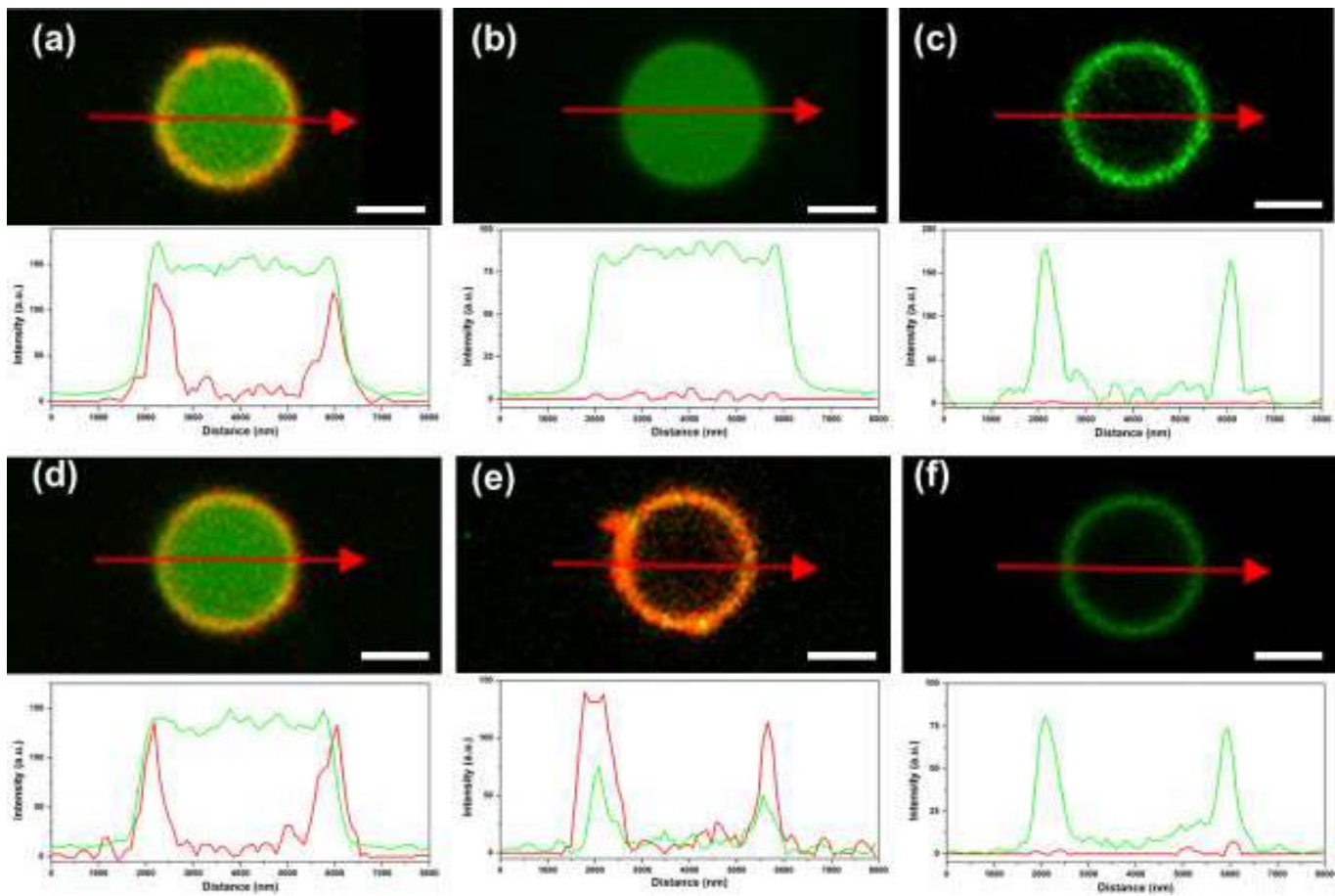
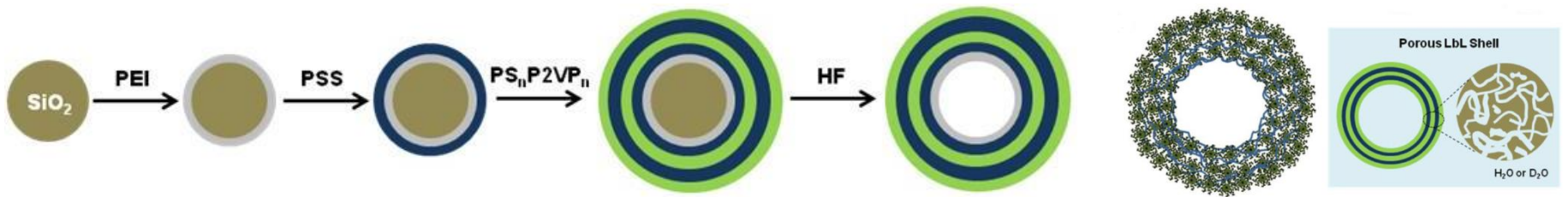
500 nm

100 μm

cm



μικρο-κάψουλες



Μέσες τιμές μοριακών μαζών των μακρομορίων

μ : μοριακή μάζα μονομερούς

i : βαθμός πολυμερισμού

M_i : μοριακή μάζα αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

n_i : αριθμός αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

m_i : βάρος αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

$m_i = n_i M_i = n_i \mu i$ $M_i = \mu i$

Μέσος βαθμός πολυμερισμού και μέση μοριακή μάζα σε αριθμό

Σύνολο μονομερών πάνω στις αλυσίδες

$$DP_n = \frac{n_o}{n} = \frac{\sum_{i=l}^{\infty} n_i i}{\sum_{i=l}^{\infty} n_i} = \sum_{i=l}^{\infty} \frac{n_i}{n} i \quad (1)$$

Πλήθος αλυσίδων

$$m_i = n_i M_i = n_i \mu i \quad M_i = \mu i$$

μ : μοριακή μάζα μονομερούς

i : βαθμός πολυμερισμού

M_i : μοριακή μάζα αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

n_i : αριθμός αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

m_i : βάρος αλυσίδων βαθμού πολυμερισμού i

$$m_i = n_i M_i = n_i \mu i \quad M_i = \mu i$$

μέση μοριακή μάζα σε αριθμό

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i}{n} M_i \quad (2)$$

$$M_n = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i}{n} \mu i = \mu \sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i}{n} i \quad (3)$$

$$M_n = \mu DP_n \quad (4)$$

m_i : βάρος αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i
 n_i : αριθμός αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i
 M_i : μοριακή μάζα αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i

$$m_i = n_i M_i$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (5)$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{M_i}} \quad (6)$$

Μέσος βαθμός πολυμερισμού και μέση μοριακή μάζα σε βάρος

Μέσος βαθμός πολυμερισμού σε βάρος

$$DP_W = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{m} i \quad (7)$$

μέση μοριακή μάζα σε βάρος

$$M_W = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{m_i}{m} M_i \quad (8)$$

m_i : βάρος αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i

n_i : αριθμός αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i

M_i : μοριακή μάζα αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i

$$m_i = n_i M_i$$

m_i : βάρος αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i
 n_i : αριθμός αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i
 M_i : μοριακή μάζα αλυσίδων
βαθμού πολυμερισμού i

$$m_i = n_i M_i$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} \quad (9)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (10)$$

Οι αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους επηρεάζουν περισσότερο την τιμή του M_w

Άλλες μέσες τιμές μοριακών μαζών

F : φυσικό μέγεθος
προσδιοριζόμενο
πειραματικά

$$F = KM^\alpha \quad (11)$$

$$F_i = KM_i^a \quad (12)$$

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} F_i f_i \quad (13)$$

$$f_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (14)$$

$$F = \sum_{i=1}^{\infty} F_i f_i$$



$$F = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} F_i n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (15)$$

$$F_i = K M_i^a$$



$$F = K \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (16)$$

$$F = KM_{\text{πειρ}}^{\alpha}$$

$$KM_{\text{πειρ}}^{\alpha} = K \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (17)$$

$$F = [\eta]$$

$$M_{\text{πειρ}} = M_v$$

μέσο ιξωδομετρικό
μοριακό βάρος

$$0,5 < a < 1$$

$$M_{\text{πειρ}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \right)^{1/a} \quad (18)$$

Μέτρηση με
υπερφυγοκέντριση

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2} \quad (19)$$

$$M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i}$$

$$M_{\text{περ.}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{a+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \right)^{1/a}$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}$$

Đ

Dispersity

$$I = M_w / M_n$$

Συντελεστής διασποράς

Ταξινόμηση αντιδράσεων πολυμερισμού

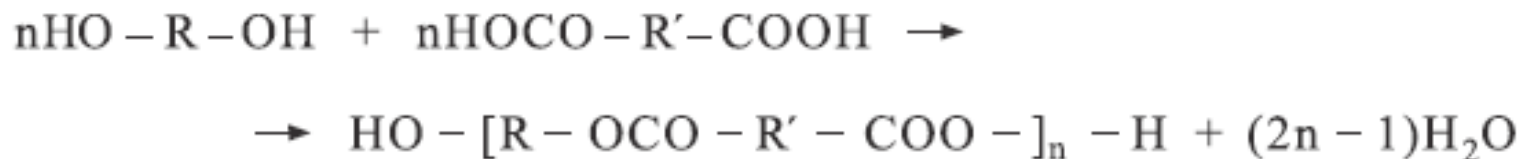
P. FLORY

Ταξινόμηση βασιζόμενη στο μηχανισμό

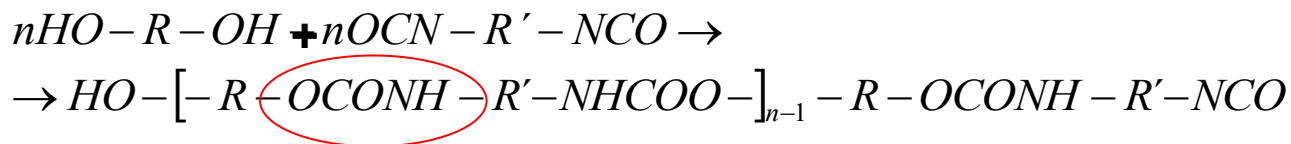
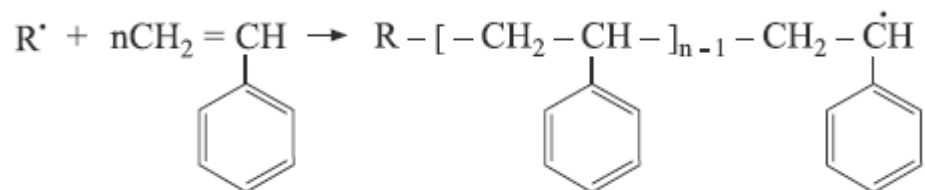
Carothers



Σταδιακές Αντιδράσεις Αντιδράσεις συμπύκνωσης

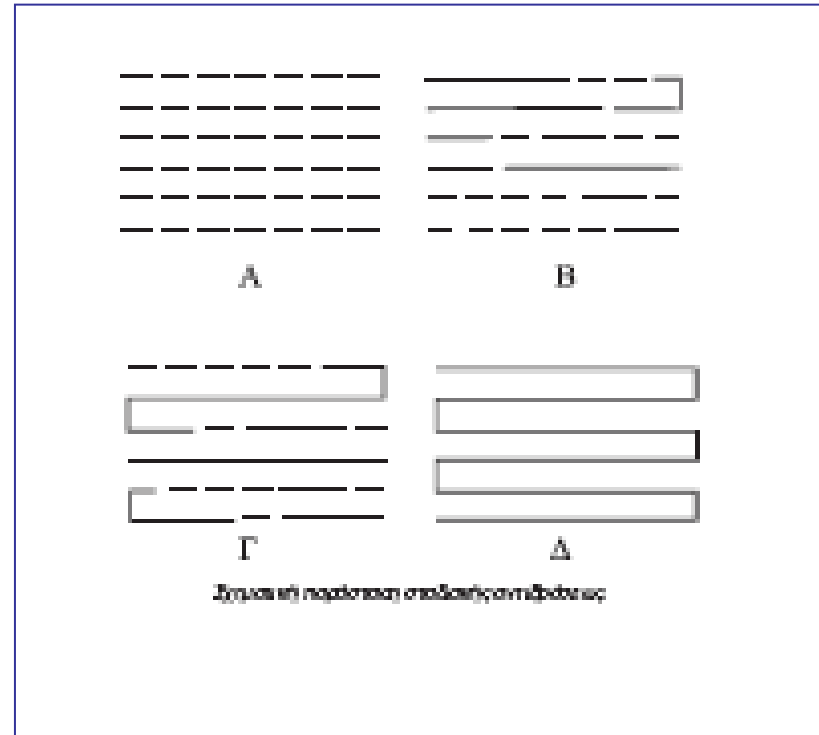


Αντιδράσεις προσθήκης αλυσωτές αντιδράσεις



Σταδιακές αντιδράσεις

- Όλα τα ευρισκόμενα μοριακά είδη στο χώρο της αντιδράσεως μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους .
- Το μονομερές ή τα μονομερή εξαφανίζονται σχεδόν αμέσως όταν αρχίσει η αντίδραση.
- Το μοριακό βάρος των μακρομορίων συνεχώς αυξάνει κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως.
- Για τη λήψη μεγάλου μοριακού βάρους, κατά τις σταδιακές αντιδράσεις, σύμφωνα με την ως άνω χαρακτηριστική ιδιότητα, η αντίδραση θα πρέπει να λαμβάνει χώρα σε αρκετό χρονικό διάστημα.

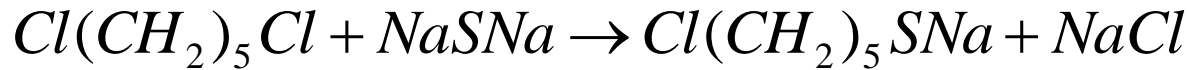


A. Μονομερές

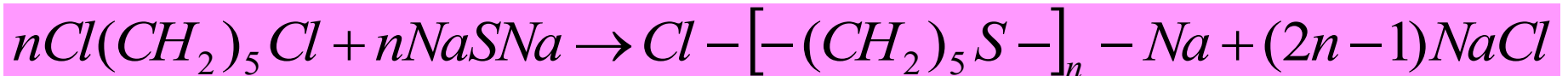
Β.Γ. Συμπύκνωση δι' αντιδράσεως μεταξύ δύο διαφορετικών ενεργών ομάδων. Κατά την πορεία της αντιδράσεως συναντώνται διαφορετικού μήκους αλυσίδες, οι οποίες διά της αντιδράσεως μεταξύ των συνεχώς αυξάνουν σε μήκος.

Δ. Περάτωση αντιδράσεως (μόριο άπειρου μήκους).

πολυσουλφίδια

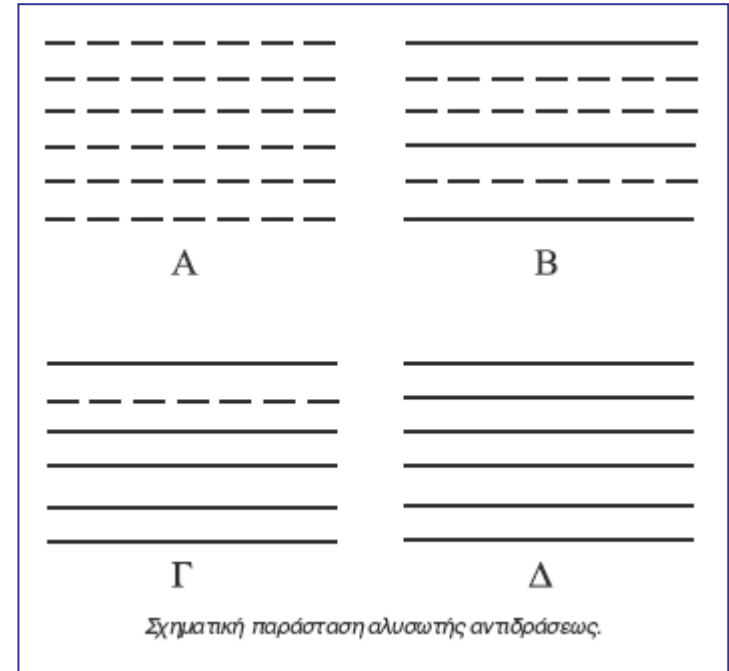


K.O.K.

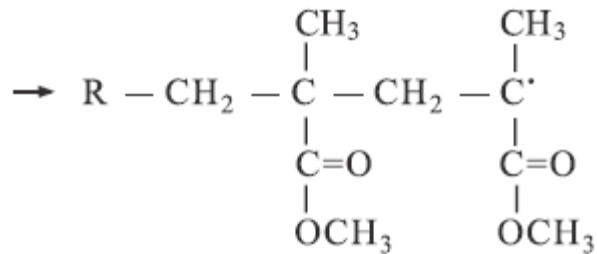
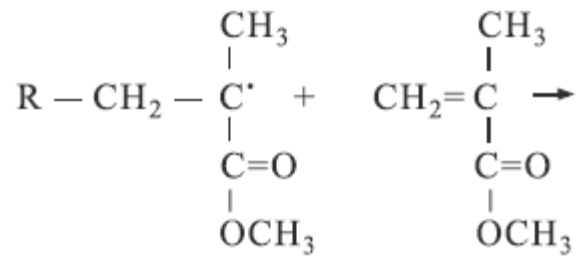
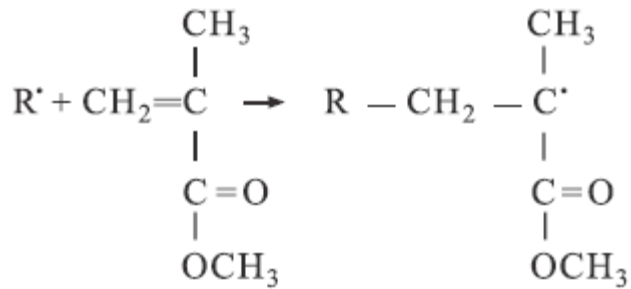


Αλυσωτές αντιδράσεις (προσθήκης)

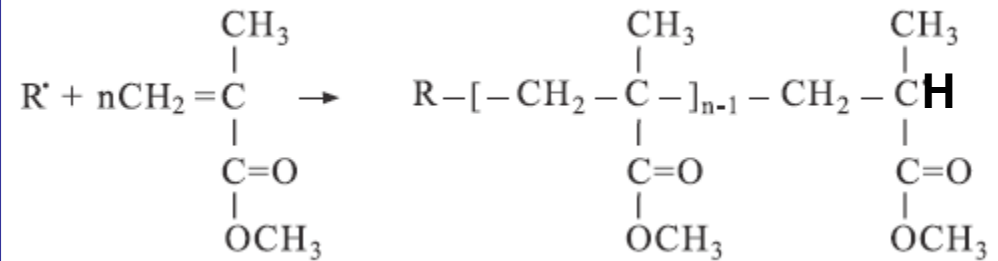
- Το μόνο αντιδρών είδος είναι το μονομερές το οποίο προστίθεται στο ενεργό άκρο της αυξανόμενης σε μήκος αλυσίδας.
- Η ποσότητα του μονομερούς διαρκώς ελαττώνεται κατά τη διάρκεια της αντιδράσεως.
- Οι μακρομοριακές αλυσίδες σχηματίζονται σχεδόν αμέσως και ελάχιστα το μοριακό βάρος αυξάνει με το χρόνο.
- Ο μεγάλος χρόνος πολυμερισμού δεν συντελεί στην αύξηση του μοριακού βάρους του λαμβανομένου προϊόντος, συντελεί όμως στην αύξηση της αποδόσεως της αντιδράσεως.



- A. Μονομερές με διπλό δεσμό ή ένωση περιέχουσα δακτύλιο
B. Γ. Πολυμερισμός των μονομερών πάνω στα καταλυτικά ενεργά κέντρα και ακαριαία αύξηση του μήκους της αλυσίδας.
Δ. Περάτωση της αντιδράσεως με την κατανάλωση του μονομερούς.



Πολυ(μεθακρυλικό εστέρες)



προσδιορισμός M_n

με ανάλυση άκρων

Ισομέρειες των μακρομορίων

γεωμετρική ισομέρεια

ως προς το επίπεδο
διπλού δεσμού

οπτική ισομέρεια

διαφορετική τοποθέτηση
υποκαταστατών άνθρακα

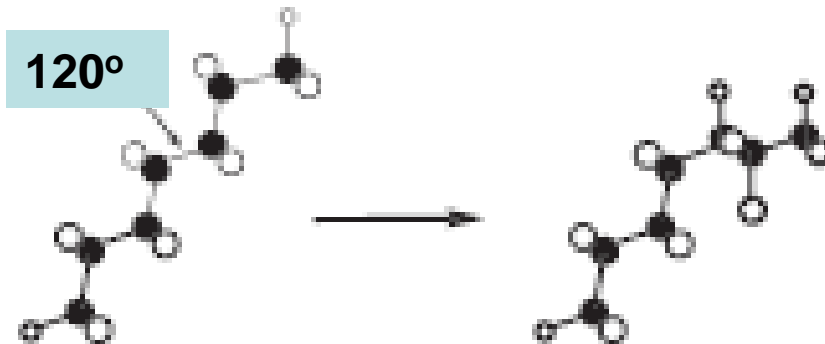
δομική ισομέρεια

Configuration

«διάταξη»

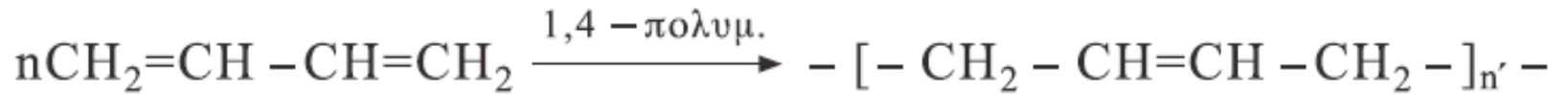
διαφορετική τοποθέτηση
υποκαταστατών στο χώρο

διαφορετική τοποθέτηση μονομερών στο χώρο **conformation** («διαμόρφωση»)

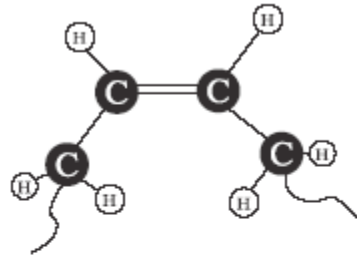


(1-27)

Πολυμερισμός διενίων



1-4 cis

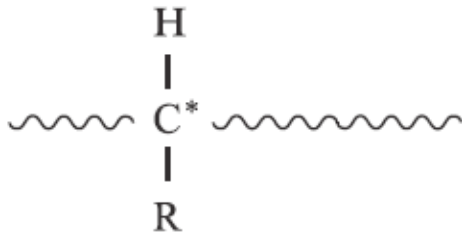
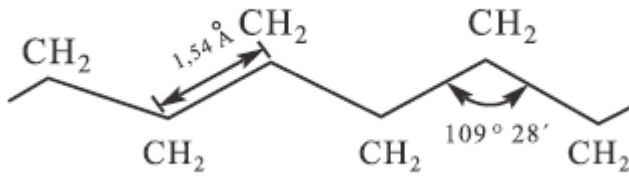


1-4 trans



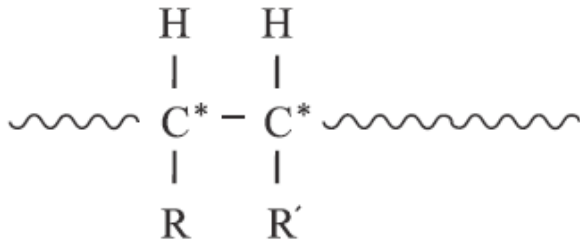
γεωμετρική ισομέρεια

στερεοκανονικότητα

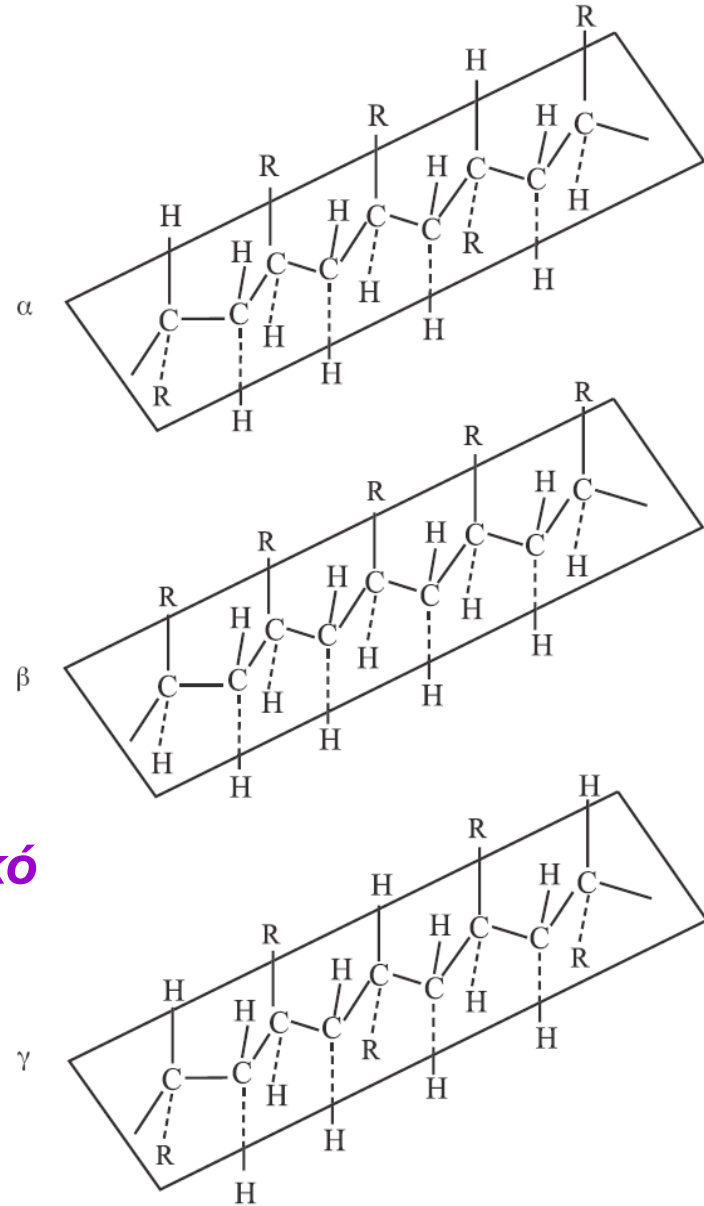


τακτικότητα

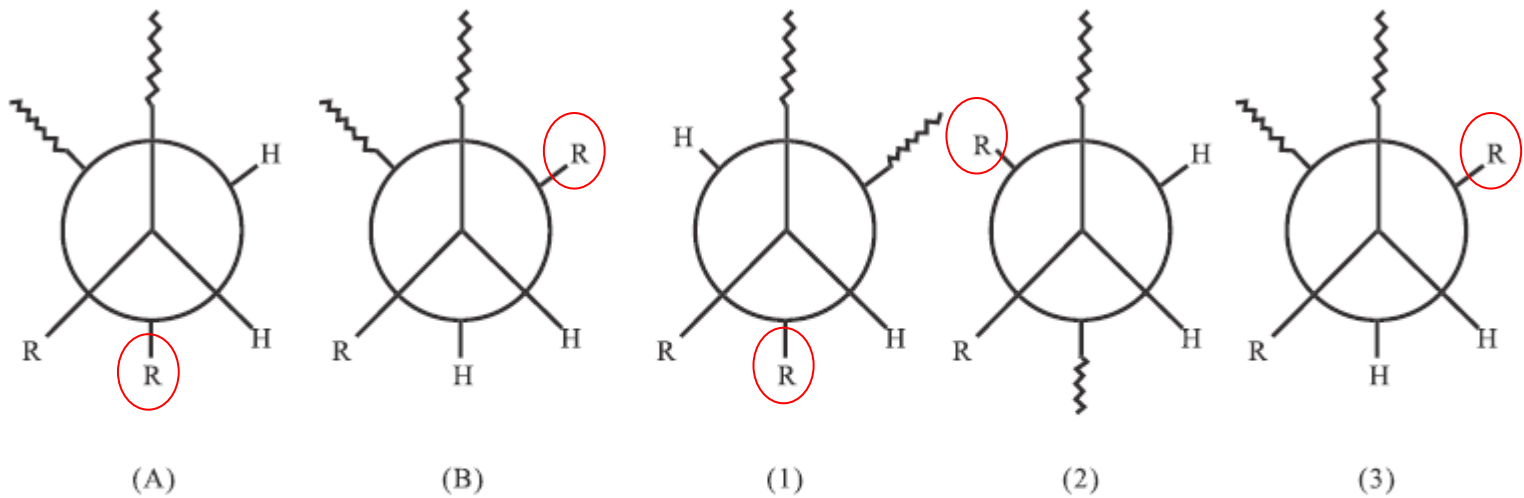
δομική ισομέρεια
Configuration
«διάταξη»



Δι-τακτικότητα

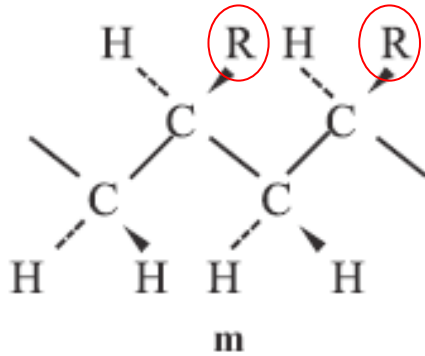


Η στερεοχημική τοποθέτηση των μονομερών στοιχείων στην αλυσίδα είναι προδικασμένη κατά τον πολυμερισμό



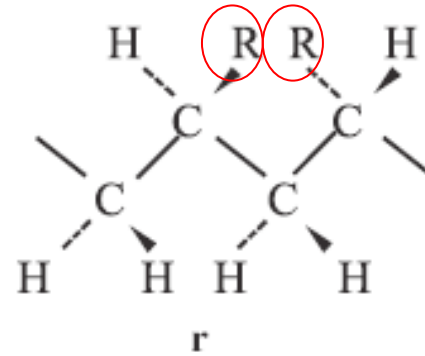
Σχ. 1 – 3. Παρουσίαση κατά Newton δύο διαδοχικών «ψευδοασυμμέτρων» ατόμων άνθρακα μακρομοριακής αλυσίδας με διαφορετική στερεοκανονικότητα (A και B).

Θέση δυο διαδοχικών ομάδων R ως προς το επίπεδο



μεσομορφική δομή
meso m

mmmm ΙΣΟΤΑΚΤΙΚΟ



ρακεμική δομή
racemic r

rrrrrr ΣΥΝΔΙΟΤΑΚΤΙΚΟ

Σύνοψη κεφαλαίου

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός πολυμερούς, που το διαφοροποιεί από τις μικρού ΜΒ χημικές ενώσεις, είναι ο βαθμός πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος του.

Η στατιστική φύση των αντιδράσεων πολυμερισμού οδηγεί αναπόφευκτα σε κατανομές μοριακών βαρών. Για να τις προσδιορίσουμε χρησιμοποιούμε ειδικούς μέσους όρους, όπως π.χ. το μέσο κατ' αριθμόν και κατά βάρος ΜΒ.

Τα πολυμερή εμφανίζουν πολλές και διαφορετικές αρχιτεκτονικές τα πιο σημαντικά είναι τα γραμμικά, (κανονικά ή διασταυρωμένα) και τα διακλαδισμένα (αστεροειδή, τύπου κτένας κλπ) πολυμερή.

Ομοπολυερέ ονομάζονται τα πολυμερή που περιέχουν μόνο ένα είδος επαναλαμβανόμενης μονάδας

Συμπολυμερή περιέχουν δύο ή περισσότερες επαναλαμβανόμενες μονάδες και ανάλογα με την τοποθέτηση τους κατά μήκος της αλυσίδας χωρίζονται σε τυχαία (εναλασόμενα) ή κατά συστάδες συμπολυμερή με ποικίλες αρχιτεκτονικές.

Τοπικά, η δομή κατά μήκος της αλυσίδας ενός πολυμερούς, εμφανίζει πολλές πιθανές διαφοροποιήσεις οδηγώντας στην εμφάνιση ισομερών. Αυτά διακρίνονται σε στερεοχημικά, γεωμετρικά και ισομερή θέσεως.