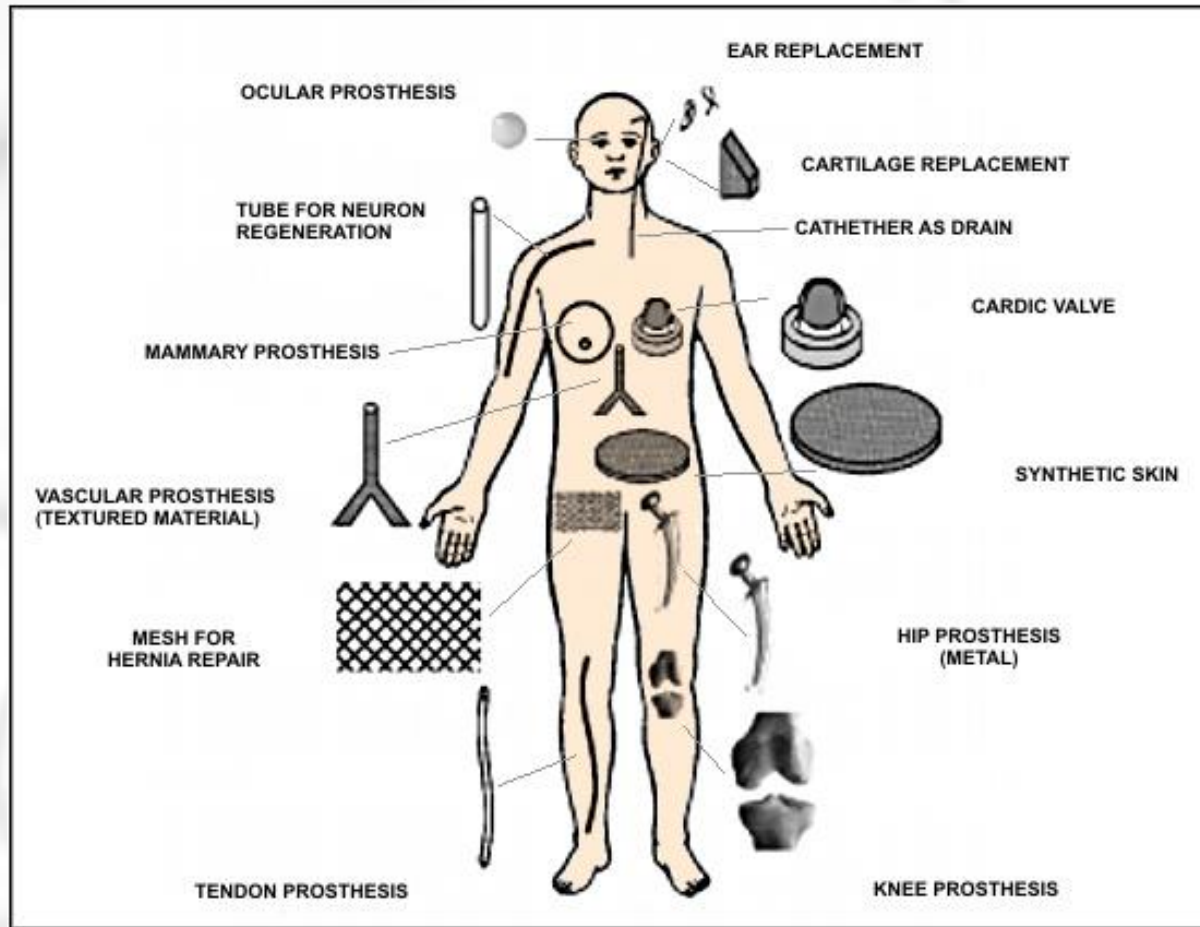


Μάθημα 2^ο

Πολυμερή Υλικά

Τι είναι ένα πολυμερές βιοϋλικό;



Τι είναι το πολυμερές;

- Όπως λέει και η λέξη είναι κάτι με «πολλά μέρη».
- Πολλοί επιστήμονες προτιμούν τον όρο «μακρομόριο».
- Αν κάποιος παραβλέψει τις τελικές χρήσεις οι διαφορές, μεταξύ όλων των πολυμερών καθορίζονται από τις διαμοριακές και ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και των λειτουργικών ομάδων τους.

Πολυμερή

- Αν αποκλείσουμε τα μέταλλα και τα ανόργανα μείγματα, παρατηρούμε ότι πρακτικά οτιδήποτε άλλο στον κόσμο ανήκει στην κατηγορία των πολυμερών.
- Στην κατηγορία των πολυμερών συμπεριλαμβάνονται οι πρωτεΐνες, το νουκλεϊκά οξέα, τα σάκχαρα που σχηματίζουν τα κύτταρα και την κυτταρική μεμβράνη, οι ίνες του ρουχισμού μας, το φαγητό μας, τα ελαστομερή στα λάστιχα, οι μπογιές, τα πλαστικά, οι αφρώδεις μονώσεις, τα πιάτα, τα έπιπλα κλπ.

Πλαστικά υλικά

- Η χρήση πλαστικών στον τομέα της υγείας περιλαμβάνει αρκετά ξεχωριστά βιοϋλικά συμπεριλαμβανομένων υλικών μιας χρήσης.
- Χρησιμοποιούνται κυρίως σε ιατρικές συσκευές και σχετικά προϊόντα ή συσκευασίες τους.



Αγορά πλαστικών υλικών

- Τα αντικείμενα για περισσότερες της μιας χρήσης αποτελούν το 50% του συνόλου.
- Τα θερμοπλαστικά κυριαρχούν προς το παρόν στην αγορά με ποσοστό λίγο μικρότερο του 50%.
- Περίπου 80% των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στην ιατρική βιομηχανία είναι PVC, πολυπροπυλένιο και πολυστυρένιο.

Αγορά πλαστικών υλικών

- Όταν αναφερόμαστε σε συσκευές για περισσότερες από μια χρήσεις πρόκειται για διαγνωστικό εξοπλισμό, χειρουργικά υλικά, προσθετικά/εμφυτεύματα, οδοντιατρικές/οφθαλμολογικές συσκευές, κλπ.
- Συσκευές μιας χρήσης συμπεριλαμβάνουν σύριγγες, εξοπλισμό εργαστηρίου, δοκιμαστικούς σωλήνες, σάκους για αίμα, σκεύη, γάντια, δίσκους, καθετήρες, θερμόμετρα κλπ.

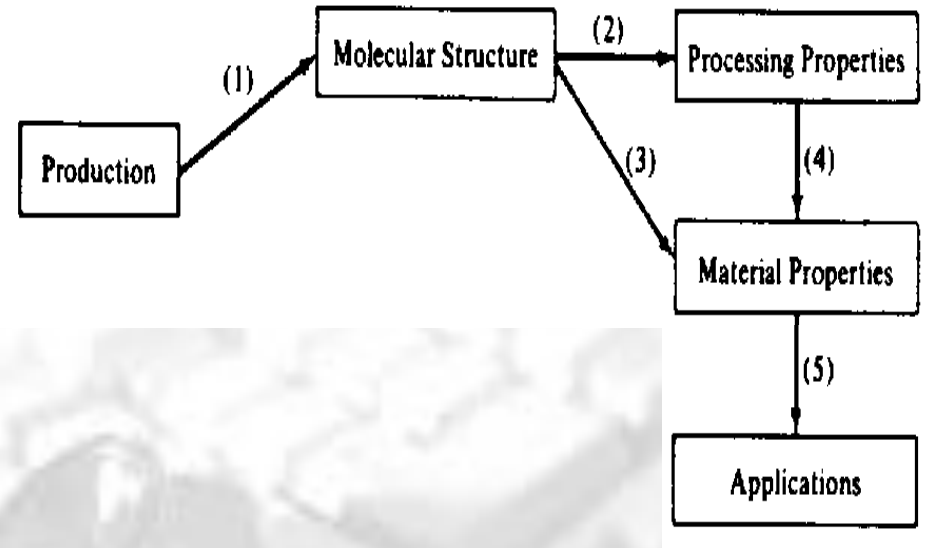
Η επιστήμη των πολυμερών και η τεχνολογία της επεξεργασίας τους

Η επιτυχία του σχεδιασμού των προϊόντων απαιτεί γνώσεις σχετικές με:

- Τις απαιτήσεις από το τελικό προϊόν.
- Τη συμπεριφορά των πολυμερών.
- Την τεχνολογία επεξεργασίας των εμπορικών πολυμερών.
- Το σχετικό κόστος και τους παράγοντες της αγοράς.

Η επιστήμη των πολυμερών και η τεχνολογία της επεξεργασίας τους

- Κεντρικός πυλώνας της επιστήμης και της τεχνολογίας των πολυμερών είναι η μοριακή δομή.
- Η δομή δεν υπαγορεύει μόνο τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος, αλλά και τον τύπο σύνθεσης του πολυμερούς και τις πιθανές μεθόδους επεξεργασίας.



Πηγή περαιτέρω έρευνας

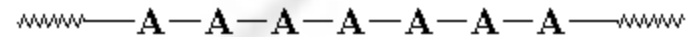
The Macrogalleria

www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm

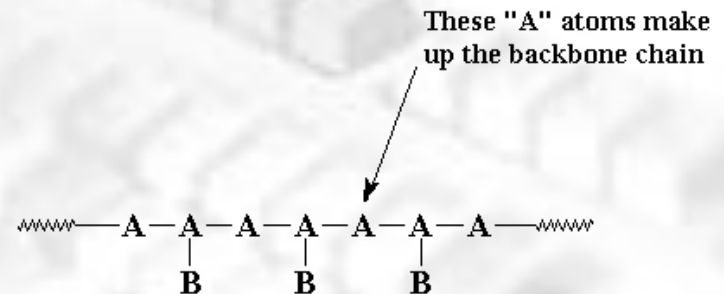
Κεφάλαια 2-5

Μοριακή δομή των πολυμερών

- Τα περισσότερα πολυμερή είναι μεγάλα γραμμικά μακρομόρια.
- Αυτή η αλυσίδα ονομάζεται ραχοκοκαλιά.
- Κάποια από τα άτομα της αλυσίδας έχουν μικρές αλυσίδες ατόμων πάνω τους. Αυτές οι μικρές ομάδες καλούνται ομάδες-μενταγιόν.
- Αυτές οι ομάδες μενταγιόν αποτελούνται από μερικά μόνο άτομα, αλλά η αλυσίδα ραχοκοκαλιά έχει εκατοντάδες ή χιλιάδες άτομα.

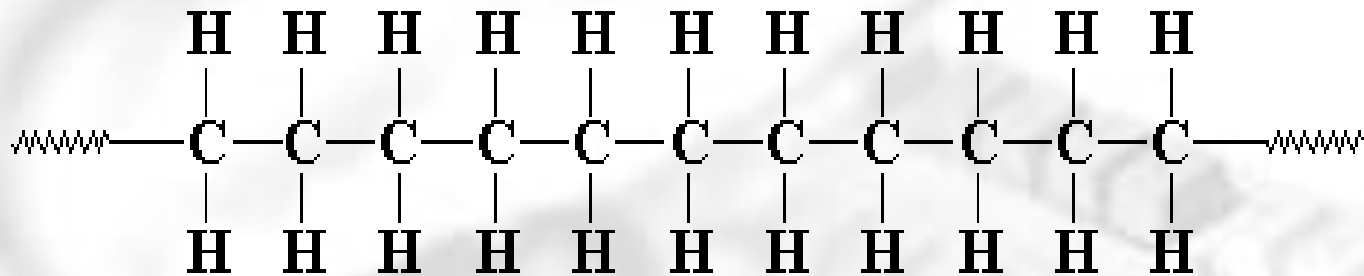


a linear polymer made of "A" atoms



Η δομή των πολυμερών

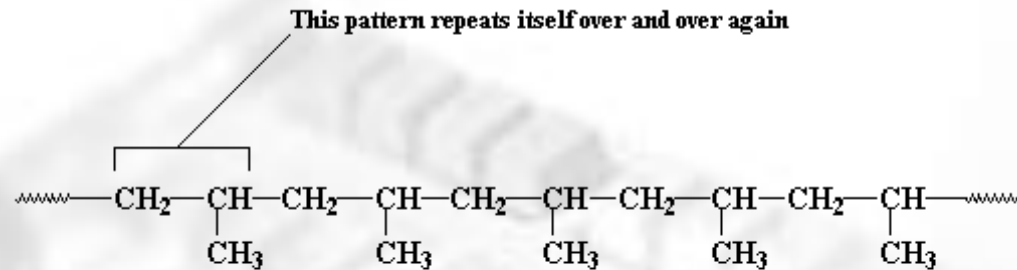
- Το πιο απλό σε δομή πολυμερές είναι το πολυαιθυλένιο.



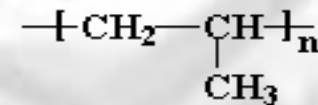
- Υπάρχουν πολυμερή που περιέχουν μόνο άνθρακα και υδρογόνο.
- Αυτά ονομάζονται υδρογονάνθρακες όπως π.χ. πολυπροπυλένιο, πολυβουτυλένιο, πολυστυρένιο, πολυμεθυλπεντένιο.

Τα πολυμερή έχουν μια επαναλαμβανόμενη δομή

- Συνήθως, θεωρούμε ότι τα άτομα τα οποία αποτελούν τη ραχοκοκαλιά της αλυσίδας του πολυμερούς βρίσκονται σε μια κανονική σειρά, και αυτή η σειρά επαναλαμβάνεται σε όλο το μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς.
- Για παράδειγμα, στο πολυπροπυλένιο, η ραχοκοκαλιά αποτελείται από μόνο δύο άτομα άνθρακα τα οποία επαναλαμβάνονται ξανά και ξανά.



Polypropylene



Βασικά στοιχεία δομής πολυμερών

- Αυτό που διακρίνει τα πολυμερή από τα οργανικά μακρομόρια είναι το μοριακό βάρος και οι διαστάσεις τους.

TABLE 1.1 Properties of the Alkane Series

Number of Carbons in Chain	State and Properties of Material	Use, Dependent on Chain Length
1–4	Simple gas	Bottled gas for cooking
5–11	Simple liquid	Gasoline
9–16	Medium-viscosity liquid	Kerosene
16–25	High-viscosity liquid	Oil and grease
25–50	Simple solid	Paraffin wax candles
1000–3000	Tough plastic solid	Polyethylene bottles and containers

Η δομή των πολυμερών

- Αν και οι κύριες βασικές μονάδες των πολυμερών είναι ο άνθρακας και το υδρογόνο, μπορεί να περιλαμβάνονται και άλλα χημικά στοιχεία.
- Οξυγόνο, χλώριο, φθόριο, άζωτο, σιλικόνη, φώσφορος και θείο είναι μερικά από τα υλικά που συναντάμε στη μοριακή δομή των πολυμερών.
- Το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο) περιέχει χλώριο.
- Το νάιλον περιέχει άζωτο.
- Το τεφλόν περιέχει χλώριο.
- Ο πολυεστέρας και οι πολυάνθρακες περιέχουν οξυγόνο.

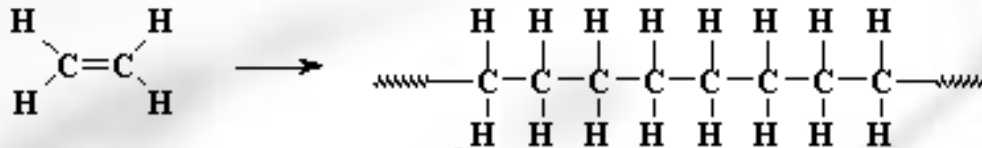
Η δομή των πολυμερών

- Υπάρχουν μερικά πολυμερή που αντί για μια ραχοκοκαλιά από άνθρακα έχουν ραχοκοκαλιά από σιλικόνη ή φώσφορο.
- Αυτά θεωρούνται ανόργανα πολυμερή.
- Σιλικόνες (πολυσυλοξάνες) και πολυφωσφαζένια.

Πολυμερή βινυλίου

- Τα πολυμερή βινυλίου αποτελούνται από μονομερή βινυλίου, δηλαδή μικρά μόρια που περιέχουν διπλούς δεσμούς άνθρακα – άνθρακα.
- Είναι η μεγαλύτερη οικογένεια πολυμερών.
- Ας δούμε πως σχηματίζεται ένα πολυμερές βινυλίου από μονομερή βινυλίου χρησιμοποιώντας σαν παράδειγμα το πιο απλό πολυμερές βινυλίου, το πολυαιθυλένιο.

Πολυαιθυλένιο

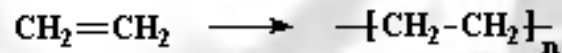


This can get tedious to draw, so we often use shorthand like this.



(Note: A line drawn between two atoms represents a pair of electrons shared by those atoms, which constitutes a chemical bond. Two lines represent two pairs of shared electrons, a double bond.)

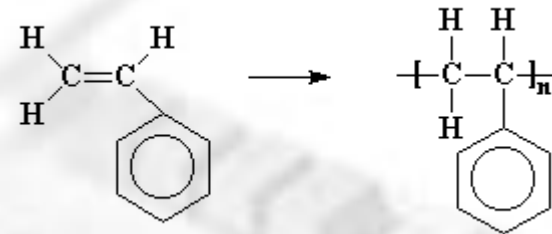
And when we're feeling really lazy we just draw it like this:



Πολυμερή βινυλίου



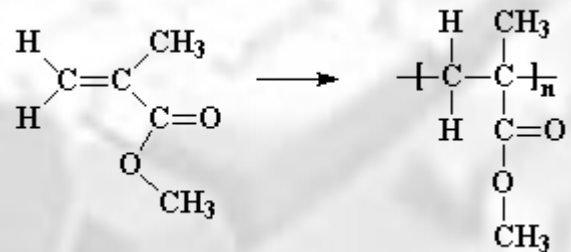
πολυπροπυλένιο



πολυστυρένιο

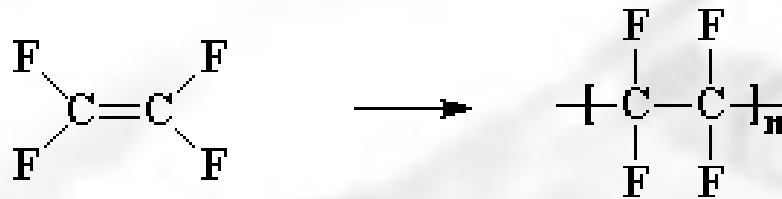


πολυβινυλοχλωρίδιο



πολυμεθυλμεθακρυλαμίδιο

PTFE

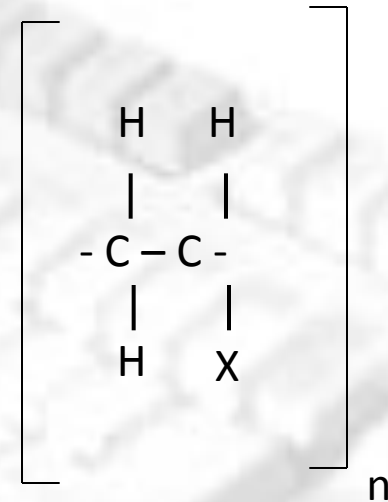


πολυτετραφθοροαιθυλένιο

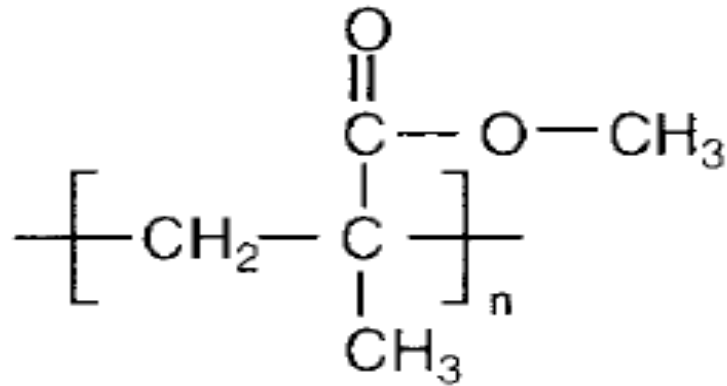
Άλλα πολυμερή ανθρακικής αλυσίδας

Ομοπολυμερές

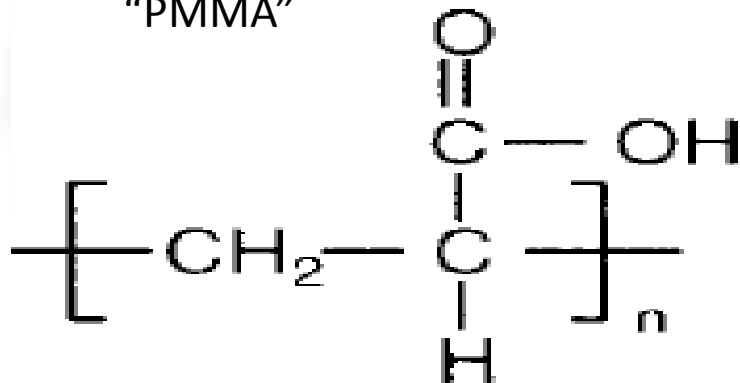
- Αν $X=H$ τότε πολυαιθυλένιο.
- Αν $X = CH_3$ τότε πολυπροπυλένιο.
- Αν $X = Cl$ τότε πολυβινυλοχλωρίδιο.
- Αν $X =$ δακτύλιος βενζενίου τότε πολυστηρένιο.



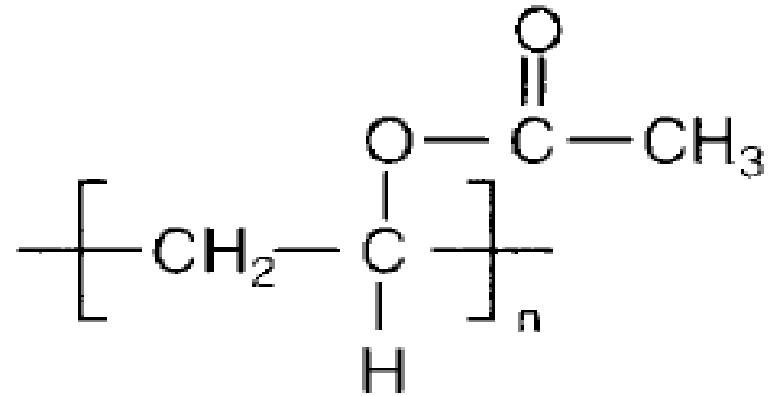
Χημική δομή κάποιων βασικών πολυμερών



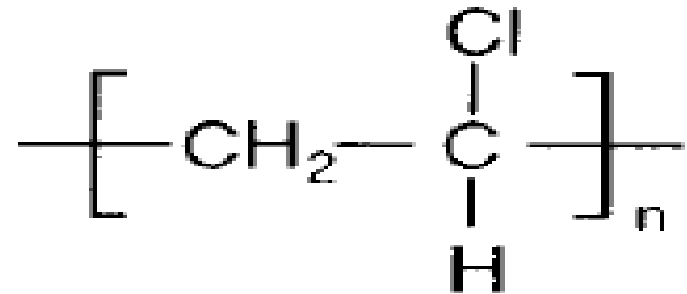
Πολυ(μεθυλμεθακρυλικό)
“PMMA”



Πολυ(ακρυλικό) “PAA”

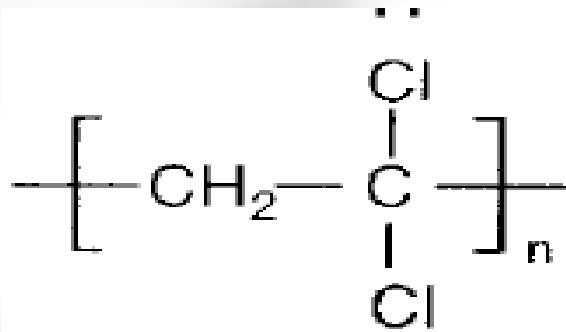


Πολυ(βινυλοξικό οξύ) “PAAc”

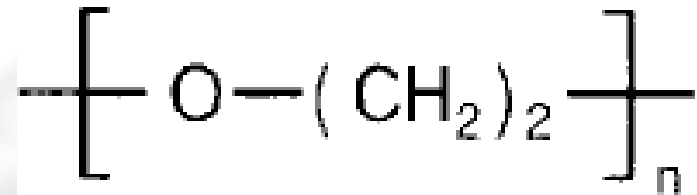


Πολυ(βινυλοχλωρίδιο) “PVC”

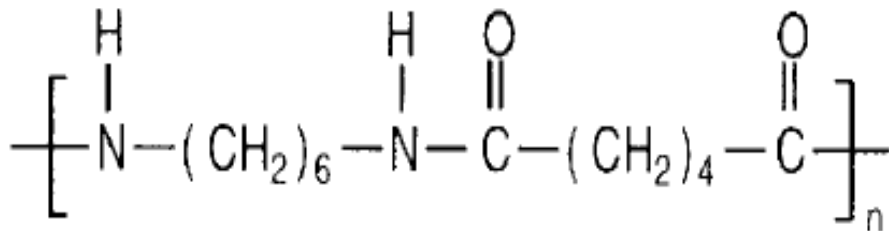
Χημική δομή κάποιων βασικών πολυμερών



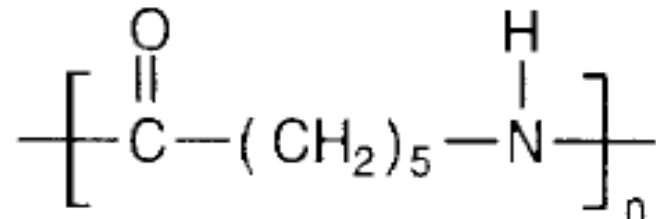
Πολυ(βινυλιδενικό χλωρίδιο) "PVC"



Πολυ(αιθυλενικό οξείδιο) "PEO"

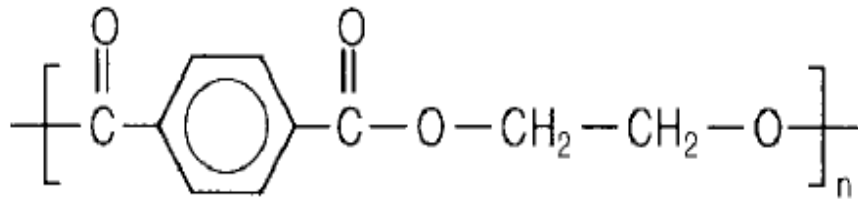


Πολυ(εξαμεθυλενικό αμίδιο) "Nylon 6,6"

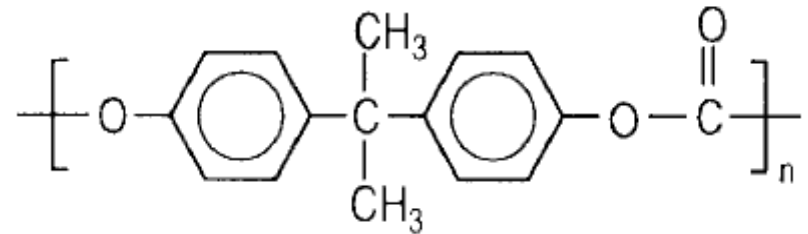


Πολυ(καπρολακτάμη) "Nylon"

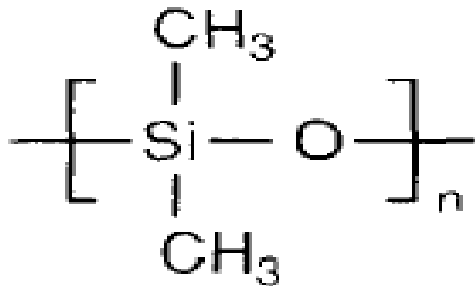
Χημική δομή κάποιων βασικών πολυμερών



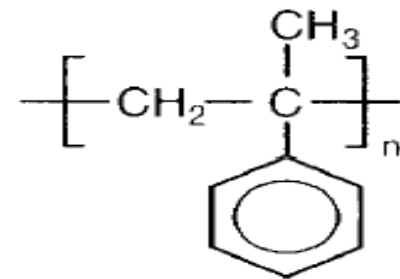
Πολυ(αιθυλενικό άλας τερεφθαλικού οξέος)“PET”



Πολυ(άλας ανθρακικού οξέος)



Πολυ(διμεθυσιλοξάνη)



Πολυ(μεθυλστηρένιο)

Ταξινόμηση – Αρχιτεκτονική Αλυσίδας: Γραμμική Δομή

- Πολλά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι δομημένα έτσι ώστε τα μόριά τους να αποτελούνται από πολλές χιλιάδες άτομα που σχηματίζουν μακριές γραμμικές αλυσίδες. Δεν είναι όμως αναγκαστικά μακριές ευθείες αλυσίδες.

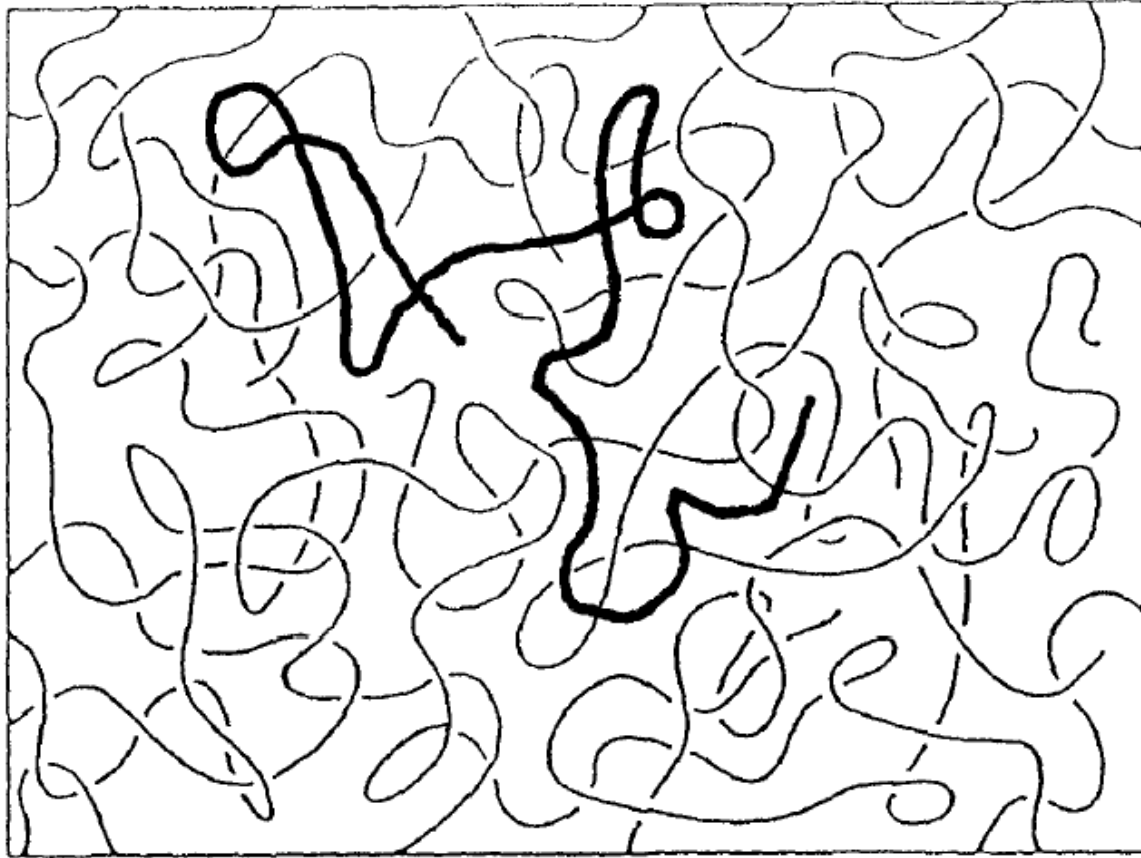
a linear polymer

Δομή πολυμερών

- Κάθε δεσμός άνθρακα-άνθρακα επιτρέπει πλήρη περιστροφή και στα δύο μόρια, ώστε στην πραγματικότητα οι αλυσίδες σπάνια εκτείνονται στο πλήρες μέγεθος τους, αλλά βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές ή δομές.

Εικόνα του μοντέλου random coil

Μία αλυσίδα είναι με έντονο χρώμα

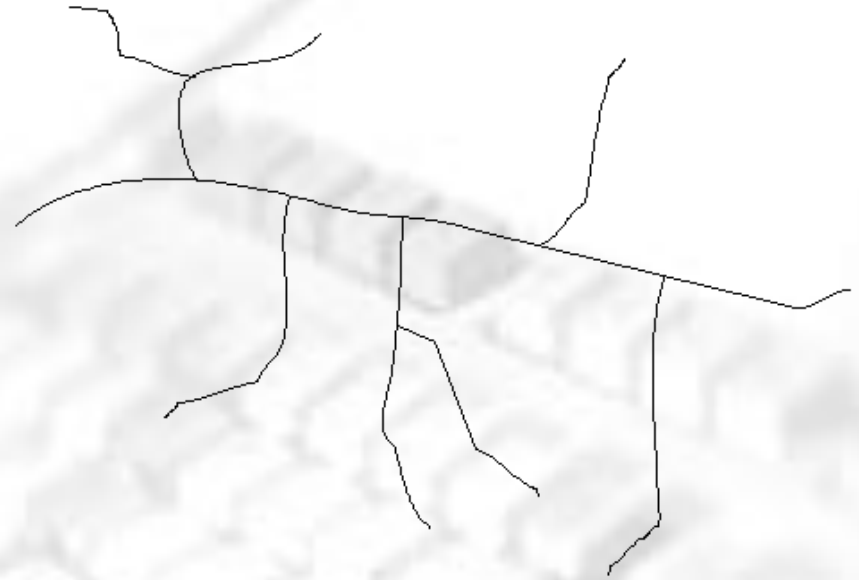


Συνέπειες μοντέλου random coil

- Η κρυστάλλωση εμποδίζεται από το μπλέξιμο της αλυσίδας – μόνο μερική κρυστάλλωση ή γυάλινη κατάσταση στο κρύωμα μιας τήξης.
- Το μπλέξιμο αυξάνει το πολύ μεγάλο ιξώδες των τηγμάτων.
- Η εντροπική δύναμη αποκατάστασης που ασκείται σε ένα τέντωμα της αλυσίδας – εντροπική ελαστικότητα των ελαστομερών.

Πολυμερή με διακλαδώσεις

- Δεν είναι όλα τα πολυμερή γραμμικά. Μερικές φορές υπάρχουν αλυσίδες κολλημένες πάνω στη ραχοκοκαλιά οι οποίες είναι συγκρίσιμες σε μέγεθος με τη ραχοκοκαλιά.
- Κάποια από τα θερμοπλαστικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο, μπορεί να σχηματιστεί σαν γραμμικό ή με διακλαδώσεις.
- Αυτό δίνει στις αλυσίδες μια 2-D κατανομή.



a branched polymer

HDPE vs LDPE

HDPE

a linear polymer

LDPE

a branched polymer

Οι διακλαδώσεις αυξάνουν τον όγκο και επομένως μειώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς

Άλλα γραμμικά πολυμερή

- Οι πρωτεΐνες είναι γραμμικά πολυμερή τα οποία αποτελούνται από αμινοξέα.
- Σε αντίθεση, οι δομικοί λίθοι του αμύλου και της σελουλόζης είναι d-γλυκόζη και ενώνονται με συμπύκνωση στις ομάδες άλφα και βήτα acetal groups.

Πολυμερή σε σχήμα αστεριού

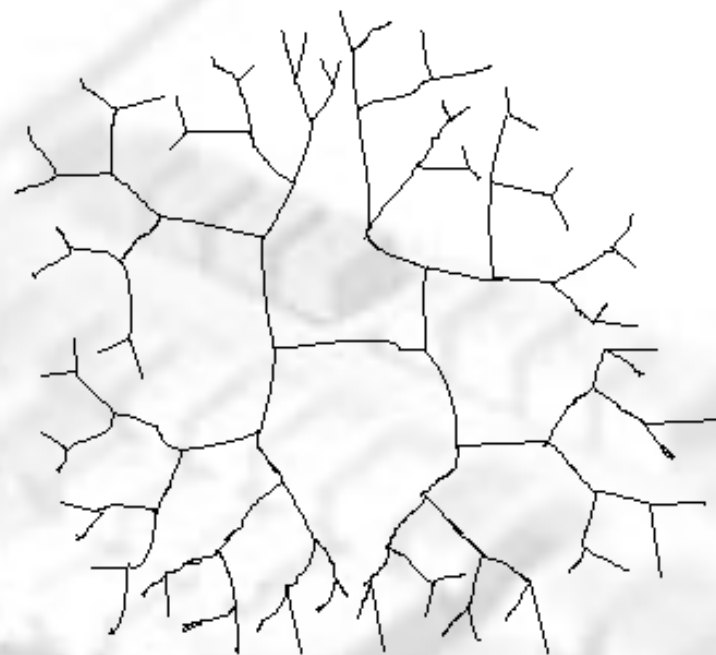
- Μερικές φορές τα άκρα πολλών αλυσίδων ενώνονται μαζί σε ένα κοινό κέντρο.
- Τα πολυμερή με αυτή τη μορφή ονομάζονται πολυμερή αστέρια.
- Συχνά χρησιμοποιούνται ως προσθετικά ή υλικά επικάλυψης.



a star polymer

Δενδρομερή

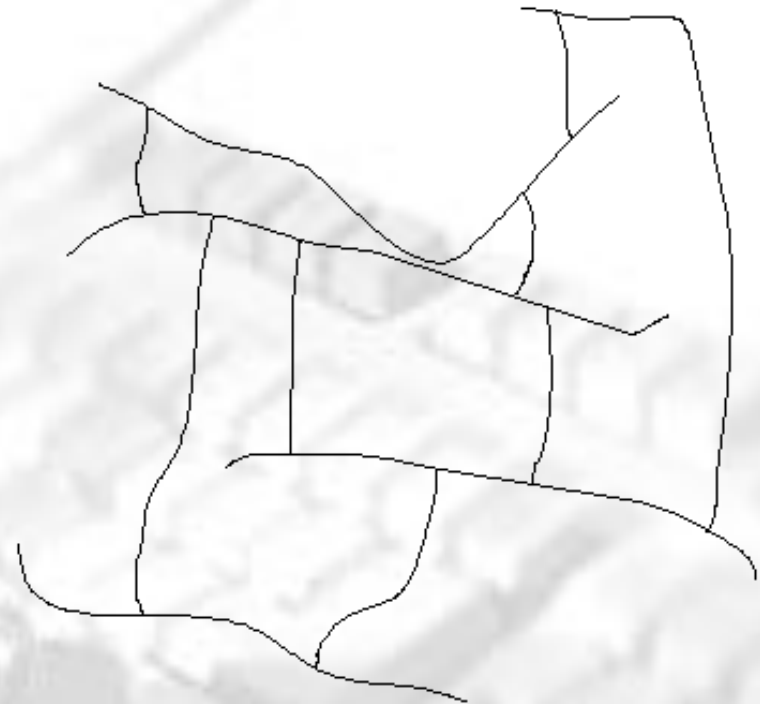
- Μερικές φορές δεν υπάρχει αλυσίδα ραχοκοκαλιά, αλλά ένα πολυμερές είναι δομημένο με τέτοιο τρόπο που κλαδιά αναπτύσσονται πάνω σε άλλα κλαδιά.
- Αυτοί οι σχηματισμοί καλούνται 'δενδρομερή'.



a dendrimer

Διασταυρούμενα πολυμερή

- Μερικές φορές και τα δύο άκρα μιας αλυσίδας συνδέονται σε ραχοκοκαλιές από διαφορετικά μόρια πολυμερών.
- Αν αρκετές αλυσίδες συνδέονται σε δύο μόρια πολυμερών, μπορεί να συμβεί το φαινόμενο ότι όλες οι αλυσίδες ραχοκοκαλιές των πολυμερών σε ένα δείγμα συνδέονται μεταξύ τους σε ένα τεράστιο τρισδιάστατο δίκτυο.
- Αυτό συμβαίνει σε συγκεκριμένα hydrogels, πολύ-ηλεκτρολύτες, λάστιχα, σιλικόνη και συγκεκριμένη πολυουρεθάνη.



a crosslinked polymer

Τύποι πολυμερών

- Θερμοσύνολα.
 - Θερμοπλαστικά.
- } Κατηγοριοποίηση που βασίζεται στην επεξεργασία
- Ελαστομερή - κατηγοριοποίηση που βασίζεται στις μηχανικές ιδιότητες.
 - Hydrogels - κατηγοριοποίηση που βασίζεται στις χημικές ιδιότητες.
 - Πολύ – ηλεκτρολύτες – κατηγοριοποίηση που βασίζεται στις χημικές ιδιότητες.
 - Φυσικά – κατηγοριοποίηση που βασίζεται στην προέλευση.

Σε τι διαφέρει το ένα πολυμερές από το άλλο

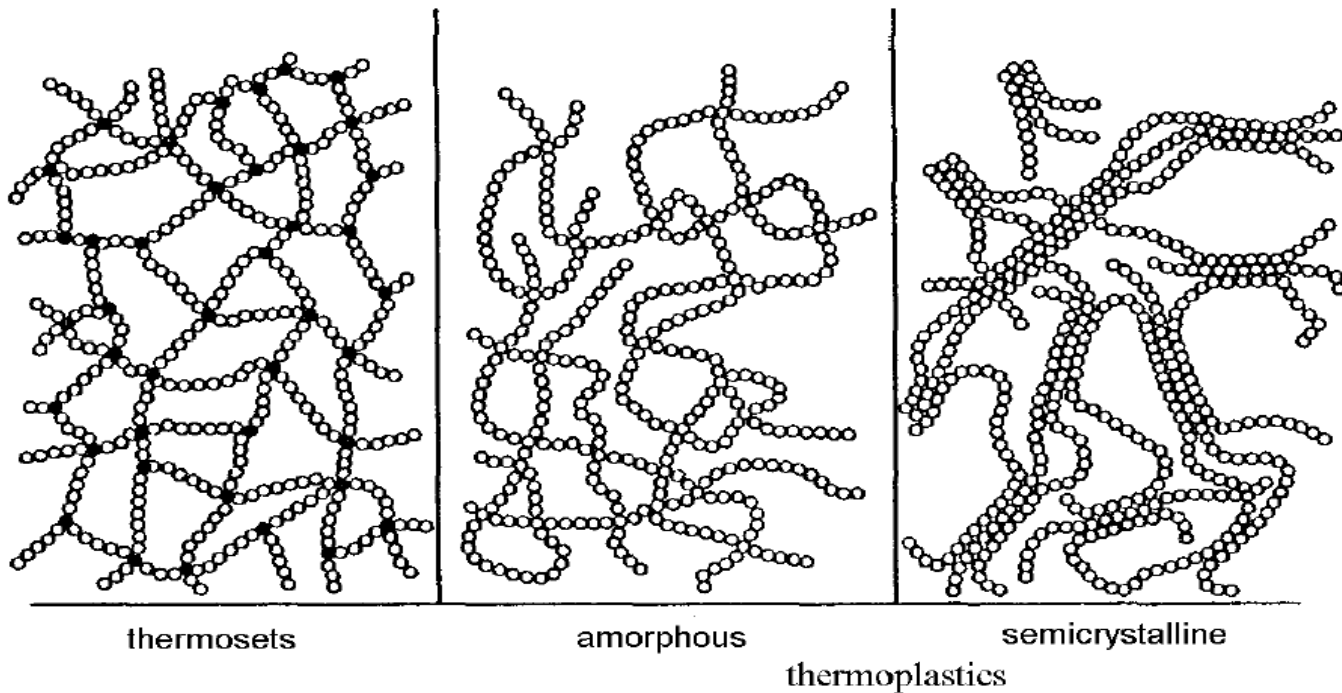
- Στην ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων και τη συνολική τους επίδραση στις μακριές αλυσίδες πολυμερών.
- Στο μοριακό βάρος και μπλέξιμο, με επιβράδυνση της κίνησης των πολυμερών.
- Στην κρυσταλλικότητα.
- Στους διασταυρούμενοι δεσμοί.



Όλες αυτές οι ιδιότητες καθορίζουν τις διαφορετικές καταστάσεις των μακρομοριακών συνόλων που δείχνουν τα πολυμερή.

Σχηματική αναπαράσταση θερμοσυνόλων και θερμοπλαστικών

- Τα θερμοπλαστικά μπορεί να είναι άμορφα ή να έχουν μια δομή παρόμοια με τα θερμοσύνολα αλλά με χαμηλότερη πυκνότητα εσωτερικών δεσμών.

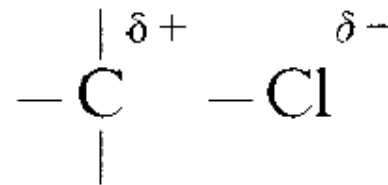


Σύνδεση και δομή των πολυμερών

- Δεσμοί στην αλυσίδα: ομοιοπολικοί.
- Μοριακοί δεσμοί:
 - ✓ Μόνιμο δίπολο
 - ✓ Δυνάμεις επαγωγής: επαγωγικό δίπολο
 - ✓ Δεσμοί υδρογόνου
 - ✓ Απωθητικές δυνάμεις (αρχή Pauli)
 - ✓ Αλληλεπίδραση Van der Waals

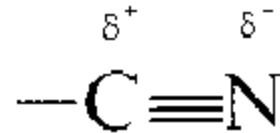
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων

- Δυνάμεις μεταξύ μόνιμων δίπολων.
- Διαφορετική ηλεκτροαρνητικότητα μεταξύ των γειτόνων.
- Σημαντικότητα των μόνιμων διπόλων.
- Παραδείγματα «πολικών ομάδων» π.χ. PVC.

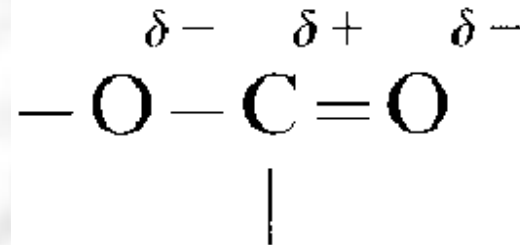


Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων

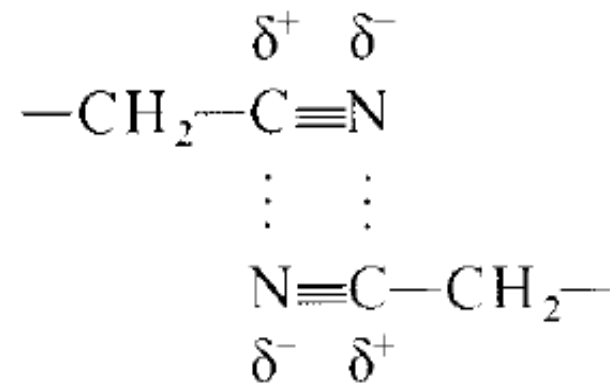
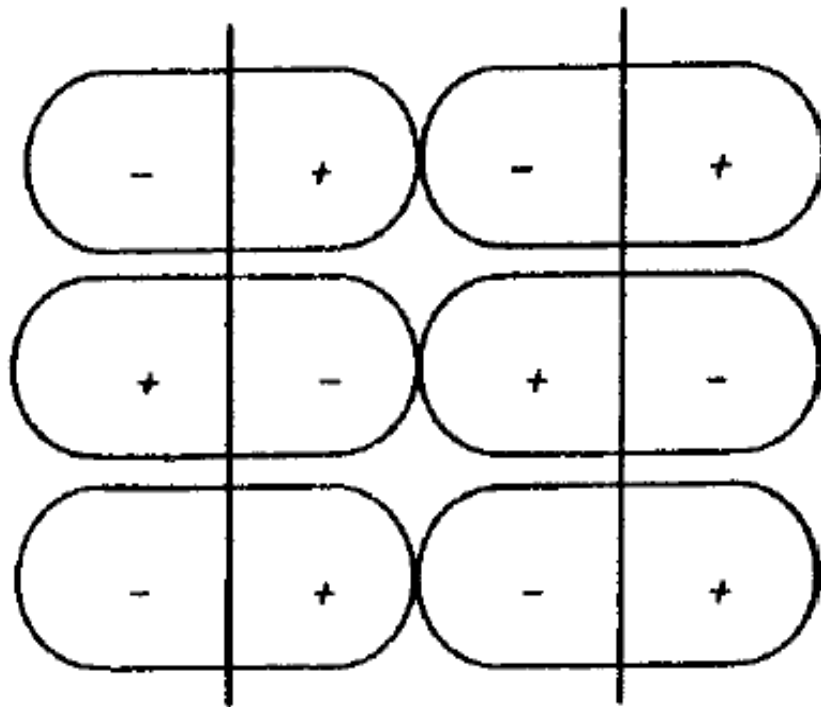
- Νιτρώδεις ομάδες:



- Εστερικές ομάδες:



Διπολικές ομάδες σε ένα πολυμερές

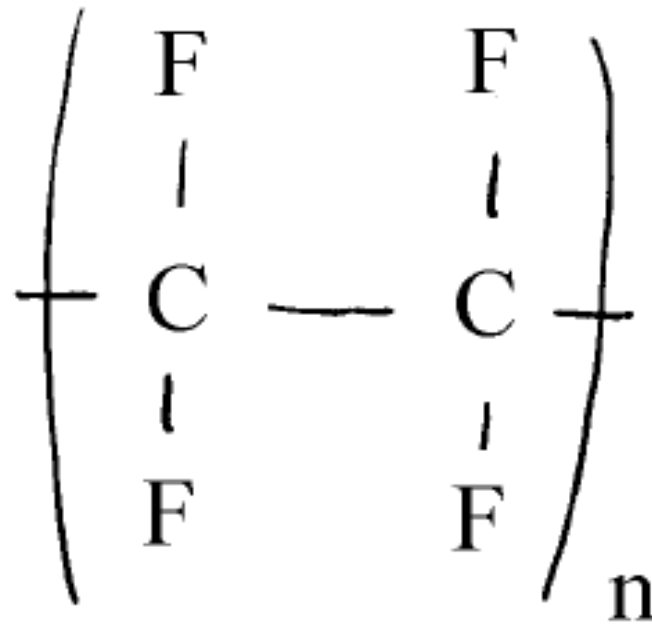


Επίδραση πολικών ομάδων

- Χαμηλότερη διαλυτότητα (εκτός από διαλύματα με υψηλή πολικότητα).
- Υψηλότερη θερμοκρασία εξασθένησης (θερμοκρασία γυαλιού T_g).

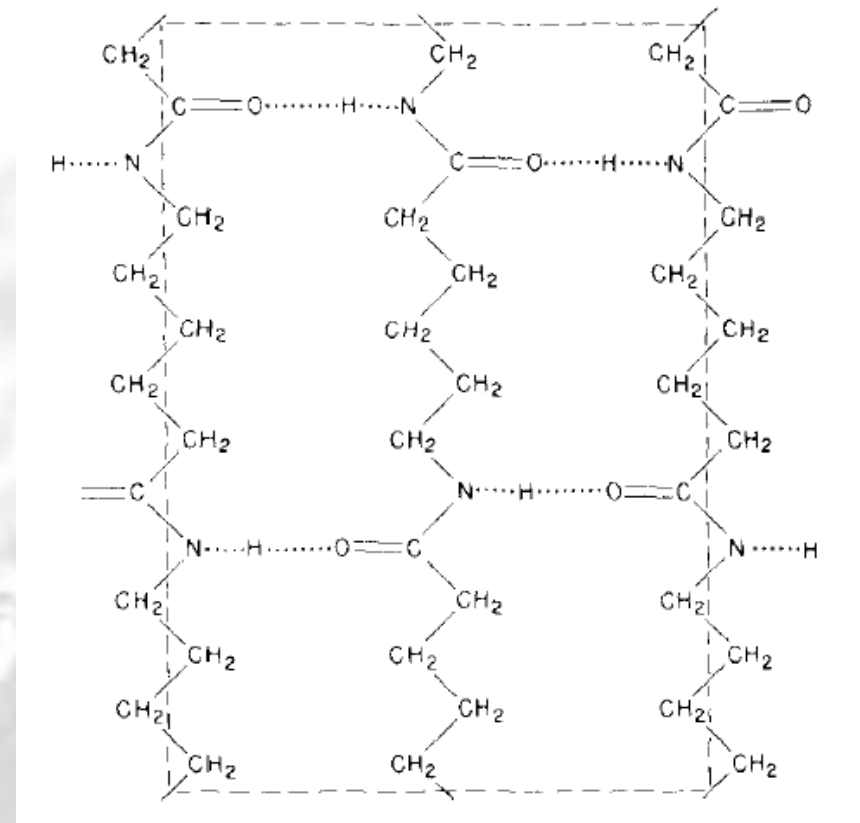
Σχεδόν καμία σπουδαιότητα εξωτερικού διαύλου για τη συμμετρική διευθέτηση των διπόλων

PTFE



Δεσμοί Υδρογόνου μόνο με F, O, N σαν ισχυρός ηλεκτραρνητικός γείτονας

- Εικόνα δεσμών υδρογόνου σε πολυαμίδιο 6 (PA6).
- Εξαιρετικά δυνατός δεσμός στα πολυαμίδια και στις πολυουρεθάνες.



Θερμοπλαστικά

- Τα θερμοπλαστικά πολυμερή ορίζονται σαν υλικά τα οποία μαλακώνουν, τήκονται και ρέουν όταν εφαρμόζεται ζέστη. Τα κολλώδη στερεοποιούνται όταν κρυώνουν.
- Η πλειοψηφία των γνωστών πλαστικών μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου.

Θερμοπλαστικά

Άμορφα

- Τυχαία δομή.
- Καλή διαύγεια.
- Ευρεία θερμοκρασία τήξεως.
- Χαμηλή ελάττωση καλουπιού ($<0.005 \text{ in./in.}$).
- Ακρυλικά, πολυακρυλικά, PETG, πολυστυρένια, PVC, TPU.

Θερμοπλαστικά

- Μετάπτωση σε γυαλί στο T_g : αρχικό σημείο μεγάλης κινητικότητας της αλυσίδας.
- Αν τα πλαστικά είναι ημικρυσταλλικά: σημείο τήξεως των κρυστάλλων στο T_m .
- - $T > T_g$: μπορεί να πάρει οποιοδήποτε σχήμα.
- - $T < T_g$: εύρος χρήσεων.
- - Διαλυτό.

Thermosets

- Ένα πολυμερές μόνιμης διαμόρφωσης θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και από το όνομα (thermosetting polymer) διαμορφώνεται μέσα σε ένα δεδομένο δίκτυο μέσω της δράσης ενός καταλύτη – ζέστη, ακτινοβολία ή συνδυασμός αυτών των παραγόντων – κατά τη διάρκεια διασταύρωσης ατόμων.
- Όπως φαίνεται και από την ονομασία, η διασταύρωση ατόμων είναι η διαδικασία κατά την οποία δημιουργούνται διασταυρούμενοι δεσμοί μεταξύ ατόμων γραμμικών πολυμερών.
- Αυτή η διαδικασία έχει σαν αποτέλεσμα τα thermosets να μην τήκονται εύκολα και να μη διαλύονται εύκολα.
- Οι ρητίνες της κατηγορίας αυτής (εποξικές κόλες, πολυεστέρες και φαινολικές ενώσεις) είναι βασικά στοιχεία πολλών δομικών συγκολλητικών ουσιών για ιατρικές εφαρμογές που δέχονται μεγάλη καταπόνηση καθώς και για την σύνδεση ακριβείας ηλεκτρονικών μερών.

Thermosets

- Σκληρά, ανθεκτικά, άκαμπτα.
- Εξαιρετικά ανθεκτικά στις υψηλές θερμοκρασίες.
- Δεν μπορούν να επεξεργαστούν εκ νέου.
- Κρυσταλλικά.
- Συγκολλητικά, φαινολικά, πολυεστέρας.
- Άμορφα.
- Λάστιχο, σιλικόνη, πολυουρεθάνη.

Thermosets

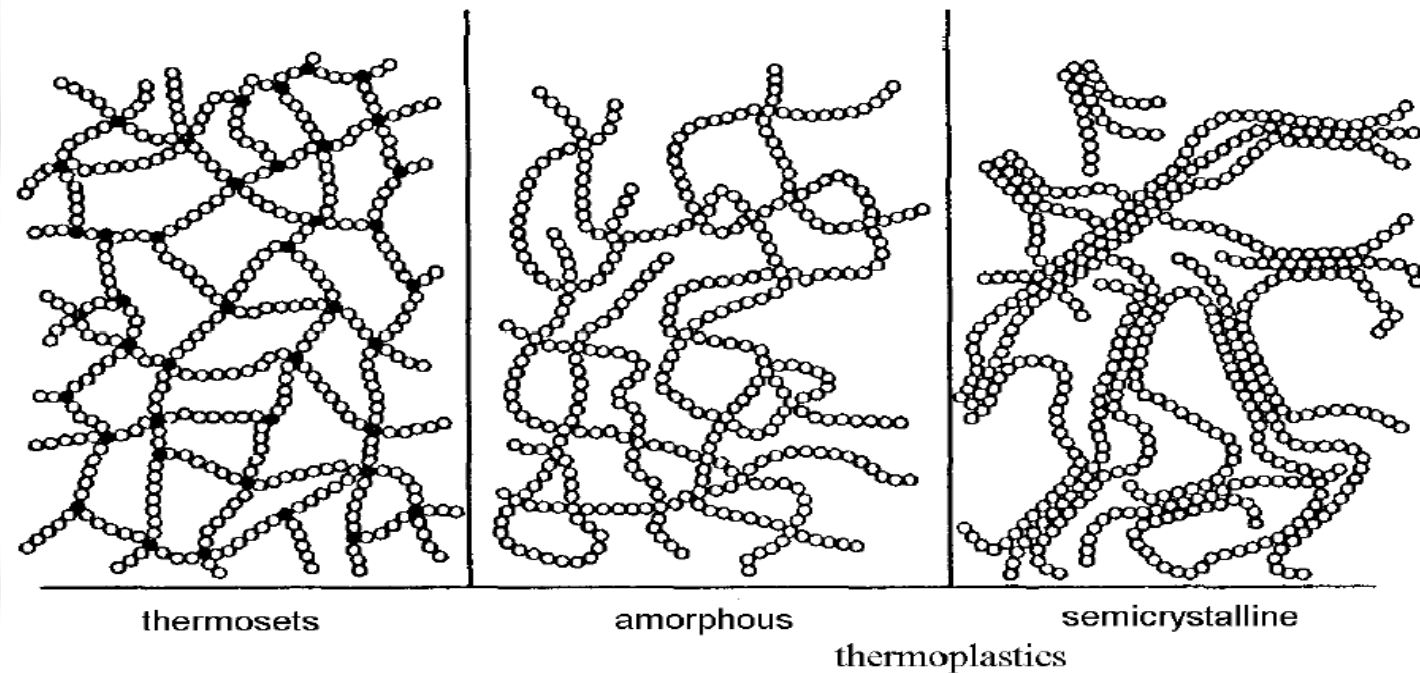
- Δεν τήκονται.
- Δεν διαλύονται.
- Δεν διακυμαίνεται ο όγκος τους.
- Η επεξεργασία γίνεται συνήθως πριν την διασταύρωση των ατόμων.

Ελαστομερή

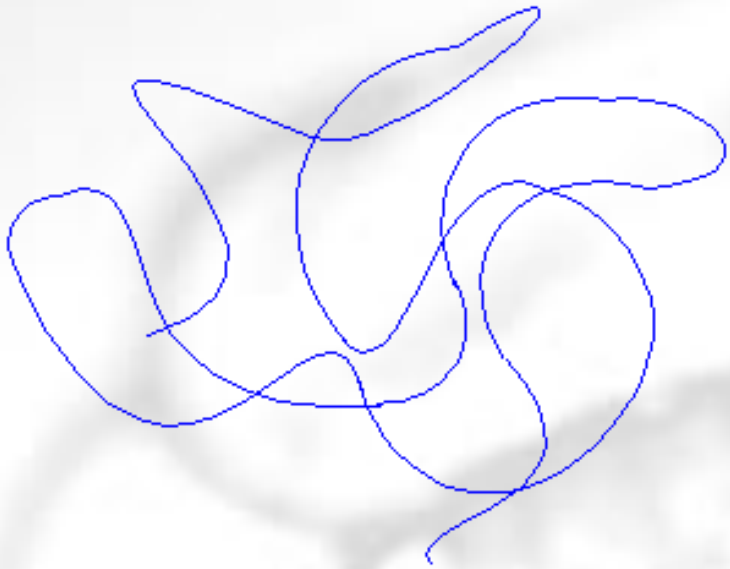
- Δεν τήκονται.
- Δεν διαλύονται.
- Αλλάζουν οι διαστάσεις τους.
- Χρησιμοποιούνται σε $T > T_g$ (T_g συχνά μειώνεται από πλαστικοποιητές).

Σχηματική αναπαράσταση θερμοσυνόλων και θερμοπλαστικών

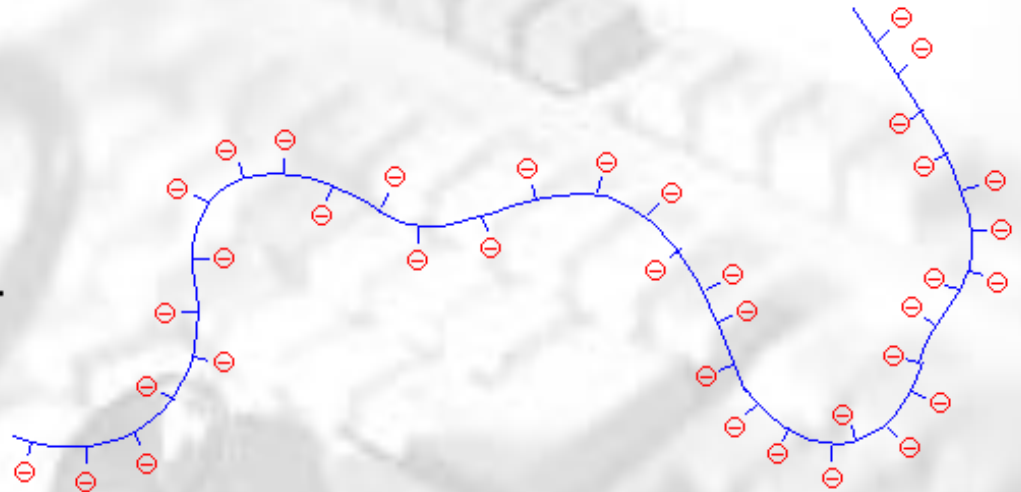
Τα θερμοπλαστικά μπορεί να είναι άμορφα ή να έχουν μια δομή παρόμοια με τα θερμοσύνολα αλλά με χαμηλότερη πυκνότητα εσωτερικών δεσμών.



Πολυηλεκτρολύτες



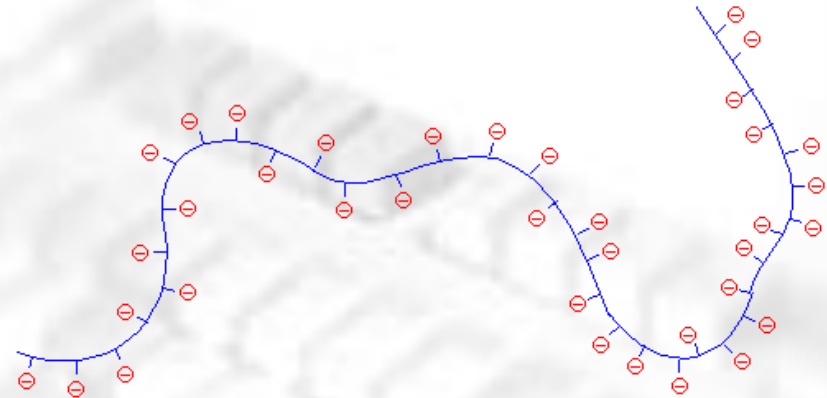
A polymer molecule tangled in a random coil.



A polyelectrolyte expands because it's like charges repel each other

Πολυηλεκτρολύτες

- Όταν η αλυσίδα του πολυμερούς είναι γεμάτη με αρνητικά φορτία (τα οποία απωθούν το ένα το άλλο), το πολυμερές δε γίνεται να διπλωθεί. Έτσι, η αλυσίδα εκτείνεται όπως στην εικόνα.
- Αυτό κάνει ένα διάλυμα περισσότερο ιξώδες.
- Όταν η αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη εκτείνεται, καταλαμβάνει περισσότερο χώρο, και μπορεί να αντισταθεί περισσότερο στο ροή των μορίων του διαλύματος που υπάρχουν γύρω της.



A polyelectrolyte expands because it's like charges repel each other

Αναστροφή της διαδικασίας

- Αν κάποιος πάρει ένα διάλυμα πολύ-ηλεκτρολύτη και ρίξει σε αυτό πολύ αλάτι το NaCl θα διασπαστεί σε ιόντα Na^+ και Cl^- .
- Στην περίπτωση ενός αρνητικά φορτισμένου πολύ-ηλεκτρολύτη όπως το (πολύ)ακρυλικό οξύ, τα θετικά φορτισμένα ιόντα Na^+ θα μπουν ανάμεσα στα αρνητικά φορτία του πολυμερούς και θα εξουδετερώσουν τη δράση τους. Όταν συμβεί αυτό, η αλυσίδα του πολυμερούς θα γίνει πάλι ένα κουβάρι.



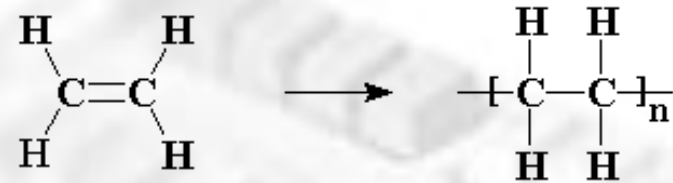
Salt makes polyelectrolytes in solution collapse into random coils.

Πολυμερισμός

- Ξεκινάει με μονομερή.
- Η μέθοδος πρόσθεσης – συμπύκνωσης.

Πολυμερισμός Προσθήκης

- Πολυμερισμός όπου ολόκληρο το μόριο του μονομερούς γίνεται μέρος του πολυμερούς.
- Το αιθυλένιο πολυμερίζεται και δημιουργεί το πολυαιθυλένιο.

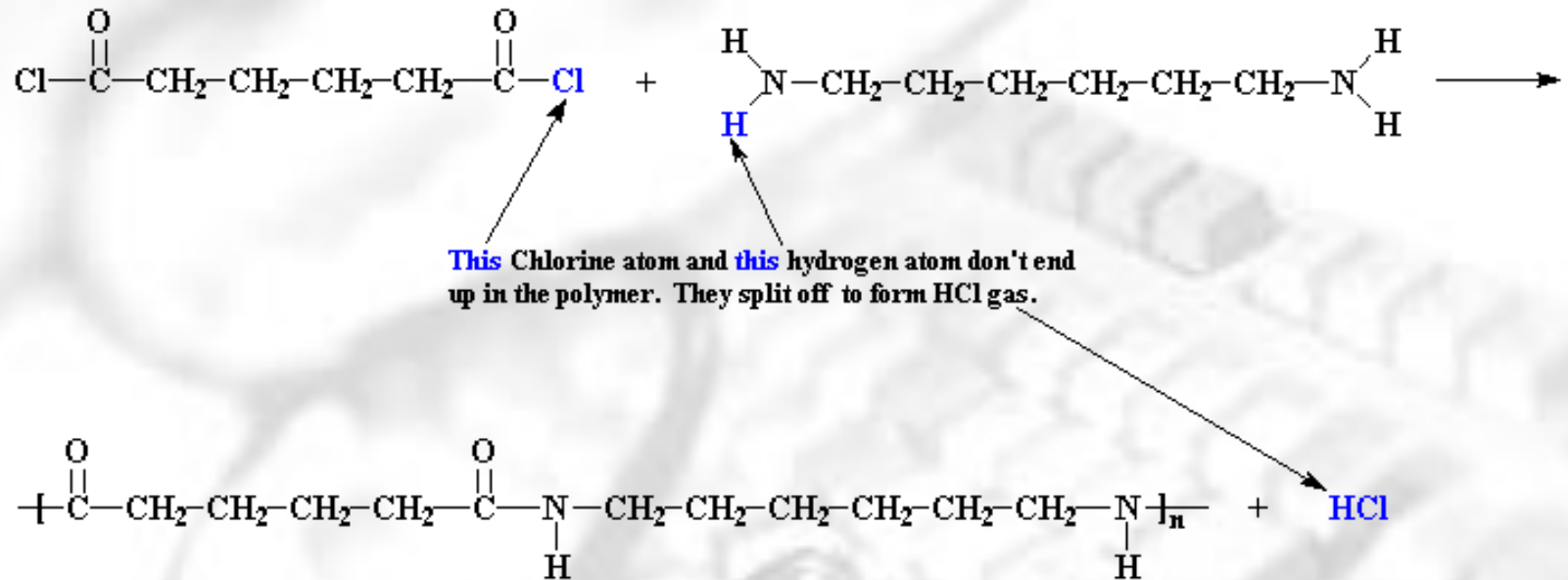


Ethylene has two carbon atoms and four hydrogen atoms, and the polyethylene repeat structure has two carbon atoms and four hydrogen atoms. None gained, none lost.

Πολυμερισμός συμπύκνωσης

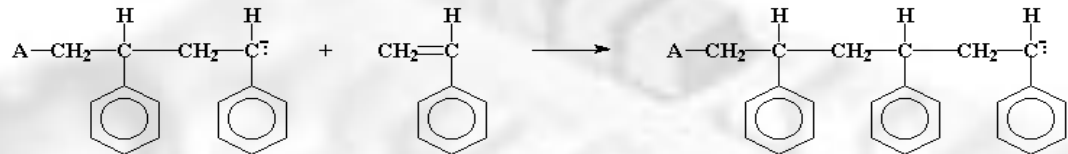
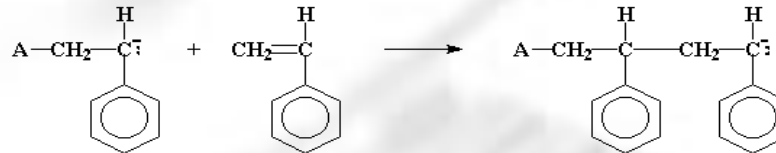
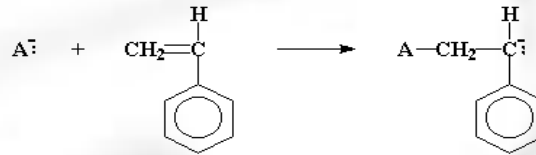
- Αντίδραση κατά την οποία μέρος του πολυμερούς αποβάλλεται όταν το μονομερές γίνεται μέρος του πολυμερούς.
- Το μέρος το οποίο αποβάλλεται είναι συνήθως ένα μικρό μόριο, όπως νερό, αέριο HCl.
- Πολυμερισμός του Nylon 6,6.
- Επειδή υπάρχει λιγότερη μάζα στο πολυμερές από τα συνολικά μονομερή στην αρχική τους μορφή λέμε ότι το πολυμερές *συμπυκνώθηκε* σε σχέση με το μονομερή.

Το Nylon 6,6 φτιάχνεται από εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικό οξύ

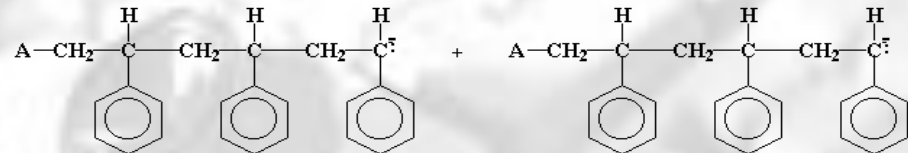


Πολυμερισμοί αύξησης αλυσίδας

- Τα μονομερή γίνονται μέρη της αλυσίδας (ένα κάθε φορά)



A chain growth polymerization: in the anionic polymerization of styrene, only styrene monomer can react with the growing polystyrene chain. Two growing chains won't react with each other.

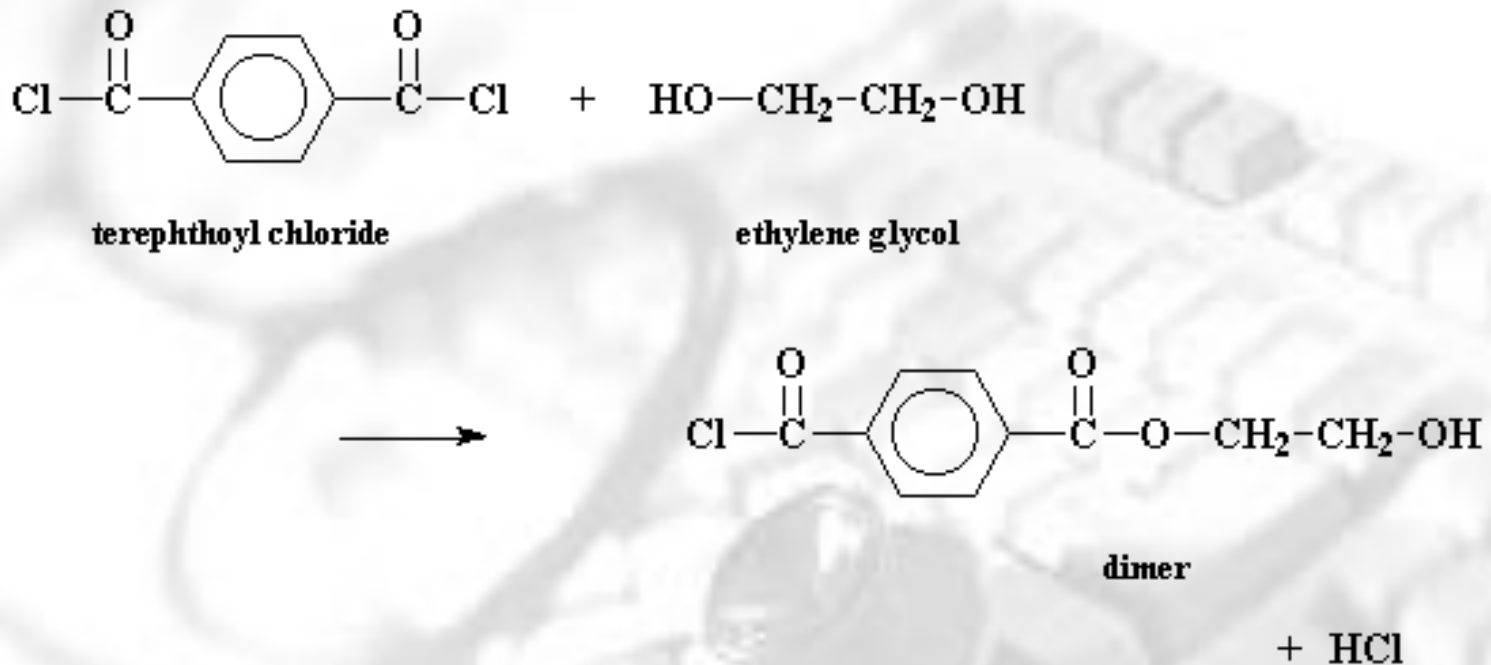


→ **Nothin'!**

Πολυμερισμοί βαθμιαίας αύξησης

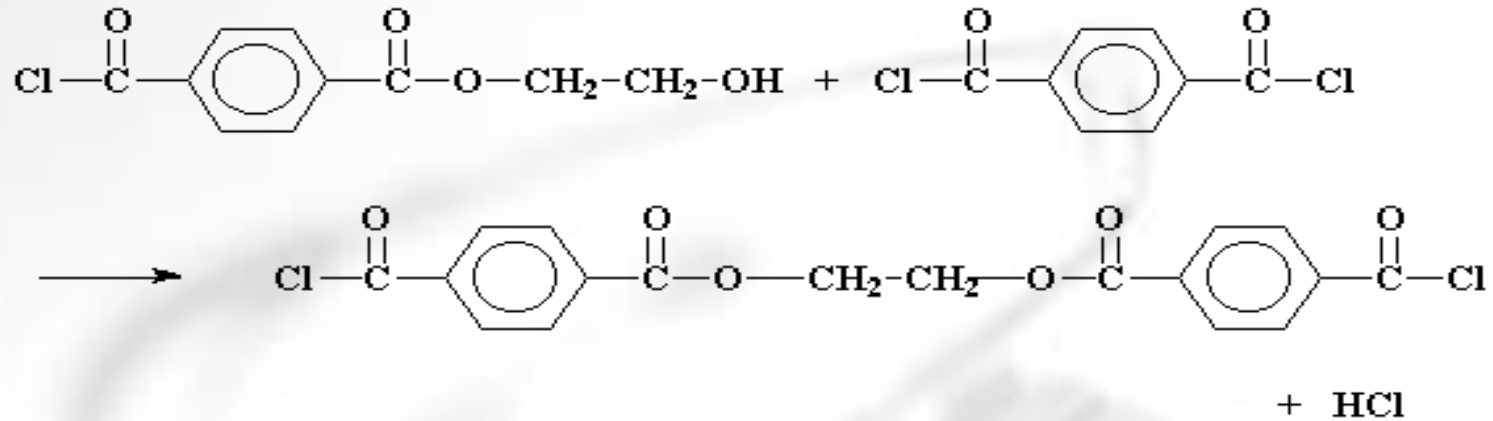
- Αυτή η περίπτωση είναι πιο πολύπλοκη. Ενώ στον πολυμερισμό αύξησης αλυσίδας προστίθεται ένα μονομερές κάθε φορά, υπάρχει πιθανότητα πολλαπλών προϊόντων αντίδρασης.
- Παρακάτω περιγράφεται ο πολυμερισμός βαθμιαίας αύξησης δύο μονομερών, τερεφθαλικό χλωρίδιο και αιθυλενογλυκόλη, για να κατασκευάσουν έναν πολυεστέρα που ονομάζεται αιθυλενικό άλας τερεφθαλικού οξέος.

Το τερεφθαλικό χλωρίδιο και αιθυλενογλυκόλη αντιδρούν για τη δημιουργία διμερούς εστέρα



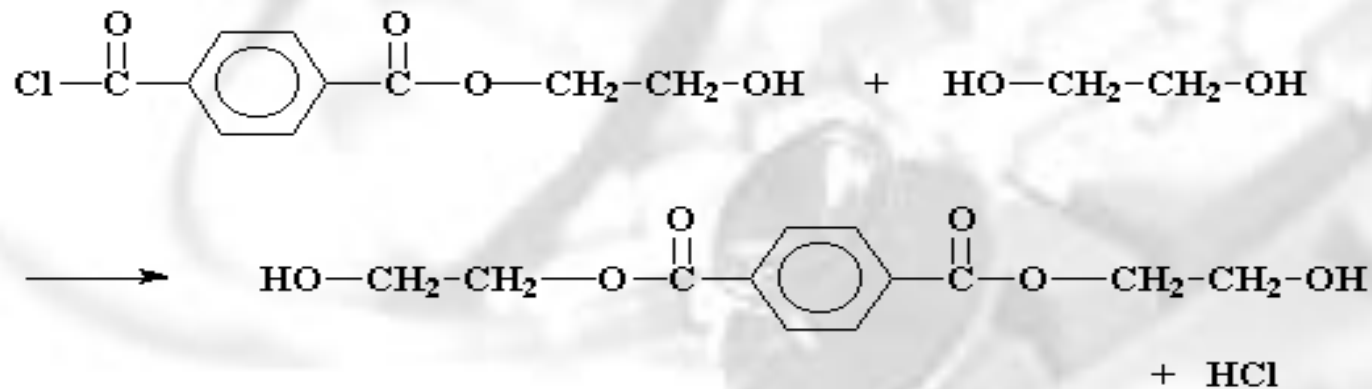
Terephthoyl chloride and ethylene glycol react to form an ester dimer

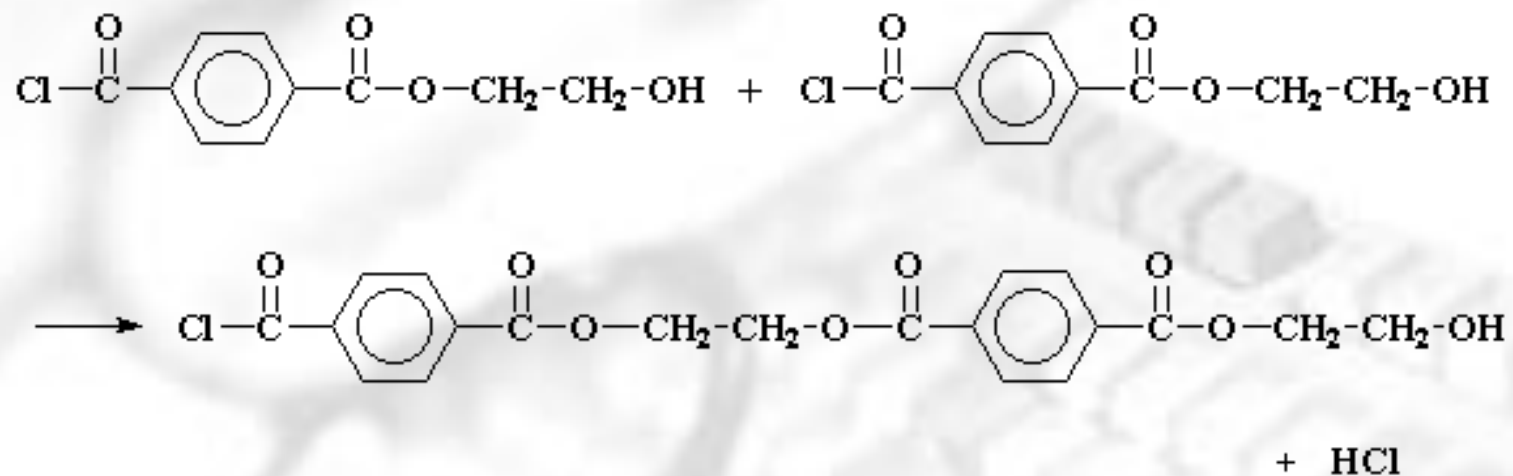
Our little dimer can react with a molecule of terephthoyl chloride...



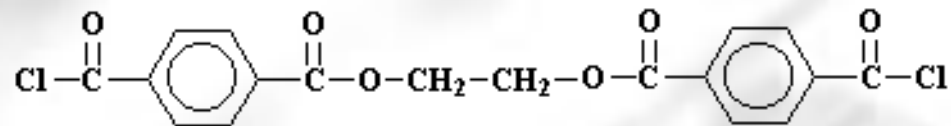
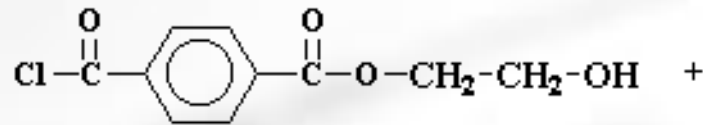
Or...

It can react with a molecule of ethylene glycol.





Two of our dimers are ganging up to form a tetramer.

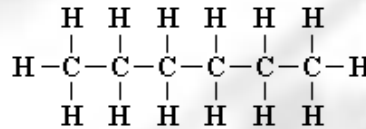


Merger Mania!

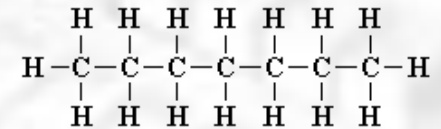
The dimer joins the trimer to form a pentamer. Will the madness never stop?

Μοριακό Βάρος

- Ας θεωρήσουμε ένα μικρό μόριο, το εξάνιο.
- Κάθε μόριο εξανίου έχει μοριακό βάρος 86.
- Αν τώρα προστεθεί στην αλυσίδα ακόμα ένας άνθρακας και ο κατάλληλος αριθμός ατόμων υδρογόνου, αυξάνουμε το μοριακό βάρος σε 100.



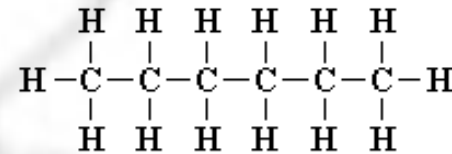
Hexane has one molecular weight, 86.



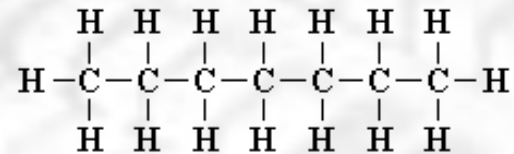
Lengthening the carbon chain by one carbon turns hexane into a completely different compound, heptane, molecular weight = 100.

Μοριακό Βάρος

- Το μοριακό βάρος άλλαξε, αλλά το μόριο δεν είναι πια εξάνιο, είναι επτάνιο.
- Αν έχουμε ένα μείγμα κάποιων μορίων εξανίου και επτανίου, το μείγμα δεν θα δρα ούτε σαν εξάνιο ούτε σαν επτάνιο.
- Οι ιδιότητες του μείγματος (το σημείο βρασμού, η πίεση, κλπ) δεν θα είναι αυτές του καθαρού εξανίου ή του καθαρού επτανίου.



Hexane has one molecular weight, 86.



Lengthening the carbon chain by one carbon turns hexane into a completely different compound, heptane, molecular weight = 100.

Διασπορά

- Μια πρωτεΐνη είναι ένα πολυμερές αμινοξέων που συνδέονται μεταξύ τους με μια γραμμική αλληλουχία, και όπως όλα τα μικρά μόρια έχει συγκεκριμένο μοριακό βάρος και θεωρείται μονοδιασπαρτικό.
- Όμως, τα εμπορικά συνθετικά πολυμερή όπως το HDPE, σχηματίζονται από μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους.
- Ο αριθμός που αντιστοιχεί στο n , είναι ο βαθμός πολυμερισμού (DP).
- Έτσι, το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυδιασπαρτικού πολυμερούς είναι ίσο με το προϊόν του DP και του MB του μονομερούς.

Τα πολυμερή είναι διαφορετικά

- Σε ένα δείγμα πολυαιθυλενίου αν κάποιες από τις αλυσίδες έχουν πενήντα χιλιάδες άτομα άνθρακα και κάποιες άλλες πενήντα χιλιάδες και δύο άτομα, αυτή η μικρή διαφορά δεν έχει επιπτώσεις.
- Σπάνια βρίσκονται δείγματα συνθετικών πολυμερών με το ίδιο μοριακό βάρος.
- Αντί για αυτό, έχουμε μια καμπύλη που μοιάζει με καμπάνα, μια κατανομή μοριακών βαρών.

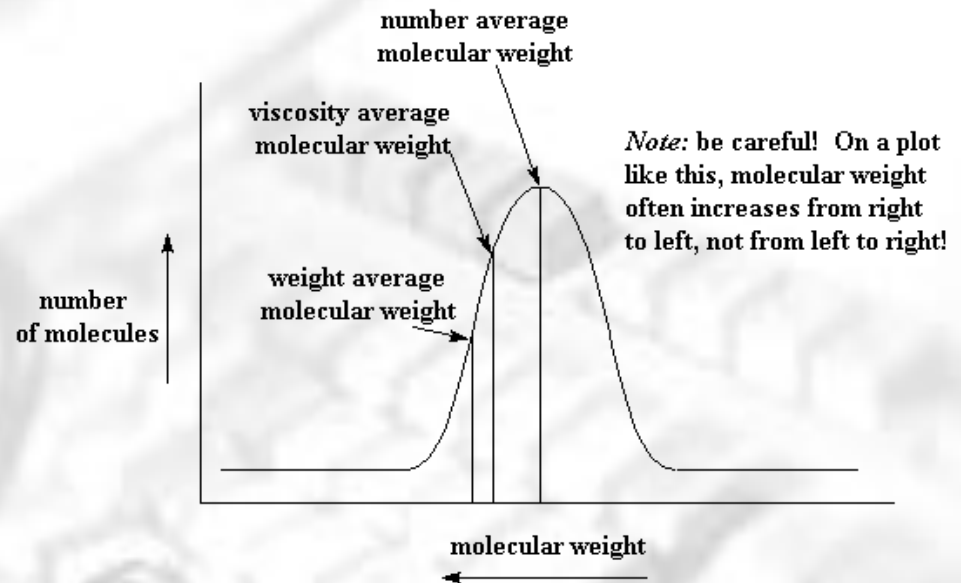
Μοριακό Βάρος

Αριθμητικό Μέσο Μοριακό Βάρος, M_n .

- Το συνολικό βάρος όλων των μορίων του πολυμερούς στο δείγμα, διαιρεμένο με τον συνολικό αριθμό των μορίων του πολυμερούς

Σταθμικό μέσο Μοριακό Βάρος

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



Όπου N είναι ο αριθμός των mol του δείγματος μάζας M , και $N \cdot M$ η μάζα του δείγματος

Μοριακό Βάρος

1. Αριθμητικό Μέσο Μοριακό Βάρος(M_n)

$$M_n = \frac{\text{βάρος}}{\text{μόρια}} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

2. Σταθμικό Μέσο Μοριακό Βάρος(M_w)

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum (N_x M_x)(M_x)}{\sum N_x M_x} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

3. Πολυδιασπορά

$$\text{Πολυδιασπορά} = M_w / M_n$$

Επίδραση αυξανόμενης μοριακής μάζας στις ιδιότητες

Αυξανόμενη μοριακή μάζα

Αυξημένη
Δύναμη

Αυξημένη
δύναμη
πρόκρουσης

Υψηλή
αντίσταση

Μείωση της
ροής και
αντίσταση
στην τήξη και
το σπάσιμο

Αίτια

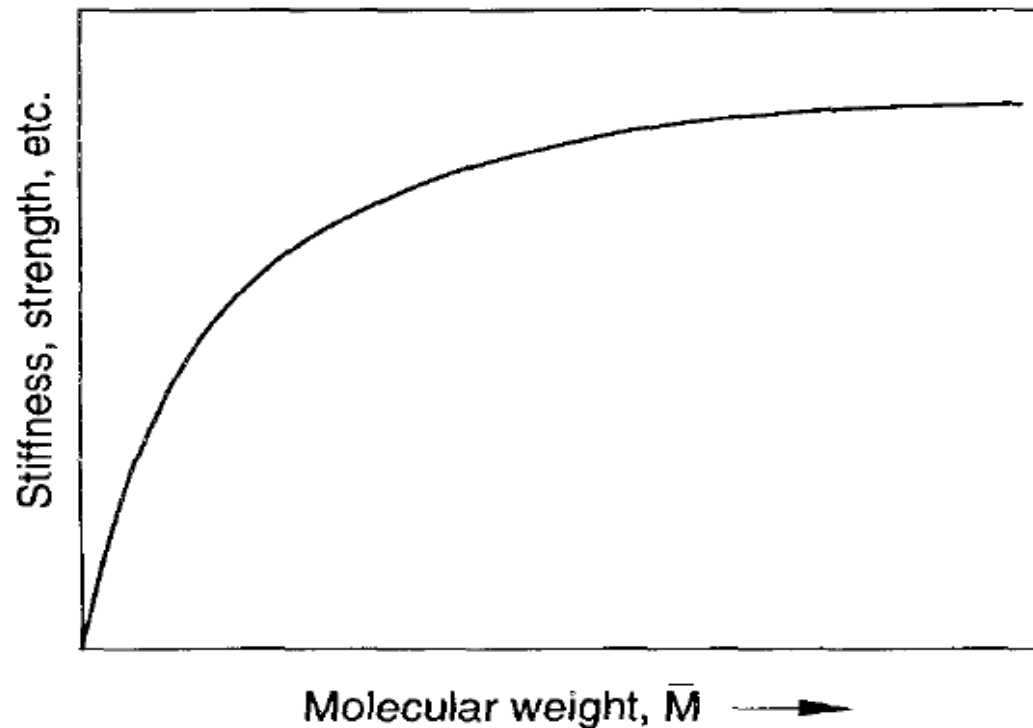
Υψηλότερες
δυνάμεις
μέσα στην
αλυσίδα

Χαμηλός
βαθμός
κρυστάλλωσης
σε αλυσίδες
μεγάλου
μήκους

Ισχυρότερες
δυνάμεις
αλυσίδας, όχι
επιζήμια η
διάσπαση

Περισσότερο
μπλέξιμο

Επίδραση του μοριακού βάρους στις μηχανικές ιδιότητες



Πειραματικός προσδιορισμός Μοριακού Βάρους

- Gel Permeation Chromatography.
- Laser Light Scattering.
- Viscometry.

Βιβλιογραφικές αναφορές

1. J. Park and R.S. Lakes, Biomaterials an Introduction, 3rd Edition, Springer, New York, 2007.
2. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, Biomaterials Science, 2nd Edition: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Academic Press, San Diego, 2004.
3. Biomaterials, Edited by J.Y. Wang and J.D. Bronzino, CRC Press, Boca Raton, 2007.
4. Patric Tresco, Biomaterials course, University of Utah
5. Materials Science and Engineering - An Introduction, 4th Ed, WD Callister, Jr.