

Επιστήμη των Πολυμερών: Η λεωφόρος προς το μέλλον

Μαρίνος Πιτσικάλης
Εργ. Βιομηχανικής Χημείας
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστήμιο Αθηνών
pitsikalis@chem.uoa.gr

Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
Ιανουάριος 2015

Τα πολυμερή βρίσκονται παντού

PVC



PSty

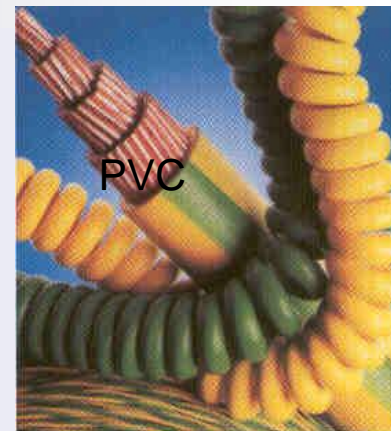
Συσκευασίες
τροφίμων

Μεταφορές

Polyester



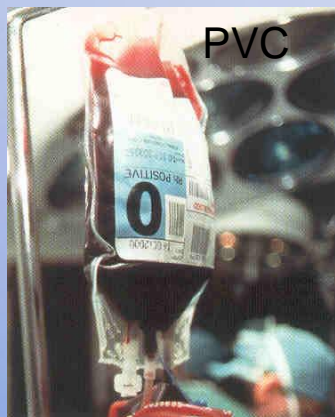
Polyisoprene



PVC

Ηλεκτρονικά

PVC



Ιατρικά
είδη

Ρουχισμός



Nylon

PP



Κατασκευές

SAN



Βιομηχανικά
αγαθά

PC



Επιστήμη Πολυμερών: Τρεις φάσεις εξέλιξης

Πολυμερή

- Προβιομηχανική εποχή (1760-1900)
- 1^{ος} και 2^{ος} Παγκόσμιος πόλεμος (1900-1950)
- Ανάπτυξη πετροχημικής βιομηχανίας

Χημεία

- Απαρχές της επιστήμης της Χημείας (1800-1900)
- Άτομα και μόρια: κατανόηση της φύσης του χημικού δεσμού (1900-1940)
- Πρόοδος της συνθετικής Χημείας (1940-1960)



Ο Bertholet είναι ο πρώτος που μίλησε για πολυμερή ως τα υλικά εκείνα που έχουν ίδια χημική δομή, αλλά διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος (άρθρο στο *Bulletin of the Chemical Society of France*: “styrolene (styrene), heated at 200°C during a few hours transform itself into a resinous polymer”)

**Marcellin Bertholet, 1860
(1827-1907)**

Τρία πρώιμα πειράματα

Χρονολογία, Ερευνητής

- 1805, J. Gough
- 1826, M. Faraday
- 1839, E. Simon

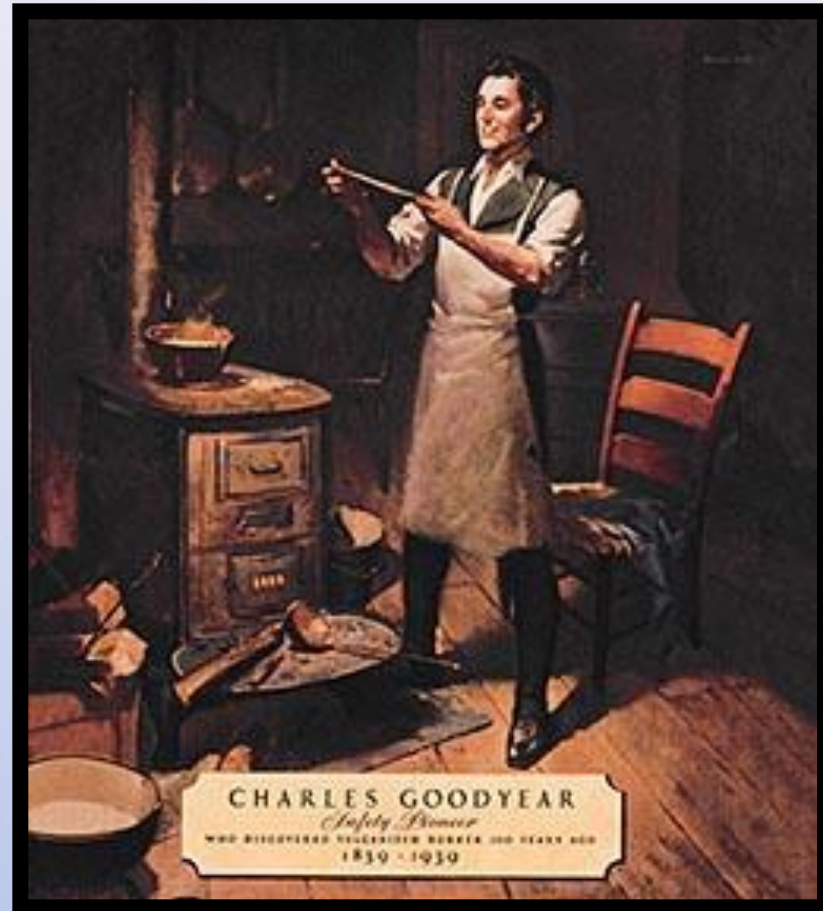
Πείραμα

- Θέρμανση φυσικού καουτσούκ με παραμόρφωση
- Εύρεση χημικής σύστασης φυσικού καουτσούκ. Αναφορά για αντίδραση με θειάφι
- Απομόνωση στυρενίου από φυσικές πηγές και παρατήρηση ότι μετά την απόσταξη αφήνει υπόλειμμα

Βουλκανισμός Καουτσούκ (1839)



Charles Goodyear



Το πρώτο συνθετικό πολυμερές: Βακελίτης (1907)



Dr. Leo H. Baekeland (1863-1944)

Η αυγή της χημικής βιομηχανίας. Ο Baekeland ίδρυσε την εταιρεία General Bakelite Corporation (1910)

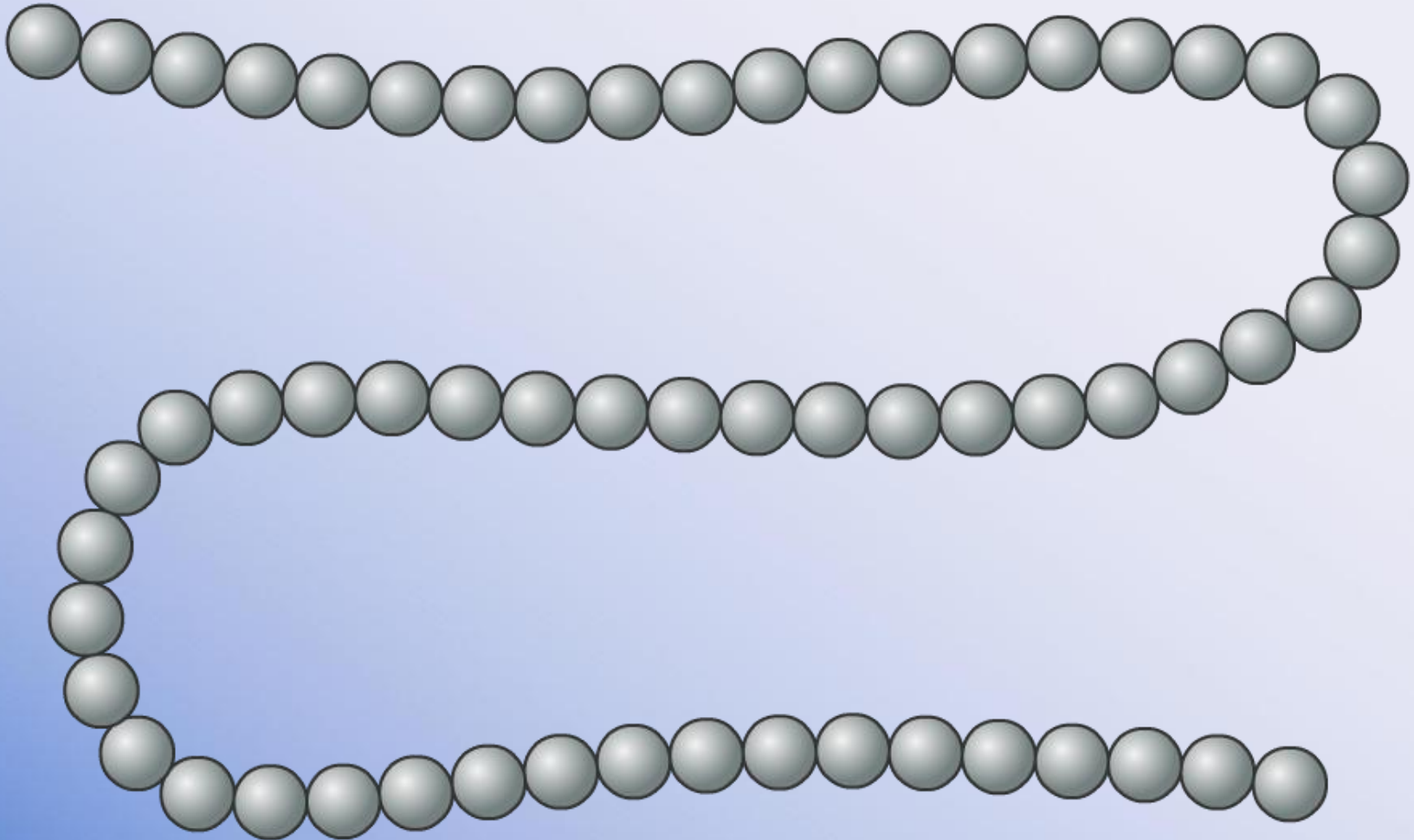
Hermann Staudinger (1881-1965)



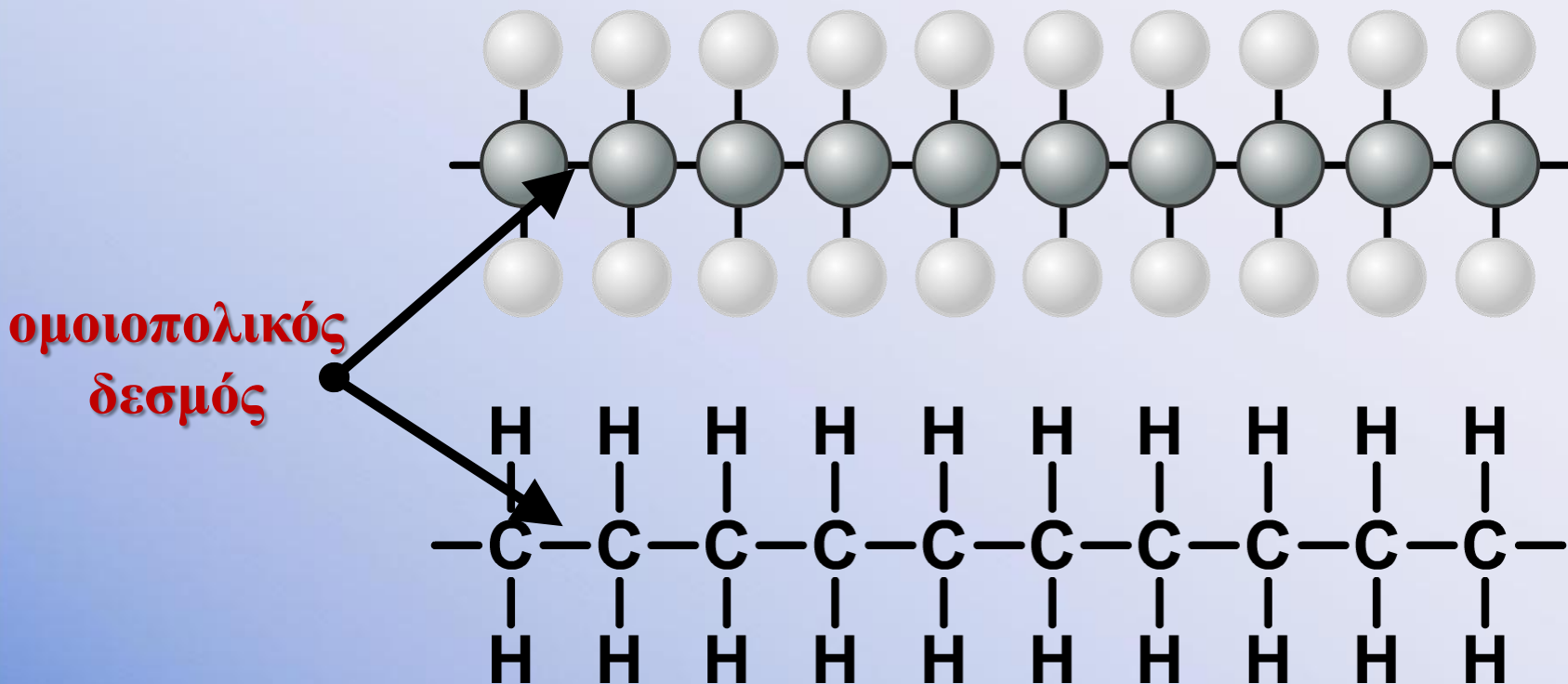
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.
53, 1073, (1920)*

*Τα πολυμερή δεν είναι
κολλοειδή
συστήματα διασποράς*

Τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια που παρασκευάζονται όταν πολλά μόρια **μονομερών** συνδέονται χημικά μεταξύ τους σε μεγάλες αλυσίδες



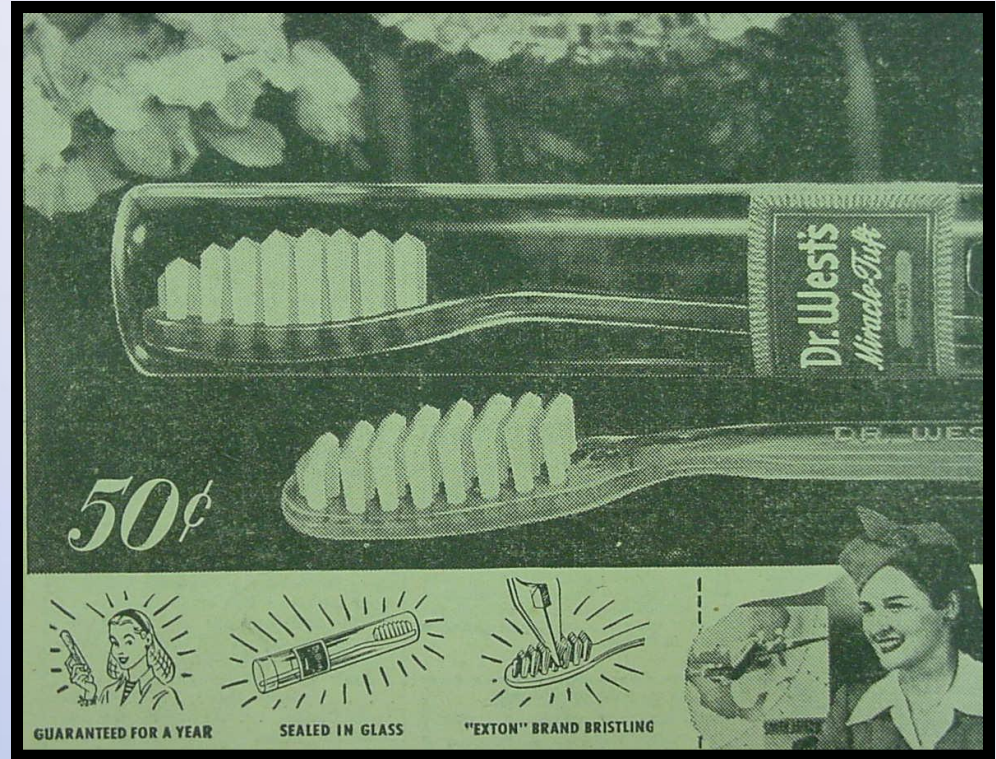
Τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους στην πολυμερική αλυσίδα με **ομοιοπολικούς δεσμούς**.



Σύνθεση Nylon-6,6 (1938)

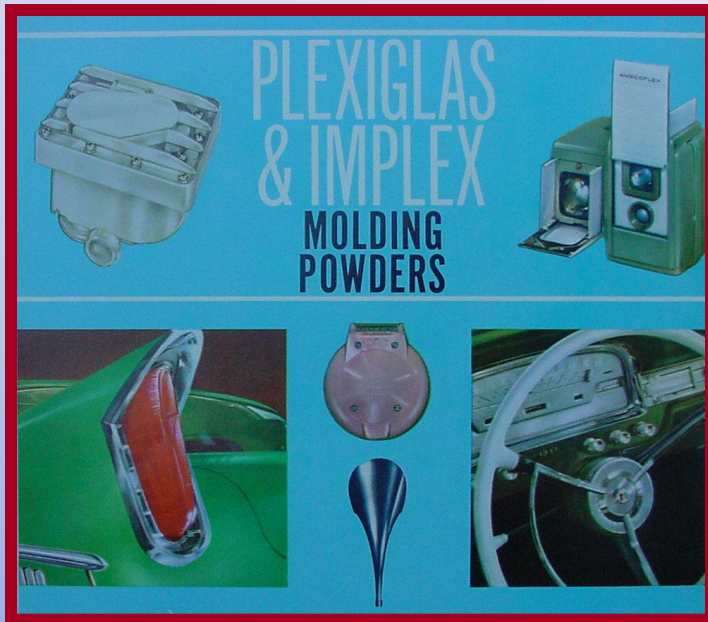


Dr. Wallace H. Carothers



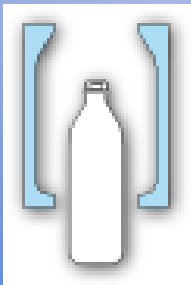
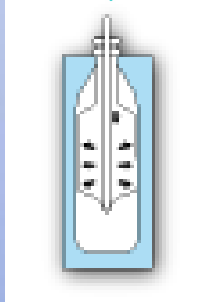
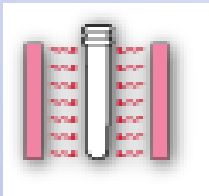
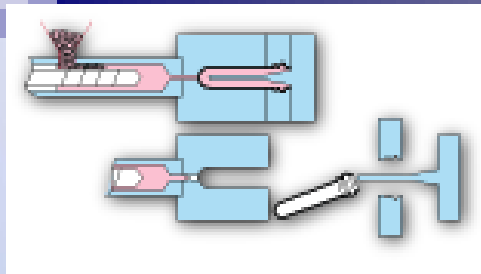
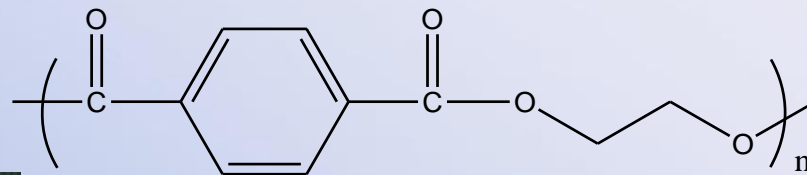
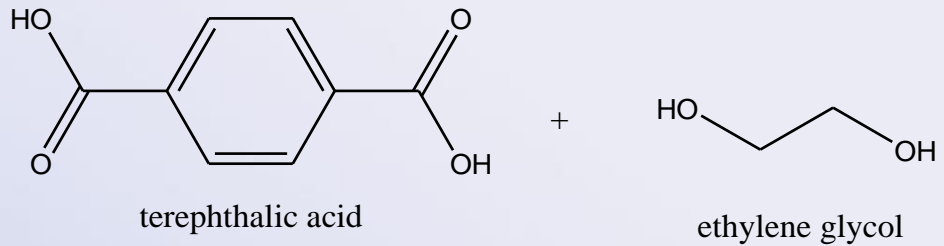
Ο Carothers έδωσε το 1929 ένα γενικό ορισμό του όρου «πολυμερές»: «Polymers are structures that may be represented by R-R-R, where -R- are bivalent radicals, which in general are not capable of independent existence» (J. Am. Chem. Soc. 51, 2548, 1929)

Πολυ(μεθακρυλικοί εστέρες)

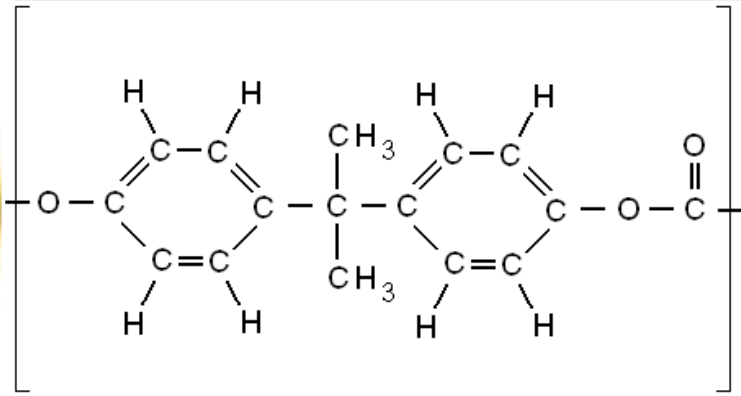


Εμπορικό προϊόν από την Rohm and Haas το 1937 με το όνομα Plexiglas®.

Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) PET (1950)

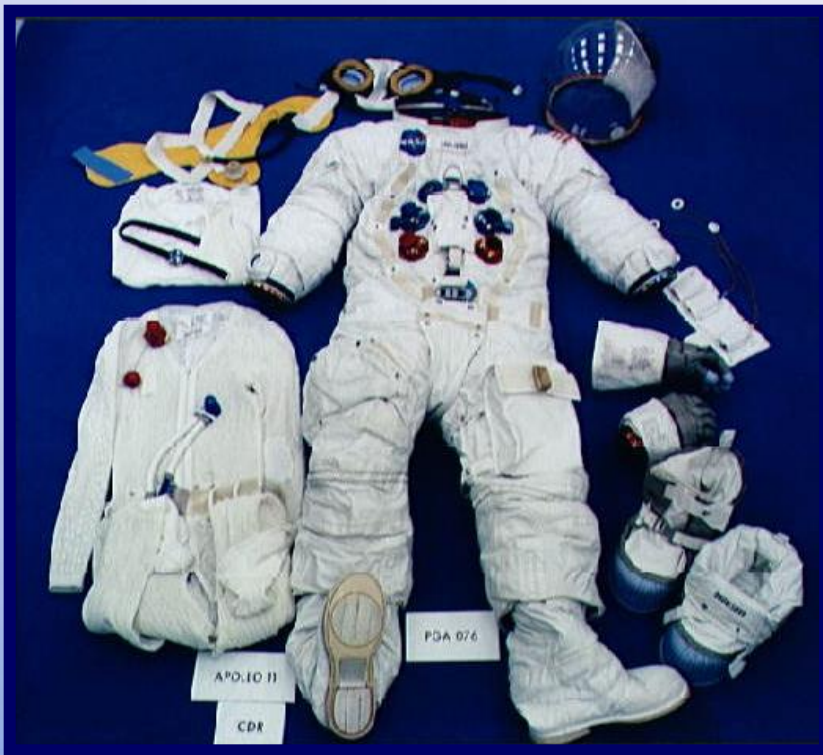


Πολυανθρακικά



Ανεξάρτητα οι, Hermann Schnell στην Bayer A.G. και Daniel Fox στην General Electric Company ανακάλυψαν τα πολυανθρακικά το 1953.

Στολές αστροναυτών

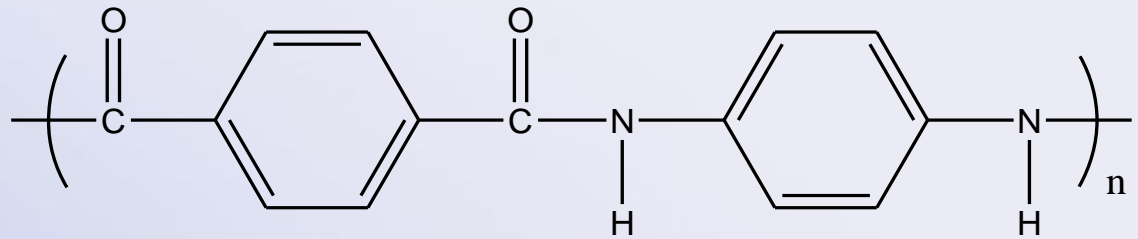


Αποστολή του *Apollo A7L* (1969). Στολές κατασκευασμένες από πολυστρωματικό πλαστικό υλικό (nylon fabric, neoprene coated nylon fabric, *Dacron*® (PET) fabric, aluminized *Mylar*® (PET) film, *Kapton*® (PI) film, and *Teflon*® (PTFE) coated fabric). Το κράνος ήταν κατασκευασμένο από πολυανθρακικά.

Θερμική σταθερότητα πολυμερών



Stephanie Kwolek



Αραμιδικές Ίνες (1960)

Επιστήμη Πολυμερών: Η γέννηση μίας νέας βιομηχανίας

- Αναπτύχθηκε μετά τον 2^ο παγκόσμιο πόλεμο ως παρακλάδι της πετροχημικής βιομηχανίας
- Παγκόσμια παραγωγή: 250 εκατ. τόνοι
- Θέσεις εργασίας: 60 εκατ. εργαζόμενοι
- Κατανάλωση: 30 kg ανά άτομο
- Business value: 1200 δισ. US \$ ανά έτος
- Κατανάλωση λιγότερο από 10% των υδρογονανθράκων

Ιστορία των Πολυμερών

Ημερομ.

Υλικό

Χρήση

1868

Cellulose Nitrate

Figurines

1909

Phenol-Formaldehyde

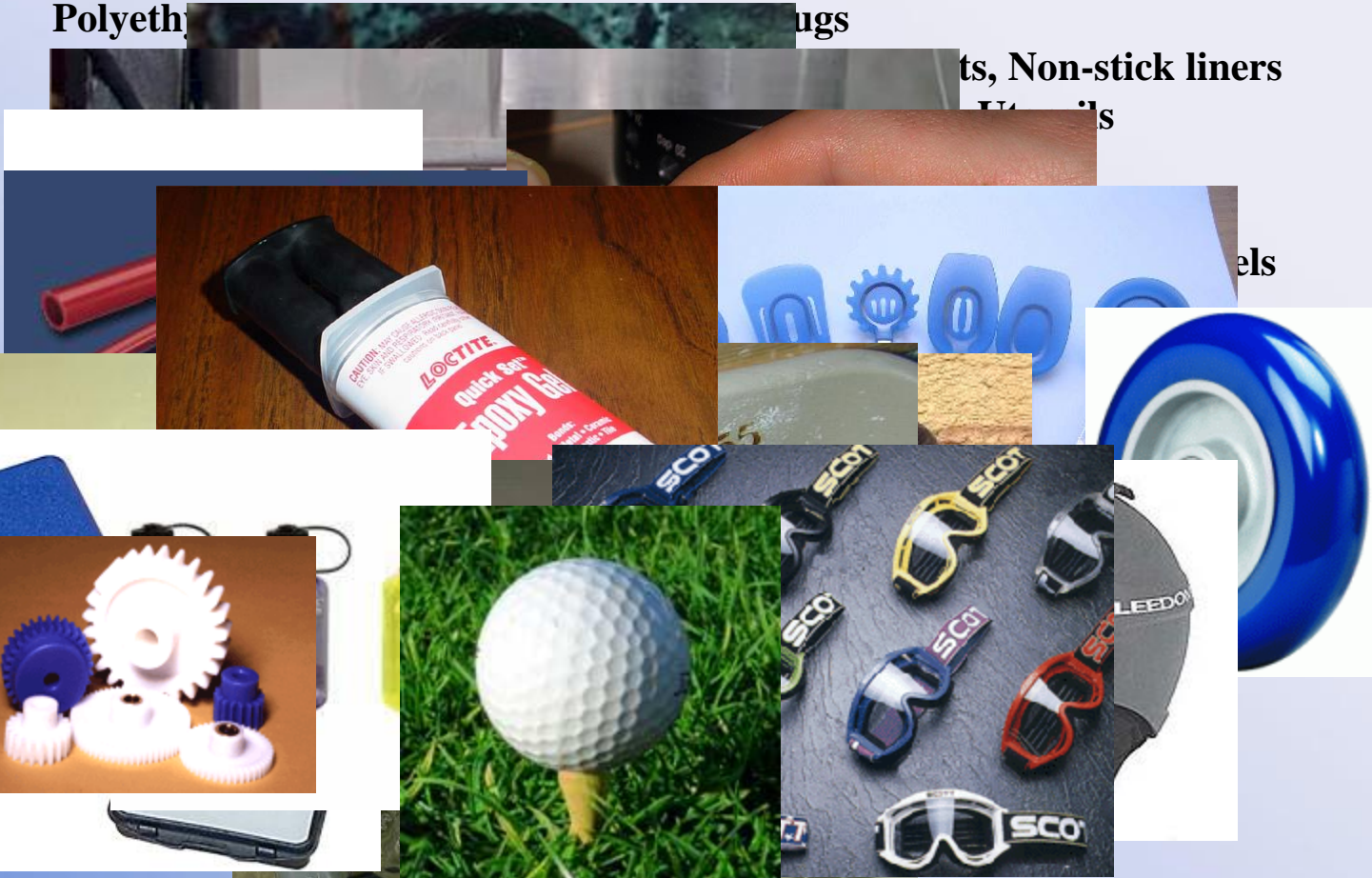
Electrical equipment

1910



Ιστορία των Πολυμερών

Ημερομ.	Υλικό	Χρήση
1942	Polyester	Clothing, Boat hulls
1942	Polyethylene	Plastic bags
1943	Teflon	Pots, Non-stick liners
1943	Acrylics	Paints
1947	Polycarbonate	Light bulbs
1948	Styrene	Styrofoam
1954	Polypropylene	Plastic bottles
1956	Polystyrene	Styrofoam
1957	Acrylics	Paints
1957	Polyethylene	Plastic bottles
1959	Polyethylene	Plastic bottles
1959	Polyethylene	Plastic bottles

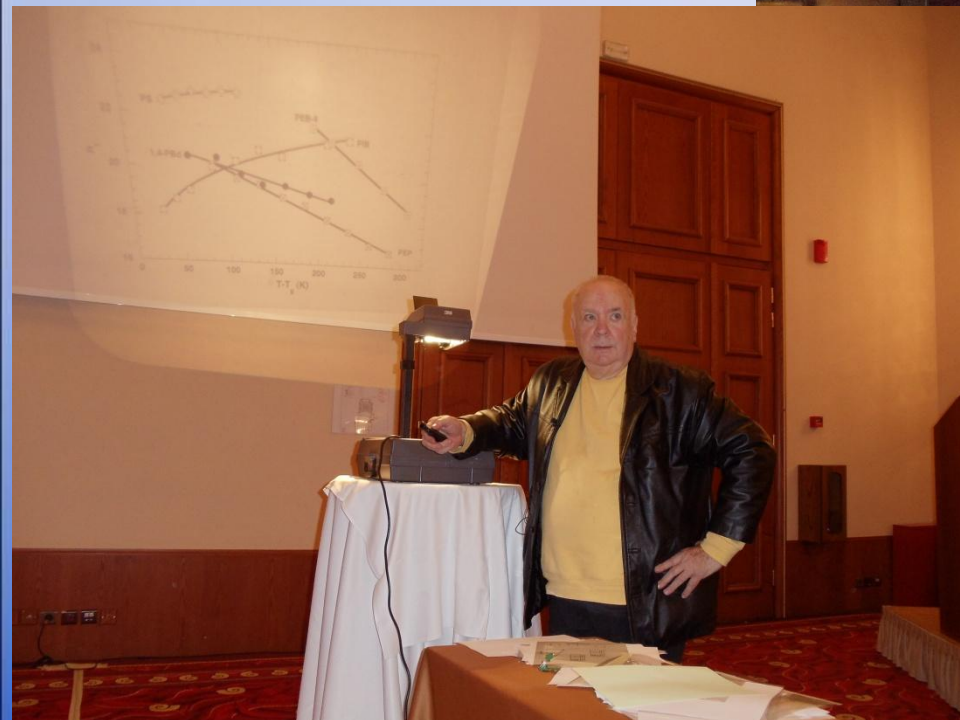


Χημεία Πολυμερών

*Έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών και της
αρχιτεκτονικής των πολυμερών*

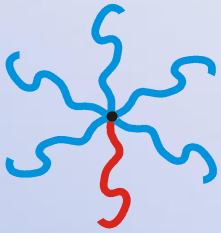
Σύνθεση πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών

L.J. Fetters

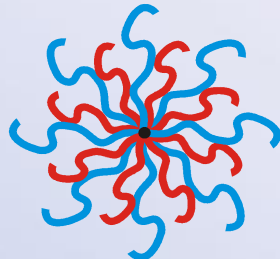


J. Roovers

Πολύπλοκες αρχιτεκτονικές



Ab_n (n: 2,3,5,7,11,17)

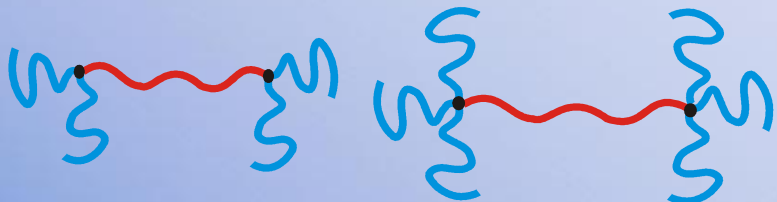


A_nB_n (n: 2,4,6,8,16)

Non-Linear Block Copolymers



Non-Linear Block Terpolymers



α,ω -Branched Block Copolymers



Exact Graft

Double Graft

Comb and Graft Copolymers

✓ Ανιοντικός πολυμερισμός

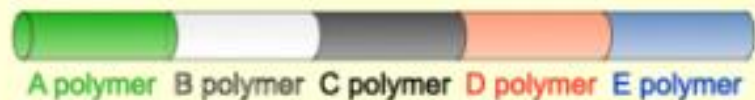
Monomers

S, Is, Bd, MMA, EO, 2VP, D₃, Isocyanates

Multicomponent Multiblock Copolymers

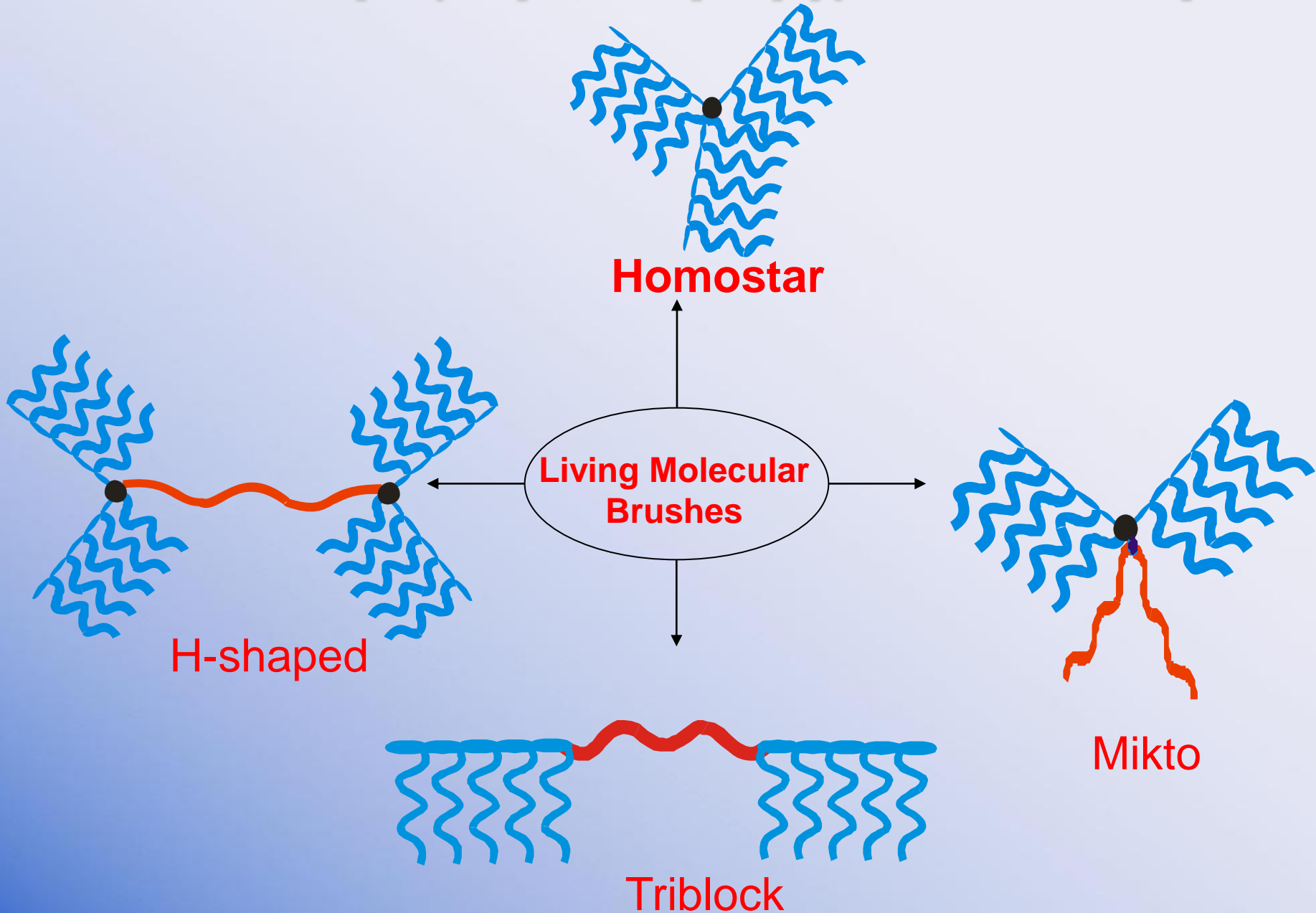


A polymer A polymer A polymer A polymer

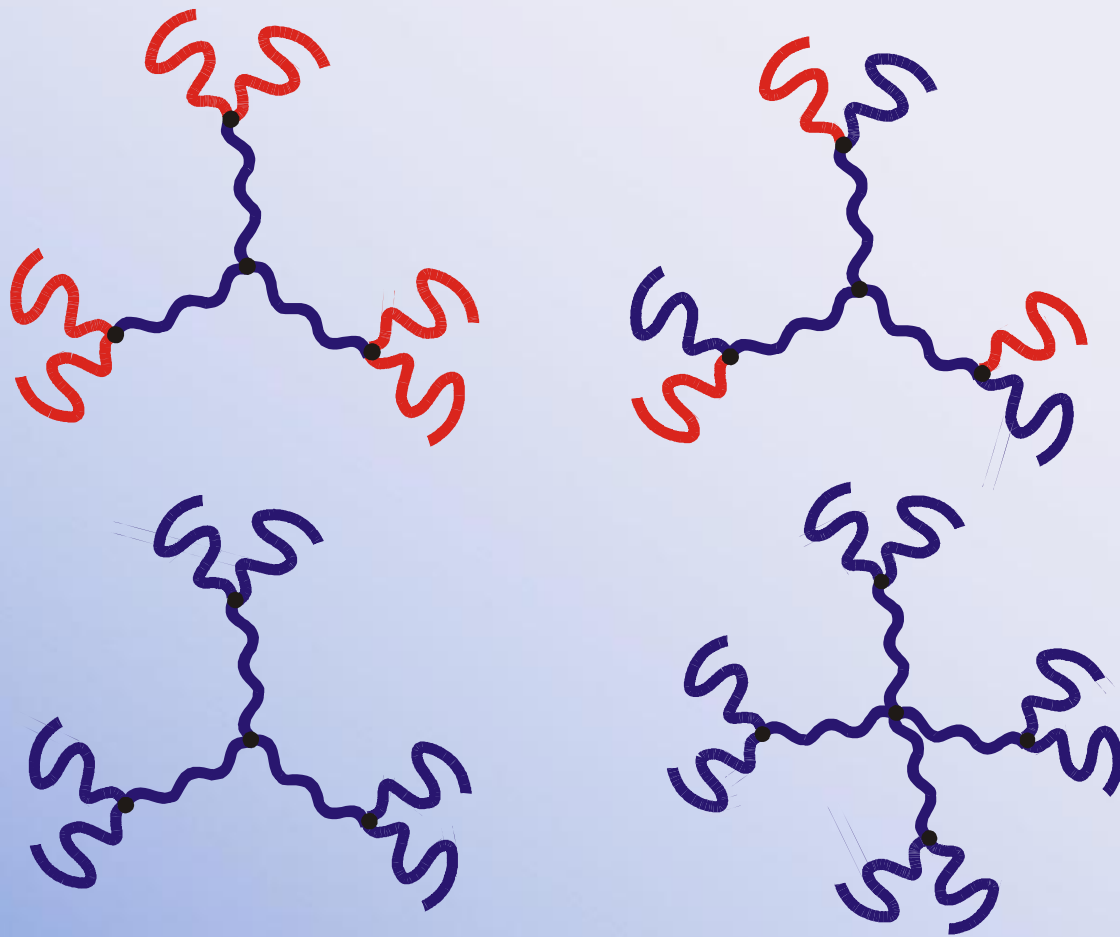


A polymer B polymer C polymer D polymer E polymer

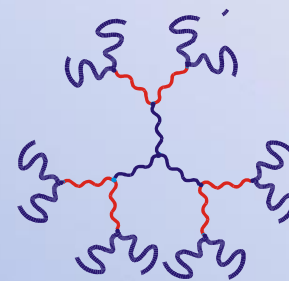
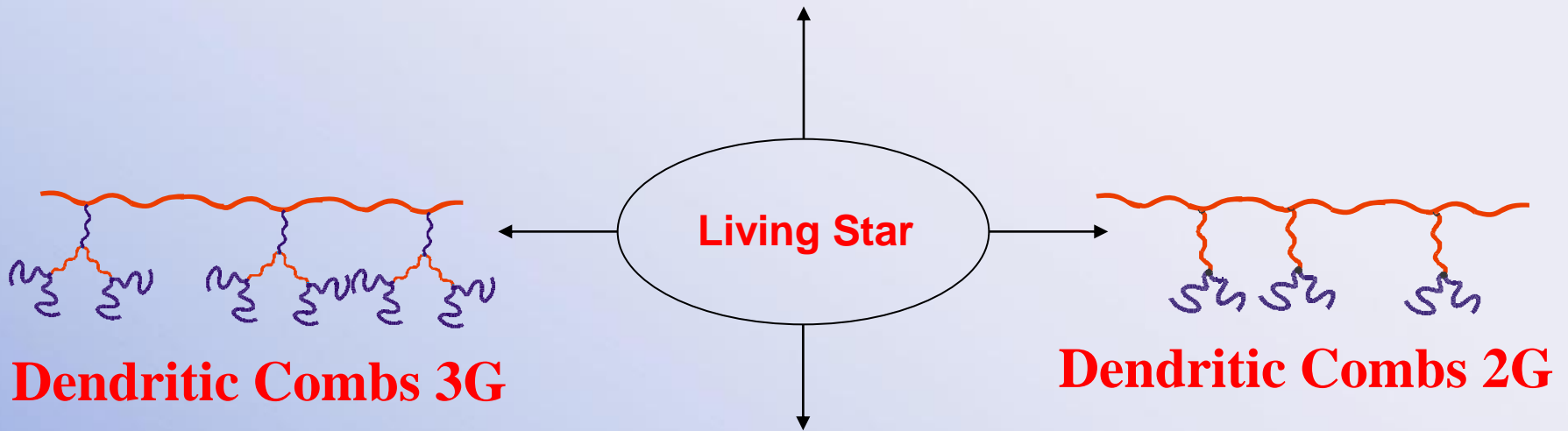
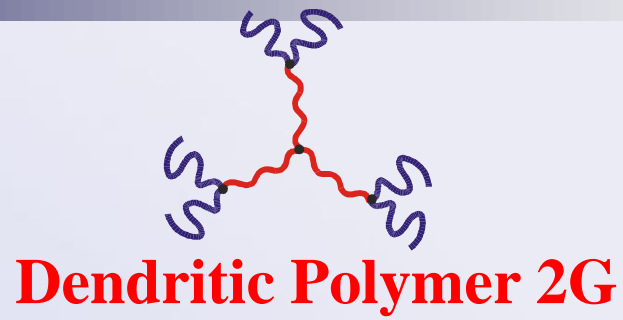
Μακρομοριακή αρχιτεκτονική



Δενδριτικά πολυμερή

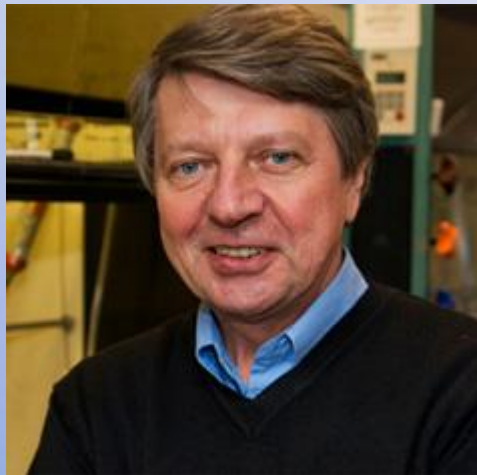


~~~~~ : PI  
~~~~~ : PS



Dendritic Polymer 3G

Σύνθεση πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών



K. Matyjaszewski

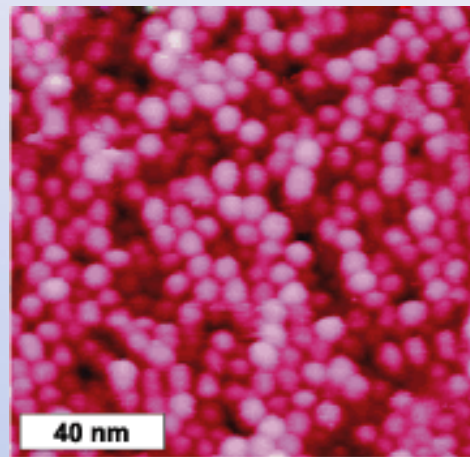
V. Percec

M. Georges

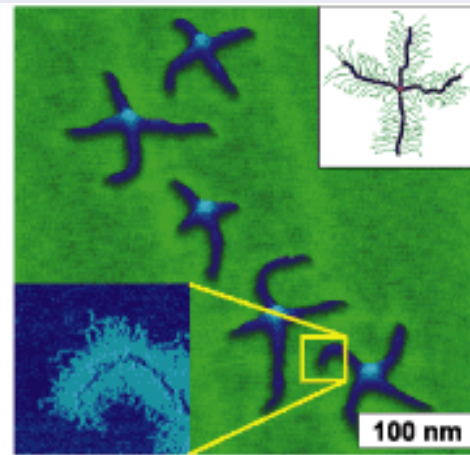
E. Rizzardo

Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός

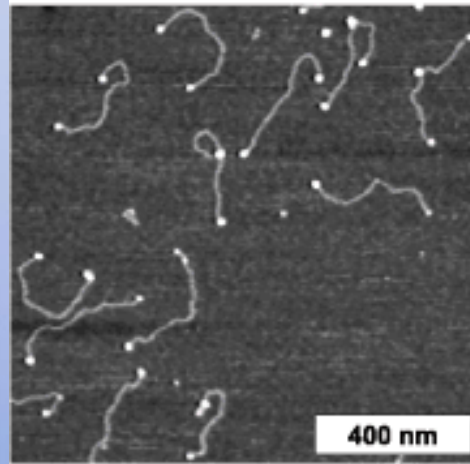
Μοριακές Βούρτσες



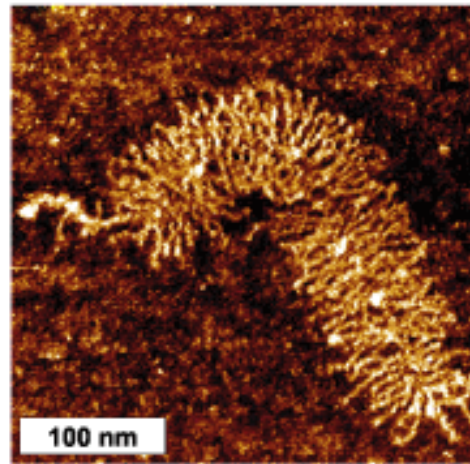
(a)



(b)



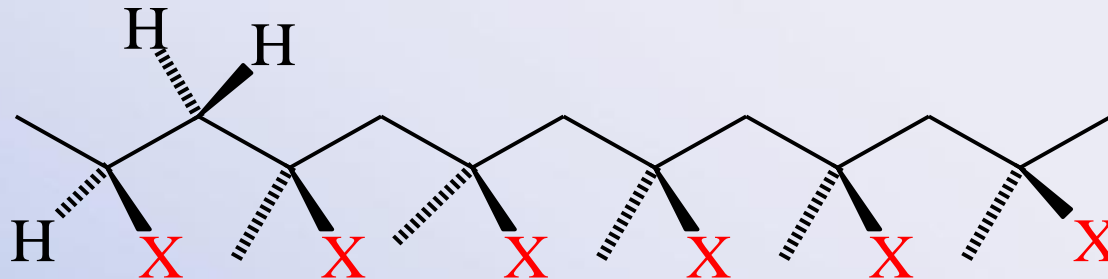
(c)



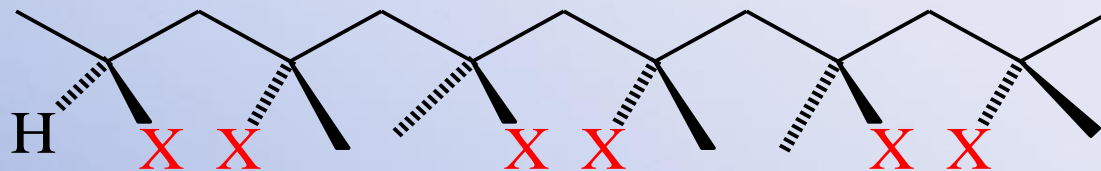
(d)

Εικόνες AFM από βούρτσες PS και poly(*n*-butyl acrylate) σε mica

Απεικόνιση δομικών μονάδων



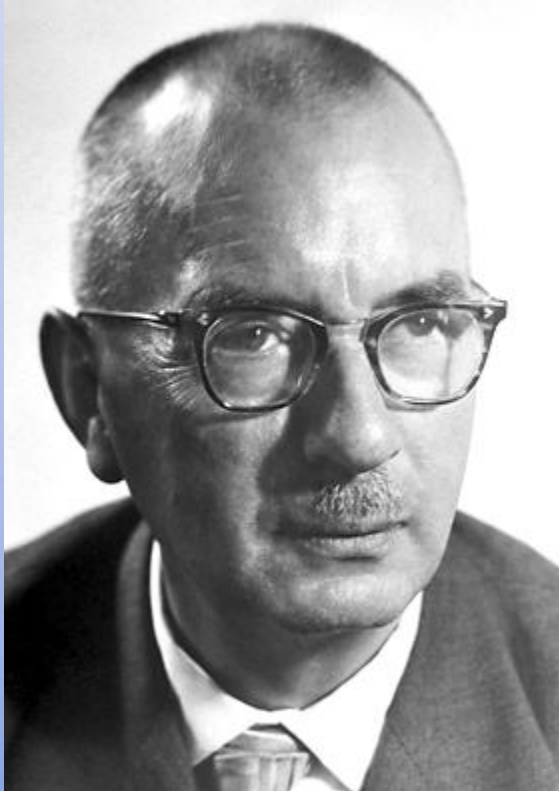
Ισοτακτική απεικόνιση



Συνδιοτακτική απεικόνιση

Έλεγχος της στερεοχημείας των πολυμερών

Στερεοκανονικός Πολυμερισμός Καταλύτες Ziegler-Natta



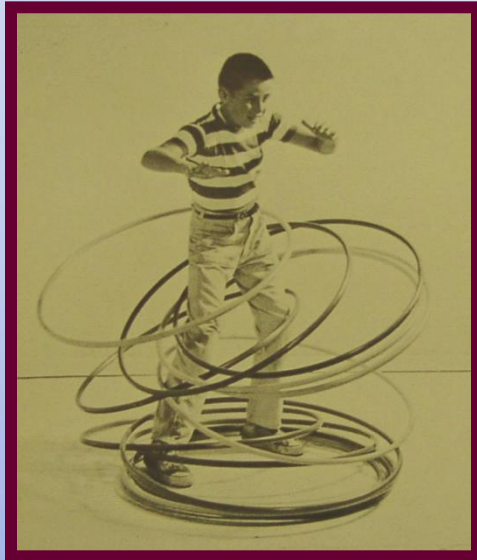
K. Ziegler



G. Natta

Συστήματα δύο συστατικών (ετερογενής κατάλυση) : $TiCl_4/AlEt_3$

Πολυαιθυλένιο και Πολυπροπυλένιο από καταλύτες Ziegler-Natta



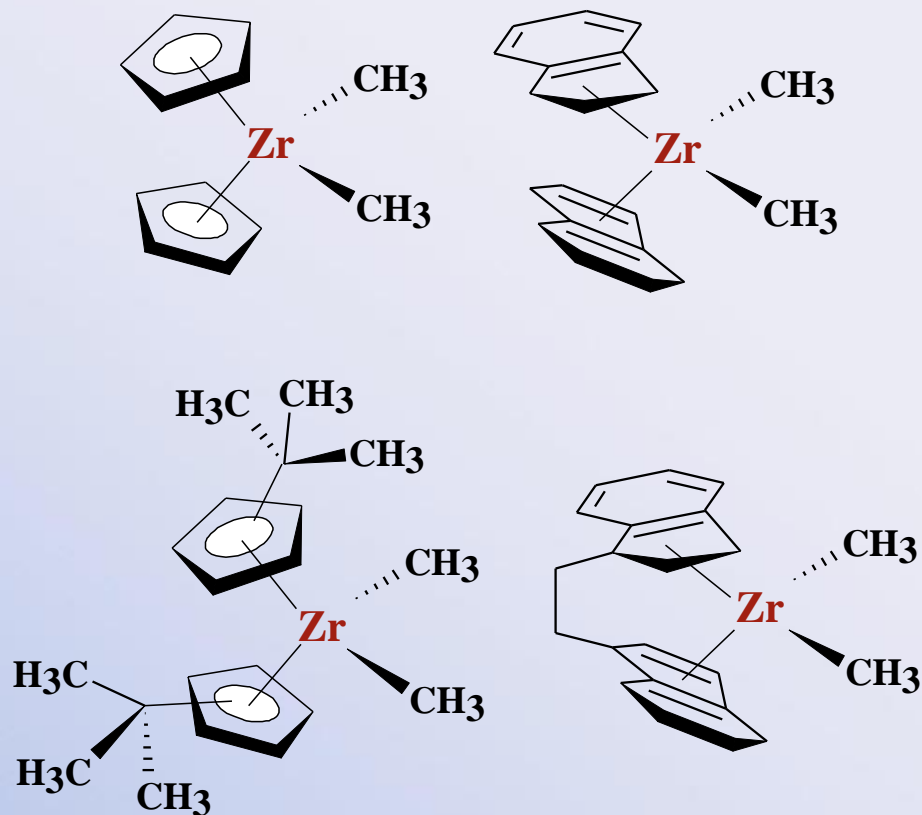
65.000 κιλά HDPE
χρησιμοποιούνταν το
1958 κάθε εβδομάδα για
την παραγωγή των
Hula Hoop



Μεταλλοκενικοί Καταλύτες



W. Kaminsky



Συγκαταλύτες

MAO

$B(C_6F_5)_3$

$[Me_2NHPPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

Σύνθεση πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών

Έλεγχος στον πολυμερισμό σύμπλεξης



R. Grubbs



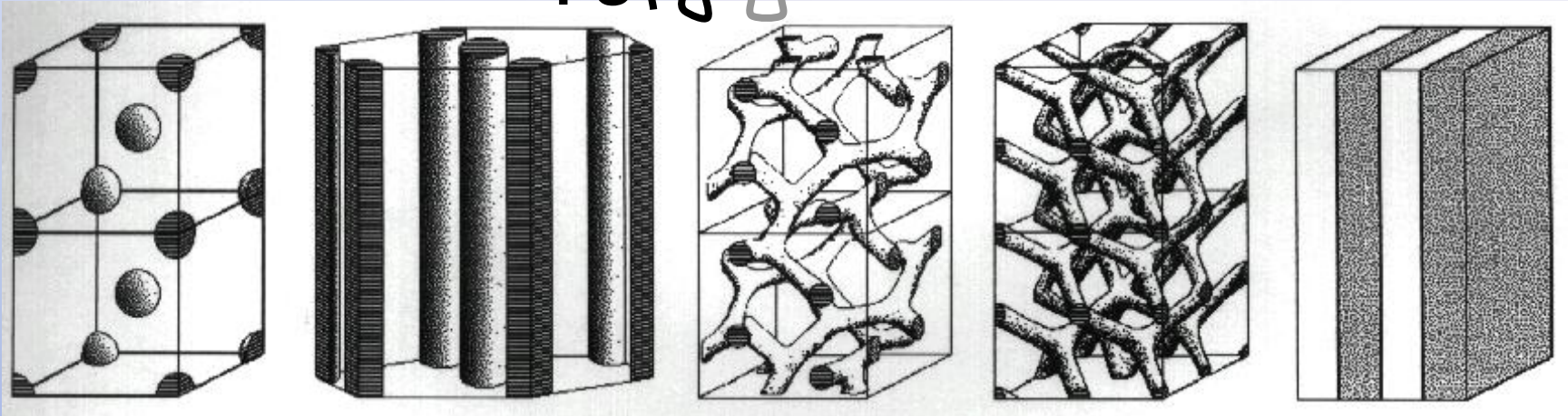
R. Schrock



G. Coates

Μικροφασικός διαχωρισμός κατά συστάδες συμπολυμερών

PS  PI 



Spheres
BCC

Cylinders
HC

Double
Gyroid

Double
Diamond

Lamellae



$(\varphi < 0.17)$



$(0.17 < \varphi < 0.28)$



$(0.28 < \varphi < 0.34)$



$(0.34 < \varphi < 0.62)$



Volume fraction (φ) of the
minority component

Σχεδιασμός και Σύνθεση Νανοπορωδών

Κεραμικών Υμενίων

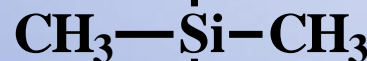
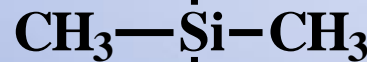
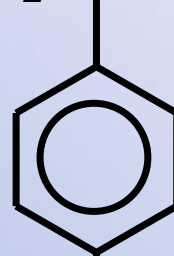
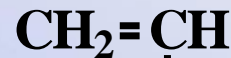


PI

P(PMDSS)

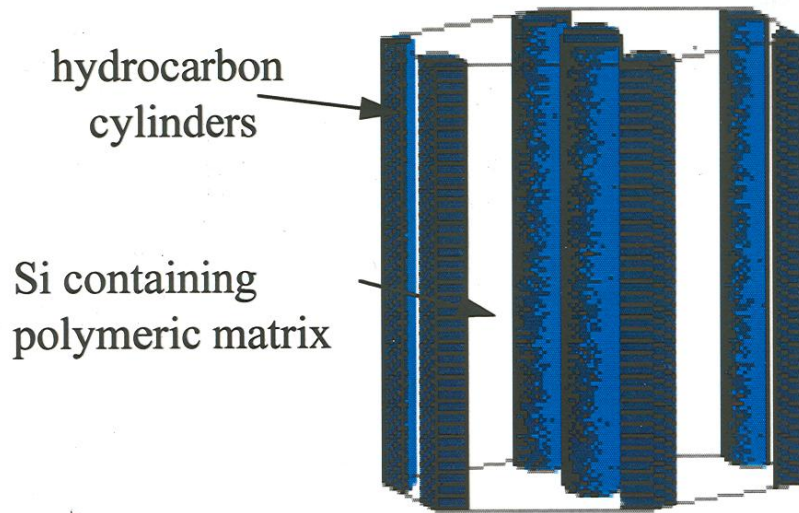
PI

P(PMDSS):

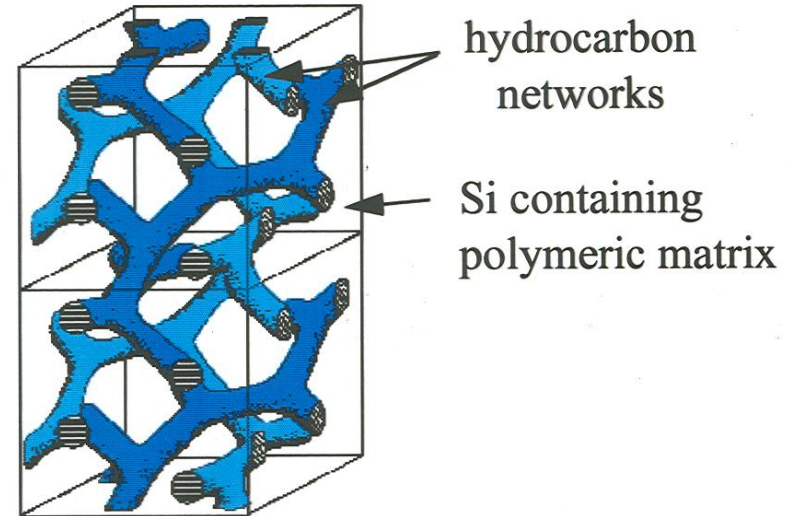


HIGH TEMPERATURE MEMBRANES

- **Concept** : Remove hydrocarbon polymer to form channels and convert silicon in Si containing matrix to SiOx.



Cylinders



Double Gyroid ($Ia\bar{3}d$)

- Advantages over existing polymeric membranes :
 - The ability to tailor pore size precisely.
 - Solvent resistant and stable at temperatures $> T_g$.

Poly[isoprene-b-(p-pentamethyldisilyl styrene)]

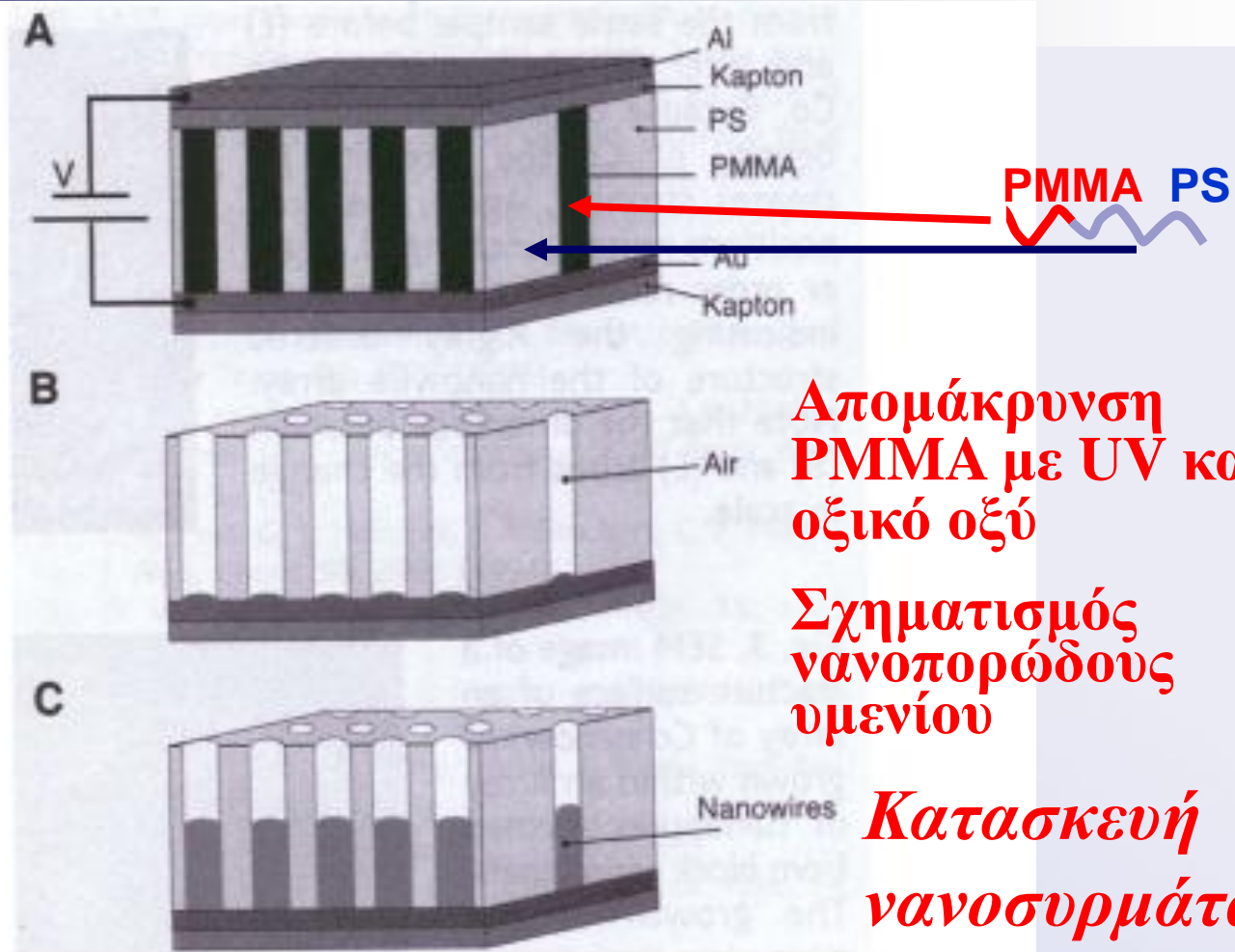
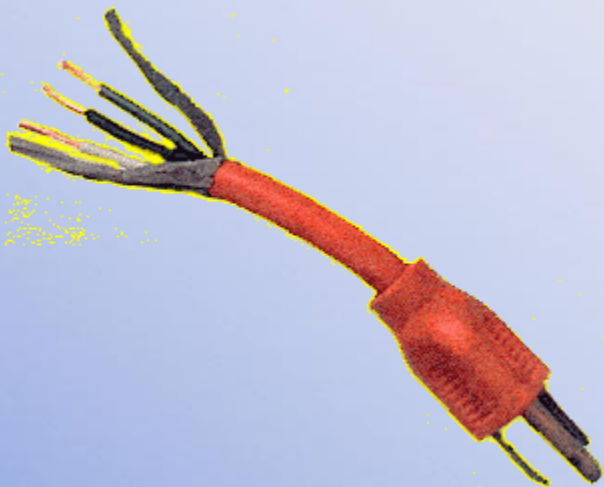


Figure 21.15. A schematic representation of high-density nanowire fabrication in a polymer matrix. (A) An asymmetric diblock copolymer annealed above the glass transition temperature of the copolymer between two electrodes under an applied electric field, forming a hexagonal array of cylinders oriented normal to the film surface. (B) After removal of the minor component, a nanoporous film is formed. (C) By electrodeposition, nanowires can be grown in the porous template, forming an array of nanowires in a polymer matrix.

Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μονωτές



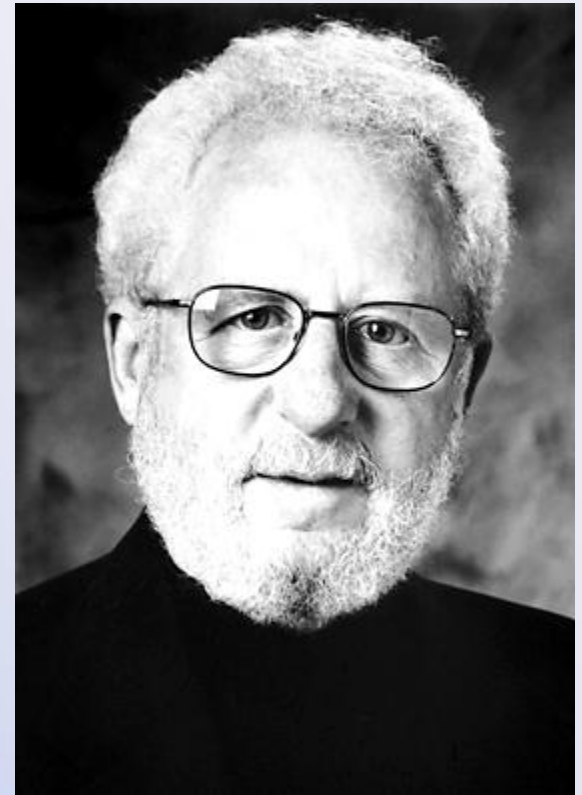
Αγώγιμα Πολυμερή



H. Shirakawa



A. Mac Diarmid

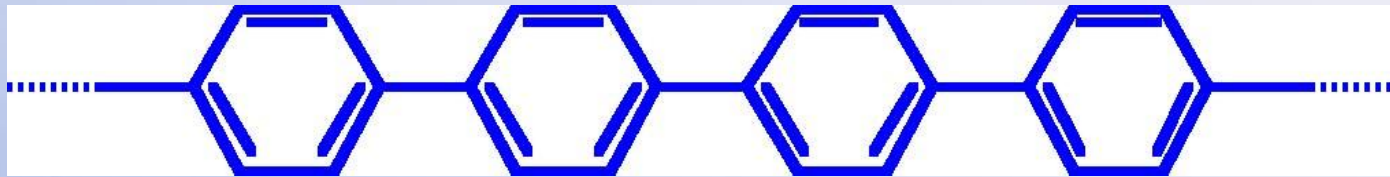


A. Heeger

Αγώγιμα Πολυμερή

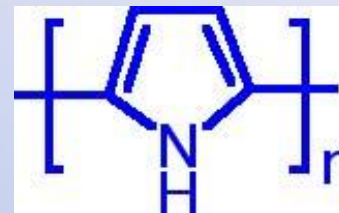


Polyacetylene

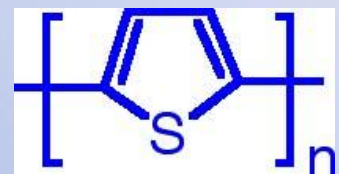


Poly(*p*-phenylene) (PPP)

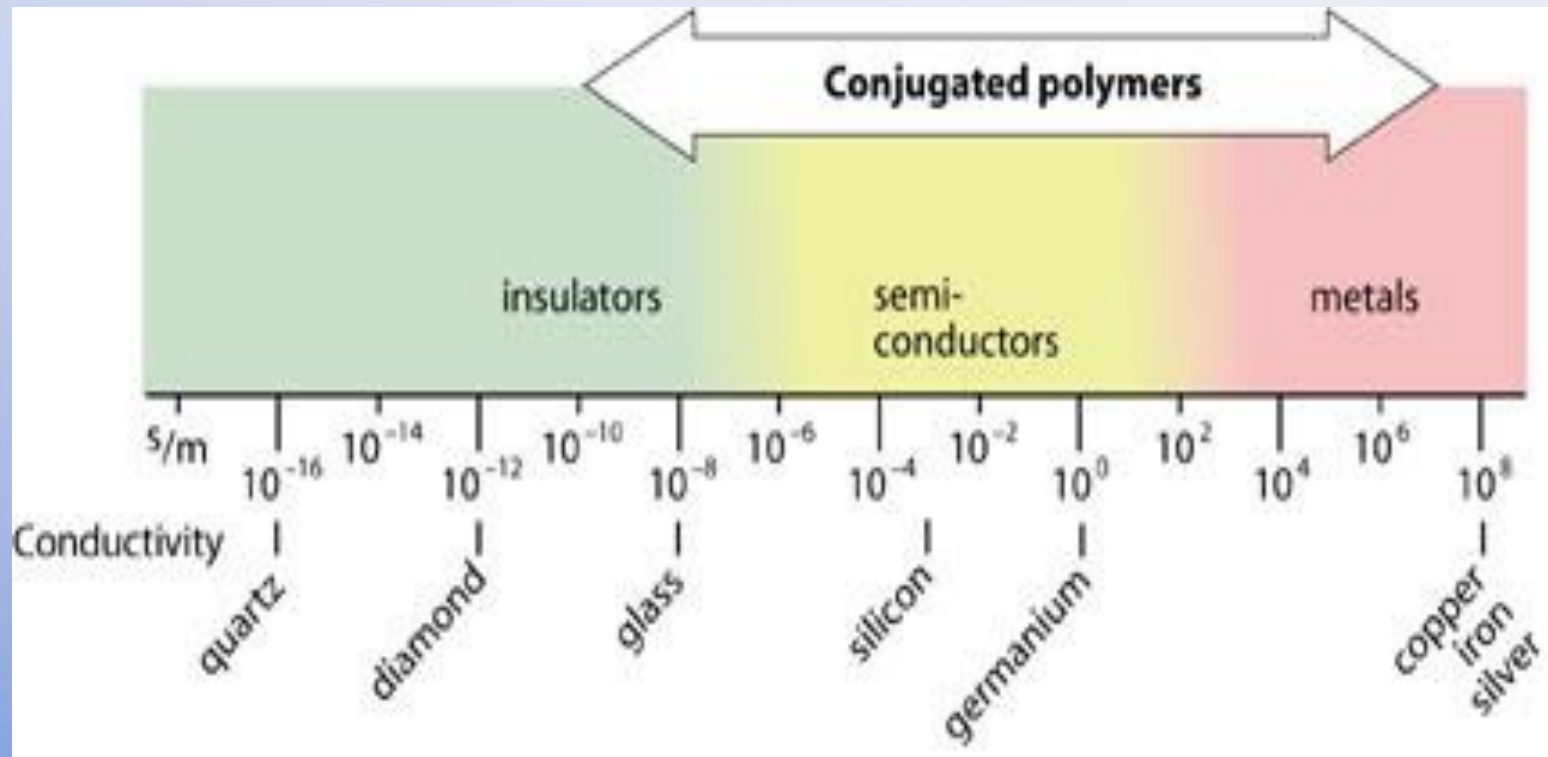
Polypyrrole



Polythiophene

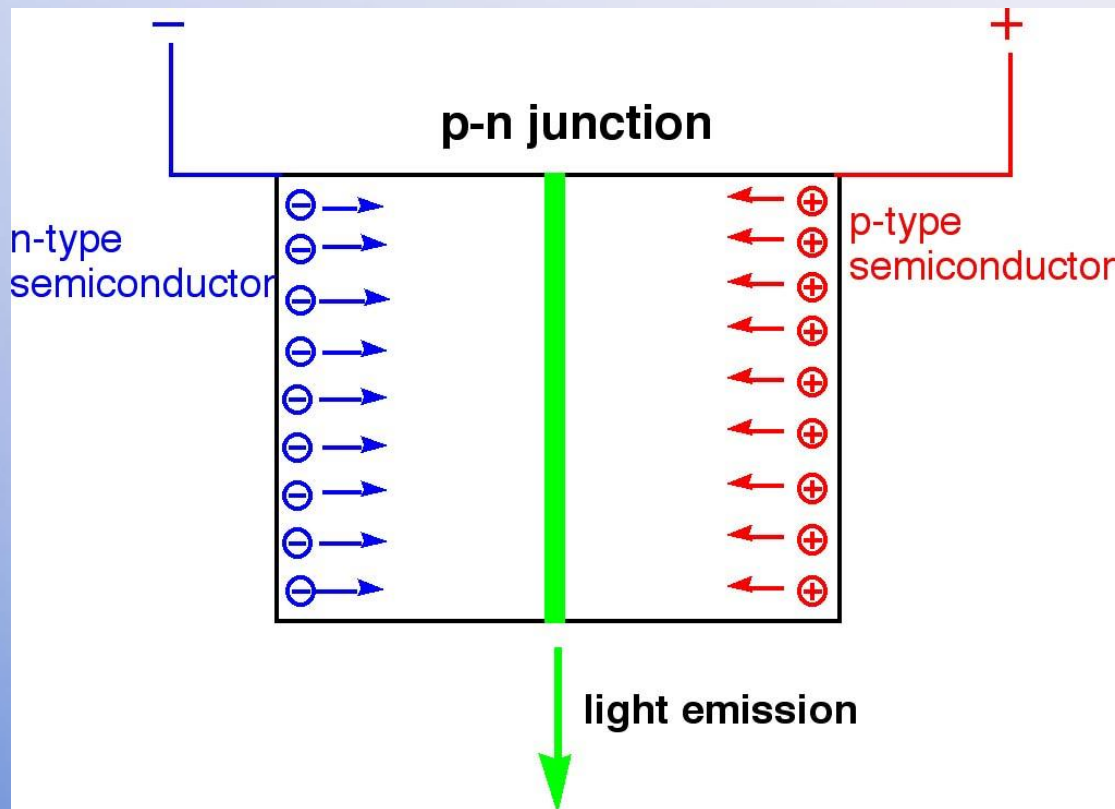


Αγωγή Πολυμερή



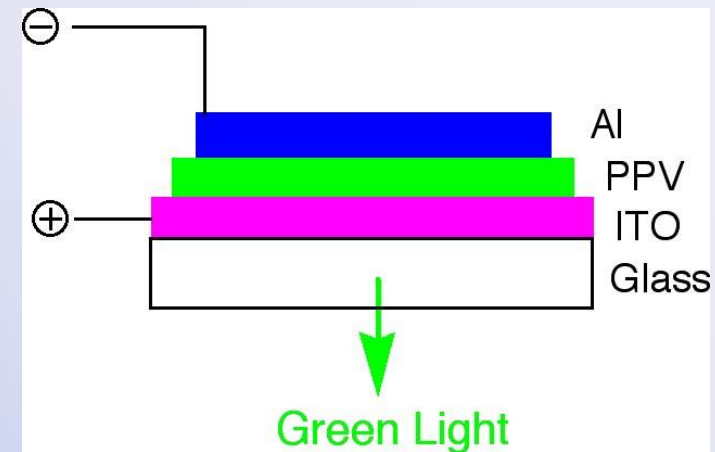
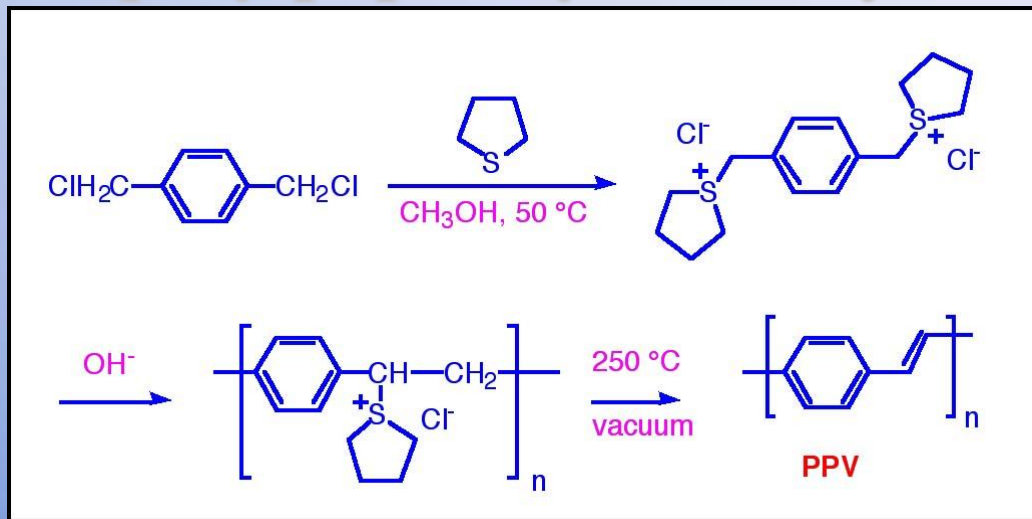
Διόδοι εκπομπής φωτός, LEDs

- Από το συνδυασμό ηλεκτρονίων και οπών σε ημιαγωγούς εκπέμπεται φως.



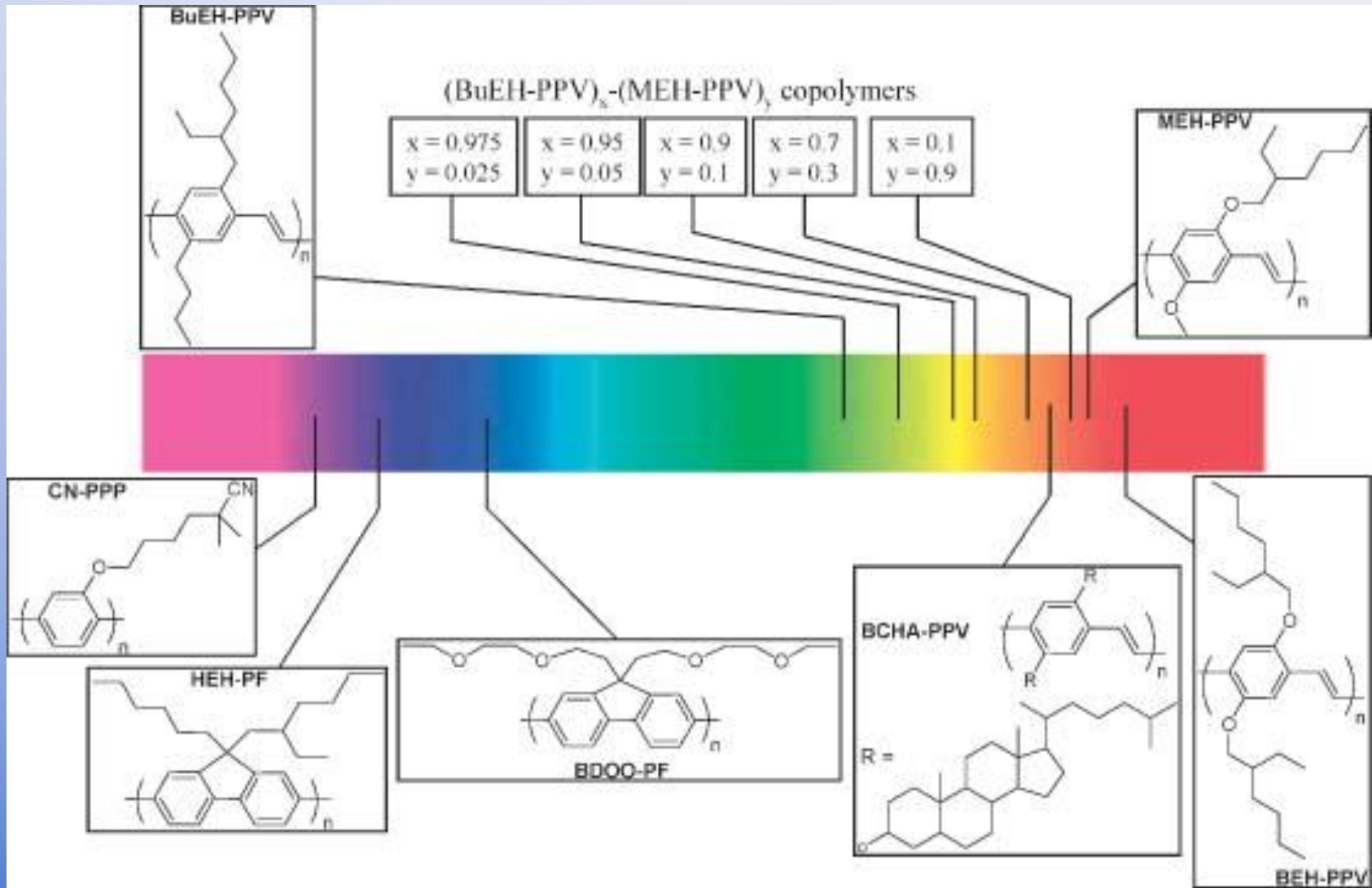
LEDs από πολυμερή

- Πρώτη αναφορά το 1990 (*Nature* 1990, 347, 539)
- poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV)



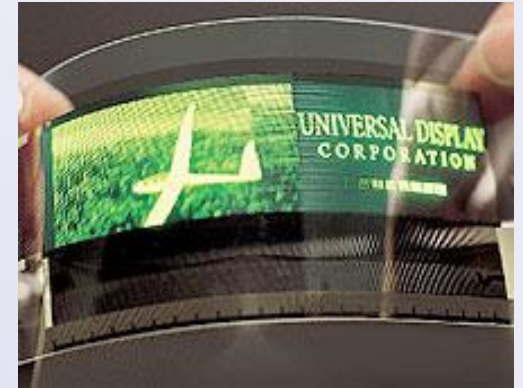
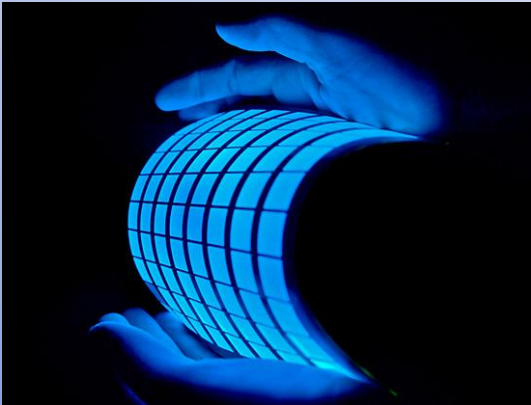
ITO: Indium-tin-oxide
-A transparent electrical conductor

Πολυμερή που εκπέμπουν φως



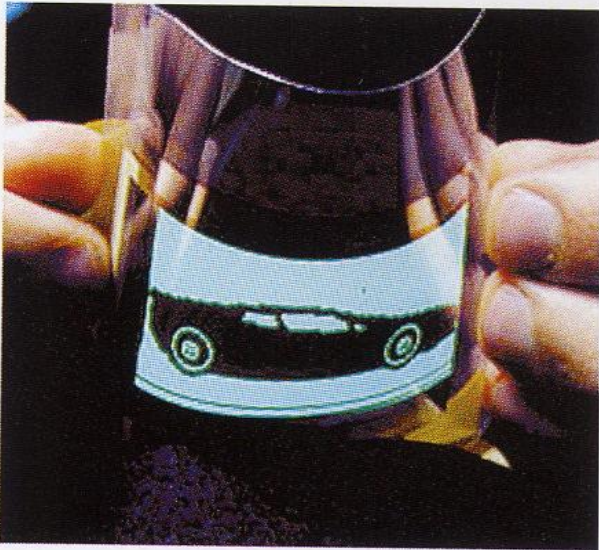
Οθόνες με Οργανικές Διόδους Εκπομπής Φωτός (OLEDs)

- Εύκαμπτες, ελαφριές οθόνες μεγάλης επιφάνειας
- Υψηλή φωτεινότητα
- Εξαιρετική ποιότητα χρώματος
- Μεγάλες γωνίες θέασης



FOLEDs: Εύκαμπτες OLEDs

Κατασκευάζονται πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα, όπως πλαστικά πχ PET ή πολύ λεπτά μεταλλικά φύλλα, οπότε μπορούν να είναι εντελώς εύκαμπτες και ιδιαίτερα λεπτές.



Αποτελούν τις λεπτότερες και ελαφρύτερες οθόνες, ενώ όταν η τεχνολογία τους είναι αρκετά ώριμη το κόστος τους αναμένεται να είναι ιδιαίτερα χαμηλό.





Biodegradable suture



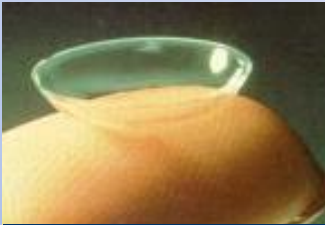
Intraocular Lens



Wound dressing

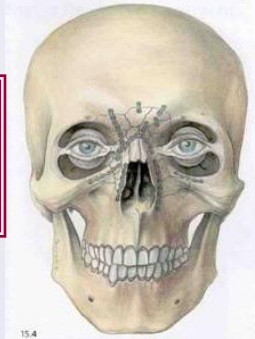


Vascular grafts

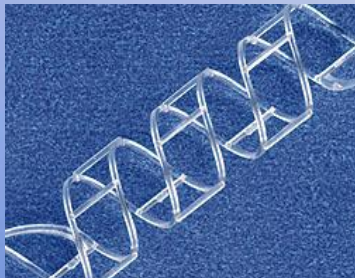


Contact Lens

Πολυμερή στην Ιατρική



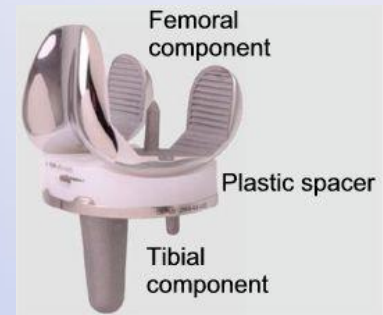
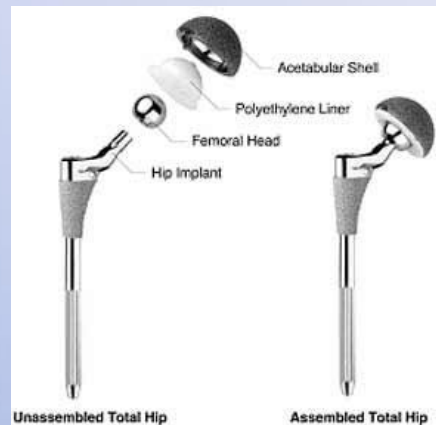
bone plates



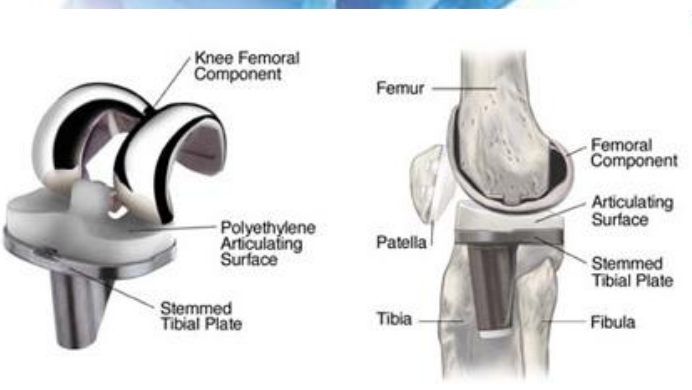
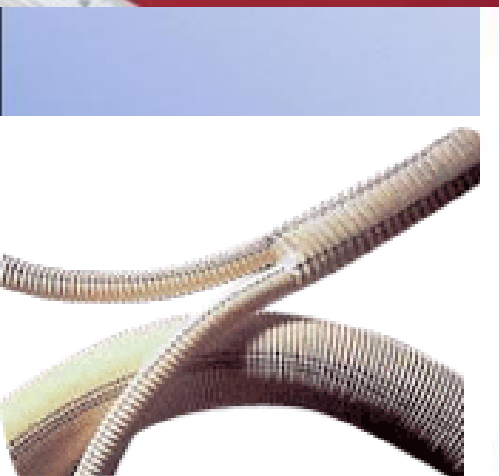
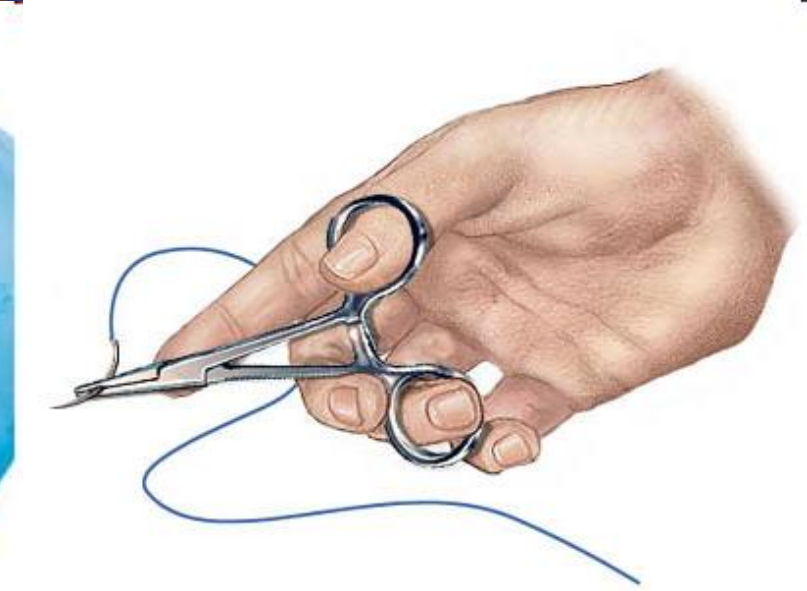
Biodegradable stent



Nose implants

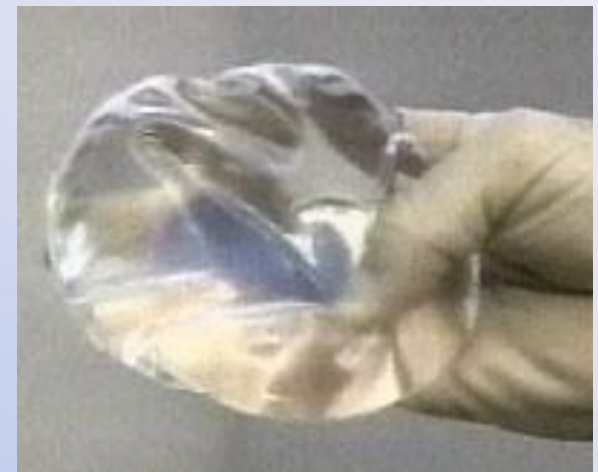


knee & hip replacement



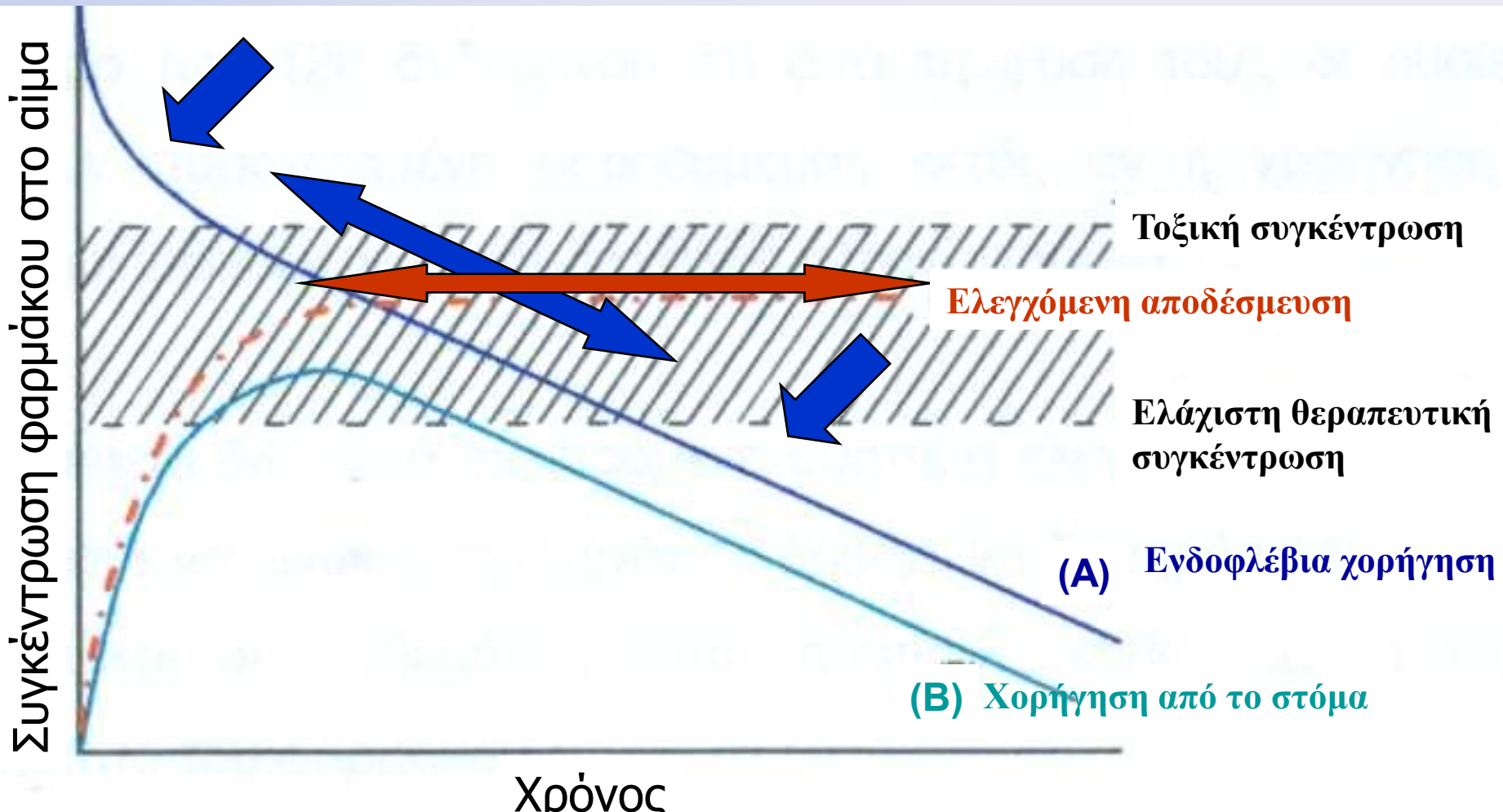
Πολυμερή στην Ιατρική

- **Polyamides/Nylons**
- **UHMWPE**
- **PLA/PGA**
- **Poly(dimethyl siloxane)**
- **Poly(ether urethanes)**
- **PVC**
- **PEEK**



Ελεγχόμενη Αποδέσμευση Φαρμάκων

Ενσωμάτωση δραστικών ουσιών σε κατάλληλους φορείς, απ' όπου αυτές απελευθερώνονται στον οργανισμό με τον επιθυμητό ρυθμό.



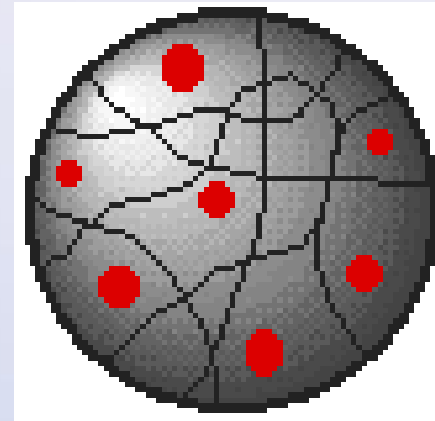
Σταδιακή απελευθέρωση φαρμάκων

■ Τα πολυμερή πρέπει να είναι:

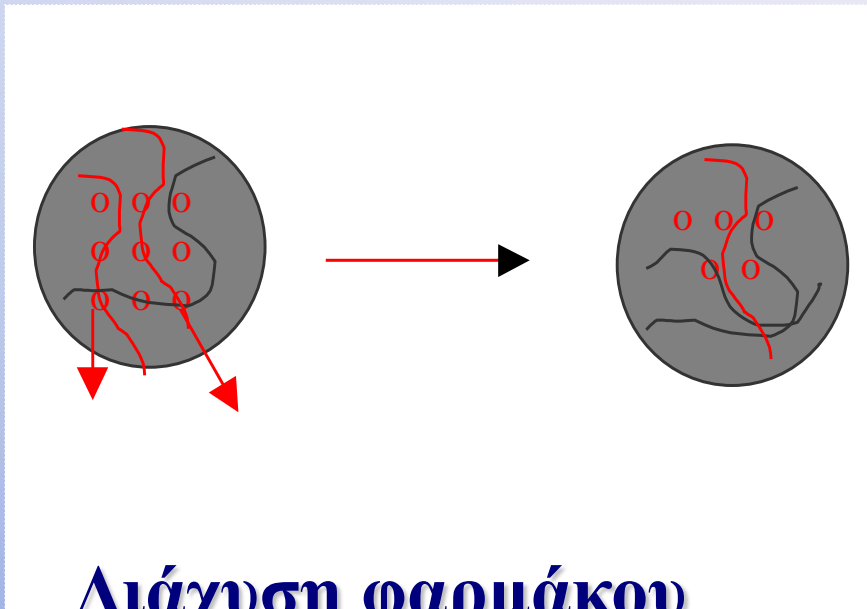
- Βιοαποικοδομήσιμα
- Βιοσυμβατά
- Μη τοξικά

■ Παραδείγματα:

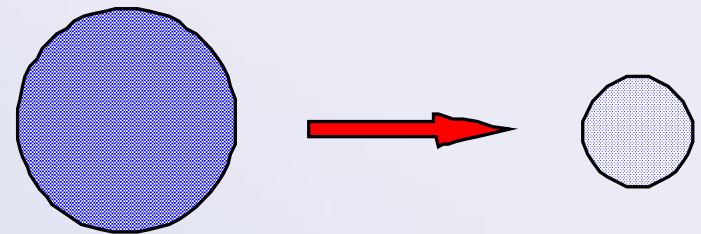
- Polylactides/glycolides
- Polyamides
- Polyphosphoesters
- Poly(ethylene oxide)



Σταδιακή απελευθέρωση φαρμάκων



Διάχυση φαρμάκου



**Αποικοδόμηση
πολυμερούς
(υδρόλυση, ένζυμα)**

ΜΙΚΚΥΛΙΩΣΗ ΑΜΦΙΦΙΛΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η μορφολογία των υπερμοριακών δομών σε υδατικό διάλυμα επηρεάζεται κυρίως από:

ΑΜΦΙΦΙΛΟ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΟ

1. Την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς

2. Τη σχετική αναλογία του μήκους της υδρόφιλης προς την υδρόφοβη συστάδα

3. Τη σχετική διαλυτότητα των συστάδων

4. Τη χημική φύση των συστάδων

5. Το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς

6. Τη συγκέντρωση του συμπολυμερούς

7. Το πρωτόκολλο παρασκευής του δείγματος

υδρόφοβη
συστάδα

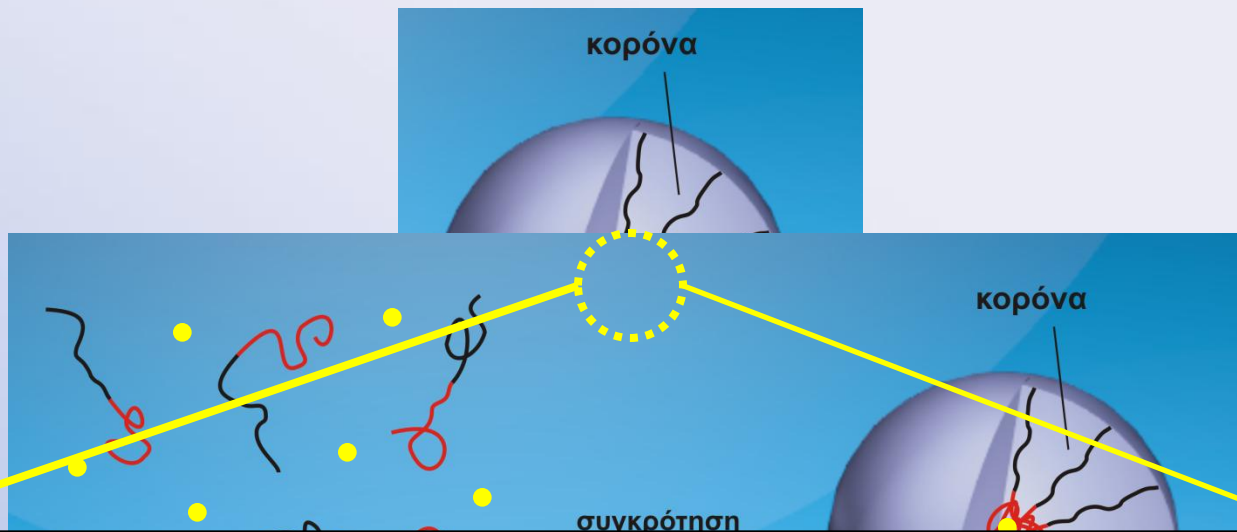
υδρόφιλη
συστάδα



Αυτοοργανώνεται αυθόρμητα
σχηματίζοντας συσσωματώματα

Αποτρέπει την καθίζηση
των συσσωματωμάτων

ΕΓΚΛΩΒΙΣΜΟΣ ΦΑΡΜΑΚΩΝ



Φαρμακευτικές ουσίες
με μηδαμινή ή μικρή διαλυτότητα στο νερό (αίμα)
διαλυτοποιούνται από τον υδρόφοβο πυρήνα

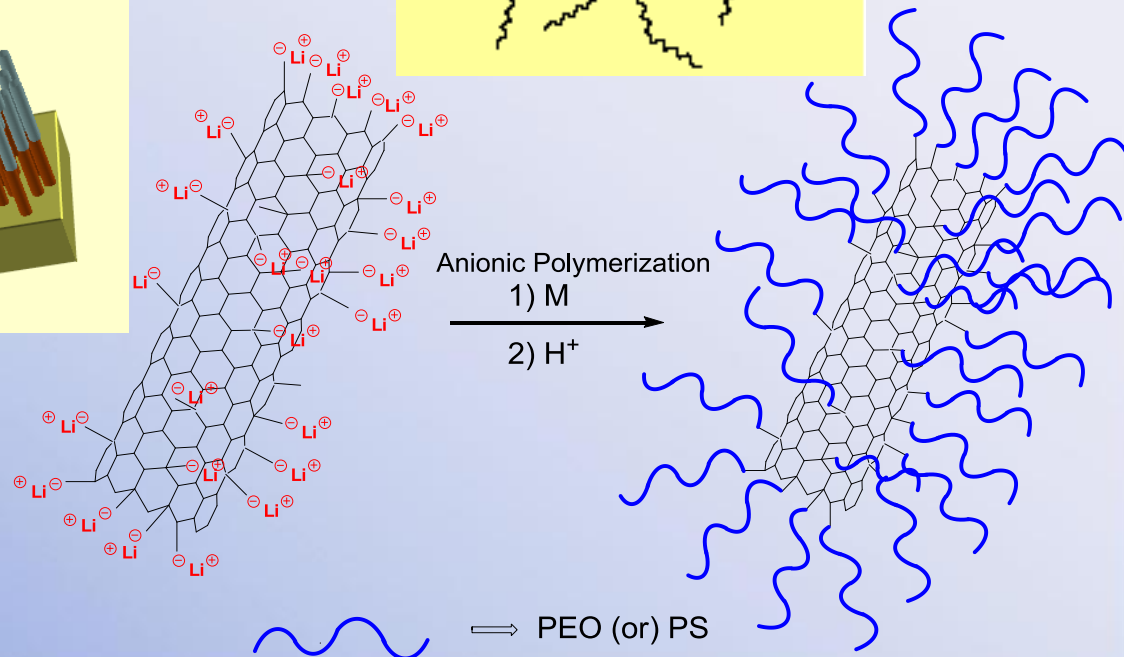
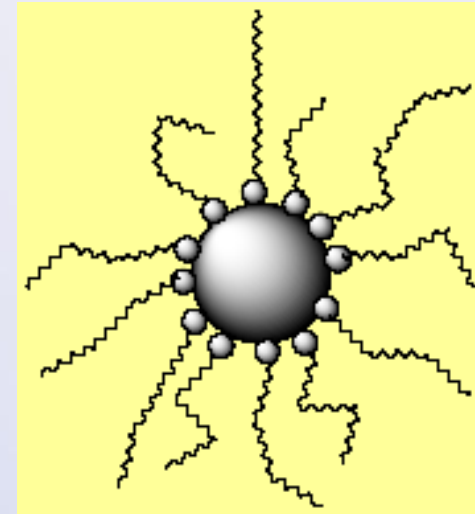
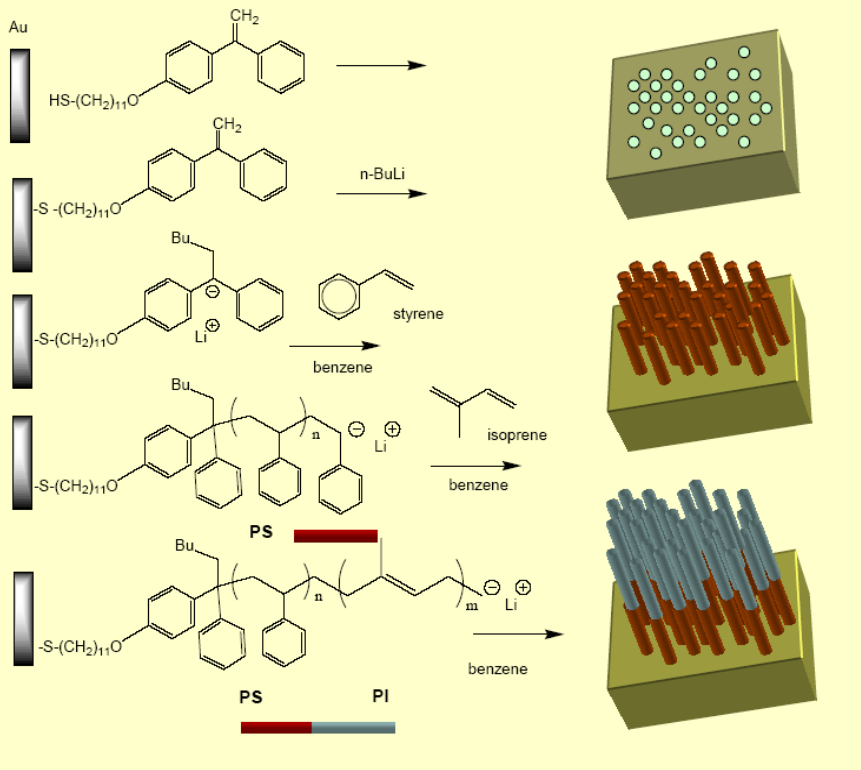


“Αυξάνεται” η διαλυτότητα τους στο υδατικό μέσο (αίμα)



Δυνατότητα απεγκλωβισμού τους με τρόπο προκαθορισμένο
και ελεγχόμενο από τον πολυμερικό φορέα

Φυσικός και χημικός εμβολιασμός πολυμερών πάνω σε επιφάνειες

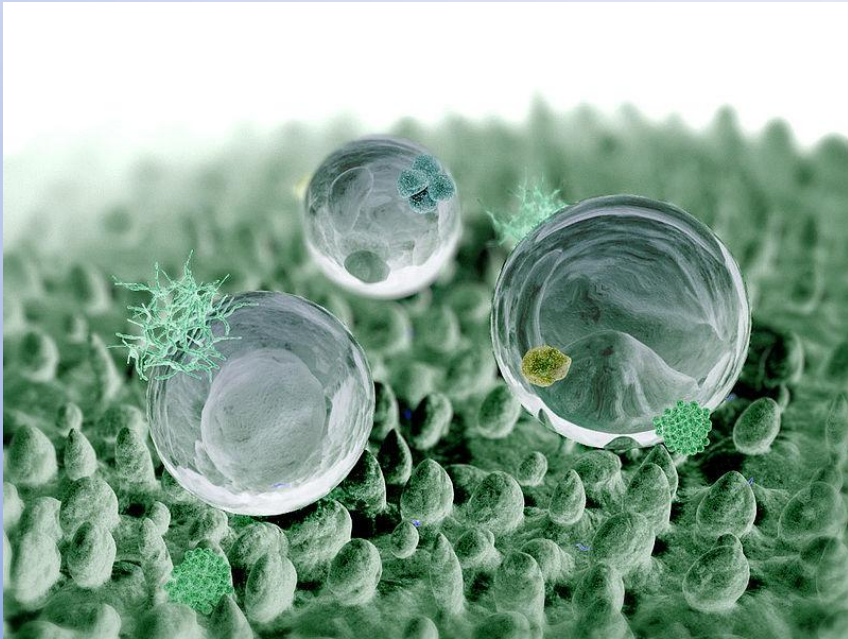


Αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες

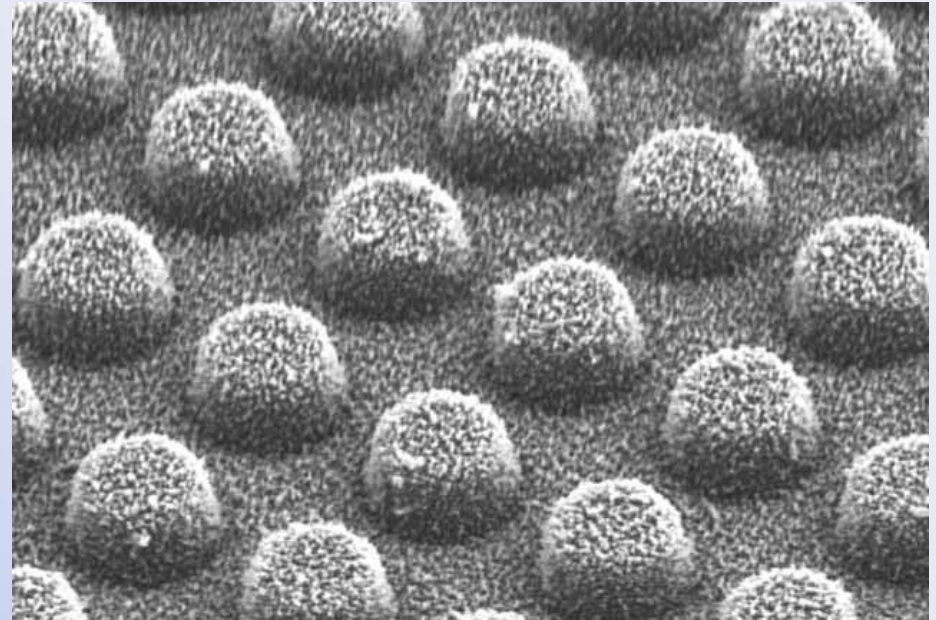


- Χρησιμοποιώντας υπερ-υδρόφοβα υλικά, είναι δυνατό να κατασκευαστούν αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες.
- Το νερό απωθείται από την επιφάνεια και παρασύρει τις ακαθαρσίες.

Φαινόμενο του λωτού

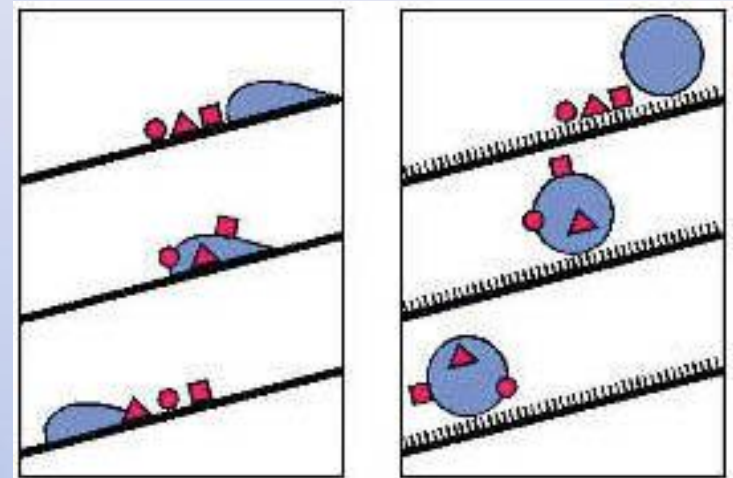
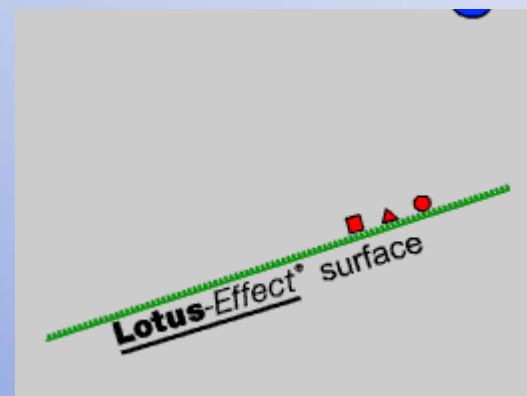
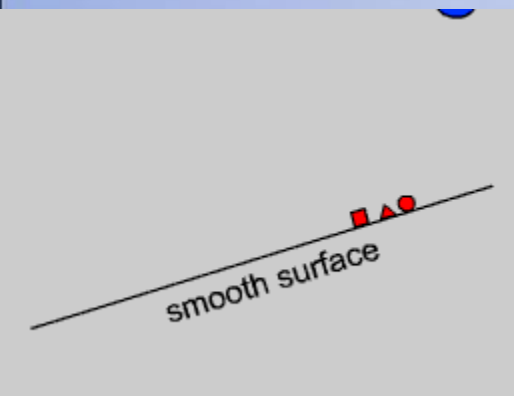
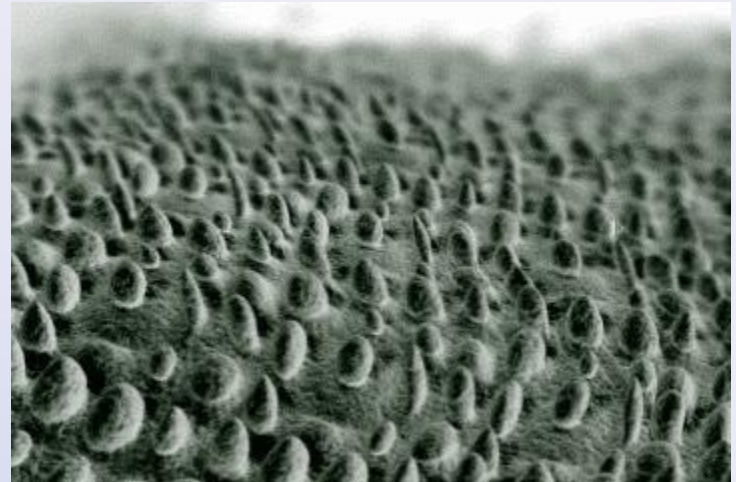


Φύλλο λωτού



**Επιφάνεια καλυμμένη με
υδρόφοβο πολυμερές**

Φαινόμενο του λωτού

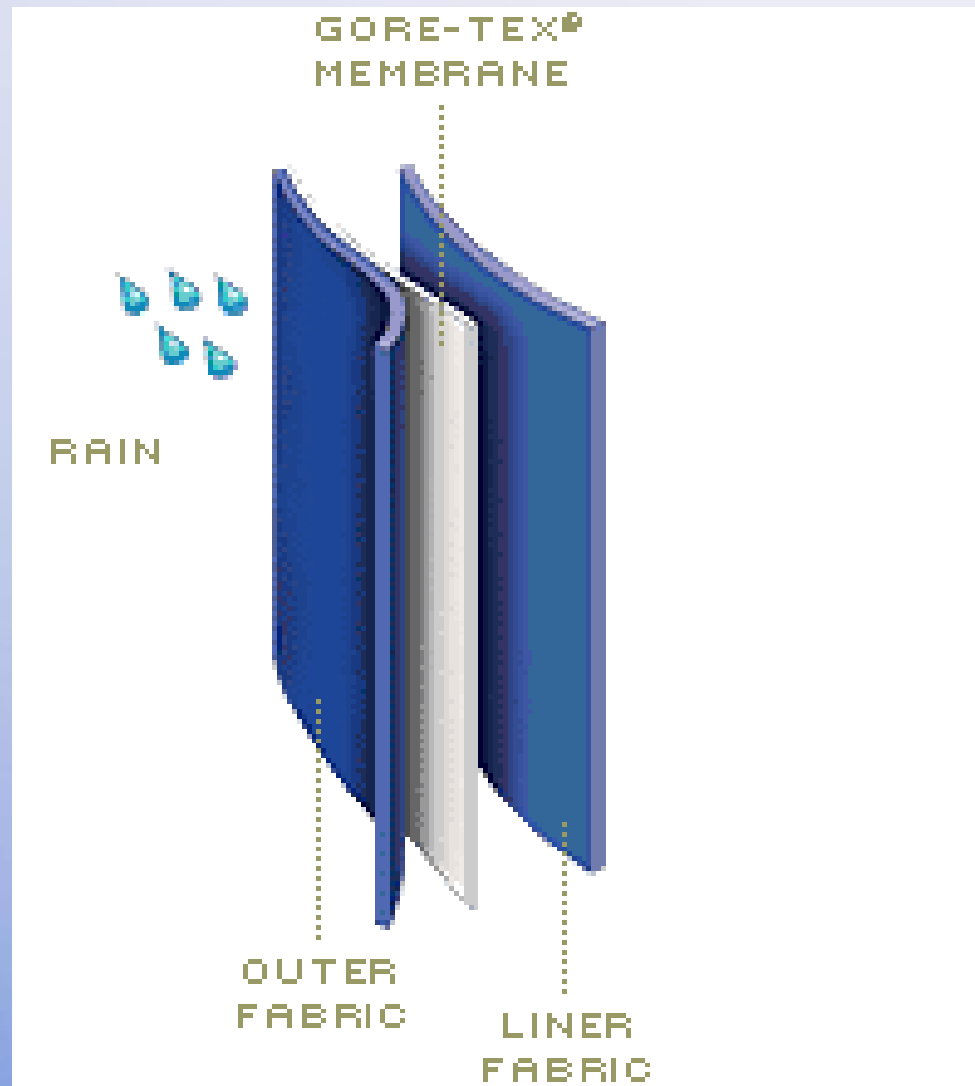


Αδιάβροχα υφάσματα

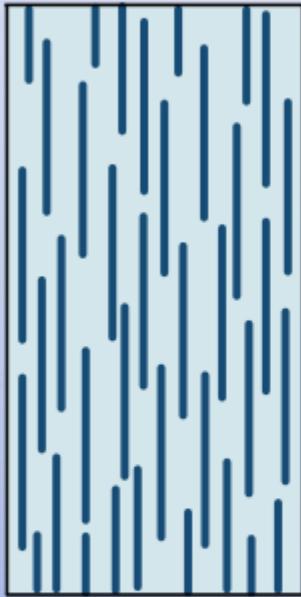


- Goretex®
- μικροπορώδες PTFE (1969 Bob Gore)
 - ~ 1.4 δισεκατ. μικροπόροι ανά cm^2 .
 - Κάθε πόρος είναι περίπου 700x μεγαλύτερος από ένα μόριο νερού
 - Η σταγόνα του νερού είναι 20.000x μεγαλύτερη από έναν πόρο

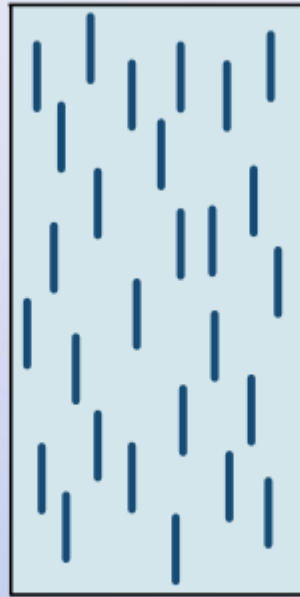
Goretex



Σύνθετα Υλικά



(a)



(b)



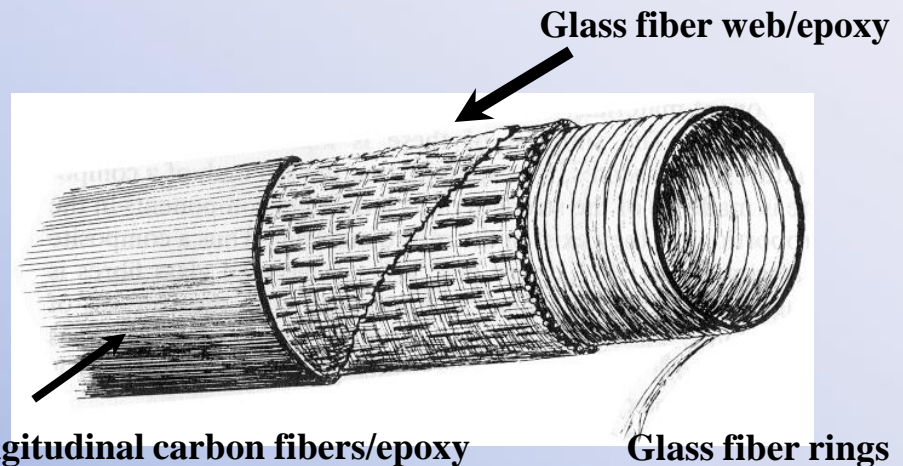
(c)

**Πολυμερική μήτρα ενισχυμένη με ίνες υλικού
με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας**

Σύνθετα Υλικά

Βελτίωση

- Μηχανικών ιδιοτήτων
- Ηλεκτρικών ιδιοτήτων
- Θερμικών ιδιοτήτων



Σύνθετα Υλικά: Πολυεστέρας ενισχυμένος με ίνες υάλου



1953 Corvette



2003 50th Anniversary Corvette

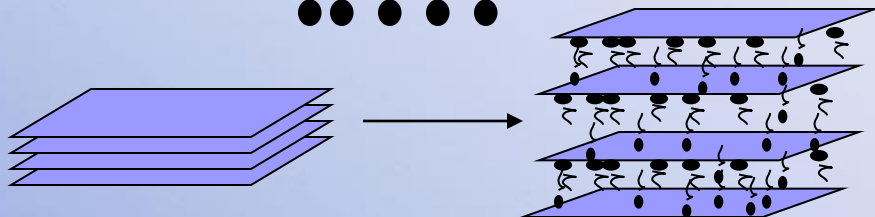
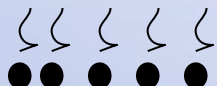
**Chevrolet *Corvette* από την General Motors το 1953.
Περιείχε 41 μέρη κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά
πολυεστέρα (τιμή \$3,498.00).**

Σύνθετα υλικά πολυμερών-πηλών

Επιφανειοδραστική
ουσία
Μονομερές
Πολυμερές

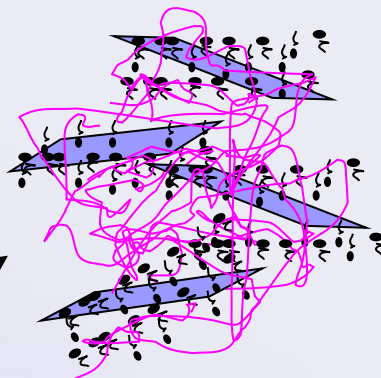


Ανταλλαγή κατιόντος



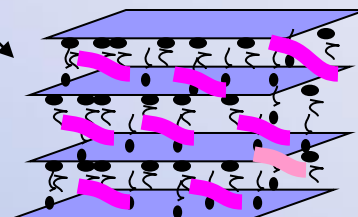
Intercalation

Εισαγωγή
πολυμερούς

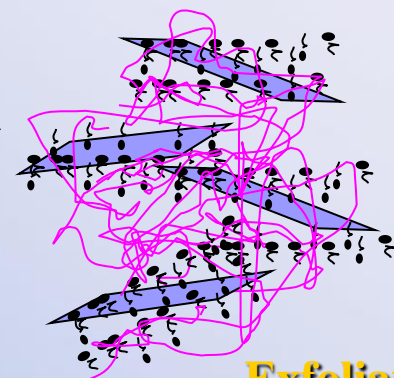


Exfoliation

Εισχώρηση
μονομερούς



Πολυμερισμός



Exfoliation

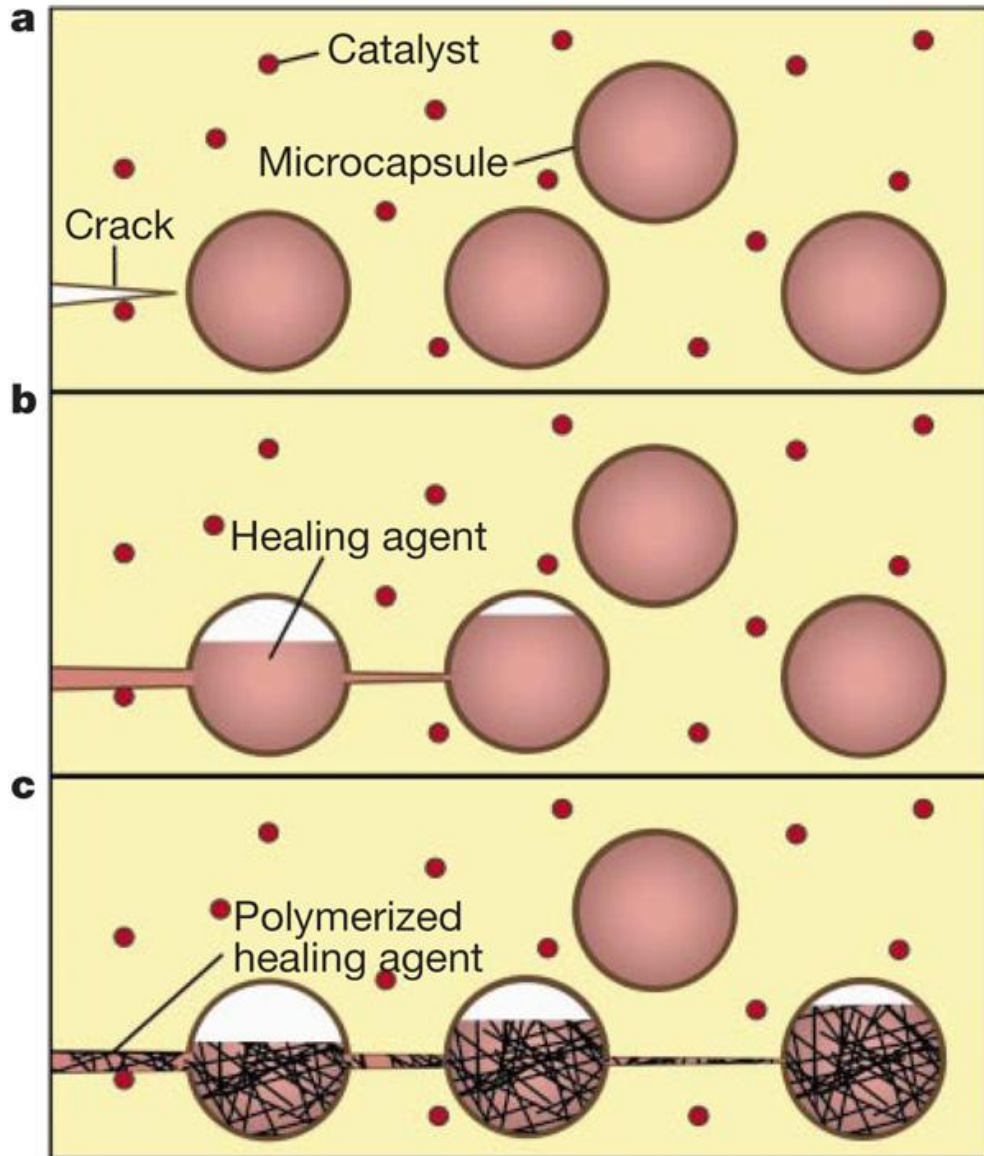
Self-healing Πολυμερή

- Εισάγονται μικροκάψουλες μονομερούς στο πολυμερικό υλικό.
- Ποσότητες καταλύτη ενσωματώνονται εκτός των περιοχών που βρίσκονται οι κάψουλες.
- Με τη δημιουργία ρωγμής θραύονται οι μικροκάψουλες το μονομερές συναντά τον καταλύτη και γίνεται πολυμερισμός που επουλώνει τη ρωγμή.

Μειονεκτήματα

- Τοξικότητα του μονομερούς
- Υψηλό κόστος καταλύτη

Self-Healing Πολυμερή



S. R. White, N. R. Sottos,
P. H. Geubelle, J. S. Moore. et al.
Nature 2001, 409, 794-797

Τα πολυμερή στο μέλλον

- Αποθήκευση, μετατροπή ενέργειας
- Μικροηλεκτρονική
- Ιατρική-Θεραπευτική-Διαγνωστική
- Τεχνολογίες πληροφοριών
- Συστήματα καθαρισμού αέρα, υδάτων
- Βιομηχανικά προϊόντα (κόλλες, επικαλυπτικά επιστρώματα, λιπαντικά, καλλυντικά, προϊόντα προσωπικής υγιεινής, δομικά υλικά κλπ)

Τα πολυμερή στο μέλλον

- Συστήματα, όχι μόρια
- Λειτουργικότητα, όχι μοριακή δομή

**Το ερώτημα μετατίθεται από το
«τι είναι;» στο «τι κάνει;»**

Τα Πολυμερή μας οδηγούν στο μέλλον

