

***Σύνθεση Προτύπων
Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών
με Καθορισμένη Αρχιτεκτονική και
Μικροδομή***

Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή

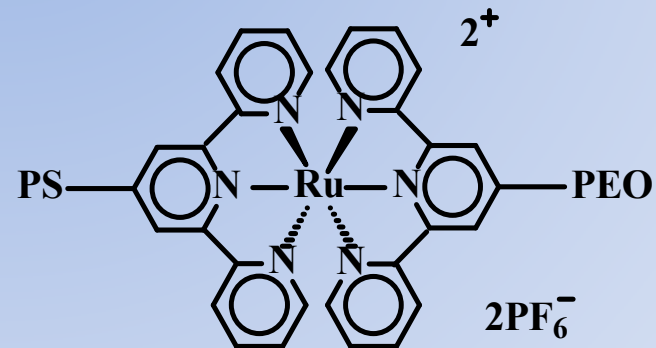
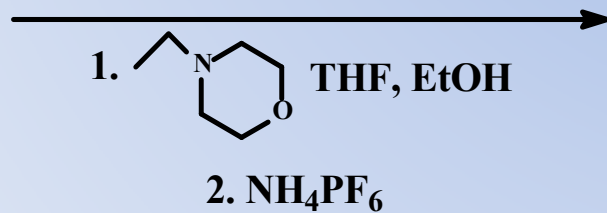
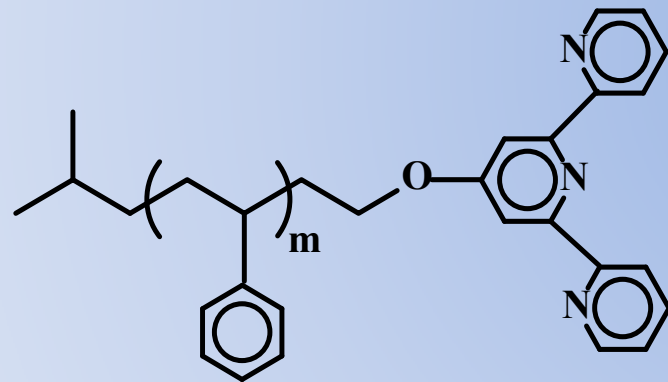
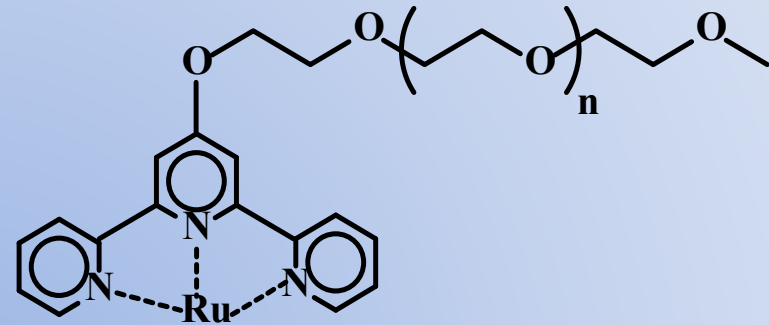
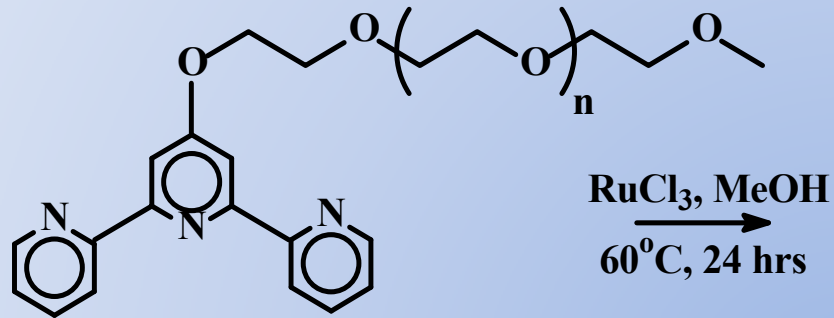
Συμβολισμός κατά συστάδων συμπολυμερών

Δομή πολυμερούς	Ονοματολογία	Συμβολισμός	Τύπος συμπολυμερούς
-AAA-BBB-	polyA-b-polyB	A-B	Συμπολυμερές
-AA...AA-BB...BB- AA...AA-	polyA-b-polyB-b-polyA	A-B-A	Τριπολυμερές
-AA...AA-BB...BB- ΓΓ...ΓΓ-	polyA-b-polyB-b-polyA	A-B-Γ	Τριπολυμερές
-A...A-BΓBBΓ...ΓΓBB- A...A-	polyA-b-poly(B-stat-Γ)- b-polyA	A-(BstatΓ)-A	Τριπολυμερές

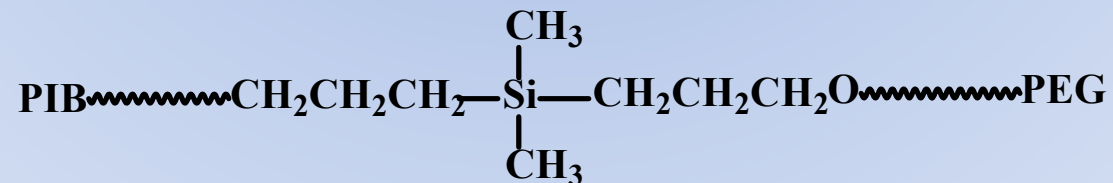
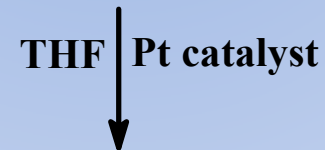
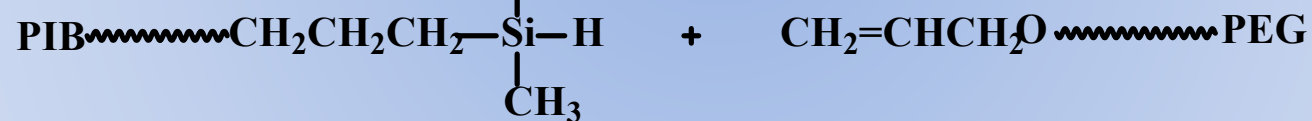
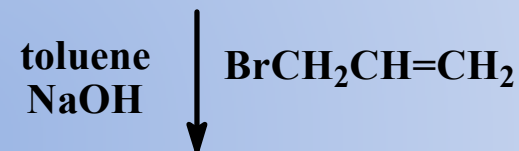
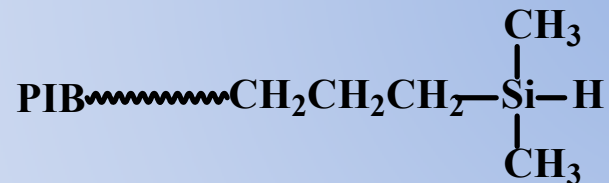
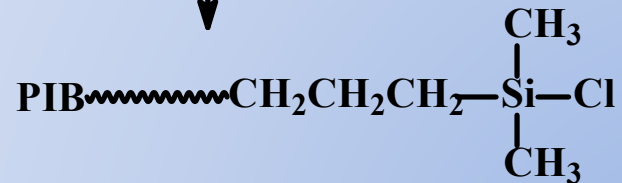
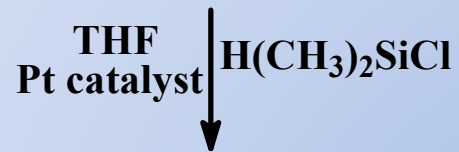
Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών

- Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων
- Διαδοχική προσθήκη μονομερών
- Διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης
- Χρήση διδραστικού απαρχητή και σταδιακή προσθήκη μονομερών σε δύο στάδια.

Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων



Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων

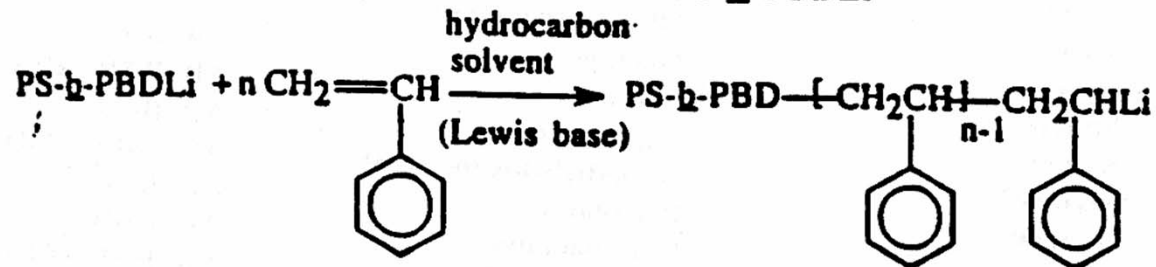
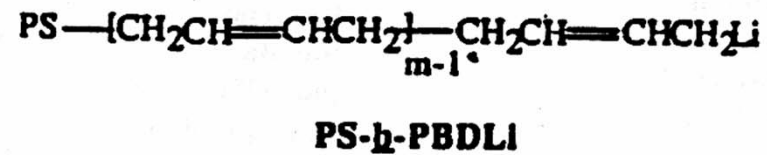
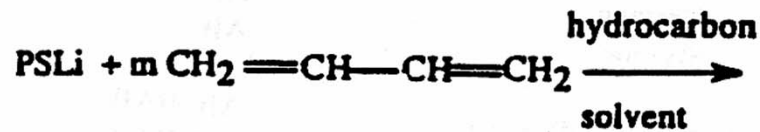
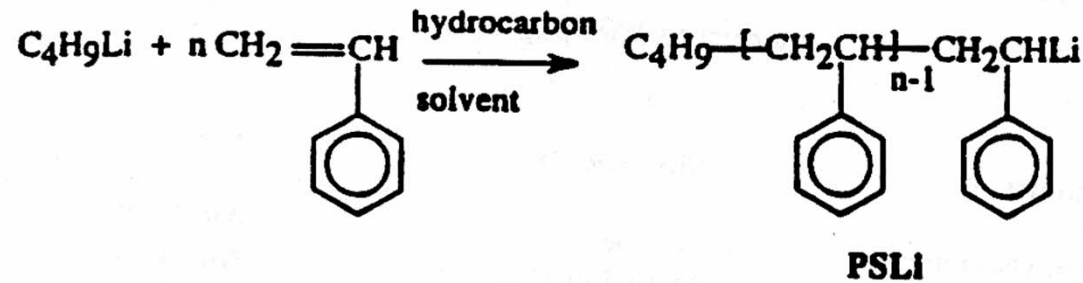


Διαδοχική προσθήκη μονομερών

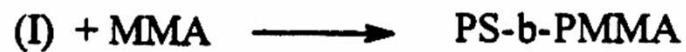
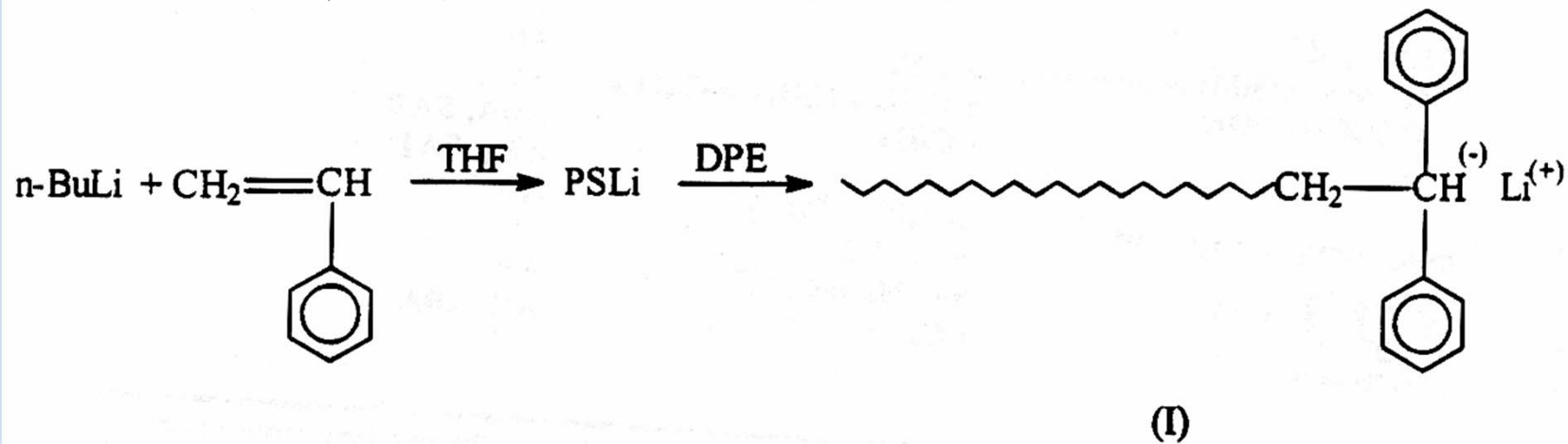
Κατά συστάδες συμπολυμερή που έχουν παρασκευαστεί με ανιοντικό πολυμερισμό.

1 st Monomer	2 nd Monomer
Styrene	Isoprene Butadiene Cyclohexadiene Methylmethacrylate <i>tert</i> -Butyl methacrylate <i>tert</i> -Butyl acrylate 2,3-glycidyl methacrylate Stearyl methacrylate 2-Vinylpyridine 4-Vinylpyridine Ethylene Oxide ϵ -Caprolactone Hexamethylcyclotrisiloxane Ferrocenyldimethylsilane Hexyl isocyanate
α -Methyl styrene	Butadiene
Isoprene	2-Vinyl pyridine Ethylene oxide Hexamethylcyclotrisiloxane
Butadiene	ϵ -Caprolactone Ethylene oxide
Methyl methacrylate	<i>tert</i> -Butyl methacrylate
2-Vinyl pyridine	<i>tert</i> -Butyl methacrylate ϵ -Caprolactone Ethylene oxide

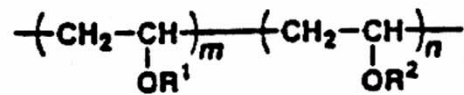
Σύνθεση του *PS-b-PBd-b-PS* με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού

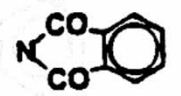


Σύνθεση του *PS-b-PMMA* με ανιοντικό πολυμερισμό



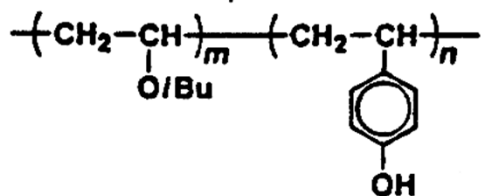
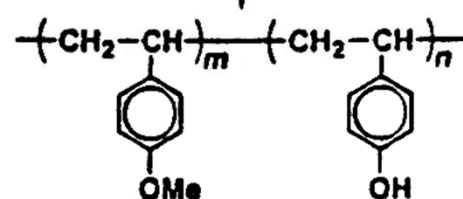
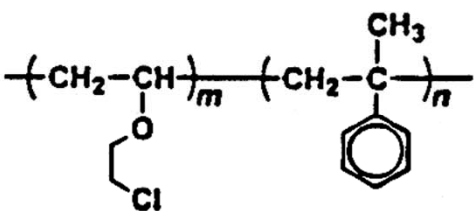
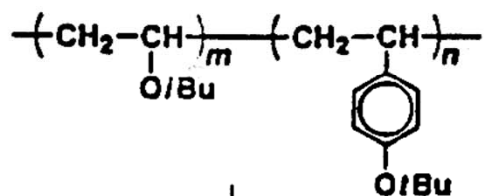
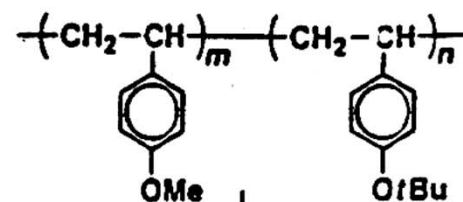
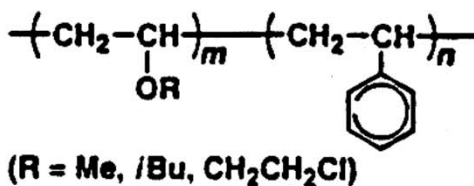
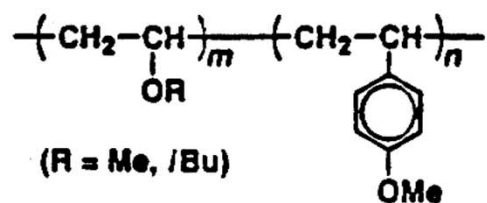
Κατά συστάδες συμπολυμερή βινυλικών αιθέρων από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό



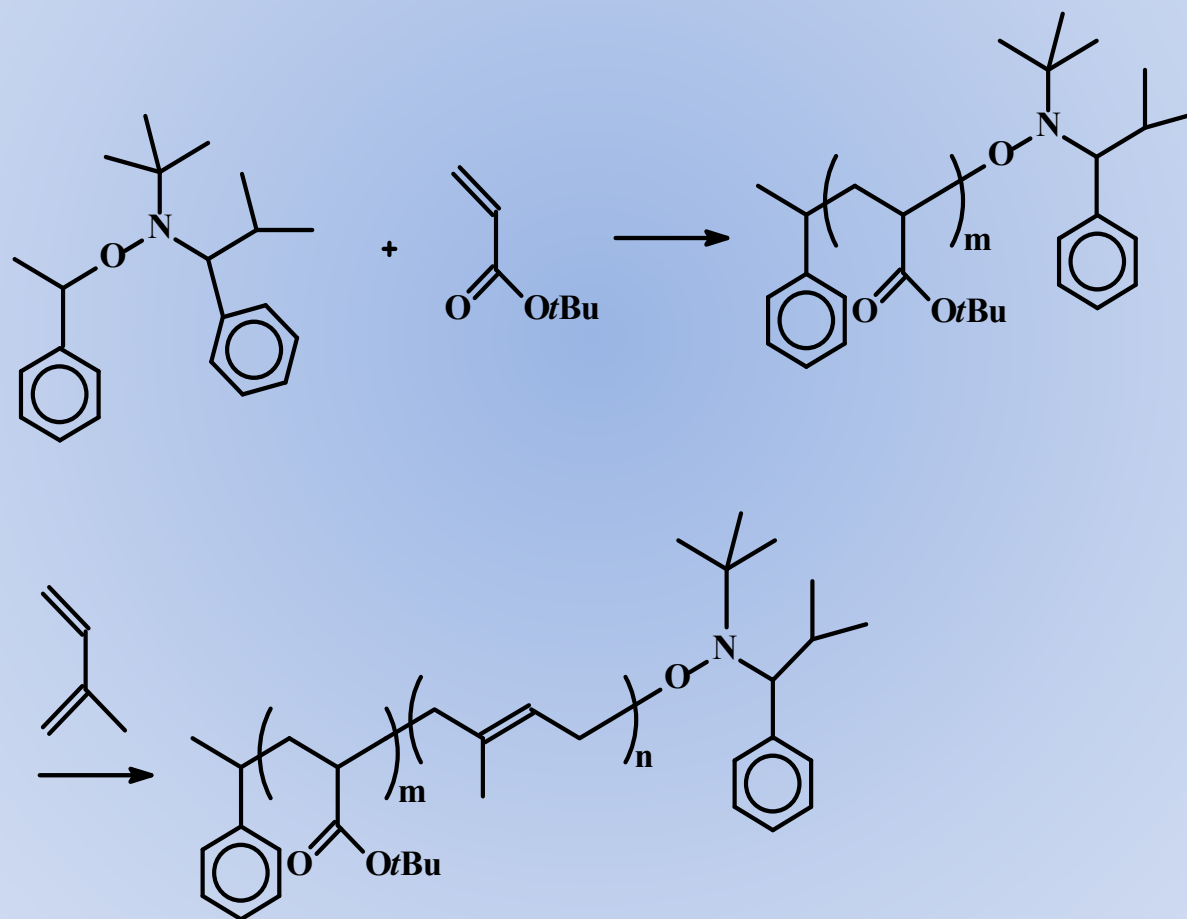
$R^1(A)$	$R^2(B)$	Type
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$	CH_3 C_2H_5	AB, BA, BAB AB, BA
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Z}$ Z: $\text{OSiMe}_3, \text{OSiMe}_2\text{-Bu} \rightarrow \text{OH}$ $\text{OCOCH}_3 \rightarrow \text{OH}$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$ $n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9$	AB AB ABA, BAB, AB ^Δ , BA ^Δ AB
$\text{CH}(\text{COOEt})_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH}$  $\rightarrow \text{NH}_2$ $\text{CH}_2\text{Ph} \rightarrow \text{H}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_8\text{H}_{17},$ $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ $n\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ $i\text{-C}_4\text{H}_9$	AB AB, ABA

The arrows in the entries to $R^1(A)$ indicate the transformation of the pendent groups after polymerization.

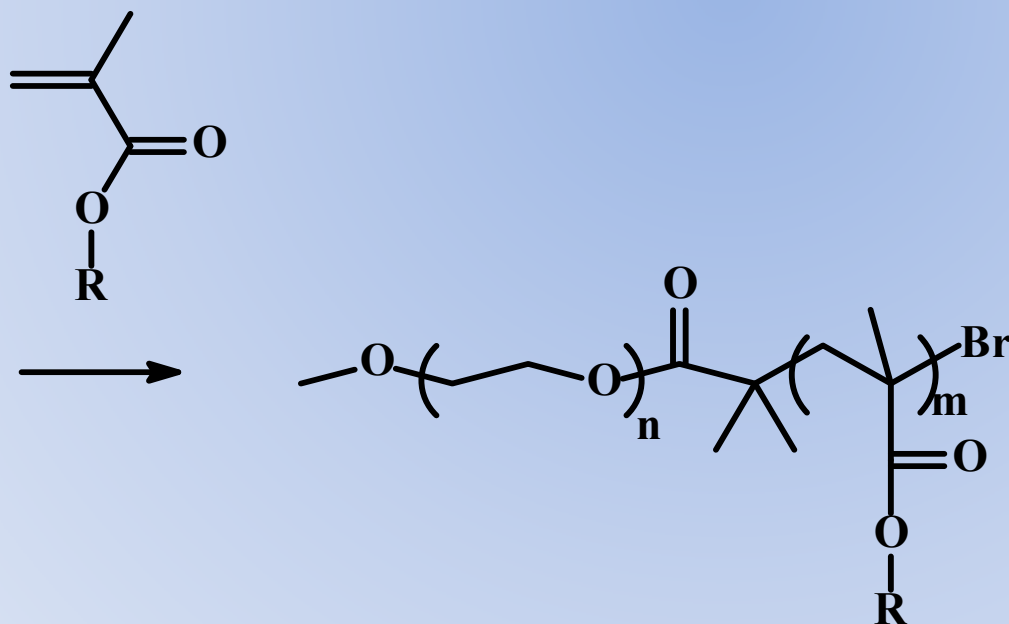
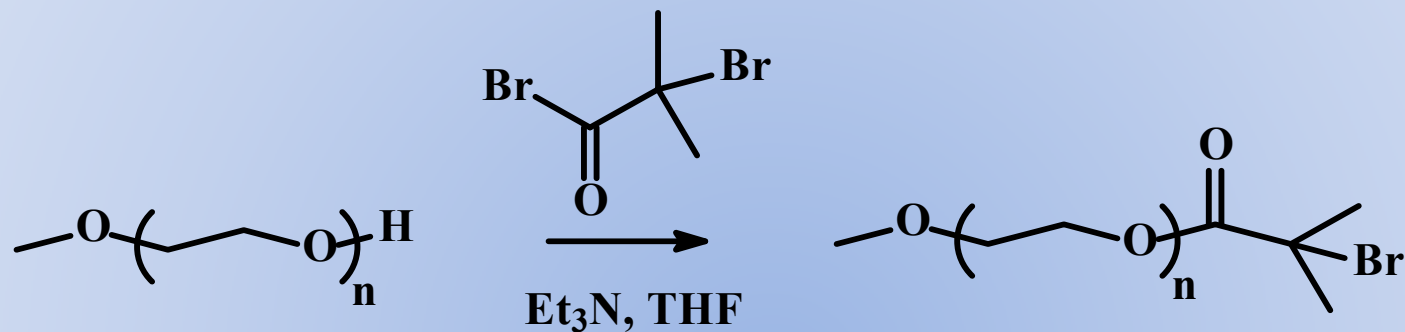
Κατά συστάδες συμπολυμερή παραγώγων του στυρενίου με ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.



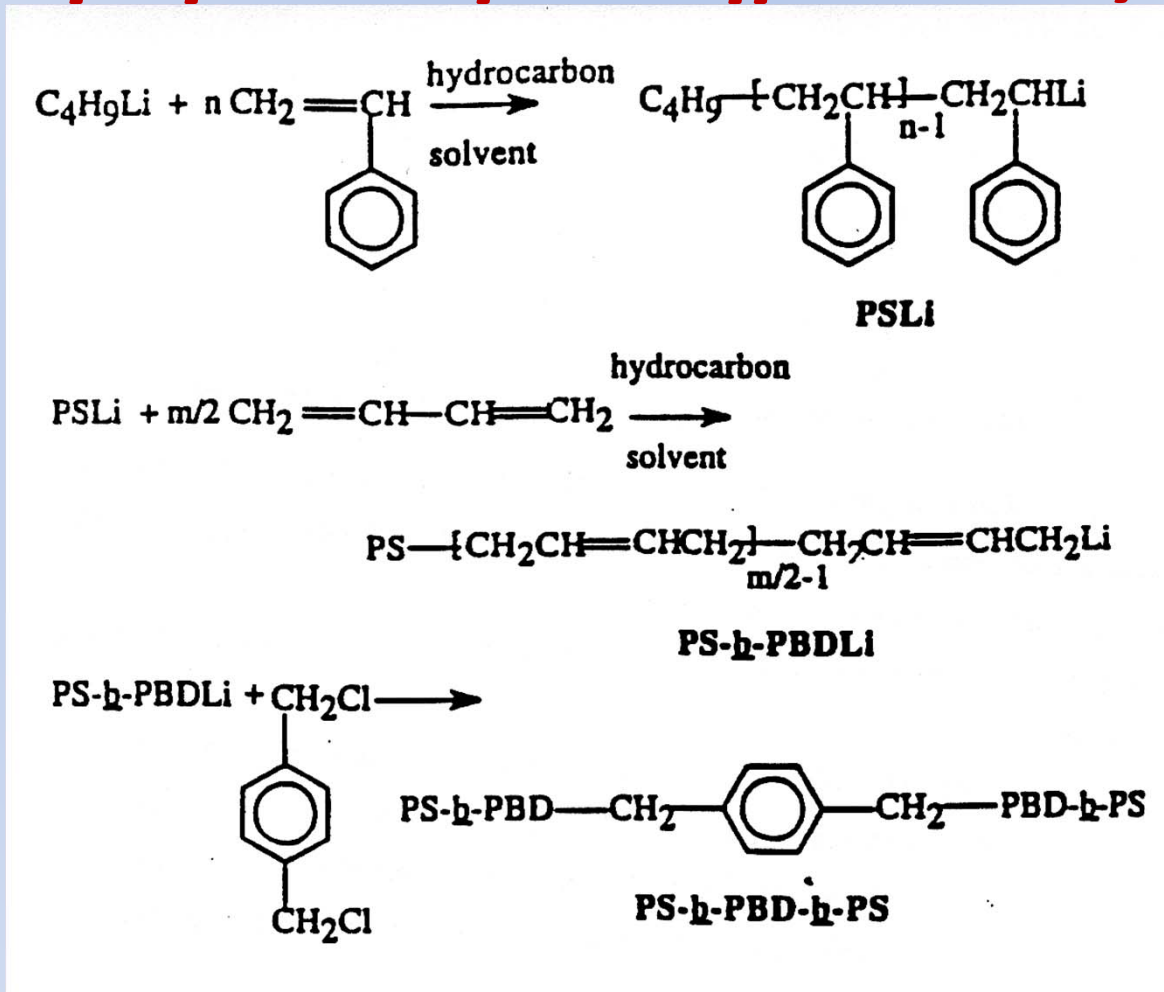
Κατά συστάδες συμπολυμερή με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με νιτροξειδία



Κατά συστάδες συμπολυμερή με **ATRP**



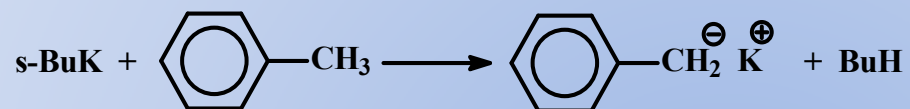
Διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης



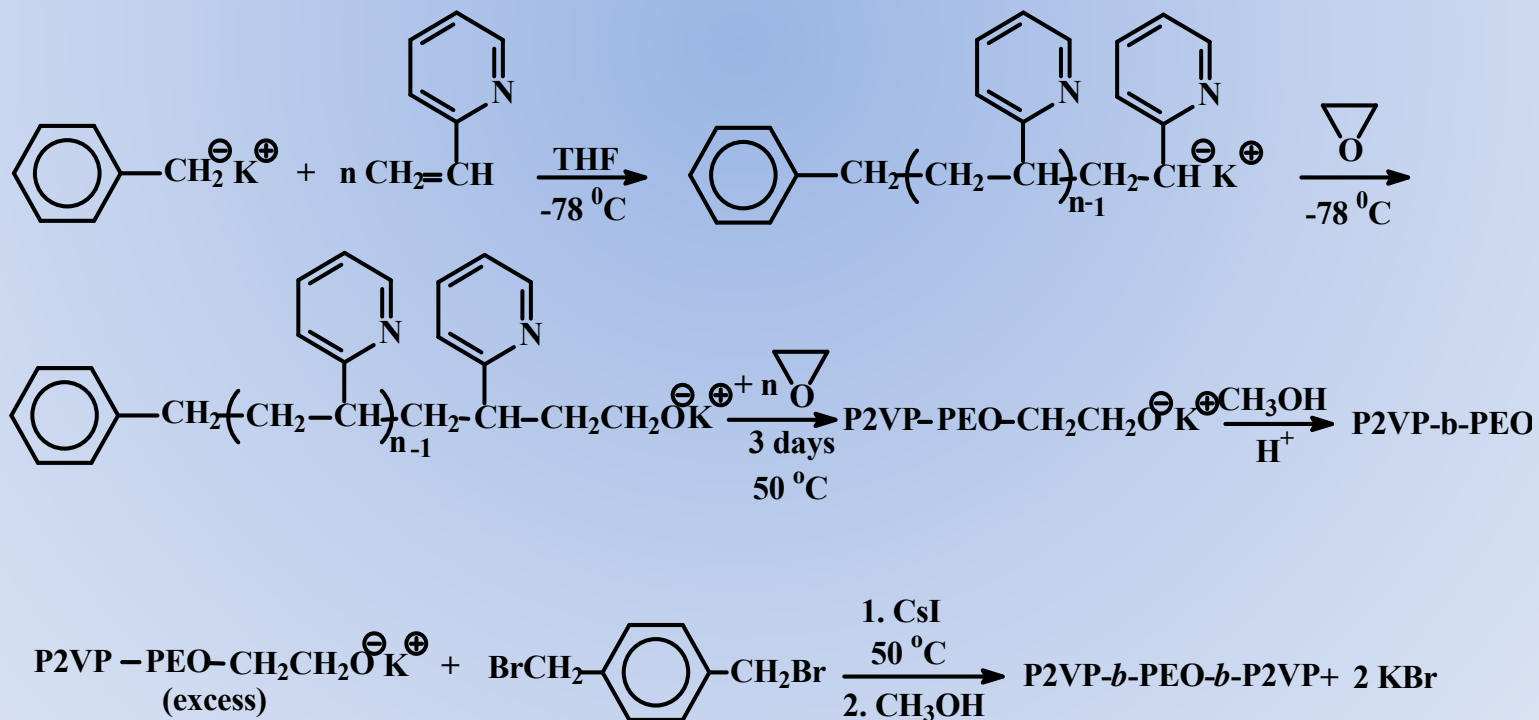
Σύνθεση του τριπολυμερούς PS-b-PBd-b-PS με διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης.

Σύνθεση τριπολυμερών P2VP-b-PEO-b-P2VP

Synthesis of the initiator



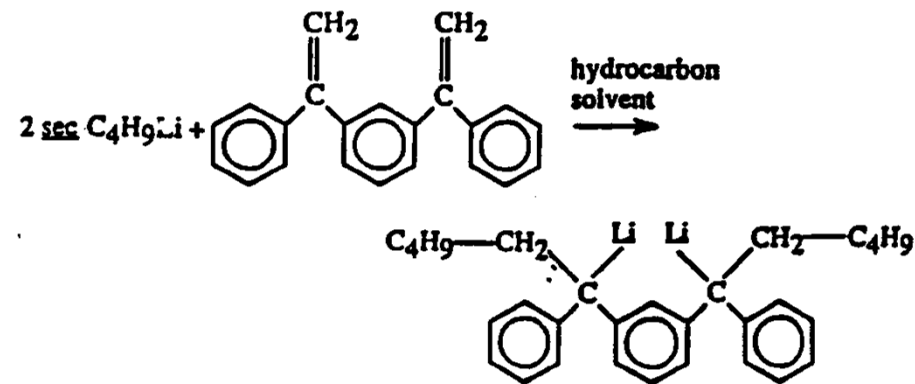
Synthesis of triblock terpolymer



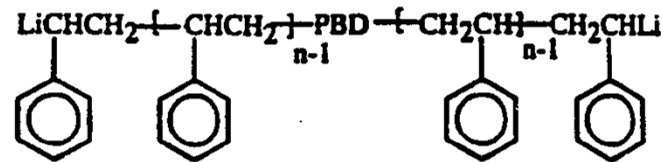
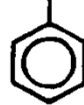
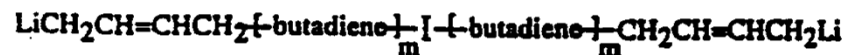
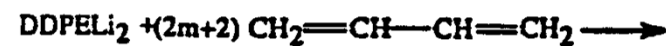
Διδραστικά αντιδραστήρια σύζευξης για τη σύνθεση τριπολυμερών κατά συστάδες

Αντιδραστήριο σύζευξης	Απόδοση σύζευξης (%)
α-α'-διβρωμο-p-ξυλένιο	94
α-α'-διχλωρο-p-ξυλένιο	94
δι(χλωρομεθυλο)αιθέρας	95
μεθυλενοϊωδίδιο	94
ιώδιο	93
1,4-διβρωμο-2-βουτένιο	91
1,4-διωδο-2-βουτένιο	90
τερεφθαλαλδεύδη	83
φωσγένιο	74
διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο	90
1,2-διβρωμοαιθάνιο	80

Χρήση διδραστικού απαρχητή και σταδιακή προσθήκη μονομερών σε δύο στάδια



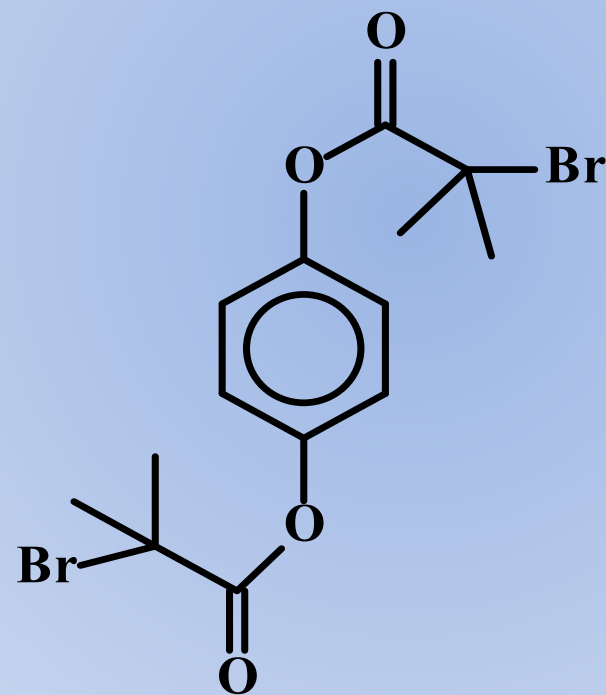
DDPELi₂ (IL₂)



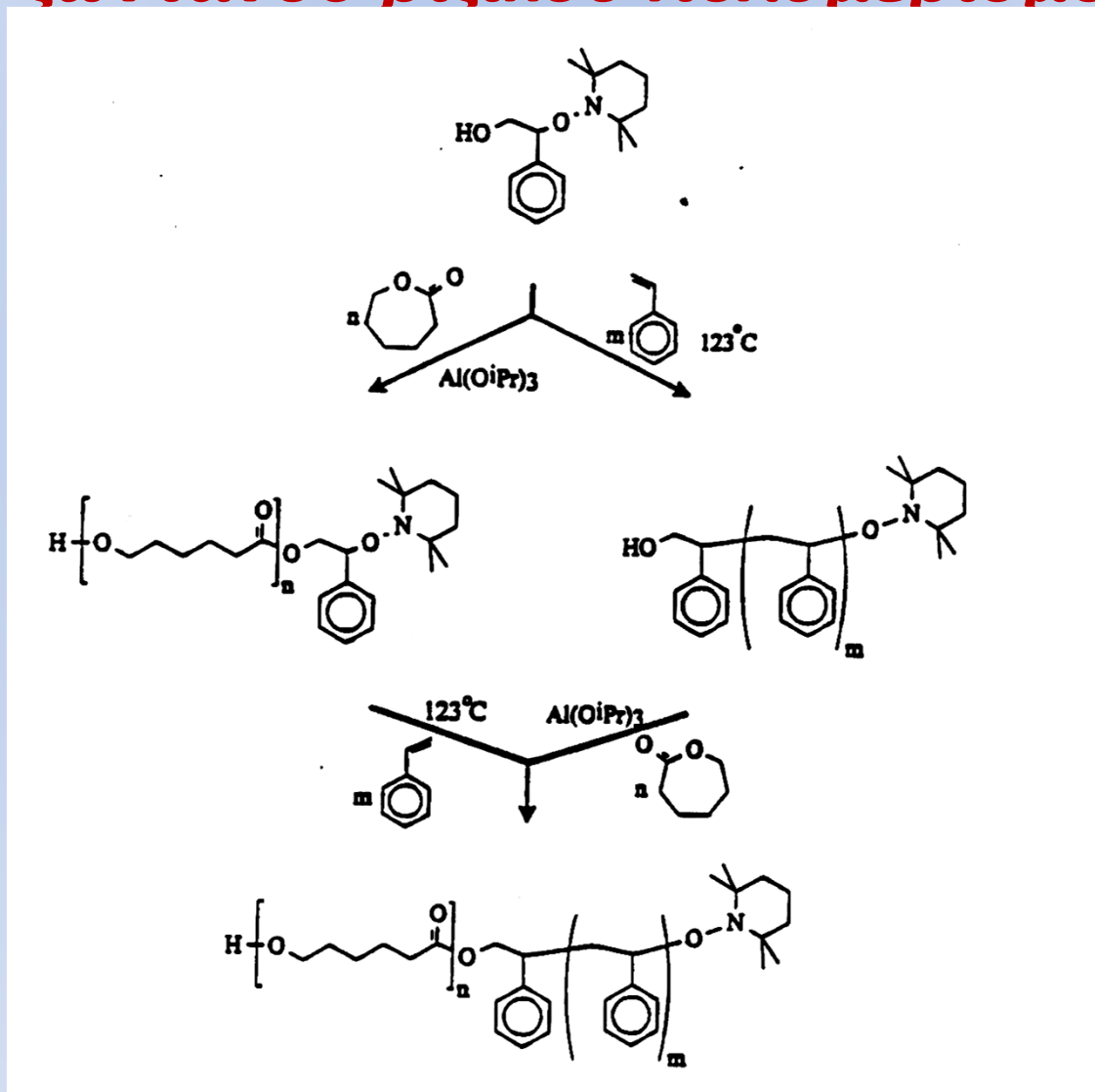
Li-PS-PBD-PS-Li



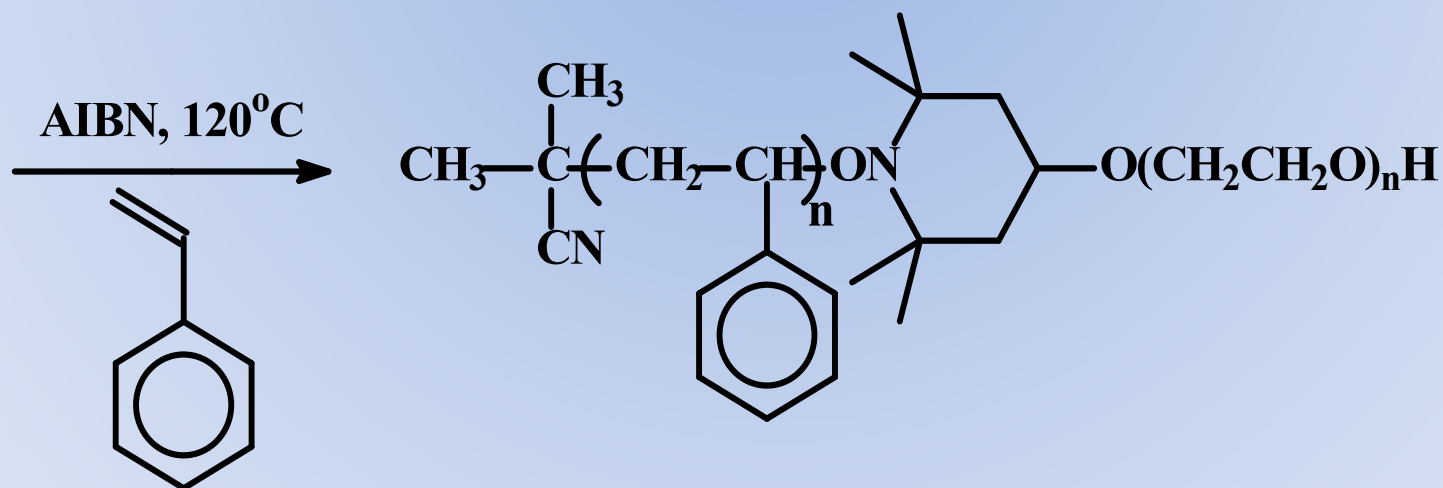
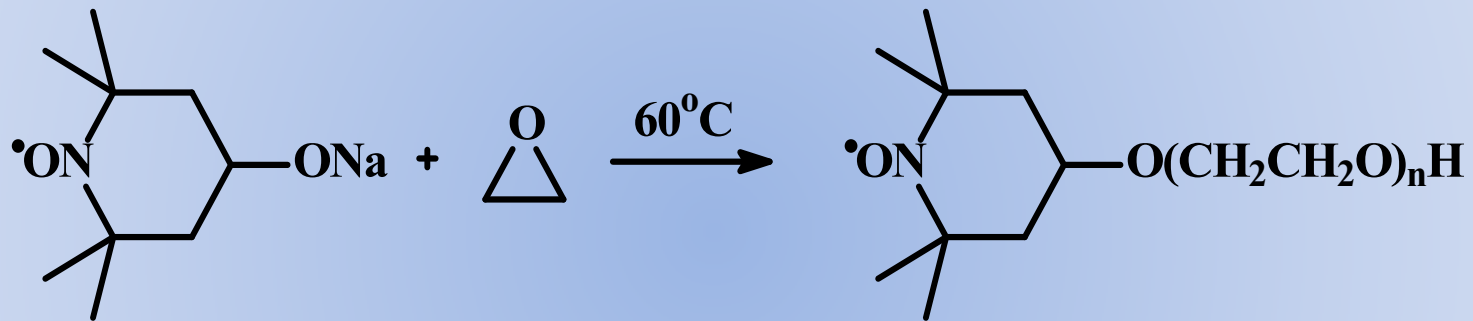
Διδραστικός απαρχητής για ATRP



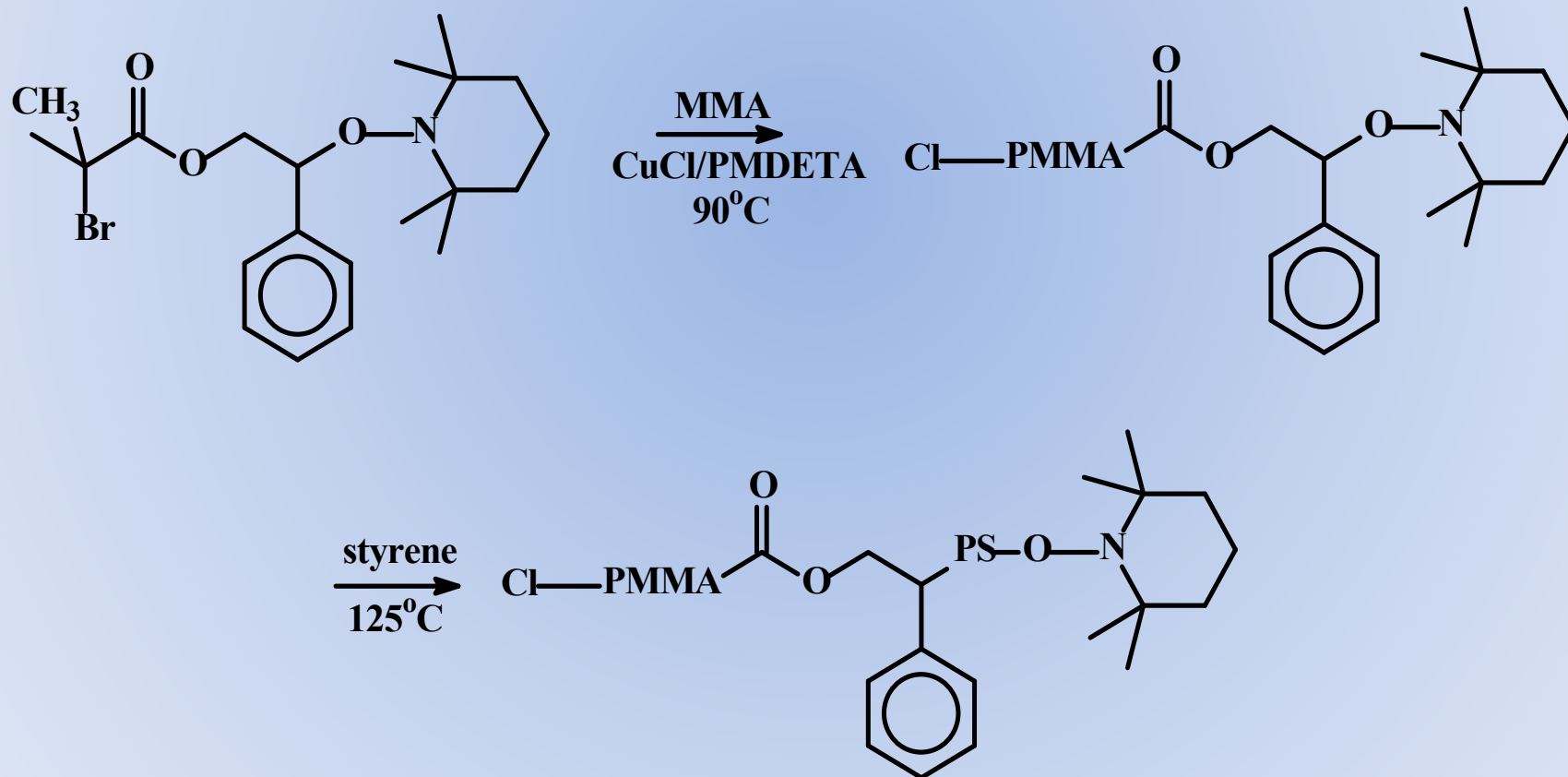
Σύνθεση του συμπολυμερούς *PS-b-PCL* με συνδυασμό πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και ζωντανού ριζικού πολυμερισμού



**Σύνθεση του συμπολυμερούς PS-*b*-PEO με
συνδυασμό ανιοντικού πολυμερισμού
διάνοιξης δακτυλίου και ζωντανού ριζικού
πολυμερισμού**

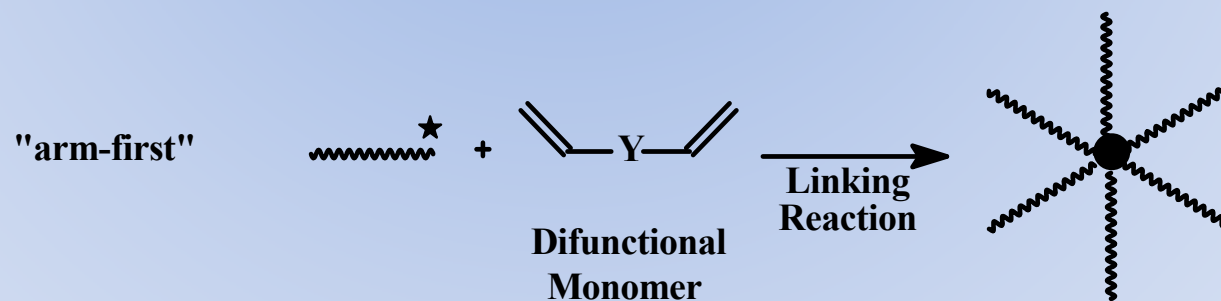
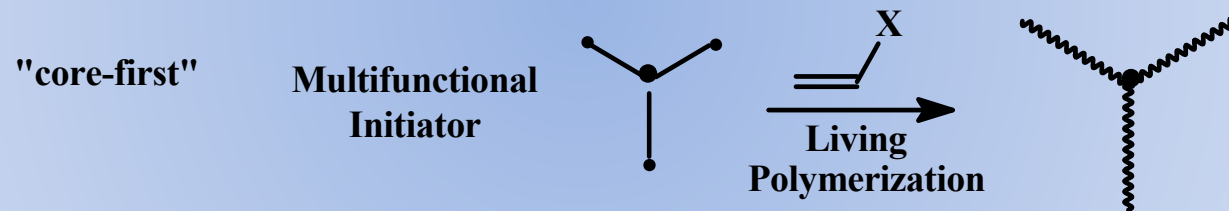
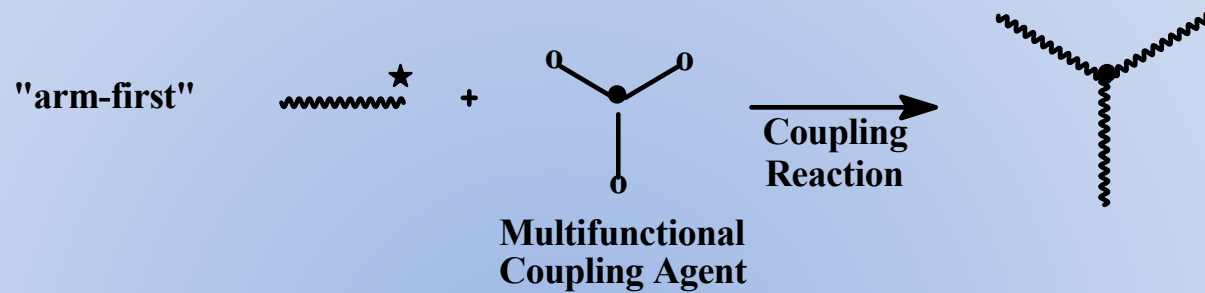


Σύνθεση του συμπολυμερούς *PS-b-PMMA* με συνδυασμό διαφορετικών τεχνικών ζωντανού ριζικού πολυμερισμού

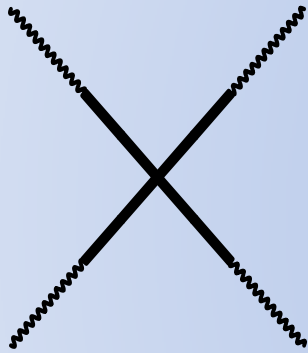


Αστεροειδή ομοπολυμερή

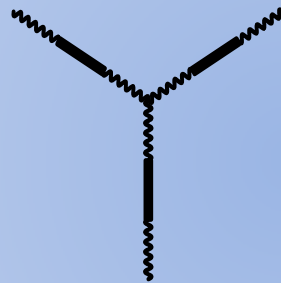
Γενικές Μέθοδοι Σύνθεσης



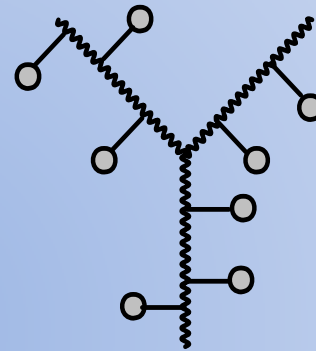
Αστεροειδή πολυμερή



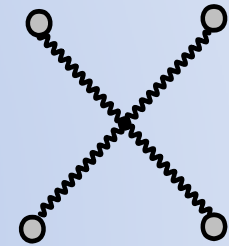
4-arm star diblock copolymer



3-arm star triblock copolymer



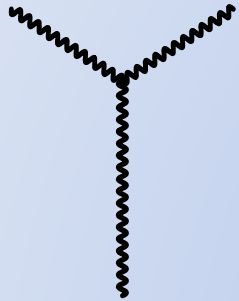
in-chain functionalized
3-arm star



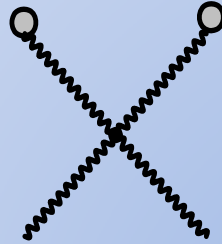
end-functionalized
4-arm star

○ : functional group

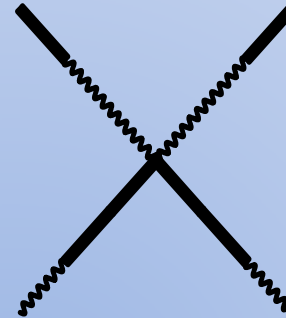
Αστεροειδή πολυμερή



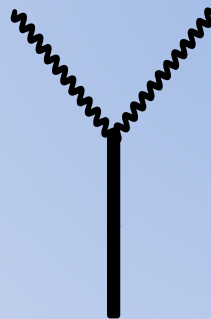
molecular weight
asymmetry



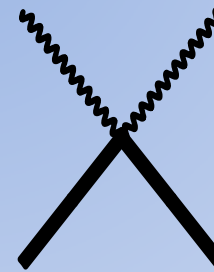
functional group
asymmetry



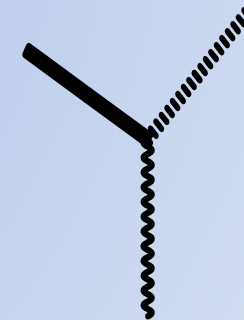
topological
asymmetry



A_2B 3-miktoarm
star copolymer

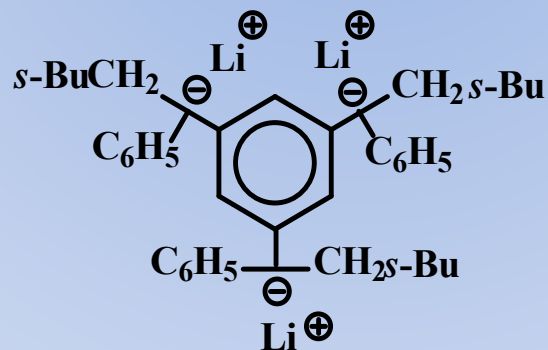
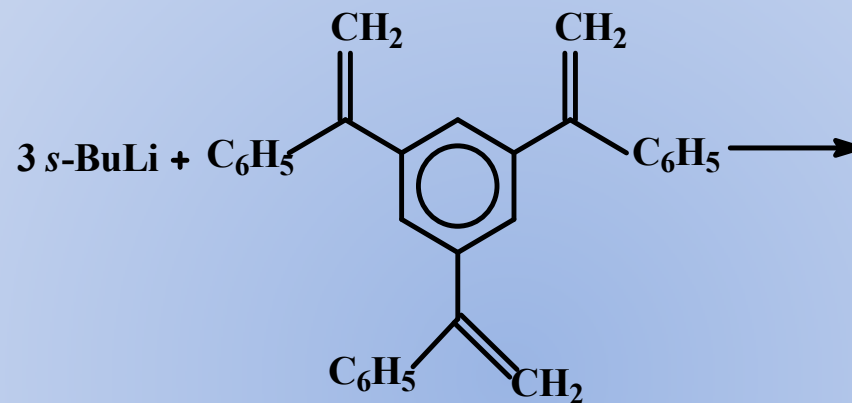


A_2B_2 4-miktoarm
star copolymer

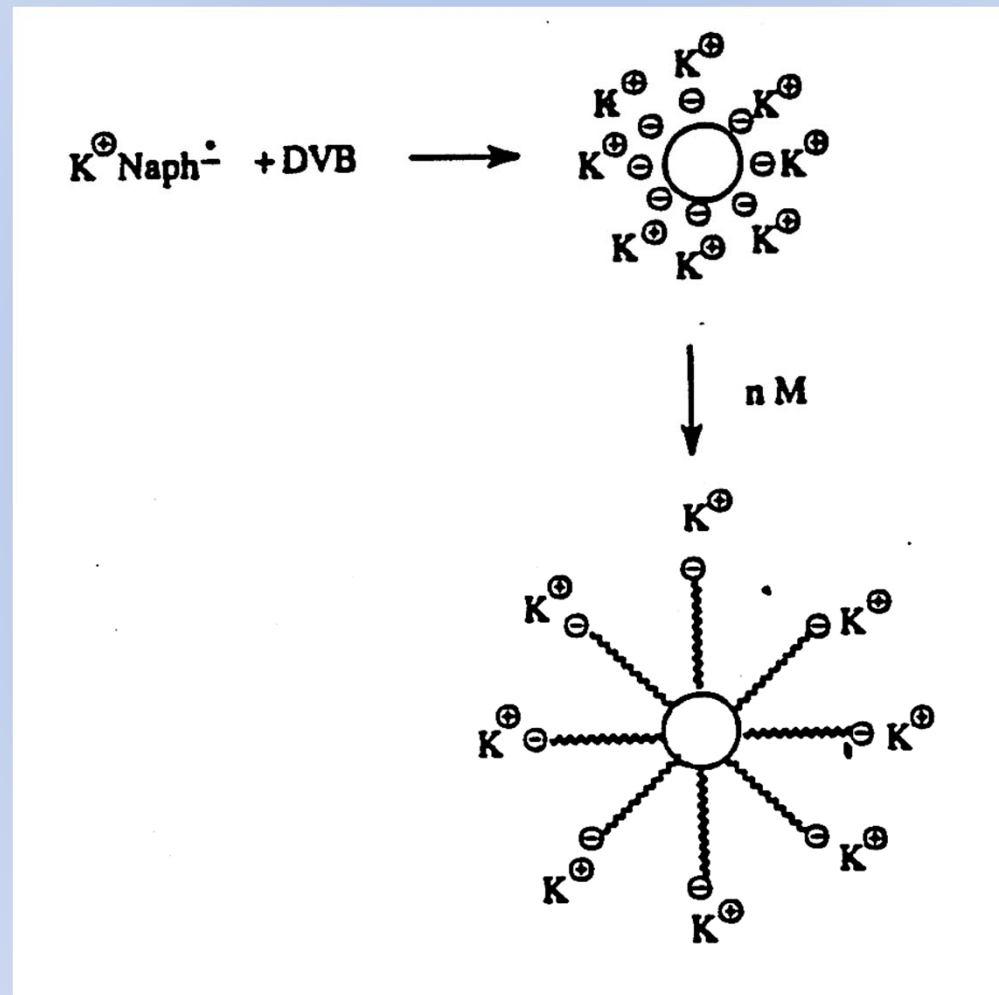


ABC 3-miktoarm
star terpolymer

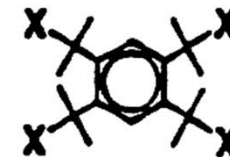
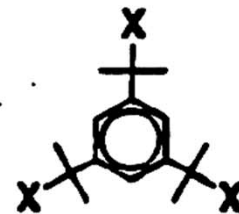
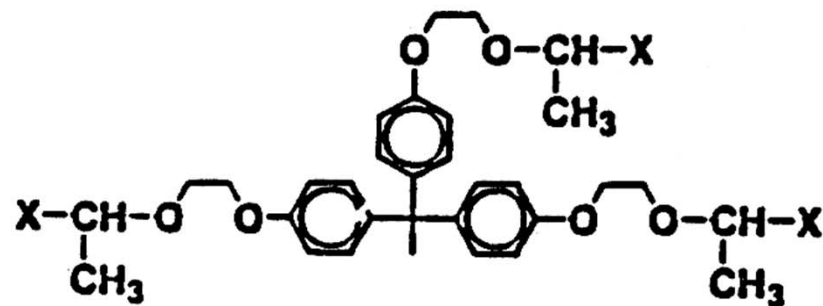
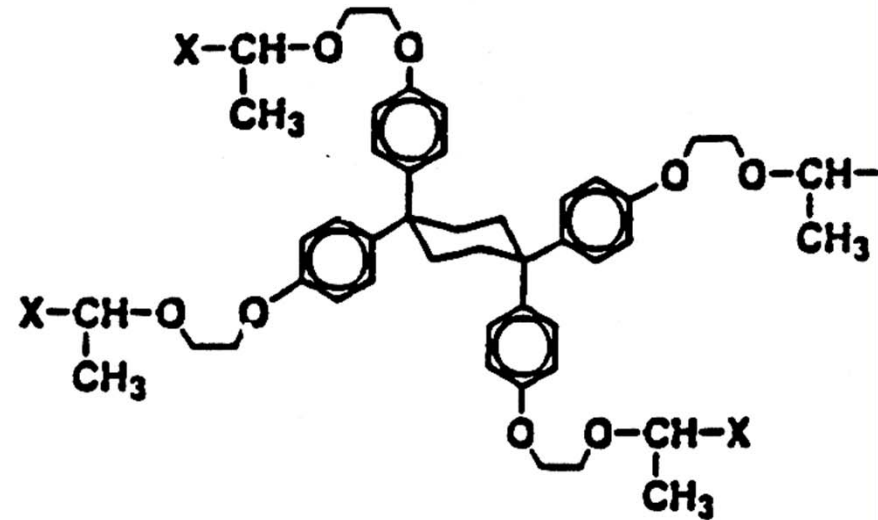
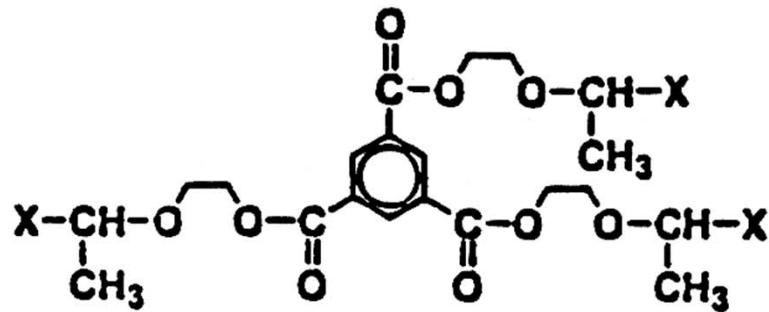
Αστεροειδή πολυμερή από πολυδραστικούς απαρχητές



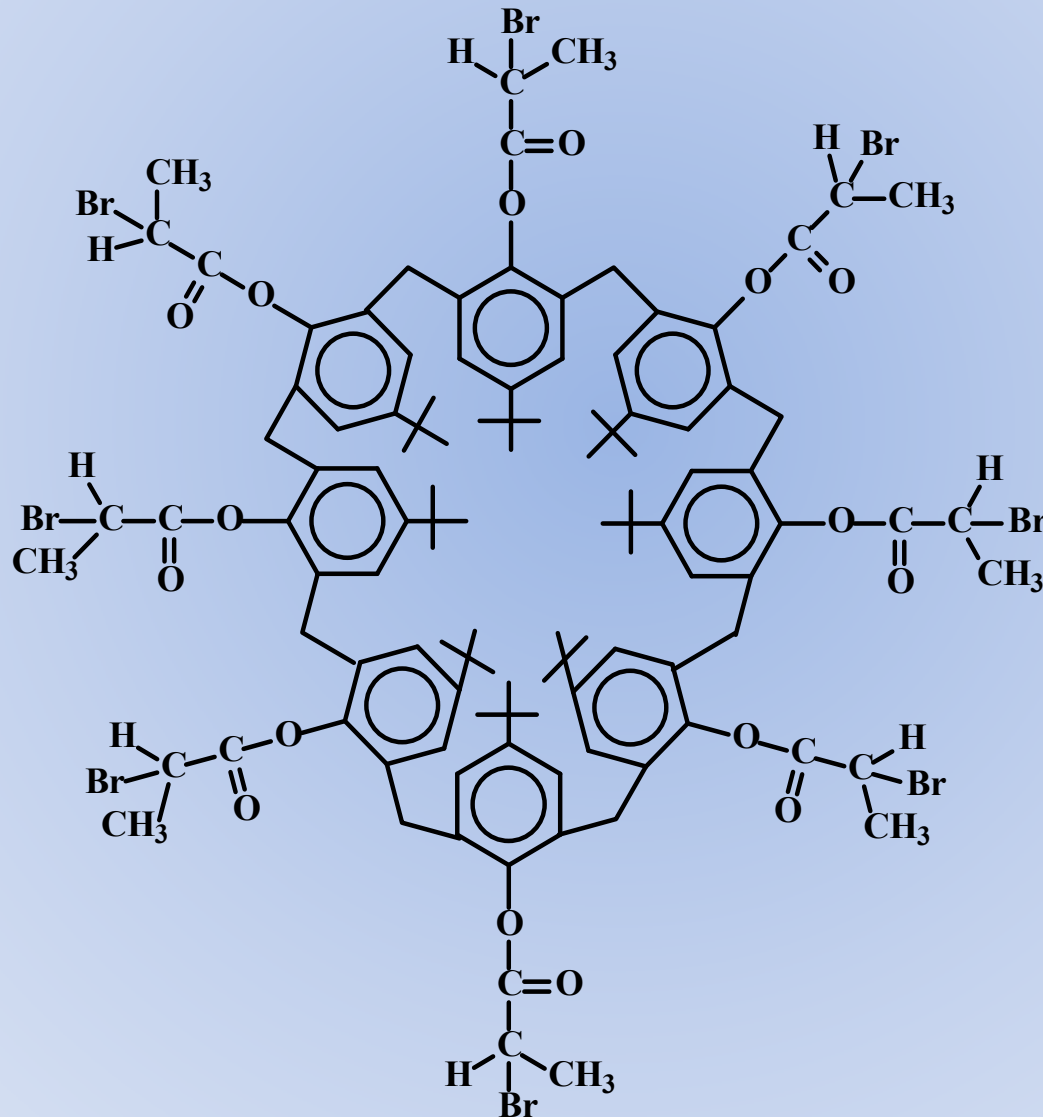
Αστεροειδή πολυμερή από DVB



Πολυδραστικοί απαρχητές κατιοντικού πολυμερισμού



Πολυδραστικοί απαρχητές ριζικού πολυμερισμού ATRP



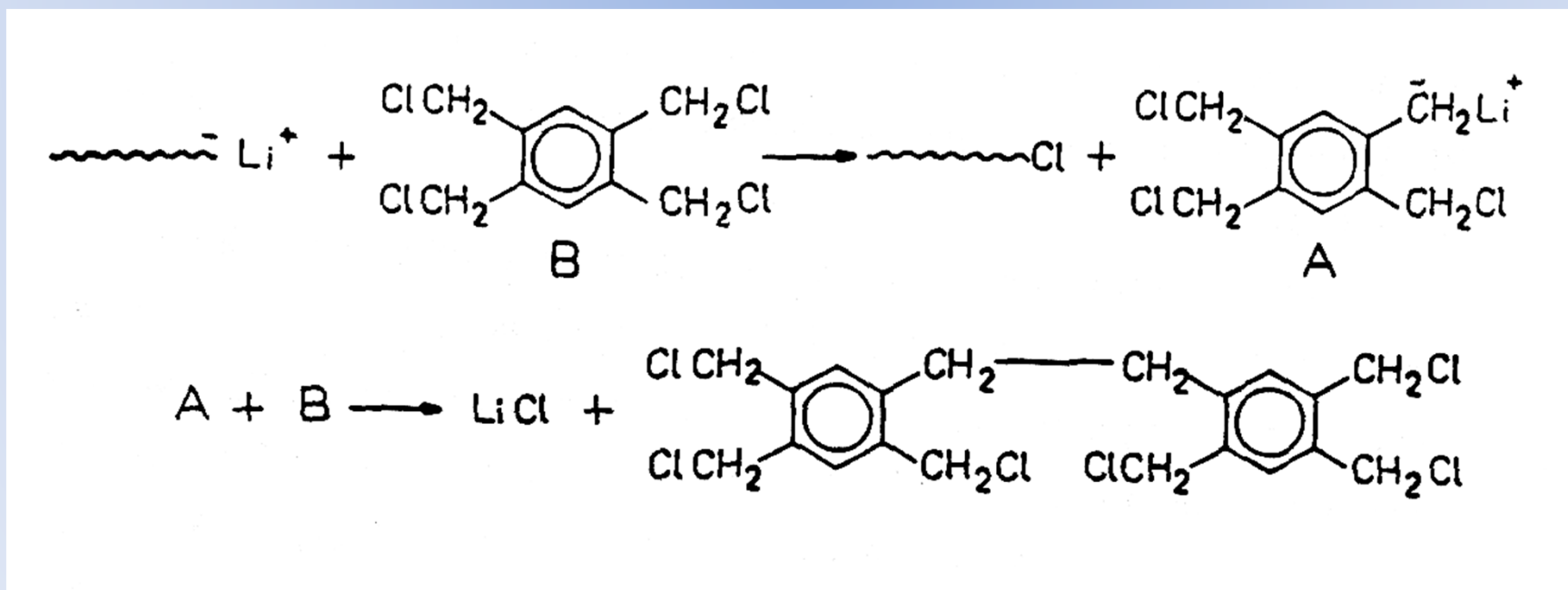
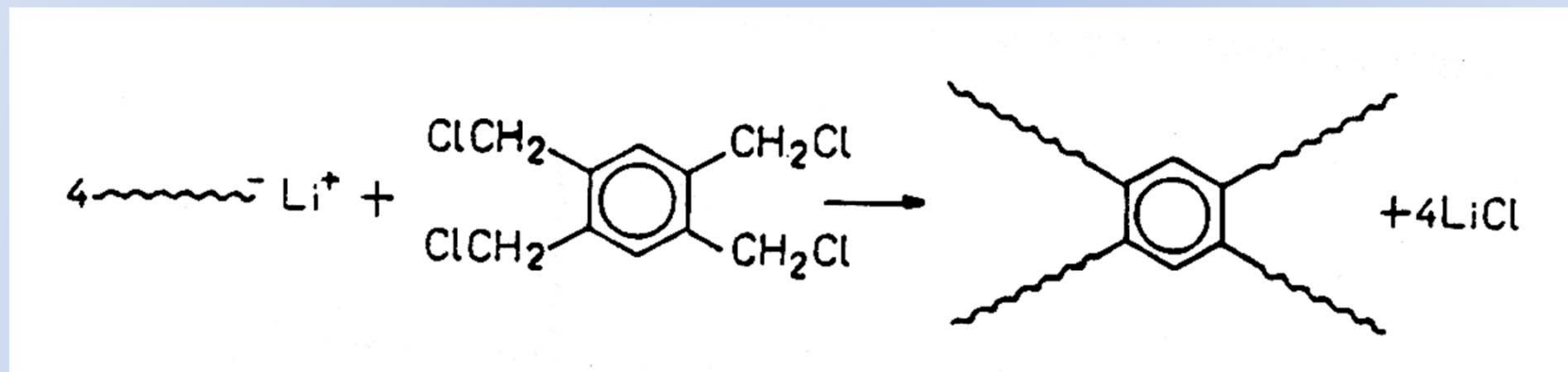
***Αστεροειδή πολυμερή με χρήση
αντιδραστηρίων σύζευξης***

Αντιδραστήρια σύζευξης για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών από ανιοντικό πολυμερισμό

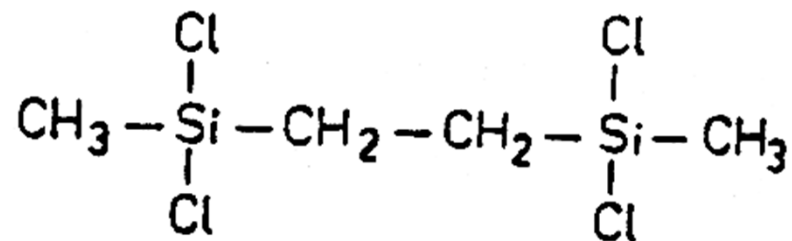
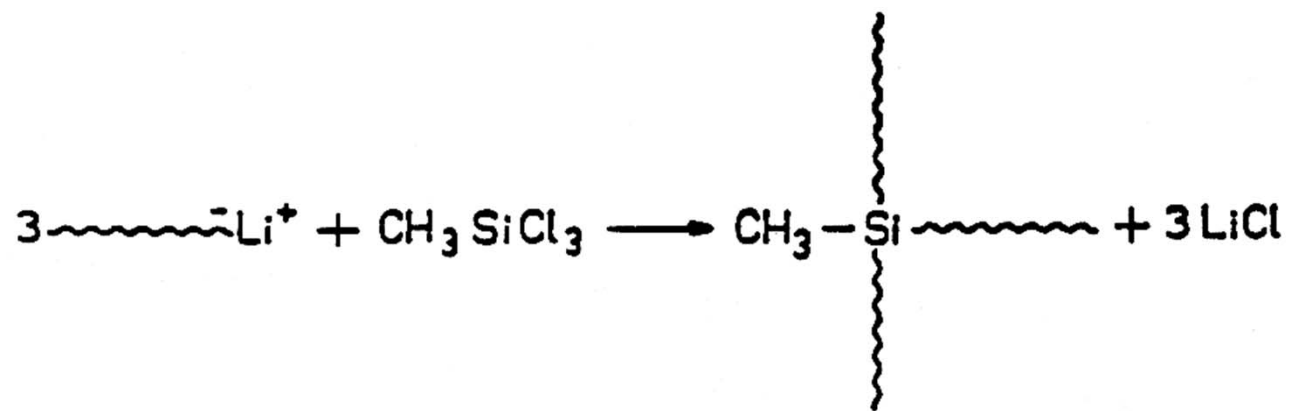
Linking Agent	Theoretical Functionality
Dimethyl phthalate	4
Phosphorous trichloride	3
Methyltrichlorosilane	3
Silicon tetrachloride	4
Hexachlorodisilane	6
<i>p</i> - and <i>m</i> -Divinylbenzene	variable (3–56)
Tetra(methyldichlorosilyl)ethane	8
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2)_4$	12
$(\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2)_3$	18
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	4
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$	6
1,2,4- <i>tris</i> (Chloromethyl)benzene	3
Hexachlorocyclotriphosphazene	6
1,2,4,5- <i>tetra</i> (Chloromethyl)benzene	4
Hexa[<i>p</i> -(chloromethyl)phenyl]benzene	6
Tin tetrachloride	4
1,1,4,4-Tetra(phenyl-1,4- <i>bis</i> -(diallyloxytriazine)butane	4
1-(Methyldichlorosilyl)-2-(trichlorosilyl)ethane	5
1,3- <i>bis</i> (1-Phenylethenyl)benzene	2,4 ^a
<i>Tetrakis</i> [(phenyl-1-vinyl)-4-phenyl]plumbane	4,8 ^a

^aThe first number represents the linking functionality for preformed living carbanionic polymer chains. The second number represents the total number of arms formed by the living linking reaction followed by addition of monomer to form new growing arms.

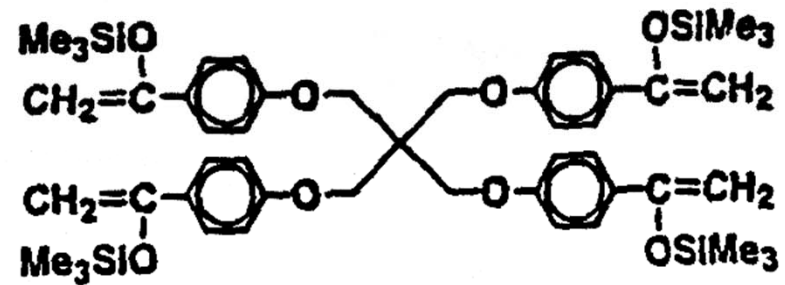
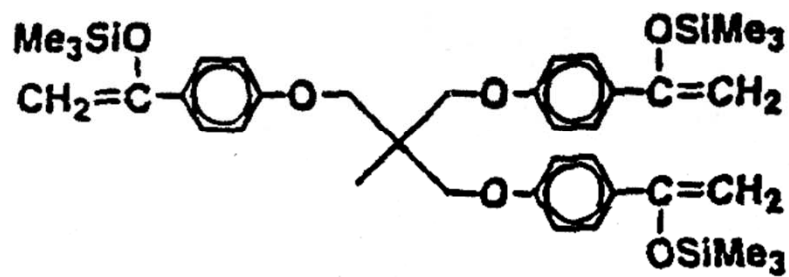
Σύνθεση αστεριών με χρήση χλωρομεθυλο βενζυλο-παραγώγων



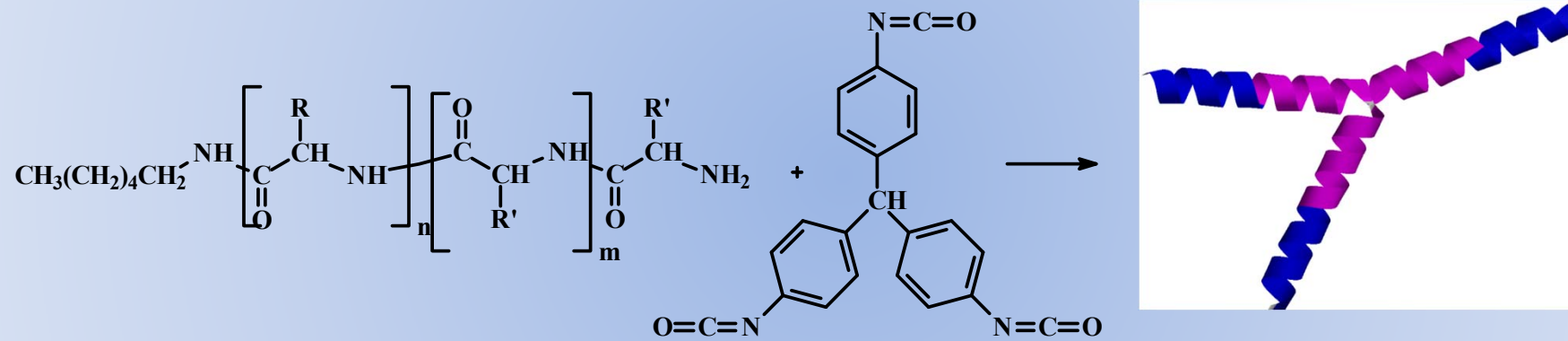
Σύνθεση αστεριών με χρήση χλωροσιλανίων



Αντιδραστήρια σύζευξης για κατιοντικό πολυμερισμό

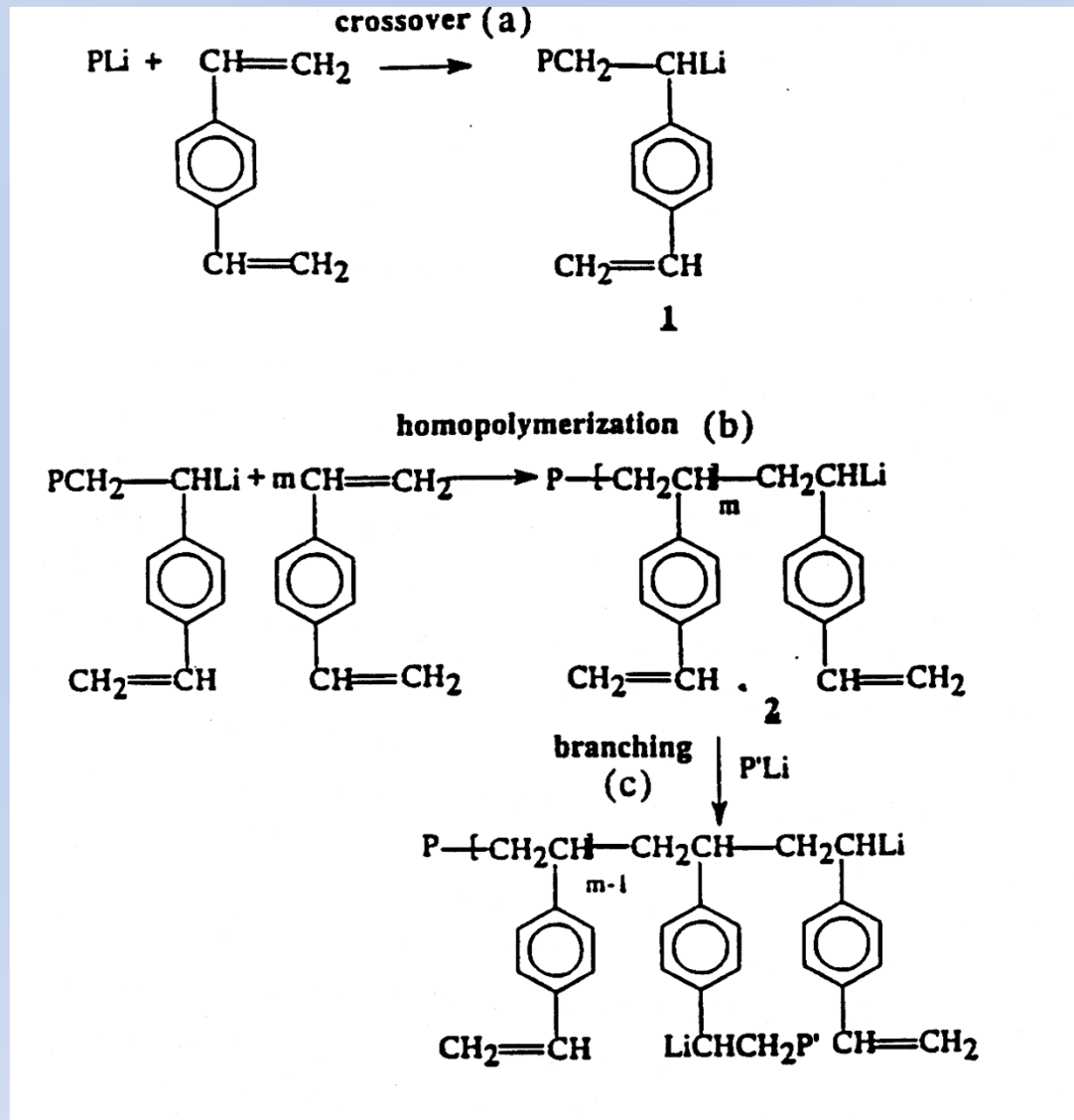


Αστεροειδή πολυαμινοξέα

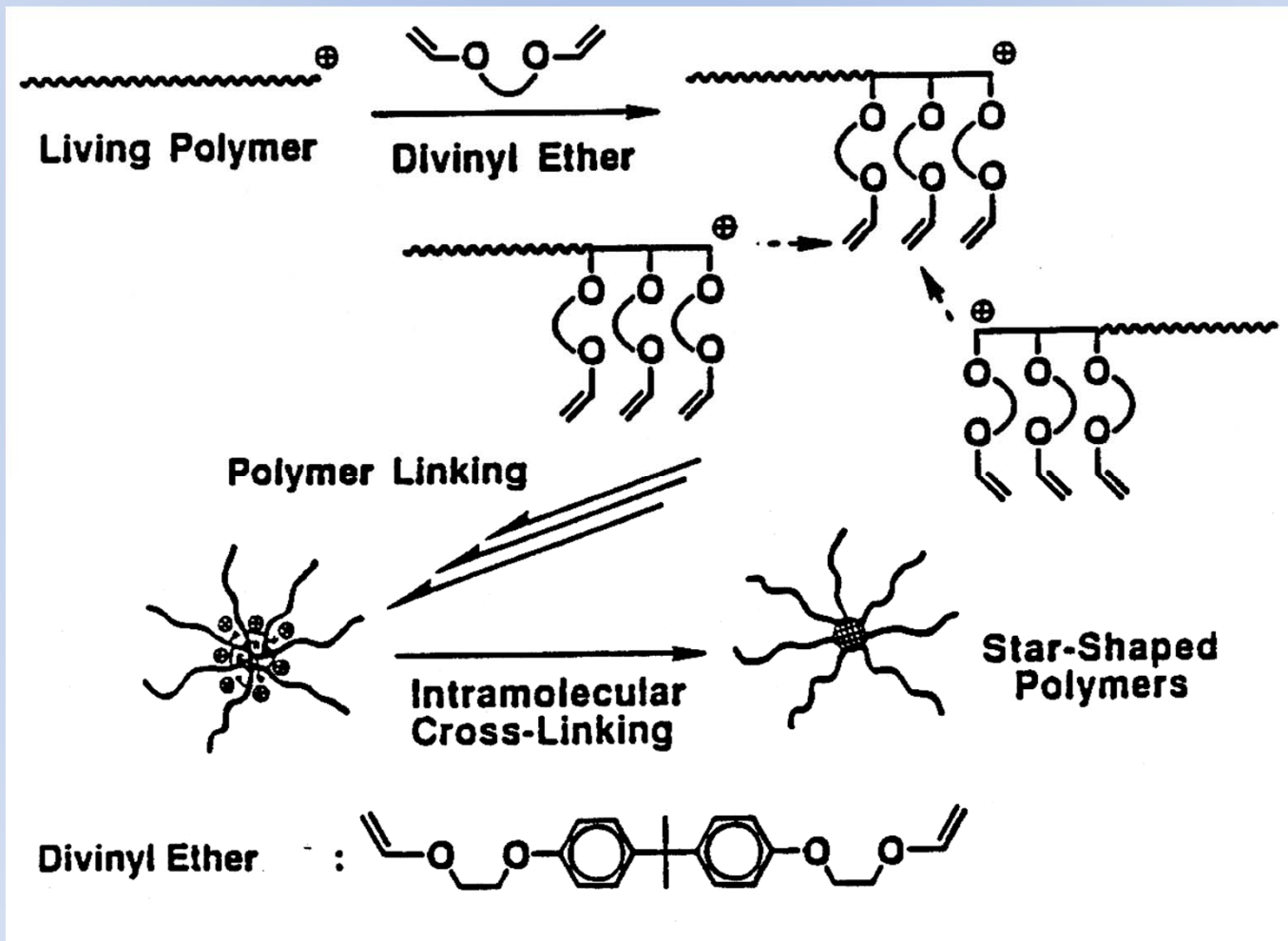


***Αστεροειδή πολυμερή με χρήση
διδραστικών μονομερών***

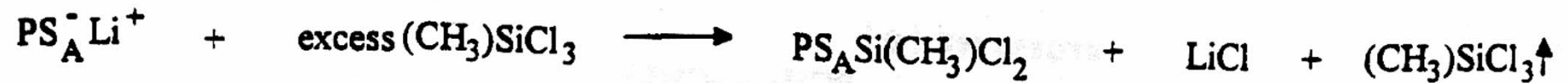
Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών χρησιμοποιώντας DVB



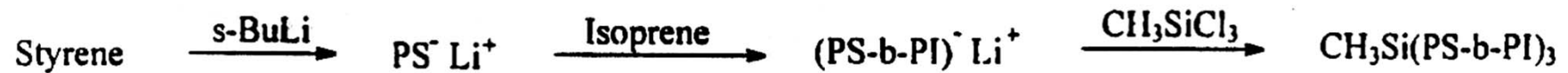
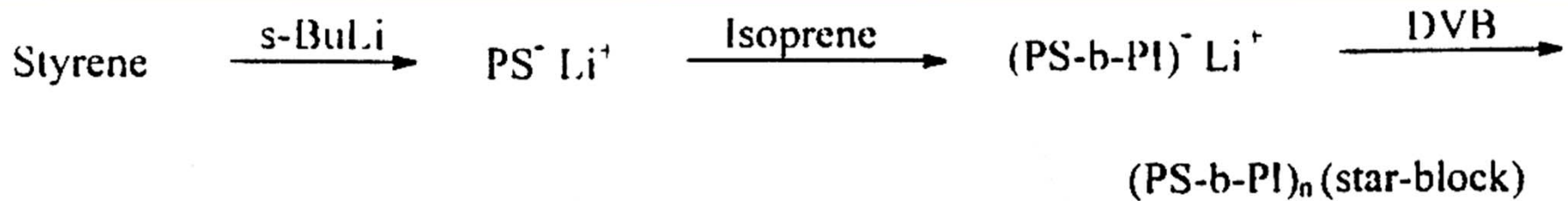
Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό



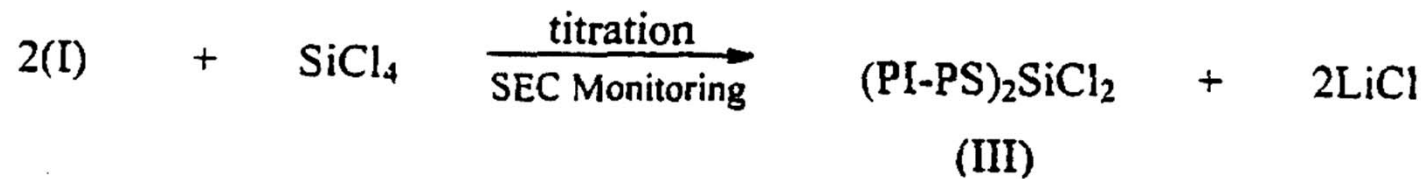
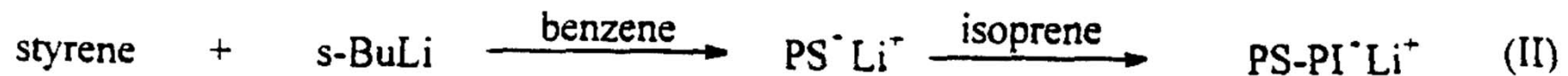
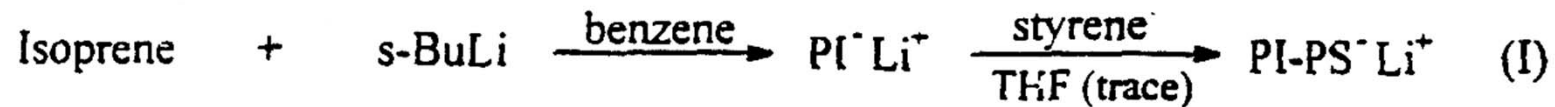
Ασύμμετρα αστεροειδή πολυμερή



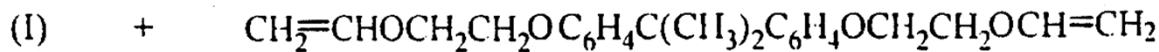
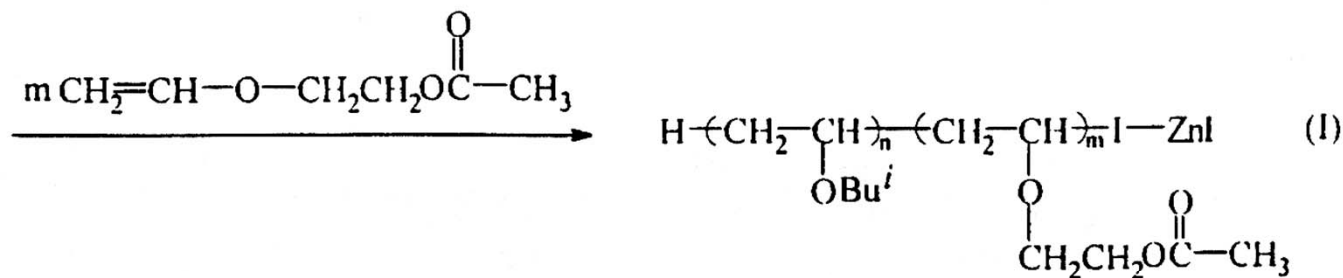
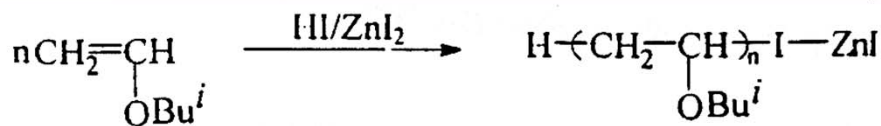
Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή



Ανάστροφα αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή

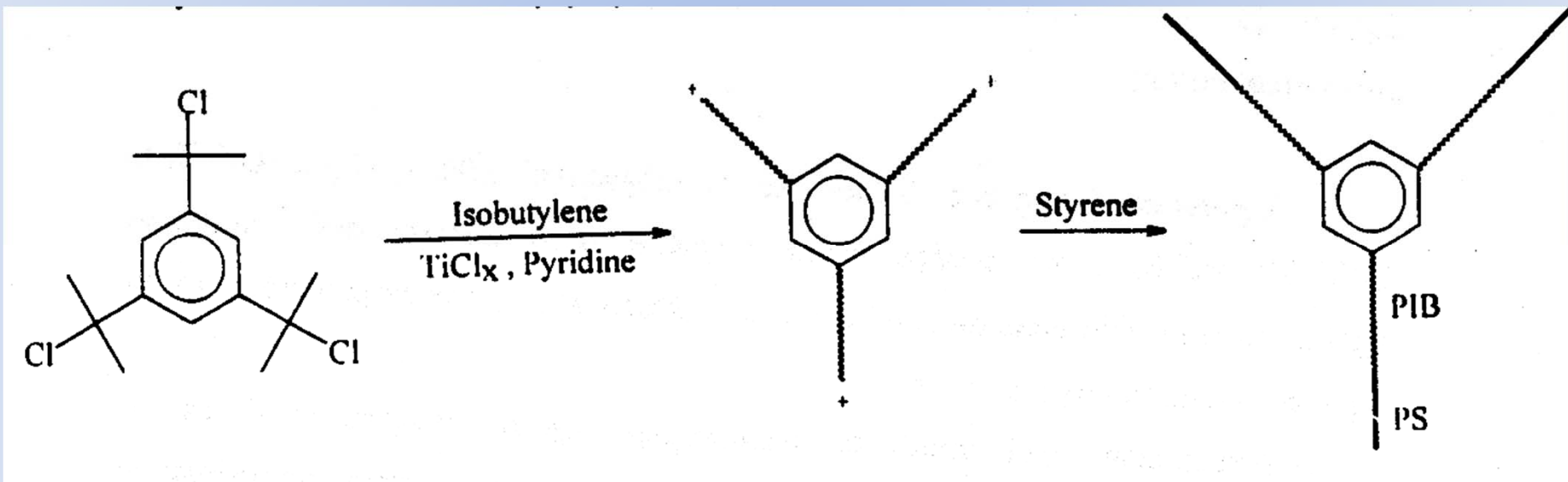


Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή πολυβινυλικών αιθέρων από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό

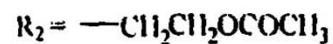
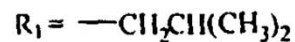
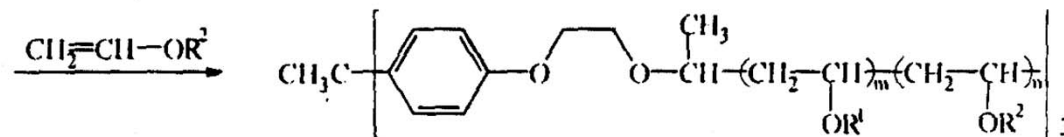
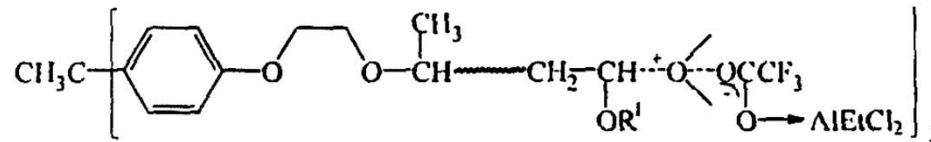
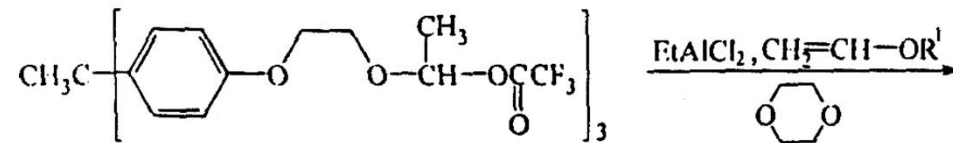


→ Star-block copolymer

***(PIB-*b*-PS)₃ αστεροειδή συμπολυμερή
από τριδραστικό κατιοντικό
απαρχητή.***



***(PIBVE-b-P2-OHEVE)₃* αστεροειδή συμπολυμερή από τριδραστικό κατιοντικό απαρχητή.**



***Μικτόκλωνα αστεροειδή
συμπολυμερή***

Μέθοδοι Σύνθεσης

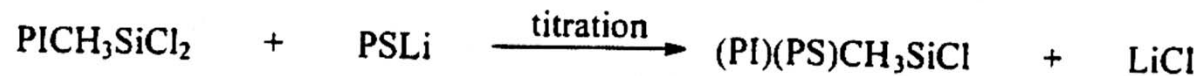
- Μέθοδος των χλωροσιλανίων
- Μέθοδος του διβινυλοβενζολίου (DVB)
- Μέθοδος του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE)
- Η μέθοδος του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού
- Συνδυασμοί τεχνικών

Μέθοδος των χλωροσιλανίων

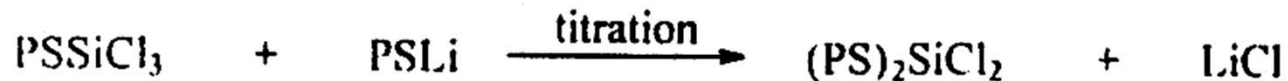
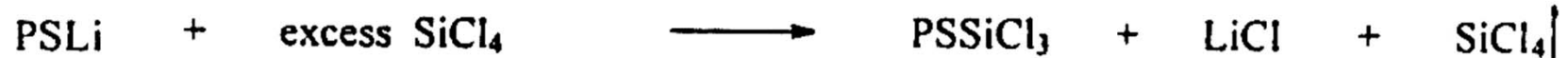


Σύνθεση του $(\text{PI})_2\text{PS}$

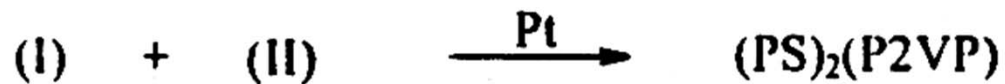
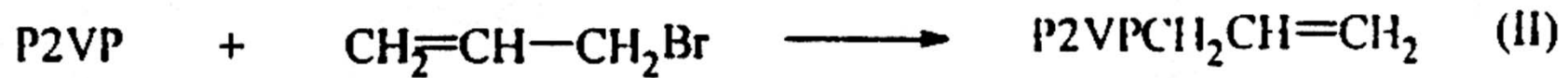
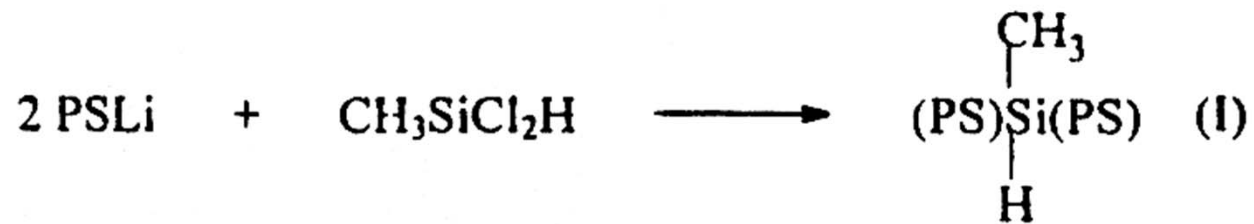
Σύνθεση του (PI)(PS)(PBd)



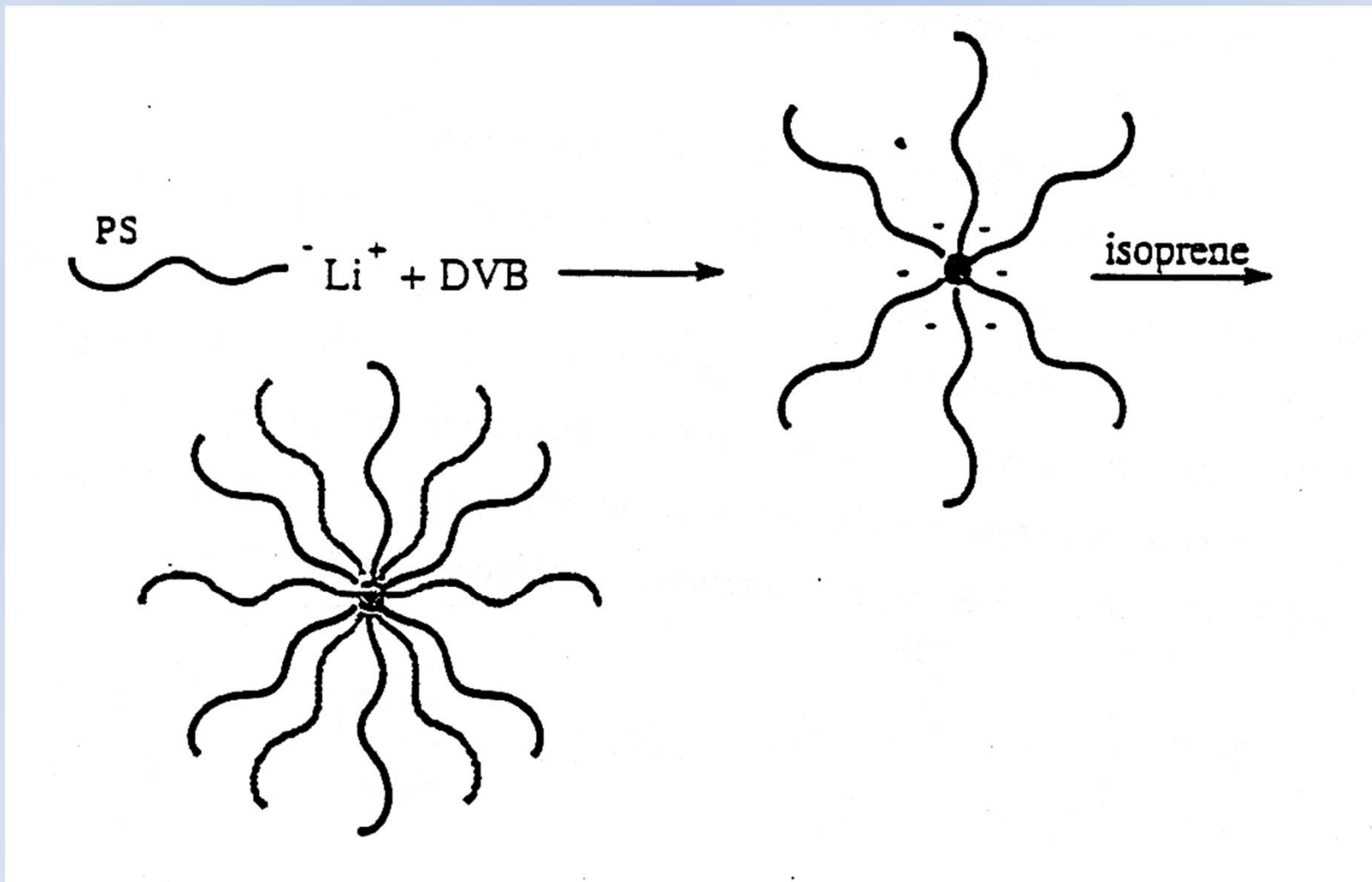
Σύνθεση του PS_2PBd_2



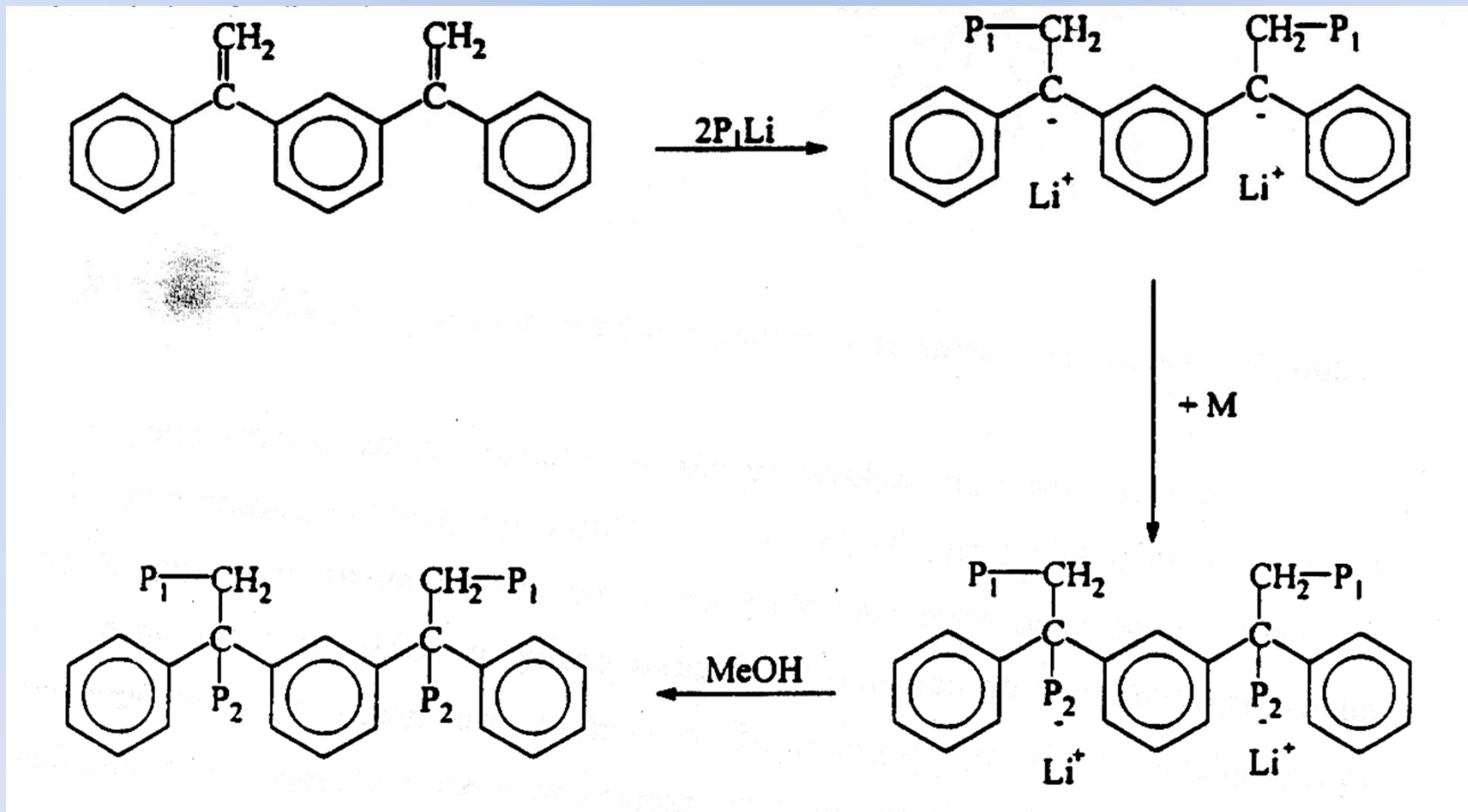
Σύνθεση $(PS)_2(P2VP)$ μέσω αντίδρασης υδροπυριτίωσης



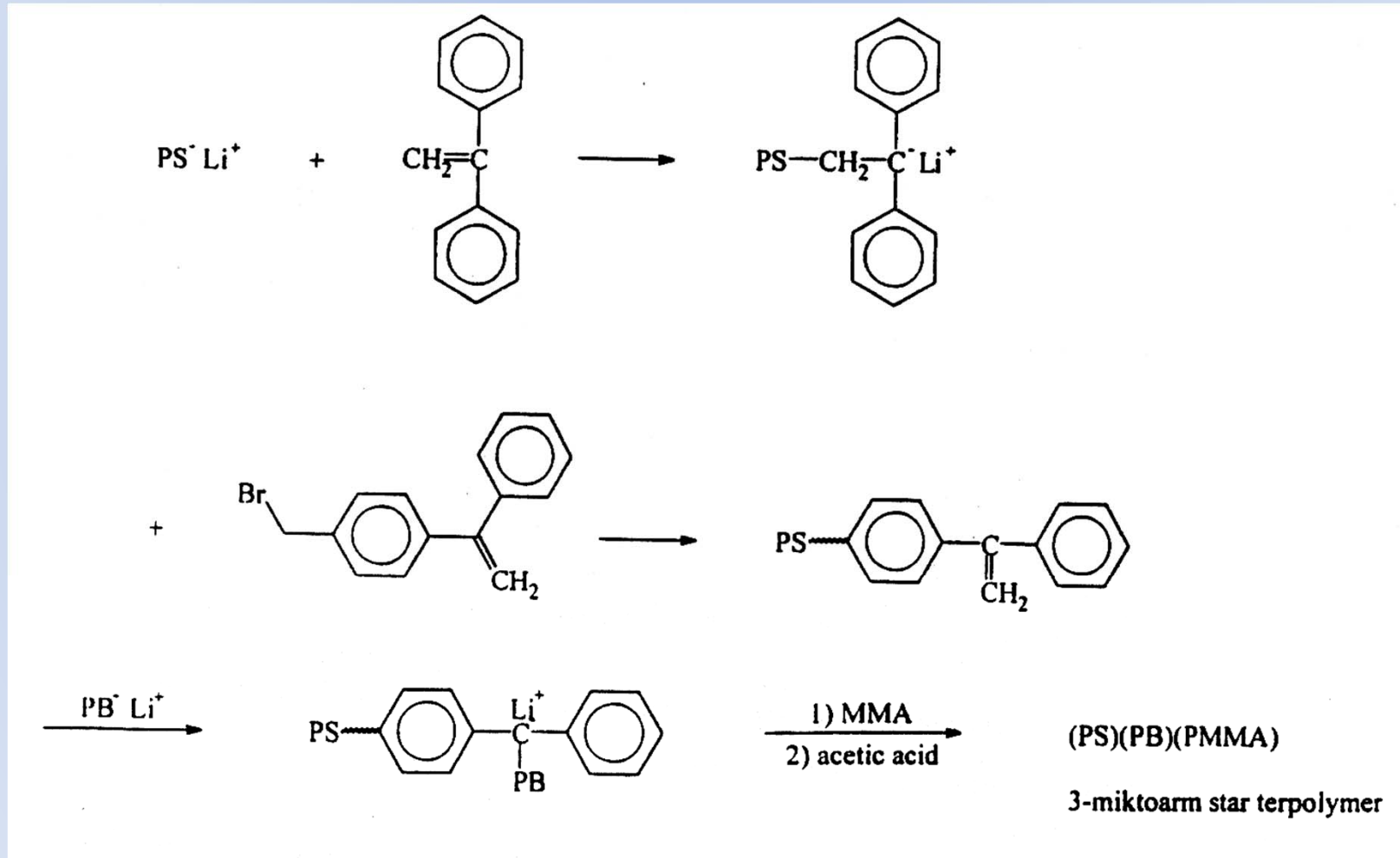
Η μέθοδος του διβινυλοβενζολίου (DVB)



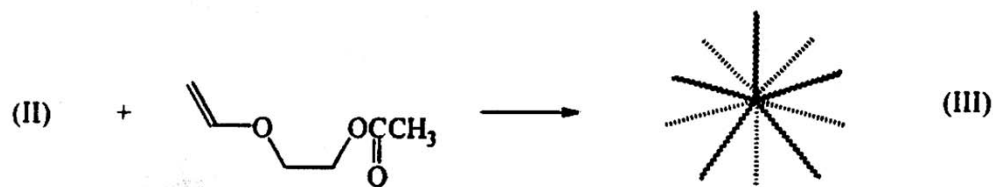
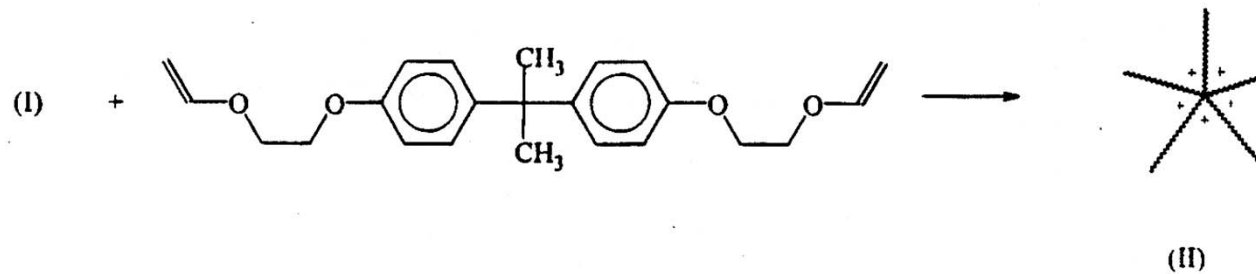
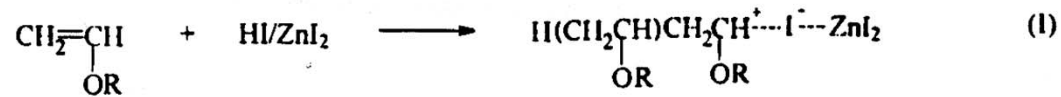
Η μέθοδος του 1,1- διφαινυλοαιθυλενίου (DPE)



Σύνθεση του (PS)(PBd)(PMMA) χρησιμοποιώντας παράγωγο του DPE



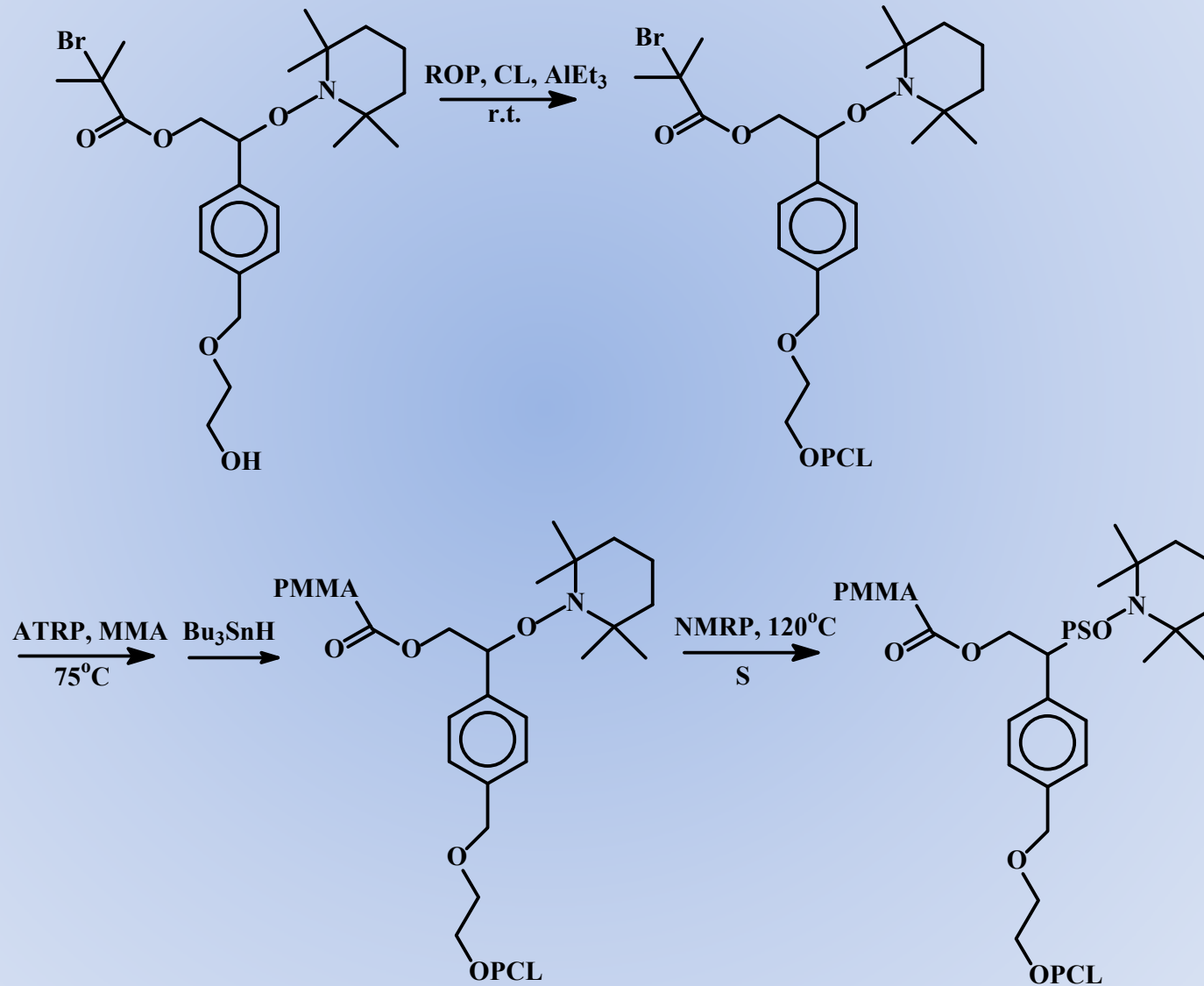
Η μέθοδος του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού



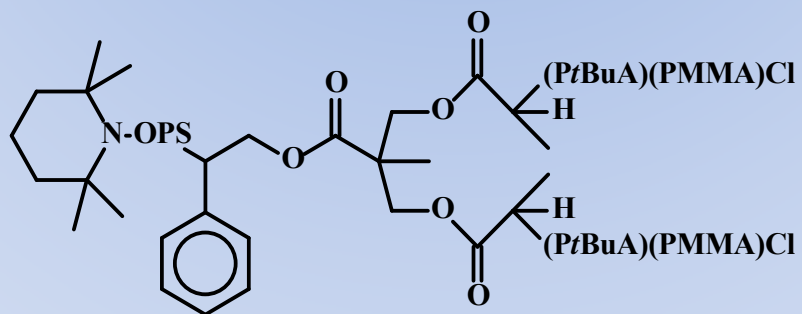
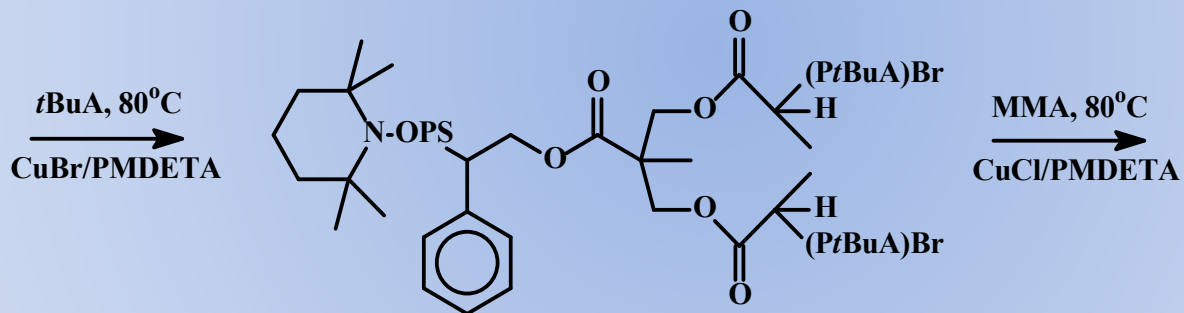
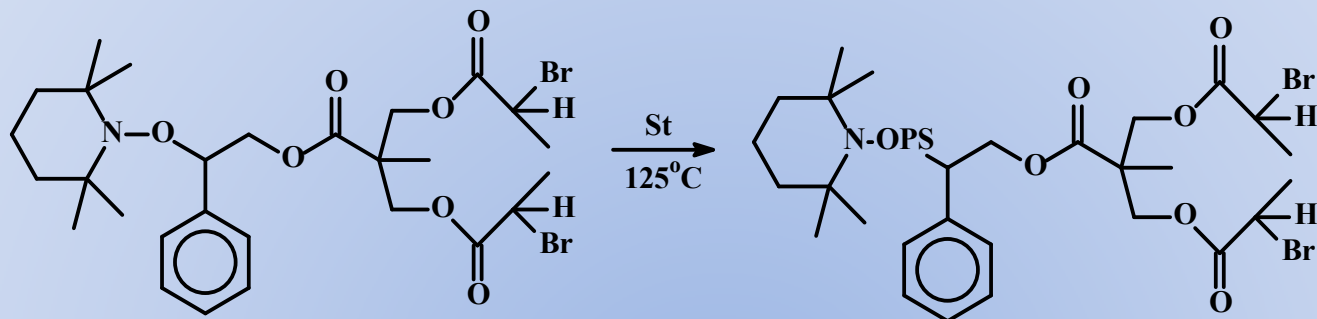
R=CH₃, C₂H₅, etc.

(III) $\xrightarrow{\text{hydrolysis}}$ amphiphilic miktoarm star copolymer

Συνδυασμός Τεχνικών



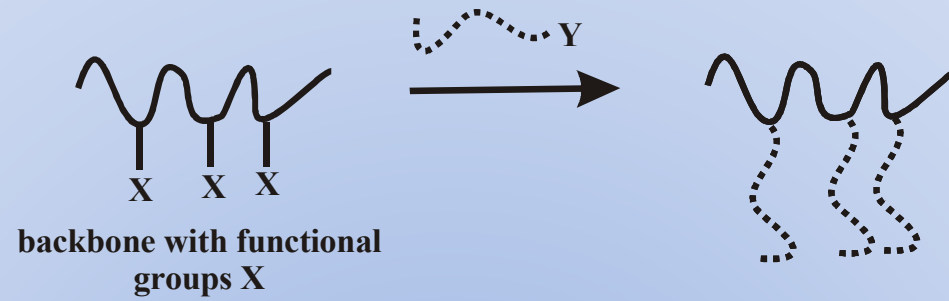
Συνδυασμός Τεχνικών



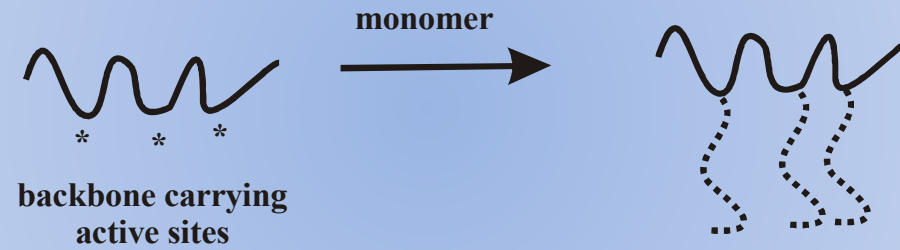
Εμβολιασμένα Πολυμερή

- Εμβολιασμός «πάνω σε» (grafting onto)
- Εμβολιασμός «από» (grafting from)
- Εμβολιασμός μέσω μακρομονομερών

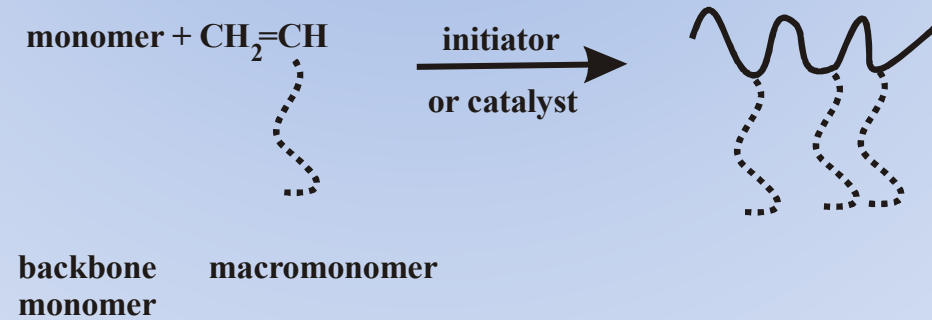
"Grafting onto" method



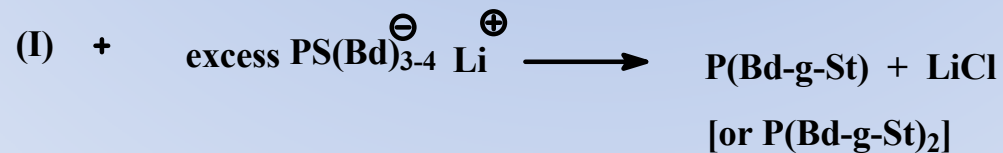
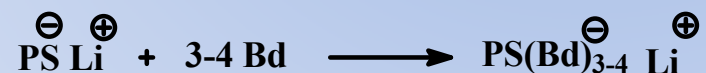
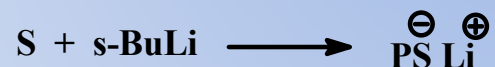
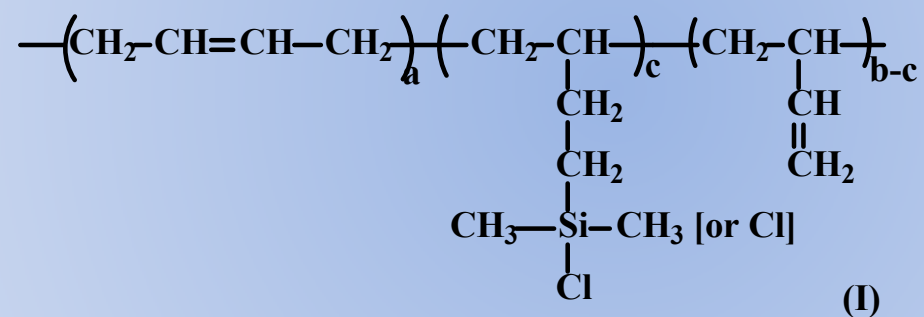
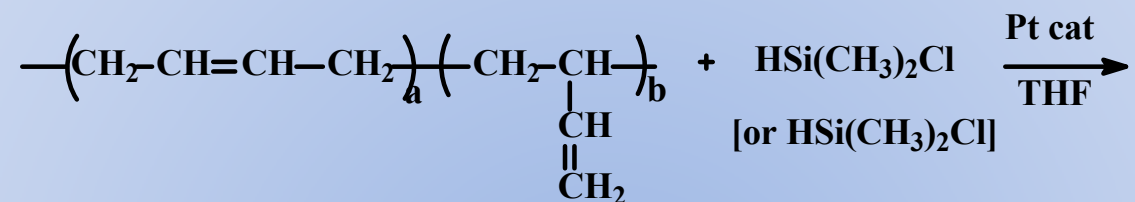
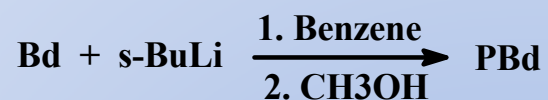
"Grafting from" method



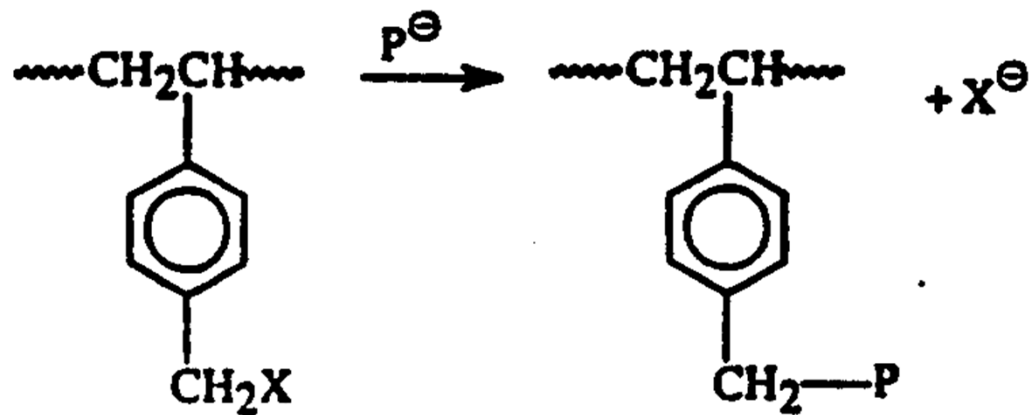
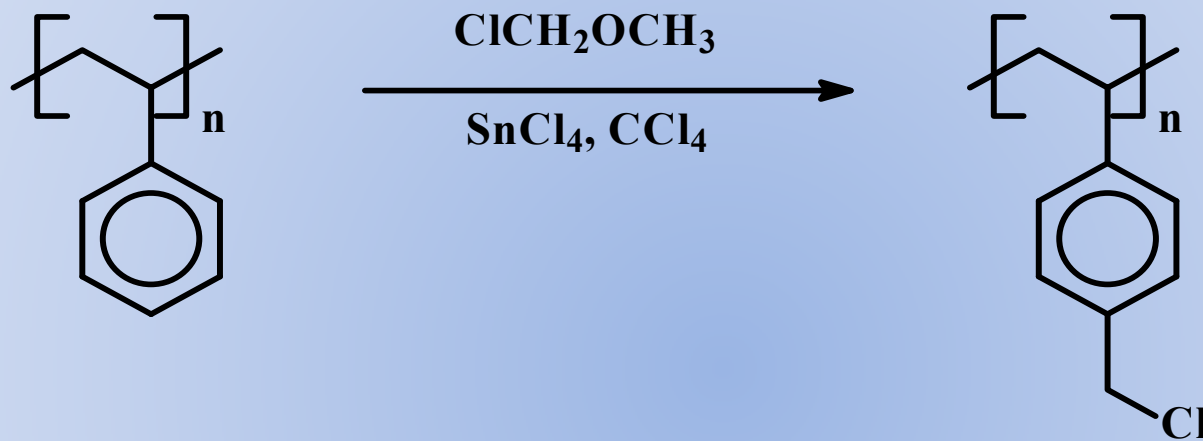
Macromonomer method



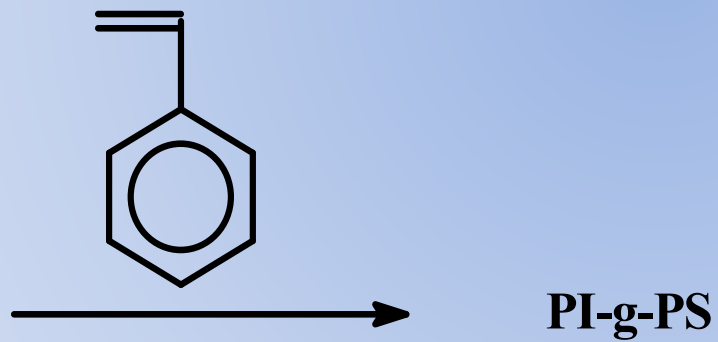
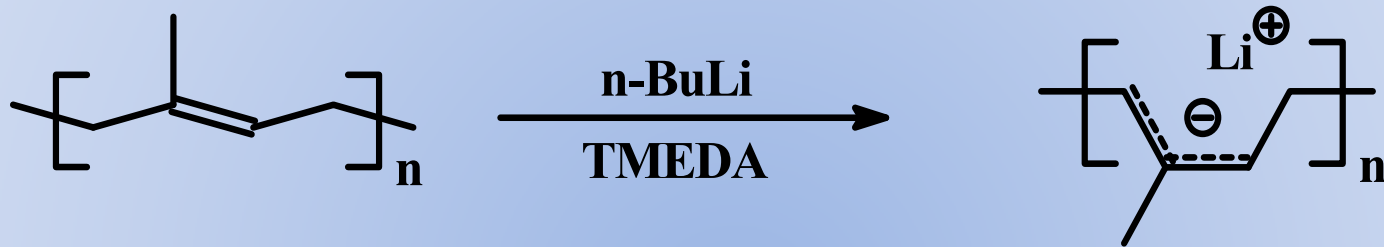
Εμβολιασμός «πάνω σε» (*grafting onto*)



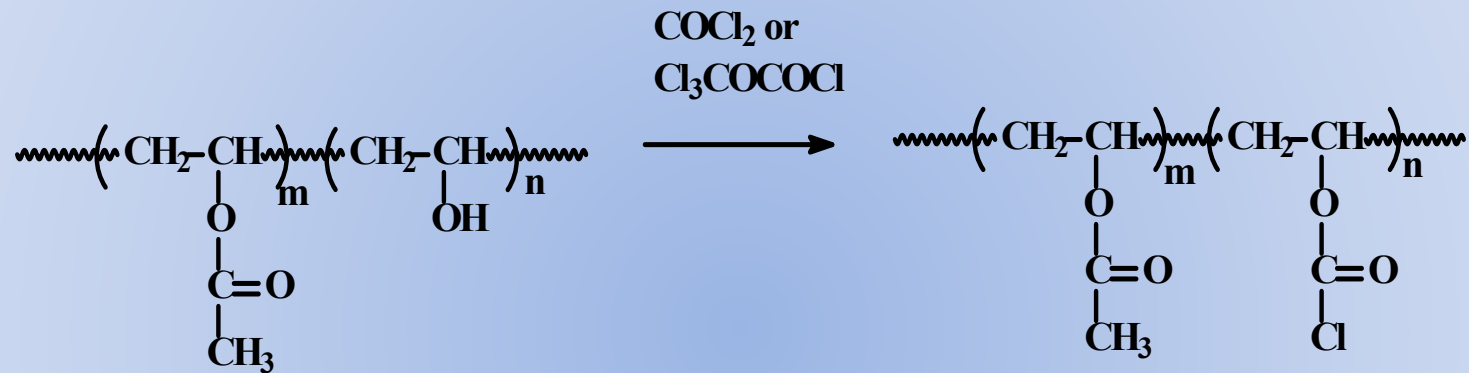
Χλωρομεθυλίωση PS



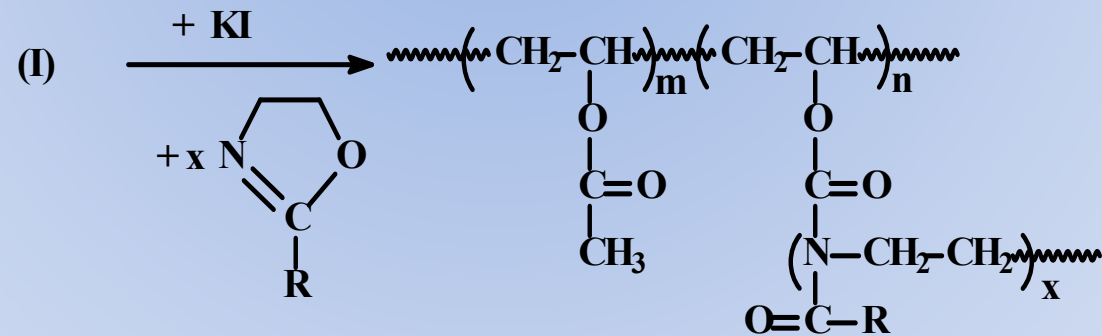
Εμβολιασμός «από» (*grafting from*)



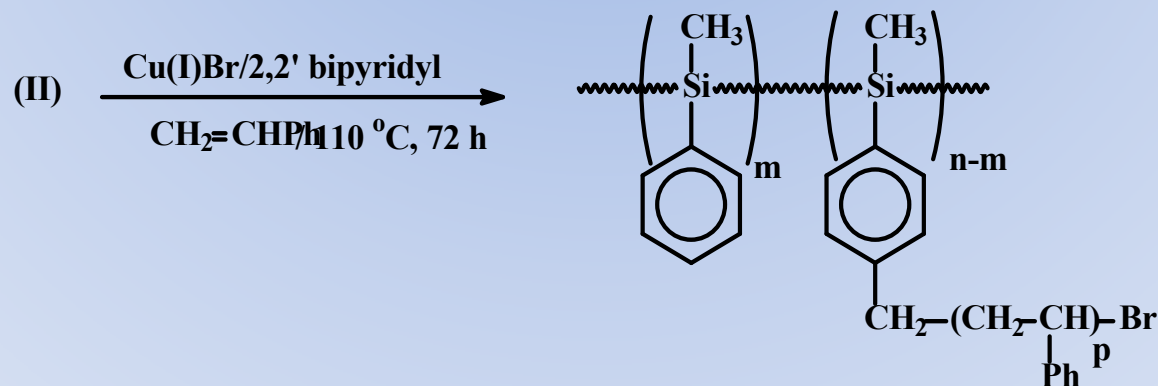
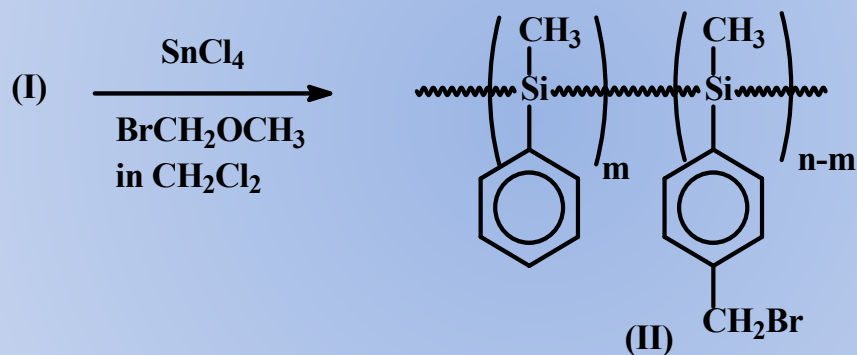
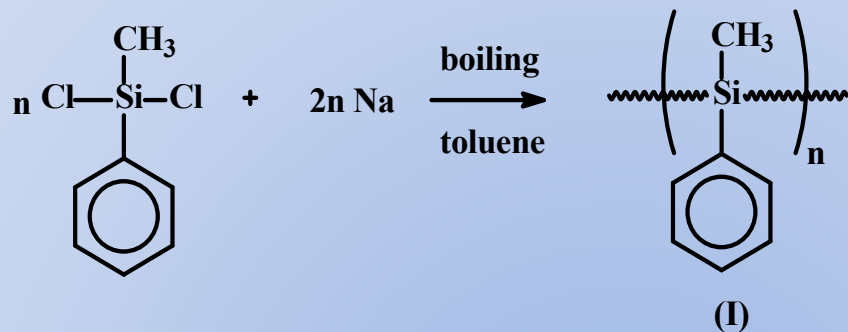
Εμβολιασμός «από» (*grafting from*)



(I)

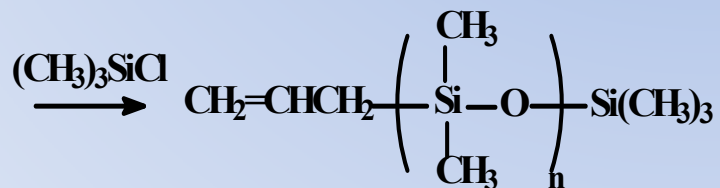
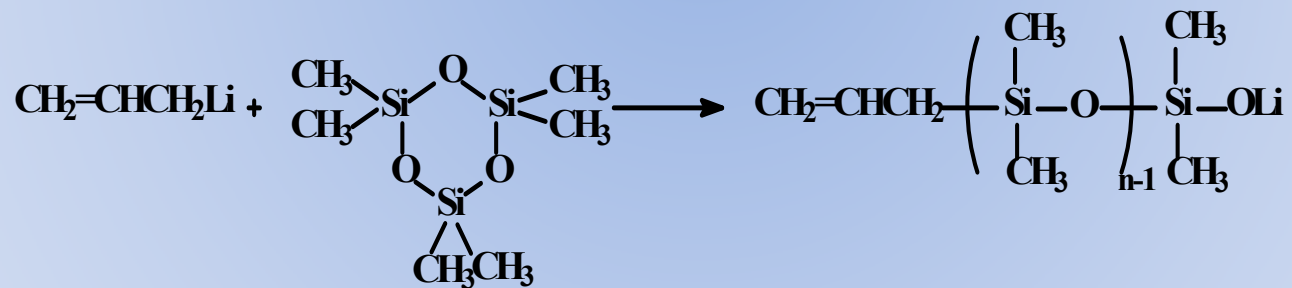
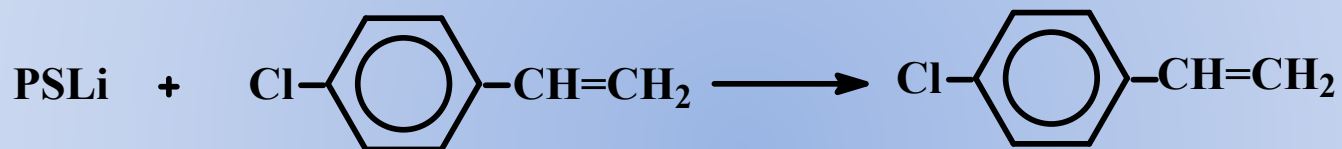
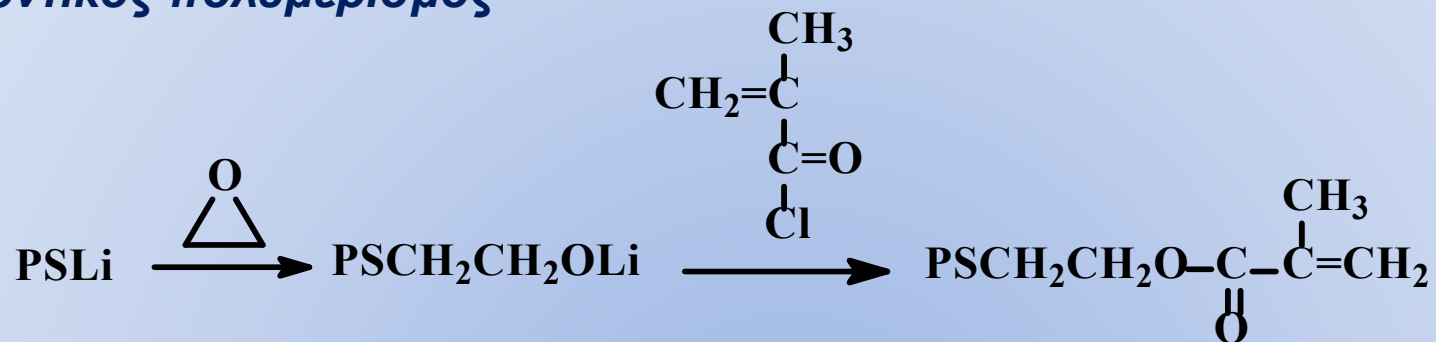


Εμβολιασμός «από» (*grafting from*)



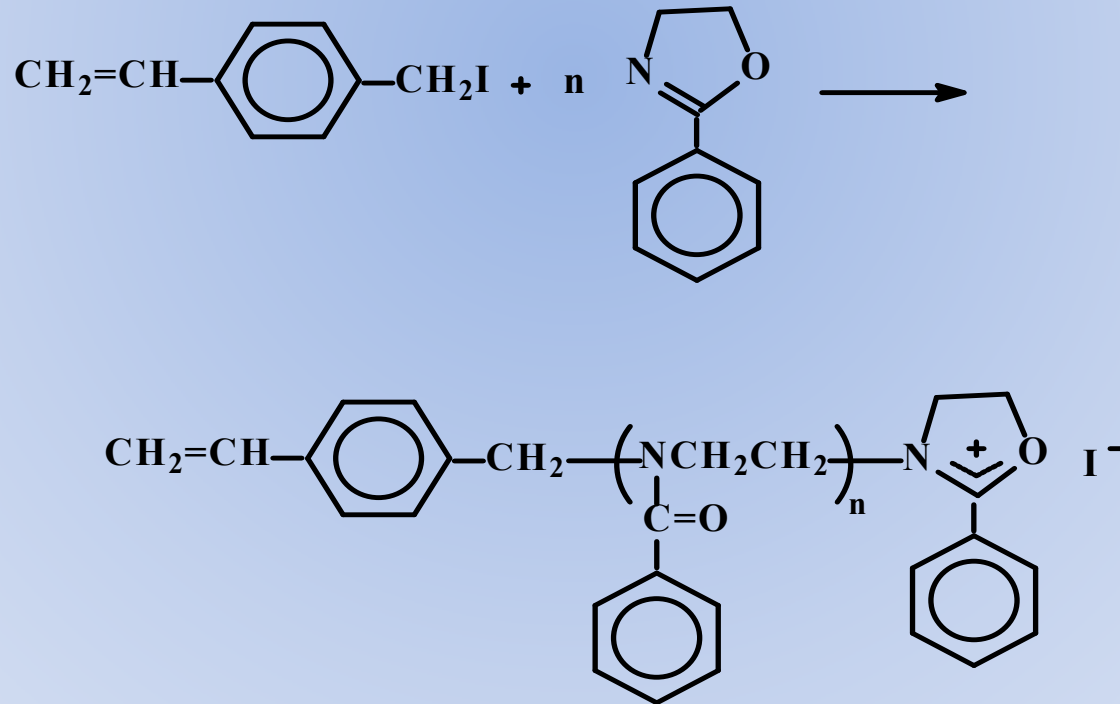
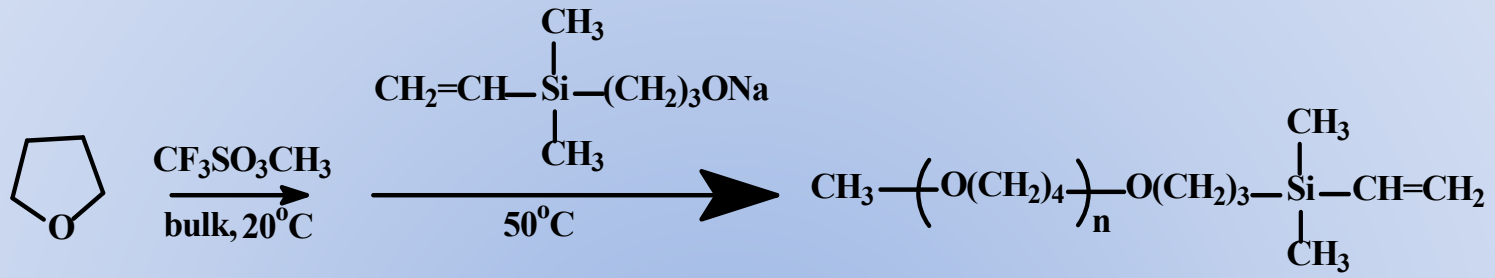
Σύνθεση μακρομονομερών

Ανιοντικός πολυμερισμός



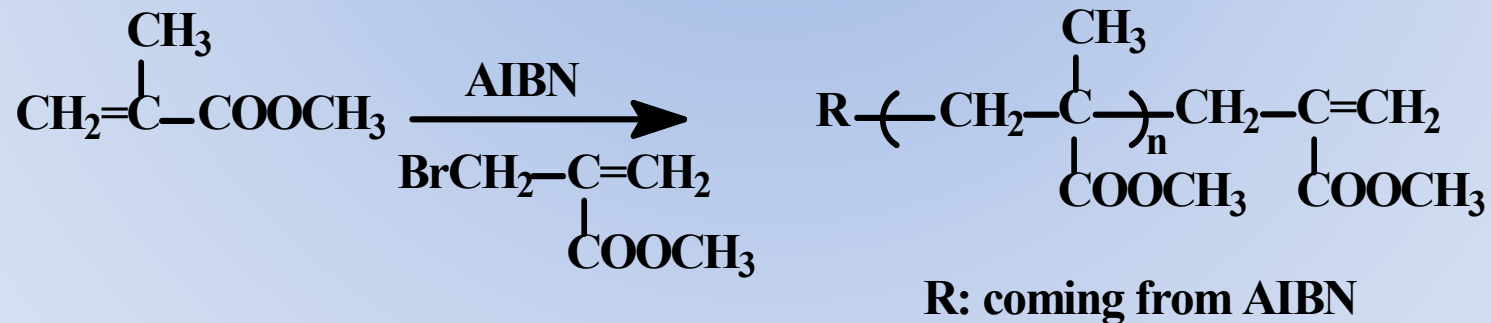
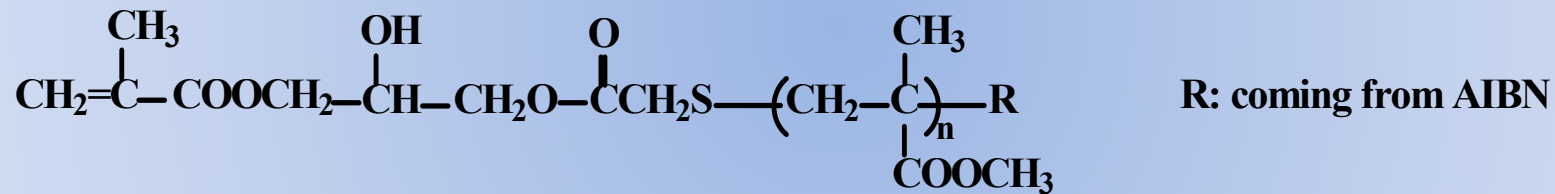
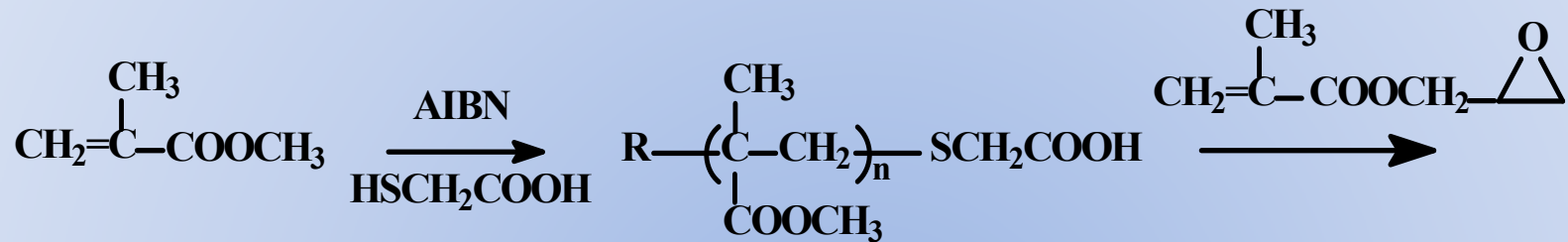
Σύνθεση μακρομονομερών

Κατιοντικός πολυμερισμός



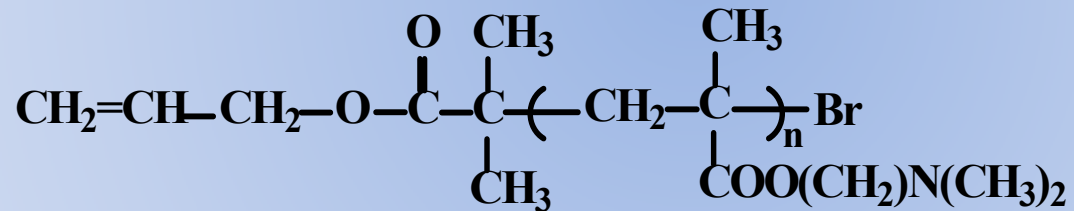
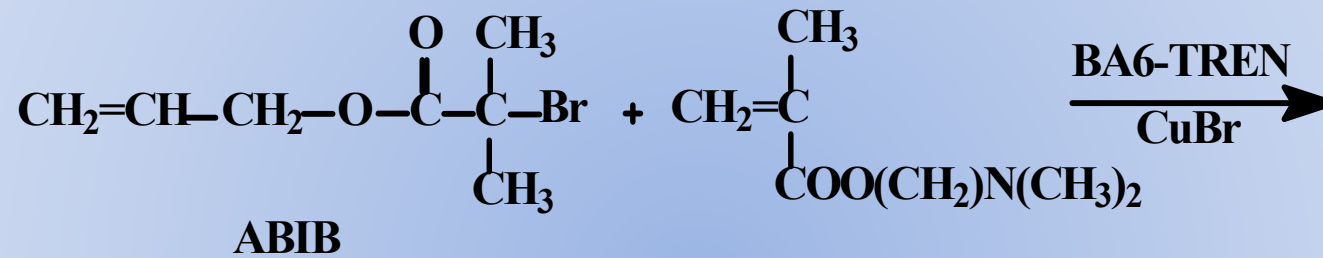
Σύνθεση μακρομονομερών

Ριζικός πολυμερισμός



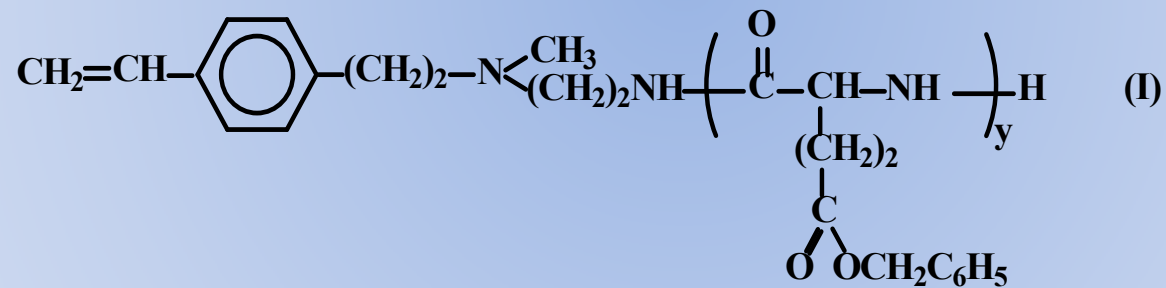
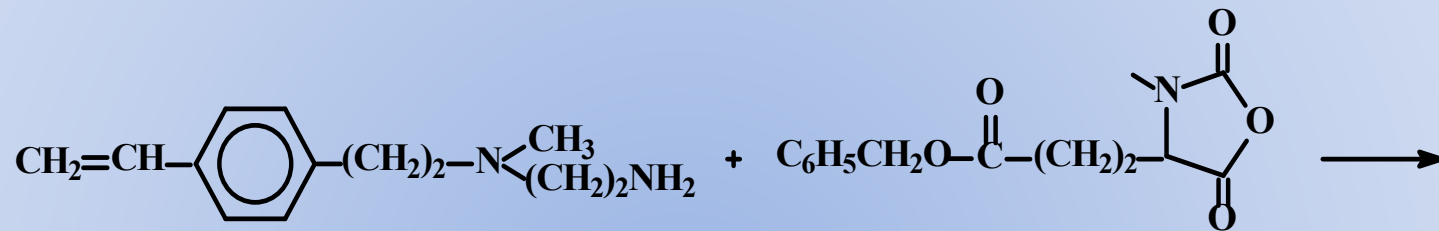
Σύνθεση μακρομονομερών

Ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός



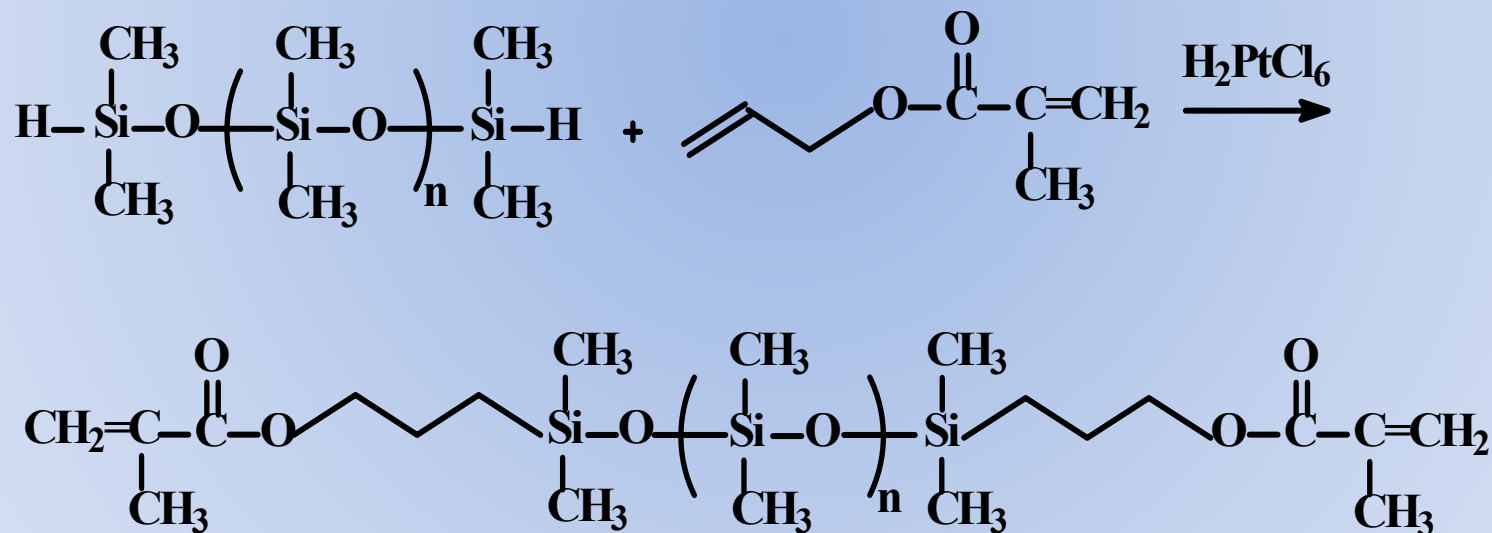
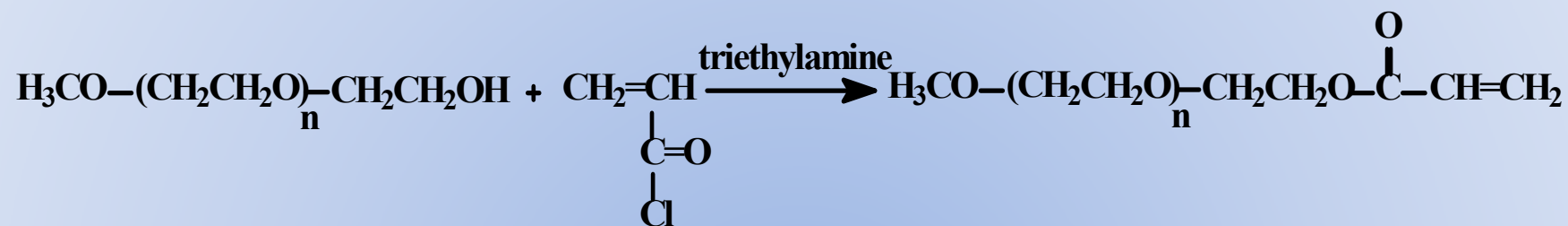
Σύνθεση μακρομονομερών

Σταδιακός πολυμερισμός



Σύνθεση μακρομονομερών

Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων



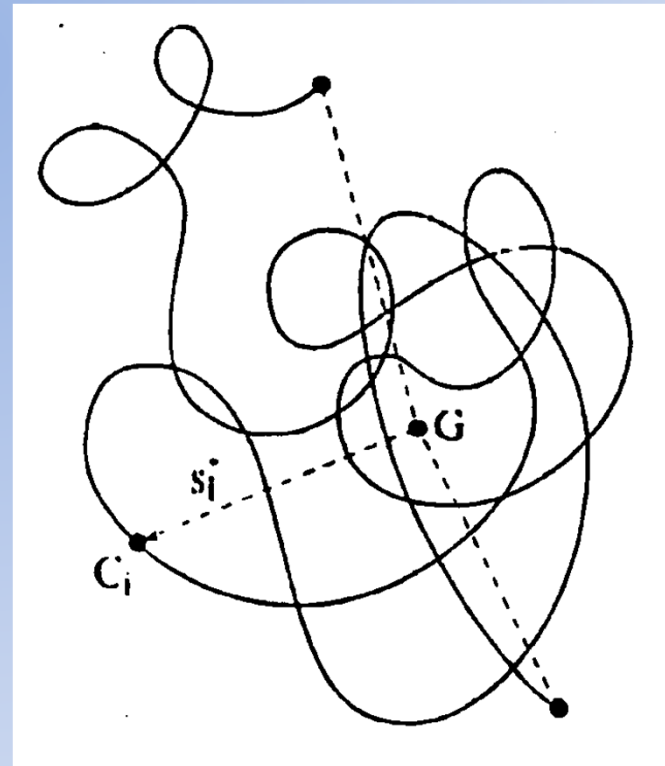
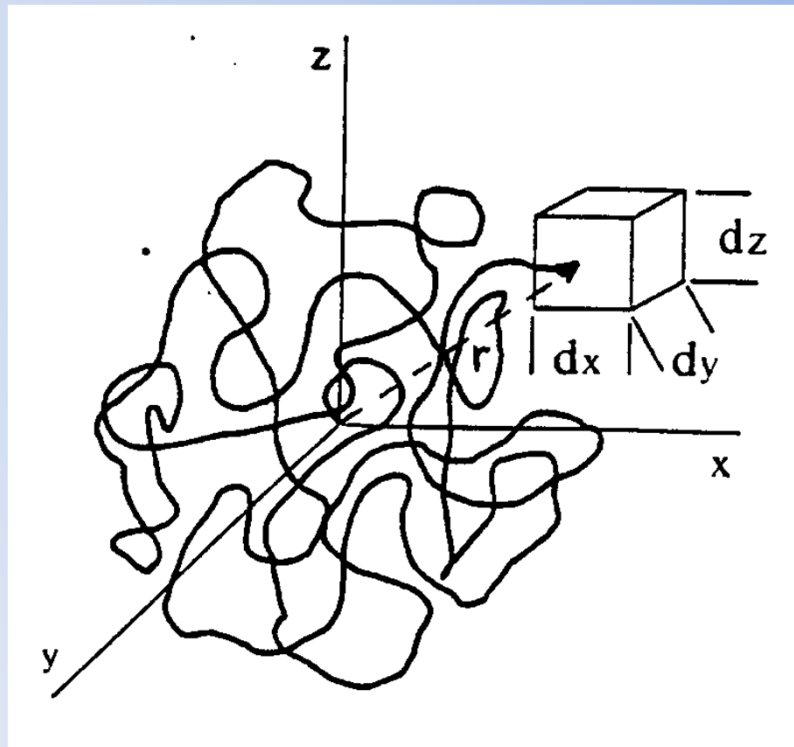
Διαστάσεις και Ευκαμψία Μακρομοριακών Αλυσίδων

Μέσες διαστάσεις μακρομορίων

• απόσταση από άκρο σε άκρο (end-to-end distance), $\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}$

• μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) $\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$

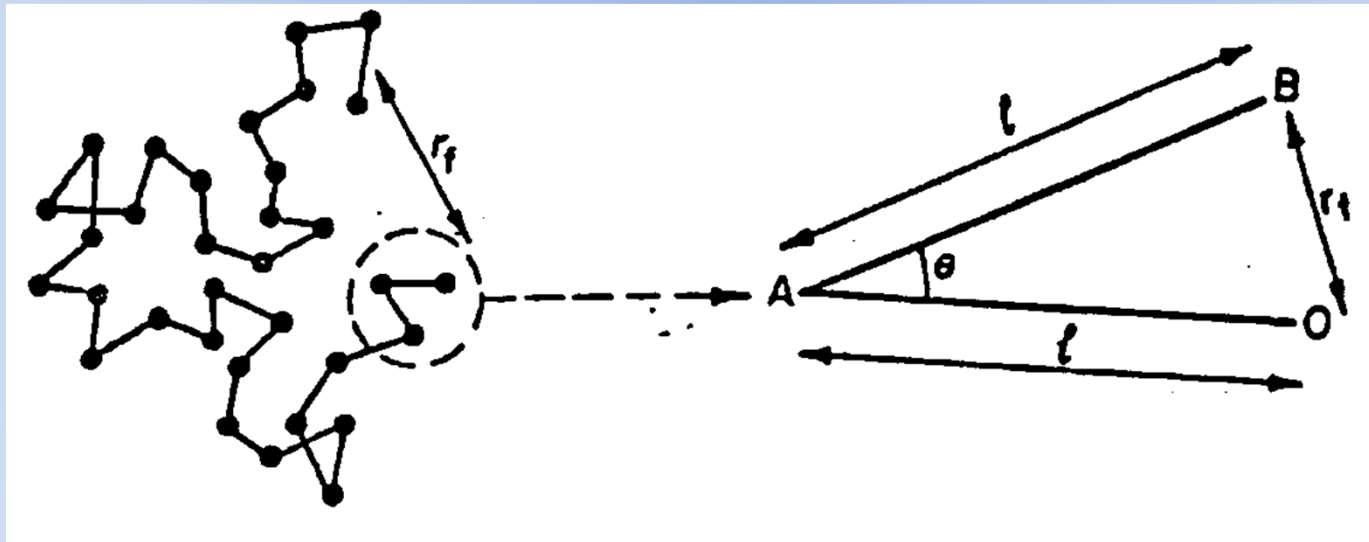
$$\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$$



Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας
(freely jointed chain model)

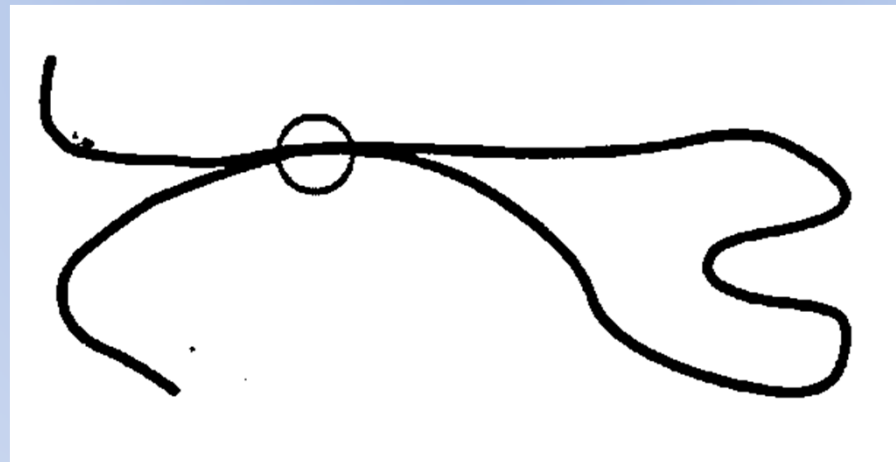
$$r_f^2 = nl^2$$



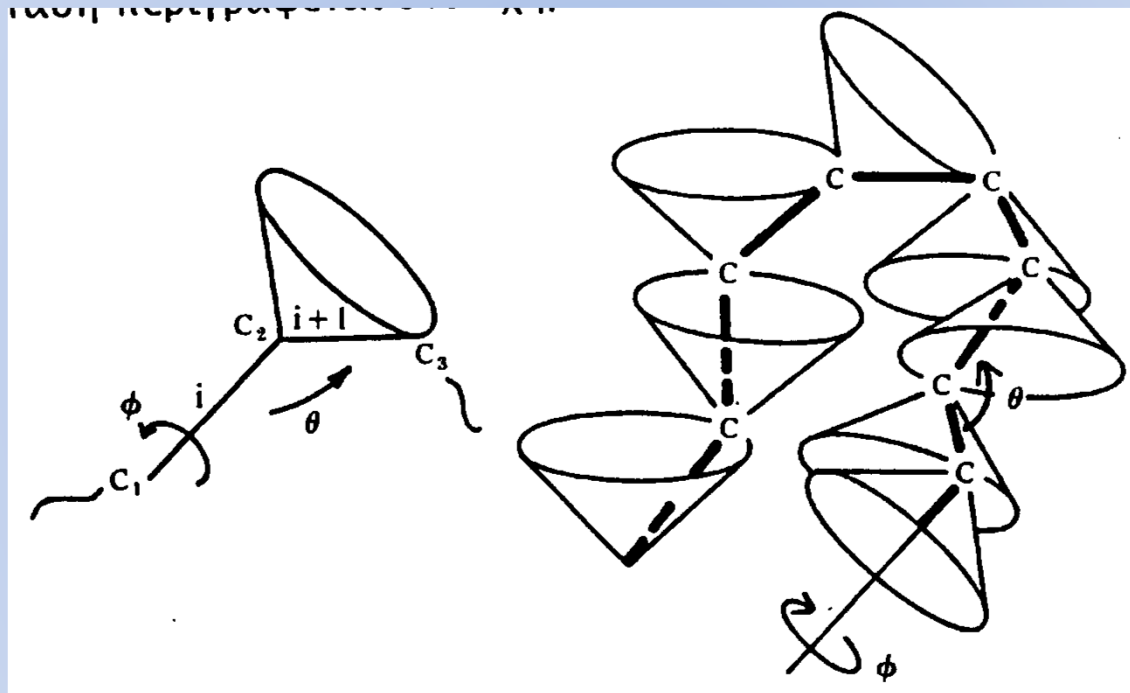
Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

Αλληλεπιδράσεις

- μικρής εμβέλειας (short range interactions)
- μεγάλης εμβέλειας (long range interactions)

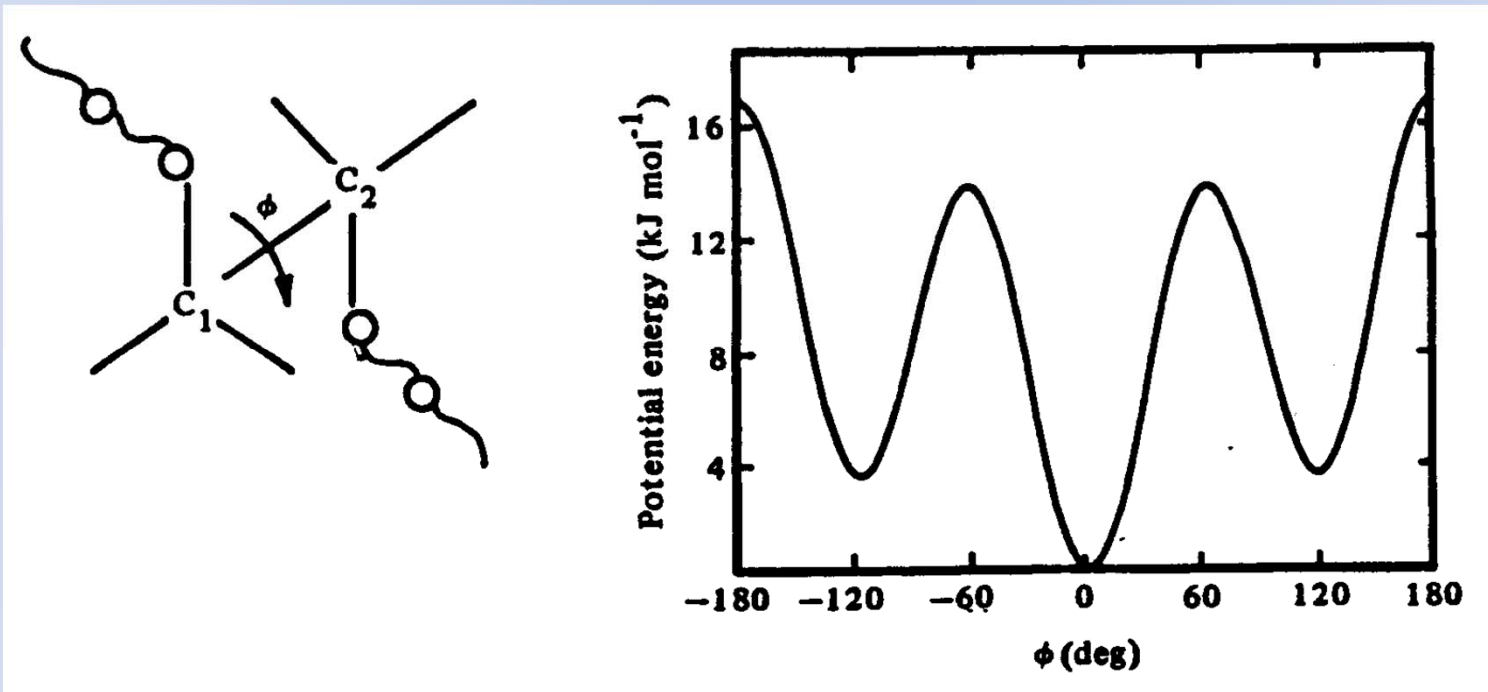


Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων



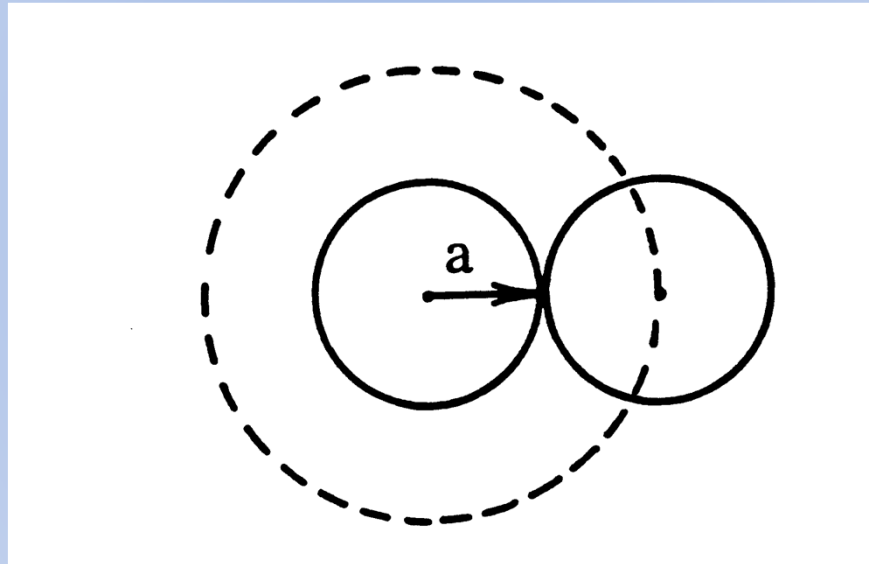
$$\langle \overline{r^2} \rangle_{of} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

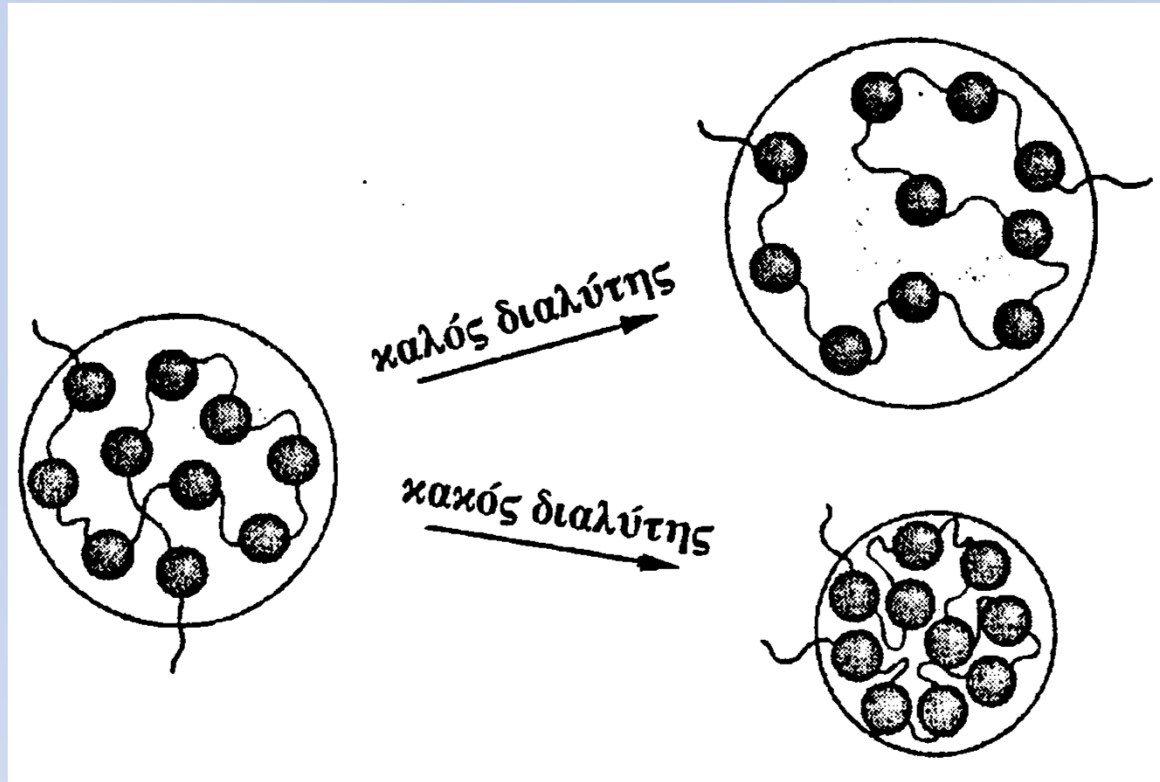


$$\langle \overline{r^2} \rangle_0 = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right)$$

Αποκλειόμενος όγκος



Επίδραση καλού και κακού διαλύτη στις διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας



Ευκαμψία μακρομορίου

Παράγοντας διαμόρφωσης (conformation factor), σ

$$\sigma = \frac{\langle r^2 \rangle_0^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_{of}^{1/2}}$$

Χαρακτηριστικά παραδείγματα:

α) πολυπροπυλένιο, PP

πολυβουτυλένιο-1, PB $\sigma_{PP} < \sigma_{PB}$

β) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοναφθαλίνη) PVN $\sigma_{PS} < \sigma_{PVN}$

γ) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο) PVCH $\sigma_{PVCH} < \sigma_{PS}$

Χαρακτηριστικός λόγος (Characteristic ratio), C_∞

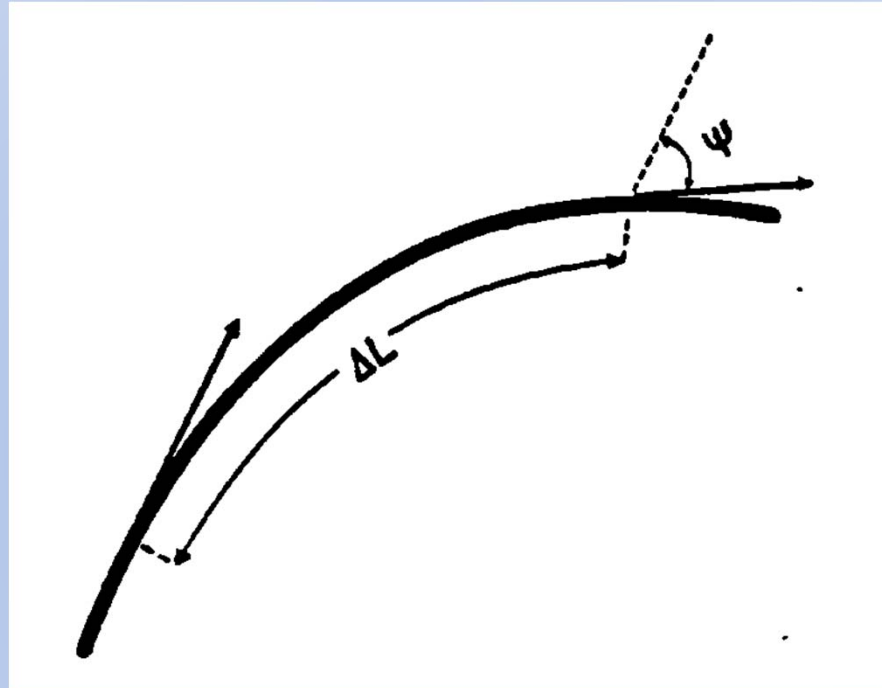
$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nM} \cdot \frac{m}{l^2}$$

n ο αριθμός των δεσμών της κύριας αλυσίδας ($n=2$ για βινυλικά πολυμερή), l το μήκος των δεσμών αυτών, M το μοριακό βάρος του πολυμερούς και m το μοριακό βάρος ανά δεσμό κύριας αλυσίδας

για τετραεδρικό άτομο άνθρακα κύριας αλυσίδας οι παράμετροι C_∞ και σ συνδέονται με τη σχέση:

$$C_\infty = 2 \sigma^2$$

Μοντέλο της σκληροειδούς αλυσίδας (work like chain model)



μήκος μνήμης (persistence length) q

$$q = \lim_{\substack{\Delta L \rightarrow 0 \\ \Psi \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta L}{1 - \cos \Psi} \right)$$

$$C_{\infty} = \frac{2q}{l} - 1$$

Συντελεστής επέκτασης (expansion factor), α

$$\alpha = \frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{\langle r^2 \rangle_o^{1/2}}$$