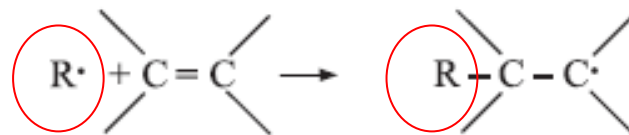


# Χημεία αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού

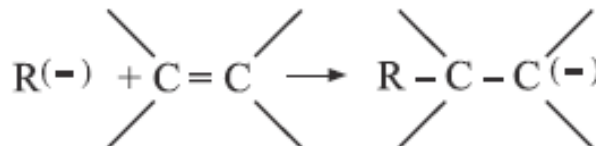
ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ

ΕΚΚΙΝΗΤΗΣ

α) Αντιδράσεις  
μέσω ελευθέρων  
ριζών



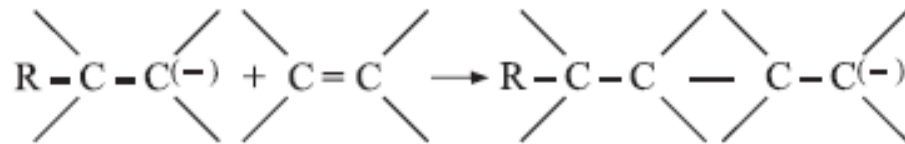
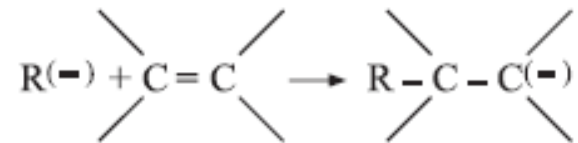
β) Ανιονικές αντιδράσεις



γ) Κατιονικές αντιδράσεις



Ο μηχανισμός της ενάρξης της αλυσωτής αντιδράσης παραμένει ο ίδιος και κατά την πρόοδο της



κ.ο.κ.

# Ο ρόλος της χημικής συστάσεως του μονομερούς κατά τις αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού

$$\Delta G_{\text{πολ}} = \Delta H - T \Delta S \text{ (ανα μονομερές)}$$

$\Delta S < 0$  λόγω απώλειας μεταφορικής εντροπίας

Για  $\Delta G_{\text{πολ}} < 0$

άρα πρέπει  $\Delta H < 0$  αντίδραση εξώθερμη

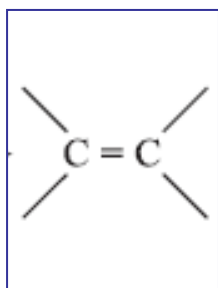
$$\Delta G_{\text{πολ}} = -RT \ln k_p$$

«θερμοδυναμικά» δυνατή και «κινητικά» δυνατή

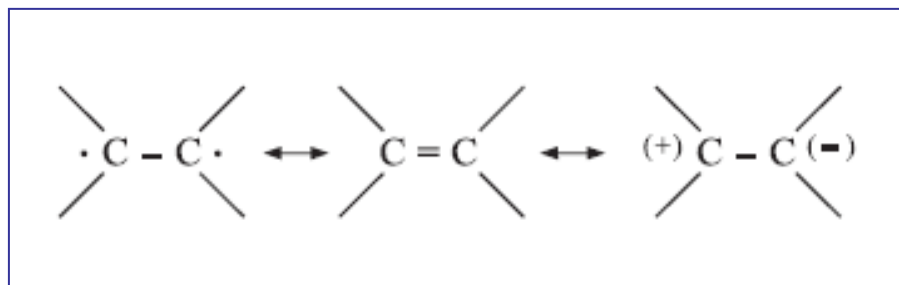
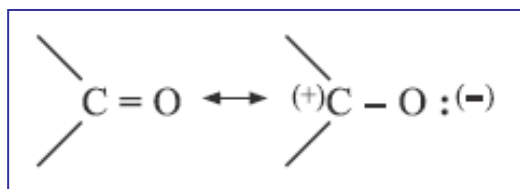
## ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΣ ΕΚΚΙΝΗΤΗΣ ΚΑΤΑΛΛΗΛΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Βασικό ρόλο διά τον πολυμερισμό ενός μονομερούς από ένα συγκεκριμένο εκκινήτη παίζει η φύση του διπλού δεσμού

**Βινυλικός δεσμος**



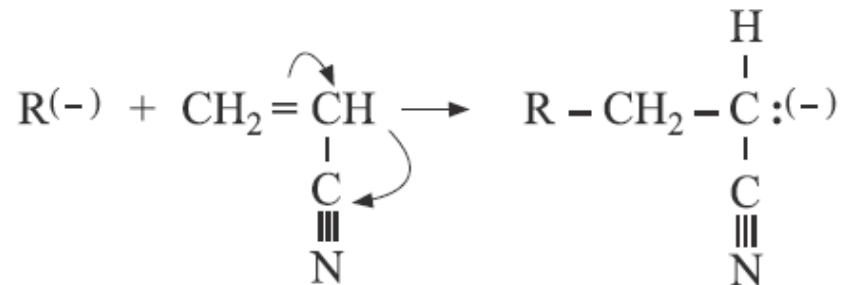
**ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ**



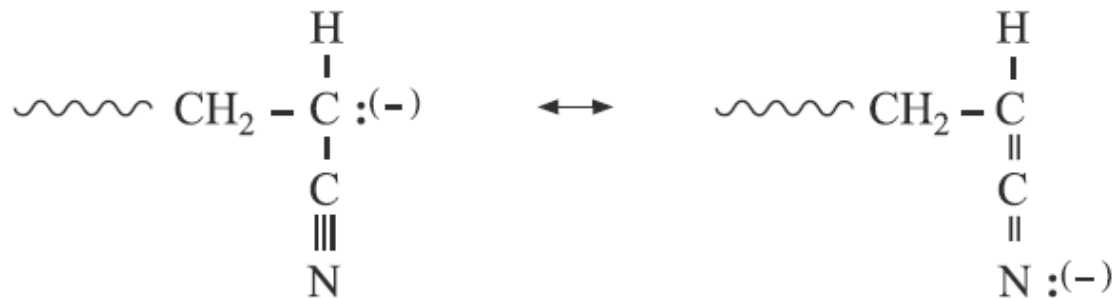
**Πίνακας 3 – I. Δυνατότητα ή μη δυνατότητα πολυμερισμού, των φερόντων διπλό δεσμό μονομερών, από τους τρεις τύπους εκκινητών.**

Μονομερές	Τύπος εκκινητή		
	Ανιονικός	Κατιονικός	Ελεύθ. ρίζες
Αιθυλένιο	-	+	+
Προπυλένιο (α – ολεφίνες)	-	-	-
1, 1'- διαλκυλο – ολεφίνες	-	+	-
Διένια	+	-	+
Στυρένιο	+	+	+
Βινυλοχλωρίδιο	-	-	+
Χλωριούχο βινυλιδένιο	+	-	+
Ακρυλικοί εστέρες	+	-	+
Ακρυλονιτρίλιο	+	-	+
Βινυλικοί αιθέρες	-	+	+
Αλδεϋδες, Κετόνες	+	+	-
N – βινυλοκαρβαζόλη	-	+	+
Βινυλικοί εστέρες	-	-	+

Εάν οι υποκαταστάτες παρουσιάζουν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο (έλξη e<sup>-</sup>) έχουμε «πτώχευση» του διπλού δεσμού σε ηλεκτρόνια και διευκόλυνση της προσβολής του από πυρηνόφιλες ενώσεις



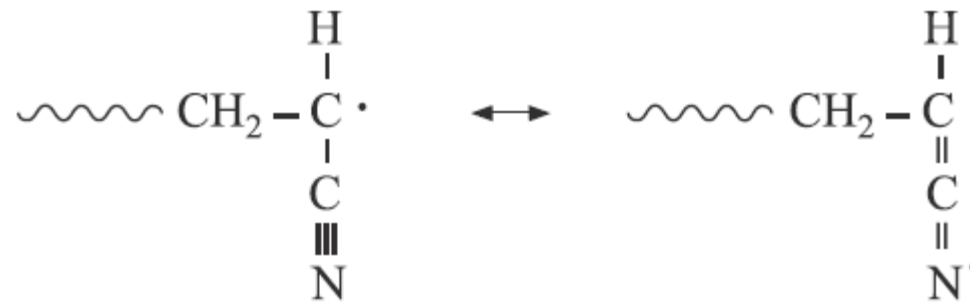
## ΑΝΙΟΝΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ



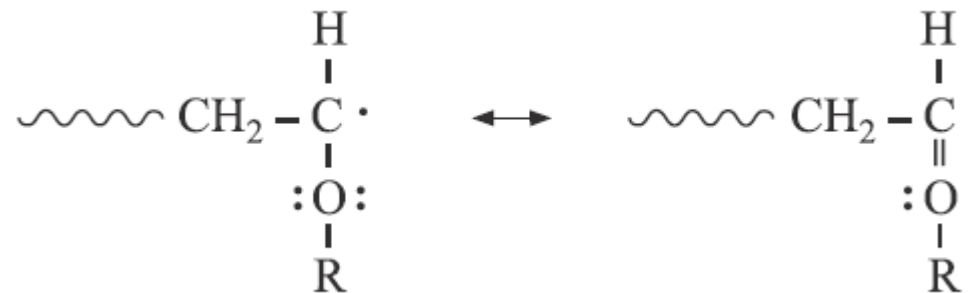
Οι έλκοντες τα ηλεκτρόνια υποκαταστάτες, σταθεροποιούν κατά τη φάση προόδου της αντιδράσεως το αρνητικό φορτίο μέσω συντονισμού.



Όλοι σχεδόν οι βινυλικοί δεσμοί πολυμερίζονται μέσω ελευθέρων ριζών. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προσβάλουν σχεδόν οιονδήποτε **π-δεσμό**.

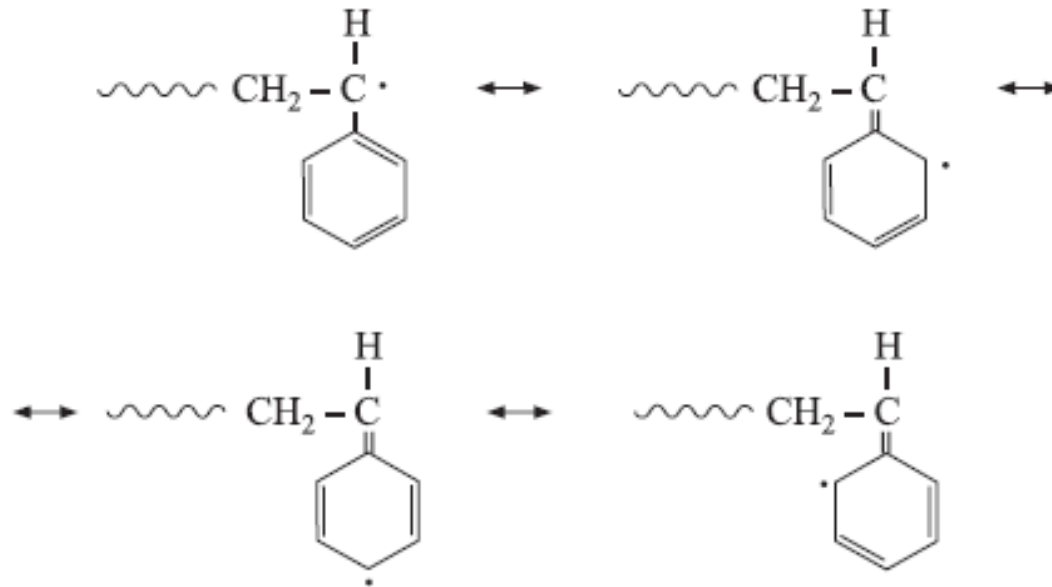


## ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ





## ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ

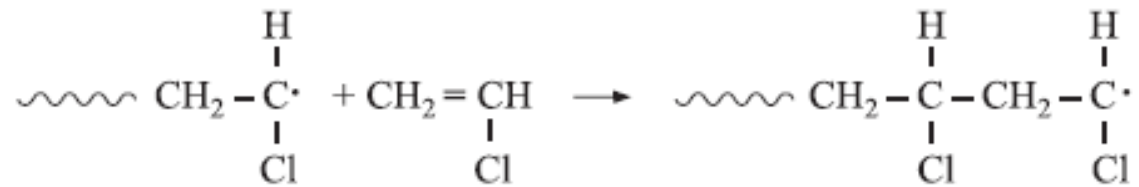


Με τον ίδιο τρόπο γίνεται και ο συντονισμός του αρνητικού και θετικού φορτίου.

## ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΟΧΛΩΡΙΔΙΟ



## ΚΕΦΑΛΗ ΟΥΡΑ

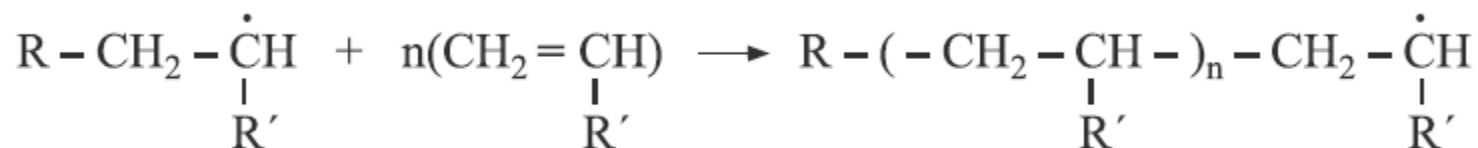


# Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

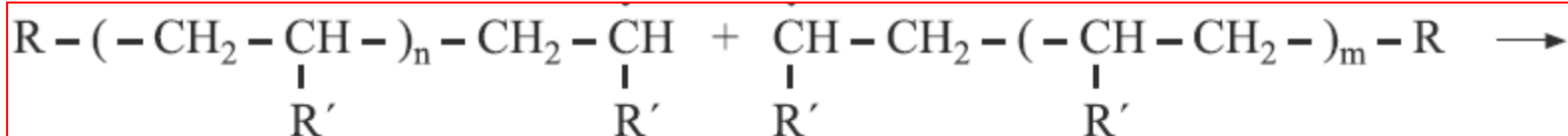
## Φάση ενάρξεως ή εκκινήσεως της αντιδράσεως



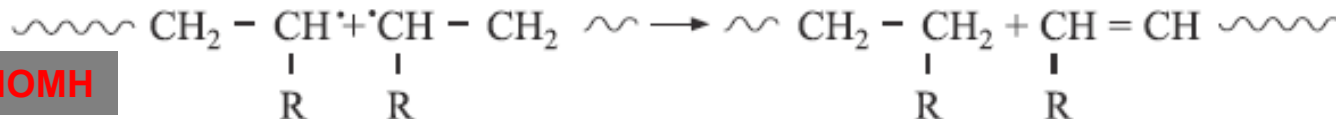
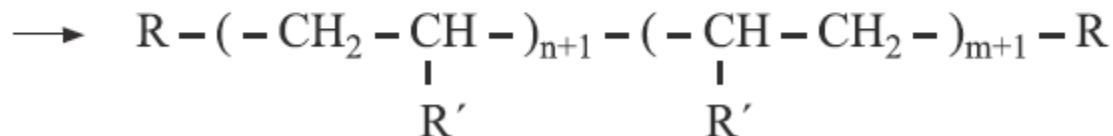
## Φάση προόδου της αντιδράσεως



## Φάση περατώσεως ή τερματισμού της αντιδράσεως



**ΣΥΝΕΝΩΣΗ**

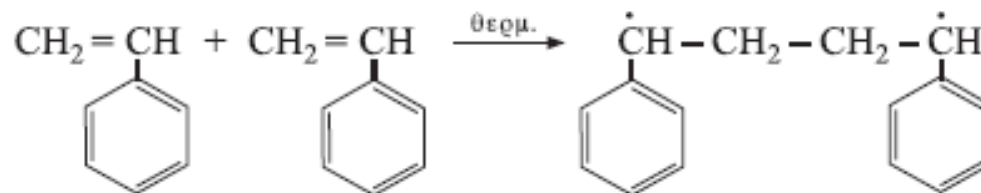
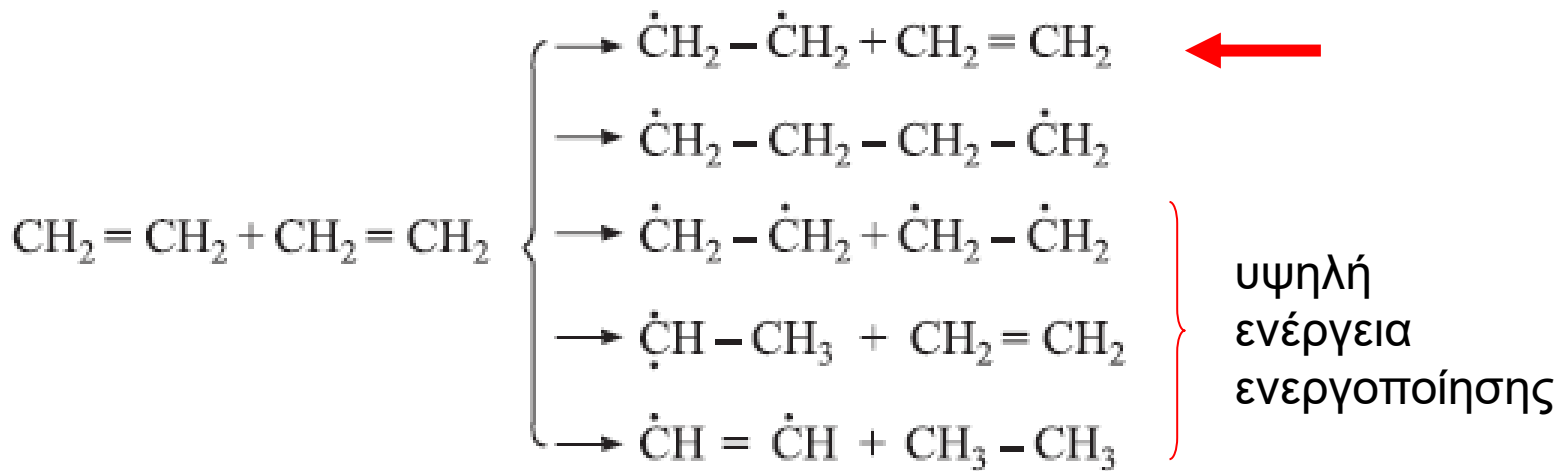
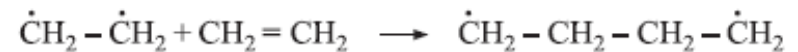


**ΑΝΑΚΑΤΑΝΟΜΗ**

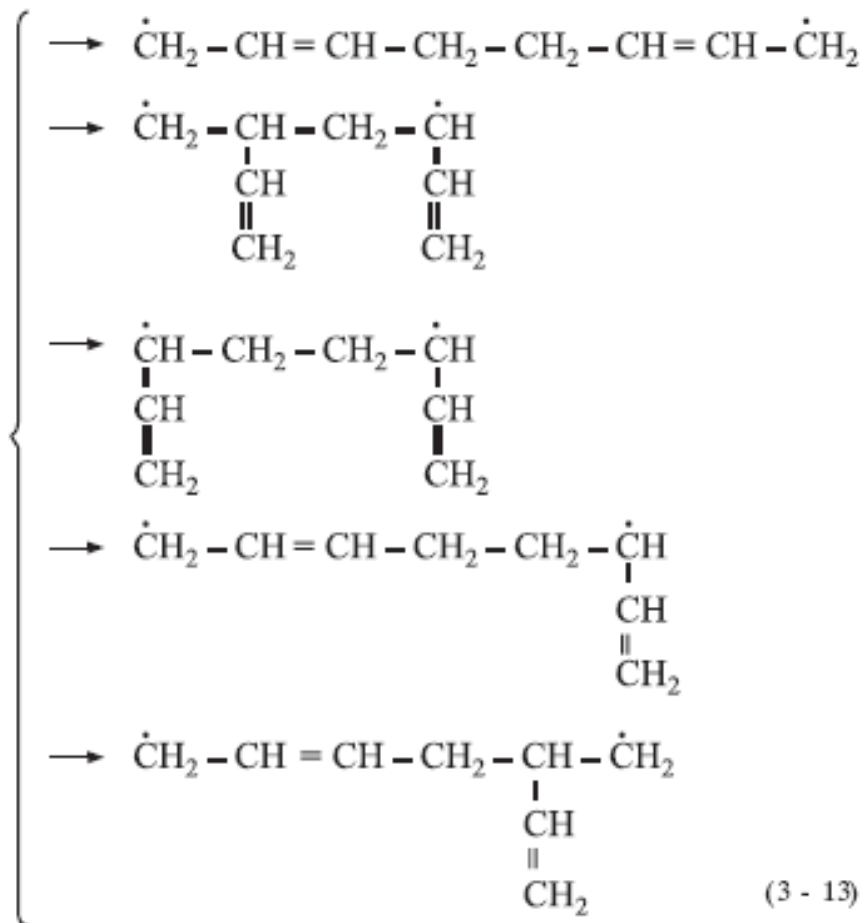
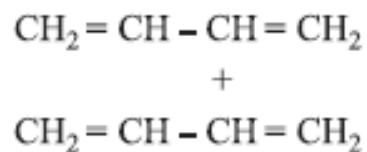
# Εκκινητές αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών

## Θερμική κατάλυση ή θερμική εκκίνηση ΑΥΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

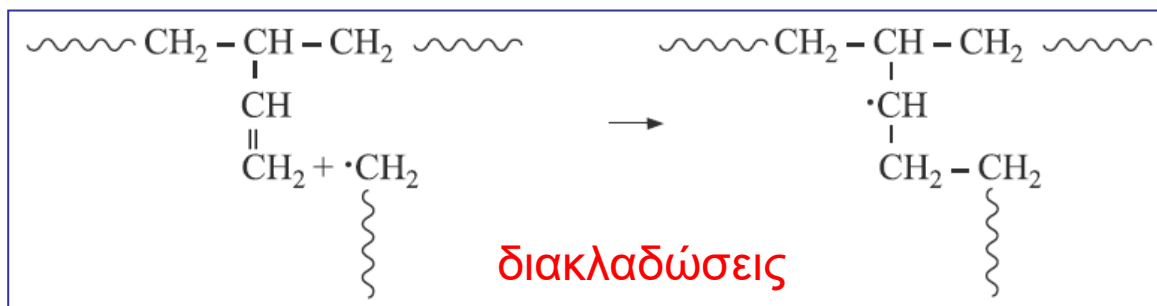
αύξηση θερμοκρασίας προκαλεί ελάττωση ενέργειας ενεργοποίησης διάνοιξης διπλού δεσμού και αύξηση συγκρούσεων



## Θερμική έναρξη διενίων



(3 - 13)



## Φωτοχημική κατάλυση ή εκκίνηση



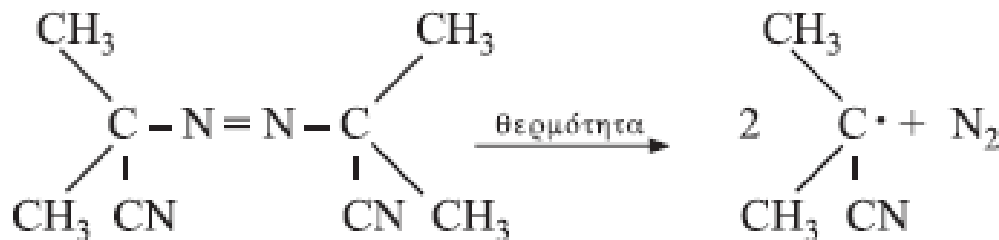
## Παραγωγή ελευθέρων ριζών

### Διάσπαση του βενζοϋλοϋπεροξειδίου

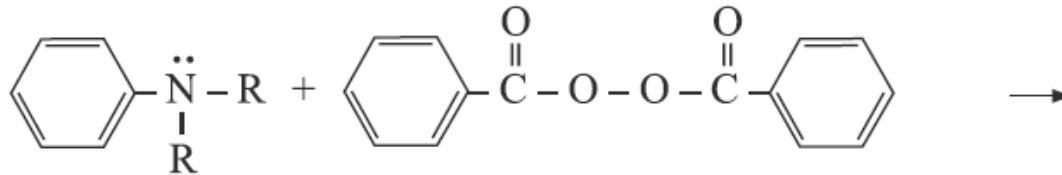


Χαμηλή ενέργεια διάστασης O-O

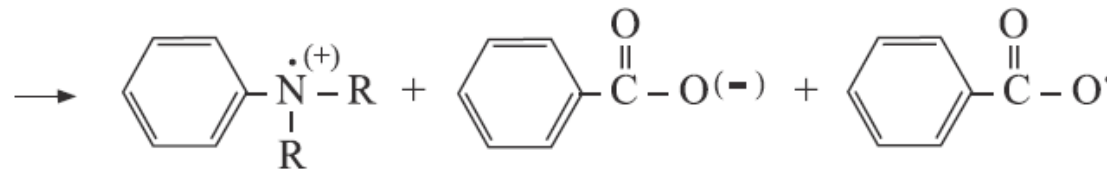
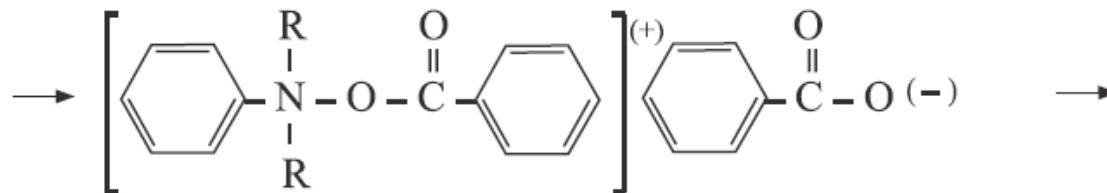
### Διάσπαση του αζω-δι-ισοβουτυρονιτριλίου



## Εκκίνηση ή κατάλυση από οξειδοαναγωγικά συστήματα



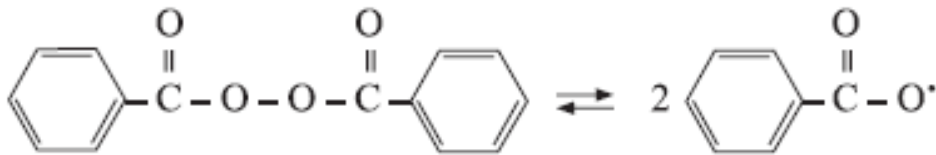
Διάλυλο ανυλίνες



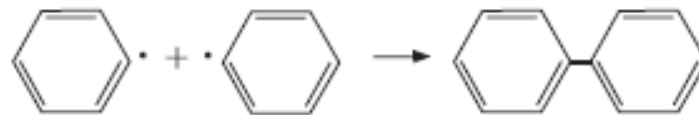
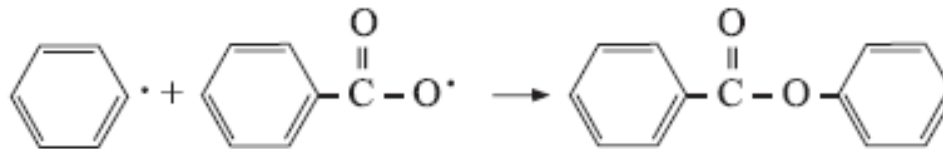
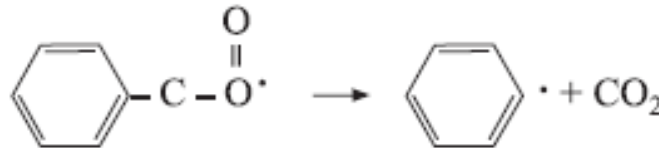
$K_{\text{οξειδ}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ $K_{\text{θερμ}} = 1,33 \cdot 10^{-4}$
---



## Δραστικότητα των εκκινήτων

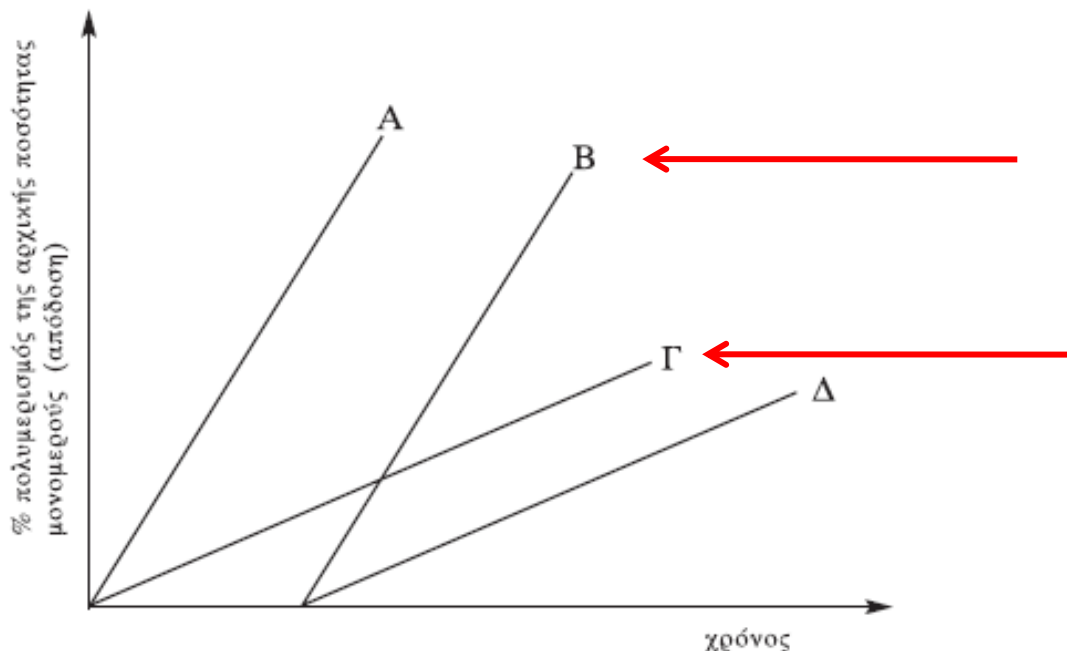


**f** ποσοστό ριζών που εκκινούν πολυμερισμό



Αύξηση του ιξώδους του μέσου προκαλεί μείωση δραστικότητας

# Επιβραδυντές και παρεμποδιστές αλυσωτών αντιδράσεων μέσω ελευθέρων ριζών



Ολική δέσμευση  
Κινόνες

Μερική δέσμευση  
Νιτροβενζόλιο

Σχ. 3-1. Σχέση μεταξύ αποδόσεως και χρόνου, δια μίαν αντίδραση πολυμερισμού με την παρουσία διαφόρων ουσιών:

A: ουδεμία προσθήκη επιβραδυντή ή παρεμποδιστή

B: προσθήκη παρεμποδιστή

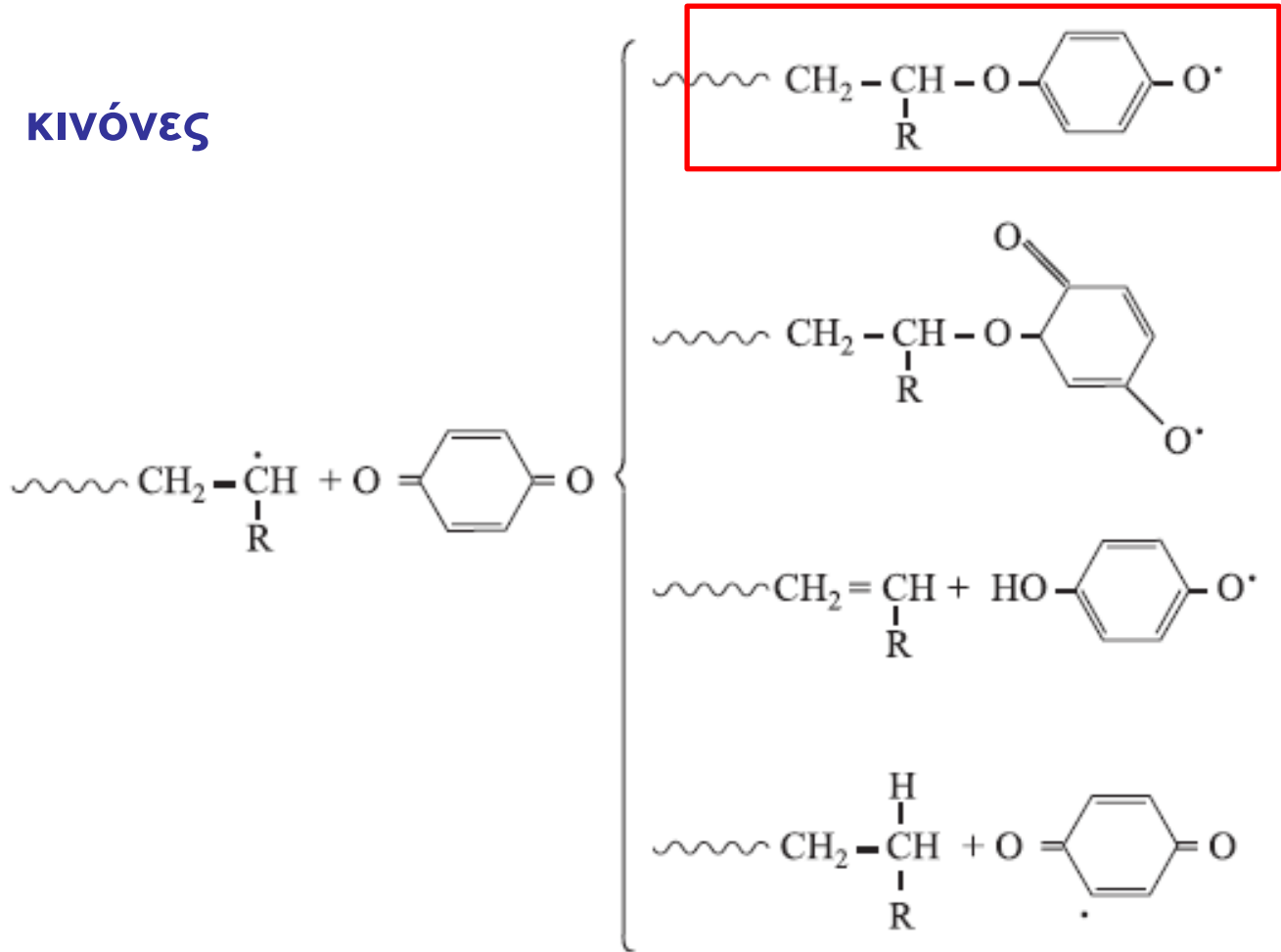
Γ: προσθήκη επιβραδυντή

Δ: προσθήκη παρεμποδιστή και επιβραδυντή

(οι αντιδράσεις B και Δ αρχίζουν μετά την κατανάλωση του παρεμποδιστή).

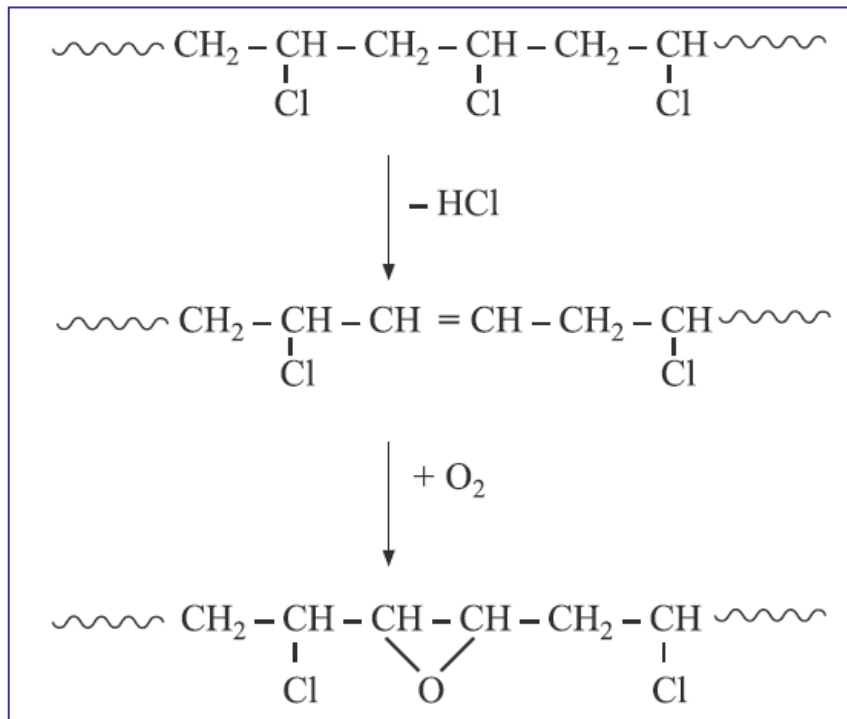
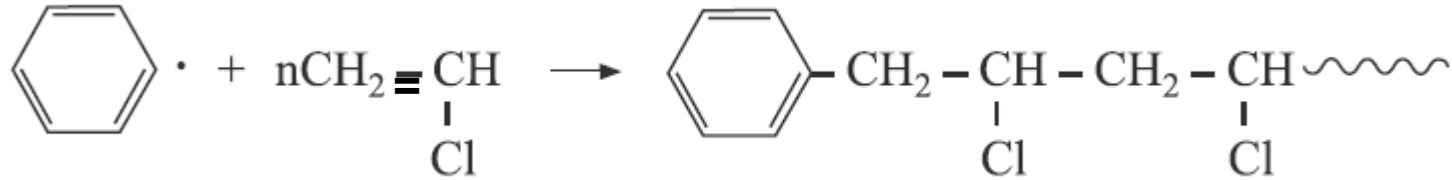
# Αδρανείς ρίζες

ΚΙΝÓΝΕΣ



# Σύνθεση ορισμένων πολυμερών μέσω αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού

## Χλωριούχο πολυβινύλιο (πολυβινυλοχλωρίδιο, PVC)



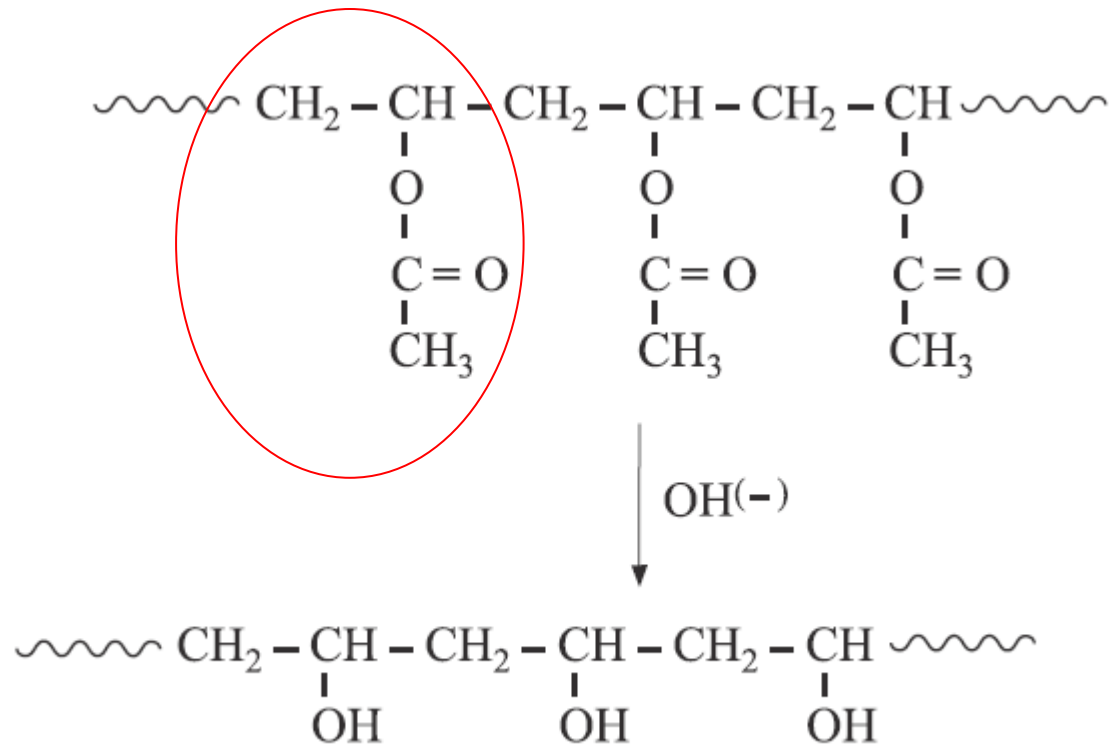
← **Θερμότητα, φως**

**σταθεροποιητές**

## Πολυβινυλική αλκοόλη

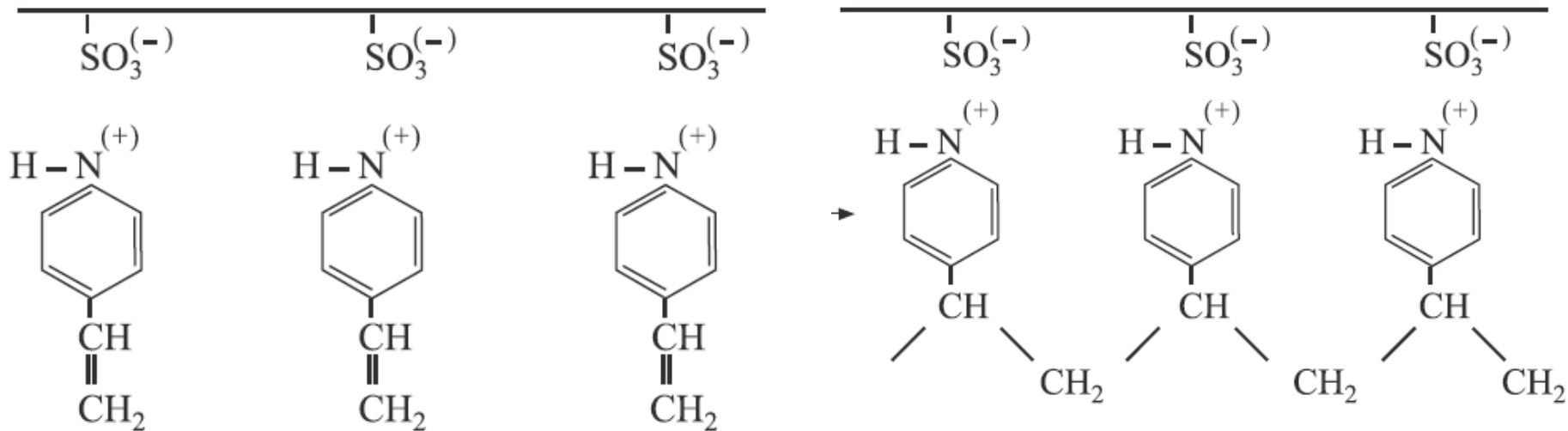
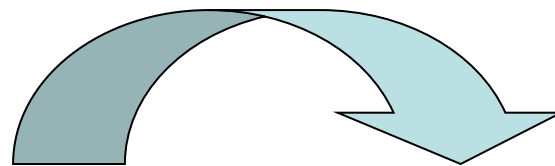
Προστατευμένα μονομερή

βινυλική αλκοόλη ↔ ακεταλδεύδη

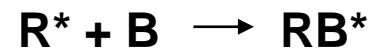


# Πολυμερισμός βινυλικών μονομερών εκ των προτέρων προσανατολισμένων

ελεύθερες ρίζες



## ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕΣΩ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ



## Πρόοδος αντιδράσεως :

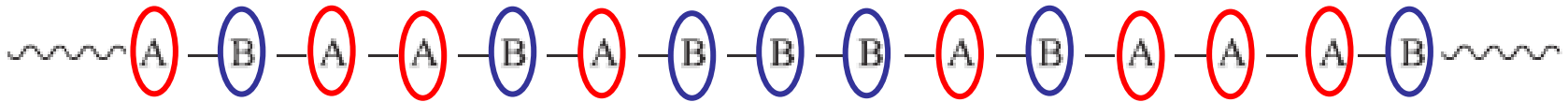


Η τιμή των σταθερών επηρεάζει σημαντικά τη δομή του συμπολυμερούς

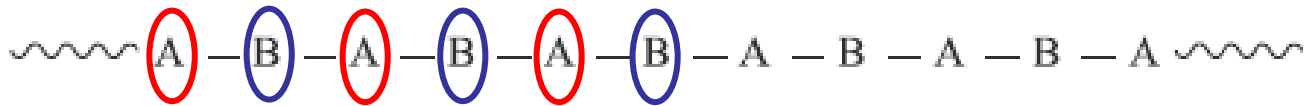


# ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

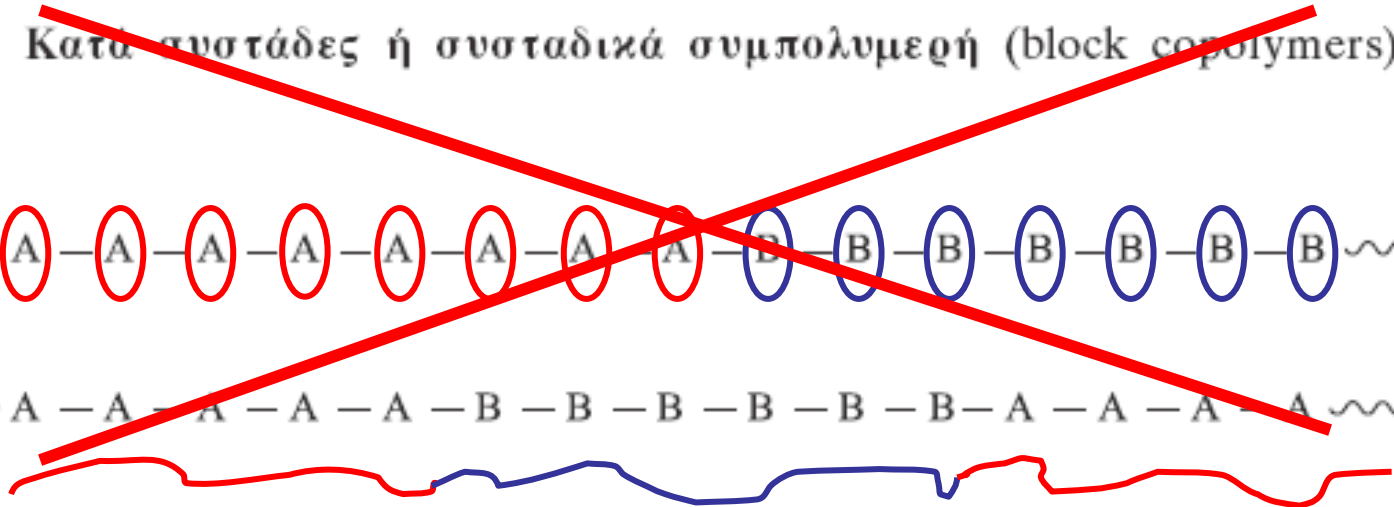
- Στατιστικά συμπολυμερή (random ή statistical copolymers)



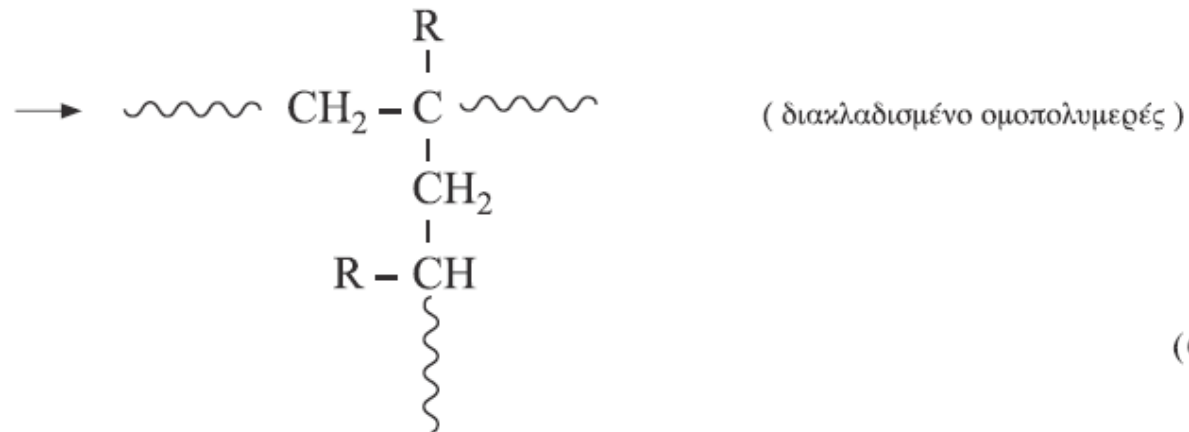
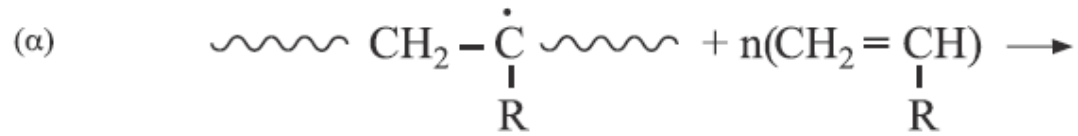
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers)



- Κατά ανστάδες ή συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers)



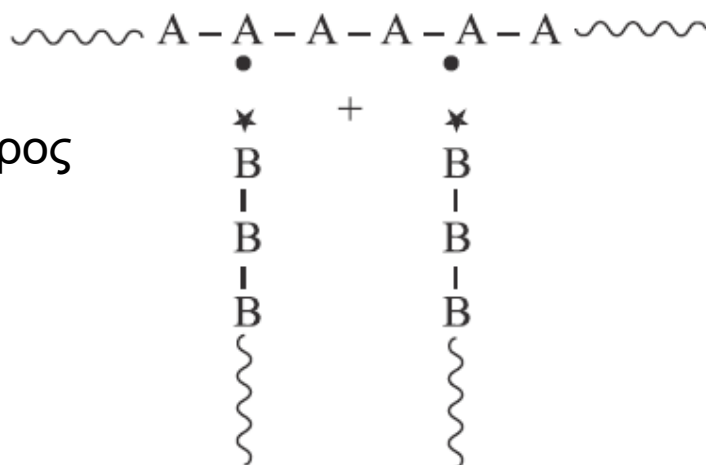
## ΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ



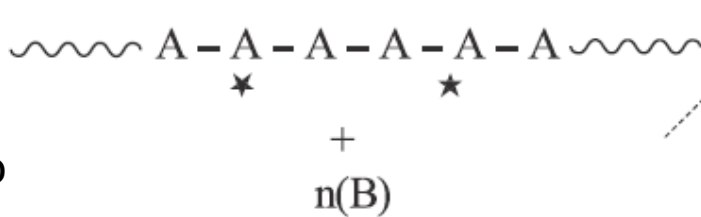
(6 - 9)

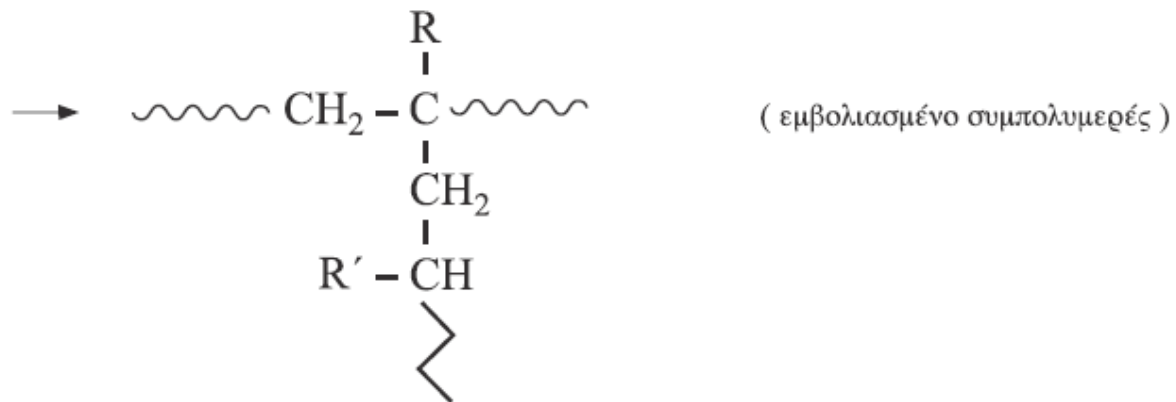
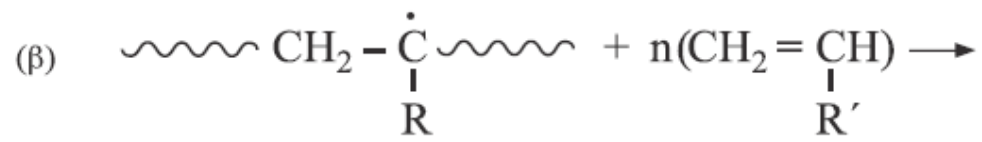
# Εμβολιασμένα συμπολυμερή

Εμβολιασμός προς



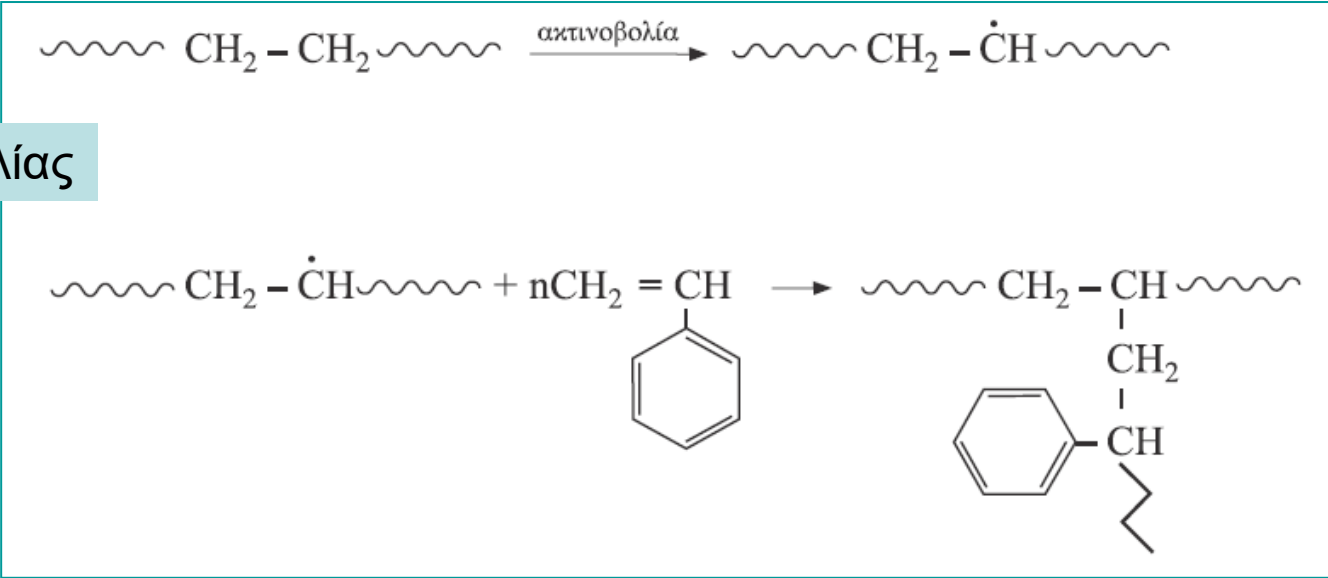
Εμβολιασμός από



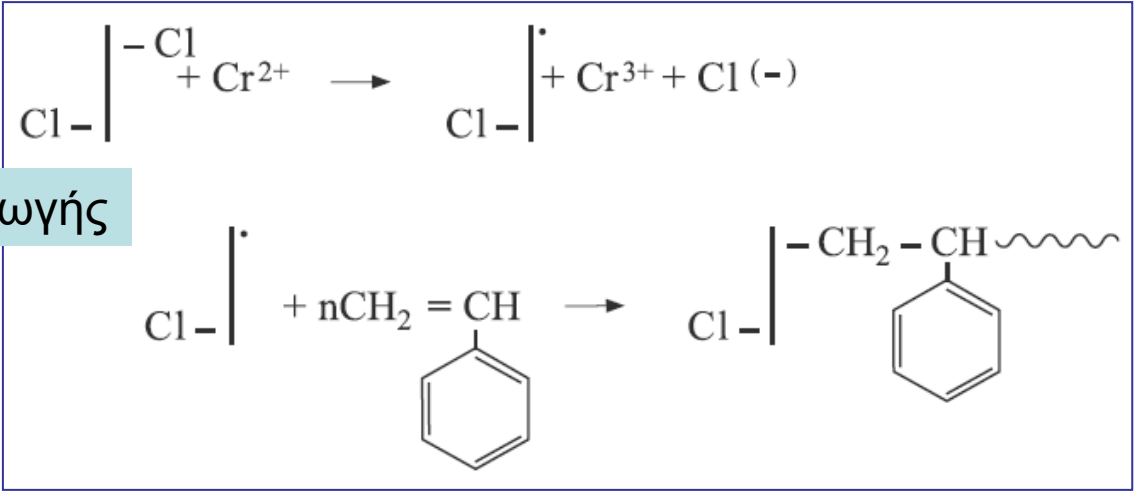


(6 - 10)

Μέσω ακτινοβολίας



Μέσω οξειδοαναγωγής



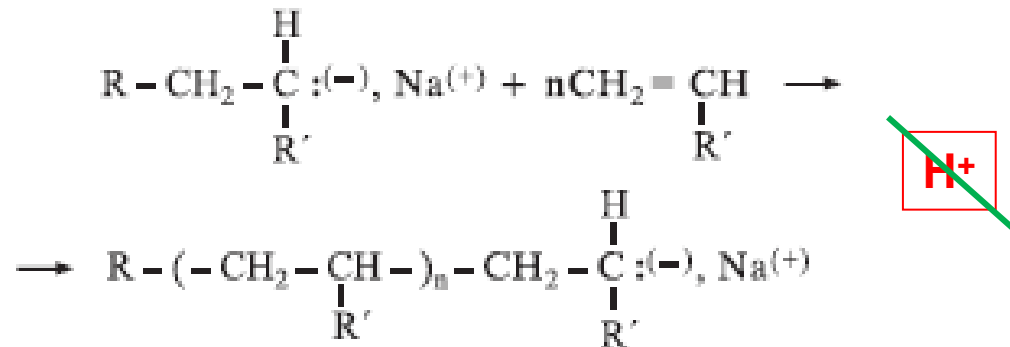
**Συνδυασμός μεθόδων πολυμερισμού**

# Η έννοια του «ζωντανού» πολυμερισμού και ο έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών

εκκίνηση



Φάση προόδου

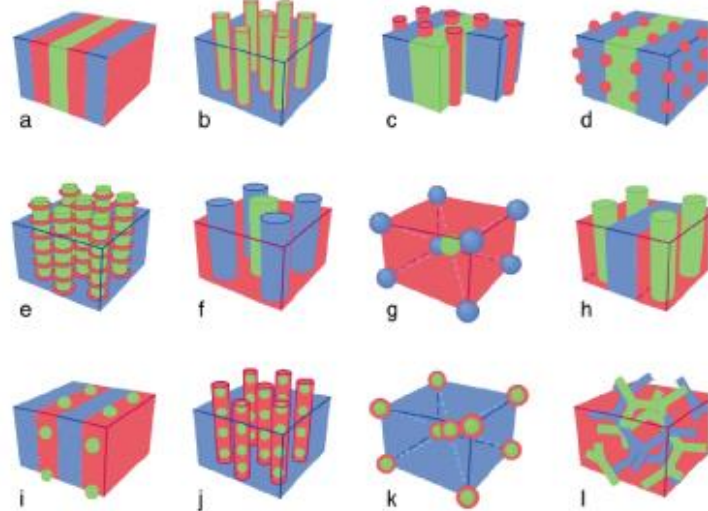
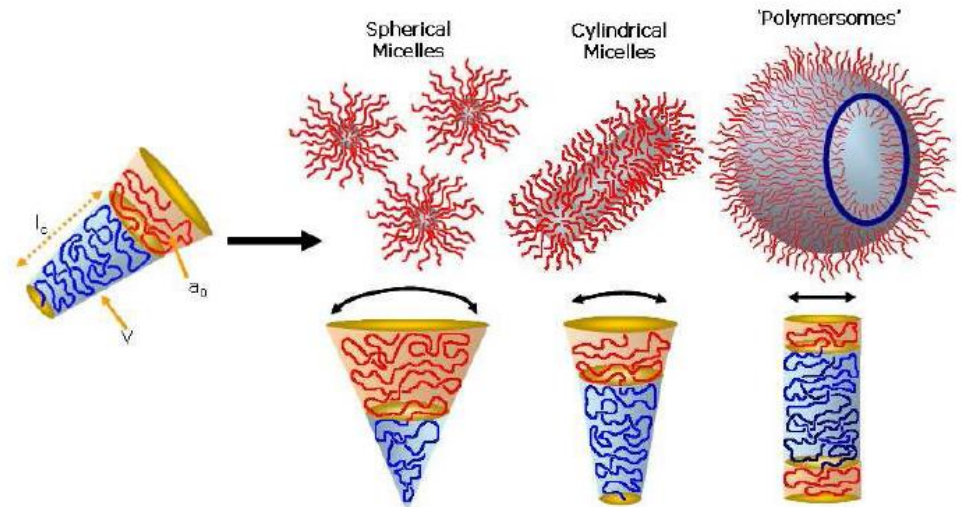
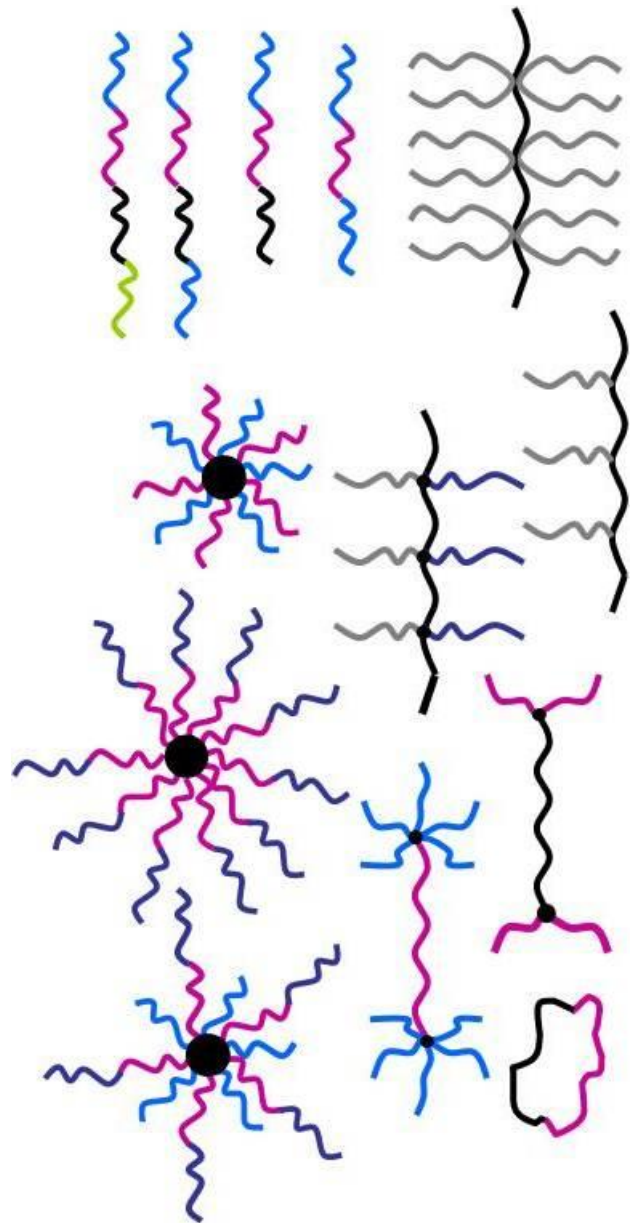


Σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας το άκρο παραμένει **ενεργό** «ζωντανό» μετά την κατανάλωση του μονομερούς λόγω απουσίας αντιδράσεων μεταφοράς ή τερματισμού

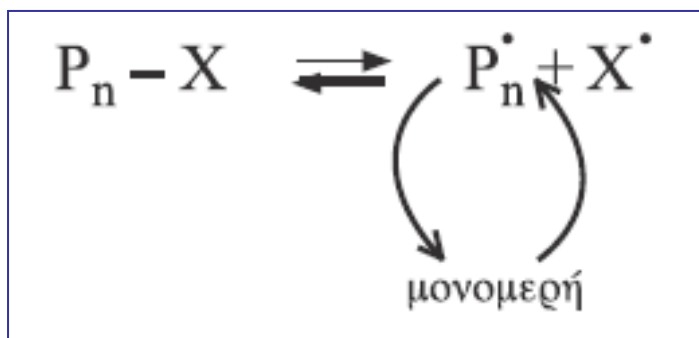
Το  $DP_n$  του πολυμερούς προβλέπεται από το λόγο  $[M]/[I]$   
Και παρουσιάζει στενή μοριακή κατανομή

# ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

# ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ

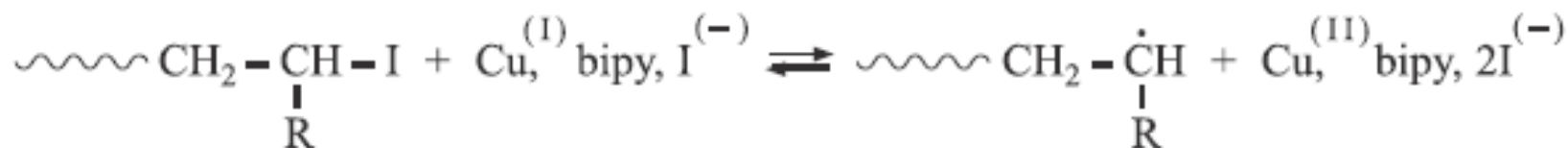
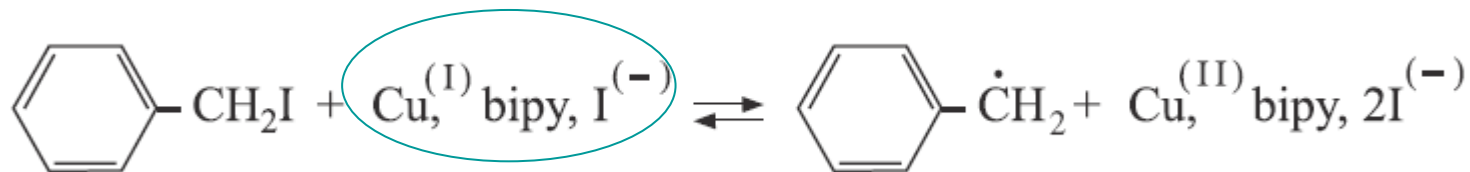
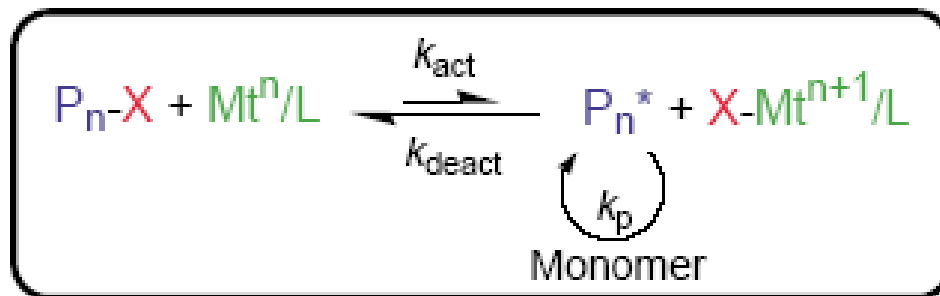


# Ελεγχόμενος πολυμερισμός μέσω ελευθέρων ριζών

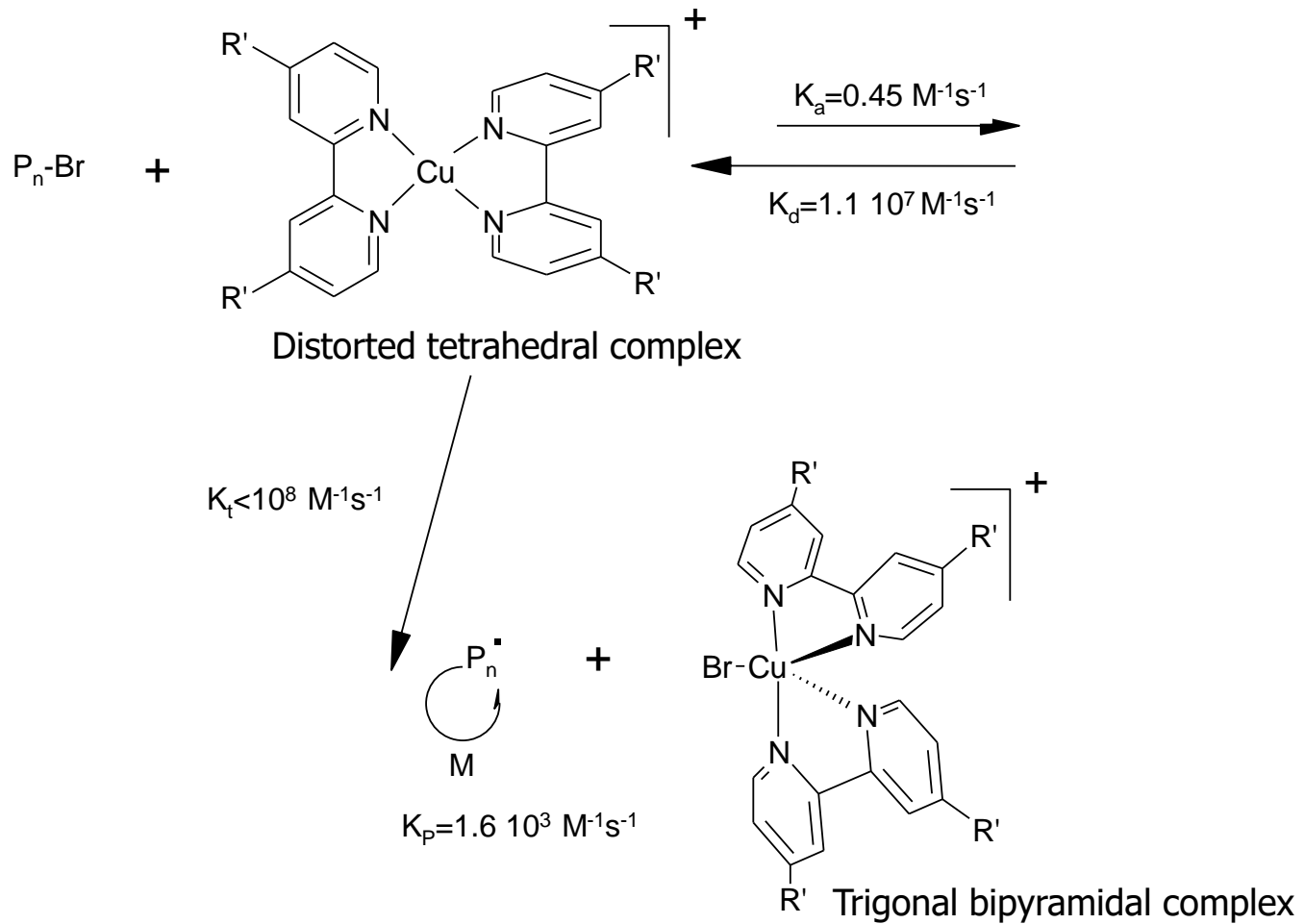


Ελαχιστοποίηση πιθανότητας αντιδράσεων μη αντιστρεπτού τερματισμού

Atom Transfer Radical Polymerization **ATRP**

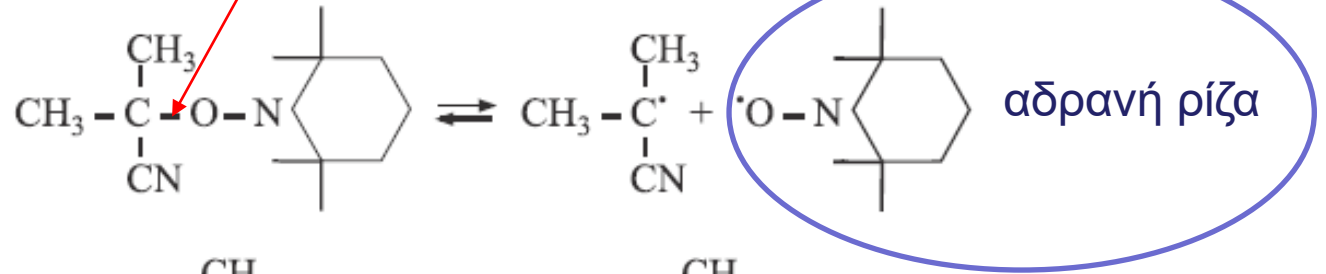




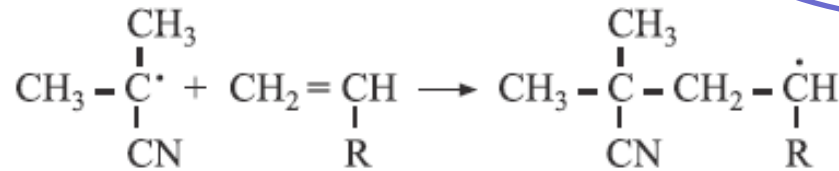


**TEMPO**

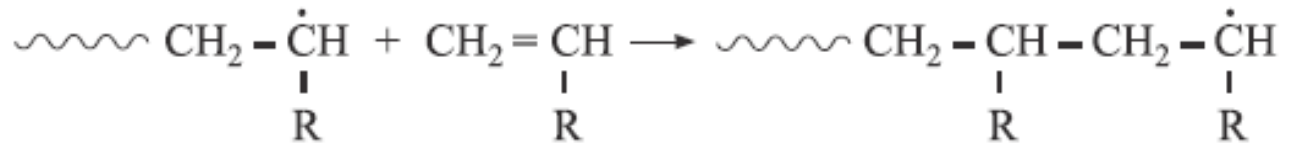
ομολυτική διάσπαση



Φάση ενάρξεως

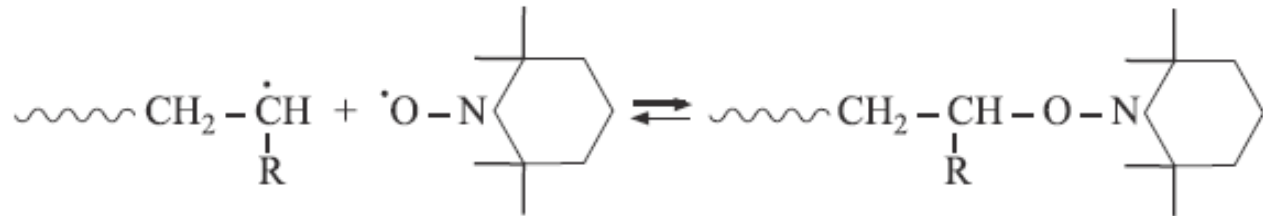


Φάση προόδου



Φάση αντιστρεπτού τερματισμού  
Αντιστρεπτή δέσμευση μακρορίζας

**Κινητική 1<sup>ης</sup> τάξεως**



**Κοιμώμενο πολυμερές (dormant)**

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ RP/CRP

Έχουμε ίδιο μηχανισμό CRP (ελεγχόμενος) και RP (συμβατικός)

### Διαφορές

1. Χρόνος ζωής RP ~ 1 s  
CRP 1h (ασυνεχής αντιστρεπτής ενεργοποίησης)
2. RP εκκίνηση αργή (δεν καταναλίσκεται όλος ο εκκινήτης)  
CRP εκκίνηση γρήγορη → έλεγχο της αρχιτεκτονικής
3. RP σχεδόν όλες οι ρίζες σκοτώνονται  
CRP νεκρές ρίζες < 10%
4. Ο πολυμερισμός (πρόοδος) στον CRP είναι αργότερος από RP αλλά όχι πάντα. Οι ρυθμοί είναι συγκρίσιμοι όταν το  $M_w$  στόχος στον CRP είναι σχετικά μικρός.
5. Στάσιμη κατάσταση (σταθεροί αρ. ριζών) επιτυγχάνεται  
→ RP όμοιος ρυθμός εκκίνησης/τερματισμού  
→ CRP εξισορρόπηση ρυθμού ενεργοποίησης/απενεργοποίησης
6. RP τερματισμοί μεταξύ μεγάλων ελευθ. ριζών και νέων ελευθ. ριζών  
CRP τερματισμός μεταξύ μικρών ριζών (νωρίς στάδιο) μετά η πιθανότητα μειώνεται δραστικά.

## Σύνοψη κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η άλλη εκ των δύο σημαντικότερων μεθόδων σύνθεσης των πολυμερών, οι αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού με έμφαση στις αντιδράσεις ελεύθερων ριζών.

Στην αρχή εξετάζονται τα κριτήρια με βάση τα οποία ένα βινυλικό μονομερές μπορεί να πολυμερισθεί με ανιοντικό, κατιοντικό ή ριζικό πολυμερισμό.

Μελετώνται τα τρία βασικά στάδια της αντίδρασης ριζικού πολυμερισμού: εκκίνηση, πρόοδος και τερματισμός. Υπάρχει διαθέσιμη μία μεγάλη ποικιλία εκκινήτων ελευθέρων ριζών που δρουν μέσω θερμικής διάσπασης υπεροξειδικών ή αζω-δεσμών. Η πρόοδος είναι πολύ γρήγορη διαδικασία και πραγματοποιείται μέσω διαδοχικής προσθήκης των μονομερών, σε διάταξη κεφαλή-ουρά. Ο τερματισμός γίνεται με αντίδραση ανάμεσα σε δύο (μακρο)ρίζες, μέσω συνένωσης ή ανακατανομής.

Παρουσιάζονται τέλος οι βασικές έννοιες του ελέγχου των αντιδράσεων ριζικού πολυμερισμού (ελαχιστοποίηση πιθανότητας αντιδράσεων τερματισμού) που οδηγούν σε πολυμερή στενής μοριακής κατανομής και οι αντιδράσεις ATRP και NMP(TEMPO).