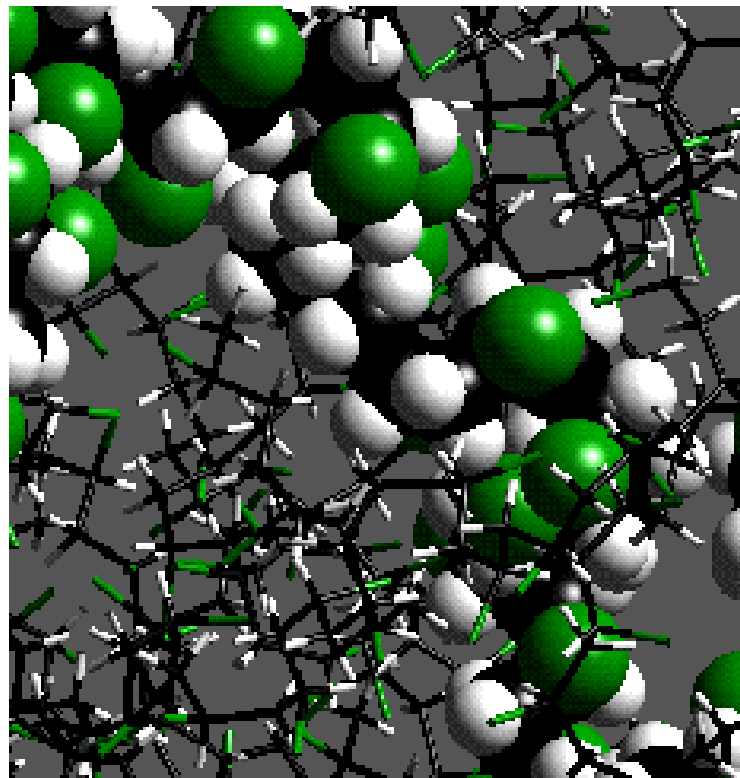
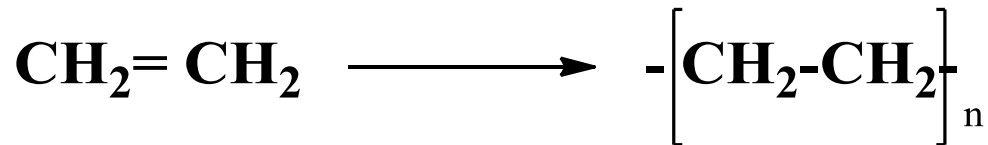


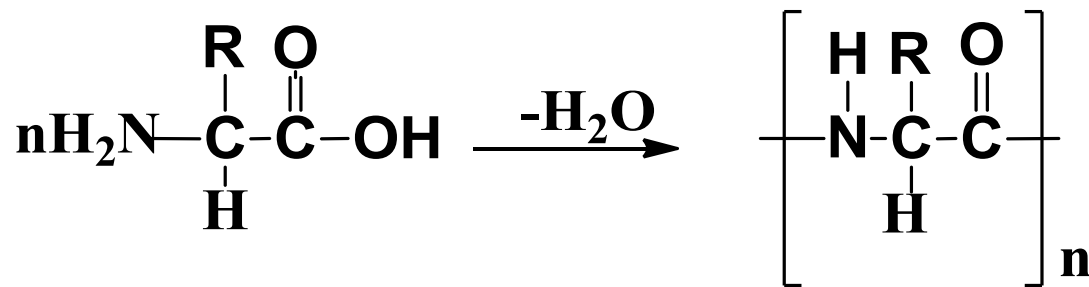
Μέθοδοι Πολυμερισμού



Μέθοδοι Πολυμερισμού



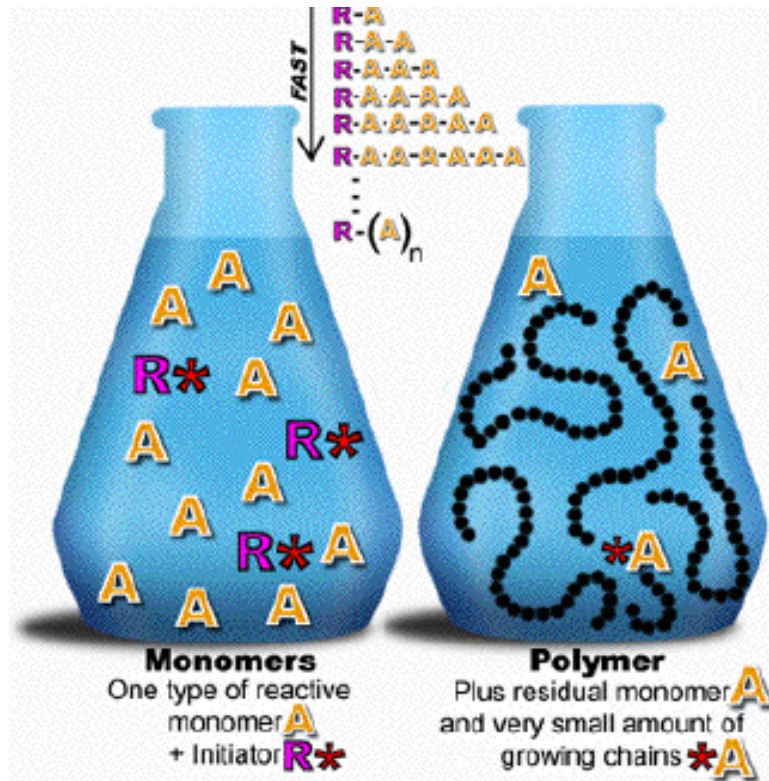
Προσθήκης



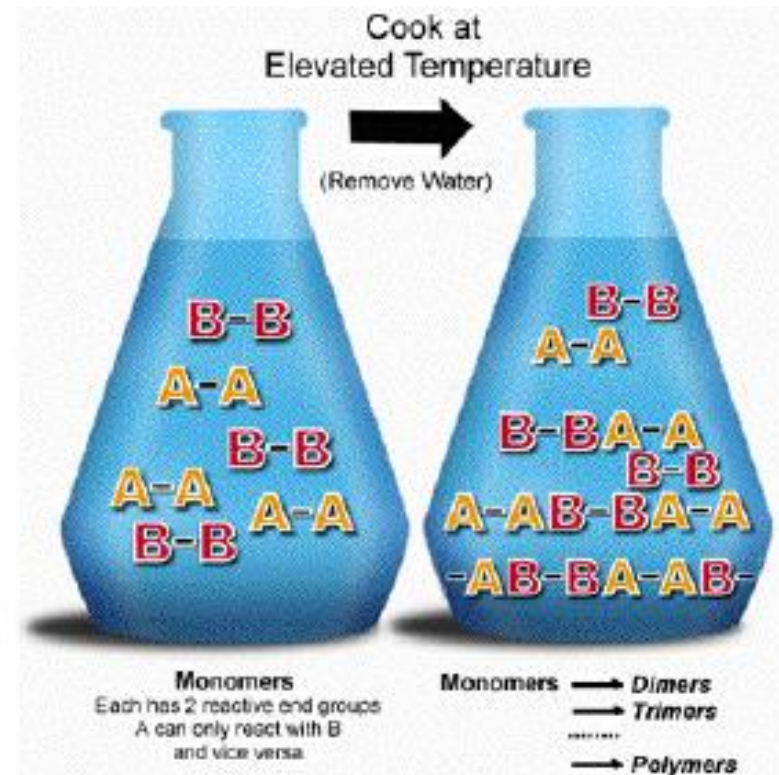
Συμπύκνωσης

Μέθοδοι Πολυμερισμού

Αλυσιδωτός Προσθήκης



Σταδιακός Συμπύκνωσης



Αλυσιδωτοί Πολυμερισμοί

Πολυμερισμός Ελευθέρων ριζών:

Ενεργό Κέντρο ελεύθερη Ρίζα



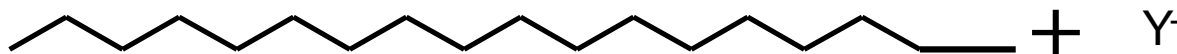
Ανιοντικός Πολυμερισμός

Ενεργό Κέντρο Ανιόν



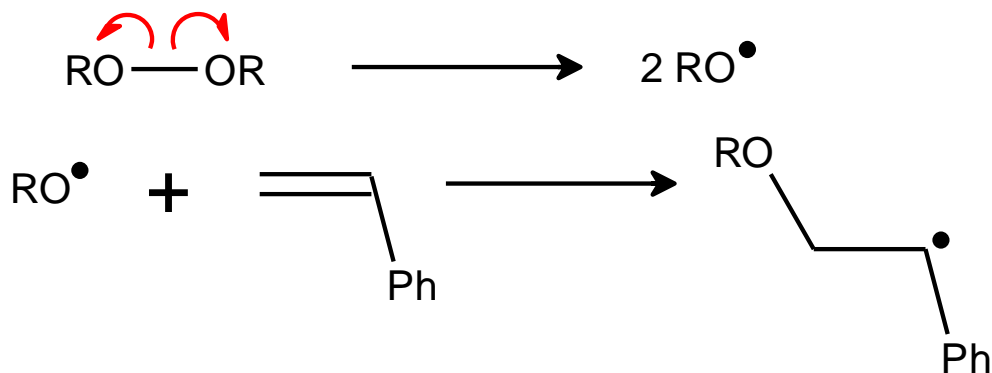
Κατιοντικός Πολυμερισμός

Ενεργό κέντρο κατιόν

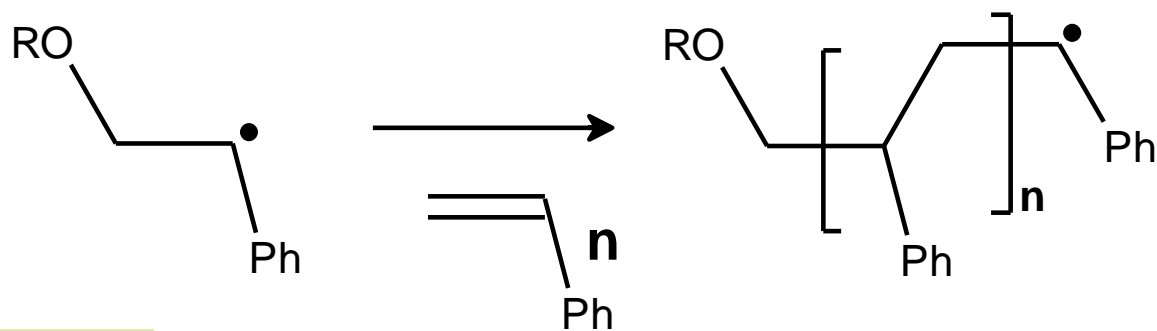


Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

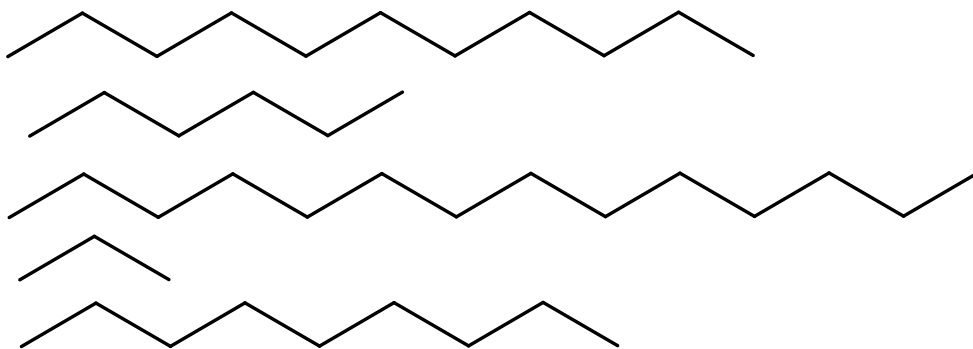
Έναρξη



Πρόοδος



Τερματισμός

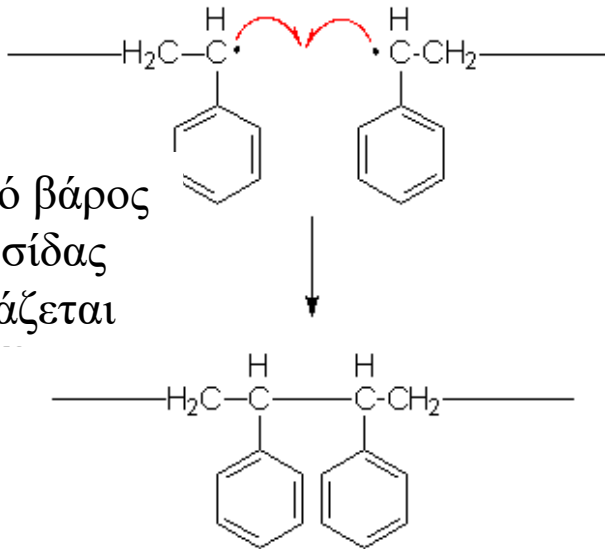


Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Τερματισμός

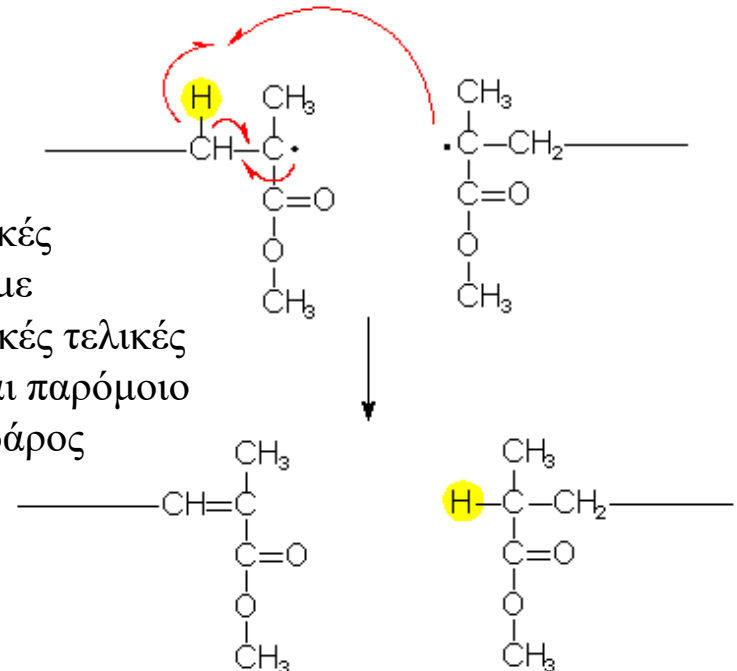
Συνδυασμός

Το μοριακό βάρος της αλυσίδας διπλασιάζεται

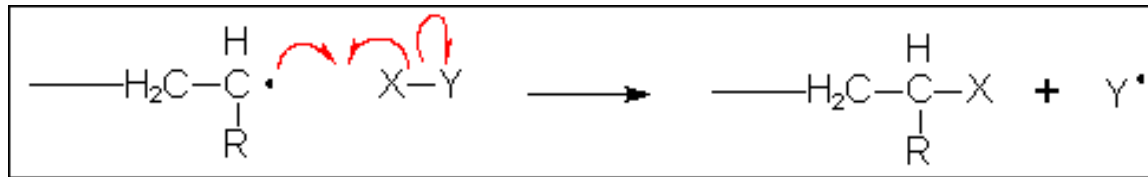


Διαφοροποίηση

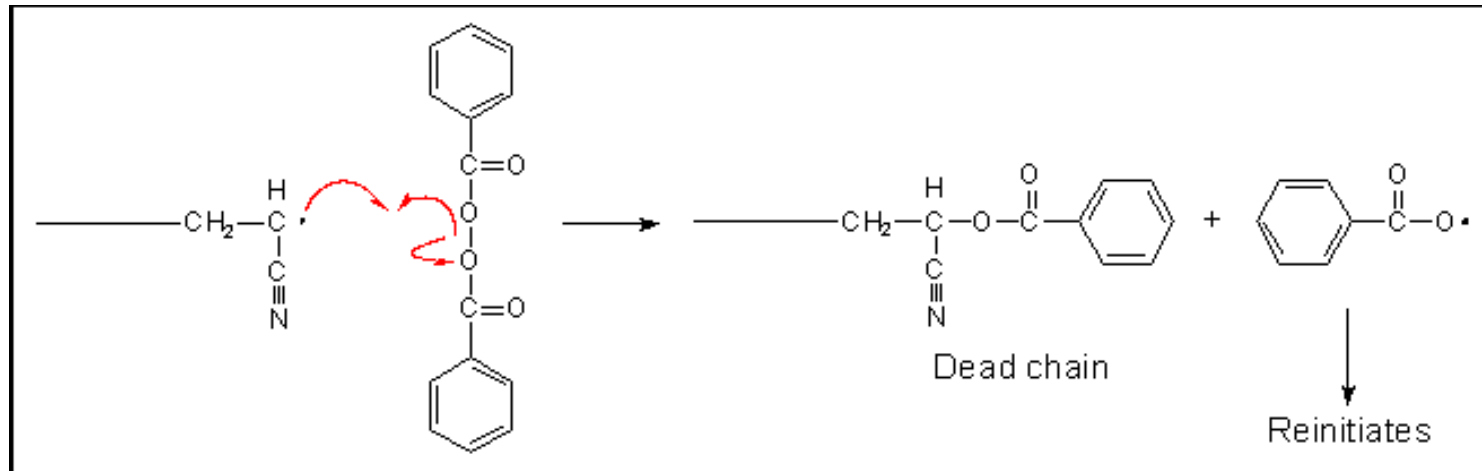
Πολυμερικές αλυσίδες με διαφορετικές τελικές ομάδες και παρόμοιο μοριακό βάρος



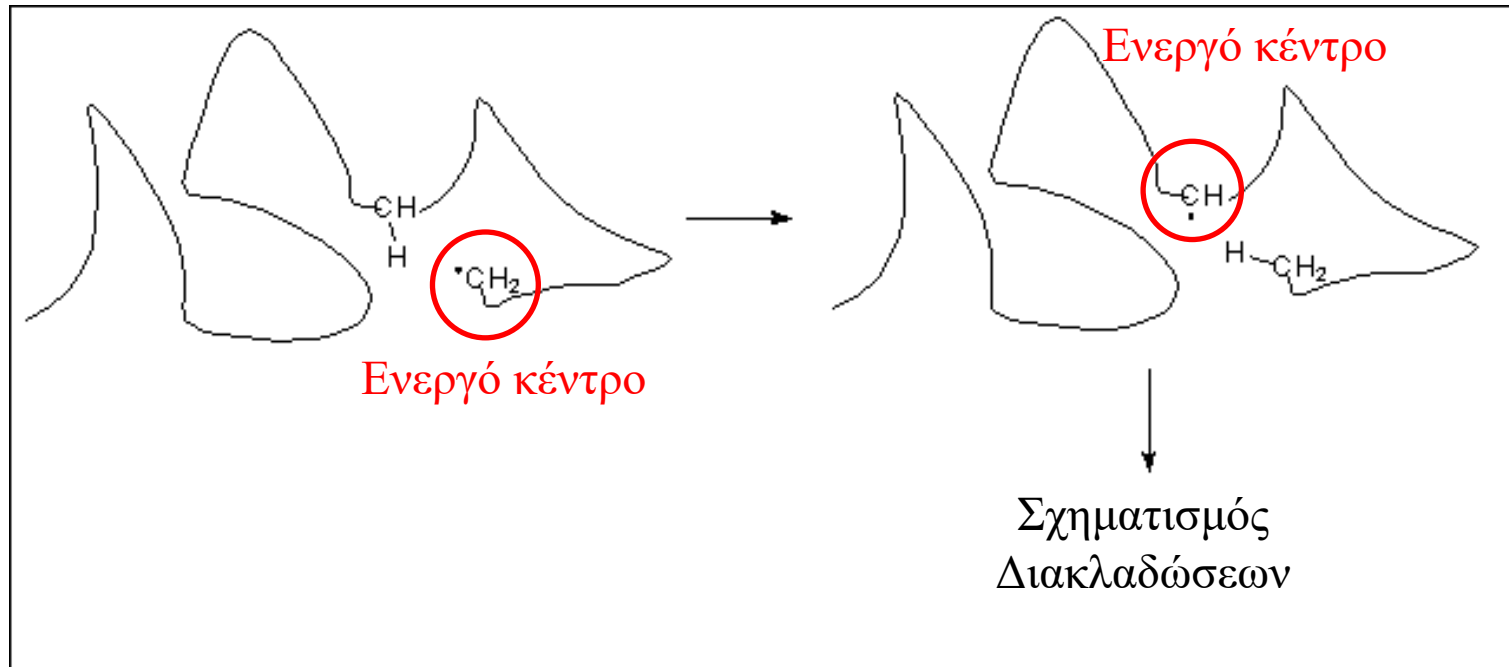
Αντιδράσεις Μεταφοράς Δραστικότητας



**XY: Μονομερές,
Διαλύτης,
Εκκινητής,
Πολυμερές**



Μεταφορά Δραστηκότητας – Διακλαδώσεις



Ζωνατανός Πολυμερισμός

Living Polymerization

"Polymerization initiated by electron transfer to monomer a new method of formation of Block Polymer"

by M. Szwarc, M. Levy and R. Milkovich, 1955

‘Ζωντανός Πολυμερισμός’

- Στο ζωντανό πολυμερισμό δεν υπάρχουν αντιδράσεις μεταφοράς δραστηκότητας και δεν υπάρχει το στάδιο του τερματισμού
- Η αντίδραση προχωράει μέχρι να καταναλωθούν όλα τα μονομερή

* Szwarc, M., *Nature*, 1956, 178, 1168.

** Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1561.

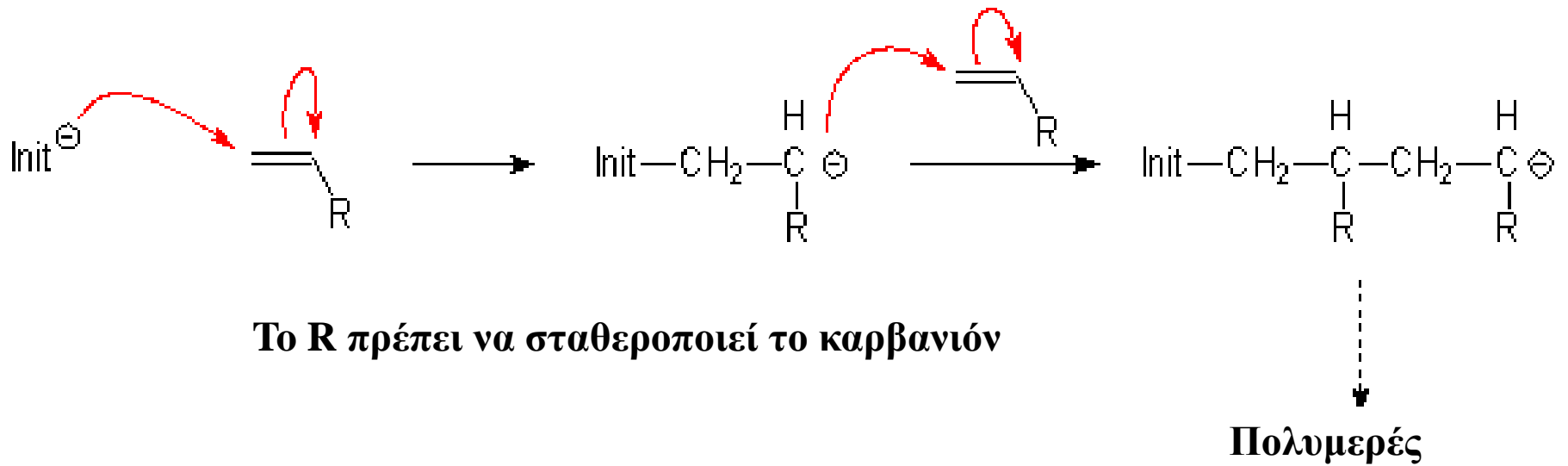
‘Ζωντανός Πολυμερισμός’

- Ο αριθμός των ενεργών κέντρων σταθερός
- M_n μπορεί να υπολογιστεί.

$$\overline{M}_n = \frac{gr(\text{monomer})}{mole(\text{initiator})}$$

- Προσθήκη δεύτερου μονομερούς για το σχηματισμό συσταδικών πολυμερών
- Σύνθεση πολυμερών με διαφορετικές αρχιτεκτονικές
- Πολυμερή με στενή κατανομή μοριακών βαρών
- Έλεγχος στην δομή των πολυμερών (τακτικά, συνδιοτακτικά)
- Τροποποίηση τελικής ομάδα πολυμερών

Ανιοντικός Πολυμερισμός



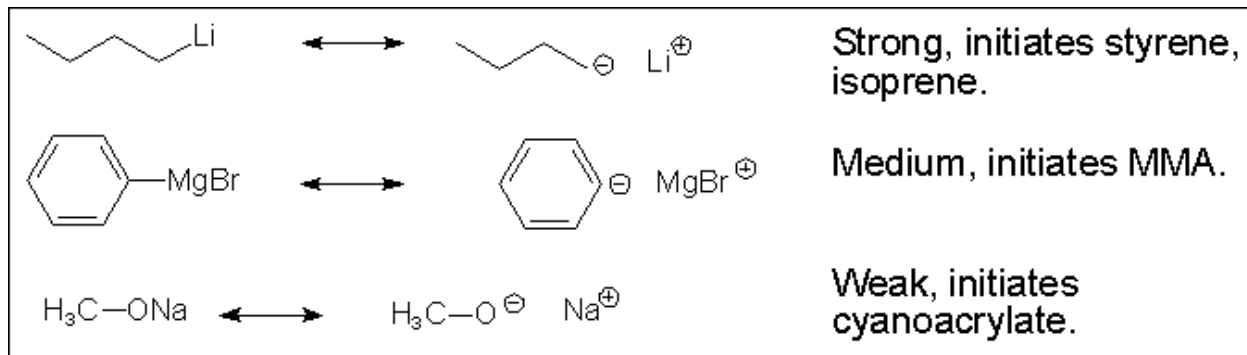
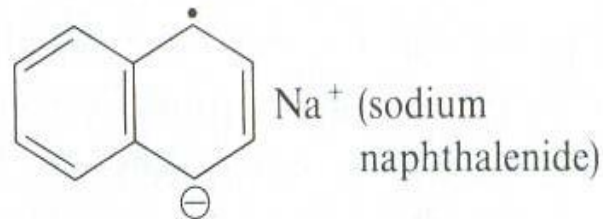
Ανιοντικός Πολυμερισμός

Εκκινητές

Formula or Example

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Alkali metal suspensions | Sodium in tetrahydrofuran or in liquid ammonia |
| 2. Alkyl or aryllithium reagents | nC_4H_9Li |
| 3. Grignard reagents | RMgX (R = alkyl or aryl,
X = halogen) |
| 4. Aluminum alkyls | AlR_3 |

5. Organic radical anions

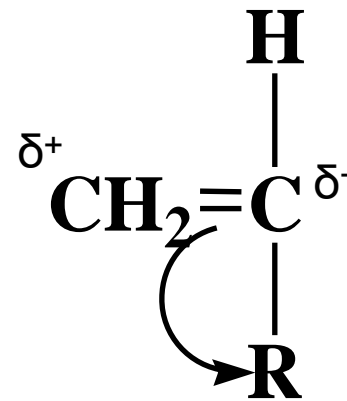


Ανιοντικός Πολυμερισμός

Μονομερή

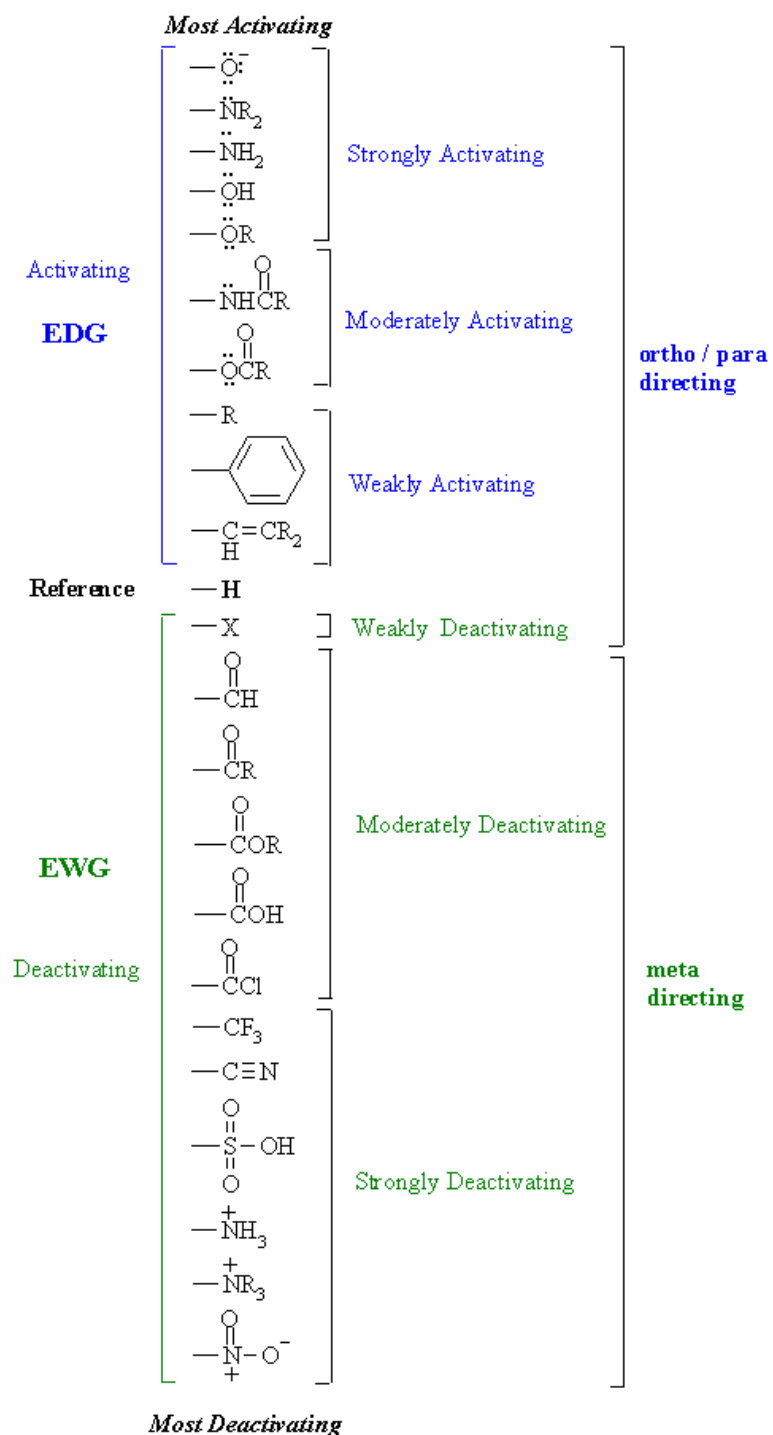
R: Ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων

-CN, -COOR, Ph,



Ομαδες δότες ηλεκτρονίων

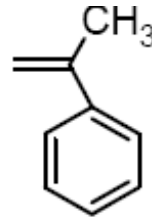
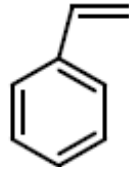
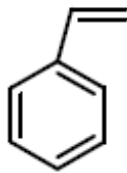
Ομαδες δέκτες ηλεκτρονίων



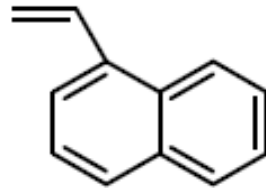
Ανιοντικός Πολυμερισμός

Μονομερή

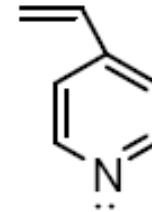
• styrenes:



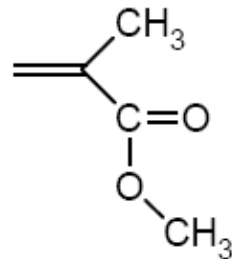
• vinyl aromatics:



• vinyl pyridines:

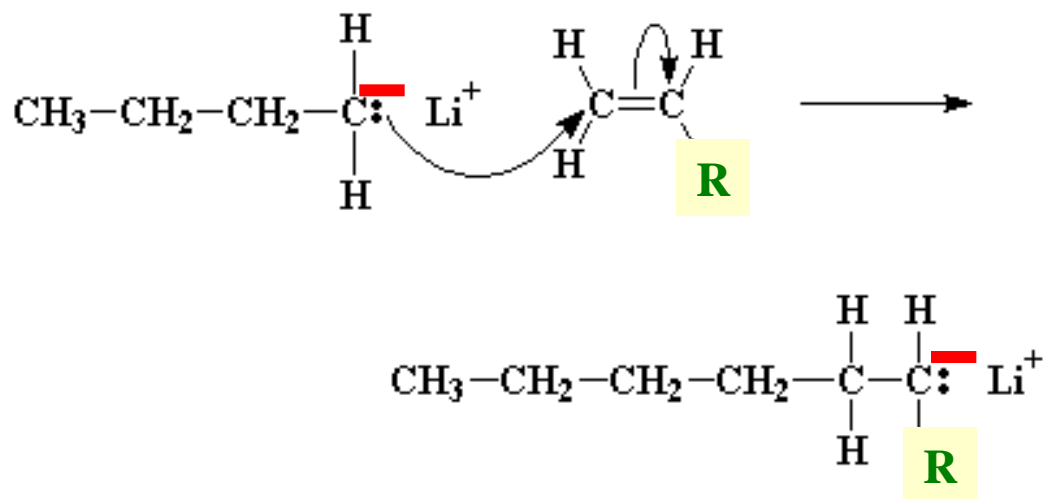


Alkyl methacrylates:



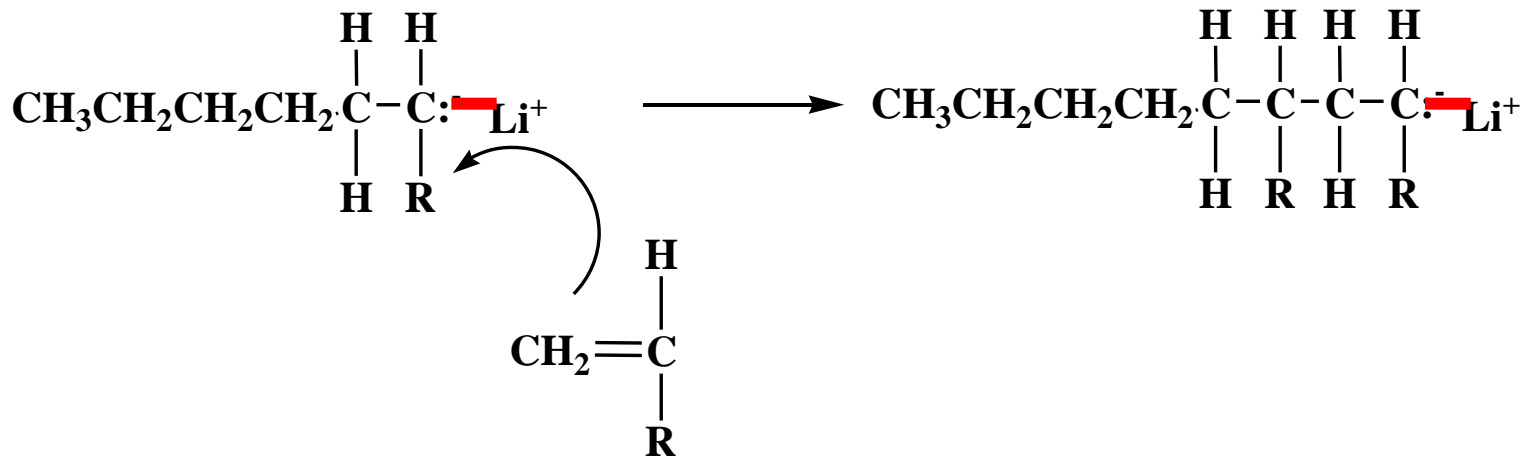
Ανιοντικός Πολυμερισμός

Έναρξη



Ανιοντικός Πολυμερισμός

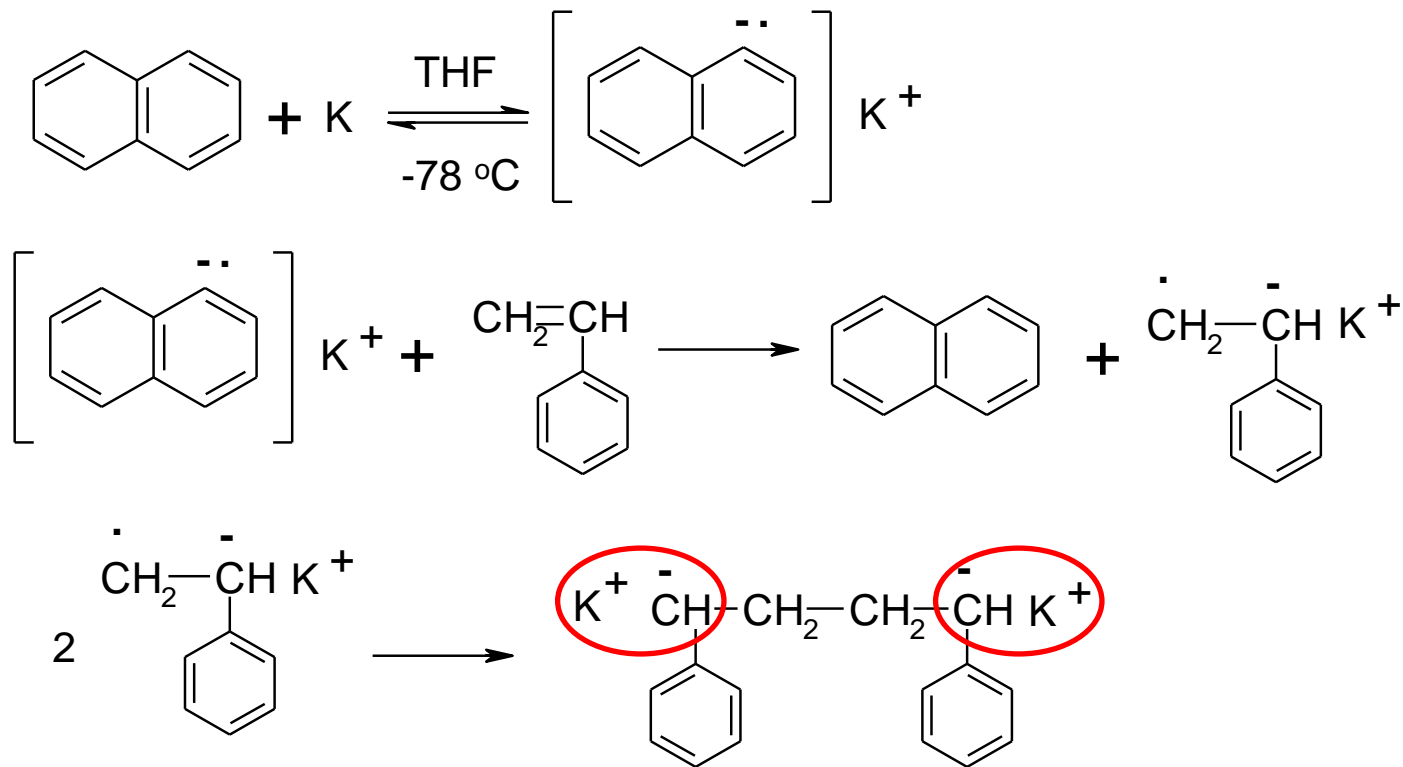
Διάδοση



Στον ανιοντικό πολυμερισμό δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις τερματισμού παρόμοιες με αυτές που γίνονται στον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, όπου πολυμερικές ρίζες ενώνονται. (Γιατί ?)

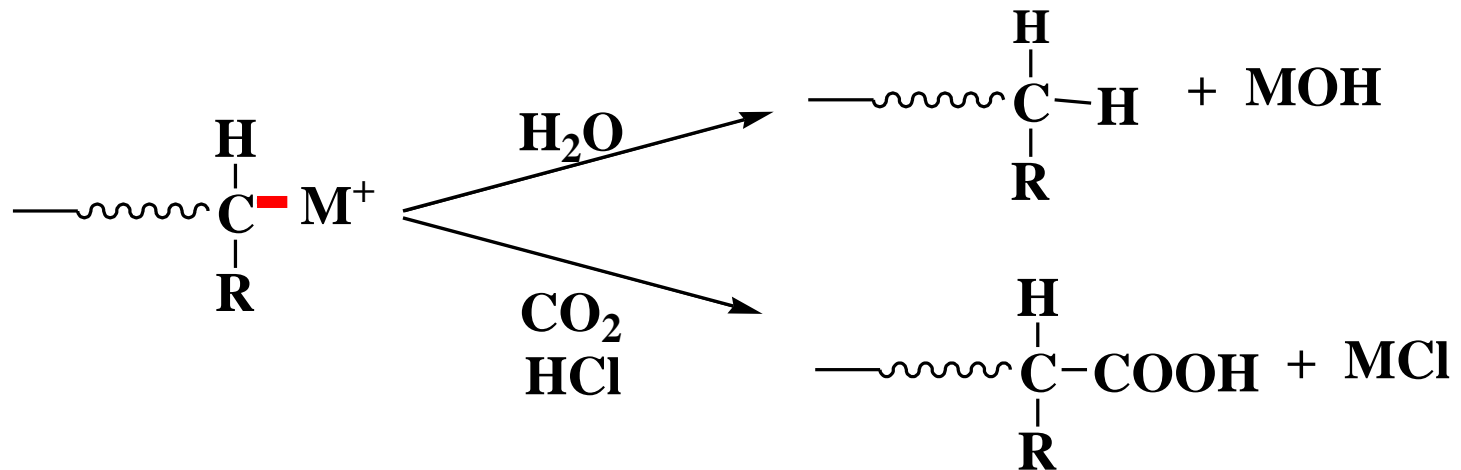
Ανιοντικός Πολυμερισμός

Έναρξη



Ανιοντικός Πολυμερισμός

Τερματισμός



Ανιοντικός Πολυμερισμός

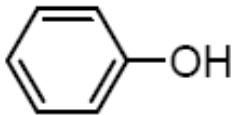
Μονομερή

Δεν πρέπει να περιέχουν ομάδες που μπορεί να δώσουν πρωτόνια

-COOH carboxyl groups

R-OH alcohols

-NH₂ amide groups
(polyacrylimide in electrophoresis)
for biological experiments



-C≡C-H

Ομάδες μονομερών που δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον ανιοντικό πολυμερισμό

Ζωντανός Πολυμερισμός

1. **Οχι αντιδράσεις μεταφοράς δραστηκότητας**

2. **Οχι αντιδράσεις τερματισμού**

⇒ Χρήση μη προτικών διαλυτών

⇒ όχι παρουσία νερού, υγραίας,



3. **Γρήγορη έναρξη**

4. **Όλες οι αλυσίδες ξεκινάνε την ίδια στιγμή και αναπτύσσονται με την ίδια ταχύτητα μέχρι να τελειώσουν τα μονομερή**

5. **Ελεγχος στα μοριακά βάρη**

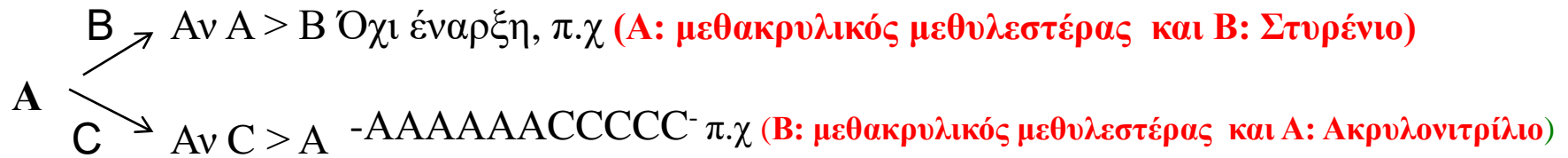
6. **Στενές κατανομές μοριακών βαρων**

Ανιοντικός Πολυμερισμός

Σύνθεση συσταδικών συμπολυμερών



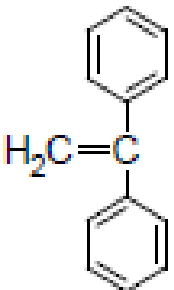
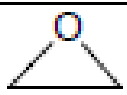
A, B monomers with the same reactivity (R: groups of the same polarity)



Ανιοντικός Πολυμερισμός

Δραστικότητα μονομερών

most aggressive:

• dimethyl amino styrene, p-methoxy styrene, p-methyl styrene, α-methyl styrene	} almost the same		
• styrene			
• butadiene			
• isoprene			
• vinyl naphthalene			
• p-chlorostyrene			
• vinyl pyridine			
* • diphenyl ethylene (DPE)			
• alkyl methacrylates (MMA)			
• propiolactones			
• ethylene oxide			
 propylene sulfide	DPE cannot self-propagate (too bulky)		
• vinylidene cyanide			
• α-cyanoacrylates			

Ease of initiation

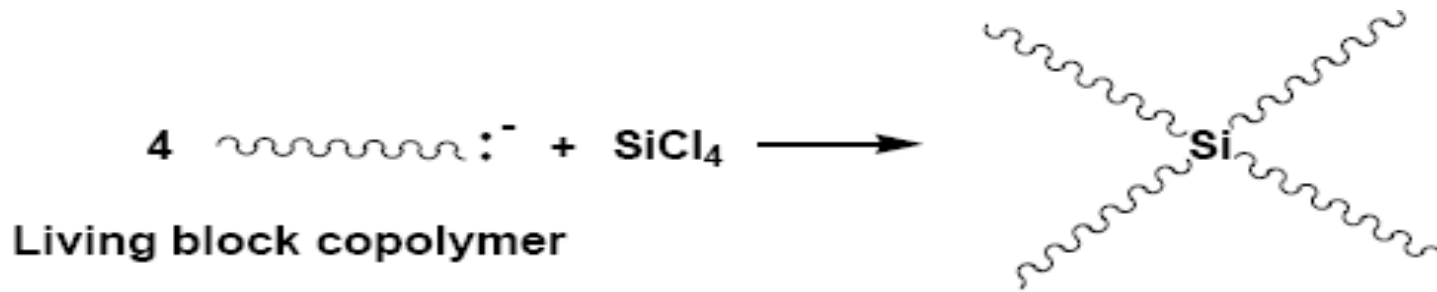
A monomer in the list can initiate anything equal or below it

Ex: ethylene oxide cannot initiate vinyl pyridine but can initiate vinylidene cyanides

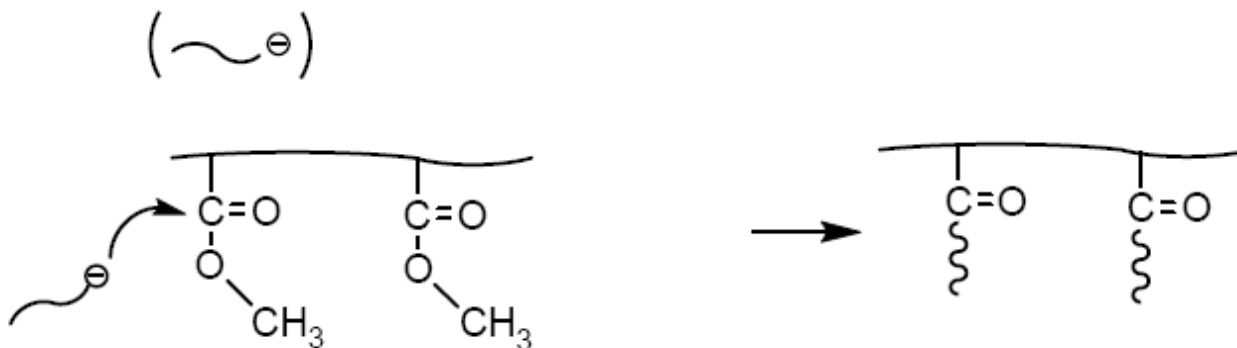
More reactive monomers → faster polymerization

Ανιοντικός Πολυμερισμός

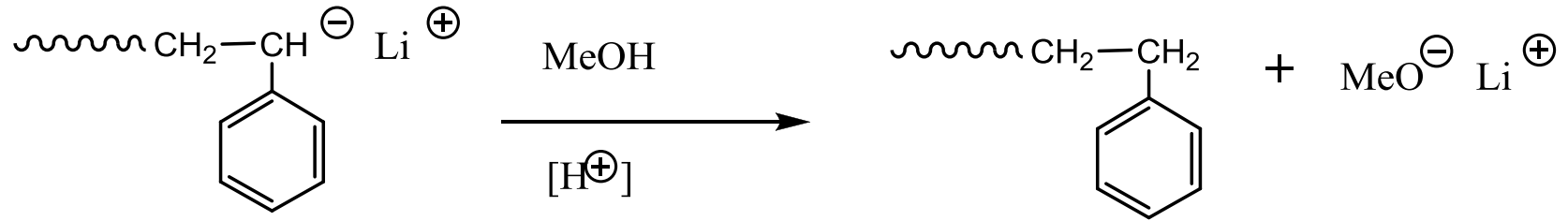
Αστεροειδή



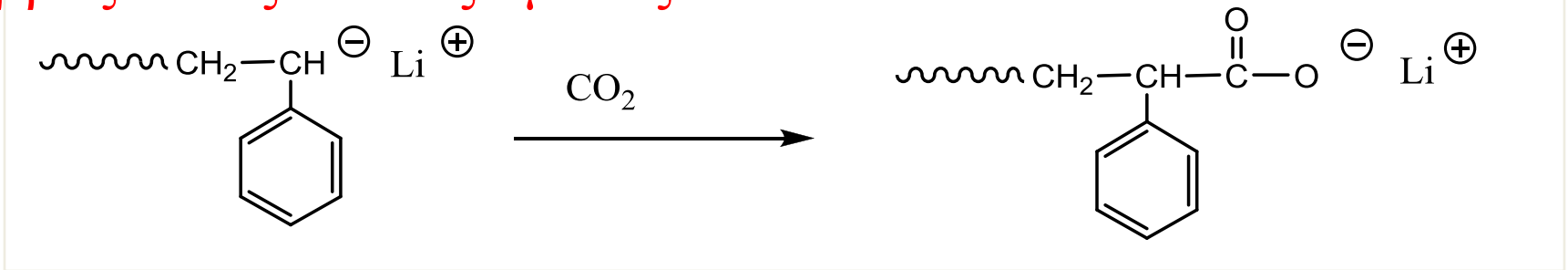
Ενοφθαλμισμένα



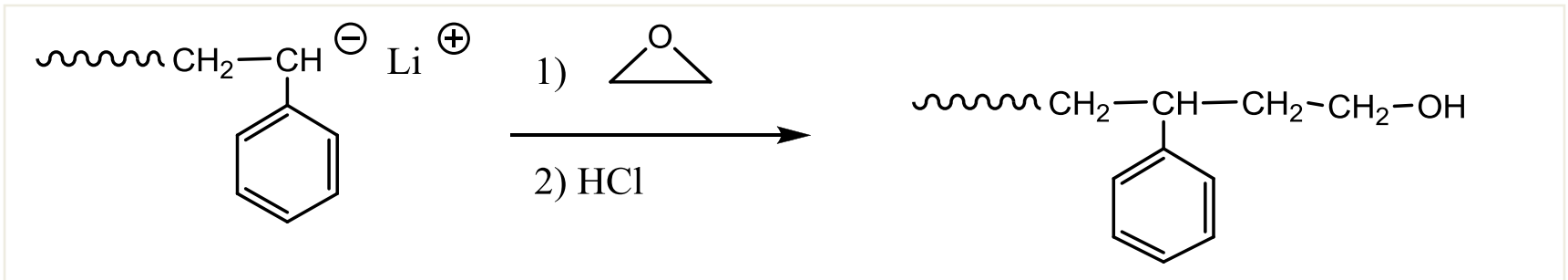
Τροποποίηση τελικής ομάδας



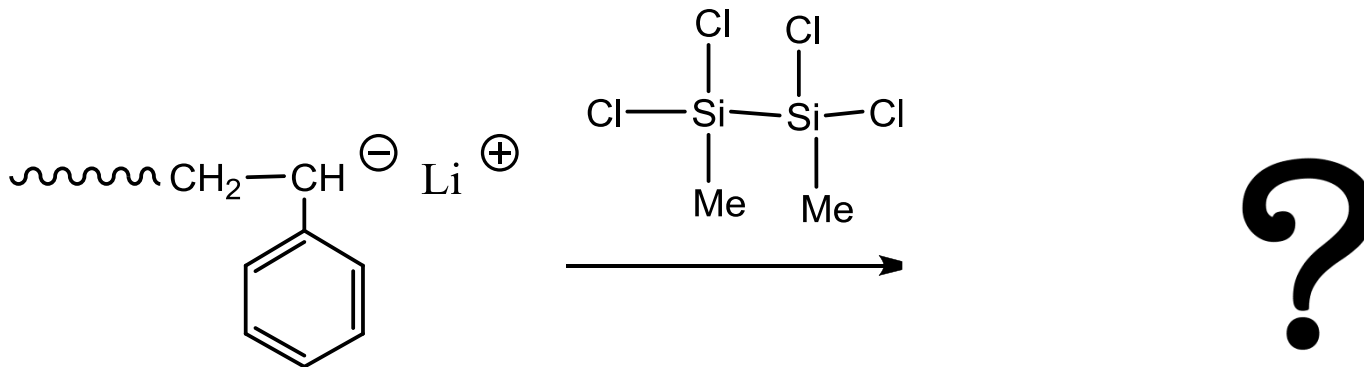
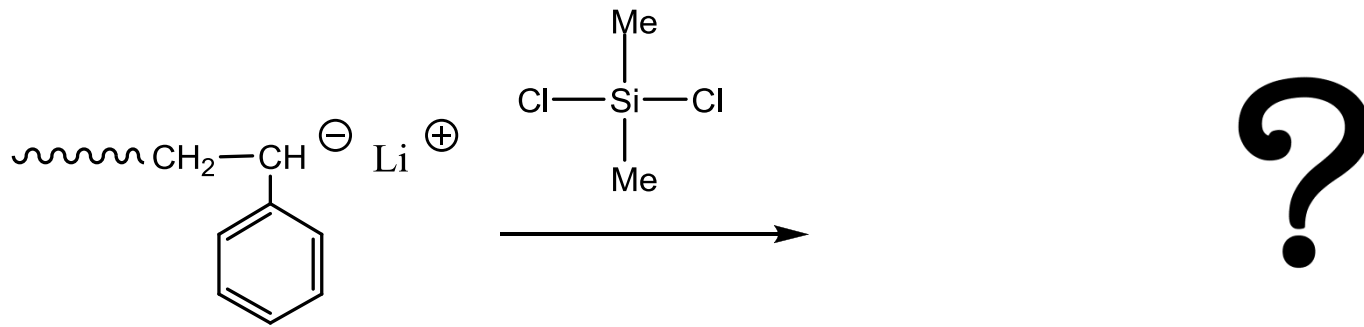
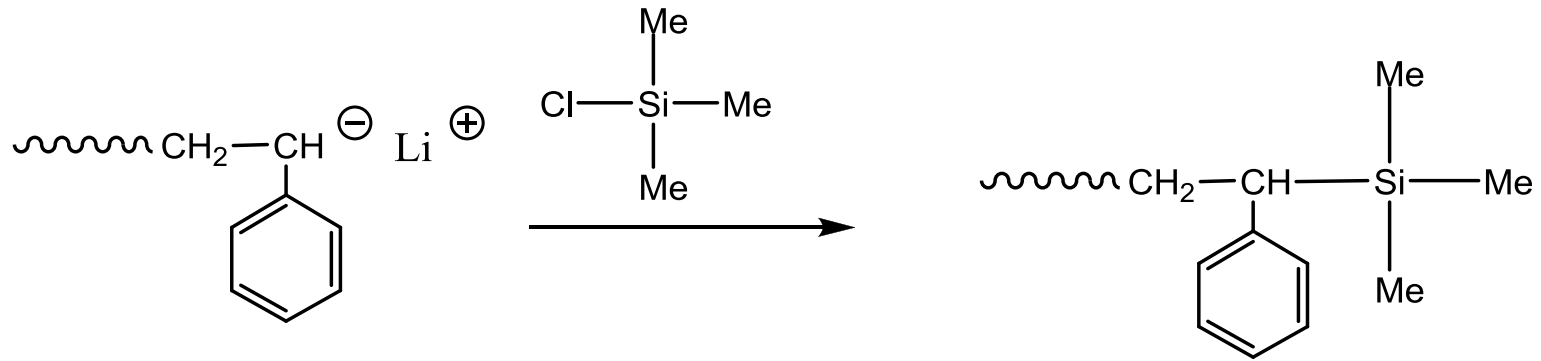
Καρβοξυλικές τελικές ομάδες:



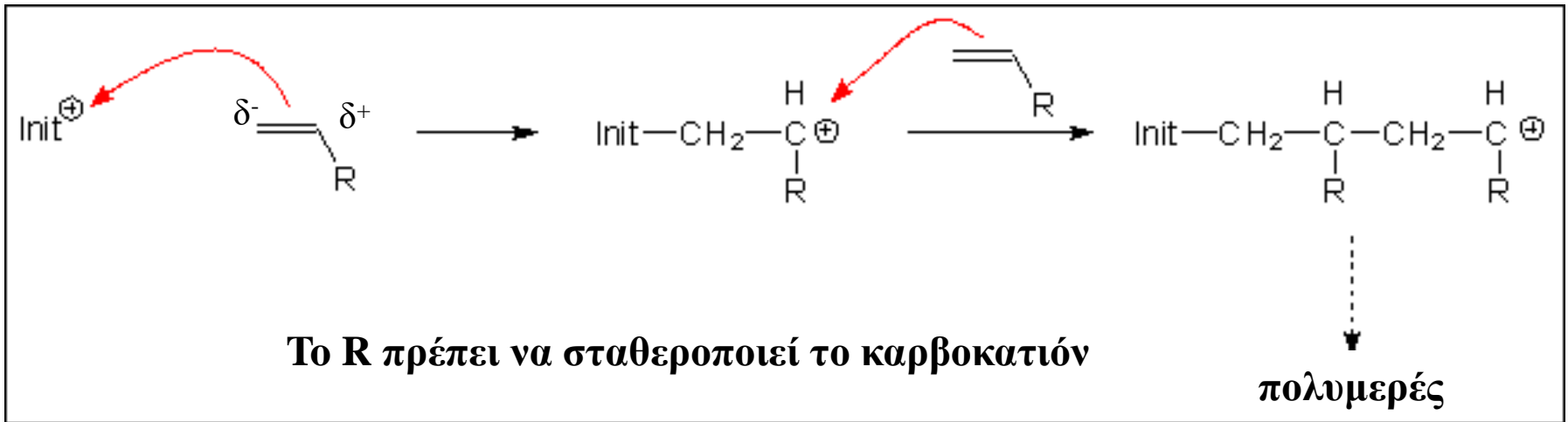
Τελικές ομάδες αλκοόλης:



Ανιοντικός Πολυμερισμός



Κατιοντικός Πολυμερισμός



Κατιοντικός Πολυμερισμός

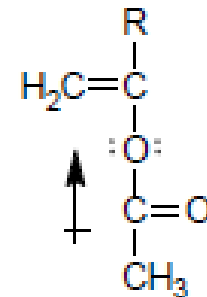
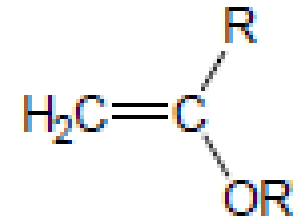
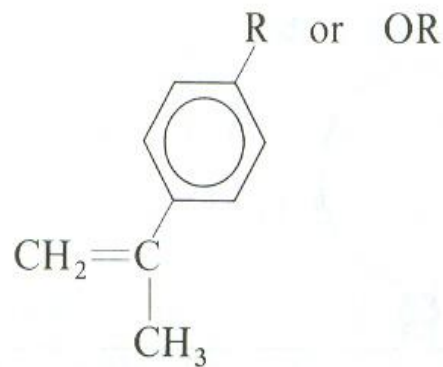
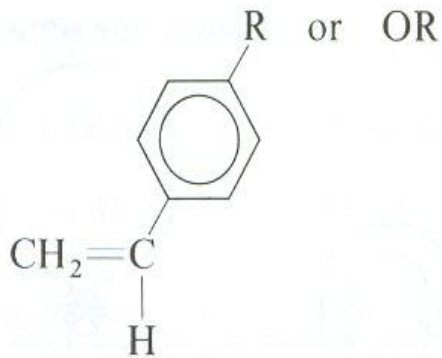
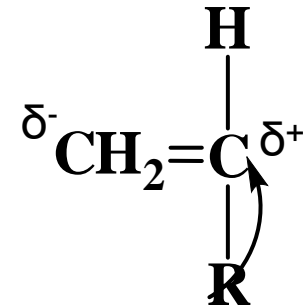
Εκκινητές

Catalyst Class	Example Formulas
1. Strong acids	H ₂ SO ₄ HClO ₄ HCl
2. Lewis acids and their complexes	BF ₃ BF ₃ :O(C ₂ H ₅) ₂ BCl ₃ TiCl ₄ AlCl ₃ SnCl ₄

Κατιοντικός Πολυμερισμός

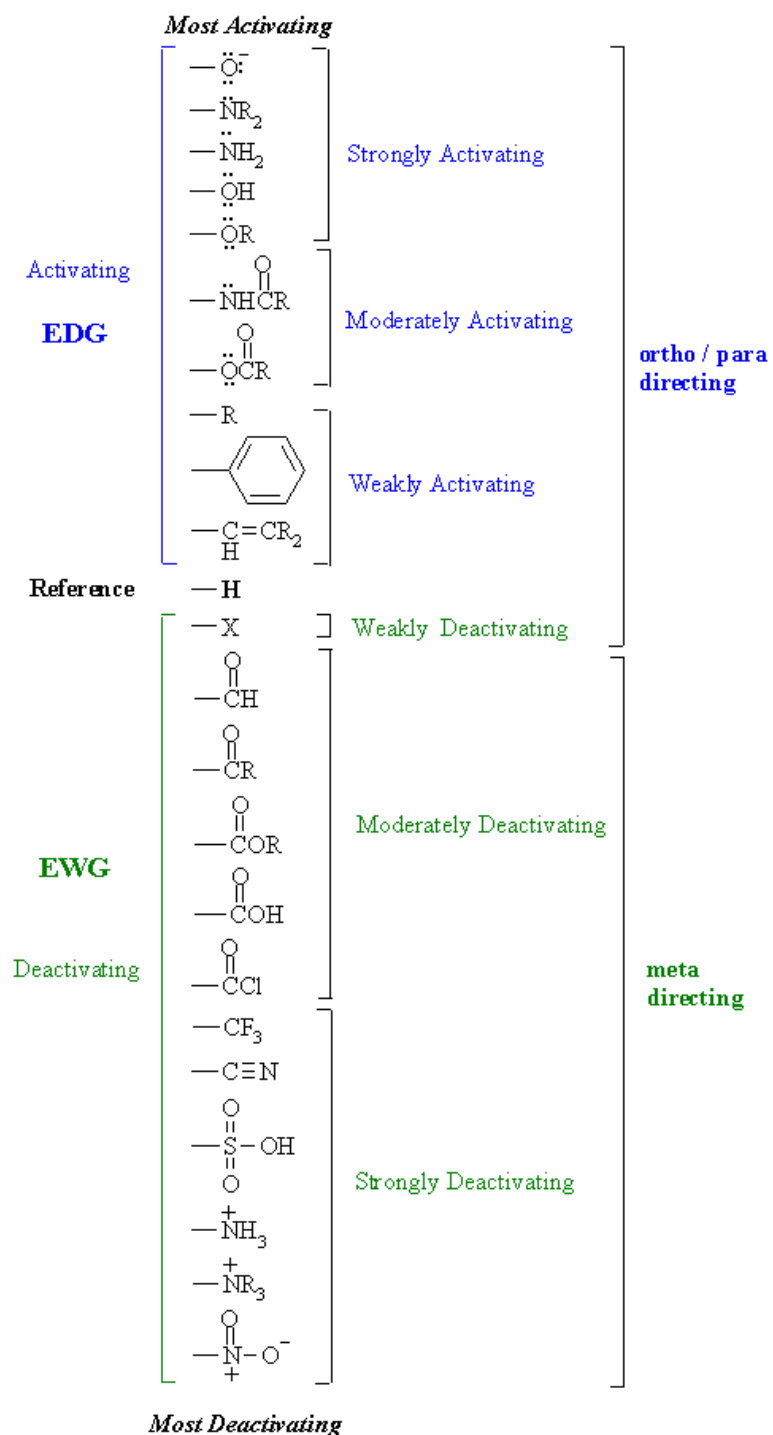
Μονομερή

R: Ομάδες δότες ηλεκτρονίων



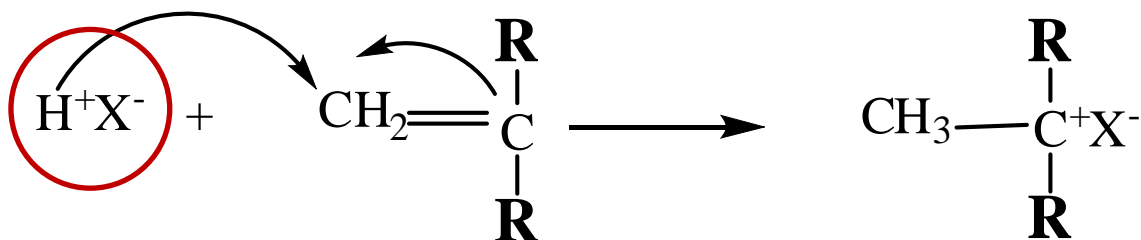
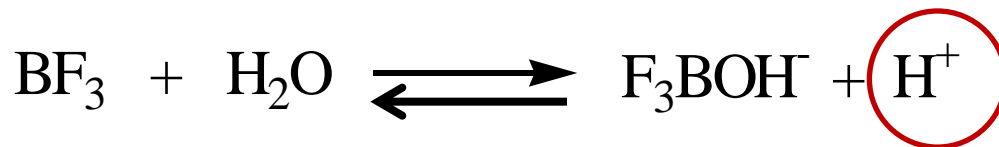
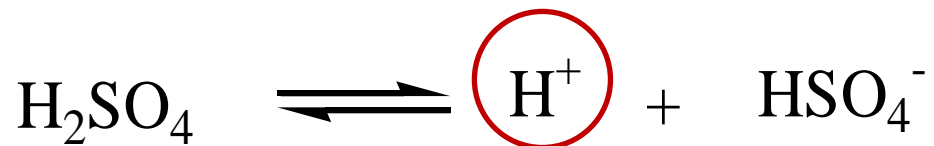
Ομάδες δότες ηλεκτρονίων

Ομάδες δέκτες ηλεκτρονίων



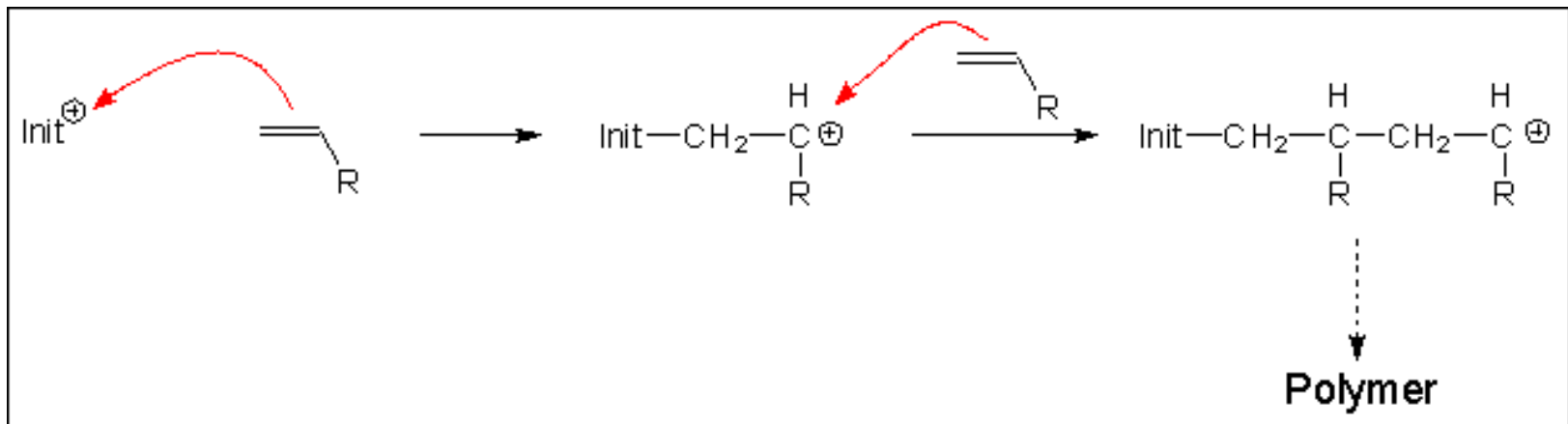
Κατιοντικός Πολυμερισμός

Έναρξη



Κατιοντικός Πολυμερισμός

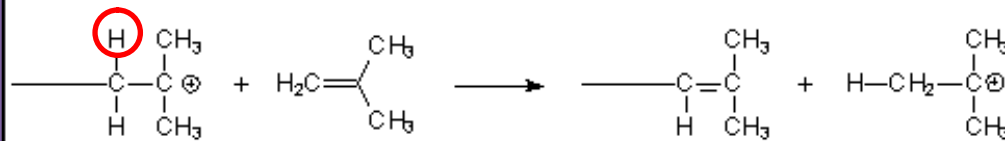
Διάδοση



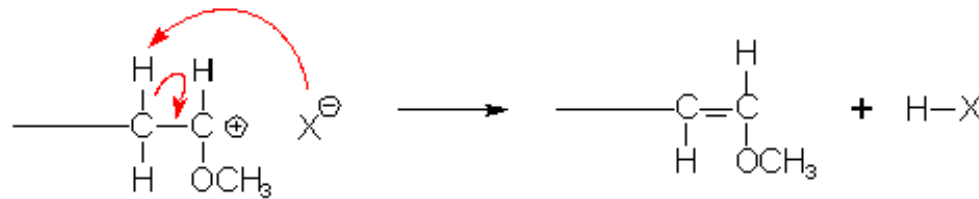
Κατιοντικός Πολυμερισμός

Αντιδράσεις μεταφοράς δραστηρότητας

- Chain transfer to monomer.

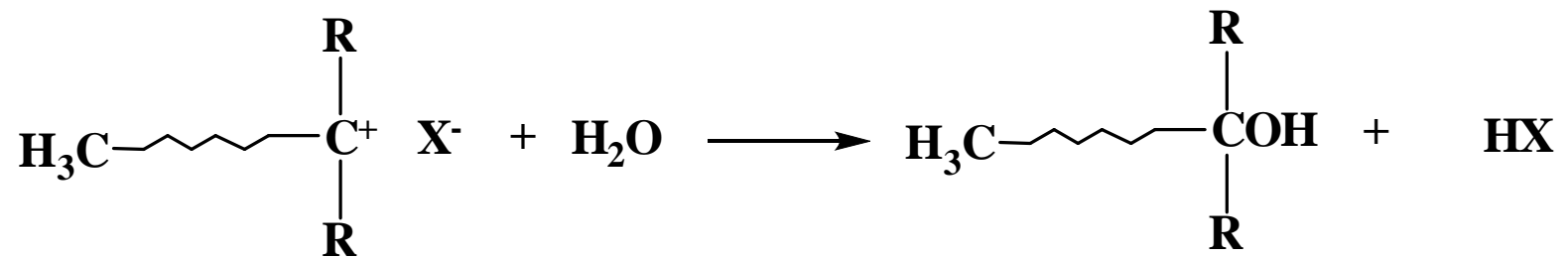


- Spontaneous ejection of HX:



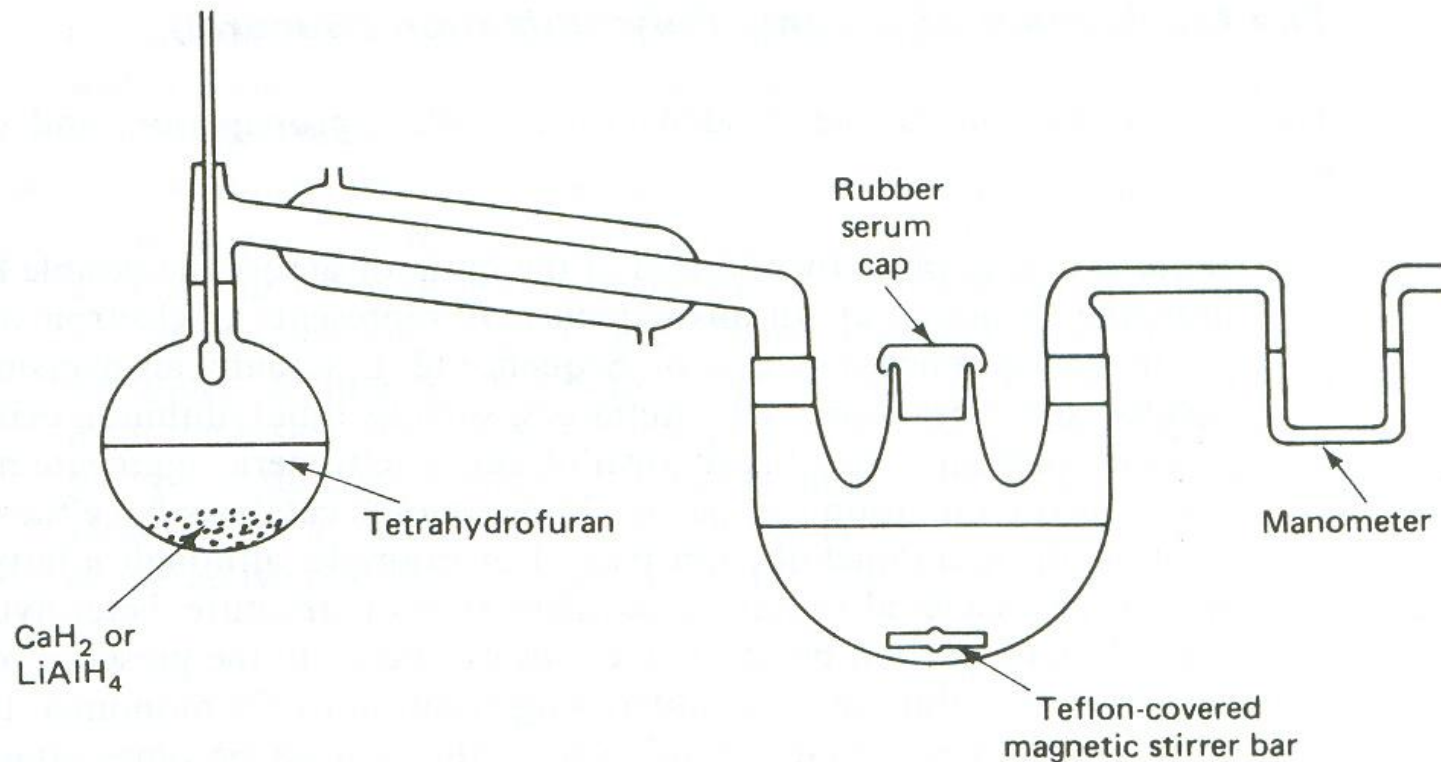
Κατιοντικός Πολυμερισμός

Τερματισμός



Ανιοντικός Πολυμερισμός

Πειραματική διάταξη





Σύγκριση Μεθόδων Πολυμερισμού

Polymerization or Synthesis Type	Advantages	Disadvantages
Condensation	Large number of potential monomers	Relatively low molecular weight and broad molecular-weight distribution; no stereo selectivity; slow; requires heat
Free radical	Large number of monomers	Poor selectivity and no stereo control; requires heat or radiation
Classical anionic	Narrow-molecular-weight distribution; some stereo control; block copolymers accessible via “living” polymers	Limited number of monomers; requires low temperatures
Group transfer	Living polymers and room-temperature reactions; allows polymerization of monomers with “sensitive” side groups	Limited primarily to monomers with C=O or C≡N units in side groups; limited stereo control
Classical cationic	Molecular-weight control possible	Molecular weights limited by chain transfer; limited to olefins; cooling required; sensitive to moisture
“Living” cationic	Control of molecular weight possible; narrow molecular-weight distribution; allows block copolymer synthesis Relatively insensitive to moisture	