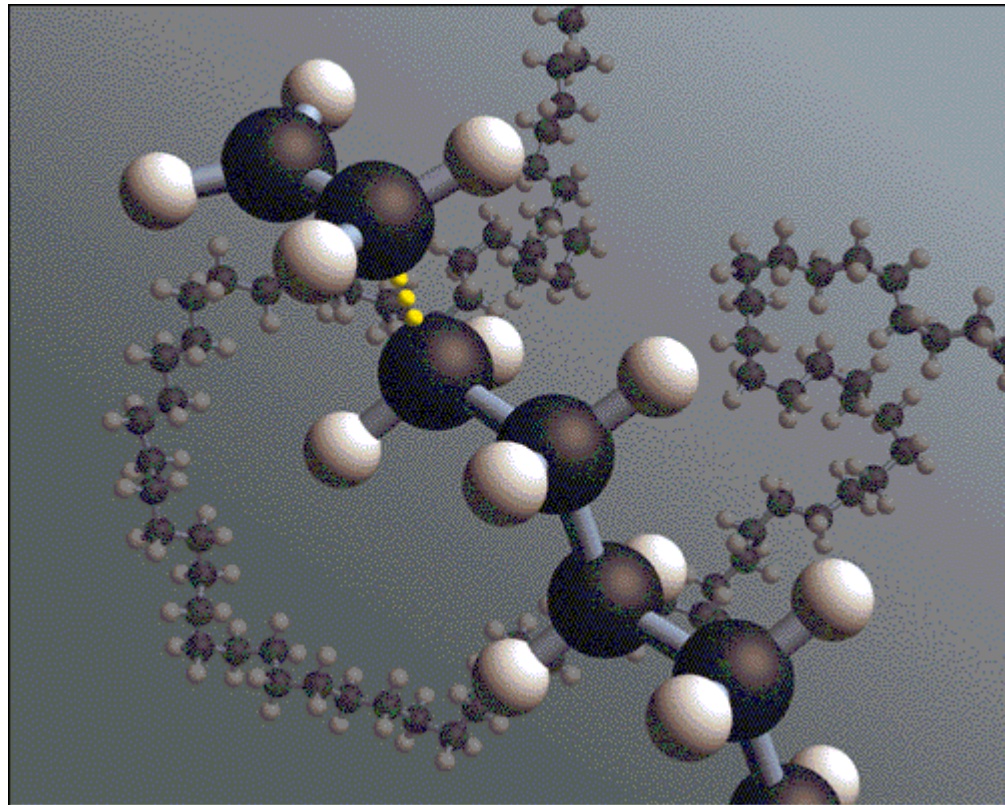


Είδη Πολυμερισμού



Σταδιακοί πολυμερισμοί

Είδη Αντιδράσεων Συμπύκνωσης

Μηχανισμός Πολυμερισμού Συμπύκνωσης

Έλεγχος Μοριακού Βάρους

Επίδραση θερμοκρασίας

Παράπλευρες αντιδράσεις - Κυκλοποίηση

Παραδείγματα Πολυμερισμών Συμπύκνωσης

Γραμμικοί Πολυεστέρες

Διακλαδισμένοι και Διασταυρωμένοι Πολυεστέρες

Πολυανθρακικοί Εστέρες

Πολυανυδρίτες

Πολυαμίδια (διοξύ + διαμίνη, αμινοξέα, διφασικός

Αρωματικά Πολυαμίδια

Πολυιμίδια (διανυδρίτες + διαμίνες

Ρητίνες φανόλης-, ουρίας-, και μελαμίνης-Φορμαλδευδης

Πολυακετάλες

Πολυουρεθάνες

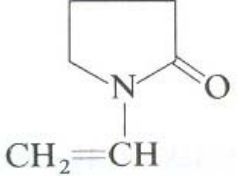
Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Αντιδράσεις προσθήκης ελευθέρων ριζών

Εκκινητές ελευθέρων ριζών

Initiator Type	Formula or Example
1. Organic peroxides or hydroperoxides	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \end{array}$ Benzoyl peroxide, PhCOOCPH
2. Redox agents	Persulfates + reducing agents, hydroperoxides + ferrous ion
3. Azo compounds	Azobisisobutyronitrile, $\text{Me}_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})\text{Me}_2$
4. Organometallic reagents	Silver alkyls
5. Heat, light, ultraviolet-, or high-energy radiation	
6. Electrolytic electron transfer	

Μονομερή ελευθέρων ριζών

Styrene	$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
α -Methylstyrene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$	Vinyl chloride	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
1,3-Butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Vinylidene chloride	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOMe}$	Tetrafluoroethylene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Vinyl esters	$\text{CH}_2=\text{CHOO}(\text{CR})$	Acrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{N}$
N-Vinyl pyrrolidone		Acrylamide	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Διαλύτες στον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών

Παραδείγματα πολυμερισμού ελευθέρων ριζών:
θερμικός PS, μάζας PMMA, γαλακτώματος PAcN

Στάδια πολυμερισμού

Εκκινητές

Παραγωγή ελευθέρων ριζών:

1. Θερμική Αζωενώσεις:

R'	E_{act} (kcal/mol)	Useful Initiation Temperature Range (°C)*
CH ₃	50.2	225–250
(CH ₃) ₂ CH	40.8	180–200
C ₆ H ₅ (CH ₃ CH)	36.5	105–125
(C ₆ H ₅) ₂ CH	26.6	20–35
(CH ₃) ₂ (CN)C·	30.8	40–60

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

2. Οξειδοαναγωγική

3. Φωτολυτική

4. Ιονισμού

Στάδια πολυμερισμού

1. Έναρξη

- Radical recombination within the solvent cage: $R\cdot + \cdot R \rightarrow R-R$
 - Secondary recombination outside the cage: $R\cdot + \cdot R \rightarrow R-R$
 - $R\cdot \rightarrow$ → Reaction with polymer radicals: $R\cdot + \cdot \text{---}\text{---} \rightarrow R \text{---}\text{---}$
 - Reaction with initiator: $R\cdot + R'-R' \rightarrow R-R' + \cdot R$
 - Radical abstraction: $R\cdot + H-R' \rightarrow R-H + \cdot R'$
 - Reaction with solvent: $R\cdot + CCl_4 \rightarrow R-Cl + Cl_3C\cdot$
 - Chain initiation: $R\cdot + \text{monomer} \rightarrow R\text{-monomer}\cdot$
-

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

2. Πρόοδος

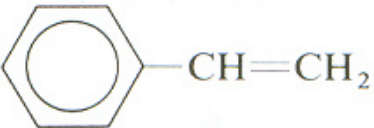
3. Μεταφορά δραστηκότητας αλυσίδας

4. Τερματισμός

Είδη Τερματισμού

1. Με συνδυασμό

2. Με διαφοροποίηση

Monomer	Formula	Disproportionation	Combination
Acrylonitrile*	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	~0	~100
Methyl methacrylate [†]	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{C}-\text{OCH}_3$	79	21
Styrene [‡]		23	77
Vinyl acetate [§]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$	~100	~0

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Ιοντικοί Πολυμερισμοί

Στερεοειδικά πολυμερή:

1. Ισοτακτικά

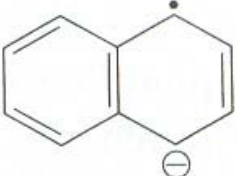
2. Συνδιοτακτικά

3. Ατακτικά ή ετεροτακτικά

4. cis- trans- τακτικότητα

Ανιοντικός Πολυμερισμός

Εκκινητές:

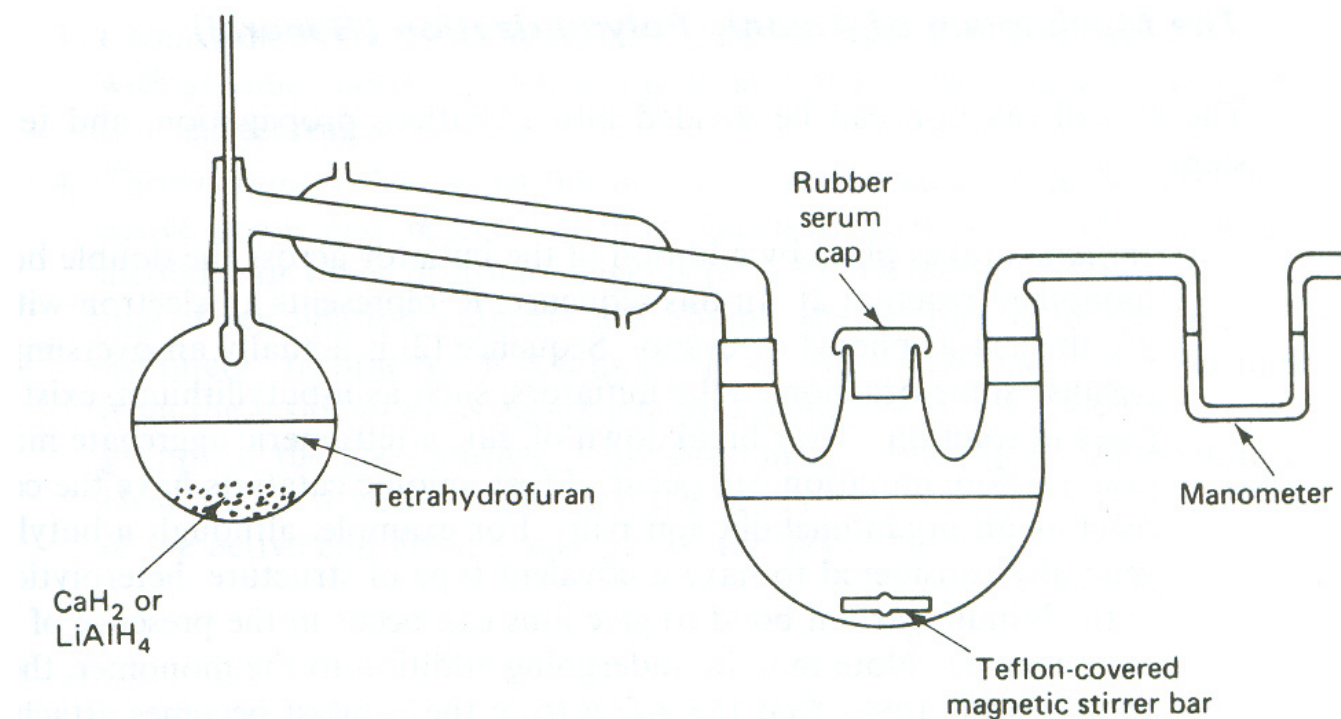
Initiator Class	Formula or Example
1. Alkali metal suspensions	Sodium in tetrahydrofuran or in liquid ammonia
2. Alkyl or aryllithium reagents	nC_4H_9Li
3. Grignard reagents	$RMgX$ (R = alkyl or aryl, X = halogen)
4. Aluminum alkyls	AlR_3
5. Organic radical anions	 Na^+ (sodium naphthalenide)

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Μονομερή: Στυρένιο, μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, ακρυλονιτρίλιο

Ανιοντικός Πολυμερισμός

Πειραματική Διαδικασία:



Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Ανιοντικός Πολυμερισμός

Μηχανισμός:

1. Έναρξη

2. Πρόοδος

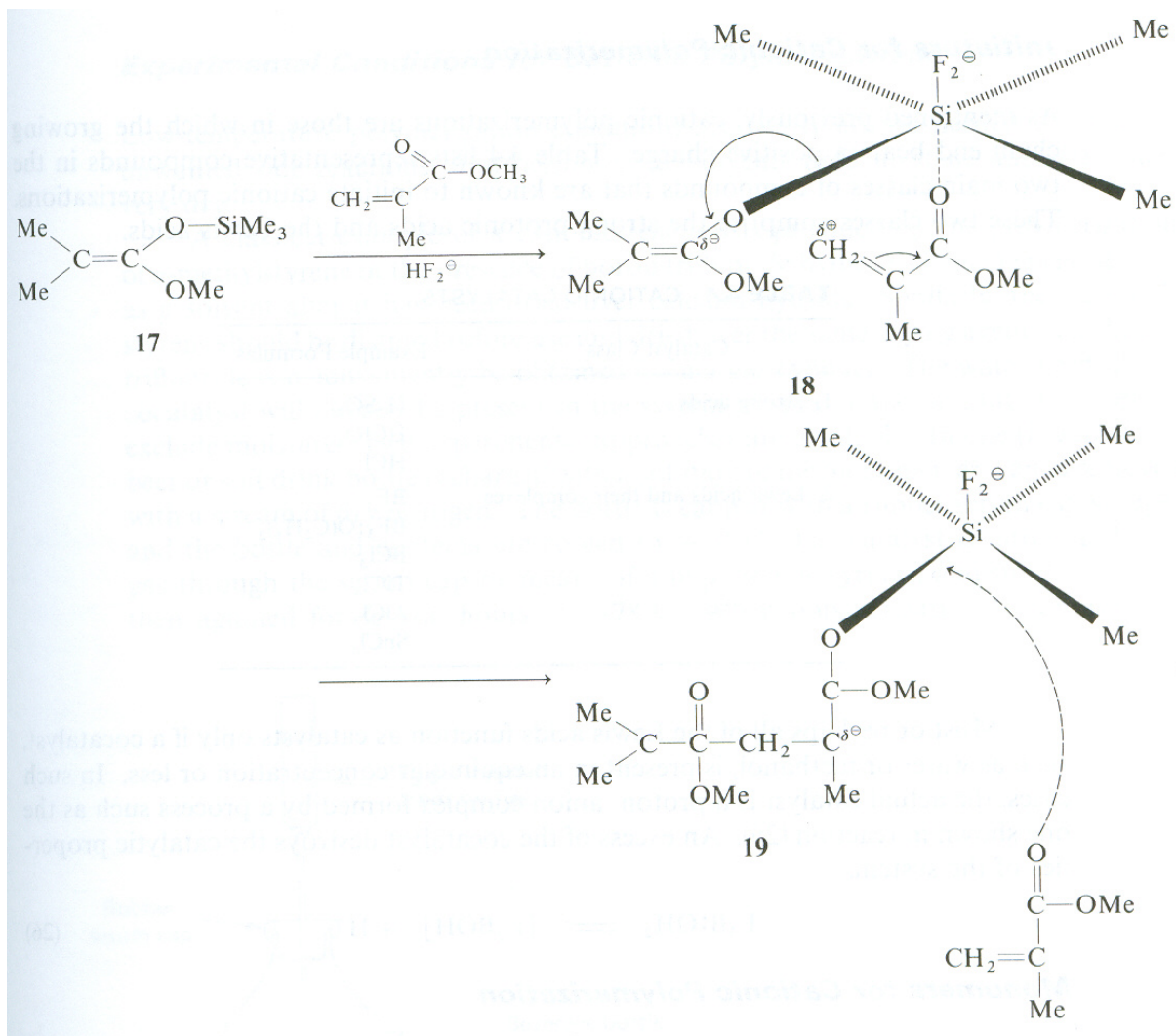
3. Τερματισμός

Ζωντανά Πολυμερή

Έλεγχος μοριακού βάρους και κατανομής

Συμπολυμερισμός

Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας



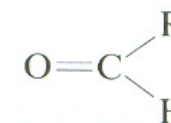
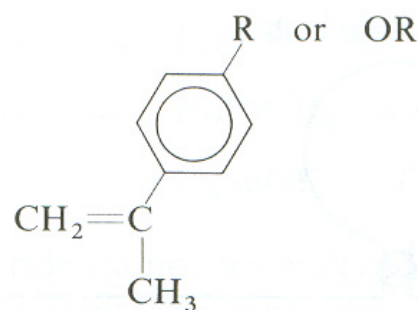
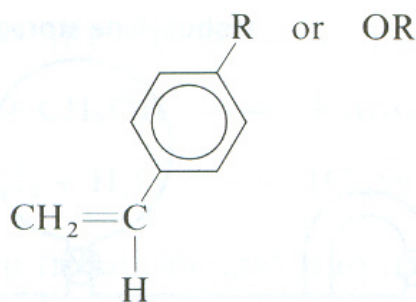
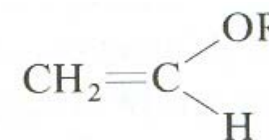
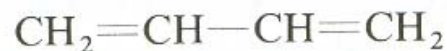
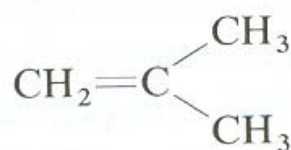
Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

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

Μονομερή



Κατιοντικός Πολυμερισμός

Πειραματική Διαδικασία

Μηχανισμός

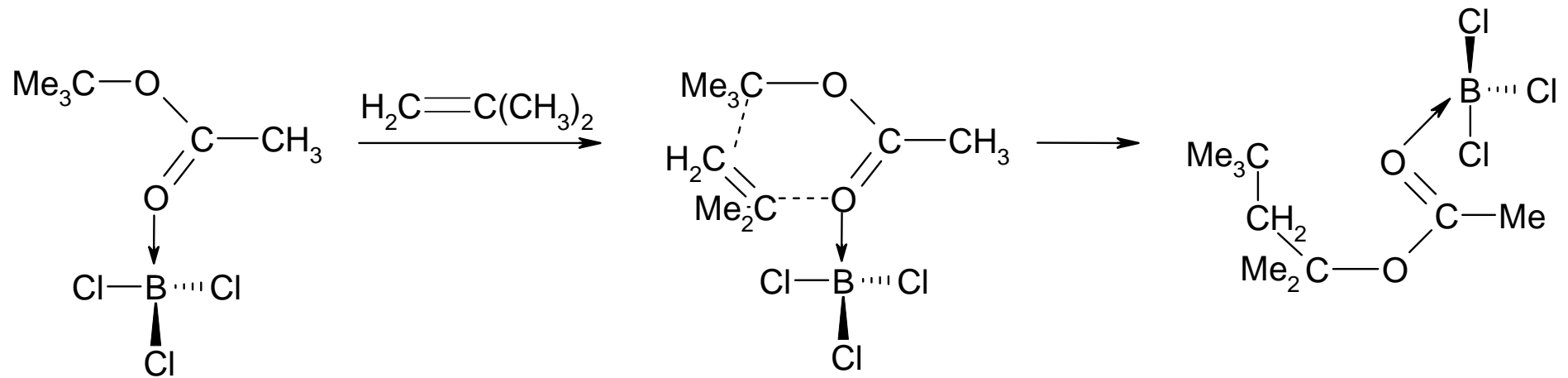
1. Έναρξη

2. Πρόοδος

3. Μεταφορά δραστηκότητας αλυσίδας στο μονομερές

4. Τερματισμός

Ζωντανός Καρβοκατιοντικός Πολυμερισμός



- Δεν επηρεάζεται από την παρουσία υγρασίας
- Επιτρέπει τη σύνθεση δυσσταδικών συμπολυμερών

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	

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed.*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.