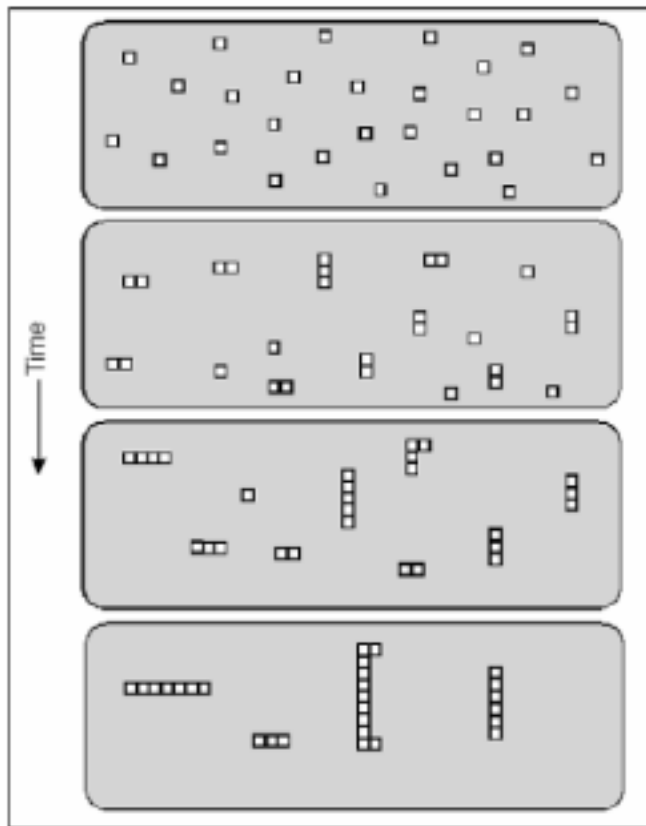


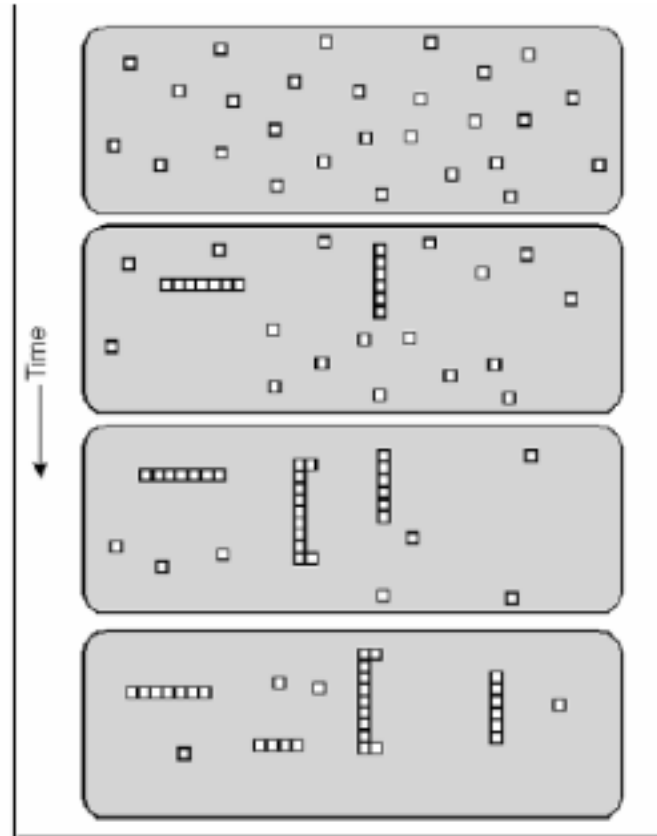
Χημεία αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού

Σταδιακές vs. Αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού

Σταδιακές αντιδράσεις



Αλυσωτές αντιδράσεις



Βασικά χαρακτηριστικά αλυσωτών αντιδράσεων

► Μονομερή :

- Ενώσεις που φέρουν **διπλό δεσμό** (συνήθως)
- Ενώσεις που φέρουν **τριπλό δεσμό**
- Ενώσεις που φέρουν **δακτύλιο**

► Εκκινητές :

- **ρίζες**
- **ανιόντα**
- **κατιοντα**

Βασικές κατηγορίες αλυσωτών πολυμερισμών

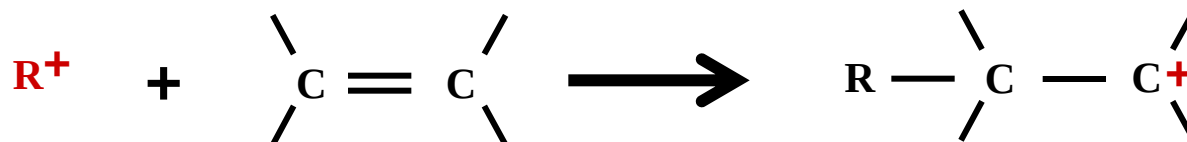
► Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών



► Ανιοντικός πολυμερισμός



► Κατιοντικός πολυμερισμός



Επίδραση της χημικής δομής του μονομερούς

► Είδος μονομερούς (δ.δ.)

Πόλωση δεσμού

► Υποκαταστάτες

Επαγωγικό φαινόμενο

Φαινόμενα συντονισμού

*Προσβολή του
μονομερούς από
τον εκκινητή*

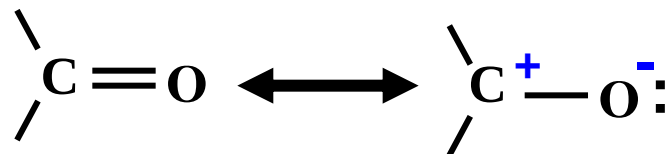
*Σταθεροποίηση των
ενεργών κέντρων
κατά την ανάπτυξη
των αλυσίδων*

Δυνατότητα πολυμερισμού από τους τρεις τύπους εκκινητών

Μονομερές	Τύπος εκκινητή		
	Ανιοντικός	Κατιοντικός	Ελεύθ. ρίζες
Αιθυλένιο	-	+	+
α-ολεφίνες (προπυλένιο)	-	-	-
1,1' -διαλκυλοολεφίνες	-	+	-
Διένια	+	-	+
Στυρένιο	+	+	+
Βινυλοχλωρίδιο	-	-	+
Βινυλιδενοχλωρίδιο	+	-	+
Ακρυλικοί εστέρες	+	-	+
Ακρυλονιτρίλιο	+	-	+
Βινυλικοί αιθέρες	-	+	+
Αλδεύδες/κετόνες	+	+	-
Βινυλικοί εστέρες	-	-	+

Επίδραση της χημικής δομής του μονομερούς

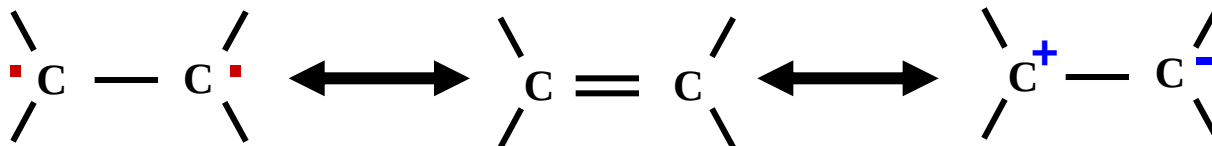
► Αλδεύδες/κετόνες



Εκκίνηση

Ελ. ρίζες -
Ανιοντική +
Κατιοντική +

► Διπλοί δεσμοί

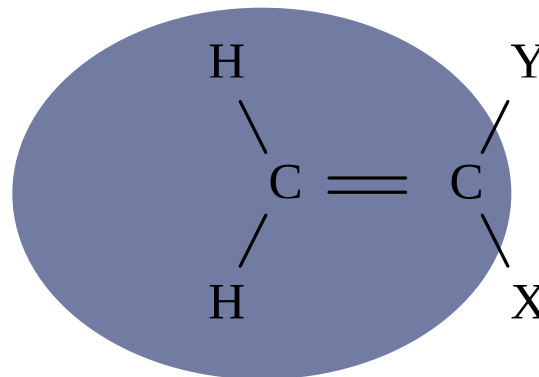
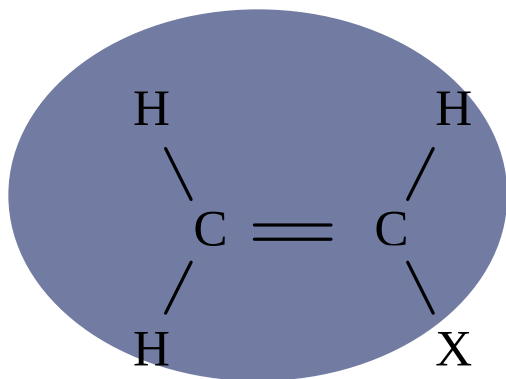


Εκκίνηση

(ανάλογα με τους
υποκαταστάτες)

Ελ. ρίζες +
Ανιοντική +
Κατιοντική +

Μονομερή με δ.δ. C=C

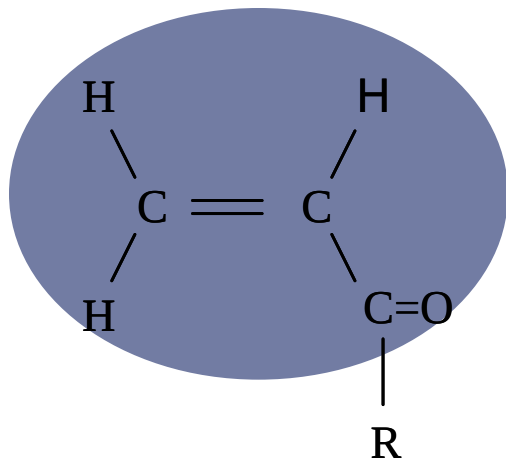


X, Y ≠ -CO-

βινυλικό μονομερές

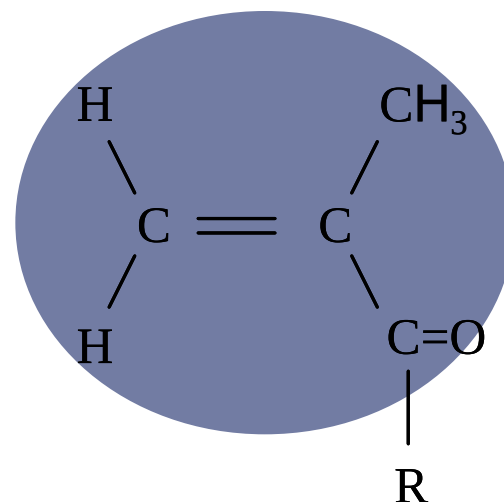
βινυλιδένιο

X = -CO- Y = H



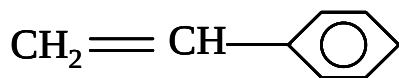
ακρυλικό μονομερές

X = -CO- Y = CH₃

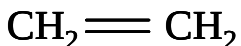


μεθακρυλικό μονομερές

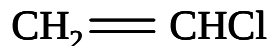
Παραδείγματα μονομερών με δ.δ. C=C



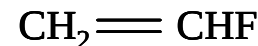
στυρόλιο (S)



αιθυλένιο (E)



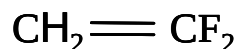
βινυλοχλωρίδιο (VC)



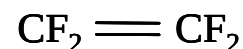
βινυλοφθορίδιο



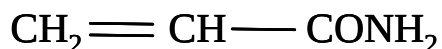
ακρυλικό οξύ (AA)



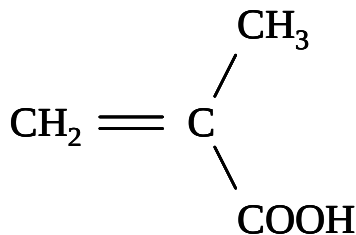
βινυλιδενοφθορίδιο



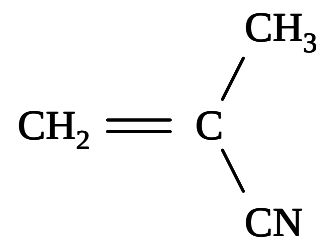
τετραφθοροαιθυλένιο



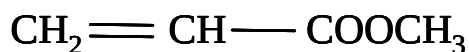
ακρυλαμίδιο (AM)



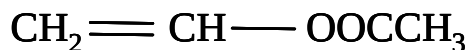
μεθακρυλικό οξύ (MAA)



μεθακρυλονιτρίλιο



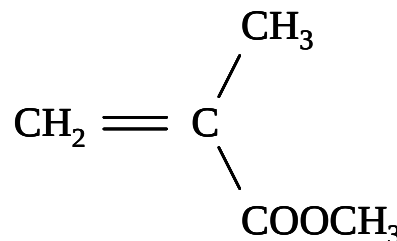
ακρυλικός μεθυλεστέρας



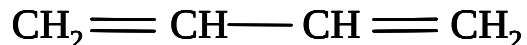
οξικός βινυλεστέρας (VAC)



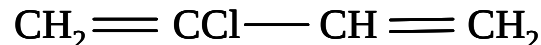
ακρυλονιτρίλιο



μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA)



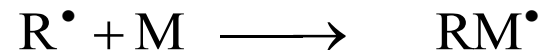
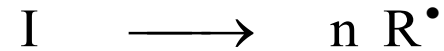
βουταδιένιο



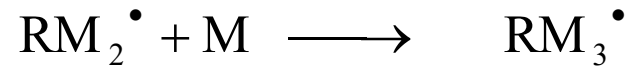
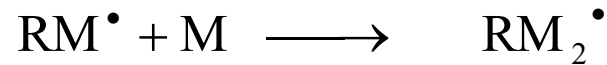
χλωροπρένιο

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

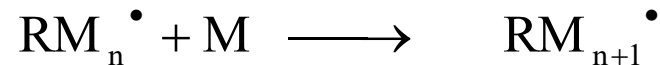
Εκκίνηση



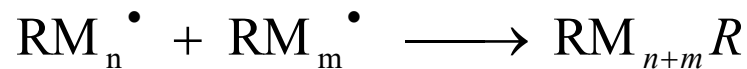
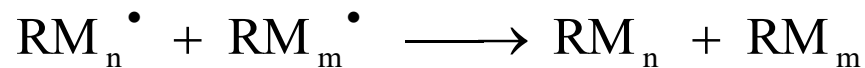
Πρόοδος



.....



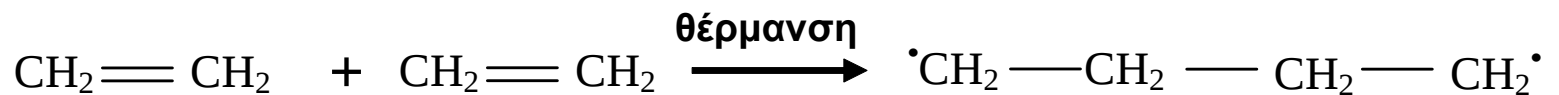
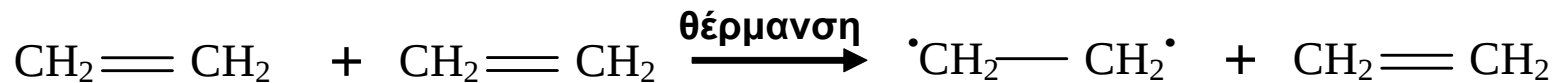
Τερματισμός



Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες



- Θερμική εκκίνηση



- Φωτοχημική εκκίνηση

- Εκκίνηση με ισχυρές ακτινοβολίες

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

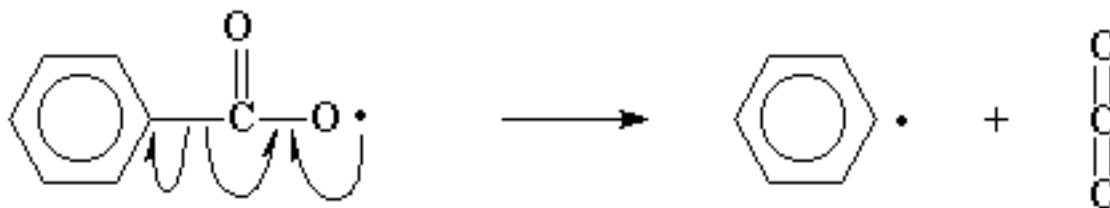
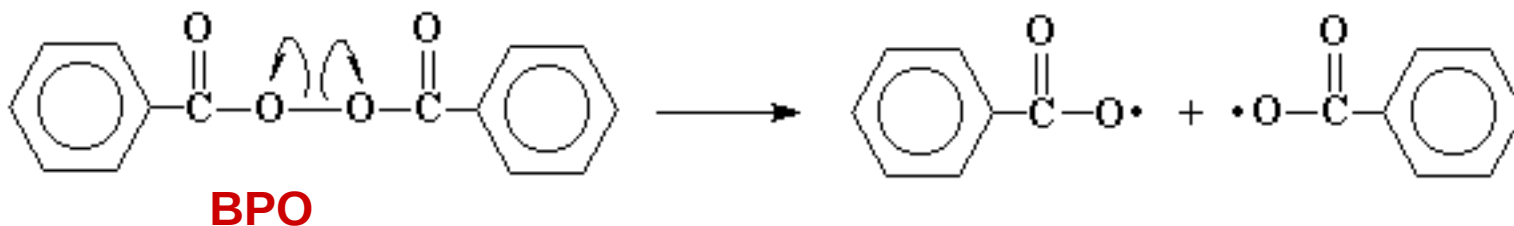
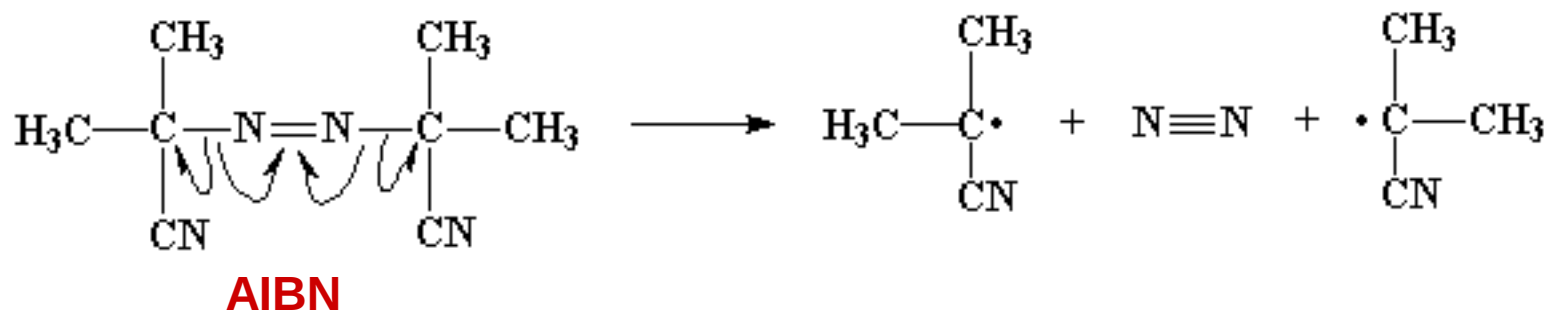
► Εκκίνηση

• Χημικοί εκκινητές

Κατηγορία χημικών ενώσεων	Παράδειγμα	Κατηγορία χημικών ενώσεων	Παράδειγμα
διαλκυλο-διαζένια		διαλκυλο-υπεροξαλικά	
διαλκυλο-υπονιτρίλια		διαλκυλο-υπεροξείδια	
διακυλο-υπεροξείδια		υδροϋπεροξείδια	
διαροϋλο-υπεροξείδια		υπερθειικά	
διαλκυλοϋπεροξυδιαικρονικά		δισουλφίδια	
υπεροξεστέρες			

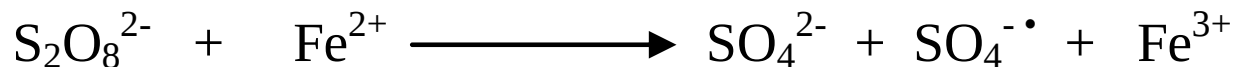
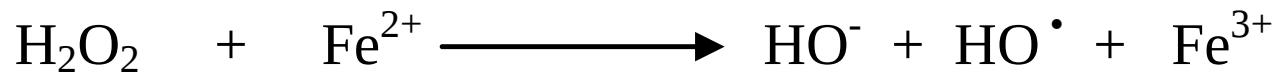
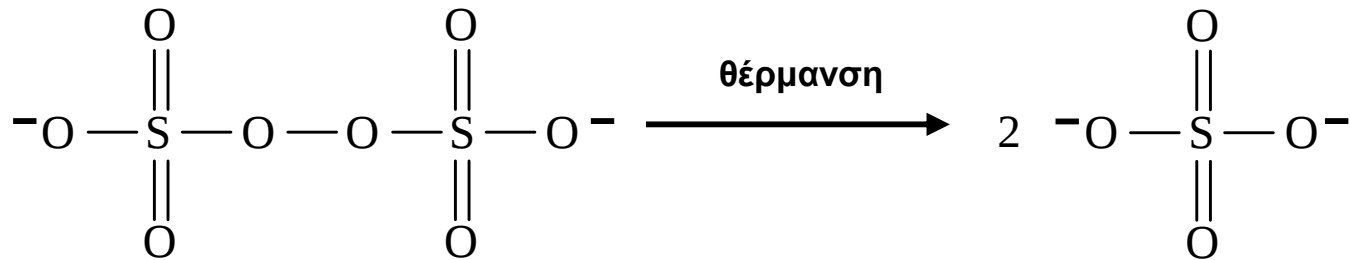
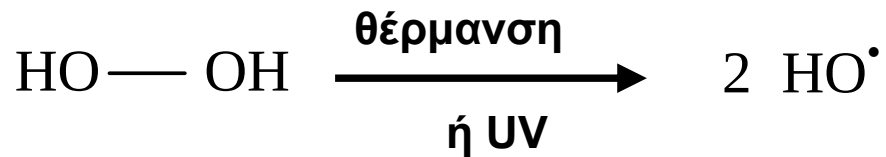
Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

- Χημικοί εκκινητές



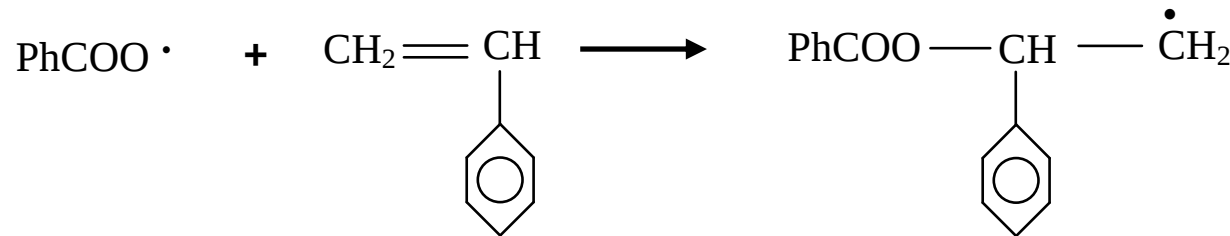
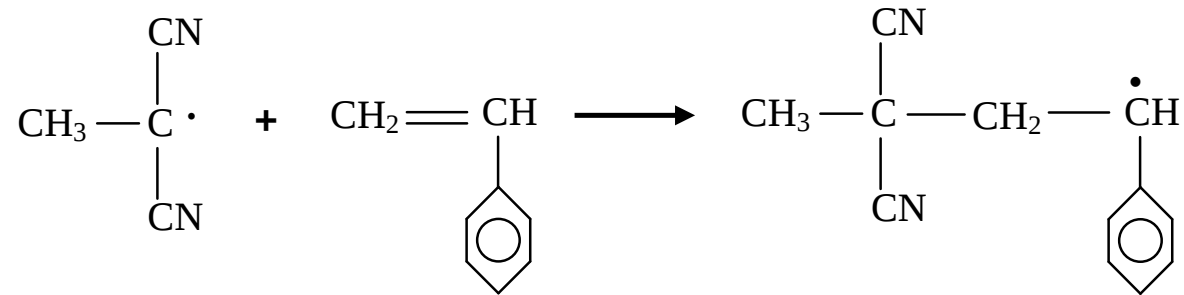
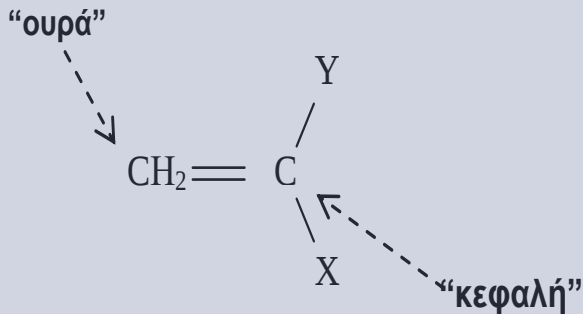
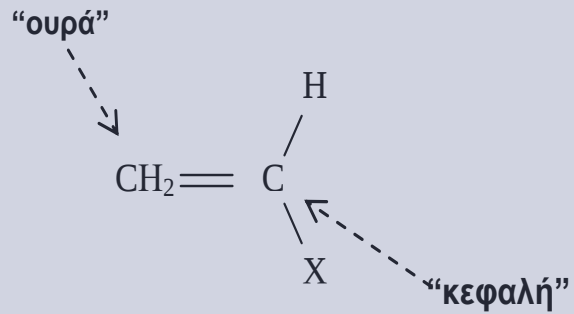
Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

- Χημικοί εκκινητές



Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

► *Εκκίνηση*

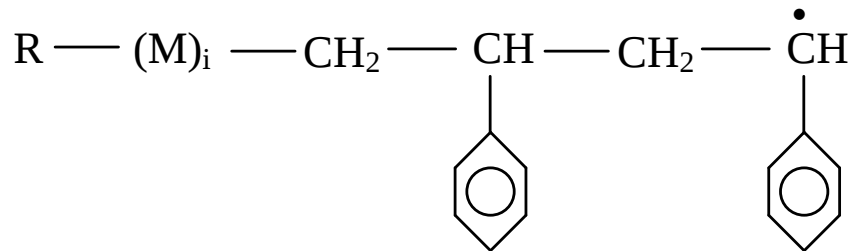


Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

► Πρόοδος

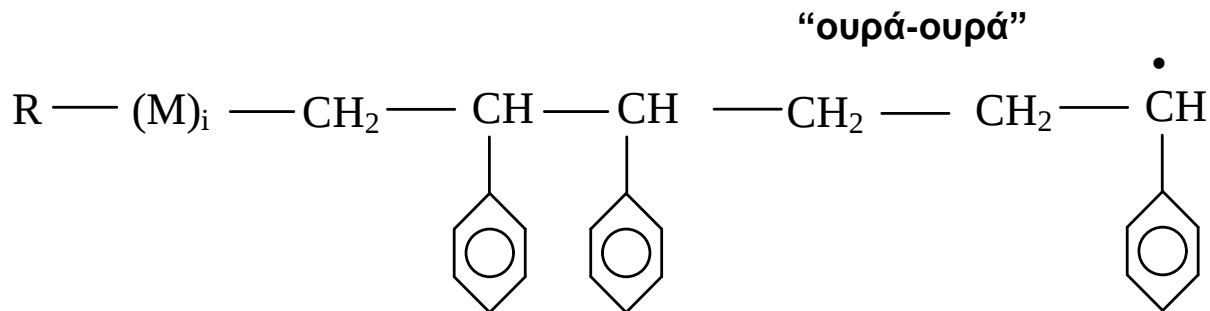


Regio-ισομέρεια



~99%

“κεφαλή-ουρά”



~1%

“κεφαλή-κεφαλή”

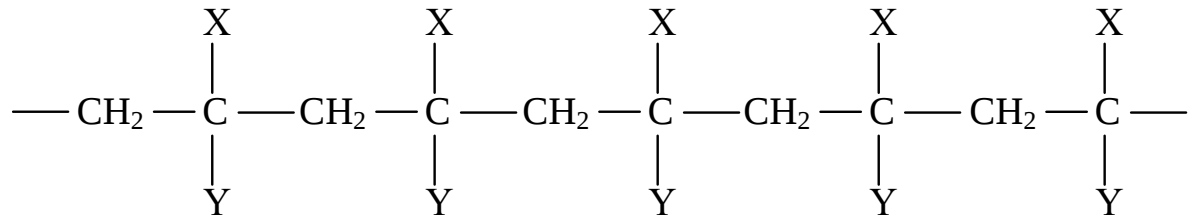
Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

► Πρόοδος

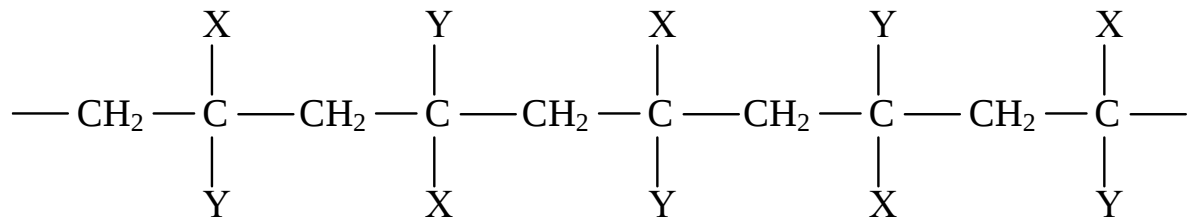


Στερεοκανονικότητα

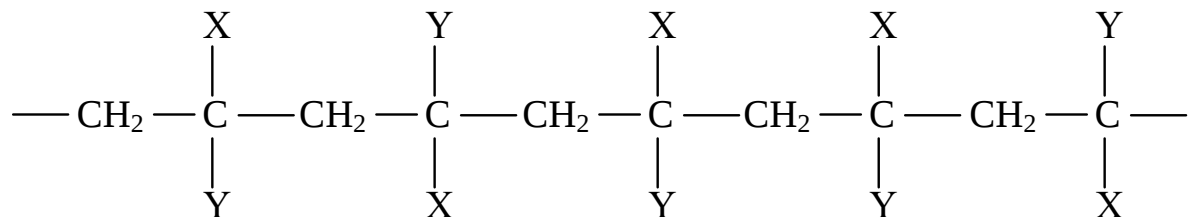
ΙΣΟΤΑΚΤΙΚΟ



ΣΥΝΔΙΟΤΑΚΤΙΚΟ

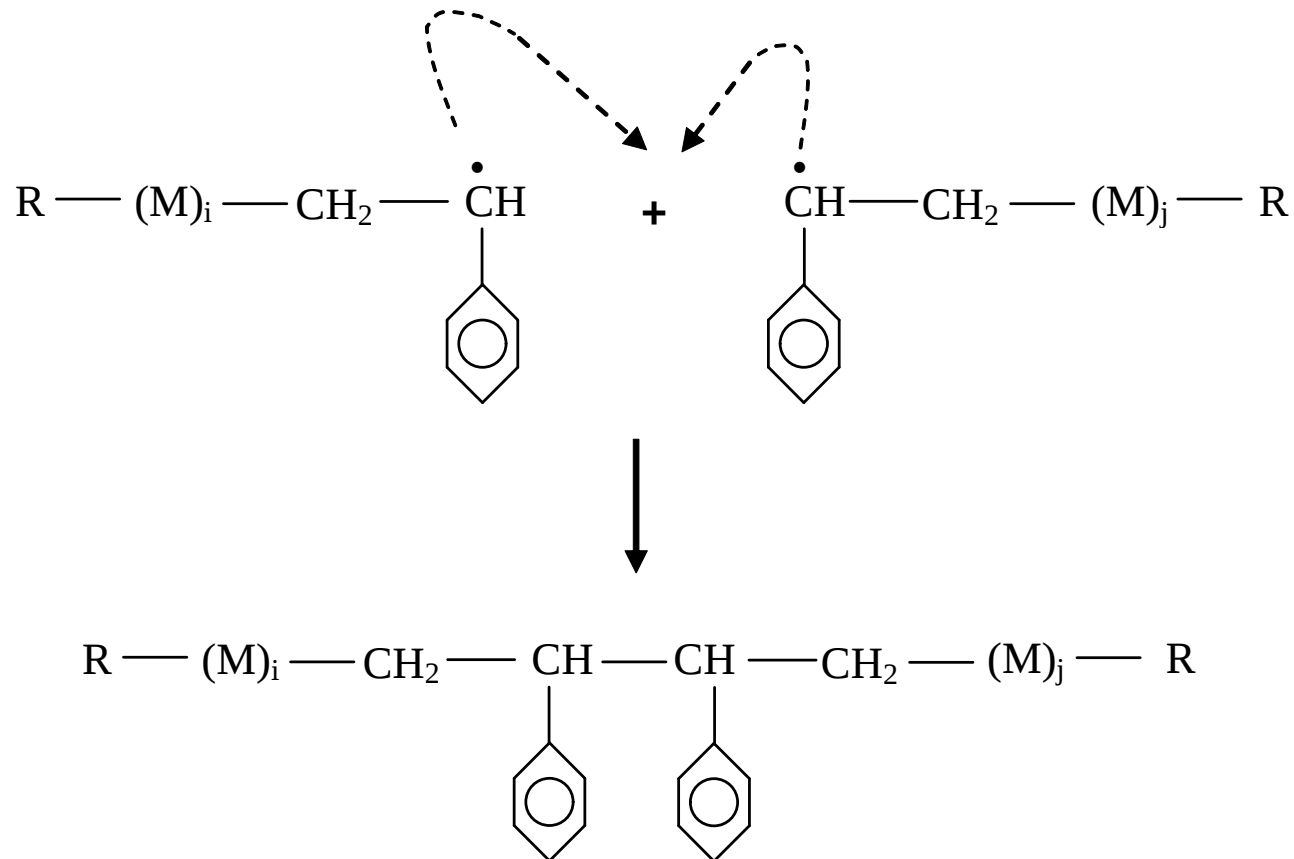


ΑΤΑΚΤΙΚΟ



Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

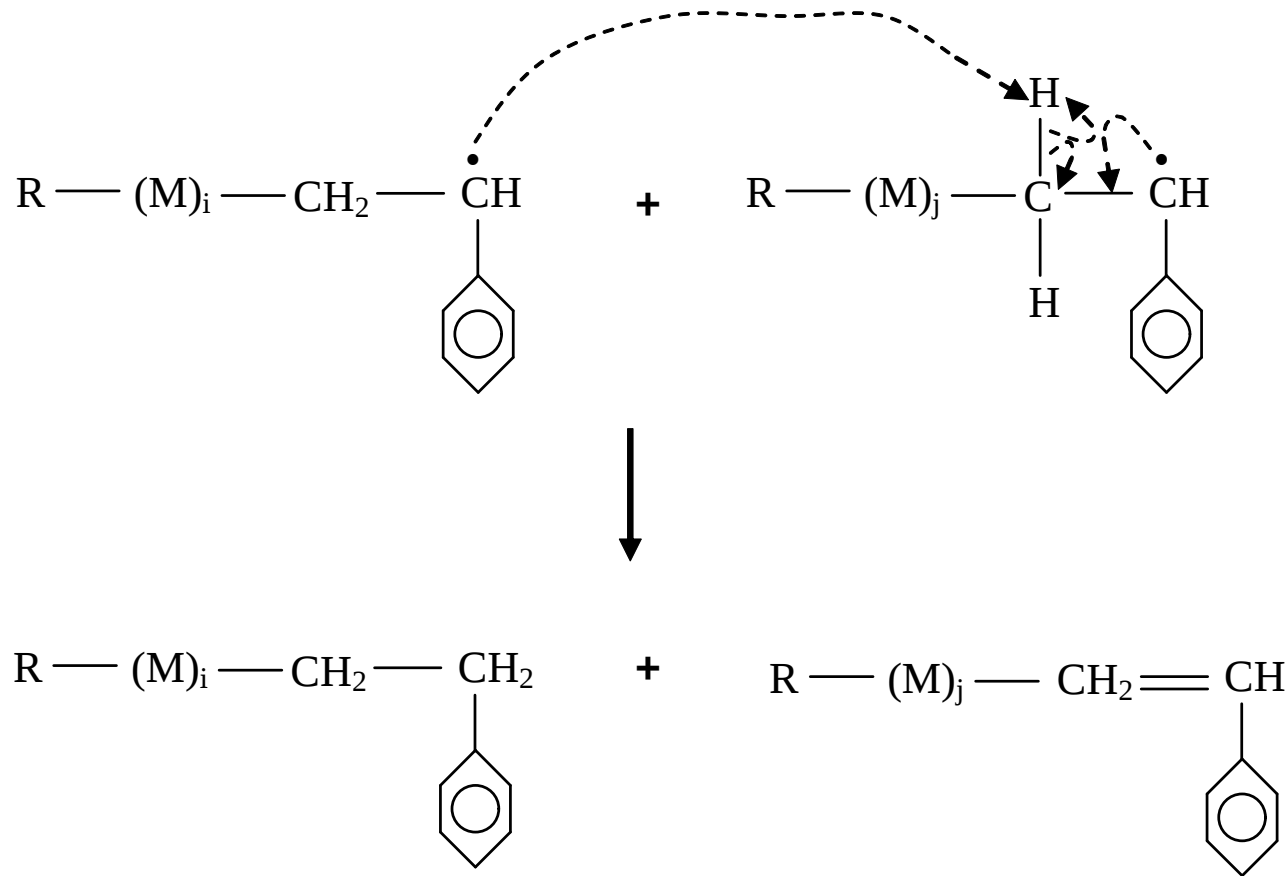
► Τερματισμός με συνένωση $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \longrightarrow RM_{n+m}R$



I = 1.5

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

► *Τερματισμός με συνένωση* $RM_n^\bullet + RM_m^\bullet \longrightarrow RM_n + RM_m$



I = 2

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

► Φαινόμενο Trommsdorff

