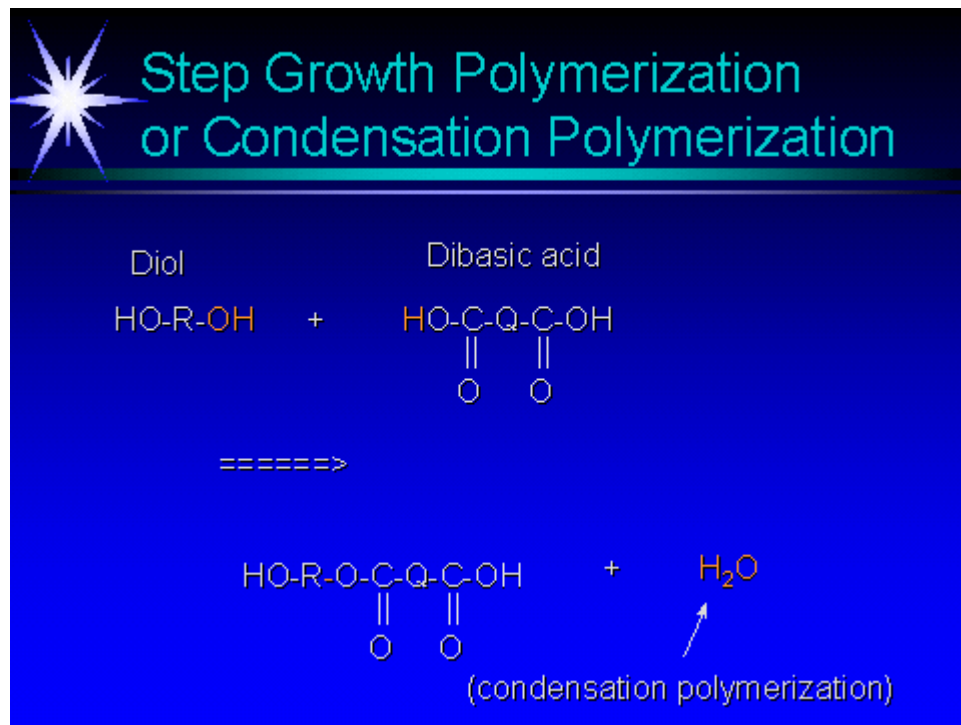


# Χημεία σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού



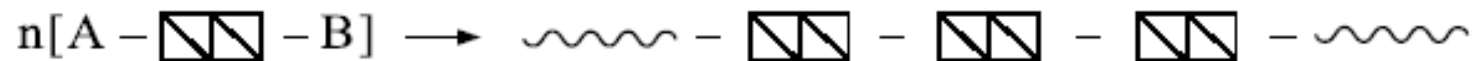
<https://www.acs.org/education/whatischemistry/landmarks/carotherspolymers.html>

<https://blog.sciencemuseum.org.uk/nylon-the-creation-of-a-revolutionary-fabric/>

<https://www.independent.co.uk/life-style/women/nylon-stockings-women-second-world-war-dupont-a9174981.html>

# Χημεία σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Από 1 μονομερές που φέρει δύο λειτουργικές ομάδες που μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους

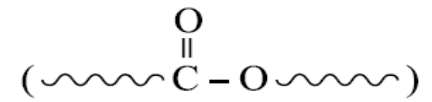


Από 2 μονομερή που το καθένα φέρει δυο όμοιες λειτουργικές ομάδες αλλά μπορούν να γίνει αντίδραση μεταξύ των δύο μονομερών

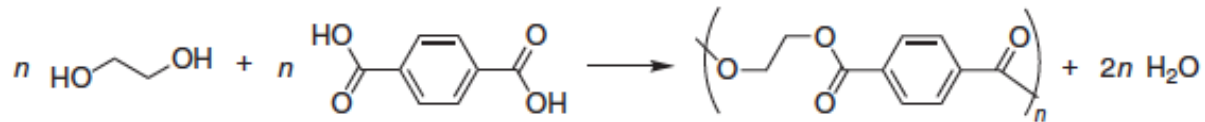


Τι είδους προσμίξεις στα μονομερή θα επηρεάσουν σημαντικά τις αντιδράσεις?

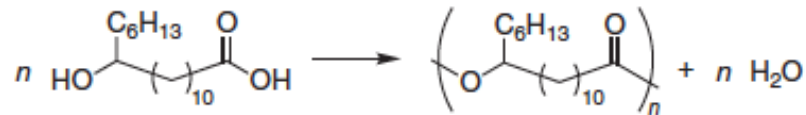
# Άμεσες αντιδράσεις ή αντιδράσεις εναλλαγής – πολυεστέρες



άμεσες



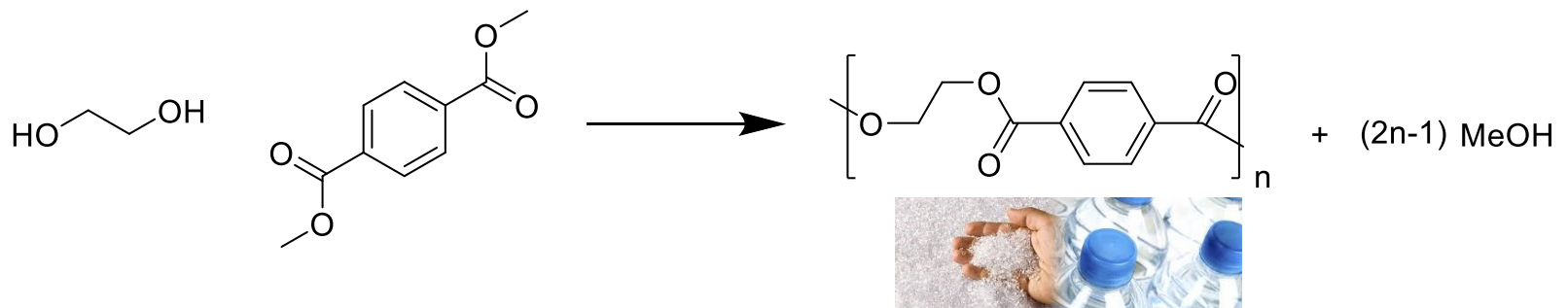
Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), Terylene®,  
Dacron®, Mylar®



Πολυ(12-υδροξυστεαρικό οξύ)

εναλλαγής

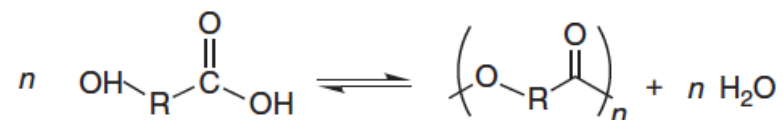
ομάδες δεσμευμένες



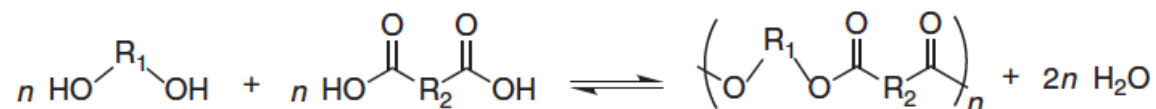
- Οι αντιδράσεις εναλλαγής προτιμούνται στη βιομηχανία.
- Ταχύτερες
- Ευκολότερη απομάκρυνση οργανικών μορίων

# Σύνθεση πολυεστέρων

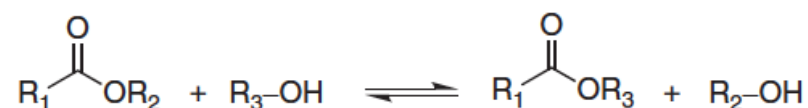
1. Εστεροποίηση υδροξυκαρβοξυλικού οξέος:



2. Εστεροποίηση διοξέος με διόλη:



3. Μετεστεροποίηση με αλκοόλη:



4. Μετεστεροποίηση με εστέρα («διαμετεστεροποίηση»):



5. Εστεροποίηση χλωριδίων οξών (αντίδραση Schotten-Baumann)



6. Πολυμερισμός λακτόνης

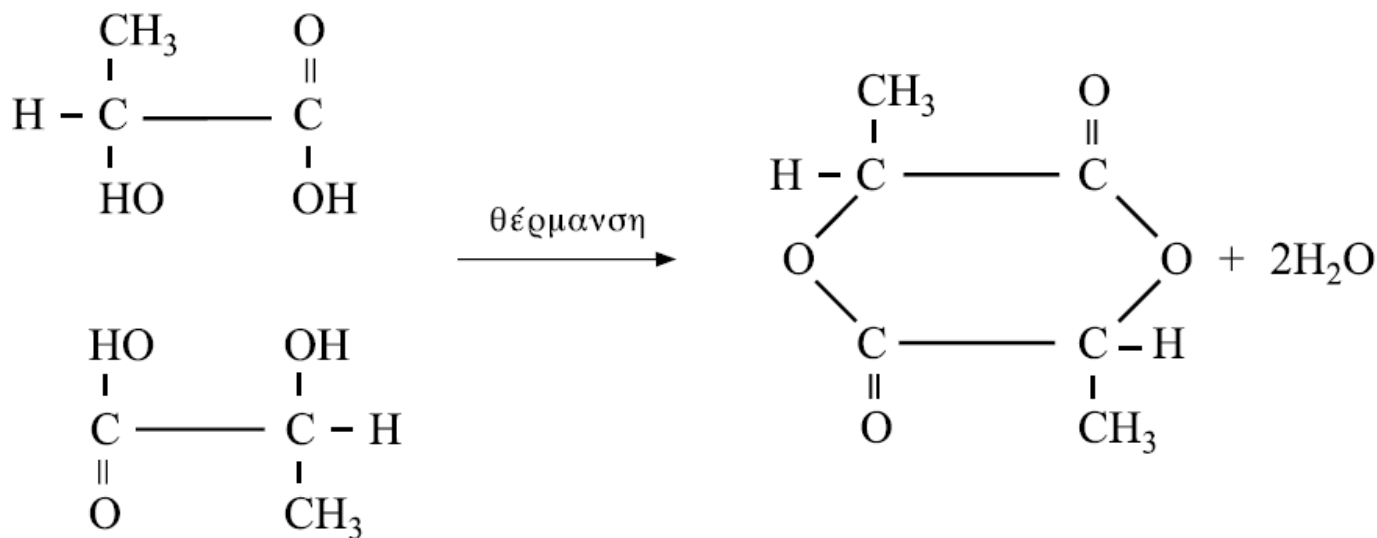


# Μονομερή και γενικά σχήματα σταδιακών αντιδράσεων

Οι δραστικές ομάδες του μονομερούς πρέπει να βρίσκονται σε κατάλληλη μεταξύ τους απόσταση

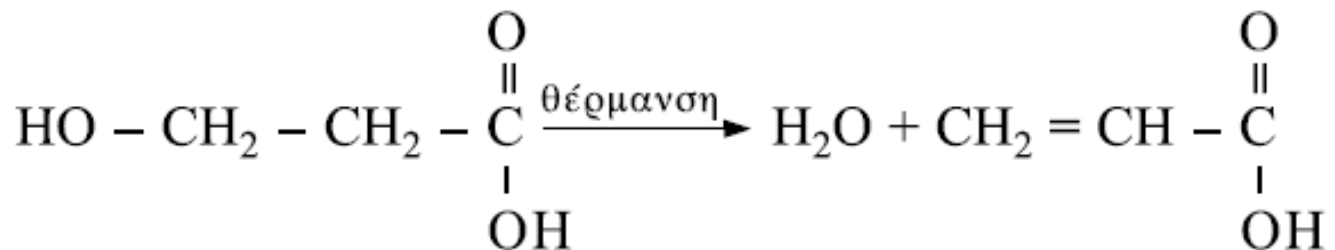
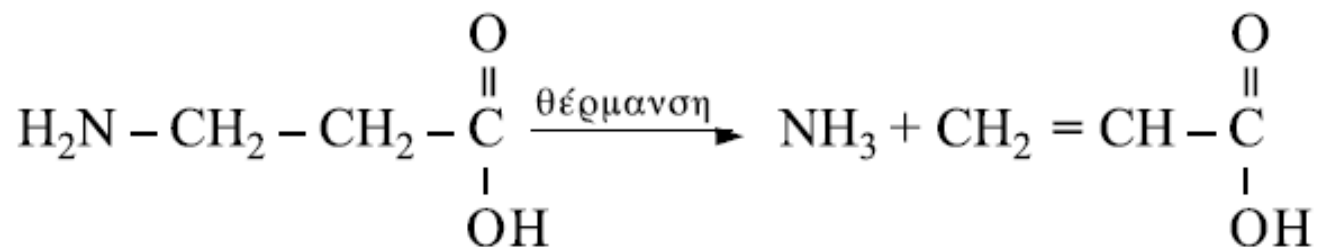
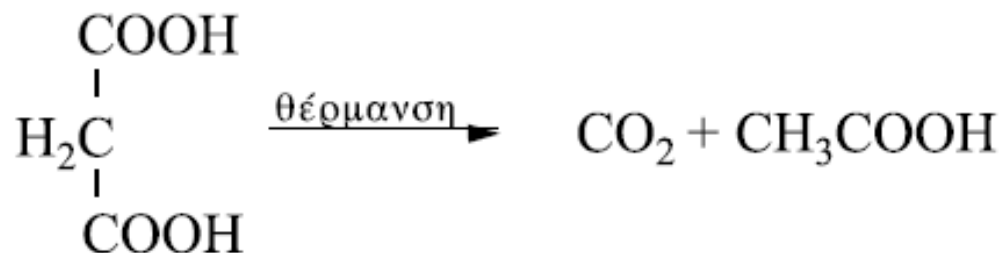
*Δραστικές ομάδες σε α-θέση*

Γενικά δεν δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού



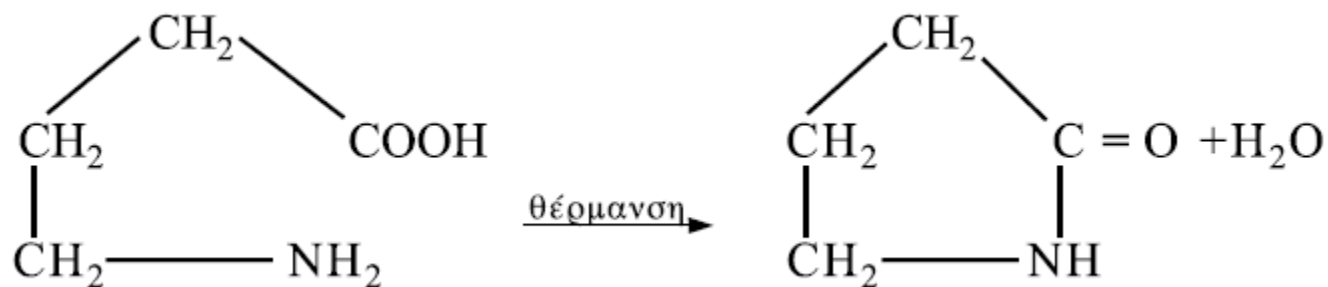
## Δραστικές ομάδες σε β-θέση

### Απομάκρυνση δραστικών ομάδων

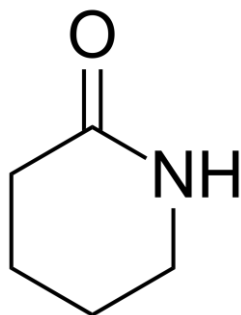


Δραστικές ομάδες σε γ-θέση

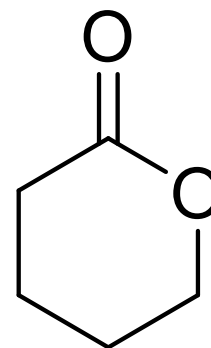
Δημιουργία δακτυλίων



✓ Δραστικές ομάδες σε δ-θέση μπορούν να πολυμεριστούν

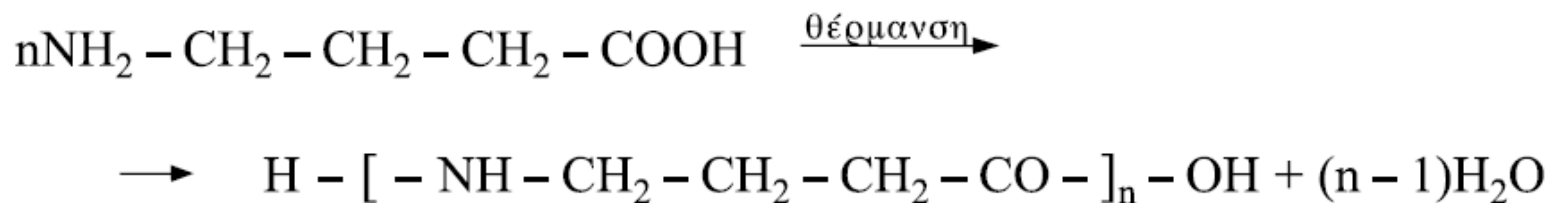
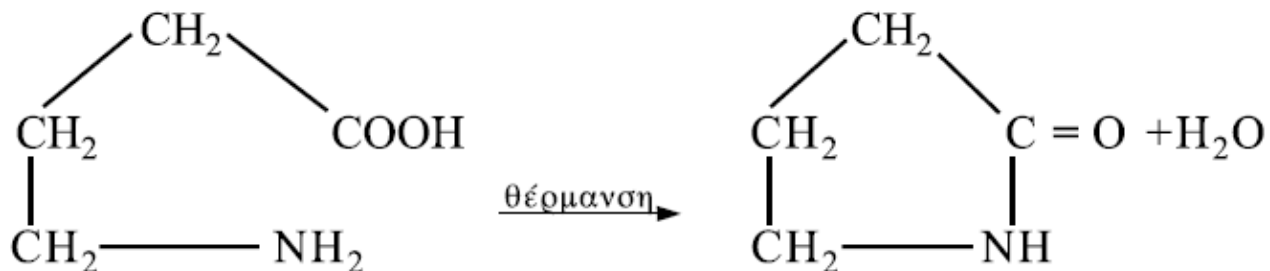


δ-λακτάμη

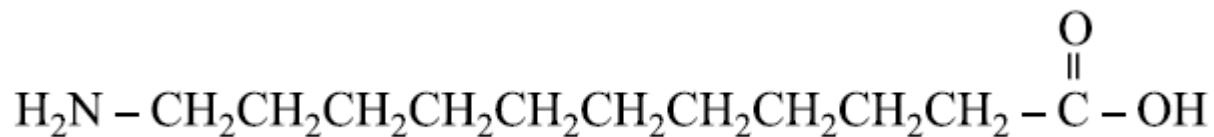


δ-λακτόνη

## Ανταγωνισμός μεταξύ αντιδράσεων κυκλοποίησης και πολυμερισμού



**Ευνοούνται οι αντιδράσεις πολυμερισμού όταν ο δημιουργούμενος δακτύλιος θα φέρει περισσότερα από επτά άτομα**





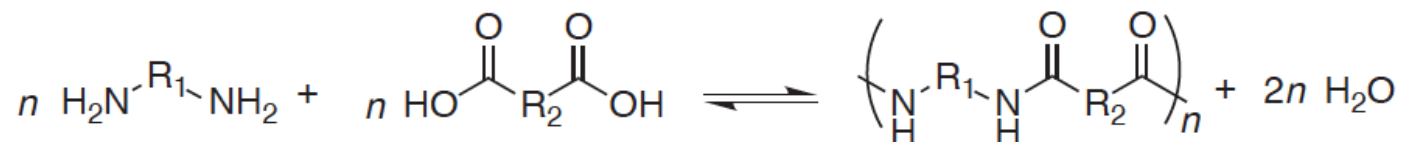
## Σύνθεση πολυαμιδίων

---

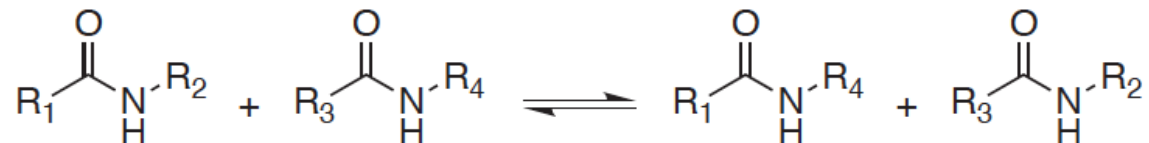
1. Αμιδοποίηση αμινοξέων:



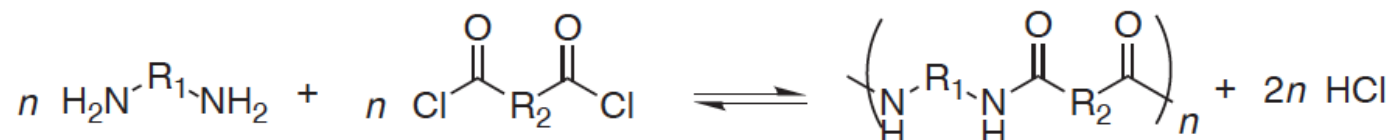
2. Αμιδοποίηση διαμίνης με διοξύ:



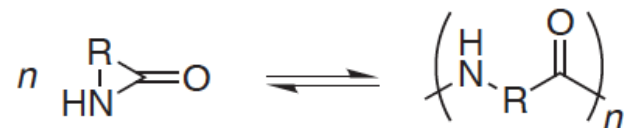
3. Αντιδράσεις ανταλλαγής:



4. Αμιδοποίηση χλωριδίων των οξέων:

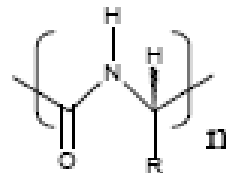


5. Πολυμερισμός λακτάμης:

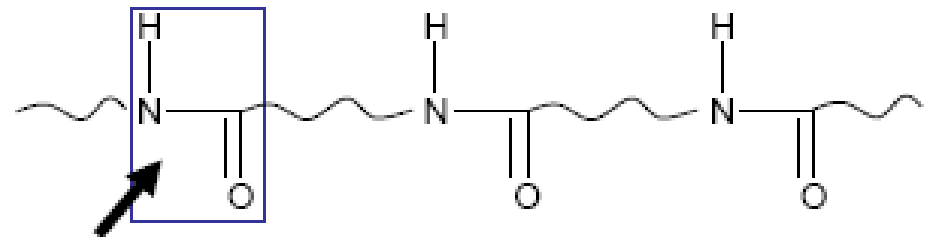


# Πολυαμίδια και Πρωτεΐνες - ομοιότητες

Proteins are "decorated nylon 2"

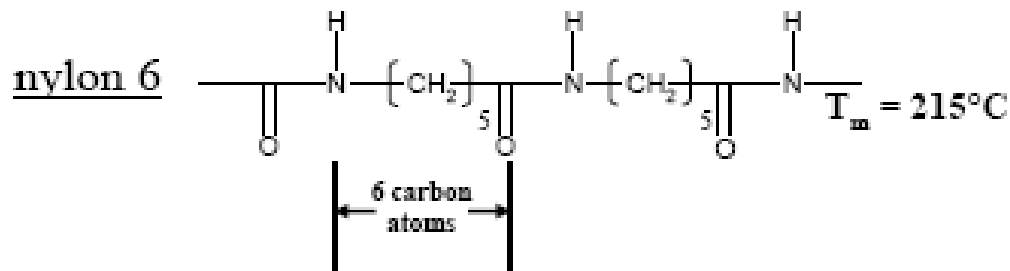
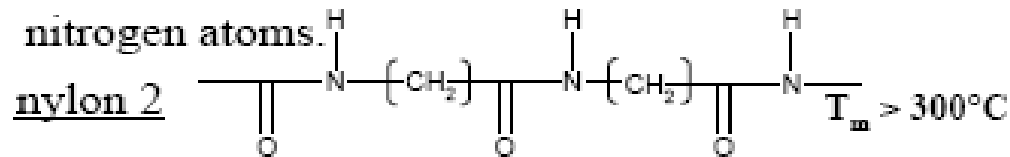


R = various side groups  
(20 possible amino acids)  
R = H → glycine  
R = CH<sub>3</sub> → alanine, etc.



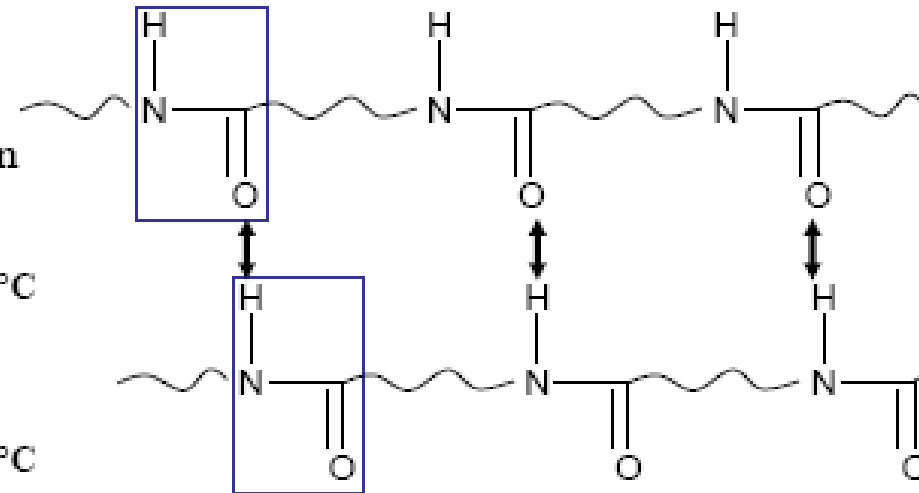
amide linkage

- Members of the nylon family are named by counting the number of carbon atoms in the backbone between nitrogen atoms.



note nylon n=∞ = polyethylene (!)

T<sub>m</sub> ~ 140°C

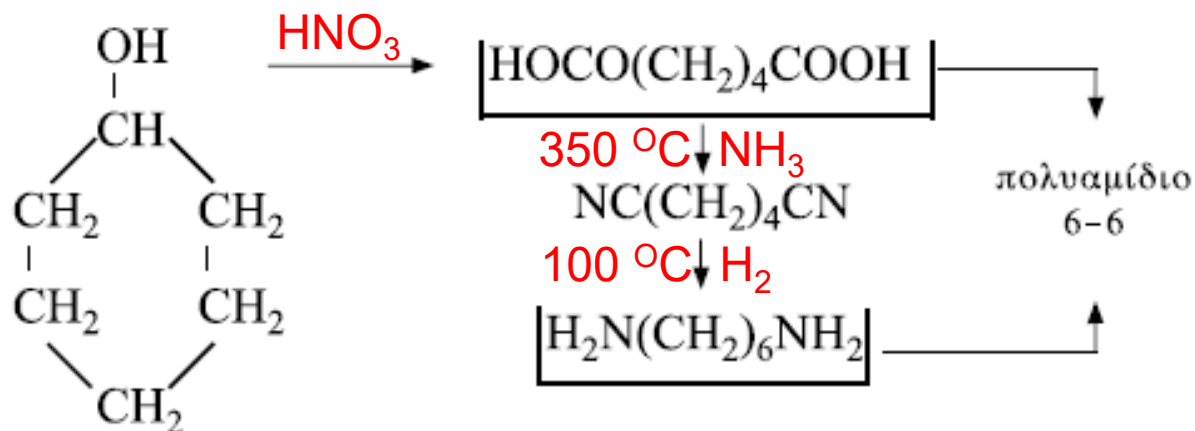
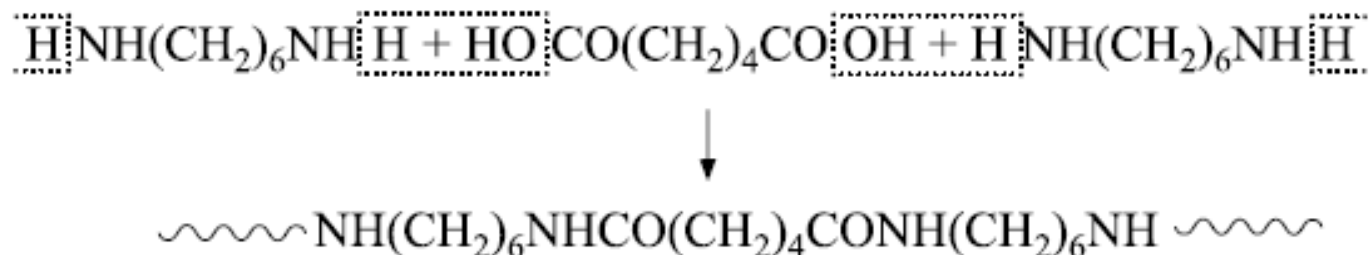


Hydrogen bonds

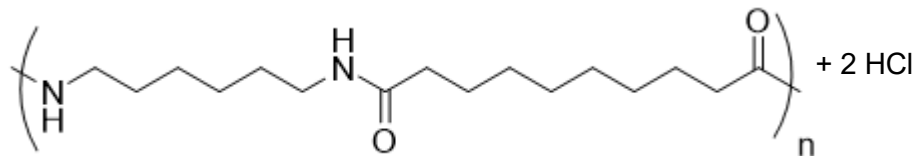
# Σύνθεση νάυλον

Πολυ(εξαμεθυλενο-αδιπαμίδιο) πολυαμίδιο 6-6 *Nylon*

εξαμεθυλένο διαμίνη      αδιπτικό οξύ

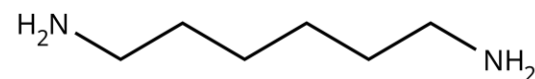


## Σύνθεση νάυλον



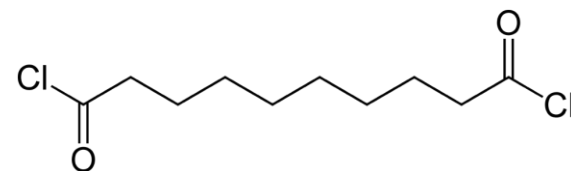
← Συρρικνωμένο  
υμένιο

- Διεπιφανειακός πολυμερισμός όπου το συρρικνωμένο υμένιο απομακρύνεται από την επιφάνεια που σχηματίζουν οι δύο μη αναμείξιμες φάσεις
- Μπορεί να υπάρχει παρουσία διαλύτη



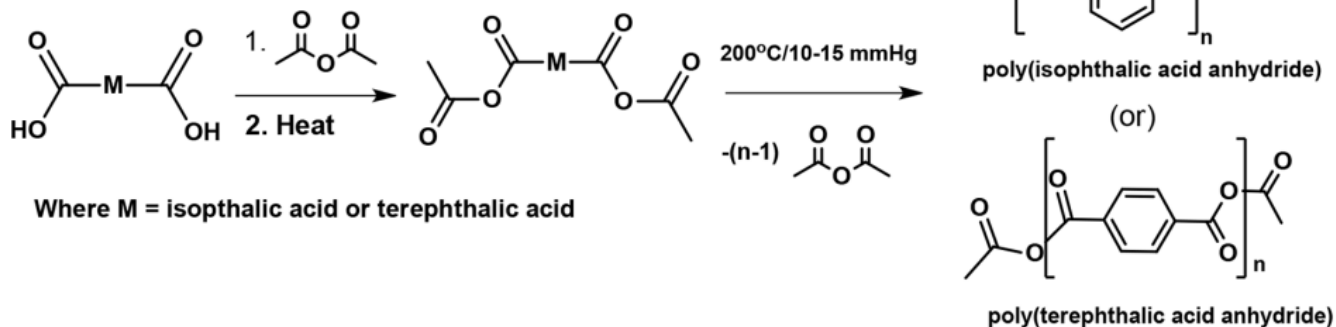
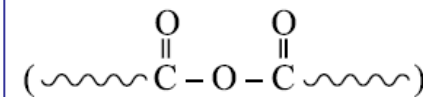
1,6 diamino hexane

← Πολυμερικό υμένιο  
που σχηματίζεται  
στη διεπιφάνεια

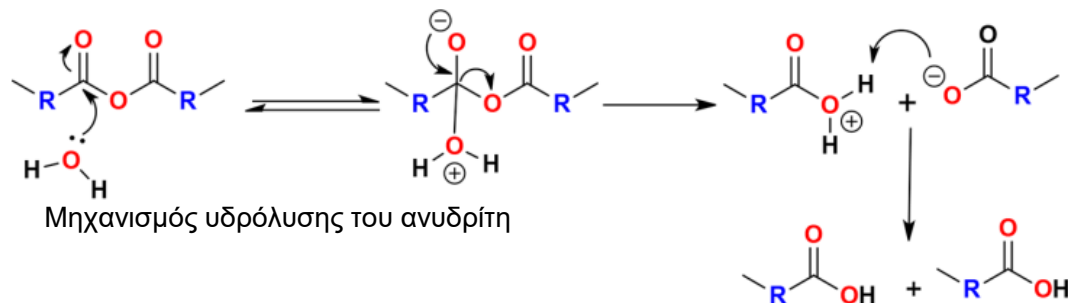


## Sebacoyl chloride

# Πολυανυδρίτες

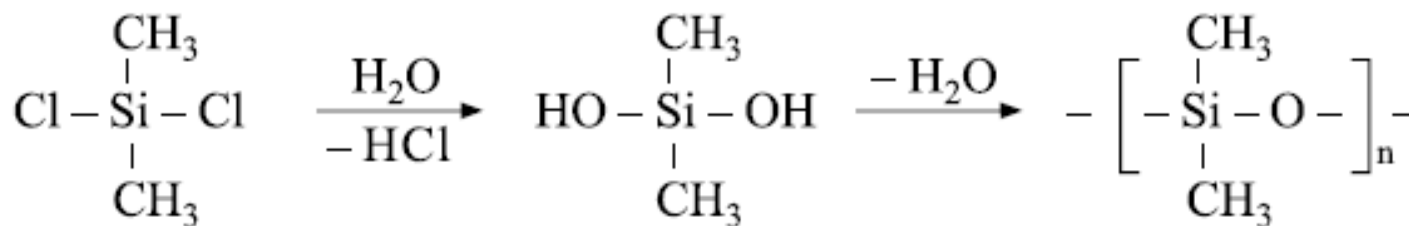


Δέσμευση καρβοξυλικού και μετά πολυσυμπύκνωση



- Σχετικά γρήγορη υδρόλυση που μειώνει το χρόνο ζωής του υλικού.
- Η υδρόλυση μπορεί να αντιμετωπιστεί με εισαγωγή εστέρων στην κύρια αλυσίδα.
- Βρίσκουν εφαρμογές στον βιοϊατρικό τομέα (π.χ. Gliadel®).

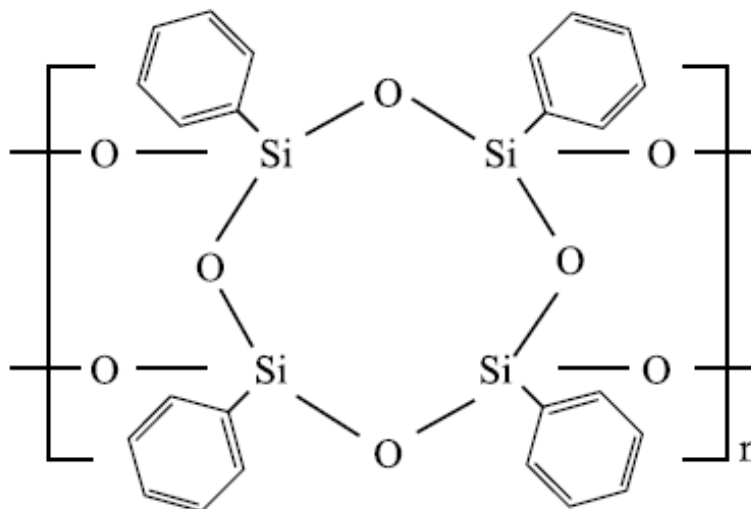
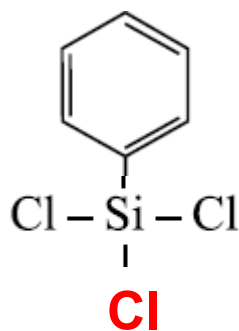
# Σιλικόνες



χλωροσιλάνια

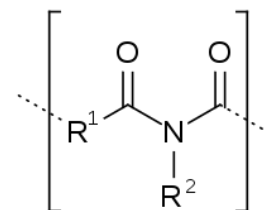
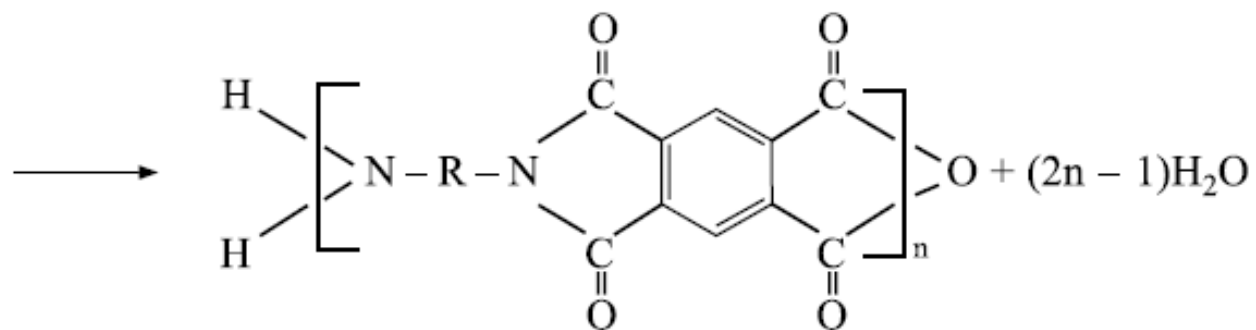
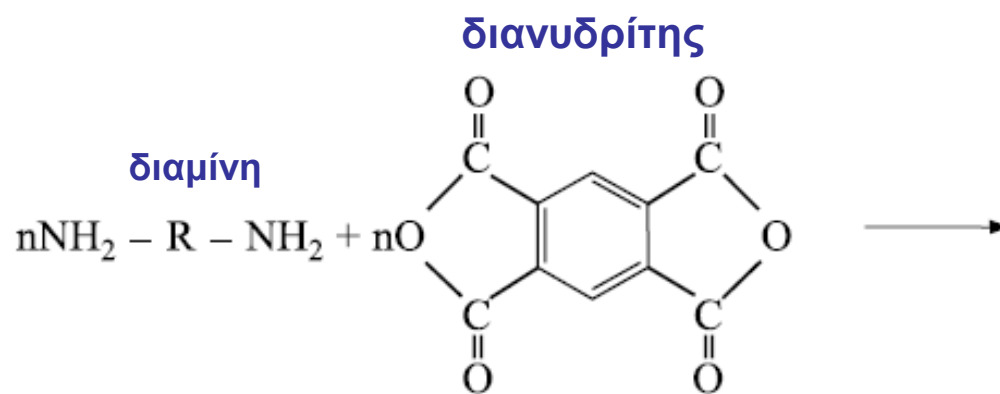
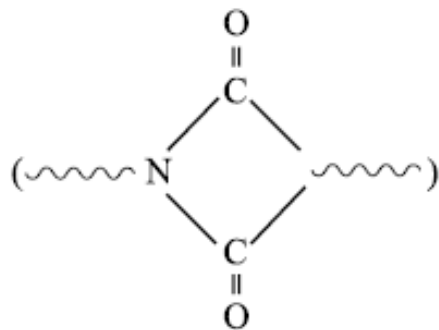
σιλανόλες

Σιλικόνες



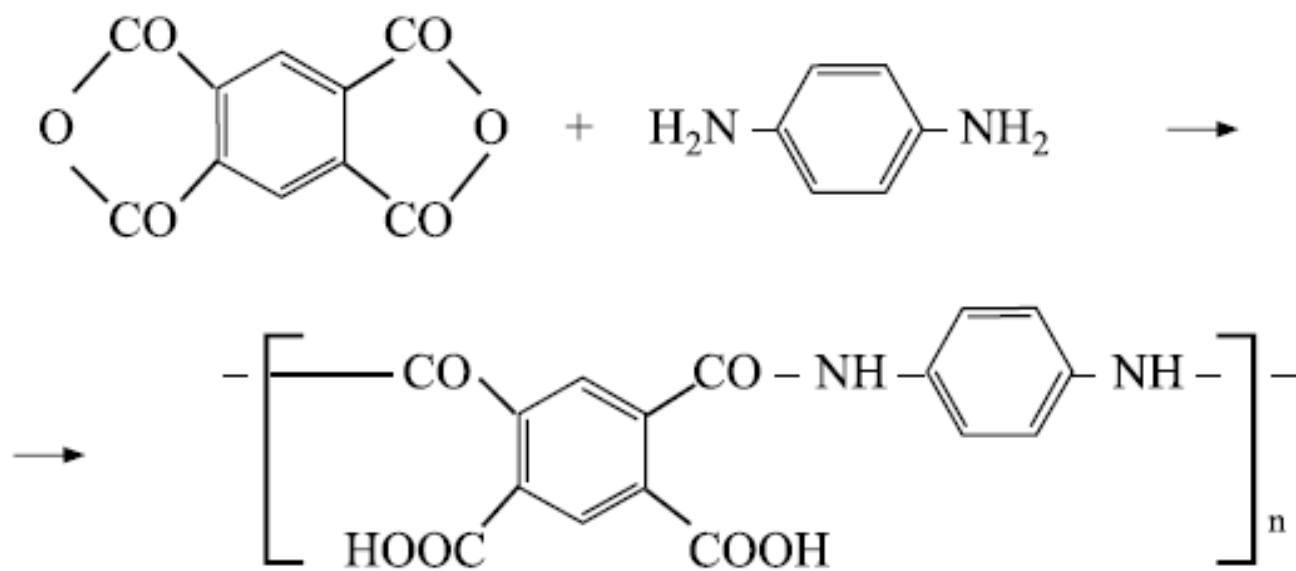
Μεγάλη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες λόγω ακαμψίας αλυσίδων (έως και 300°C)

# Πολυϊμίδια



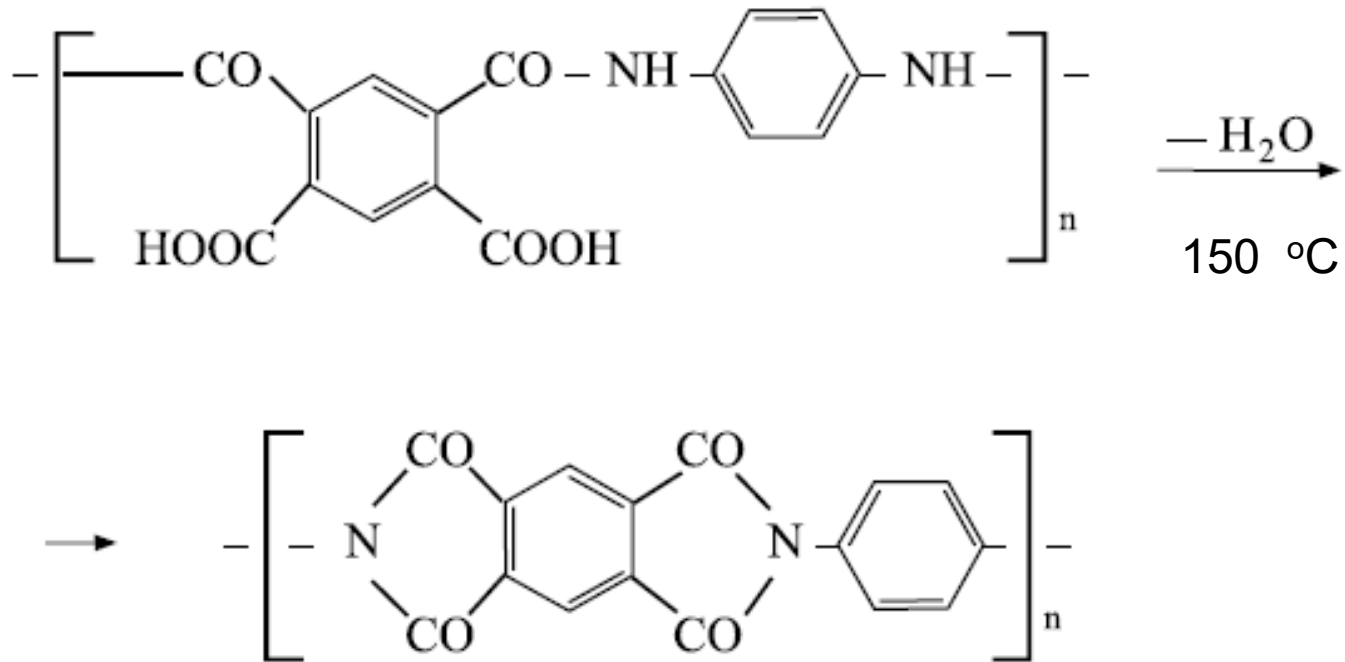
# Πολυιμίδια

Στάδιο 1

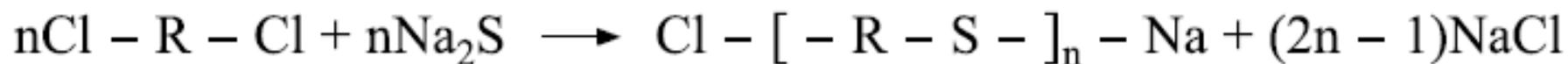




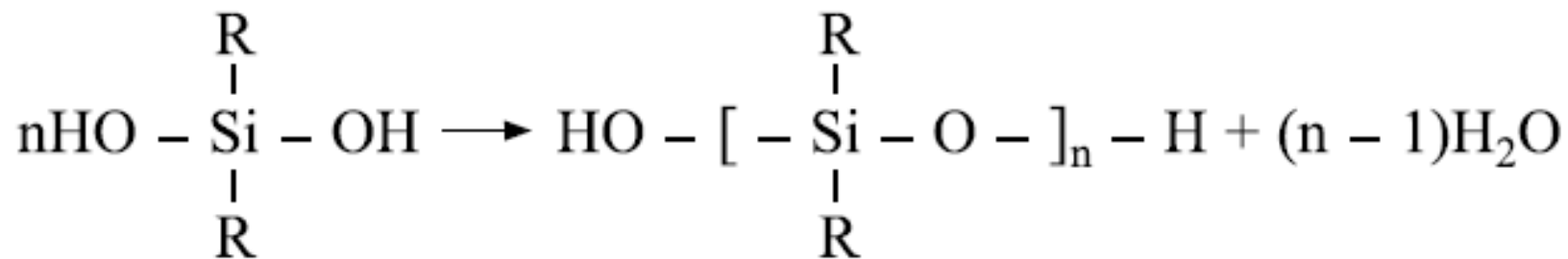
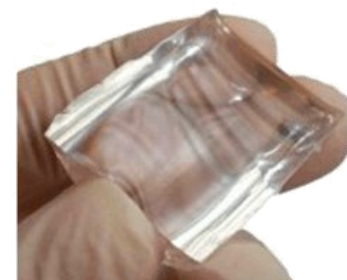
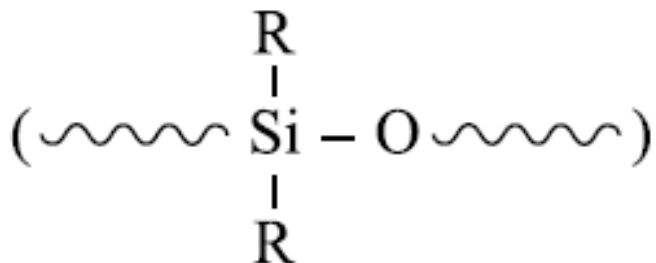
Στάδιο 2



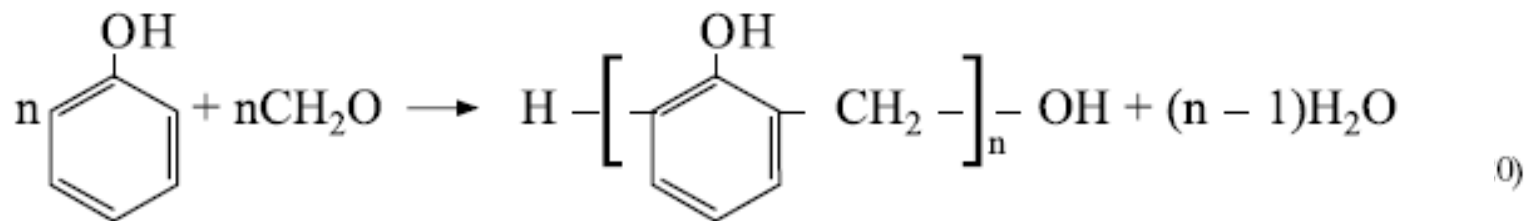
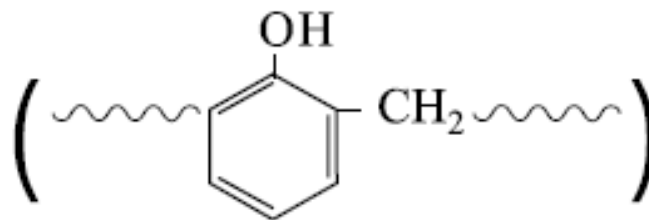
## Πολυσουλφίδια



## Πολυσιλοξάνες

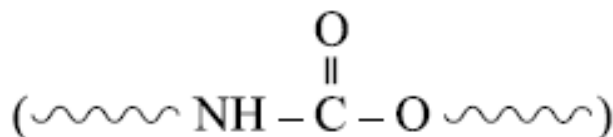


## Πολυφαινολοαλδεΐδες

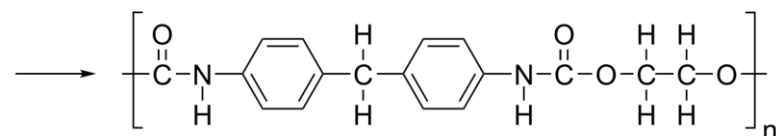
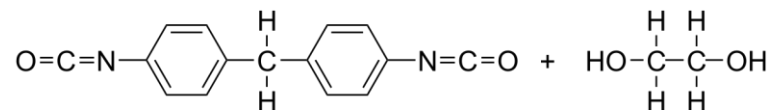
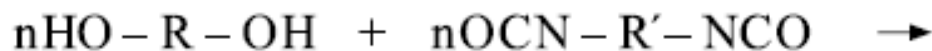


1:1

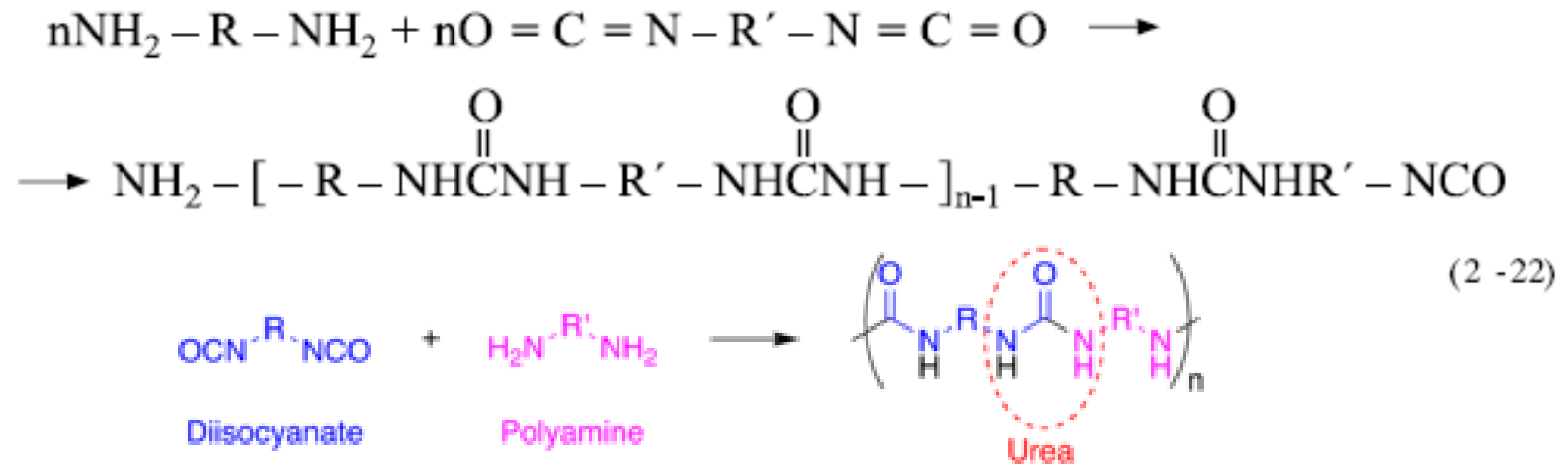
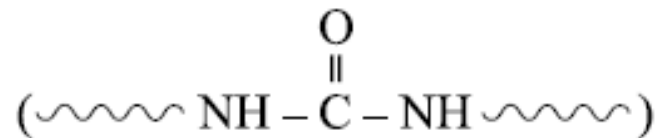
## Πολυουρεθάνες



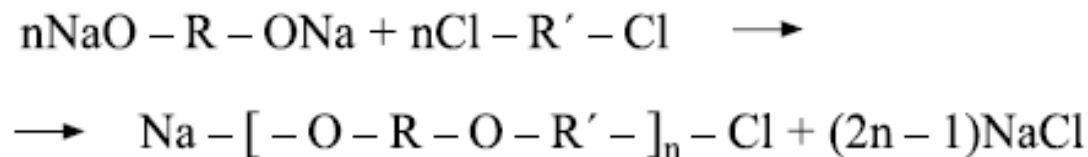
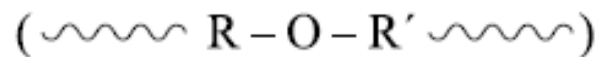
Καρβαμιδικό οξύ



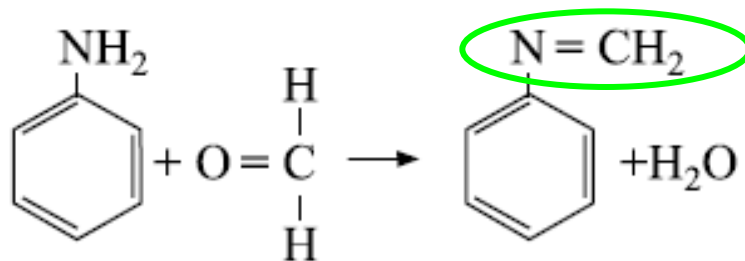
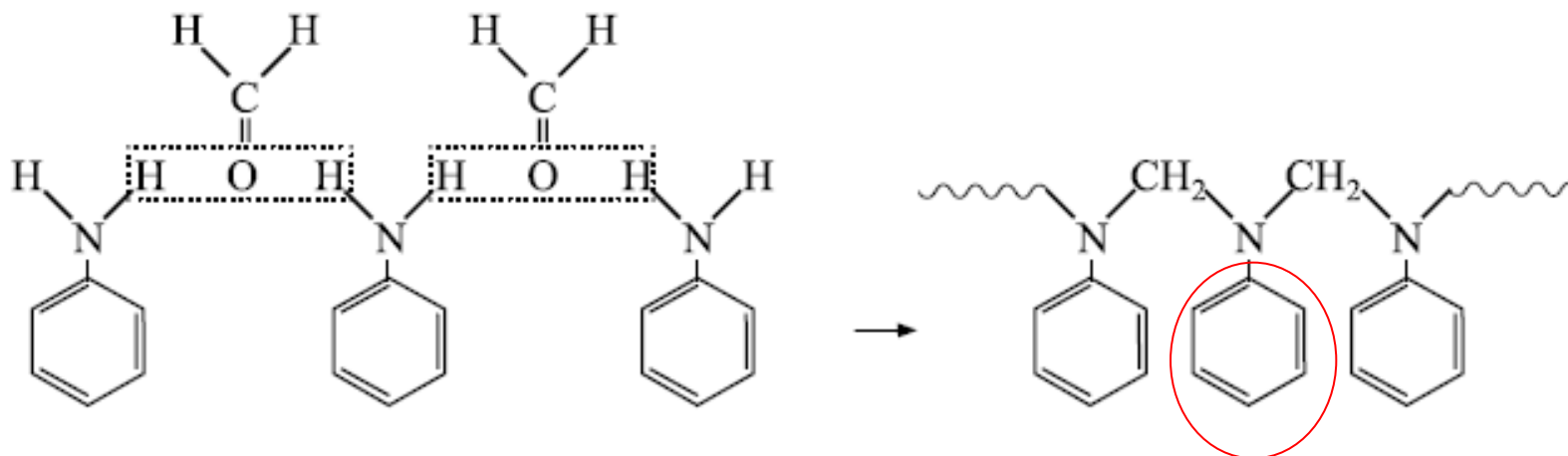
## Πολυουρίες



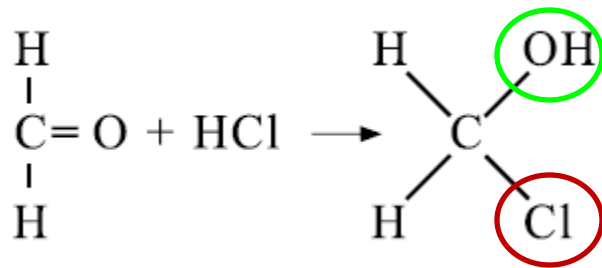
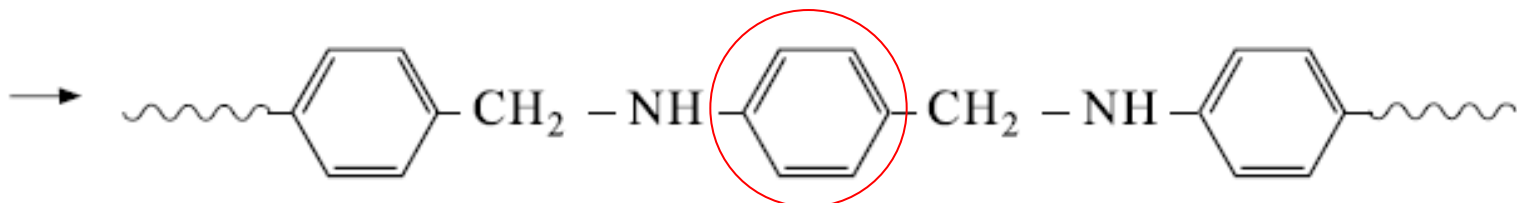
## Πολυαιθέρες



## Συμπύκνωση ανυλίνης φορμαλδεύδης



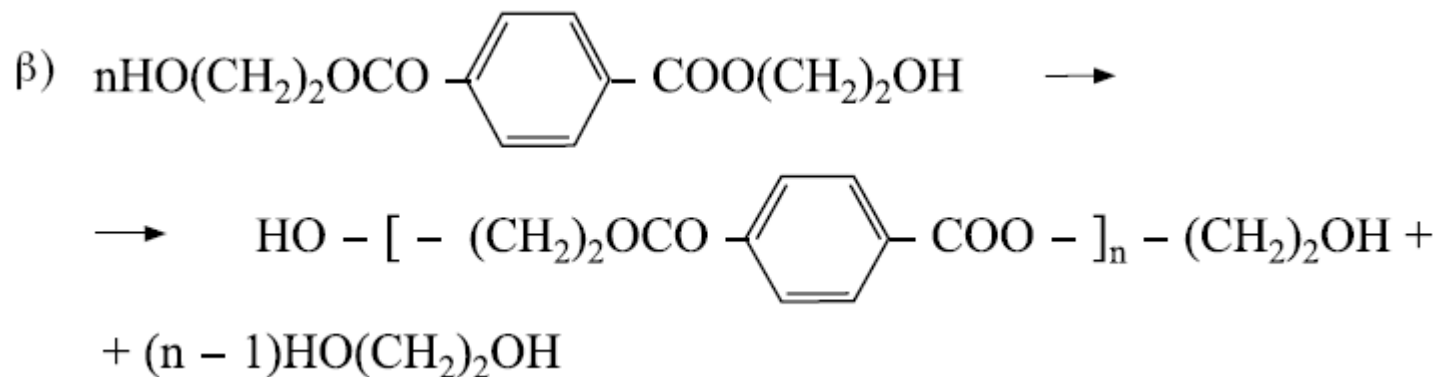
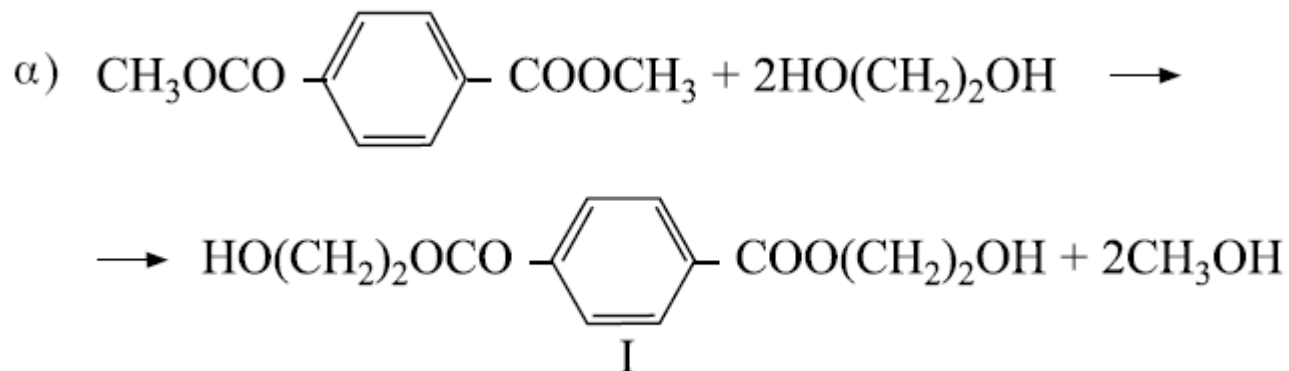
Ουδέτερο περιβάλλον



## Όξινο περιβάλλον

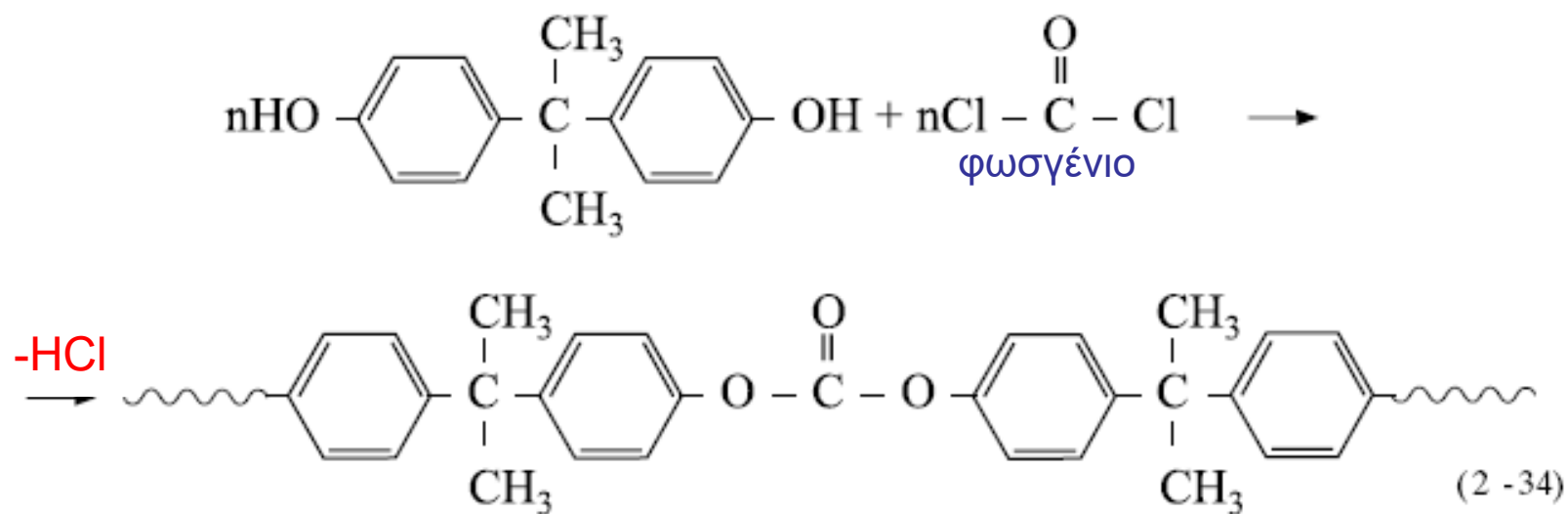
# Σύνθεση ορισμένων πολυμερών μέσω σταδιακών αντιδράσεων

## Πολύ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)



*Αντιδράσεις εναλλαγής*

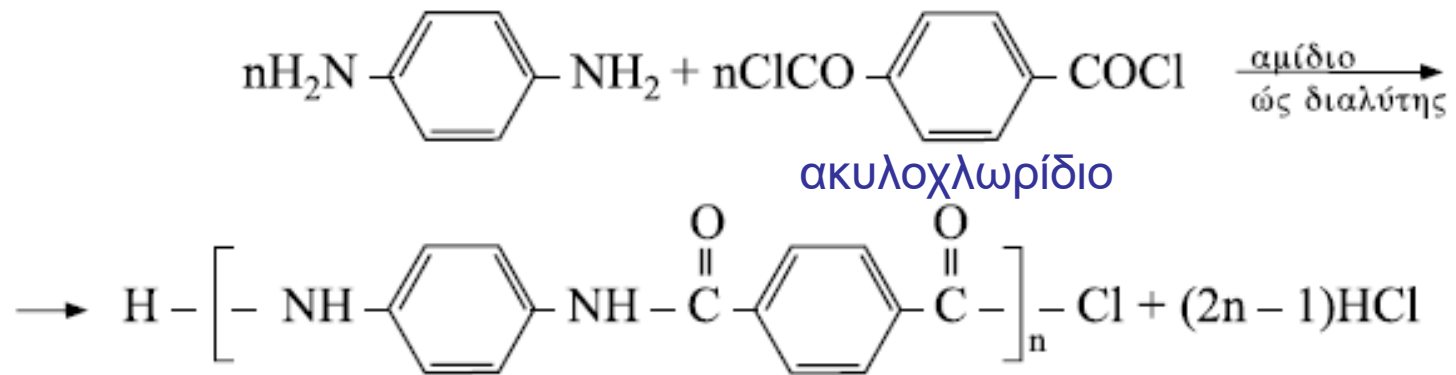
## Πολυανθρακικός εστέρας της διφαινόλης Α





## Πολυκυκλοαμίδια

**KEVLAR**

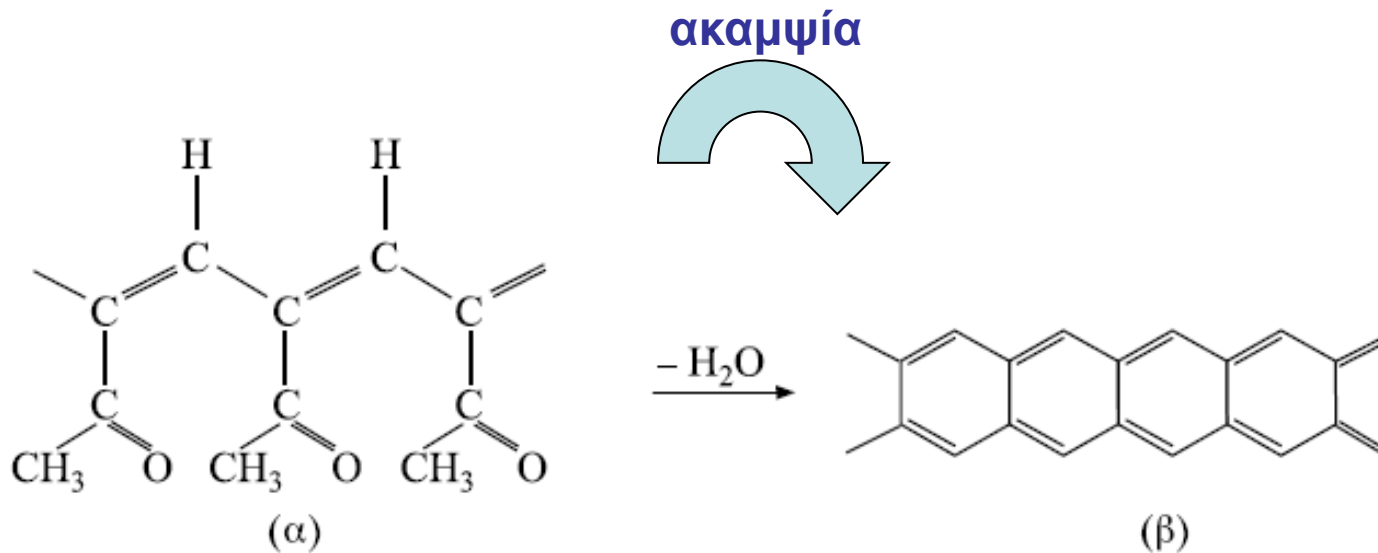


**Μεγάλη αντοχή λόγω ακαμψίας αλυσίδων**

## Πλαστικές ύλες με πολύ καλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες

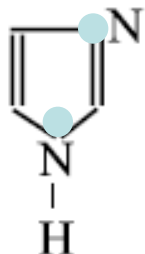
**Πλαστικά/μέταλλα:** ελαφρύτερα, εύκολη κατεργασία,  
μεγαλύτερη χημική σταθερότητα μικρότερο συντελεστή διαστολής

ακαμψία  $\longrightarrow$  Θερμική αντοχή



Από β-χλώρο-βινυλοκετόνη

## Ανθεκτικά σε ψηλές θερμοκρασίες ΑΖΟΛΙΑ



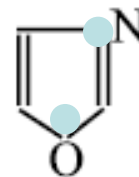
ιμιδαζόλιο



πυραζόλιο



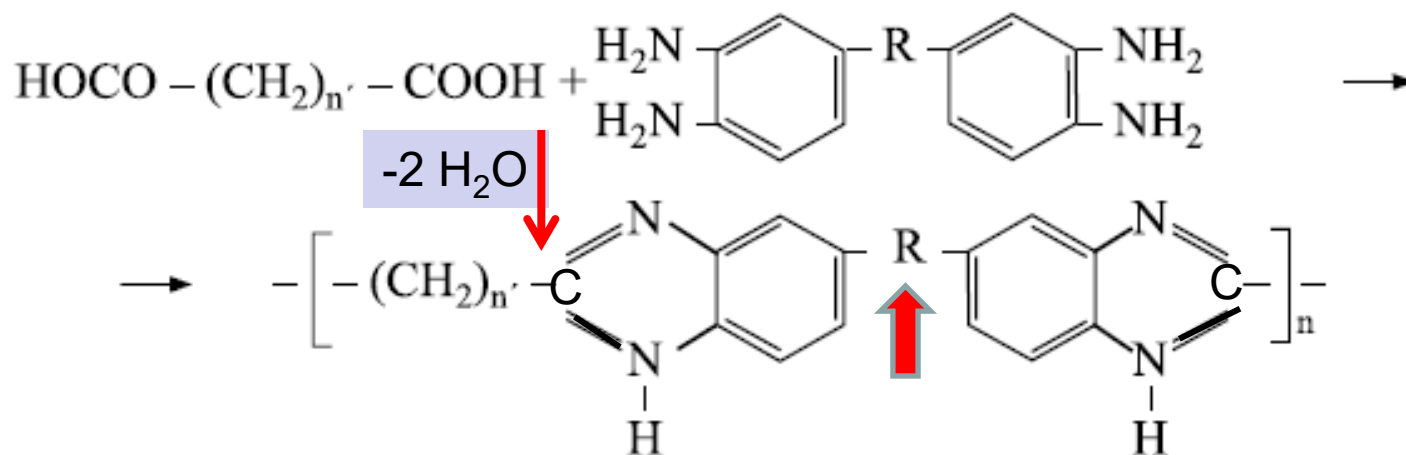
θειαζόλιο



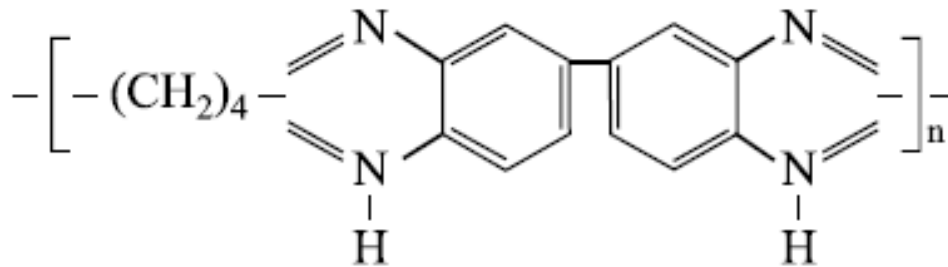
οξαζόλιο

● N,S,O μέσα στον  
δακτύλιο  
ετεροκυκλικά

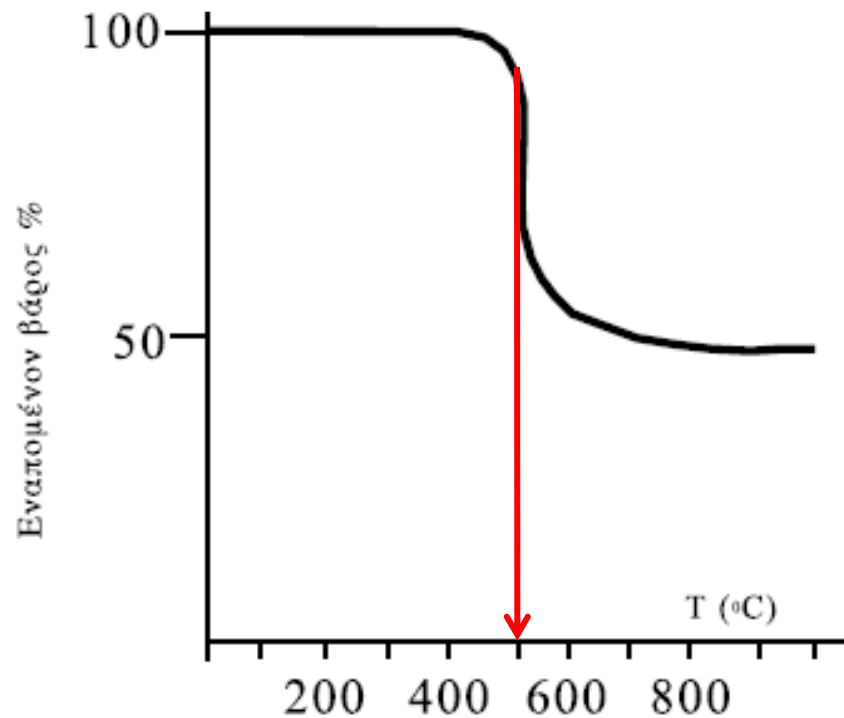
n' 4-8



πολυβενζιμιδαζόλιο

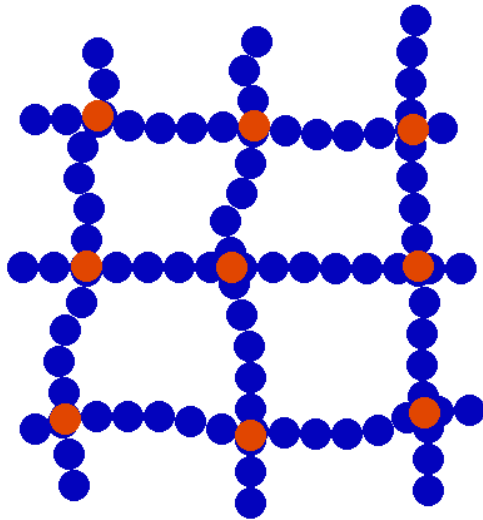


αντοχή  
στη  
θερμότητα



ΑΠΩΛΙΑ ΒΑΡΟΥΣ

## Σύνθεση δικτυωμένων αλυσίδων άπειρης μάζας



Βαθμός δικτύωσης

Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Τελοδομικό προπολυμερές



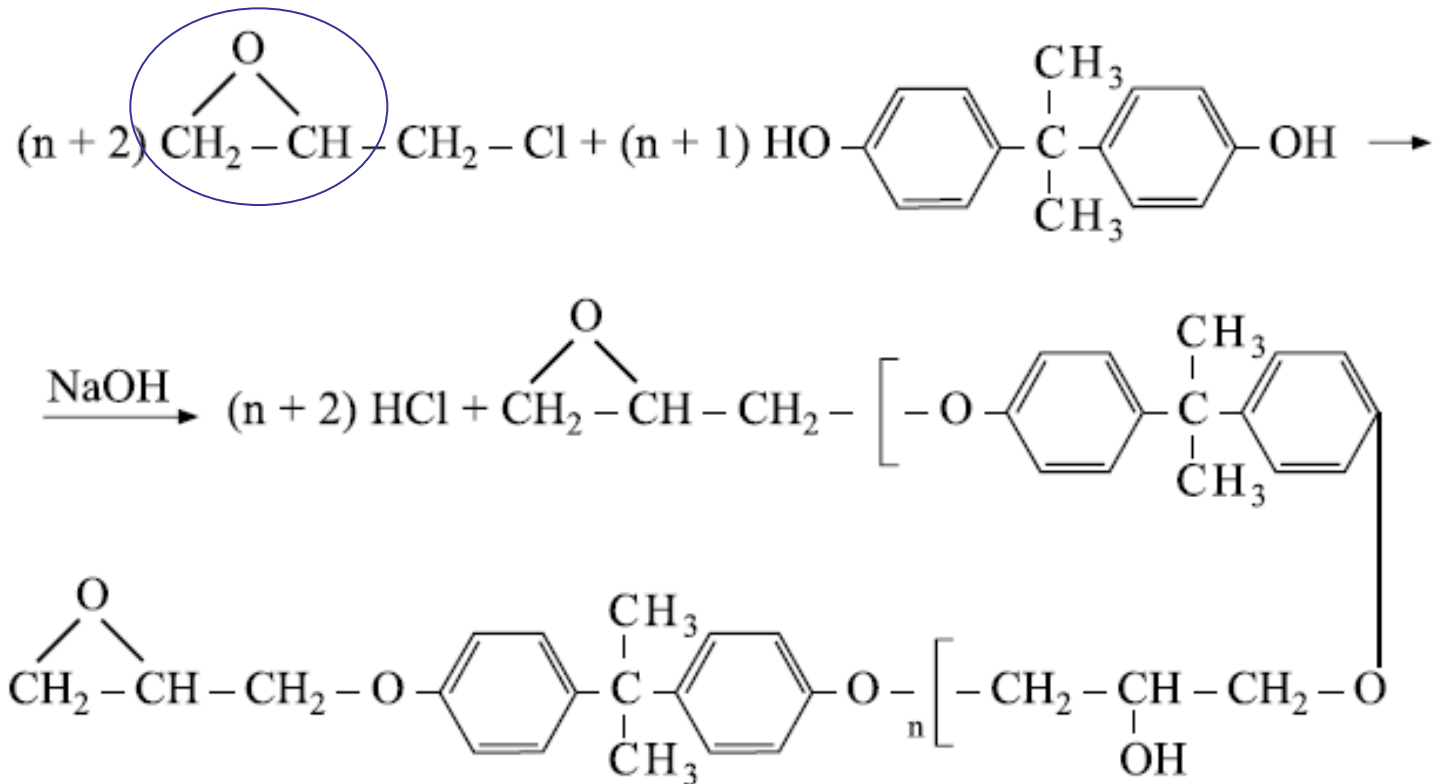
Πλευροδομικό προπολυμερές



## Εποξειδικές ρητίνες

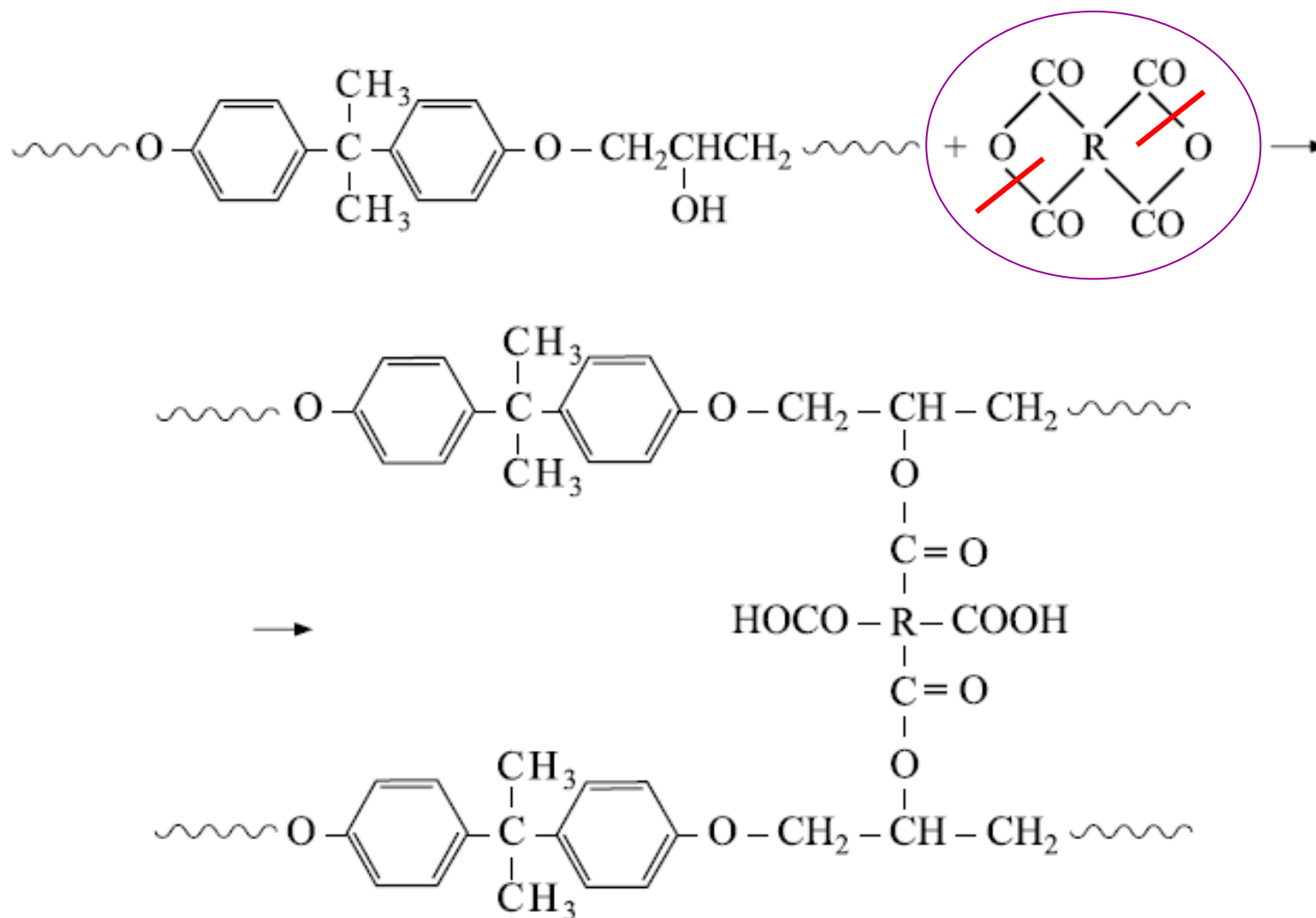
Επιχλωριδίνη

διφαινόλη Α

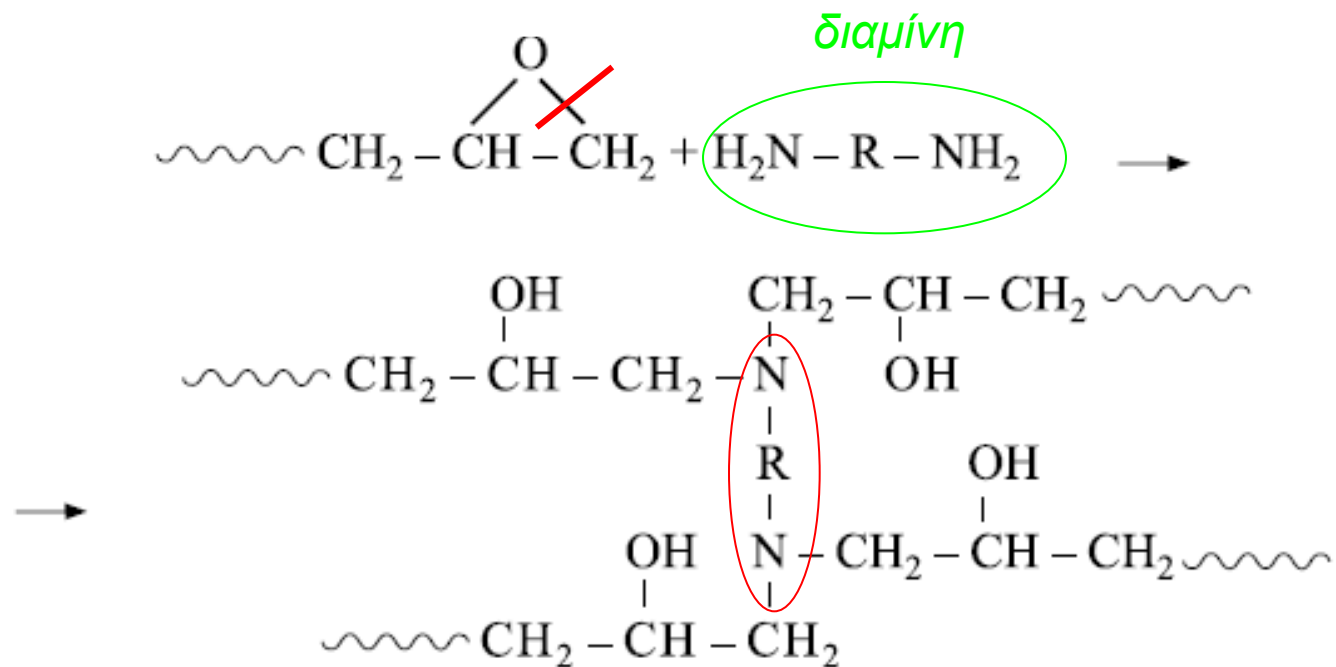


## Πλευροδομικό προπολυμερές

διανυδρίτης



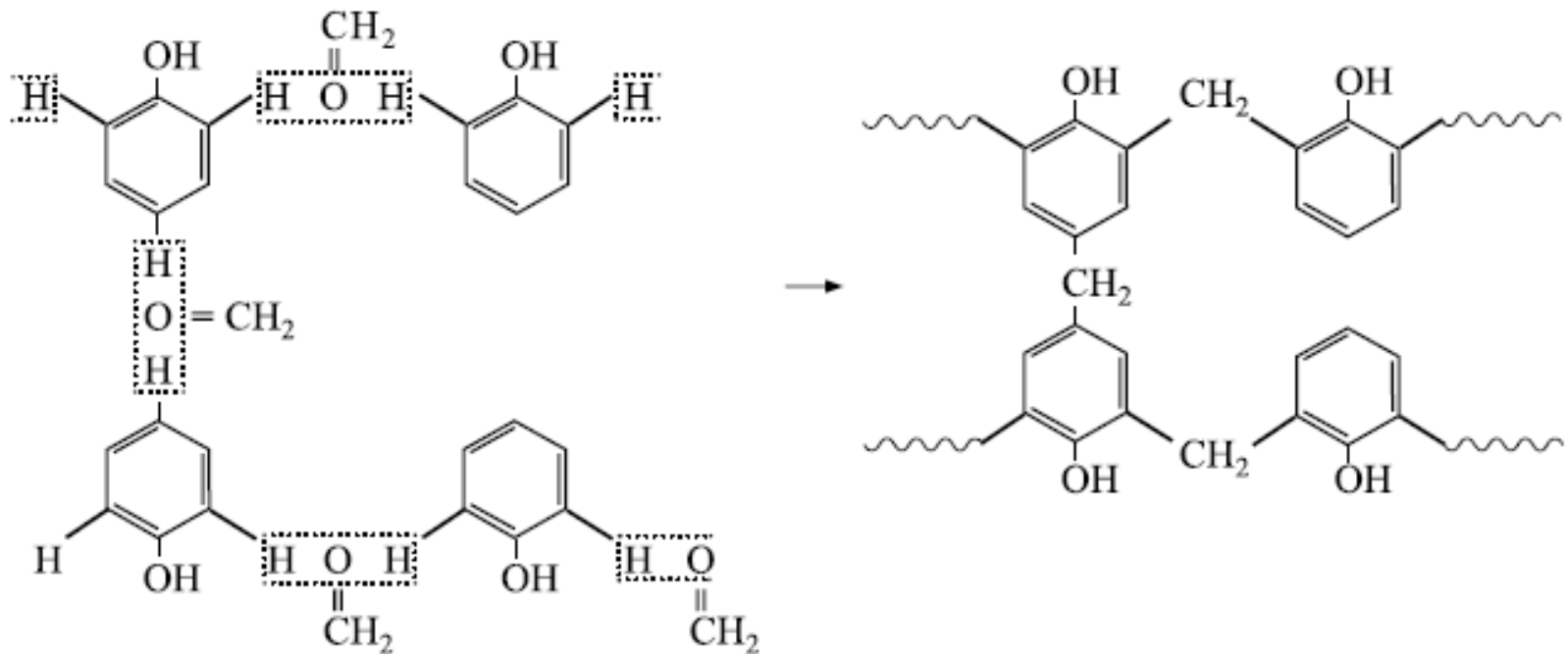
## Τελοδομικό προπολυμερές





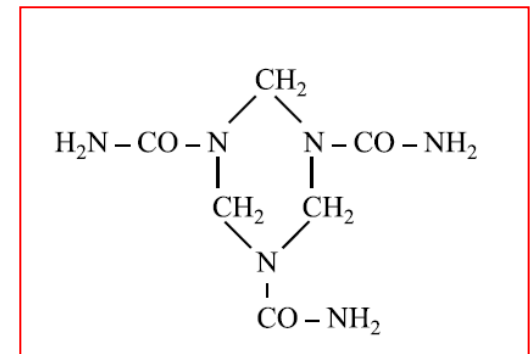
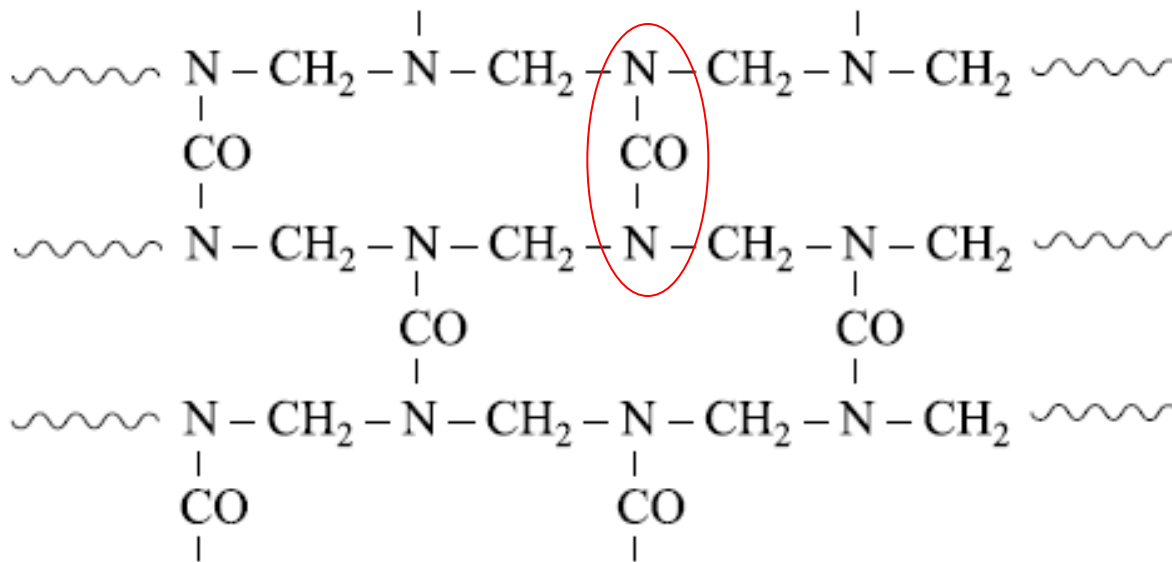
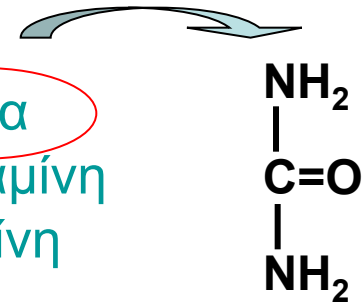
## Συμπύκνωση φαινόλης/φορμαλδεύδης (περίσσεια)

Όξινο περιβάλλον



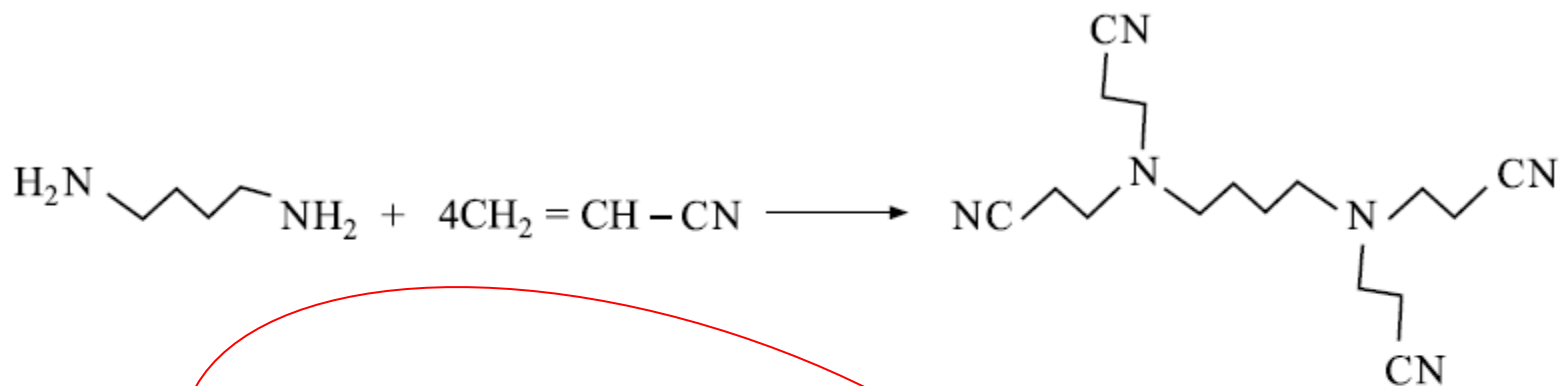
Αμινοπλάστες: φορμαλδεύδη

ουρία  
μελαμίνη  
ανιλίνη

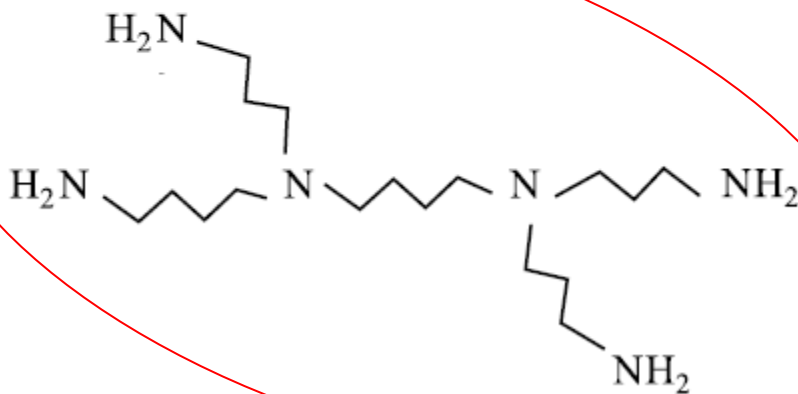


# δενδρομερή dendrimers

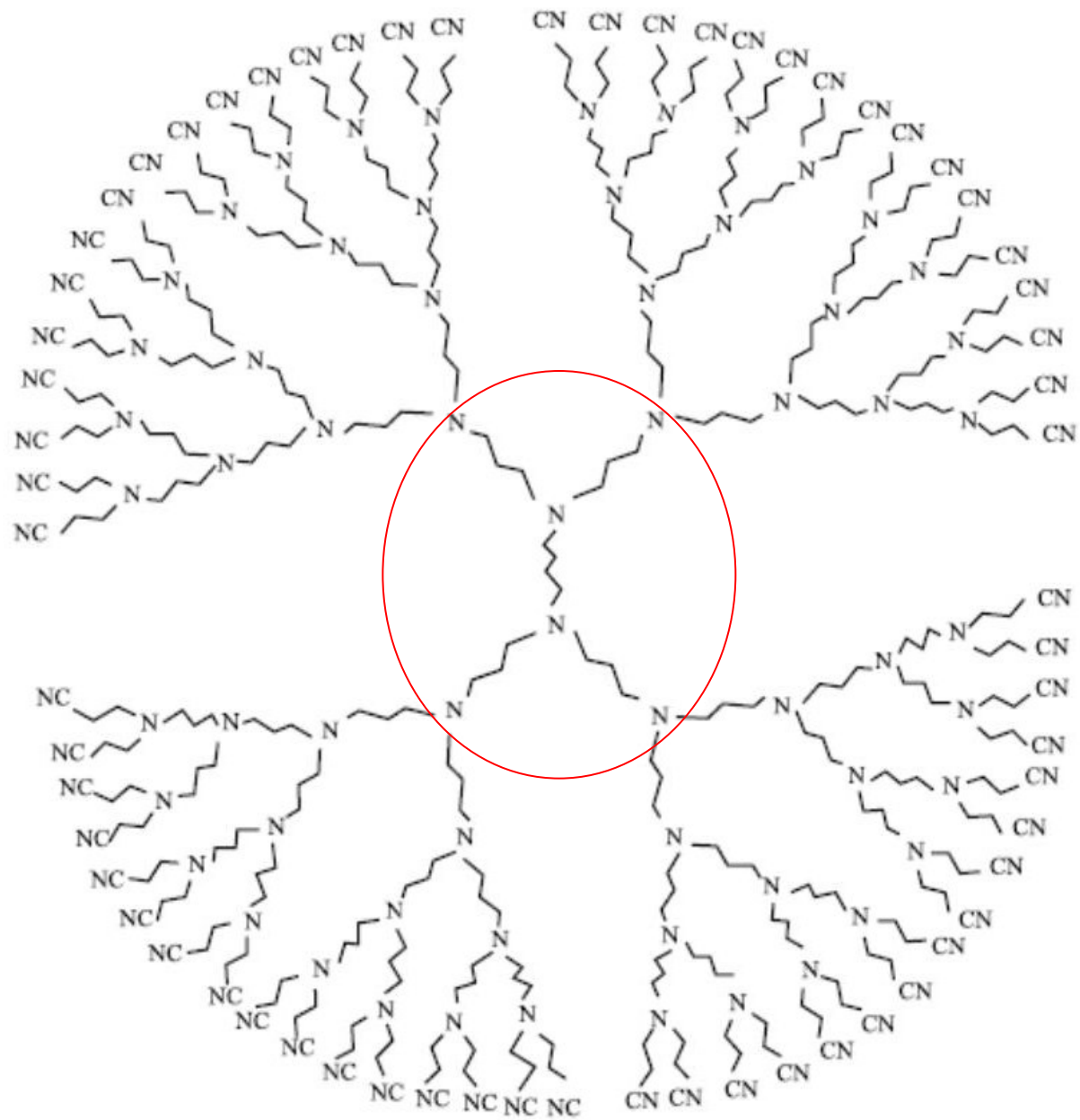
Αντίδραση προσθήκης  
αμινών σε διπλούς δεσμούς  
(προσθήκη Michael)



Raney - Co  
 $\xrightarrow{\text{H}_2}$



Διαδοχικές αντιδράσεις



## Σύνοψη κεφαλαίου

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται μία εκ των δύο σημαντικότερων μεθόδων σύνθεσης των πολυμερών, οι σταδιακές αντιδράσεις πολυμερισμού ή πολυμερισμός συμπύκνωσης.

Μελετώνται οι βασικές αντιδράσεις των χαρακτηριστικών ομάδων που οδηγούν σε γνωστά πολυμερή όπως πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυσιλοξάνες, πολυιμίδια, πολυουρεθάνες κλπ.

Δίδονται οι αντιδράσεις παρασκευής πλαστικών μεγάλης ακαμψίας και υψηλής θερμικής αντοχής.

Και οι αντιδράσεις σύνθεσης δικτυωμένων πολυμερών απείρου μάζας (πολυμερικά χημικά δίκτυα) μέσω τελοδομικών και πλευροδομικών προπολυμερών, τα γνωστά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.