

# Αλυσιδωτός πολυμερισμός

---

- **Περιγραφή:** Χημική συνένωση μορίων μονομερών σε μακριές αλυσίδες χωρίς παραπροϊόντα. Μπορούν να συνενωθούν ίδια ή ανόμοια μόρια. Η χημική αντίδραση απαιτεί την ενεργοποίηση των αδρανών μονομερών.
- **Η ενεργοποίηση** γίνεται με μεταβολή των συνθηκών σταθερότητας του μονομερούς. Θέρμανση, πίεση, καταλύτες, φωτοχημική ενέργεια δημιουργούν ενεργά κέντρα.
- **Διαδικασία:** Τα ενεργά κέντρα ενεργοποιούν διαδοχικά διπλανά μόρια και συνενώνονται διαδοχικά.

# Στάδια αλυσιδωτού πολυμερισμού

---

## □ Εκκίνηση:

1. Μπορεί να ξεκινήσει αυθόρμητα (π.χ. ενεργές συγκρούσεις μονομερών, φωτοχημική ενέργεια κ.λ.π) ή με προσθήκη ενεργοποιητών.
2. Δημιουργία ενεργού μορίου μονομερούς (π.χ. σπάσιμο του διπλού δεσμού με προσθήκη ελευθέρων ριζών, ανιόντων ή κατιόντων) με συνοδευτική δράση καταλύτη, πίεσης, θερμοκρασίας.



# Στάδια αλυσιδωτού πολυμερισμού

---

## □ Διασπορά:

- Το  $M^*$  ενεργοποιεί το επόμενο μόριο και συνεχίζει την αντίδραση επεκτεινόμενο με ενεργοποίηση επόμενων μορίων μονομερούς, σχηματίζοντας σταδιακά αλυσίδα  $n$  μορίων.



-----



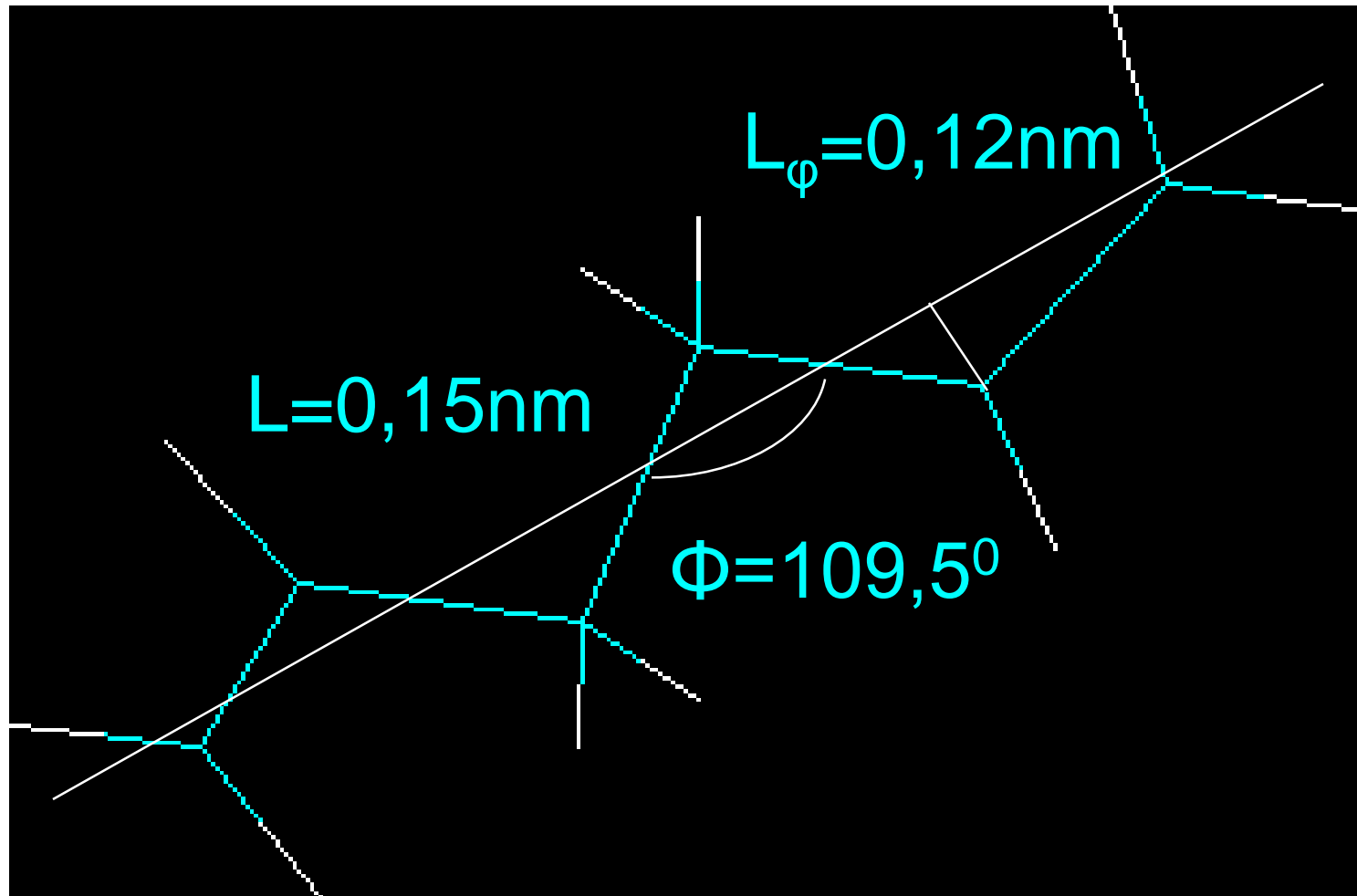
# Στάδια αλυσιδωτού πολυμερισμού

---

- **Πολυδιασπορά:** Ανάλογα με τον αριθμό των αρχικών ενεργών κέντρων μπορεί να ξεκινήσουν ταυτόχρονα ή με χρονική καθυστέρηση παράλληλες αντιδράσεις στη μάζα του μονομερούς. Διάδοση με τυχαίες ταχύτητες και κατευθύνσεις.
- **Τερματισμός:** Απενεργοποίηση των ενεργών άκρων των αλυσίδων. Με προσθήκη άλλης ελεύθερης ρίζας, με συνένωση δύο συμπλόκων αλυσίδων, με δράση «ακαθαρσιών» κ.λ.π.



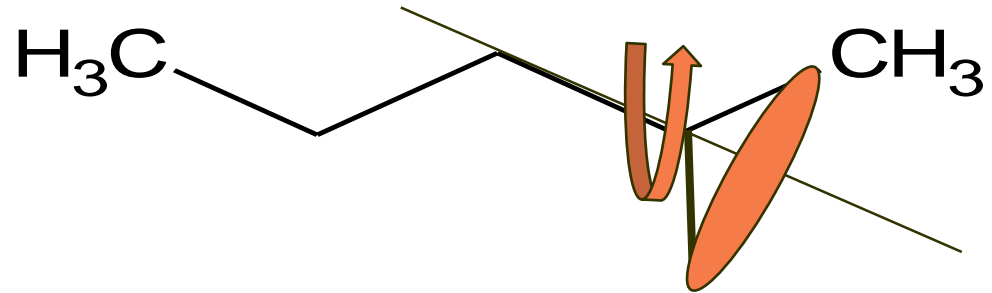
# Γραμμική αλυσίδα C



$$L_{10} = 1,2\text{nm}(?)$$

# Μορφή αλυσίδας

- ❑ Περιστροφή C: ο δεσμός C-C μπορεί να σχηματίσει στερεά γωνία  $109,5^\circ$
- ❑ Κωνική επιφάνεια: ο γ.τ. των πιθανών θέσεων δημιουργεί 3D κωνική επιφάνεια.
- ❑ Πολυκατευθυντικότητα αλυσίδων: οι αλυσίδες εκτός από Ζιγκ-Ζαγκ σε ευθύγραμμο άξονα μπορεί να συσπειρωθούν σε τυχαία πολύπλοκες κατευθύνσεις
- ❑ Δημιουργούνται έτσι διάφορες μορφολογίες στον τρισδιάστατο χώρο

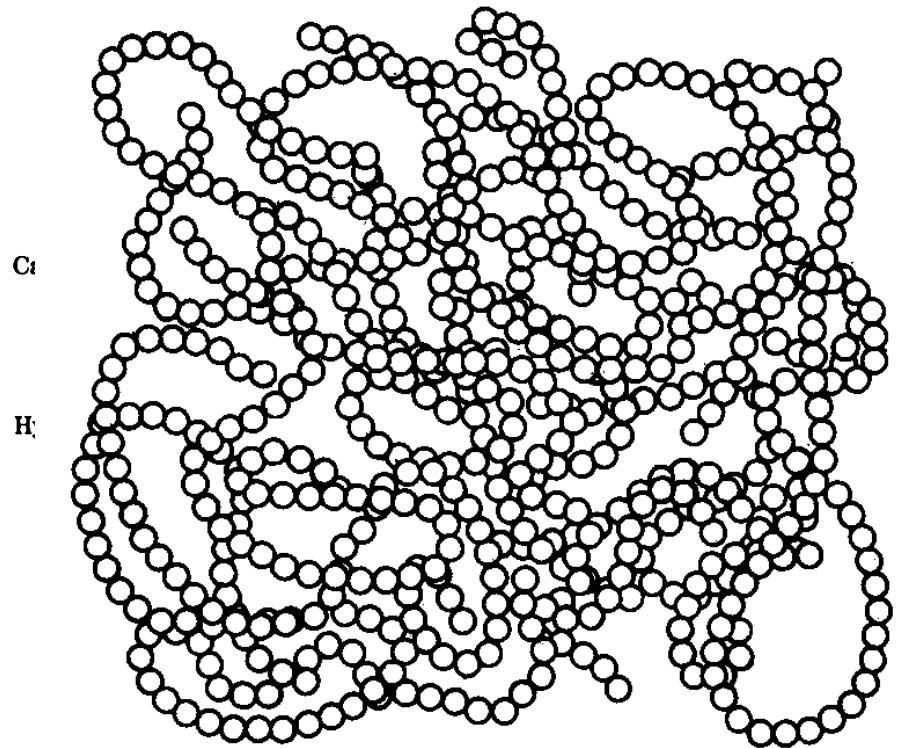


# Δομή πολυμερών

- Δομή πολυαιθυλενίου σε μικροκλίμακα.



- Διάγραμμα παράστασης της δομή πολυμερούς σε μακροκλίμακα.



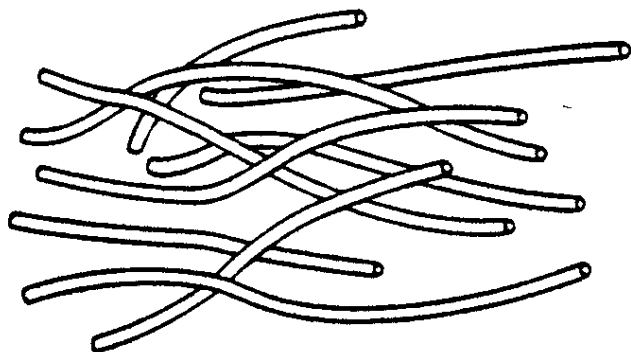
# Δομή μη κρυσταλλικού γραμμικού πολυμερούς

---

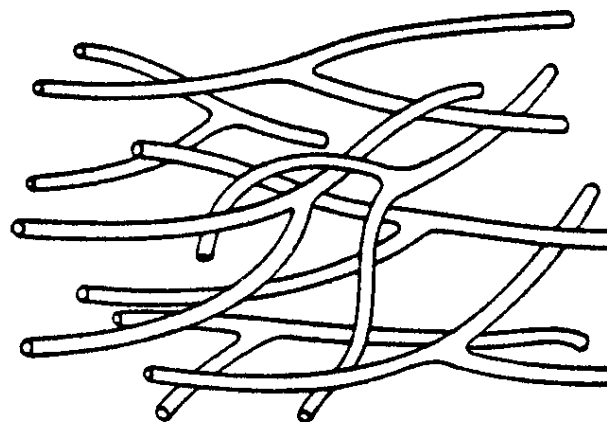
- Οι δεσμοί του C,  $sp^3$ , είναι κατευθυνόμενοι, σχηματίζοντας γωνία  $109,5^\circ$  μεταξύ τους.
- Τα άτομα C στην αλυσίδα καταλαμβάνουν κορυφές τεθλασμένης γραμμής (ζιγκ - ζαγκ).
- Σε μακροκλίμακα οι αλυσίδες αναπτύσσονται σε τυχαία διαπλεκόμενα σχήματα.



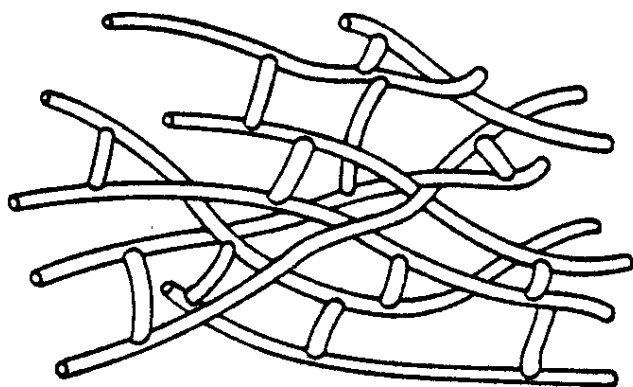
# Δομές πολυμερών



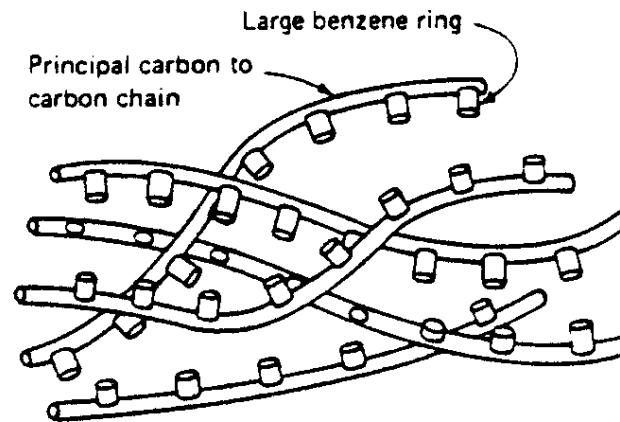
(a) Γραμμικό



(b) Διακλαδισμένο



(c) Διασταυρωμένο



(d) Πλευρικές ομάδες

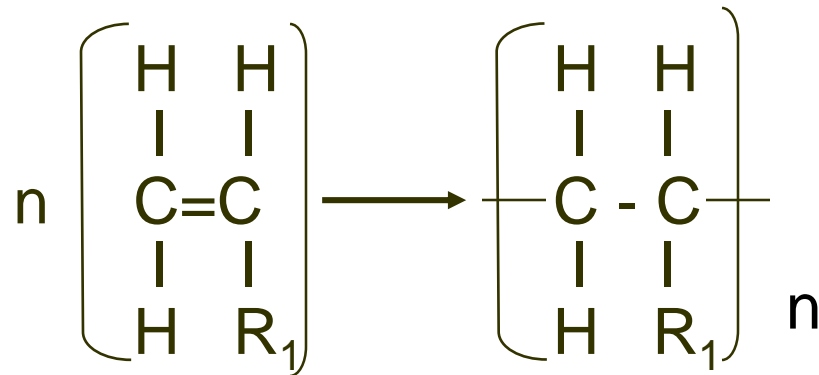
# Δομή μη κρυσταλλικού γραμμικού πολυμερούς

---

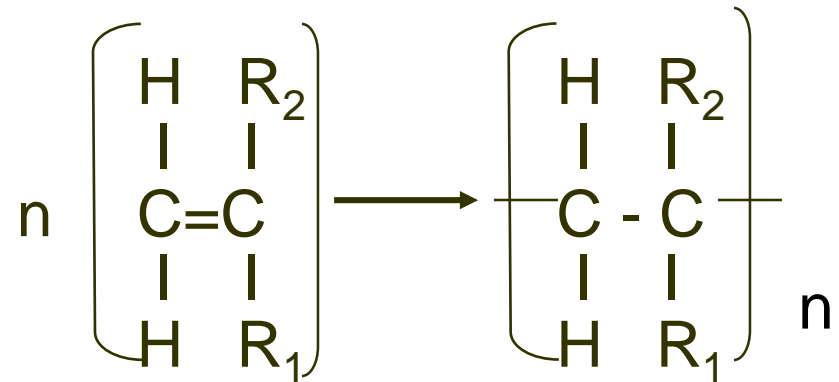
- Σε κάποια πολυμερή συνυπάρχουν κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές περιοχές.
- Οι αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δευτερεύοντες διαμοριακούς διπολικούς δεσμούς, αλλά και λόγω της διαπλοκής τους.
- Πλευρικές διακλαδώσεις των αλυσίδων τις απομακρύνουν αδυνατίζοντας τους ήδη αδύνατους διαμοριακούς δεσμούς της κεντρικής αλυσίδας.

# Πολυμερή βυνιλίου και βυνιλιδενίου

- Αντικατάσταση ενός ατόμου H στο μονομερές του αιθυλενίου από άλλο άτομο ή ομάδα ατόμων δίνει οικογένεια πολυμερών του βυνιλίου.



- Αντικατάσταση δύο ατόμων H του ίδιου ατόμου C δίνει ανάλογη οικογένεια πολυμερών του βυνιλιδενίου.



# Ομοιοπολυμερή

---

- Πολυμερή που αποτελούνται από την ίδια επαναλαμβανόμενη μονάδα μονομερούς:
- Μονομερές = **A**
- Πολυμερές = **AAAAAAAAAA...**

# Συμπολυμερή

---

- Πολυμερή που αποτελούνται συνδυασμό δύο ή περισσότερων μονομερών:
- Τυχαία: **AABABAABBBABBBAABAAA...**
- Εναλλασσόμενα: **ABABABABABABABAB...**
- Ομαδοποιημένα: **AAAAA-BBBB-AAAAA-BBBB...**
- Ενοφθαλμισμένα:  
**AAAAAAAAAAAAAAAA**  
**B B**  
**B B**  
**B B**

# Συμπολυμερή

---

Τυχαίο (random) συμπολυμερές



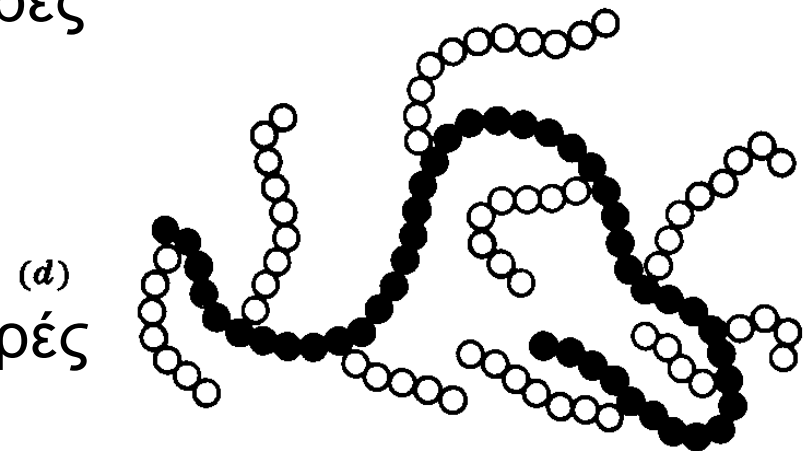
Εναλλασσόμενο (alternative) συμπολυμερές



Ομαδοποιημένο (block) συμπολυμερές



Ενοφθαλισμένο (graft) συμπολυμερές

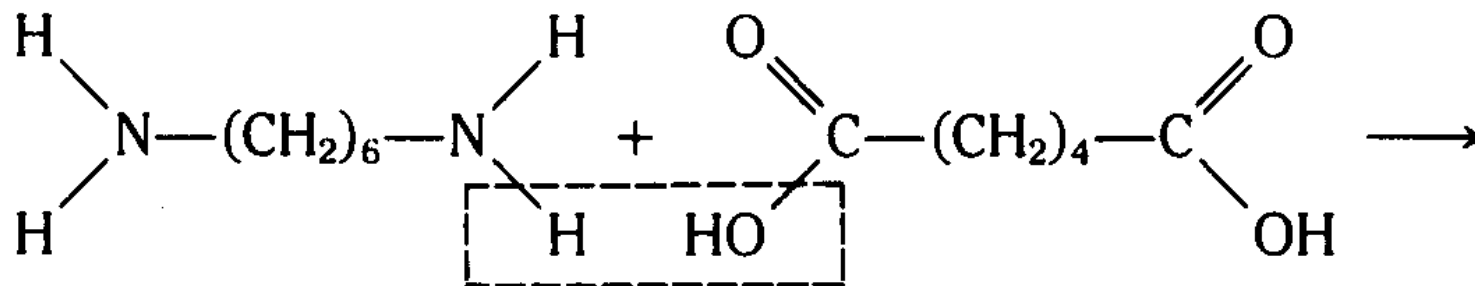


# Πολυμερισμός πολυσυμπυκνώσεως

---

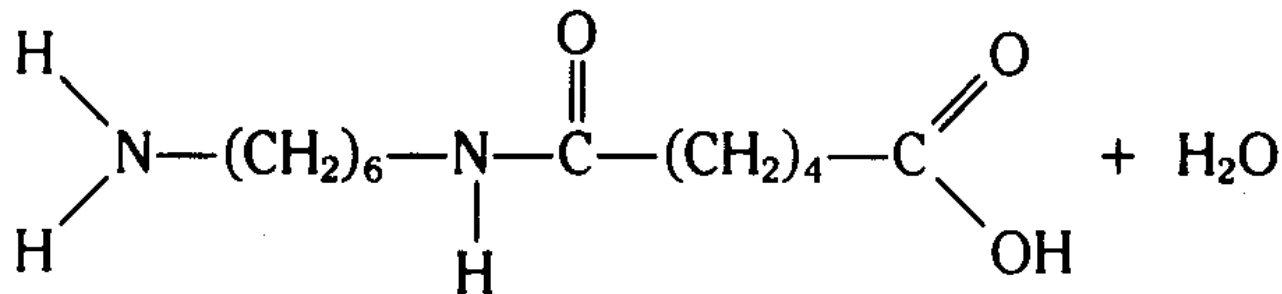
- Ενεργές ομάδες στα άκρα των μορίων αντιδρούν με όμοια ή διαφορετικά μόρια με παρόμοια θέση ενεργών ομάδων σχηματίζοντας γραμμικές αλυσίδες.
- Η αντίδραση πραγματοποιείται με συνένωση των οργανικών μορίων με συν-δημιουργία παραπροϊόντων (π.χ.  $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ )
- Το μήκος της αλυσίδας αυξάνει βαθμιαία κατά την πρόοδο της αντίδρασης.
- Μείγμα μακρομορίων διαφορετικού μήκους λόγω αμφίδρομης αντίδρασης.

# Πολυμερισμός πολυσυμπυκνώσεως



Hexamethylene  
diamine

Adipic acid



Hexamethylene adipamide

Water

Polyhexamethylene adipamide (nylon 6,6)

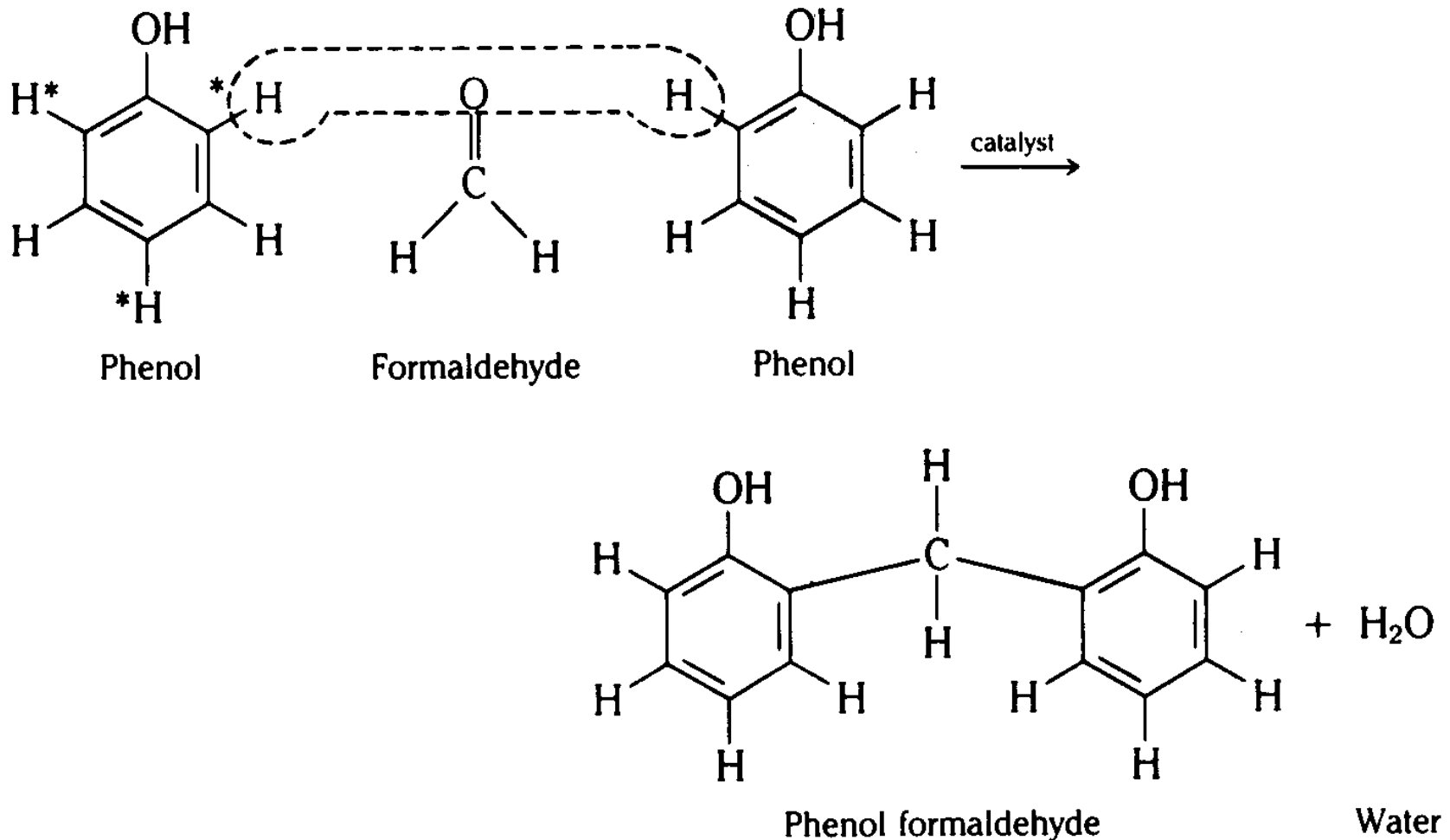


# Δικτυωτός πολυμερισμός

---

- Αν τα αντιδρώντα κέντρα σε ένα μονομερές είναι περισσότερα από δύο είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί πολυμερισμός σε πολλές κατευθύνσεις σε τρισδιάστατο χώρο.
- Δημιουργούνται έτσι τρισδιάστατα δικτυωτά μακρομόρια με ιδιαίτερα ισχυρές μηχανικές ιδιότητες.
- Διασταυρωμένα πολυμερή: Σχηματισμός δικτύων με συνένωση αλυσίδων με πλευρικές ομάδες ή με προσθήκη ουσιών «γεφυρών».

# Δικτυωτός πολυμερισμός



PolyPhenol-formaldehyde (κοιν. Φορμάικα)

# Υπολογισμός μοριακού βάρους πολυμερούς

- Η αντιδράσεις πολυμερισμού δεν είναι απόλυτα ελεγχόμενες.
- Οι σχηματιζόμενες αλυσίδες διαφέρουν ως προς τον βαθμό πολυμερισμού ( $n$ ) και το MB.
- Ο υπολογισμός του «μέσου» MB ενός πολυμερούς απαιτεί την χρήση εξειδικευμένων φυσικοχημικών τεχνικών και στατιστικών μεθόδων.

Μέσο MB:

$$M_{\text{mean}} = \Sigma f_i M_i / \Sigma f_i$$

$$M_{\text{avg}} = \Sigma f_i M_i^2 / \Sigma f_i M_i$$

$M_i$  = Μέσο MB κλίμακας MB.

$f_i$  = Ποσοστό κ.β. υλικού με MB στα όρια της κλίμακας.

Δείκτης πολυδιασποράς:  $M_{\text{avg}}/M_{\text{mean}}$

# Βιομηχανική παραγωγή πολυμερών.

---

- Παραγωγή μονομερών από πρώτες ύλες: πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας.
- Παραγωγή πολυμερών σε βασικές μορφές: κόκκους, σφαιρίδια, πούδρα, υγρά.
- Διαμόρφωση τελικών προϊόντων πλαστικών: φύλλα, σωλήνες, ράβδοι, αντικείμενα.

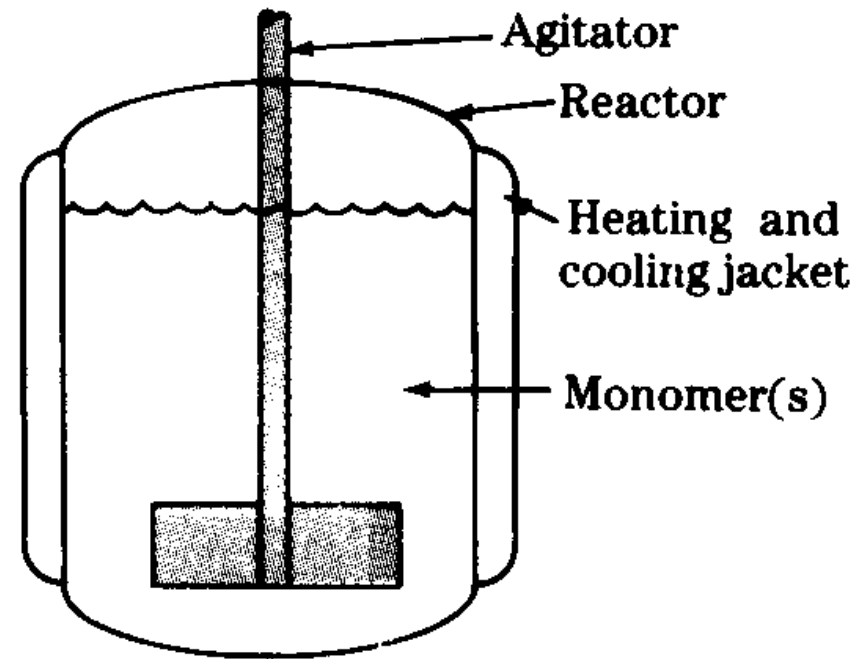
# Βιομηχανικές μέθοδοι πολυμερισμού.

---

- Ασυνεχούς λειτουργίας
- Πολυμερισμός μάζας (bulk).
- Πολυμερισμός διαλύματος (solution).
- Πολυμερισμός εναιωρήματος (suspension).
- Πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion).
- Συνεχούς λειτουργίας

# Πολυμερισμός μάζας.

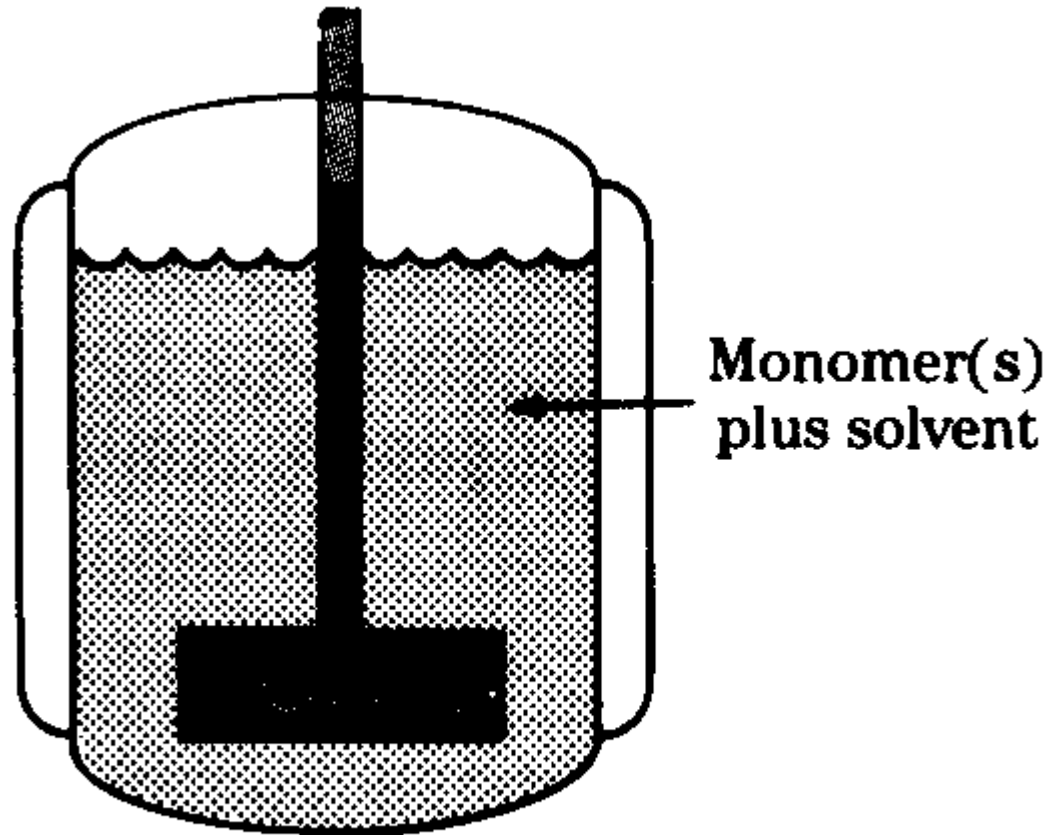
- Μονομερές στον αντιδραστήρα.
- Προσθήκη καταλύτη.
- Προσθήκη σταδιακά δεύτερου μονομερούς αντιδραστήριου.
- Θέρμανση - ανάδευση - ψύξη.
- Χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης.
- Προτιμητέα για πολυμερισμό πολυσυμπυκνώσεως.



(a)

# Πολυμερισμός διαλύματος.

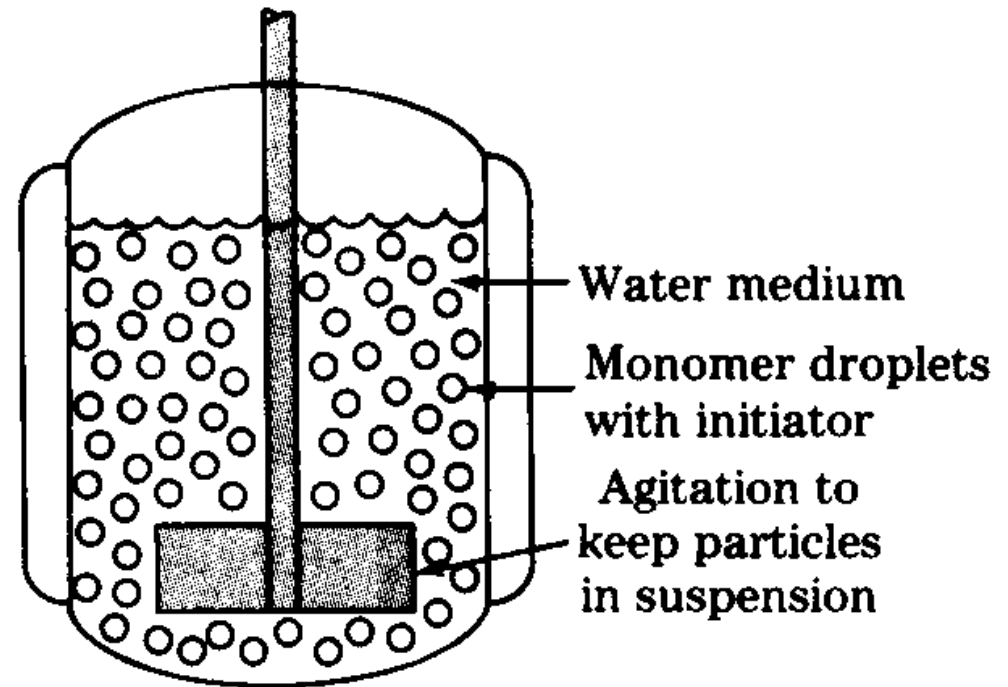
- Μονομερές και καταλύτης διαλύονται σε διαλύτη+καταλύτη που δεν αντιδρά.
- Απορρόφηση θερμότητας από τον διαλύτη.
- Ελάττωση του ρυθμού της εξώθερμης αντίδρασης.



(b)

# Πολυμερισμός εναιωρήματος.

- Μονομερές + καταλύτης διασπείρονται σαν εναιώρημα σε νερό.
- Απορρόφηση θερμότητας από νερό.
- Στο τέλος διαχωρισμός και στέγνωμα.
- Βυνίλικά πολυμερή: PVC, PS, PMMA.

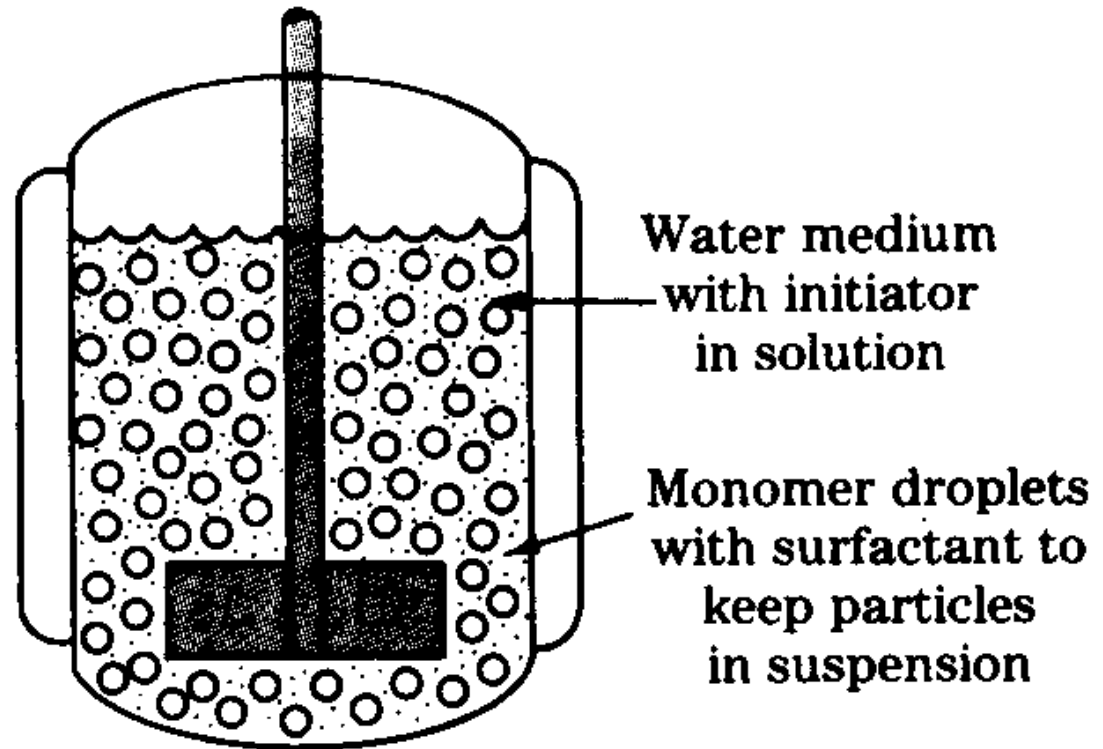


(c)



# Πολυμερισμός γαλακτώματος.

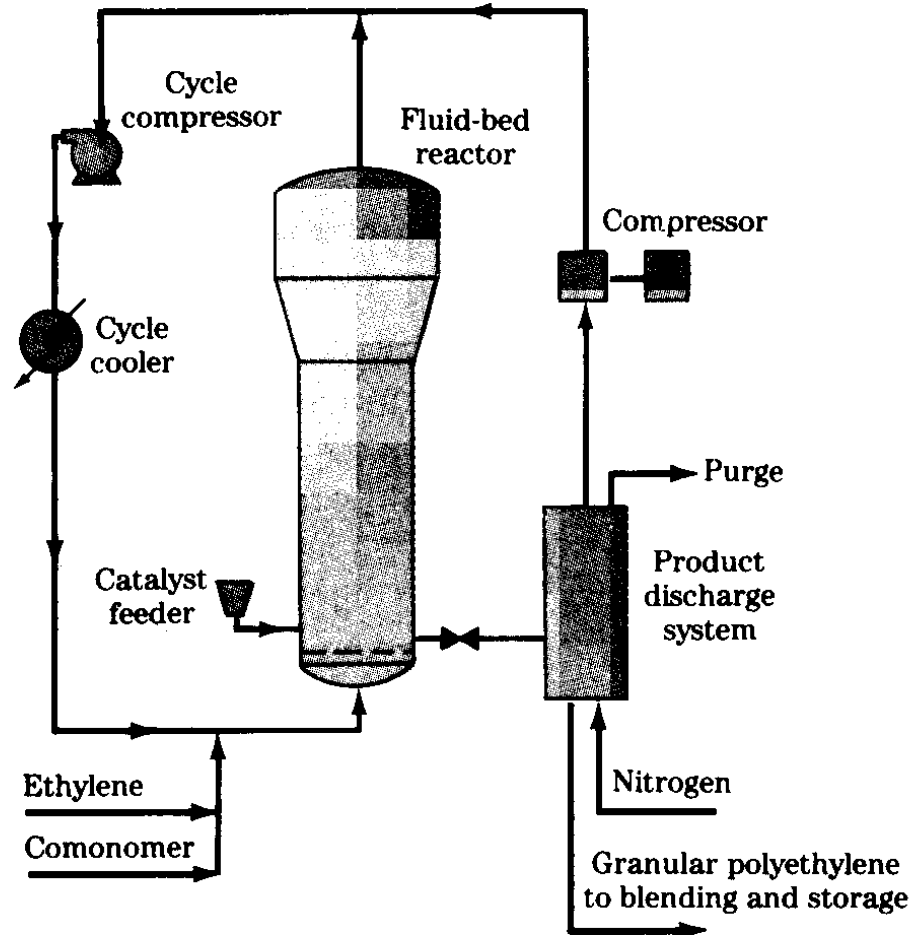
- Παρόμοιος με εναιώρηση.
- Προσθήκη γαλακτοματοποιητή για διασπορά μονομερούς σε πολύ μικρά σωματίδια.



(d)

# Πολυμερισμός συνεχούς λειτουργίας

- Σημαντικός για βιομηχανική παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων.
- Συνεχής προσθήκη μονομερούς - καταλύτη.
- Συνεχής παραλαβή προϊόντων.
- Διαρκής έλεγχος συνθηκών αντίδρασης.
- Unipol process για παραγωγή LDPE.



(a)