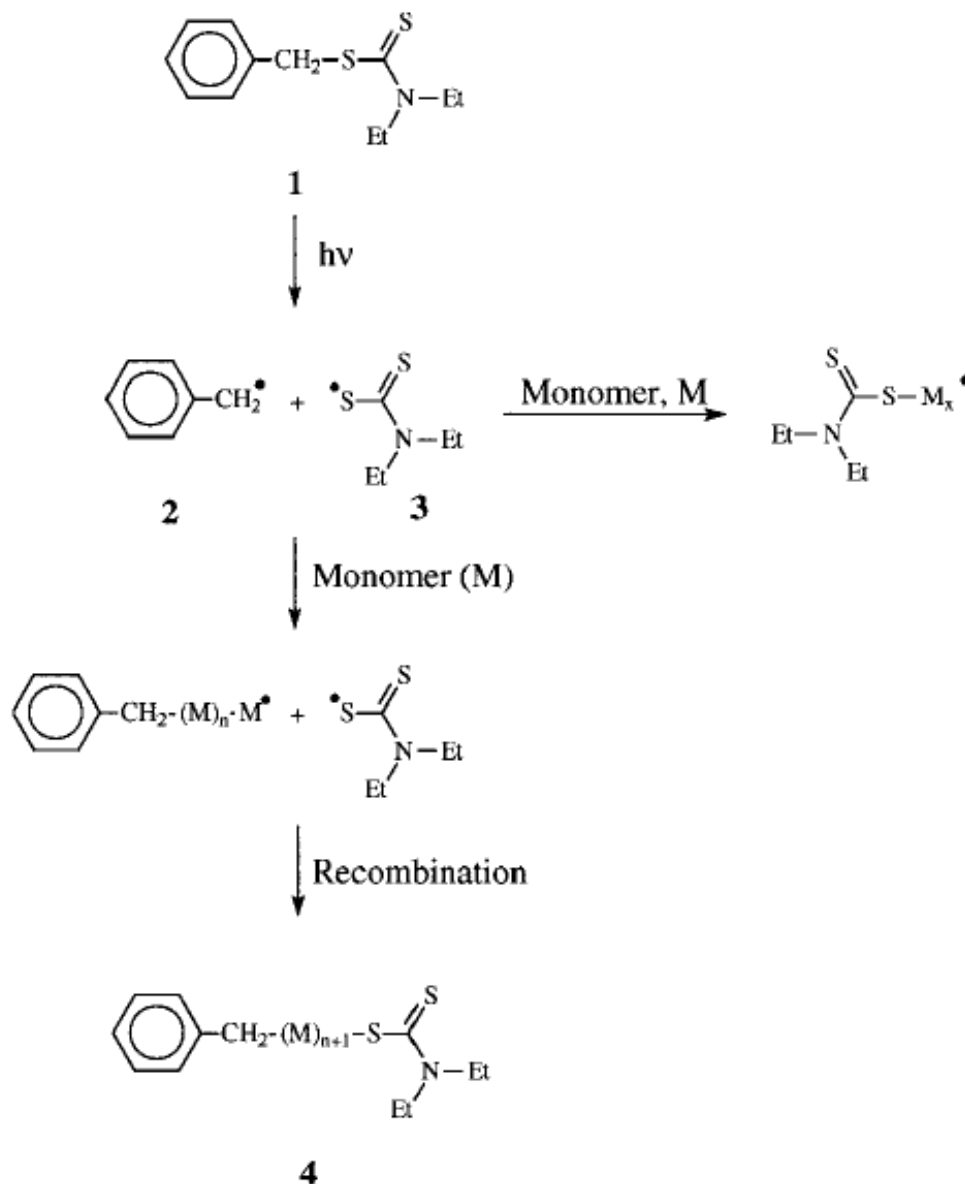
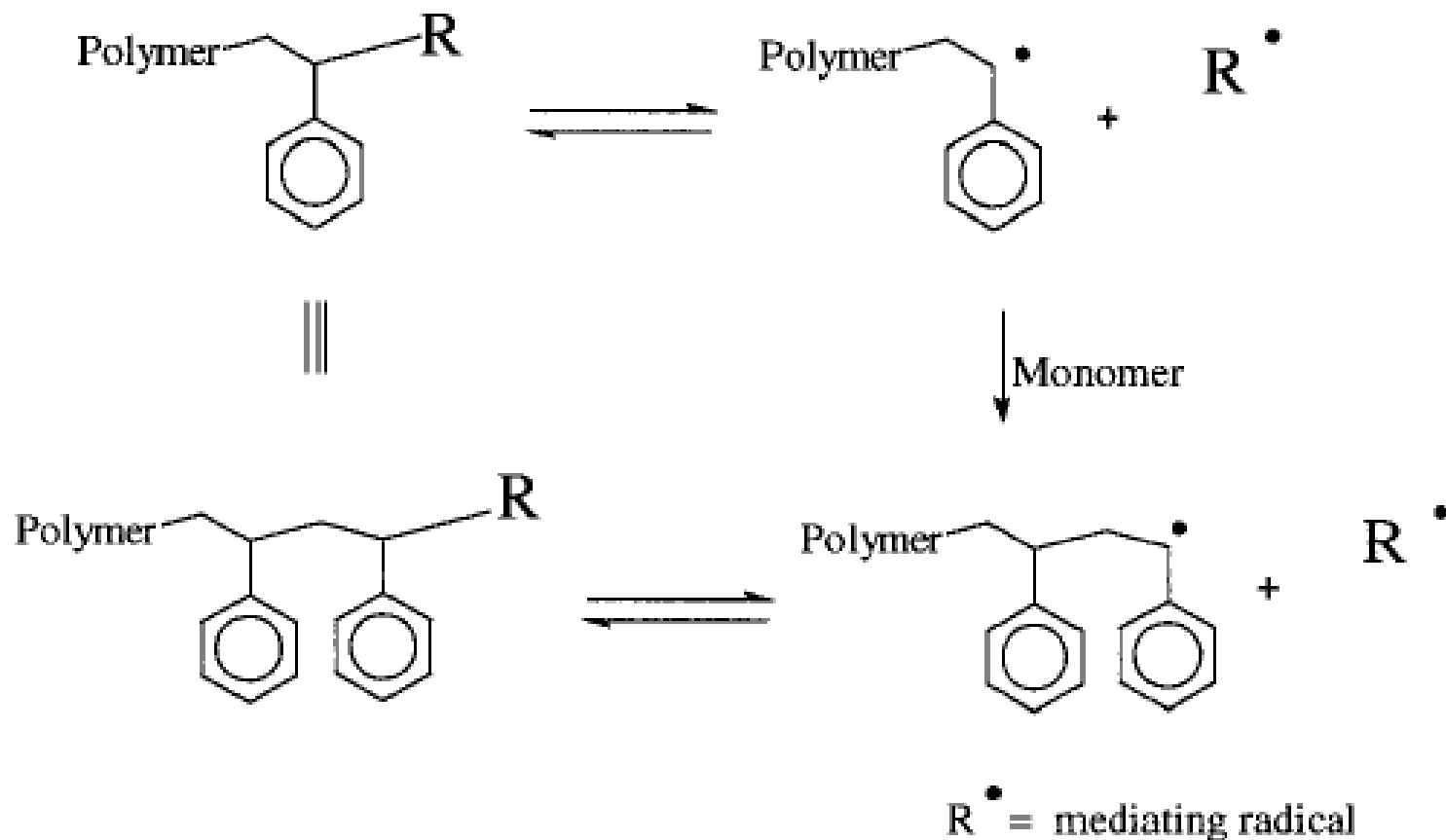


**Nitroxide  
Mediated  
Radical  
Polymerization**

# Otsu 1982, First Attempt for LFRP

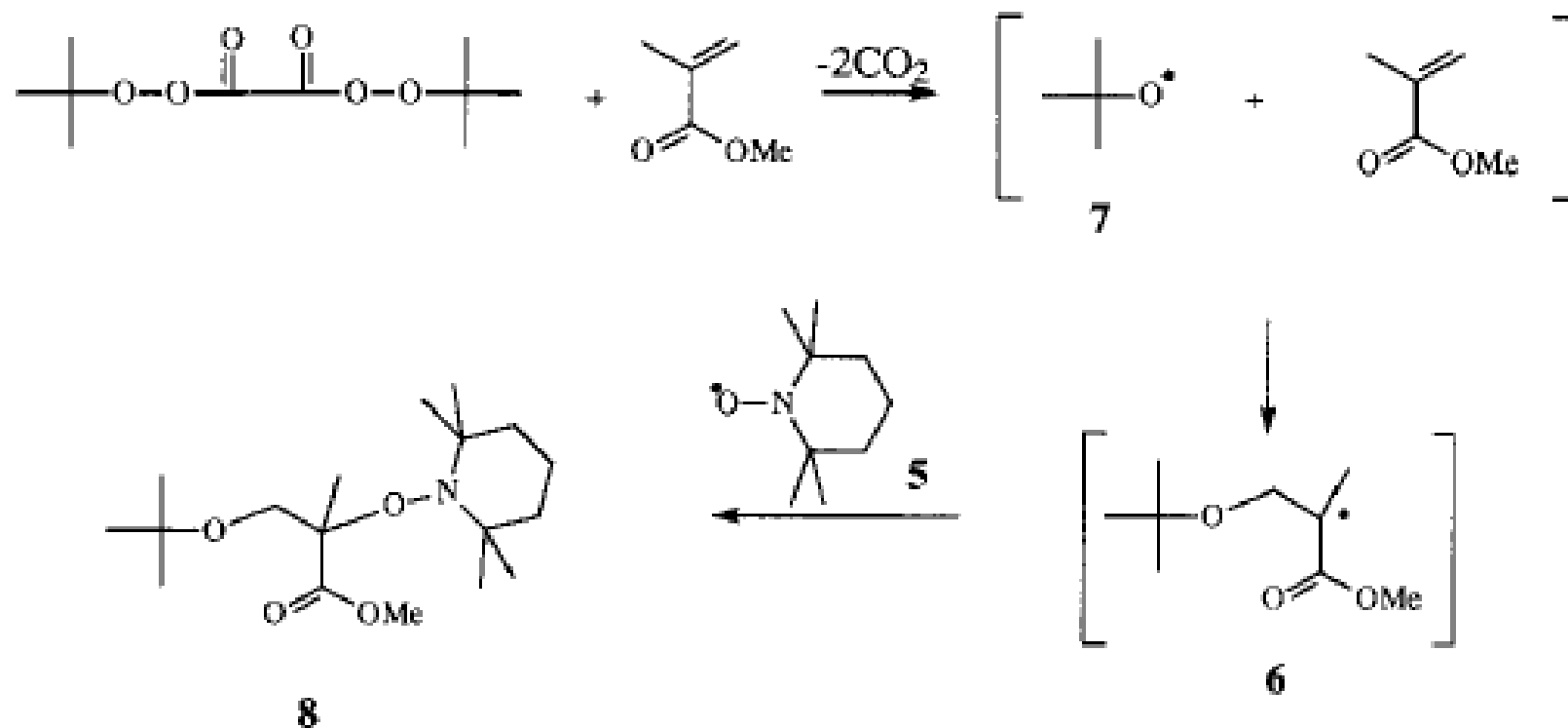


# Outline for Successful LFRP



*Key Parameter:* The reversible termination of the growing polymer chains

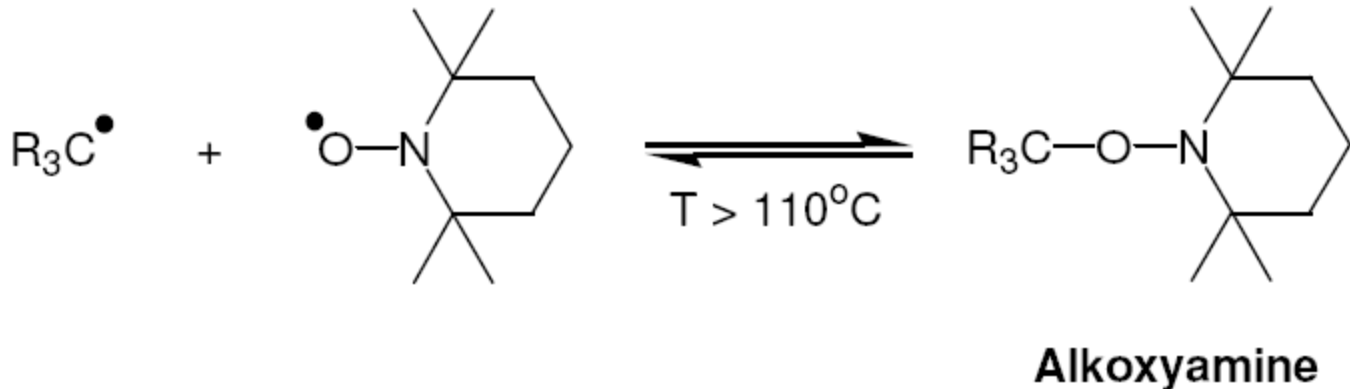
# Moad, Rizzardo and Solomon, 1982



- Η ρίζα TEMPO δρα ως παγίδα ριζών σε χαμηλές θερμοκρασίες.

# Nitroxide Mediated Polymerization

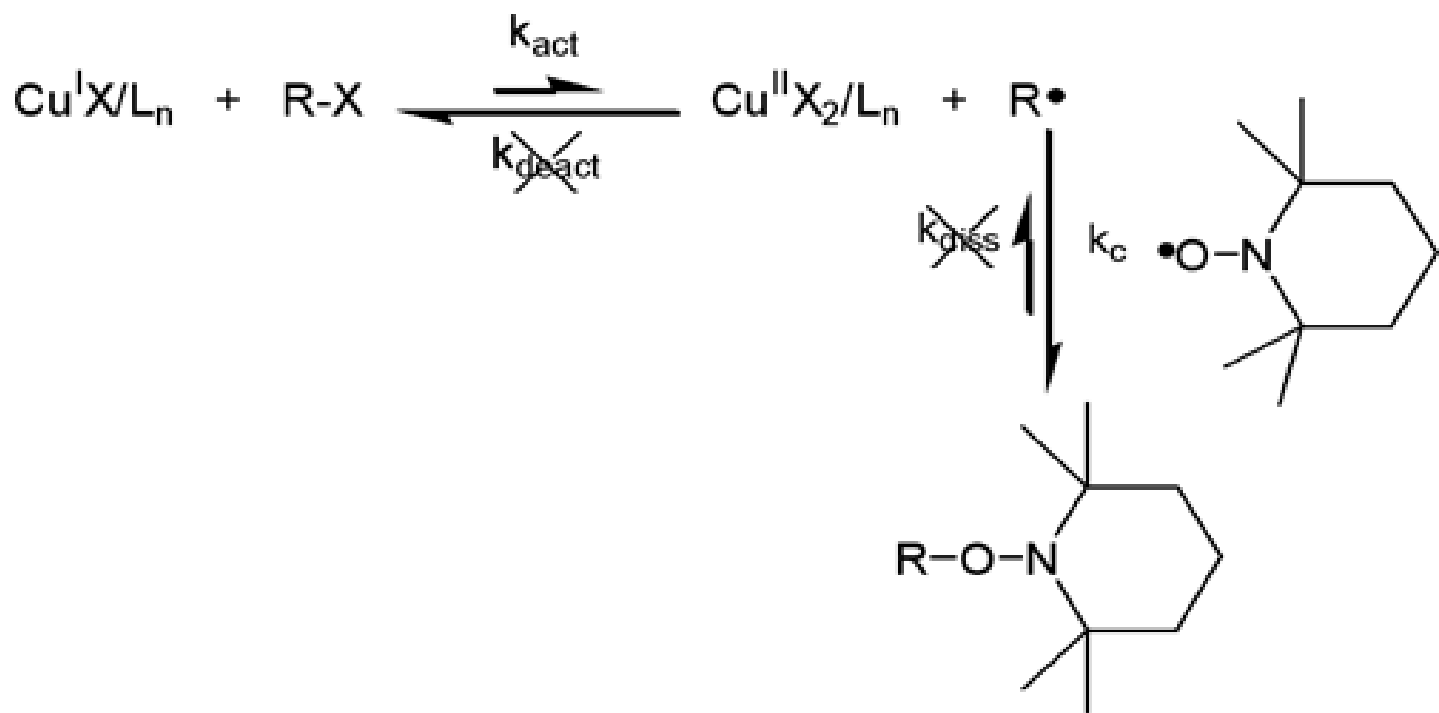
- Η ρίζα TEMPO χρησιμοποιούνταν για πολλά χρόνια ως παγίδα δραστικών ριζών  $R^*$  και για τον προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας αντιδράσεων ισορροπίας καθώς και για τον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης.
- Τα προϊόντα της αντίδρασης δεν είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες.



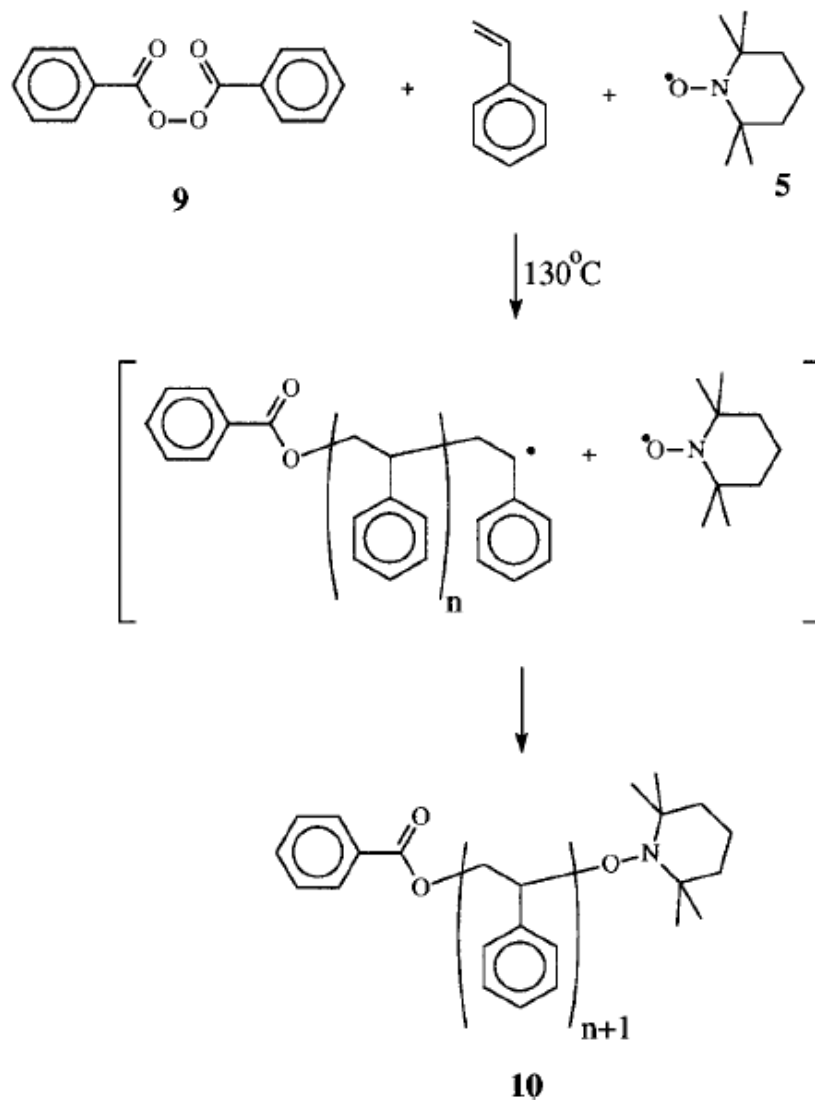
**TEMPO: 2,2',6,6'-tetramethylpiperidinyloxy (nitroxide)**

# Υπολογισμός $K_{act}$

- Ο υπολογισμός της σταθεράς  $K_{act}$  μπορεί να γίνει μέσω μελετών στις οποίες το σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης αντιδρά με ένα αλκυλαλογονίδιο παρουσία ενός αντιδραστήριου **TEMPO** (δρα ως παγίδα ριζών). Η σταθερά υπολογίζεται παρακολουθώντας το ρυθμό μετατροπής του αλκυλαλογονιδίου παρουσία περίσσειας ενεργοποιητή ( $Cu^I X/L_n$ ) και **TEMPO**, το οποίο παγιδεύει τις ρίζες πιο γρήγορα από το  $Cu^{II} X_2/L_n$ . Υπό αυτές τις συνθήκες η σταθερά  $K_{act}$  μπορεί κινητικά να απομονωθεί από την σταθερά απενεργοποίησης  $K_{deact}$  και δίνεται από τον τύπο  $\ln([RX]_0/[RX]_t) = -k_{act}[Cu^I X/L_n]_0 t$ .



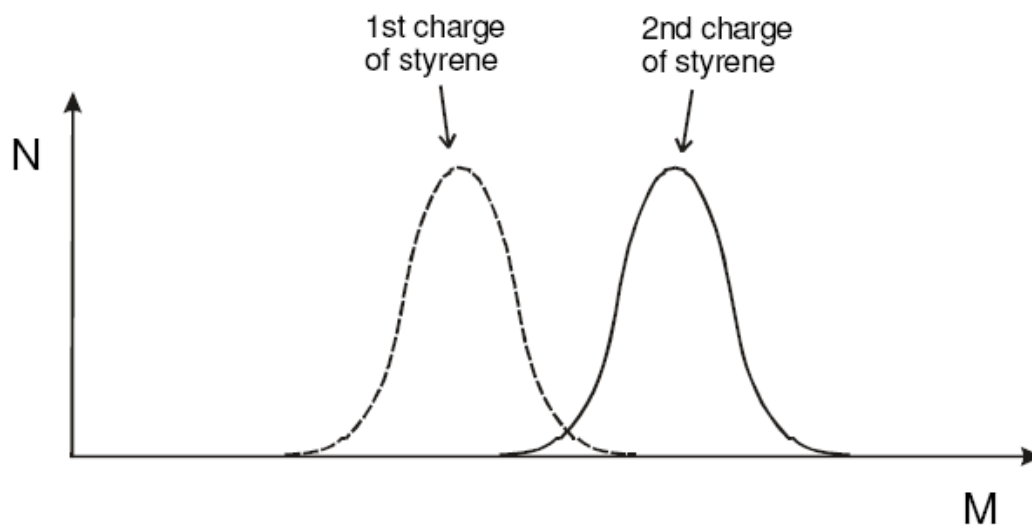
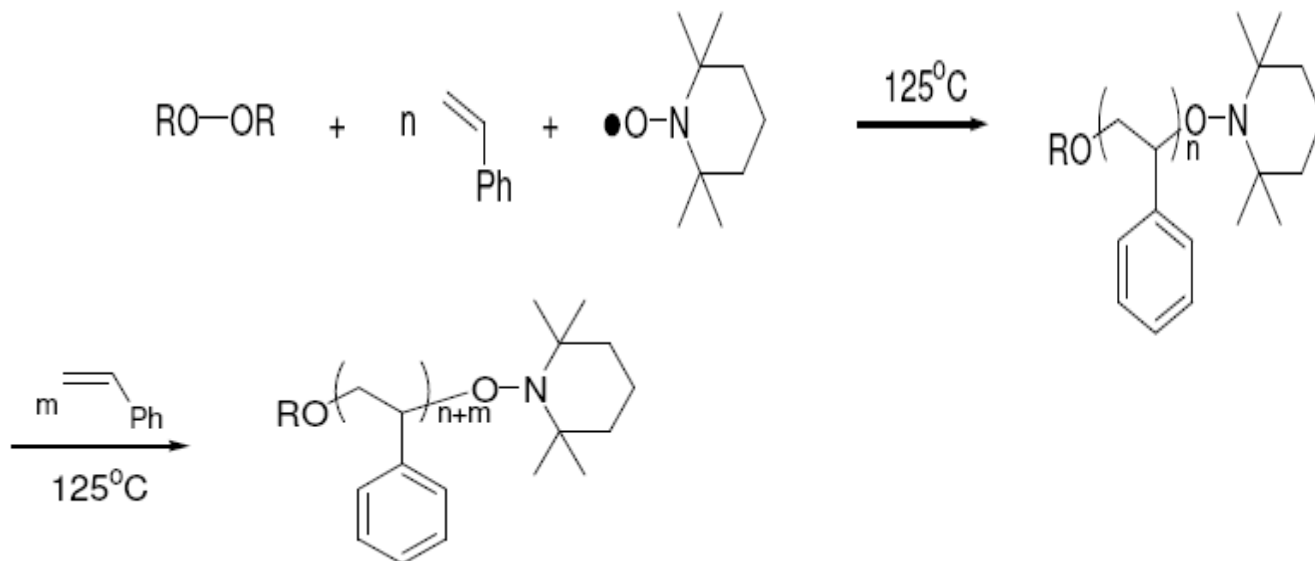
# Nitroxide Mediated Polymerization at 130 °C (I=1.2-1.3) Georges at Xerox



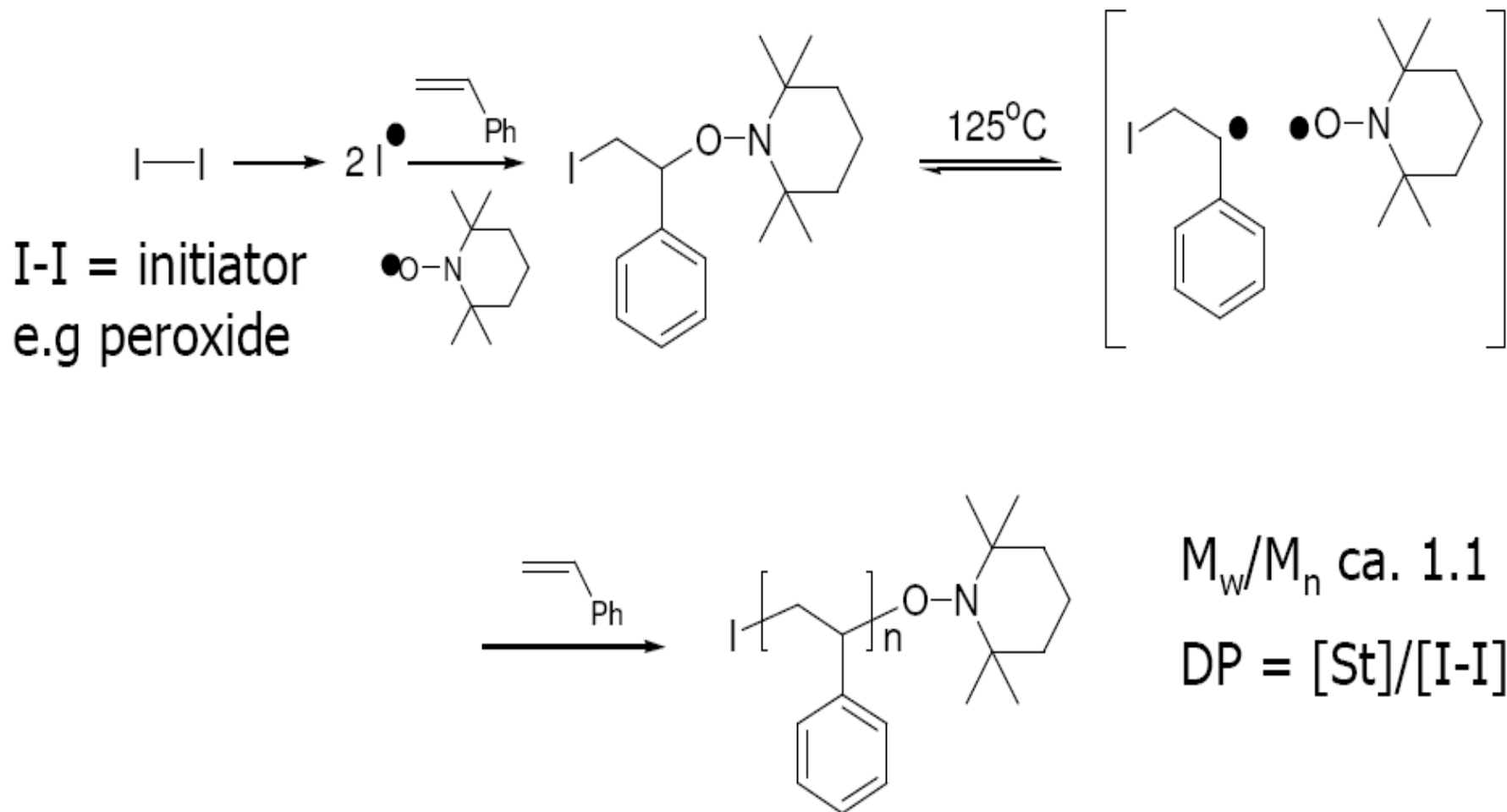
$$9/5=1.3$$

# Nitroxide Mediated Polymerization

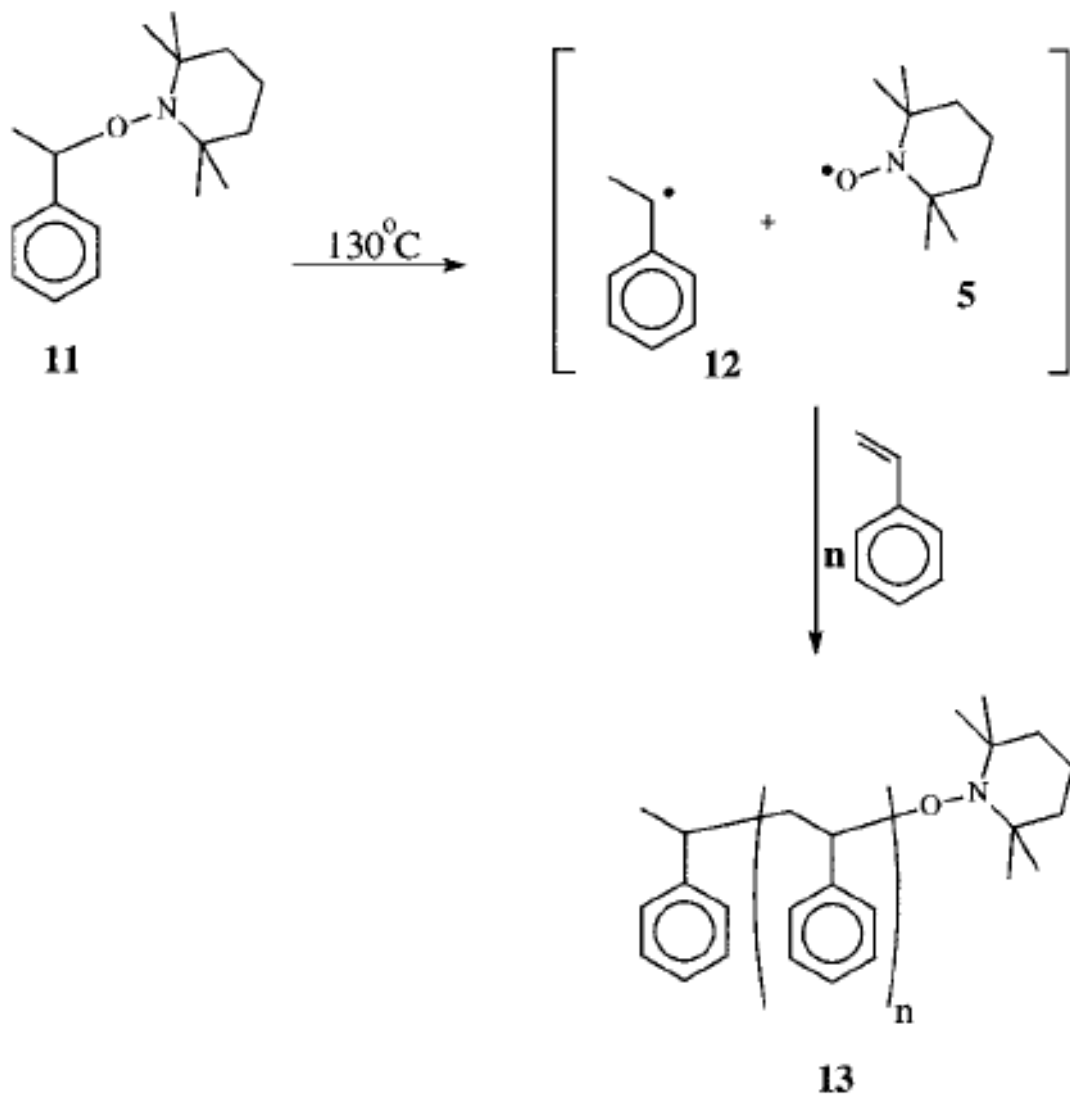
- Προσθήκη περισσότερου St έχει ως αποτέλεσμα περαιτέρω αύξηση του MB.



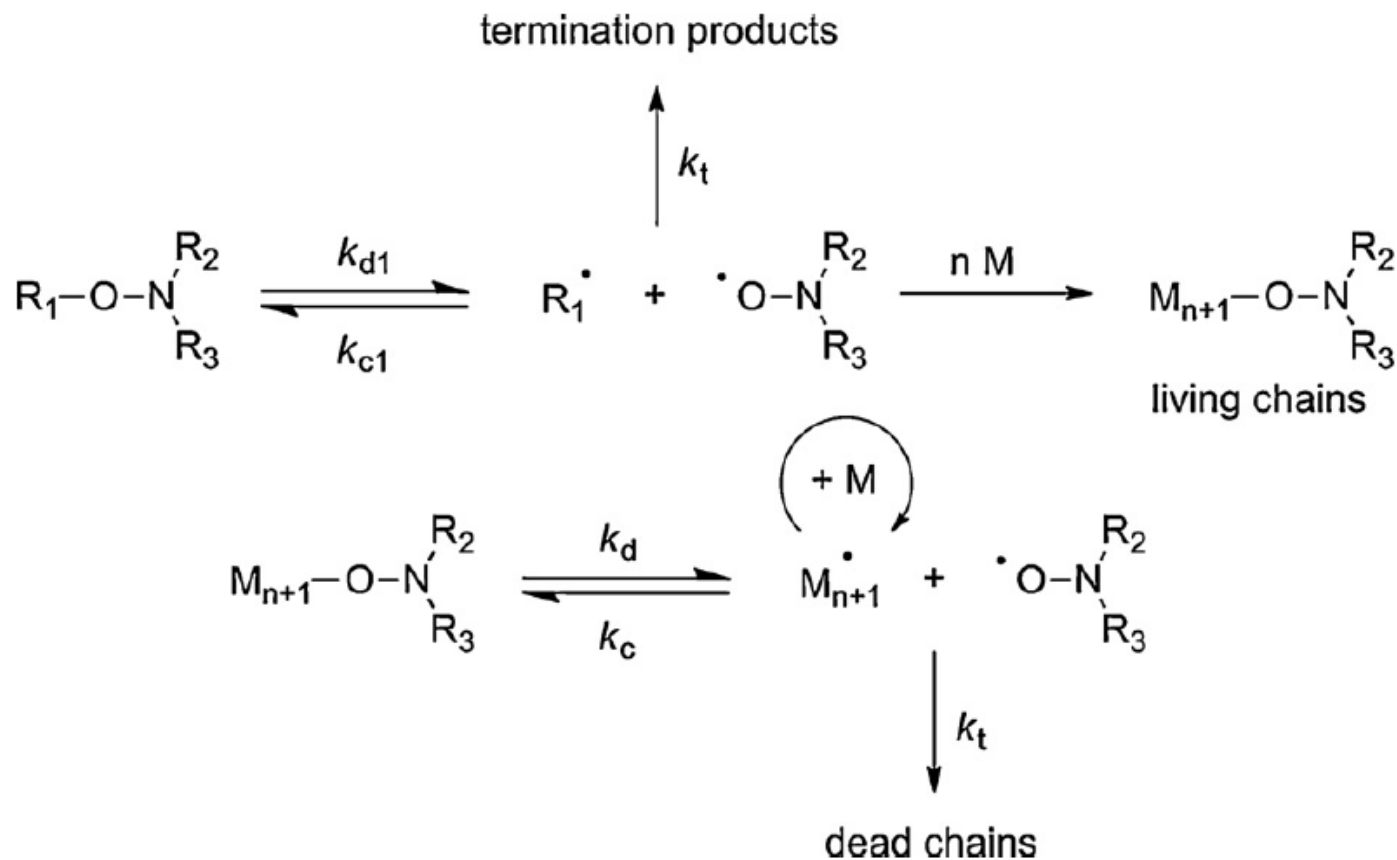
# Nitroxide Mediated Polymerization

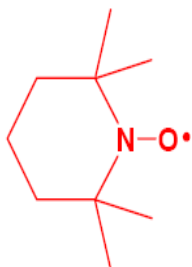
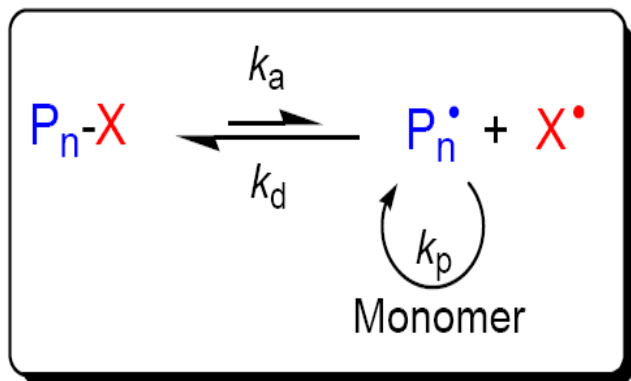


# Μονομοριακοί Απαρχητές

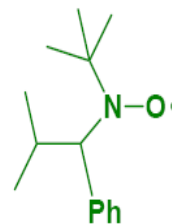


# Nitroxide Mediated Polymerization

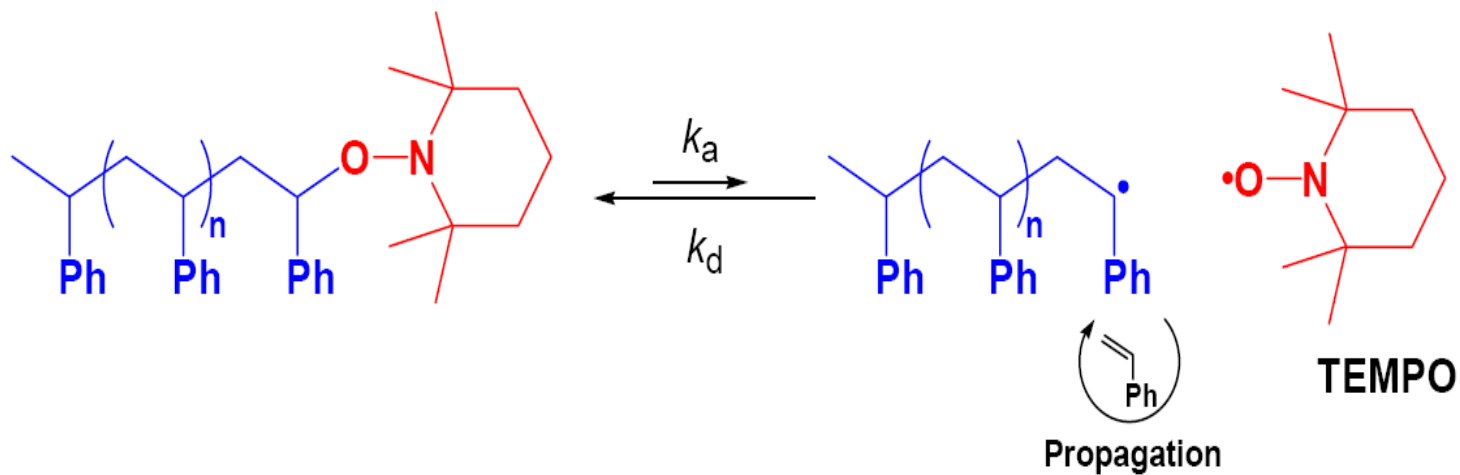




Solomon ('85, CSIRO)  
Georges ('93, Xerox)

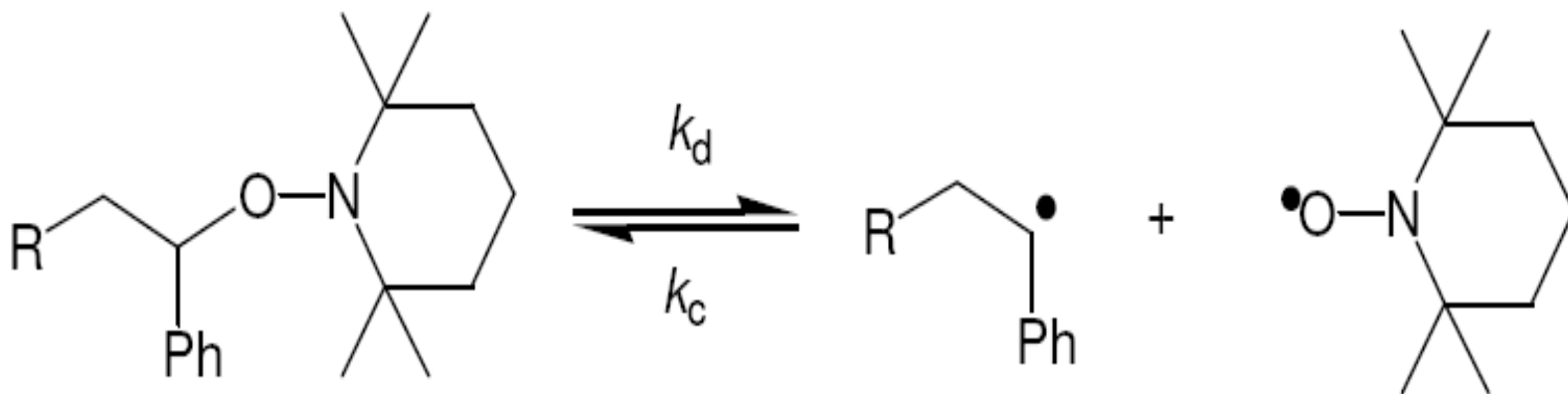


Gnanou ('97, Bordeaux)  
Hawker ('99, IBM)



# Nitroxide Mediated Polymerization

- Η ρίζα TEMPO αντιδρά πολύ γρήγορα με τις αναπτυσσόμενες ρίζες.
- Η συγκέντρωση των ριζών μειώνεται δραστικά.
- Η ταχύτητα πολυμερισμού  $R_p$  είναι κατά πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη για συμβατικό πολυμερισμό, ενώ οι αντιδράσεις τερματισμού είναι κατά πολύ λιγότερες από αυτές που συμβαίνουν σε συμβατικό πολυμερισμό. ( $R_p \propto [R^\cdot]$  whereas  $R_t \propto [R^\cdot]^2$ )

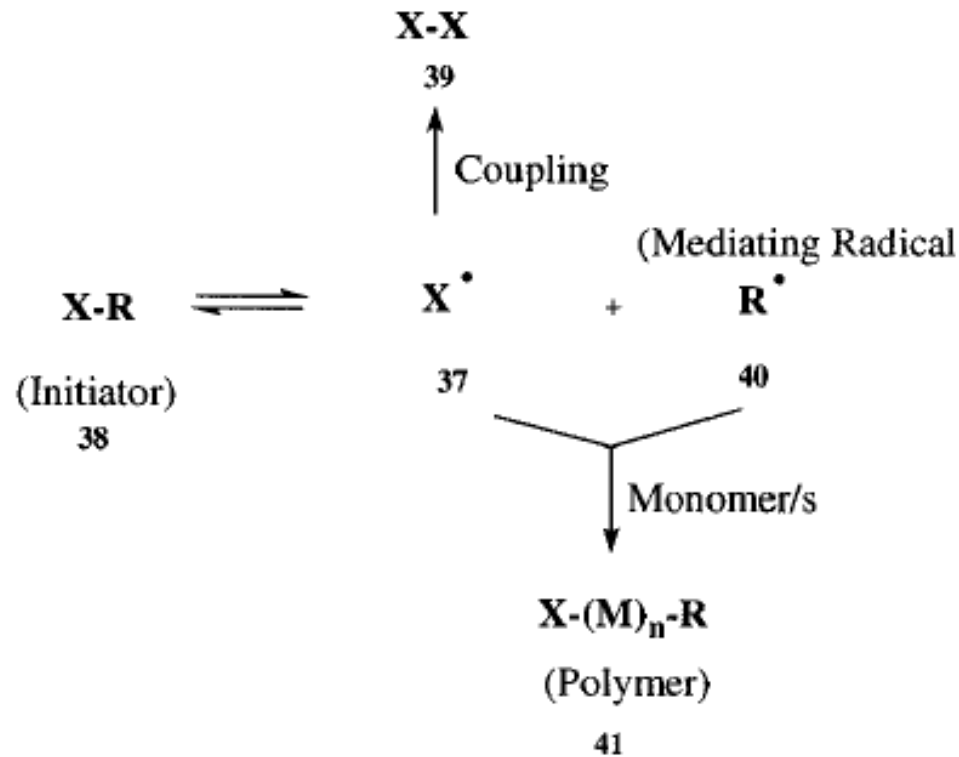


$$k_d \sim 10^{-3}, k_c \sim 10^8 \therefore K \sim 10^{-11}$$

# Nitroxide Mediated Polymerization

- Η TEMPO δεν προστίθεται στους διπλούς δεσμούς  $C=C$  έτσι δεν αρχίζει πολυμερισμό.
- Όσο η  $[TEMPO] > [R^*]$ , οι μακροαλυσίδες αναπτύσσονται με ελεγχόμενο τρόπο. Η αντίδραση της TEMPO με τη ρίζα  $R^*$  είναι κατά πολύ γρηγορότερη από τη διάδοση.

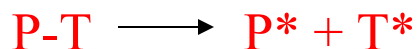
# Persistent Radical Effect, *PRE*



- *Kinetic Phenomenon:* Control over the polymerization process through a small excess of mediating free radicals.

# Persistent Radical Effect, *PRE*

- Θεωρούμε το σχηματισμό μιας αδρανής ρίζας  $P^*$ , και μιας μεταβατικής ρίζας  $T^*$ , από την ίδια πηγή:



- Μιας και προέρχονται από την ίδια πηγή θα σχηματίζονται με παρόμοιο ρυθμό. Θεωρώντας τώρα ότι οι ρίζες  $T^*$  είναι πολύ δραστικές θα αντιδρούν μη αντιστρέψιμα μεταξύ τους ενώ οι αδρανείς  $P^*$  δεν θα αντιδρούν:

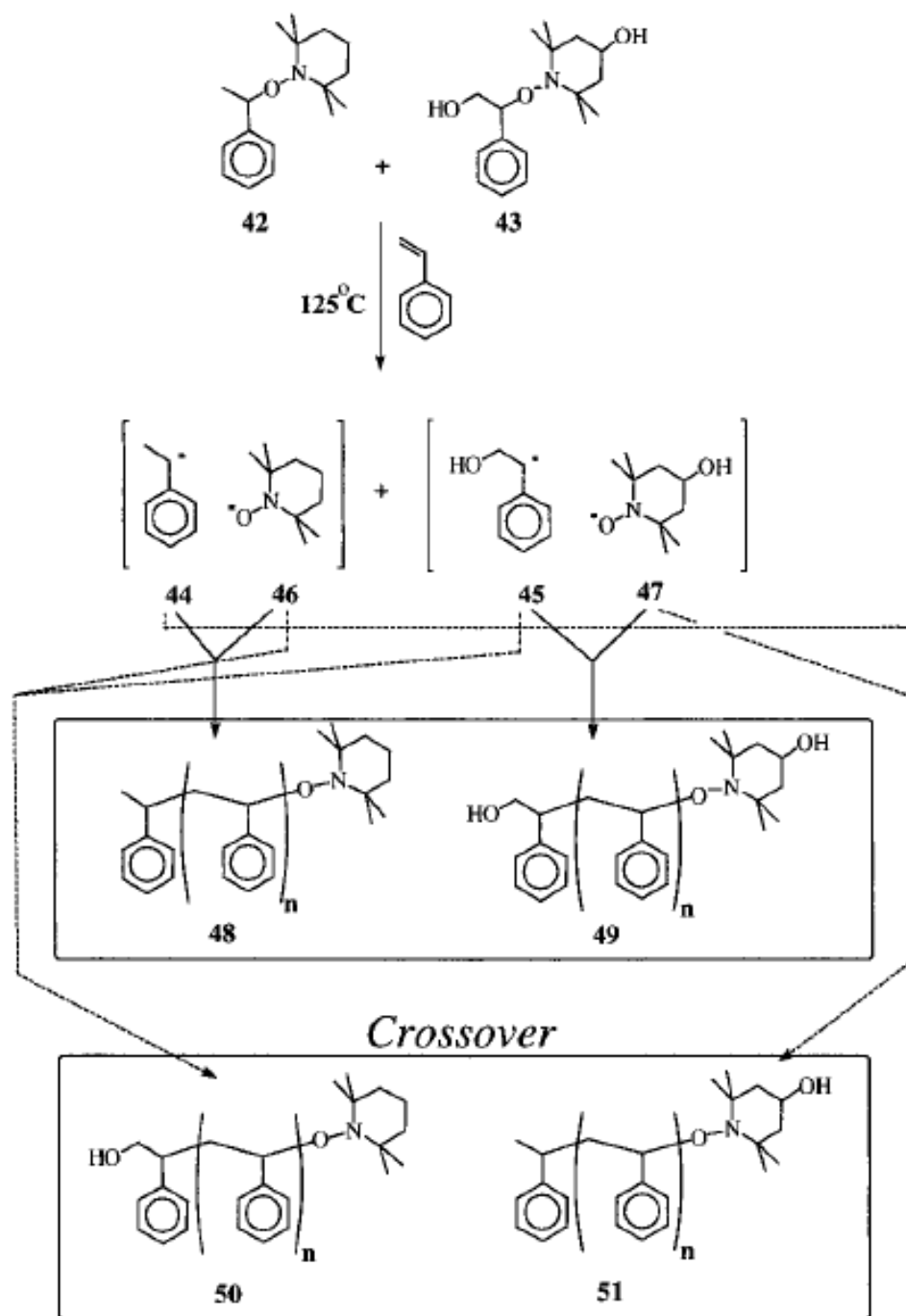


- Με τη πάροδο του χρόνου η  $[P^*]$  αυξάνει σε σχέση με τη  $[T^*]$ , έτσι η περίσσεια ριζών  $P^*$  παρεμποδίζει δευτερογενείς αντιδράσεις οι οποίες δεν λαμβάνουν έτσι χώρα σε σημαντικό βαθμό.

# Persistent Radical Effect, PRE

- Με τη πάροδο του χρόνου η  $[P^*]$  αυξάνει σε σχέση με τη  $[T^*]$ . Περίσσεια  $[P^*]$  έχει ως αποτέλεσμα τη παρεμπόδιση της δεύτερης αντίδρασης ώστε να μην συμβαίνει σε σημαντικό βαθμό.
- Στο σύστημα μας  $P^* = \text{TEMPO}$ .
- Αποδείξεις του PRE στους πολυμερισμούς με TEMPO:  
Η  $[\text{TEMPO}]$  αυξάνει σταδιακά με το χρόνο.  
Η πολυδιασπορά μειώνεται με το χρόνο.

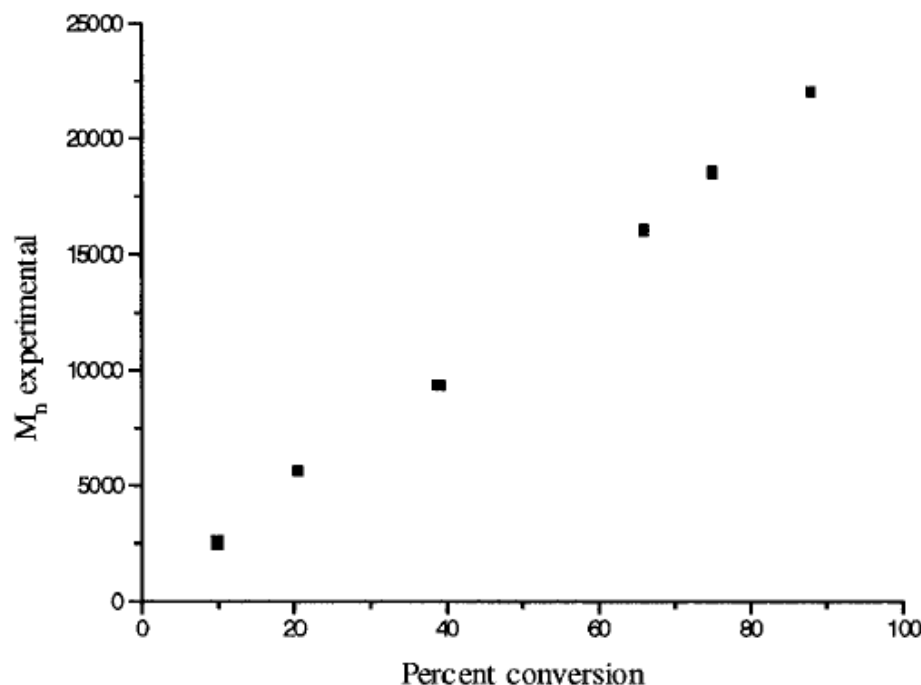
*Ερώτημα:* Είναι η κάθε νιτροξειδική ρίζα ενωμένη με την ίδια πολυμερική αλυσίδα καθόλη την διάρκεια του πολυμερισμού ή μπορούν να διαχέονται ελεύθερα στο μέσο πολυμερισμού;



# Nitroxide Mediated Polymerization

Ο NMP παρουσία TEMPO πληρεί όλα τα κριτήρια ελεγχόμενου πολυμερισμού για το στυρένιο.

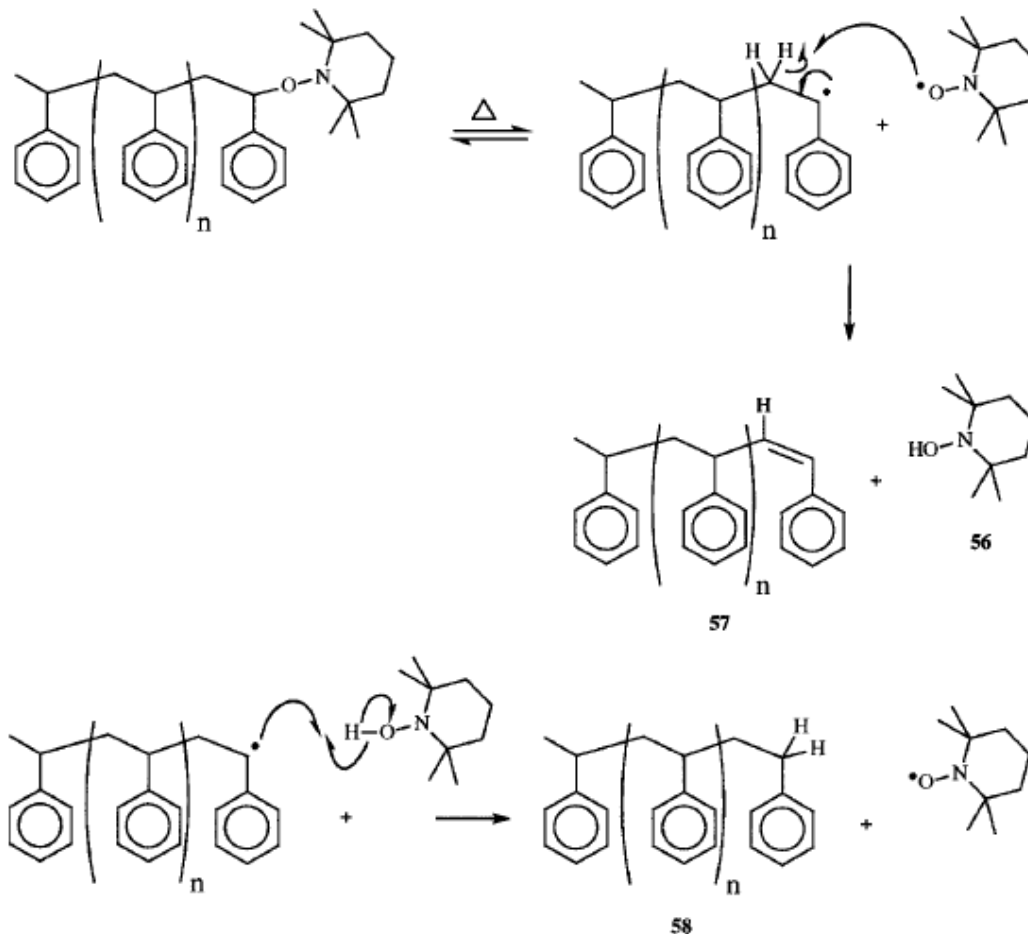
- Στενή κατανομή μοριακών βαρών.
- Ελεγχόμενος βαθμός πολυμερισμού =  $[M]/[I] \times \alpha$ .
- Γραμμική εξάρτηση του  $M_n$  με τη μετατροπή του μονομερούς (απόδοση).



# Προβλήματα Χρήσης TEMPO

- Υψηλή θερμοκρασία πολυμερισμού 125-145 °C.
- Μεγάλοι χρόνοι πολυμερισμού 24-72 hrs.
- Ασυμβατότητα με σημαντικές οικογένειες μονομερών (ακρυλικά και μεθακρυλικά).

# Αντιδράσεις Τερματισμού



- Αντιδράσεις μεταφοράς που επιδρούν στην κινητική του συστήματος και μειώνουν τον ζωντανό/ελεγχόμενο χαρακτήρα του πολυμερισμού.

# Τρόποι μεταβολής της ισορροπίας

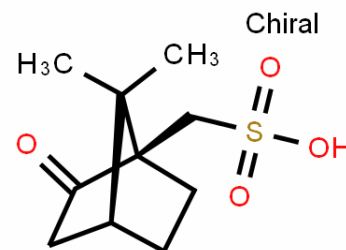
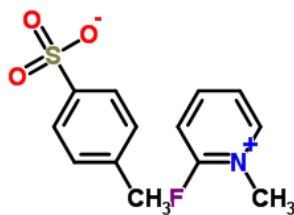
- Προσθέτουμε συνεχώς απαρχητή ή προσθέτουμε από την αρχή έναν πολύ αργά διασπώμενο απαρχητή. Μειώνεται έτσι η συγκέντρωση των νιτροξειδίων και η ταχύτητα απενεργοποίησης.
- Ταχύτητα πολυμερισμού; Κατανομή μοριακών βαρών;  
(Προσθήκη Υπεροξειδίων-AIBN)
- Κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου δημιουργείται ένα παρόμοιο φαινόμενο χωρίς όμως την προσθήκη επιπλέον απαρχητή. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του θερμικού **αυτο-πολυμερισμού** του στυρενίου κάτι που δεν συμβαίνει σε (μεθ)ακρυλικά μονομερή. Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανεξάρτητη της  $C_{\text{alkoxyamine}}$  και είναι σχεδόν ίση με την ταχύτητα θερμικού πολυμερισμού St.

# Nitroxide Mediated Polymerization

## Κυρίως Πρόβλημα

- *Μικρή ταχύτητα πολυμερισμού*

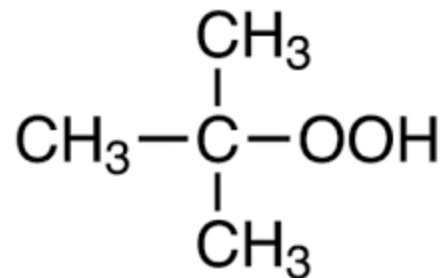
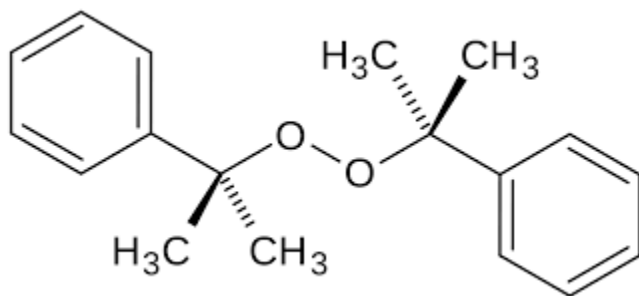
Η ερευνητική ομάδα του Georges έδειξε ότι η προσθήκη οργανικών οξέων όπως το *camphorsulfonic acid (CSA)* και το *2-fluoro-1-methylpyridinium-p-toluene-sulfonate (FMPTS)* είναι σε θέση να αυξήσουν την ταχύτητα πολυμερισμού του στυρενίου. Τα ισχυρά αυτά οξέα αντιδρούν με την περίσσεια του TEMPO που έχει σχηματιστεί εξαιτίας του PRE και έτσι μειώνουν την συγκέντρωσή του και μετατοπίζουν την ισορροπία της αντίδρασης πολυμερισμού προς τα δεξιά.



# Nitroxide Mediated Polymerization

- Επίσης, η σταθερά  $k_{deactivation}$  μειώνεται παρουσία των οξέων λόγω της αύξησης της πολικότητας του μέσου στο οποίο λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός. Ως συνέπεια, τα οξέα αυτά προκαλούν αύξηση και στην κατανομή μοριακών βαρών κυρίως στην αρχή του πολυμερισμού.
- Οι ερευνητικές ομάδες των Fukuda και Matyjaszewski πρόσθεσαν αργά διασπώμενους απαρχητές ριζικού όπως *t-butyl hydroperoxide* ή *dicumyl peroxide* με σκοπό να μειώσουν την συγκέντρωση των ριζών TEMPO και να αυξήσουν έτσι την ταχύτητα πολυμερισμού χωρίς να αυξάνεται παράλληλα οι κατανομές μοριακών βαρών. Η ταχύτητα πολυμερισμού μπορεί έτσι να αυξηθεί κατά μία τάξη μεγέθους.

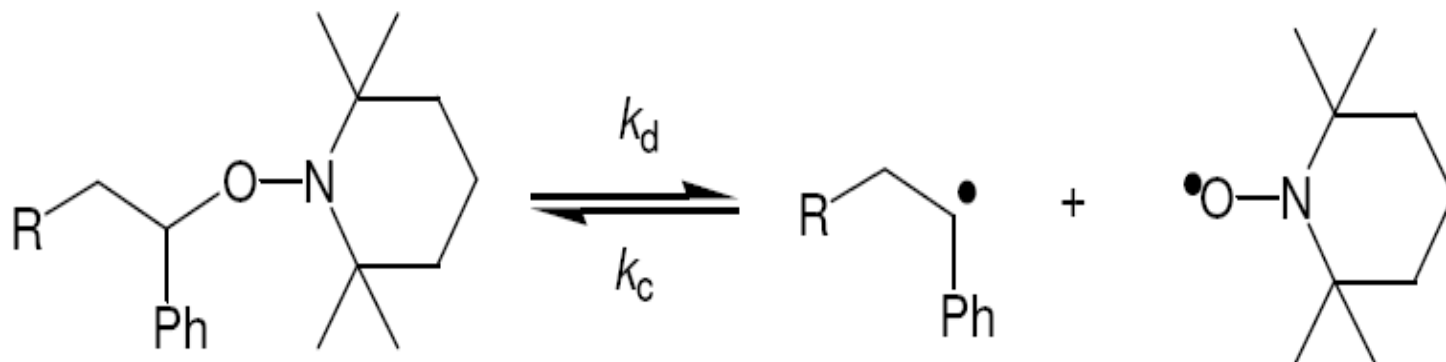
- Dicumyl Peroxide
- *tert*-butyl hydroperoxide



# Nitroxide Mediated Polymerization

- **Ισχύς δεσμού C-ON παίζει σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό.**

Εάν είναι θερμικά σταθερός τότε η ομολυτική διάσπαση είναι αργή σε σχέση με την διάδοση.



$$k_d \sim 10^{-3}, k_c \sim 10^8 \therefore K \sim 10^{-11}$$

# Nitroxide Mediated Polymerization

- Μία διαφορετική προσέγγιση ώστε να αυξηθεί η ταχύτητα πολυμερισμού είναι μέσω της ελάττωσης της ισχύς του δεσμού C-ON. Το οποίο μπορεί να συμβεί με προσθήκη οξικού ανυδρίτη.

Η επιτάχυνση οφείλεται στην αντίδραση αντιστρέψιμης ακυλίωσης μεταξύ του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων του άζωτου της αλκοξυαμίνης και της άκυλο-ομάδας. Η σύμπλεξη αυτή της άκυλο ομάδας με το άζωτο προκαλεί τον σχηματισμό ενός μερικού θετικού φορτίου που συνεπάγεται πόλωση του δεσμού C-ON.

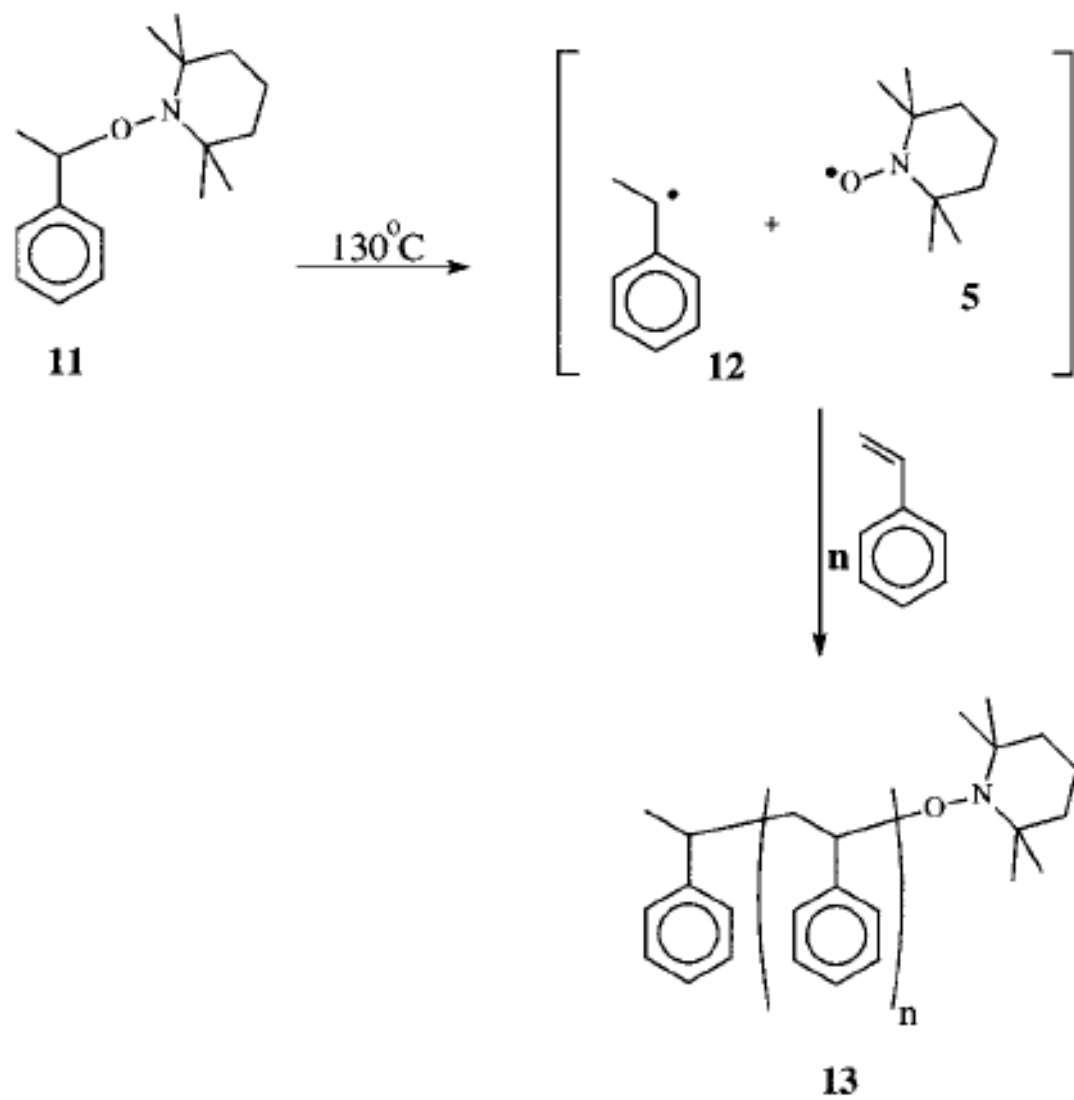
# Nitroxide Mediated Polymerization

- Η χρήση μονομοριακών απαρχητών μπορεί να οδηγήσει σε έλεγχο της χημικής φύσης του άκρου της πολυμερικής αλυσίδας (υδροξυλομάδες, αμινομάδες, χρωμοφόρες ομάδες).

Ο βαθμός υποκατάστασης κυμαίνεται κοντά στο 95%.

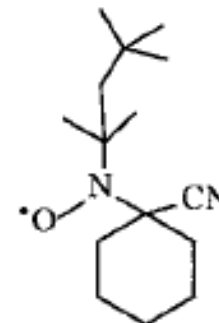
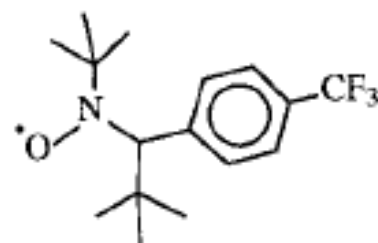
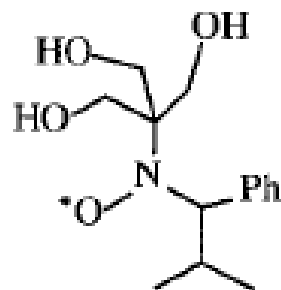
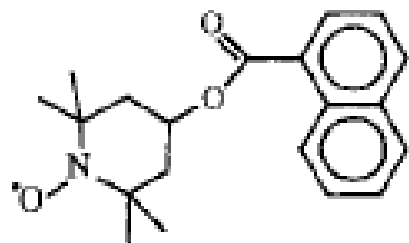
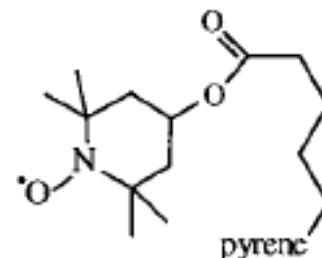
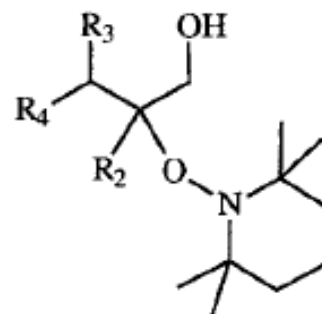
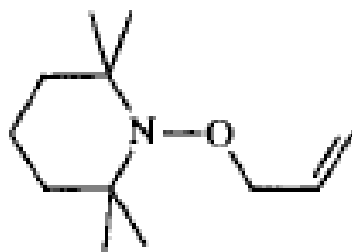
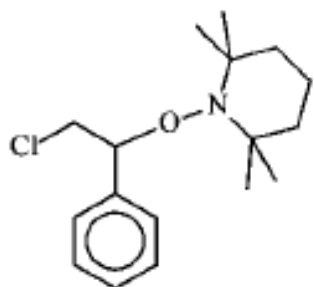
Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται όταν οι ομάδες αυτές είναι ενωμένες με τον βενζολικό δακτύλιο και όταν τα μοριακά βάρη δεν ξεπερνούν τις 50K.

- Η ικανότητα των μονομοριακών απαρχητών για έλεγχο του ριζικού πολυμερισμού εξαρτάται από τη χημική δομή τους. Υποκαταστάτες μπορούν να εισαχθούν στον βενζολικό δακτύλιο ή στον β-άνθρακα χωρίς να επηρεαστεί ο πολυμερισμός. Εάν φύγει ο β-άνθρακας ο απαρχητής δρα σαν κλασικός απαρχητής ριζικού πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στην ταχύτητα ομόλυσης του δεσμού C-ON.
- Αντικατάσταση δύο μεθυλίων της νιτροξειδικής ομάδας με φαινύλια οδηγεί σε αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού γεγονός που επιτρέπει την διεξαγωγή του πολυμερισμού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



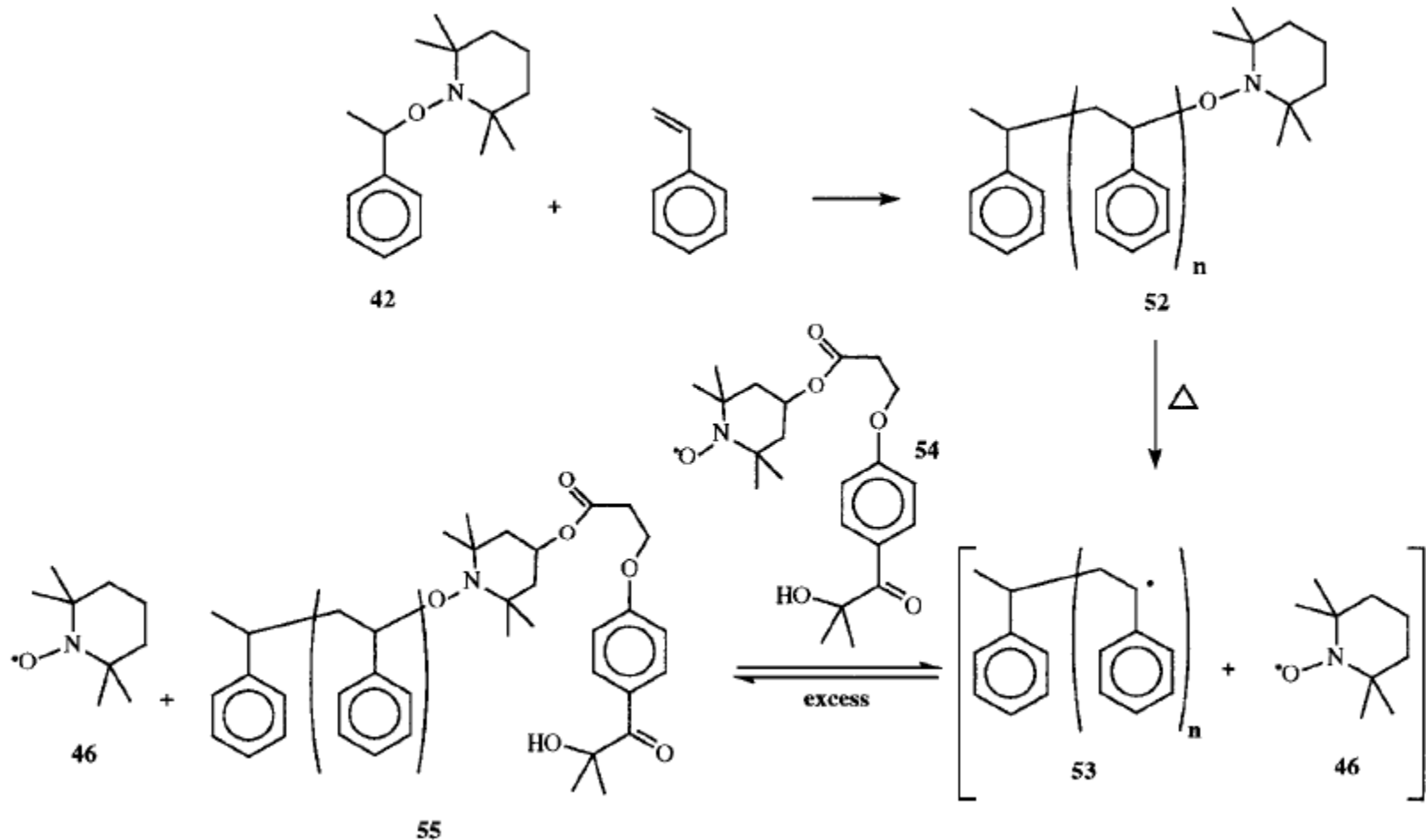
# Εισαγωγή Δραστικών Ομάδων

- *1<sup>ος</sup> τρόπος: Δραστικοί Απαρχητές*



# Εισαγωγή Δραστικών Ομάδων

- *2<sup>ος</sup> τρόπος*: Εισαγωγή δραστικών απαρχητών μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού.

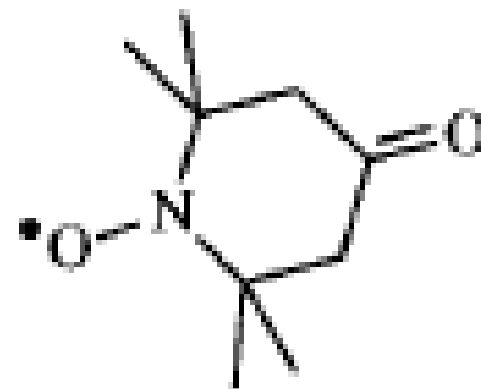
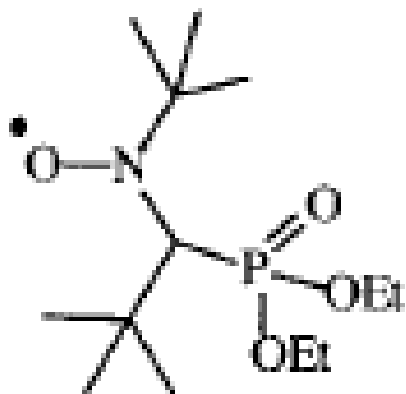


# Ακρο-δραστικά Πολυμερή, Telechelic Polymers

- Πλεονέκτημα σε σχέση με τον Ανιοντικό Πολυμερισμό.
- Για μοριακά βάρη μέχρι 50 Kg/mol οι δραστικές ομάδες είναι ενσωματωμένες στα άκρα των αλυσίδων σε ποσοστό ~95%.
- Για μεγαλύτερα μοριακά βάρη προτιμάται η δραστική ομάδα να βρίσκεται ενωμένη με την βενζυλική ρίζα παρά με την αλκοξειδική.

# Απαρχητές Δεύτερης Γενεάς

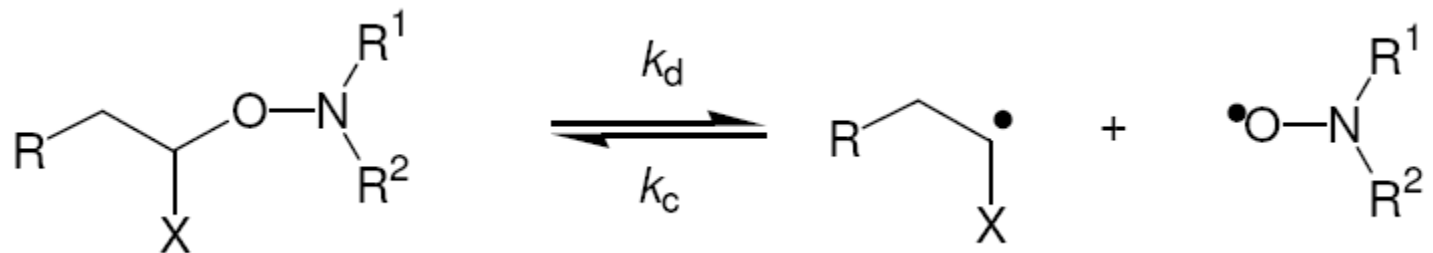
- Μικρότεροι χρόνοι πολυμερισμού και χαμηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε μικρότερες κατανομές, εξαιτίας του περιορισμού των αντιδράσεων μεταφοράς.



# Απαρχητές Δεύτερης Γενεάς

## Γιατί αυτά είναι διαφορετικά από το TEMPO;

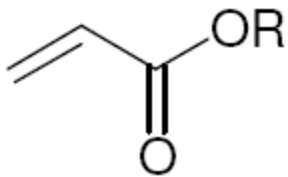
- Διαφορετικές δομές επιδρούν στη σταθερά  $K$ , είτε αυξάνοντας την  $k_d$ , είτε μειώνοντας την  $k_c$  (είτε και τα δύο).



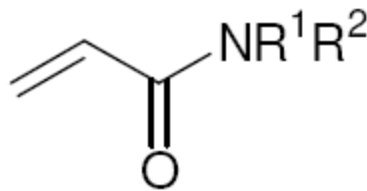
- Στερεοχημικοί παράγοντες αναμένεται να έχουν σημαντικότερη επίδραση από ηλεκτρονιακούς.
- Η  $K \left( \frac{k_d}{k_c} \right)$  είναι της τάξης του  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  για το SG1, ενώ για το TEMPO είναι  $10^{-11}$ .

# Απαρχητές Δεύτερης Γενεάς

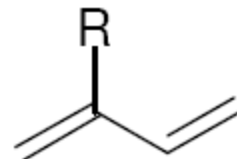
- Έχουν τη δυνατότητα να πολυμερίσουν στυρένιο με υψηλότερη ταχύτητα σε σχέση με τη TEMPO και ταυτόχρονα να διατηρείται ο έλεγχος.
- Χρησιμοποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ).
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον πολυμερισμό περισσότερων μονομερών εκτός του στυρενίου, όπως:



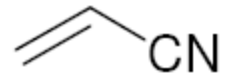
Acrylates



Acrylamides



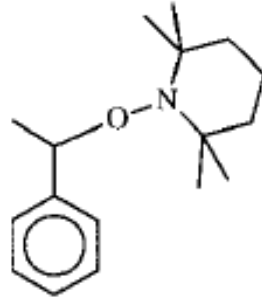
Dienes



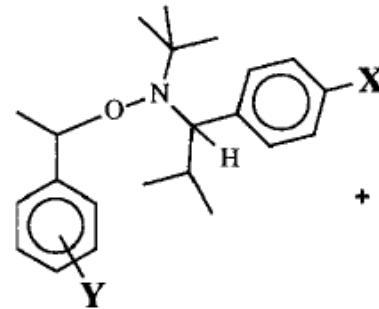
Acrylonitrile

# Έλεγχος Μοριακών Βαρών

- Για πολυμερισμό στυρενίου μέχρι 75 Kg/mol

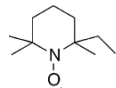
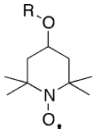
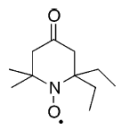
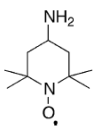
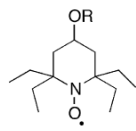
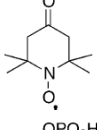
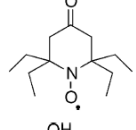
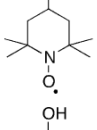
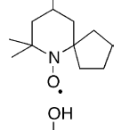
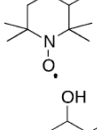
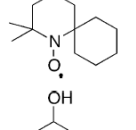
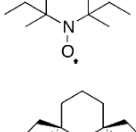
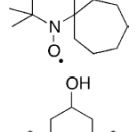
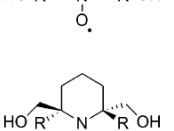
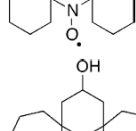
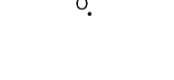
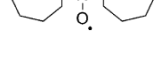


- Για πολυμερισμό στυρενίου μέχρι 250 Kg/mol

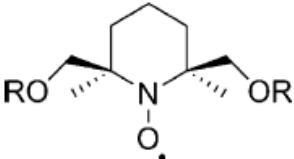
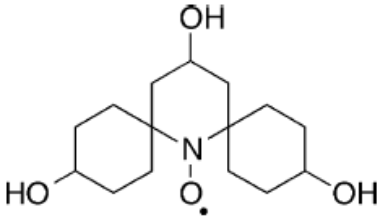
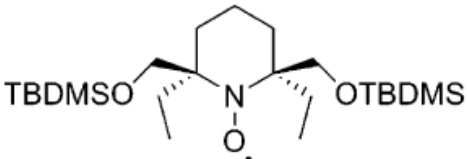
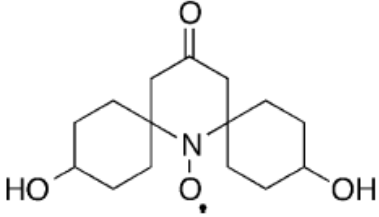
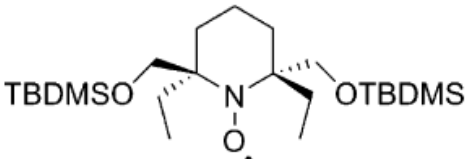
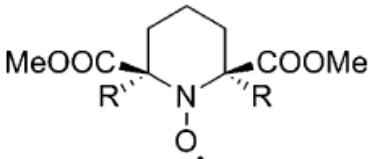
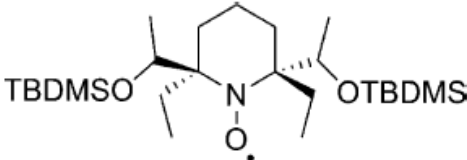
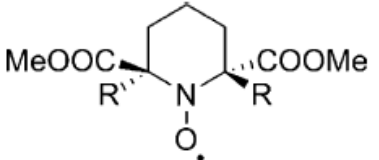
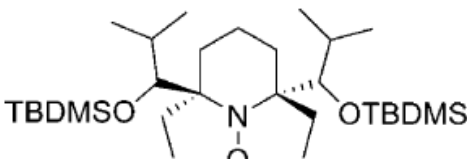
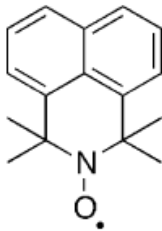


- Για μεγαλύτερα μοριακά βάρη οι τερματισμοί γίνονται σημαντικοί εάν συγκριθούν με την πολύ μικρή συγκέντρωση του απαρχητή και των αναπτυσσόμενων ριζών.

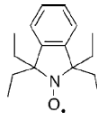
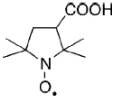
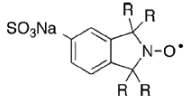
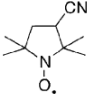
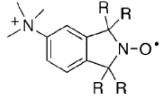
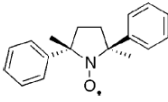
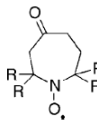
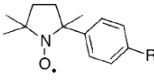
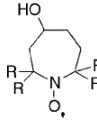
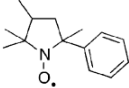
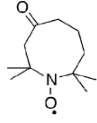
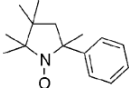
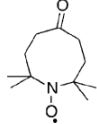
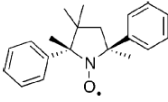
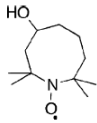
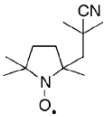
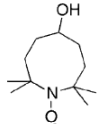
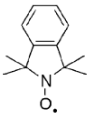
# Νιτροξειδικές Ρίζες

| Entry                                                                                                                                                                                                                                 | Structure                                                                           | Ref.                   | Entry                         | Structure                                                                             | Ref.       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| TEMPO<br>N1                                                                                                                                                                                                                           |    | [3]<br>[20]            | N15                           |    | [165]      |
| N2a (R = H)<br>N2b (R = Me)<br>N2c (R = SO <sub>2</sub> -Ph)<br>N2d (R = SO <sub>2</sub> -Me)<br>N2e (R = SO <sub>2</sub> -Tol)<br>N2f (R = SO <sub>2</sub> -nOct)<br>N2g (R = SO <sub>2</sub> -napht)<br>N2h (R = Na)<br>N2i (R = K) |    | [21]<br>[166]<br>[167] | N16                           |    | [141]      |
| N3                                                                                                                                                                                                                                    |    | [168]                  | N17a (R = H)<br>N17b (R = Me) |    | [141][169] |
| N4                                                                                                                                                                                                                                    |    | [152]                  | N18                           |    | [141]      |
| N5                                                                                                                                                                                                                                    |    | [153]                  | N19                           |    | [156]      |
| N6                                                                                                                                                                                                                                    |   | [163]                  | N20                           |   | [156]      |
| N7                                                                                                                                                                                                                                    |  | [170]                  | N21                           |  | [157]      |
| N8a (R = Me)<br>N8b (R = Et)                                                                                                                                                                                                          |  | [161]                  | N22                           |  | [157]      |
| N9a (R = Me)<br>N9b (R = Et)                                                                                                                                                                                                          |  | [161]                  | N23                           |  | [155]      |

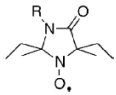
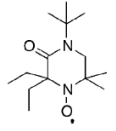
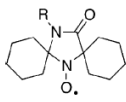
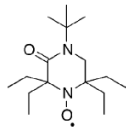
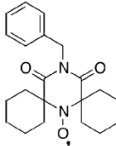
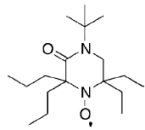
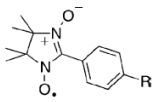
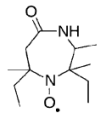
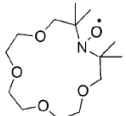
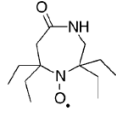
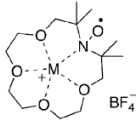
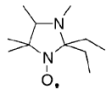
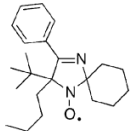
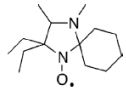
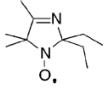
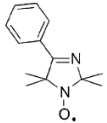
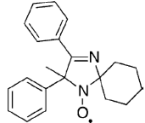
# Νιτροξειδικές Ρίζες

| Entry                         | Structure                                                                           | Ref.  | Entry                      | Structure                                                                             |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| N10a (R=Me)<br>N10b (R=TBDMS) |    | [161] | N24                        |    |
| N11                           |    | [161] | N25                        |    |
| N12                           |    | [161] | N26a (R=Me)<br>N26b (R=Et) |    |
| N13                           |   | [162] | N27a (R=Me)<br>N27b (R=Et) |   |
| N14                           |  | [162] | N28                        |  |

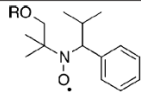
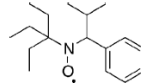
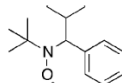
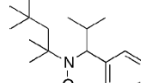
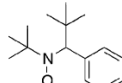
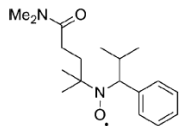
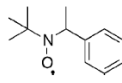
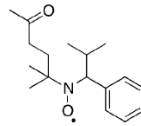
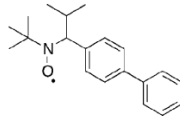
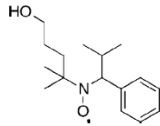
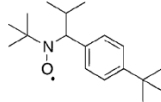
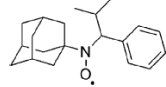
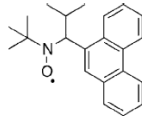
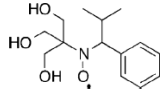
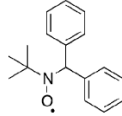
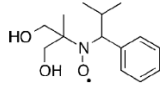
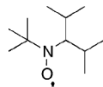
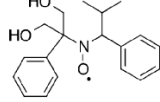
# Νιτροξειδικές Ρίζες

| Entry                                                | Structure                                                                           | Ref.           | Entry                          | Structure                                                                             |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| PROXYL<br>N29                                        |    | [154]<br>[173] | TEISO<br>TEDIO<br>N39          |    |
| N30                                                  |    | [172]          | N40a (R = Me)<br>N40b (R = Et) |    |
| N31                                                  |    | [36]           | N41a (R = Me)<br>N41b (R = Et) |    |
| N32                                                  |    | [171]          | N42a (R = Me)<br>N42b (R = Et) |    |
| N33a (R = H)<br>N33b (R = CF3)<br>N33c<br>(R = NMe2) |    | [173]          | N43a (R = Me)<br>N43b (R = Et) |    |
| N34                                                  |    | [174]          | N44                            |    |
| N35                                                  |    | [174]          | N45                            |   |
| N36                                                  |  | [174]          | N46                            |  |
| 3N37                                                 |  | [178]          | N47                            |  |
| TMIO<br>N38                                          |  | [2,91]         |                                |                                                                                       |

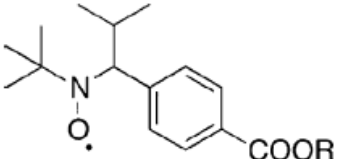
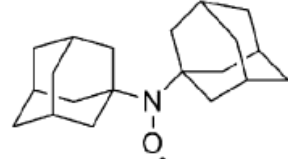
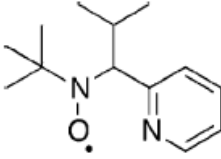
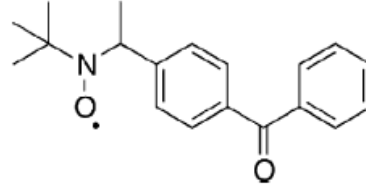
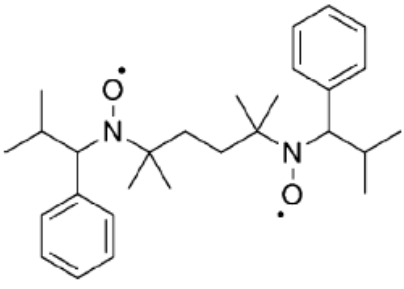
# Νιτροξειδικές Ρίζες

| Entry                                                                                                                       | Structure                                                                           | Ref.       | Entry | Structure                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| N48a (R = H)<br>N48b (R = CH <sub>3</sub> )<br>N48c (R = nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )<br>N48d (R = CH <sub>2</sub> -Ph) |    | [179]      | N58   |    |
| N49a (R = H)<br>N49b (R = CH <sub>3</sub> )<br>N49c (R = Benz)                                                              |    | [179][180] | N59   |    |
| N50                                                                                                                         |    | [180]      | N60   |    |
| N51                                                                                                                         |    | [190]      | N61   |    |
| N52                                                                                                                         |    | [191]      | N62   |    |
| N53                                                                                                                         |    | [191]      | N63   |    |
| N54                                                                                                                         |   | [186]      | N64   |  |
| N55                                                                                                                         |  | [183]      | N65   |  |
| N56                                                                                                                         |  | [184]      | N66   |  |

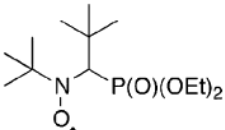
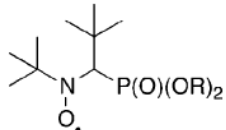
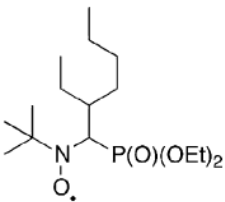
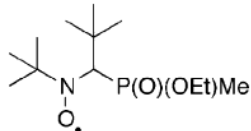
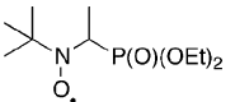
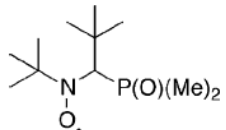
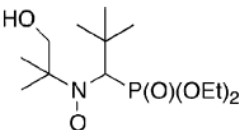
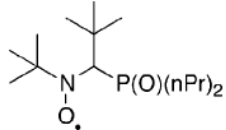
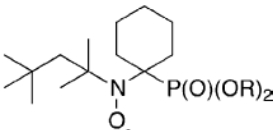
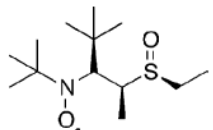
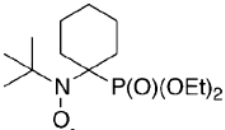
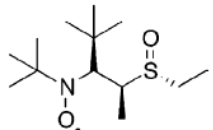
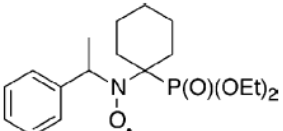
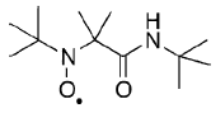
# Νιτροξειδικές Ρίζες

| Entry        | Structure                                                                           | Ref.  | Entry                            | Structure                                                                             |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| DBNO<br>N68  |    | [73]  | N81a (R = OH)<br>N81b (R = OTMS) |    |
| N69          |    | [176] | N82                              |    |
| TIPNO<br>N70 |    | [36]  | N83                              |    |
| N71          |    | [36]  | N84                              |    |
| N72          |    | [142] | N85                              |    |
| N73          |    | [196] | N86                              |    |
| N74          |   | [196] | N87                              |    |
| N75          |  | [196] | N88                              |  |
| N76          |  | [197] | N89                              |  |
| BIPNO<br>N77 |  | [199] | N90                              |  |

# Νιτροξειδικές Ρίζες

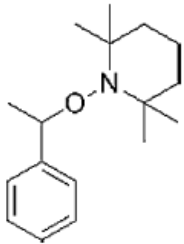
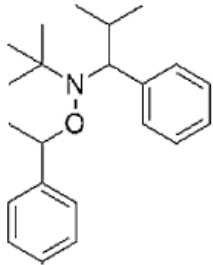
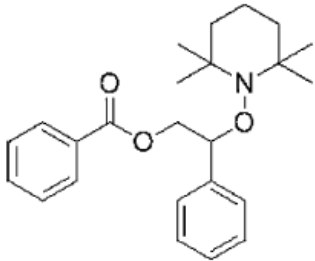
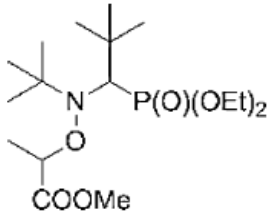
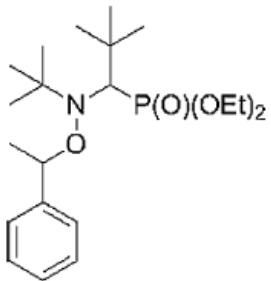
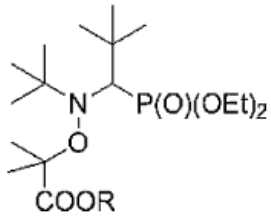
| Entry                         | Structure                                                                         | Ref.  | Entry | Structure                                                                           |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| N78a (R = Me)<br>N78b (R = H) |  | [201] | N91   |  |
| N79                           |  | [200] | N92   |  |
| N80                           |  | [202] |       |                                                                                     |

# Νιτροξειδικές Ρίζες

|                                            |     |                                                                                      |       |      |                                                                                       |
|--------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| SG1                                        | N93 |    | [210] | N100 |    |
| N94                                        |     |    | [213] | N101 |    |
| N95                                        |     |    | [214] | N102 |    |
| N96                                        |     |    | [215] | N103 |    |
| N97a (R = Et)N97b (R = iPr)N97c (R = cHex) |     |    | [30]  | N104 |    |
| N98                                        |     |  | [30]  | N105 |  |
| N99                                        |     |  | [38]  | N106 |  |

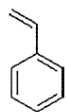
# Πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι απαρχητές στον NMP

Structures of typical alkoxyamines employed in NMP.

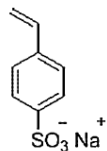
| Entry | Structure                                                                           | Ref.      | Entry                                            | Structure                                                                             | Ref.  |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A1    |    |           | A4                                               |    |       |
| A2    |   |           | A5<br>MONAMS                                     |    | [235] |
| A3    |  | [235,236] | A6a (R = H)<br>BlocBuilder<br>MA<br>A6b (R = Na) |  | [235] |

# Στυρενικά Μονομερή

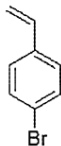
Styrene and derivatives



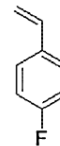
Styrene (S)



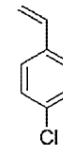
Sodium 4-styrene sulfonate (SS)



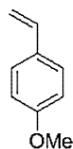
4-Bromostyrene



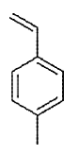
4-Fluorostyrene



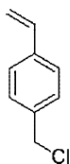
4-Chlorostyrene (CMS)



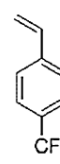
4-Methoxystyrene



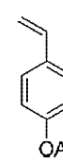
4-Methylstyrene



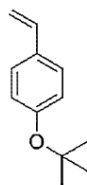
4-Chloromethylstyrene



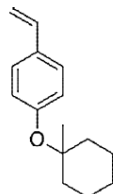
4-(Trifluoromethyl)styrene



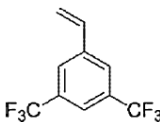
4-Acetoxystyrene



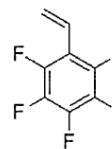
4-tert-Butoxystyrene



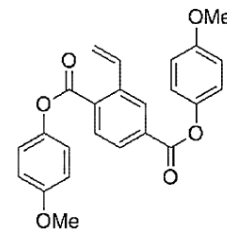
4-(1-Methylcyclohexyloxy)styrene



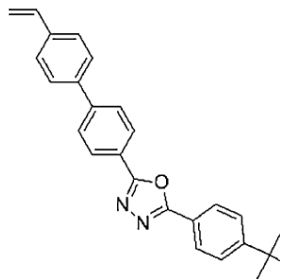
3,5-Bis(trifluoromethyl)styrene



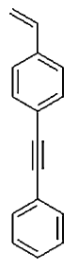
Pentafluorostyrene



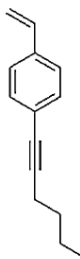
2,5-Bis[(4-methoxyphenyl)oxycarbonyl]styrene



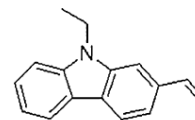
4-tert-Butyl-4'-(4-vinylstyryl)-trans-stilbene



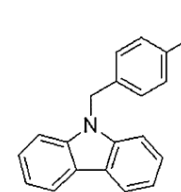
4-(Phenylethynyl)styrene



4-(1-Hexynyl)styrene

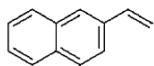


N-Ethyl-2-vinylcarbazole

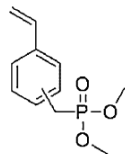


9-(4-Vinylbenzyl)-9H-carbazole

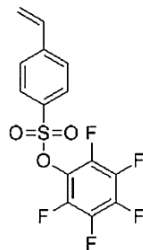
# Στυρενικά Μονομερή και Πυριδίνες



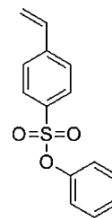
2-Vinylnaphthalene



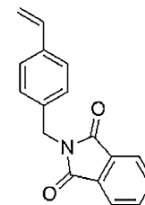
Dimethylvinylbenzylphosphonate



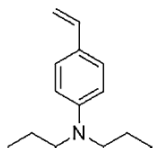
Pentafluorophenyl  
4-vinylbenzene sulfonate



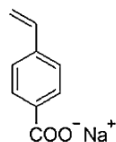
Phenyl 4-vinylbenzene  
sulfonate



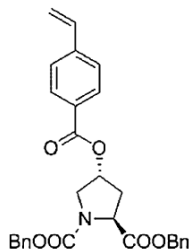
*N*-(*p*-  
vinylbenzyl)phthalimide



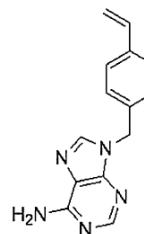
Dipropyl(4-vinylphenyl)amine



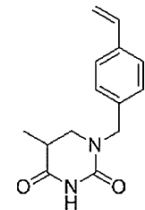
Sodium 4-styrene  
carboxylate



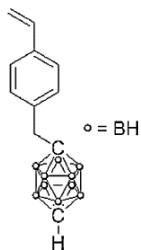
BnOOC-N-CH(COOBn)-C(=O)-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH=CH<sub>2</sub>  
(2*S*,4*R*)-dibenzyl 4-(4-  
vinylbenzoyloxy)pyrrolidine-1,2-  
dicarboxylate



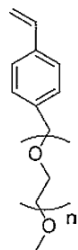
9-Vinylbenzyladenine



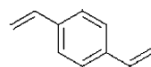
1-Vinylbenzyl thymine



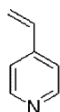
*p*-Carborane styrene



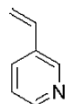
Styrene-terminated  
poly(ethylene glycol)  
methyl ether



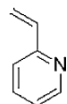
1,4-Divinylbenzene (DVB)



4-Vinylpyridine (4VP)



3-Vinylpyridine (3VP)

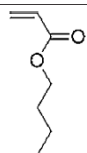


2-Vinylpyridine (2VP)

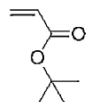
Vinylpyridines

Acrylic esters

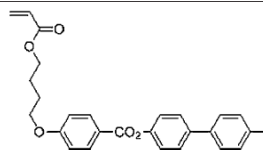
# Ακρυλικά Μονομερή



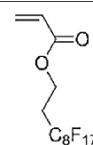
*n*-Butyl acrylate (nBA)



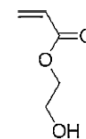
*tert*-Butyl acrylate (tBA)



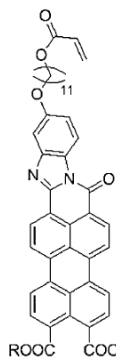
4'-Ethylbiphenyl-4-(4-propenyloxybutyloxy)benzoate



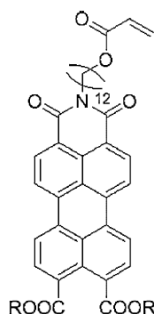
1,1,2,2-Tetrahydroperfluorodecyl acrylate



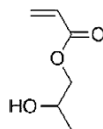
2-Hydroxyethyl acrylate (HMA)



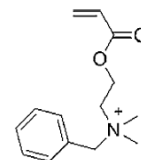
Bis(2-ethylhexyl)-perylene-3,4-(4-undecyloxyacrylic acid-1,2-benzimidazole)-9,10-dicarboxylate



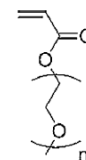
*N*-(dodecylacrylic acid)-bis(2-ethylhexyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxyl-monoimide



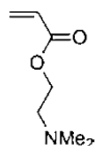
2-Hydroxypropyl acrylate (2HPA)



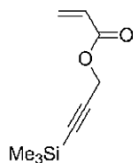
2-(Acryloyloxy)ethylbenzyl-dimethylammonium chloride



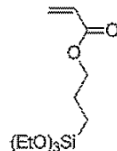
Poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate (MePEGA)



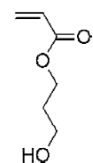
2-(Dimethylamino)ethyl acrylate



Trimethylsilylpropargyl acrylate



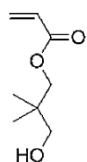
Acryloylpropyl triethoxysilane (APTES)



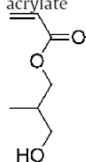
3-Hydroxypropyl acrylate (3HPA)



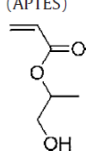
4-hydroxybutyl acrylate (4HBA)



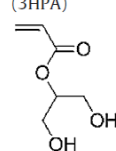
Neopentyl glycol acrylate (NPGA)



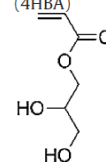
2-Methyl-3-hydroxypropyl acrylate (2Me3HPA)



1-Methyl-2-hydroxyethyl acrylate (1Me2HEA)

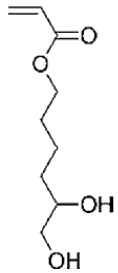


1,3-Dihydroxypropyl-2-acrylate (DHPA)

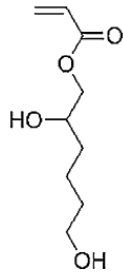


Glycerol acrylate (GA)

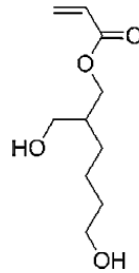
# Ακρυλικά και διάφορα άλλα μονομερή



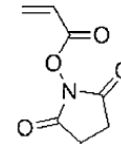
5,6-Dihydroxyhexyl acrylate  
(5,6DHHA)



2,6-Dihydroxyhexyl  
acrylate (2,6DHHA)



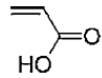
6-Hydroxy-2-  
(hydroxymethyl)hexyl  
acrylate  
Acrylonitrile and acrylic acid



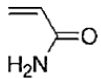
N-Acryloxysuccinimide  
(NAS)



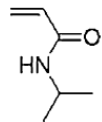
Acrylonitrile (AN)



Acrylic acid (AA)

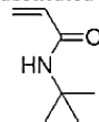


Acrylamide (AAM)

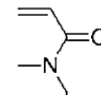


N-isopropylacrylamide  
(NIPAAm)

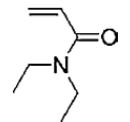
Acrylamide, N-substituted and N,N-disubstituted (meth)acrylamides



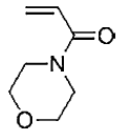
tert-butylacrylamide (tBAAm)



N,N-dimethylacrylamide  
(DMAAm)



N,N-diethylacrylamide  
(DEAAm)



N-acryloylmorpholine

# Διάφορα Μονομερή

## Dienes



Butadiene



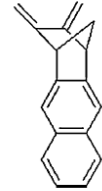
Isoprene (IP)



2,3-Dimethylenebicyclo  
[2.2.1]-heptane

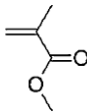


2,3-Bis-exomethylene-1,4-  
methano-1,2,3,4-  
tetrahydroanthracene



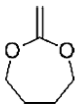
2,3-Dimethylene-7-  
oxabicyclo  
[2.2.1]heptane

## Methacrylic esters

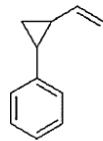


Methyl methacrylate (MMA)

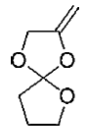
## Cyclic ketene acetals



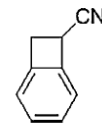
2-Methylene-1,3-dioxepane



1-Phenyl-2-  
vinylcyclopropane

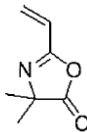


2-Methylene-1,4,6-trioxaspiro  
[4,4]nonane

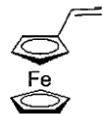


1-Cyano-o-  
quinodimethane

## Miscellaneous



2-Vinyl-4,4-dimethyl-5-  
oxazolone



Vinylferrocene

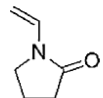


Vinyl chloride (VC)

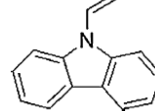
## Less activated monomers



Vinyl acetate (VAc)

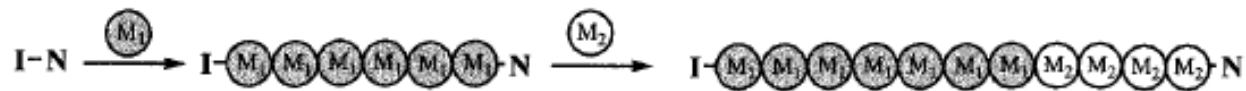


N-vinylpyrrolidone  
(NVP)

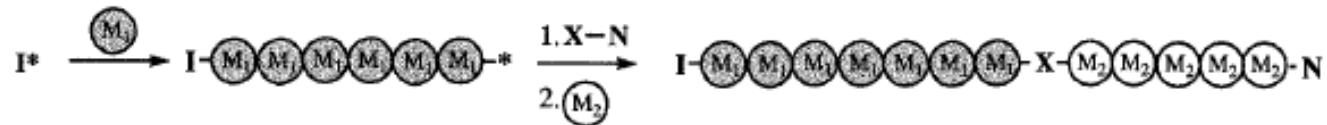


N-vinylcarbazole (NVC)

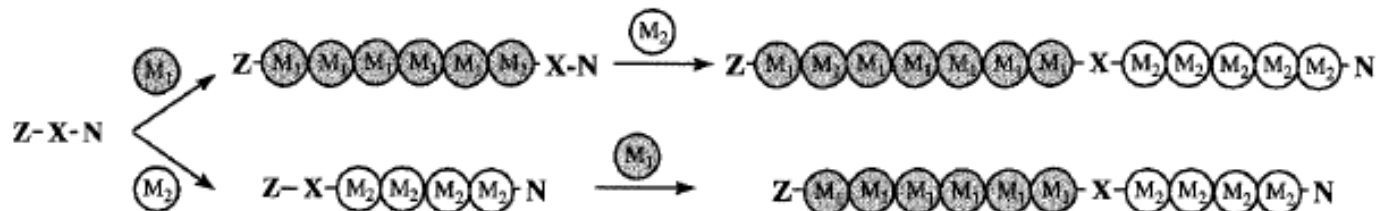
# Δυσταδικά Συμπολυμερή



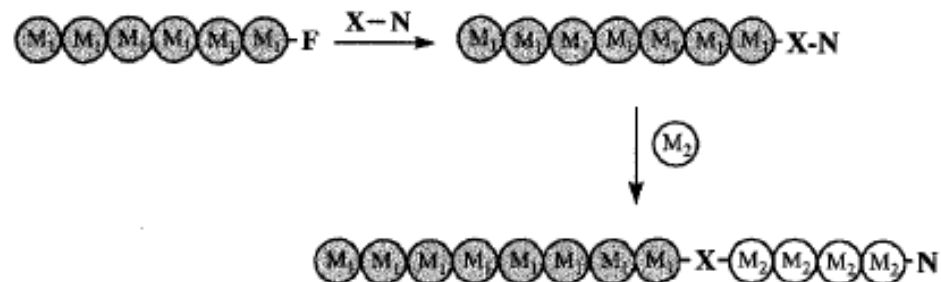
Reaction 2



Reaction 3



Reaction 4

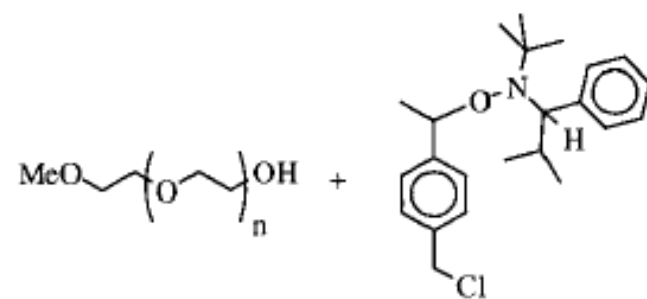


# Δυσυσταδικά Συμπολυμερή

1. Διαδοχική προσθήκη μονομερών.
2. Πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς με άλλο είδος πολυμερισμού, αντίδραση με μια δραστική αλκοξυαμίνη και NMRP του δεύτερου μονομερούς.
3. Διδραστικός απαρχητής ικανός να εκκινήσει NMRP και ένα δεύτερο είδος πολυμερισμού.
4. Ακροδραστικό πολυμερές μπορεί να λειτουργήσει ως μακροαπαρχητής για NMRP του δεύτερου μονομερούς.

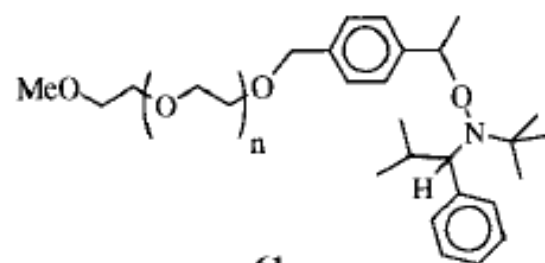
# Συνδυασμός Πολυμερισμών

- Επειδή κάτω από τους 80 °C ο δεσμός C-ON είναι σταθερός, μπορούν να λάβουν χώρα ATRP, RAFT ή FRP παρουσία αλκοξαμινών.

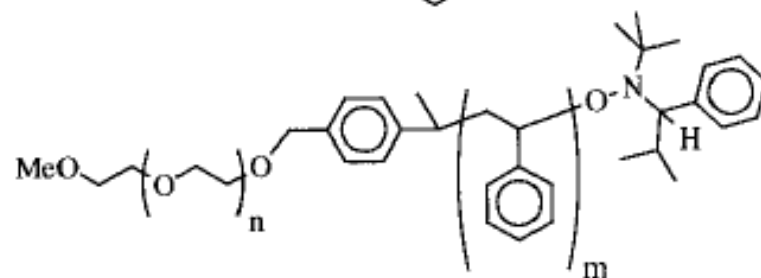
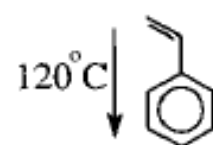


**36**

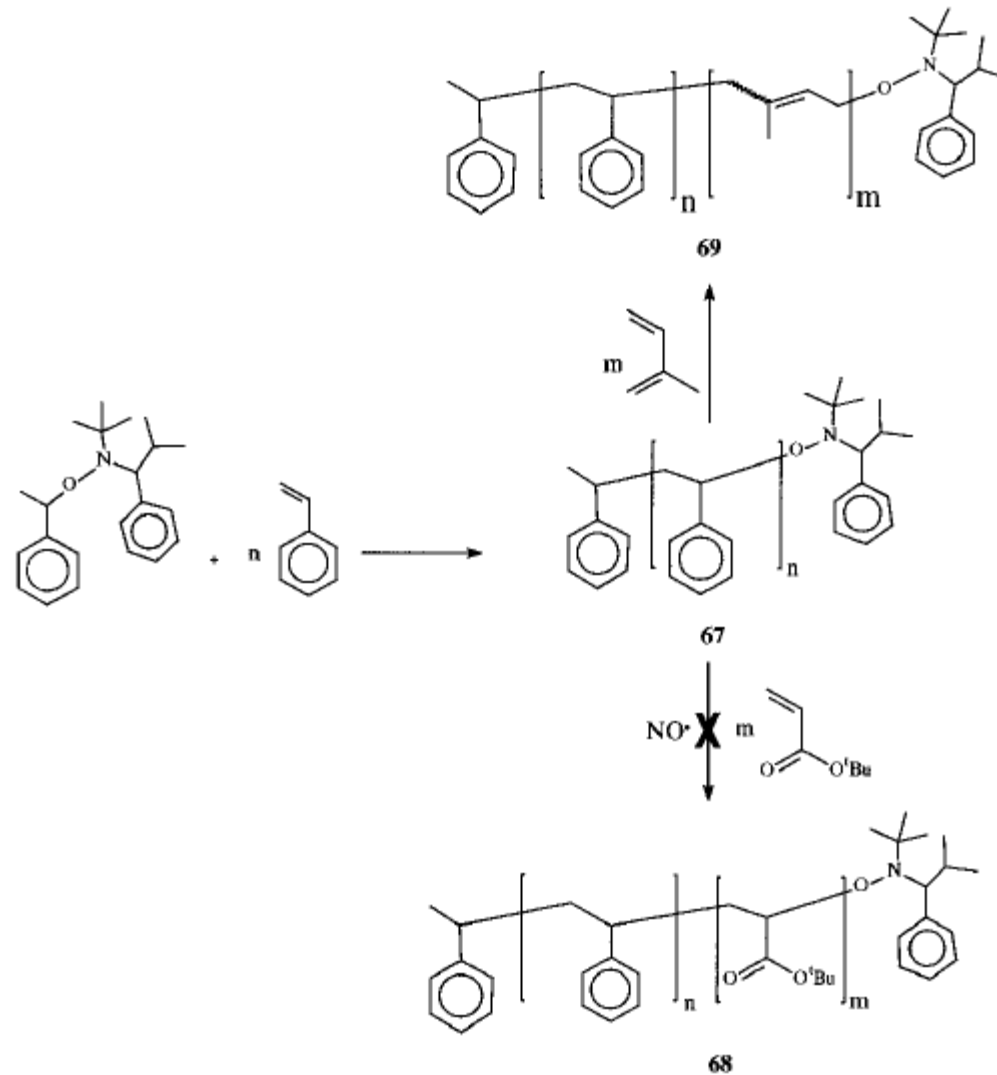
$\xrightarrow{\text{NaH}}$



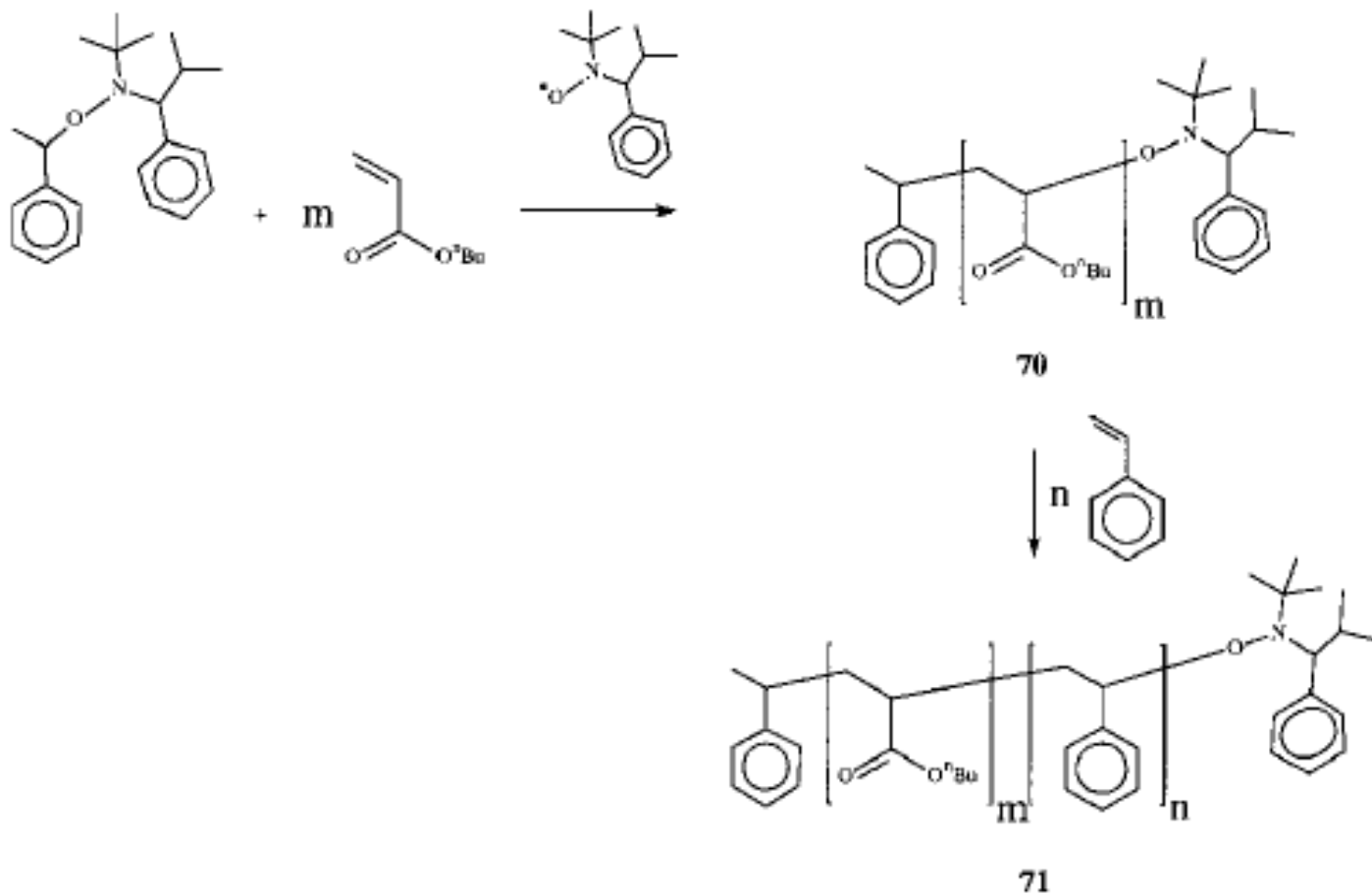
**61**



**62**



Προβλήματα κατά τον πολυμερισμό του  $n$ -BA, ως δεύτερη συστάδα για σχηματισμό PS- $b$ -P $n$ BA.

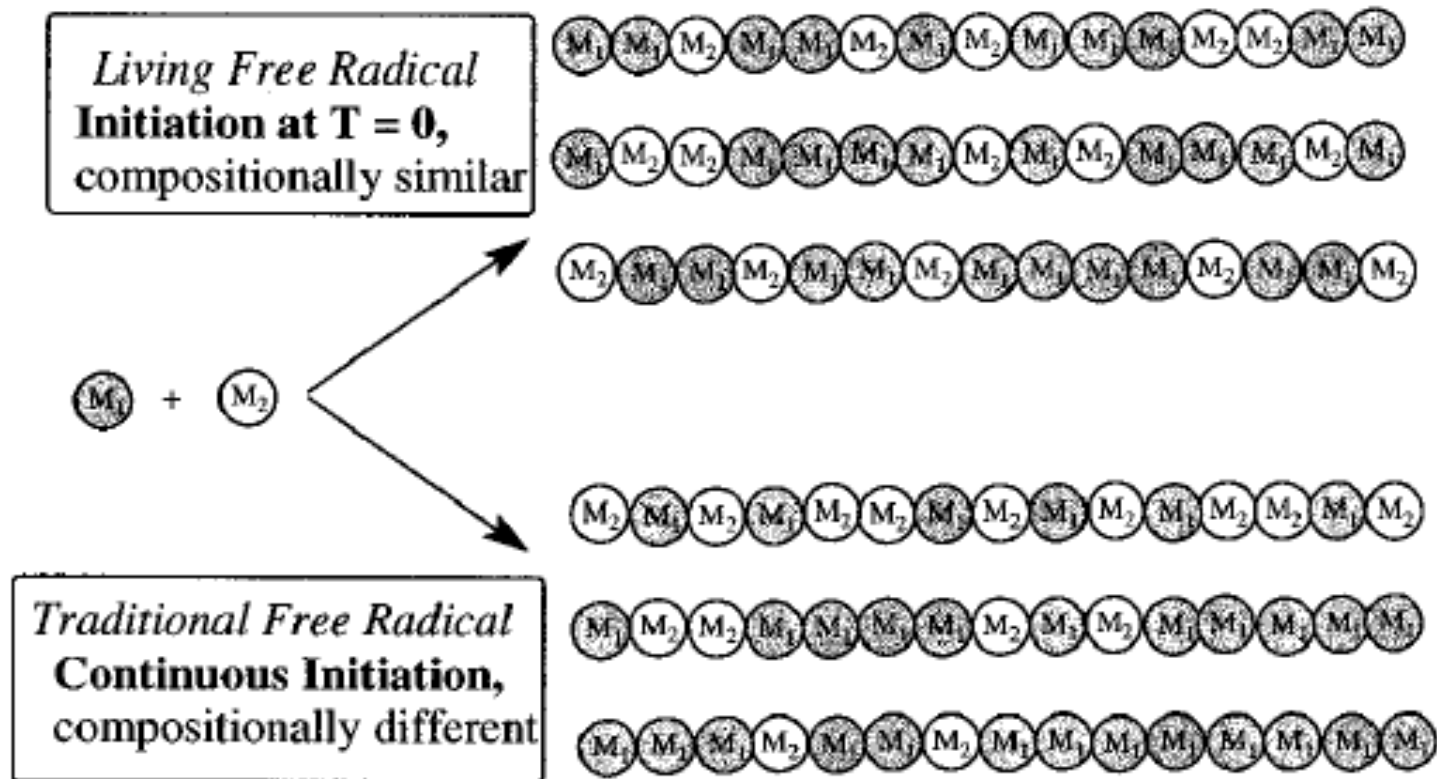


Όταν πολυμερίζεται πρώτα το *n*-BA και μετά το St δεν παρουσιάζεται πρόβλημα.

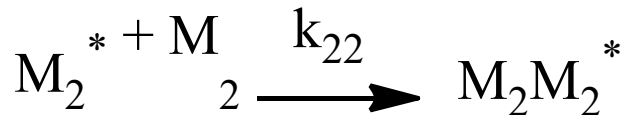
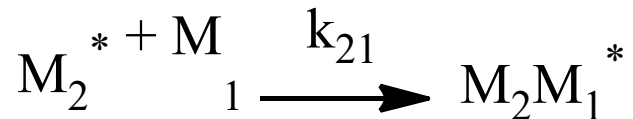
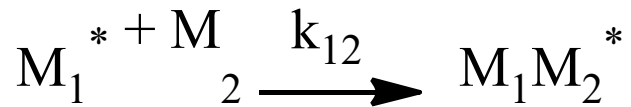
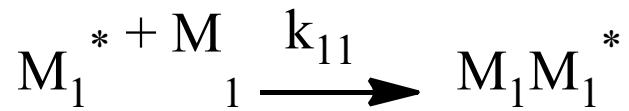
# Τυχαία Συμπολυμερή

- Οι λόγοι δραστικότητας είναι διαφορετικοί από ότι στον ανιοντικό και κατιοντικό πολυμερισμό όπου συνήθως είναι πολύ μεγάλοι και δεν σχηματίζονται έτσι τυχαία συμπολυμερή αλλά στην πραγματικότητα δισυσταδικά συμπολυμερή.
- Παρόμοιοι λόγοι δραστικότητας με FRP.
- Το παράδοξο είναι ότι ενώ δεν υπάρχει έλεγχος στον πολυμερισμό των μεθακρυλικών ομοπολυμερών ακόμα και με τους απαρχητές δεύτερης γενεάς, πολύ καλά τυχαία συμπολυμερή λαμβάνονται με μεθακρυλικά.
- Παραμένει πρόκληση η σύνθεση καλά καθορισμένων μεθακρυλικών ομοπολυμερών.

**Παρόμοιοι λόγοι δραστηρότητας με FRP, αλλά  
τυχαία συμπολυμερή με διαφορετική σύσταση.**



# ΛΟΓΟΙ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

Σχετική δραστηκότητα της ρίζας  $M_1^*$  για το  $M_1$  σε σχέση με το  $M_2$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Σχετική δραστηκότητα της ρίζας  $M_2^*$  για το  $M_2$  σε σχέση με το  $M_1$

# ΛΟΓΟΙ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Ταχύτητες κατανάλωσης μονομερών

$$\begin{aligned}-\frac{d[M_1]}{dt} &= k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \\ -\frac{d[M_2]}{dt} &= k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]\end{aligned}$$

$$r_1 = r_2 \gg 1$$

Μίγμα δύο ομοπολυμερών

$$r_1 = r_2 > 1$$

Διυσταδικό συμπολυμερές

$$r_1 = r_2 \sim 1$$

Τυχαίο συμπολυμερές που η σύσταση του εξαρτάται από τη σύσταση του αρχικού μίγματος

$$r_1 = r_2 \sim 0$$

Τέλειο εναλλασσόμενο συμπολυμερές, ο πολυμερισμός σταματά μόλις καταναλωθεί το ένα από τα δύο μονομερή

$$r_1 \gg 1 \gg r_2$$

Βαθμωτό συμπολυμερές

$$f_a = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad F_a = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

# Nitroxide Mediated Polymerization

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{3k_p}{2} \left( \frac{k_d[R-Y]_0}{3k_t k_c} \right)^{1/3} t^{2/3}$$

$$PDI_0 = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{8}{3}(k_d t)^{-1}$$

and

$$PDI_\infty = 1 + \frac{[R-Y]_0}{[M]_0} + \left( \frac{\pi k_p^3 [R-Y]_0}{k_d k_c k_t} \right)^{1/2}$$

$$PDI = 1 + \frac{1}{DP_n} + \frac{[M]_0^2}{DP_n^2 [R-Y]_0^2} \left( \frac{\pi k_p^3 [R-Y]_0}{k_d k_c k_t} \right)^{1/2} \text{erf}(z)$$

where  $\text{erf}(z)$  is the error function

$$\text{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt$$