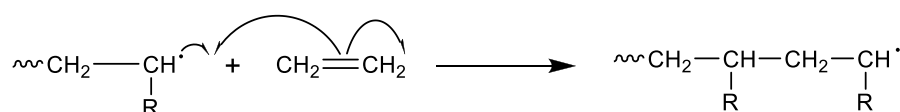


## VERIŽNA POLIMERIZACIJA

**Verižna polimerizacija** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri (M), ki imajo nenasičene dvojne ali trojne vezi. Reaktivne skupine monomerov so nenasičene dvojne ali trojne vezi.

Pri verižni polimerizaciji **aktivno mesto na koncu verige** reagira z nenasičeno molekulo monomera tako, da se po reakciji aktivno mesto na koncu verige obnovi. Če je aktivno mesto prosti radikal, je to verižna polimerizacija s prostimi radikali. Primer polimerizacije vinilnega monomera  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ :



Aktivna mesta so lahko:

- **prosti radikal** (nevezani elektron) pri polimerizaciji s prostimi radikali,
- **karboanion** pri anionski polimerizaciji,
- **karbokation** pri kationski polimerizaciji,
- **koordinativna vez** s kovinami prehoda pri koordinativnih polimerizacijah.

Glede na vrsto aktivnega mesta poznamo:

- verižno polimerizacijo s **prostimi radikali**,
- **anionsko** verižno polimerizacijo,
- **kationsko** verižno polimerizacijo,
- **koordinativno** polimerizacijo.

Pri nastanku in rasti polimernih verig z verižno polimerizacijo poteka več reakcij:

- **inicijacija ali začetek**: nastanek aktivnega mesta na molekuli monomera,
- **propagacija ali rast verige**: z adicijo monomernih enot na aktivno mesto polimerna veriga raste,
- **terminacija ali zaključek**: rast verige se zaključi, aktivnega mesta ni več,
- **reakcije prenosa**: aktivno mesto se premakne s polimerne verige (s tem se zaključi rast te verige) na drugo molekulo, ki je lahko monomer, topilo, polimerna molekula, iniciator,...

Pri verižni polimerizaciji potekajo vse reakcije, inicijacija, propagacija, terminacija in reakcije prenosa, **istočasno**.

Ves čas polimerizacije so v reakcijski zmesi molekule monomera, polimera z visoko molekulsko maso in rastoče polimerne verige – verige z aktivnim centrom.

Rast verige (propagacija) poteka s hitro adicijo monomera na aktivni center.

Koncentracija monomera v reakcijski zmesi pada ves čas polimerizacije enakomerno. Monomer je v reakcijski zmesi prisoten do konca polimerizacije.

Molekulska masa se med polimerizacijo bistveno ne spreminja – polimer z visoko molekulsko maso je prisoten že pri nizki konverziji.

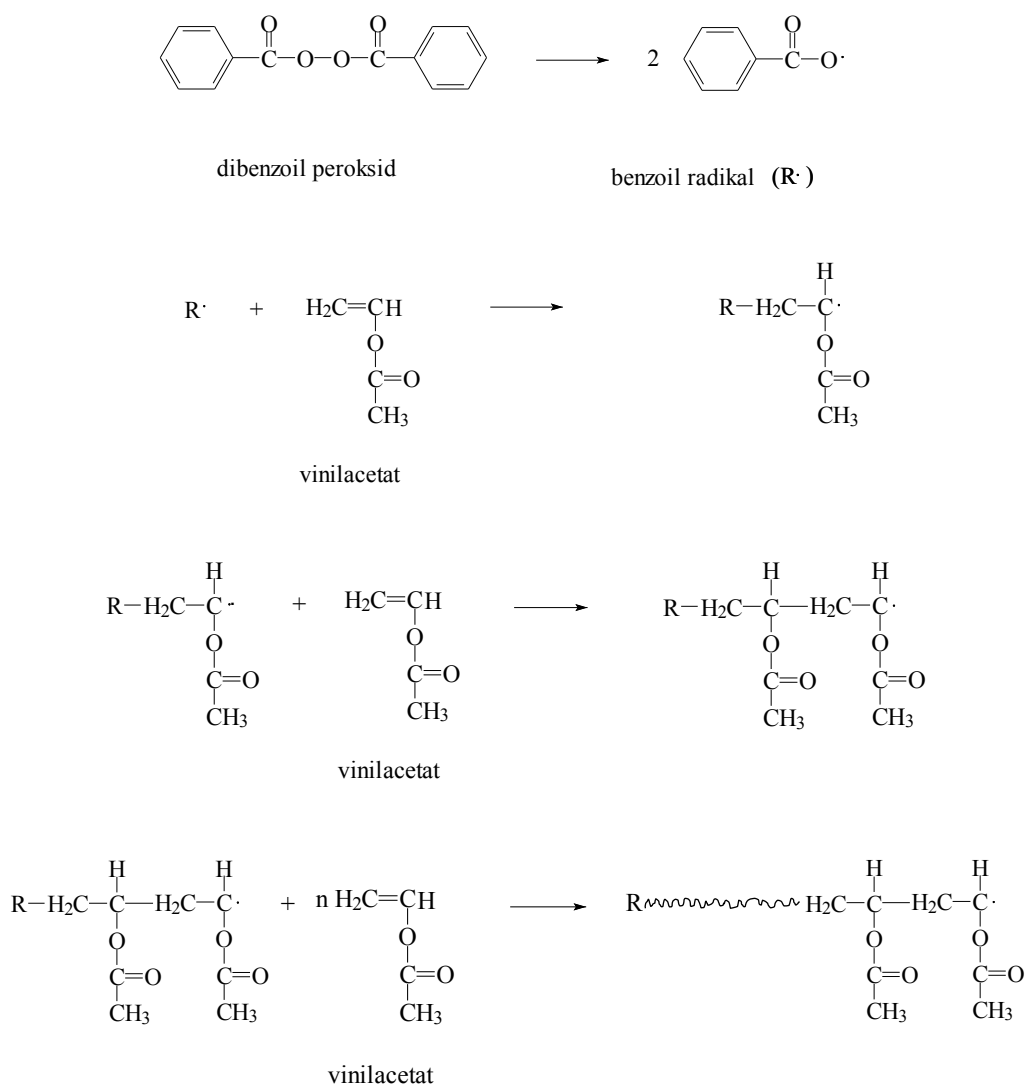
Molekulska masa verižnih polimerov je navadno med 20000 in nekaj milijonov.

## VERIŽNA POLIMERIZACIJA S PROSTIMI RADIKALI

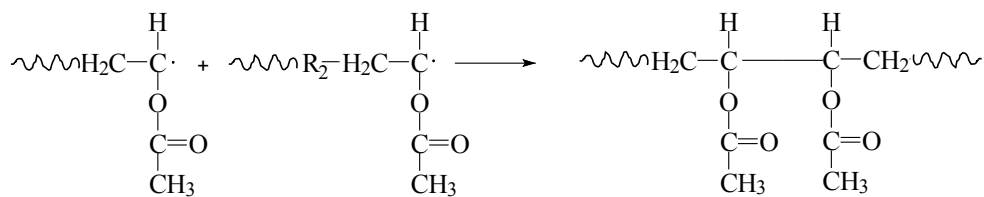
Delež polimerov, sintetiziranih z verižno radikalno polimerizacijo, je glede na celotno proizvodnjo polimerov približno 50 %.

Po tem reakcijskem mehanizmu polimerizira večina vinilnih, akrilatnih in dienskih monomerov (spojine z nenasičenimi dvojnimi vezmi): etilen, stiren, substituirani stireni, akrilati in metakrilati, akrilonitril, vinilklorid, vinilacetat, akrilna in metakrilna kislina, tetrafluoroetilen,....

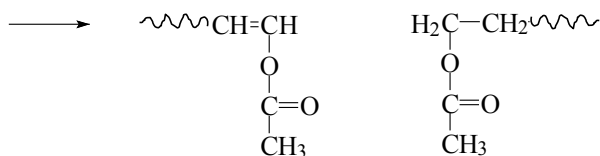
Pri verižni polimerizaciji s prostimi radikali potekajo iniciacija, propagacija, terminacija in reakcije prenosa istočasno. Aktivno mesto, ki sodeluje v teh reakcijah je prosti radikal. Vir prostih radikalov so spojine, ki jim rečemo iniciatorji. Iniciatorji pod vplivom toplote, svetlobe ali redoks reakcij razpadejo na radikale. To reakcijo imenujemo disociacija iniciatorja.



Slika: Verižna radikalna polimerizacija vinilacetata z dibenzoil peroksidom (iniciator)



sklopitev



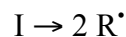
disproporcionacija

Slika: Verižna radikalska polimerizacija vinilacetata z dibenzoil peroksidom (iniciator) - nadaljevanje slike

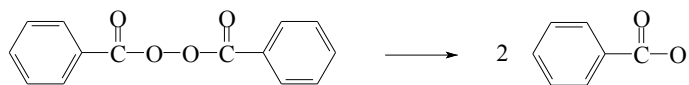
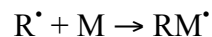
## Iniciacija

Reakcija iniciacije je reakcija, v kateri primarni radikal ( $\text{R}^\cdot$ ), ki izvira iz iniciatorja (I), napade in zreagira z molekulo monomera (M). Proces iniciacije vključuje dve reakciji:

- razpad iniciatorja na primarne radikale (disociacija iniciatorja):

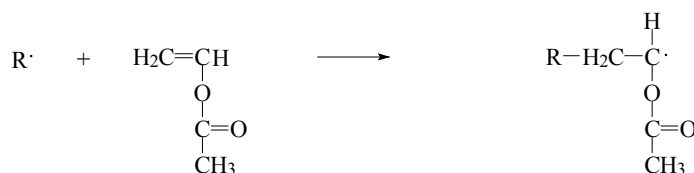


- reakcijo iniciacije:



dibenzoil peroksid

benzoil radikal ( $\text{R}^\cdot$ )



vinilacetat

Slika: Disociacija iniciatorja (dibenzoil peroksid) in iniciacija monomera (vinil acetat)

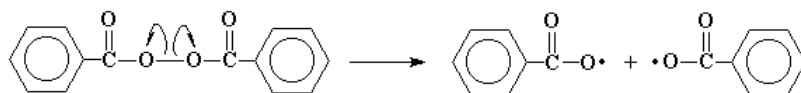
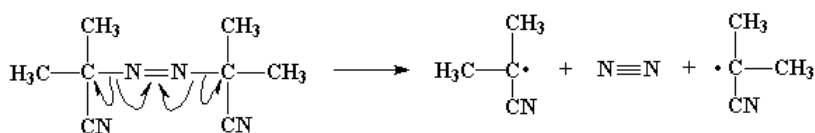
Primarni radikali navadno nastanejo pri razpadu iniciatorja pod vplivom povišane temperature, UV svetlobe ali z redoks iniciatorji.

Hitrost disociacije iniciatorja je veliko manjša od hitrosti adicije monomera na primarni radikal (iniciacija), **zato je hitrost iniciacije pogojena in kontrolirana s hitrostjo razpada iniciatorja na primarne radikale.**

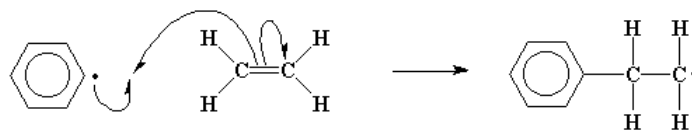
Učinkovitost iniciatorja  $f$  je definirana kot verjetnost, da bo primarni radikal reagiral z molekulo monomera.

Vrste iniciatorjev in iniciacij:

- Iniciatorji, ki razpadejo pri povišani temperaturi so spojine z značilnimi  $-O-O-$ ,  $-S-S-$ ,  $=N-O-$  ali  $-N=N-$  vezmi.



Slika: Disociacija iniciatorjev, ki razpadejo pri povišani temperaturi: 2,2'-azo-bis-izobutironitril (zgoraj) in dibenzoil peroksid (spodaj)



Slika: Iniciacija etena (etilena) z radikalom dibenzoil peroksida

- Redoks iniciatorji: Primarni radikali nastajajo pri oksidacijsko-redukcijskih reakcijah. Reakcija poteka pri nekoliko nižjih temperaturah.

Primeri:

- $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + HO^\bullet + Fe^{3+}$
- $R-O-O-R + Fe^{2+} \rightarrow RO^- + RO^\bullet + Fe^{3+}$
- $K_2S_2O_8 + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-} + Fe^{3+} + 2K^+$



## Terminacija

Z reakcijo terminacije se zaključi rast polimerne verige. Po medsebojni reakciji rastočih polimernih radikalov (makroradikalov) se aktivna mesta uničijo.

Terminacija je zelo hitra reakcija. Zato je koncentracija polimernih radikalov ( $RM_n^{\cdot}$ ) v reakcijski zmesi nizka.

Makroradikala lahko med seboj reagirata na dva načina, tako ločimo terminacijo s kombinacijo ali sklopitvijo ter terminacijo z disproporcionacijo.

- sklopitev ali kombinacija:  $RM_n^{\cdot} + RM_p^{\cdot} \rightarrow RM_{n+p}R$

- disproporcionacija:  $RM_n^{\cdot} + RM_p^{\cdot} \rightarrow RM_n + RM_p$

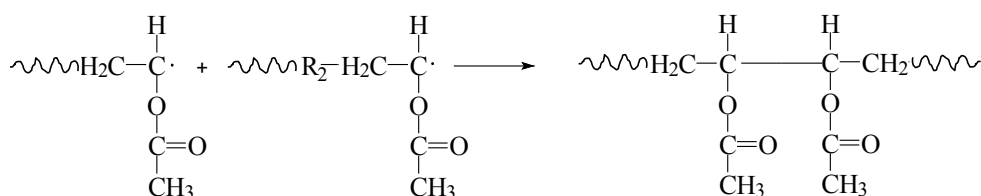
Pri kombinaciji iz dveh makroradikalov nastane ena makromolekula. Pri disproporcionaciji pa pride do prenosa vodikovega atoma iz ene verige na drugo: nastaneta dve makromolekuli, ena s končno nenasičeno vezjo. Pomeni, da ima vrsta terminacije velik vpliv na povprečno stopnjo polimerizacije ter povprečno molekulsko maso in polidisperznost polimera.

Številčna povprečna stopnja polimerizacije pri terminaciji z disproporcionacijo je enaka številčni povprečni stopnji polimerizacije polimernega radikala oz. kinetični dolžini verige.

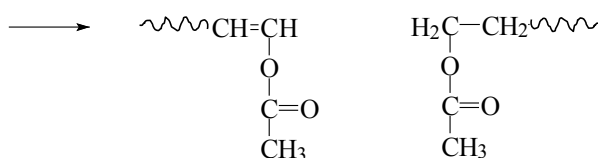
Številčna povprečna stopnja polimerizacije pri terminaciji s kombinacijo je dvakrat večja od številčne povprečne stopnje polimerizacije polimernega radikala oz. kinetične dolžine verige.

### Kinetična dolžina verige pove ( $\nu$ ), povprečno koliko monomernih enot doda radikal.

Definirana je kot celotno povprečno število monomernih enot, ki se povežejo med seboj v času, ko je radikal aktiven – od njegovega nastanka pa do njegovega uničenja. Podajamo jo z razmerjem med hitrostjo propagacije in hitrostjo terminacije.

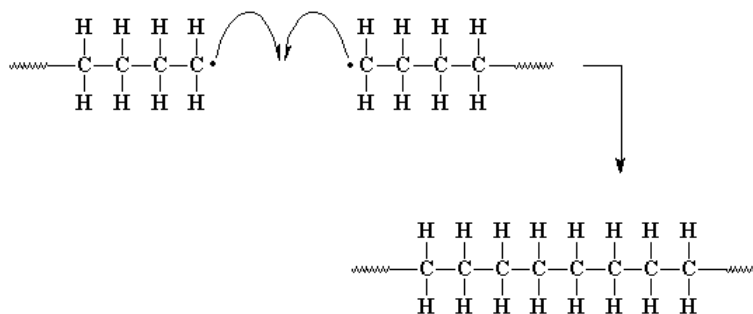


sklopitev

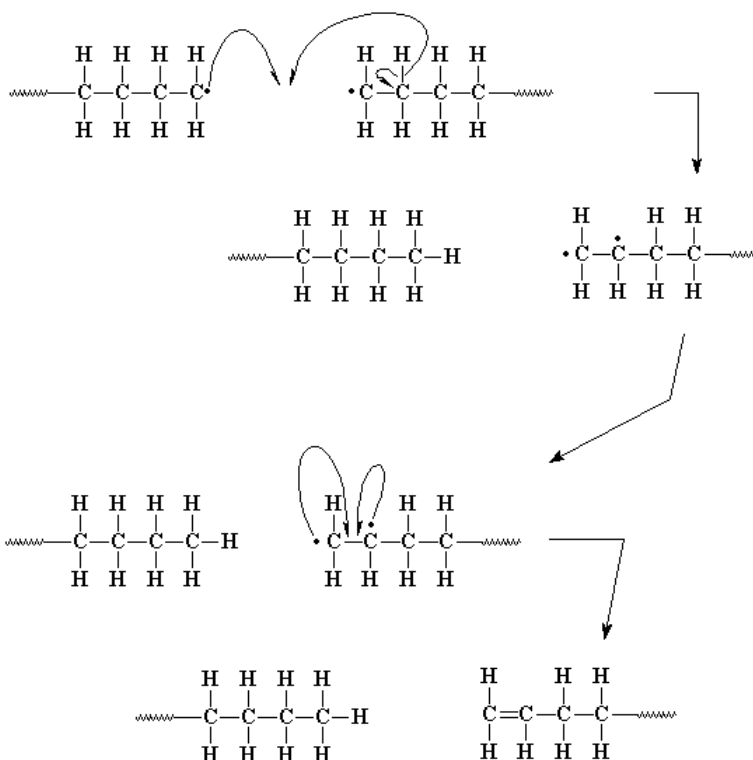


disproporcionacija

Slika: Terminacija vinilacetatnih makroradikalov



Slika: Terminacija etilenskih makroradikalov s sklopitvijo



Slika: Terminacija etilenskih makroradikalov z disproporcinacijo

### Reakcije prenosa radikala

Makroradikali oz. rastoče polimerne verige lahko reagirajo z molekulami topila (S), iniciatorja (I), monomera (M), polimera (P) ali reagenta za prenos verige (CTA) tako, da se rast verige prekine. Radikal se pri tem prenese na drugo molekulo (nastane radikal), kjer se lahko (ponovno) začne rast polimerne verige.

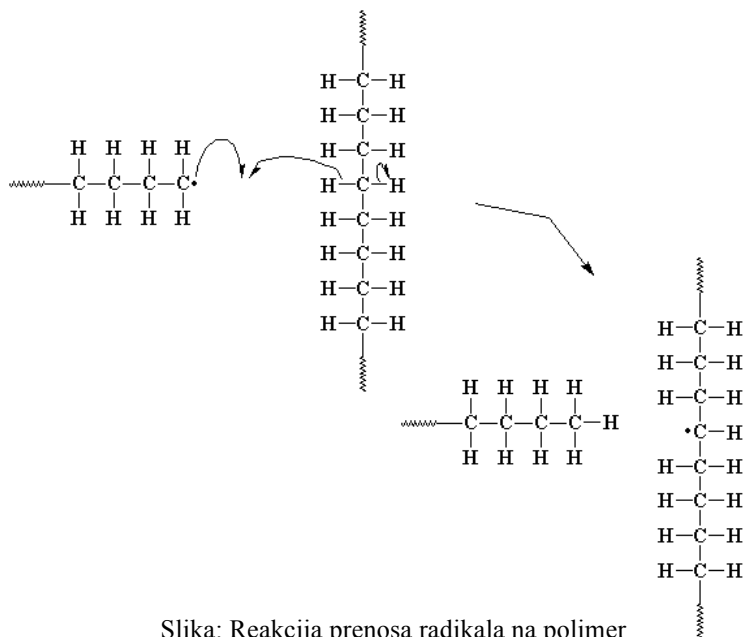
- prenos radikala na topilo:  $RM_n^\bullet + S \rightarrow RM_n + S^\bullet$
- prenos radikala na monomer:  $RM_n^\bullet + M \rightarrow RM_n + M^\bullet$
- prenos radikala na polimer:  $RM_n^\bullet + P \rightarrow RM_n + P^\bullet$



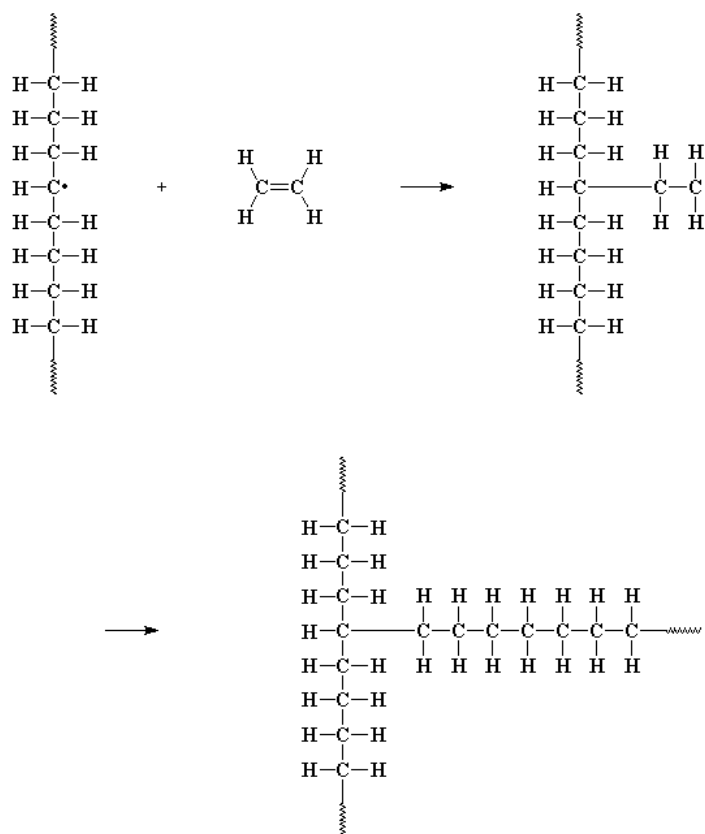
**Število vseh aktivnih radikalov se pri reakcijah prenosa ne spremeni.** Če se radikal prenese na drugo polimerno verigo, nastajajo razvejeni polimeri (glej sliko).

Reakcije prenosa vplivajo na povprečno stopnjo polimerizacije ter povprečno molekulsko maso in polidisperznost.

Če med polimerizacijo ne pride do reakcij prenosa verige je številčna povprečna stopnja polimerizacije med kinetično dolžino verige in dvakratnikom kinetične dolžine verige. Pri reakcijah prenosa pa je številčna povprečna stopnja polimerizacije manjša od kinetične dolžine verige.



Slika: Reakcija prenosa radikala na polimer



Slika: Nastanek razvejene polimerne verige zaradi reakcije prenosa radikala na polimer

## Hitrost verižne polimerizacije s prostimi radikali

Hitrost verižne polimerizacije s prostimi radikali izrazimo s hitrostjo porabe dvojnih vezi oz. monomera.

Hitrost polimerizacije je enaka hitrosti propagacije v kvazi-stacionarnem stanju, saj se v propagaciji porablja večina monomera.

V kvazi-stacionarnem stanju je koncentracija makroradikalov konstantna, kar pomeni, da se število makroradikalov ne spreminja. Kolikor jih novih nastane z disociacijo iniciatorja, toliko jih tudi izgine s terminacijo.

Hitrost polimerizacije ( $R_p$ ) je odvisna:

- od koncentracije iniciatorja  $[I]$ ,
- od koncentracije monomera  $[M]$ ,
- od reakcijskih konstant propagacije ( $k_p$ ), terminacije ( $k_t$ ) in disociacije iniciatorja ( $k_d$ ),
- od učinkovitosti iniciatorja ( $f$ ).

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} [M]$$

V enačbi sta  $[M]$  in  $[I]$  trenutni koncentraciji monomera in iniciatorja,  $R_p$  pa trenutna hitrost polimerizacije pri določeni konverziji monomera ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

kjer je  $[M]_0$  začetna koncentracija monomera.

Reakcijske konstante propagacije, terminacije in disociacije iniciatorja so odvisne od temperature. Velja Arrheniusova zveza:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$A$  je konstanta,  $E_a$  je aktivacijska energija (J/mol),  $R$  je plinska konstanta (J/(mol K)),  $T$  je temperatura (K).

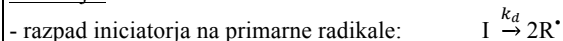
Prisotnost nekaterih spojin (že v majhnih koncentracijah) v reakcijski mešanici zaustavi ali zakasni reakcijo polimerizacije. Te spojine, ki jih imenujemo inhibitorji, zelo hitro reagirajo s primarnimi ali polimernimi radikali, pri čemer nastajajo neaktivne spojine ali neaktivni radikali.



Če je  $Z^\bullet$  neaktiven radikal ali spojina se reakcija zaustavi. Če je  $Z^\bullet$  manj reaktiven od  $R^\bullet$  oz.  $RM_n^\bullet$  se reakcija upočasni, ker reakcija med  $Z^\bullet$  in monomerom ( $Z^\bullet + M \rightarrow ZM^\bullet$ ) poteče počasi. Navadno inhibitorje pred polimerizacijo odstranimo ali pa dodamo več iniciatorja. Ko se ves inhibitor porabi v reakciji z iniciatorjem, polimerizacija poteka nemoteno.

### Izpeljava hitrost verižne polimerizacije s prostimi radikali

#### Iniciacija:



$k_d$  je konstanta reakcijske hitrosti disociacije iniciatorja na primarne radikale. Hitrost disociacije iniciatorja zapišemo:

$$R_d = k_d[I] \quad (1)$$

Hitrost nastajanja primarnih radikalov pa zapišemo:

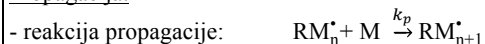
$$R_R = 2k_d[I] \quad (2)$$



$k_i$  je konstanta reakcijske hitrosti iniciacije in je bistveno večja od  $k_d$ . Ker poteka reakcija med prostimi radikali in monomerom bistveno hitreje, kot nastajajo prosti radikali, je hitrost iniciacije določena s hitrostjo nastanka tistih prostih radikalov, ki se učinkovito porabijo za iniciacijo. Le del primarnih radikalov (f-učinkovitost iniciatorja) sodeluje pri iniciaciji, ostali se porabijo v drugih reakcijah. Torej, hitrost iniciacije zapišemo:

$$R_i = fR_R = 2fk_d[I] \quad (3)$$

#### Propagacija:

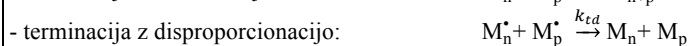


$k_p$  je konstanta reakcijske hitrosti propagacije. Hitrost propagacije zapišemo:

$$R_p = k_p[M][M^\bullet] \quad (4)$$

kjer je  $[M^\bullet]$  koncentracija aktivnih mest, ne glede na njihovo velikost.  $[M^\bullet] = \sum_i [M_i^\bullet]$

#### Terminacija:



Hitrost terminacije zapišemo s hitrostjo porabe makroradikalov:

$$R_t = k_{tk}[M^\bullet]^2 + k_{td}[M^\bullet]^2 = k_t[M^\bullet]^2 \quad (5)$$

kjer je  $k_{tk}$  konstanta reakcijske hitrosti za kombinacijo,  $k_{td}$  konstanta reakcijske hitrosti za disproporcionacijo in  $k_t$  konstanta reakcijske hitrosti za terminacijo s kombinacijo in disproporcionacijo.

Na začetku polimerizacije koncentracija makroradikalov hitro naraste. Potem pa se vzpostavi ravnotežje med koncentracijo nastalih in koncentracijo izginulih makroradikalov. Tako lahko predpostavimo, da je koncentracija makroradikalov konstantna, kar pomeni, da se število makroradikalov ne spreminja. Kolikor jih novih nastane z disociacijo iniciatorja, toliko jih tudi izgine s terminacijo. Zato lahko predpostavimo, da sta hitrosti iniciacije in disociacije v takšnem kvazistacionarnem stanju enaki:

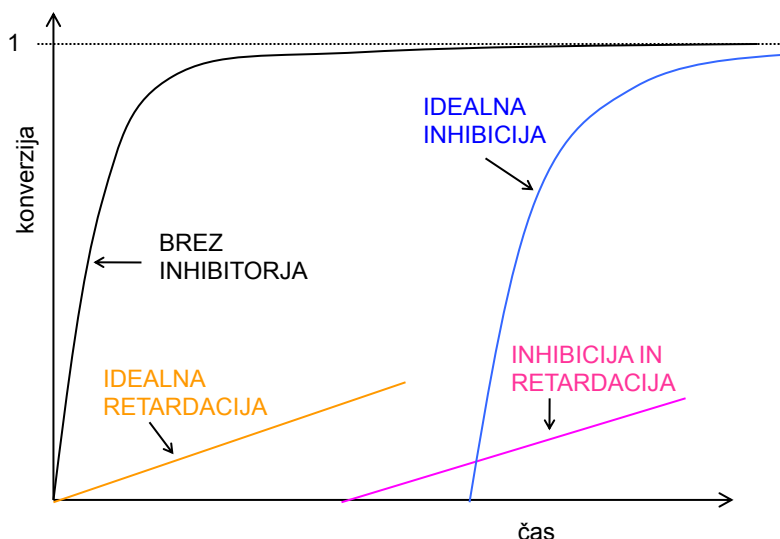
$$k_t[M^\bullet]^2 = 2fk_d[I]$$

Dobimo izraz za koncentracijo rastočih makroradikalov oz. aktivnih mest v kvazistacionarnem stanju:

$$[M^\bullet] = \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} \quad (6)$$

S kombinacijo enačb 6 in 4 dobimo splošen zapis za hitrost propagacije oz. hitrost polimerizacije, v primeru, ko v reakcijskem sistemu ni difuzijskih omejitev:

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{2fk_d[I]}{k_t}} \quad (7)$$



Slika: Vpliv inhibitorjev na konverzijo monomera oz. hitrost polimerizacije

### Samopospeševanje - gel efekt (Trommsdorfov efekt)

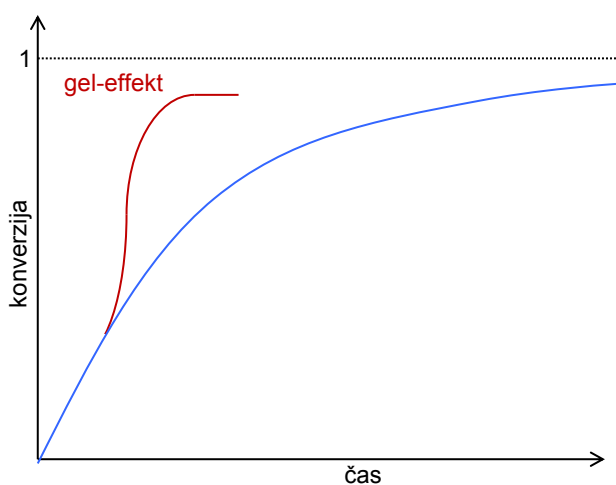
Z naraščanjem konverzije viskoznost reakcijske zmesi pri polimerizaciji v masi ali v koncentriranih raztopinah močno naraste.

Povečana viskoznost močno vpliva na hitrost terminacije. Ta se pri visokih viskoznostih upočasni zaradi ovirane gibljivosti polimernih radikalov.

Povečana viskoznost pa le malo vpliva na hitrost propagacije.

Ko se terminacija upočasni, se poveča koncentracija prostih radikalov, zato se poveča tudi hitrost propagacije. Ker je propagacija eksotermen proces, se zaradi povečanja njene hitrosti, zviša temperatura v reaktorju. Pri povišani temperaturi pa poteka propagacije še hitreje.

Povečana hitrost polimerizacijepropagacije ob zmanjšani hitrosti terminacije se odraža v skokovitem porastu povprečne stopnje polimerizacije in posledično še dodatnem porastu viskoznosti. in povprečna polimerizacijska stopnja. Posledično se viskoznost medija še poveča. **Polimerizacija je nekontrolirana in vodi do nastanka gela.**



Slika: Gel-efekt

## **Kopolimerizacija**

Pri kopolimerizaciji istočasno polimerizirata dva monomera, lahko tudi več.

Lastnosti kopolimerov se razlikujejo od lastnosti homopolimerov in so odvisne od deležev posameznih monomerov, njihove strukture in porazdelitve monomernih enot po polimerni verigi.

Kopolimeri so pretežno amorfni, ker so segmenti navadno nepravilno razporejeni po polimerni verigi.

Zaradi razlik v reaktivnosti monomerov se sestava polimera (razmerje med posameznimi monomernimi enotami) razlikuje od razmerja monomerov v začetni reakcijski zmesi. Bolj reaktiven monomer se hitreje vgrajuje v polimerno verigo, manj reaktiven pa ostaja nezreagiran.

Med kopolimerizacijo se spreminjata tako sestava kopolimera kot tudi razmerje med nezreagiranimi monomeri. To vodi do **heterogene sestave kopolimera**.

## IONSKE VERIŽNE POLIMERIZACIJE

Ločimo anionsko in kationsko verižno polimerizacijo.

**Kationska** polimerizacija poteka samo pri monomerih z **elektron-donorskimi skupinami**.

**Anionska** polimerizacija poteka samo pri monomerih z **elektron-privlačnimi skupinami**.

Polimerizacija večine monomerov lahko poteka le po anionskem ali kationskem mehanizmu.

Hitrosti ionskih polimerizacij so mnogo večje od hitrosti radikalskih polimerizacij, ker je koncentracija ionov mnogo večja od koncentracije radikalov.

**Ionski aktivni center ima ob sebi vedno protiion nasprotnega naboja.** Vrsta protiiona in njegova stopnja asociacije z aktivnim centrom vplivata na hitrost rasti verige in stereokemijo polimerne verige.

Zelo pomemben je izbor topila (ionske polimerizacije potekajo vedno v topilu) glede na polarnost in sposobnost solvatacije protiiona.

## ANIONSKA VERIŽNA POLIMERIZACIJA

Po mehanizmu anionske verižne polimerizacije polimerizirajo predvsem vinilni monomeri z elektron-privlačnimi substituenti. Pod njihovim vplivom se zniža gostota elektronskega oblaka dvojne vezi, na nesubstituiranem C atomu nastane delno pozitiven naboj ( $\delta^+$ ).

Značilnost anionske polimerizacije je, da ni zaključka rasti verige oz. terminacije. Zato to vrsto polimerizacije imenujemo tudi **živa polimerizacija**.

Monomeri, ki polimerizirajo po mehanizmu anionske verižne polimerizacije so vinilni monomeri (stiren, substituirani stireni, dieni (butadien, izopren)...) in heterociklični monomeri (etilenoksid, propilenoksid, laktoni, laktami, ...).

**Iniciator je anion.** Iniciatorji so elektron donorji oz. nukleofili: močne Lewisove baze in alkalijske kovine (nastane radikal anion), organokovinske spojine (n-butil-litij), terciarni amini.

Aktivna mesto je **karboanion**.

### Iniciacija

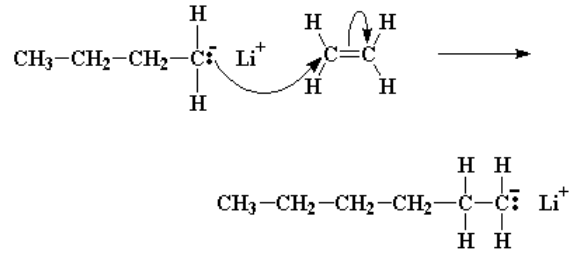
Reakcija iniciacije je reakcija, v kateri anion ( $A^-$ ) iniciatorja (I) napade in zreagira z molekulo monomera (M).

- reakcija iniciacije:  $A^- + M \rightarrow AM^-$

Najpogosteje se kot iniciator uporablja n-butil-litij ( $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Li$ ), ki je delno disociran.



Slika: Butil litij



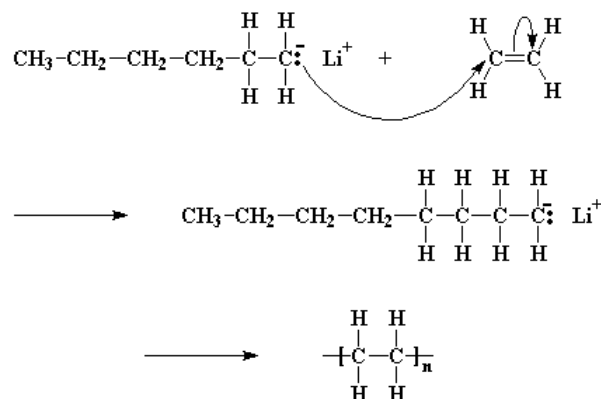
Slika: Inicijacija etena (etilena) z anionom n-butyl-litija

## Propagacija

Reakcija propagacije je rast polimerne verige z dodajanjem monomerov na aktivno mesto (anion) na koncu verige. Anion na koncu verige reagira z nenasičeno molekulo monomera tako, da se po reakciji **aktivno mesto na koncu verige obnovi**. Pri rasti ene verige se reakcija ponovi od sto do nekaj tisočkrat ( $n$  krat).

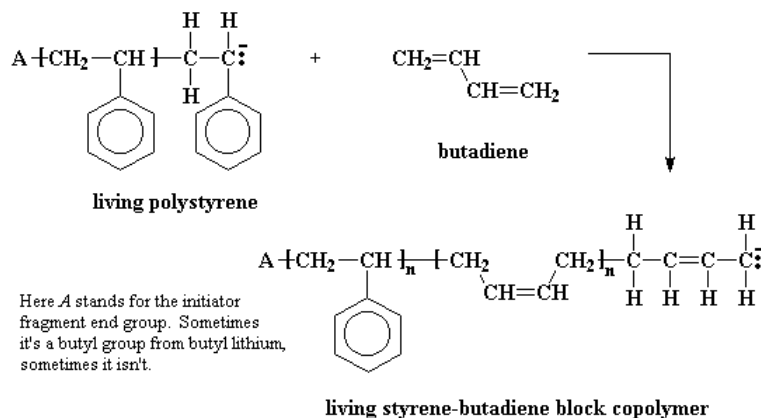
Hitrost propagacije je visoka. Terminacije ni. Propagacija se zaključi šele, ko se porabi ves monomer ali po dodatku spojina z aktivnim vodikom oz. proton donorjem.

Reakcijo propagacije zapišemo:  $AM_n^- + M \rightarrow AM_{n+1}^-$

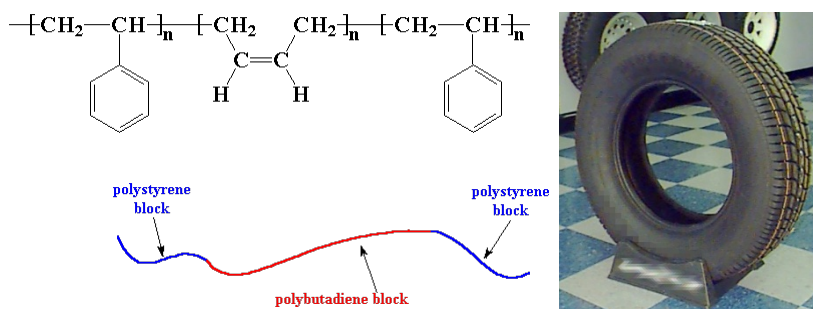


Slika: Propagacija etena (etilena) po mehanizmu anionske polimerizacije

Z anionsko verižno kopolimerizacijo sintetiziramo zvezdaste polimere in blokkopolimere. Blokkopolimere sintetiziramo z dodajanjem različnih vinilnih monomerov v več šaržah v reakcijsko zmes, kjer so vedno prisotna aktivna mesta. Primer takšnega blok-kopolimera je SBS kavčuk, ki je stiren-butadien blok-kopolimer.



Slika: Sinteza SBS kavčuka z anionsko polimerizacijo



Slika: SBS kavčuk je triblok-kopolimer

## KATIONSKA VERIŽNA POLIMERIZACIJA

Po mehanizmu kationske verižne polimerizacije polimerizirajo predvsem vinilni monomeri z elektron-donorskimi substituenti. Pod njihovim vplivom se poveča gostota elektronskega oblaka dvojne vezi, na nesubstituiranem C atomu nastane delno negativen naboj ( $\delta^-$ ).

Pri kationskih polimerizacijah terminacija poteka.

Monomeri, ki polimerizirajo po mehanizmu anionske verižne polimerizacije so izobuten, vinil etri, stiren, dioksan, ...

**Iniciator je kation.** Inicijatorji so protonske kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,...) in Lewisove kisline ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ , ...) v prisotnosti nizkih koncentracij nukleofilnih spojin ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{RCOOH}$ ).

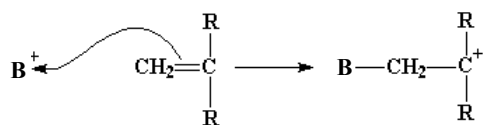
Aktivna mesto je **karbokation**.



## Iniciacija

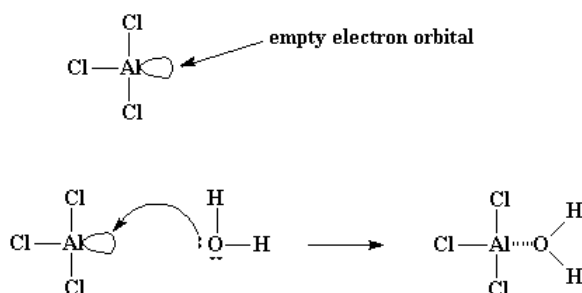
Reakcija iniciacije je reakcija, v kateri kation ( $B^+$ ) iniciatorja (I) napade in zreagira z molekulo monomera (M).

- reakcija iniciacije:  $B^+ + M \rightarrow BM^+$

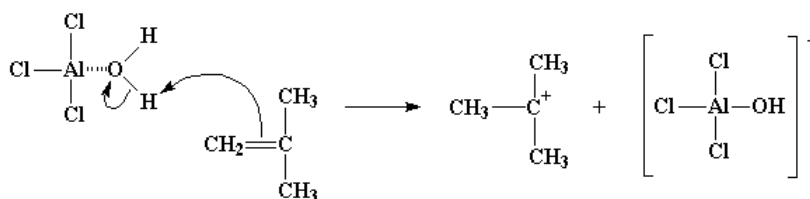


Slika: Inicijacija butena s kationom

Pogosto se kot iniciator uporablja aluminijev klorid v vodi ( $AlCl_3 + H_2O$ ).



Slika: Aluminijev klorid v vodi



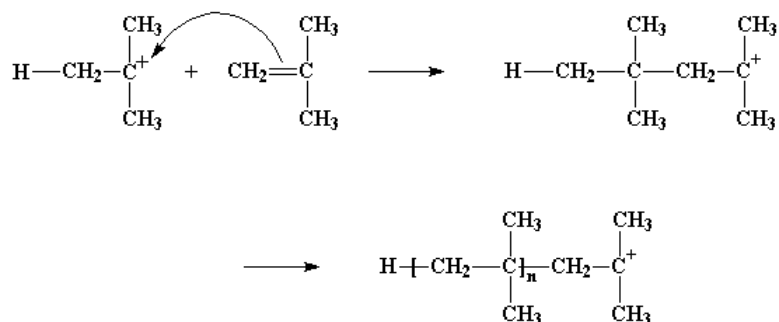
Slika: Inicijacija butena (butilena) z  $AlCl_3$  v vodi ( $B^+ = H^+$ ,  $A^- = (AlCl_3OH)^-$ )

## Propagacija

Reakcija propagacije je rast polimerne verige z dodajanjem monomerov na aktivno mesto (karbokation) na koncu verige. Kation na koncu verige reagira z nenasičeno molekulo monomera tako, da se po reakciji **aktivno mesto na koncu verige obnovi**. Pri rasti ene verige se reakcija ponovi od sto do nekaj tisočkrat (n krat).

Hitrost propagacije je visoka.

Reakcijo propagacije zapišemo:  $BM_n^+ + M \rightarrow BM_{n+1}^+$

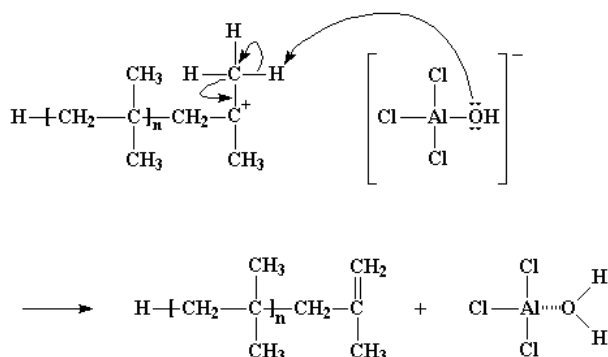


Slika: Propagacija butena po mehanizmu kationske polimerizacije

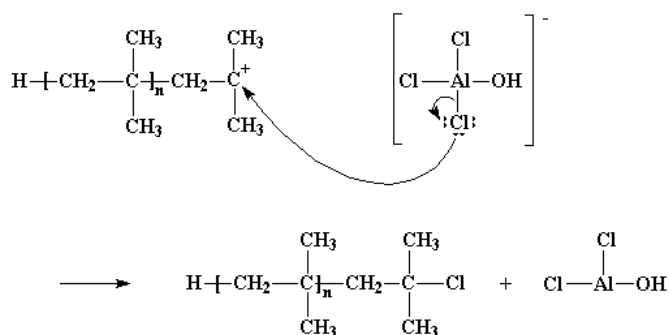
### Terminacija

Z reakcijo terminacije se zaključi rast polimerne verige. Mogoči sta dve reakciji, v katerih se aktivno mesto porabi oz. uniči: prenos vodikovega atoma na protiion (anion) in nevtralizacija z anionom. Pri prenosu vodikovega atoma na protiion se molekula iniciatorja regenerira. V obeh reakcijah sodeluje anion, ki izvira iz iniciatorja in je ves čas prisoten v reakcijski zmesi.

Glej primera na slikah, ki sledijo.



Slika: Terminacija s prenosom vodikovega atoma na protiion

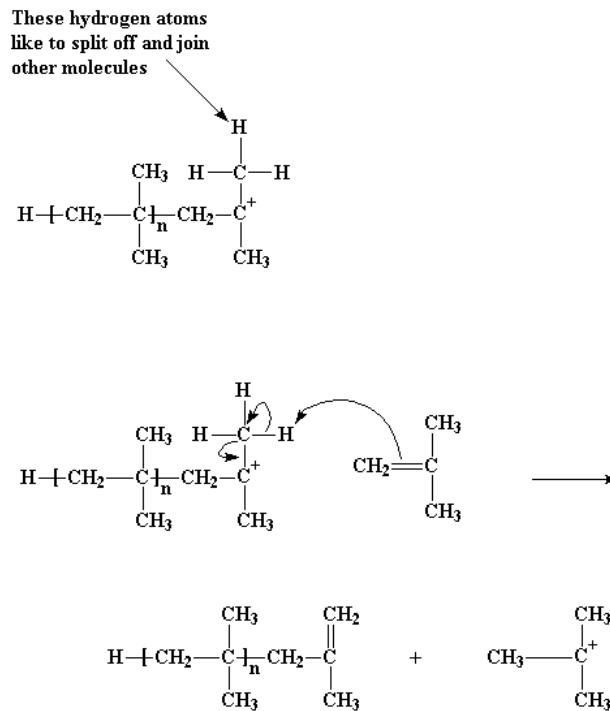


Slika: Terminacija z nevtralizacijo z anionom

## Reakcije prenosa aktivnega centra

Reakcije prenosa aktivnega mesta **so najpomembnejši proces, ki omejuje molekulsko maso polimera**. V njih se aktivno mesto prenese na drugo molekulo.

Lahko poteče prenos na topilo, monomer ali polimer. Pri prenosu na polimer nastane zelo stabilen karbokation.



Slika: Prenos aktivnega centra na monomer