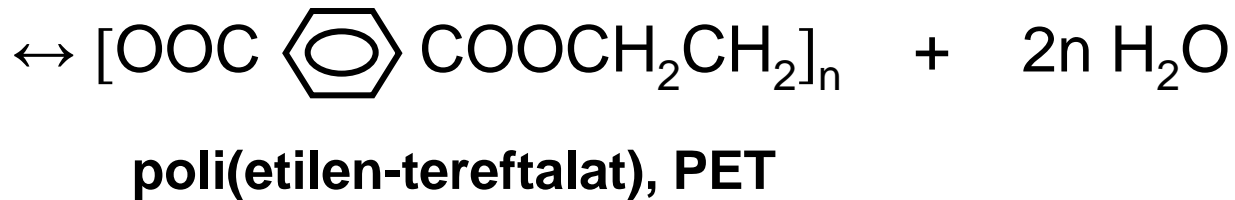
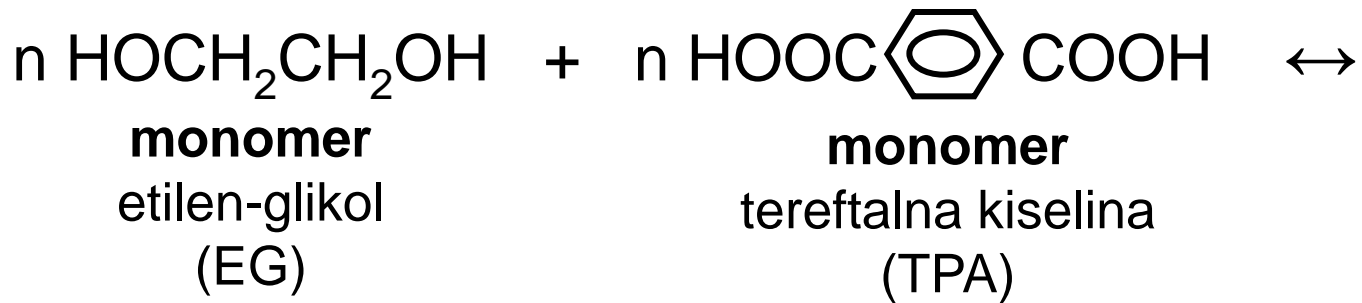


# POSTUPCI POLIMERIZACIJE

**Polimerizacija** – kemijska reakcija u kojoj niskomolekulski spojevi, **monomeri**, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama tvore **makromolekule**, tj. molekule **polimera**





**Stupanj polimerizacije, DP** – broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule

*DP – eng. degree of polymerization*

**Molekulska masa polimera,  $M_n$**  – produkt DP-a i molekulske mase ponavljane jedinice,  $M_0$

$$M_n = DP \times M_0$$

**Oligomeri** – polimeri s malim stupnjem polimerizacije,  
*- viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi*

**Polimeri** s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10000

*- otapaju se uz prethodno bubrenje i stvaraju čvrste filmove ili vlakna*

Reakcije polimerizacije dijele se s obzirom na

**1. mehanizam rasta lanca**

**2. medij polimerizacije**



# 1. Mehanizam rasta lanca:

## 1. lančane polimerizacije (radikalske)

- lančasti rast polimernog lanca.

I. **inicijacija**

II. **propagacija**

III. **terminacija**

## 2. stupnjevite polimerizacije

- stupnjeviti rast polimernog lanca,  
izdvajanje vode, amonijaka... („male” molekule)

**monomer + monomer → dimer**

**dimer + monomer → trimer**

**dimer + dimer → tetramer**

**trimer + monomer → tetramer itd.**

## 2. Medij polimerizacije

- ***homogene polimerizacije***

- u masi
- u otopini

- ***heterogene polimerizacije***

- u masi
- u otopini
- u suspenziji
- u emulziji
- u plinskoj fazi
- međupovršinske polikondenzacije

# 1. mehanizam rasta lanca

## a) lančane polimerizacije (radikalske)

1. Inicijacija

2. Propagacija

3. Terminacija

### 1. Inicijacija

- dodatak inicijatora



primarna aktivna specija

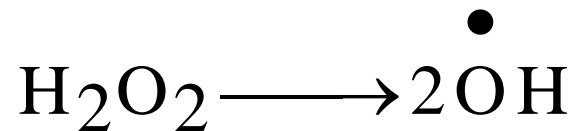
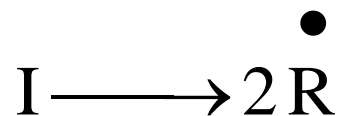


# Primjer radikalne polimerizacije:

- Inicijacija

- utjecaj topline, svjetla

- raspad inicijatora

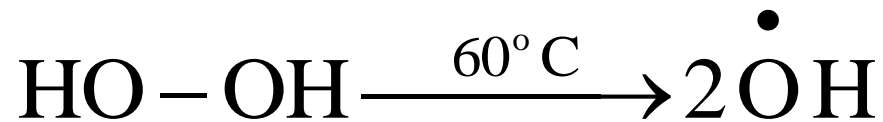


**Inicijator** - vrlo važan za početak reakcije polimerizacije jer stvara prve radikale koji iniciraju nastajanje monomernih radikala i tako započinje prijenos aktivnosti.

## Inicijatori:

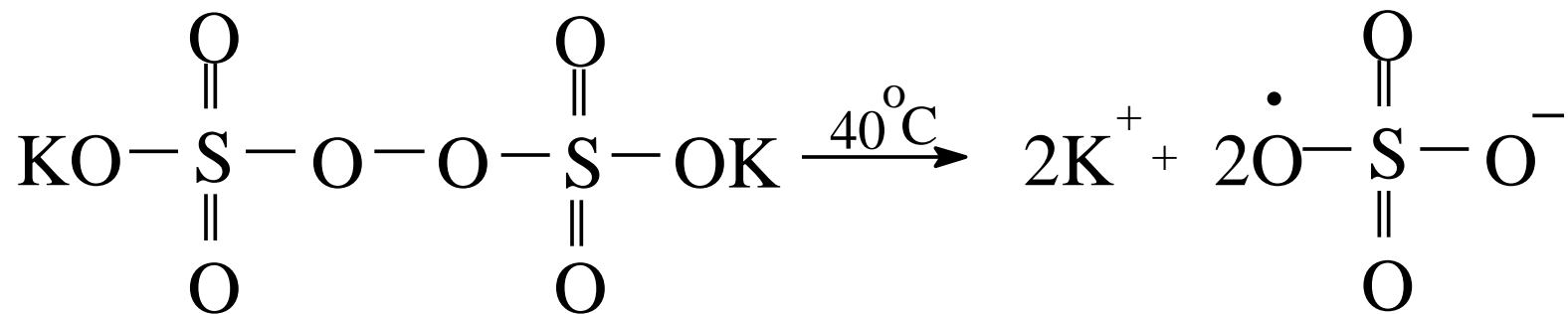
### a) anorganski inicijatori

vodikov peroksid,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (O-O veza)



hidroksilni radikal

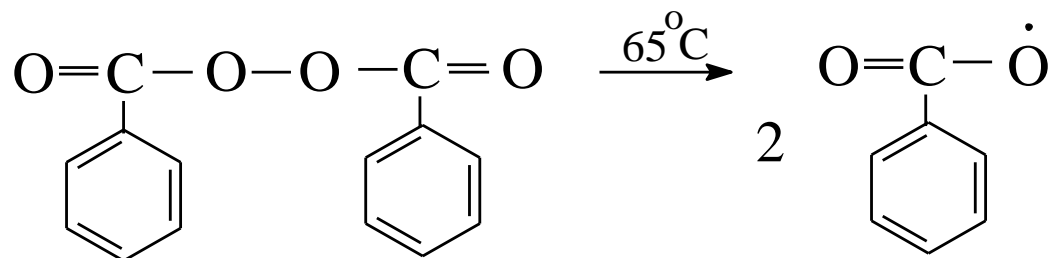
kalijev persulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (O-O veza)



sulfatni anion- radikal

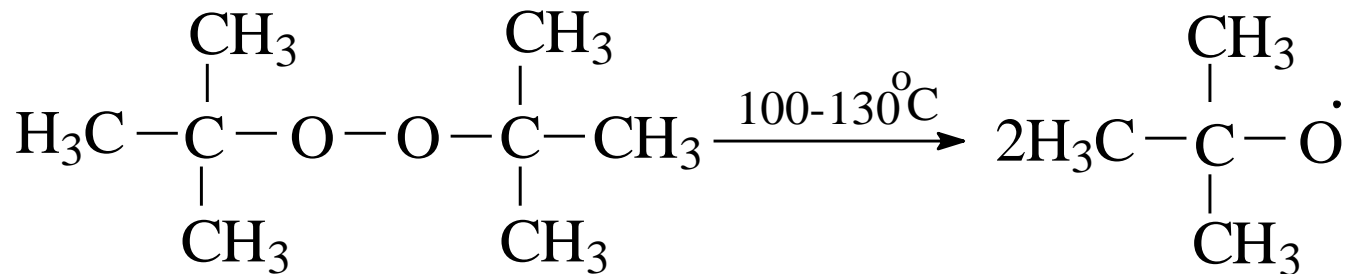
## b) organski peroksidi

dibenzoil peroksid, DBP (O-O veza)



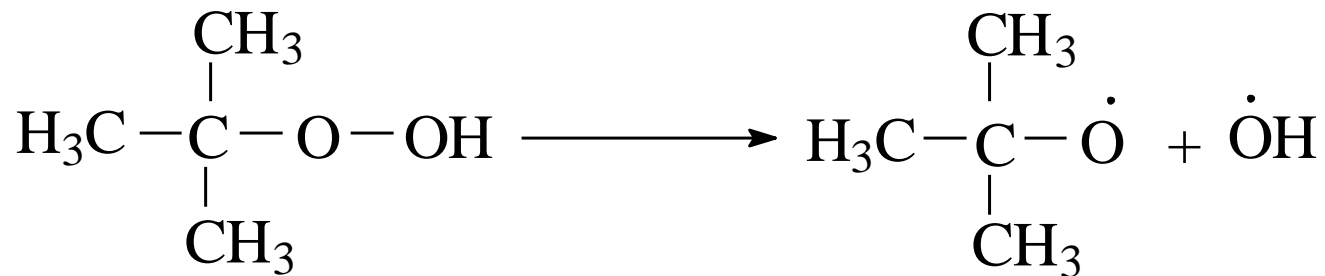
benzoiloksi radikal

ditercijarni butilperoksid (O-O veza)



t-butiloksi radikal

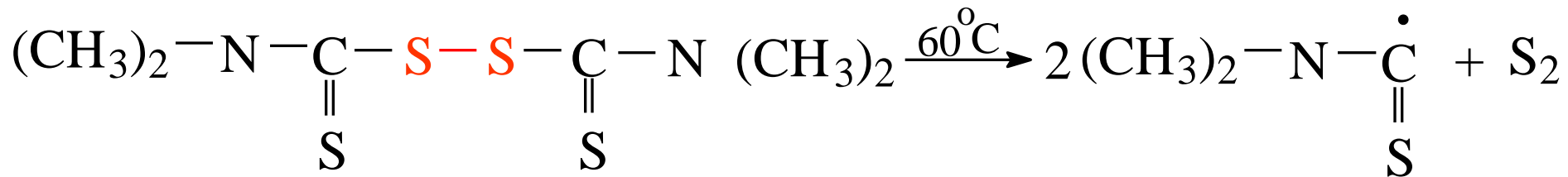
t-butilhidroperoksid (O-O veza)



**c) inicijatori sa S-S vezom**

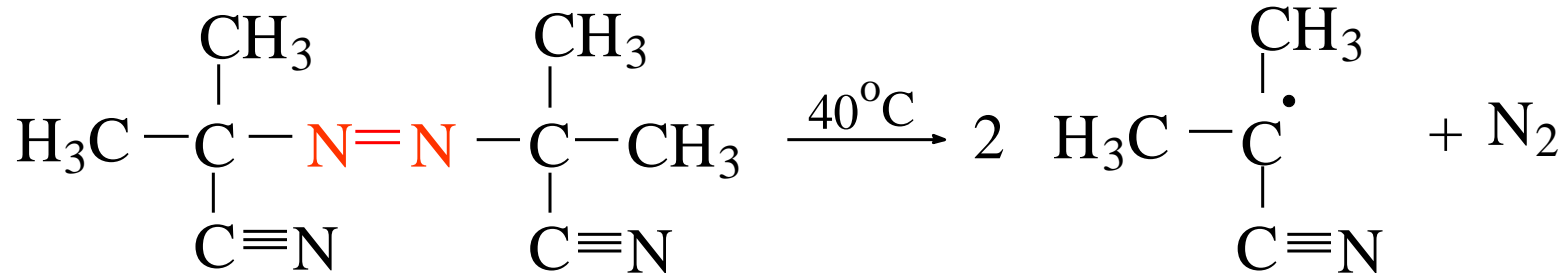
tetrametiltiuram disulfid, TMTD

- vulkanizacija kaučuka



d) inicijatori s N-N vezom

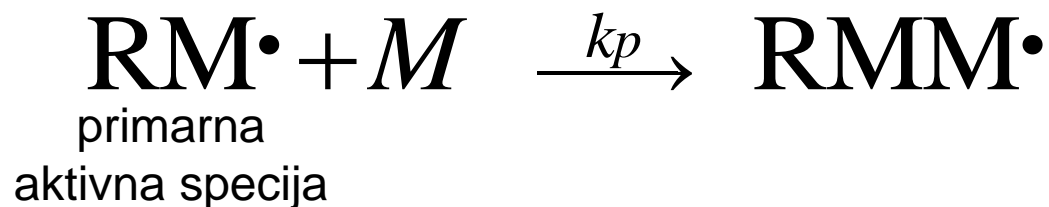
$\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitril, AIBN



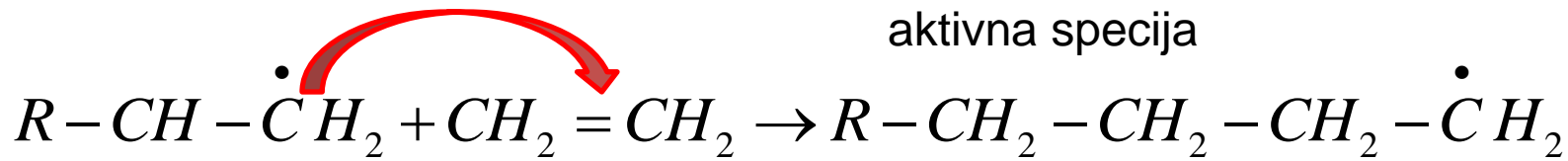
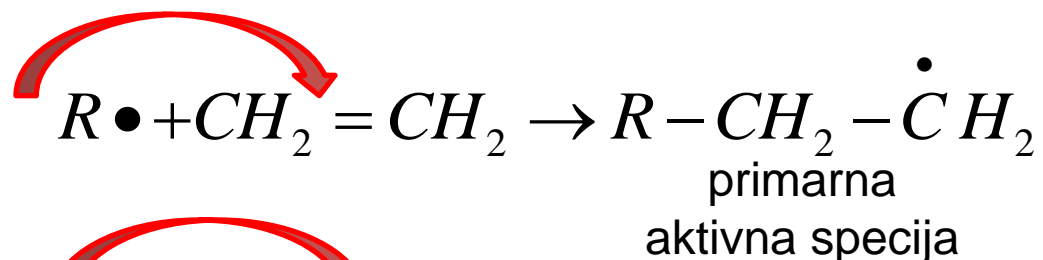
2 cijano-2 propil radikal

## 2. Propagacija

– dobivaju se polimerni lanci različitih duljina



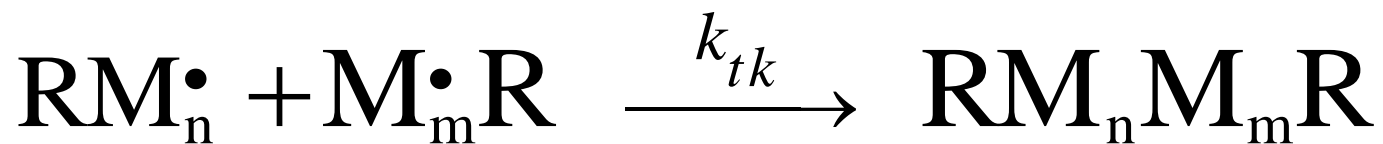
- primjer: *polimerizacija etilena – nastanak polietilena*



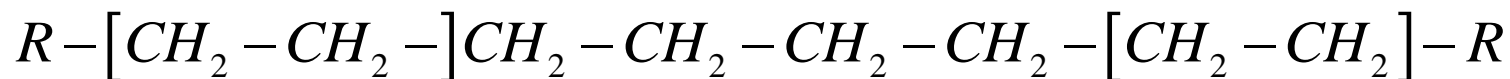
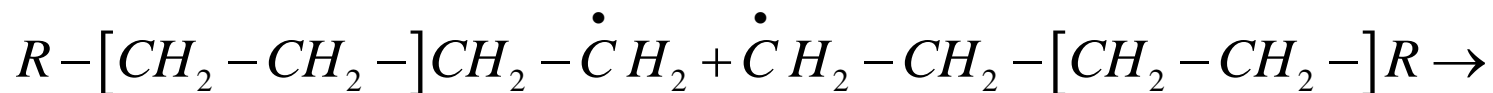
### 3. Terminacija

– faza prestanka rasta polimernog lanca

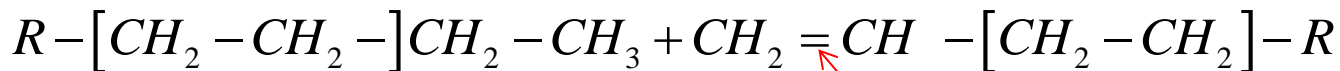
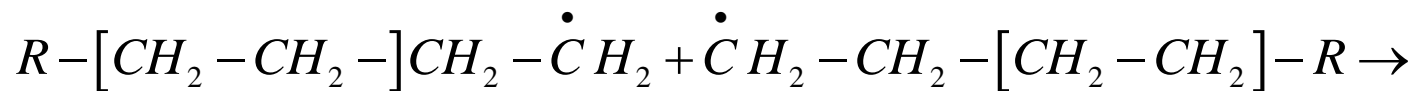
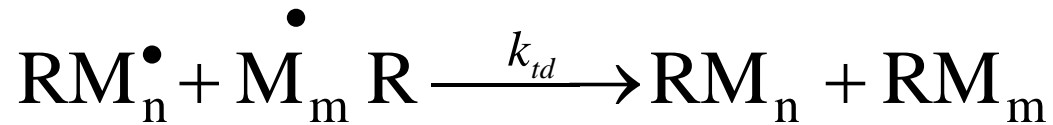
#### a) kombinacijom



- primjer - polietilen:



## *b) disproporcioniranjem*



terminirani polimerni  
lanac

ova dvostruka veza može  
se napasti i ponovo se  
može izazvati polimerizacija

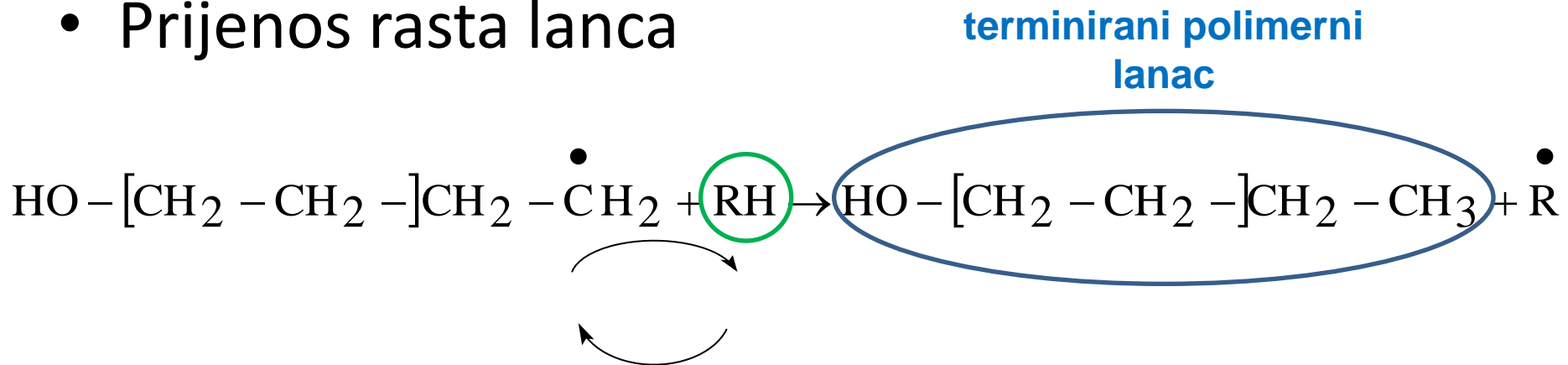


**c) prijenosom rasta lančane reakcije  
(chain transfer) - nepoželjno**



I- inicijator,  $R^\bullet$ - radikal, M - monomer,  $k_d$  – konstanta disocijacije,  $k_i$ - konstanta inicijacije,  $k_p$ - konstanta propagacije,  $k_{tk}$ - konstanta transfera kombinacijom,  $k_{td}$ - konstanta disproporcionacije,  $k_{tt}$ - konstanta transferom

- Prijenos rasta lanca



**RH** može biti: - **inicijator**

- **otapalo**

- **monomer**

- **polimer**

# 1. Prijenos rasta lanca na inicijator

- Inicijatori u pravilu nisu prenosiooci rasta lanca
- do faze terminacije većina se inicijatora potroši  
*(dodaje se u vrlo malim konc. (svega 0,1%) i zato je efekt prijenosa rasta s molekulama inicijatora vrlo malen)*
- **Vodikov peroksid** – dobar inicijator, loš prenosilac rasta lanca (poželjno)
- **t-butilhidroperoksid** – prenosilac rasta lanca

## 2. Prijenos rasta lanca na otapalo

- **Otapalo** je uvijek prisutno, osim kod polim. u masi.
- Otapalo utječe na *krajnje grupe polimernog radikala* i na *veličinu molekulskih masa*, ali ne utječe na strukturu lanca.

*Aldehidna i ketonska otapala* - odlični prenosioци rasta lanca kod radikalne polim. zbog lakog otpuštanja H-atoma.

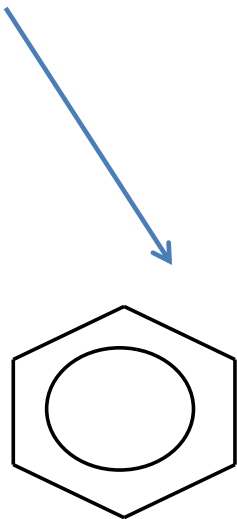
Seriја otapala:

benzen, toluen, etilenbenzen, kumen, trifenilmetan: *ovim redom raste brzina prijenaosa* zbog lakoće otpuštanja H-atoma.

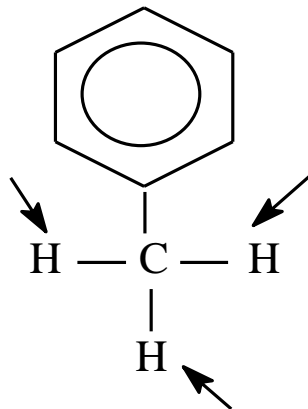
Seriya otapala:

benzen, toluen, etilenbenzen, kumen, trifenilmetan

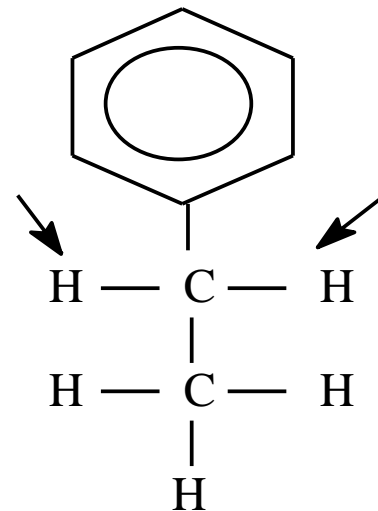
*ovim redom raste brzina prijenosa zbog lakoće otpuštanja H-atoma:*



benzen



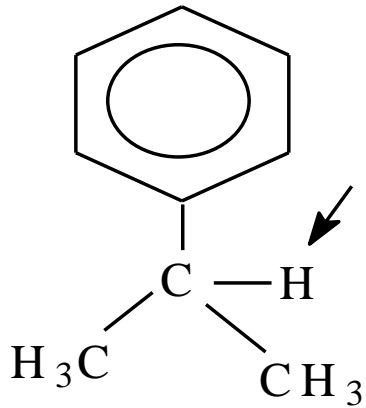
toluen



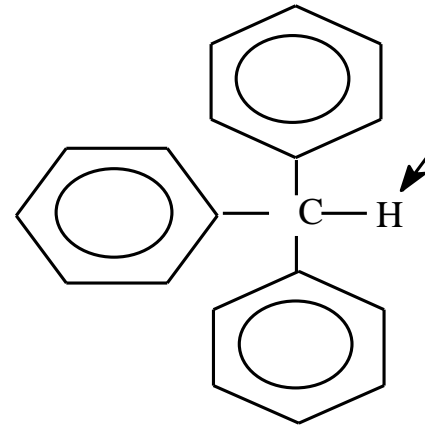
etilbenzen

bolji prijenos rasta lanca





kum en

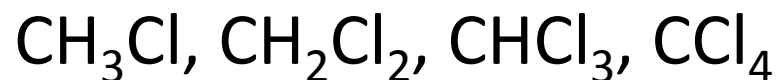


trifenilm etan

bolji prijenos rasta lanca



- halogena otapala: prenosiooci rasta lanca



-  $\text{CCl}_4$  najveći prenosilac rasta lanca

(nestabilnost Cl, jaka mobilnost)

- tioli (merkaptani) jako veliki prenosiooci

(veza S-H) nestabilna:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  etantiol

### 3. Prijenos rasta lanca na monomer

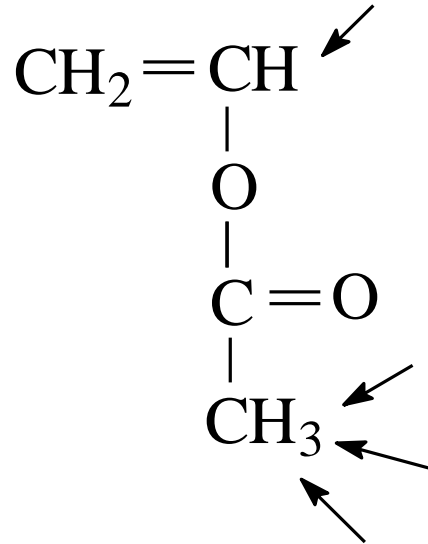
- relativno je malen jer na kraju polimerizacije kad nastupa terminacija teorijski nema monomera (slično kao što nema ni inicijatora)

U početnoj fazi dolazi do prijenosa aktivnosti s **inicijatora** na **monomer**, a potom monomer prelazi u oligomer i polimer što utječe na smanjenje konc. monomera.

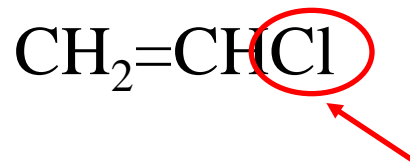


Vrlo reaktivni monomeri - **prenosioci rasta lanca**

- **vinil-acetat**



- **vinil-klorid**



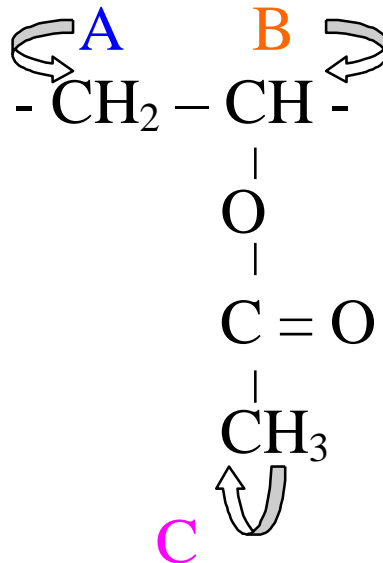
# Prijenos rasta lanca na polimer

## - Nastajanje bočnih grana ili umreženja

### - najčešći prijenos rasta lanca

(na kraju polimerizacije, kada nastupa terminacija, osim otapala postoji samo polimer)

### Primjer: reaktivnost poli(vinil-acetata)



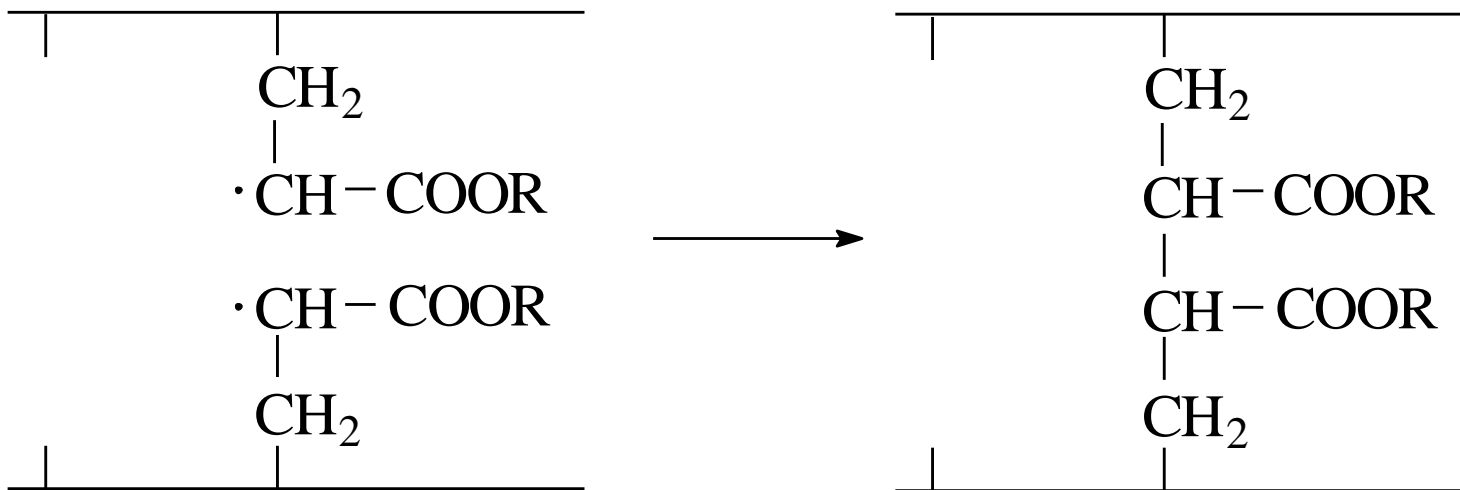
*Prijenos rasta lančaste reakcije s polimerom uvijek dovodi do reakcije grananja, osim ako se prijenos odvija na kraju lanca.*



**intenzivnije grananje** - kada je **velika koncentracija** polimera, tj. kod visokog stupnja konverzije.

Kod svake **radikalske polimerizacije** dolazi do nastajanja razgranatih polimera.

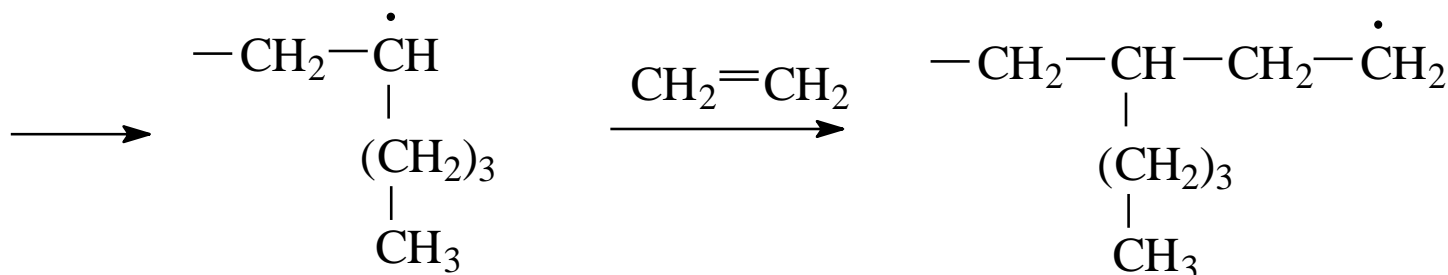
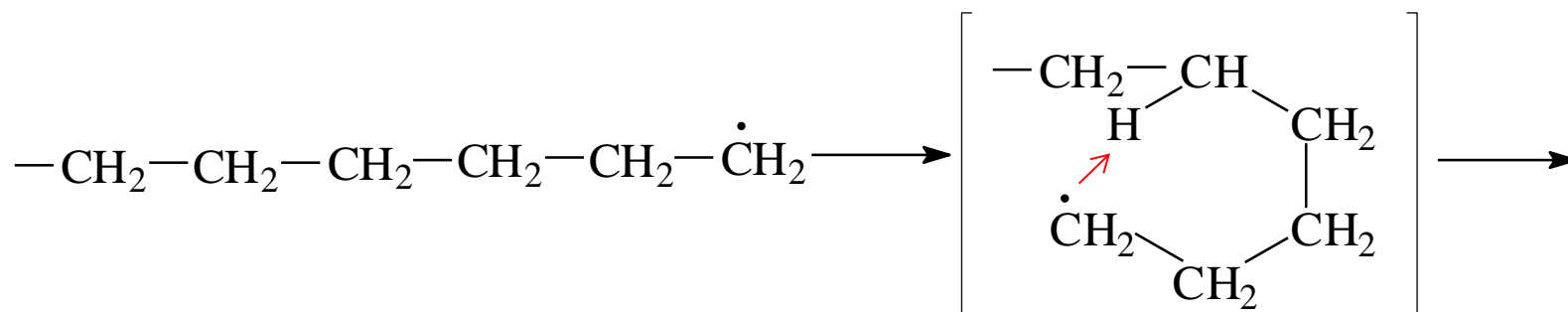
-kod **poliakrilata** konstanta prijenosa **vrlo visoka** pa u konačnici **nastaje umrežen polimer**:



Dodatkom modifikatora ili polimerizacijom u otopini ili emulziji moguće je izbjeći takve reakcije umreženja.

## Zanimljiv slučaj prijenosa rasta lančaste reakcije s polimera kod polietilena.

- rastući lanac tom prilikom reagira tu i tamo sa svojim vlastitim lancem – *intramolekularno povezivanje*



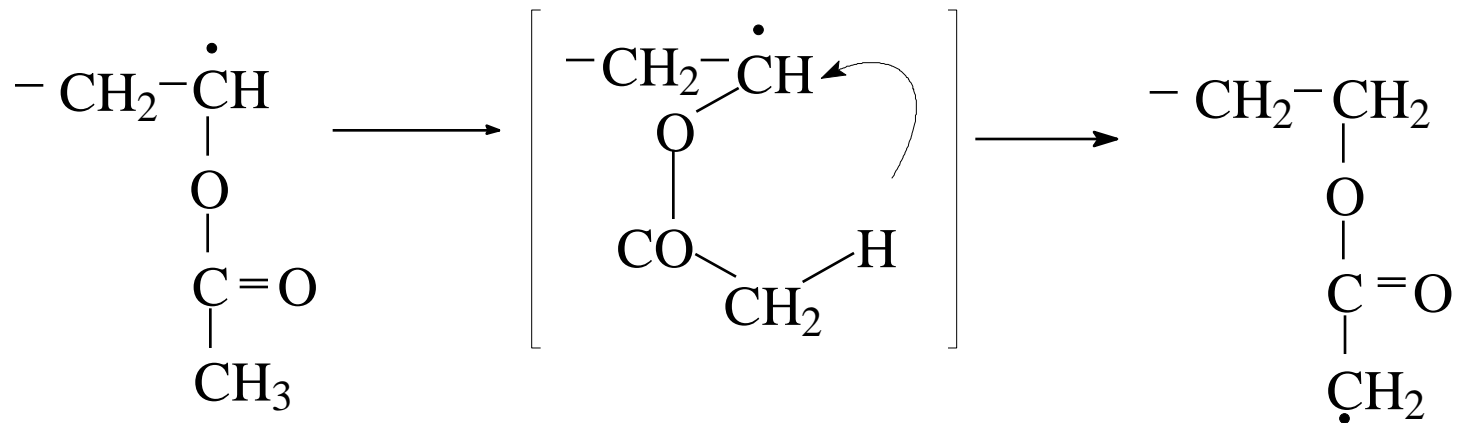
Ta se reakcija naziva «**backbiting**»,  
«*ugristi sam sebe za rep*».

**Intramolekularno povezivanje** polimera ima velikog utjecaja na *konačna fizičko-mehanička svojstva*.

**Najvišu konstantu prijenosa** ima PVAc jer je mjesto prijenosa vodikov atom acetilne grupe, to je reaktivno mjesto na kojem se nastali radikal stabilizira rezonancijskom interakcijom karbonilnom grupom.

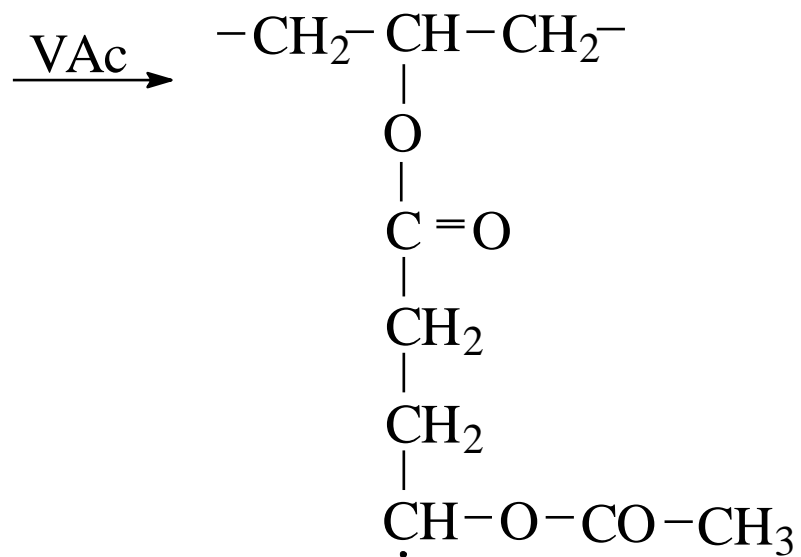
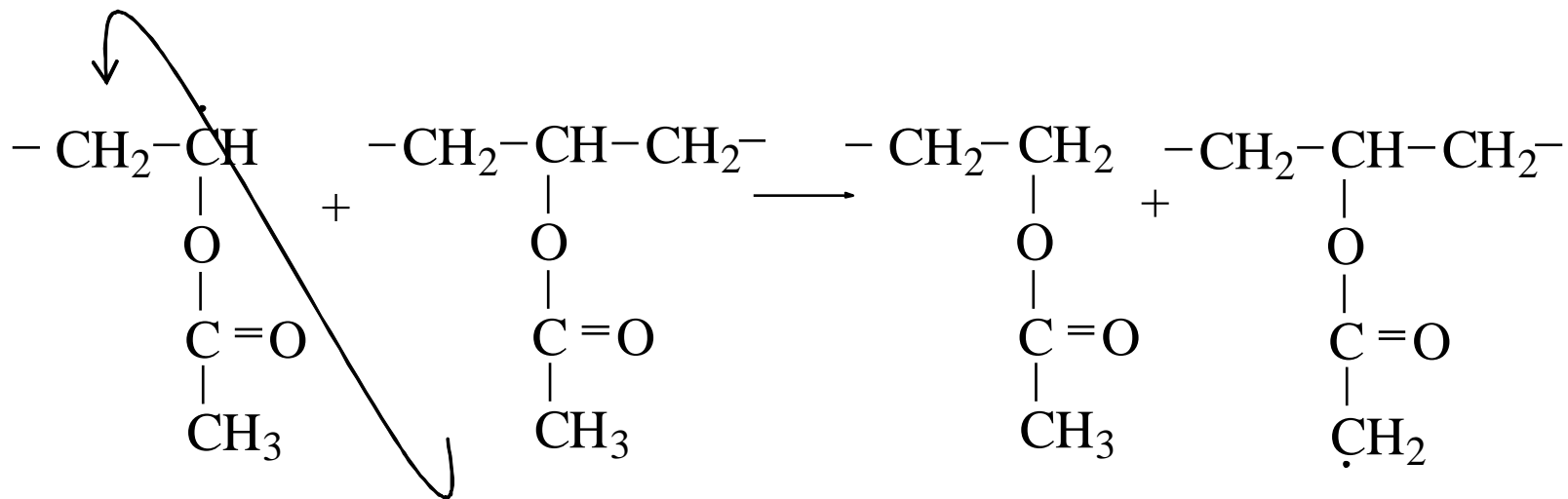
Prijenos lančaste reakcije može se kod PVAc dogoditi i kao intramolekularna reakcija s vlastitom acetilnom grupom.





Osim intramolekularnog prijenosa može doći i do intermolekularnog prijenosa koji također vodi stvaranju dugih grana.

Takvo grananje događa se u poli(vinil-acetatu) na ugljiku acetatne grupe.



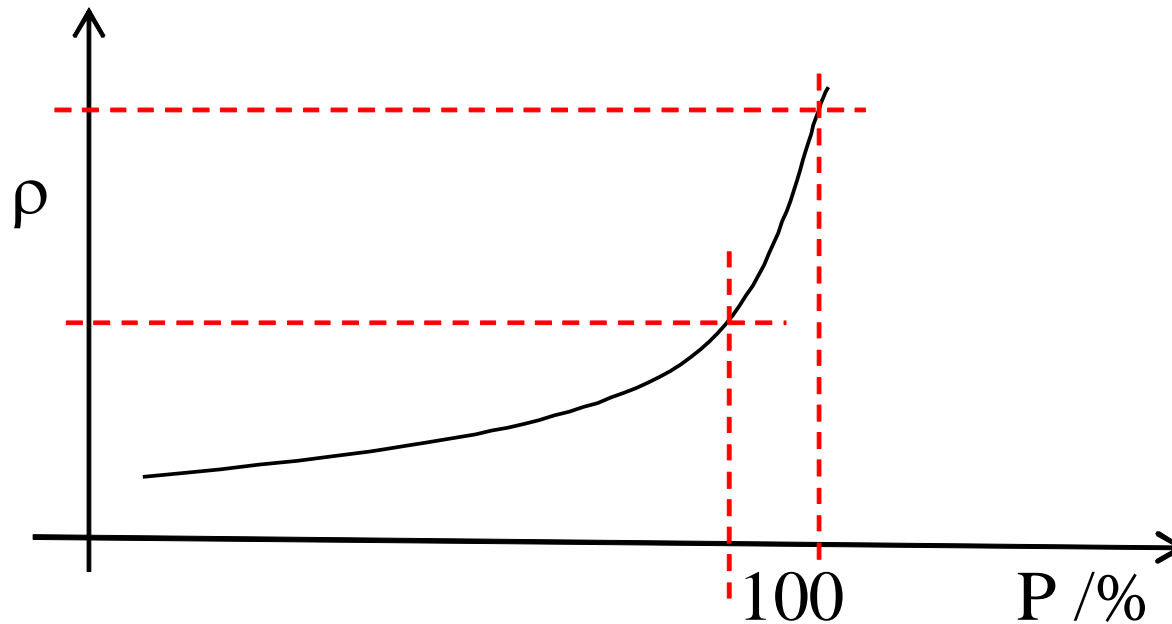
Prema tome, molekule poli(vinil-acetata) mogu sadržavati dva tipa razgranatih lanaca, a  
gustoća grananja opisuje se Flory-evom jednačbom:

$$\rho = c_p \left[ 1 + \left( \frac{1}{P} \right) \ln(1 - P) \right]$$

$\rho$  - gustoća grananja (broj grana prema broju polimernih jedinica)

$P$  - konverzija

- ovisnost gustoće grananja o konverziji:  
kada je konverzija približno 100%, naglo raste  
gustoća grana.



# Kinetika slobodno-radikalske polimerizacije

Na osnovi navedenog može se definirati

A) brzina reakcije inicijacije,  $R_i$

$$R_i = k_i [I] \quad (1)$$

Gdje je:

$k_i$  - konstanta brzine inicijacije,  
 $[I]$  - molarna koncentracija inicijatora

## B) brzina reakcije propagacije, $R_p$

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M^\bullet] [M] \quad (2)$$

Gdje je:

$k_p$  konstanta brzine propagacije

$[M]$  molarna koncentracija monomera

$[M^\bullet]$  molarna koncentracija aktivnih radikala

## C) brzina reakcije terminacije $R_t$

$$R_t = k_t [M^\bullet]^2 \quad (3)$$

Gdje je:

$k_t$  konstanta brzine terminacije

$[M^\bullet]$  molarna koncentracija aktivnih radikala

- značajno smanjenje konc. monomera javlja se u fazi propagacije te se može reći da je brzina polimerizacije jednaka:

$$- \frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [M^\bullet] [M]$$

Nakon kraćeg vremena polimerizacije:

**stacionarno stanje**, tj. stanje dinamičke ravnoteže

- *brzina nastajanja slobodnih radikala u fazi inicijacije jednaka je brzini nestajanja u fazi terminacije*



$$R_i = R_t \quad (4)$$

kako je:

$$R_t = k_t [M^\bullet]^2 \quad \text{slijedi da je:}$$

$$R_i = 2k_t [M^\bullet]^2 \quad (5)$$

*(Faktor 2 dodaje se u skladu s općim pravilom konverzije da prilikom terminacije nestaju 2 radikala).*

Jedn. (5) može se pisati i ovako;

$$[M^\bullet] = \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (6)$$

ako sada izraz iz jedn. (6) uvrstimo u jedn. (2), dobije se izraz za brzinu propagacije:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Zamjenom  $R_i$  u jedn. (7) izrazom (1) dobije se sljedeći izraz:

$$R_p = k_p [M] \left( \frac{k_i [I]}{2k_t} \right)^{1/2}$$

Sada se taj izraz može pisati kao brzina **ukupne reakcije polimerizacije** koja glasi;

$$R_p = k_p [M] [I]^{1/2} \quad (8)$$

Brzina polimerizacije ovisi;

- o konc. monomera
- o konc. inicijatora

\* eksponent  $\frac{1}{2}$  označava drugi korijen što znači da udvostručenjem brzine inicijacije ne dolazi do dvostrukog povećanja reakcije polimerizacije, već se povećava za faktor 1,44 (*korijen iz 2*).

Veličina reakcija polimerizacije definirana je **stupnjem polimerizacije**

Stupanj polimerizacije kinetički je definiran kao odnos brzina polimerizacije i suma svih brzina terminacije.

To su brzine  $R_i$ ,  $R_p$ ,  $R_t$ , gdje  $R_t$  uključuje *terminacije*

- normalnu terminaciju
  - kombinacijom
  - disproporcioniranjem
- terminaciju prijenosa rasta lanca
  - na inicijator
  - na monomer
  - na otapalo

Prema definiciji slijedi da je:

## Brojčani prosječni stupanj polimerizacije:

$$\overline{DP}_n = \frac{R_p}{(R_{t/2}) + k_{t,M}[M^\bullet][M] + k_{t,S}[M^\bullet][S] + k_{t,I}[M^\bullet][I]} \quad (9)$$

$R_p$  - brzina reakcije propagacije

$R_t$  - brzina reakcije terminacije kombinacijom

Ostala tri člana su - terminacija prijenosa rasta lančaste reakcije

( M, *monomer*; I, *inicijator*; S, *otapalo*)

## b) stupnjevite polimerizacije (kondenzacijske)

- stupnjeviti rast polimernog lanca:

**monomer + monomer → dimer**

**dimer + monomer → trimer**

**dimer + dimer → tetramer**

**trimer + monomer → tetramer itd.**

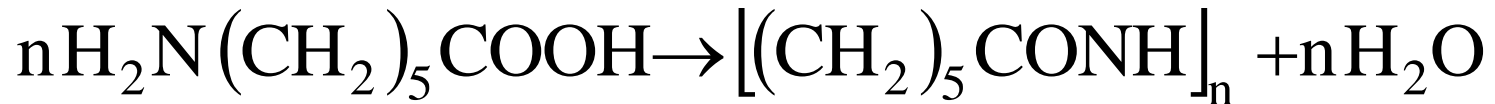
- **polikondenzacija**
- polimerizacija u kojoj male molekule tvore polimerne molekule kondenzacijom
- nastaju i „male“ molekule  
(voda, amonijak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2$ , metanol)
- postupan tijek ukupne reakcije, reverzibilnost  
(duže trajanje polimerizacije, visoka temperatura)

Produkt: **kondenzacijski polimer ili polikondenzat.**



# Primjer: poliamidi

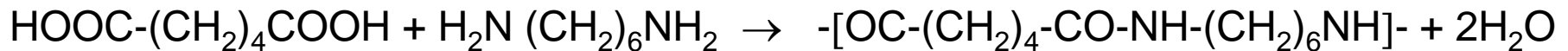
a)



w-aminoheksakiselina

poliamid (nylon 6, *perlon*)

b)



adipinska kis.

heksametilendiamin

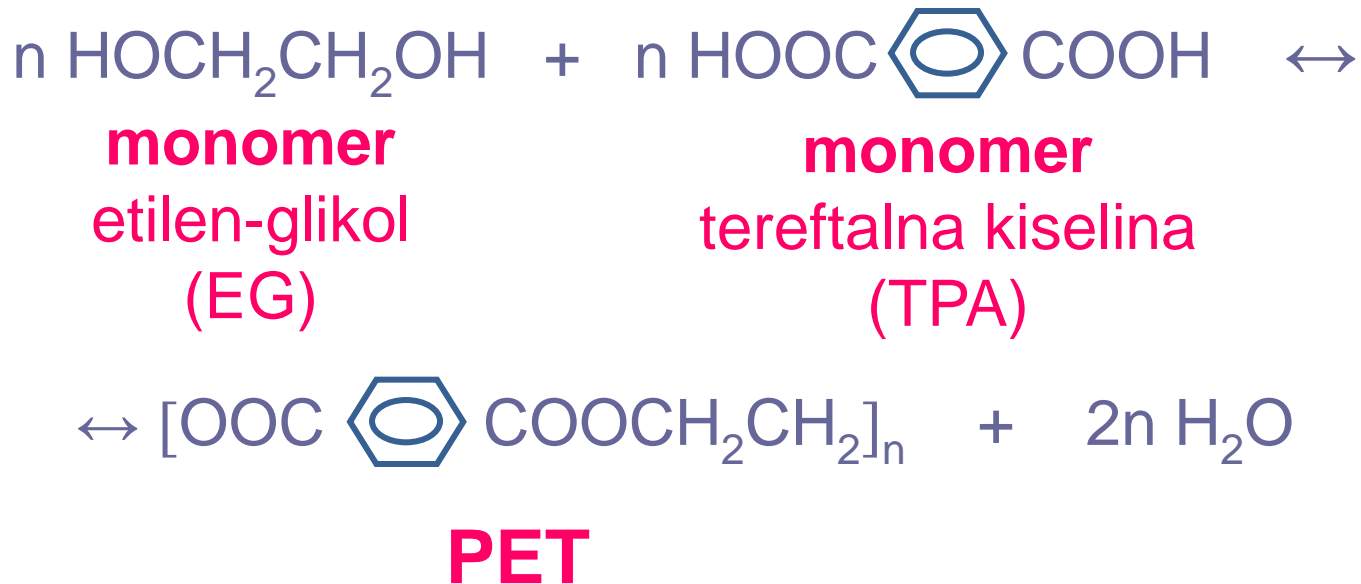
poliamid (nylon 6,6)

**-CONH-** grupe *amidne grupe*



# Postupci proizvodnje PET-a

## 1. Direktna esterifikacija



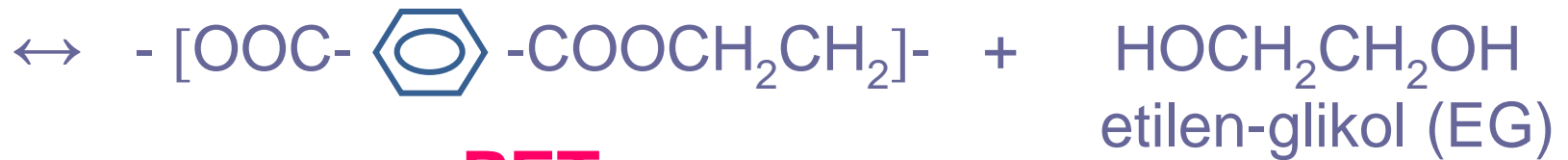
## 2. Esterska izmjena





**monomer**

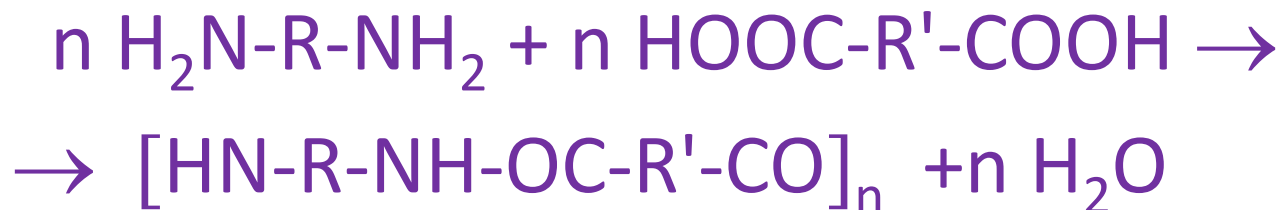
1,4-bis-hidroksietilentereftalat (BHET)



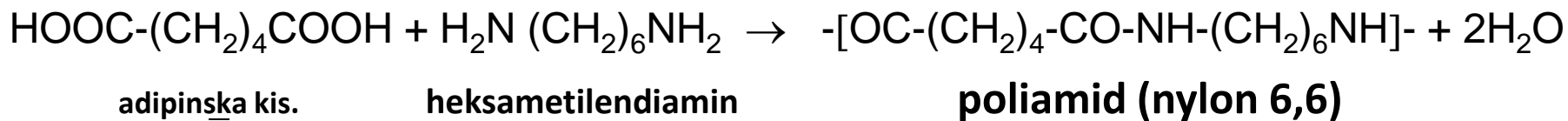
**PET**

# Kondenzacijske polimerizacije: 2 tipa

1. dva razna polifunkcionalna monomera u kojem **svaki** ima samo **jedan tip funkcionalne grupe**



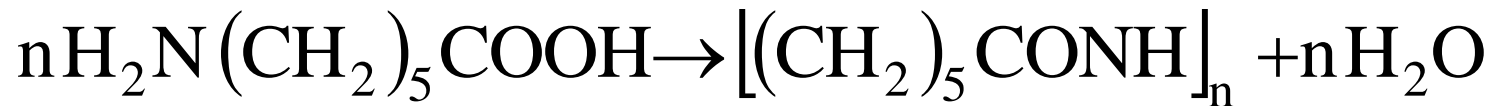
Ili, općenito:



2. jedan monomer koji sadrži oba tipa funkcionalnih grupa:



ili općenito:

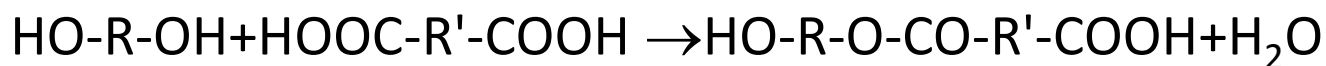


**w-aminoheksakiselina**

**poliamid (nylon 6, *perlon*)**

# Reaktivnost funkcionalnih grupa

## 1. korak:



dialkohol

dikiselina

dimer

## 2. korak: dimer reagira s drugim dimerom



tetramer

ili dimer + monomer





monomer



trimer