



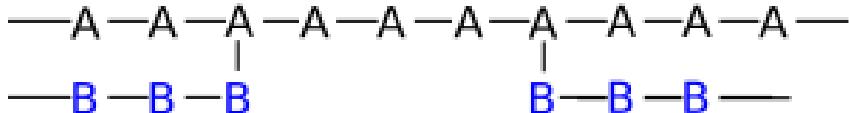
FKITMCMXIX

KOPOLIMERIZACIJA

Tip lančaste polimerizacije u kojem polimeriziraju dva ili više monomera – **kopolimerizacija**
proekt: **kopolimer**

Istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.

smjesa 2 monomera: polimerni produkt s dvije različite strukture u lancu





- 2 monomera ulaze u kopolimer na način određen njihovom relativnom koncentracijom i reaktivnostima.
- u smjesi tri ili više monomera:
terpolimerizacija - za sistem od tri monomera
multikomponentne kopolimerizacije

Važnost lančaste kopolimerizacije

- vrlo važna s tehnološkog stanovišta
- uveliko povećava mogućnost stvaranja polimernih produkata s traženim svojstvima
- omogućava sintezu velikog broja različitih produkata

Tipovi kopolimerizacija

prema rasporedu ponavljajućih jedinica

1) Statistički kopolimer

nasumična, nepravilna strukturalna raspodjela dviju monomernih jedinica duž kopolimernog lanca.



2) Alternirajući kopolimer

dvije monomerne jedinice u ekvimolarnim količinama, naizmjenični raspored



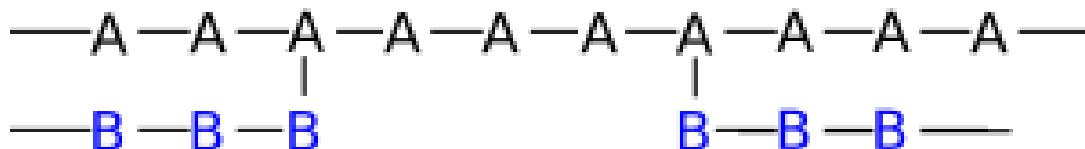
3) Blok kopolimer

duge sekvence (blokovi) ponavljanih jedinica pojedinih vrsta monomera



4) Cijepljenji (graft) kopolimer

razgranati kopolimer - na lancu jedne vrste ponavljanih monomernih jedinica (**temeljni lanac**) vezane su jedna ili više pokrajnjih lanaca druge vrste ponavljanih monomernih jedinica (**bočni lanci**)



Nomenklatura kopolimera.

-kopolimer stirena i metilmetakrilata:

***poli(stiren-ko-(metil-metakrilat)) ili
(metil-metakrilat)-stiren kopolimer***

Nomenklatura se razlikuje između nasumičnih, alternirajućih, blok i graft kopolimera:

-ko- **-alt-** **-b-** **-g-**

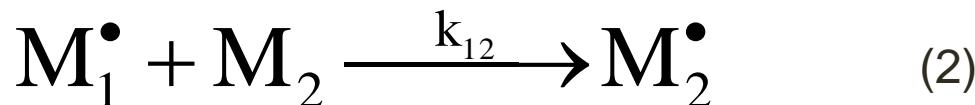
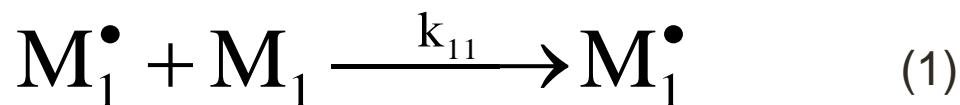
(kopolimer, alternirajući, blok, graft)

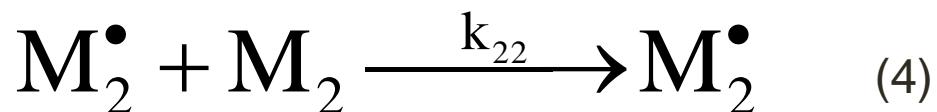
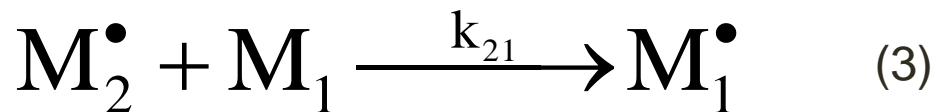
-cijepljeni kopolimer stirena na polibutadien:

polibutadien-g-polistiren

- reaktivnost propagacijske specije ovisi samo o monomernoj jedinici na kraju lanca
- moguće su **četiri propagacijske reakcije:** monomeri M_1 i M_2 mogu se dodati na propagacijski lanac na M_1 ili M_2 :

Mayo jednadžba kopolimerizacije:





- k_{11} konstanta brzine za propagacijski lanac koji završava s M_1 i dodaje se monomer M_1
- k_{12} konstanta brzine za propagacijski lanac koji završava sa M_1 i dodaje se monomer M_2 itd.
- propagacija koja nastaje dodatkom istog monomera zove se **homopropagacija**; a ako se dodaje drugi monomer, zove se **izmjenična propagacija (prijelazna)**

Monomer M_1 nestaje reakcijom (1) i (3), dok monomer M_2 nestaje reakcijom (2) i (4)

- brzine nestajanja dva monomera,koje su sinonimi za njihove brzine ulaza u kopolimer:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$

- omjer brzina kojom dva monomera ulaze u kopolimer:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$

Reakcija stvaranja radikala jedne vrste ujedno je reakcija nestanka druge vrste radikala:

radikal M_1 nastaje reakcijom (3), a nestaje reakcijom (2).

Može se pretpostaviti stacionarno stanje:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]}$$

$$k_{12} = k_{21}$$

$$k_{21} [M_2^\bullet][M_1] = k_{12} [M_1^\bullet][M_2]$$

$$[M_2^\bullet] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \bullet \frac{[M_1^\bullet] [M_2]}{[M_1]}$$

Nakon sređivanja ove jednadžbe dobije se konačno, uz

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21} \cdot \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]} \cdot [M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22} \cdot \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]} \cdot [M_2]}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Mayo jednadžba kopolimerizacije

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])}$$

- r_1 i r_2 omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti

Tipovi kopolimerizacija

ovisno o vrijednostima omjera kopolimerizacijske reaktivnosti,
 r_1 i r_2

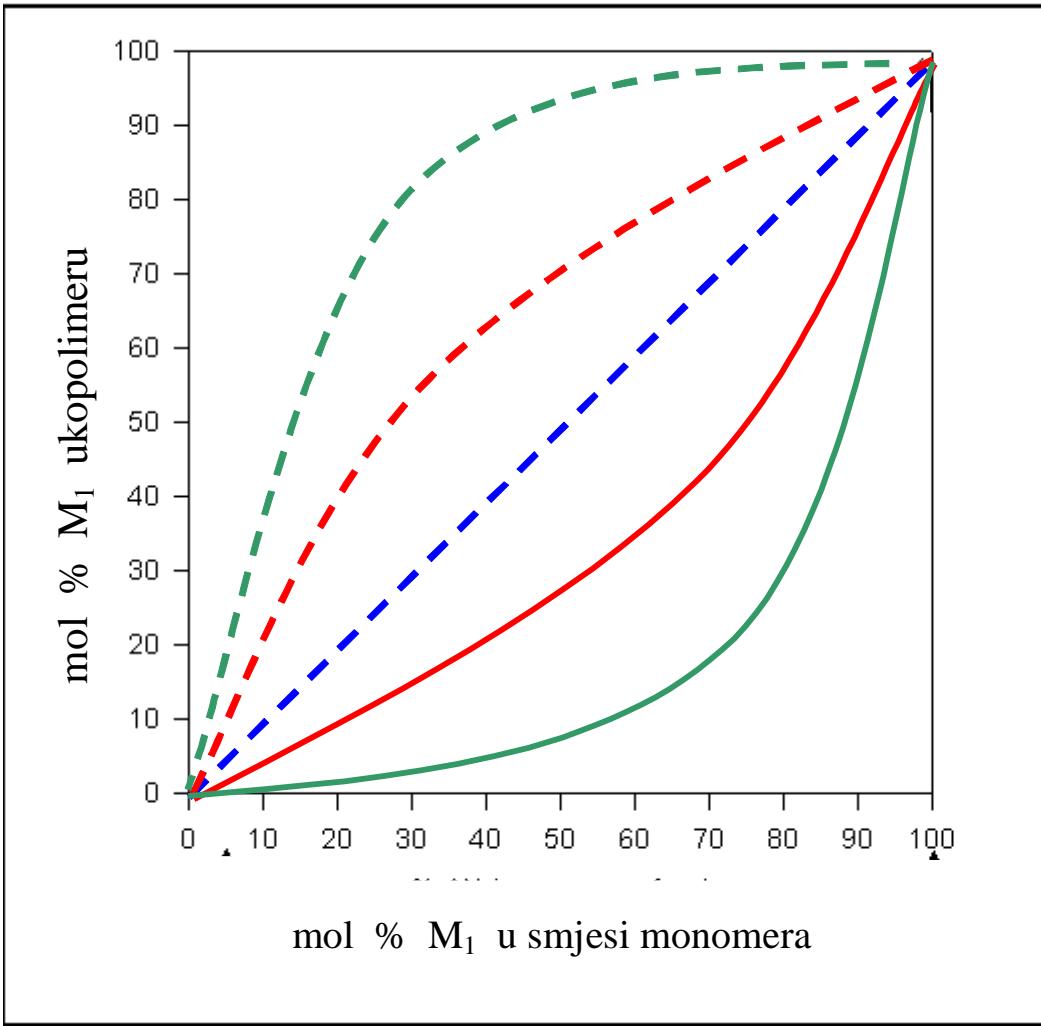
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- 4 tipa kopolimerizacije:
 1. Idealna kopolimerizacija
 2. Azeotropna kopolimerizacija
 3. Simetrična kopolimerizacija
 4. Alternirajuća kopolimerizacija

1. Idealna kopolimerizacija

$$r_1 \text{ i } r_2 = 1$$

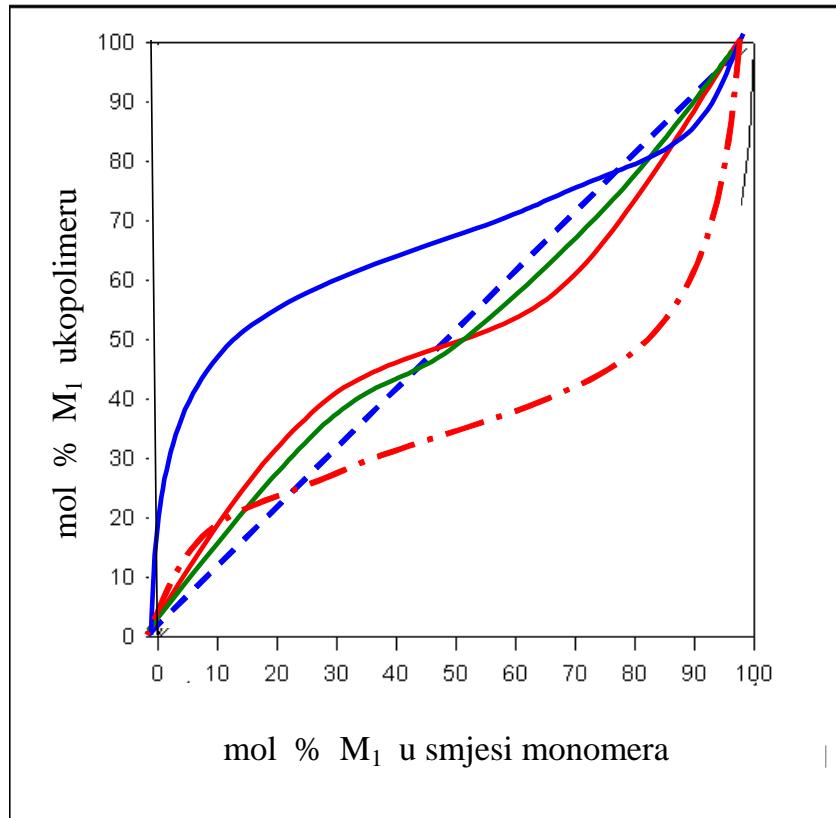
- dva tipa propagacijskih specija M_1 i M_2 pokazuju istu naklonost da se dodaju jednom ili drugom monomeru
- nastaje **kopolimer sa statističkim rasporedom ponavljanih jedinica**



$$\mathbf{r_1 = r_2 = 1}$$

2. Azeotropna kopolimerizacija

$r_1 < 1$ i $r_2 < 1$



$$r_1 = r_2 = 1$$

—

$$r_1 = 0,1 \quad r_2 = 0,1$$

—

$$r_1 = 0,5 \quad r_2 = 0,5$$

—

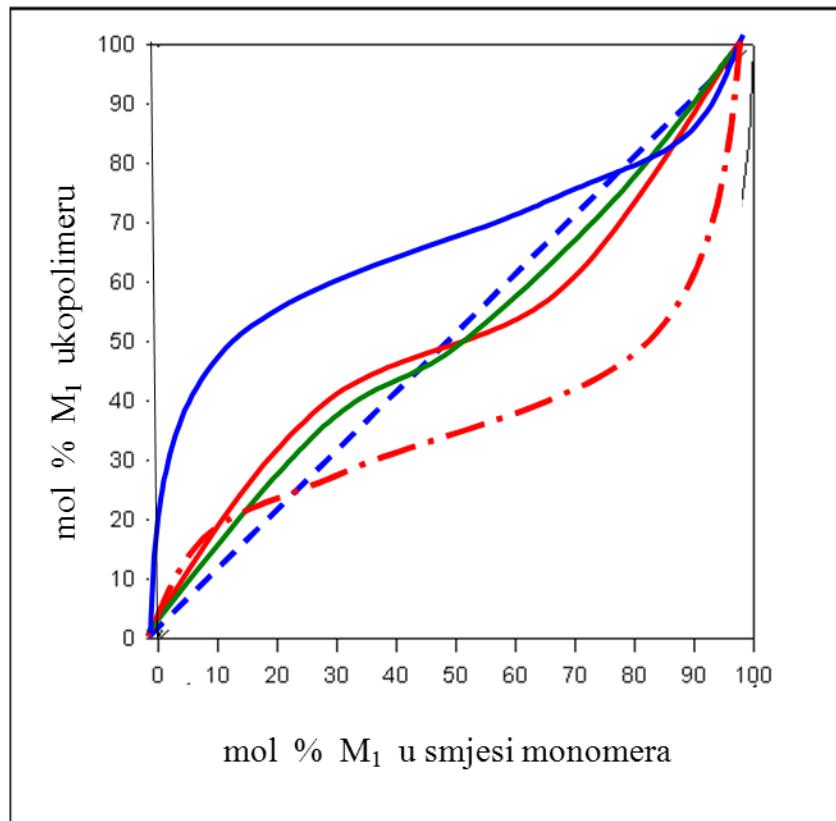
$$r_1 = 0,5 \quad r_2 = 0,05$$

$$r_1 = 0,05 \quad r_2 = 0,5$$

Azeotropna točka:

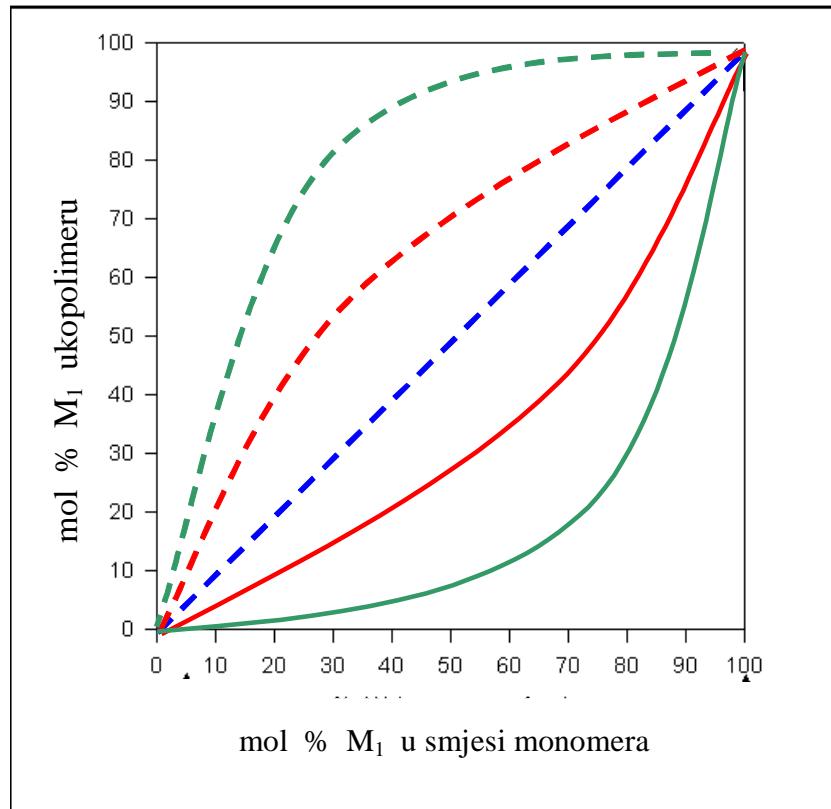
točka u kojoj krivulja siječe dijagonalu

udio M_1 , u smjesi monomera = udio M_1 , u kopolimeru



3. Simetrična kopolimerizacija

- $r_1 > 1$ i $r_2 < 1$ jedan od monomera reaktivniji je i bit će ga više u kopolimeru

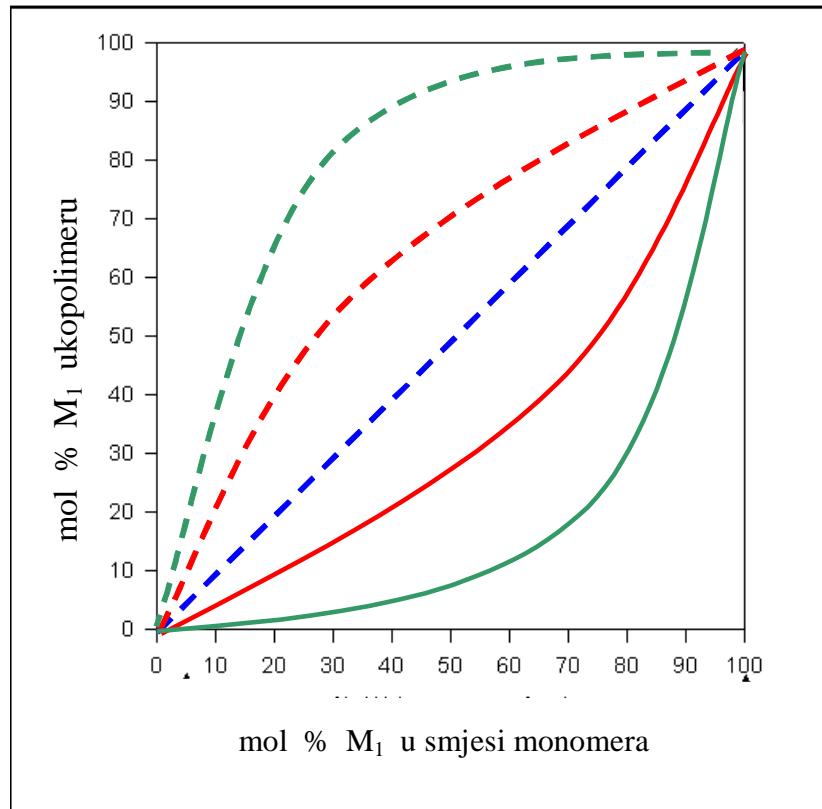


$$r_1 = r_2 = 1$$

$$r_1 = 2 \quad r_2 = 0,5$$

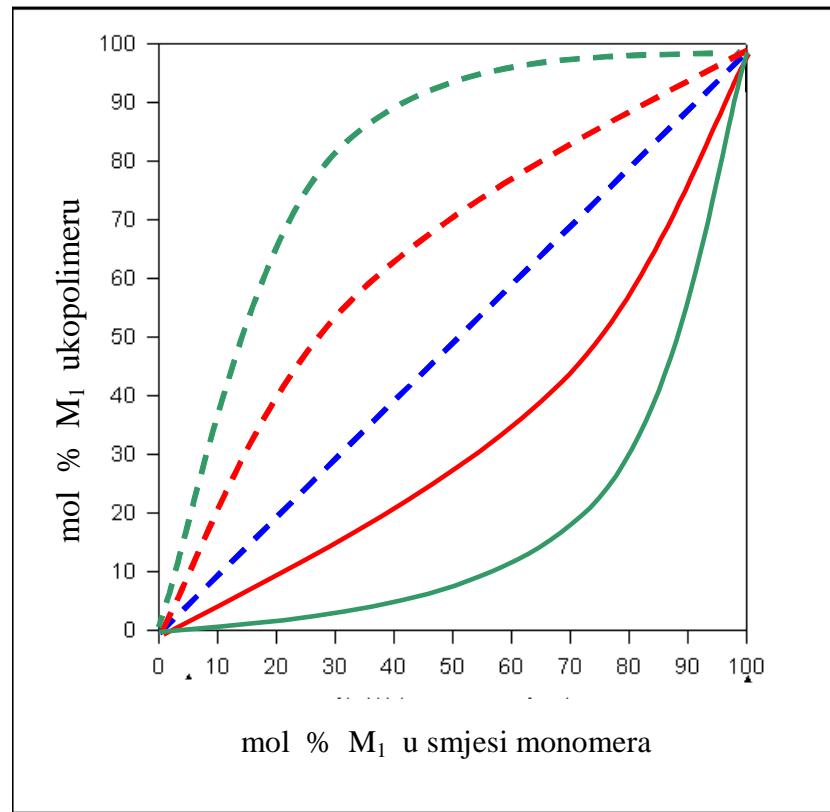
$$r_1 = 5 \quad r_2 = 0,2$$

ili $r_1 < 1$ i $r_2 > 1$



- $r_1 = r_2 = 1$
- $r_1 = 0,5 \quad r_2 = 2$
- $r_1 = 0,2 \quad r_2 = 5$

Kopolimer će sadržavati veće količine reaktivnijeg monomera.



$$r_1 = r_2 = 1$$

$$r_1 = 2 \quad r_2 = 0,5$$

$$r_1 = 0,5 \quad r_2 = 2$$

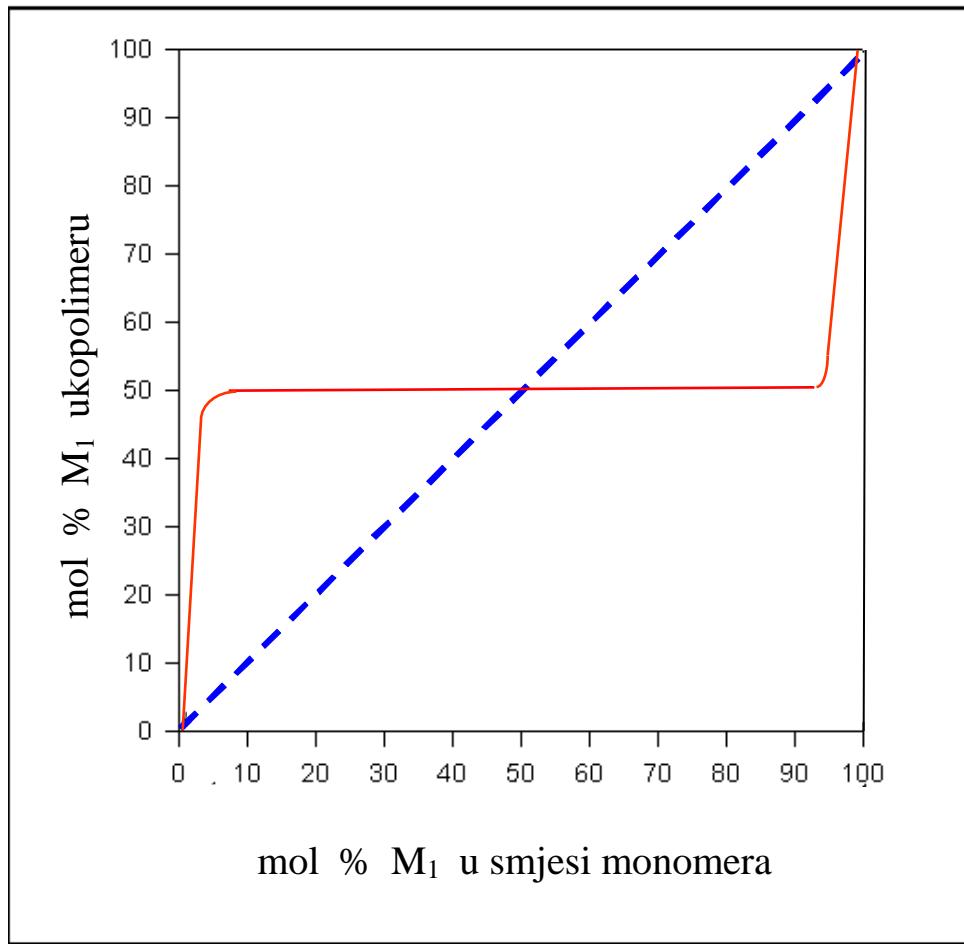
$$r_1 = 5 \quad r_2 = 0,2$$

$$r_1 = 0,2 \quad r_2 = 5$$

4. Alternirajuća kopolimerizacija

$$r_1 = r_2 = 0$$

- prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo s monomerom druge vrste:
 M_1 dodaje samo M_2 , a M_2 samo M_1
- dva monomera ulaze u kopolimer u ekvimolarnim količinama
- nastaje **alternirajući kopolimer**



$$r_1 = r_2 = 1$$

—

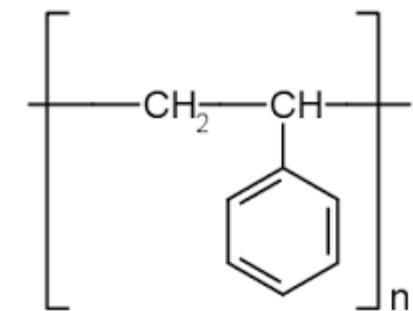
$$r_1 = 0,0095 \quad r_2 \approx 0$$

KEMIJSKE MODIFIKACIJE POLISTIRENA

POLISTIREN (PS)

Dobiva se radikaliskom polimerizacijom stirena

- molekulske mase 100000-400000
- temp. staklišta (T_g) 90 °C
- gustoća 0.96-1.04 g/cm³
- temp. taljenja ~240 °C



Svojstva polistirena:

- vrlo je **inertan**, otporan je na kiseline i lužine,
- lako se otapa u kloriranim i aromatskim organskim otapalima
- ima **visoku čvrstoću** (46- 55 MPa)
- ima nisku elastičnost (**isteže se 3 - 4%**)
- **dobra toplinska postojanost**,
- dobra električna izolacijska svojstva,
- **velika optička prozirnost**
- dobra preradljivosti i niska cijena

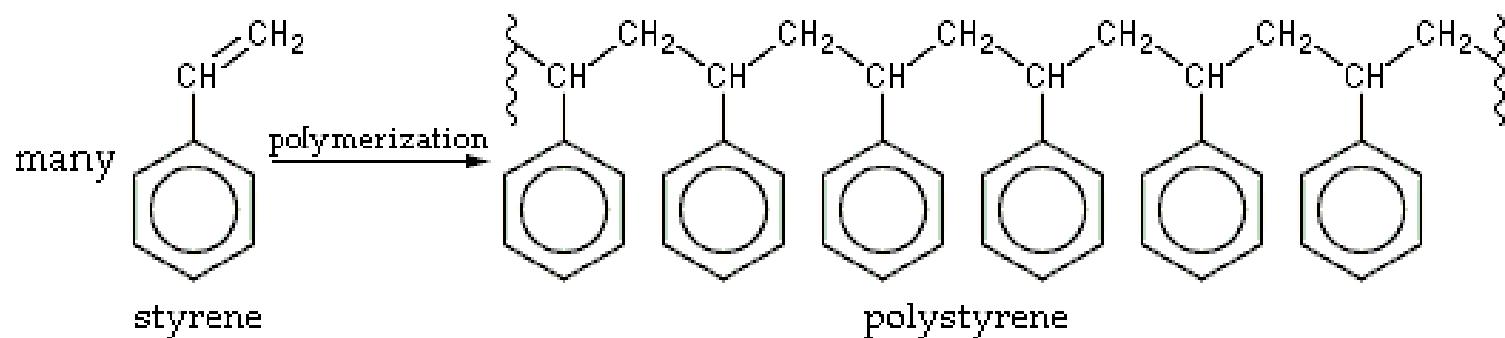
Zbog dobre postojanosti ima široku primjenu:

ambalaža, posuđe, građevinarstvo

Nedostatak polistirena - lomljiv je, niske udarne žilavosti

POLISTIREN (PS)

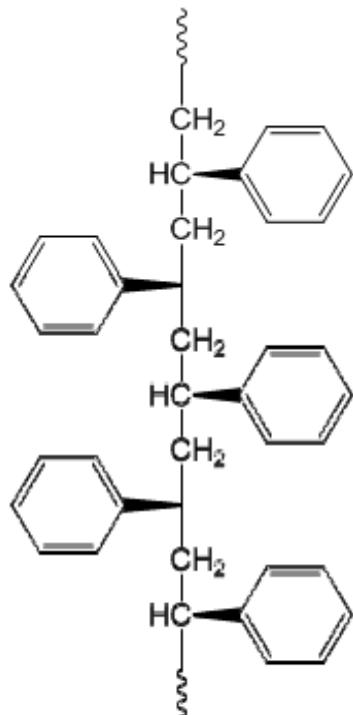
Čisti polistiren plastomer je amorfne strukture, a sastoji se od niza ponavljačih jedinica stirena:



POLISTIREN (PS)

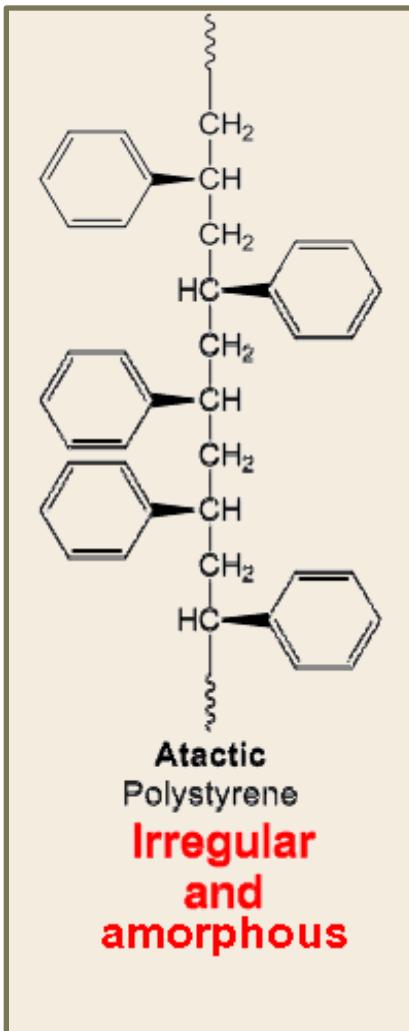
Komercijalno značajan polistiren - ataktičke strukture

- nasumično raspoređene fenilne skupine u molekuli



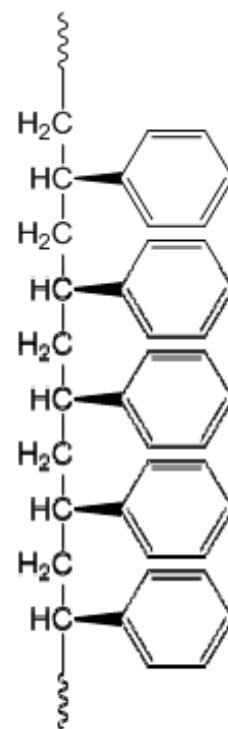
Syndiotactic
Polystyrene

**Highly regular
and crystalline**



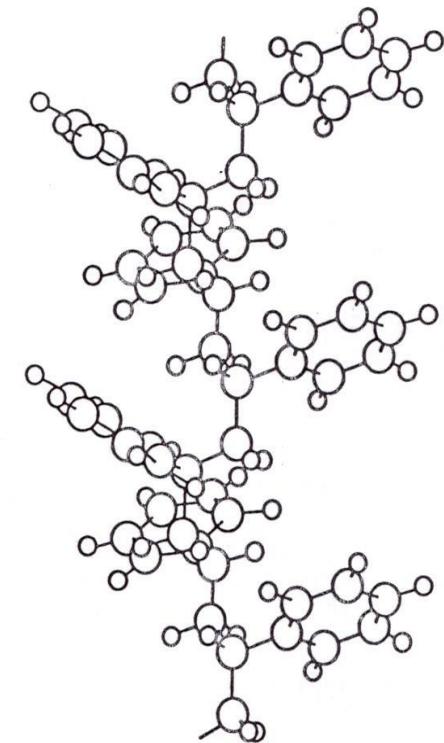
Atactic
Polystyrene

**Irregular
and
amorphous**



Isotactic
Polystyrene

Semi Crystaline



KEMIJSKE MODIFIKACIJE POLISTIRENA

1. STIREN - AKRILONITRIL KOPOLIMER (SAN)

- dobiva se kopolimerizacijom monomera **stirena** i monomera **akrilonitrila**

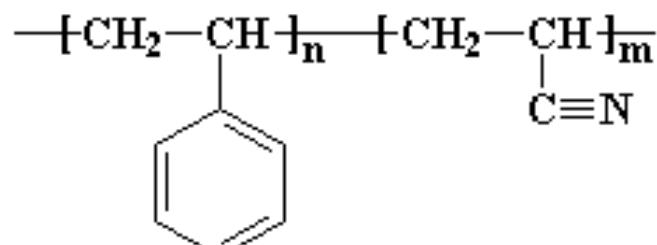
Polimerizacija u suspenziji slična je polimerizaciji polistirena (na temp. od 70 do 90 °C)

Udio akrilonitrila: **20 - 30 %**,

a najčešće je omjer stiren : akrilonitril **76 : 24 %**.

- veći udio akrilonitrila od 30 % nije poželjan jer daje žutu nijansu materijalu

SAN je plastomer, a sastoji se od statistički raspoređenih monomernih jedinica stirena i akrilonitrila.



SAN

STIREN - AKRILONITRIL KOPOLIMER (SAN)

Svojstva SAN-a ovise o udjelu akrilonitrila

Povećanjem udjela akrilonitrila (do 30 %) poboljšava se

- otpornost na kemikalije
- toplinska i UV postojanost
- svojstva površine,
- viskoznost taljevine i tvrdoća.
- savojna čvrstoća i žilavost
(imaju najveću vrijednost pri udjelu AN od 22 mas %)

Upotreba SAN-a - za proizvode slično kao i PS,
ali je poboljšanih gore navedenih svojstava

Najčešće se prerađuje injektiranjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem.

KEMIJSKE MODIFIKACIJE POLISTIRENA

MODIFIKACIJA POLISTIRENA DODATKOM ELASTOMERA

Cilj modifikacije

- nastanak materijala s novim svojstvima povećane fleksibilnosti i žilavosti u odnosu na čisti plastomer, a koja je uzrokovana dodatkom elastomerne komponente

1. KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

ABS - amorfni termoplastični terpolimer,

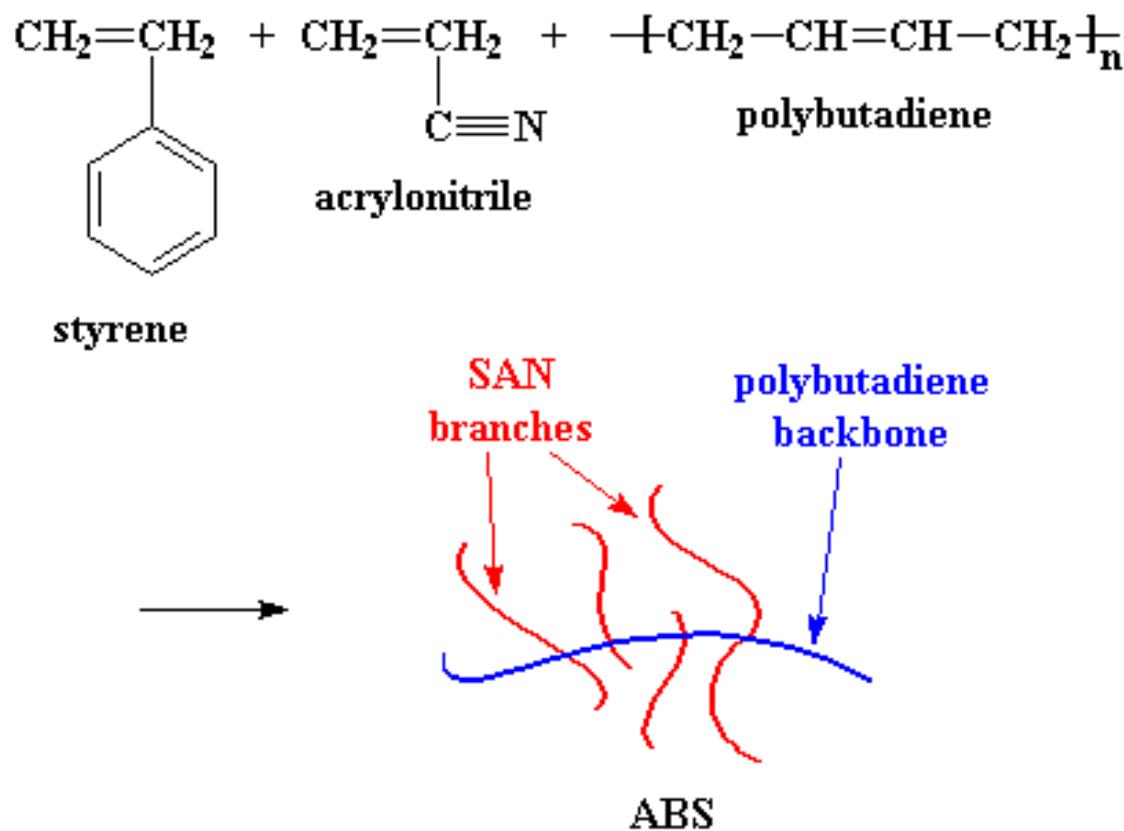
- dobiva se polimerizacijom stirena i akrilonitrila u prisustvu polibutadiena

Udjeli monomera variraju:

- 15 do 35% akrilonitrila,
- 5 do 30% butadiena i
- 40 do 60% stirena.



Molekula ABS-a dugačak je lanac polibutadiena ispreleten kraćim lancima stiren-akrilonitrilnog kopolimera



KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

Nitrilne skupine iz susjednih lanaca polarne su i međusobno se privlače i tako čvrsto povezuju lanac polimera, zato je ABS žilaviji od čistog PS

Stiren daje sjajnu i nepropusnu površinu.

Polibutadien (kaučuk) osigurava elastičnost čak i pri niskim temp.

Upotreba ABS-a :

- na temp između -20 i 80 ° C,
a mehanička svojstva razlikovat će se ovisno o temperaturi.

Svojstva ABS-a posljedica su ojačavanja polimera gumom gdje su fine čestice elastomera raspodijeljene (dispergirane) u krutoj matrici.

KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

U ABS-u - dio SAN-a cijepljen je na lanac BR i nastaje cijepljeni kopolimer SAN-g-BR što materijalu osigurava ujednačenost svojstava.

Nastanak isključivo cijepljenog kopolimera nije poželjan jer bi se time izgubile prednosti koje pruža heterogeni dvofazni sustav, a to je u prvom redu povećana udarna žilavost.

Zahvaljujući strukturi ABS ima:

- **odlična mehanička, toplinska i električna svojstva**
- **odličnu kemijsku postojanost**

KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

Na krajnja svojstva ABS-a dijelom utječu uvjeti prerade materijala u proizvod:

1. oblikovanje pri visokoj temp.
- *poboljšava se sjaj i toplinska postojanost*
2. lijevanje pri niskim temp.
- *velika čvrstoća i otpornost na udarce*
3. moguće je ojačavanje vlaknima i punilima

Promjenom udjela monomera mijenjaju se i uvjeti prerade ABS-a.

Razlikuju se dvije glavne vrste materijala:

1. ABS za ekstruziju
2. ABS za injekcijsko prešanje, tj. ABS visoke i srednje otpornosti na udarce

NEDOSTATAK

Starenje polimera ovisi u velikoj mjeri o sadržaju BR-a

KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

Upotreba ABS-a:

- odvodni cijevni sustavi
- glazbeni instrumenti
- automobilski dijelovi: obloge, auto branici
- medicinski uređaji
- kućišta za električne i elektroničke sklopove
- kacige
- kanui
- zaštitni rubovi namještaja i stolarije
- Dijelovi za male kućanske aparate
- igračke (kocke)

ABS je mješljiv s drugim polimerima:
poli(vinil-klorid), polikarbonat, poliuretani i poliamidi.
- laminira se i koekstrudira s većim brojem plastomera.

2. Kopolimer akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

Nedostatak ABS-a

- nedovoljna postojanost prema atmosferilijama te toplinskoj i fotooksidaciji zbog prisutnog BR-a koji sadrži dvostrukе veze.

Zato se BR može zamijeniti **etilen-propilen-dienskim (EPDM) elastomerom**

- dobiveni materijal AES ima veliku otpornost prema vanjskim, atmosferskim utjecajima,
- udio EPDM-a u AES-u može biti od 30 do 75 % (najčešće 50 -70 %)

Vrlo prikladan način dobivanja AES-a - postupak reaktivnog ekstrudiranja SAN-a i EPDM-a upotrebom peroksidnih inicijatora. Ekstrudiranje omogućuje uspješnu reakciju dvaju materijala vrlo različite viskoznosti tijekom prerade.

Radikali inicijatora apstrahiraju atom vodika s polimera pri čemu nastaju polimerni radikali koji dovode do reakcija graftiranja i umrežavanja.

Kopolimer akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

Tijekom ekstrudiranja dolazi do cijepljenja SAN-a na EPDM i/ili do umrežavanja polimera, a u manjoj mjeri dolazi i do reakcija oksidacijske degradacije polimernih lanaca jer se proces provodi na visokoj temperaturi.

Materijal se sastoji od **SAN-a**, **EPDM-a** i cijepljenog (graft) kopolimera **EPDM-g-SAN**
- mješavina se naziva
akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren kopolimer (AES).

Cijepljeni kopolimer EPDM-g-SAN služi kao kompatibilizator za elastomernu EPDM i staklastu fazu SAN-a.

Postiže se povećana kompatibilnost SAN i EPDM polimera pri čemu dolazi do povećane adhezije dvaju polimernih faza tako što se nastali cijepljeni kopolimer smješta na međupovršini povezujući dvije dotad nemješljive faze.

Kopolimer akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

Udio graft kopolimera i stupnja umrežavanja ovisi o vrsti korištenih polimera te o vrsti inicijatora.

Znatno utječe vrsta korištenog EPDM-a.

- što je veći udio diena, tj. dvostrukih veza, kao raspoloživih mesta za cijepljenje, veća je količina nastalog cijepljenog kopolimera.

Važan je i udio propilena (20-70%) u EPDM-u

- zbog prisutnosti tercijarnih ugljikovih atoma koji su također mesta za cijepljenje SAN-a.

Svojstva AES-a ovise o:

- udjelu EPDM-g-SAN
- omjeru homopolimera SAN-a i EPDM-a
- nastalom gelu (umreženja)

Kopolimer akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

Bolja fizičko-mehanička AES-a:

Materijal s manjim udjelom gela (umreženja), a većim udjelom cijepljenog kopolimera ima bolja preradbena svojstva.

Vrlo mala vrijednost MFR-a, kao i intrinzičke viskoznosti, za pojedine polimerne mješavine ukazuje da dolazi do povećanog nastanka umreženih struktura (gela).

Nastoji se dobiti AES kopolimer koji ima svojstva slična ABS-u.



KEMIJA I TEHNOLOGIJA VULKANIZACIJE

Umreživanje ili vulkanizacija

-kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule kaučuka poprečno povezuju stvarajući **makromolekulske umrežene strukture**

kaučuk → **guma**

- međusobno povezivanje već pripremljenih dugih polimernih lanaca u prisustvu umreživača

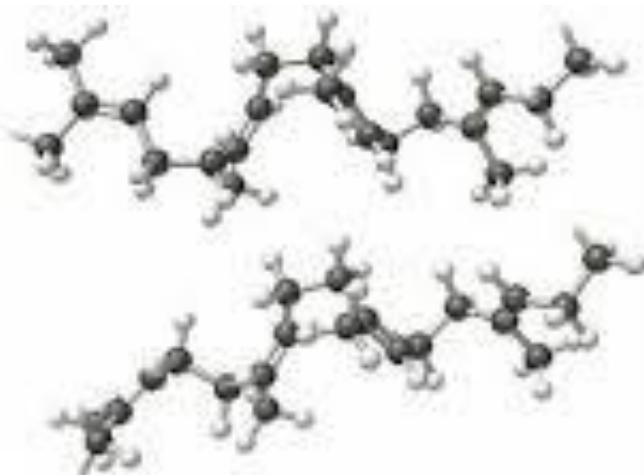
Guma:

- 1. visoka elastičnost i čvrstoća**
- 2. netopljivost**
- 3. otpornost prema temp., svjetlu, starenju**

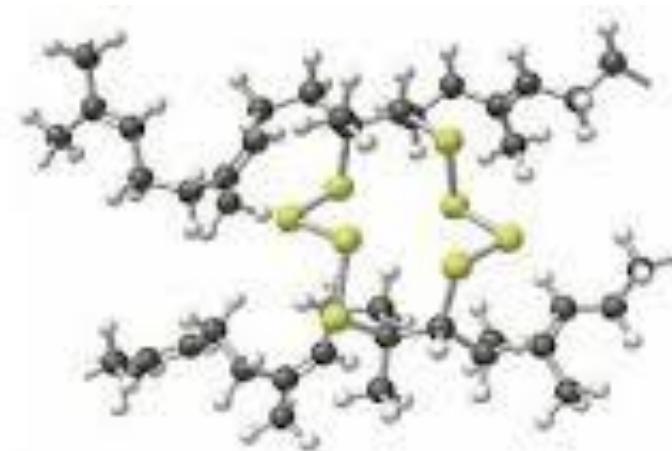


kaučuk - neumreženi polimer

**guma - umreženi polimer
dobiva se vulkanizacijom kaučuka**



Before vulcanization

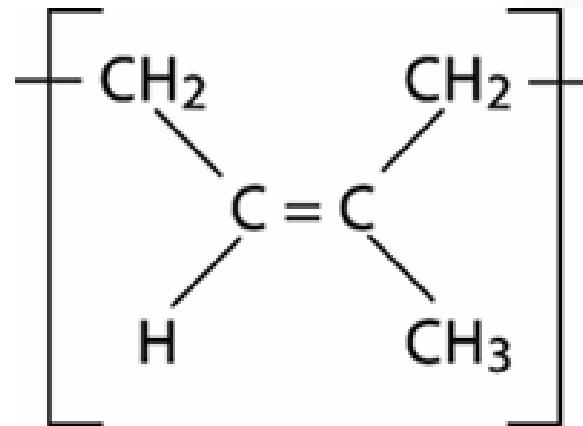


After vulcanization

- **Kaučuk i guma - ELASTOMERI**

Prirodni kaučuk polizopren

Hevea brasiliensis



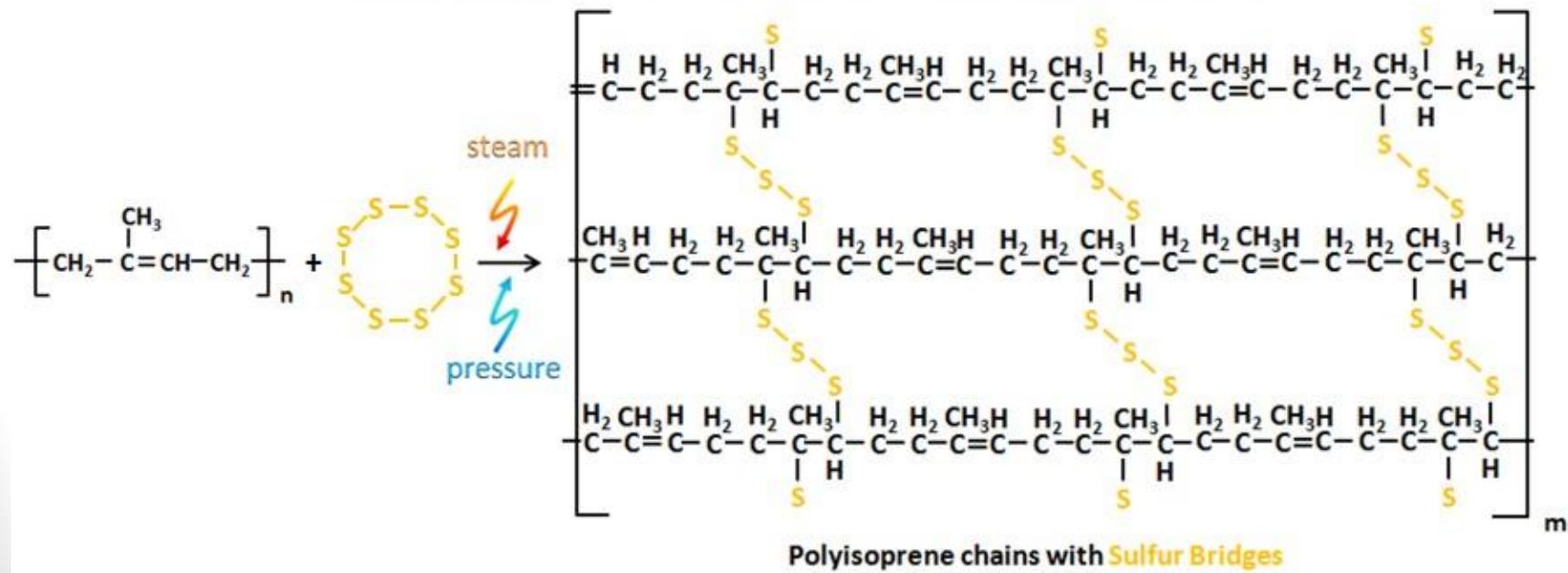
Charles Goodyear - prva vulkanizacija kaučuka

1839. zagrijavanje

prirodnog kaučuka cis-1,4-poliioprena
s manjom količinom sumpora

rezultat: **guma**

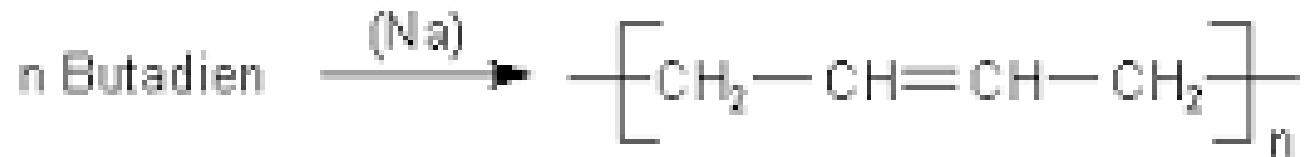
Vulcanization of Natural rubber (Polyisoprene)



Sintetski kaučuk

poli(2,3-dimetilbutadien) tijekom 1. svj. rata

polibutadien polimerizacija butadiena uz natrij
kao inicijator (*Buna kaučuk*)



Sustav za vulkanizaciju:

1. neumreženi kaučuk
2. sredstvo za vulkanizaciju (2-3 phr)
sumpor ili druga sredstva (selen, telur, oksidi metala, organski peroksidi)
3. ubrzivači (0,5-1 phr)
derivati benztaiazola (*merkaptobenzotiazol -MBT*),
tioli, disulfidi, amini
4. ZnO (3-5 phr) – aktivator ubrzivača
5. masne kiseline (stearinska) (1-3 phr)

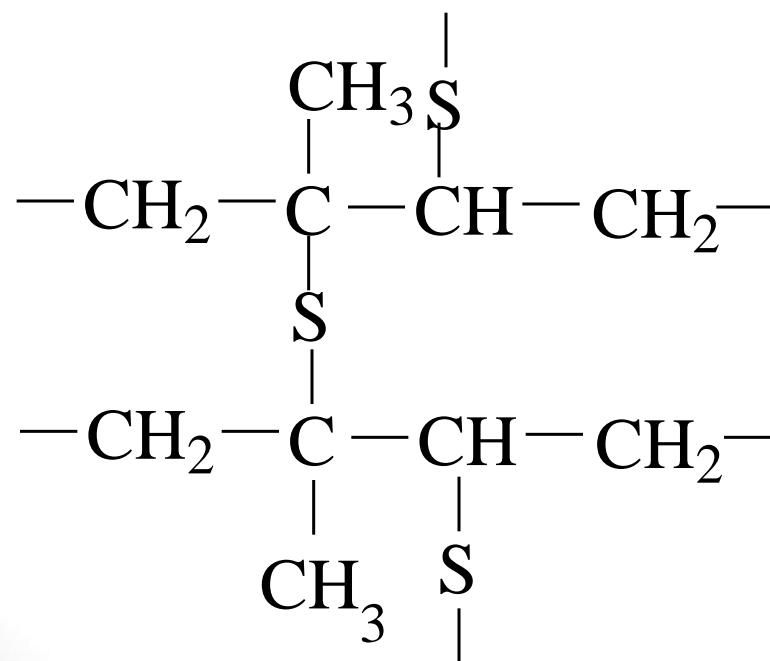
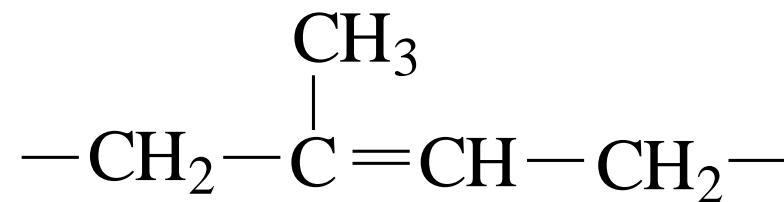
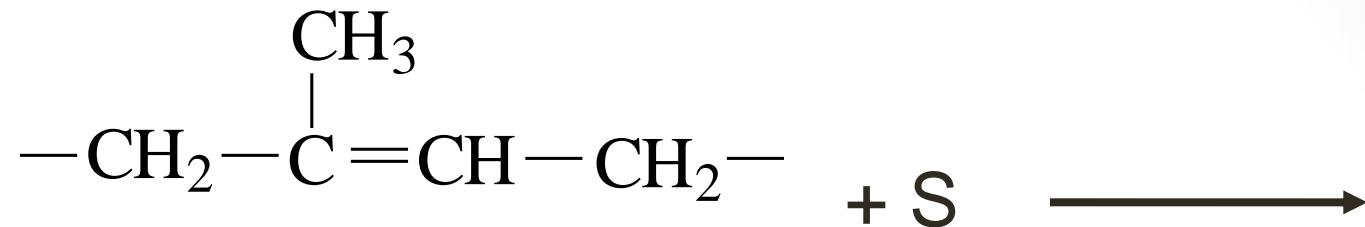
Umreživanje (vulkanizacija) – stvaranje radikala

- polimerni lanac mora sadržavati reaktivnu grupu ili dvostruku vezu

a) vulkanizacija sumporom

- temperatura 130-160 °C
- neefikasno umreživanje samim sumporom potrebni su ubrzivači

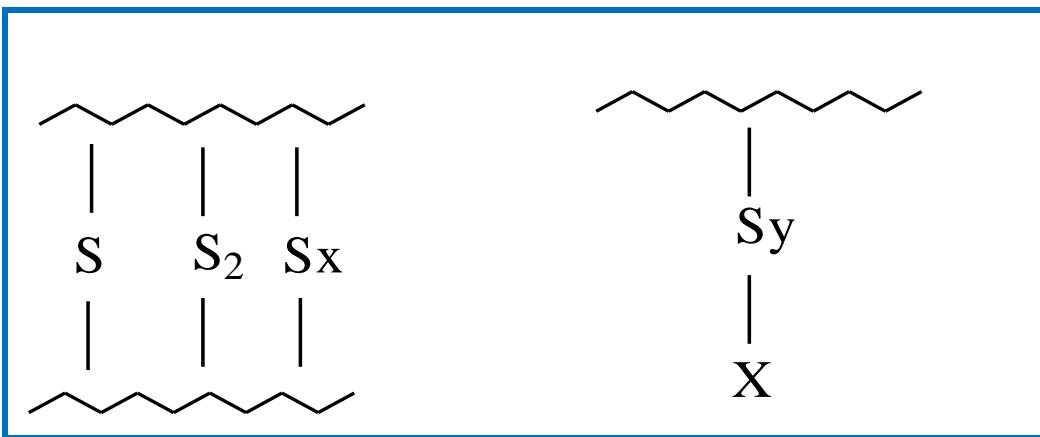
poliizopren



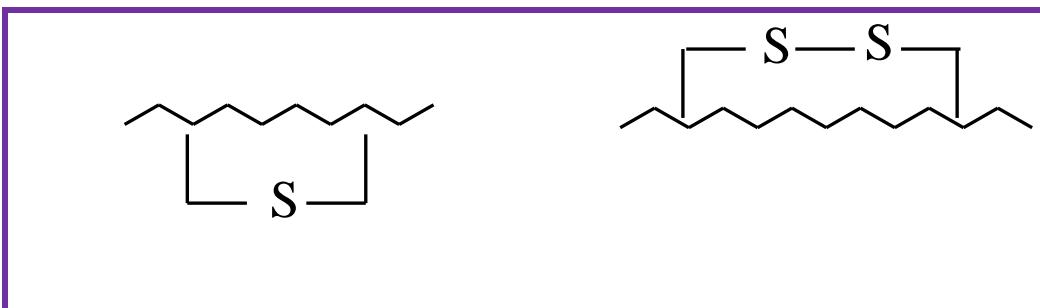
umreženi

poliizopren

Sumpor se kombinira u vulkanizacijskom umrežavanju na brojne načine kao ***monosulfid, disulfid ili polisulfid***



ciklički monosulfid i disulfid:



Ostali dodaci:

punila, antioksidansi, antiozonanti, pigmenti

Svojstva vulkanizata:

- uravnotežena fizička svojstva
- velika rastezna čvrstoća i modul elastičnosti
- otpornost prema abraziji i umoru materijala

Nedostatak:

- slabija toplinska postojanost koja uzrokuje smanjenje početnih vrijednosti mehaničkih svojstava
- rješenje: veći udio ubrzivača, manji udio sumpora



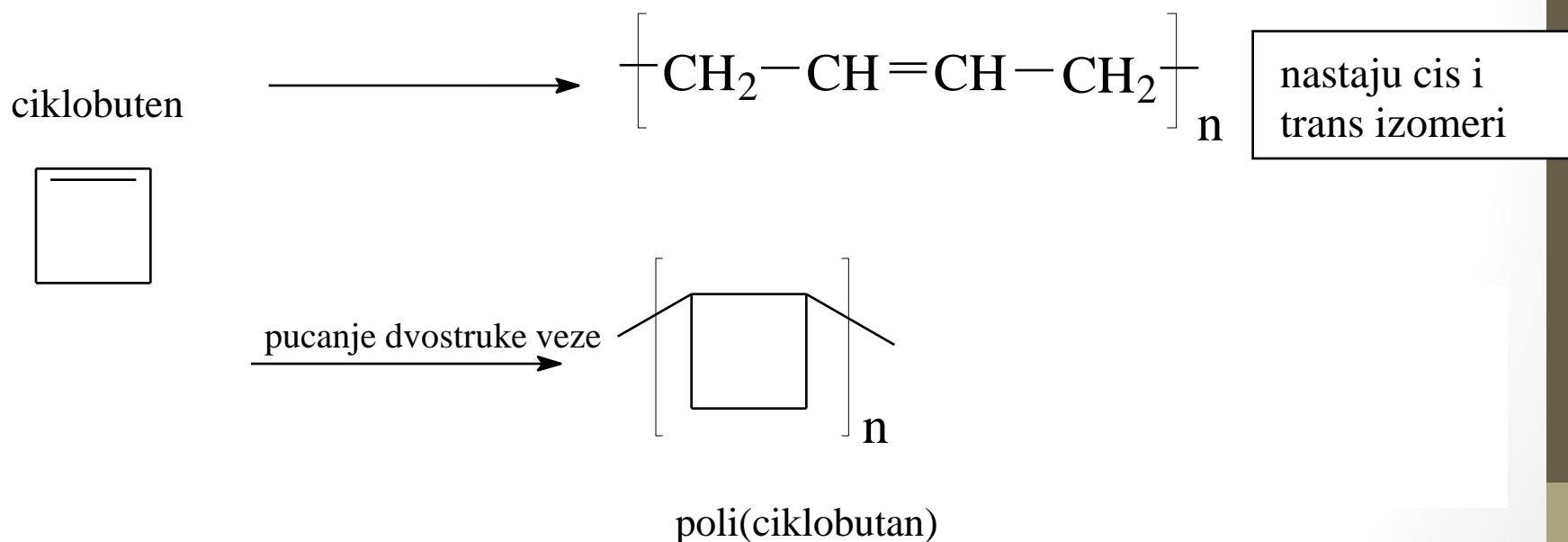
FKIT MCMXIX

POLIMERIZACIJA OTVARANJEM PRSTENA

RING-OPENING
POLYMERIZATION

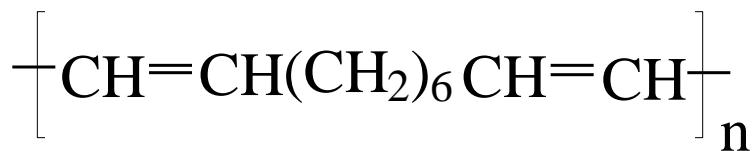
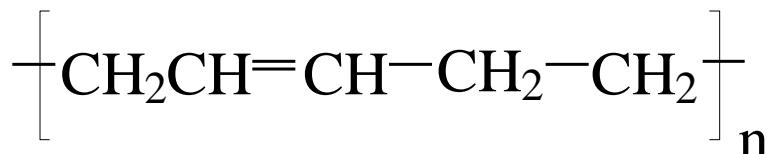
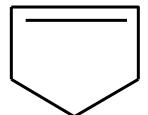
Monomeri ciklički olefinski monomeri:
Ciklobuten, ciklopenten, norbornen,

Ciklobuten

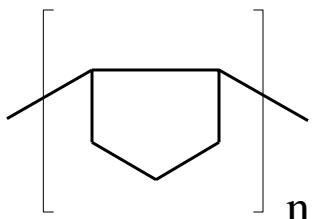


Ciklopenten

ciklopenten



pucanje dvostrukih veza

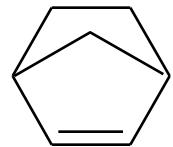


poli(ciklopentan)

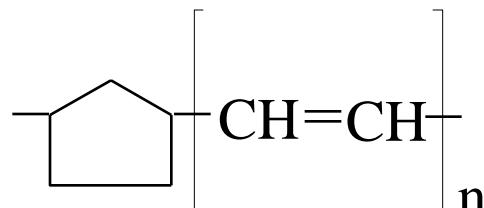
Norbornen

norbornen

B



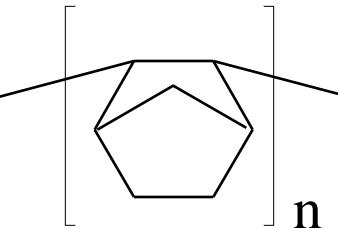
$\xrightarrow[\text{kod 1,2}]{\text{prsten se otvara}}$



poli(3-ciklopentavinilen)

A

$\xrightarrow{\text{puvanje dvostrukih veza}}$



poli(biciklo(2,2,1)-2-heptan)

Katalizator: *Ziegler-Natta* - TiCl_4/Al -tetraalkil

IONSKA POLIMERIZACIJA

1. KATIONSKE POLIMERIZACIJE

2. ANIONSKE POLIMERIZACIJE

Ionskim polimerizacijama dobivaju se produkti koji uglavnom nisu primjenjivi u praksi.

- često daju polimere koji su stalno „živi”, stalno su sposobni primiti novi monomer:
živući polimeri - „living polymers”
- dugo trajanje procesa polimerizacije, terminacija tek nakon potpunog iscrpljenja monomera, terminacije su rijetke
- intenzivno obojeni produkti u pojedinim fazama polimerizacije (plavi, crveni, zeleni) – služe za proučavanje mehanizama polimerizacije

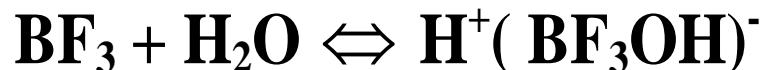
1. KATIONSKA POLIMERIZACIJA

- aktivni kraj rastuće polimerne molekule pozitivni je ion

Lewisove kiseline i Friedel-Craftsovi katalizatori
(AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4)

BF_3 – katalizator

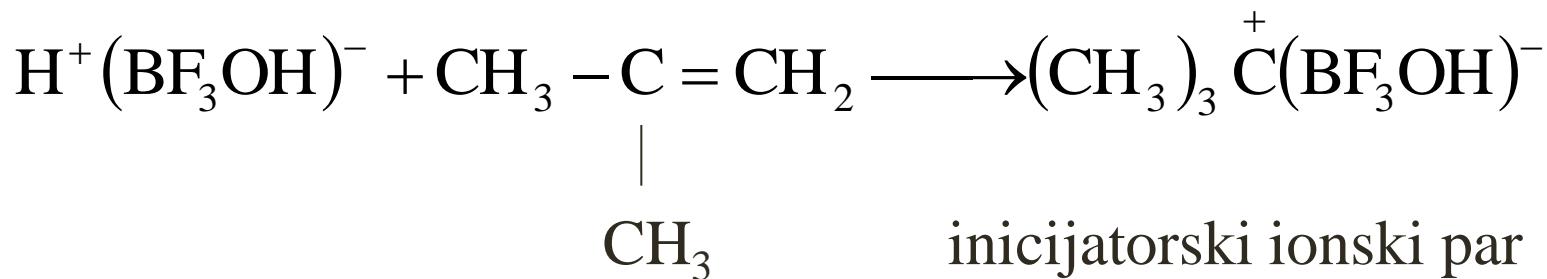
H_2O - kokatalizator



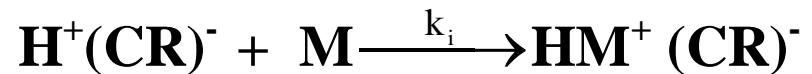
katalizator - kokatalizator

Primjer: kationska polimerizacija butilne gume (izobutilena)

- polimerizira se uz BF_3 i H_2O (na -100 °C)



Shematski: $\text{C} + \text{RH} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{CR})$

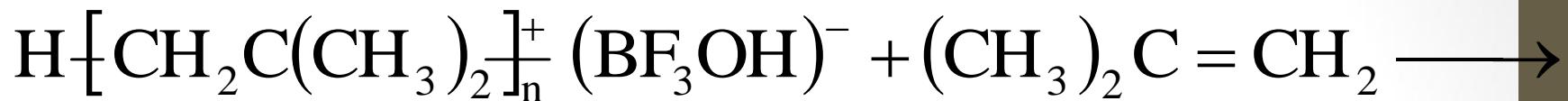


C = katalizator

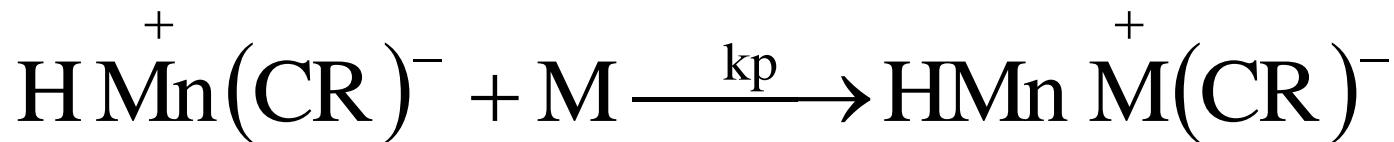
RH = kokatalizator

M = monomer

Propagacija – ionski par adira monomer

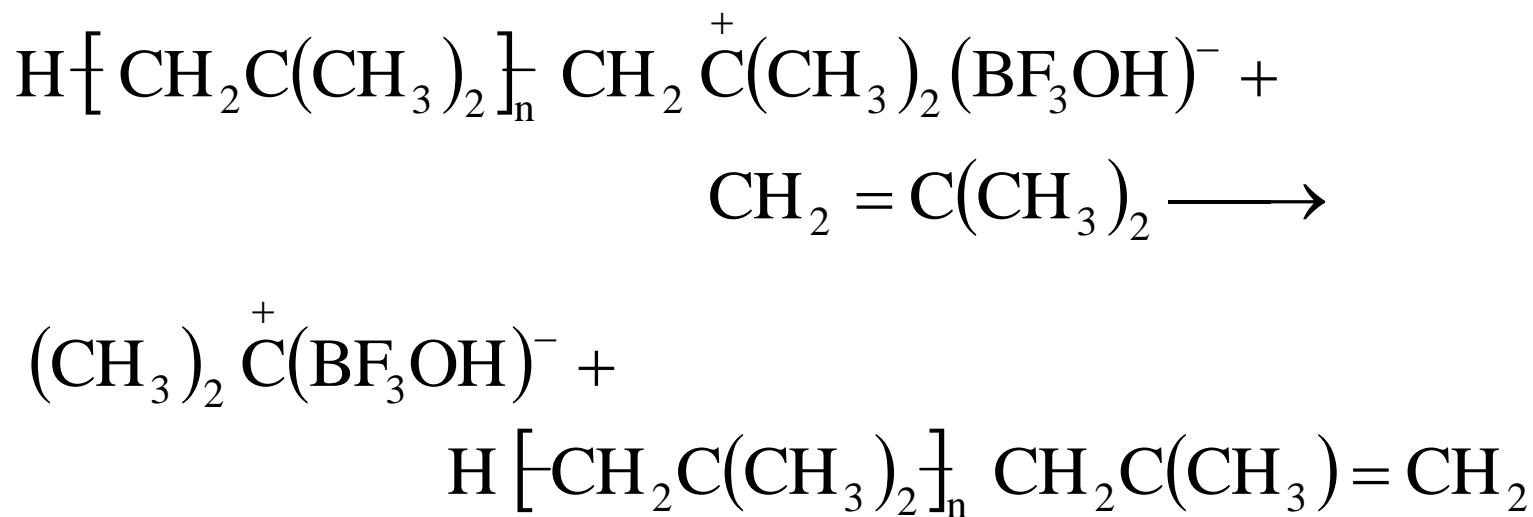


ili

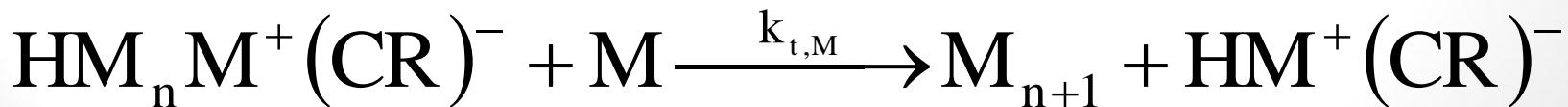


Terminacija

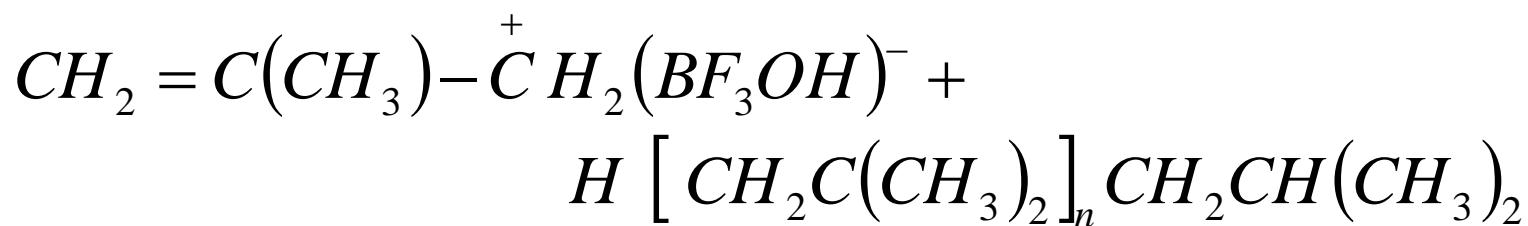
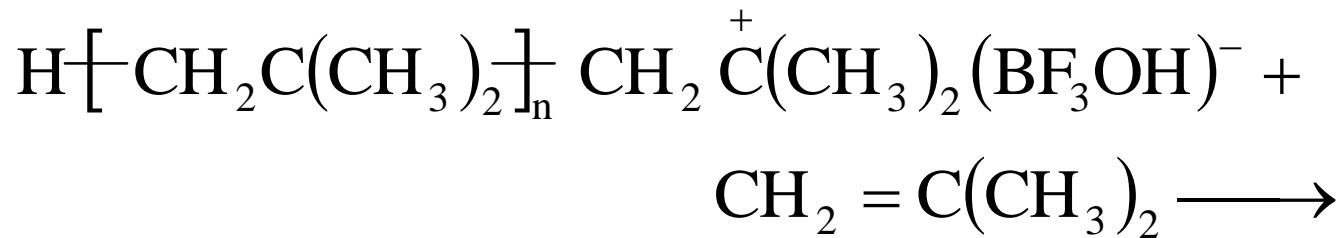
a) najčešće su reakcije prijenosa rasta lanca na monomer uz *nastajanje nezasićenja polimerne molekule*



ili

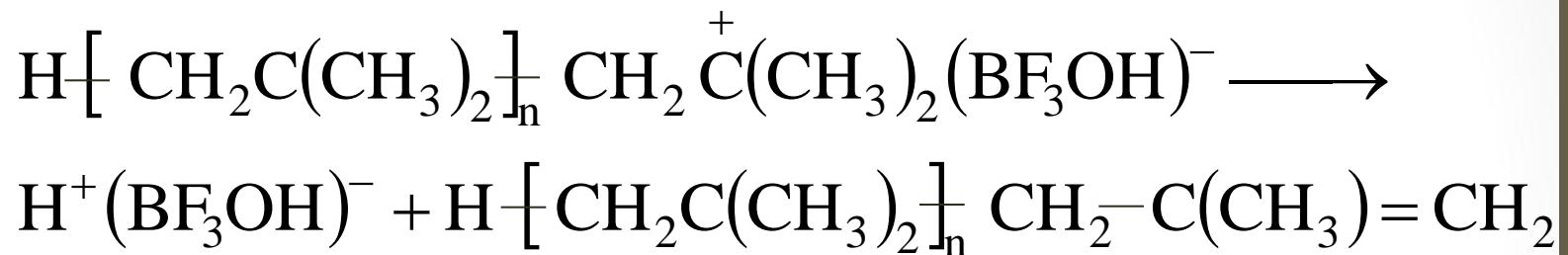


b) prijenos rasta lanca na monomer uz uzimanje vodikova iona s monomera

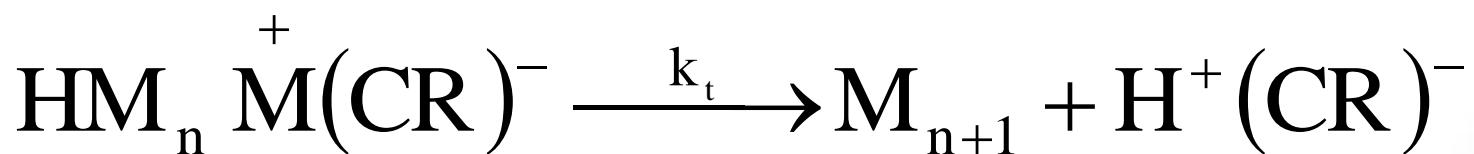


c) Može doći i do pregrađivanja propagacijskog ionskog para

- spontana terminacija:

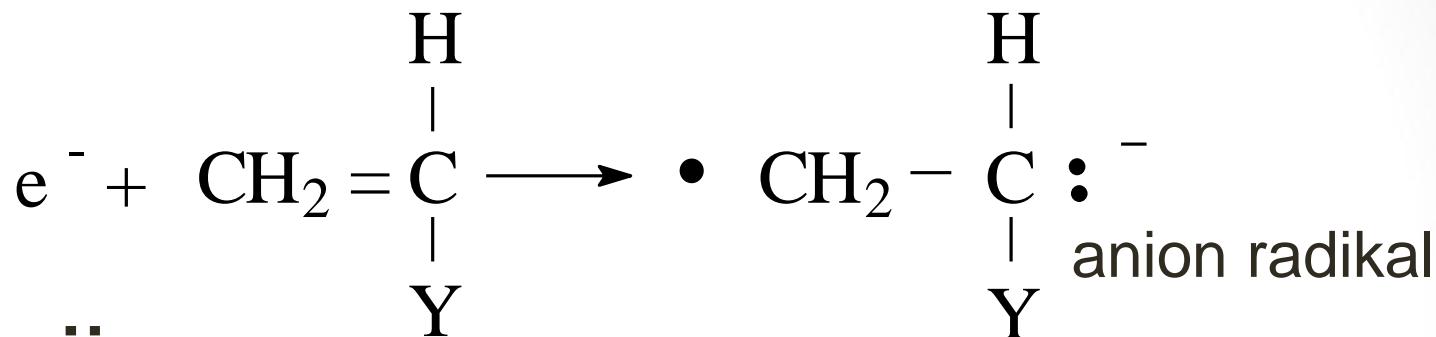


ili



2. ANIONSKE POLIMERIZACIJE

Inicijacija nastupa i direktnim prijenosom elektrona s nekog donora na monomer i nastaje anion-radikal:



Inicijacija

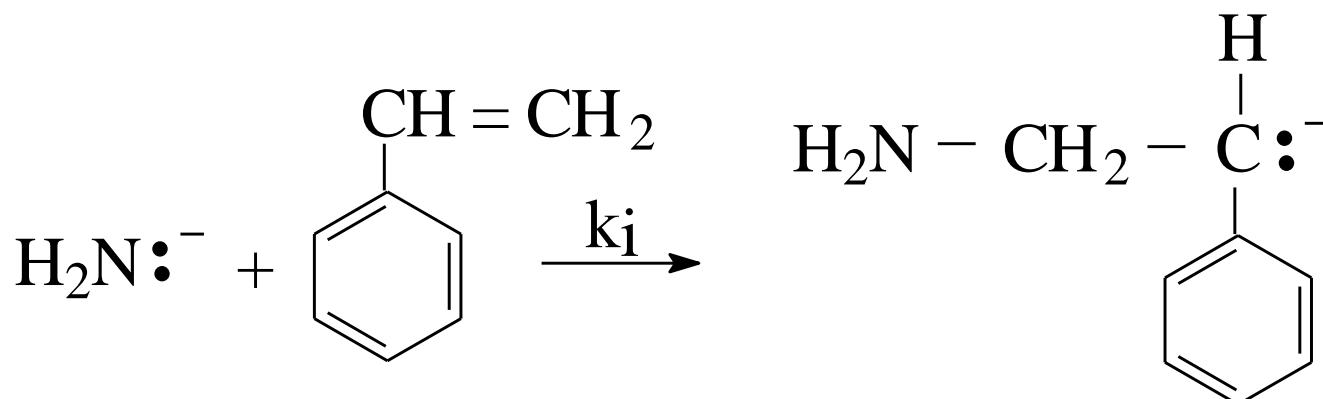
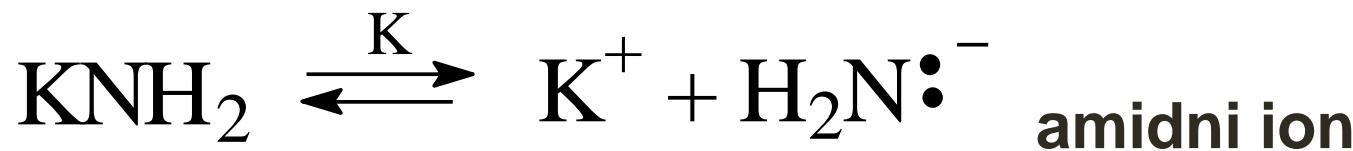
- a) metalnim amidom
- b) prijenosom elektrona
- c) metalnim alkilima

- velika reaktivnost iniciatora, brzina inicijacije puno je veća od brzine propagacije, broj nastalih makromolekula jednak je broju molekula iniciatora

Inicijacija metalnim amidom:

polimerizacija stirena uz kalijev amid

- u tekućem amonijaku na -33°C



propagacijski
anionski centar

Terminacija ide prijenosom rasta lanca na otapalo:

