

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

Pojava više faza uslijed različitih uzroka

**Nemješljivost monomera** (monomeri etilen glikol i tereftalna kiselina nisu mješljivi, s porastom konverzije sustav prelazi u jednu fazu)

**Geliranje** (gel je po definiciji zasebna faza, nabubrena monomerima ili oligomerima)

**Fazna separacija u produktu** (željena – ABS ili poliuretani, neželjena – pomak sastava)

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## PRECIPITACIJSKA POLIMERIZACIJA

Polistiren topljiv u stirenu

PMMA topljiv u metil-metakrilatu

PVC netopljiv u vinil-kloridu

PVDC netopljiv u viniliden kloridu

PAN netopljiv u akrilonitrilu

PTFE netopljiv u tetrafluoroetilenu

Taloženje polimera tijekom reakcije utječe na:

- morfologiju produkta
- kinetiku polimerizacije

Rastući radikali preferirano u polimernoj fazi:

- ograničena pokretljivost
- “gel efekt”

## DISPERZIJSKA POLIMERIZACIJA

Željeno taloženje produkta tijekom polimerizacije:

- inicira se dodatkom neotapala (primjerice stiren + metanol)

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

**Polimerizacija u masi:** tehničke poteškoće:

- velika viskoznost reakcijske smjese kod viših konverzija,
- otežano miješanje
- zagrijavanje uslijed viskoznog trenja
- otežano odvođenje reakcijske topline
- lokalno pregrijavanje i degradacija produkta
- gel efekt...

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

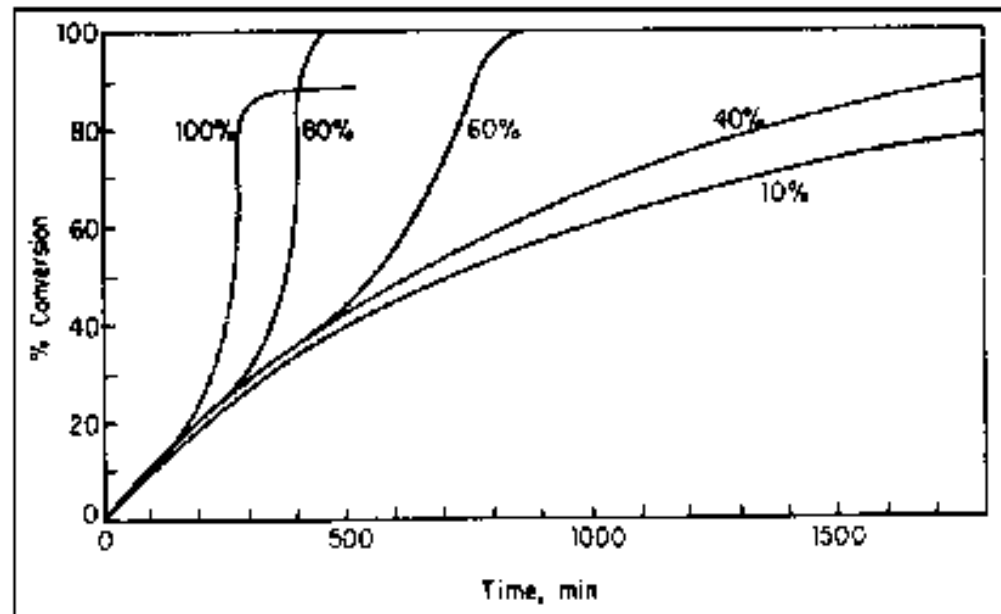
## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

**Polimerizacija u otopini:** manje tehničke poteškoće:

- manja viskoznost reakcijske smjese kod viših konverzija,
- lakše miješanje
- manje zagrijavanje uslijed viskoznog trenja
- lakše odvođenje reakcijske topline (moguć refleks otapala)
- manje lokalno pregrijavanje i degradacija produkta
- odgođen gel efekt...

**Problemi:**

- separacija otapala
- ekološki aspekt
- zatvoreni sustavi
- dodatni troškovi



# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

S(p)retno rješenje problema:

- umjesto otapala voda (nemješljiva s monomerom)
- monomer raspršen u obliku kapljica
- viskoznost unutar kapljica visoka
- viskoznost pri miješanju usporediva s viskoznošću vode
  
- voda je djelotvoran toplinski ponor
  
- produkt u obliku polimernih kuglica, prikladnih za pakiranje i transport

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

Volumni udio monomera:  $\frac{1}{4}$  do  $\frac{1}{2}$

Komponente:

Monomer

Voda

Inicijator (topljiv u monomeru, netopljiv u vodi)

Sredstva za prijenos lanca

Stabilizatori:

anorganski prašci (npr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

vodotopljivi polimeri (PVOH, PEG)

kombinacije

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika:

U idealnom je slučaju svaka monomerna kapljica izotermni kotlasti reaktor  
Monomerne kapljice su mjesto (*locus*) polimerizacije

Modeliranje identično modeliranju polimerizacije u masi

Nejednolika raspodjela temperatura u reaktoru može utjecati na heterogenost produkta

Djelomična topljivost monomera i/ili inicijatora u vodi:  
djelomična reakcija u vodenoj fazi – nastaju bimodalne raspodjele

Voda u monomernim/polimernim kapljicama utječe na prozirnost produkta

Kod kopolimerizacija, različita topljivost monomera u vodi mijenja prividnu vrijednost omjera kopolimerizacijske reaktivnosti

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

Veličina čestica: 10  $\mu\text{m}$  do 1 mm

Veličina polimernih čestica predmet inženjerstva

Zahtjev – što jednolikija raspodjela – posebice je važan kada se polimerne čestice primjenjuju izravno, npr. kao ionski izmjenjivači

Veličina polimernih čestica ključna kod ekspandirajućih čestica:

- ekspandirani polistiren – pjenilo *n*-pentan
- veće čestice sadržavaju više pjenila



# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

Veličina čestica:

Određena ravnotežom procesa:

- razbijanja (u blizini miješala)
- koalescencije ili sljubljivanja (uz obod reaktora)

Upravljive veličine:

- promjer miješala
- obodna brzina miješala
- geometrija miješala u odnosu na geometriju reaktora (bezdimenzijske značajke određuju tip strujanja u reaktoru)
- volumni udio monomera
- gustoće obiju faza
- površinska napetost

Točka identiteta čestice:

Nakon neke, granične konverzije prestaju procesi razbijanja i sljubljivanja i do kraja reakcije čestice zadržavaju svoj identitet

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Sličnosti emulzijske i suspenzijske polimerizacije:

Monomer je netopljiv u vodi

Voda smanjuje viskoznost reakcijske smjese

Voda apsorbira reakcijsku toplinu

Razlike emulzijske i suspenzijske polimerizacije:

Umjesto stabilizatora (površinski slabo aktivne tvari) dodaje se **emulgator** (površinski jako aktivna tvar)

Upotrebljava se **inicijator topljiv u vodi** ( $K_2S_2O_8$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ , vodotopljivi redoks sustavi...)

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Ekstremne razlike u svojstvima produkta:

Produkt je polimerni lateks

Dimenzije čestica su nanometarske

Kinetika je sasvim drugačija

Mjesto polimerizacije nisu monomerne čestice

Ključnu ulogu ima međufazni prijenos tvari

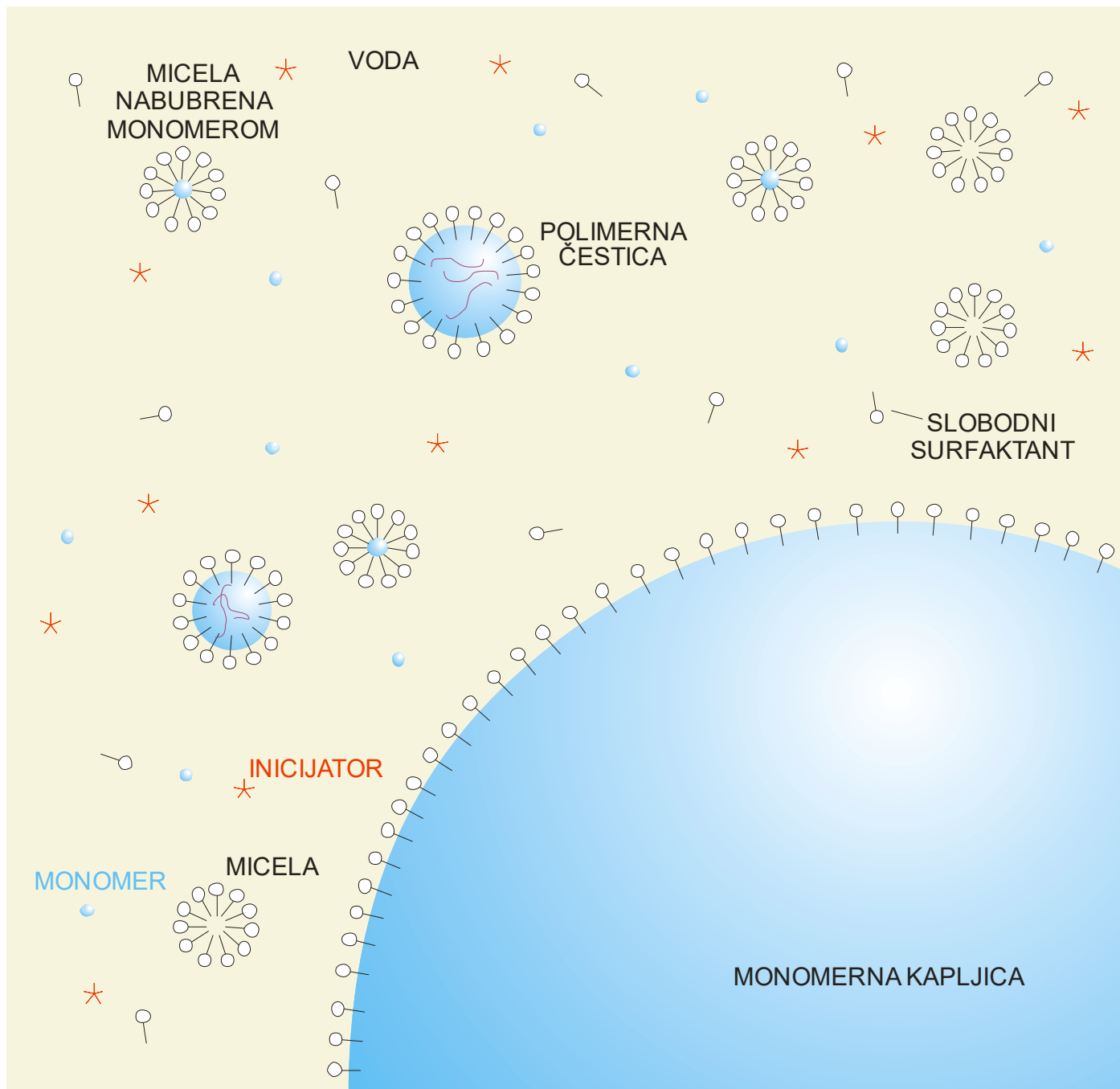
Emulzijske su polimerizacije  
razvijene s ciljem oponašanja prirodnog lateksa  
(33%-tna emulzija *cis*-1,4-poliizoprena u vodi,  
stabilizirana prirodnim emulgatorima –  
smjesama proteina, lipida i ugljikovodika.

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kvalitativni opis: Harkins

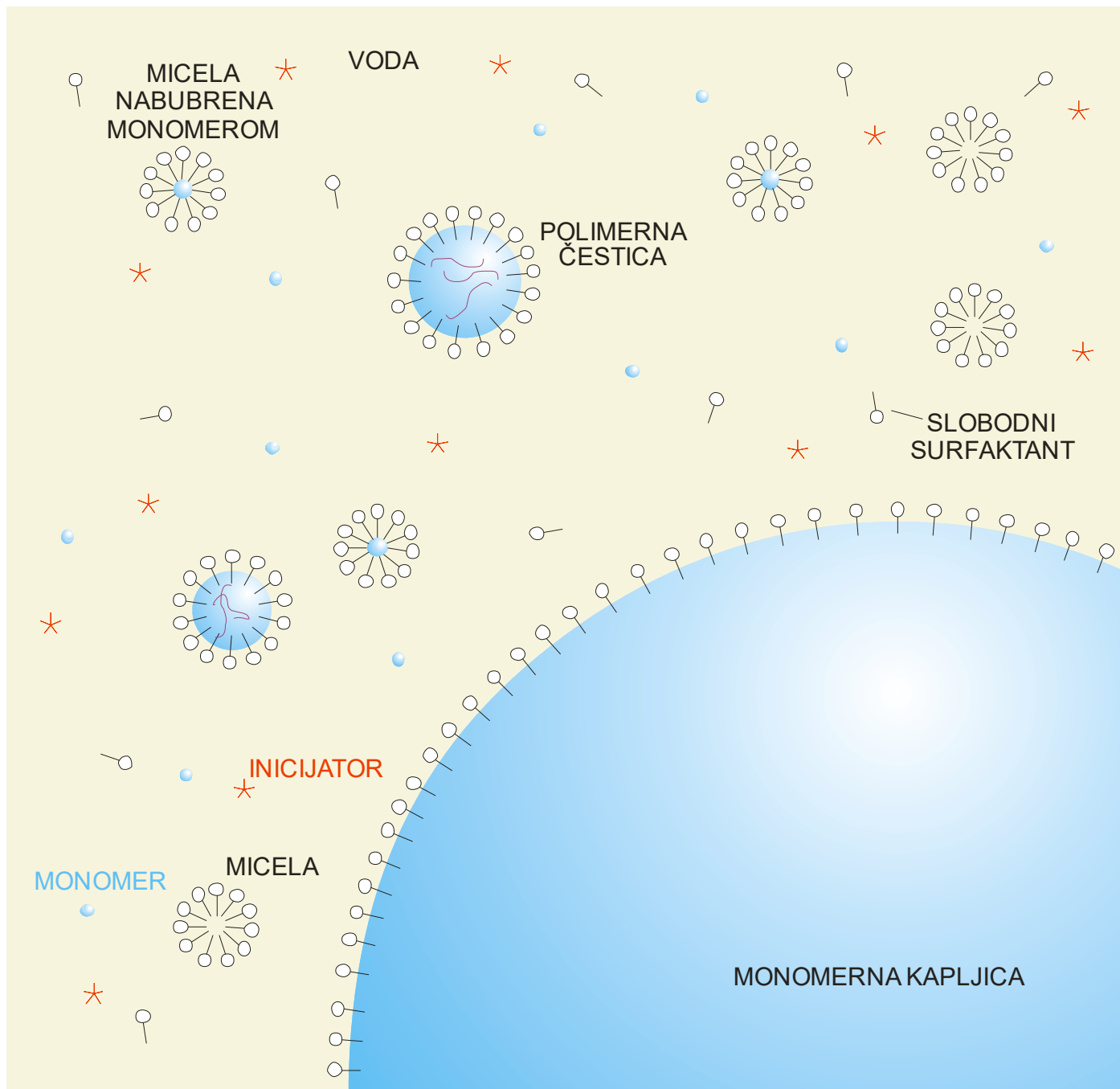
Kvantitativni opis: Smith i Ewart



Početno stanje:

voda:  
kontinuirana faza

malo vode u  
monomernim  
kapljicama  
(ravnotežna  
topljivost)



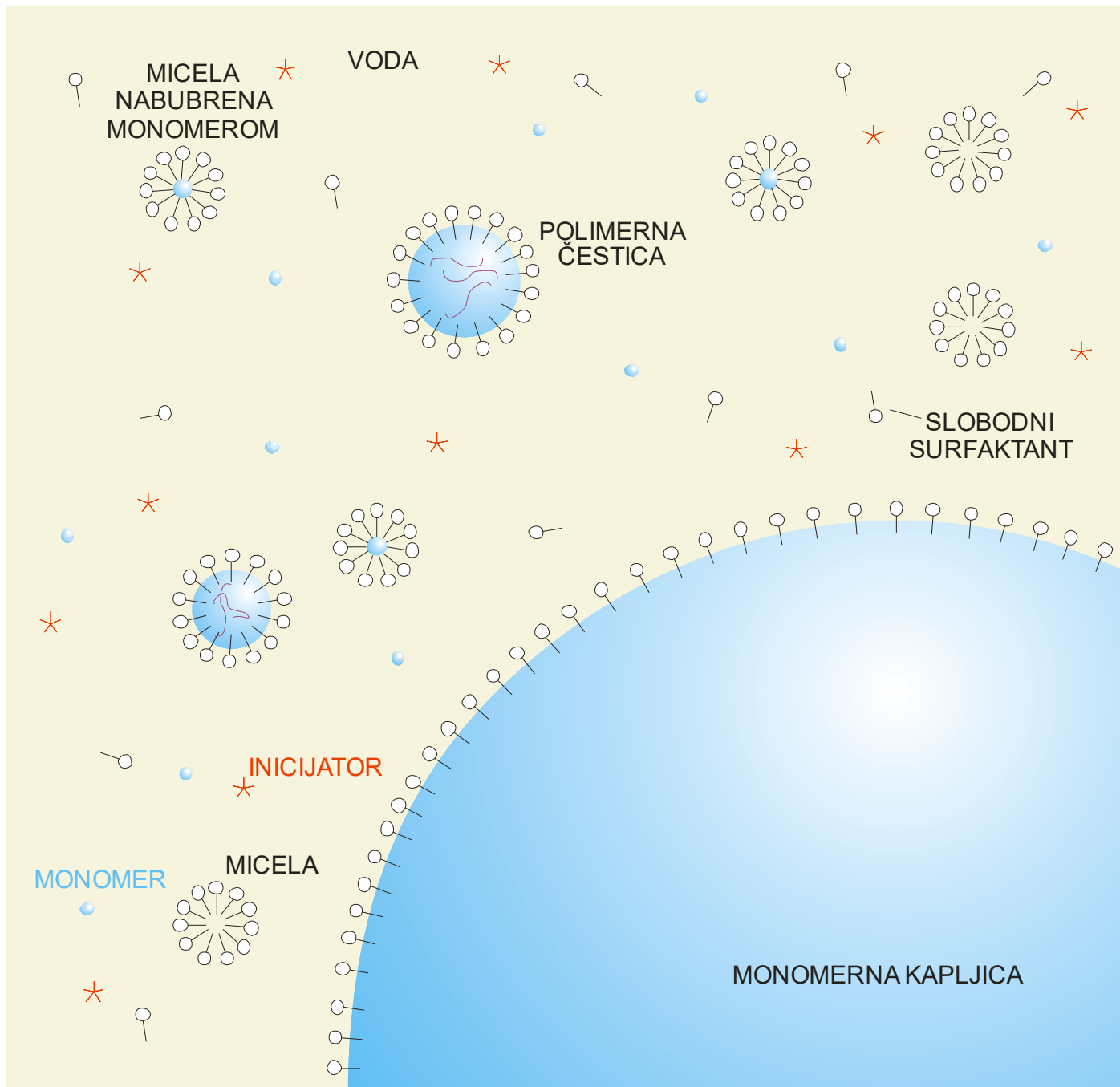
Početno stanje:

monomer:  
1/3 sustava

monomerne  
kapljice

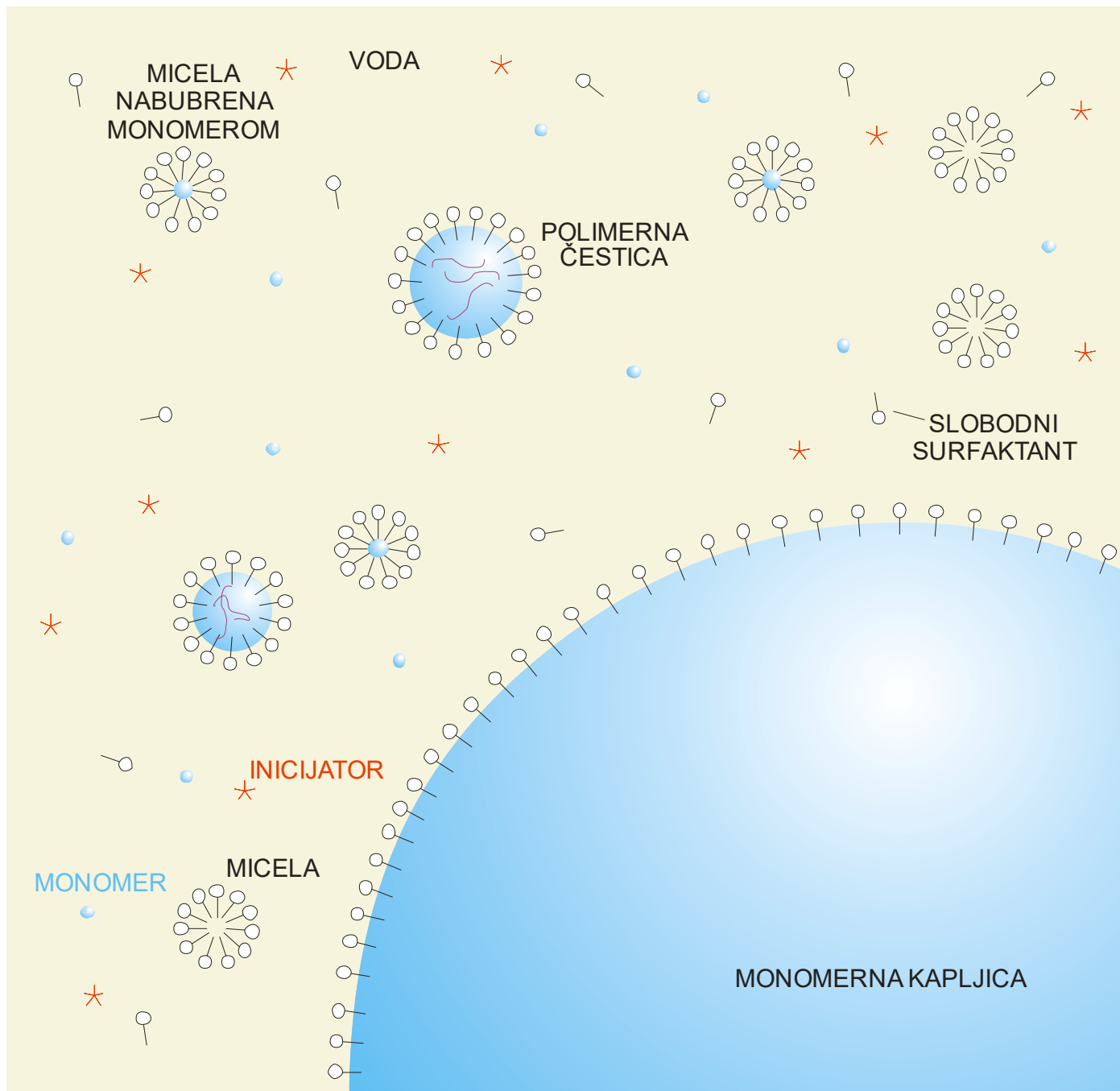
nešto monomera  
u vodenoj fazi

monomerom  
nabubrene  
micele



Početno stanje:

inicijator:  
otopljen u  
vodenoj fazi



Početno stanje:

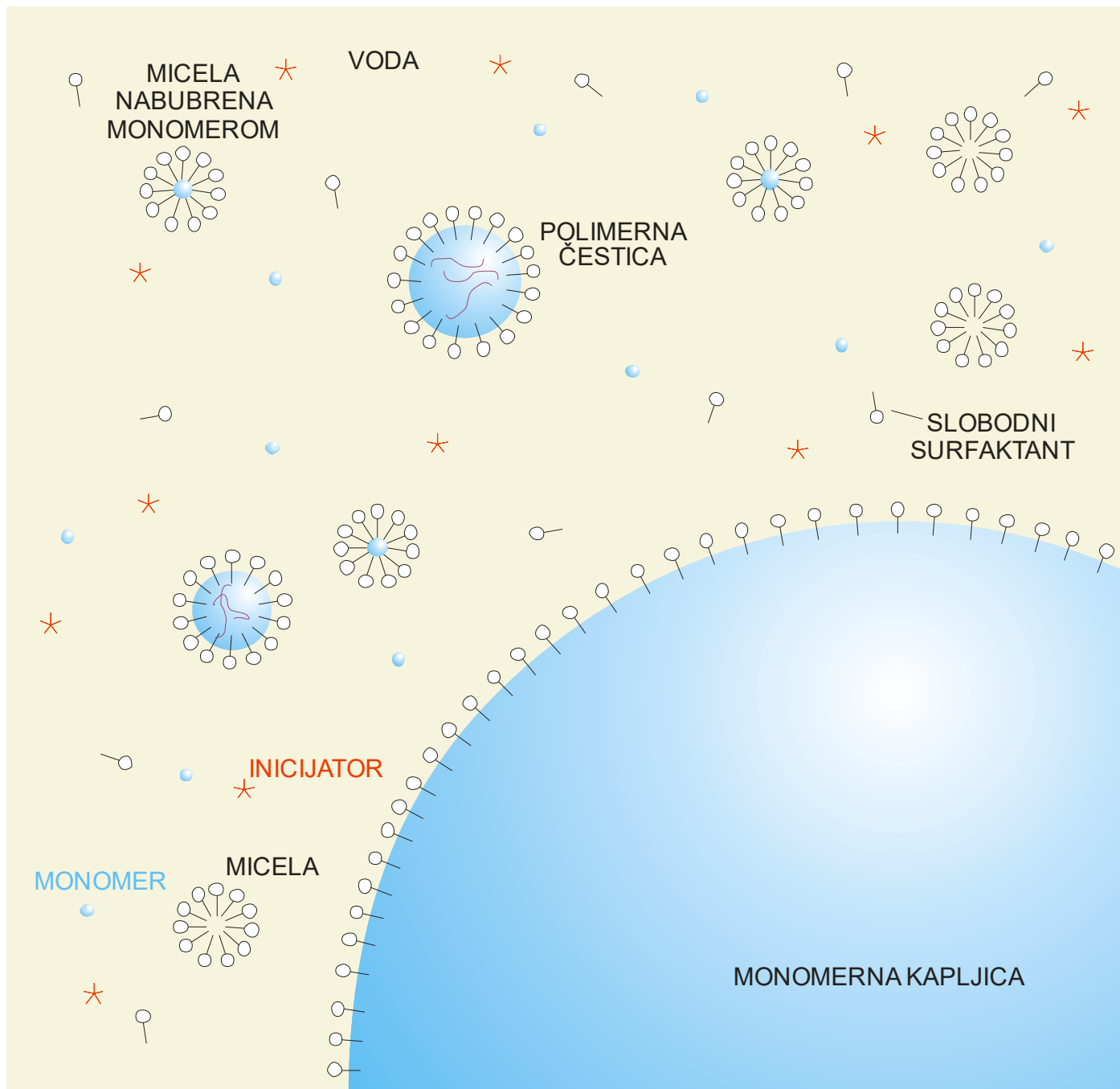
**surfaktant:**  
površinski  
aktivna tvar

zasićuje  
površinu  
monomernih  
kapljica

suvišak  
oblikuje  
micele 2-10 nm  
(velika ukupna  
površina –  
veliki udio  
surfaktanta)

velik dio  
slobodan u  
vodenoj fazi



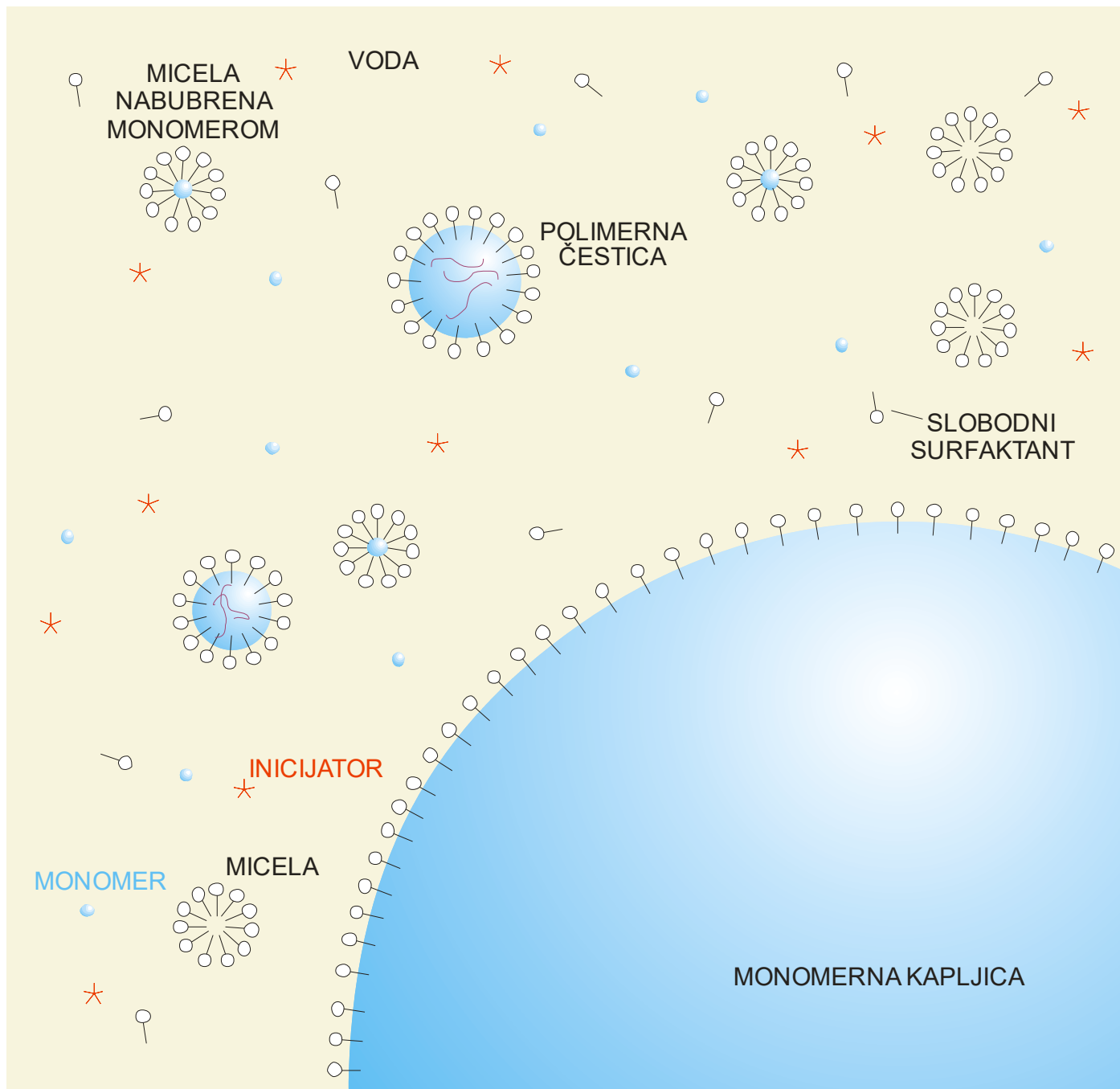


Početno stanje:

**surfaktant:**

anionski surf.  
natrijeve soli  
viših masnih  
kiselina (sapuni)

elektrostatska  
stabilizacija

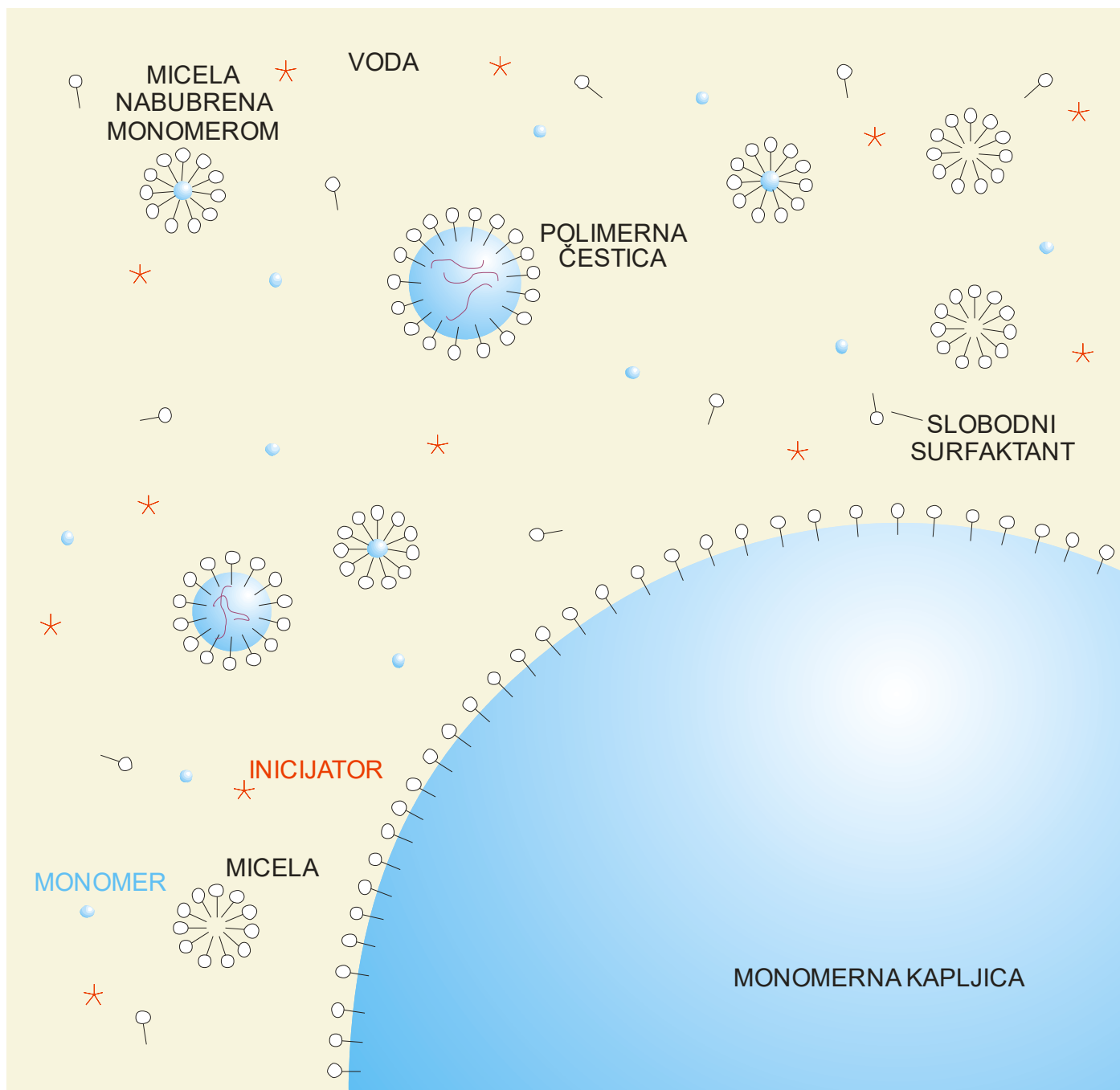


Početno stanje:

**surfaktant:**

neionski surf.  
 bločni ili  
 cijepljeni  
 kopolimeri  
 vodotopljivog  
 i u vodi  
 netopljivog  
 polimera

sterička  
 stabilizacija



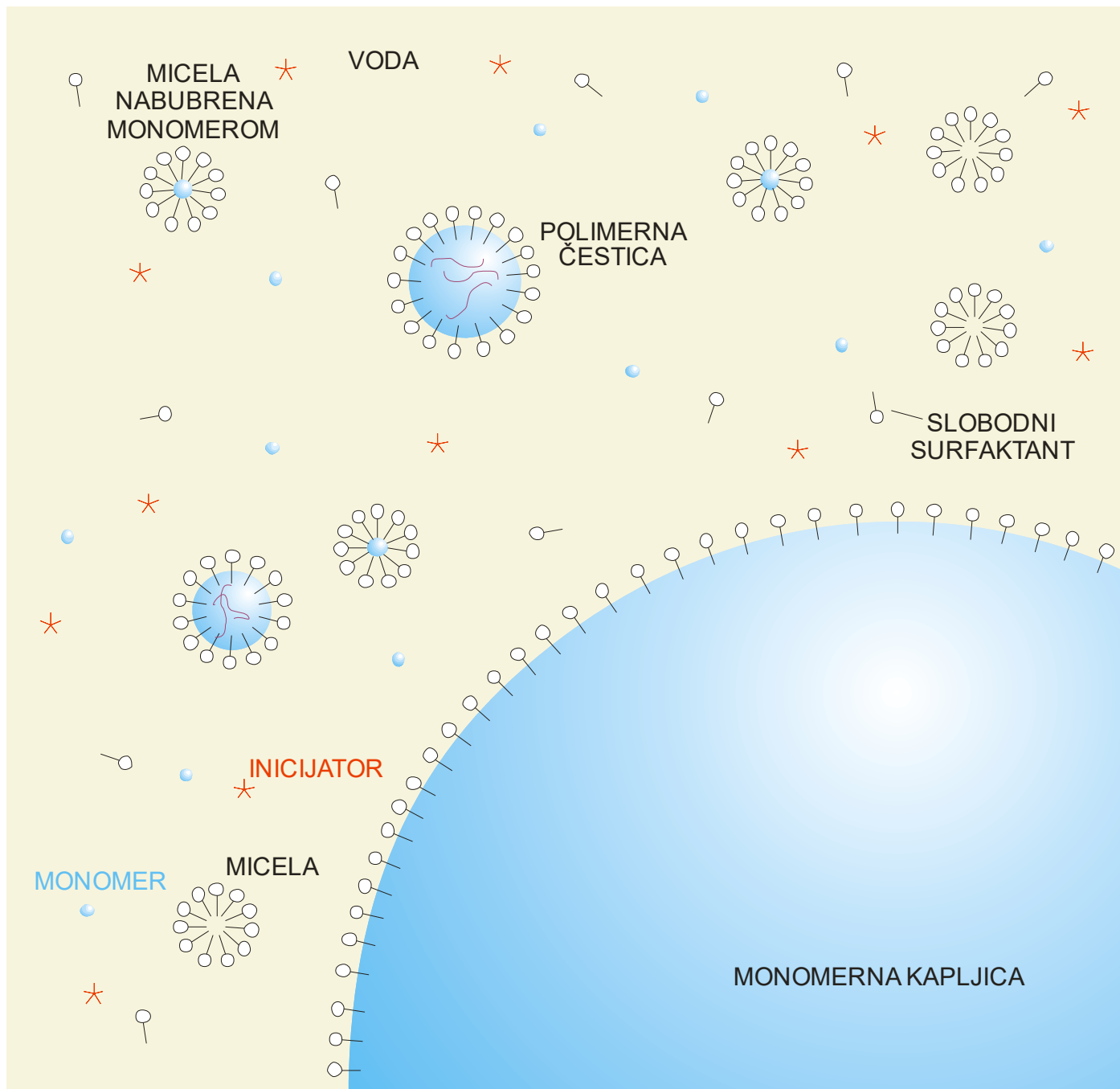
Početno stanje:

surfaktant:

polielektroliti

natrijev  
polistiren-  
sulfonat

kombinirana  
elektrostatska i  
sterička  
stabilizacija

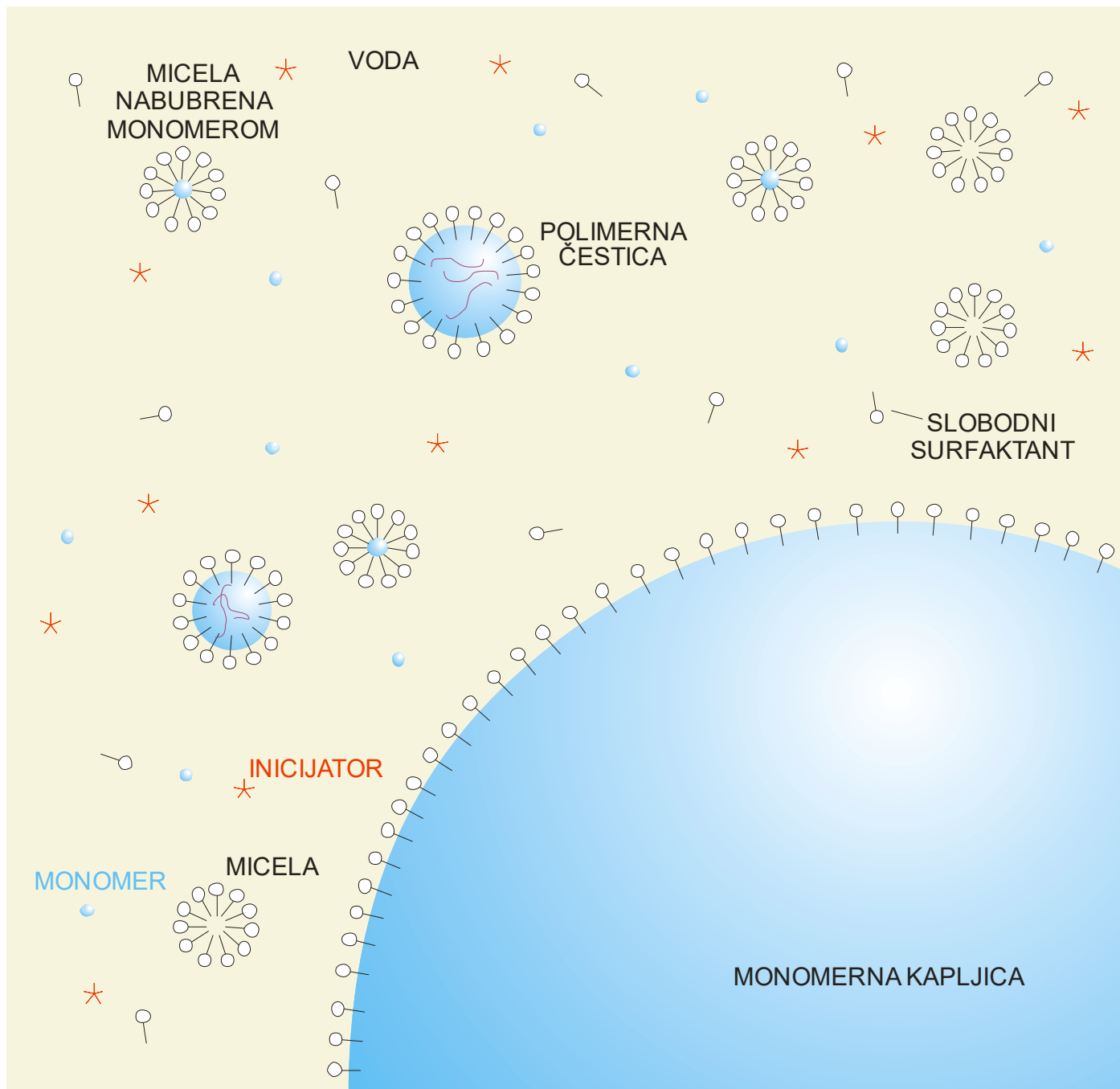


Inicijacija  
+  
Nukleacija  
polimernih čestica  
**Povezani fenomeni**

Raspad inicijatora  
u vodenoj fazi

**Difuzija inicijatora  
u monomernu  
kapljicu?**

(-)  
mala ukupna  
površina kapljica,  
nabijen barijerni  
sloj,  
hidrofobnost  
unutrašnjosti  
kapljice

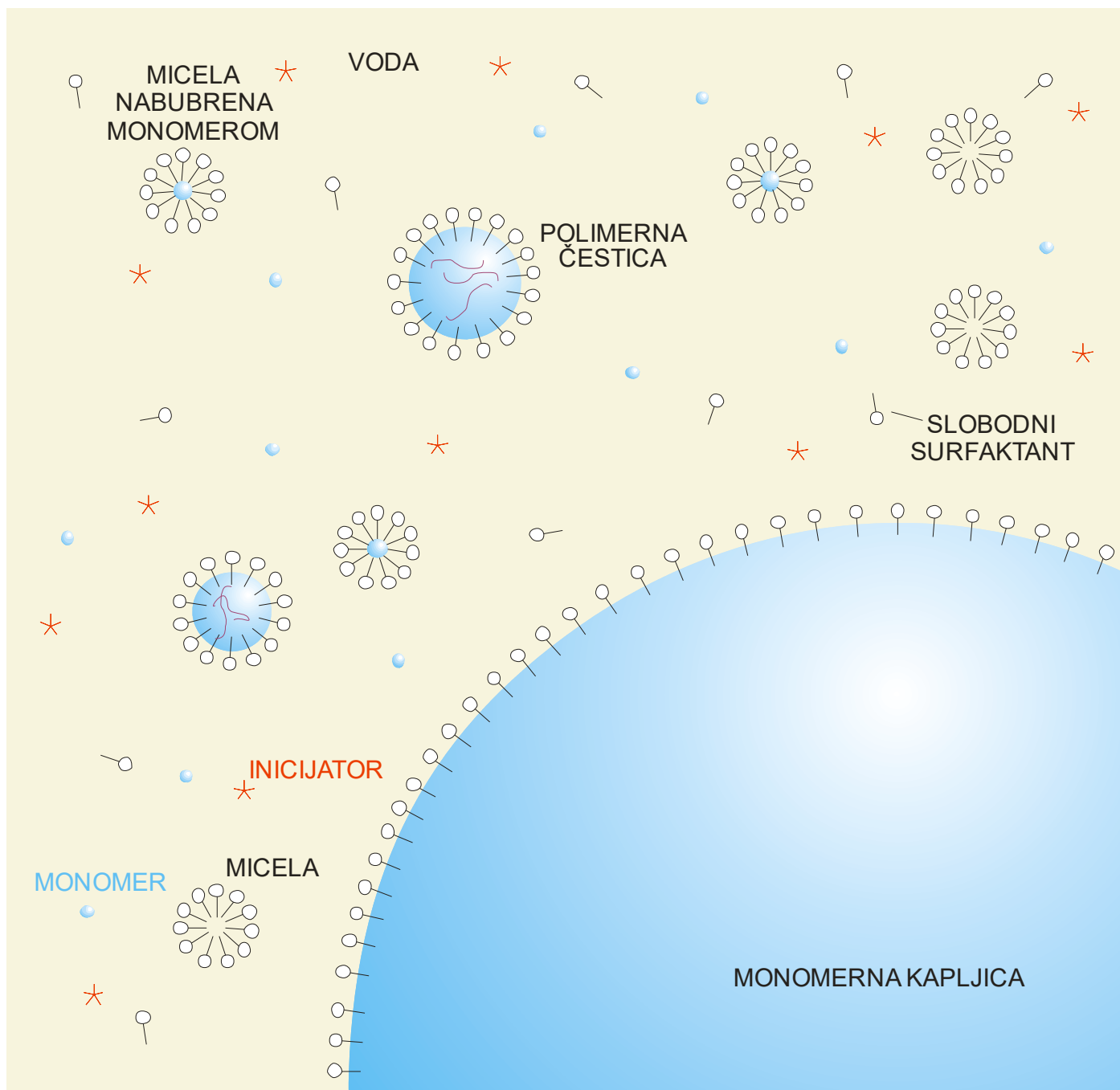


Inicijacija  
+  
Nukleacija  
polimernih čestica  
**Povezani fenomeni**

Raspad inicijatora  
u vodenoj fazi

Difuzija inicijatora  
u monomerom  
nabubrenu  
micelu  
(**micelna nukleacija**)

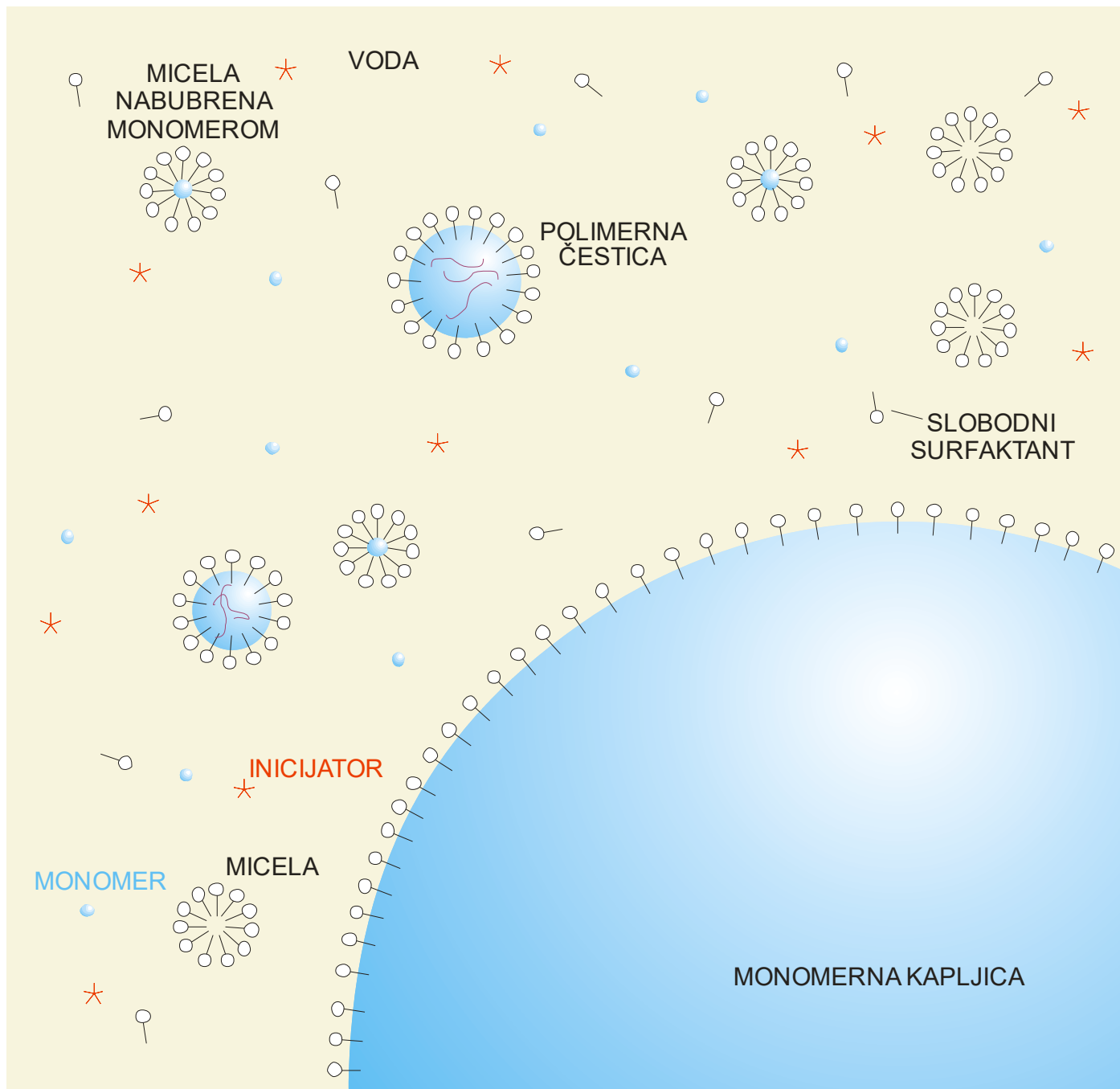
(+)  
velika ukupna  
površina micela  
(-)  
hidrofobnost  
unutrašnjosti  
micele,  
barijerni sloj



Inicijacija  
+  
Nukleacija  
polimernih čestica

Raspad inicijatora  
u vodenoj fazi,  
oligomerizacija  
u vodenoj fazi,  
difuzija radikala  
u monomerom  
nabubrenu  
micelu  
(homogena  
nukleacija)

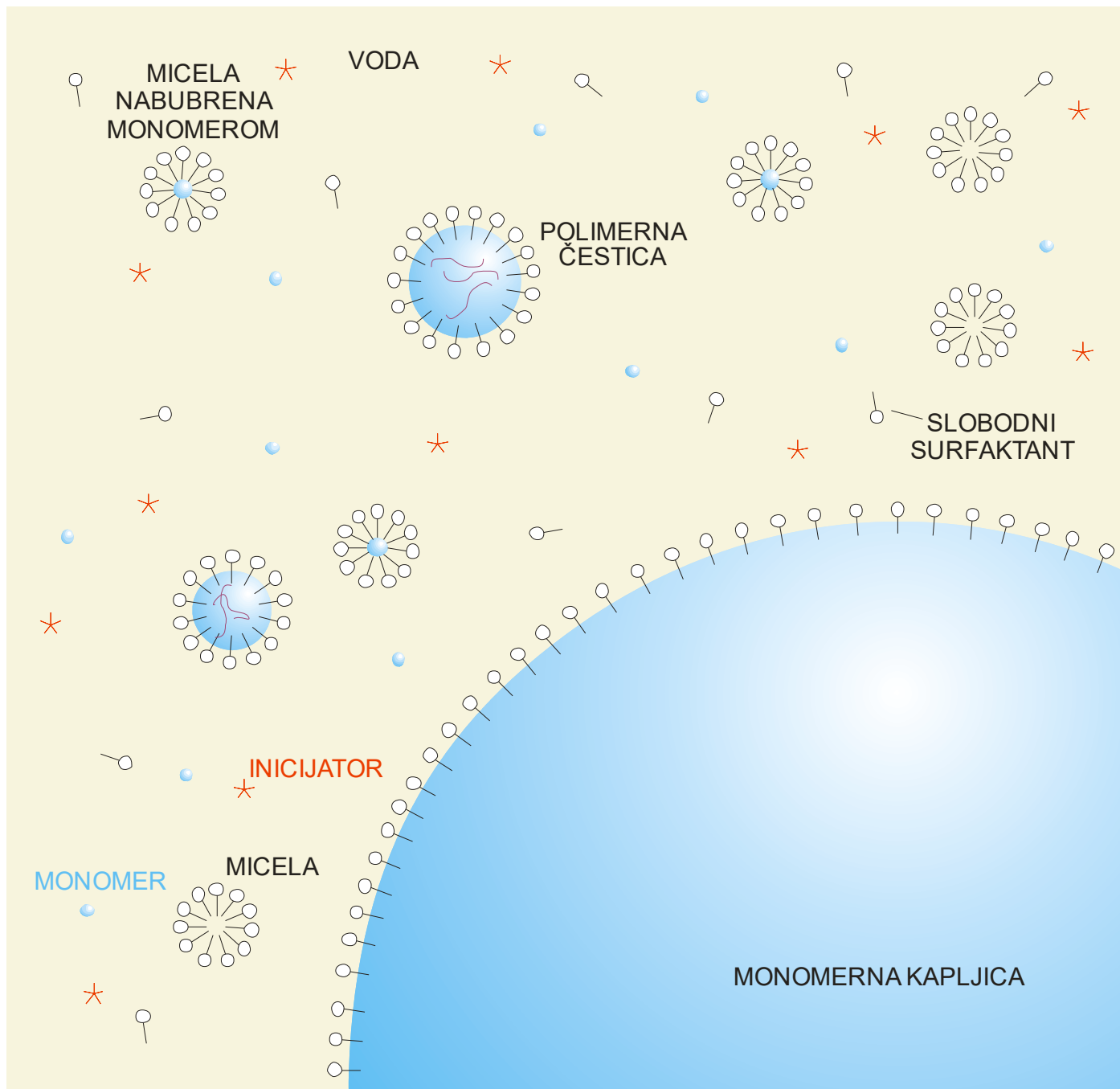
(+)  
hidrofobnost  
unutrašnjosti  
micele  
(-)  
mala koncentracija  
monomera u  
vodenoj fazi



I. interval

Inicijacija  
+  
Nukleacija

brza potrošnja monomera, monomer se nadoknađuje iz vodene faze, monomer u vodenoj fazi nadoknađuje se iz kapljica (međufazni prijenos)



I. interval

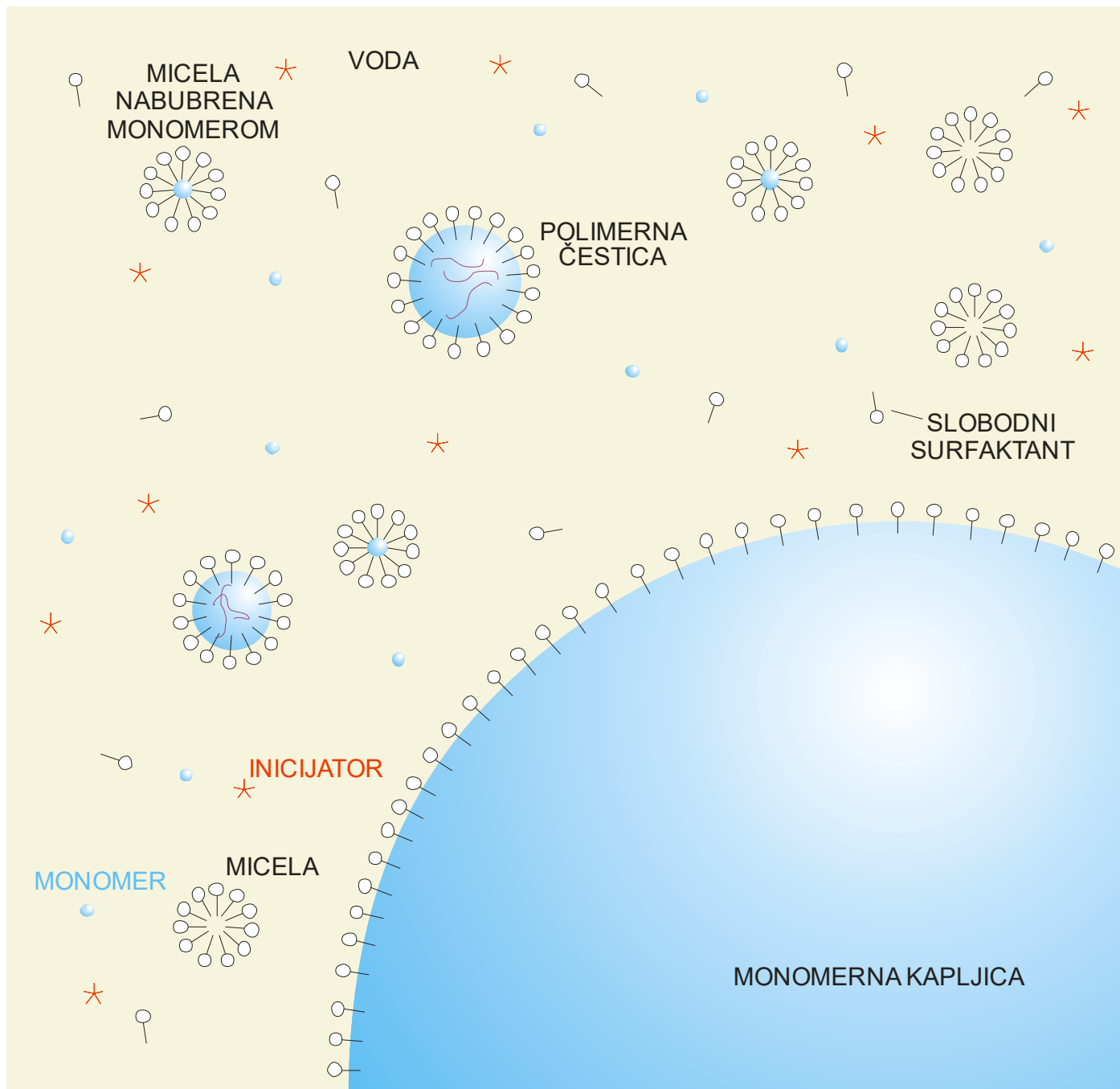
Inicijacija  
+  
Nukleacija

rast polimernih  
čestica

adsorpcija  
surfaktanta iz  
otopine na  
rastuće čestice

nastanak novih  
polimernih  
čestica  
(sve dok ima  
slobodnog  
surfaktanta)





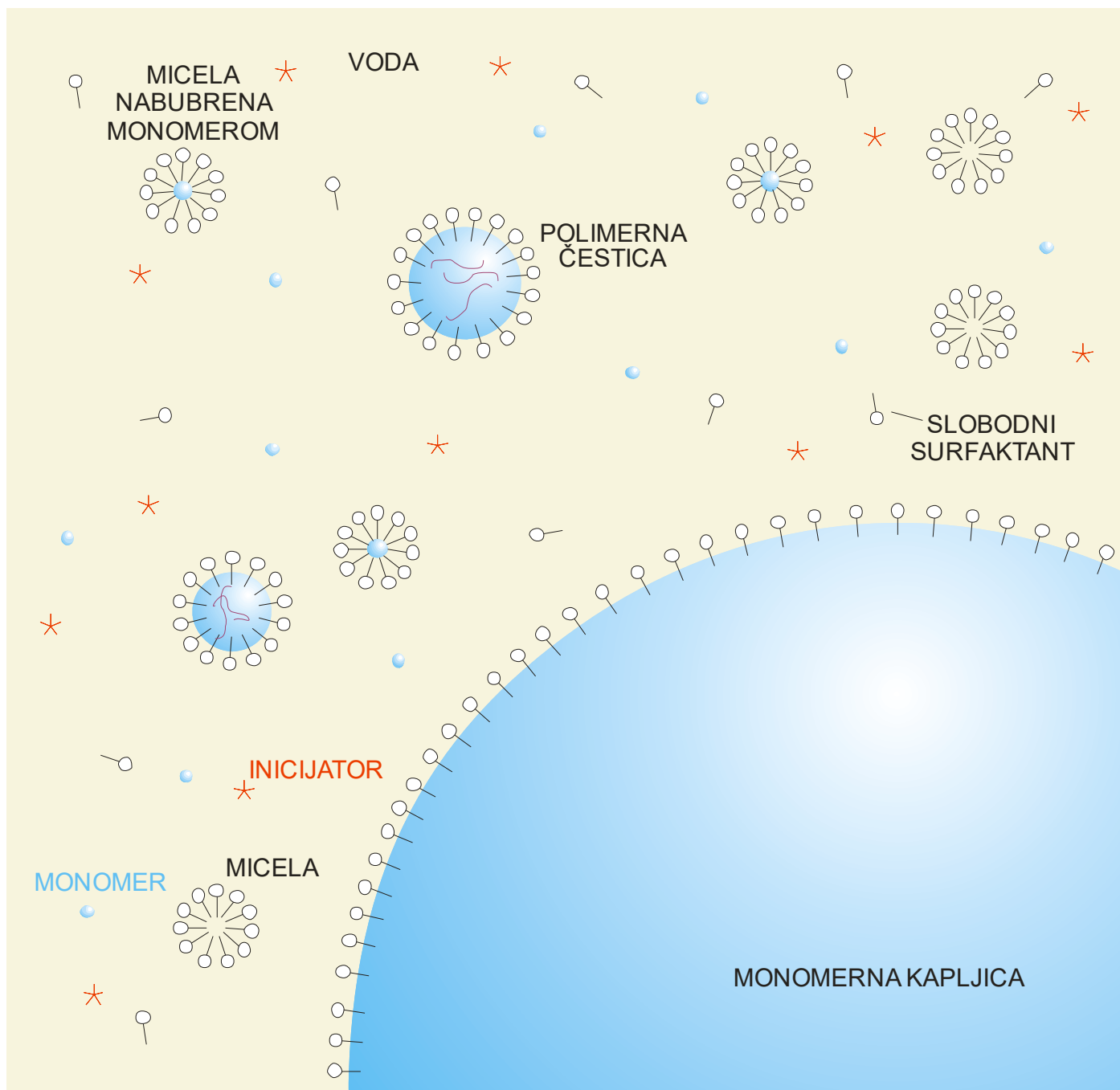
I. interval

Kraj intervala

potrošio se sav surfaktant

prestaje nastajanje novih polimernih čestica

obično oko 15% konverzije



II. interval

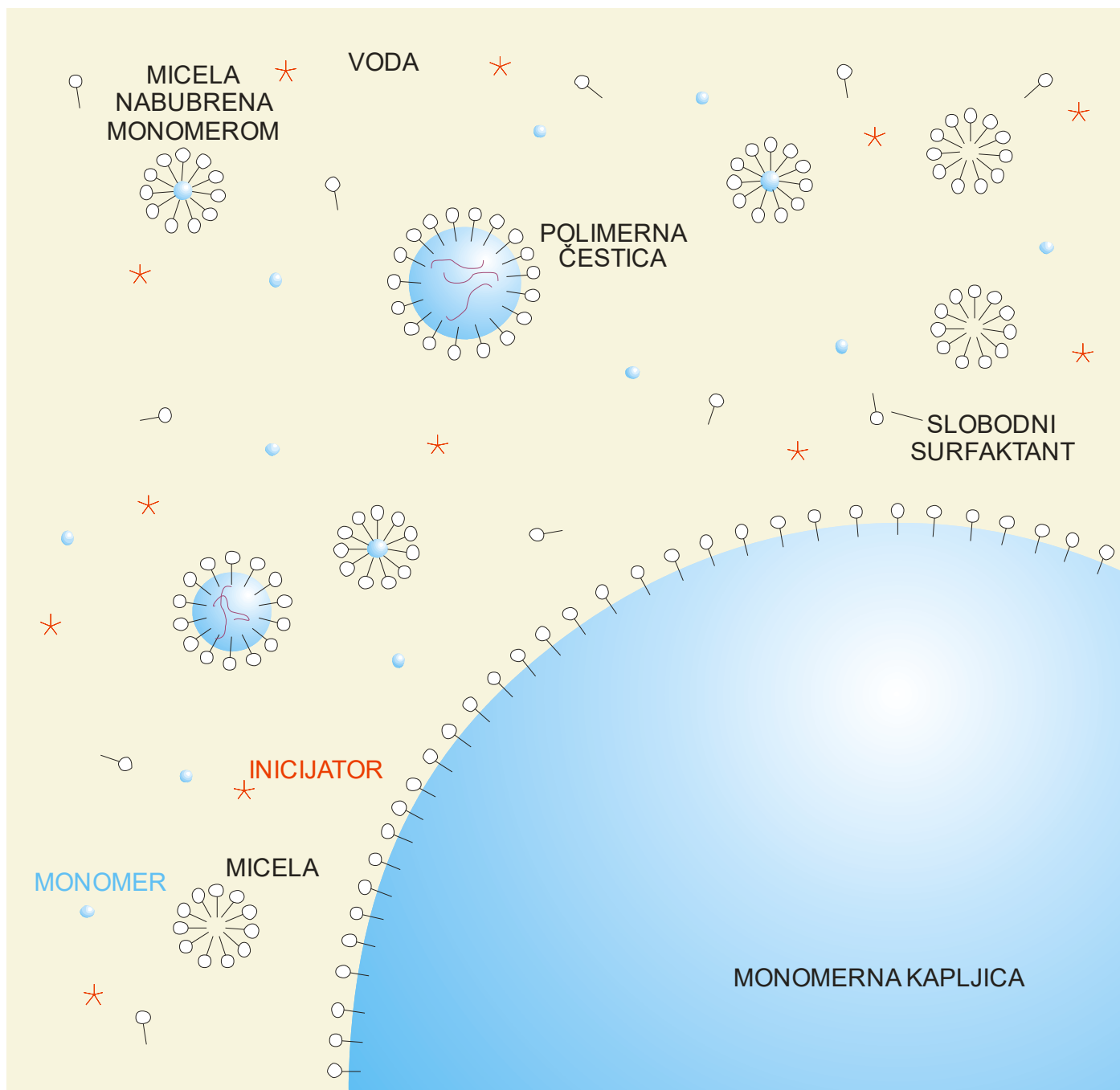
Koncentracija  
polimernih  
čestica ( $N$ ) je  
stalna

Postojeće  
čestice rastu

Monomerne se  
kapljice smanjuju

Kraj II. intervala  
označava nestanak  
monomernih  
kapljica

Stalna brzina  
polimerizacije



III. interval

Koncentracija  
polimernih  
čestica ( $N$ ) je  
stalna

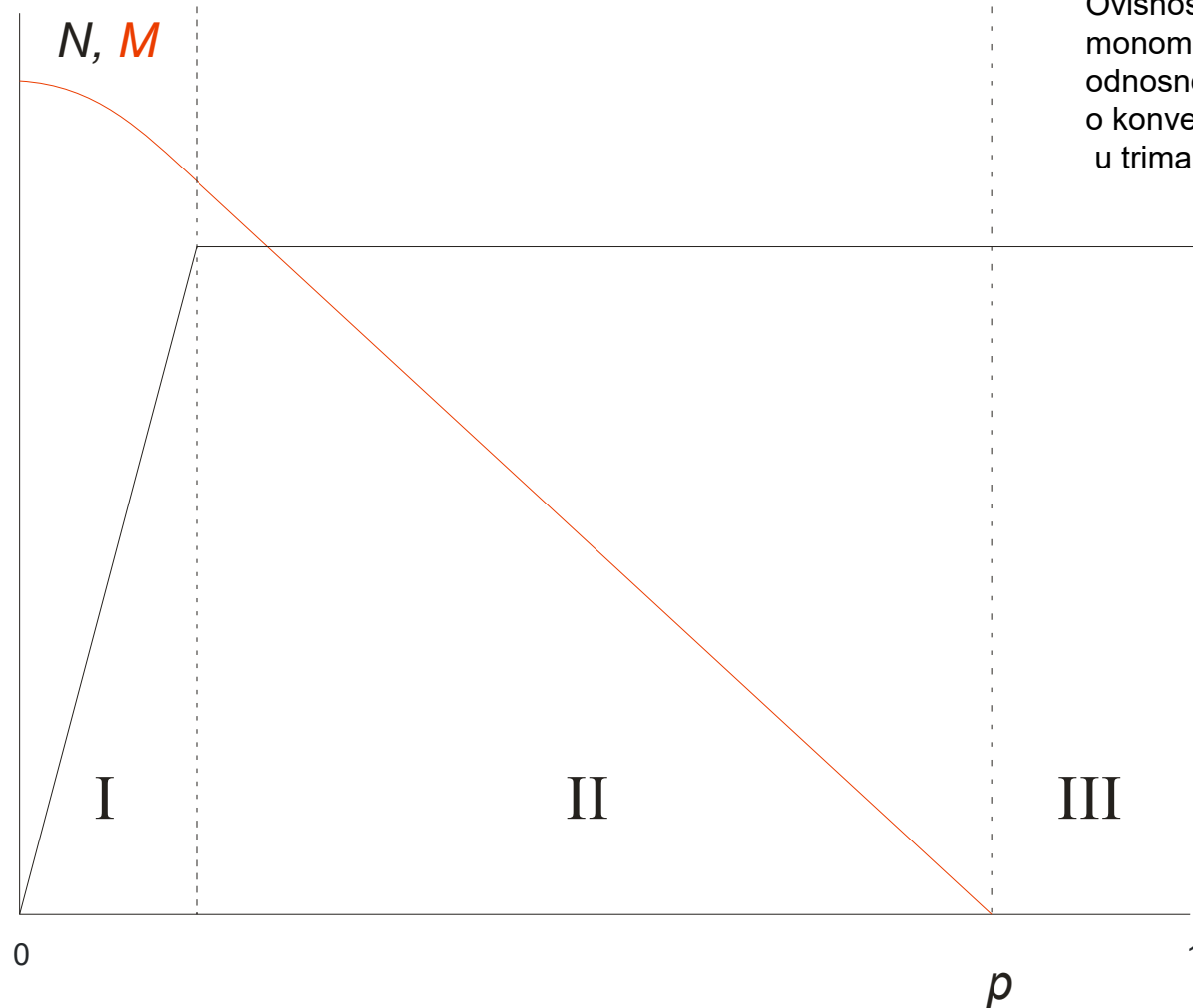
Postojeće  
čestice rastu

Polimerizacija  
se nastavlja  
na račun  
u vodi otopljenog  
monomera

Padajuća  
brzina  
polimerizacije

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA



Ovisnost količine monomera u monomernim kapljicama,  $M$ , odnosno koncentracije polimernih čestica,  $N$  o konverziji monomera,  $p$  u trima intervalima emulzijske polimerizacije.

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Prvi granični slučaj – brzina nukleacije razmjerna brzini nastajanja radikala

$$\frac{dN}{dt} = \rho \quad N(t) = \rho t \quad \rho - \text{brzina nastajanja djelotvornih radikala}$$

Traži se trenutak nestanka raspoloživog surfaktanta

$$v(t) = \mu(t - t') \quad \text{Stalan prirast volumena nukleirane čestice}$$

$$r(t) = \left[ \frac{3}{4\pi} \mu(t - t') \right]^{1/3} \quad \text{Odgovarajući prirast radijusa}$$

$$a(t) = \left( 6\mu\pi^{1/2} \right)^{2/3} (t - t')^{2/3} \quad \text{Odgovarajući prirast površine}$$

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Prvi granični slučaj – brzina nukleacije razmjerna brzini nastajanja radikala

$$A(t) = \int_0^t \left( \frac{dN}{dt} \right) (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} (t-t')^{2/3} dt'$$

Ukupni prirast površine

Integriranje po svim vremenima nastanka

Broj generiranih čestica u vremenskom intervalu

Površina generiranih čestica raste od trenutka nastanka do vremena  $t$

$$A(t) = \rho \frac{3}{5} (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} t^{5/3} \quad \text{Rezultat}$$

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Prvi granični slučaj – brzina nukleacije razmjerna brzini nastajanja radikala

$$A(t) = a_s S$$

Kraj I. intervala:

Površina čestica izjednačila se s produktom koncentracije surfaktanta,  $S$ , i specifične površine surfaktanta,  $a_s$

$$t = \left[ \frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right]^{3/5} \rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5} = 0,420 \rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5} \quad \text{Vrijeme}$$

$$N = \left[ \frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right]^{3/5} \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} = 0,53 \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} \quad \text{Konačna koncentracija čestica}$$

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Drugi granični slučaj – brzina nukleacije razmjerna brzini nastajanja radikala, umanjenoj za omjer ukupne površine čestica i raspoložive površine surfaktanta

$$\frac{dN}{dt} = \rho \left( 1 - \frac{A}{a_s S} \right)$$

Pruža mogućnost da radikal uđe u postojeće čestice

$$A(t) = \int_0^t \left( \frac{dN}{dt} \right) (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} (t-t')^{2/3} dt'$$

Integralna jednačina

$$t = 0,650 \rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5}$$

Rješenje za vrijeme

$$N = 0,37 \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}$$

Rješenje za koncentraciju

Vrijeme se produljuje, a koncentracija smanjuje



# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Prirast volumena polimerne čestice

$$-\frac{dM}{dt} = k_p MR$$

Brzina propagacije

$$\frac{dN_M}{dt} = -v \frac{dM}{dt}$$

Brzina pretvorbe monomera u čestici

$v$  – volumen čestice

$$\frac{dN_M}{dt} = vk_p MR$$

Rezultat

$$q = N_A v R$$

Brojnost radikala u čestici

$$\frac{dN_M}{dt} = k_p M \frac{q}{N_A}$$

Rezultat

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

$$M = \frac{\phi_M}{v_M}$$

$$\frac{dN_M}{dt} = k_p \frac{\phi_M}{v_M} \frac{q}{N_A}$$

$$\frac{v_{-M-}}{v_M} = \frac{\rho_M}{\rho_P}$$

$$V_{-M-} = v_{-M-} N_M = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M$$

$$V_P = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M$$

$$v(1 - \phi_M) = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M$$

Prirast volumena polimerne čestice

Koncentracija je omjer volumnoga udjela monomera i molarnoga volumena monomera

Rezultat

Omjer molarnih volumena monomerne jedinice u polimeru i monomerne molekule

Volumen konvertiranog monomera

Volumen polimera

Veza s ukupnim volumenom čestice

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u I. intervalu

Prirast volumena polimerne čestice

$$\mu = \frac{dv}{dt}$$

Volumni prirast

$$\mu = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{1}{(1 - \phi_M)} \frac{dN_M}{dt}$$

Kao posljedica konverzije monomera

$$\mu = \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{\phi_M}{(1 - \phi_M)} k_p \frac{q}{N_A}$$

Preko brzine polimerizacije

$$\mu = \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{\phi_M}{(1 - \phi_M)} \frac{k_p}{N_A} = \text{konst.}$$

$$q=1 \quad \phi_M = \text{konst.}$$

Zašto?

Veza volumnoga prirasta i propagacijske konstante

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u II. intervalu

$$v_p = k_p M \bar{n} N$$

Ukupna brzina zbroj brzina polimerizacije u svim prisutnim česticama

Problem: određivanje koncentracije monomera unutar čestice,  $M$

Česta pretpostavka: ravnotežni volumni udio monomera  
Vrijedi kada je difuzija monomera brža od propagacije

Pri stalnome tlaku i temperaturi traži se minimum Gibbsove energije miješanja

$$\frac{1}{1-\phi_M} + \frac{\ln \phi_M}{(1-\phi_M)^2} + \chi + \frac{2\bar{v}_M \gamma}{RT} \left[ \frac{1}{(1-\phi_M)^2 r} \right] = 0$$

Entropijski članovi za  
molekule različite veličine

Entalpijski  
član

Površinska energija

$\bar{v}_M$  – p.m.v.

$\gamma$  – pov. napetost

$r$  – polumjer čestice

Flory-Huggins

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u II. intervalu

$$\frac{1}{1 - \phi_M} + \frac{\ln \phi_M}{(1 - \phi_M)^2} + \chi + \frac{2\bar{v}_M \gamma}{RT} \left[ \frac{1}{(1 - \phi_M)^2 r} \right] = 0$$

Problem:  $r$  raste, pa se mijenja i ravnotežni  $\phi_M$

Kompenzacija: u II. intervalu surfaktant se potrošio, pa rastom čestica raste i površinska napetost

$$M = \frac{\phi_M}{v_M}$$

Koncentracija je omjer volumnoga udjela monomera i molarnoga volumena monomera

Kraj drugoga intervala – nema monomernih čestica

Topljivost monomera u vodi je mala →

Sav monomer se nalazi u polimernim česticama →

$$\phi_M = 1 - p$$

Konverzija na kraju drugoga intervala ovisi o topljivosti polimera u vlastitome monomeru

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u II. intervalu

$$v_p = k_p M \bar{n} N$$

Ukupna brzina zbroj brzina polimerizacije u svim prisutnim česticama

Problem: određivanje broja radikala po čestici,  $\bar{n}$

Prvi slučaj:  
desorpcija  
brža od  
adsorpcije i  
terminacije

$$\bar{n} = \frac{\rho_{ads}}{k_{des} N}$$

$$\bar{n} < 1/2$$

$$\alpha = \frac{\rho_{ads} v}{N k_t / 2}$$
$$\bar{n} = \frac{\alpha}{m}$$

$$m = \frac{k_{des} v}{k_t / 2}$$

Bezdimenzijske  
značajke

Drugi (najpoznatiji) slučaj:  
desorpcija zanemariva  
terminacija trenutačna

$$\bar{n} = 1/2$$

Treći slučaj:  
desorpcija je zanemariva  
terminacija nije trenutačna

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\alpha}{2}}$$

Velike čestice, slabo pokretni radikali, pri višim konverzijama

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u II. intervalu

$$v_p = k_p M \bar{n} N$$

$$v_p = \frac{k_p MN}{2}$$

$$\bar{r}_n = \frac{k_p MN}{\rho_{ads}}$$

Drugi (najpoznatiji) slučaj:  
desorpcija zanemariva  
terminacija trenutna  $\bar{n} = 1/2$

Ukupna brzina zbroj brzina polimerizacije u svim prisutnim česticama

Brzina polimerizacije ne ovisi o trenutnoj koncentraciji inicijatora – uvijek je djelatno pola polimernih čestica

Brojčani prosjek raspodjele omjer brzine propagacije i brzine adsorpcije novoga radikala

Koncentracija inicijatora utječe na  $\rho_{ads}$ , pa tako i na mol. masu

POVEĆANJE BROJA ČESTICA  
ISTODOBNO POVEĆAVA I BRZINU  
I MOLEKULSKU MASU

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u II. intervalu

Modeliranje raspodjele je moguće, ali teško

Različiti se rezultati dobiju za različite  $\bar{n}$

Česte su bimodalne raspodjele, posebice za u vodi dobro topljive monomere



# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetika u III. intervalu

Slabo istražena

Padajuća koncentracija monomera – padajuća brzina polimerizacije

Moguć je gel-efekt koji povećava brzinu polimerizacije

Moguć je efekt ostakljivanja koji zaustavlja polimerizaciju pri nepotpunoj konverziji

Efekt kaveza nije vjerojatan, jer se inicijacija odvija uvijek u istim uvjetima, tj. u vodenoj fazi

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## KOORDINACIJSKA POLIMERIZACIJA

### Ziegler-Natta polimerizacija

Za mehanička svojstva je često važnija regulacija mikrostrukture nego regulacija molekulske mase

Za preradu je važno imati kontroliranu, ne nužno usku raspodjelu  
Male molekule – plastifikatori koji smanjuju viskoznost taljevine  
Velike molekule – sprječavaju dilatantno ponašanje taljevine

Poliolefini bi bili taljevine ili gume na sobnoj temperaturi (jako nisko staklište) da nema kristalizacije produkta  
Mehanička svojstva ključno ovise o taktnosti, grananju, strukturnoj izomeriji

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## KOORDINACIJSKA POLIMERIZACIJA

Ziegler-Natta polimerizacija

Od 1950. nadalje

Karl Ziegler – Müllheim

Giulio Natta – Milano

Manje-više slučajno otkriće

Katalizatori:

uglavnom smjese trialkil-aluminija i reduciranih klorida prijelaznih metala, poput titana ili vanadija.

Nobelova nagrada 1963.

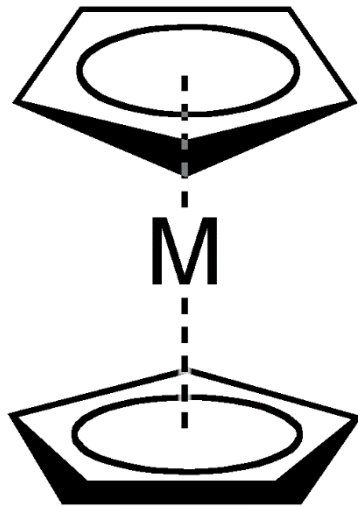
KOORDINACIJSKI MEHANIZAM,  
HETEROGENI KATALIZATOR,  
NISKE TEMPERATURE I TLAKOVI

linearni polietilen bez grananja,  
izotaktni i sindiotaktni polipropilen (prvi uopće),  
izotaktni polistiren,  
sintetski 1,4-cis poliizopren i drugi.

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## KOORDINACIJSKA POLIMERIZACIJA

Metalocenski katalizatori – homogena kataliza –  
nasljednici Ziegler-Natta katalizatora



Ferocen, Cirkonocen...  
Ciklopentadienil anion

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

## KOORDINACIJSKA POLIMERIZACIJA

### Kinetika Ziegler-Natta polimerizacije

Važne su reakcije prijenosa lanca na polimer ili monomer.  
Vodik je djelotvoran prijenosnik – regulator molekulske mase.  
Kinetički opis je težak.  
Ovisi o detaljima pripreme katalizatora (mljevenje, mrvljenje).  
Aktivnost katalizatora obično iskazuje maksimum.  
Slijedi konstantna aktivnost i polagana deaktivacija.  
Rast polimernih čestica mehanički drobi zrno katalizatora,  
što otvara nova aktivna katalitička mjesta.  
Široke raspodjele molekulskih masa, s disperznošću od 4 do 30.  
Problem i prijenos topline u sustavima s plinovitim reaktantom.  
Rješenje – cirkulacija reakcijske smjese kroz izmjenjivače topline.  
Produkt je polukristalični prah.  
Rast čestice polimernog praha opisuje se različitim modelima.

# HETEROGENE POLIMERIZACIJE

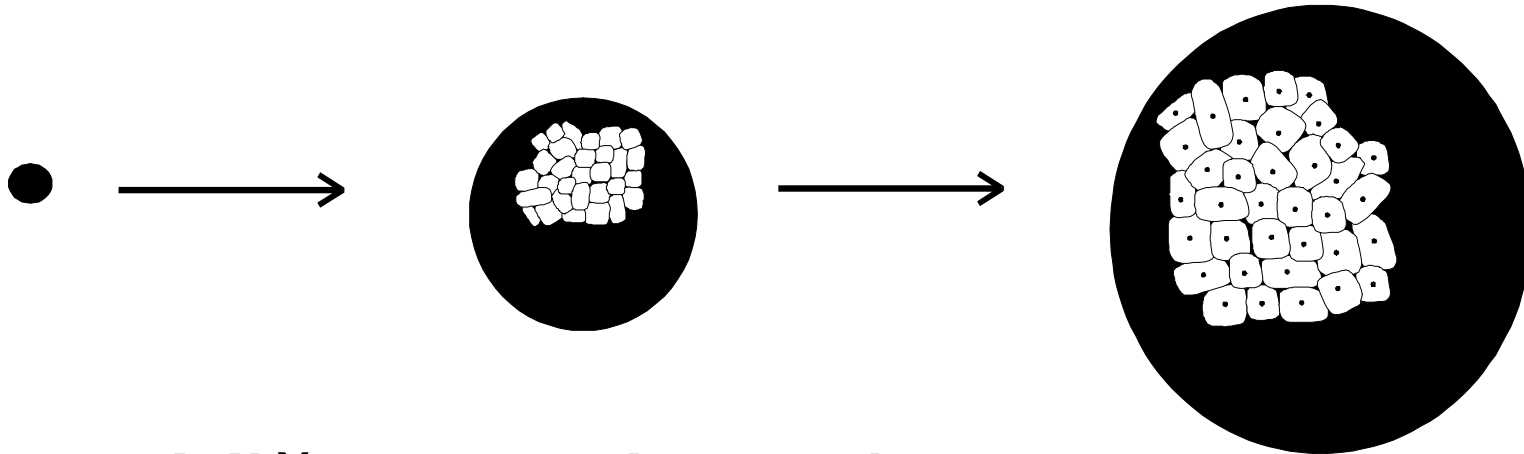
## KOORDINACIJSKA POLIMERIZACIJA

### Kinetika Ziegler-Natta polimerizacije

Dvije difuzijske razine:

makrorežim:  $D_1 \sim 10^{-6} \text{ — } 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

mikrorežim:  $D_1 \sim 10^{-8} \text{ — } 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$



## Višezrnati model