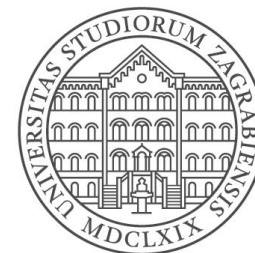




FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog  
inženjerstva i tehnologije



# POLIMERNO INŽENJERSTVO

**STUDIJ: Kemijsko inženjerstvo**

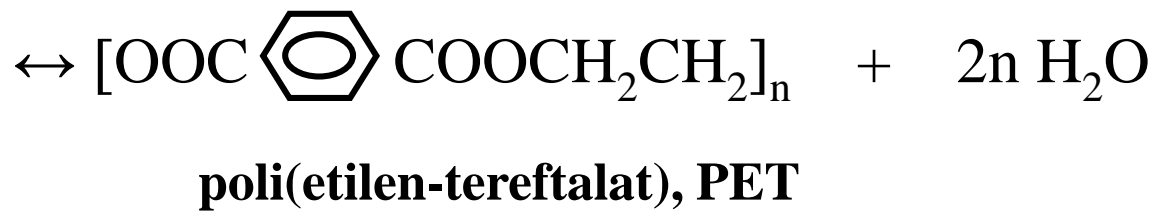
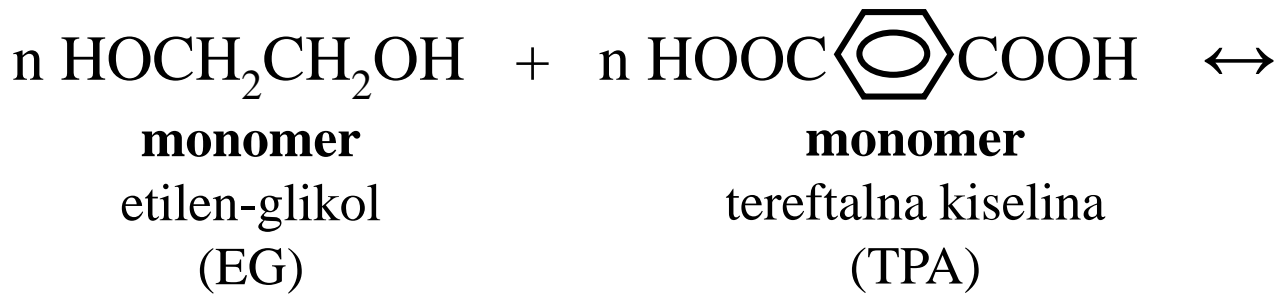
**Ljerka Kratofil Krehula**

*krehula@fkit.hr*

# POSTUPCI POLIMERIZACIJE

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





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  $\rightarrow$  dimer

dimer + monomer  $\rightarrow$  trimer

dimer + dimer  $\rightarrow$  tetramer

trimer + monomer  $\rightarrow$  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

Više od 60 % ukupne količine polimera dobiva se procesima radikalskih polimerizacija. Ovako polimerizira najveći broj vinilnih, akrilatnih i dienskih monomera, nastaju homopolimeri i kopolimeri.

Tim se polimerizacijama dobivaju:

- polietilen niske gustoće, LDPE
- polistiren, PS
- poli(vinil-klorid), PVC
- poli(vinil-acetat), PVAC
- poli(metil-metakrilat), PMMA
- akrilonitril/butadien/stiren terpolimer



# 1. Inicijacija

- prvi stupanj reakcije polimerizacije, nužna je upotreba inicijatora

Inicijacija je faza polimerizacije koja ima dva koraka (stupnja):

1. Razlaganje ili dekompozicija inicijatora



2. reakcija nonomerne jedinice i radikala inicijatora pri čemu nastaje početni polimerni radikal (primarna aktivna specija).



$RM^\bullet$  primarna aktivna specija

# 1. Inicijacija

- inicijatori: kemijski spojevi malene energije disocijacije kemijskih veza (120-170 kJ/mol)
- raspad inicijatora utjecajem temperature ili svjetla, nastaju slobodni radikali

**Inicijatori** su vrlo važni za početak reakcije polimerizacije jer stvaraju prve radikale koji iniciraju nastajanje monomernih radikala i tako započinje prijenos aktivnosti koji se nastavlja u daljnjem tijeku polimerizacije.

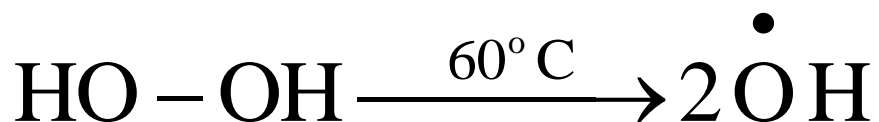
## Inicijatori:

- peroksidi,
- hidroperoksidi,
- alifatski azospojevi

## Inicijatori:

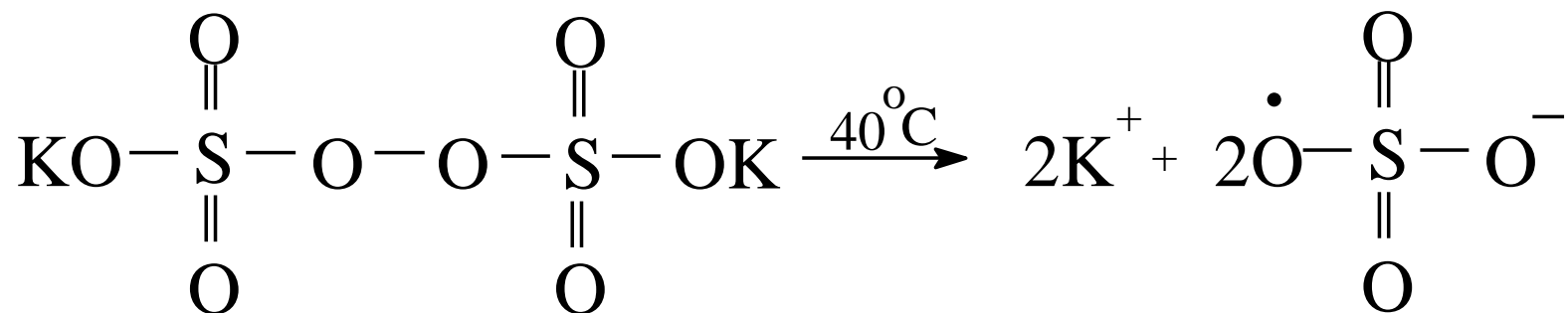
### a) anorganski inicijatori

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



hidroksilni radikal

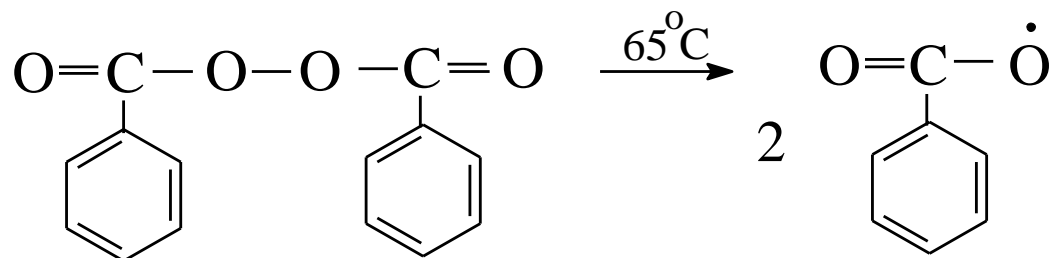
kalijev persulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (O-O veza)



sulfatni anion- radikal

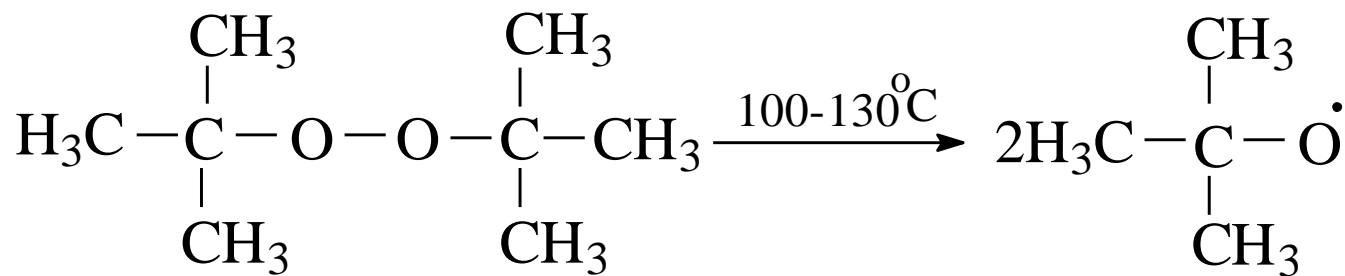
## b) organski peroksidi

dibenzoil peroksid, DBP (O-O veza)



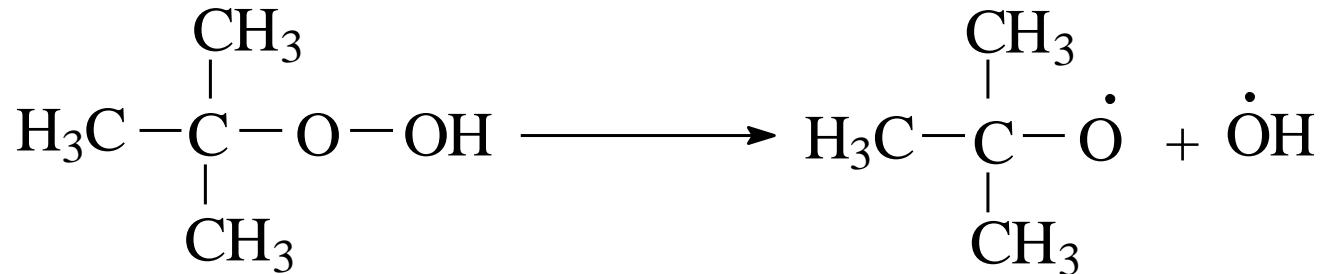
benzoiloksi radikal

ditercijarni butilperoksid (O-O veza)



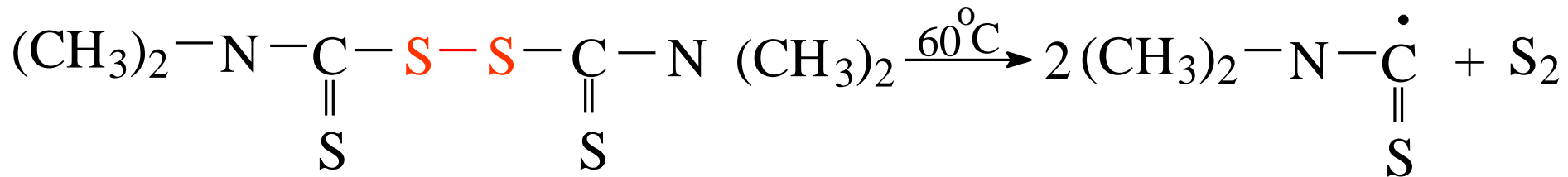
t-butiloksi radikal

t-butilhidroperoksid (O-O veza)



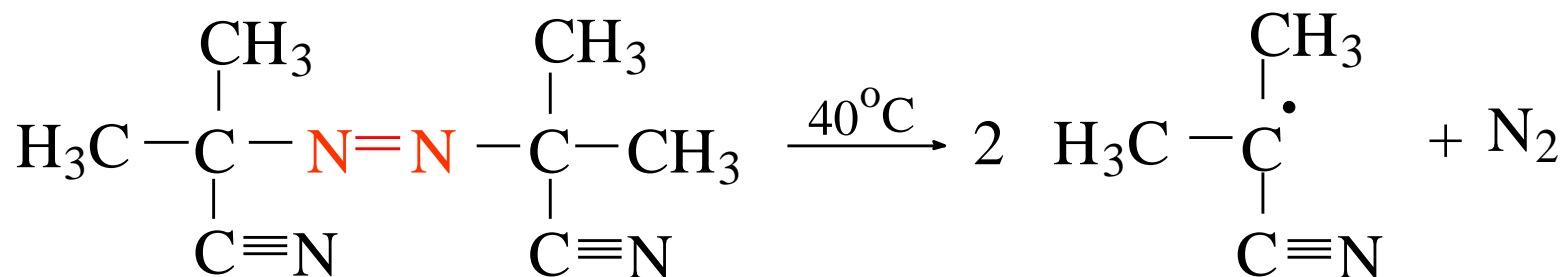
**c) inicijatori sa S-S vezom**

tetrametiltiuram disulfid, TMTD



d) inicijatori s N-N vezom

2,2'-azobisizobutironitril, AIBN



2 cijano-2 propil radikal

Mnogi vinilni monomeri skloni su spontanoj reakciji polimerizacije, npr. stiren (toplinska ili fotokemijska inicijacija).

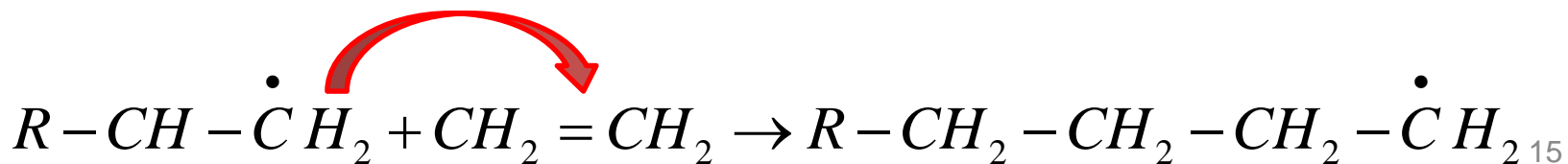
## 2. Propagacija

U radikalnim se polimerizacijama propagacija sastoji od uzastopnih reakcija adicije velikog broja monomera na postojeće radikale. Produkti su uvijek  $RM_n$ . makromolekulski radikali.

Reakcija propagacije kod radikalnih polimerizacija vrlo je brza.



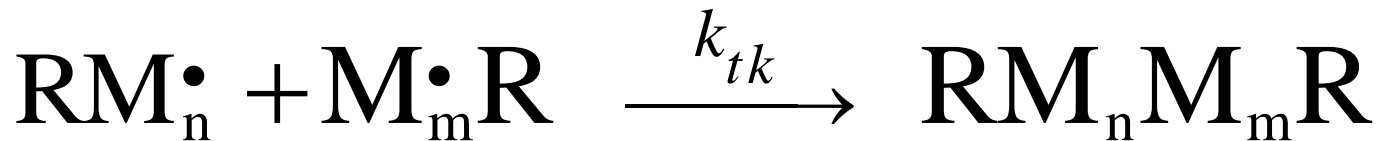
**- primjer: polimerizacija etilena – nastanak polietilena**



### 3. Terminacija

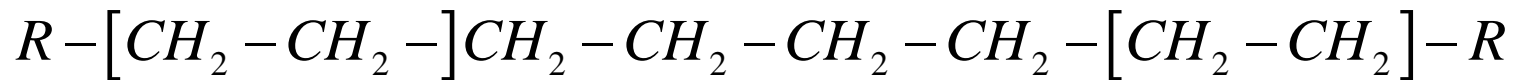
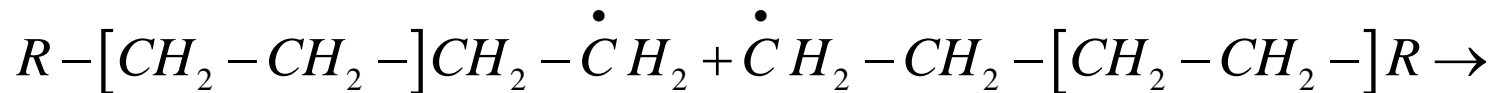
– faza prestanka rasta polimernog lanca

a) kombinacijom



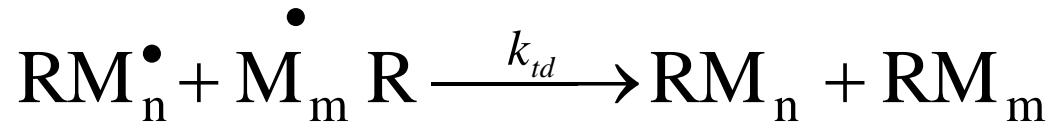
$k_{tk}$ - konstanta brzine reakcije  
terminacije kombinacijom

**- primjer - polietilen:**

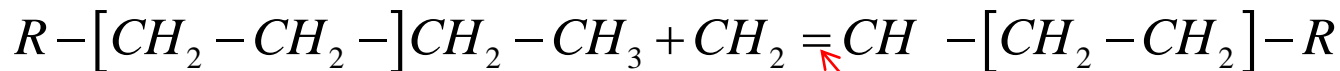
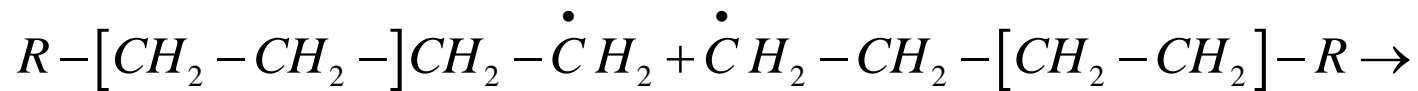




## *b) disproporcioniranjem*



$k_{td}$  - konstanta brzine reakcije  
terminacije disproporcionacijom



terminirani polimerni  
lanac

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

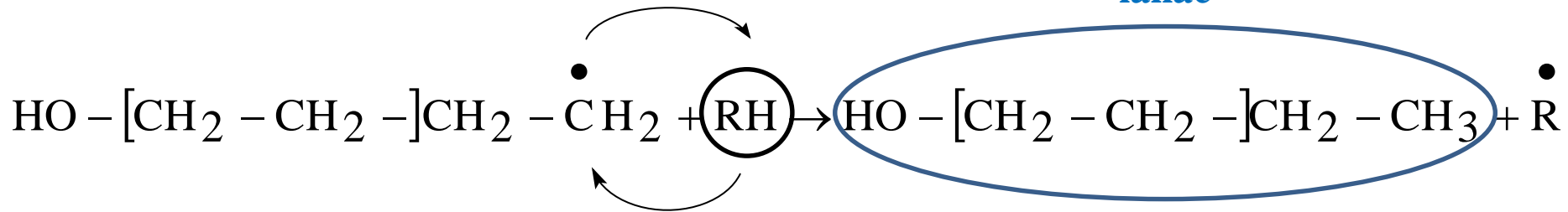
### c) *prijenosom rasta lančane reakcije* (*chain transfer*)

- često je **nepoželjna pojava** prilikom polimerizacija
- karakteristična terminacija za pojedine vrste polimerizacija
- može se koristiti za regulaciju molekulskih masa polimera



$k_{tt}$ - konstanta brzine reakcije  
terminacije prijenosom rasta lanca  
(t – transfer)

# Prijenos rasta lanca

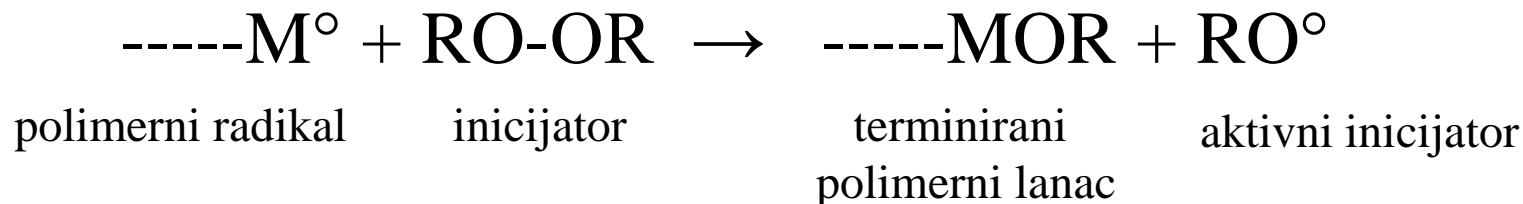


**RH** može biti: - *inicijator*  
- *otapalo*  
- *monomer*  
- *polimer*

## *Prijenos rasta lanca na inicijator*

Inicijatori u pravilu nisu prenosiooci rasta lanca jer se do faze terminacije većina inicijatora potroši. Inicijator se pri reakcijama polimerizacije dodaje se u vrlo malim koncentracijama (primjerice 0,1 %) i zato je efekt prijenosa rasta lanca na inicijator vrlo malen.

- **vodikov peroksid** – dobar inicijator, loš prenosilac rasta lanca (poželjno)
- **t-butilhidroperoksid** – prenosilac rasta lanca



## *Prijenos rasta lanca na otapalo*

- **Otapalo** je uvijek prisutno, osim kod polimerizacije u masi.
- Otapalo utječe na *krajnje grupe polimernog radikala* i na *veličinu molekulskih masa*.

*Aldehidna i ketonska otapala* - prenosioci rasta lanca kod radikalske polimerizacije zbog lakog otpuštanja H-atoma.

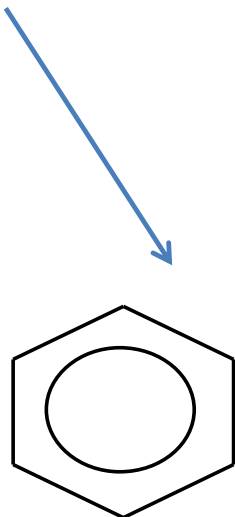
Serijska otapala:

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

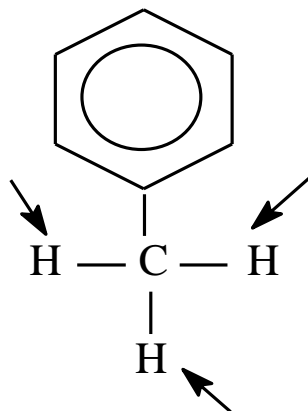
Seriya otapala:

benzen, toluen, etilenbenzen, kumen, trifenilmetan

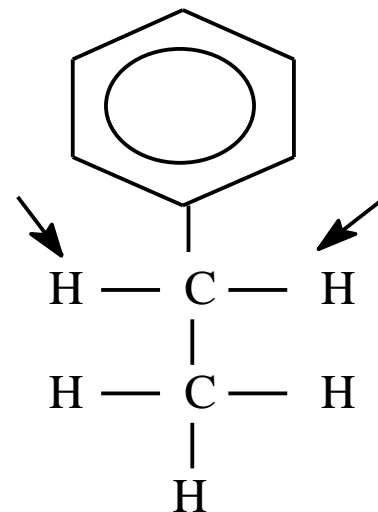
**ovim redom raste brzina prijenosa zbog lakoće otpuštanja H-atoma:**



benzen

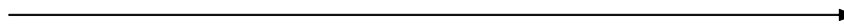


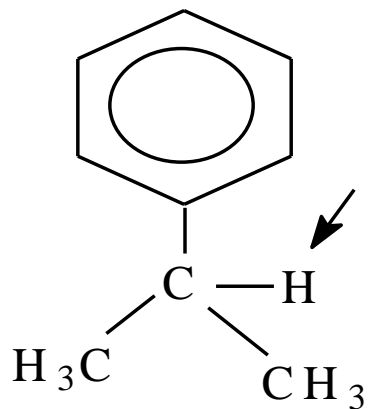
toluen



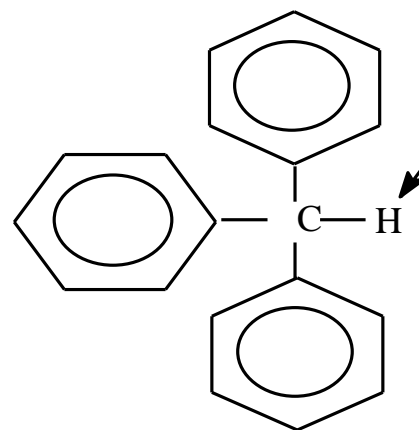
etilbenzen

bolji prijenos rasta lanca





k u m e n



t r i f e n i l m e t a n

bolji prijenos rasta lanca



- halogena otapala: prenosiooci rasta lanca  
 $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$
- $\text{CCl}_4$  najveći prenosilac rasta lanca  
(nestabilnost Cl, jaka mobilnost)
- tioli (merkaptani) jako veliki prenosiooci  
jer je veza S-H nestabilna:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  etantiool

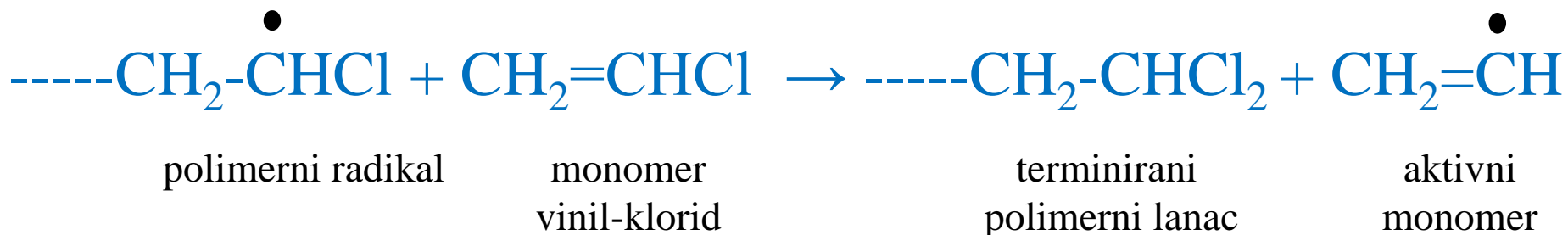


## *Prijenos rasta lanca na monomer*

Prijenos rasta lanca na monomer relativno je malen jer na kraju polimerizacije, kada nastupa terminacija, gotovo da i nema monomera (slično kao što nema ni inicijatora).

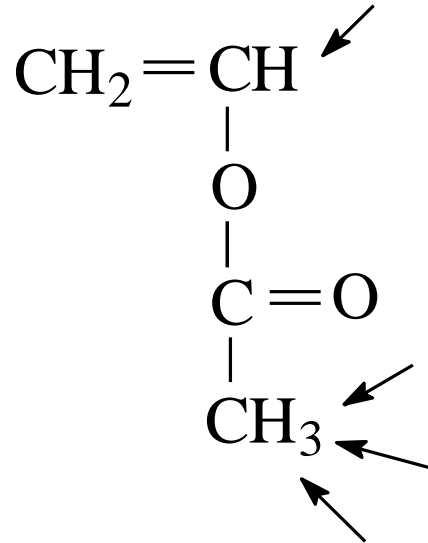
Dakle, već na početku polimerizacije dolazi do potrošnje monomera: prijenosa aktivnosti s **inicijatora** na **monomer**, a potom monomeri prelaze u oligomere pa u polimere što utječe na smanjenje koncentracije monomera kako se polimerizacija bliži fazi terminacije.

### **Prijenos rasta lanca na monomer vinil-klorid:**

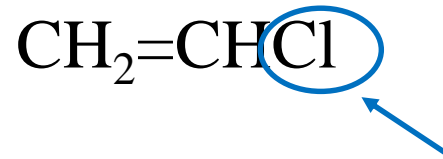


# Vrlo reaktivni monomeri - prenosioči rasta lanca

- 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)

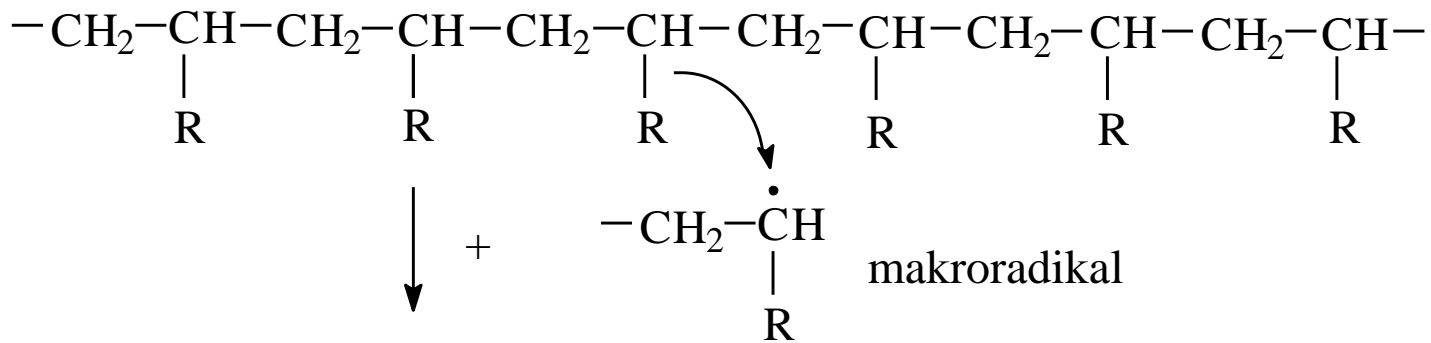
### - nastajanje bočnih grana ili umreženja utječe na konačna svojstva polimera

### - ovakvom su prijenosu rasta lanca sklone polimerne molekule s reaktivnim vodikovim ili drugim atomima

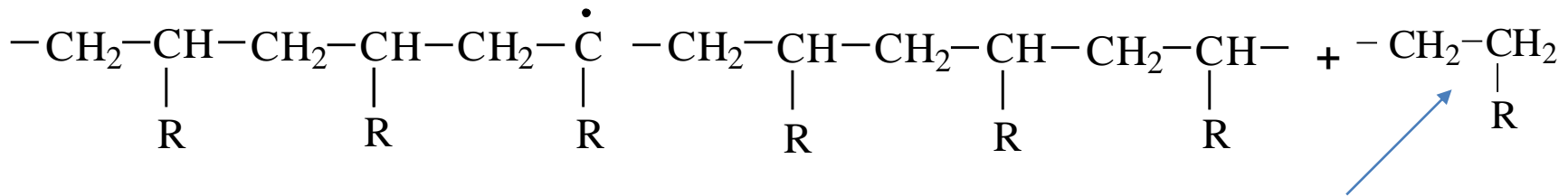
### - prijenos rasta lančane reakcije na polimer uvijek dovodi do reakcije grananja, osim ako se prijenos odvija na kraju lanca

Makroradikal polimera reagira s aktivnim atomom polimerne molekule i terminira, a na nekom dijelu polimera sada nastaje radikal i tu može doći do grananja:

polimer



nastajanje grana na ovome mjestu

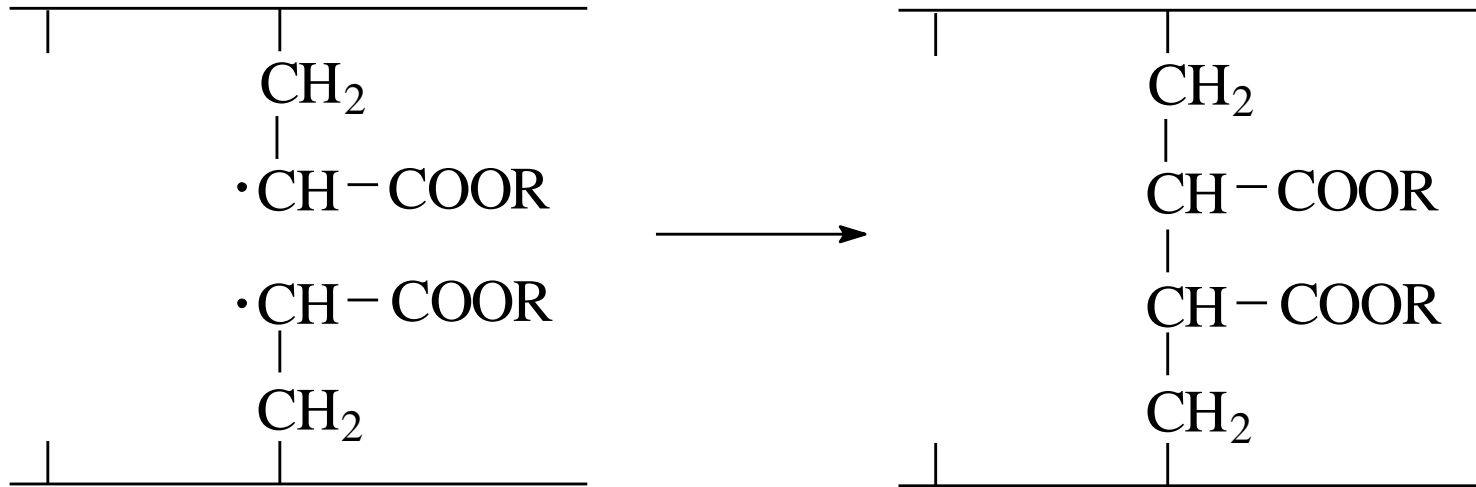


terminirani  
polimerni lanac

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

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

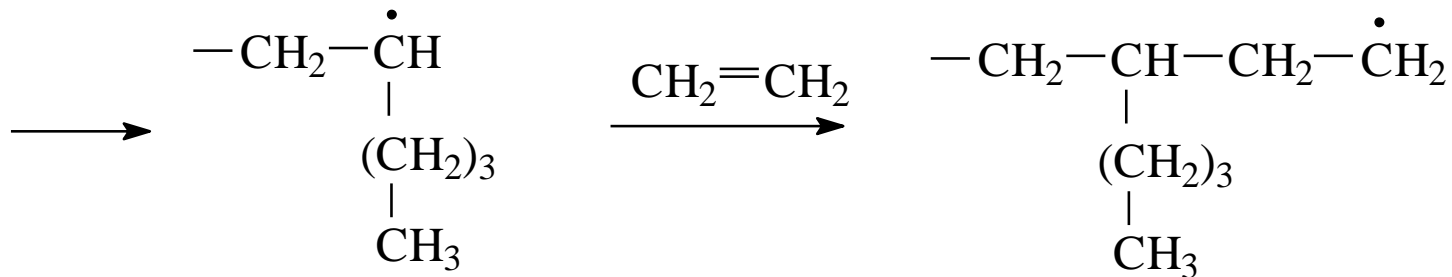
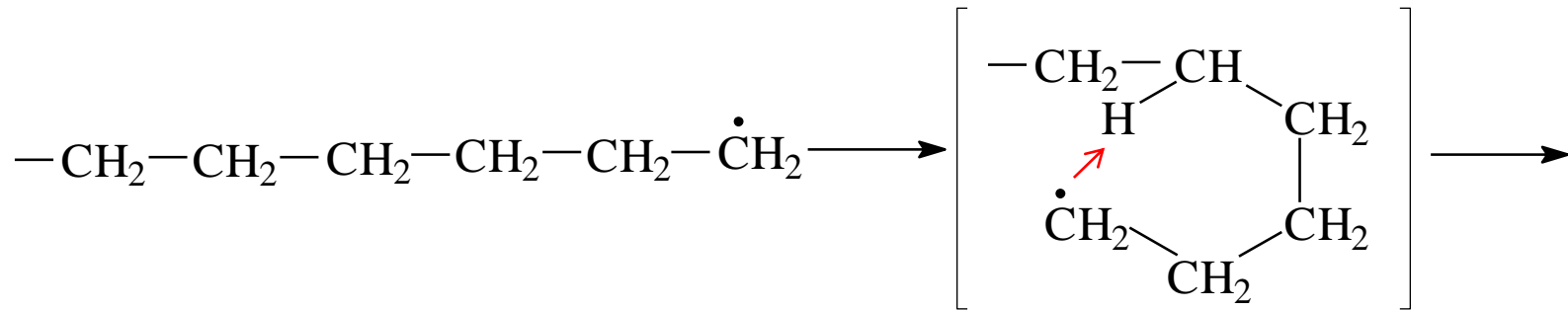
-kod **poliakrilata** konstanta prijenosa **vrlo visoka** pa u konačnici *nastaje umreženi polimer*:



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

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

- rastući lanac tom prilikom reagira ponekad 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

## **b) stupnjevite polimerizacije (kondenzacijske)**

- stupnjeviti rast polimernog lanca: niz postupnih, elementarnih reakcija u kojima su zastupljene sve molekulske vrste počevši od monomera do molekula vrlo velikih molekulskih masa



Mehanizmom ovih polimerizacija reagiraju monomeri koji sadrže funkcionalne skupine: karboksilne, alkoholne, amino, izocijanatne...

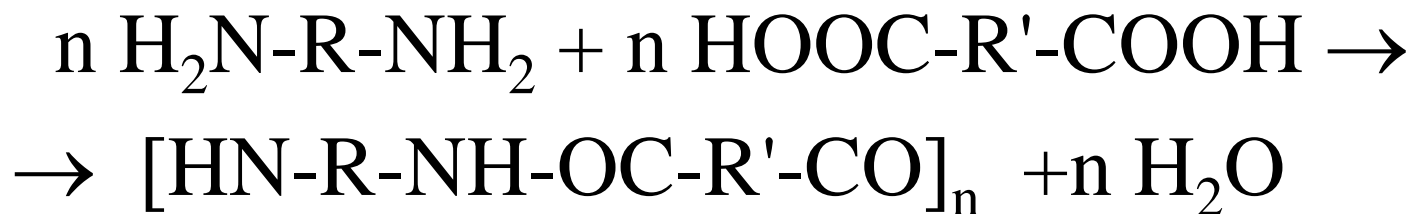


# Stupnjevite polimerizacije: reakcije polikondenzacije

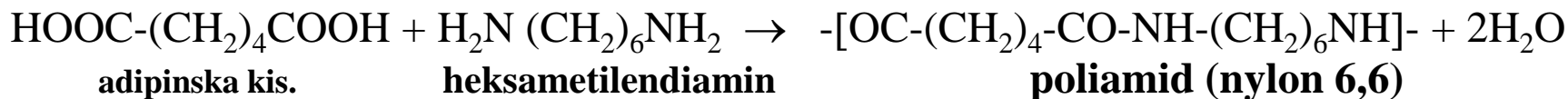
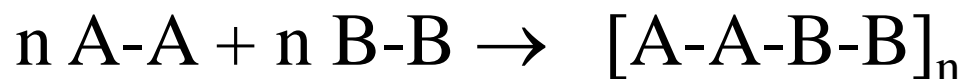
- osim polimera uvijek nastaju i  
„male” molekule  
(voda, amonijak,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{N}_2$ , metanol...)
- postupan tijek ukupne reakcije, reverzibilnost  
(duže trajanje polimerizacije, visoka temperatura)
- istovrsne funkcionalne skupine jednake su reaktivnosti bez obzira na veličinu molekule kojoj pripadaju
- produkt ovih polimerizacija:  
*kondenzacijski polimer ili polikondenzat*

## Kondenzacijske polimerizacije: 2 tipa

1. **dva različita monomera** u kojem **svaki** ima samo **jedan tip funkcionalne grupe**:



Ili, općenito:

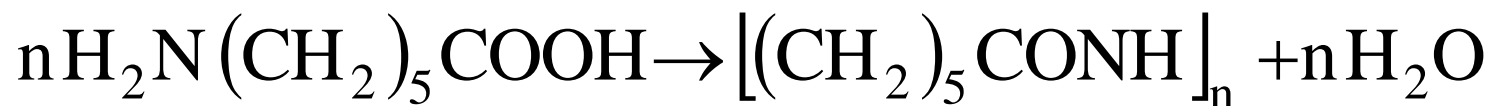
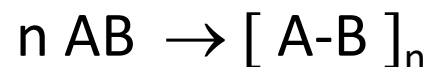


**-CONH-** grupe: *amidne grupe*

**2. jedan monomer koji sadrži oba tipa funkcionalnih grupa:**



ili općenito:



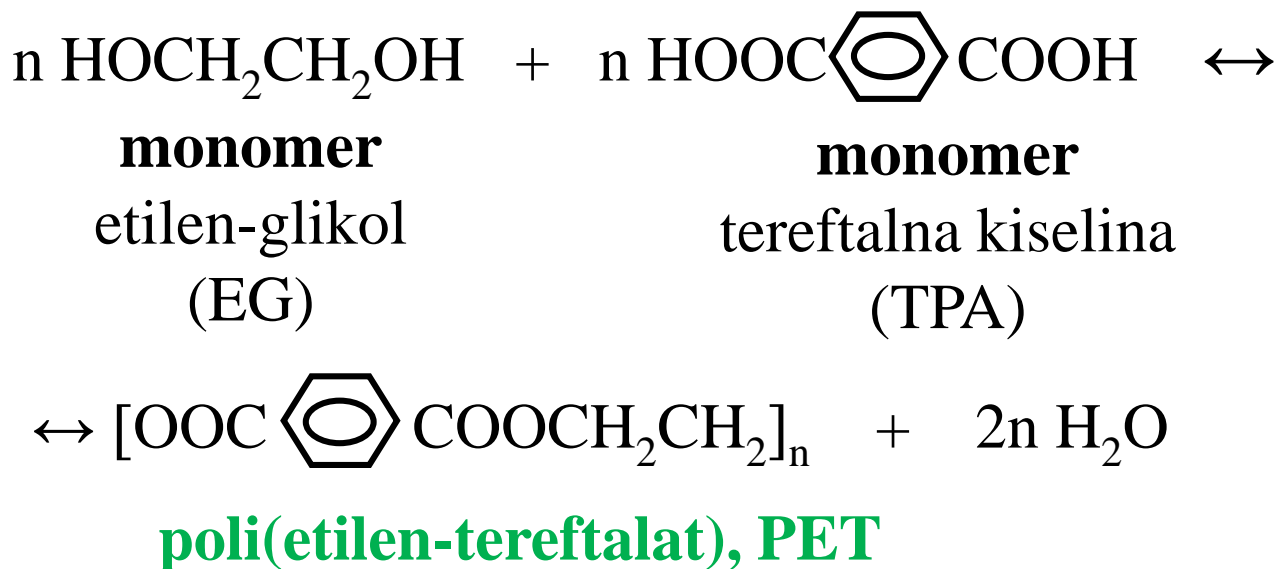
**w-aminoheksakiselina**

**poliamid (nylon 6, perlon)**

**-CONH- grupe: amidne grupe**

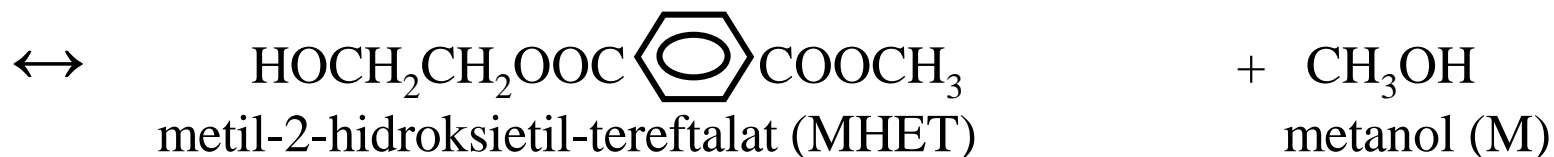
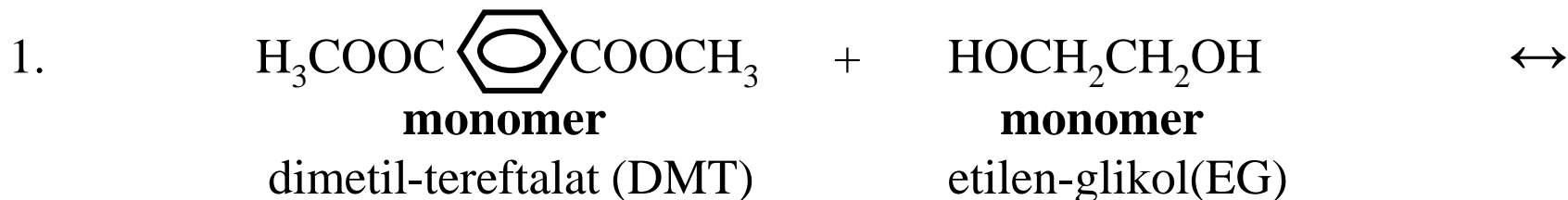
# Primjer: poliesteri, dobivanje PET-a

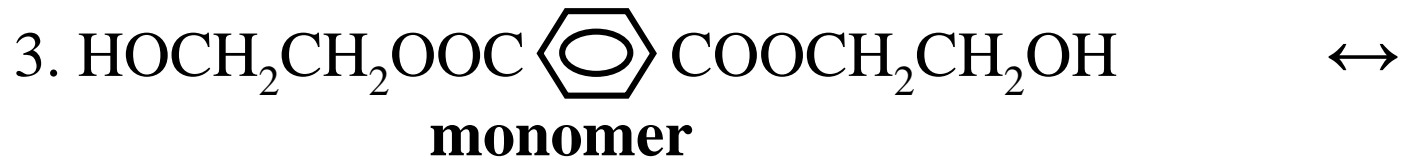
## 1. Direktna esterifikacija



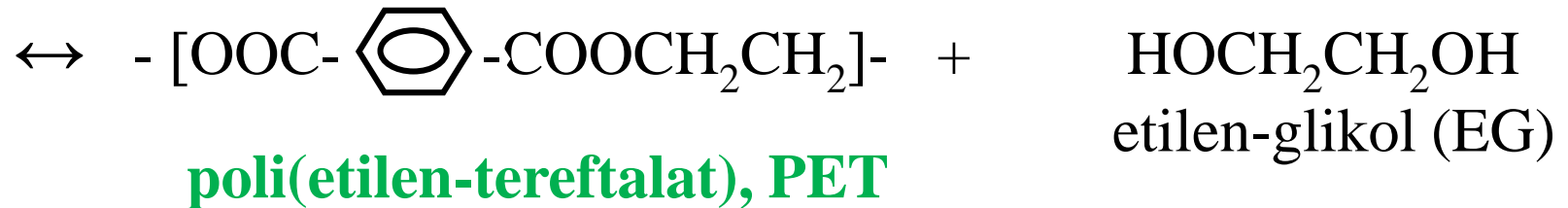
**-COO-** grupe     *esterske grupe*

## 2. Esterska izmjena





1,4-bis-hidroksietilentereftalat (BHET)



(6

# POSTUPCI POLIMERIZACIJE

## 2. Medij polimerizacije

# Procesi polimerizacije –

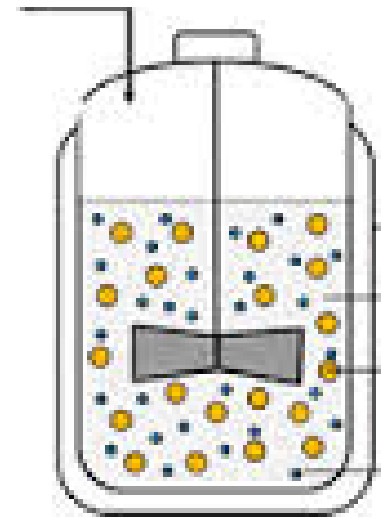
u plinovitoj, tekućoj i čvrstoj fazi

Homogene polimerizacije:

1. Polimerizacija u masi
2. Polimerizacija u otopini

Heterogene polimerizacije:

1. Heterogena polimerizacija u masi
2. Heterogena polimerizacija u otopini
3. Suspenzijska polimerizacija
4. Emulzijska polimerizacija
5. Polimerizacija u plinskoj fazi
6. Međupovršinske polikondenzacije





## **Kontrola procesa polimerizacije:**

- temperatura,
- konc. inicijatora,
- veličina stupnja polimerizacije
  - koji određuje veličinu molekulskih masa i širinu njihove raspodjele (*viskoznost*)

Uz kontrolu ovih veličina:

**polimer jednolike raspodjele molekulskih masa**

**Za industrijsku proizvodnju –**

neophodna je **kontrola uvjeta polimerizacije**

Polimerizacija vinilnih polimera - moguća je **samoinicijacijom**, *npr. dugim stajanjem pod utjecajem sunca (topline i UV svjetla).*

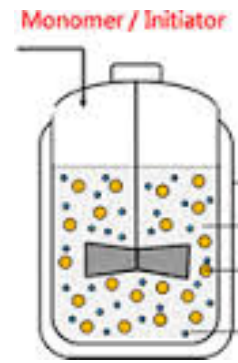
Dobiveni polimer - nema reproducibilna svojstva  
- zbog nekontroliranih uvjeta reakcije polimerizacije

# Homogeni polimerizacijski procesi

- 1. Polimerizacija u masi**
- 2. Polimerizacija u otopini**

# 1. Polimerizacija u masi

- polimerizacija u homogenoj fazi  
*„bulk” polimerizacija*
- samo **jedna faza**, najjednostavniji tip polimerizacije  
ne postoji disperzni medij (otapalo)
- **monomer i inicijator**  
inicijator: topljiv u monomeru
- **monomer i polimer su kompatibilni,**  
tj. neizreagirani monomer - otapalo za polimer.



**Inicijacija** se odvija u monomernoj fazi.

- uglavnom organski peroksidi  
(uz uvjet da su **potpuno topljivi u monomeru**)

## Prednosti:



- jednostavnost procesa
- dobivanje polimera visoke čistoće
- dobivanje optički bistrog polimera
- visok stupanj polimerizacije, visoke mol. mase
- omogućuje kreiranje željene raspodjele molekulskih masa korištenjem prijenosa rasta lanca

## Nedostaci:



- neefikasno odvođenje topline  
(**polimerizacije su egzotermne reakcije**)  
zbog visoke konc. reaktanata, čime je otežan prijenos topline unutar sustavu i time je onemogućena kontrola reakcije.
- porast viskoznosti reakcijske smjese tijekom procesa – otežano miješanje
- primjena kad je lako odvajanje dobivenog polimera od kalupa
- neatraktivna polimerizacija za industrijsku primjenu.

## 2. Polimerizacija u otopini

- polimerizacija u **homogenoj fazi**
- **monomer + inicijator + otapalo**
- **i monomer i polimer topljivi su u otapalu**
- **otapalo odvodi toplinu reakcije**

**Monomer** se otapa u inertnoj tekućini-otapalu, (otapalo djeluje kao razrjeđivač, tj. smanjuje koncentraciju monomera)

Otapalo smanjuje konc. reaktanata, a posljedica je smanjenje brzine reakcije kao i smanjenje molekulske mase polimera.



## Prednosti:

- olakšana kontrola temperature procesa, značajno bolji prijenos topline (lagano se odvodi toplina reakcije),
- manja viskoznost reakcijske smjese
- za ionske polimerizacije
- za dobivanje polimera komplicirane strukture (otapalo služi kao apsorbens za nastale sporedne proizvode)



## Nedostaci:



- potreba za naknadnim otparavanjem otapala
- mogućnost pojave prijenosa rasta lanca na otapalo
- smanjena konc. monomera – smanjen stupanj polimerizacije, niske molekulske mase
- mala brzina reakcije

# Heterogeni polimerizacijski procesi

1. Heterogena polimerizacija u masi
2. Heterogena polimerizacija u otopini
3. Suspenzijska polimerizacija
4. Emulzijska polimerizacija
5. Polimerizacija u plinskoj fazi
6. Međupovršinske polikondenzacije

# 1. Heterogena polimerizacija u masi

- **monomer i inicijator**
- ako polimer nije topljiv u vlastitom monomeru
- dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer
- **precipitirajuća polimerizacija**

## 2. Heterogena polimerizacija u otopini

- **monomer + inicijator + otapalo**
- **monomer topljiv u otapalu, polimer netopljiv**
- **otapalo odvodi toplinu reakcije**

### **Prednost:**

malena viskoznost nastale smjese –  
brže miješanje i prijenos topline

### 3. Suspenzijska polimerizacija

- reakcija se zbiva među česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju
- **produkt:** suspenzija krutih čestica polimera
  - veličine 0,1-5 mm
- „perl” polimerizacija
- **monomer i polimer slabo topljivi** u vodi (ili nekom drugom otapalu koje se koristi)

Omjer monomera i vode: 1:2, a monomer je suspendiran u obliku kuglica (perli)

**Inicijatori** su najčešće organski peroksidi  
- **topljivi u tekućoj fazi monomera**

### **Prednost:**

- laka izmjena topline
- jednostavna regulacija temperature
- mala viskoznost sustava
- jednostavno odvajanje nastalog polimera

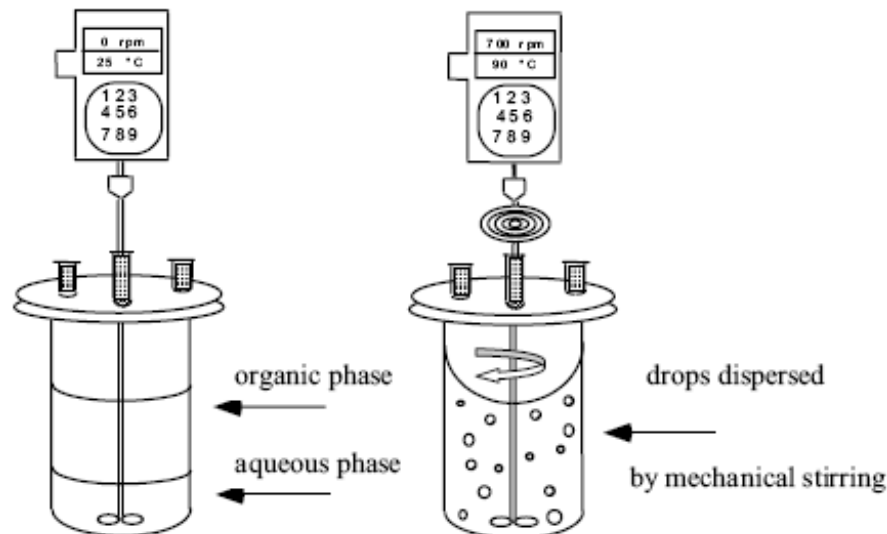
### **Nedostatak:**

- gubitak stabilnosti disperzije – spajanje čestica u veće nakupine (sljepljivanje polimera)

# Faze:

## 1. faza – period inicijacije

- početak polimerizacije, tj. prvi korak u nastajanju polimera (posljedica sudaranja kapljica monomera s radikalom inicijatora)
- mehaničko miješanje: sprečava se nastajanje velikih perli (*kapljice monomera razdvajaju se miješanjem*)



## 2. faza – period propagacije

- u ovoj fazi vrlo brzo mogu **nastati aglomerati perli**
- perle su viskozne i ljepljive i ne mogu se više razdvojiti miješanjem
- nastanak kapljica veličine iznad koje nije moguće stabilizirati suspenziju miješanjem - **sljepljivanje**
- **dodatak zaštitnog koloida (stabilizatora)** sprečava nastajanje velikih perli i njihovih aglomerata  
(zaštitni koloid *adsorbira se na površnu perli i sprečava njihovo sljepljivanje*)



## **Stabilizatori** *u vodi topljivi polimeri:*

poli(vinil-alkohol), polimetakrilna kiselina,  
škrob, želatina, derivati celuloze

## *netopljive anorganske tvari:*

barijev sulfat, aluminijev hidroksid i dr.

## **Najvažniji problemi suspenzijske polimerizacije su:**

- a) kako dobiti što jednoličniju suspenziju monomera u vodenoj fazi
- b) kako spriječiti sljepljivanje monomernih kapljica tijekom polimerizacije

### 3. faza – period terminacije

- dodatak stabilizatora suspenzije u 2. fazi spriječio je sljepljivanje perli, adsorbiranjem na njihovu površinu
- podizanje temperature reakcije da se postigne terminacija polimera
- perle postaju čvršće, suspendirane u vodi

# Postizanje stabilne disperzije

- nastajanje polimera ujednačene kvalitete

## Uvjeti

- između kapljica monomera (globula) i otapala mora postojati zaštitni film nekog stabilizacijskog sredstva
- miješanje mora biti dovoljno snažno
  - odvajanje slijepljenih kapljica koje se skupljaju
- maksimalna veličina stabilne kapljice ovisi o brzini miješanja i svojstvima otapala
- potrebno je jednoliko miješanje da bi se spriječilo odvajanje dviju faza u slojeve uslijed razlike u gustoći.

# Važni utjecaji tijekom provođenja suzpenzijske polimerizacije:

1. Utjecaj brzine miješanja

2. Utjecaj dodatka zaštitnog koloida

3. Utjecaj temperature

# Utjecaj brzine miješanja

## Miješanje

- jedan od najvažnijih uvjeta za održavanje suspenzije

U **1. fazi** reakcije snažnim miješanjem postiže se *dispergiranje monomernih kapljica* u vodi.

Tijekom polimerizacije viskoznost kapljica se povećava i one postaju ljepljive te se *miješanjem sprečava* njihova aglomeracija.

Znatna *razlika u gustoći faza*, monomera i vode, utjecala bi na njihovo razdvajanje da nema snažnog miješanja.

Miješanje - efikasno odvođenje topline i sprečava taloženje polimera na stijenke reaktora.

Veća brzina miješanja  $\Rightarrow$  sitnije perle polimera.

## Jednadžba za veličinu perli

- švicarski istraživači, H. Hopff:

$$\log L_0 = a_{n\bar{D}} + b_n \log n + b_{\bar{D}} \log \bar{D} + b_n \log N_w$$

gdje je :

$L_0$  = veličina perli, cm

$\bar{D}$  = promjer reaktora, cm

$N_w$  = viskoznost otopine zaštitnog koloida

$n$  = broj okretaja,  $s^{-1}$

$a, b$  = konstante

Osim **broja okretaja** u jedinici vremena za suspenzijsku polimerizaciju vrlo je važan i **oblik i vrsta miješalice**.

Znatan utjecaj na *veličinu čestica* ima i **omjer između *monomera i suspenzijskog sredstva***.

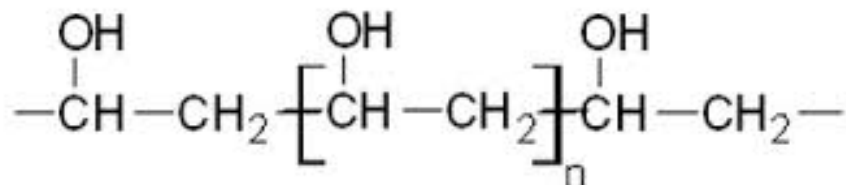


# Utjecaj zaštitnog koloida (stabilizatora)

## Suspenzijski stabilizator

- mora se dodati u tijekom polimerizacije jer se viskoznost dispergiranih kapljica toliko povećava da *miješanje više nije dovoljno za održavanje stabilnosti suspenzije.*

## poli(vinil-alkohol)



**-površinski aktivna tvar** koja se adsorbira na površinu svake kapljice:

smanjuje površinsku napetost na graničnoj površini dispergirane i kontinuirane faze

*Zaštitni koloid* ima također utjecaj  
*na veličinu perli polimera.*

**Nedostatak upotrebe suspenzijskog stabilizatora:**

može doći do pojave *pjenjenja* zbog smanjenja površinske napetosti vodene faze, u tom slučaju potrebno je koristiti reaktor s razbijačima pjene.

# Utjecaj temperature

Reakcija suspenzijske polimerizacije:  
vrlo osjetljiva na **temperaturu**.

- Obično pri 70 °C, a na kraju se zagrijava do  $\approx 85$  °C u trećoj fazi gdje se postiže veća stabilnost i čvrstoća perli.