



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERNO INŽENJERSTVO

STUDIJ: Kemijsko inženjerstvo

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

4. Emulzijska polimerizacija

- heterogena polimerizacija.
- **tekući monomer** *emulgira* se uz dodatak odgovarajućeg emulgatora tako da se *dobije emulzija* koja sadrži *okrugle čestice veličine 1-10 μ*.
- **polimer** se dobiva u obliku
stabilne emulzije- lateks

Emulzijska polimerizacija **bitno je različita** od ostalih načina polimerizacije.

Glavna razlika:

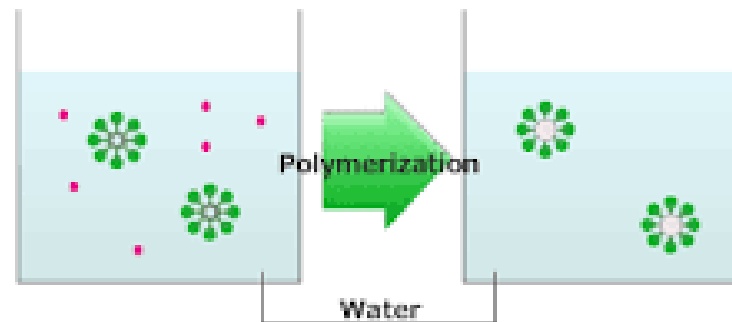
- polimerizacija se odvija u *vrlo malenom volumenu*

Dobivanje polimera u tekućem stanju.

Komponente emulzijske polimerizacije:

- voda
- monomer- netopljiv u vodi
- inicijator - topljiv u vodi i
- emulgator - površinski aktivna tvar, sadrži hidrofilne i hidrofobne skupine.

Emulsion Polymerization



Micell



Monomer



Polymerization Starter



Surfactant



Polymer

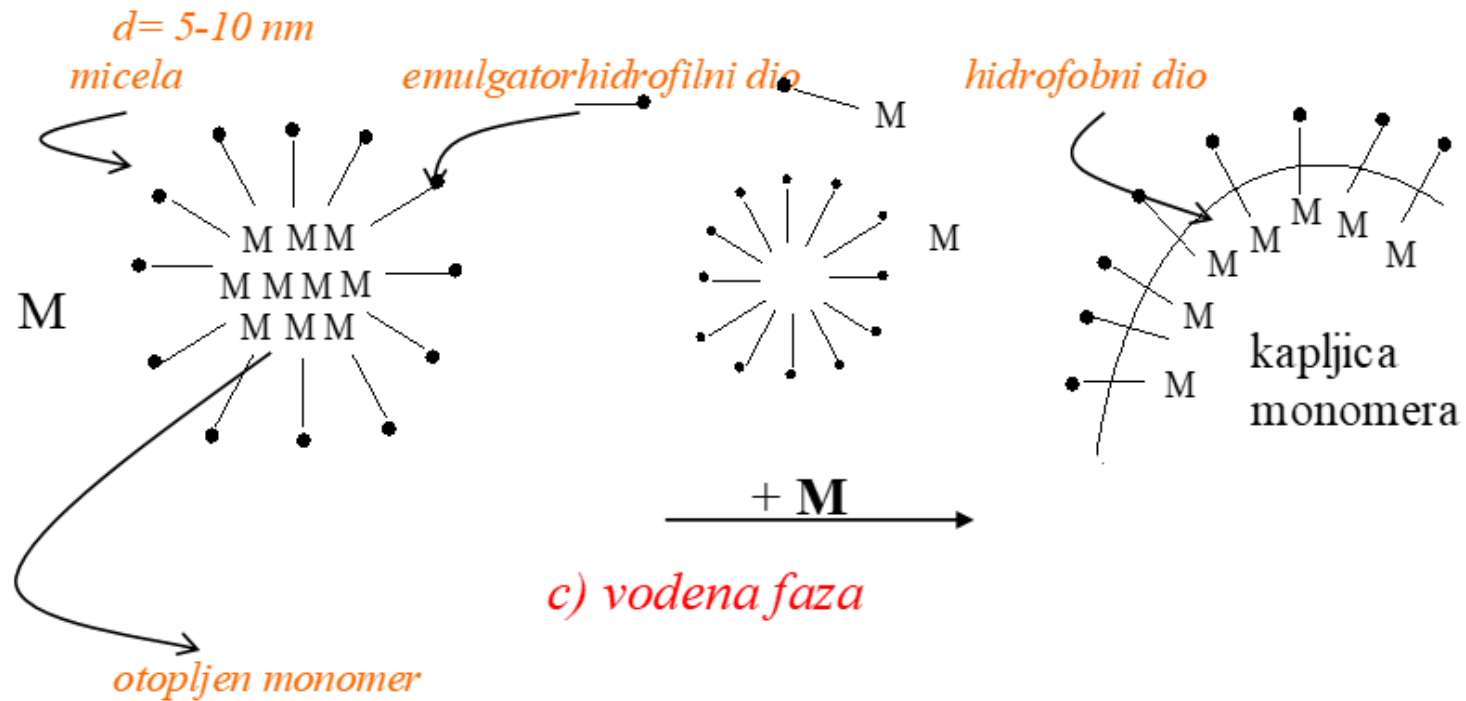
Na početku: trokomponentni sustav:

- a) koloidno dispergirane *micelle emulgatora nabubrene monomerom*
- b) *mikrokapi monomera*
- c) vodena faza koja obično sadrži:
 - *inicijator: hidroperoksid*
 - *elektrolit: stabilizira nastali lateks i kontrolira dimenzije čestica*
 - *pufer koji regulira brzinu inicijacije i povećava stabilnost lateksa*

Važne faze su:

1. faza prije inicijacije
2. faza *inicijacije*
3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora
4. faza nestanka monomera, *propagacija*
5. kraj polimerizacije, *terminacija*

1. faza prije inicijacije

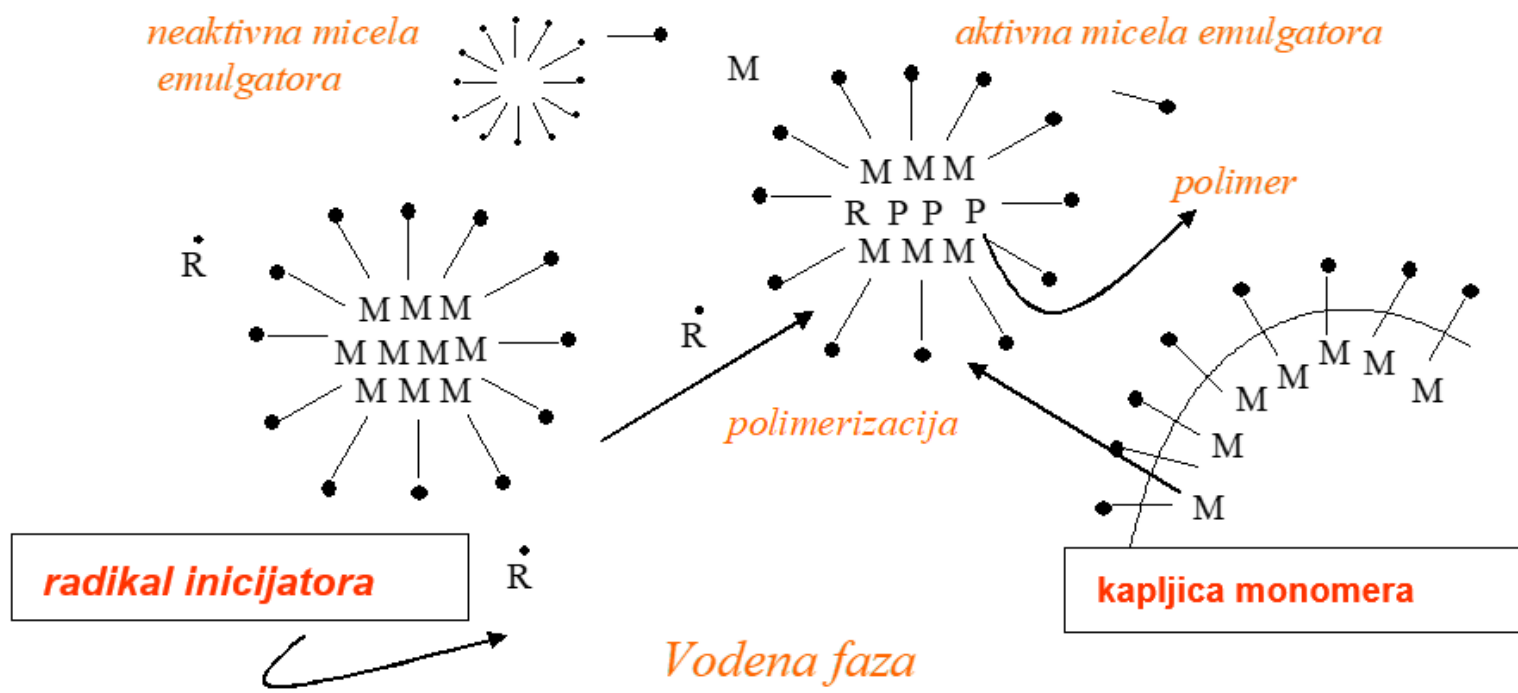


Faza koja prethodi polimerizaciji: vodena faza, kapljice monomera razdijeljene u vodi i micide emulgatora s monomerom.

Dodatkom u vodi *netopljivog monomera*, uz miješanje, **monomer** se razdijeli u *sitne kapljice*.

Molekule emulgatora stvaraju u *vodenoj fazi* micide u kojima su **hidrofobni** dijelovi orijentirani prema sredini micide, a **hidrofilni** prema vodenoj fazi.

2. faza inicijacije



Dodatak inicijatora - termičkim raspadom nastaje radikal R^\bullet , *započinje polimerizacija u micelama* i početak stvaranja polimera.



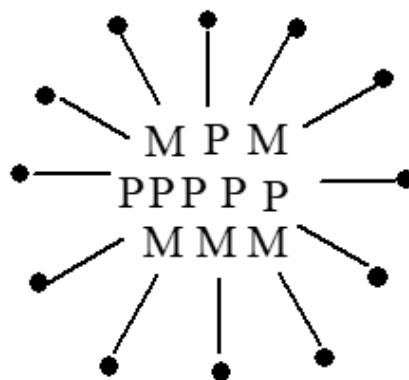
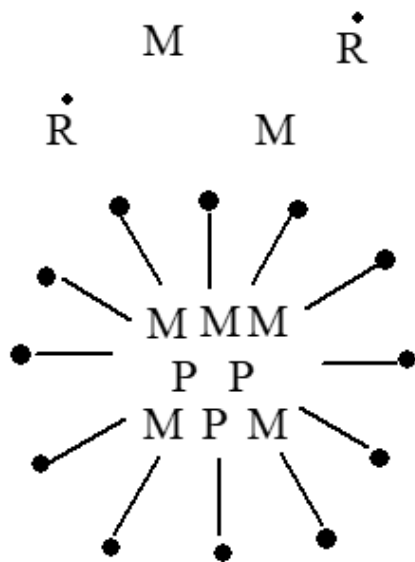
Time *započinje vrlo brzi rast polimera.*

Potrošeni monomer u miceli nadoknađuje se difuzijom novih molekula monomera iz vodene faze, a ona se s druge strane zasićuje monomerom iz mikrokapljica.

Tijekom polimerizacije u vodenoj fazi:

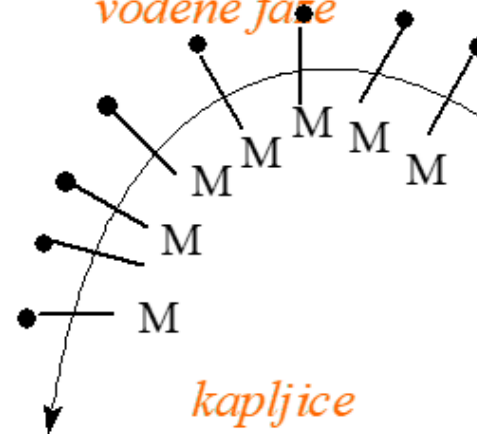
zamjena velikih kapljica monomera nastalim polimernim česticama.

3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora



Vodena faza

*aktivne micelle rastu
sa stupnjem polim. i
troše emulgator iz
vodene faze*



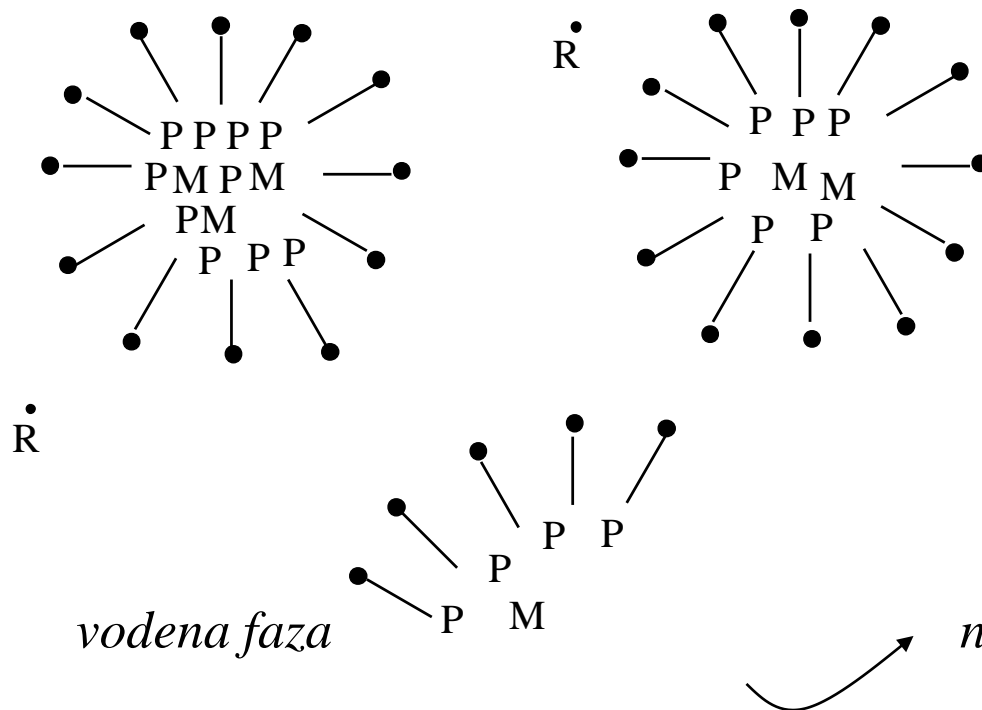
*kapljice
monomera*

Emulgator se adsorbira na novonastale čestice polimera i tako preuzima funkciju *zaštitnog koloida* i sprečava *flokulaciju* (*nakupljanje* polimernih čestica).

Smanjena konc. emulgatora nadoknađuje se iz neaktiviranih micela u otopini. Broj micela ovisi o omjeru emulgator/monomer.

Od te faze nadalje, ne stvaraju se više nove čestice lateksa (micele), već reakcija *polimerizacije teče* samo unutar iniciranih micela.

4. faza nestanka kapljica monomera - propagacija



*micelle prelaze u
polimerne čestice*

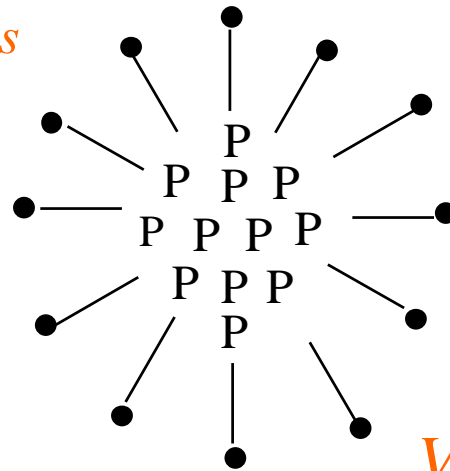
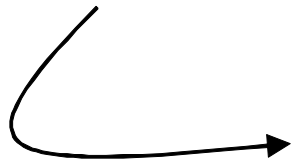
nestajanje kapljica

Kapljice monomera u vodenoj fazi *troše se* još samo za rast polimernih čestica, čime konc. monomera u vodenoj fazi *pada*, a kod 60 %-tne konverzije *potpuno nestaje*.

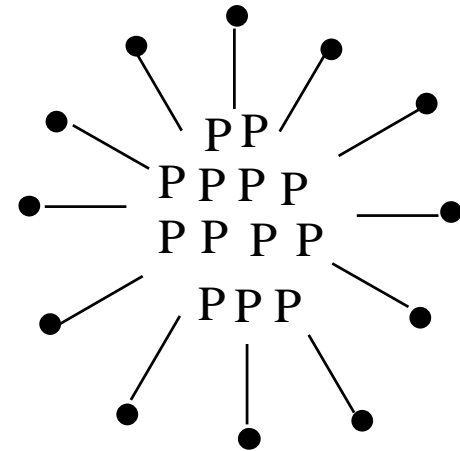
Polimerizacija se nastavlja samo s monomerom unutar čestica lateksa.

5. kraj reakcije polimerizacije - terminacija

*polimerne čestice s
adsorbiranim
emulgatorom*



Vodena faza



S padom koncentracije monomera

- *pada brzina reakcije polimerizacije,*

nestankom monomera

- *završava polimerizacija.*

Važni faktori kod emulzijske polimerizacije su:

1. miješanje

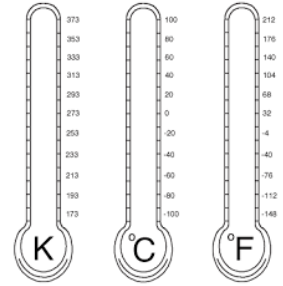
2. temperatura

1. Miješanje



1. neophodno za raspodjelu monomera u stabilizirane monomerne *kapljice* u emulziji
2. važno za difuziju monomera iz kapljice u *rastuće polimerne čestice* (micele)
3. za kontrolirano odvođenje velikih količina *topline* polimerizacije

2. Temperatura



1. brzina polim. raste s temp. jer se povećava konstanta propagacije kp i broj polimernih čestica
2. s porastom temp. povećava se brzina rasta lanca i ubrzava se faza inicijacije

Prednosti emulzijske polimerizacije

1. Voda kao disperzni medij:

- niske je cijene,
- nezapaljiva,
- neotrovna,
- sistem je relativno bezbojan

2. Efikasna kontrola temperature

- sustav je razrijeđen pa je brži i bolji prijenos topline na vodenu sredinu,
- nema pregrijavanja

3. Polimerizacija

- kod razmjerno niskih temperatura (20-80 °C)

4. Proizvodnja polimera

- velikih molekulskih masa i
- velikih brzina polimerizacije

5. Polimerizacijski produkt

- pogodan za upotrebu npr.;
- za ljepila, impregnaciju papira, premazi (*boje*) i dr.

6. Mogućnost prekidanja polimerizacije na bilo kojem stupnju radi dodavanja *modifikatora*

7. Minimalne nepoželjne sporedne reakcije

- kao što su kidanje lanca i ciklizacija

8. Viskoznost emulzije neovisna je o molekulskoj masi polimera za razliku od polimerizacije u otapalu

Emulgatori

U emulzijskoj polimerizaciji se koriste anionski, kationski i neionski emulgatori.

Anionski emulgatori su:

- alkilsulfati,
- alkilarilsulfati i
- fosfati

Mnogi od njih su sapuni kao što je natrijev lauril-sulfat.

Neionski emulgatori su:

- hidroksi-etil celuloza i PVAc
- razni derivati poli(etilen-oksida)

Udio emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji :

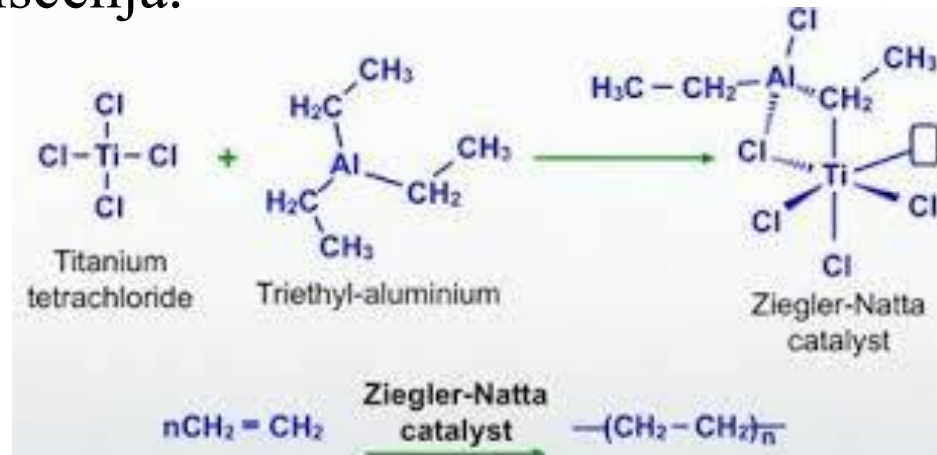
1-5 % mase monomera.

Koncentracija emulgatora utječe na porast broja polimerih čestica.

Voda mora biti deionizirana jer prisustvo stranih iona može utjecati na proces inicijacije i djelovanje emulgatora.

5. Polimerizacija u plinskoj fazi

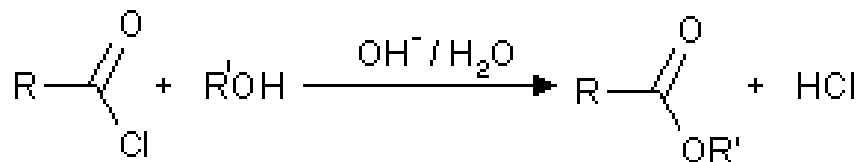
- U proizvodnji poliolefina i kopolimera
- Pri temperaturama koje su od 20 do 50 °C ispod temperature mekšanja polimera
- Reaktor s fluidiziranim česticama aktivnih inicijatora (Ziegler-Natta) na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom. Monomer se tako dozira da se čestice polimera uvijek održavaju u fluidiziranom obliku.
- Neproreagirani se monomer reciklira, a praškasti se polimer odvaja bez posebnog čišćenja.



6. Međupovršinske polikondenzacije

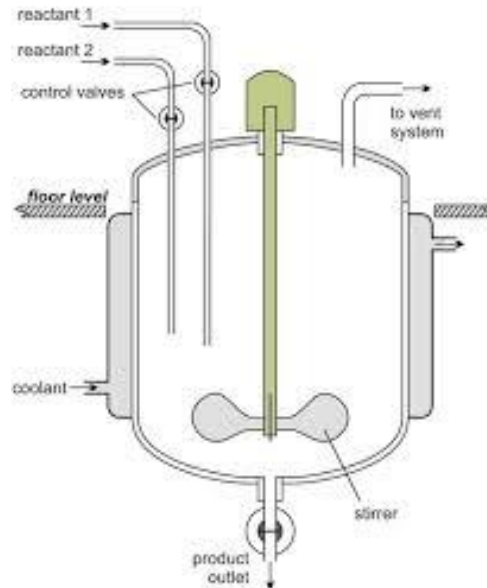
- reakcije stupnjevutih polimerizacija kada druge metode nisu djelotvorne
- vrlo velika brzina reakcije
- nastajanje polimera velikih molekulskih masa
- poliestifikacije i poliamidacije
- reakcije kiselinskih diklorida – s diaminima ili dialkoholima...
- jedna komponenta monomera otopljena je u vodenoj fazi, a druga u organskom otapalu koje nije topljivo u vodi: reakcija se zbiva na granici tih faza – difuzija reaktanata iz jedne u drugu fazu i polimerizacija na dodirnim površinama

- Nastali se polimer taloži.
- Konverzija monomera može se dosta povećati dobrim i ujednačenim miješanjem reakcijske smjese.
- Schotten-Baumannove reakcije kiselinskih klorida koje su vrlo brze i pri nižim temperaturama (kiselinski kloridi umjesto dikiselina)
- Monomeri ne moraju biti izrazito pročišćeni jer su pri nižim temperaturama sporije sporedne reakcije—prednost
- Nedostaci: visoka cijena kiselinskih klorida kao monomera te velike količine potrebnih otapala.
- U vodenoj je fazi potrebna anorganska baza kojom se neutralizira nastali klorovodik.



Polimerizacijski reaktori

1. reaktor
2. uređaj za kontrolu temperature
3. pomoćna oprema reaktora



1. Reaktori za polimerizacije

Polimerizacija se provodi u
reaktorima različite konstrukcije

- različiti uvjeti miješanja
- različit prijenos topline

Materijal za izradu reaktora

- nehrđajući ili emajlirani čelici

Emajlirani čelici - prednosti:

- kemijska inertnost

(važno kod svih vrsta reaktora bez obzira na proces u njima)

- sprečavanje prijanjanja polimera

Polimer se lakše i brže uklanja s emajlirane, nego s čelične površine.

U slučaju ekstrahiranja željeza iz čelika - negativan utjecaj na sam proces polimerizacije (*željezo sudjeluje u prijenosu rasta lanca zajedno s inicijatorom*)

2. Uređaji za kontrolu temperature

Temperatura – važna za *konačna svojstva* proizvoda

Utječe na:

- veličinu čestica

(npr. kod susp. pol. utječe na topljivost zaštitnog koloida i njegovu adsorpciju)

Uređaj za kontrolu temperature sastoji se od:

- termoregulatora u reaktoru i

- kontrolnog ventila u cjevovodu rashladnog sredstva u dvostrukom plaštu reaktora

3. Pomoćna oprema reaktora

Uređaj koji određuje *završetak reakcije polimerizacije*, tj. određuje željeni stupanj konverzije.

To se postiže na nekoliko načina:

a) smanjenjem hlađenja

- pred kraj reakcije kada dolazi do smanjenja brzine reakcije: tada reagira *termoregulacijski* element koji daje sporije impulse za otvaranje ventila *rashladnog medija*

b) sniženjem parcijalnog tlaka

- ukazuje se na potrošnju *hlapljivog monomera*, tj. monomer daje određeni tlak (koji se njegovom potrošnjom smanjuje)

c) povećanjem viskoznosti mase

pred završetak polimerizacije viskoznost reakcijske mase naglo se povećava, a može se mjeriti:

- ugrađenim viskozimetrom ili
- mjerenjem snage potrebne za pogon miješalice

Monomer koji zaostane nakon završetka reakcije uklanja se strujom dušika ili destilacijom vodenom parom.

Zaostalog monomera smije biti $\approx 0,8 - 1$ mas. %

Poseban oprez kod npr. stirena i vinil-acetata.

Voda – uklanja se centrifugiranjem i to do 90 %.

Sušenje polimera

- provodi se vrlo pažljivo da povišena temperatura ne bi utjecala na konačna svojstva (*najčešće sobna temperatura*)

KOPOLIMERIZACIJA

Kopolimerizacija – istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.

Tipovi kopolimerizacija prema rasporedu ponavljajućih jedinica:

1) Statistički kopolimer

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



2) Alternirajući kopolimer

dvije monomerne jedinice u ekvimolarnim količinama, naizmjenični raspored



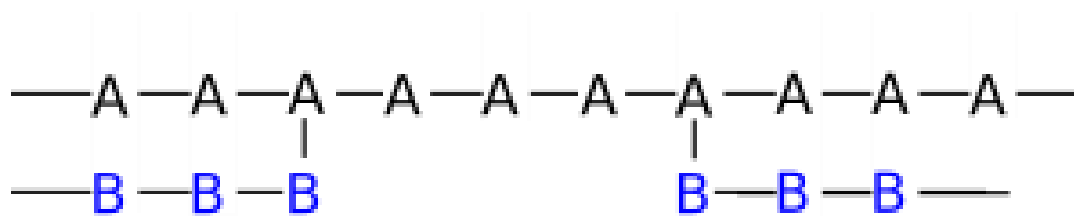
3) Blok kopolimer

duge sekvence (blokovi) ponavljanih jedinica pojedinih vrsta monomera



4) Cijepljeni (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**)





- 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 - za više od tri monomera

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

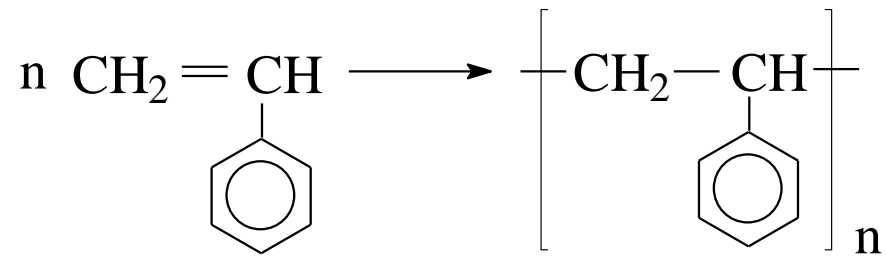
Važnost radikalske kopolimerizacije

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

Primjer: **polistiren**



- krhak materijal sa slabom čvrstoćom



stiren

polistiren

(vinil-benzen)

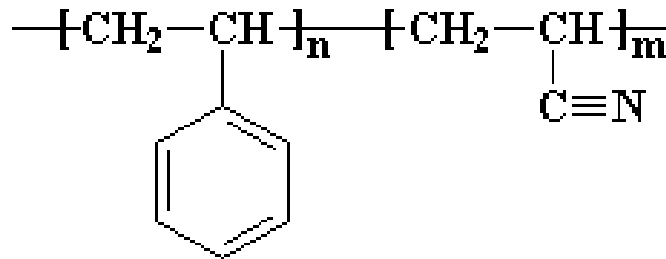
- **kopolimerizacija i terpolimerizacija** stirena povećavaju njegovu upotrebu:

1. kopolimerizacijom stirena i akrilonitrila *povećava se otpornost na otapala*

2. kopolimerizacijom stirena i butadiena *poboljšava se svojstvo elastičnosti*

3. terpolimerizacija stirena s akrilonitrilom i butadienom *poboljšava razna svojstva*

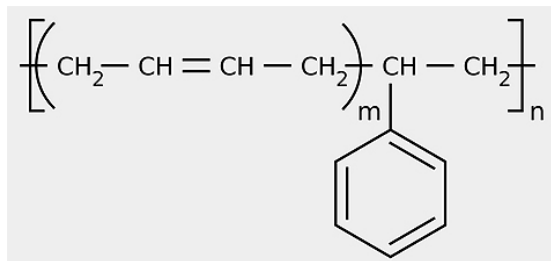
1. kopolimerizacijom **stirena i akrilonitrila** *povećava se otpornost na otapala*



stiren-akrilonitril, SAN

SAN

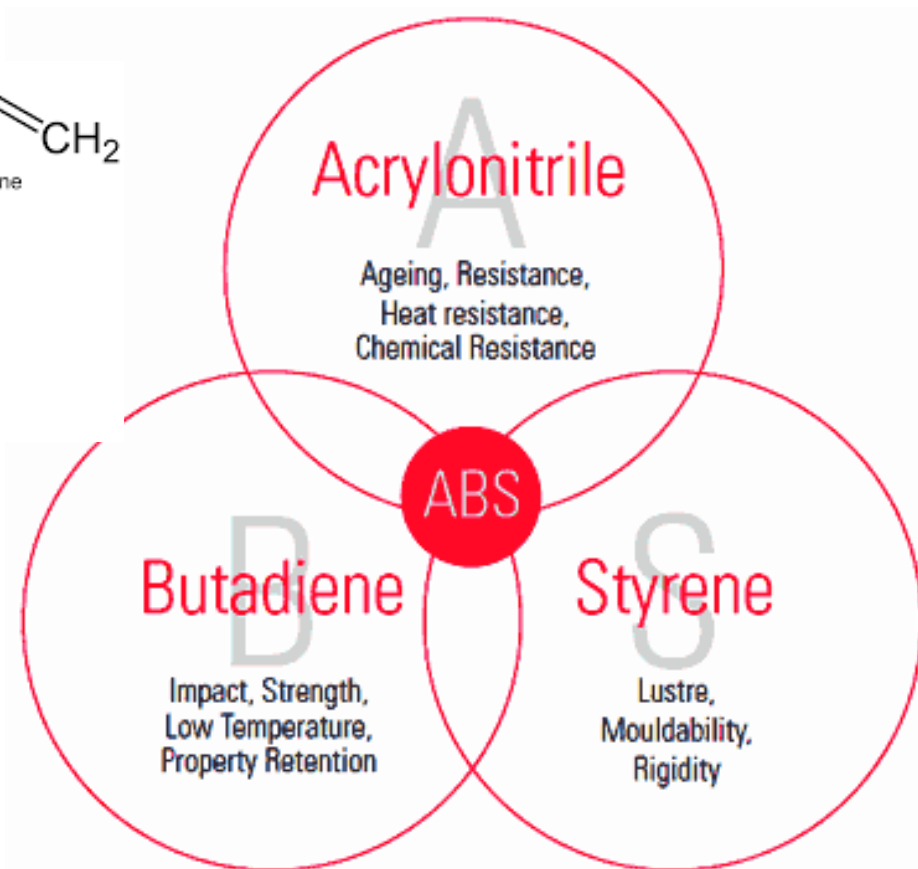
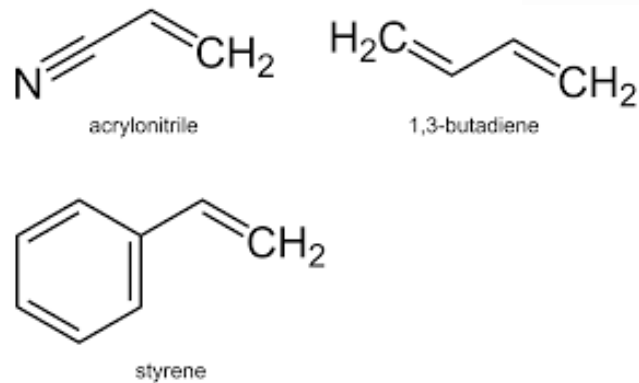
2. kopolimerizacijom **stirena i butadiena** *poboljšava se svojstvo elastičnosti*



stiren-butadien, SBR

3. terpolimerizacija stirena s akrilonitrilom i butadienom *poboljšava se više svojstava*

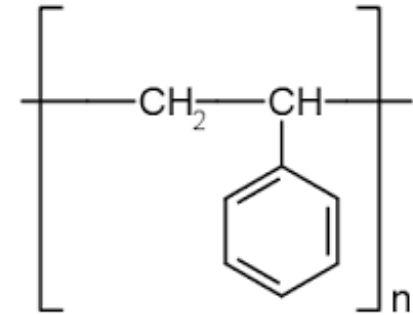
akrilonitril-butadien-stiren , ABS



POLISTIREN (PS)

Dobiva se radikalskom 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 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

STIREN - AKRILONITRIL KOPOLIMER (SAN)

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

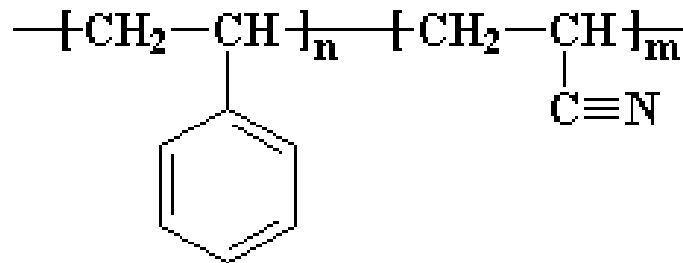
Polimerizacija u suspenziji slična je polimerizaciji polistirena (na temp. od 70 do 90 °C)

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

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

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

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



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

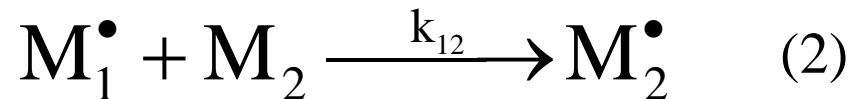
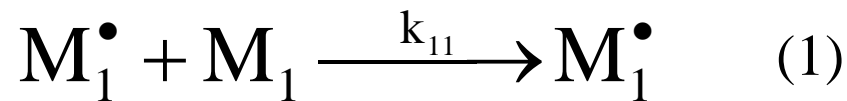
(imaju najveću vrijednost pri udjelu AN od 22 mas %)

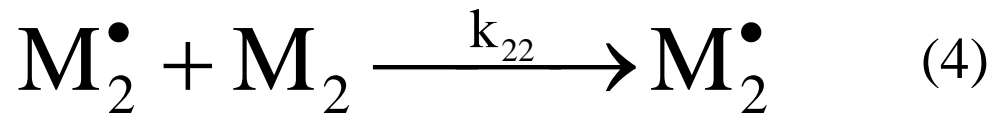
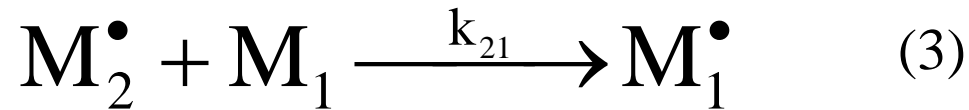
Upotreba SAN-a - za proizvode slično kao i PS,
ali je poboljšanih gore navedenih svojstava

Najčešće se prerađuje injektiranjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem.

- 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 :

Izvod Mayo jednadžbe 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 nestajanja radikala druge vrste:

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

Može se pretpostaviti stacionarno stanje:

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

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

$$k_{21} [\text{M}_2^\bullet][\text{M}_1] = k_{12} [\text{M}_1^\bullet][\text{M}_2]$$

$$[\text{M}_2^\bullet] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[\text{M}_1^\bullet][\text{M}_2]}{[\text{M}_1]}$$

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

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

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

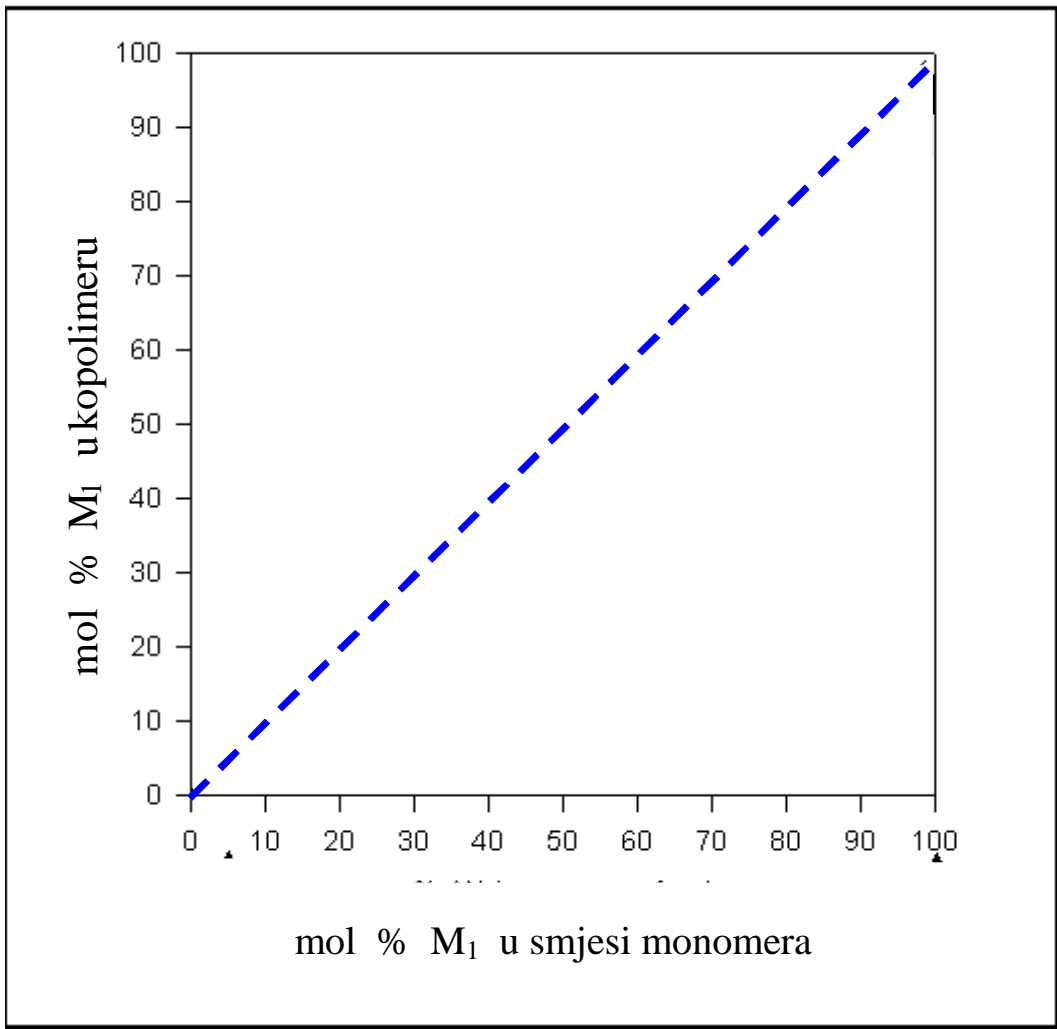
3. Simetrična kopolimerizacija

4. Alternirajuća kopolimerizacija

1. Idealna kopolimerizacija

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

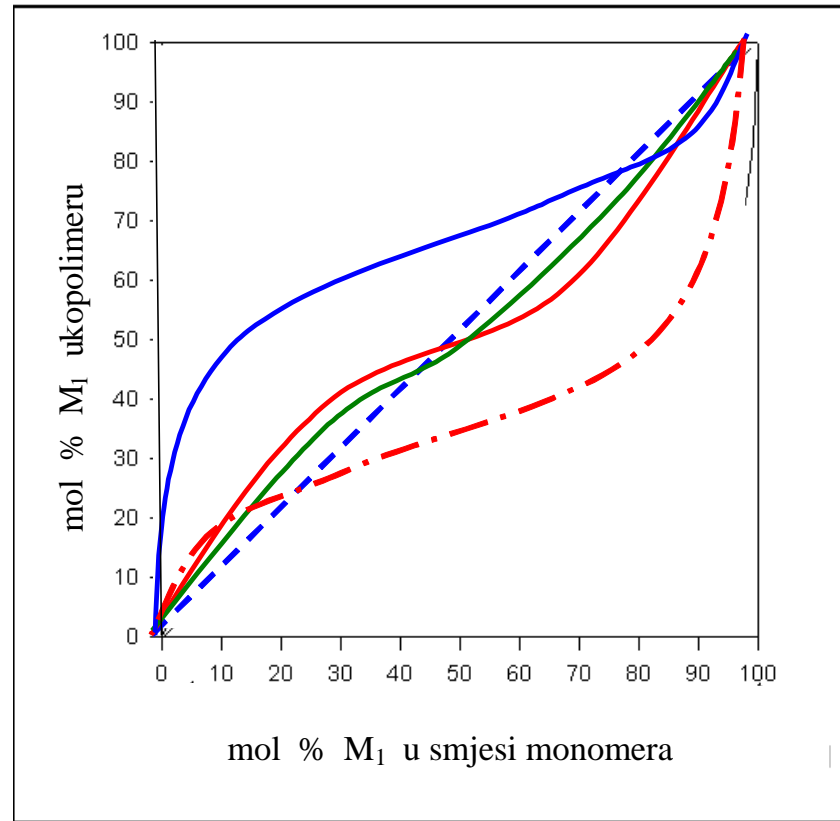
- dva tipa propagacijskih specija M_1 i M_2 pokazuju istu naklonost da se dodaju jednom ili drugom monomeru
- nastaje **kopolimer sa statističkim rasporedom** ponavljanih jedinica



----- $r_1 = r_2 = 1$

2. Azeotropna kopolimerizacija

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



$$r_1 = r_2 = 1$$

—————

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

—————

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

—————

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

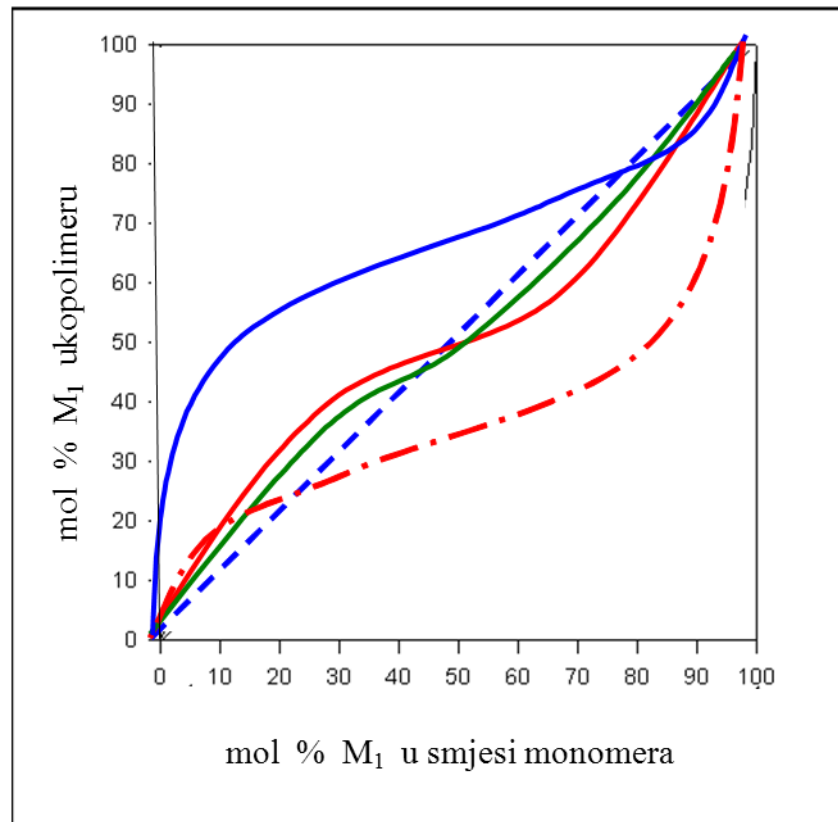
- . - . - .

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

Azeotropna točka:

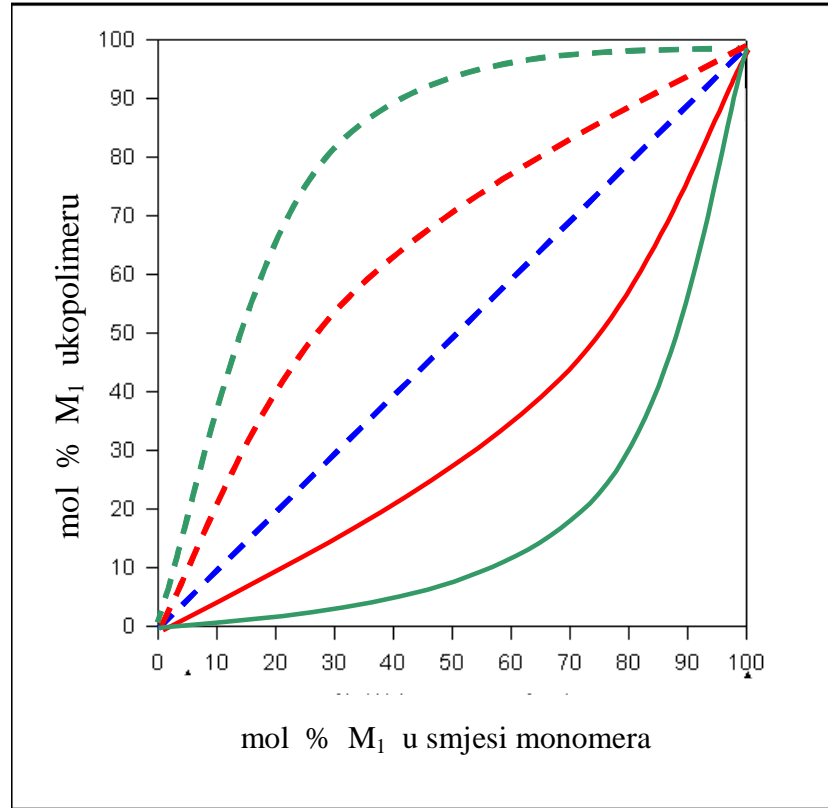
točka u kojoj krivulja siječe dijagonalu

udio M_1 u smjesi monomera = udio M_1 u kopolimeru



3. Simetrična kopolimerizacija

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

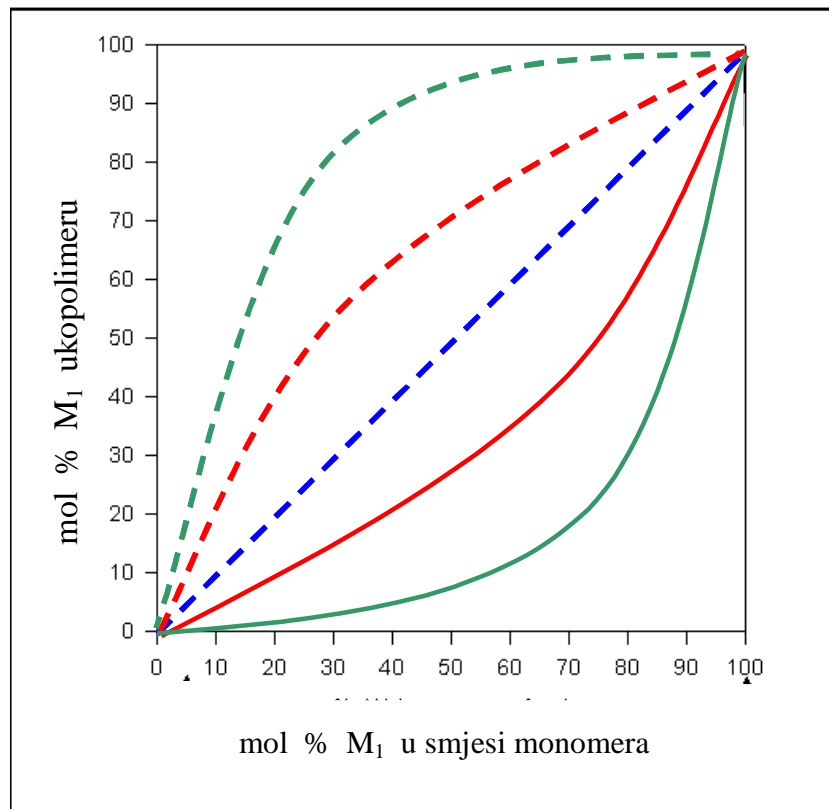


$$r_1 = r_2 = 1$$

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

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

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.

Parovi monomera s $r_1 > 1$, $r_2 < 1$

M_1	M_2	r_1	r_2
stiren	p-klorstiren	2,7	0,35
stiren	dimetilester-maleinske kiseline	8,5	0,03
stiren	vinil-karbazol	5,5	0,012
stiren	vinilden-klorid	1,85	0,085
stiren	vinil-klorid	17,0	0,02
stiren	vinil-acetat	55,0	0,01

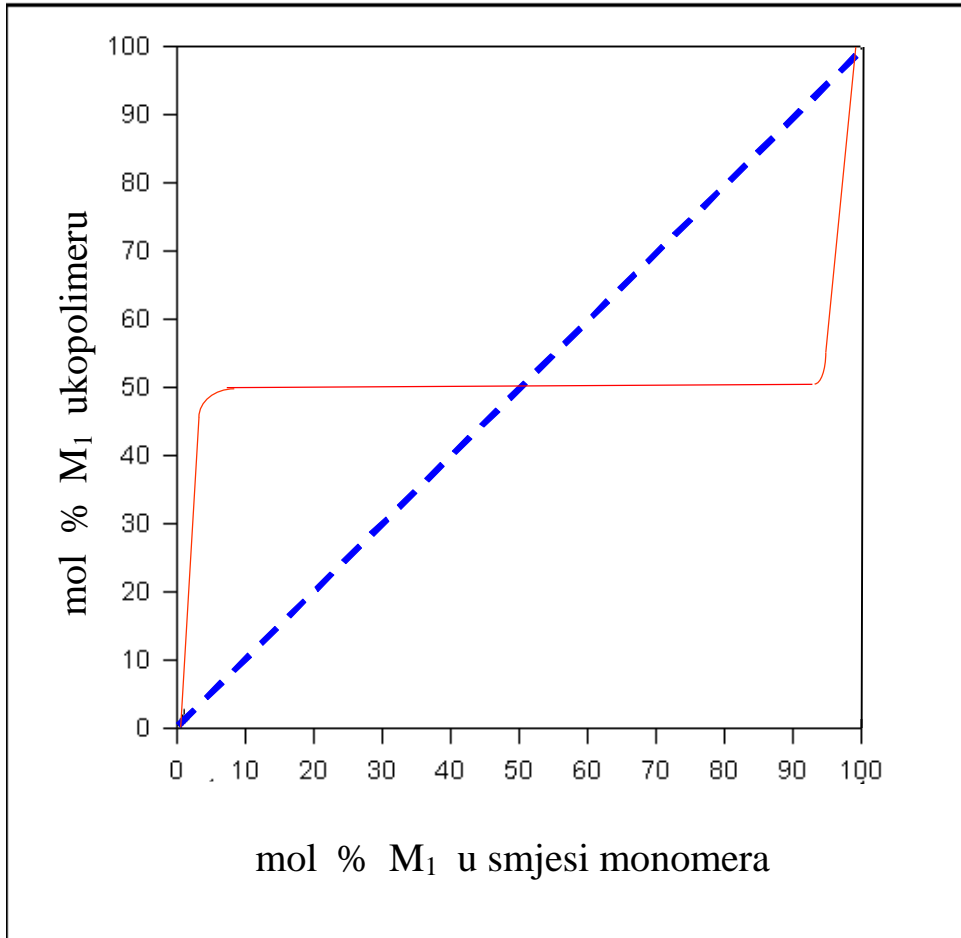
Parovi monomera s $r_1 < 1$, $r_2 > 1$

M_1	M_2	r_1	r_2
stiren	p-bromstiren	0,7	1,0
stiren	butadien	0,7	1,4
stiren	o-klorstiren	0,56	1,64
stiren	p-cijano-stiren	0,28	1,16
stiren	p-jod-stiren	0,28	1,16

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** ekvimolnog sastava bez obzira na sastav smjese monomera



$$r_1 = r_2 = 1$$

—————

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

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”

- intenzivno obojeni produkti u pojedinim fazama polimerizacije (plavi, crveni, zeleni) – služe za proučavanje mehanizama polimerizacije

1. KATIONSKA POLIMERIZACIJA

- aktivni kraj rastuće polimerne molekule pozitivan je ion. Ion može biti *karbonij, oksonij, sulfonij ion ili kvarterni amonijev ion*

Mehanizam kationske polimerizacije

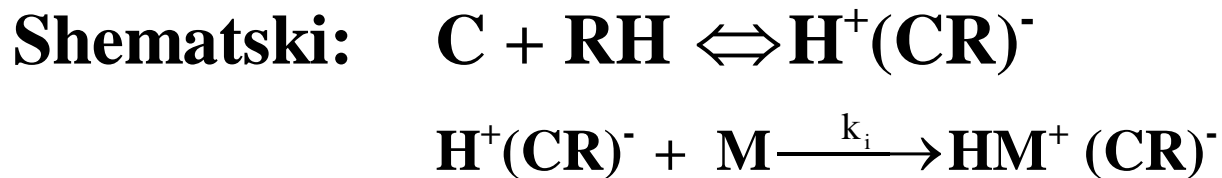
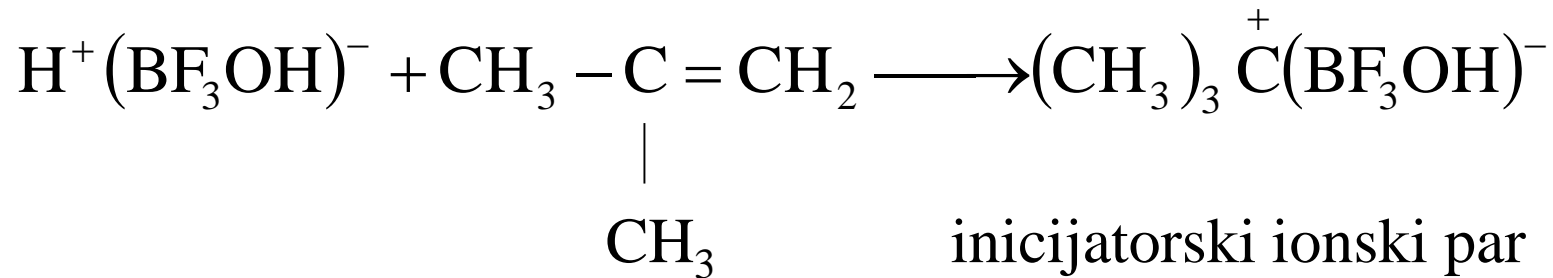
INICIJACIJA – inicijatori otpuštaju elektrone

Primjer: inicijatori mogu biti Lewisove kiseline i Friedel-Craftsovi katalizatori (AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4)

BF_3 – katalizator
 H_2O - kokatalizator

$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$
katalizator - kokatalizator

Primjer: kationska polimerizacija izobutilena
- *polimerizira se uz BF_3 i H_2O*

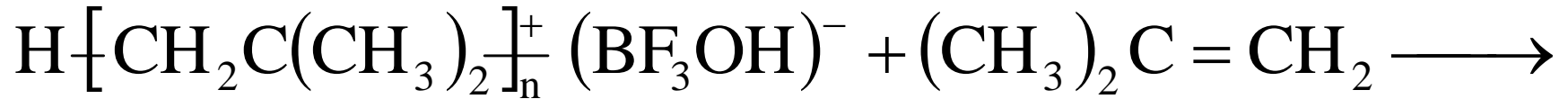


C = katalizator

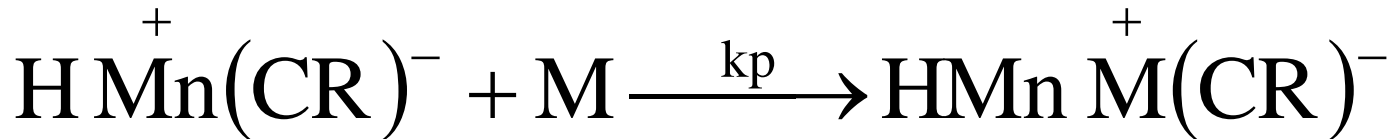
RH = kokatalizator

M = monomer

Propagacija – ionski par adira monomer

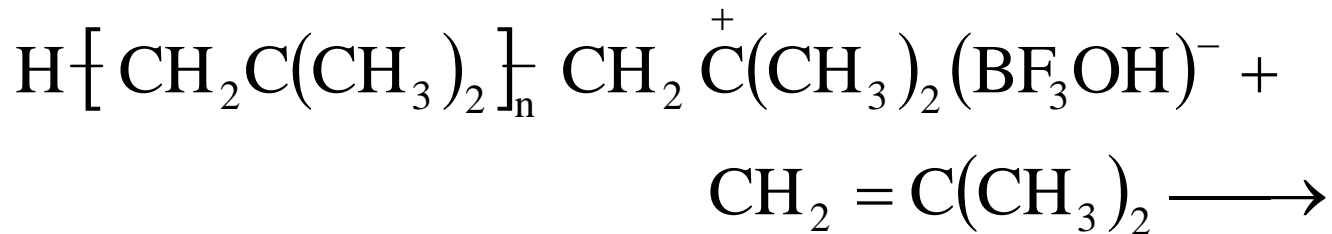


ili

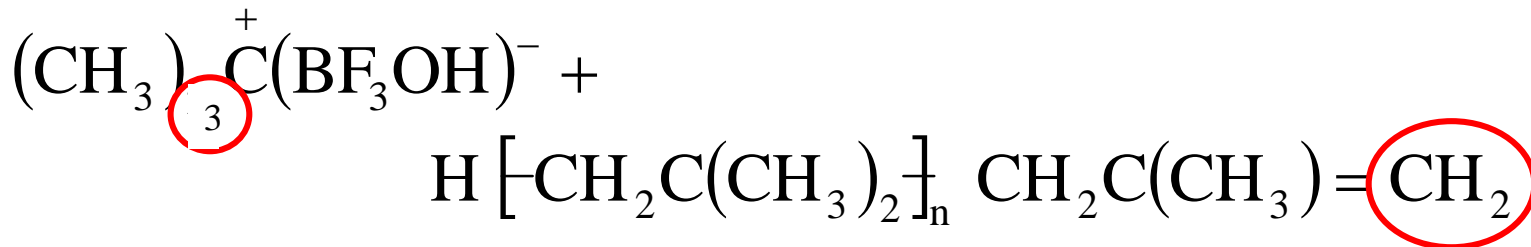


Terminacija

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

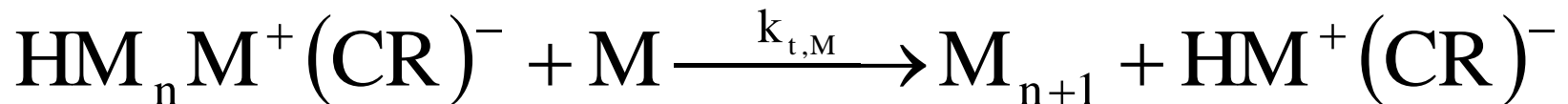


aktivni monomer

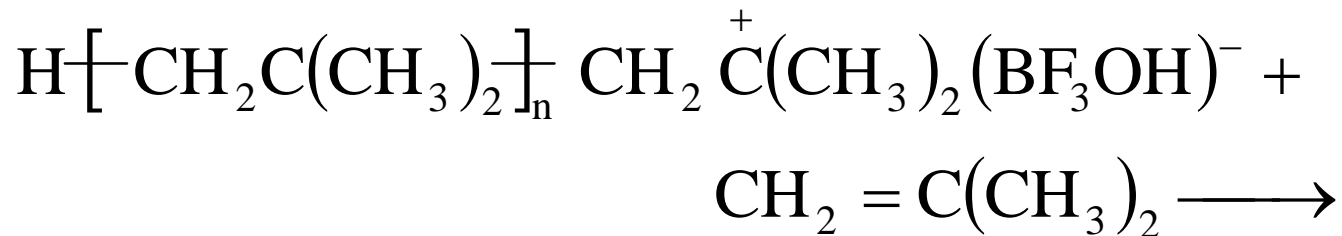


ili

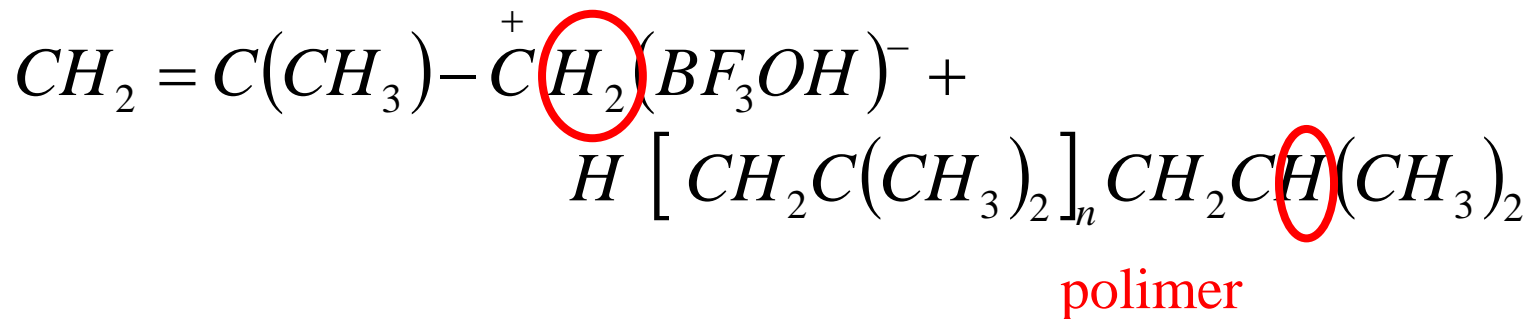
nezasićena molekula polimera



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

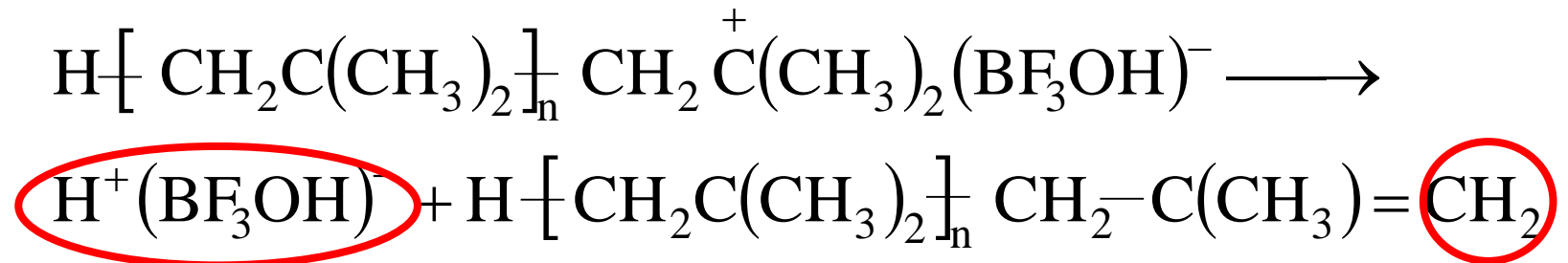


aktivni monomer



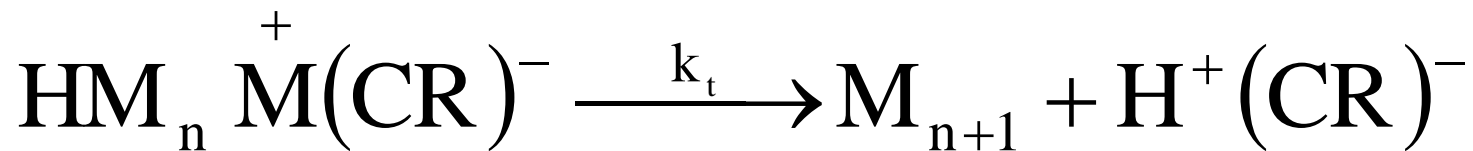
c) Može doći i do **pregrađivanja propagacijskog ionskog para**

- **spontana terminacija:**



Aktivno, živeće polimerizacije!

ili



2. ANIONSKA POLIMERIZACIJA

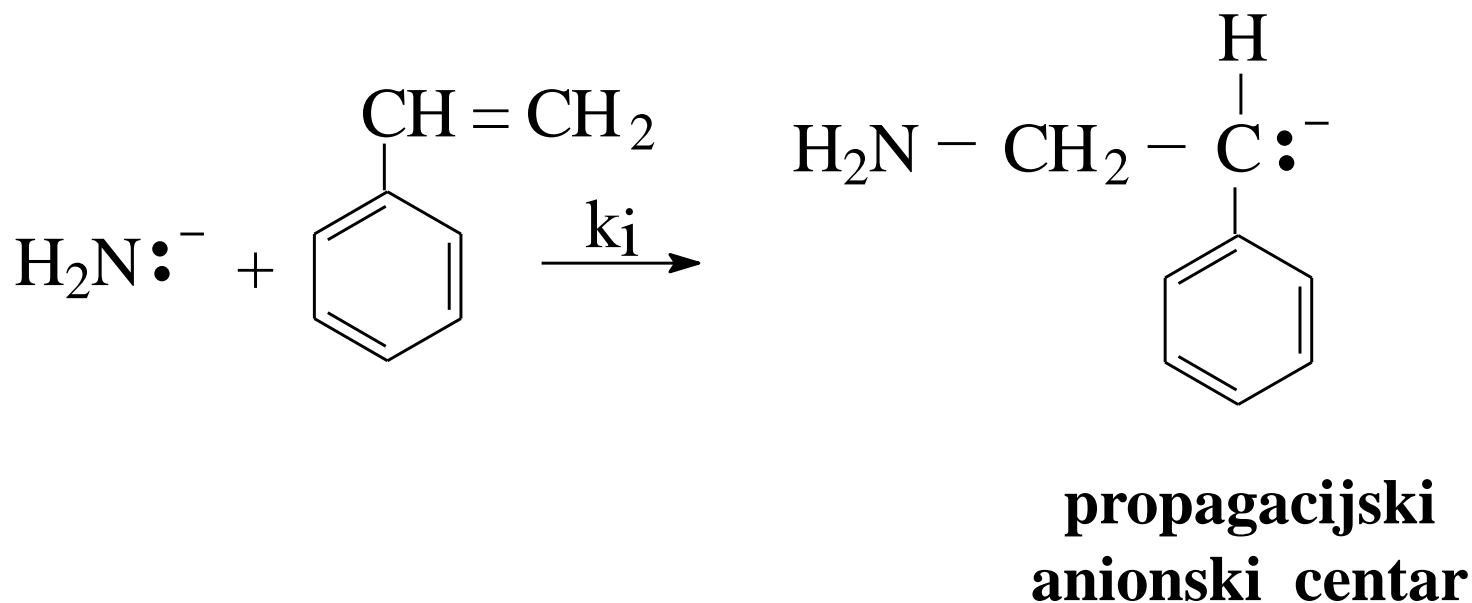
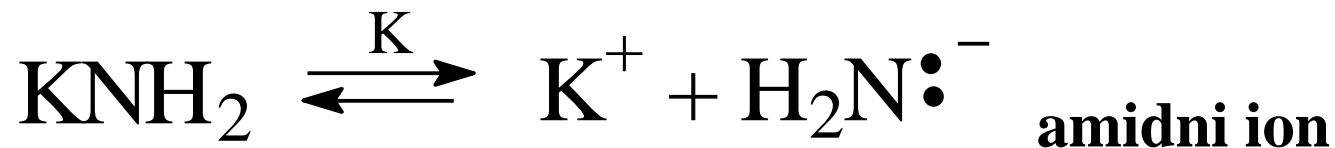
Inicijacija

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

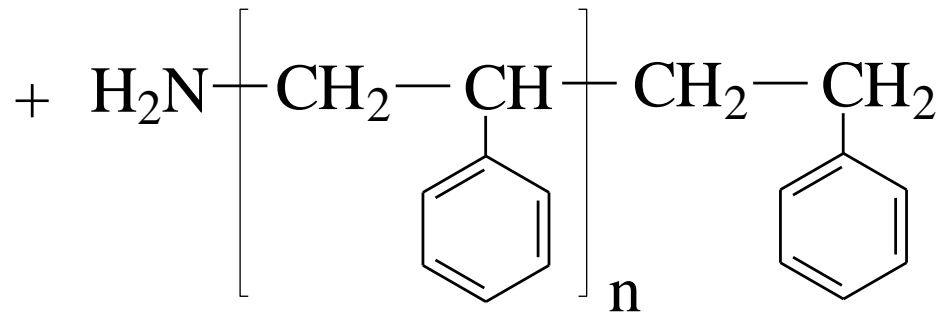
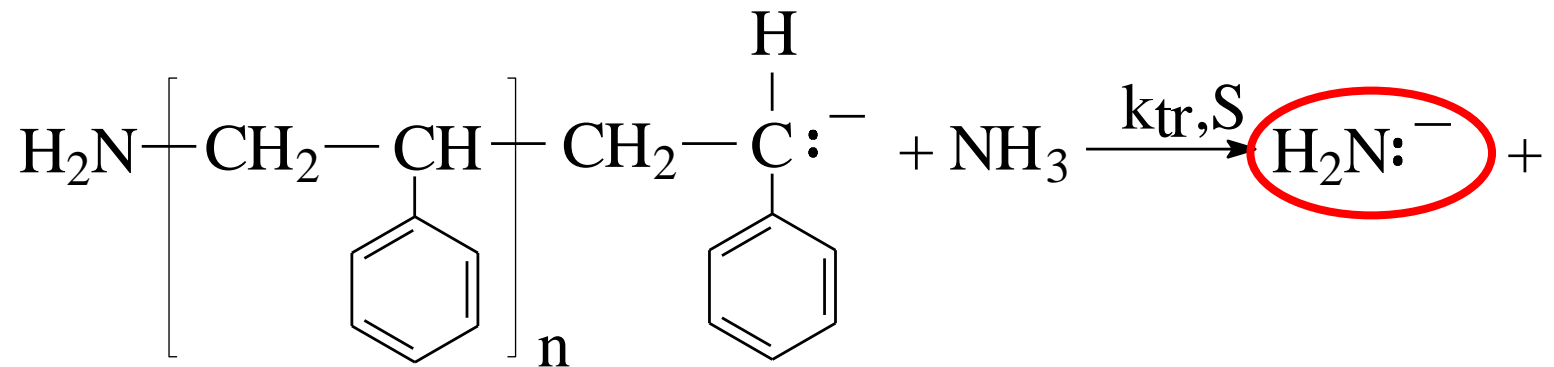
- velika reaktivnost inicijatora, brzina inicijacije puno je veća od brzine propagacije, broj nastalih makromolekula jednak je broju molekula inicijatora

a) Inicijacija metalnim amidom:

polimerizacija stirena uz kalijev amid
u tekućem amonijaku na -33°C



Terminacija ide prijenosom rasta lanca na otapalo:



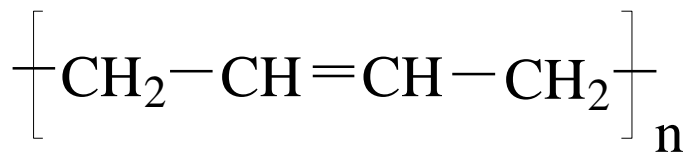
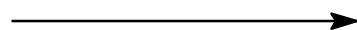
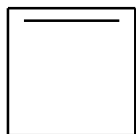
POLIMERIZACIJA OTVARANJEM PRSTENA

Monomeri

Ciklobuten, ciklopenten, kaprolakton,

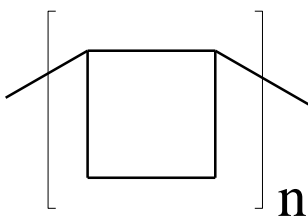
Ciklobuten

ciklobuten



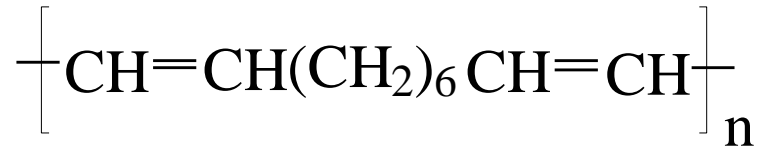
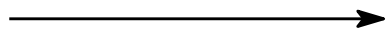
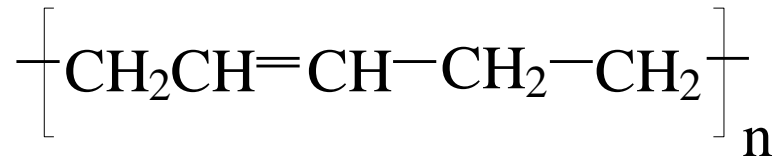
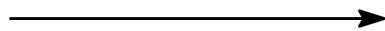
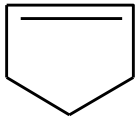
nastaju cis i trans izomeri

pucanje dvostruke veze →

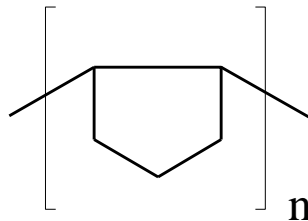
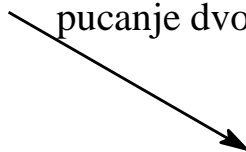


Ciklopenten

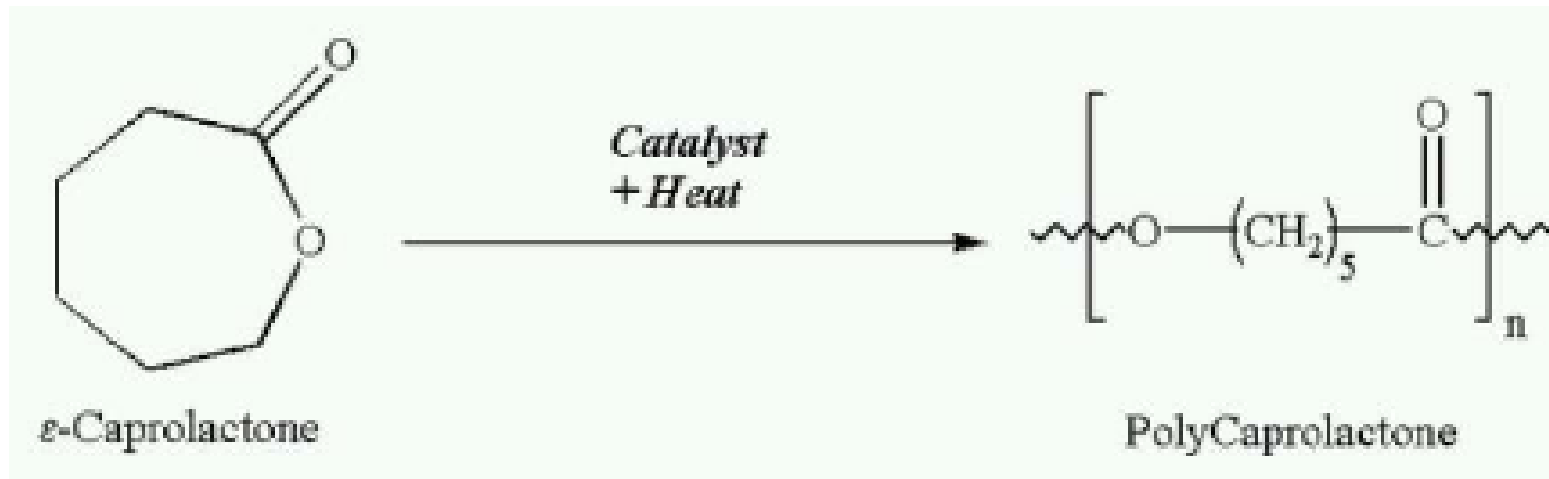
ciklopenten



pucanje dvostruke veze



Kaprolakton: nastajanje polikaprolaktona (PCL)



Kolokvij iz prvog dijela kolegija održat će se

u srijedu, 25. listopada 2023.

od 8:30 do 10:30

u predavaonici Vijećnica 2, Zagrepčanka

(gdje se održavaju i predavanja iz ovog kolegija)

Hvala na pažnji!