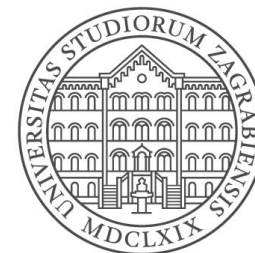




Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



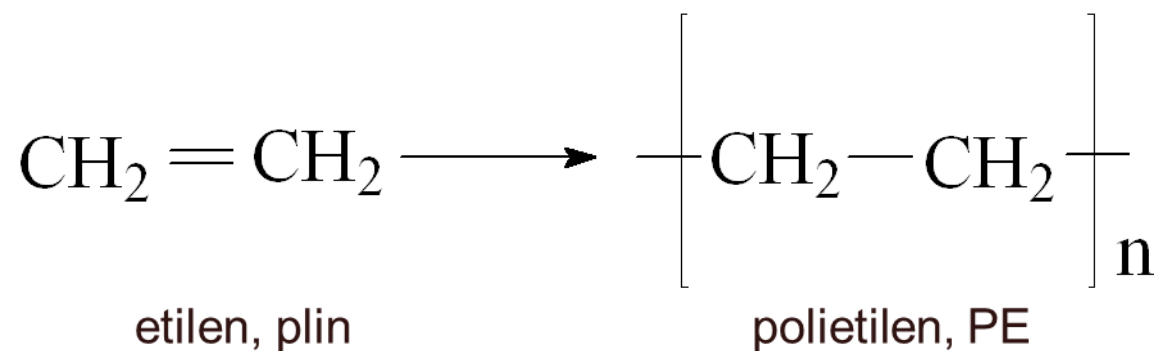
POLIMERI I POLIMERIZACIJSKI PROCESI

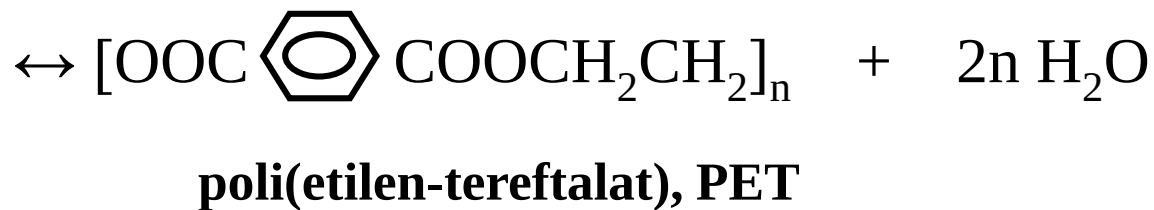
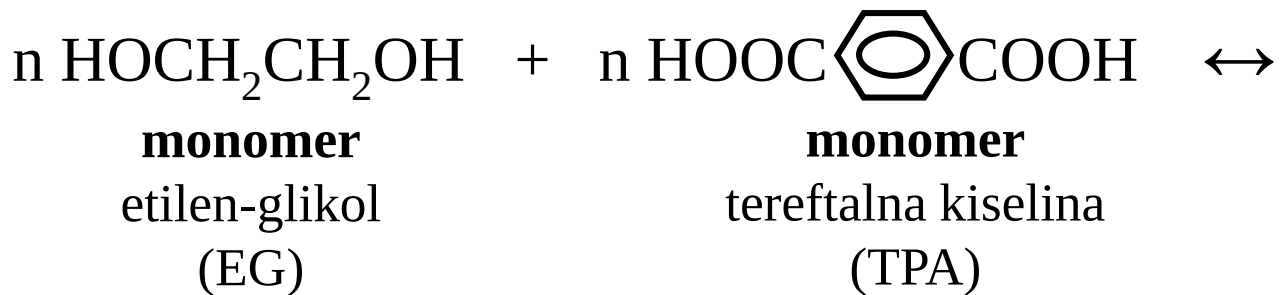
Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

POSTUPCI POLIMERIZACIJE

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

Monomer - osnovna građevna jedinica 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:

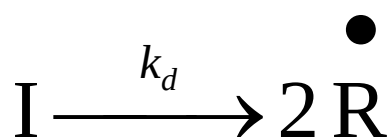
- polietilen niske gustoće, LDPE
- polistiren, PS
- poli(vinil-klorid), PVC
- poli(vinil-acetat), PVAC
- poli(metil-metakrilat), PMMA
- akrilonitril/butadien/stiren terpolimer

1. Inicijacija

- prvi stupanj reakcije polimerizacije, nužna je upotreba inicijatora

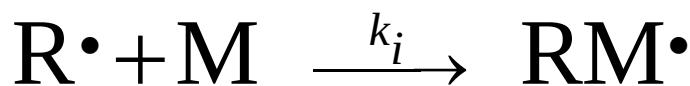
Inicijacija je faza polimerizacije koja ima dva koraka (stupnja):

1. Razlaganje ili dekompozicija inicijatora



k_d - konstanta brzine reakcije
dekompozicije inicijatora

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



k_i - konstanta brzine reakcije
inicijacije

$RM\bullet$ 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.

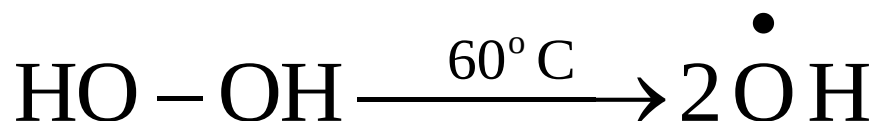
Inicijatori:

- peroksidi,
- hidroperoksidi,
- alifatski azospojevi

Inicijatori:

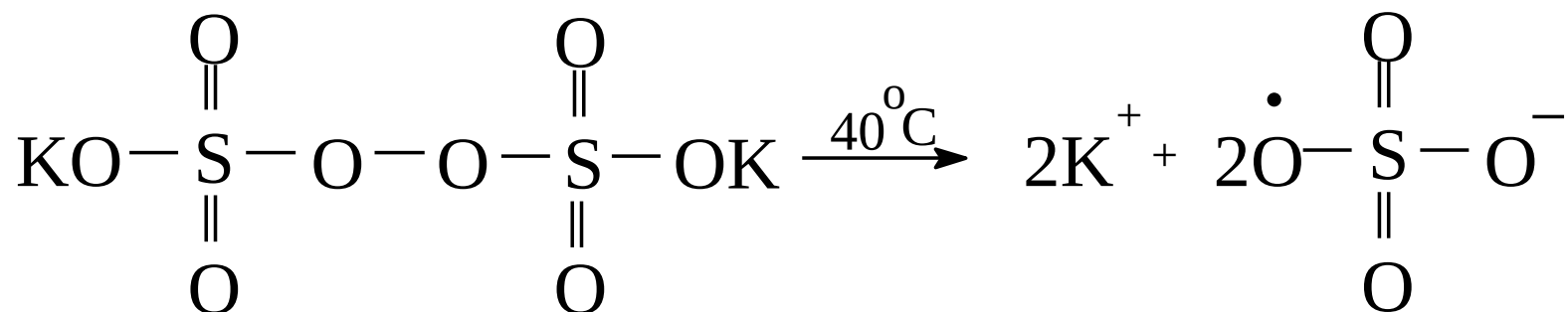
a) anorganski inicijatori

vodikov peroksid, H_2O_2 (O-O veza)



hidroksilni radikal

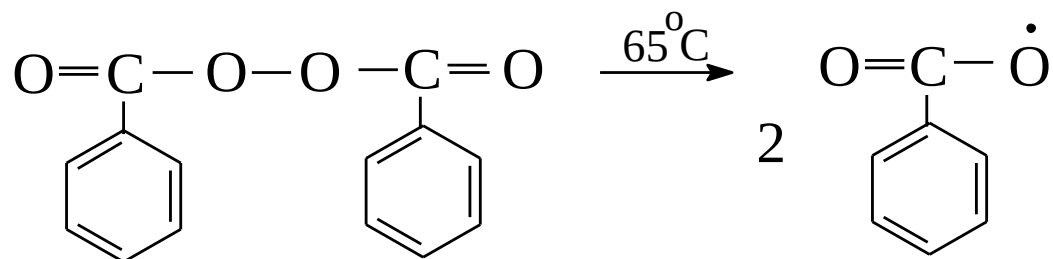
kalijev persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (O-O veza)



sulfatni anion- radikal

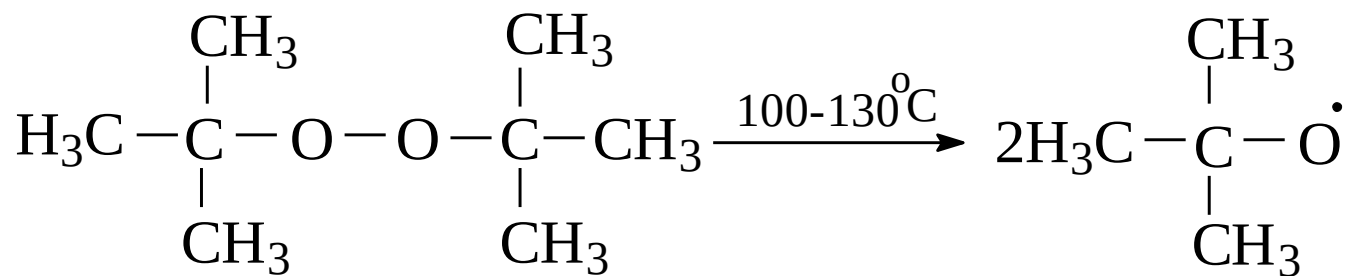
b) organski peroksidi

dibenzoil peroksid, DBP (O-O veza)



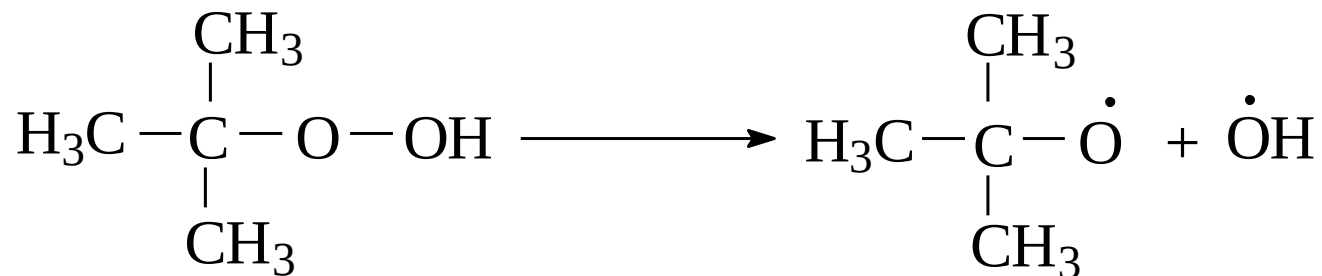
benzoiloksi radikal

ditercijarni butilperoksid (O-O veza)



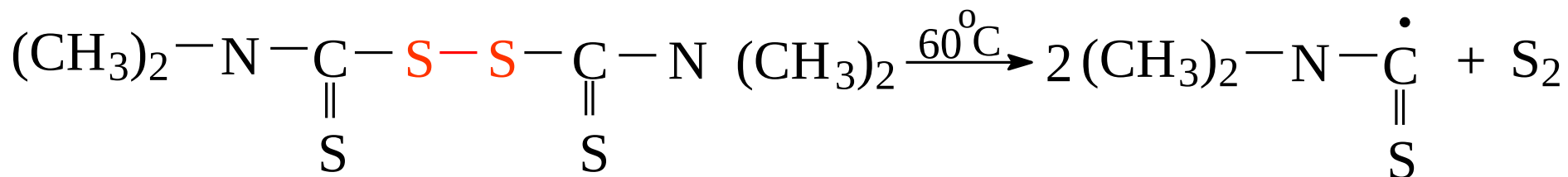
t-butiloksi radikal

t-butilhidroperoksid (O-O veza)



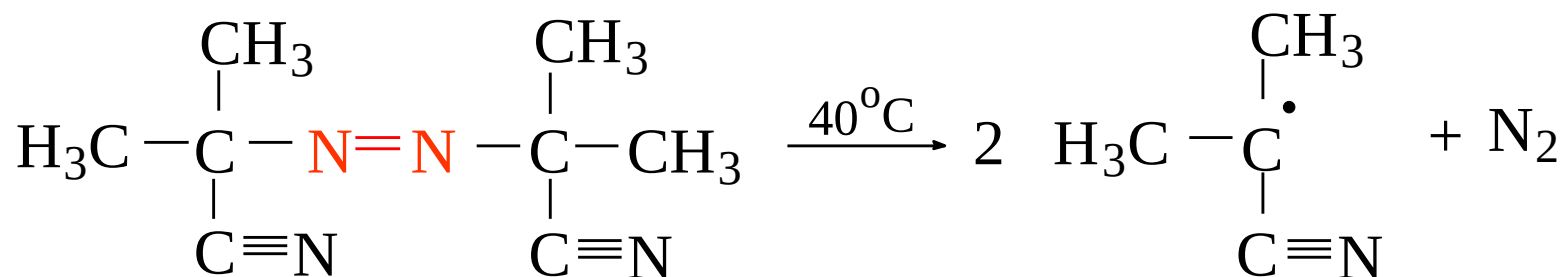
c) inicijatori sa S-S vezom

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).

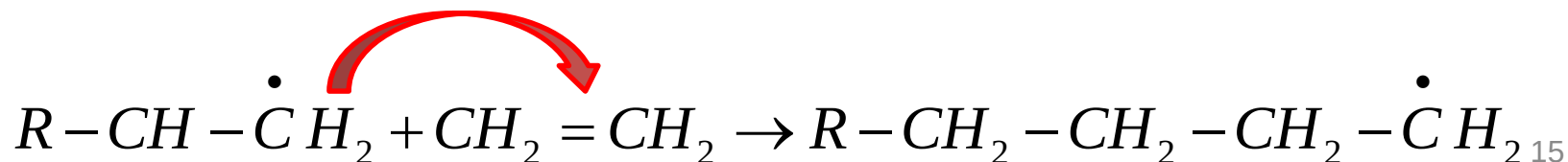
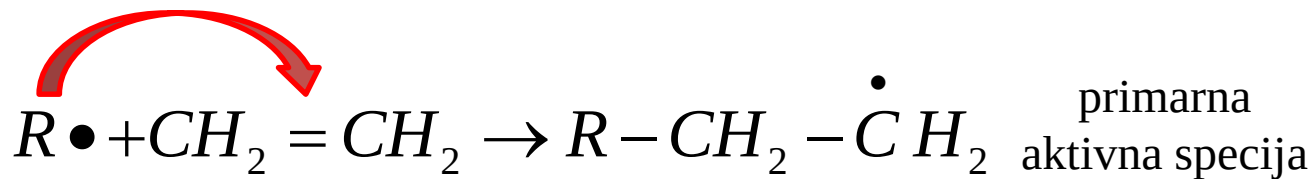
2. Propagacija

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

Reakcija propagacije kod radikalnih polimerizacija vrlo je brza.



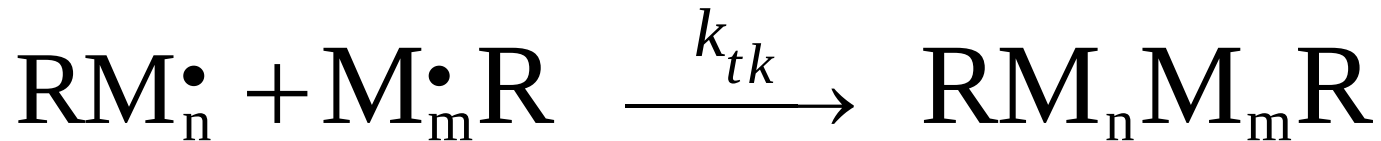
- primjer: polimerizacija etilena – nastanak polietilena



3. Terminacija

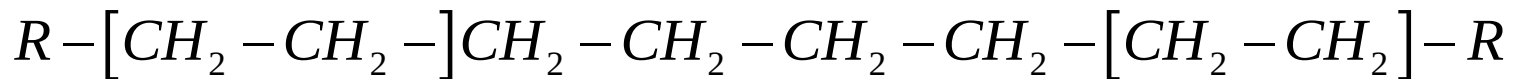
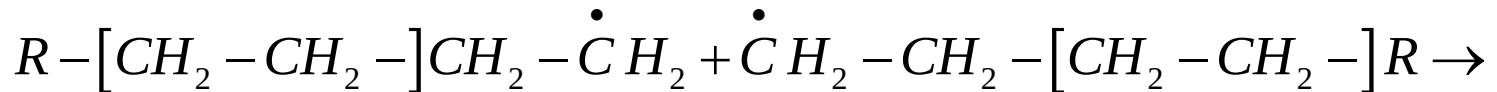
– faza prestanka rasta polimernog lanca

a) kombinacijom

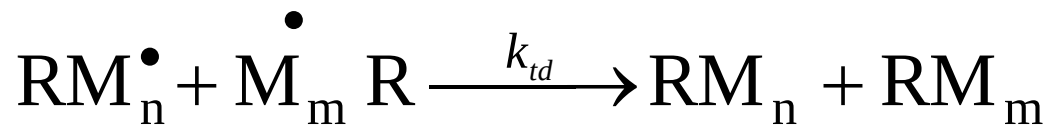


k_{tk} - konstanta brzine reakcije
terminacije kombinacijom

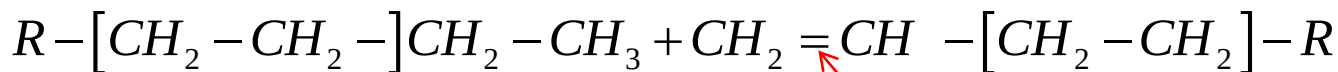
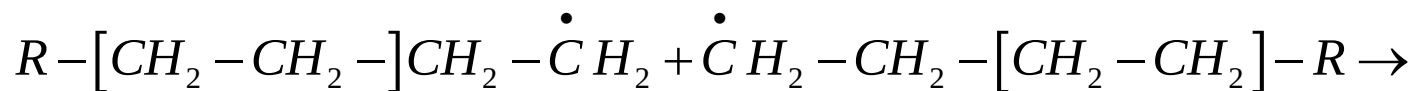
- primjer - polietilen:



b) disproporcioniranjem



k_{td} - konstanta brzine reakcije
terminacije disproporcionacijom



terminirani polimerni
lanac

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

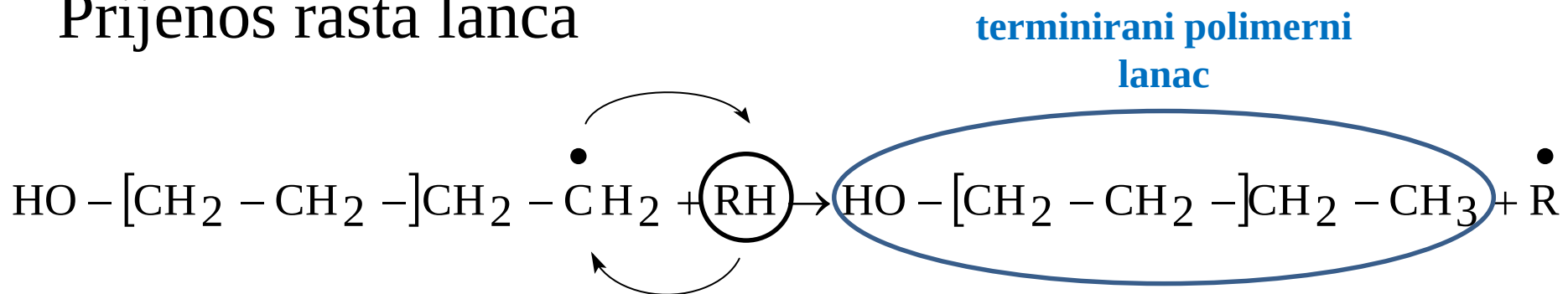
c) prijenosom rasta lančane reakcije (chain transfer)

- 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

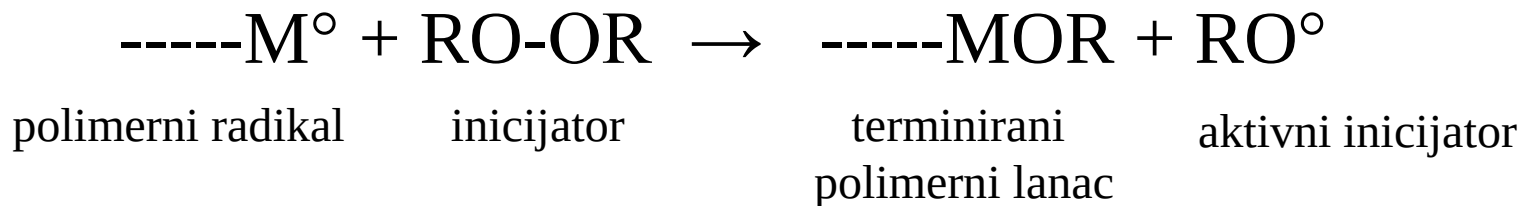


RH može biti: - *inicijator*
- *otapalo*
- *monomer*
- *polimer*

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.

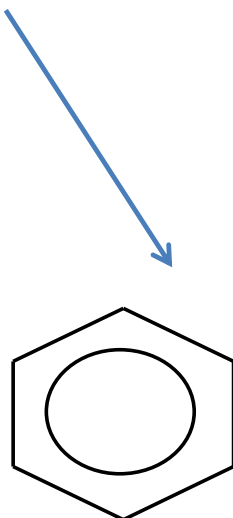
Serijska otapala:

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

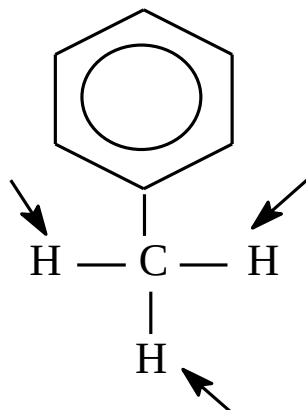
Serijski otapala:

benzen, toluen, etilenbenzen, kumen, trifenilmetan

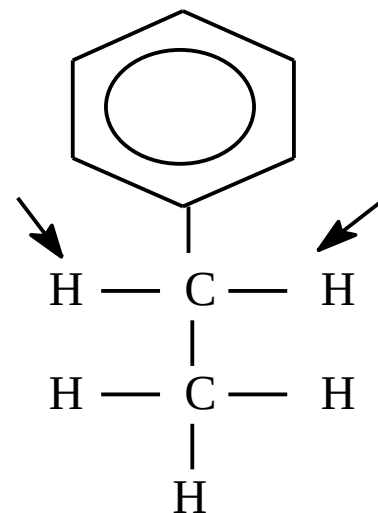
ovim redom raste brzina prijenosa zbog lakoće otpuštanja H-atoma:



benzen

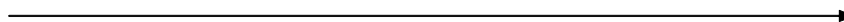


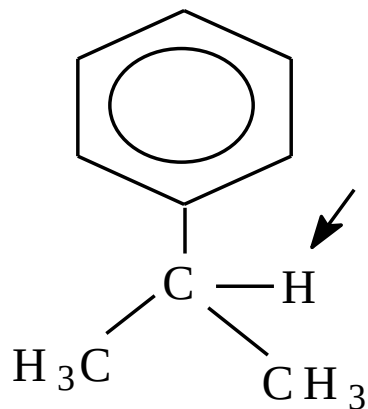
toluen



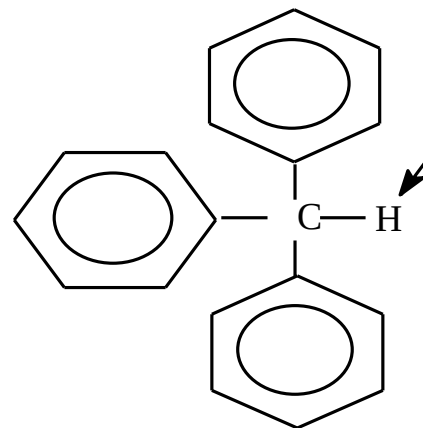
etilbenzen

bolji prijenos rasta lanca





kum en



trifenilm etan

bolji prijenos rasta lanca →

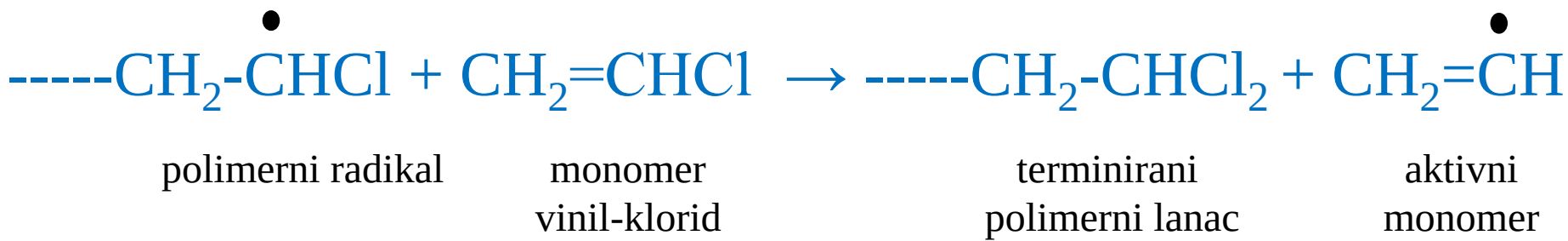
- halogena otapala: prenosioči rasta lanca
 CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4
- CCl_4 najveći prenosilac rasta lanca
(nestabilnost Cl, jaka mobilnost)
- tioli (merkaptani) jako veliki prenosioči
jer je veza S-H nestabilna: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ etantiol

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).

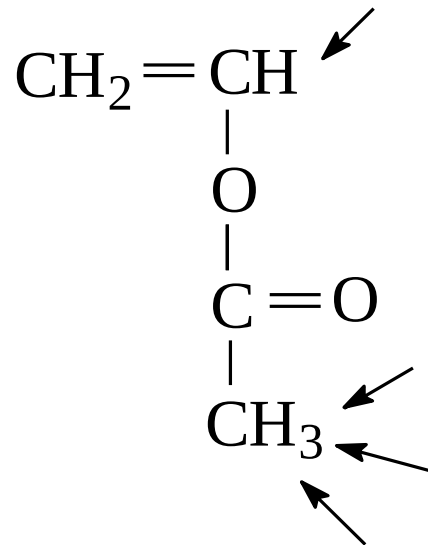
Dakle, već na početku polimerizacije dolazi do potrošnje monomera: prijenosa aktivnosti s **inicijatora** na **monomer**, a potom monomeri prelaze u oligomere pa u polimere što utječe na smanjenje koncentracije monomera kako se polimerizacija bliži fazi terminacije.

Prijenos rasta lanca na monomer vinil-klorid:

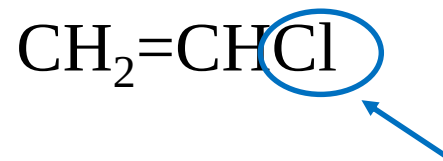


Vrlo reaktivni monomeri - prenosioči rasta lanca

- vinil-acetat



- vinil-klorid

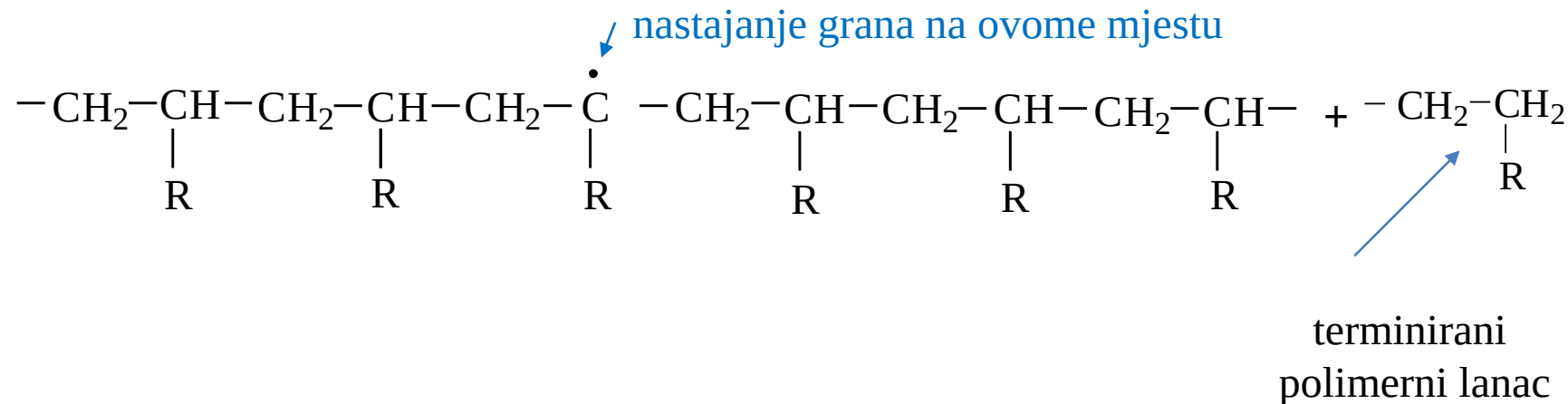
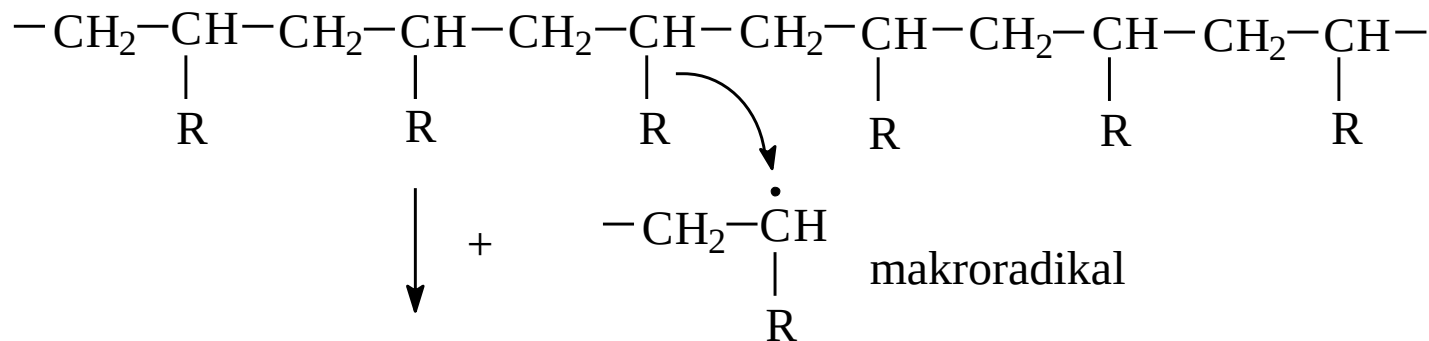


Prijenos rasta lanca na polimer

- **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:

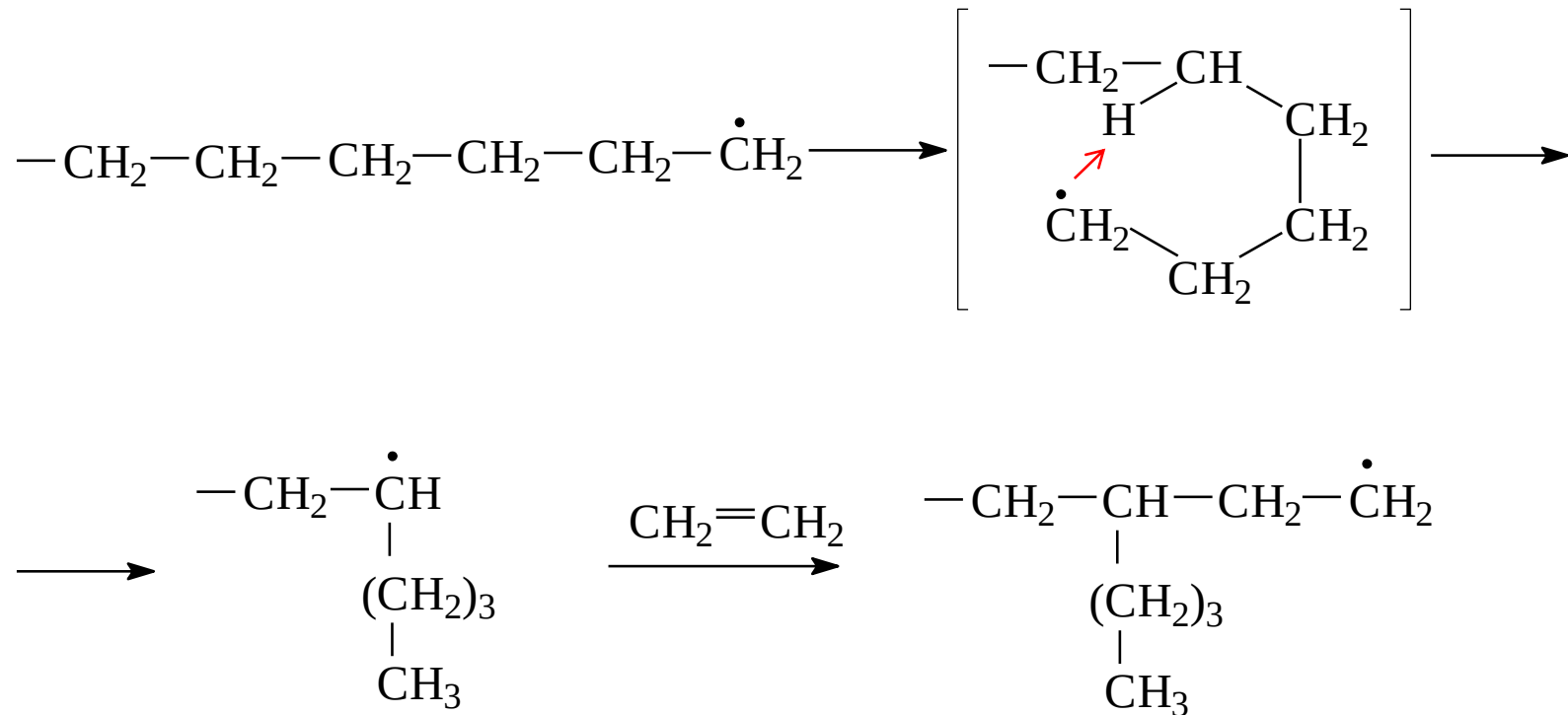
polimer



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

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

Zanimljiv slučaj prijenosa rasta lančane reakcije s polimera kod polietilena.



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

monomer + monomer → dimer

dimer + monomer → trimer

dimer + dimer → tetramer

trimer + monomer → tetramer itd.

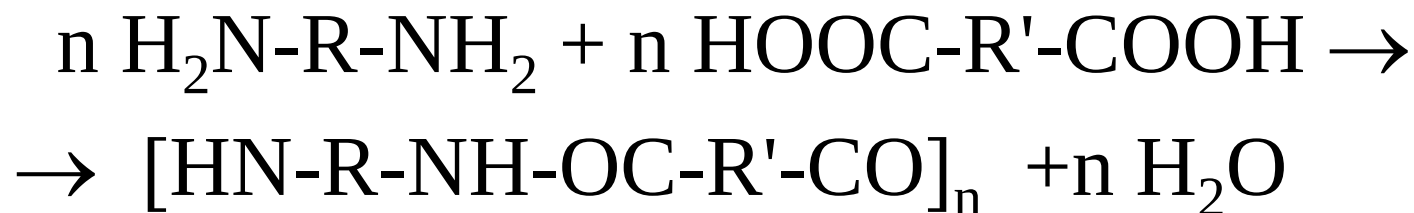
Mehanizmom ovih polimerizacija reagiraju monomeri koji sadrže funkcionalne skupine: karboksilne, alkoholne, amino, izocijanatne...

Stupnjevite polimerizacije: reakcije polikondenzacije

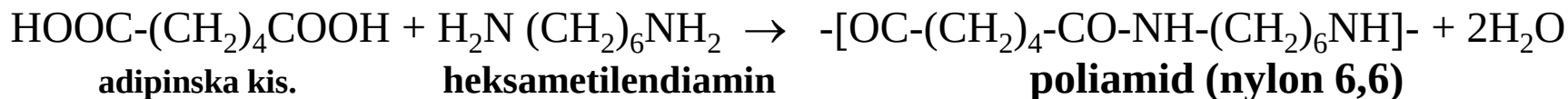
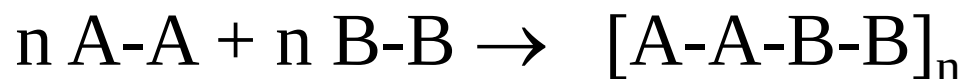
- osim polimera uvijek nastaju i
„male” molekule
(voda, amonijak, CO_2 , HCl , N_2 , metanol...)
- postupan tijek ukupne reakcije, reverzibilnost
(duže trajanje polimerizacije, visoka temperatura)
- istovrsne funkcionalne skupine jednake su reaktivnosti bez obzira na veličinu molekule kojoj pripadaju
- 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:

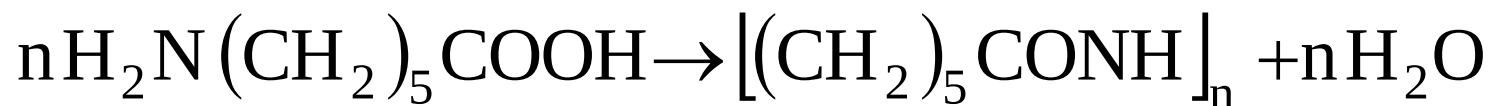
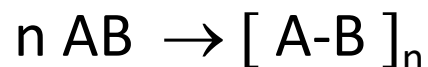


-CONH- grupe: *amidne grupe*

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



ili općenito:



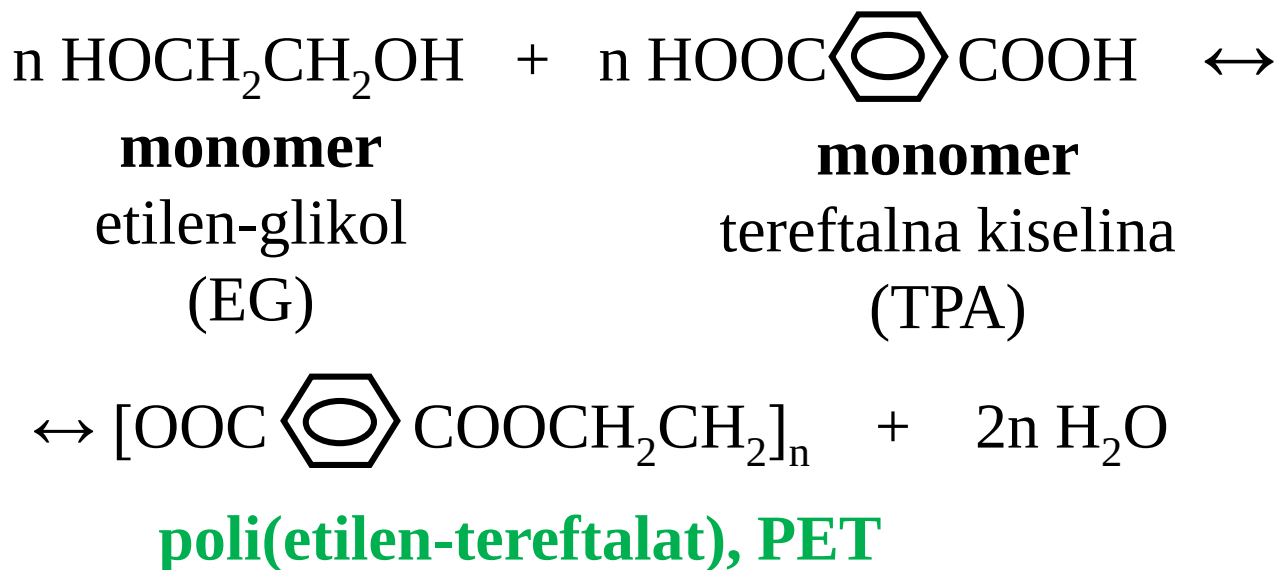
w-aminoheksakiselina

poliamid (nylon 6, *perlon*)

-CONH- grupe: *amidne grupe*

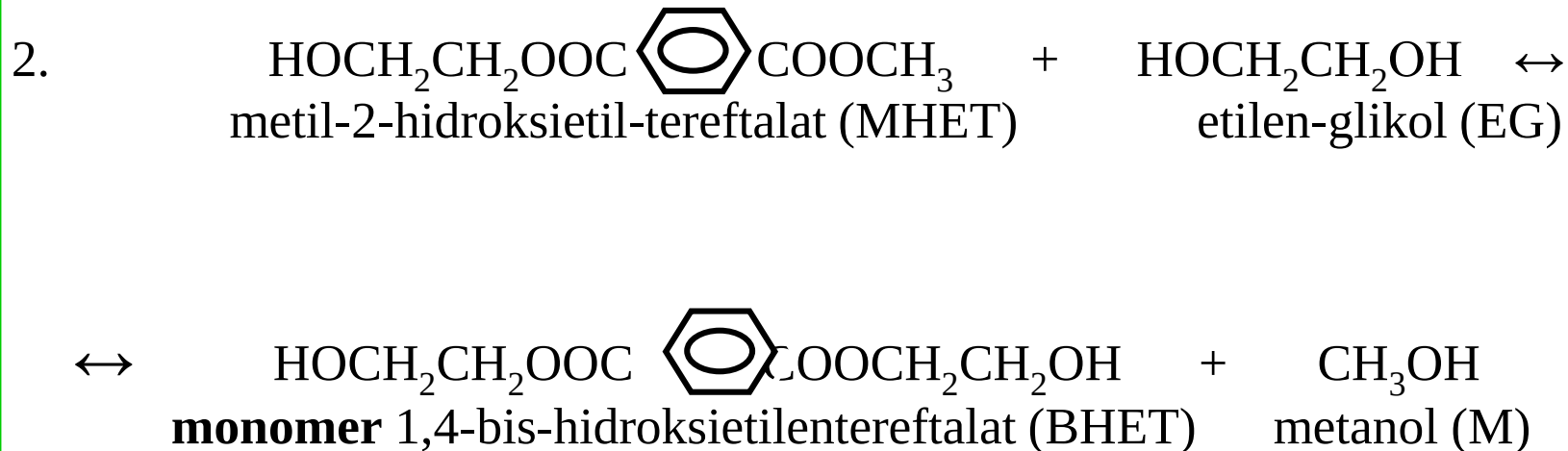
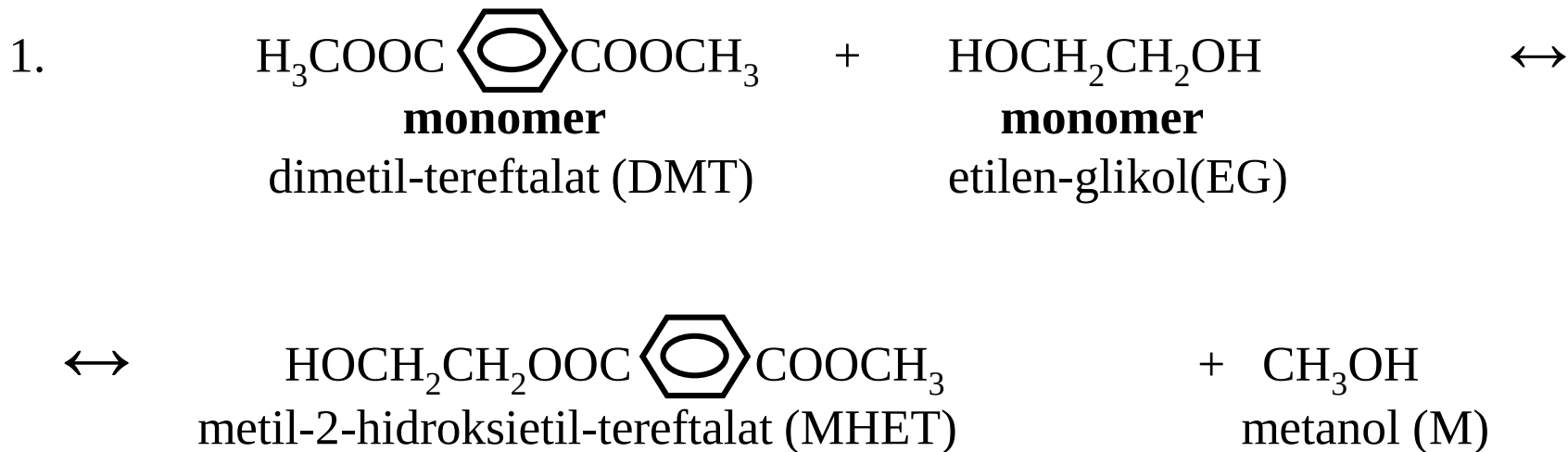
Primjer: poliesteri, dobivanje PET-a

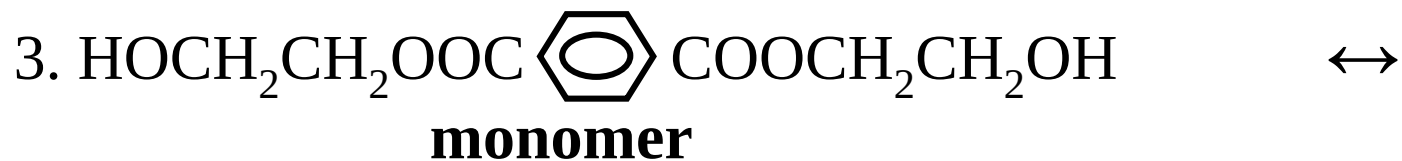
1. Direktna esterifikacija



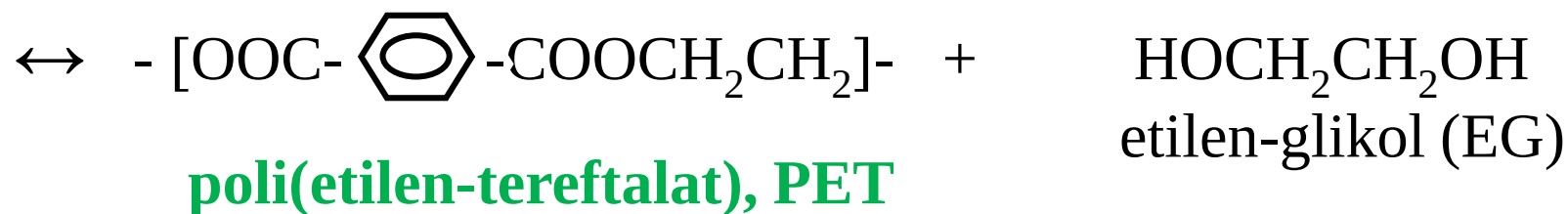
-COO- grupe *esterske grupe*

2. Esterska izmjena





1,4-bis-hidroksietilentereftalat (BHET)



POSTUPCI POLIMERIZACIJE

2. Medij polimerizacije

Procesi polimerizacije –

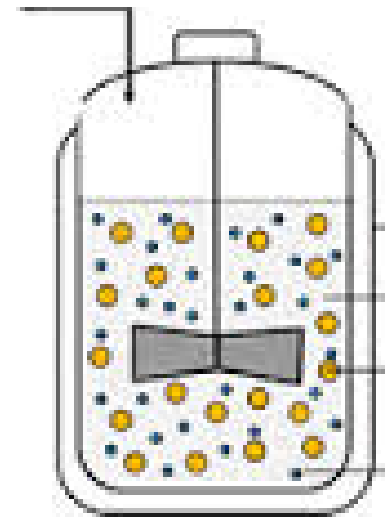
u plinovitoj, tekućoj i čvrstoj fazi

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*)

Za industrijsku proizvodnju –
neophodna je **kontrola uvjeta polimerizacije**

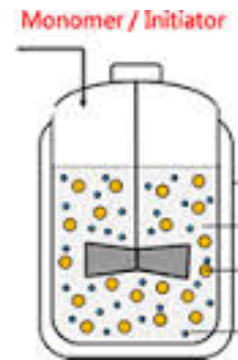
Polimerizacija vinilnih polimera - moguća je **samoinicijacijom**, *npr. dugim stajanjem pod utjecajem sunca (topline i UV svjetla).*

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 (reaktora)
- neatraktivna polimerizacija za industrijsku primjenu u nekim slučajevima

- Lančane polimerizacije: postoje poteškoće u održavanju stalne temperature reakcijske smjese, reakcija se obično provodi samo do nižih konverzija. S povećanjem konverzije, povećava se temperatura reakcije što obično dovodi do širokih raspodjela molekulskih masa.
- Stupnjevite polimerizacije: uobičajeni postupak dobivanja polimera; do povećanja viskoznosti mase u reaktoru dolazi samo pri vrlo visokim konverzijama, miješanje se može bez problema provoditi tijekom cijelog postupka polimerizacije.

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: povoljno je primjenjivati kada se polimerna otopina može izravno upotrebljavati
- mogućnost pojave prijenosa rasta lanca na otapalo
- smanjena konc. monomera – smanjen stupanj polimerizacije, niske molekulske mase
- mala brzina reakcije

- Radikalske polimerizacije: u rjeđem broju slučajeva jer su otapala prijenosnici rasta lanca pa nastaju polimeri čije su molekulske mase niže.
- Stupnjevite polimerizacije: rjeđe se za njih koriste, samo u slučajevima kada je polimerizacije moguće provoditi pri nižim temperaturama ili za dobivanje polimera složene strukture (otapalo djeluje kao apsorbens za sporedne produkte).

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 mediju koji se koristi)

Omjer monomera i vode: 1:2, a monomer je suspendiran u obliku kapljica

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

Prednost:

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

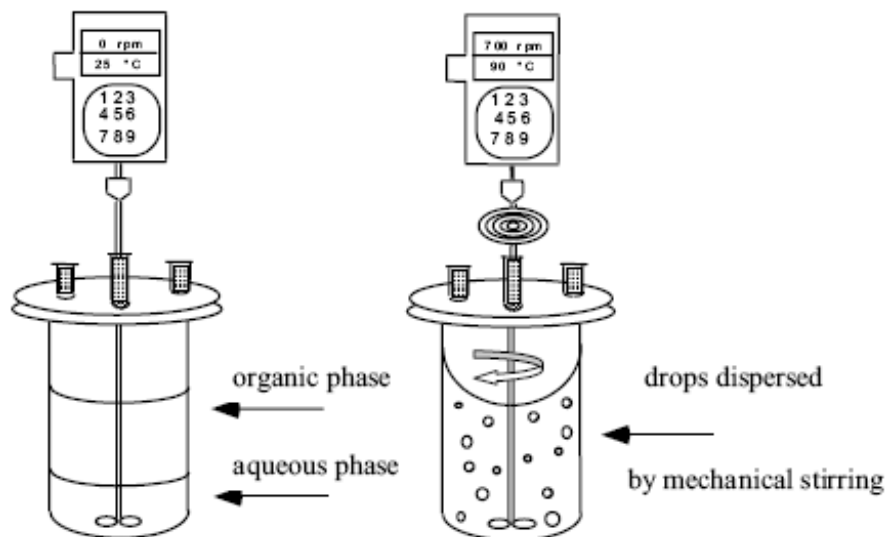
Nedostatak:

- 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 kapljica (*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 perli takve veličine iznad koje nije moguće stabilizirati suspenziju miješanjem - **sljepljivanje**
- **dodatak zaštitnog koloida (stabilizatora)**
sprečava nastajanje aglomerata perli
(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 perli 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

- a) potrebno je jednoliko miješanje da bi se spriječilo odvajanje dviju faza (monomer i voda) u slojeve uslijed razlike u gustoći
- b) između perli i vode mora postojati zaštitni film nekog stabilizacijskog sredstva
- c) miješanje mora biti dovoljno snažno: odvajanje perli, sprečavanje aglomeracije
- d) maksimalna veličina stabilne kapljice ovisi o brzini miješanja

Važni utjecaji tijekom provođenja suspenzijske 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 :

$\underline{L_0}$	=	veličina perli (promjer), 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**.

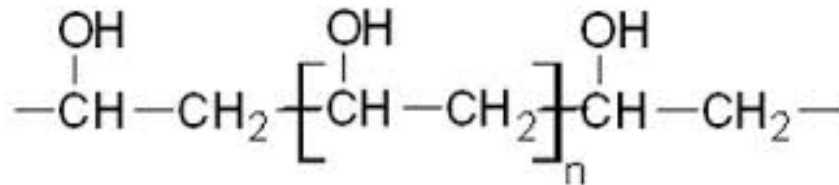
Znatan utjecaj na *veličinu čestica* ima i **omjer između monomera i suspenzijskog sredstva**.

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 *penjenja* zbog smanjenja površinske napetosti vodene faze, u tom je slučaju potrebno koristiti reaktor s razbijačima pjene.

Utjecaj temperature

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

- Obično se provodi pri $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a na kraju se zagrijava do $\approx 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trećoj fazi gdje se postiže veća stabilnost i čvrstoća perli.