



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERNO INŽENJERSTVO

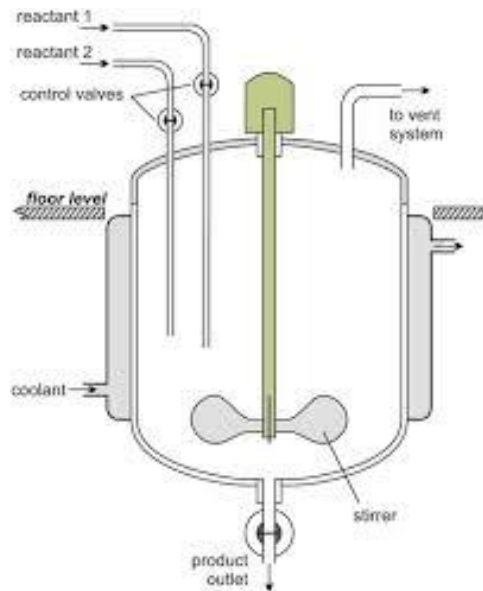
STUDIJ: Kemijsko inženjerstvo

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

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

Reaktori za procese polimerizacije:

- kotlasti šaržni reaktor,
- kotlasti protočni reaktor,
- cijevni reaktor i
- reaktor u vrtložnom sloju.

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

Djelotvorna izmjena topline: dvostruke stijenke reaktora, dodatni rashladni izmjenjivač topline ili povratno hlađenje.

Temperatura utječe na: veličinu čestica (npr. kod suspenzijske 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



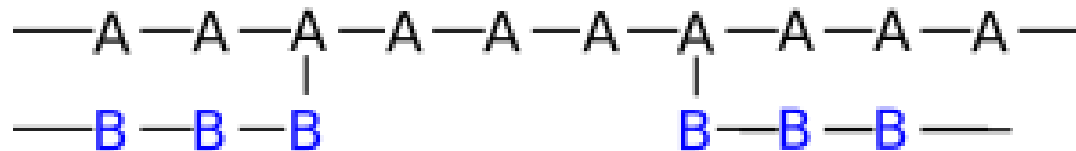
3) Blok kopolimer

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

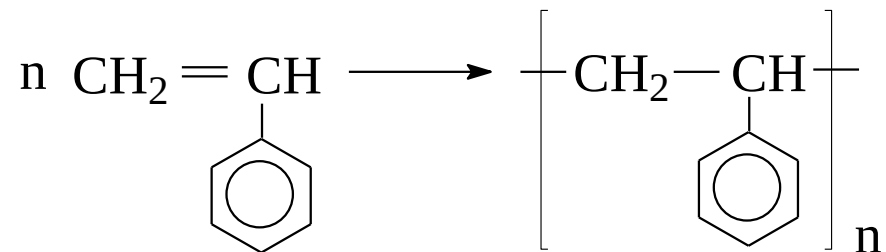
Važnost radikalske kopolimerizacije

- 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)

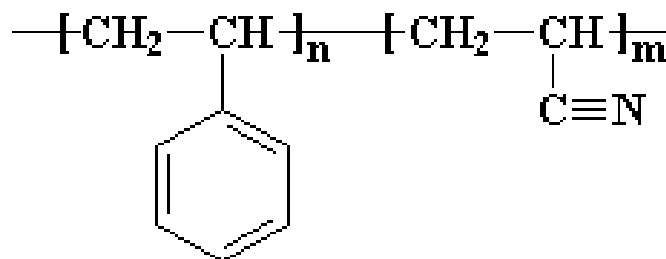
- **kopolimerizacija i terpolimerizacija** stirena povećavaju njegovu upotrebu:

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*

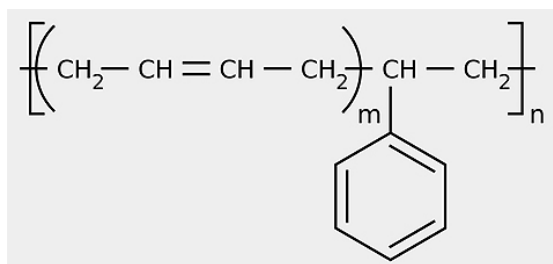
1. kopolimerizacijom **stirena** i **akrilonitrila** *povećava se otpornost na otapala*



stiren-akrilonitril, SAN

SAN

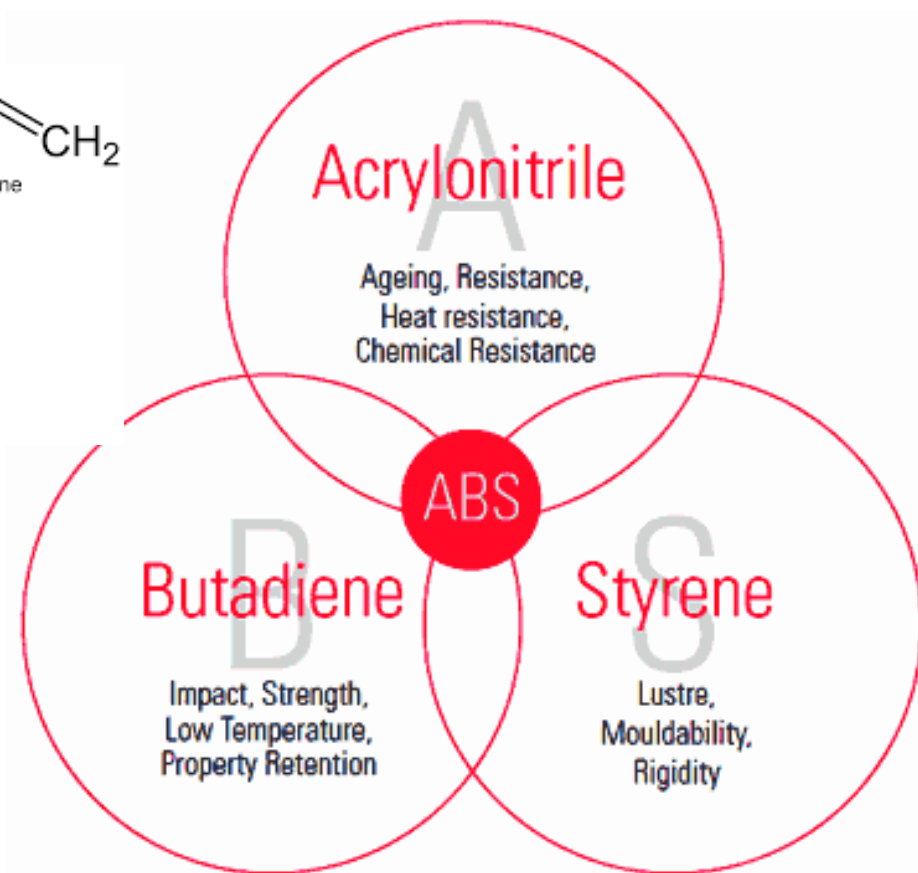
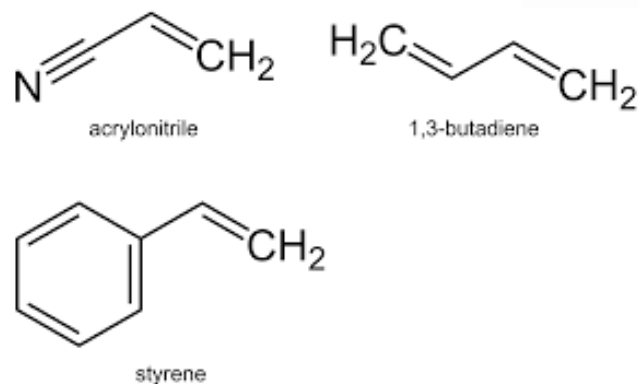
2. kopolimerizacijom **stirena** i **butadiena** *poboljšava se svojstvo elastičnosti*



stiren-butadien, SBR

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

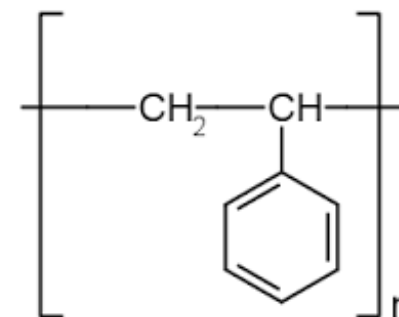
akrilonitril-butadien-stiren , ABS



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**

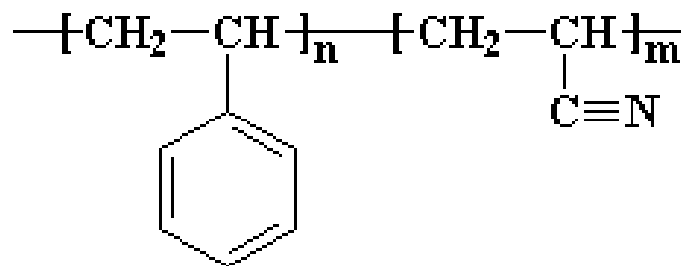
Polimerizacija u suspenziji slična je polimerizaciji polistirena (na temp. od 70 do 90 °C)

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

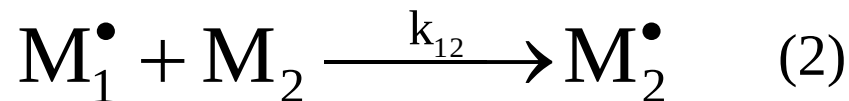
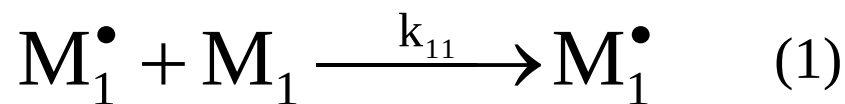
(imaju najveću vrijednost pri udjelu AN od 22 mas %)

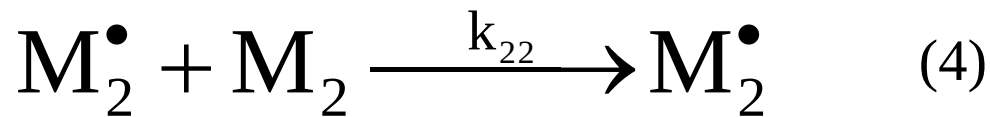
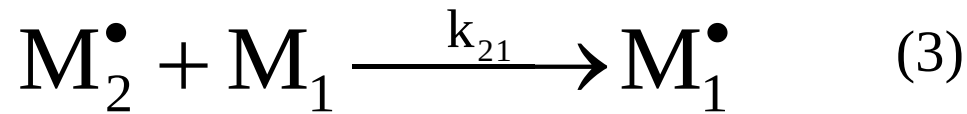
Upotreba SAN-a - za proizvode slično kao i PS,
ali je poboljšanih gore navedenih svojstava

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:

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

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

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

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

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

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

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

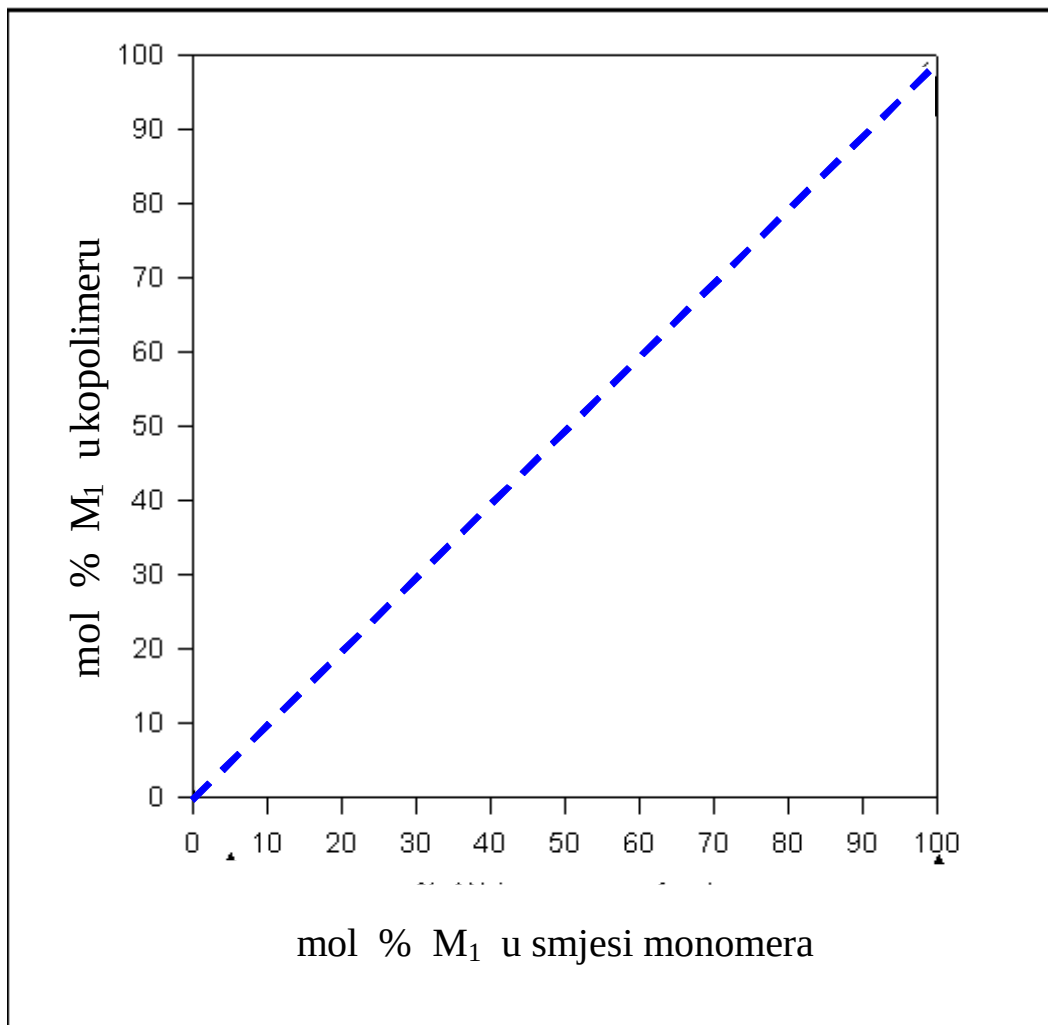
3. Simetrična kopolimerizacija

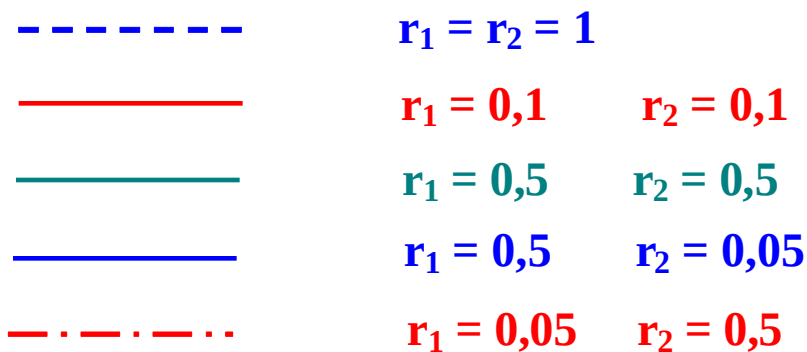
4. Alternirajuća kopolimerizacija

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

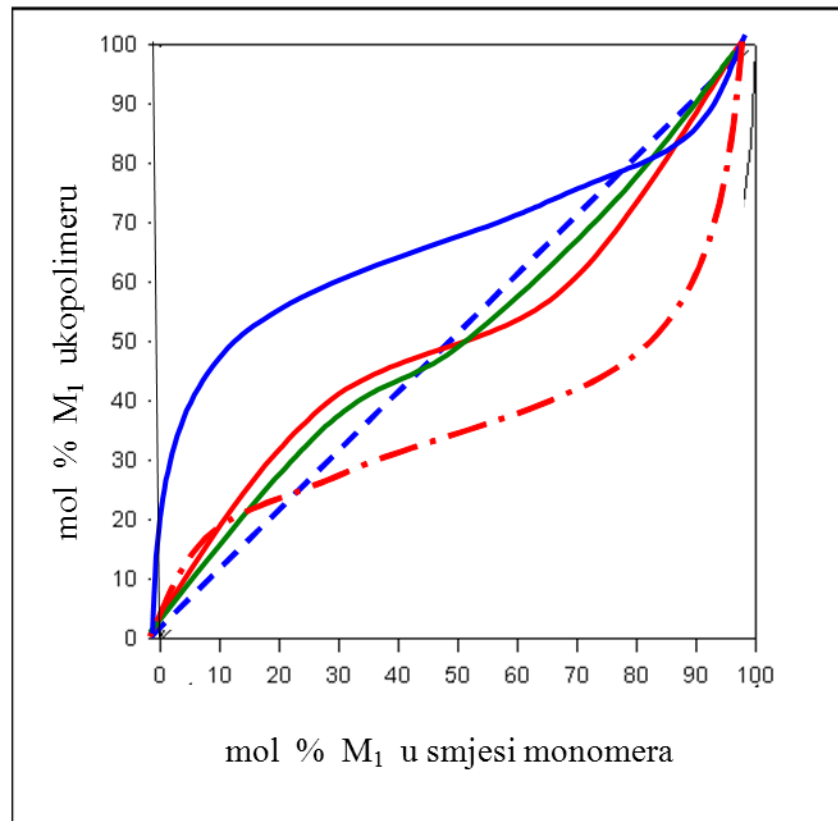


$$r_1 < 1 \text{ i } r_2 < 1$$


Azeotropna točka:

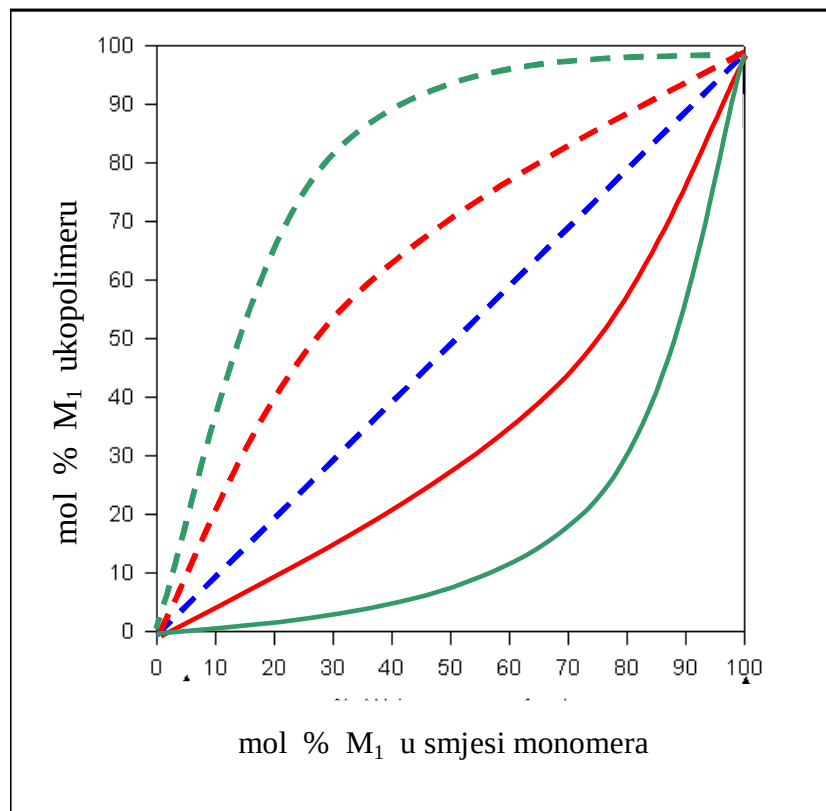
točka u kojoj krivulja siječe dijagonalu

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

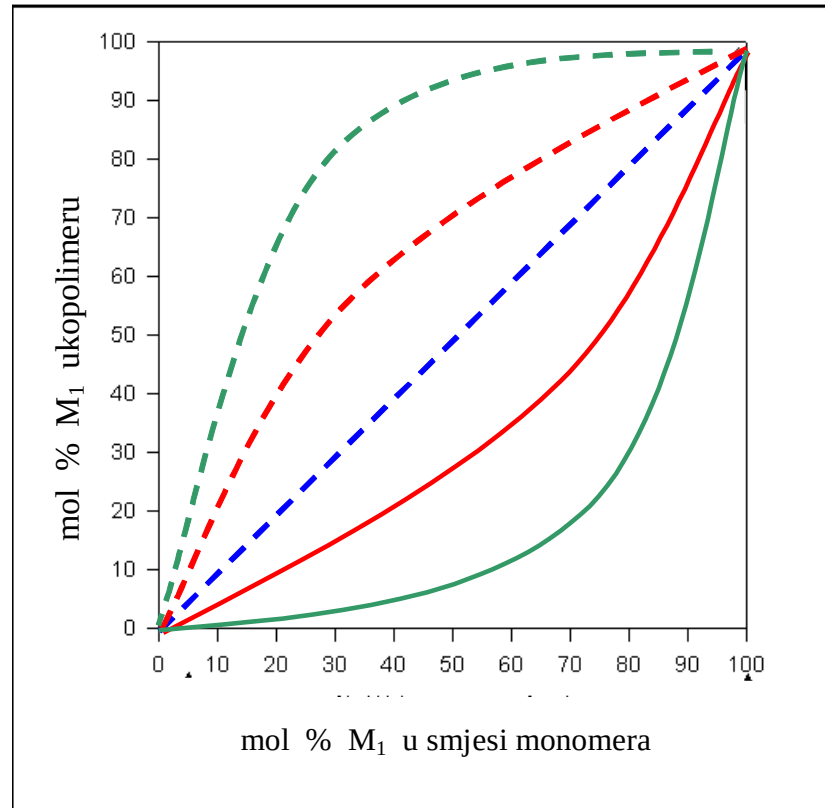


$$r_1 = r_2 = 1$$

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

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

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



$r_1 = r_2 = 1$

—————

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

—————

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

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

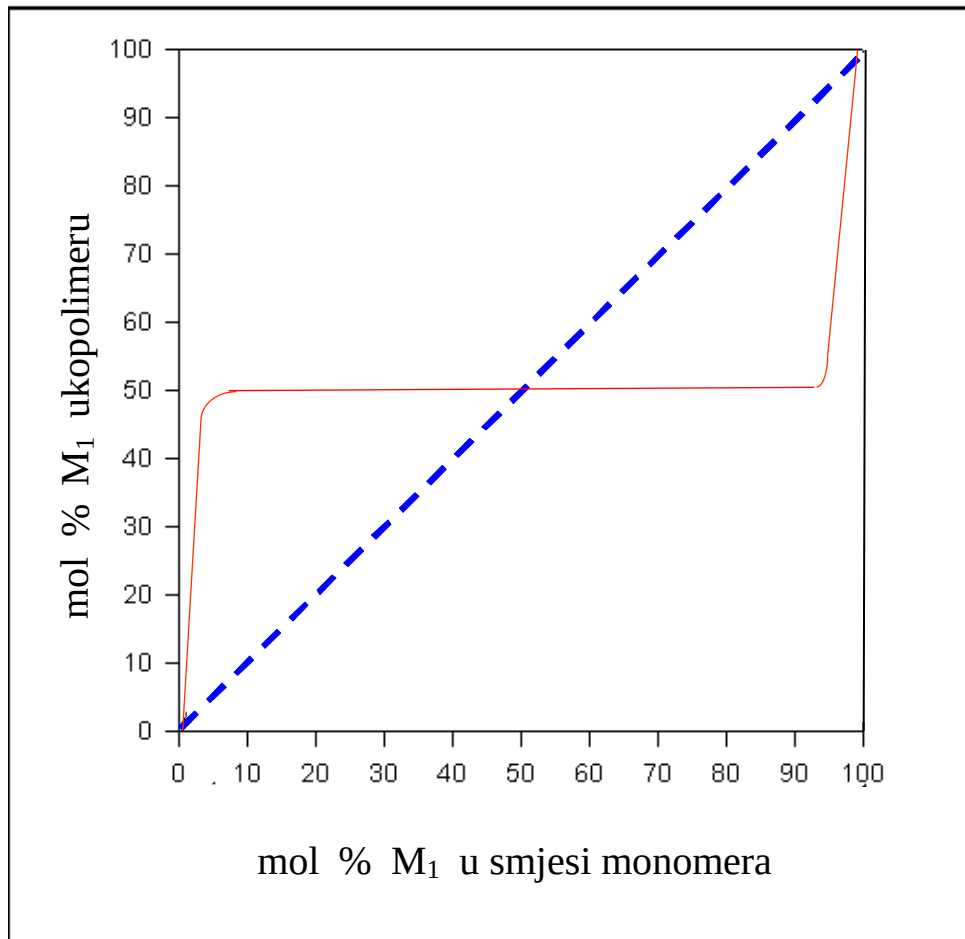
Parovi monomera s $r_1 < 1$, $r_2 > 1$

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 pozitivni je ion. Ion može biti *karbonij, oksonij, sulfonij ion ili kvarterni amonijev ion*

Mehanizam kationske polimerizacije

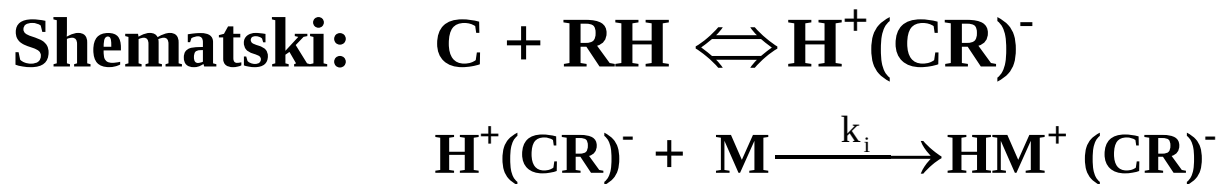
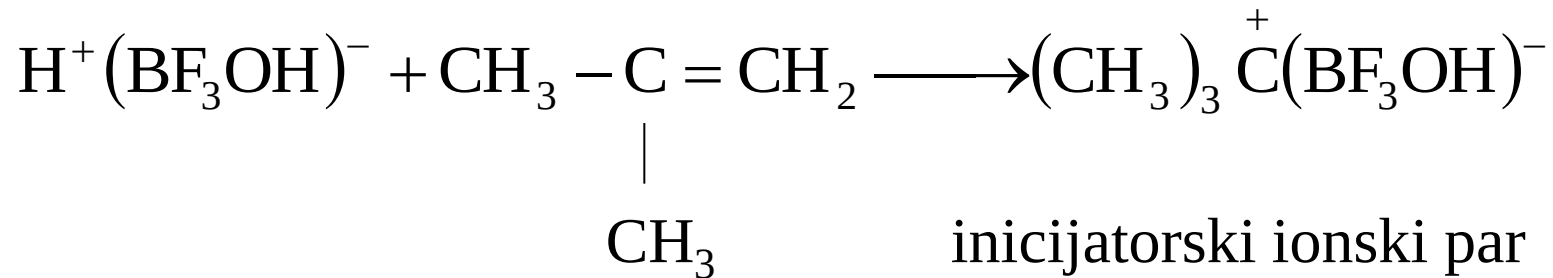
INICIJACIJA – **inicijatori otpuštaju elektrone**

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*

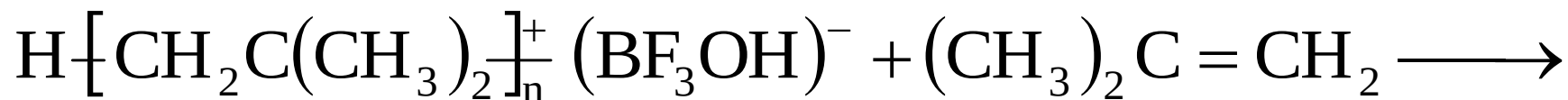


C = katalizator

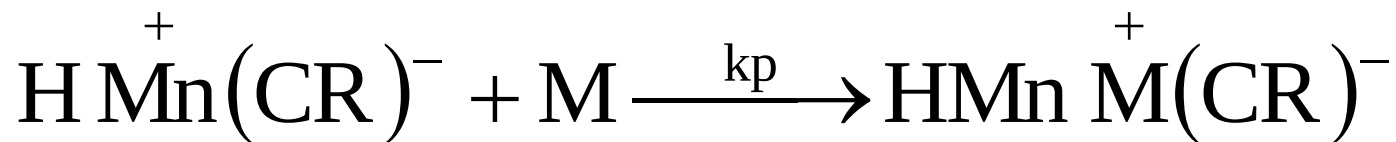
RH = kokatalizator

M = monomer

Propagacija – ionski par adira monomer

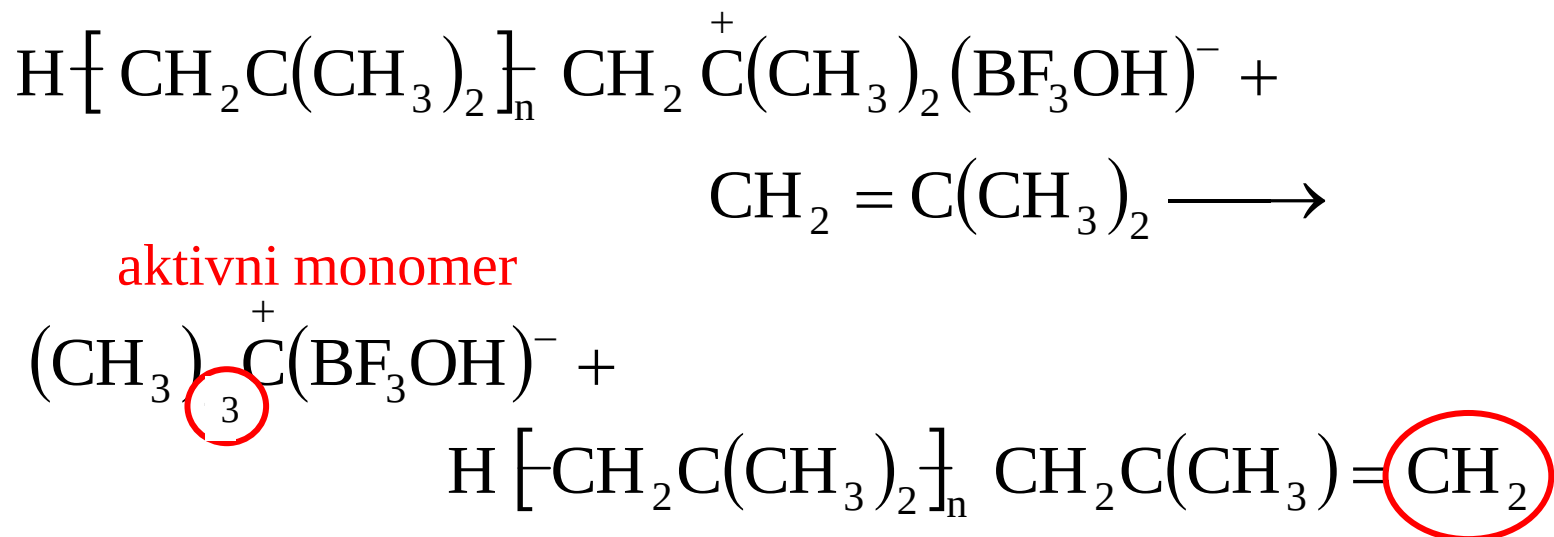


ili



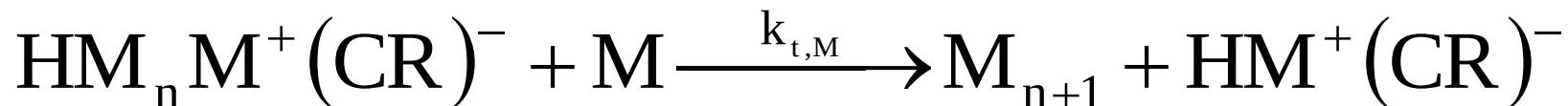
Terminacija

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

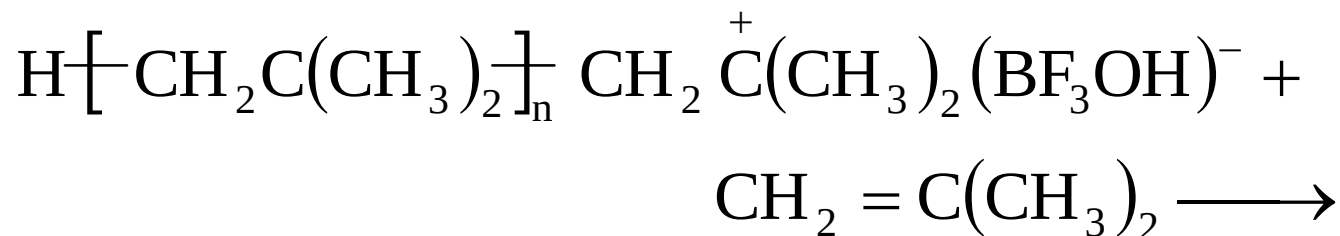


ili

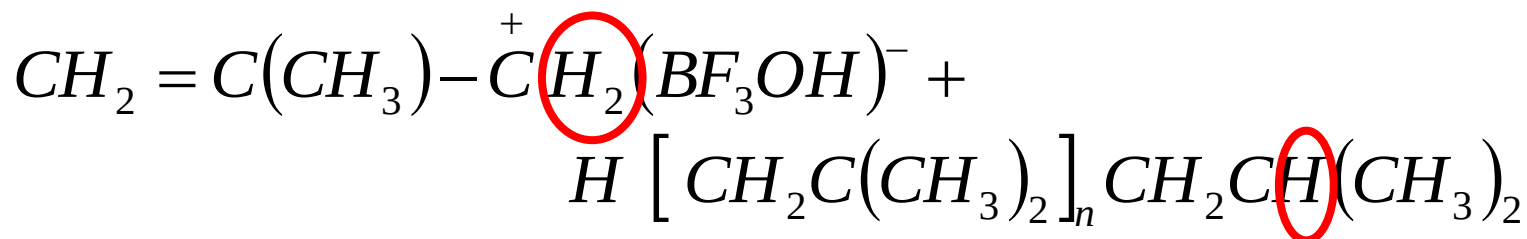
nezasićena molekula polimera



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



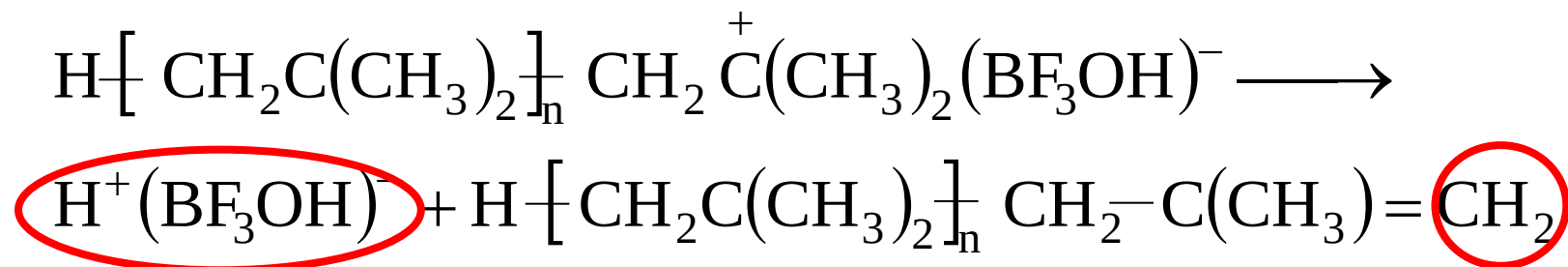
aktivni monomer



polimer

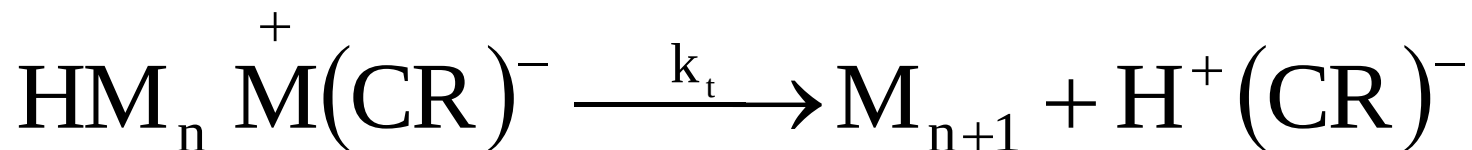
c) Može doći i do **pregrađivanja propagacijskog ionskog para**

- **spontana terminacija:**



Aktivno, živeće polimerizacije!

ili



2. ANIONSKA POLIMERIZACIJA

Inicijacija

a) metalnim amidom

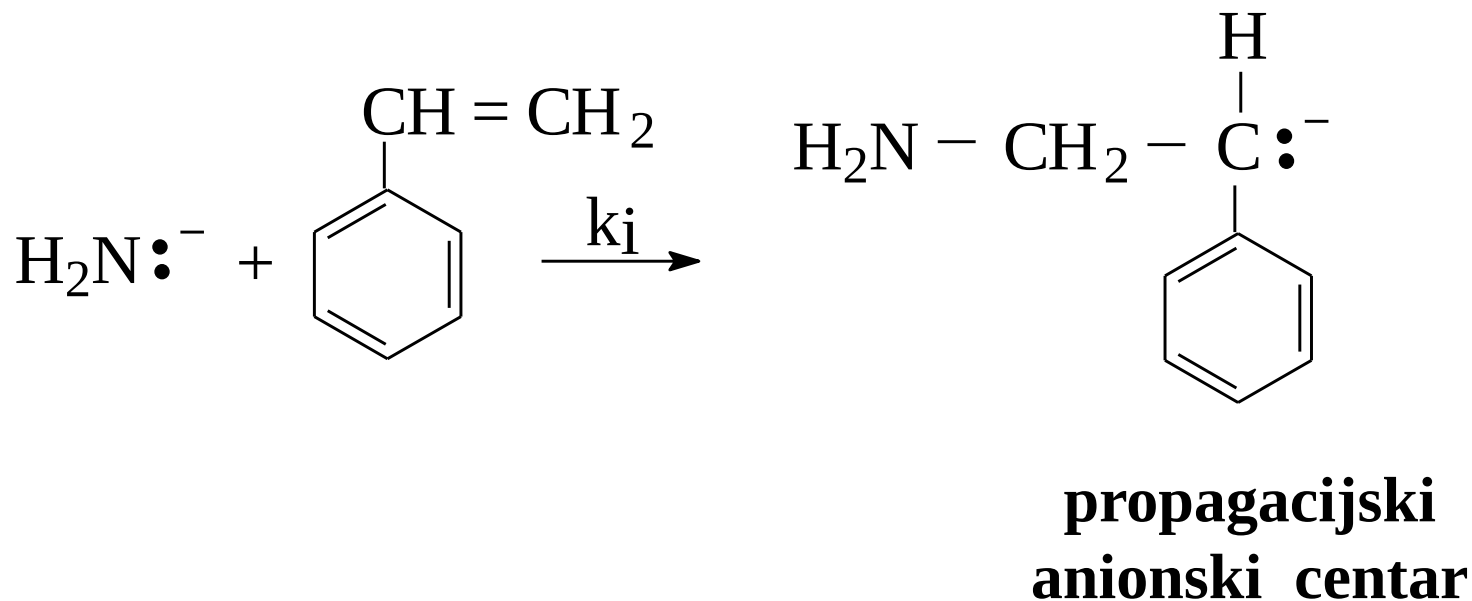
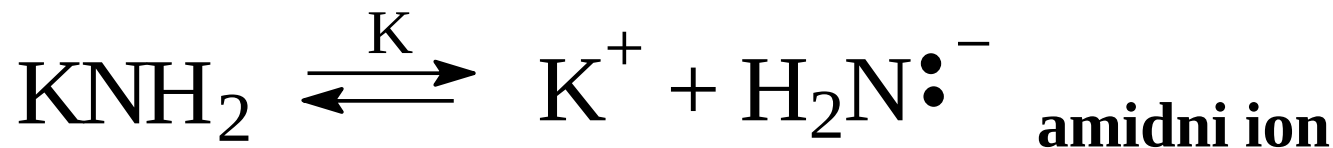
b) prijenosom elektrona

c) metalnim alkilima

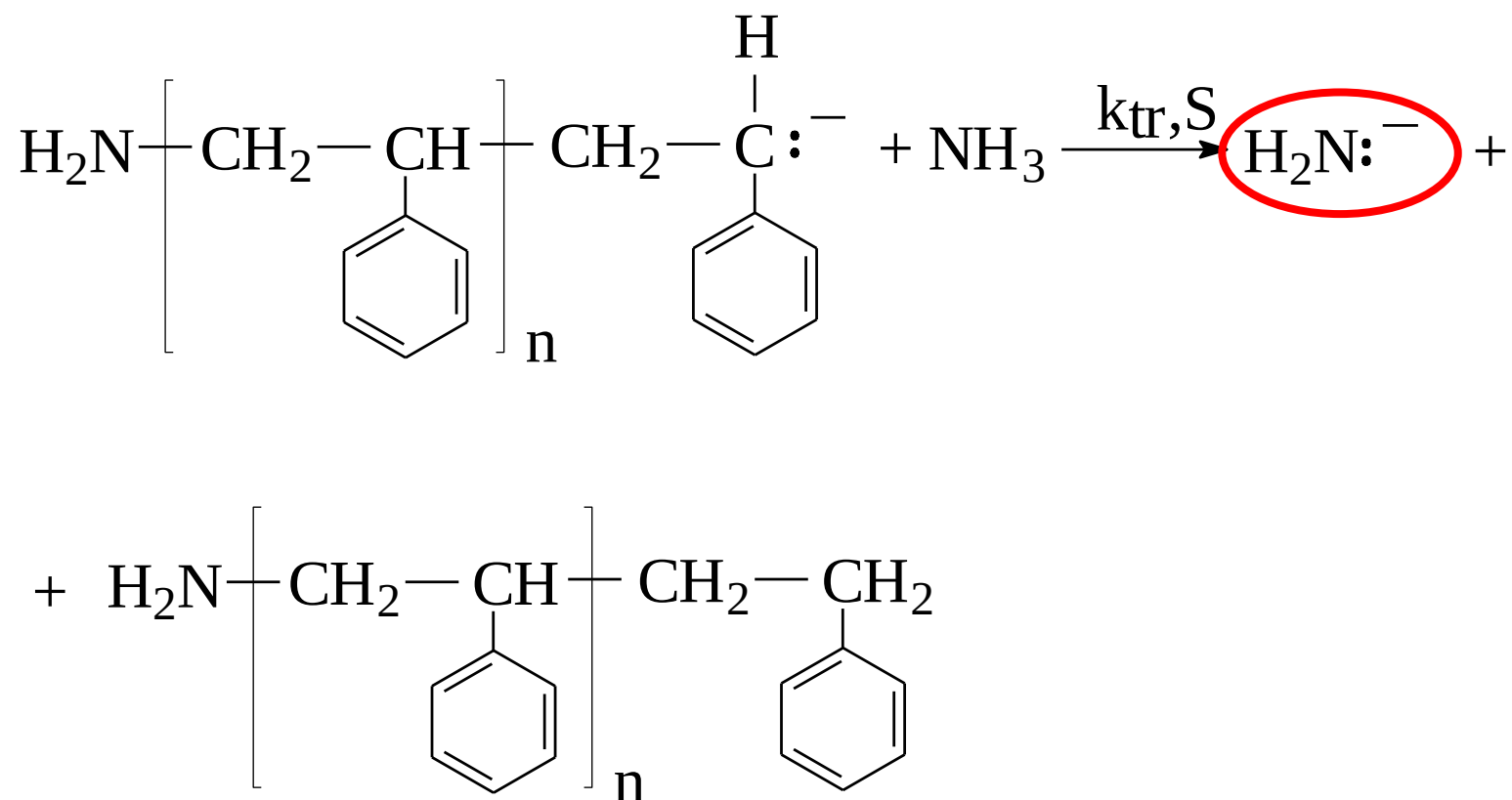
- velika reaktivnost inicijatora, brzina inicijacije puno je veća od brzine propagacije, broj nastalih makromolekula jednak je broju molekula inicijatora

a) Inicijacija metalnim amidom:

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



Terminacija ide prijenosom rasta lanca na otapalo:

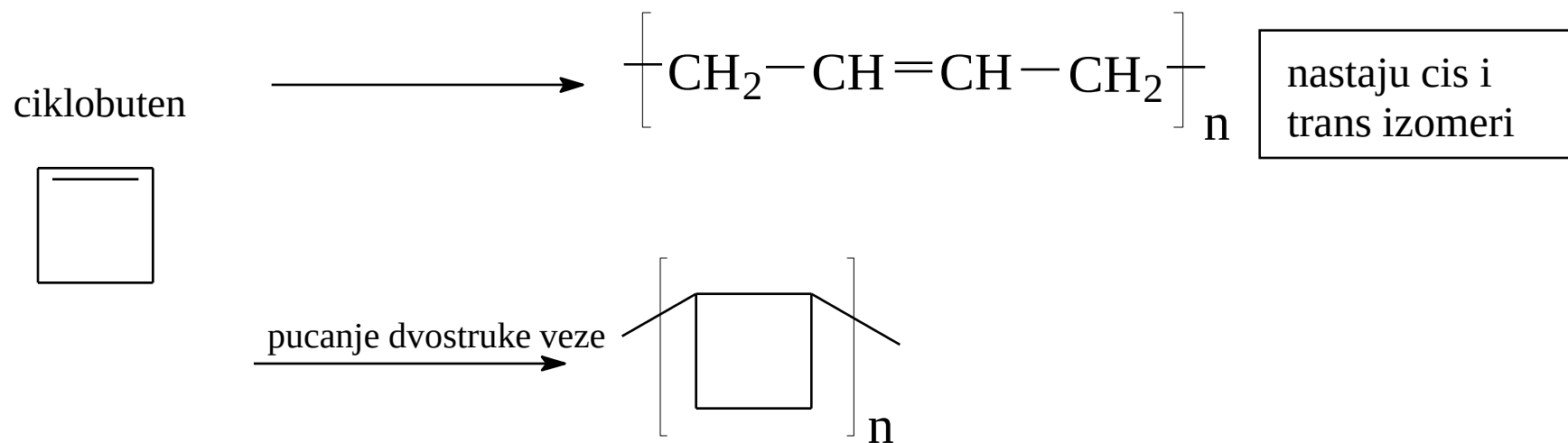


POLIMERIZACIJA OTVARANJEM PRSTENA

Monomeri

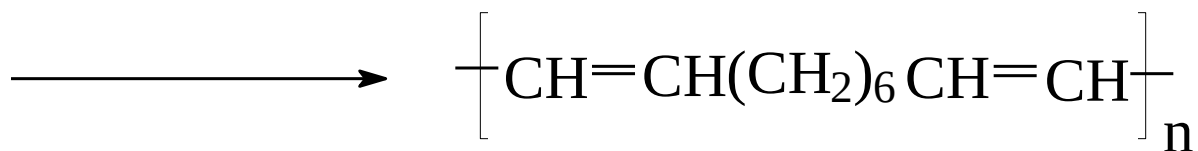
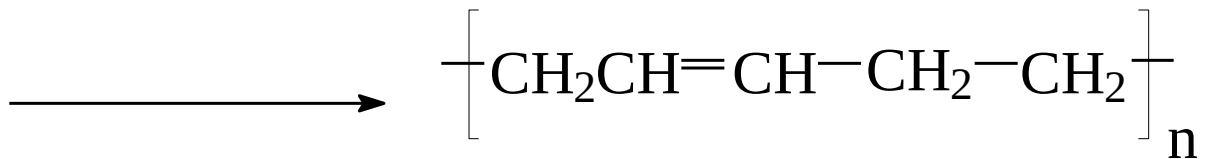
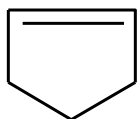
Ciklobuten, ciklopenten, kaprolakton,

Ciklobuten

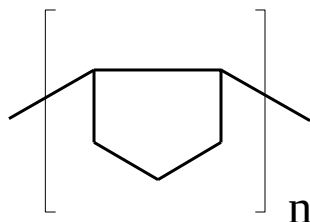


Ciklopenten

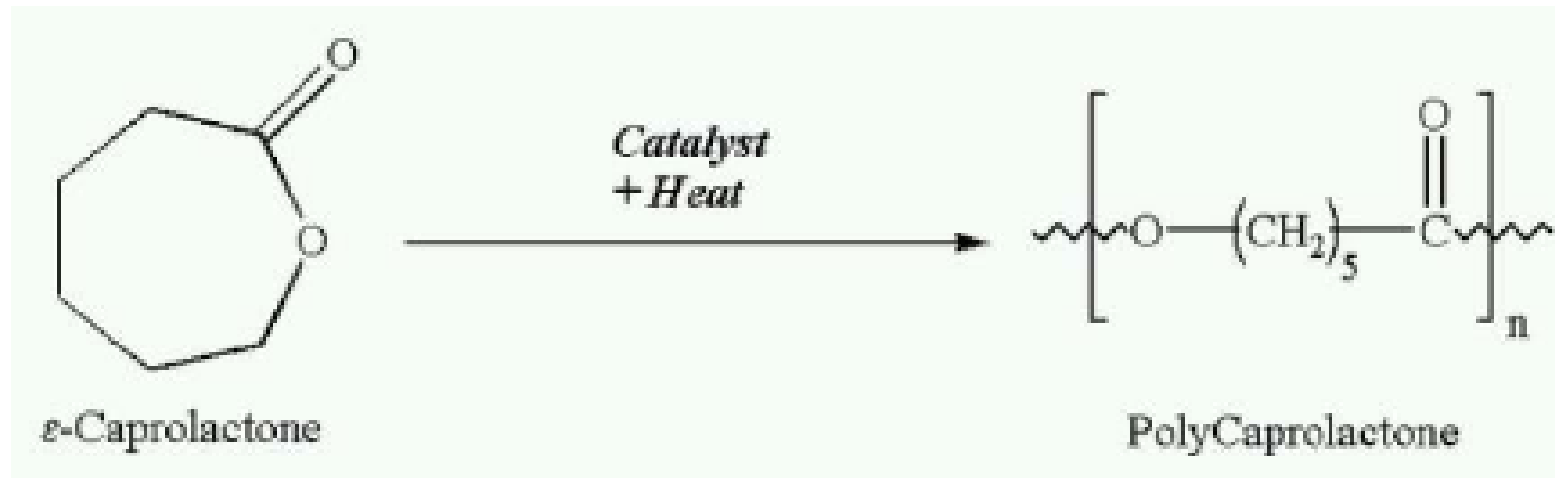
ciklopenten



pucanje dvostruke veze



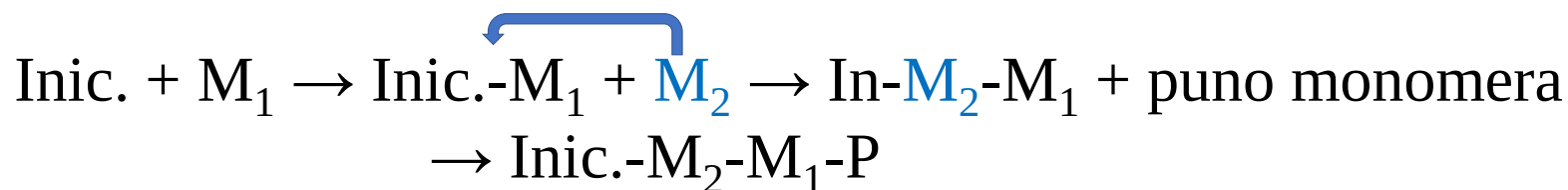
Kaprolakton: nastajanje polikaprolaktona (PCL)



KOORDINATIVNE POLIMERIZACIJE

Mehanizam koordinativnih polimerizacija: koordinativno povezivanje monomernih molekula i inicijatora na način da se nova monomerna jedinica ugrađuje umetanjem između inicijatora i rastućeg lanca (*eng. insertion mechanism*).

Inicijatori su stereospecifični, sterički usmjeravaju svaku novu monomernu jedinicu:



M_2 ugrađen je između inicijatora i monomerne jedinice M_1 .

P- polimerni lanac (puno povezanih monomernih jedinica)

Najvažnije su Ziegler-Natta koordinativne polimerizacije.

Ziegler-Natta inicijatori (katalizatori): kompleksni spojevi koji nastaju reakcijama halogenida prijelaznih metala: npr. TiCl_4 , VCl_3 , CoCl_2 i organometalnih spojeva kao što je $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Koordinativnim polimerizacijama proizvode se sljedeći polimeri:

- *polietilen visoke gustoće*
- *linearni polietilen niske gustoće*
- *izotaktni polipropilen*
- *elastomer etilen/propilen*
- *cis-1,4-poliizopren*
- *1,2-polibutadien*

Nastaju polimeri pravilne strukturne građe velikog stupnja kristalnosti.

1963. Ziegler i Natta dobili su Nobelovu nagradu.

Kolokvij iz prvog dijela kolegija održat će se

u utorak, 29. listopada 2024.

od 8:30 do 10:30

u predavaonici Vijećnica 3, Zagrepčanka, 13. kat

(gdje se održavaju i predavanja iz ovog kolegija)

Hvala na pažnji!