

10_{/14}

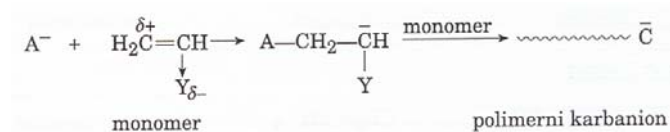
Sadržaj

Anionske polimerizacije.
 Inicijatori i inicijacija.
 Propagacija.
 Terminacija.
 Anionske "žive" polimerizacije".
 Anionske kopolimerizacije i kopolimeri.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-1/10

ANIONSKE POLIMERIZACIJE

Mehanizam anionskih polimerizacija - vinilni monomeri sa supstitucijskim skupinama s elektron-akceptorskim svojstvima.



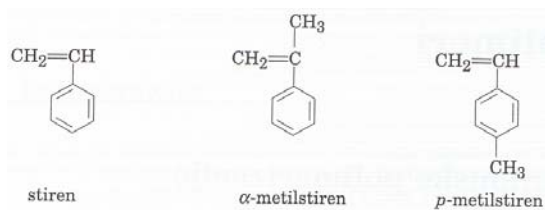
Vrsta supstituenta (Y) određuje reaktivnost monomera:

esteri, cijanidi, aldehidi, fenilna, vinilna skupina (butadien i izopren).

Kiselinski vodikov atom u obliku kiselinske, alkoholne i aminske ili fenolne skupine kao i bilo koja druga elektrofilna skupina nisu dozvoljeni u sustavu.

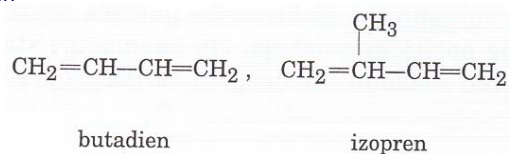
1. Vinilni monomeri

a) stiren i derivati

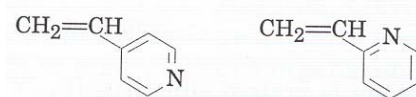


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-2/10

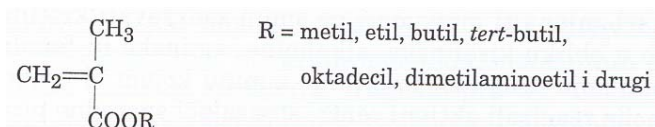
b) dienski monomeri



c) vinil piridini



d) esteri metakrilne kiseline

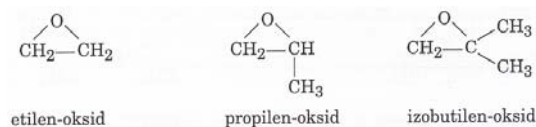


e) akrilonitril i metakrilonitril

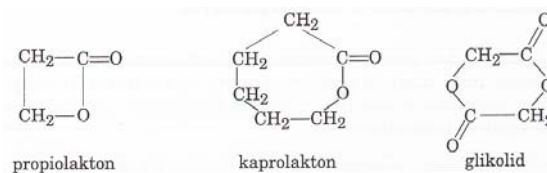
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-3/10

2. Heterociklični monomeri

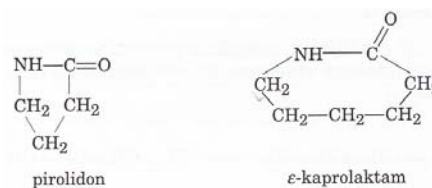
a) oksirani



b) laktoni



c) laktami

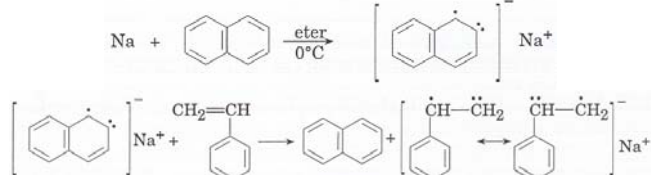
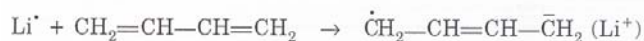


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-4/10

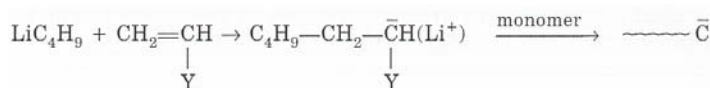
INICIJATORI I INICIJACIJA

- jake Lewisove baze i alkalijski metali (Li, Na, Cs, K)
- metalni alkili
- tercijarni amini i fosfini
- slabi nukleofilni spojevi

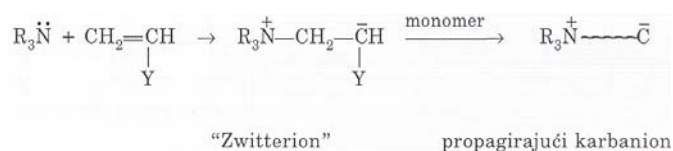
Alkalijski metali



Metalni alkili



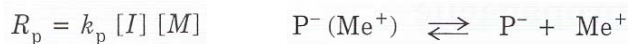
Tercijarni amini



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-5/10

REAKCIJA PROPAGACIJE

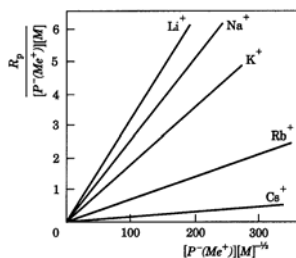
$$[I] = [P^-]$$



$$R_p = k_{P^-(\text{Me}^+)} [P^-(\text{Me}^+)] [M] + k_{P^-} [P^-] [M]$$

$$\frac{R_p}{[P^-(\text{Me}^+)] [M]} = k_{P^-(\text{Me}^+)} + k_{P^-} \cdot K_D^{1/2} [P^-(\text{Me}^+)]^{-1/2}$$

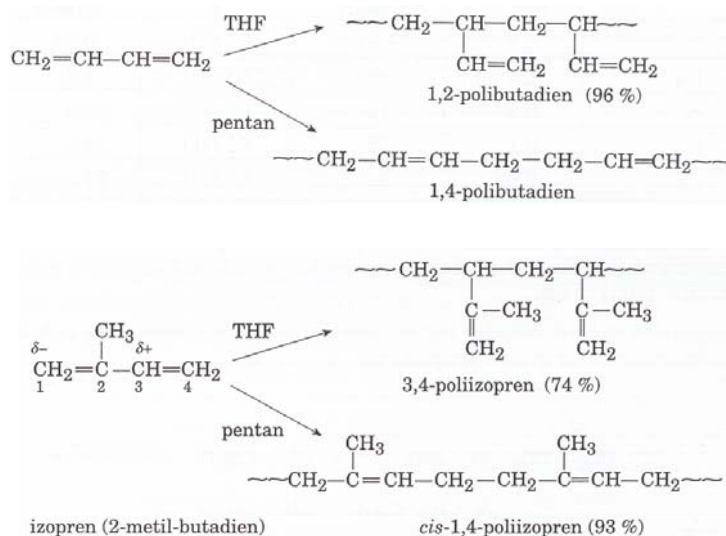
Polimerizacije pretežito u polarnim otapalima:
tetrahidrofuran, etilen-glikol, dimetil eter, piridin, amonijak.



Metalni ion	Otapalo			
	Tetrahidrofuran		Dioksan	
	$K_D \times 10^7$	$k_{P^-(\text{Me}^+)}$	k_{P^-}	$k_{P^-(\text{Me}^+)}$
Li^+	2,2	160	65 000	0,94
Na^+	1,5	80	65 000	3,4
K^+	0,9	70	65 000	19,8
Rb^+	0,1	65	65 000	21,5
Cs^+	0,02	22	65 000	24,5

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-6/10

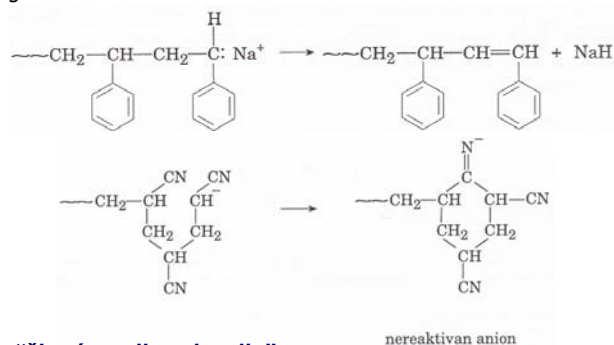
Anionske stereospecifične polimerizacije



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-7/10

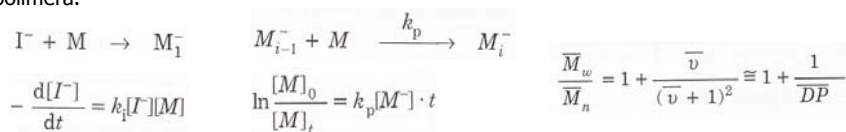
REAKCIJA TERMINACIJE

Terminacija reakcije dodatkom *polarnih spojeva* (voda ili alkoholi) ili *eliminacijom vodika* nakon dugog vremena.



Anionske “žive” polimerizacije

Izostanak reakcije terminacije-skoro monodisperzna razdioba molekulskih masa nastalog polimera.

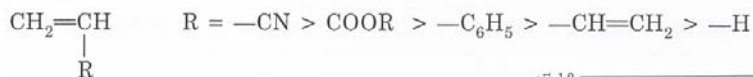


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-8/10

ANIONSKE KOPOLIMERIZACIJE

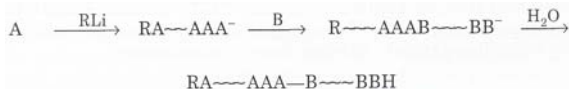
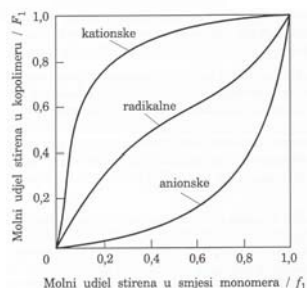
- velika sklonost prema idealnoj kopolimerizaciji - sterički utjecaji monomera dovode do sklonosti prema alternirajućim kopolimerizacijama.

Osim vrste monomera na tijek anionskih kopolimerizacija također utječu vrsta otapala i priroda kationskog dijela inicijatora.



Monomeri butadien (M1) i stiren (M2) uz butil-litij inicijator.

Otapalo	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Benzen	3	0,06	0,18
Trietilamin	5,5	0,3	1,65
Cikloheksan	26	0,04	1,04
Tetrahidrofuran	0,2	8,0	1,60

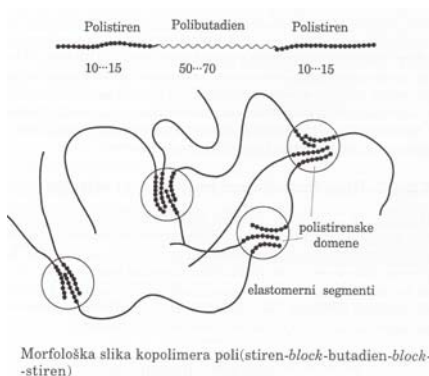


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-9/10

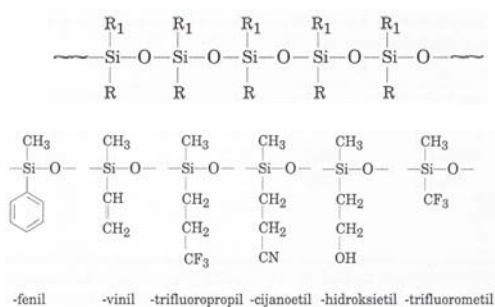
ANIONIJSKI KOPOLIMERI

- Kopolimeri butadiena i stirena (*statistički* i *blok-kopolimeri*)
- Polisiloksan (silikoni)

Statistički kopolimeri butadiena i stirena



Polisiloksani



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 12/14-10/10