

12 /14

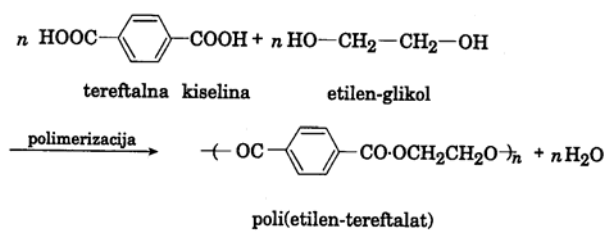
S a d r Ź a j

Stupnjevite polimerizacije.
Ravnoteža reakcije i stupanj polimerizacije.
Brzina reakcije.
Raspodjela molnih masa.
Višefunkcionalne stupnjevite polimerizacije.
Stupnjevite kopolimerizacije.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-1/16

Reakcije polimerizacije prema mehanizmu i kinetici:

1. STUPNJEVITE ili POSTUPNE (KONDENZACIJSKE)



2. LANČANE (ADICIJSKE)



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-2/16

REAKCIJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

- odigravaju se u velikom broju međustupnjeva, s postupnim povećanjem DP tijekom odvijanja reakcije

- svaki je stupanj elementarna reakcija između funkcionalnih skupina:



- zbog postupnog odigravanja ukupne reakcije polimerizacije i reverzibilnosti pojedinih stupnjeva, potrebno je **dugo vrijeme i visoka temperatura** za dobivanje primjenski potrebnih molnih masa polimera: 20000 – 30000 g mol⁻¹

- monomeri koji sadrže **karboksilne, alkoholne, fenolne, esterske, amino i izocijanatne** funkcionalne skupine

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-3/16

- najzastupljenije reakcije polikondenzacije – nastaje polimer + sporedni, niskomolekulni produkt: voda, alkohol, amonijak...

(1) dvije vrste molekula sa po dvije istovrsne funkcionalne skupine



AR₁A i BR₂B monomerne molekule s funkcionalnim skupinama A i B

X – ponavljana jedinica nastala reakcijom funkcionalnih skupina

Z – sporedni produkt reakcije

(2) dvije raznorodne funkcionalne skupine na istoj molekuli



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-4/16

PRIMJER

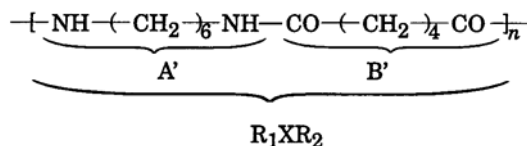
MONOMER 1

MONOMER 2

heksametilendiamin ($A = \text{NH}_2$) + adipinska kiselina ($B = \text{COOH}$)

HOMOPOLIMER

= poli(heksametilen-adipamid) ($X = -\text{CO}-\text{NH}-$) + voda ($Z = \text{H}_2\text{O}$)



A' ponavljana strukturna jedinica nastala od heksametilendiamina

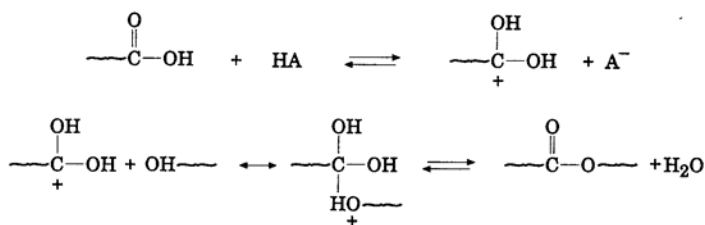
B' ponavljana strukturna jedinica nastala od adipinske kiseline

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-5/16

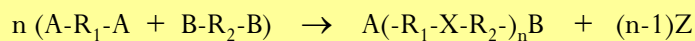
RAVNOTEŽA REAKCIJE I STUPANJ POLIMERIZACIJE

Tipična reakcija stupnjevite polimerizacija je reakcija polikondenzacije između **dikiselina** i **diola** - reakcija poliestifikacije.

Uobičajeno je katalizirana jakim protonskim kiselinama (HA) mehanizmom nastajanja karbonium iona u prijelaznom stanju, a zatim oksonium iona, reakcijom karboksilnih i hidroksilnih funkcionalnih skupina:



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-6/16



Konstanta ravnoteže (K):

$$K = \frac{[A - (-R_1 - X - R_2 -) - B][Z]}{[A - R_1 - A][B - R_2 - B]}$$

Konstanta ravnoteže ima iste vrijednosti za sve stupnjeve reakcije i ne ovisi o veličini molekula već samo o njihovoj reaktivnosti i temperaturi;

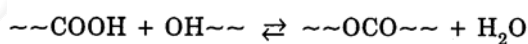
za reakciju poliesterefikacije:

$$K = \frac{[-OCO-][H_2O]}{[-COOH][OH]} \quad \text{odnosno} \quad K = \frac{(p[M]_0)^2}{([M]_0 - p[M]_0)^2}$$

$[M]_0$ – početna koncentracija monomera, p – doseg reakcije

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-7/16

Međuviznost stupnja polimerizacije (DP), konstante ravnoteže i koncentracije sporednog proizvoda



Broj molekula: $N \quad N \quad (N_0 - N) \quad N_a$

$$K = \frac{[-OCO-][H_2O]}{[-COOH][OH]} = \frac{(N_0 - N) \cdot N_a}{N^2}$$

$$K = \frac{n_a}{(1 / \overline{DP})^2}$$

n_a – broj molova sporednog produkta nastao po molu ponavljane jedinice = N_a / N_0

$$\overline{DP}^2 = K / n_a$$

$$\overline{DP} = \sqrt{K / n_a}$$

Za dobivanje polimera velikih molekulskih masa - stalno uklanjanje sporednog produkta reakcije – ravnoteža u smjeru nastajanja polimera !

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-8/16

Važnije reakcije stupnjevutih polimerizacija

funkcionalne skupine (a,b),
ponavljane polimerne skupine (c) i
sporedni produkti (d)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-9/16

I. Povratne polikondenzacije

	a	b	c	d
Kondenzacija hidroksilnih karboksilnih skupina	-OH	- COOH	- C(O)O-	HOH
Esterska zamjena s hidroksilnim skupinama	- OH	- C(O)OR	- C(O)O-	HOR
Kondenzacija aaminskih i karboksilnih skupina	- NH ₂	- COOH	- NHC(O)-	HOH
Zamjena aaminskih i amidnih skupina	- NH ₂	- C(O)NHR	- C(O)NH-	H ₂ NR

II. Nepovratne polikondenzacije

Kondenzacija amina i kiselinskih klorida	- NH ₂	- C(O)Cl	- C(O)NH-	HCl
Kondenzacija hidroksilnih skupina i kiselinskih klorida	- OH	- C(O)Cl	- C(O)O-	HCl
Kondenzacija izocijanata i hidroksilnih skupina	- NCO	- OH	- NHC(O)O-	-
Kondenzacija izocijanata i amina	- NCO	- NH ₂	- NHC(O)NH-	-
Kondenzacija epoksidnih i aaminskih skupina	$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	- NHR	$\begin{array}{c} \text{-C-CH}_2\text{-NR-} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-
Kondenzacija fenola i formaldehida	HO-C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-CH ₂ -C ₆ H ₃ (OH)	H ₂ O

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-10/16

Utjecaj temperature na reakciju polikondenzacije

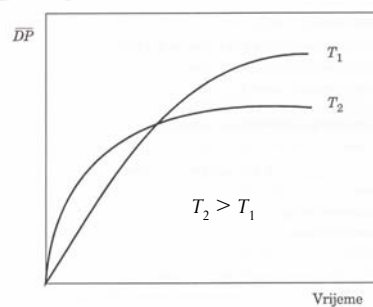
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

K - konstante ravnoteže pri odgovarajućim temperaturama

Q - reakcijska toplina

R - plinska konstanta

T - temperatura



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-11/16

Brzina reakcije

$$-d[M] / dt = k[A][B]$$

Dvije funkcionalne skupine na istoj molekuli monomera uz ekvimolarne omjere početnih koncentracija: $[A] = [B]$

$$-d[M] / dt = k[M]^2$$

Integriranjem izraza za početnu koncentraciju, $t_0 = [M]_0$ i koncentraciju nakon određenog vremena, $t = [M]$, slijedi:

$$k t = 1/[M] - 1/[M]_0$$

ili

$$\frac{[M]_0 - [M]}{[M]} = [M]_0 \cdot k \cdot t$$

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[M]_0}{[M]}$$

Carothersova jednačba

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{(1-p)}$$

$$\overline{DP}_n = 1 + [M]_0 \cdot k \cdot t$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-12/16

Raspodjela molekulnih masa

$$N_i = N p^{i-1} (1-p), N = N_0 (1-p)$$

$$N_i = N_0 (1-p)^2 p^{i-1}$$

Maseni udio (w_i) molekula u smjesi koja sadrži i -broj ponavljanih jedinica ovisi o molekularnoj masi mera (m_0) i njihovom broju (N_i) prema:

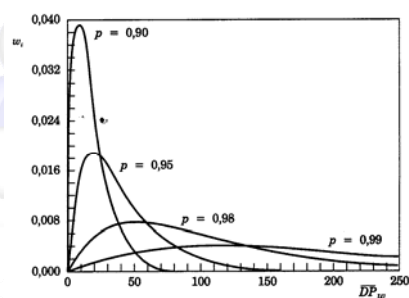
$$w_i = \frac{N_i (i \cdot M_0)}{N_0 M_0} = \frac{N_0 (1-p)^2 \cdot p^{i-1} \cdot (i \cdot M_0)}{N_0 M_0}$$

$$w_i = i (1-p)^2 p^{i-1}$$

Brojčani prosjek ($\overline{DP}_n$) i maseni prosjek ($\overline{DP}_w$)

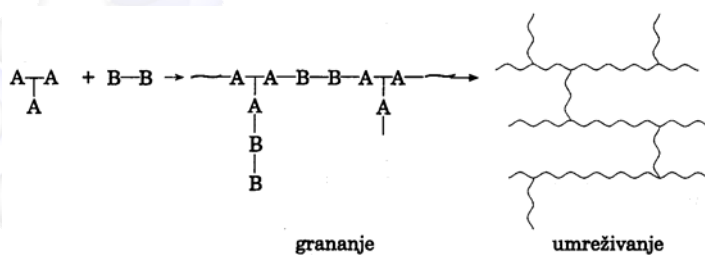
$$\overline{DP}_n = 1 / (1-p) \quad \overline{DP}_w = (1+p) / (1-p)$$

$$\overline{DP}_w / \overline{DP}_n = (1+p)$$



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-14/16

Višefunkcionalne stupnjevite polimerizacije

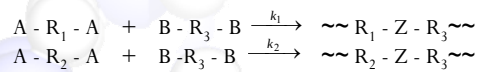
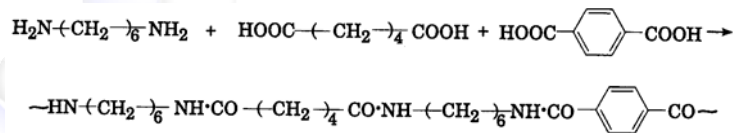


Gelna točka – viskozna smjesa naglo prelazi u elastičnu, gelastu masu – definirana na temelju Carothersove jednadžbe:

$$\overline{DP}_n \rightarrow \infty$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-15/16

Stupnjevite kopolimerizacije



Uobičajeno reakcije drugog reda

$$-\frac{d[\text{AR}_1\text{A}]}{dt} = k_1[\text{AR}_1\text{A}][\text{BR}_3\text{B}]$$

$$-\frac{d[\text{AR}_2\text{A}]}{dt} = k_2[\text{AR}_2\text{A}][\text{BR}_3\text{B}]$$

$$\frac{[\text{AR}_1\text{A}]_t}{[\text{AR}_2\text{A}]_0} = \frac{[\text{AR}_2\text{A}]_t^\alpha}{[\text{AR}_1\text{A}]_0}$$

$[\text{AR}_1\text{A}]$, $[\text{AR}_2\text{A}]$, $[\text{BR}_3\text{B}]$ - koncentracije odgovarajućih monomera

t - vrijeme reakcije

k_1 i k_2 - konstante brzina reakcije, a α je njihov omjer.

- miješani ili smjesni poliamidi, poliesteri

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-16/16