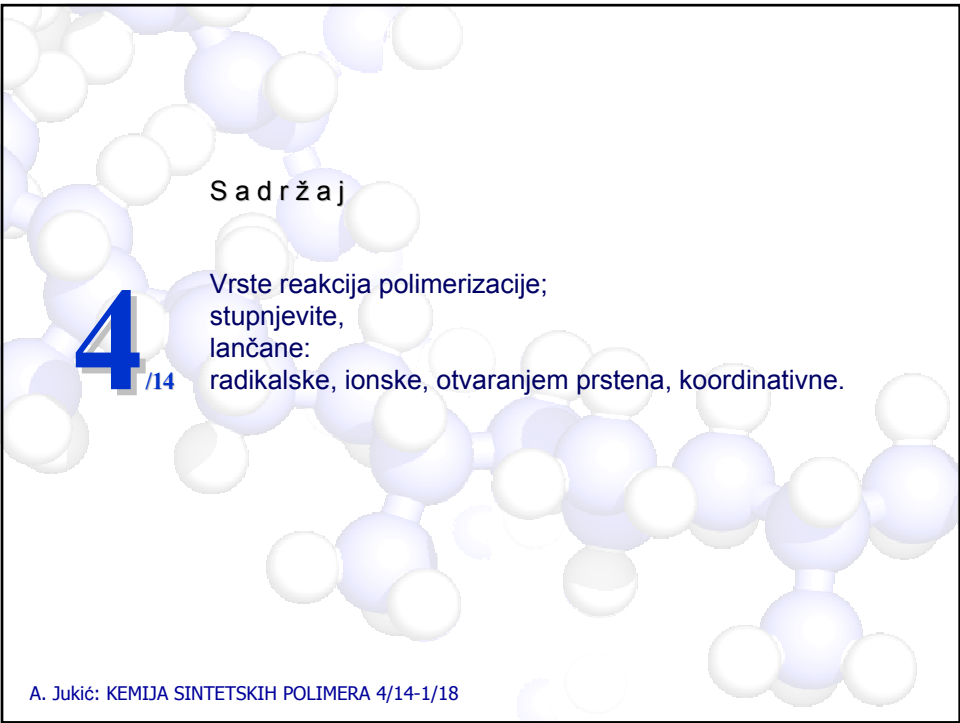




Sadržaj

4

/14

Vrste reakcija polimerizacije;
stupnjevite,
lančane:
radikalne, ionske, otvaranjem prstena, koordinativne.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-1/18

Polimeri se dobivaju:

- 1) sintetskim metodama - procesima polimerizacije,
- 2) u manjem opsegu, modifikacijama prirodnih makromolekulnih tvari.

POLIMERIZACIJA – kemijska reakcija kojom niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim vezama preko funkcionalnih skupina tvore makromolekule - polimere.

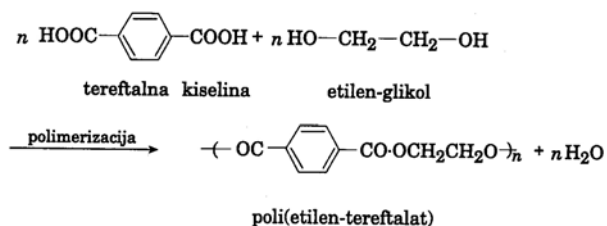
- najzastupljenije monomerne funkcionalne skupine:

- (1) dvostruka kovalentna veza, u vinilnim spojevima, dienima, aldehydima i ketonima
- (2) karboksilne, hidroksilne, amino, epoksidne i izcijantane skupine
- (3) posebni ciklički spojevi koji se povezuju otvaranjem prstena uz nastajanje linearnih makromolekula:
ciklički eteri, esteri, anhidridi, acetali, amidi i siloksani.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-2/18

Reakcije polimerizacije prema mehanizmu i kinetici:

1. STUPNJEVITE ili POSTUPNE (KONDENZACIJSKE)



2. LANČANE (ADICIJSKE)



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-3/18

REAKCIJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

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

- svaki je stupanj elementarna reakcija između funkcionalnih skupina:

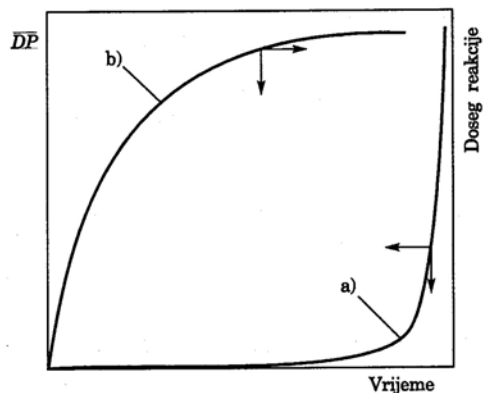


- zbog postupnog odigravanja ukupne reakcije polimerizacije i reverzibilnosti pojedinih stupnjeva, potrebno je dugo vrijeme i visoka temperatura za dobivanje primjenski potrebnih molnih masa polimera: 20000 – 30000 g mol⁻¹

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

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-4/18

- svojstven nestanak molekula monomera u kratkom vremenu nakon početka reakcije (monomer + monomer = dimer) !



Ovisnost stupnja polimerizacije, DP (a) i dosega reakcije (b) o vremenu reakcije stupnjevitih polimerizacija

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-5/18

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

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



AR_1A i BR_2B 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 4/14-6/18

PRIMJER (a)

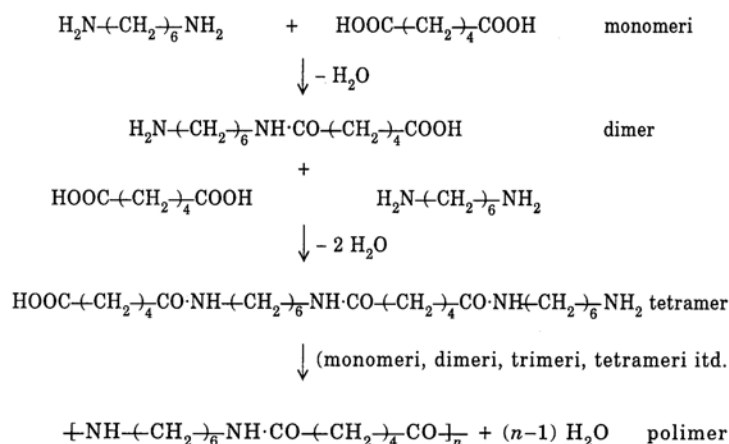
MONOMER 1

MONOMER 2

heksametilendiamin (A = NH₂) + adipinska kiselina (B = COOH)

POLIMER

= poli(heksametilen-adipamid) (X = -CO-NH-) + voda (Z = H₂O)



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-7/18

PRIMJER (a)

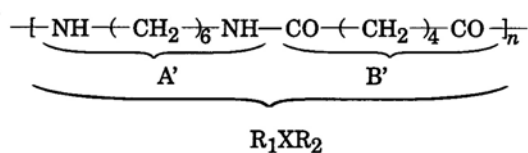
MONOMER 1

MONOMER 2

heksametilendiamin (A = NH₂) + adipinska kiselina (B = COOH)

HOMOPOLIMER

= poli(heksametilen-adipamid) (X = -CO-NH-) + voda (Z = H₂O)



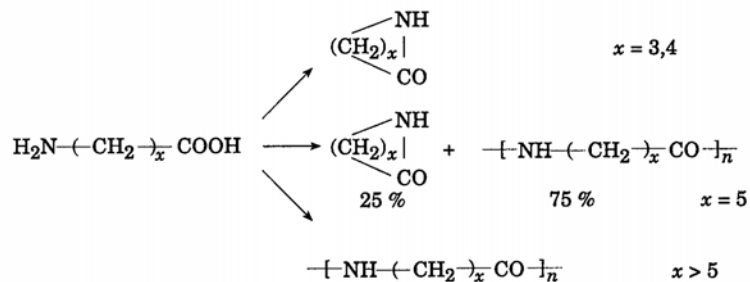
A' ponavljana strukturna jedinica nastala od heksametilendiamina

B' ponavljana strukturna jedinica nastala od adipinske kiseline

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-8/18

PRIMJER (b)

Polikondenzacija monomera s dvije funkcionalne skupine na istoj molekuli moguća je samo ako je njihova udaljenost dovoljno velika – u protivnom dolazi do reakcija ciklizacije:

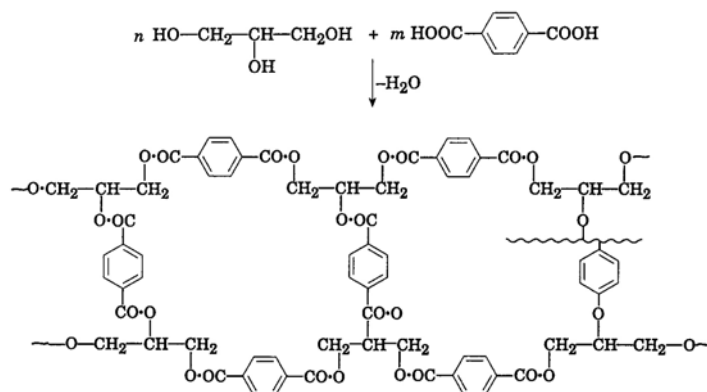


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-9/18

PRIMJER (c)

Polikondenzacijom gdje je jedan od monomera tri- ili višefunkcionalan, nastaju molekulno umrežene polimerne strukture (vrlo velikih i neizmjenjnih molnih masa)

GLICEROL + TEREF TALNA KISELINA



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-10/18

REAKCIJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

- odigravaju se mehanizmima lančanih reakcija, sa elementarnim stupnjevima

- (1) inicijacije / početka reakcije,
- (2) propagacije / rasta lanca i
- (3) terminacije / prekida rasta lanca.

- monomeri: vinilni i ciklički spojevi

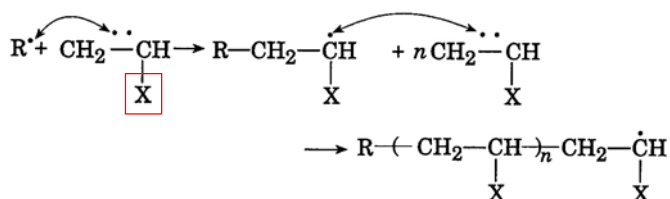
Mehanizmi prema aktivnim vrstama (reaktivim česticama):

- slobodno radikalski ($I \rightarrow R^*$)
- ionski: anionski i kationski
- koordinativni (makromolekule velike strukturne pravilnosti)
- otvaranjem prstena

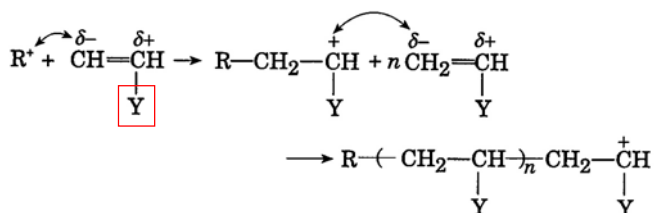
Nastaju polimeri vrlo velikih molnih masa.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-11/18

a) polimerizacija slobodnim radikalima

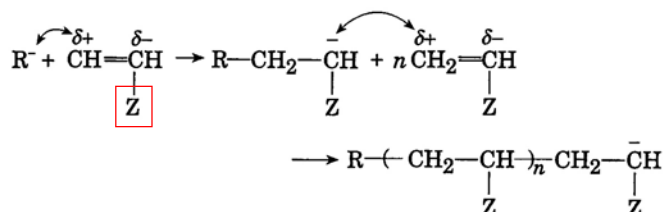


b) polimerizacija kationskim mehanizmom

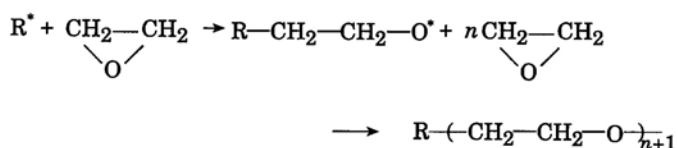


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-12/18

c) polimerizacija anionskim mehanizmom



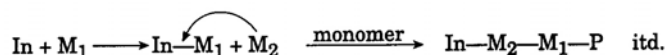
d) polimerizacija otvaranjem prstenastih monomera



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-13/18

e) koordinativne polimerizacije

Osnovni je mehanizam koordinativno povezivanje monomernih molekula i inicijatora; nova monomerna jedinica ugrađuje se "umetanjem" između inicijatora i rastućeg lanca (engl. insertion mechanism):



In - inicijator

P - rastuća polimerna molekula

M₁ i M₂ - molekule monomera

Inicijatori (Ziegler-Natta, metalocenski) pri ugradnji u polimerni lanac sterički usmjeravaju svaku novu monomernu jedinicu – dobivaju se sterički pravilne, stereoregularne strukture:

PE-HD, PE-LLD, izotaktni PP, EPC elastomer, izotaktni poli(1-buten), 1,2-polibutadien, cis-1,4-poliizopren...

- pravilna građa – visoka kristalnost – posebna primjenska svojstva

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-14/18

Reakcijski mehanizmi lančanih polimerizacija u ovisnosti o strukturi monomera

Monomer	Supstituent, -X	Polimerizacija			
	$\text{CH}_2=\text{CH}$ X	radikalna	kation-ska	anion-ska	koordinativna
1. Etilen	-H	+	-	+	+
2. α -Olefini	$-\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5$	-	+	-	+
3. 1,1-Dialkiletilen	$2-\text{CH}_3$	-	+	-	-
4. Tetrafluoretilen	$4-\text{F}$	+	-	-	-
5. Stiren	$-\text{C}_6\text{H}_5$	+	+	+	+
6. Vinil-klorid	-Cl	+	-	-	-
7. Vinil-acetat	$-\text{OCOCH}_3$	+	-	-	-
8. (Met)akrilati	$-\text{COOR}$	+	-	+	-
9. Akrilonitril	-CN	+	-	+	-
10. Vinilni eteri	-OR	-	+	-	-
11. N-vinil-pirolidon	$\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CO} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	+	+	-	-
12. Butadien	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	-	+	+
13. Izopren	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}- \end{array}$	+	-	+	+
14. Metil-vinil-keton	$-\text{COCH}_3$	+	+	+	-
15. Aldehidi	$\text{R}-\text{CHO}$	-	+	+	-
16. Laktoni	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{---} \\ \\ (\text{CH}_2)_x-\text{O} \end{array}$	-	+	+	-
17. Laktami	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{---} \\ \\ (\text{CH}_2)_x-\text{CO} \end{array}$	-	+	+	-

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-15/18

Temeljne značajke lančanih i stupnjevitih reakcija polimerizacije

	LANČANE	STUPNJEVITE
REAKCIJA RASTA	$\text{P}_n^* + \text{M} \rightarrow \text{P}_{n+1}^*$	$\text{P}_n + \text{P}_m \rightarrow \text{P}_{n+m} + \text{X}$
ODVIJANJE REAKCIJE POLIMERIZACIJE	Preko aktivnih centara: - slobodni radikali - ioni - koordinativni kompleksi	Preko funkcionalnih skupina svih molekula monomera
NAZIV POLIMERIZACIJE	slobodno-radikalna (FRP) koordinacijska (CP) živuća (LP)	polikondenzacija
VRIJEME ŽIVOTA (TRAJANJE) AKTIVNIH VRSTA	kratko za FRP i CP, dugo za LP	dugo
DRUGE REAKCIJE OSIM RASTA	inicijacija (FRP, CP, LP) terminacija (FRP, CP) reakcije prijenosa (FRP, CP)	nema (idealno)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-16/18

Temeljne značajke lančanih i stupnjevitih reakcija polimerizacije		
	LANČANE	STUPNJEVITE
ODVIJANJE REAKCIJE POLIMERIZACIJE	Preko aktivnih centara: - slobodni radikali - ioni - koordinativni kompleksi	Preko funkcionalnih skupina svih molekula monomera
AKTIVACIJSKA ENERGIJA	E (inicijacije) $\gg E$ (propagacije) $E_i = 120 - 170 \text{ kJ mol}^{-1}$ $E_p = 15 - 30 \text{ kJ mol}^{-1}$	Jednaka za sve stupnjeve reakcije; $E_a = 50 - 100 \text{ kJ mol}^{-1}$
KONCENTRACIJA MONOMERA	Jednoliko se smanjuje tijekom cijelog procesa polimerizacije	Naglo se smanjuje na početku reakcije; pri DP = 10 iznosi manje od 1 % početne koncentracije
MOLNA MASA POLIMERA	Ne mijenja se značajno tijekom polimerizacije	Stalno raste tijekom reakcije; naglo poraste kod vrlo velikih konverzija
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-17/18		

Temeljne značajke lančanih i stupnjevitih reakcija polimerizacije		
	LANČANE	STUPNJEVITE
VRIJEME REAKCIJE	Ne utječe na molnu masu nastalog polimera, već samo na konverziju; polimer nastaje već na početku reakcije i s vremenom raste konverzija	Za postizanje visoke konverzije i velike molne mase polimera potrebno dugo vrijeme reakcije i visoke temperature
TOPLINA REAKCIJE	$70 - 85 \text{ kJ mol}^{-1}$	$35 - 45 \text{ kJ mol}^{-1}$
MONOMERI	vinilni spojevi, dieni, ciklički spojevi, aldehidi, ketoni	alkoholi, kiseline, amini, esteri, aldehidi, fenoli, izocijanati, epoksidi
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 4/14-18/18		