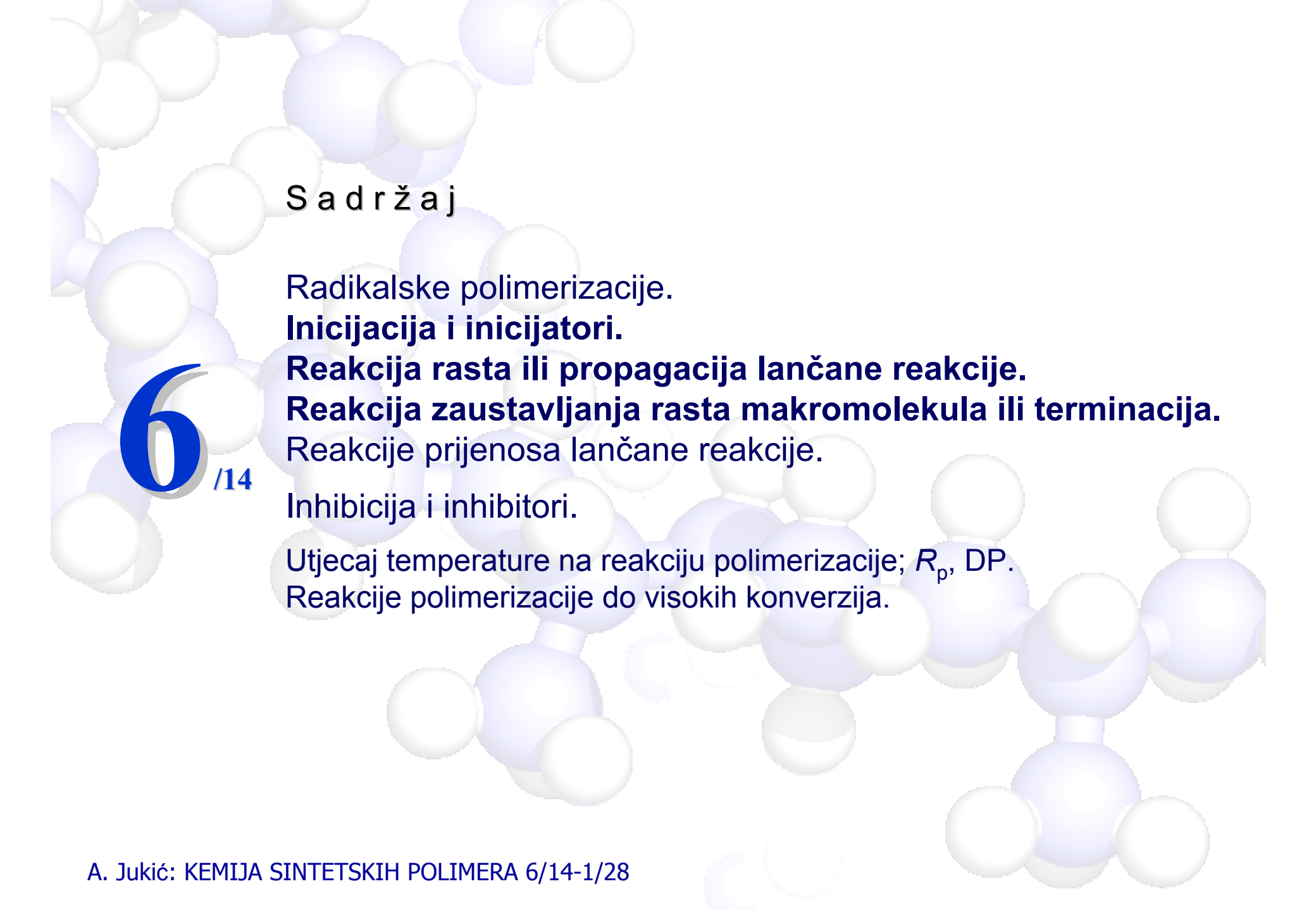




S a d r ž a j

Radikalske polimerizacije.

Inicijacija i inicijatori.

Reakcija rasta ili propagacija lančane reakcije.

Reakcija zaustavljanja rasta makromolekula ili terminacija.

Reakcije prijenosa lančane reakcije.

Inhibicija i inhibitori.

Utjecaj temperature na reakciju polimerizacije; R_p , DP.

Reakcije polimerizacije do visokih konverzija.

6 /14

Radikalske polimerizacije

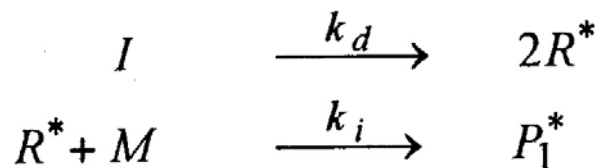
- 60 % ukupne količine sintetskih polimera,
- oko 70 % plastomernih materijala:
homopolimeri LDPE, PVC, PS, PMMA, PVAc, PTFE,
kopolimeri SBR, ABS...
- kinetika procesa dobro definirana i temelji se na postavkama kinetike lančanih reakcija
- polimerizacija se lako provodi u vodenom mediju;
slobodni radikali ne reagiraju s molekulama vode

Reakcijski mehanizam slobodno radikalnih polimerizacija

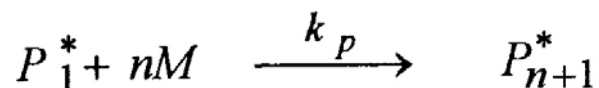
1. Inicijacija

Razgradnja inicijatora:

Inicijacija:



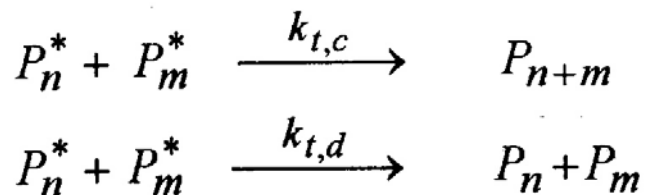
2. Propagacija



3. Terminacija

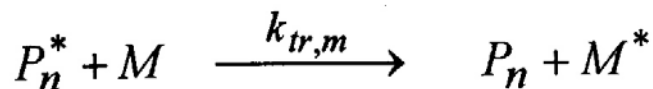
Kombinacija:

Disproporcionacija:

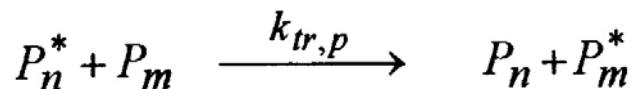


4. Reakcije prijenosa

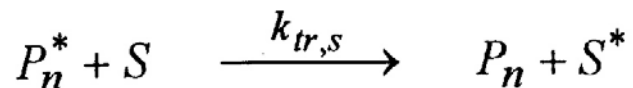
Monomer:



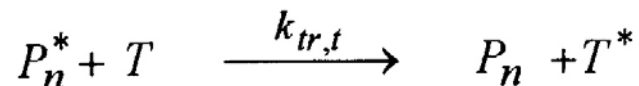
Polimer:



Otapalo:



Prijenosnik rasta lanca:



Brzina reakcije slobodno radikalske polimerizacije (homogeni sustavi)

$$R = -\frac{dC_M}{dt} = k \cdot C_I^{1/2} \cdot C_M \quad [\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})]$$

$$k = k_p \left(\frac{2f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad ; \quad k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad ; \quad E = E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2}$$

Konstante reakcija i aktivacijske energije na 50 °C
(primjerne vrijednosti, * prijenos na monomer, polimer ili otapalo)

$k_d \approx 10^{-5} [\text{l}/\text{s}]$	$E_d \approx 120 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_p \approx 10^3 [\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	$E_p \approx 20 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_t \approx 10^7 [\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$	$E_t \approx 10 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$k_{tr} \approx 10^{-2} [\text{l}/(\text{mol} \cdot \text{s})]^*$	$E_{tr} \approx 70 [\text{kJ}/\text{mol}]$
$f \approx 0,5$	

Trenutni stupanj polimerizacije (brojčani prosjek)

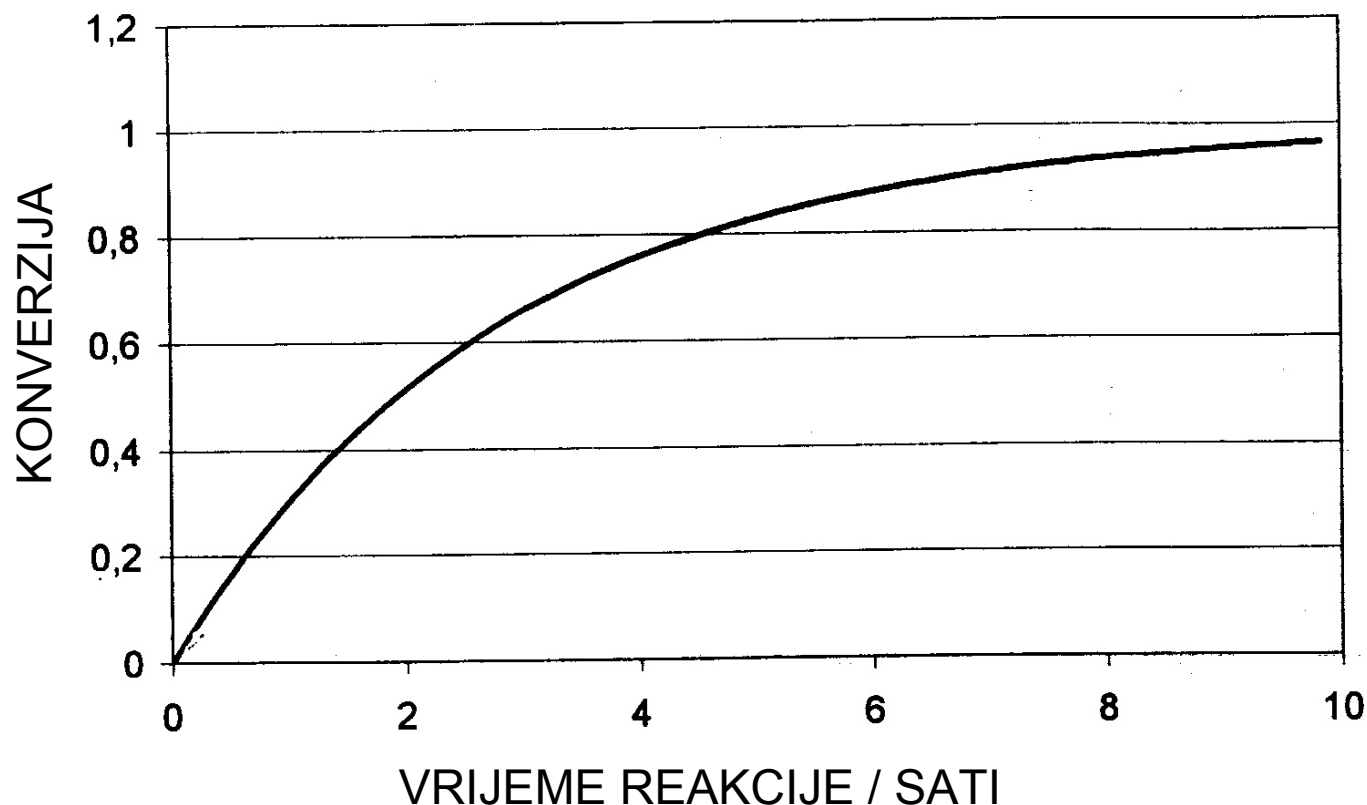
$$P_n = \frac{a \cdot R_p}{R_t + R_{tr}} = \frac{a \cdot k_p \cdot C_M}{(2 \cdot f \cdot k_t \cdot k_d \cdot C_I)^{1/2} + k_{tr,i} \cdot C_i}$$

$a = 1$ za terminaciju disproporcionacijom

$a = 2$ za terminaciju kombinacijom

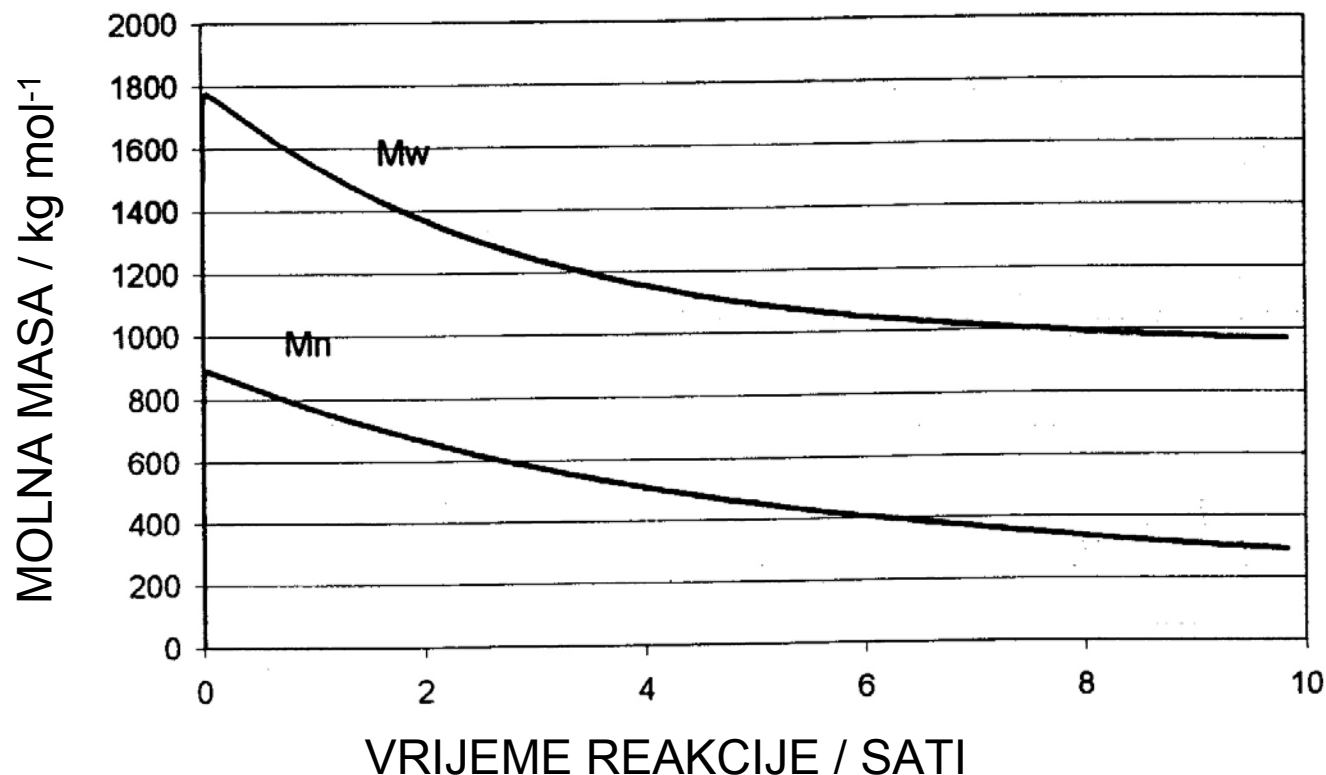
Međuovisnost konverzije monomera i vremena reakcije slobodno radikalske polimerizacije pri idealnim uvjetima; izotermni šaržni proces.

$$c(M_0) = 9 \text{ mol dm}^{-3}, c(I_0) = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \\ k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}, k_p = 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, k_t = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, f = 0,5$$



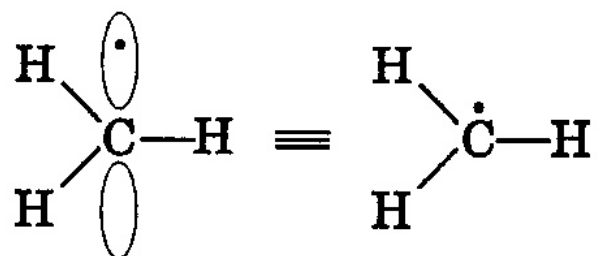
Međuviznost prosječne molne mase polimera (maseni i brojčani prosjek) i vremena reakcije slobodno radikalske polimerizacije pri idealnim uvjetima; izotermni šaržni proces.

$$c(M_o) = 9 \text{ mol dm}^{-3}, c(I_o) = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \\ k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}, k_p = 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, k_t = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, f = 0,5$$

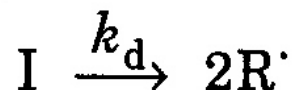


Inicijacija

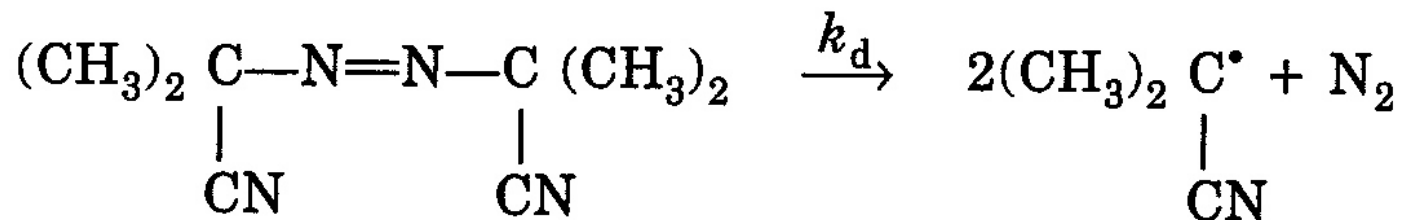
Prvi stupanj u reakciji polimerizacije, reakcija je primarnog radikala i monomerne jedinice a uključuje i reakciju nastajanja primarnog radikala



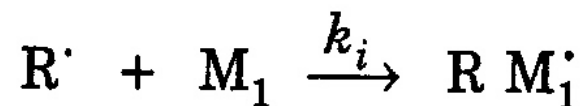
a) razgradnja inicijatora homolitičkim cijepanjem



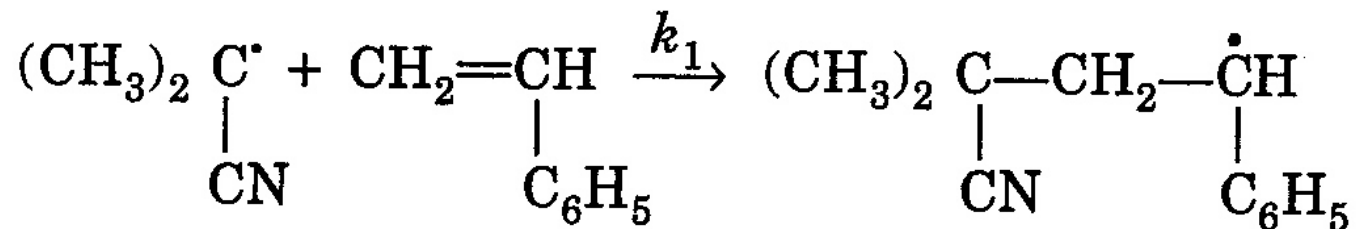
Razgradnja 2,2'-azobisizobutironitrila (AIBN):



b) reakcija adicije primarnog radikala na monomer (M),
konstantom brzine reakcije (k_i) uz nastajanje novog radikala (RM_1^*):



Reakcija primarnog 2-cijanoizopropilnog radikala nastalog iz AIBN, sa stirenom:



$$k_i \gg k_d$$

Inicijatori

Kemijski spojevi razmjerno male energije disocijacije karakterističnih kemijskih veza, koja iznosi 120-170 kJ mol⁻¹ (C-C alifatski 335 kJ mol⁻¹):

– O–O–, –S–S –, =N–O –, – N=N– funkcionalne skupine.

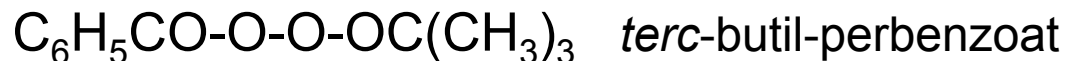
a) peroksidi, organski i anorganski



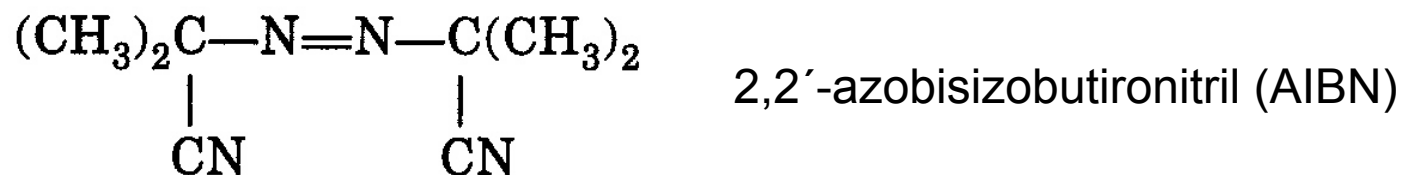
b) hidroperoksidi



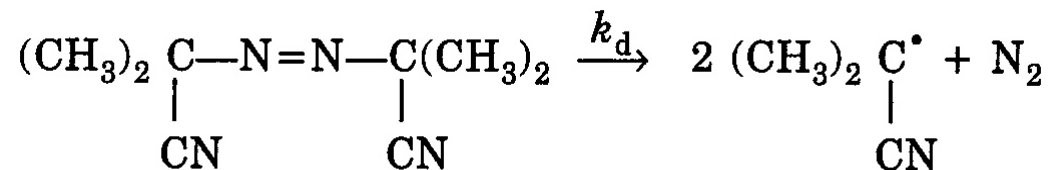
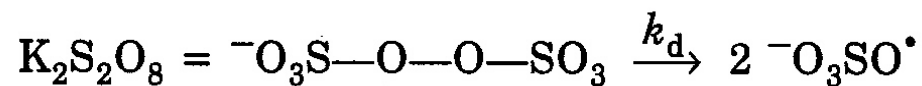
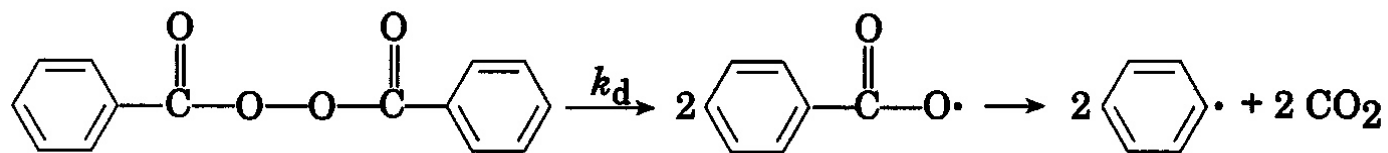
c) peresteri



d) alifatski azospojevi



Nastajanje slobodnih radikala homolitičkom razgradnjom inicijatora:

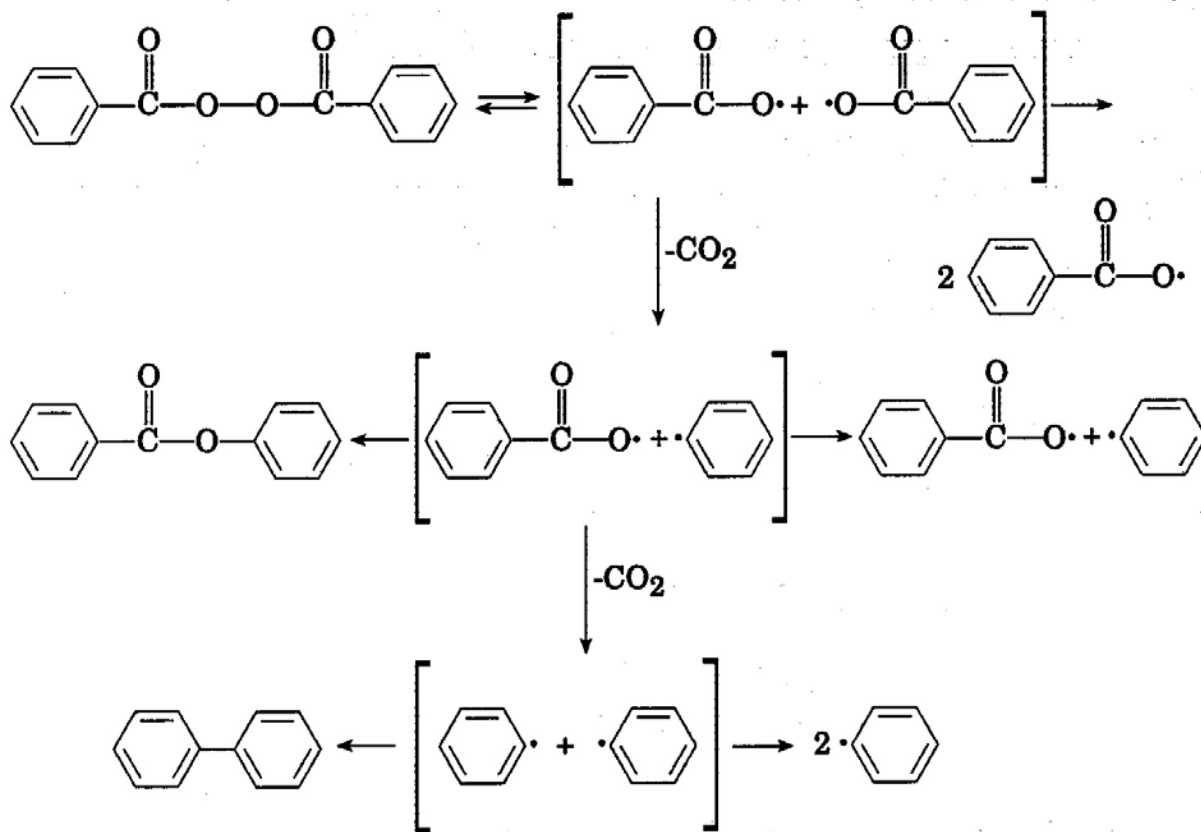


Djelotvornost inicijatora

- samo dio od ukupne količine prisutnog inicijatora nakon razlaganja sudjeluje u reakciji inicijacije s monomernim molekulama: $f = 0,5 - 0,8$.

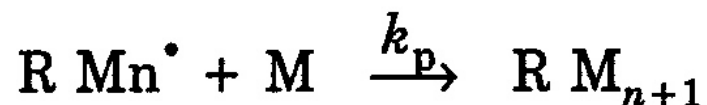
a) prijenos lančane reakcije na inicijator

b) sporedne reakcije utjecajem okruženja (najčešće u otopinama – učin “kaveza”)

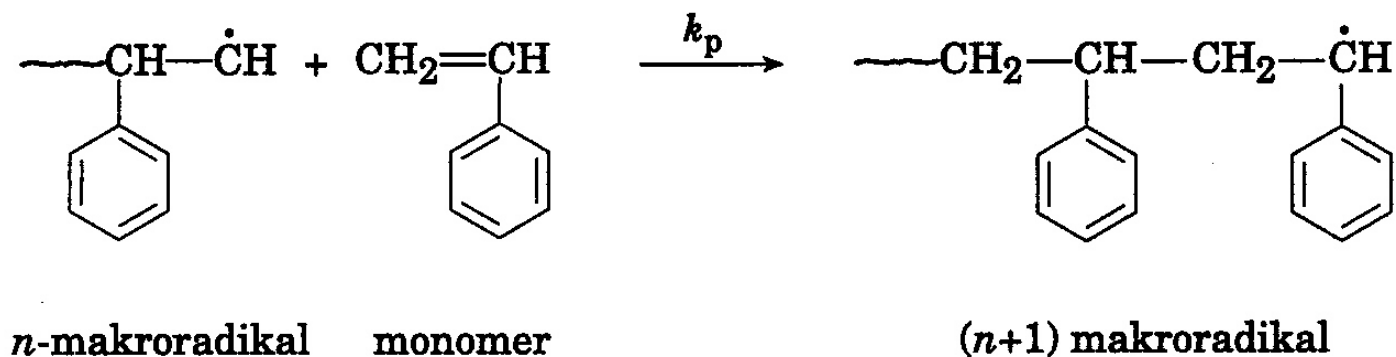


Reakcija rasta ili p r o p a g a c i j a lančane reakcije

- uzastopna adicija velikog broja molekula monomera u kojoj su međuproizvodi uvijek makromolekulni radikali (RM^*), uz konstantu brzine reakcije, k_p :

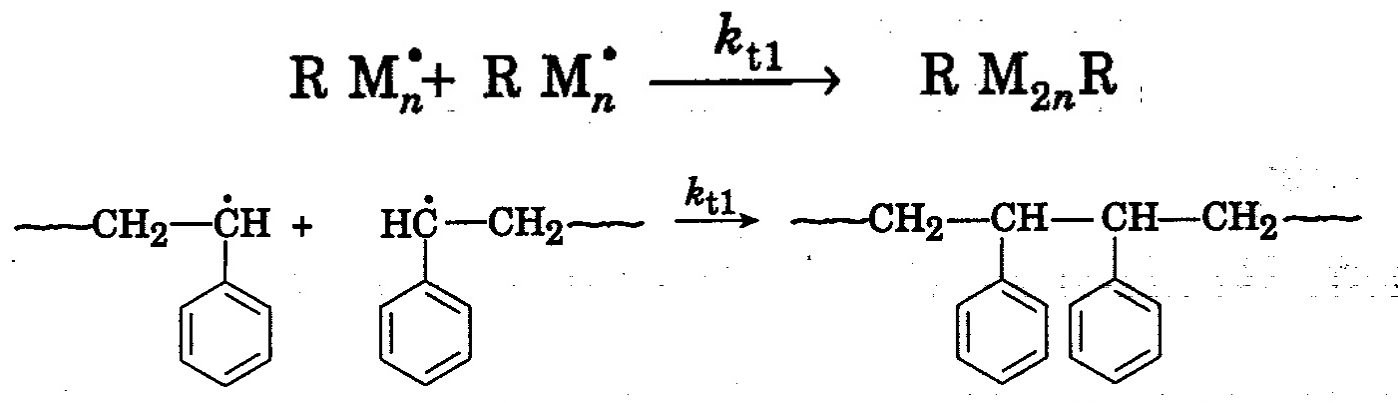


Za polimerizaciju stirena:

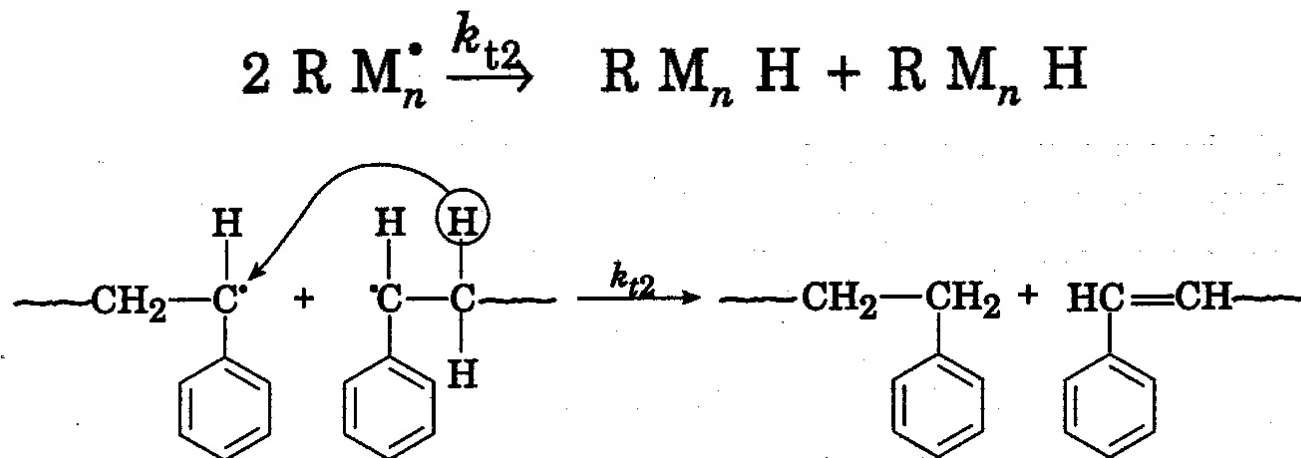


Reakcija zaustavljanja rasta makromolekula ili t e r m i n a c i j a

1. Povezivanjem, kombinacijom makroradikala:



2. Disproporcioniranjem makromolekula



Brzina reakcije polimerizacije

- brzina reakcije propagacije - samo u tom stupnju reagira velika većina monomera
- $[RM^*]$ - ukupna koncentracija svih radikala

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [RM^*][M]$$

Ukupna brzina polimerizacije

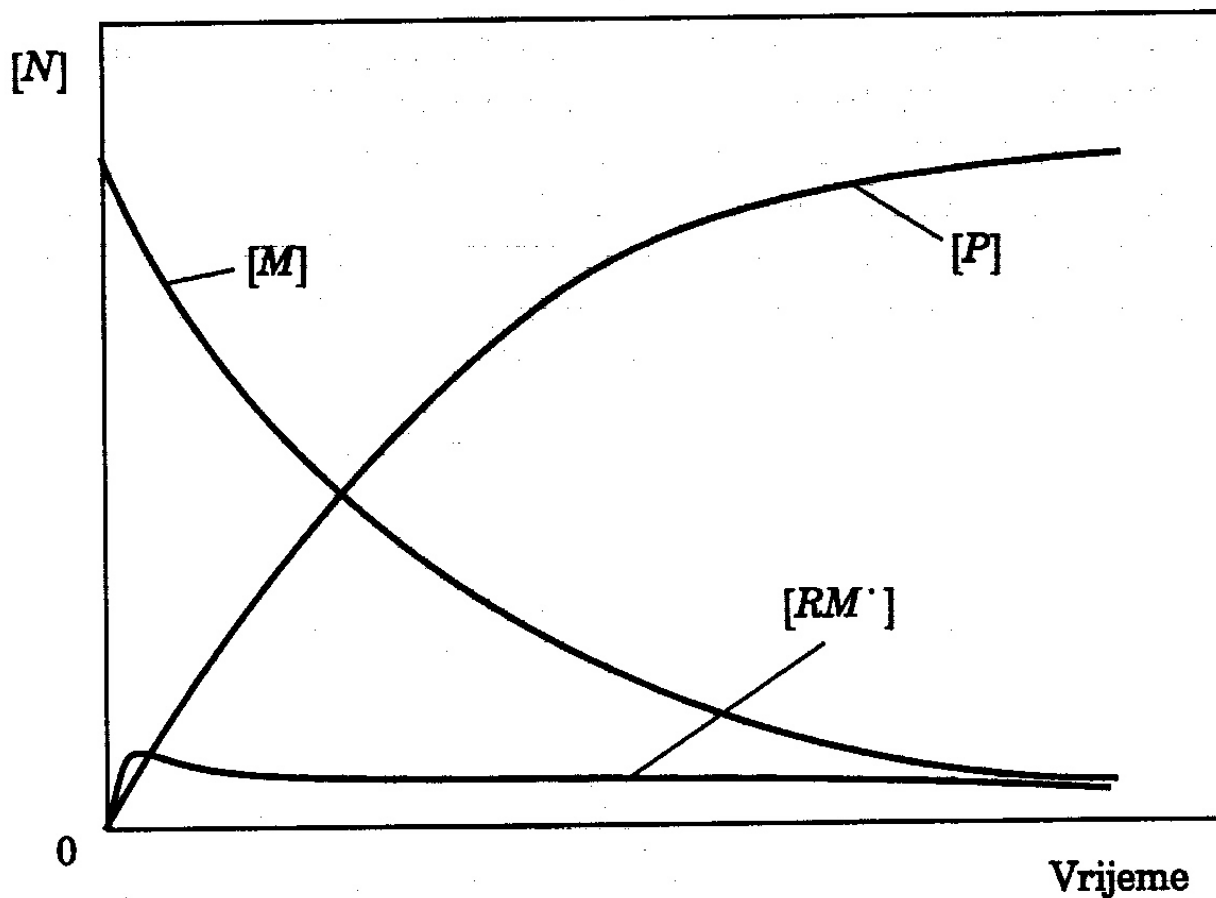
$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [RM^*][M] = k_p \cdot (k_d \cdot f)^{1/2} \cdot k_t^{-1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M]$$

$$R_p = K_p [M][I]^{1/2}$$

$$K_p = k_p (k_d f)^{1/2} k_t^{-1/2}$$

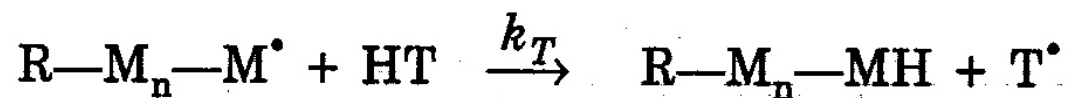
Brzina reakcije polimerizacije

Promjena koncentracija monomera $[M]$, polimera $[P]$ i propagirajućih polimernih radikala $[RM^*]$ s vremenom tijekom reakcije polimerizacije

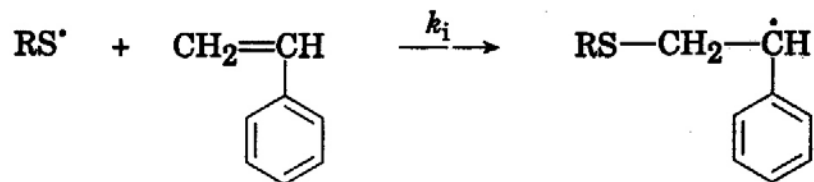
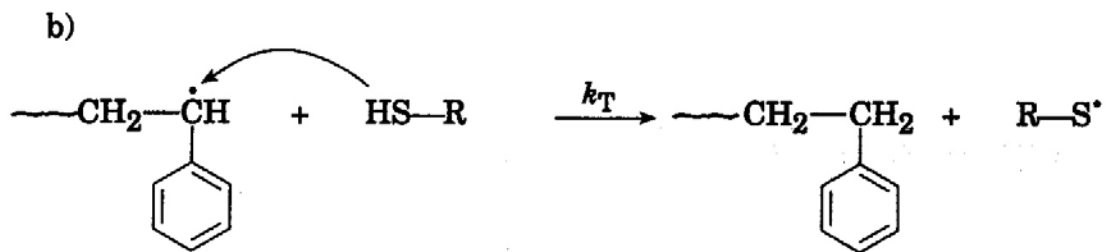
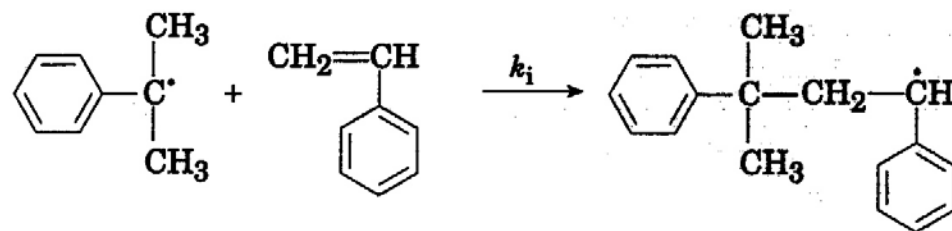
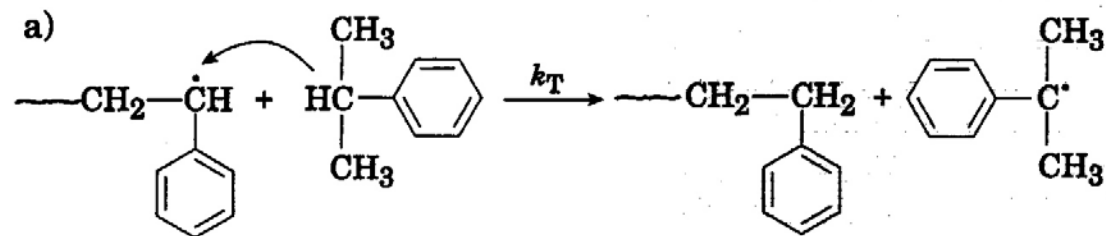


Reakcije prijenosa lančane reakcije

- uzrokuju manji stupanj polimerizacije = zaustavlja se rast lanca makroradikala i inicira novi
- prijenosnik lančane reakcije (HT) - dodaje se polimerizacijskoj smjesi s namjerom smanjenja, odnosno regulacije molne mase - spojevi koji lako prenose, “transferiraju” vodikov ili neki drugi reaktivni atom na molekulu makroradikala
- prijenosnici mogu također biti i monomeri, inicijatori, nastale polimerne molekule, molekule otapala...



U reakciji polimerizacije stirena:



Prijenos lančane reakcije na monomer



Prijenos lančane reakcije na inicijator



Stupanj polimerizacije u prisutnosti prijenosnika

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{2k_t[RM\cdot]}{k_p[M]} + \frac{k_T[HT]}{k_p[M]}$$

C - konstanta prijenosa - omjer konstanti reakcija prijenosa i propagacije

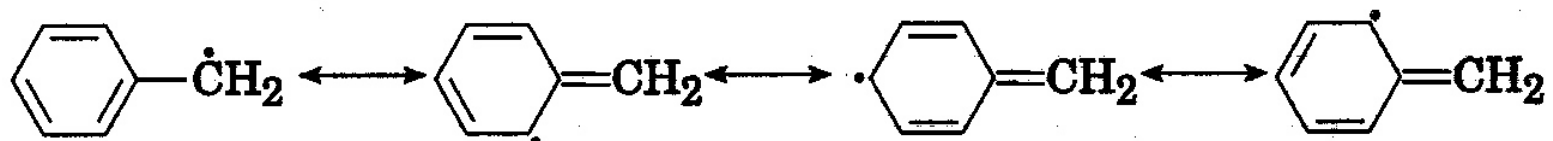
(S – otapalo, M – monomer, I – inicijator)

$$C = \frac{k_T}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{T,S}}{k_p} \quad C_M = \frac{k_{T,M}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{T,I}}{k_p}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{\overline{DP}_0} + C \frac{[HT]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

Na vrijednost konstante C najviše utječe jakost kemijske veze vodika ili drugog labilnog atoma u molekuli prijenosnika, a zatim vrsta monomera.

Tako toluen ima veće vrijednosti za C_s od benzena:

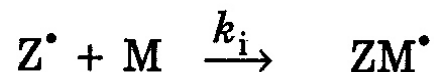
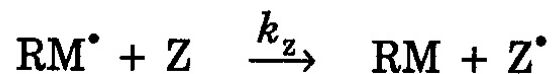


Konstante prijenosa lančane reakcije polimerizacije važnijih monomera, pri 80 °C

Prijenosnik	Konstanta C , monomer		
	stiren	metil-metakrilat	vinil-acetat
Benzen	0,1	0,1	1,5
Toluen	0,3	0,4	90
Izopropil-benzen	1,3	2	360
Izopropanol	4	2	45
Ugljikov tetraklorid	130	2 000	10 500
1-Butantiol (C_4H_9SH)	220 000	6 700	480 000
<i>n</i> -Dodecilmerkaptan	190 000		

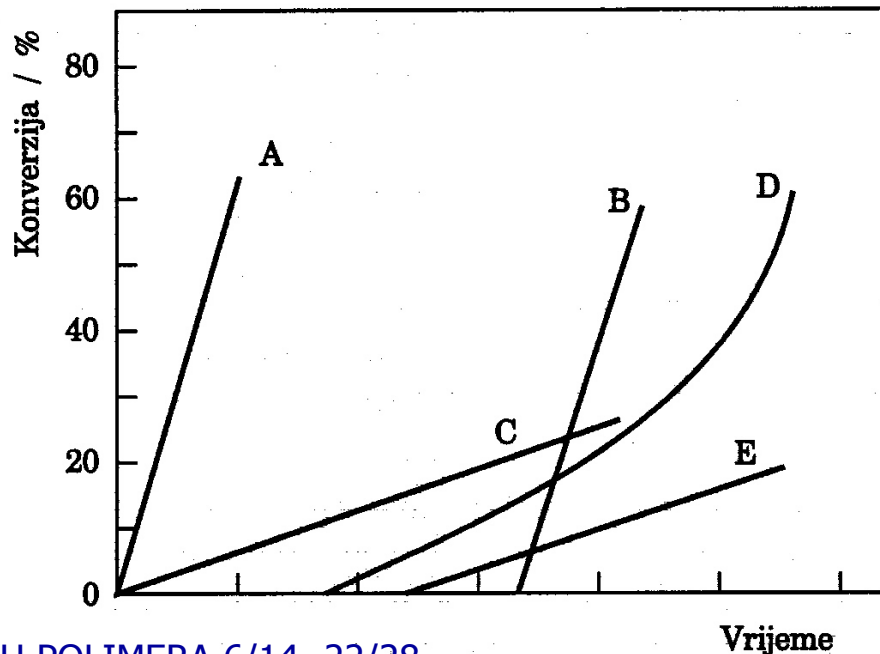
Inhibicija i retardacija

- inhibitori i retardatori (Z) – zaustavljači i usporavala reakcije polimerizacije, već kada su prisutni i u malim koncentracijama



Utjecaj inhibitora i retardatora na tijek reakcije polimerizacije:

A – “normalna” polimerizacija; B – idealna inhibicija; C – idealna retardacija;
D – realna retardacija; E – inhibicija + retardacija

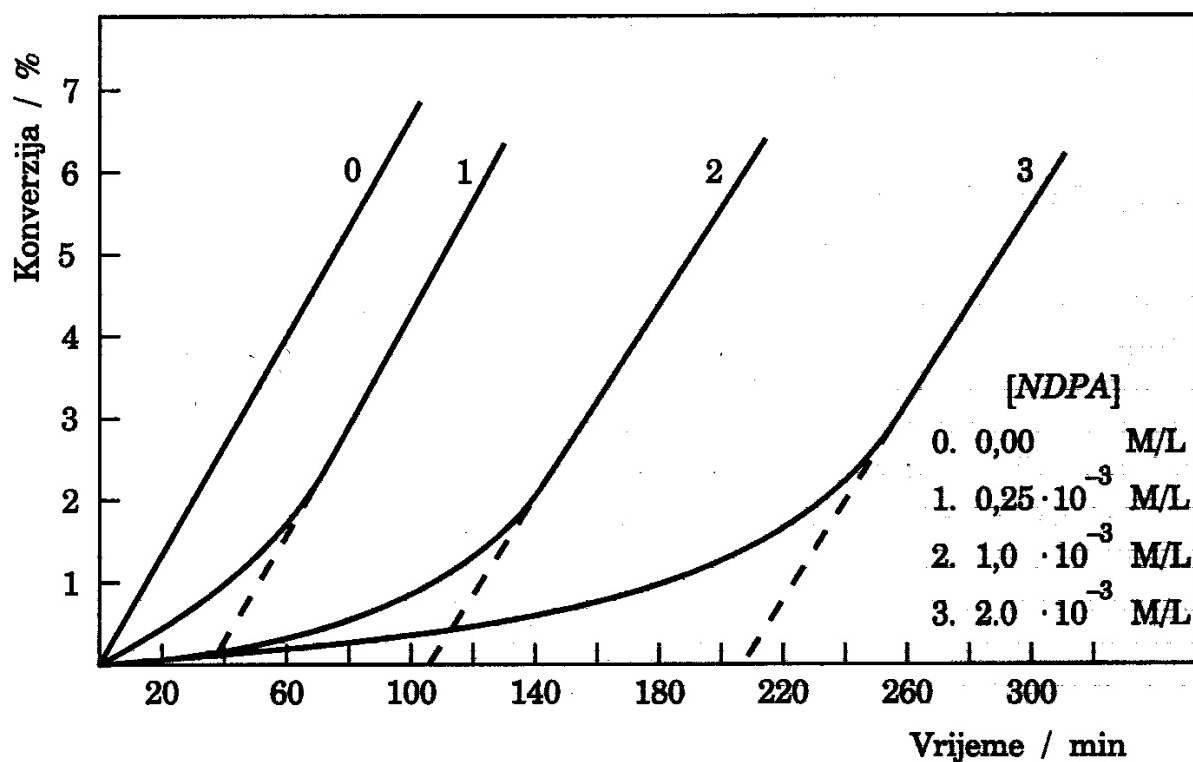


Idealni inhibitor – zaustavlja proces polimerizacije i nakon njegova utroška reakcija se odvija nesmanjenom brzinom

Retardatori – smanjuju ukupnu brzinu polimerizacije

Konstanta inhibicije:

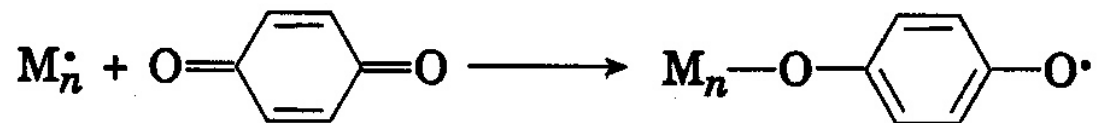
$$C_z = \frac{k_z}{k_p}$$



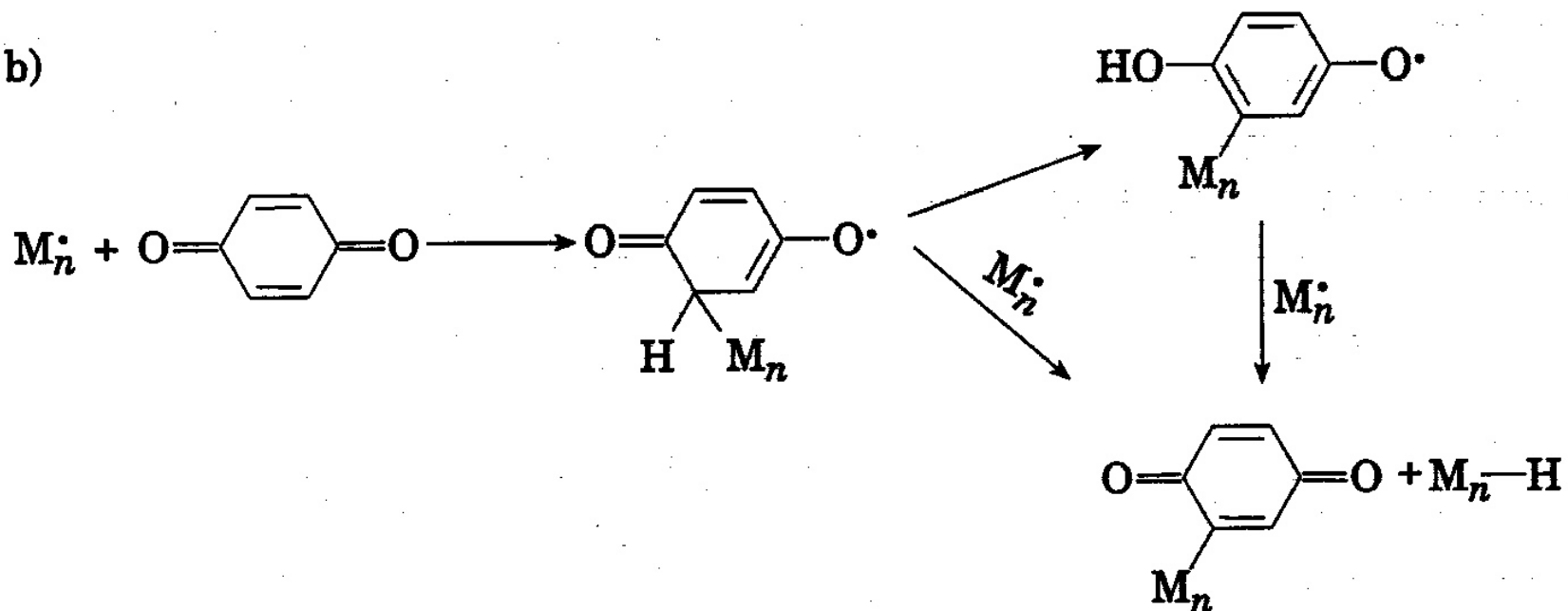
Utjecaj koncentracije N-nitrozodifenilamina (NDPA) na inhibiciju reakcije polimerizacije stirena
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 6/14 -23/28

Najpoznatiji inhibitori su spojevi iz reda kinona, posebice njegovi alkilni i halogeni derivati, a zatim sterički smetani, supstituirani fenoli, i veliki broj nitro spojeva i amina, a nadasve kisik.

a)

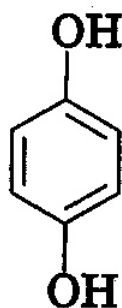


b)

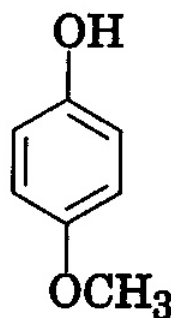


Inhibitor	Monomer	$Z = k_z/k_p$
Kisik	stiren (50 °C)	14 600
	metil-metakrilat (50 °C)	33 000
<i>N,N</i> -Difenil- <i>N'</i> -pikrilhidrazin	metil-metakrilat (44 °C)	2 000
<i>p</i> -Benzokinon	stiren (50 °C)	518
	metil-metakrilat (44 °C)	5,5
Kloranil (Tetraklor- <i>p</i> -benzokinon)	stiren (50 °C)	2 040
	metil-metakrilat (44 °C)	0,26
1,3,5-Trinitrobenzen	vinil-acetat (45 °C)	890
	stiren (50 °C)	64,2
FeCl ₃ u <i>N,N</i> -dimetilformamidu	stiren (60 °C)	536
	akrilonitril (60 °C)	3,3
Sumpor	vinil-acetat (44 °C)	470
	stiren (50 °C)	14 600
	metil-metakrilat (44 °C)	0,075

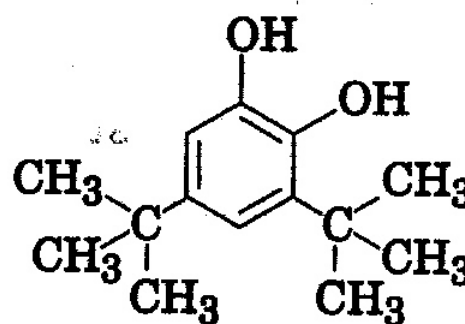
Inhibitori - fenoli



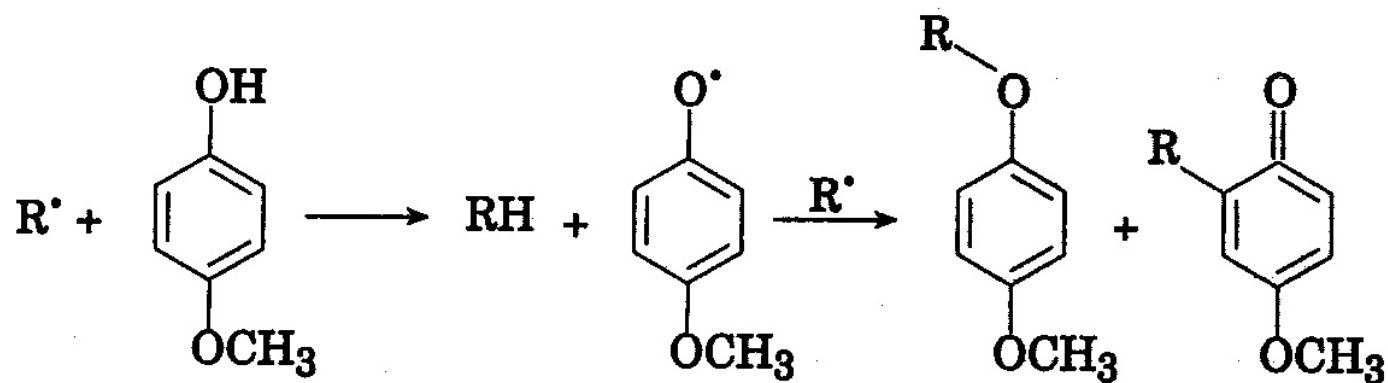
hidrokinon



4-metoksifenol



3,5-*tert*-butilkatehol



Utjecaj temperature na reakciju polimerizacije

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$\ln K = \ln [A_p (A_d / A_t)^{1/2}] - \frac{E_p + 1/2 E_d - 1/2 E_t}{RT}$$

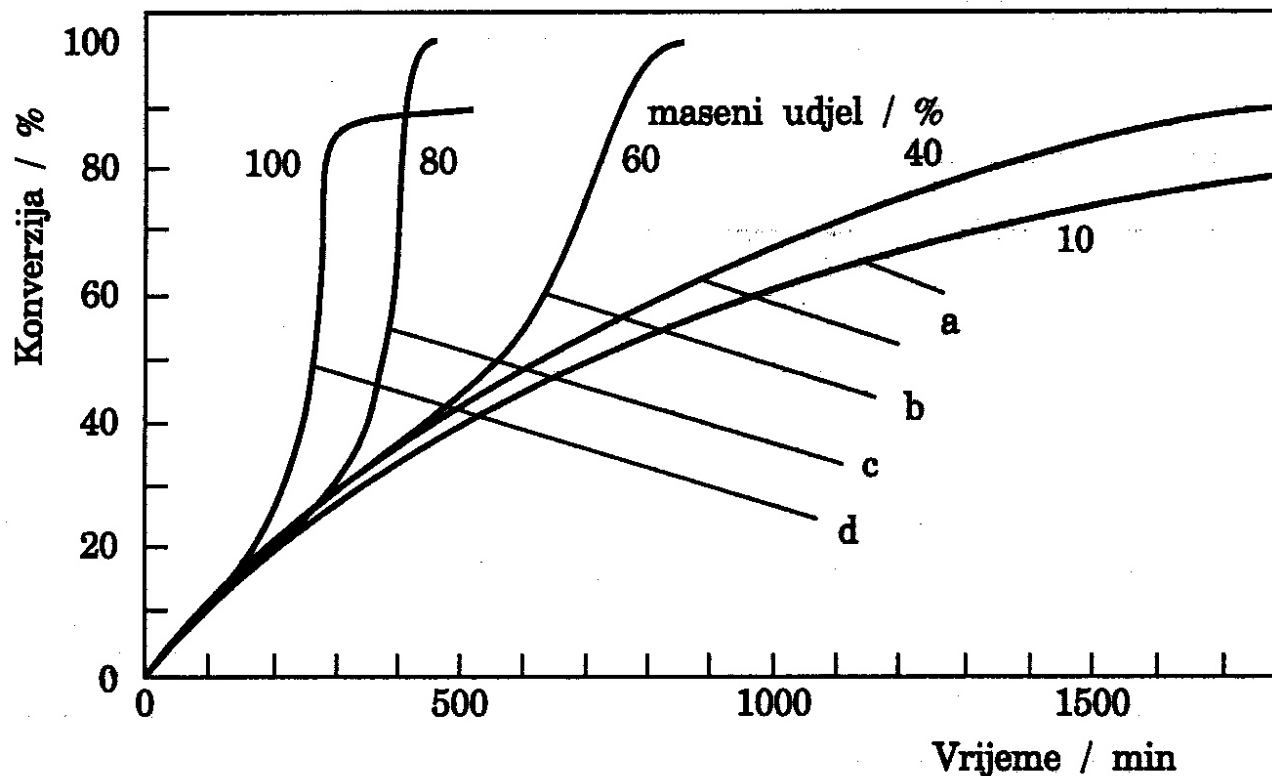
$$E_R = E_p + 1/2 E_d - 1/2 E_t$$

$$k_2/k_1 = \exp \left[E_a/R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

Reakcije polimerizacije pri visokim konverzijama

Porast brzine polimerizacije s porastom konverzije =
samoubrzanje, autoakceleracija, gel-efekt, trommsdorfov ili Norrish-Smithov efekt
- povećanje brzine polimerizacije, molne mase polimera i dugolančane granatosti

$$k_t \cdot \eta = \text{konst.}$$



Utjecaj gel-efekta na reakciju polimerizacije metil-metakrilata:

(a) "normalna polimerizacija", (b) i (c) polimerizacija uz gel-efekt, (d) jako izražen gel-efekt