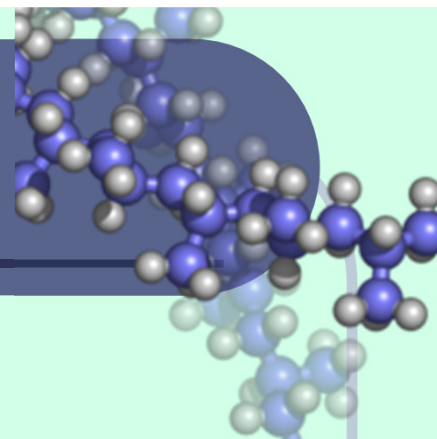




Универзитет у Београду
**ФАКУЛТЕТ ЗА
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**
www.ffh.bg.ac.rs

Fizička hemija makromolekula



Šk. 2017/2018

2. Predavanje

Oktobar 2017.

Dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor

2. Reakcije polimerizacije.

2.1. Lančane reakcije polimerizacije

Kod lančane polimerizacije, pri reakciji **aktivnog centra, R^*** , sa reaktantom - **molekulom monomera, M** , nastaje **jedan novi aktivni centar, $R-M^*$ (reakcija 1)** koji nastavlja započetu reakciju sa sledećim molekulom monomera (**reakcija 2**), pri čemu dolazi do rasta molarne mase aktivnog centra (rast lanca).



R^* je slobodni radikal ($R\cdot$), katjon, anjon, ili aktivni centar koordinacionog kompleksnog jedinjenja Ziegler-Natta katalizatora

Aktivni centar na koji se adiraju molekuli monomera ostaje na kraju rastućeg aktivnog centra sve do odigravanja reakcije terminacije (prekida rasta).

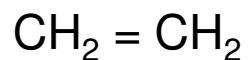


Pri lančanim reakcijama **ne dolazi do izdvajanja malih molekula**, kao što je to slučaj pri reakcijama polikondenzacije, tako da nastali makromolekuli imaju skoro isti hemijski sastav kao i molekuli monomera.

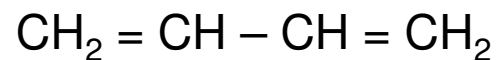
Lančane reakcije polimerizacije

Monomeri

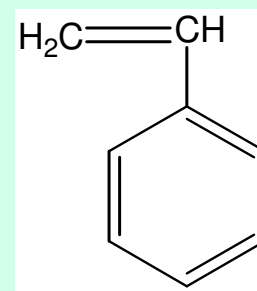
Za lančanu reakciju polimerizacije su pogodni monomeri koji imaju **dvostruke** ili **trostruke veze** između dva atoma ugljenika, ili dvostruke veze između ugljenika i nekog drugog atoma (O, N).



eten (etilen)

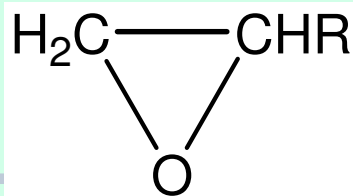


1,3-butadien



stiren

Jednostruke σ -veze u prstenovima između ugljenika i nekog drugog atoma u **cikličnim monomerima** se takođe lako raskidaju u reakciji sa odgovarajućim aktivnim centrima i ponovo povezuju, ali sada u linearne makromolekulske lance.

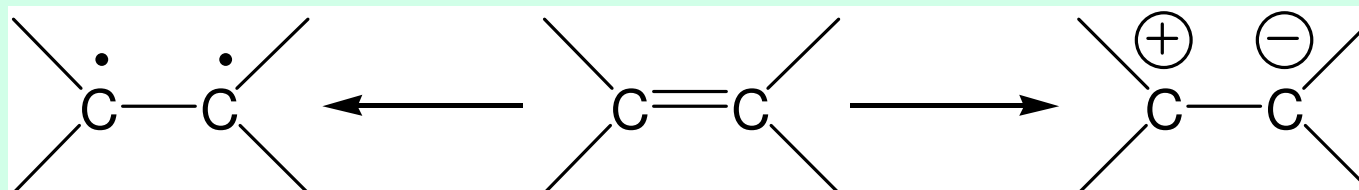


Oksiran (ciklični etar)-monomer
za epoksidne smole

Lančane reakcije polimerizacije

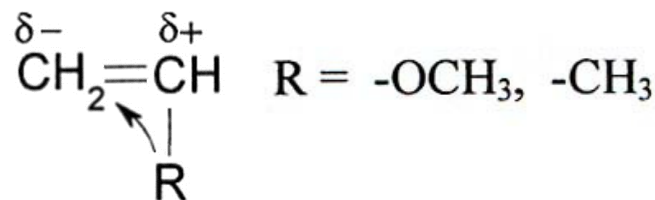
Od strukture molekula monomera (vrste supstituenata, polarnosti veze koje se raskida) zavisi kakav aktivni centar će biti najpogodniji za aktiviranje monomera.

Alkenska (olefinska) π -veza se može otvoriti **homo- ili heterolitički**:

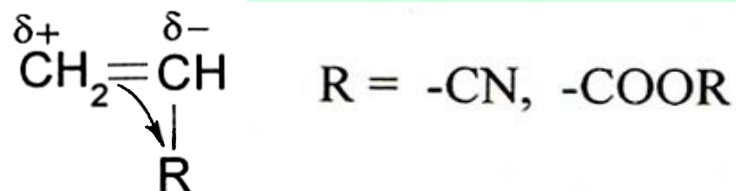


Zato se polimerizacija alkena može inicirati kako pomoću radikala, tako i pomoću jona ili Ziegler-Natta katalizatora.

Supstituenti R koji odbijaju elektrone povećavaju gustinu elektrona na dvostrukoj vezi i olakšavaju iniciranje polimerizacije **katjonima**:



Supstituenti koji privlače elektrone smanjuju gustinu elektrona dvostruke veze što pogoduje aktiviranju molekula za polimerizaciju **anjonima**:



Termodinamički uslov za odigravanje reakcije polimerizacije

Reakcija polimerizacije se može **spontano odigrati** samo ako je promena Gibsove energije polimerizacije $\Delta G_p < 0$:

$$\Delta G_p = (G_{\text{polimera}} - G_{\text{monomera}}) = (H_{\text{polimera}} - H_{\text{monomera}}) - T(S_{\text{polimera}} - S_{\text{monomera}})$$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p < 0 \quad (\Delta H_p = \text{promena entalpije, } \Delta S_p = \text{promena entropije polimerizacije})$$

Navedeni uslov može biti ispunjen ako je:

1. $\Delta H_p < 0$ i $\Delta S_p < 0$ i $|T\Delta S_p| < |\Delta H_p|$

u ovom slučaju reakcija polimerizacije nije moguća iznad gornje granične temperature koja se određuje iz uslova $\Delta G_p = 0$ odnosno $\Delta H_p = T\Delta S_p$

Gornja granična temperatura polimerizacije je ona iznad koje nije moguća polimerizacija.

2. $\Delta H_p < 0$ i $\Delta S_p > 0$ u ovom slučaju reakcija polimerizacije bi bila moguća pri svim temperaturama

3. $\Delta H_p > 0$ i $\Delta S_p > 0$ i $|T\Delta S_p| > |\Delta H_p|$ reakcija polimerizacije nije moguća ispod neke donje granične temperature.

Nepovoljno: pri polimerizaciji se povećava uređenost sistema, smanjuje se entropija, $\Delta S_p < 0$

Povoljno: najčešće je $\Delta H_p < 0$ (npr. prevođenje π u σ veze je jako egzoterman proces)

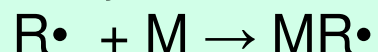
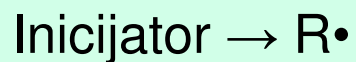
Za reakcije polimerizacije je najčešće ispunjen uslov 1.

Uobičajeno: $(-\Delta H_p) = (30 - 150) \text{ kJ mol}^{-1}$, $(-\Delta S_p) = (100 - 150) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

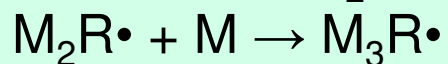
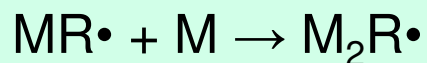
2.1. Radikalna polimerizacija

Opšta reakciona shema radikalne polimerizacije:

R• slobodni radikal, **M** monomer

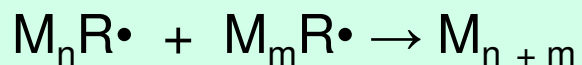


Inicijacija



... nastanak makroradikala

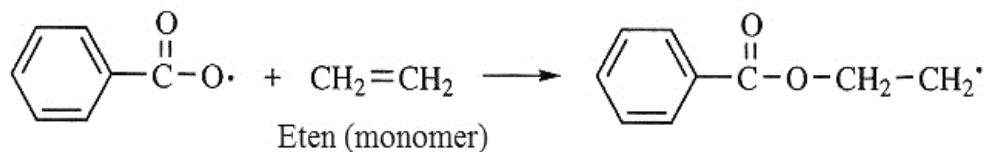
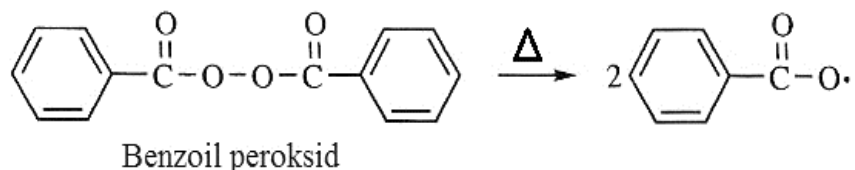
Propagacija



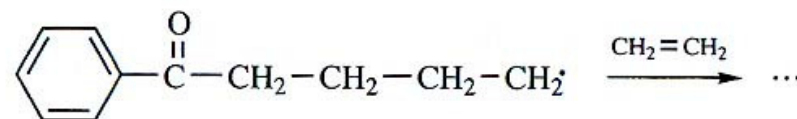
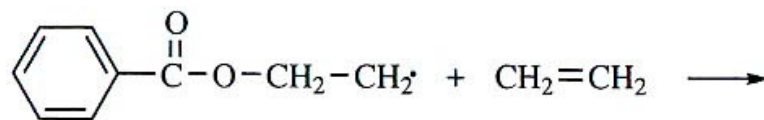
Terminacija

Primer radikalske polimerizacije: sinteza polietilena

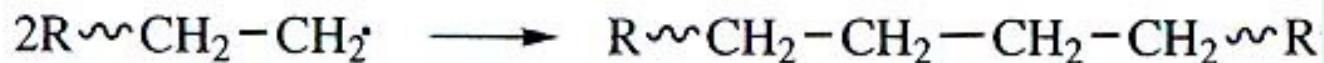
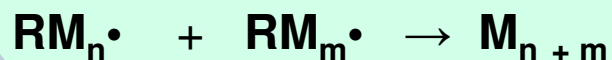
Inicijacija:



Propagacija:



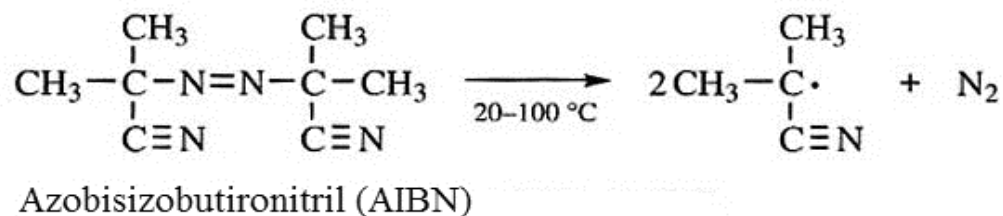
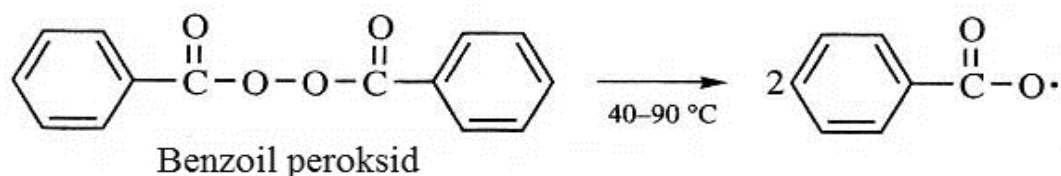
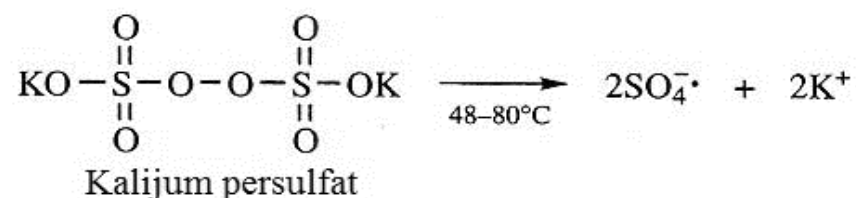
Terminacija:



Rekombinacija: tip reakcije terminacije u kojoj sudarom dva makroradikala nastaje jedan makromolekul

Nastajanje slobodnih radikala – reakcija inicijacije

Većina **inicijatora** su **peroksidi** i **alifatična azo jedinjenja**

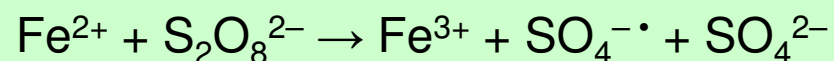
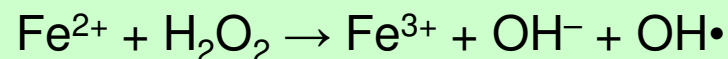


Ovakvi inicijatori se raspadaju na slobodne radikale sa zadovoljavajućom brzinom pri temperaturama **iznad 40 °C** i ne mogu se koristiti za iniciranje radikalne polimerizacije pri nižim temperaturama.

Koeficijent efikasnosti inicijatora predstavlja odnos broja slobodnih radikala koji su započeli reakciju polimerizacije i ukupnog broja slobodnih radikala nastalih disocijacijom molekula inicijatora.

Nastajanje slobodnih radikala – reakcija inicijacije

Za nastajanje radikala pri nižim temperaturama koriste se **redoks reakcije**:



Fotoinicijatori su supstance koje raspadanjem pobuđenog stanja, nastalog apsorbovanjem svetlosti talasne dužine od 250-600 nm, na jone i radikale, mogu da iniciraju reakciju polimerizacije. Energija aktivacije raspadanja fotoinicijatora je praktično jednaka nuli, pa se fotoinicirana polimerizacija može izvoditi i pri vrlo niskim temperaturama.

Radijaciona polimerizacija-reakcija polimerizacije inicirana zracima velike energije, kao što su α -, β -, γ - ili rendgenski zraci.

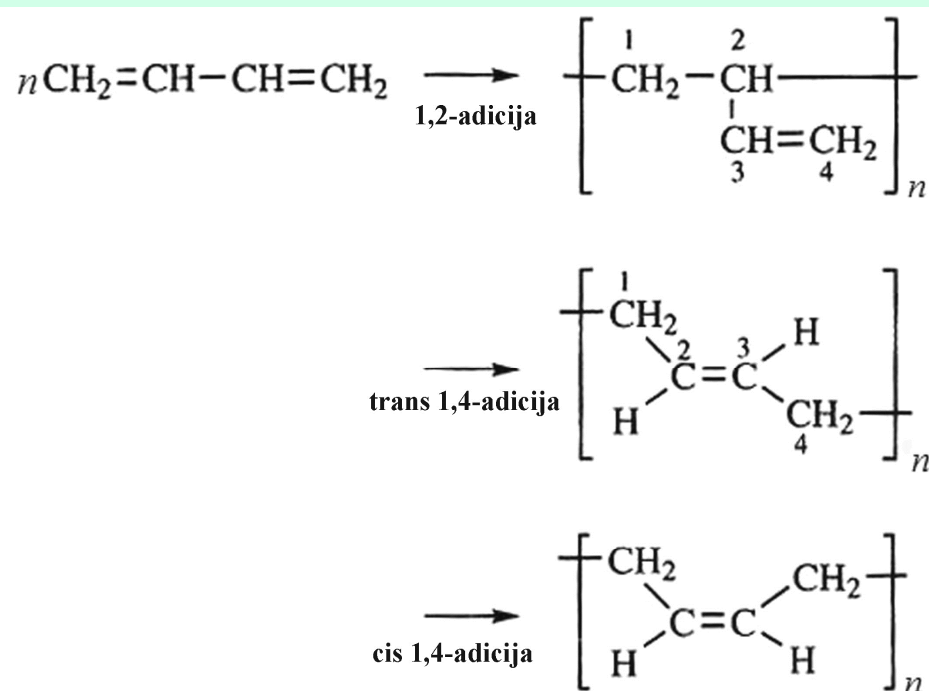
Elektrohemijska polimerizacija- slobodni radikali nastaju elektrodnim reakcijama monomera, rastvarača ili drugih supstancija dodatih elektrolitu (elektrohemijski inicijatori).

Samoinicirajuća polimerizacija (termička) – pri zagrevanju nekih monomera do temperatura preko 100 °C primećeno je da dolazi do započinjanja reakcije polimerizacije iako monomeru nije dodat inicijator.

Dobijanje različitih strukturnih i konfiguracionih izomera u fazi propagacije

Radikalskom polimerizacijom se generalno dobijaju **ataktični polimeri**, kod kojih su sindio- i izotaktične konfiguracije nasumično raspoređene duž makromolekulskog lanca.

Kada monomer sadrži više nezasićenih veza, propagacija se može odvijati na više načina. Primer je sinteza **polibutadiena** iz **1,3-butadiena**:



Polibutadieni različitih struktura i konfiguracija imaju različite osobine, npr. **1,2-polibutadien je tvrd i kristaliničan** za razliku od 1,4-polibutadiena.

Temperature kristaliničnog i staklastog prelaza za cis- i trans-1,4-polibutadien se značajno razlikuju.

Mehanizam polimerizacije 1,3-butadiena zavisi, između ostalog, od **prirode rastvarača i reakcione temperature**; više temperature favorizuju 1,2-adiciju.

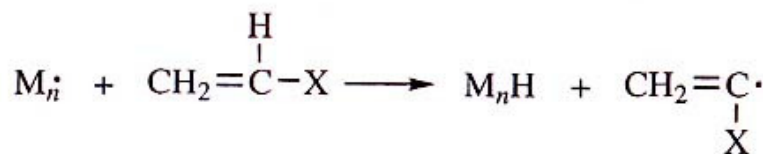
Reakcije prenosa lančane aktivnosti – reakcije transfera

Reakcije transfera: dolazi do **prenosa reaktivnosti** rastućeg slobodnog makroradikala na **inicijator, monomer, rastvarač ili polimer**:

Transfer na inicijator:



Transfer na monomer:



Reakcije prenosa lančane aktivnosti **ne utiču na ukupnu brzinu polimerizacije**, ali **imaju bitan uticaj na raspodelu molarnih masa** polimernih proizvoda.

Transfer na rastvarač:



telomerizacija

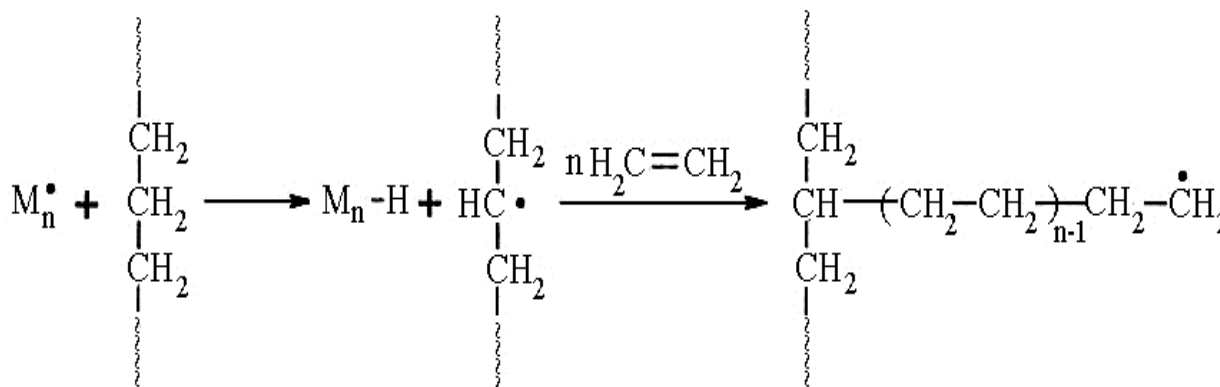
Ako se lančana aktivnost prenosi na niskomolekulsku supstancu, kao posledica odigravanja reakcije transfera **dolazi do smanjenja srednjeg stepena polimerizacije** nastalih makromolekula. Kada novonastali radikal započne rast makromolekula on biva ugrađen u novi makromolekul kao krajnja grupa.

Reakcije prenosa lančane aktivnosti – reakcije transfera

Transfer na polimer:



Kada dolazi do prenosa aktivnog centra – slobodnog radikala **na polimer**, tada takođe dolazi do **prevremenog prekida rasta jednog makroradikala**, ali na već formiranom drugom makromolekulu se generiše aktivni centar – slobodni radikal, na kome započinje rast novog makroradikala, pri čemu **nastaje razgranat makromolekul sa još većom molarnom masom**:

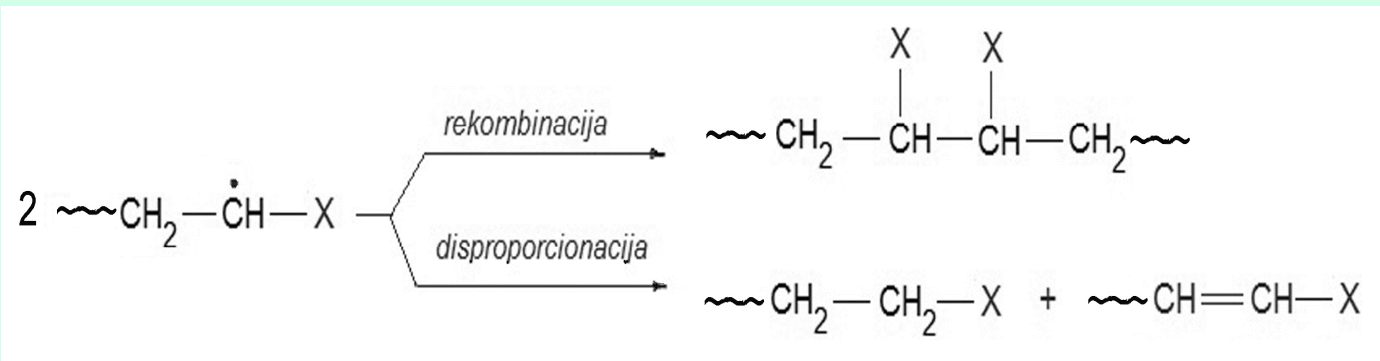


Reakcije prenosa lančane aktivnosti na komponente reakcione smeše odigravaju se **spontano i ne mogu se potpuno izbeći**.

Regulatori molarnih masa—specijalne supstance koje imaju velike vrednosti relativne konstante prenosa lančane aktivnosti i sprečavaju nastanak makromolekula ogromnih molekulskih masa (npr. merkaptani RS-H).

Reakcija terminacije

Do prekida rasta makroradikala može da dođe **rekombinacijom** ili **disproporcionisanjem**:



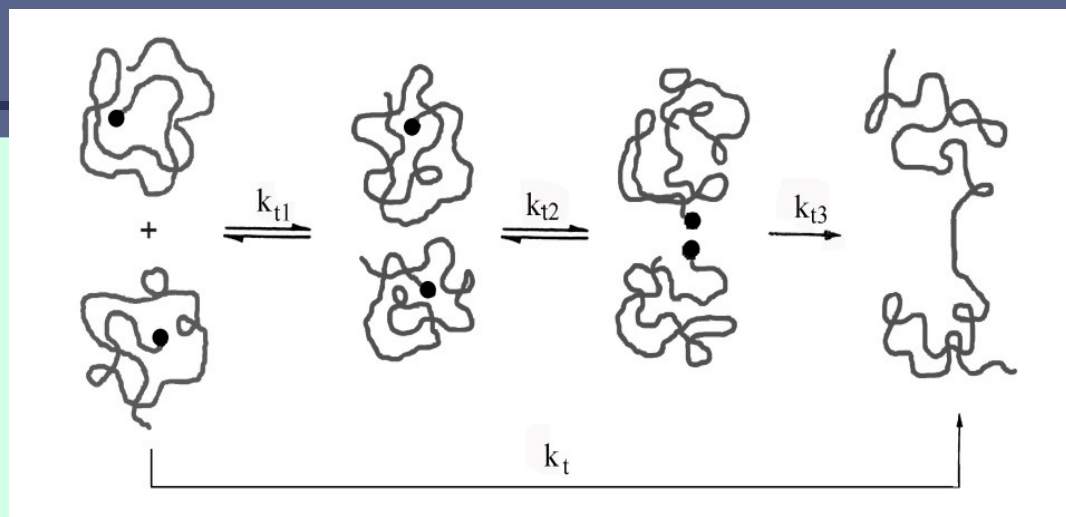
Pri reakciji **rekombinacije** sudarom dva makromolekula **nastaje jedan makromolekul**.

Pri reakciji **disproporcionacije** nastaju dva makromolekula od kojih jedan na kraju ima jednu nezasićenu vezu.

Energija aktivacije reakcije rekombinacije je manja od energije aktivacije reakcije disproporcionacije, zato što pri disproporcionaciji dolazi i do transfera vodonika sa jednog makroradikala na drugi i nastajanja jedne dvostruke veze.

Udeo reakcije disproporcionacije u reakciji terminacije raste sa porastom temperature. Tip reakcije terminacije utiče na **molarne mase** krajnjeg polimera.

Reakcija terminacije



Brzina približavanja dva makromolekulska radikala je određena brzinom **translacione difuzije**, koja se karakteriše **konstantom k_{t1}** .

Brzina difuzije segmenta makromolekula na kome se nalaze radikali (**segmentalna difuzija**) i okarakterisana je sa **k_{t2}** (orijentacija dva makromolekula takva da radikali koji se nalaze na krajevima makromolekulskih lanaca priđu jedan drugom).

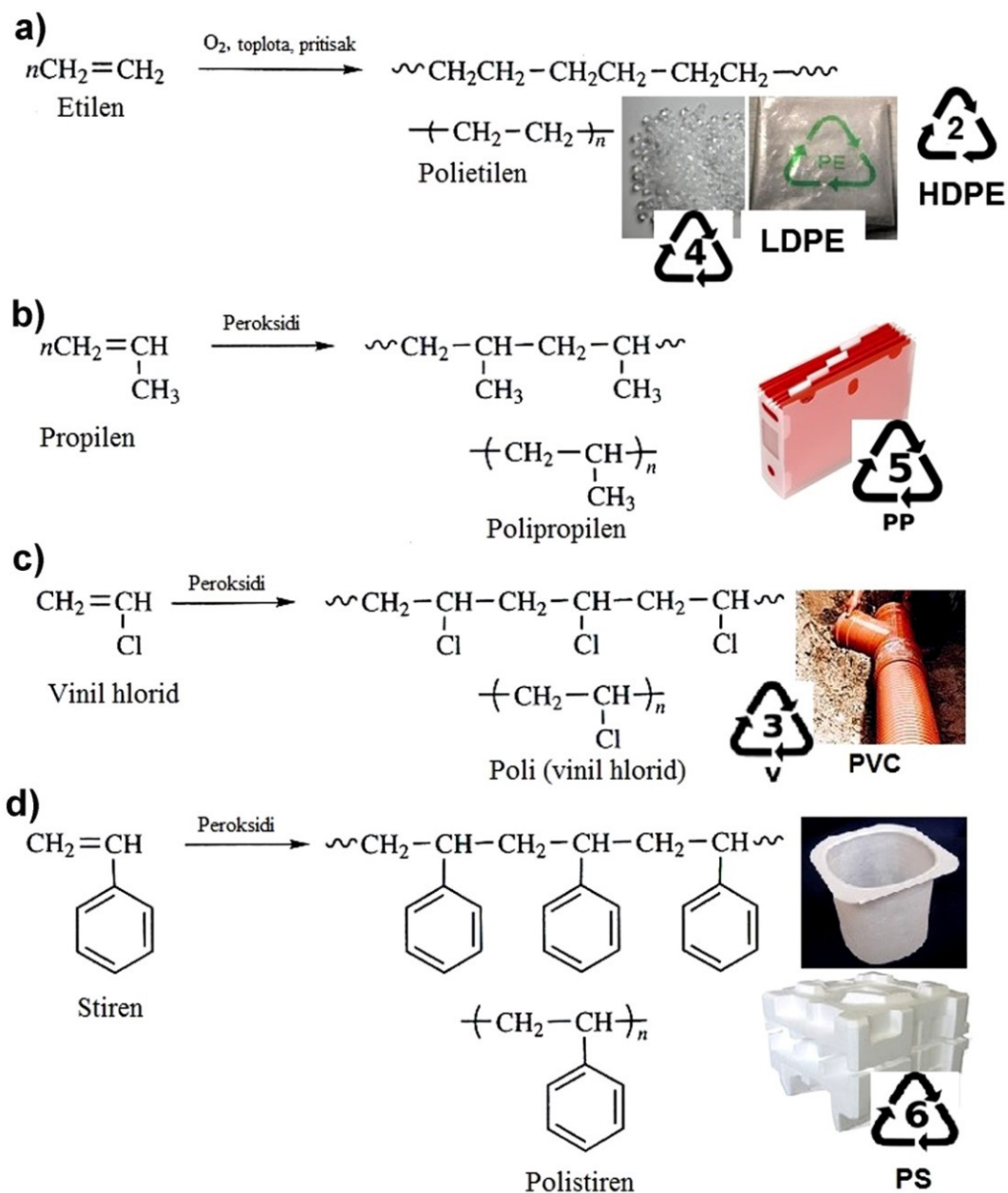
Kada se dva radikala nađu na potrebnom rastojanju dolazi do odigravanja vrlo brze **reakcije terminacije (k_{t3})**.

Inhibitori polimerizacije: pri odigravanju reakcije prenosa lančane aktivnosti na neke supstance mogu da nastanu i **vrlo aktivni radikali**, koji prevashodno **reaguju sa primarnim radikalima ili makroradikalima i tako potpuno prekidaju reakciju polimerizacije**.

Stabilizatori-za suzbijanje spontane polimerizacije monomera

Slabi inhibitori (usporivači ili retarderi)-malo aktivni radikali koji nisu u stanju da započnu reakciju polimerizacije, ali mogu da reaguju **prevashodno sa makroradikalima** i tako učestvuju u reakciji terminacije (nitropirazol); utiču na smanjenje brzine polimerizacije i molarne mase nastalog polimera.

Primeri reakcija radikalske polimerizacije



Metode radikalne polimerizacije.

Polimerizacija u homogenoj sredini

1. Polimerizacija u masi - bez rastvarača.

Reakcionu smešu pri ovom načinu izvođenja polimerizacije vinilnih monomera čine **samo tečni monomer i inicijator**, koji mora da bude **rastvoran u monomeru**.

2. Polimerizacija u rastvoru - uz upotrebu inertnog rastvarača.

Za izvođenje reakcije polimerizacije u rastvoru neophodno je izabrati **rastvarač u kome je rastvoran i monomer i sintetisani polimer**.

Polimerizacija u heterogenoj sredini

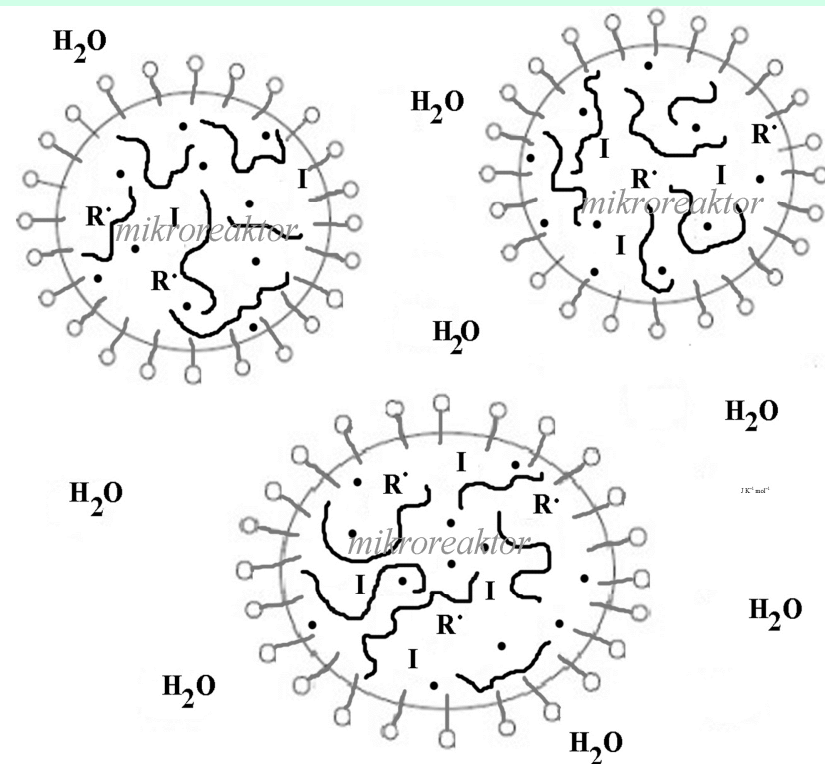
3. Taložna polimerizacija

- vrši se korišćenjem rastvarača kojim se taloži polimer.
- nastali polimer je nerastvoran ili delimično rastvoran u reakcionoj smeši i pri dostizanju određenog kritičnog stepena konverzije izdvaja se u obliku nove faze.

4. Suspenziona polimerizacija

Monomer nerastvoran u rastvaraču (vodi), zajedno sa **inicijatorom koji je rastvoran samo u monomeru**, dodaje se u reaktor u koji je prethodno uneta određena količina vode (dva do deset puta veća od zapremine monomera) i **stabilizator**. Uz zagrevanje do temperature polimerizacije mešanjem se monomer disperguje u vodi u kapi prečnika od 0,01 do 3 mm.

U svakoj kapi monomera raspadom inicijatora nastaju radikali, koji započinju reakciju polimerizacije. **Svaka kap monomera predstavlja poseban "reaktor"** u kome se odigrava reakcija polimerizacije u masi.



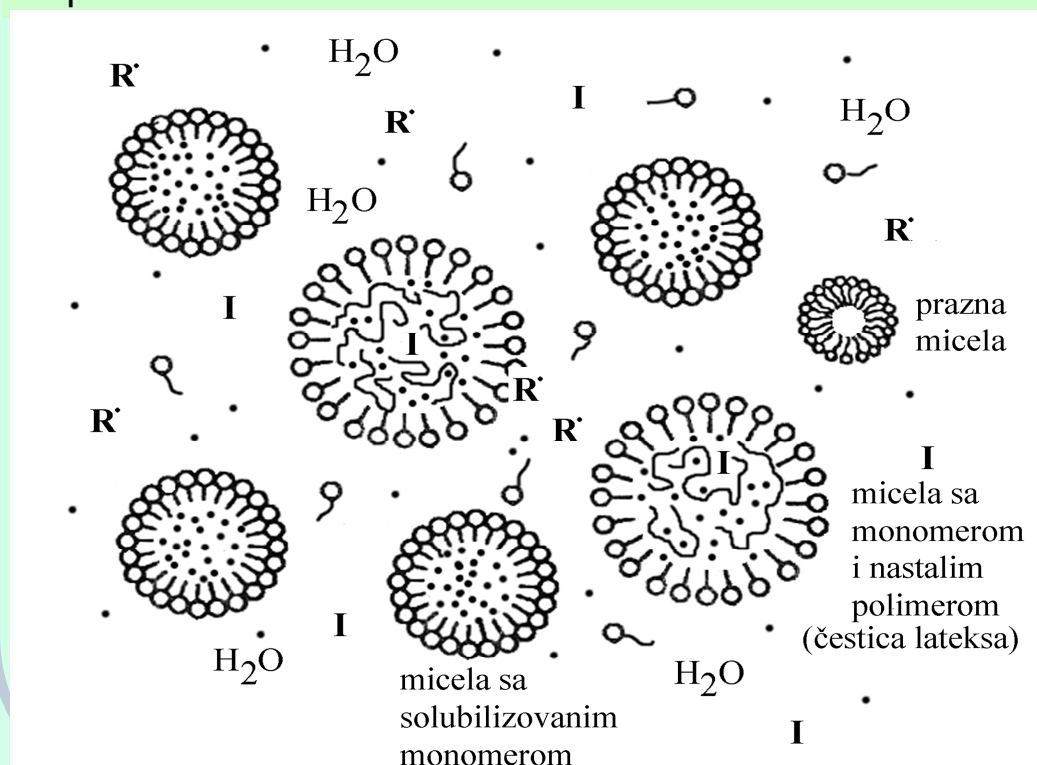
Shematski prikaz **suspenzione polimerizacije** ($\bullet$ - molekuli monomera, $R^\bullet$ - primarni radikal, I - inicijator, $-o$ - surfaktant, $\sim\sim\sim$ - polimer).

5. Emulziona polimerizacija

Emulziona polimerizacija je radikalna polimerizacija monomera emulgovanih u vodi u prisustvu **tenzida** i **vodorastvornog inicijatora**.

- **Monomer je vrlo slabo, a inicijator dobro rastvoran u kontinualnoj fazi (rastvaraču)**; **inicijator**, npr. kalijum persulfat, se dodaje u **vodenu emulziju monomera** (stirena).

Za stabilizaciju emulzije monomera u vodi koriste se niskomolekulske površinski aktivne supstance – tenzidi.



Shematski prikaz **emulzione polimerizacije** ($\bullet$ -monomer, $R^\bullet$ -primarni radikal, I - inicijator, $\sim\sim\sim$ - polimer).

6. Disperziona polimerizacija

-**monomer vrlo slabo, inicijator slabo ili dobro rastvoran u**

kontinualnoj fazi. Dodaju se makromolekulske površinski aktivne supstance.

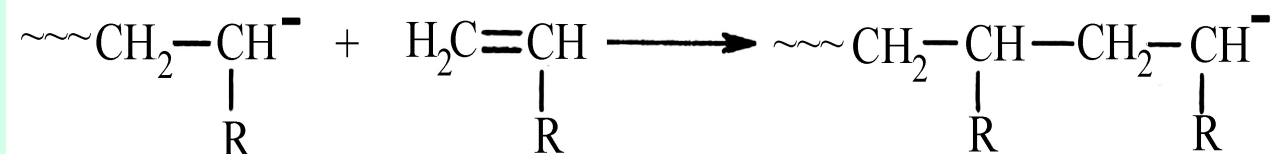
Ovim postupkom se dobijaju polimerni prahovi sa česticama reda veličine od **0,5 do 10 μm** , a takođe i stabilne disperzije vodorastvornih polimera u ulju.

2.2 Jonska polimerizacija

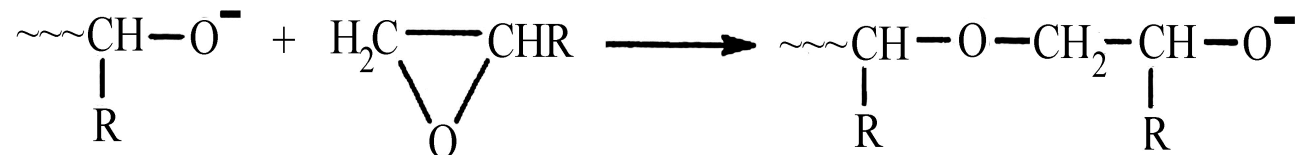
2.2.1 Anjonska polimerizacija

Anjonska polimerizacija je lančana reakcija između **karbanjona** ili **oksanjona** kao aktivnih centara i molekula monomera koji su supstituisani elektronakceptorskim grupama.

U reakciji propagacije odigrava se nukleofilni napad karbanjona na monomer pri čemu nastaje novi karbanjon-aktivni centar na kraju lanca:



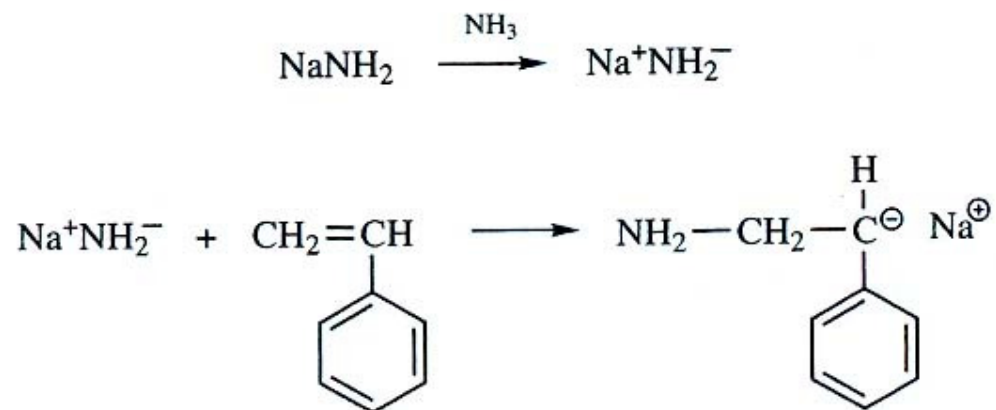
Anjonska polimerizacija cikličnih monomera (laktoni, oksirani, tiirani) se odvija na sličan način, nukleofilnim napadom oksanjona na vezu između ugljenika i heteroatoma (kiseonika):



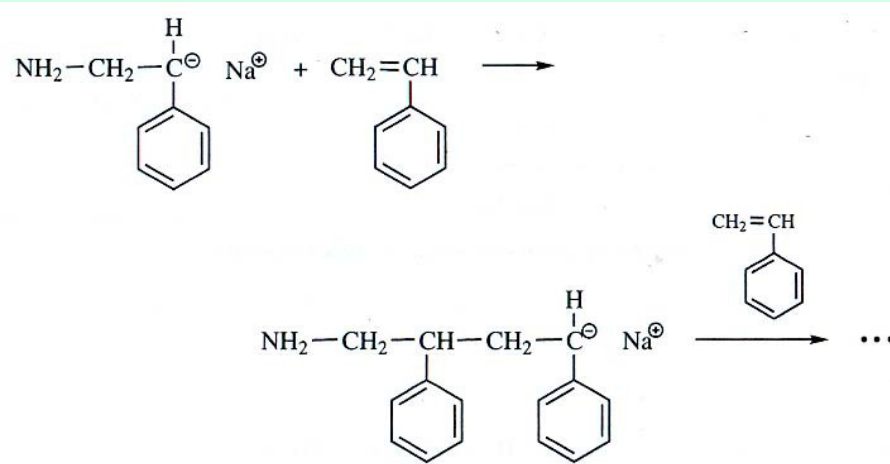
Katalizatori (inicijatori) anjonske polimerizacije su alkalni metali, amidi, alkoksidi i cijanidi alkalnih metala. Kokatalizatori su organski rastvarači, kao što je heptan.

Primer anjonske polimerizacije: sinteza polistirena

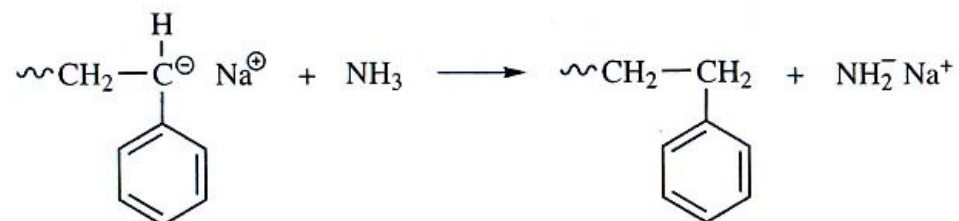
Inicijacija:



Propagacija

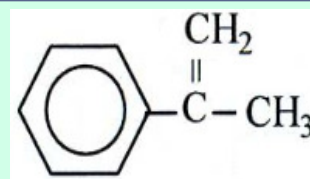


Terminacija

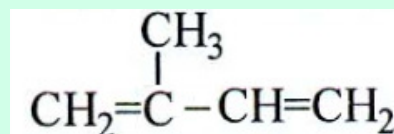
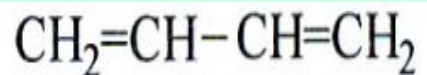


Monomeri vinilnog tipa koji polimerizuju anjonski

stiren i njegovi derivati, npr α -metilstiren

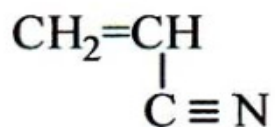


dieni (npr. butadien

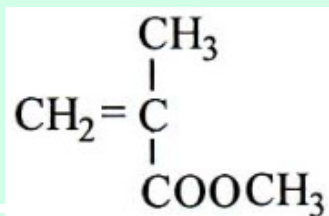


2-metil-1,3-butadien tj. izopren)

akrilonitril

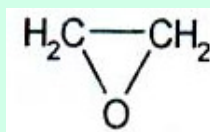


metil metakrilat

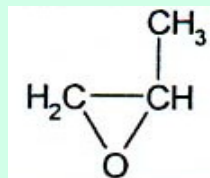


Heterociklični monomeri koji anjonski polimerizuju

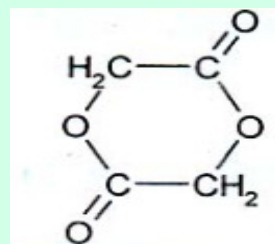
etilen oksid



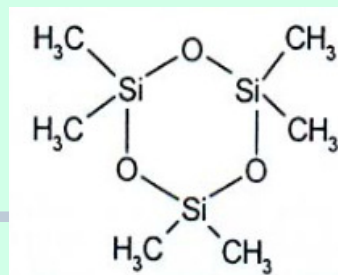
propilen oksid



glikolid

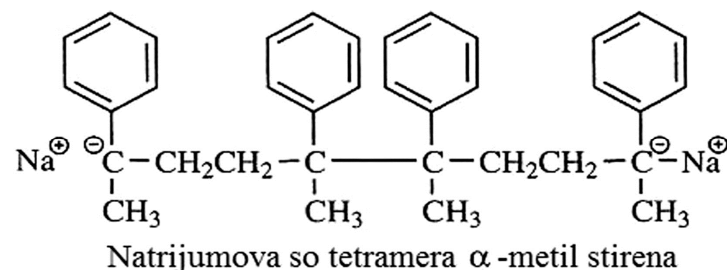


heksametilciklotrisiloksan

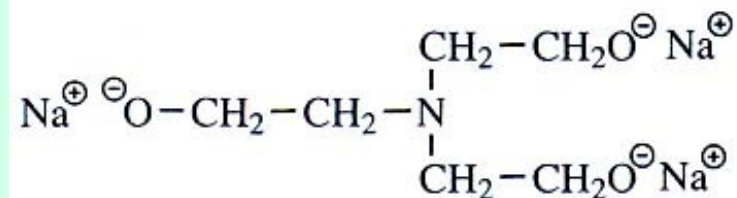


Rast lanca može da se odvija u zavisnosti od primenjenog katalizatora u dva, tri ili više smerova istovremeno:

Dvosmerni rast lanca – katalizatori dvovalentni joni:



Trosmerni rast lanca – polifunkcionalni inicijator:



Rast lanca u četiri smeru – polifunkcionalni inicijator:

