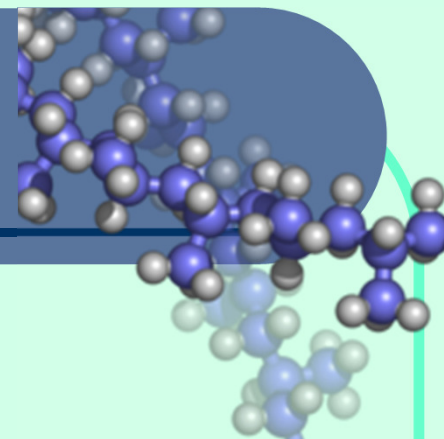




Универзитет у Београду
**ФАКУЛТЕТ ЗА
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**
www.ffh.bg.ac.rs

Fizička hemija makromolekula



Šk. 2017/2018

3. Predavanje

Oktobar 2017.

dr G. Ćirić-Marjanović, redovni profesor

2.2 Jonska polimerizacija

2.2.2 Katjonska polimerizacija

Katjonska polimerizacija je lančana reakcija između nosioca pozitivnog naelektrisanja (katjona) kao aktivnog centra i molekula monomera.

Aktivni centri mogu biti **karbokatjon**, **oksonijum jon**, ili **estri sa izrazito polarizovanim vezama**.

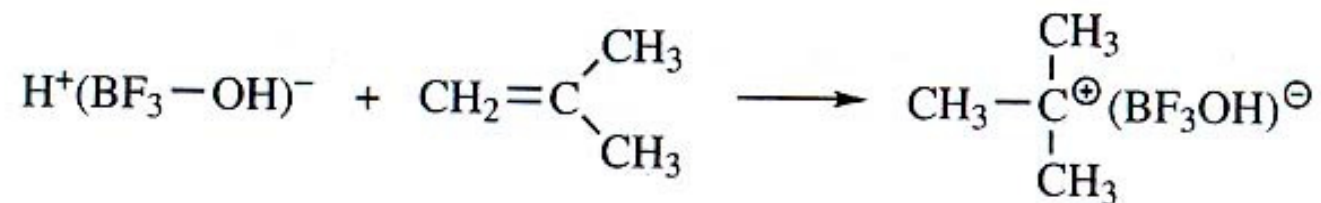
Ovi aktivni centri mogu se posmatrati kao kiseline Lewis-ovog tipa, a katjonska polimerizacija kao reakcija između **kiseline**, odnosno **aktivnog centra**, i **monomera** koji predstavlja **bazu**.

Katjonska polimerizacija odigrava se po mehanizmu lančanih reakcija kroz **inicijaciju**, **propagaciju**, **transfer** i **terminaciju**.

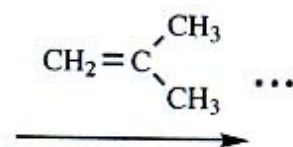
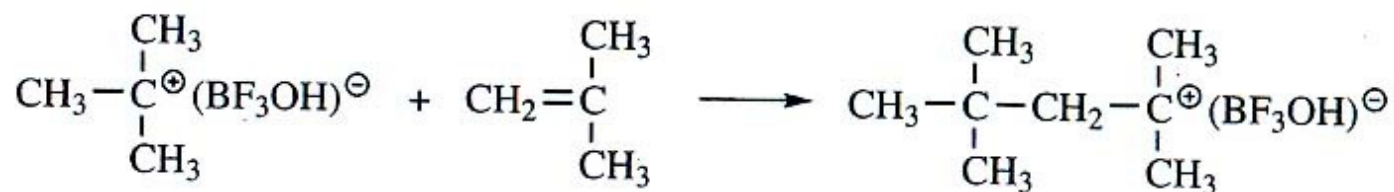
Priroda rastvarača u kojima se izvode jonske polimerizacije ima veliki uticaj na **brzinu polimerizacije** i na **veličinu nastalih polimernih lanaca**. Svaki jonski aktivni centar ima svoj prateći kontra-jon.

Primer katjonske polimerizacije - sinteza poli(izobutena):

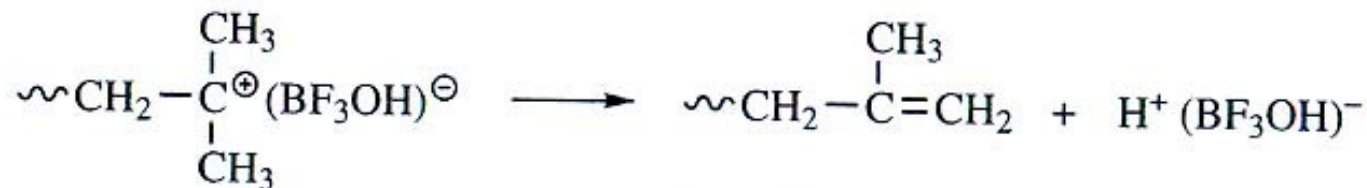
Inicijacija:



Propagacija



Terminacija



Monomeri koji polimerizuju katjonski

Monomeri koji mogu da polimerizuju katjonski:

- monomeri **sa nezasićenim C=C ili C=O grupama, supstituisani elektrondonorskim grupama** (npr. **alkoksi** ili **alkil** grupe koje povećavaju gustinu elektronskog oblaka dvostruke veze monomera i čine ih podložnijim napadima elektrofilnih aktivnih centara, odnosno katjonskoj polimerizaciji).
- **heterociklični monomeri** koji sadrže C—heteroatom vezu koja je dovoljno polarizovana tako da se pod dejstvom elektrofila može otvoriti, pri čemu nastaje dovoljno reaktivan i efikasno stabilisan katjon.

Elektrofilni inicijatori katjonske polimerizacije:

protonske kiseline (H_2SO_4 , HClO_4 , CF_3COOH),

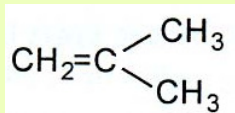
Lewis-ove kiseline ili Friedel-Crafts-ovi katalizatori (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4)

soli karbenijum jona (trifenilmetil heksahloroantimonat (V) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \text{SbCl}_6^-$)).

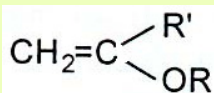
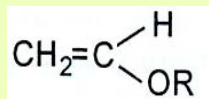
Monomeri koji polimerizuju katjonski

To su, pored stirena, α -metil stiren i njegovi derivati,

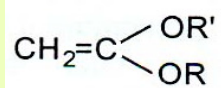
izobuten



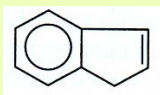
alkil-vinil etri



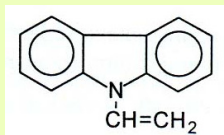
vinil-acetali



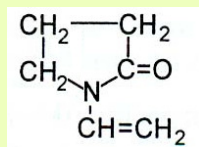
inden



N-vinil-karbazol



N-vinil-pirolidon



gde je R alkil (metil-, etil-, propil-...) grupa.

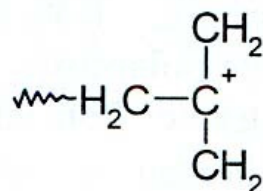
Rast polimernih lanaca u reakcijama propagacije odvija se u katjonskim polimerizacijama kroz sukcesivno vezivanje monomera na *–enijum* ili *–onijum* jone:

- *Enijum joni* su katjoni sa elektronedeficitarnim centrima:

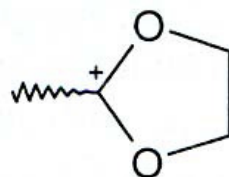
karbenijum joni (trovalentni karbokatjoni), dioksolenijum joni i silicenijum joni.

- *Onijum joni*

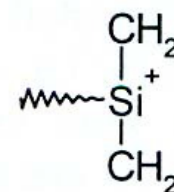
Karbonijum joni su četvero- ili peto-koordinisani nekласični karbokatjoni. Karboksonijum joni nastaju adicijom kiseonikovih jedinjenja na karbenijum jon.



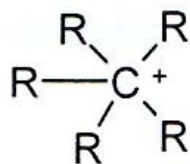
Karbenijum jon



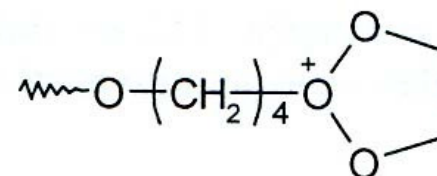
Dioksolenijum jon



Silicenijum jon



Karbonijum jon



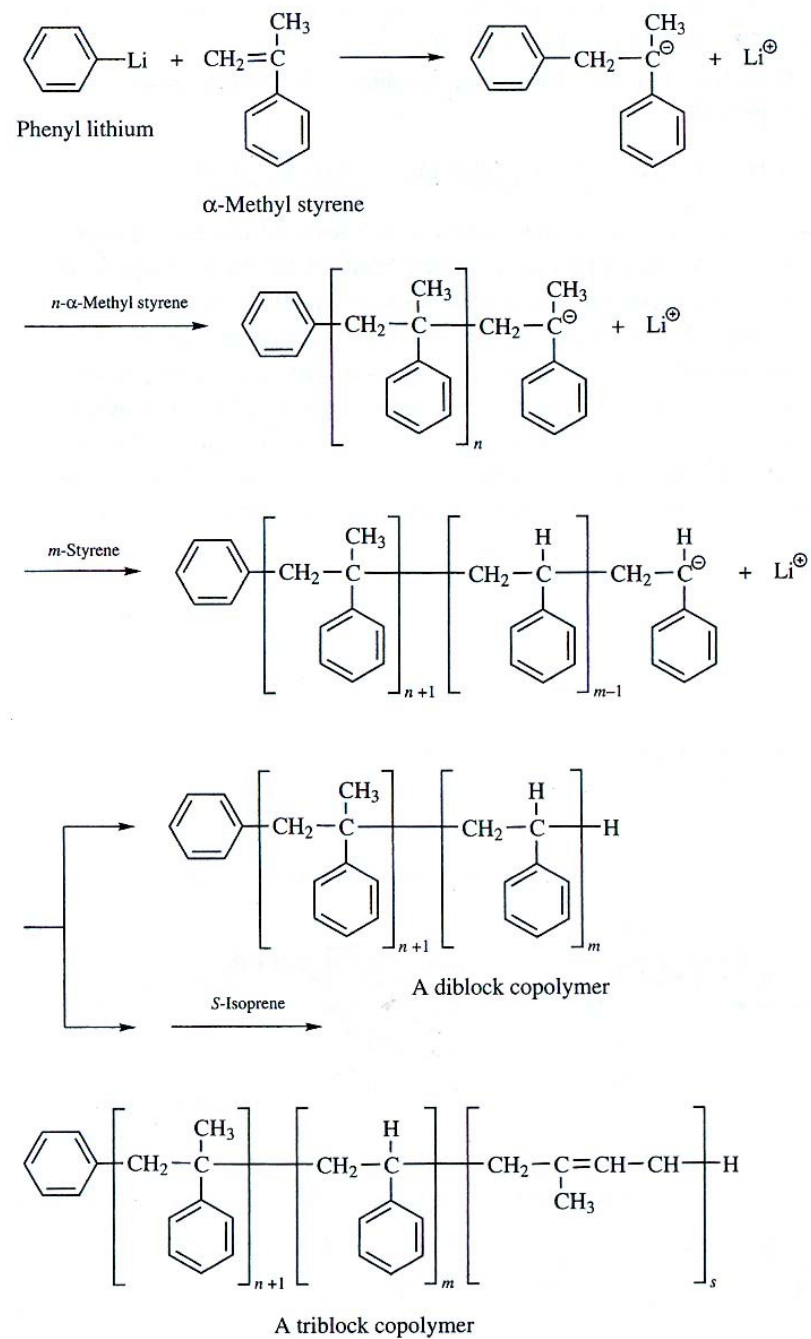
Oksonijum jon

2.2.3 »Žive« jonske polimerizacije

- »Žive« jonske polimerizacije su one kod kojih **aktivni centri (makrojon) ne podležu reakcijama transfera i terminacije.**
- **koncentracija aktivnih centara se praktično ne menja** tokom reakcije polimerizacije.
- posle potpune konverzije monomera u polimer reakcija polimerizacije može da se nastavi ukoliko se doda nova količina monomera, jer **»živi« polimer ima uvek reaktivni kraj.**
- **molarna masa polimera raste linearno sa konverzijom monomera u polimer.**
- koriste se za sintezu **funkcionalizovanih polimera** (sa dobro definisanim završnim grupama) ili **blok-kopolimera** (pri sukcesivnom dodavanju dva ili više različitih monomera).

»Žive« jonske polimerizacije:

Sinteza triblok kopolimera



2.3 Koordinaciona polimerizacija

Koordinaciona polimerizacija (stereospecifična ili stereoregularna) je reakcija sinteze makromolekula koja se odvija uz upotrebu Ziegler-Natta (ZN) katalizatora ili metallocenskog tipa katalizatora, koji mogu da iniciraju polimerizaciju kako olefina tako i nekih drugih monomera.

Danas se pod ZN-katalizatorima podrazumeva svaka kombinacija **jedinjenja prelaznih metala sporedne grupe IV do VII** (TiX_4 , TiX_3 , VX_4 , VX_3 , VOX_3 , Co i Ni kompleksi) i **metaloorganskih jedinjenja metala iz grupe I do III periodnog sistema** (LiR , ZnR_2 , AlR_3 , AlR_2X), koja može da inicira polimerizaciju kako olefina tako i nekih drugih monomera.

Koordinaciona polimerizacija

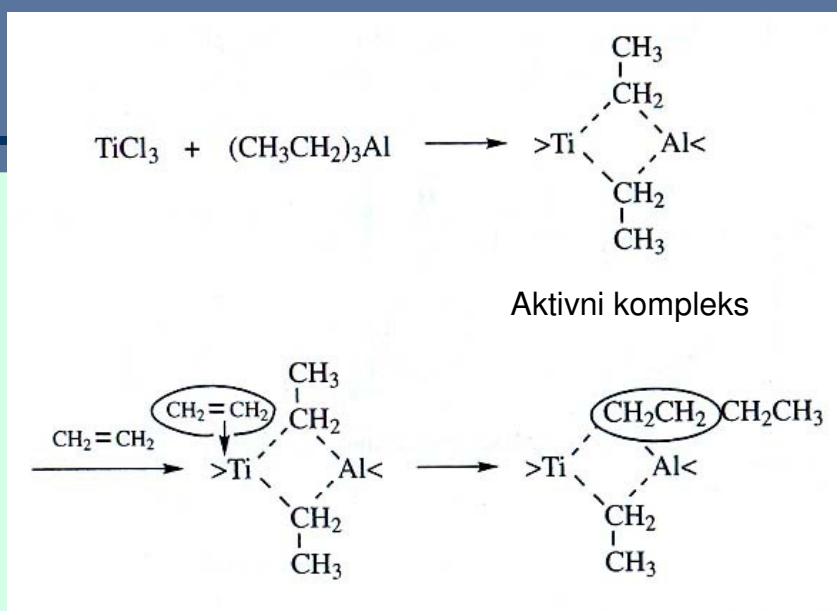
Ziegler i saradnici su 1953. godine otkrili da **kombinacija soli prelaznih metala (TiCl_4) i alkil-metalnih jedinjenja (trietilaluminijuma)** inicira polimerizaciju etena pri normalnom pritisku i temperaturi. Ziegler je konstatovao da **polieten** dobiven opisanim katalizatorima ima pretežno **linearnu molekulsku strukturu, veliku gustinu i stepen kristaliničnosti**. Ovakav polieten se, za razliku od razgranatog polietena male gustine (low density PE - LDPE) dobivenog radikalnom polimerizacijom, naziva **polietenom velike gustine (HDPE)**.

Natta sa svojim saradnicima je otkrio sposobnost **Ziegler-ovih katalizatora** da **α -olefinske monomere stereoselektivno polimerizuju**, i 1955. godine opisao je postupak sinteze i okarakterisao prvi poli(α -olefin) – **poli(propen)** u čijem makromolekulskom lancu su ugrađene sekvence monomera sa istom sternom strukturom. Natta je ovakve polimere nazvao **izotaktičkim**.

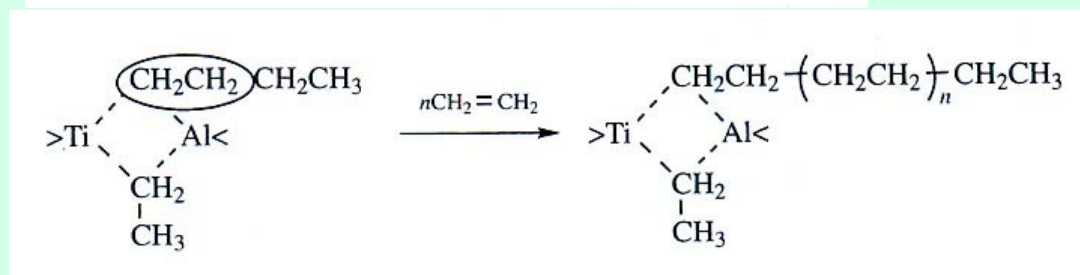
Prema rastvorljivosti u reakcionoj smeši ZN-katalizatori se dele na nerastvorne – heterogene i rastvorne – homogene katalizatore.

Nerastvorni – heterogeni Ziegler-Natta katalizatori

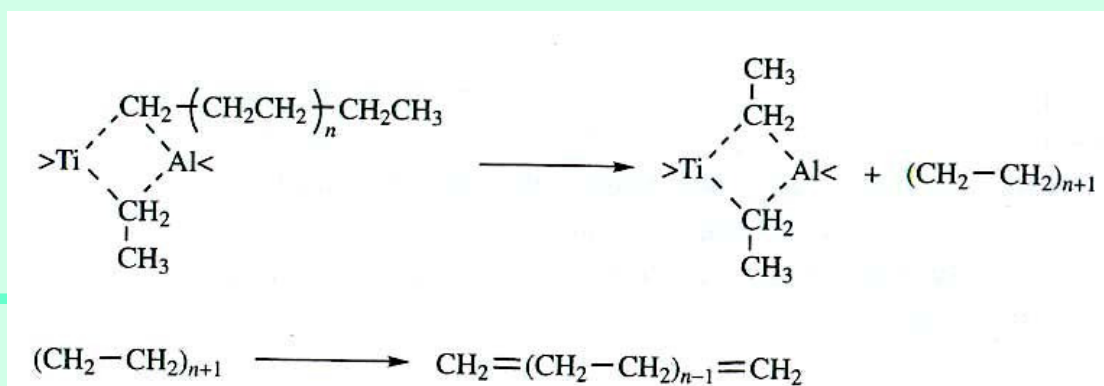
Inicijacija:



Propagacija:

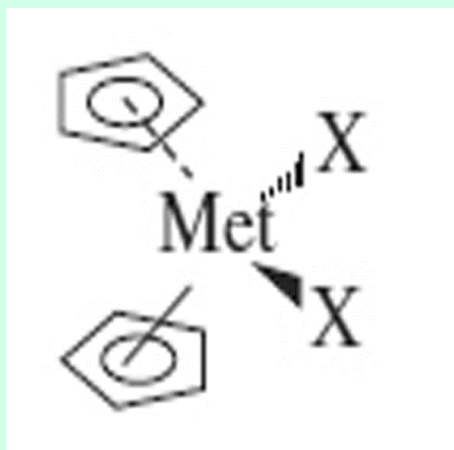


Terminacija:



Rastvorni – homogeni Ziegler-Natta katalizatori

Kompleksi različitih prelaznih **metala sa ciklopentadienom i njegovim derivatima** nazvani su opštim imenom **metaloceni**. To su **metal- π kompleksi**, koji imaju »**sendvič**« **strukturu** (katjon metala se nalazi u "sendviču" između dva aromatična prstena, X predstavlja halogen)



Metalocen

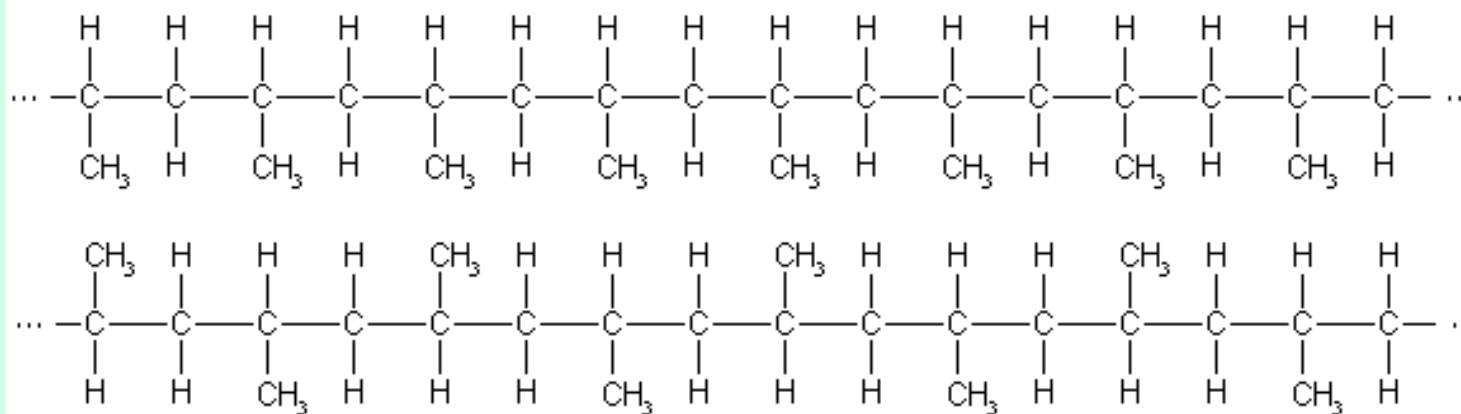
Natta i Breslow su 1957. godine pokazali da jedan metalocen sa titanom kao centralnim atomom – **titanocen**, koji je aktiviran **sa trialkil-aluminijumom, inicira polimerizaciju etena.**

Koordinaciona polimerizacija

Koordinaciona polimerizacija pokazuje dve karakteristike bitno različite od radikalne polimerizacije:

- 1) Proizvod je **linearni makromolekul**
- 2) **Stereohemijska kontrola** polimerizacije

Pogodnim izborom eksperimentalnih uslova, kao što su **temperatura, rastvarač i ZN-katalizator**, monomeri mogu da se polimerizuju **sa precizno definisanom stereochemijom**, na primer **polipropilen**:



izotaktički
polipropilen

sindiotaktični
polipropilen



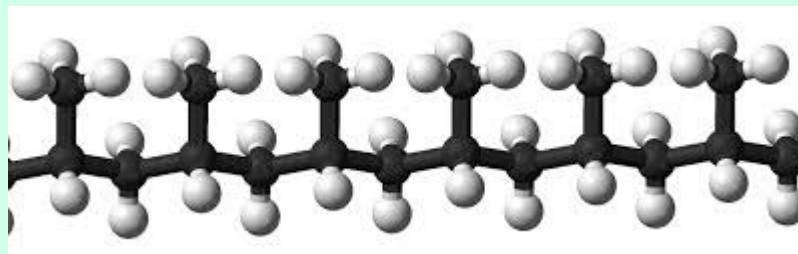
← polipropilen →



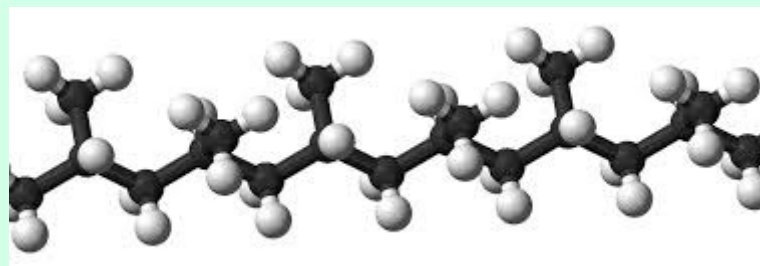
Polipropilen ili **polipropen** je **termoplastični polimer** koji se koristi za širok niz primena: pakovanje hrane, tekstila, laboratorijska oprema, polimerne novčanice

Važan koncept u razumevanju veze između strukture polipropilena i njegovih osobina je **taktičnost**. Relativna orijentacija svake CH_3 grupe u odnosu na metil grupu na susednim monomernim jedinicama ima jak uticaj na sposobnost finalnog polimera da formira kristale. Korisni polipropilen ne može se napraviti putem radikalske polimerizacije. Materijal koji se dobija iz takvog procesa ima metil grupe koje su uređene nasumično, i zove se *ataktičan*. Nedostatak uređenosti dugog ranga sprečava kristaliničnost takvog materijala, i daje amorfan materijal veoma male jačine i sa malim brojem drugih povoljnih svojstava.

Ziegler-Natta katalizator omogućava dobijanje **izotaktičkog polipropilena**, kod koga je metil grupa konzistentno sa jedne strane. Takvi molekuli teže da zauzimaju oblik **heliksa (spirale)**; ovi heliksi onda se uređuju jedan sa drugim formirajući **kristale** koji daju komercijalnom polipropilenu njegovu **jačinu**. Većina komercijalno dobivenih polipropilena napravljena je sa **titan hlorldnim katalizatorima**, koji proizvode većinom izotaktični polipropilen.



izotaktični polipropilen



sindiotaktični polipropilen

Kaminsky katalizatori nude mnogo veći nivo kontrole. Ovi katalizatori bazirani su na molekulima **metalocena** i koriste organske grupe za kontrolu povezivanja monomera, tako da se odgovarajućim izborom katalizatora može dobiti **izotaktični, sindiotaktični ili ataktični polipropilen**, ili čak njihova **kombinacija**. Pored ovakve kvalitativne kontrole, oni dopuštaju i bolju **kvantitativnu kontrolu**, sa mnogo većim udelom željene taktičnosti od prethodno navedenih Ziegler Natta tehnika. Oni takođe proizvode i **veće molarne mase** od tradicionalnih katalizatora, što može dovesti do daljih poboljšanja svojstava polimera.

Postepene reakcije polimerizacije

Kod postepenih (step-by-step) reakcija polimerizacije **ne postoje faze inicijacije, propagacije i terminacije**. Polimerizacija zavisi isključivo od **reakcija funkcionalnih grupa monomera**.

Reakcije se odvijaju kroz nasumičnu kondenzaciju ili adiciju svih molekula prisutnih u reakcionoj smeši (od monomera do polimera).

Za postepene polimerizacije karakteristično je da **molarna masa molekula polako i kontinualno raste sa konverzijom, odnosno vremenom**.

Monomer brzo nestaje na početku reakcije i prisutan je u reakcionoj smeši u iznosu manjem od 1% kada polimerni lanci dostignu dužinu od svega 10 monomernih ostataka. **Duga vremena** su neophodna da bi se dobili polimerni lanci velikih molarnih masa.

Reakcije su obično **katalizovane** i molekuli katalizatora se ne ugrađuju u polimerne lance.

U postepene polimerizacije ubrajaju se brojne hemijske reakcije kao što su **esterifikacije, amidacije, adicije na izocijanatnu grupu, aromatske supstitucije, reakcije na epoksidnom prstenu**.

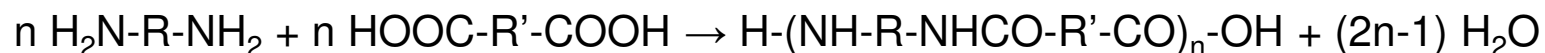
Prema vrsti monomera, reakcije postepenih polimerizacija mogu se klasifikovati u dve grupe:

a) Reakcije u kojima učestvuju dvo- ili više-funkcionalni monomeri od kojih **svaki sadrži funkcionalne grupe iste vrste**, monomeri tipa **(A-A)** i **(B-B)**.

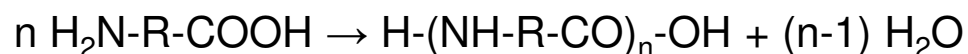
b) U drugoj grupi reakcija učestvuju monomeri koji sadrže **bar dve različite funkcionalne grupe (A-B)** (hidroksikiseline i aminokiseline).

Poliamidi mogu da se sintetišu na oba načina:

1. polazeći od diamina i dikarbonskih kiselina

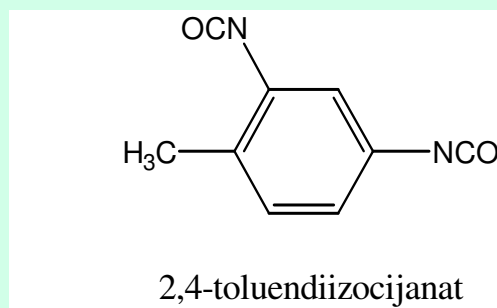


2. u reakcijama aminokiselina



Karakteristike postepenih polimerizacija

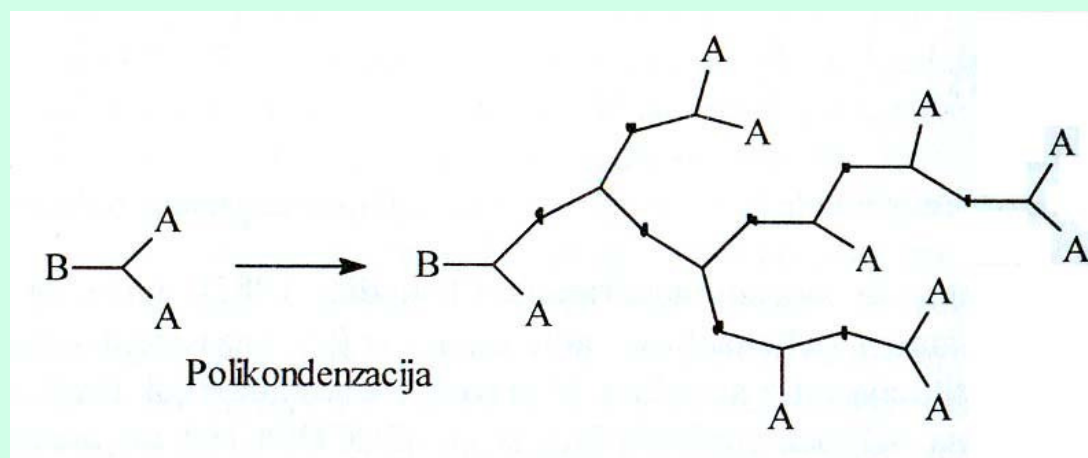
- Brzina reagovanja funkcionalnih grupa ne zavisi od veličine makromolekulskog lanca na kome se one nalaze (opadanje reaktivnosti funkcionalnih grupa sa porastom molarne mase opaža se samo za dimere i trimere u odnosu na monomere)
- Reaktivnost funkcionalnih grupa zavisi od učestalosti sudara (broja sudara između funkcionalnih grupa u jedinici vremena)
- Reaktivnost funkcionalnih grupa zavisi od strukture monomera



Primer: u 2,4-toluendiizocijanatu izocijanatna grupa u para- položaju je reaktivnija od izocijanatne grupe u orto- položaju).

Kada se reakcije postupene polimerizacije odigravaju u prisustvu **višefunkcionalnih monomera** (**broj funk. grupa $f \geq 3$**) nastaju **razgranati** ili **umreženi** polimerni proizvodi.

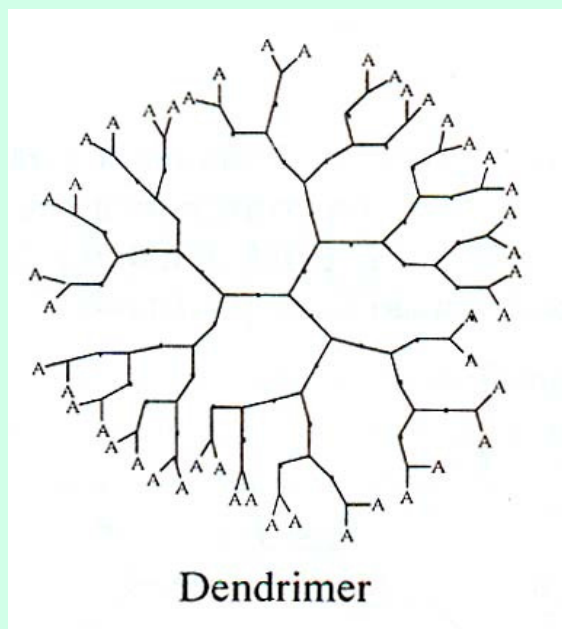
Monomeri tipa **BA_f** ($f \geq 2$) sami ili u prisustvu monomera tipa AB formiraju nepravilnu **hiperrazgranatu strukturu**. Polimerizacija trifunkcionalnog monomera **BA_2** može shematski da se predstavi:



Hiperrazgranati polimeri se razlikuju od linearnih polimera po **manjoj viskoznosti** zbog nemogućnosti preplitanja, a zbog nemogućnosti kristalisanja su **amorfni**.

Dendrimeri su **trodimenzionalni globularni polimeri nanometarskih dimenzija** koji nastaju u uzastopnim reakcijama kondenzacije ili adicije. U postupku divergentne sinteze za formiranje svake nove generacije dodaju se monomeri u velikom višku, a zatim se neizreagovani monomeri odstrane. Ovakav način sinteze omogućava dobijanje vrlo pravilne strukture odnosno grana iste dužine i istog rastojanja između mesta grananja.

Dendrimeri se lako rastvaraju u organskim rastvaračima, poseduju veliku koncentraciju završnih grupa i malu viskoznost rastopa.



Na osnovu **strukture** dobijenih polimernih proizvoda postupene reakcije polimerizacije možemo podeliti na sinteze **poliestara, poliamida, poliimida, polikarbonata, epoksidnih smola, fenol-formaldehidnih smola, amino-smola, aromatskih polietara i poliuretana.**

Na osnovu **mehanizma** postupene reakcije polimerizacije se dele na **kondenzacione i adicione polimerizacije.**

Reakcije polikondenzacije i poliadicije se odvijaju po sličnom mehanizmu pa samim tim važe **iste zavisnosti molarne mase polimera od stepena reagovanja funkcionalnih grupa.**

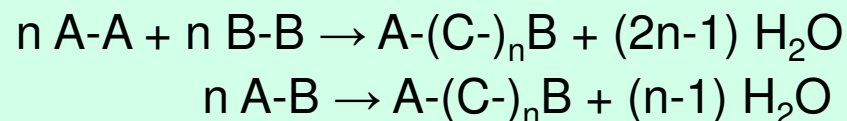
Takođe, **kinetike odigravanja reakcija polikondenzacija i poliadicija su obično slične.**

Međutim, činjenica da se u reakcijama polikondenzacije izdvajaju mali molekuli čini ih vrlo različitim od poliadicija jer **izdvajanje malih molekula zahteva specijalne postupke. Zaostatak malih molekula u polimernom materijalu može da pogorša njegova mehanička svojstva.**

Kondenzaciona polimerizacija

Polikondenzacije su postepene polimerizacije koje se odvijaju kroz međumolekulsku kondenzaciju **dve različite funkcionalne grupe**, na primer **hidroksilne i karboksilne** ili **amino i karboksilne**, pri čemu nastaju **nove grupe (estarska ili amidna)** uz uklanjanje sporednih proizvoda – malih molekula kao što su voda ili alkohol.

Polikondenzacije se mogu prikazati na uopšten način:



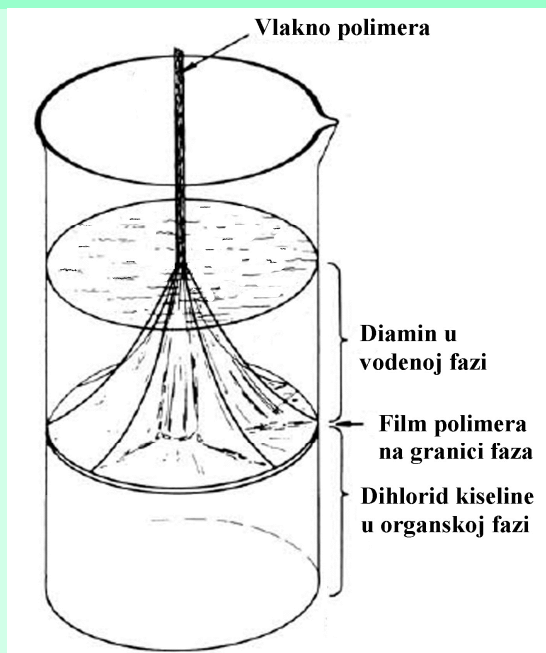
gde **A i B predstavljaju dve različite funkcionalne grupe**, čiji je **produkt novonastala grupa C**. Karakteristike obeju vrsta reakcija su vrlo slične, i za sintezu polimera velikih molarnih masa neophodni su vrlo visoki stepeni reagovanja funkcionalnih grupa (> 98-99 %).

Polikondenzacije mogu da budu **ravnotežne-reverzibilne** i **neravnotežne-ireverzibilne**.

Većina polikondenzacija se izvodi na temperaturama od 150 – 200 °C, i na višim, da bi se **postigle zadovoljavajuće brzine reakcija**. Korišćenje visokih temperatura može da predstavlja problem zbog isparljivosti reaktanata i opasnosti od oksidativne degradacije polimera. Zato se polimerizacije izvode u **inertnoj atmosferi azota ili CO₂**.

Vrlo često se polikondenzacije izvode u **rastopu**, a takođe mogu da se izvode i u **rastvoru**. Odvođenje toplote tokom reakcije nije problem jer su **stupnjevite polikondenzacije slabo egzotermne**.

Niskotemperaturne reakcije polikondenzacije (reakcije između dihlorida kiselina i dialkohola, odnosno diamina) mogu da se izvode koristeći postupak **međufazne polikondenzacije u opsegu temperatura od 0 – 50 °C**.



Uklanjanje filma polimera-najlona u obliku vlakna sa granice faza kod međufazne polikondenzacije

Medjufazna polikondenzacija

Reaktanti difunduju ka granici faza gde se odvija reakcija polimerizacije. Skoro trenutno nastaje film polimera na granici faza, koji može da se uklanja izvlačenjem u obliku vlakna ukoliko poseduje dovoljnu mehaničku jačinu. Za razliku od ravnotežnih polikondenzacija, međufazna polikondenzacija ne zahteva da funkcionalne grupe budu prisutne u stehiometrijskom odnosu. Brzina reakcije polimerizacije može se povećati ukoliko se reakciona smesa meša, čime se povećava ukupna dodirna površina. Primer je sinteza najlona.

Primeri ravnotežnih i neravnotežnih reakcija kondenzacione polimerizacije

Ravnotežne polikondenzacije

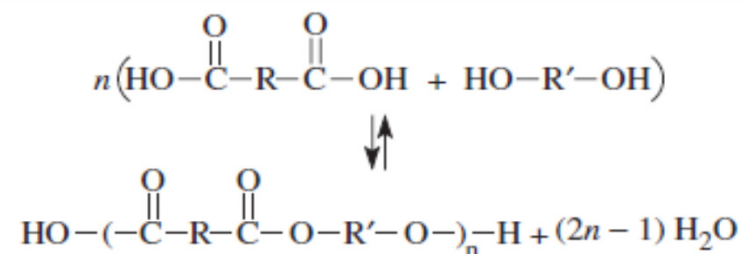
	Funkcionalne grupe monomera		Grupa koja nastaje	Sporedni proizvod
Tip reakcije	A	B	C	
Amidacija	$-\text{NH}_2$	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$	H_2O
Esterifikacija	$-\text{OH}$	$-\text{COOH}$	$-\text{C}(\text{O})\text{O}-$	H_2O
Estarska izmena	$-\text{OH}$	$-\text{C}(\text{O})\text{OR}$	$-\text{C}(\text{O})\text{O}-$	HOR

Neravnotežne polikondenzacije

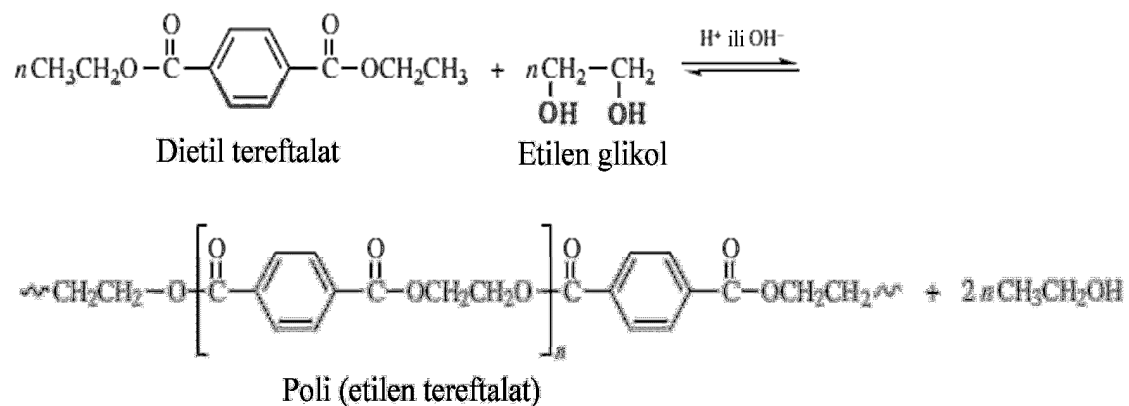
Amin i hlorid kiseline	$-\text{NH}_2$	$-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$	HCl
$-\text{OH}$ i hlorid kiseline	$-\text{OH}$	$-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	$-\text{C}(\text{O})\text{O}-$	HCl
Silanol-Silanol	$-\text{Si}-\text{OH}$	$-\text{Si}-\text{OH}$	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$	H_2O

Sinteze poliestara

Za sintezu poliestara mogu se koristiti reakcije **direktne poliesterifikacije dikarbonskih kiselina i diola** ili samo **hidroksikiselina**. Takođe, reakcija **estarske izmene** (obično dimetilestra) tj. transesterifikacije često se koriste za sintezu poliestara, jer su brže od reakcija direktne esterifikacije.



Direktna poliesterifikacija (dikarbonska kiselina + diol)

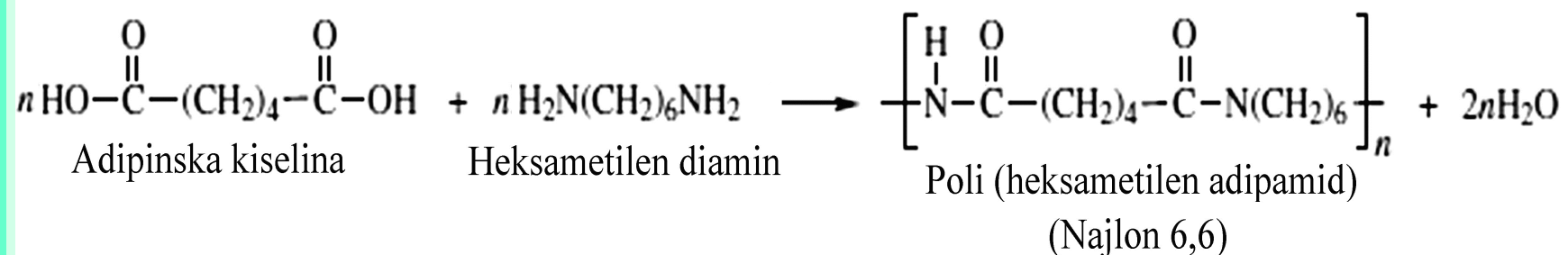


Sinteza **poli(etilentereftalata) (PET)**: **dimetil tereftalat + etilen glikol**

Sinteze poliamida

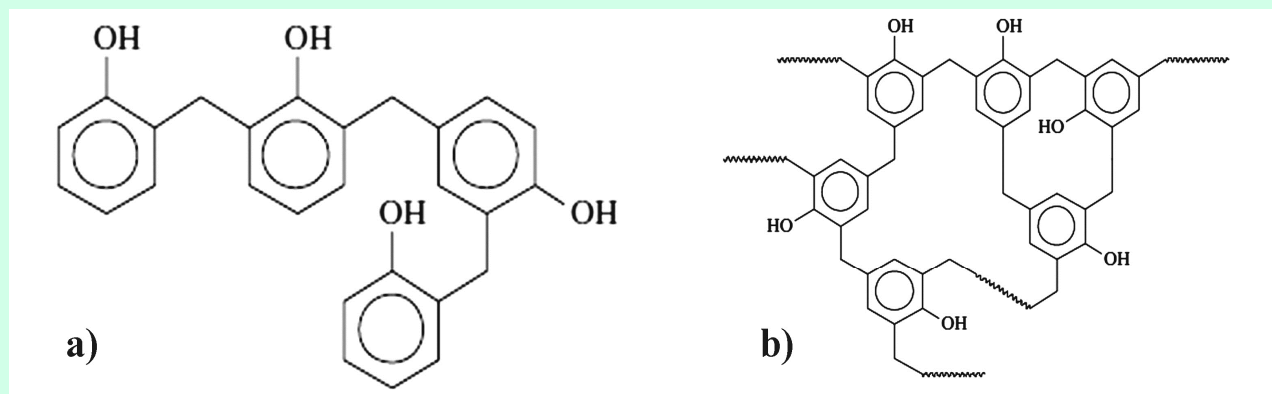
Poliamidi se najčešće sintetišu direktnom amidacijom polazeći od dikarbonskih kiselina i diamina ili reakcijom otvaranja cikličnih monomera.

Primer: najlon 6,6 se dobija polazeći od heksametilendiamina i adipinske kiseline:



Sinteze fenol-formaldehidnih polimera

Fenol-formaldehidni polimeri (smole) se ubrajaju u termoočvršćavajuće polimerne materijale, a nastaju polikondenzacijom **fenola i formaldehida** (CH_2O) u dva koraka. Prvi korak odgovara formiranju oligomera (smole) koji se koriste kao prepolimeri i čija molekulska struktura zavisi od pH reakcione sredine. Drugi korak je umrežavanje prepolimera. Razlikuju se dva osnovna tipa prekursora, *novolačni i rezolni*.



a) Moguća struktura oligomera prisutnog u novolak smoli, b) umrežena struktura fenol-formaldehidnog polimera.