

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIONSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Inicijator – jak nukleofil: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, ArilMgBr , NaNH_2 , LiNR_2 , RNH_2

Napada dvostruku vezu monomera ili koincijatora

i nastaje anion stabiliziran elektron-odvlačećim supstituentima

Iznimno brza reakcija inicijacije!

Istodobno nastaju svi rastući lanci!

Kinetički izrazi za

IDEALNI KOTLASTI REAKTOR

$$\frac{dM}{dt} = -kM \sum_{r=1}^{\infty} P_r \quad \text{Nestajanje monomera}$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -kP_1M \quad \text{Bilanca za polimer}$$

$$\frac{dP_r}{dt} = kP_{r-1}M - kP_rM \quad \text{Bilanca za polimer}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Nema terminacije – živi polimerni lanci

Mogućnost sinteze bločnih kopolimera

Mogućnost sinteze monodisperznih polimera

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{r=1}^{\infty} P_r \right) = 0 \quad \text{Broj rastućih lanaca je stalan}$$

$$\sum_{r=1}^{\infty} P_r = \mu_0 = I_0 \quad \text{Ukupan broj polimernih molekula (nulti moment) jednak broju inicijatorskih čestica}$$

$$M = M_0 \exp \left[- I_0 \int_0^t k(t) dt \right] \quad \text{Koncentracija monomera}$$

$$M = M_0 \exp(-I_0 kt) \quad \text{Koncentracija monomera uz } T = \text{konst.}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIONSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\tau = \int_0^t kM dt \quad d\tau = k(t)M(t)dt \quad \text{Transformacija vremenske varijable}$$

$$\frac{dP_r}{d\tau} = P_{r-1} - P_r \quad \text{Omogućuje slijedno rješavanje sustava d.j.}$$

$$P_r = I_0 \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad \text{Rješenje – koncentracija}$$

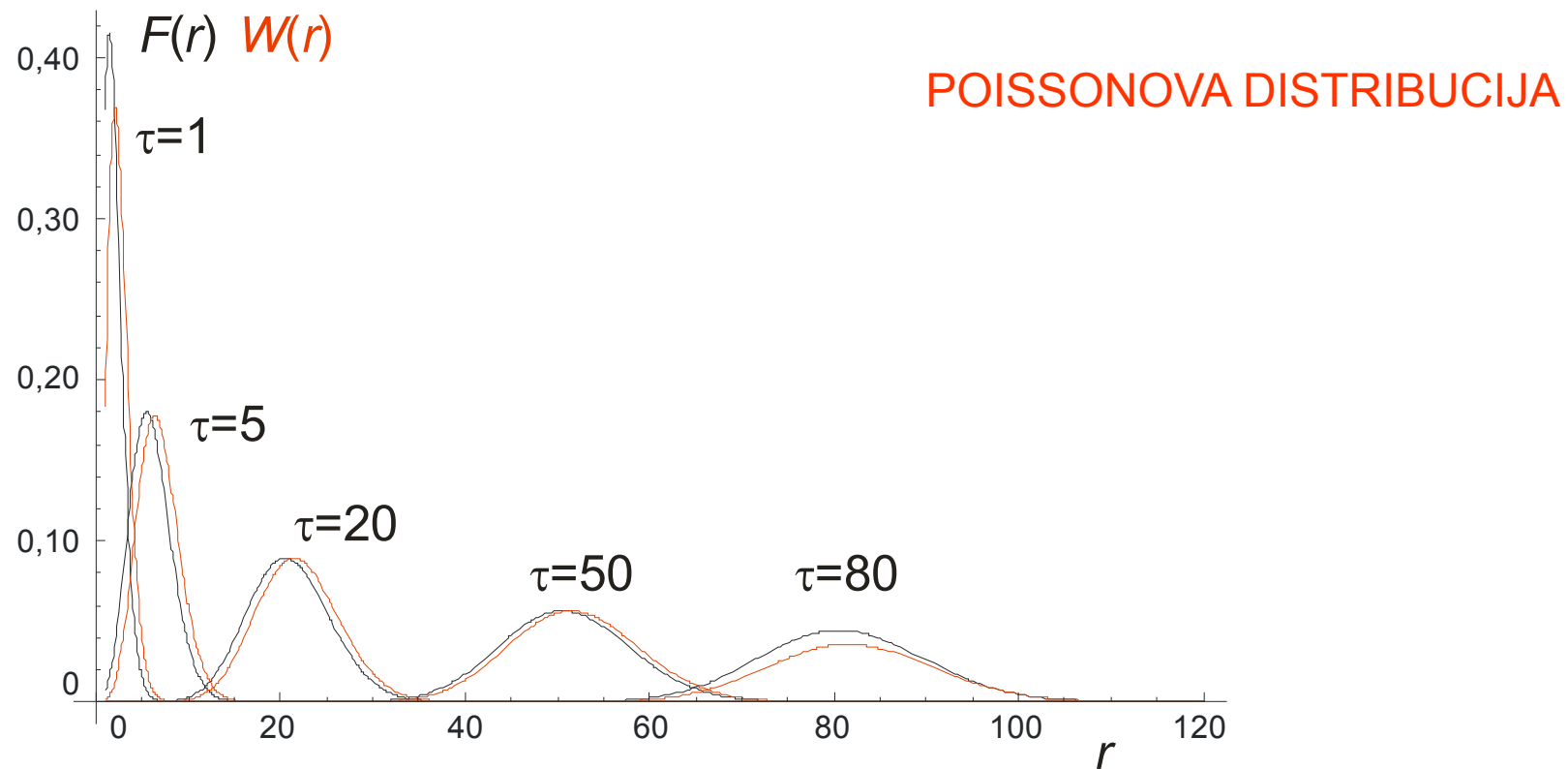
$$F(r) = \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad \text{Brojčana raspodjela}$$

$$W(r) = \frac{rF(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rF(r)} = \frac{r}{1+\tau} \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad \text{Masena raspodjela}$$

POISSONOVA DISTRIBUCIJA

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIONSKA POLIMERIZACIJA
Kinetičko razmatranje



Vrlo uska raspodjela
Statistički sve uža kako raste vrijeme

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIJSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\bar{r}_n = 1 + \tau \quad \text{Brojčani prosjek}$$

$$\bar{r}_w = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau} \quad \text{Maseni prosjek}$$

$$D = 1 + \frac{\tau}{(1 + \tau)^2} \quad \text{Disperznost teži jedinici}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

IDEALNA ANIONSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Što je transformirano vrijeme,
Ključni parametar raspodjele?

$$M = M_0 \exp(-I_0 kt) \quad \text{Koncentracija monomera}$$

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - \exp(-I_0 kt) \quad \text{Konverzija}$$

$$d\tau = k(t)M(t)dt \quad \tau = \int_0^t kMdt \quad \text{Definicija transformiranoga vremena}$$

$$\tau = \int_0^t kM_0 \exp(-I_0 kt)dt \quad \text{Uvrštavanje}$$

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} [1 - \exp(-I_0 kt)] \quad \text{Integriranje}$$

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} p \quad \text{Zamjena} \quad \xrightarrow{p = \frac{M_0 - M}{M_0}} \quad \tau = \frac{M_0 - M}{I_0} \quad \text{Broj vezanih monomernih jedinica po jedinici inicijatora}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

NEIDEALNE IONSKE POLIMERIZACIJE

Neidealne anionske polimerizacije

Reaktivnost ionskih parova – udaljeni su reaktivniji od bliskih

Različiti tipovi ionskih parova u istoj “kanti”?

Tip otapala određuje vrstu ionskoga para

Agregiranje krajeva lanaca u nepolarnim otapalima?

Terminacija s nečistoćama – voda!

Reverzibilnost – depolimerizacija pri višim temperaturama!

Tipična temperatura -50°C

Kationske polimerizacije

Inicijator – Lewisove kiseline (BF_3)

Koinicijator – voda

Česte sporedne reakcije – prijenos lanca ili terminacija s nečistoćama

Depolimerizacija kod viših temperatura

Polimerizacije otvaranjem prstena, ionskim mehanizmom

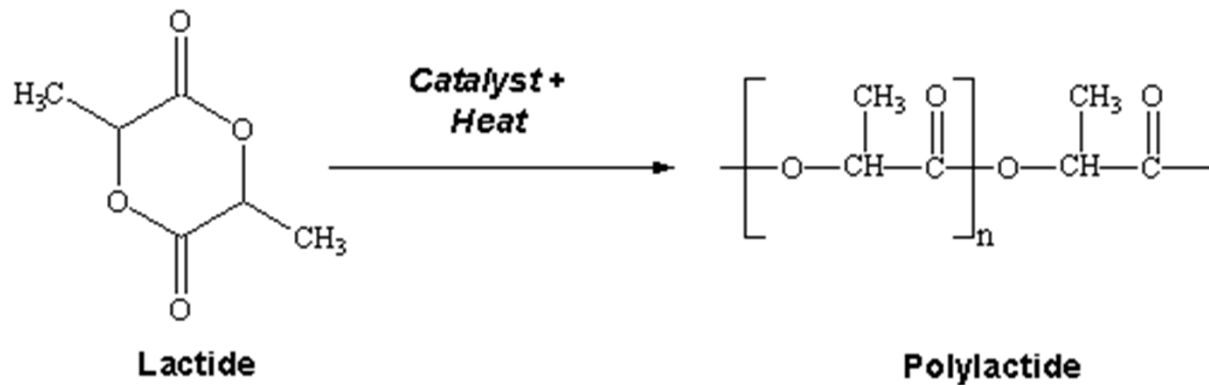
PLA?

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

NEIDEALNE IONSKE POLIMERIZACIJE

Polimerizacije otvaranjem prstena, ionskim mehanizmom PLA?

1. Fermentacija škroba do mliječne kiseline
2. Dimerizacija do laktida uz uklanjanje vode
3. Polimerizacija anionskim mehanizmom (SnOct_2)



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

NEIDEALNE IONSKE POLIMERIZACIJE

$$\frac{dI}{dt} = -k_i IM \quad \text{Inicijacija – nije trenutačna, već spora}$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_i IM - kM \sum_{r=1}^{\infty} P_r \quad \text{Nestanak monomera}$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_i IM$$

$$\frac{dP_{r>1}}{dt} = kMP_{r-1} - kMP_r \quad \text{Propagacija}$$

$$P_r = \alpha I_0 \exp(-\tau)(1-\alpha)^{-r} \left\{ \exp(1-\alpha)\tau - \sum_{s=0}^{r-1} \frac{[(1-\alpha)\tau]^s}{s!} \right\} \quad \text{Goldova raspodjela šira od Poissonove}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

IDEALNI KOTLASTI REAKTOR

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad \text{Koncentracija inicijatora}$$

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_d I - k_p M \sum_{r=1}^{\infty} R_r \quad \text{Koncentracija monomera}$$

(prvi član izveden iz dvostupanjske inicijacije)

$$\frac{dR_1}{dt} = 2fk_d I - k_p M R_1 - k_t R_1 \sum_{s=1}^{\infty} R_s \quad \text{Koncentracija "primarnoga" radikala}$$

$$\frac{dR_{r>1}}{dt} = k_p M R_{r-1} - k_p M R_r - k_t R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s \quad \text{Koncentracija radikala}$$

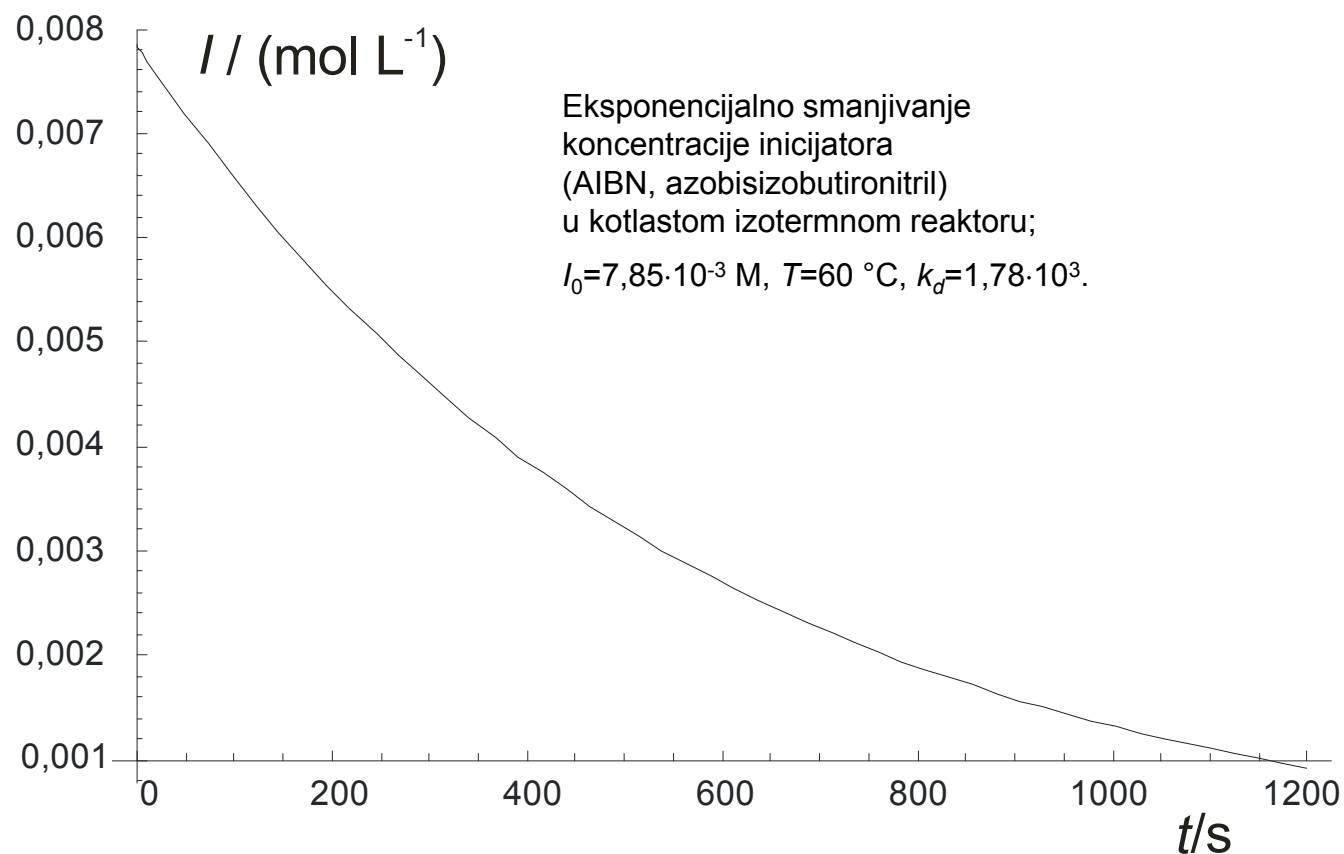
Zašto dvojka?

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad \text{Koncentracija inicijatora} \quad \text{Vrijeme poluživota ovisno o temperaturi}$$



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dR_{r>1}}{dt} = k_p MR_{r-1} - k_p MR_r - k_t R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s \quad \text{Konzentracija radikala}$$

$$2fk_d I = k_t R^2$$

Pretpostavka o stacionarnom stanju

Inicijacija

Terminacija

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

$$R = \sqrt{\frac{2f(t)k_d(t)I(t)}{k_t(t)}}$$

Radikal živi tako kratko da ne osjeća promjene u okolini

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I_0 \exp(-k_d t)}{k_t}}$$

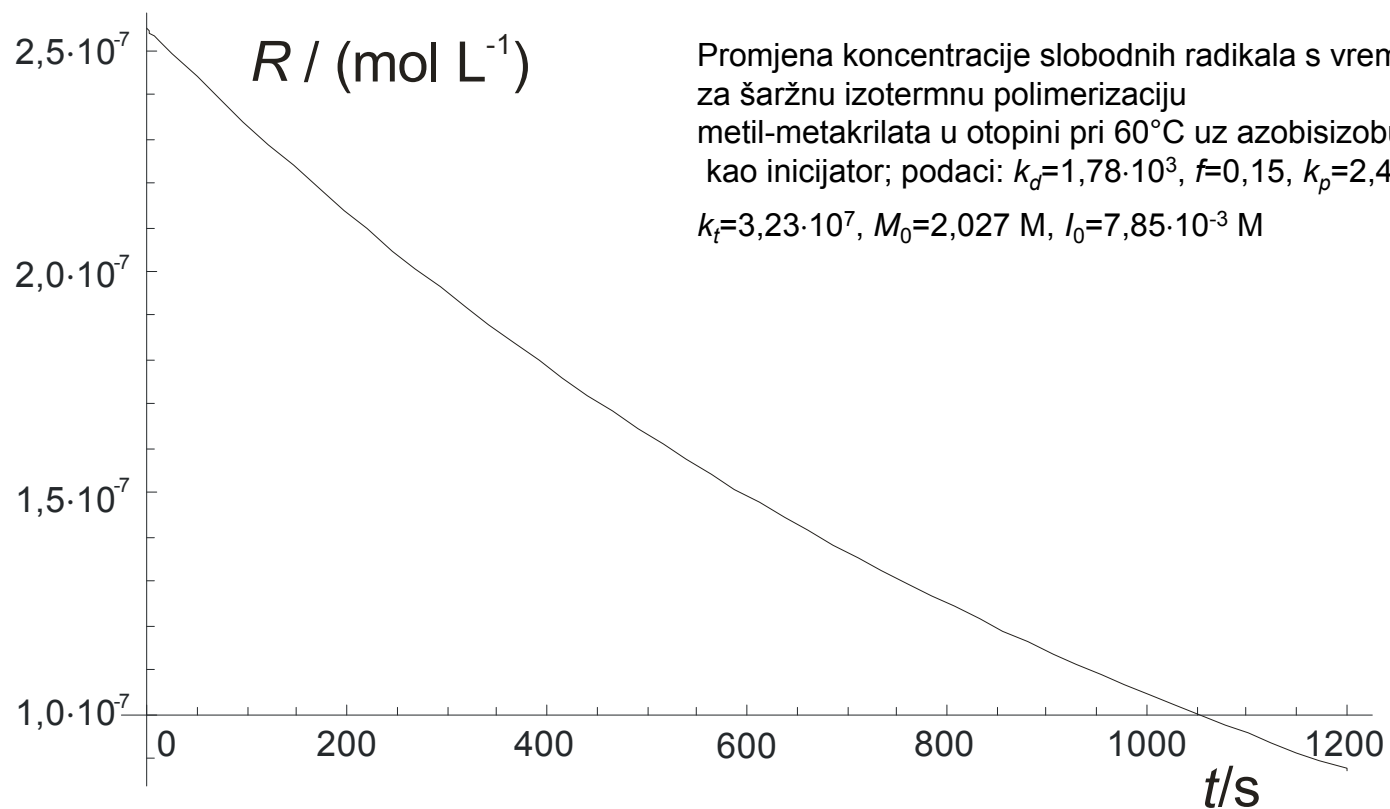
Uvedena ovisnost koncentracije inicijatora o vremenu

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I_0 \exp(-k_d t)}{k_t}}$$



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR$$

Zanemarili smo monomer koji reagira sa svježim inicijatorskim radikalom i drugim tipovima radikala

Hipoteza (pretpostavka)
„dugoga lanca“

$$M = M_0 \int_0^t -k_p R(t) dt \quad \text{Koncentracija radikala ovisi o vremenu}$$

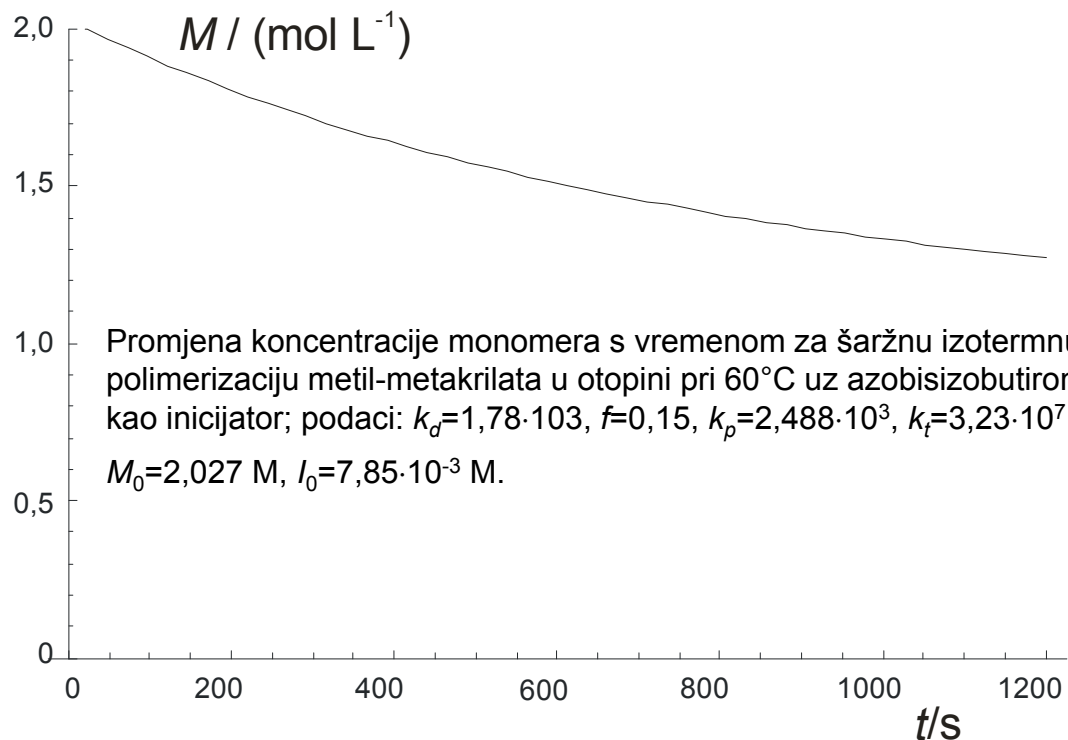
$$M = M_0 \left\{ \exp \left[-2k_p \sqrt{\frac{2I_0 f}{k_t k_d}} \left(1 - \sqrt{\exp(-k_d t)} \right) \right] \right\}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

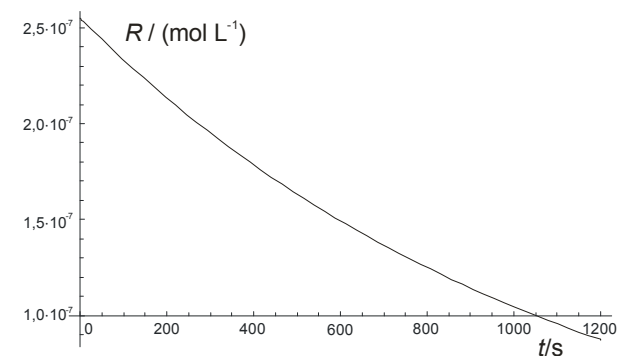
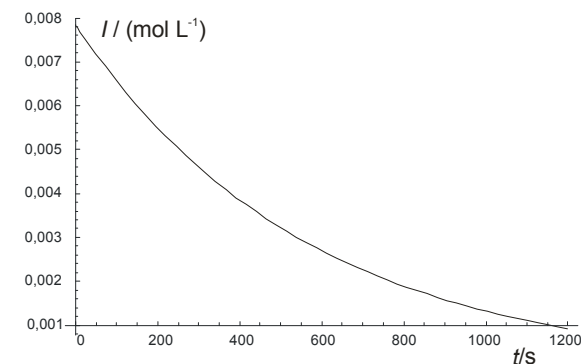
Kinetičko razmatranje

$$M = M_0 \left\{ \exp \left[-2k_p \sqrt{\frac{2I_0 f}{k_t k_d}} \left(1 - \sqrt{\exp(-k_d t)} \right) \right] \right\}$$



$$p = \frac{M_0 - M}{M_0}$$

Konverzija monomera



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$R_r = \sqrt{\frac{2fk_dI}{k_t}}(1-q)q^{r-1}$$

$$F(r) = (1-q)q^{r-1}$$

$$W(r) = r(1-q)^2q^{r-1}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-q}$$

$$\bar{r}_w = \frac{1+q}{1-q}$$

$$D = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = 1+q$$

Geometrijska raspodjela

Metoda diskretnih transformacija
Raspodjela živućih radikala

q – vjerojatnost propagacije

$$q = \frac{k_p MR}{k_p MR + k_t R^2} \quad q = \frac{k_p M}{k_p M + \sqrt{2fk_d k_t I}}$$

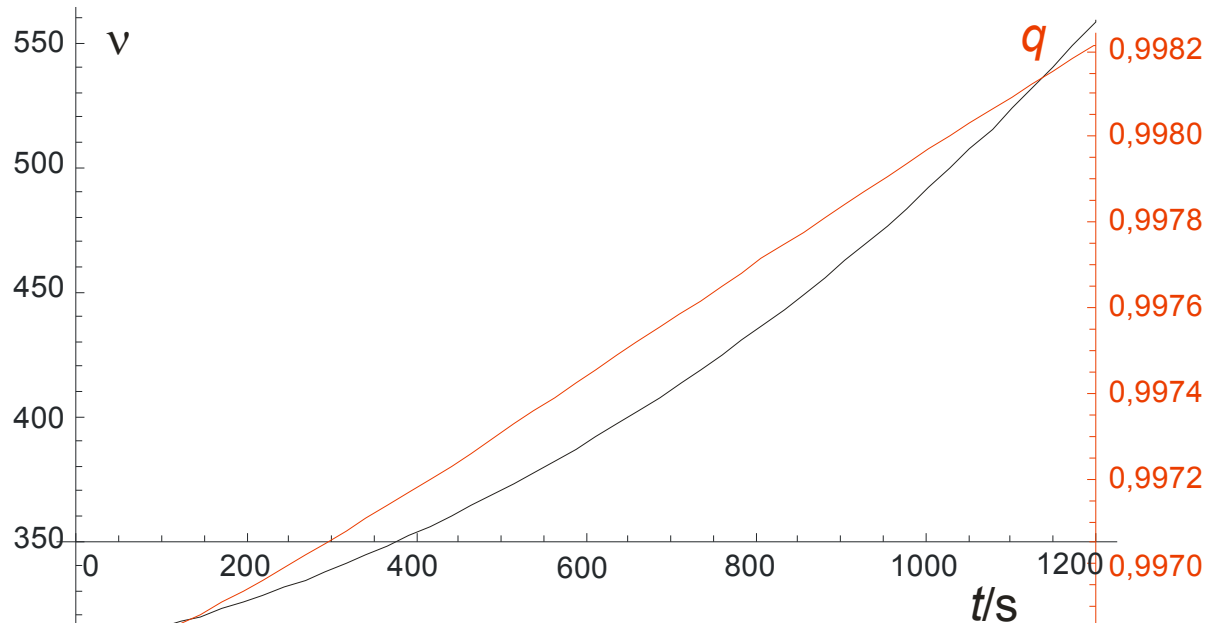
ν – kinetička duljina lanca

$$\nu = \frac{k_p MR}{k_t R^2} = \frac{k_p M}{k_t R} \quad q = \frac{\nu}{\nu + 1}$$

Broj vezanih monomernih
jedinica po rastućem radikalu

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA Kinetičko razmatranje



Promjena kinetičke duljine lanca, ν , odnosno vjerojatnosti propagacije, q , s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60°C uz azobisizobutironitril kao inicijator; podaci:

$$k_d=1,78 \cdot 10^3, f=0,15, k_p=2,488 \cdot 10^3, k_t=3,23 \cdot 10^7, M_0=2,027 \text{ M}, I_0=7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Za razliku od stupnjevite polimerizacije ili anionske lančane polimerizacije, kod radikalnih polimerizacija odmah nastaje dugi lanac – koristan produkt?

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dS_j}{dt} = -k_{tr,sj} S_j R$$

Prijenos lanca:

- sredstvo za prijenos lanca
- monomer
- polimer

$$q = \frac{k_p MR}{k_p MR + k_{tr,m} MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj} S_j R + k_t R^2}$$

Vjerojatnost propagacije

$$2fk_d I + k_{tr,m} MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj} S_j R = k_t R^2$$

Koncentracija slobodnih radikala

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dP}{dt} = k_t R^2 + k_{tr,m} MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj} S_j R$$

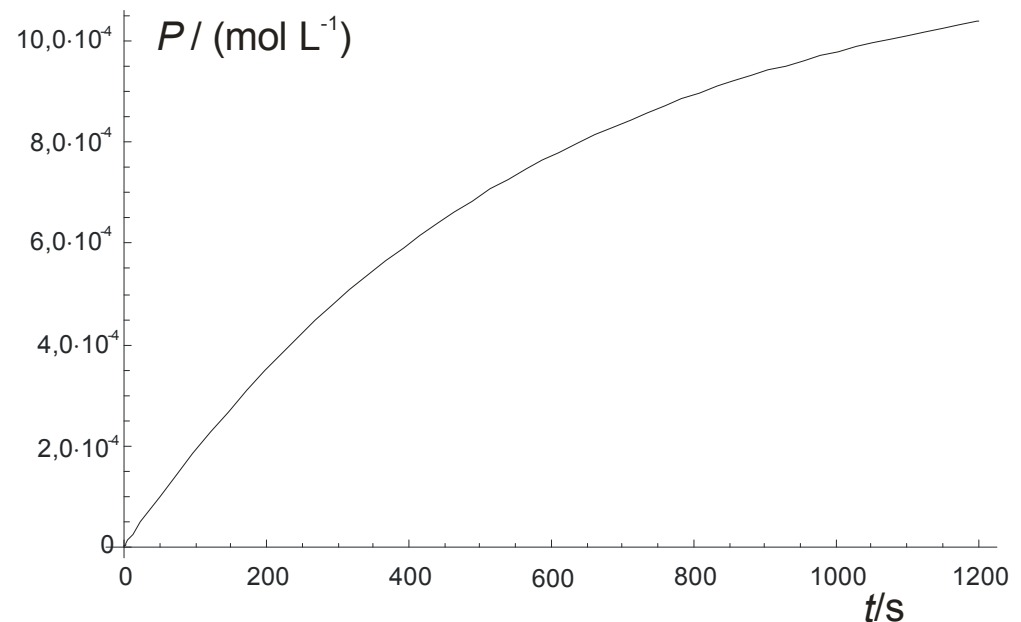
$$\frac{dP}{dt} = k_t R^2 \quad \text{Bez prijenosa!}$$

$$P = \int_0^t k_t R^2 dt$$

$$P = 2I_0 f [1 - \exp(-k_d t)]$$

Akumulacija mrtvoga polimera u šaržnome sustavu

Koncentracija “mrtvoga” polimera



Promjena ukupne koncentracije polimera s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60°C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d=1,78 \cdot 10^3$, $f=0,15$, $k_p=2,488 \cdot 10^3$, $k_t=3,23 \cdot 10^7$, $M_0=2,027$ M, $I_0=7,85 \cdot 10^{-3}$ M.

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

$$\frac{dP_r}{dt} = k_{td} R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s \quad \text{Disproporcioniranje} \quad \text{Bilance za "mrtvi" polimer}$$

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s=1}^{r-1} R_s R_{r-s} \quad \text{Kombiniranje (kopuliranje) – otkud 1/2?}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Trenutačna raspodjela “mrtvoga” polimera

Disproporcioniranje

$$\frac{dP_r^{inst}}{dt} = 2fk_d I(1-q)q^{r-1}$$

$$F^{inst}(r) = (1-q)q^{r-1}$$

$$W^{inst}(r) = r(1-q)^2 q^{r-1}$$

$$\bar{r}_n^{inst} = \frac{1}{1-q} \quad \bar{r}_w^{inst} = \frac{1+q}{1-q}$$

$$D^{inst} = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = 1+q$$

$D \rightarrow 2$ za duge lance

Kombiniranje (kopuliranje)

$$\frac{dP_r^{inst}}{dt} = 2fk_d I(1-q)^2 \frac{(r-1)}{2} q^{r-2}$$

$$F^{inst}(r) = (1-q)^2 q^{r-2} (r-1)$$

$$W^{inst}(r) = \frac{1}{2}(1-q)^3 q^{r-2} r(r-1)$$

$$\bar{r}_n^{inst} = \frac{2}{1-q} \quad \bar{r}_w^{inst} = \frac{2+q}{1-q}$$

$$D^{inst} = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{2+q}{2}$$

$D \rightarrow 1,5$ za duge lance

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Kumulativna raspodjela “mrtvoga” polimera

Statistička disperzija – u svakome trenutku nastaju molekule različite veličine

Pomačna (drift) disperzija – u šaržnome procesu mijenjaju se reakcijski uvjeti

$\mu_1^{inst} = k_p MR$ Prvi moment raspodjele – ukupan broj mera

$\mu_1^{kum} = \int_0^t k_p MR dt = M_0 - M$ Kumulativni prvi moment – zanemaren utrošak monomera sporednim reakcijama

$p = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\mu_1}{M_0}$ Veza prvoga momenta i konverzije

$\bar{r}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \equiv \frac{\mu_1}{\frac{\mu_1}{\bar{r}_n}} = \frac{p}{\bar{r}_n}$ Brojčani prosjek

Nulti moment raspodjele – ukupan broj molekula

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Kumulativna raspodjela "mrtvoga" polimera

$$\bar{r}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \equiv \frac{\mu_1}{\frac{\mu_1}{\bar{r}_n}} = \frac{p}{\bar{r}_n}$$

Brojčani prosjek

$$\bar{r}_n^{kum} = \frac{\mu_1^{kum}}{\int_0^{\mu_1} \frac{d\mu_1}{\bar{r}_n^{inst}}} = \frac{p}{\int_0^p \frac{dp}{\bar{r}_n^{inst}}}$$

Kumulativni brojčani prosjek

$$\bar{r}_n^{kum} = \frac{\int_0^t k_p MR dt}{\int_0^t \frac{k_p MR}{\bar{r}_n^{inst}} dt}$$

$$\bar{r}_w^{kum} = \frac{\int_0^{\mu_1} \bar{r}_w^{inst} d\mu_1}{\mu_1^{kum}} = \frac{\int_0^p \bar{r}_w^{inst} dp}{p}$$

Kumulativni maseni prosjek

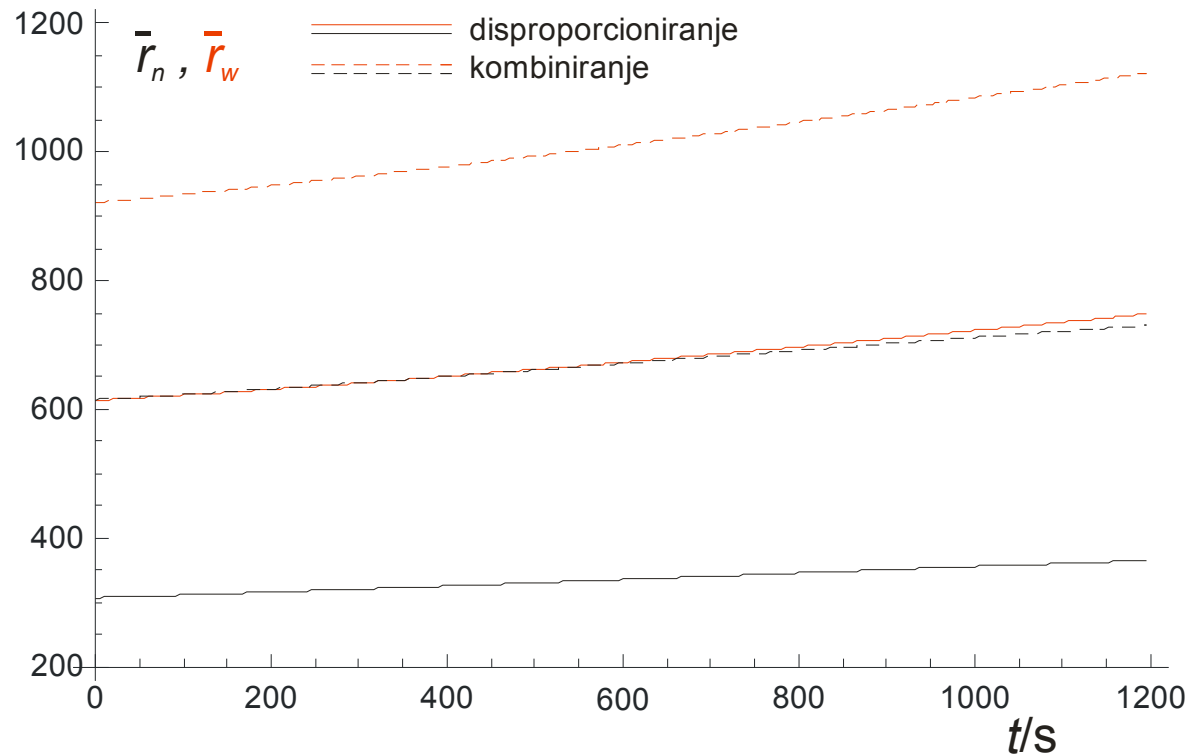
$$\bar{r}_w^{kum} = \frac{\int_0^t \bar{r}_w^{inst} k_p MR dt}{\int_0^t k_p MR dt}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Kumulativna raspodjela "mrtvoga" polimera



Isti primjer kao i dosada

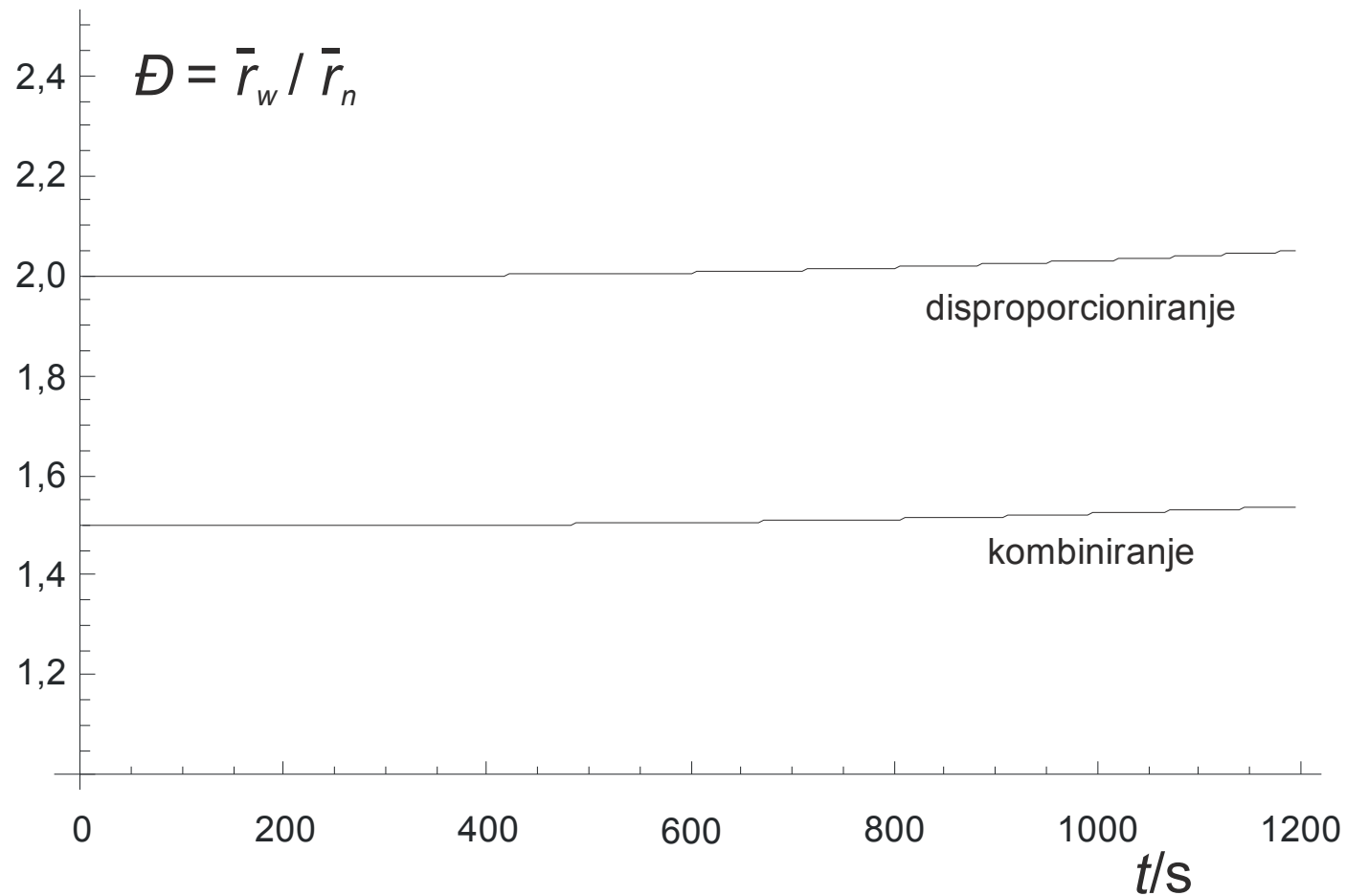
Za razliku od stupnjevite polimerizacije ili anionske lančane polimerizacije, Kod radikalnih polimerizacija odmah nastaje dugi lanac – koristan produkt?

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Kinetičko razmatranje

Kumulativna raspodjela "mrtvoga" polimera



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj temperature i sastava reakcijske smjese

$$v_p = -\frac{dM}{dt} = k_p MR$$

Prihvati li se pretpostavka „dugoga lanca“

$$v_p = k_p M \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

Brzina polimerizacije = brzini propagacije

$$v = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p MR}{k_t R^2}$$

Kinetička duljina lanca

$$v = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p M}{\sqrt{2fk_d I k_t}}$$

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj sastava reakcijske smjese

Brzina polimerizacije

Kinetička duljina lanca

$$v_p = k_p M \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} \quad v = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p M}{\sqrt{2fk_d I k_t}}$$

Utjecaj koncentracije monomera

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{M_{01}}{M_{02}} \quad \text{S povećanjem } M_0 \text{ raste i brzina polimerizacije i stupanj polimerizacije}$$

Utjecaj koncentracije inicijatora

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \sqrt{\frac{I_{01}}{I_{02}}} \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{I_{02}}{I_{01}}} \quad \text{S povećanjem } I_0 \text{ raste brzina polimerizacije ali se smanjuje očekivana molekulska masa}$$

U šaržnim polimerizacijama istodobno se mijenjaju koncentracije inicijatora i monomera, pa te efekte treba uzeti istodobno u obzir prilikom dizajniranja takvih polimerizacija.

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj temperature – Arrheniusov pristup

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Brzina polimerizacije

$$v_p = k_p M \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

$$k_{eff} = k_p k_d^{1/2} k_t^{-1/2}$$

$$k_{eff} = A_{0p} \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right) A_{0d}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{2RT}\right) \frac{1}{A_{0t}^{1/2}} \exp\left(\frac{E_{at}}{2RT}\right)$$

$$k_{eff} = \frac{A_{0p} A_{0d}^{1/2}}{A_{0t}^{1/2}} \exp\left[-\frac{\left(E_{ap} + \frac{E_{ad} - E_{at}}{2}\right)}{RT}\right] = A_{p,eff} \exp\left[-\frac{E_{p,eff}}{RT}\right]$$

Dominantan član – raspad inicijatora

S povećanjem temperature raste brzina polimerizacije

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj temperature – Arrheniusov pristup

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Kinetička duljina lanca

$$v = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p M}{\sqrt{2fk_d I k_t}}$$

$$k_{eff} = \frac{A_{0p}}{A_{0t}^{1/2} A_{0d}^{1/2}} \exp\left[-\frac{\left(E_{ap} - \frac{E_{ad} + E_{at}}{2}\right)}{RT}\right] = A_{v,eff} \exp\left[-\frac{E_{v,eff}}{RT}\right]$$

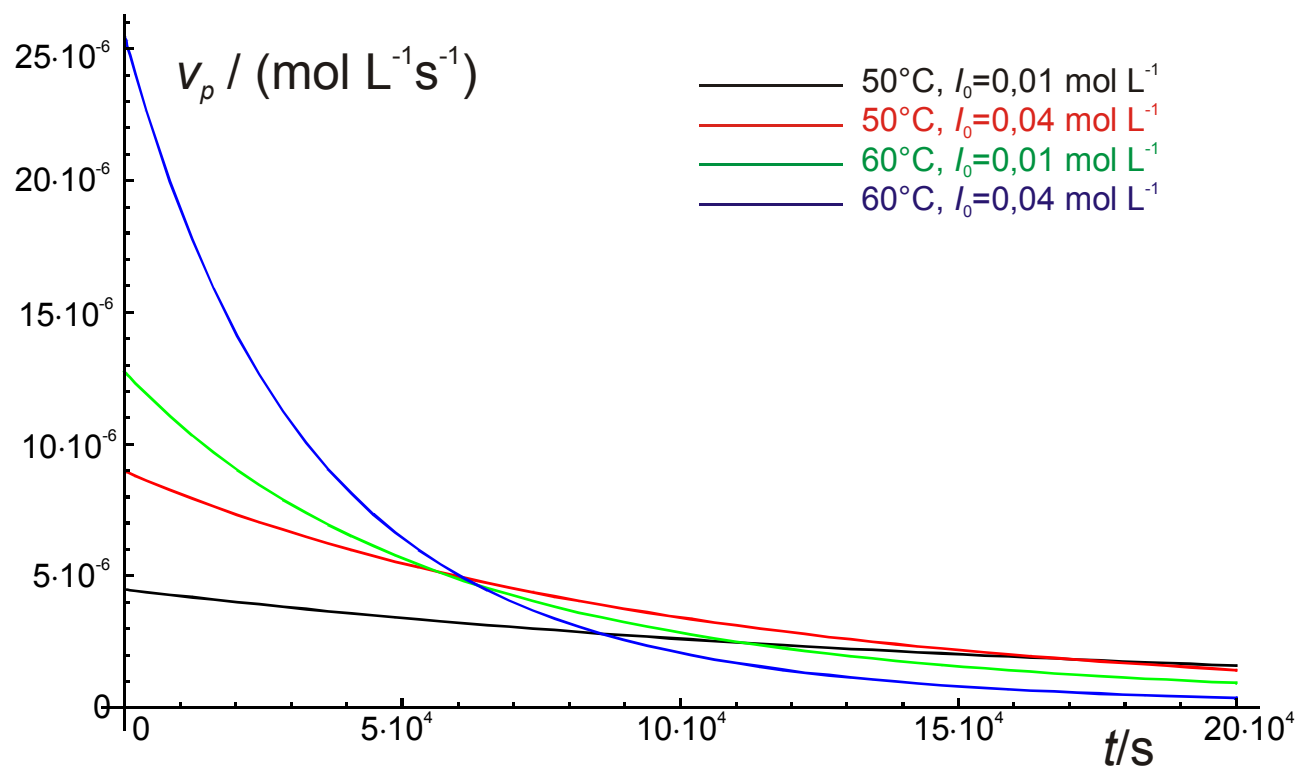
Dominantan član – raspad inicijatora

S povećanjem temperature smanjuje se molekulska masa

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj temperature – Arrheniusov pristup

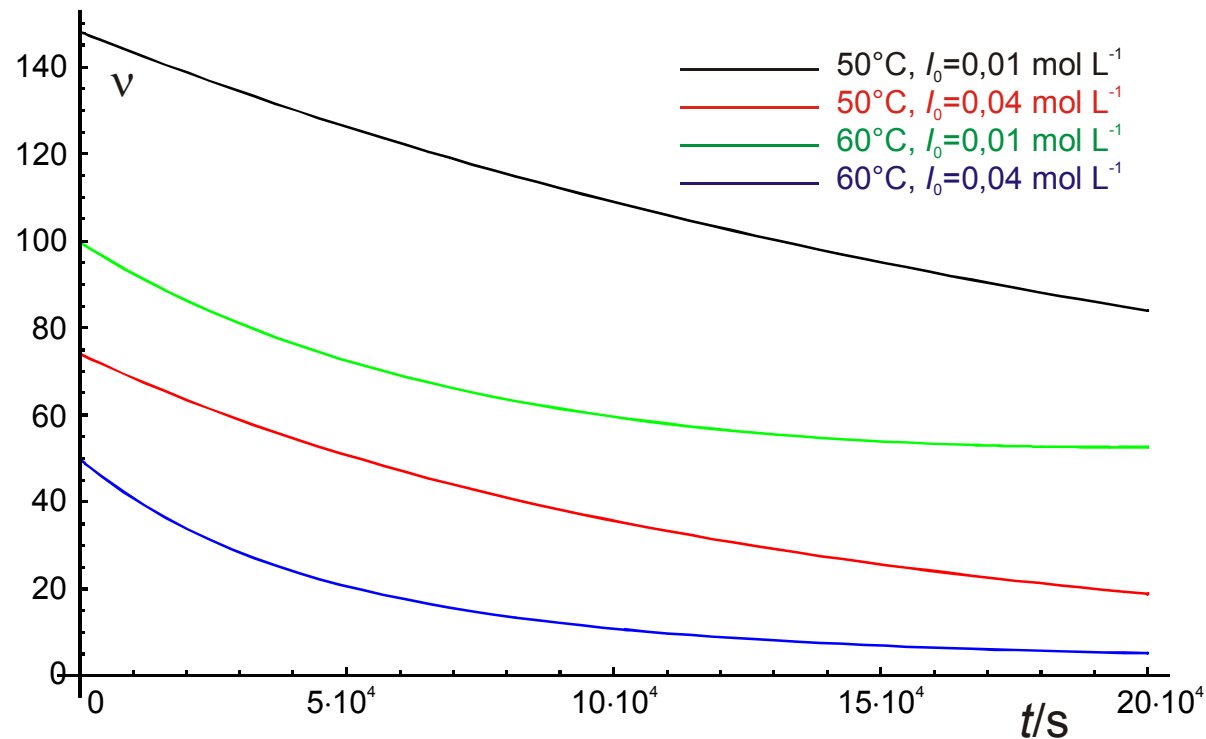


Ovisnost brzine polimerizacije (propagacije) o vremenu pri šaržnoj izotermnoj polimerizaciji **stirena** uz azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator: $k_d=1,58 \cdot 10^{15} \exp[-15500/(T/K)]$; $f=0,65$; $k_p=1,26 \cdot 10^{15} \exp[-3490/(T/K)]$; $k_t=4,97 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (50°C), $k_t=5,53 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (60°C); $M_0=1 \text{ mol L}^{-1}$.

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Utjecaj temperature – Arrheniusov pristup



Ovisnost kinetičke duljine lanca o vremenu pri šaržnoj izotermnoj polimerizaciji **stirena** uz azobisizobutironitril (AIBN) kao inicijator: $k_d=1,58 \cdot 10^{15} \exp[-15500/(T/K)]$; $f=0,65$; $k_p=1,26 \cdot 10^{15} \exp[-3490/(T/K)]$; $k_t=4,97 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (50°C), $k_t=5,53 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (60°C); $M_0=1 \text{ mol L}^{-1}$.

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

$$v_p = k_p M \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}$$

$$v = \frac{k_p M}{\sqrt{2fk_d I k_t}}$$

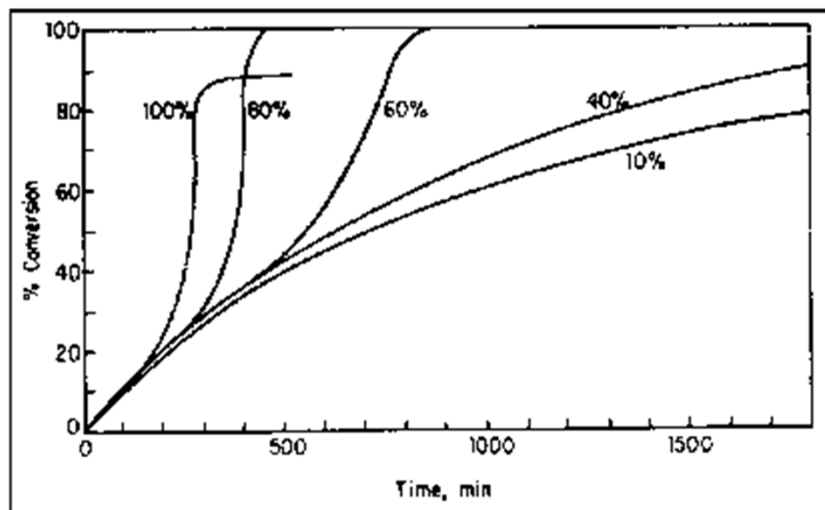
Smanjenje brzine terminacije
povećava brzinu polimerizacije i
molekulsku masu

Difuzijski kontrolirana terminacija

Gel-efekt

Trommsdorffov efekt

Autoakceleracijski efekt



Rješenje:

primjena inerta (otapala)

primjena sredstva za prijenos lanca

Gel efekt kod polimerizacije metil-metakrilata u otopini –
ovisnost konverzije o vremenu.

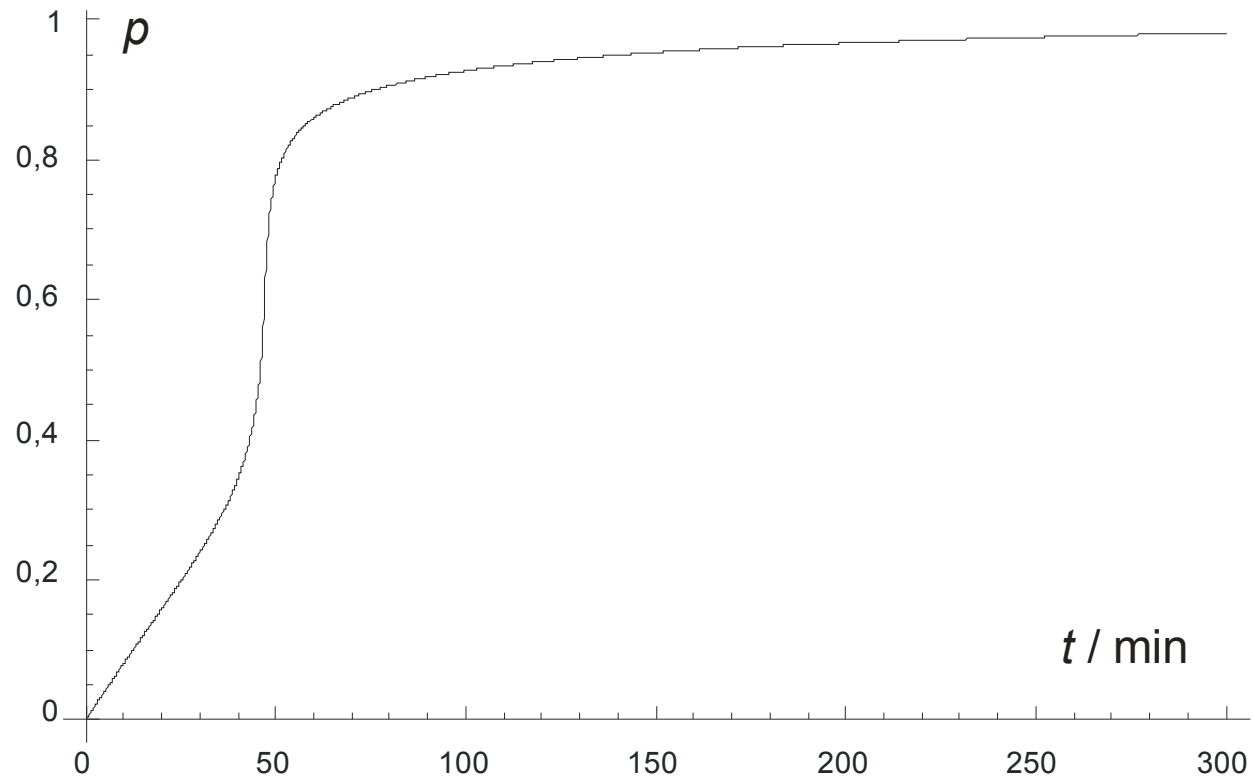
Dodatak otapala (naznačen je volumni udio monomera u otopini)
u potpunosti uklanja gel-efekt.

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Modeliranje gel-efekta – moguće, ali teško

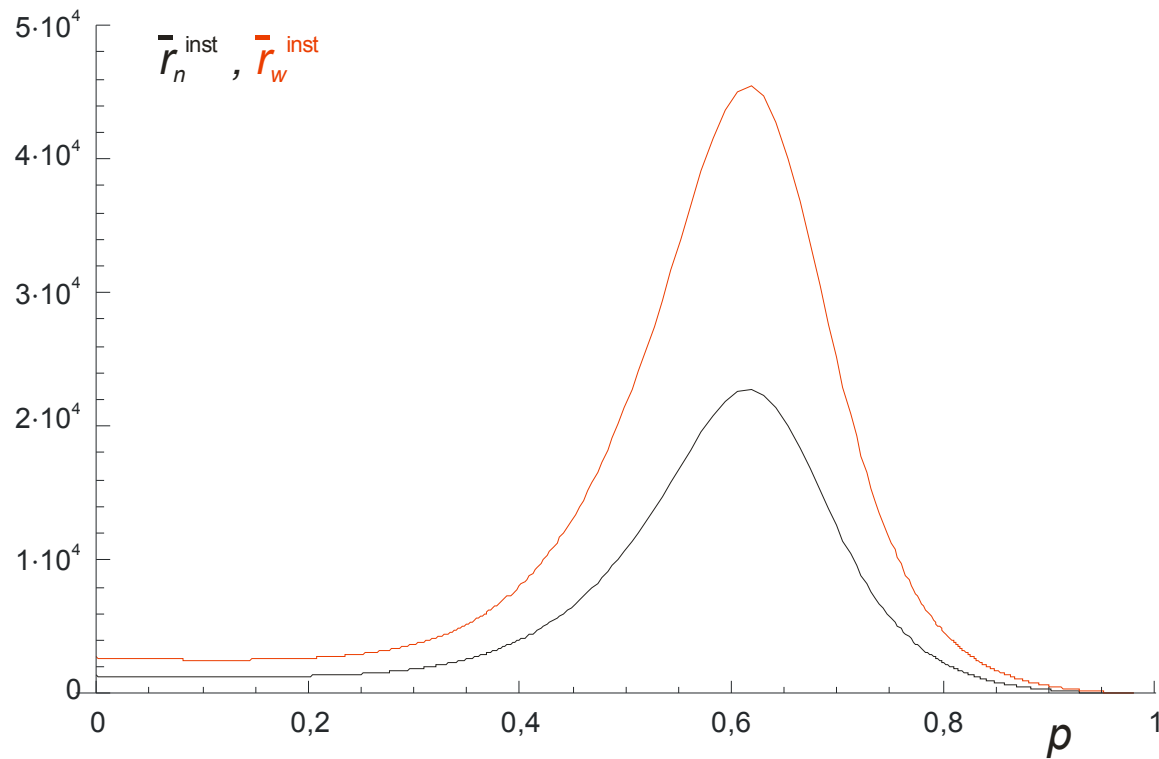


MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Modeliranje gel-efekta – moguće, ali teško

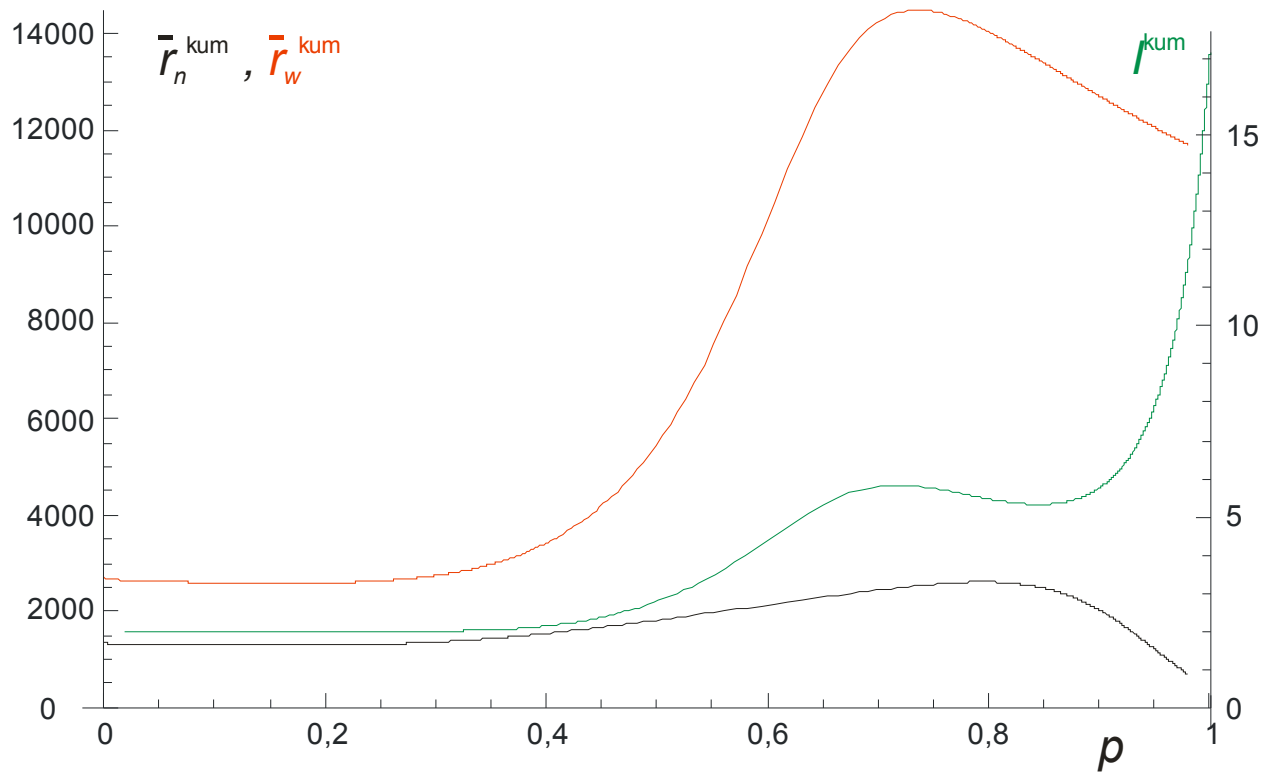


MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Modeliranje gel-efekta – moguće, ali teško



MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Difuzijski kontrolirana propagacija

Efekt ostakljivanja

Vitrification

Reakcijska smjesa

Kapljevito stanje → *Gumasto* stanje → *Staklasto* stanje

Staklasti prijelaz funkcija temperature, ali i udjela polimera
(odnosno udjela monomera kao plastifikatora)

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Difuzijski kontrolirana inicijacija

Efekt kaveza

Cage effect

Raspad inicijatora je reakcija prvoga reda – ne ovisi o difuziji

Vrijeme koje dva radikala provedu u blizini ovisi o difuziji

Rekombinacija dvaju radikala bez pokretanja rasta novog lanca

Faktor djelotvornosti inicijatora

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Volumno stezanje - do 30%.

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} = \frac{dC}{dt} + \frac{C}{V} \frac{dV}{dt}$$

Opća kinetička jednažba preko količine tvari

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} - \frac{C}{V} \frac{dV}{dt}$$

$$V = V_0(1 + \varepsilon p)$$

Ovisnost volumena o konverziji

$$p = \frac{M_0 V_0 - MV}{M_0 V_0}$$

Definicija konverzije

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0 + M\varepsilon}$$

$$V = \frac{M_0 V_0 (1 + \varepsilon)}{M_0 + M\varepsilon}$$

Korisne relacije

MODELIRANJE LANČANIH POLIMERIZACIJA

SLOBODNO RADIKALSKA POLIMERIZACIJA

Fizikalni efekti

Volumno stezanje - do 30%.

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{\varepsilon}{(M_0 + M\varepsilon)} \frac{dM}{dt}$$

$$\frac{dI}{dt} = 2fk_d I - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt}$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR - \frac{M}{V} \frac{dV}{dt}$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{2} k_t R^2 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt}$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_p MR - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt}$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt}$$

Nakon izvoda:

Promjena volumena kao funkcija promjene koncentracije monomera

Kinetički izrazi:

Sustav jednažbi rješiv
numeričkim postupcima