

# GRANANJE

## VRSTE GRANANJA

Heterogenost polimera:

- molekulska masa
- mikrostruktura (izomerija glava-rep, taktnost, cis-trans...)
- sastav
- grananje

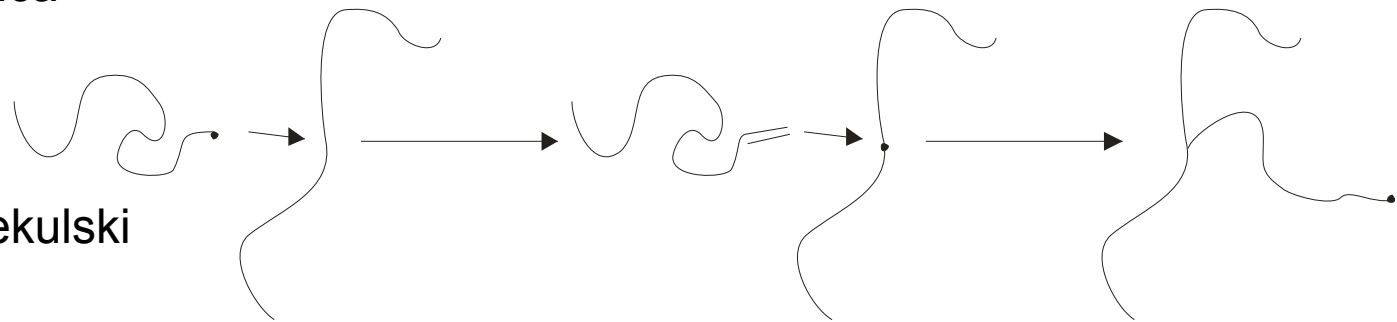
# GRANANJE

## VRSTE GRANANJA

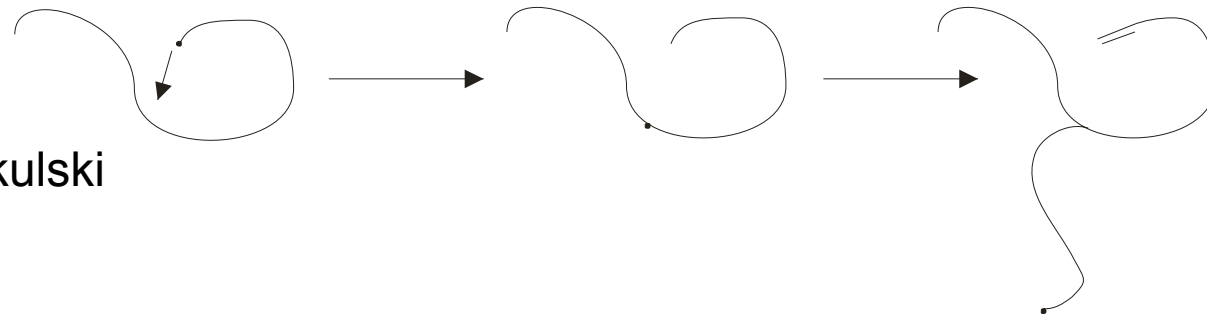
Dugačke i kratke grane

Prijenos lanca

Međumolekulski



Unutarmolekulski  
(backbiting)



# GRANANJE

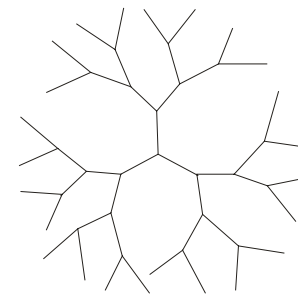
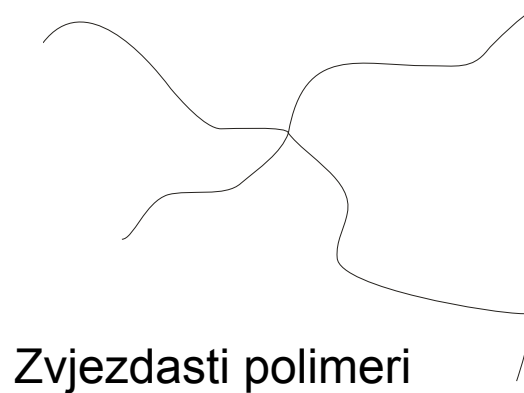
## VRSTE GRANANJA

Grananje sa svrhom i namjerom

ABS kopolimeri:

1. Homopolimer butadiena
  2. Otapanje u smjesi stirena i akrilonitrila
  3. Ozračivanje (primjerice)
- Cijepljena kopolimerizacija

Posebne  
strukture  
za  
Posebne  
namjene



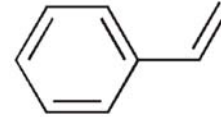
# GRANANJE

## VRSTE GRANANJA

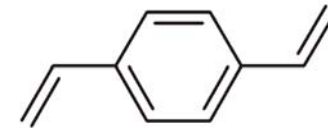
Grananje sa svrhom i namjerom

Vulkanizacija

### Umreženje kod vinilnih polimera

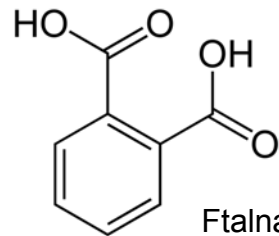


Stiren

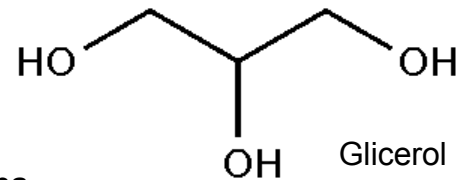


Divinilbenzen

### Umreženi poliesteri



Ftalna kiselina



Glicerol

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{1}{2}k \sum_{s=1}^{r-1} [(f-2)_s + 2][(f-2)(r-s) + 2]P_s P_{r-s} - k[(f-2)r + 2]P_r \sum_{s=1}^{\infty} [(f-2)_s + 2]P_s$$

Pretpostavka jednake reaktivnosti

Pretpostavka – nema prstenastih struktura

$fr$  – ukupan broj funkcionalnih skupina

$r-1$  – broj prethodno nastalih veza

$fr-2(r-1)$  – po vezi nestaju dvije skupine

$(f-2)r+2$  – to je isto to

Što je mer veći, sadrži više funkcionalnih skupina, brže reagira, nestaje, odnosno postaje još veći!

Ukupna brzina polimerizacije (nestajanja funkcionalnih skupina pritom se ne mijenja)

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela

$$\frac{dA}{dt} = -kA^2 \quad \text{Brzina polimerizacije}$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{1 + kA_0t} \quad \text{Rješenje diferencijalne jednačbe}$$

$$p = \frac{kA_0t}{1 + kA_0t} = \frac{kfP_{1,0}t}{1 + kfP_{1,0}t} \quad \text{Konverzija}$$

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela

$$P_r = \frac{(rf - r)! f}{[rf - 2r + 2]! r!} p^{r-1} (1 - p)^{rf - 2r + 2} P_{1,0} \quad \text{Raspodjela koncentracija}$$

$$\mu_0 = P_{1,0} \left( 1 - \frac{fp}{2} \right) \quad \text{Momenti}$$

$$\mu_1 = P_{1,0}$$

$$\mu_2 = P_{1,0} \frac{1 + p}{1 - (f - 1)p}$$

$$F(r) = \frac{P_r}{\mu_0} = \frac{(rf - r)! f}{(rf - 2r + 2)! r!} p^{r-1} (1 - p)^{rf - 2r + 2} \left( \frac{2}{2 - fp} \right)$$

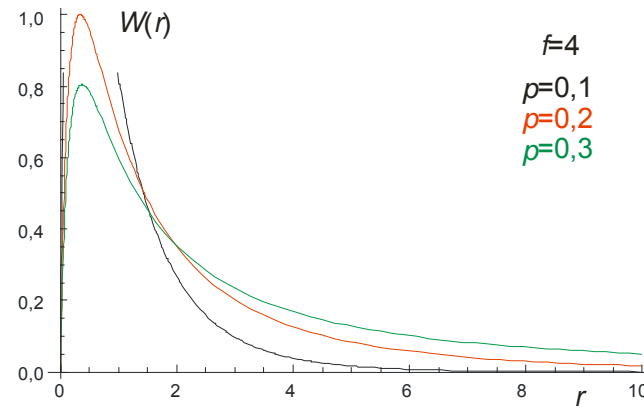
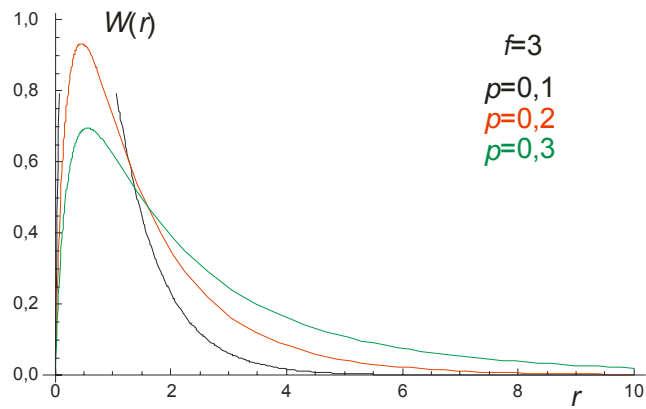
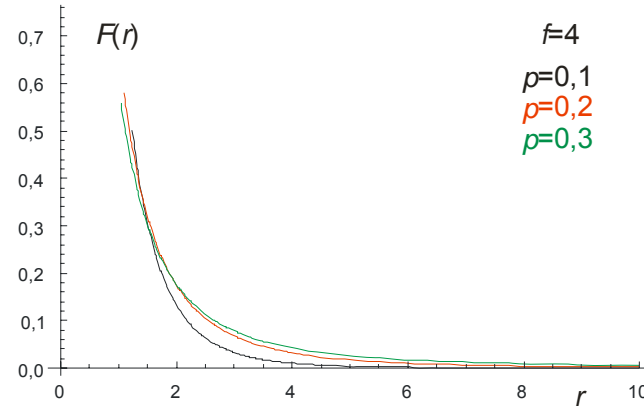
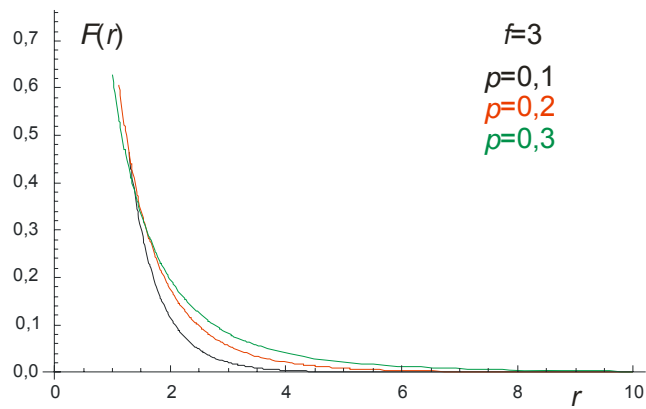
$$W(r) = \frac{rP_r}{\mu_1} = \frac{(rf - r)! f}{(rf - 2r + 2)! (r - 1)!} p^{r-1} (1 - p)^{rf - 2r + 2}$$

Raspodjela stupnjeva polimerizacije

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

### Polimerizacija tipa $A_f$ do nastanka gela





# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela

$$\bar{r}_n = \frac{2}{2 - fp} \quad \text{Prosjeci raspodjele}$$

$$\bar{r}_w = \frac{1 + p}{1 - (f - 1)p}$$

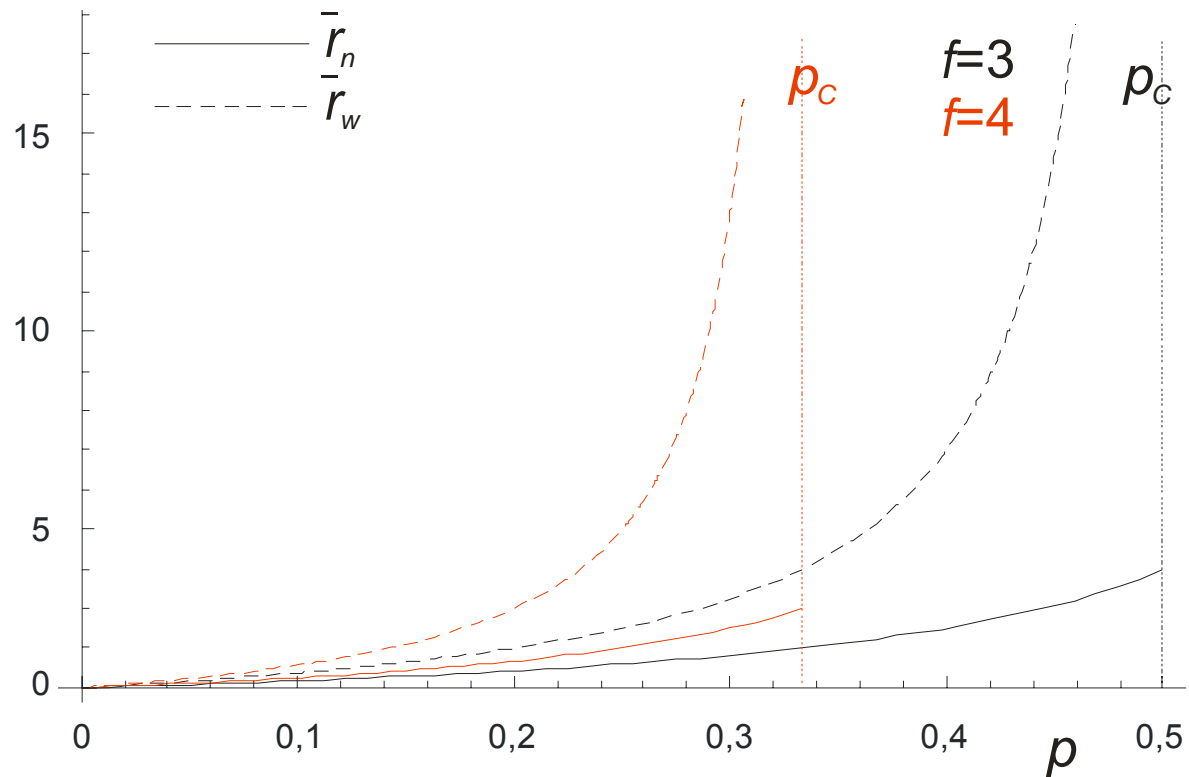
$$p_c = \frac{1}{f - 1} \quad \begin{array}{l} \text{Divergiranje masenog prosjeka} \\ \text{Nastajanje beskonačno velike molekule} \\ \text{Nastajanje gela} \\ \text{Kritična konverzija} \end{array}$$

$$\bar{r}_{nC} = \frac{f - 1}{f - 2} \quad \text{Brojčani prosjek je kalkulabilan}$$

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela

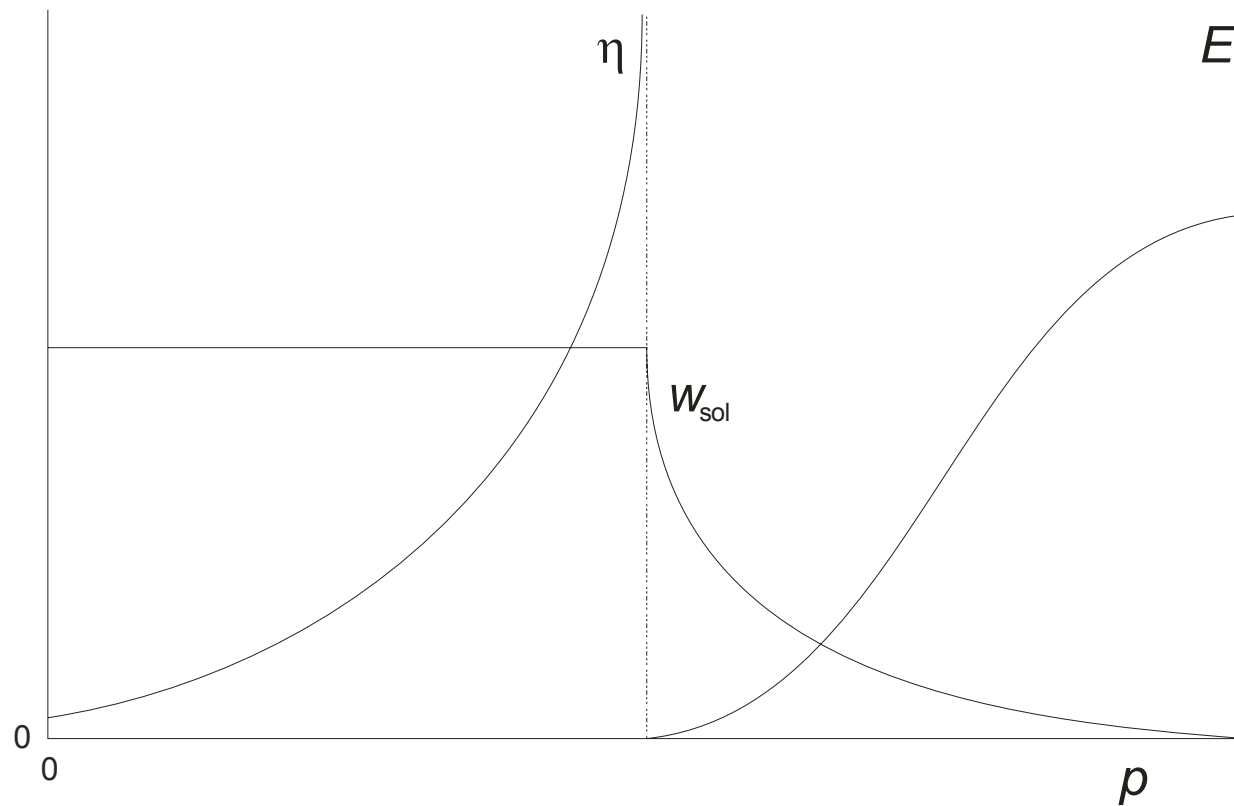


Prosjeci raspodjele kao funkcija konverzije

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  do nastanka gela



Promjena fizikalnih svojstava pri geliranju

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f + B_g$  do nastanka gela

Primjer – ftalna kiselina i glicerol

$$q = \frac{A}{B} \leq 1 \quad \text{Asimetrija}$$

$$\bar{M}_w = \frac{qgM_A^2 + fM_B^2}{qgM_A + fM_B} + pqfg \frac{pq(g-1)M_A^2 + 2M_A M_B + p(f-1)M_B^2}{(qgM_A + fM_B)[1 - qp^2(f-1)(g-1)]}$$

Maseni prosjek – dobiva se rekurzivskim postupkom

$$\bar{r}_w = 1 + pqfg \frac{pq(g-1) + 2 + p(f-1)}{(qg + f)[1 - qp^2(f-1)(g-1)]}$$

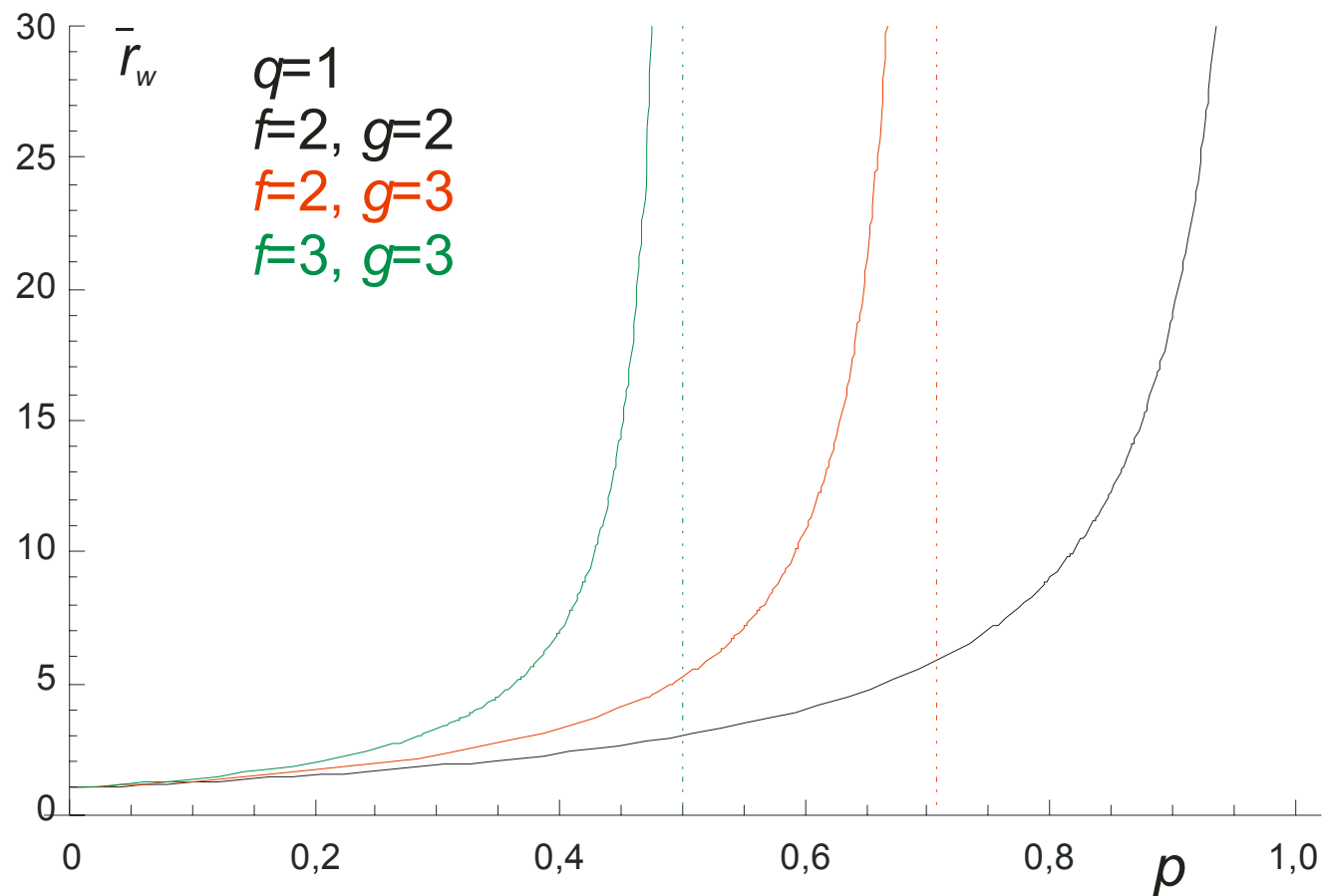
Hipotetski, za jednake mase monomera

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{q(f-1)(g-1)}} \quad \text{Kritična konverzija geliranja}$$

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f + B_g$  do nastanka gela



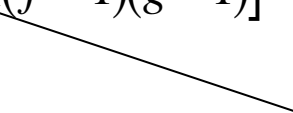
# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f + B_g$  do nastanka gela

$$\bar{r}_w = 1 + pqfg \frac{pq(g-1) + 2 + p(f-1)}{(qg + f)[1 - qp^2(f-1)(g-1)]}$$

$p = 1$



$$q_c = \frac{1}{(f-1)(g-1)}$$

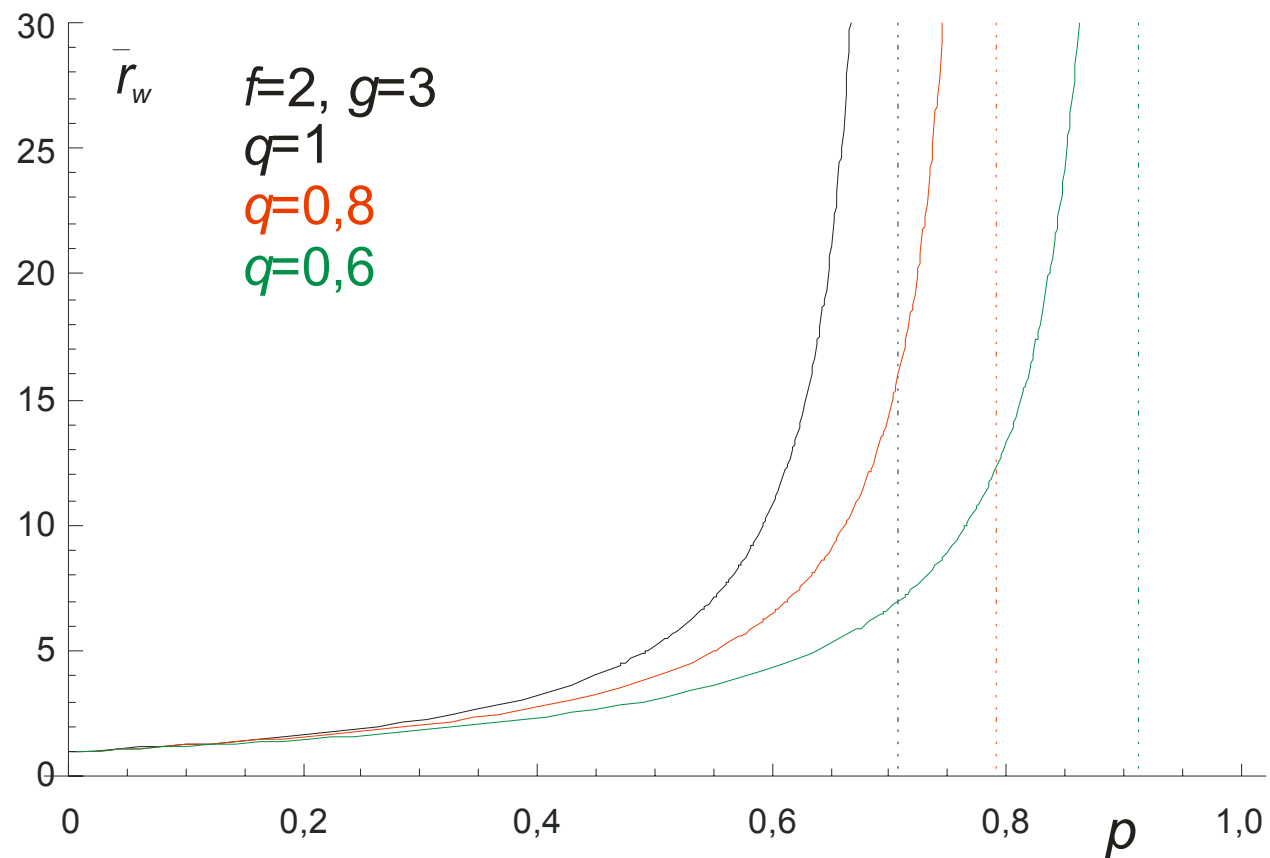
Kritična asimetrija sustava za potpunu konverziju

Asimetrija odgađa nastanak gela

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f + B_g$  do nastanka gela



Asimetrija odgađa nastanak gela

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  nakon nastanka gela

Sol – topljiva frakcija,  
može se ekstrahirati

Odabere se slučajnim izborom monomerna jedinica

$w_{sol} = P^f$        $P$  – vjerojatnost da će se uzduž grane doći do završetka lanca

$P = (1 - p) + pQ$

Vjerojatnost da skupina nije reagirala

Vjerojatnost da se uzduž grane lanca doći do završetka lanca

Vjerojatnost da je skupina reagirala

$Q = P^{f-1}$

$$P = (1 - p) + pP^{f-1}$$

Rekurzijska formula:  
Za zadanu funkcionalnost i konverziju  
moguće je izračunati  $P$



# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  nakon nastanka gela

$$P = \frac{1-p}{p}$$

Za trifunkcionalni monomer

$$w_{sol} = \left( \frac{1-p}{p} \right)^3$$

Udio sola

za  $p > 0,5$ ; tj. nakon točke geliranja

$$P = (1-p) + pP^3$$

Za tetrafunkcionalni monomer

$$w_{sol} = \left( \frac{-p + \sqrt{4p - 3p^2}}{2p} \right)^4$$

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  nakon nastanka gela

$$w_{pen} = fP^{f-1}(1-P)$$

Udio ovješnog (*pendant*) materijala

Vjerojatnost da će se uzduž grane lanca doći do gela

To se mora dogoditi na  $f-1$  grana

Vjerojatnost da će se uzduž grane lanca doći do završetka lanca

Bilo koja od  $f$  grana može biti vezana za gel

$$w_{pen} = 3 \left( \frac{1-p}{p} \right)^2 \left( \frac{2p-1}{p} \right)$$

Za trifunkcionalni monomer

$$w_{pen} = 4 \left( \frac{-p + \sqrt{4p - 3p^2}}{2p} \right)^3 \left( \frac{3p - \sqrt{4p - 3p^2}}{2p} \right)$$

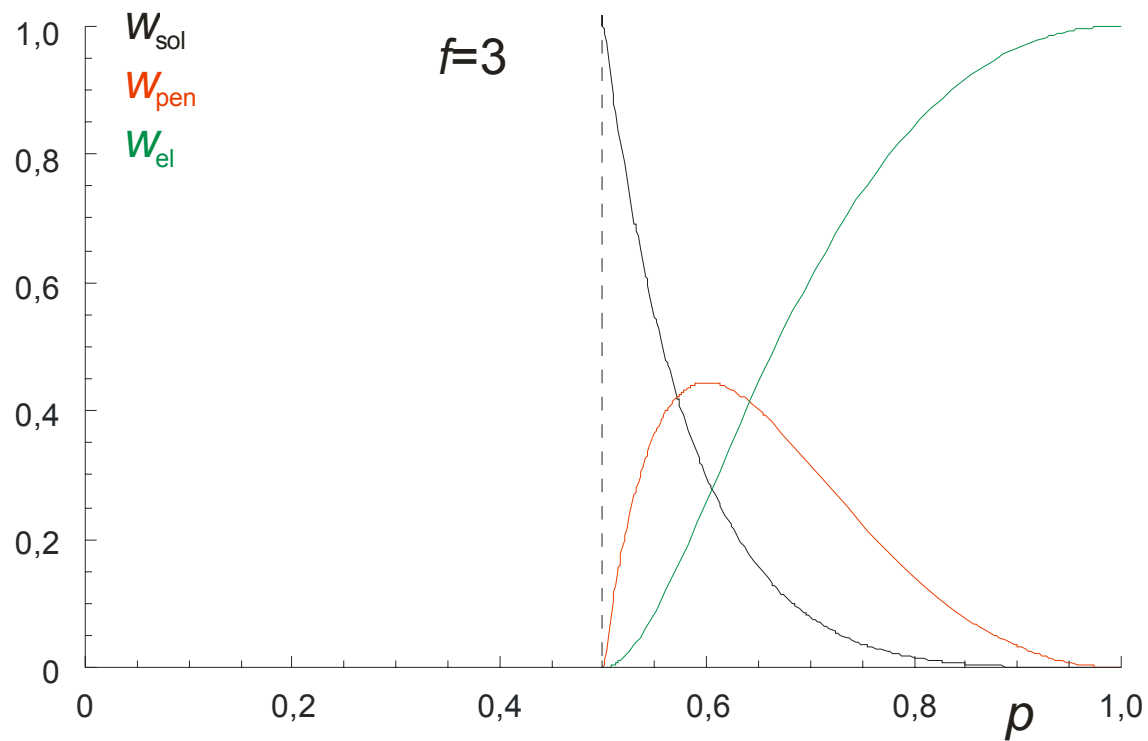
Za tetrafunkcionalni monomer

# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f$  nakon nastanka gela

$$w_{el} = 1 - w_{sol} - w_{pen} \quad \text{Udio elastičnog materijala}$$



# GRANANJE

## PRIMJERI MODELIRANJA STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

Polimerizacija tipa  $A_f + B_g$  nakon nastanka gela

Jednadžbe se mogu izvesti  
Primjeri u tekstu