

Kinetika kondenzacijske polimerizacije

Stupnjevite reakcije

Primjer: esterifikacija

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}][\text{katal.}]$$

R_p - brzina nestanka karboksilnih grupa u vremenu
ako je [kat] = [COOH] katalizator = kiselina

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

Stupanj polimerizacije \overline{DP}_n

= ukupni broj monomera na početku prema broju monomera u vremenu t.

p – doseg reakcije

$$\overline{DP}_n = \frac{N_o}{N} = \frac{N_o}{N_o(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Carothersova jednadžba

Potreban je visok stupanj konverzije (*p* veći od 99,9%) za nastajanje polimera visokih molekulskih masa.



POSTUPCI POLIMERIZACIJE

2. Medij polimerizacije

Procesi polimerizacije –

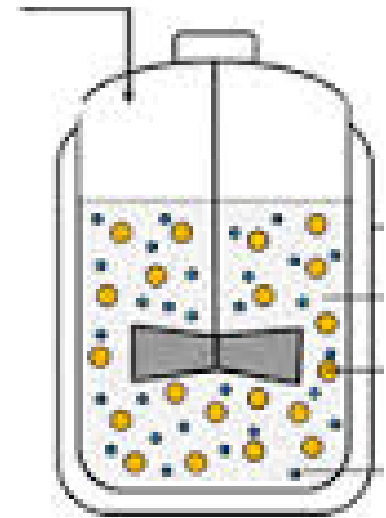
u plinovitoj, tekućoj i čvrstoj fazi

Homogene polimerizacije:

1. Polimerizacija u masi
2. Polimerizacija u otopini

Heterogene polimerizacije:

1. Heterogena polimerizacija u masi
2. Heterogena polimerizacija u otopini
3. Suspenzijska polimerizacija
4. Emulzijska polimerizacija
5. Polimerizacija u plinskoj fazi
6. Međupovršinske polikondenzacije



Kontrola procesa polimerizacije:

- temperatura,
- konc. inicijatora,
- veličina stupnja polimerizacije
 - koji određuje veličinu molekulskih masa i širinu njihove raspodjele (*viskoznost*)

Uz kontrolu ovih veličina:

polimer jednolike raspodjele molekulskih masa

Za industrijsku proizvodnju –

neophodna je **kontrola uvjeta polimerizacije**

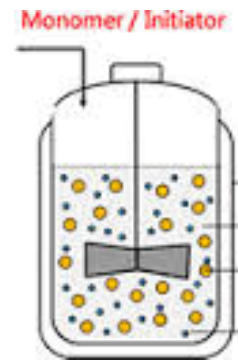
Polimerizacija vinilnih polimera - moguća je **samoinicijacijom**, *npr. dugim stajanjem pod utjecajem sunca (topline i UV svjetla).*

Dobiveni polimer - nema reproducibilna svojstva
- zbog nekontroliranih uvjeta reakcije polimerizacije

Homogeni polimerizacijski procesi

- 1. Polimerizacija u masi**
- 2. Polimerizacija u otopini**

1. Polimerizacija u masi



- polimerizacija u homogenoj fazi
bulk polimerizacija
- samo **jedna faza**, najjednostavniji tip polimerizacije
ne postoji disperzni medij (otapalo)
- **monomer i inicijator**
inicijator: topljiv u monomeru
- **monomer i polimer su kompatibilni,**
tj. neizreagirani monomer - otapalo za polimer.

Inicijacija se odvija u monomernoj fazi.

- uglavnom organski peroksidi
(uz uvjet da su **potpuno topljivi u monomeru**)

Prednosti:



- jednostavnost procesa
- dobivanje polimera visoke čistoće
- dobivanje optički bistrog polimera
- visok stupanj polimerizacije, visoke mol. mase
- omogućuje kreiranje željene raspodjele molekulskih masa korištenjem prijenosa rasta lanca

Nedostaci:



- neefikasno odvođenje topline
(polimerizacije su egzotermne reakcije)
zbog visoke konc. reaktanata, čime je otežan prijenos topline unutar sustavu i time je onemogućena kontrola reakcije.
- porast viskoznosti reakcijske smjese tijekom procesa – otežano miješanje
- primjena samo kad je lako odvajanje dobivenog polimera od kalupa
- **neatraktivna polimerizacija za industrijsku primjenu.**

2. Polimerizacija u otopini

- polimerizacija u **homogenoj fazi**
- **monomer + inicijator + otapalo**
- **i monomer i polimer topljivi su u otapalu**
- **otapalo odvodi toplinu reakcije**

Monomer se otapa u inertnoj tekućini-otapalu, (otapalo djeluje kao razrjeđivač, tj. smanjuje koncentraciju monomera)

Otapalo smanjuje konc. reaktanata, a posljedica je smanjenje brzine reakcije kao i smanjenje molekulske mase polimera.

Prednosti:



- olakšana kontrola temperature procesa, značajno bolji prijenos topline (lagano se odvodi toplina reakcije),
- manja viskoznost reakcijske smjese
- za ionske polimerizacije
- za dobivanje polimera komplicirane strukture (otapalo služi kao apsorbens za nastale sporedne proizvode)

Nedostaci:



- potreba za naknadnim otparavanjem otapala
- mogućnost pojave prijenosa rasta lanca na otapalo
- smanjena konc. monomera – smanjen stupanj polimerizacije, niske molekulske mase
- mala brzina reakcije

Heterogeni polimerizacijski procesi

1. Heterogena polimerizacija u masi
2. Heterogena polimerizacija u otopini
3. Suspenzijska polimerizacija
4. Emulzijska polimerizacija
5. Polimerizacija u plinskoj fazi
6. Međupovršinske polikondenzacije

1. Heterogena polimerizacija u masi

- **monomer i inicijator**
- ako polimer nije topljiv u vlastitom monomeru
- dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer
- **precipitirajuća polimerizacija**

2. Heterogena polimerizacija u otopini

- **monomer + inicijator + otapalo**
- **monomer topljiv u otapalu, polimer netopljiv**
- **otapalo odvodi toplinu reakcije**

Prednost:

malena viskoznost nastale smjese –
brže miješanje i prijenos topline

3. Suspenzijska polimerizacija

- reakcija se zbiva među česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju
- **produkt:** suspenzija krutih čestica polimera
 - veličine 0,1-5 mm
- „perl” polimerizacija
- **monomer i polimer slabo topljivi** u vodi (ili nekom drugom otapalu koje se koristi)

Omjer monomera i vode: 1:2, a monomer je suspendiran u obliku malih kuglica (perli)

Inicijatori su najčešće organski peroksidi
- **topljivi u tekućoj fazi monomera**

Prednost:

- laka izmjena topline
- jednostavna regulacija temperature
- mala viskoznost sustava
- jednostavno odvajanje nastalog polimera

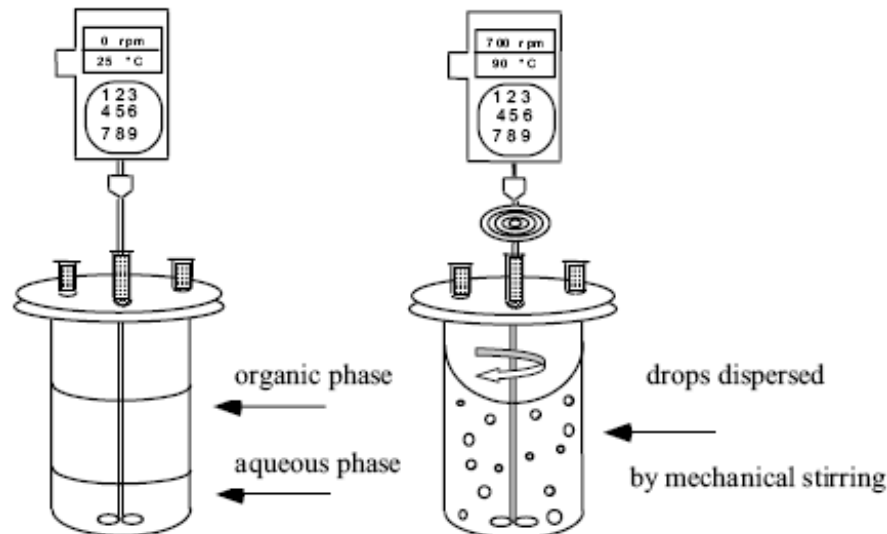
Nedostatak:

- gubitak stabilnosti disperzije – spajanje čestica u veće nakupine (sljepljivanje polimera)

Faze:

1. faza – period inicijacije

- stvara se mala količina polimera
(posljedica sudaranja kapljica monomera)
- mehaničko miješanje: sprečava se nastajanje velikih perli
(*kapljice monomera razdvajaju se miješanjem*).



2. faza – period propagacije

- u ovoj fazi vrlo brzo mogu **nastati aglomerati perli**
- perle su viskozne i ljepljive i ne mogu se više razdvojiti miješanjem
- nastanak kapljica veličine iznad koje nije moguće stabilizirati suspenziju miješanjem - **sljepljivanje**
- **dodatak zaštitnog koloida (stabilizatora)** sprečava nastajanje velikih perli i njihovih aglomerata
(zaštitni koloid *adsorbira se na površnu perli i sprečava njihovo sljepljivanje*)

Stabilizatori *u vodi topljivi polimeri:*

poli(vinil-alkohol), polimetakrilna kiselina, škrob, želatina, derivati celuloze

netopljive anorganske tvari:

barijev sulfat, aluminijev hidroksid i dr.

Najvažniji problemi suspenzijske polimerizacije su:

- a) kako dobiti što jednoličniju suspenziju monomera u vodenoj fazi
- b) kako spriječiti sljepljivanje monomernih kapljica tijekom polimerizacije

3. faza – period terminacije

- dodatak stabilizatora suspenzije u 2. fazi spriječio je sljepljivanje perli, adsorbiranjem na njihovu površinu
- podizanje temperature reakcije da se postigne terminacija polimera
- perle postaju čvršće, suspendirane u vodi

Postizanje stabilne disperzije

- nastajanje polimera ujednačene kvalitete

Uvjeti

- između kapljica monomera (globula) i otapala mora postojati zaštitni film nekog stabilizacijskog sredstva
- miješanje mora biti dovoljno snažno
 - odvajanje slijepljenih kapljica koje se skupljaju
- maksimalna veličina stabilne kapljice ovisi o brzini miješanja i svojstvima otapala
- potrebno je jednoliko miješanje da bi se spriječilo odvajanje dviju faza u slojeve uslijed razlike u gustoći.

Važni utjecaji tijekom provođenja suspenzijske polimerizacije:

1. Utjecaj brzine miješanja

2. Utjecaj dodatka zaštitnog koloida

3. Utjecaj temperature

Utjecaj brzine miješanja

Miješanje

- jedan od najvažnijih uvjeta za održavanje suspenzije

U **1. fazi** reakcije snažnim miješanjem postiže se *dispergiranje monomernih kapljica* u vodi.

Tijekom polimerizacije viskoznost kapljica se povećava i one postaju ljepljive te se *miješanjem sprečava* njihova aglomeracija.

Znatna *razlika u gustoći faza*, monomera i vode, utjecala bi na njihovo razdvajanje da nema snažnog miješanja.

Miješanje - efikasno odvođenje topline i sprečava taloženje polimera na stijenke reaktora.

Veća brzina miješanja \Rightarrow sitnije perle polimera.

Jednadžba za veličinu perli

- švicarski istraživači na čelu sa prof. Hopffom:

$$\log L_0 = a_{n\bar{D}} + b_n \log n + b_{\bar{D}} \log \bar{D} + b_n \log N_w$$

gdje je :

L_0 = veličina perli, cm

\bar{D} = promjer reaktora, cm

N_w = viskoznost otopine zaštitnog koloida

n = broj okretaja, s^{-1}

a, b = konstante

Osim **broja okretaja** u jedinici vremena za suspenzijsku polimerizaciju vrlo je važan i **oblik i vrsta miješalice**.

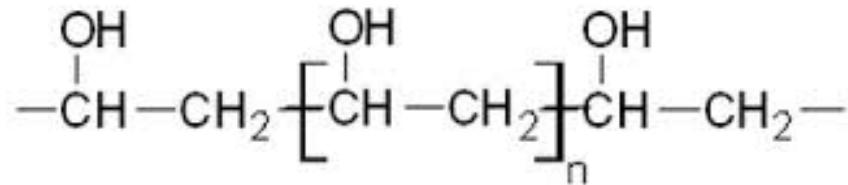
Znatan utjecaj na *veličinu čestica* ima i **omjer između *monomera i suspenzijskog sredstva***.

Utjecaj zaštitnog koloida (stabilizatora)

Suspenzijski stabilizator

- mora se dodati u tijekom polimerizacije jer se viskoznost dispergiranih kapljica toliko povećava da *miješanje više nije dovoljno za održavanje stabilnosti suspenzije.*

poli(vinil-alkohol)



-površinski aktivna tvar koja se adsorbira na površinu svake kapljice:

smanjuje površinsku napetost na graničnoj površini dispergirane i kontinuirane faze

Zaštitni koloid ima također utjecaj
na veličinu perli polimera.

Nedostatak upotrebe suspenzijskog stabilizatora:

može doći do pojave *pjenjenja* zbog smanjenja površinske napetosti vodene faze, u tom slučaju potrebno je koristiti reaktor s razbijačima pjene.

Utjecaj temperature

Reakcija suspenzijske polimerizacije:
vrlo osjetljiva na **temperaturu**.

- Obično pri $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a na kraju se zagrijava do $\approx 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trećoj fazi gdje se postiže veća stabilnost i čvrstoća perli.

4. Emulzijska polimerizacija

- heterogena polimerizacija.
- **tekući monomer** *emulgira* se uz dodatak odgovarajućeg emulgatora tako da se *dobije emulzija* koja sadrži *okrugle čestice veličine 1-10 μ* .
- **polimer** se dobiva u obliku
stabilne emulzije- lateks

Emulzijska polimerizacija **bitno je različita** od ostalih tehnika polimerizacije.

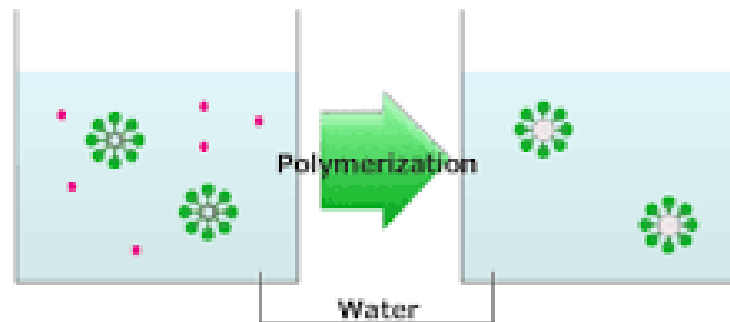
Glavna razlika:

- polimerizacija se odvija u *vrlo malenom volumenu*

Komponente emulzijske polimerizacije:

- voda
- monomer- netopljiv u vodi
- inicijator - topljiv u vodi i
- emulgator - površinski aktivna tvar, sadrži hidrofilne i hidrofobne skupine.

Emulsion Polymerization



Micell



Monomer



Polymerization Starter



Surfactant



Polymer

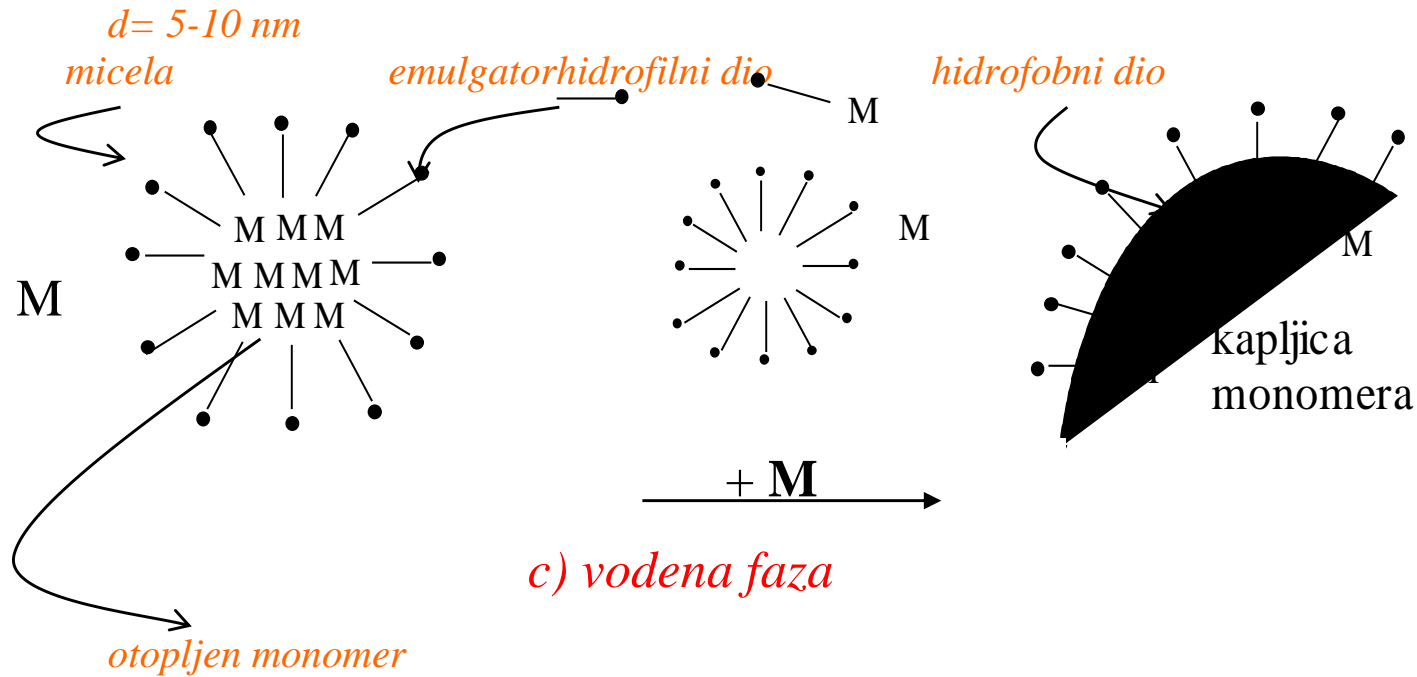
Na početku: trokomponentni sustav:

- a) koloidno dispergirane *micelle emulgatora nabubrene monomerom*
- b) *mikrokapi monomera*
- c) vodena faza koja obično sadrži:
 - *inicijator – hidroperoksid*
 - *elektrolit- stabilizira nastali lateks i kontrolira dimenzije čestica*
 - *pufer- regulira brzinu inicijacije i povećava stabilnost lateksa*

Važne faze su:

1. faza prije inicijacije
2. faza inicijacije
3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora
4. faza nestanka monomera, *propagacija*
5. kraj polimerizacije, *terminacija*

1. faza prije inicijacije

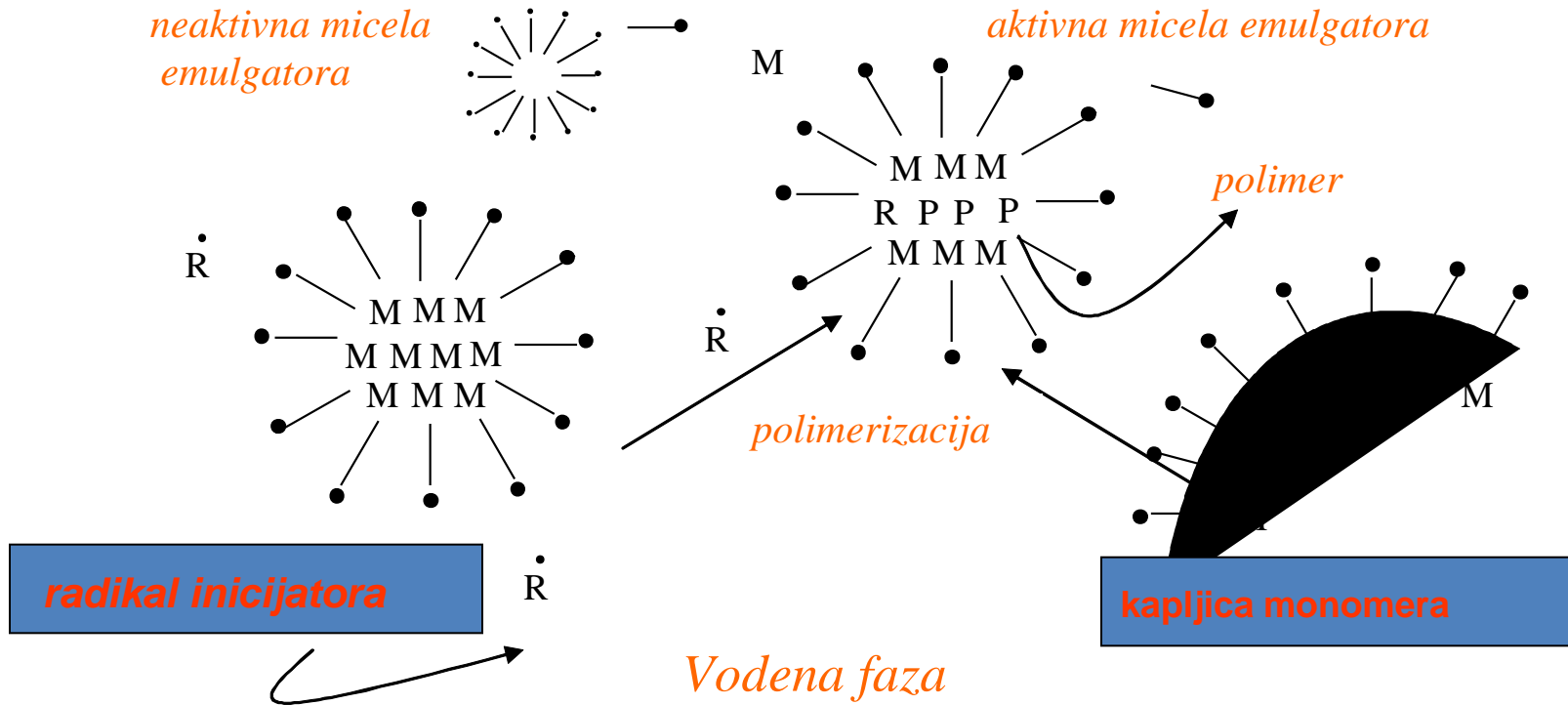


Faza koja prethodi polimerizaciji: vodena faza, kapljice monomera razdijeljene u vodi i micide emulgatora s monomerom.

Dodatkom u vodi *netopljivog monomera*, uz miješanje, **monomer** se razdijeli u *sitne kapljice*.

Molekule emulgatora stvaraju u *vodenoj fazi* micide u kojima su **hidrofobni** dijelovi orijentirani prema sredini micide, a **hidrofilni** prema vodenoj fazi.

2. faza inicijacije



Dodatak inicijatora - termičkim raspadom nastaje radikal R^\bullet , *započinje polimerizacija u micelama* i početak stvaranja polimera.



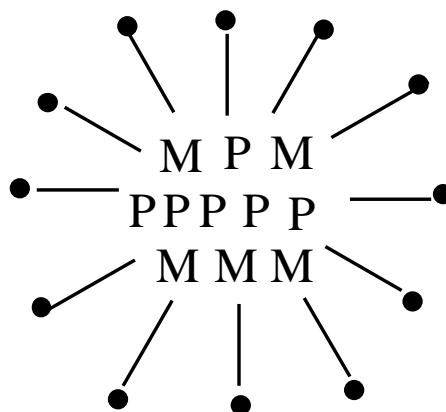
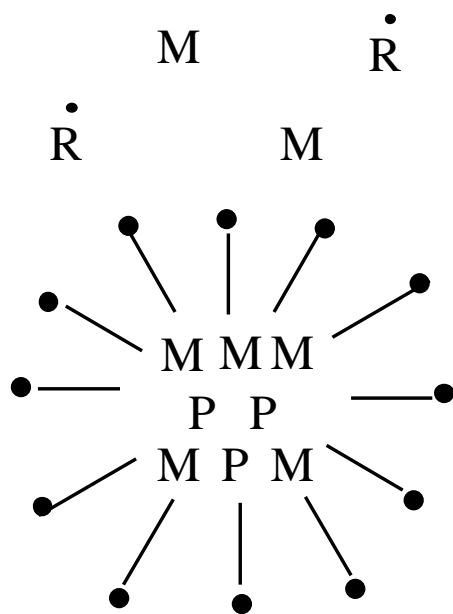
Time *započinje vrlo brzi rast polimera.*

Potrošeni monomer u miceli nadoknađuje se difuzijom novih molekula monomera iz vodene faze, a ona se s druge strane zasićuje monomerom iz mikrokapljica.

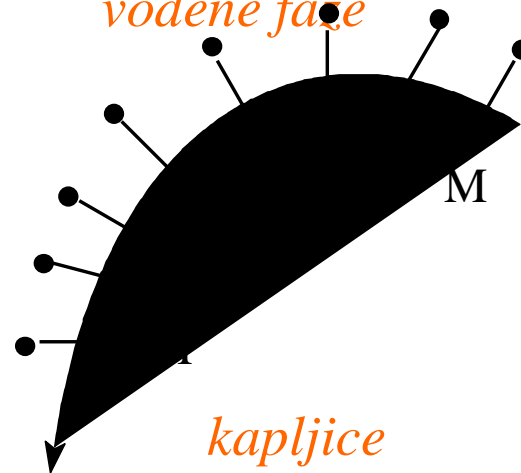
Tijekom polimerizacije u vodenoj fazi:

zamjena velikih kapljica monomera nastalim polimernim česticama.

3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora



*aktivne micelle rastu
sa stupnjem polim. i
troše emulgator iz
vodene faze*



*kapljice
monomera*

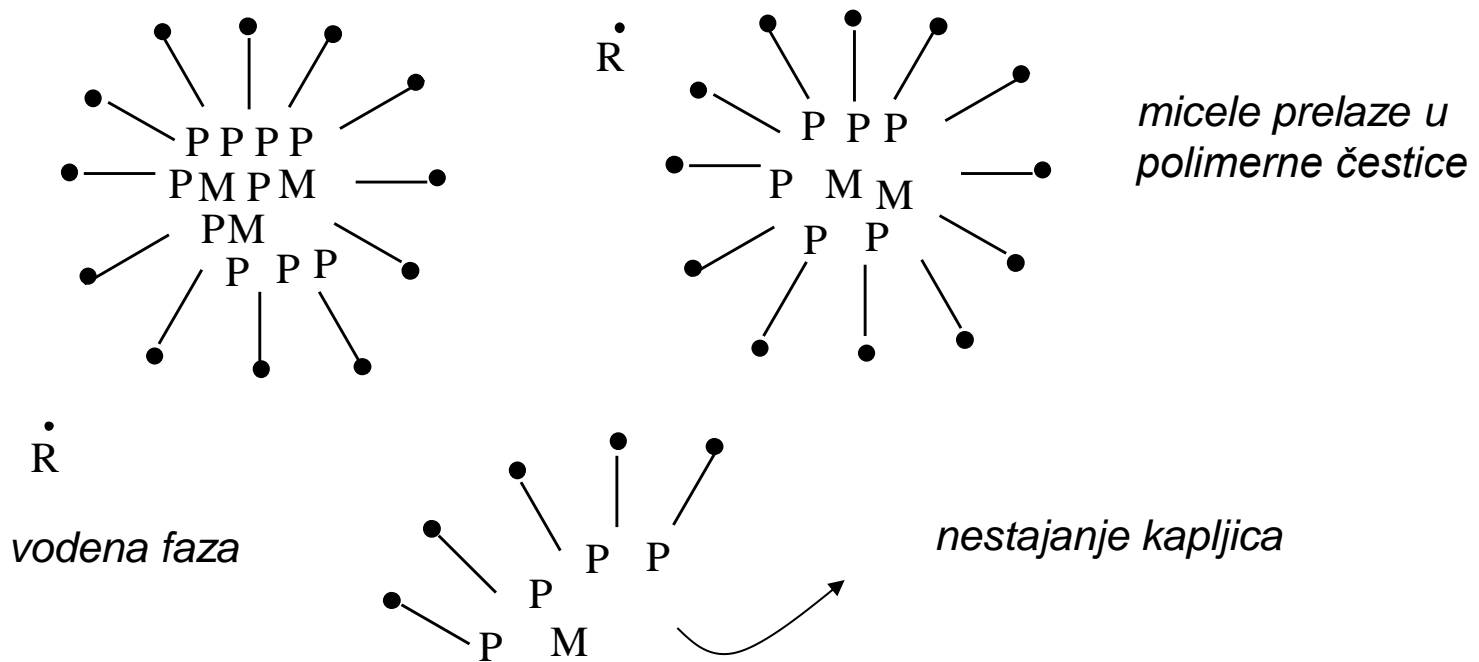
Vodena faza

Emulgator se adsorbira na novonastale čestice polimera i tako preuzima funkciju *zaštitnog koloida* i sprečava *flokulaciju* (*nakupljanje* polimernih čestica).

Smanjena konc. emulgatora nadoknađuje se iz neaktiviranih micela u otopini. Broj micela ovisi o omjeru emulgator/monomer.

Od te faze nadalje ne stvaraju se više nove čestice lateksa (micele), već reakcija *polimerizacije teče* samo unutar iniciranih micela.

4. faza nestanka kapljica monomera - propagacija

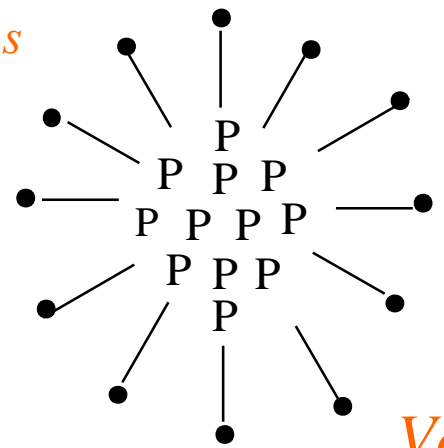
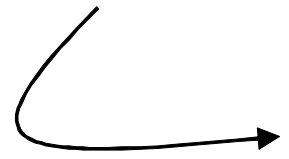


Kapljice monomera u vodenoj fazi *troše se* još samo za rast polimernih čestica, čime konc. monomera u vodenoj fazi *pada*, a kod 60 %-tne konverzije *potpuno nestaje*.

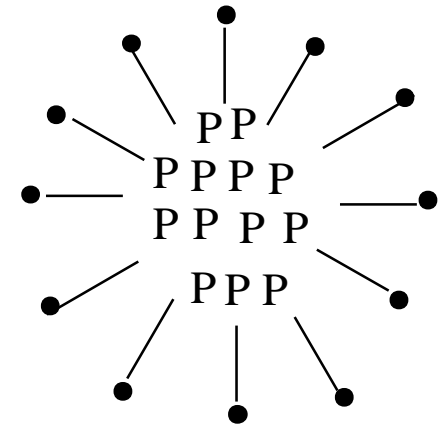
Polimerizacija se nastavlja samo s monomerom unutar čestica lateksa.

5. kraj reakcije polimerizacije - terminacija

*polimerne čestice s
adsorbiranim
emulgatorom*



Vodena faza



S padom koncentracije monomera

- *pada brzina reakcije polimerizacije,*

nestankom monomera

- *završava polimerizacija.*

Važni faktori kod emulzijske polimerizacije su:

1. miješanje

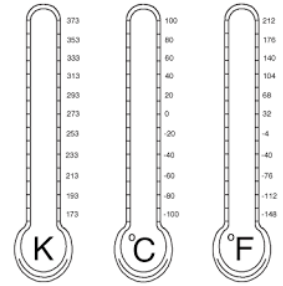
2. temperatura

1. Miješanje



1. neophodno za raspodjelu monomera u stabilizirane monomerne *kapljice* u emulziji
2. važno za difuziju monomera iz kapljice u *rastuće polimerne čestice* (micele)
3. za kontrolirano odvođenje velikih količina *topline* polimerizacije

2. Temperatura



1. brzina polim. raste s temp. jer se povećava konstanta propagacije k_p i broj polimernih čestica
2. s porastom temp. povećava se brzina rasta lanca i ubrzava se faza inicijacije

Prednosti emulzijske polimerizacije



1. Voda kao disperzni medij

- jeftina,
- nezapaljiva,
- neotrovna,
- sistem je relativno bezbojan

2. Efikasna kontrola temperature

- sustav je razrijeđen pa je brži i bolji prijenos topline na vodenu sredinu,
- nema pregrijavanja

3. Polimerizacija

- kod razmjerno niskih temperatura (20-80 °C)

4. Proizvodnja polimera

- velikih molekulskih masa i
- velikih brzina polimerizacije

5. Polimerizacijski produkt

- pogodan za upotrebu npr.;
- za ljepila, impregnaciju papira, premazi (*boje*)i dr.

6. Mogućnost prekidanja polimerizacije na bilo kojem stupnju radi dodavanja *modifikatora*

7. Minimalne nepoželjne sporedne reakcije

- kao što su kidanje lanca i ciklizacija

8. Viskoznost emulzije neovisna je o molekularnoj masi polimera za razliku od polimerizacije u otapalu

Emulgatori

U emulzijskoj polimerizaciji se koriste anionski, kationski i neionski emulgatori.

Anionski emulgatori su:

- alkilsulfati,
- alkilarilsulfati i
- fosfati

Mnogi od njih su sapuni kao što je natrijev lauril-sulfat.

Neionski emulgatori su:

- hidroksi-etil celuloza i PVAc
- razni derivati poli(etilen-oksida)

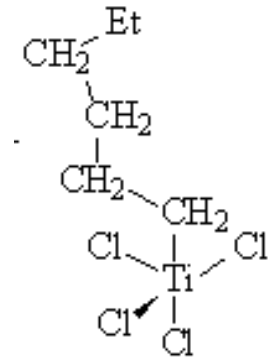
Udio emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji :

1-5% mase monomera.

Konc. emulgatora [E] utječe na porast broja polimerih čestica.

Voda mora biti deionizirana jer prisustvo stranih iona može utjecati na proces inicijacije i djelovanje emulgatora.

5. Polimerizacija u plinskoj fazi



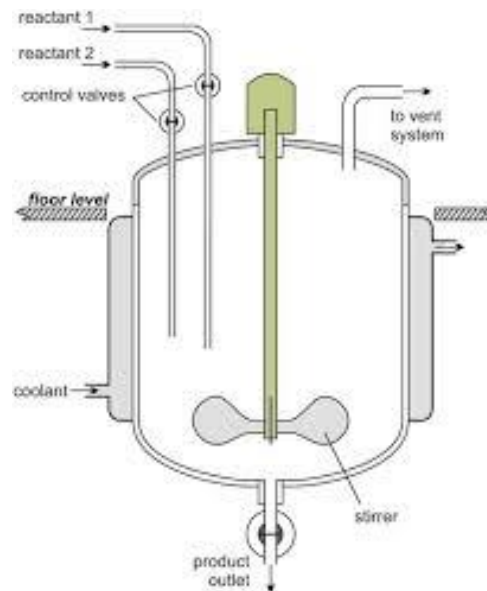
- U proizvodnji poliolefina i kopolimera
- Pri temperaturama koje su od 20 do 50 °C ispod temperature mekšanja polimera
- reaktor s fluidiziranim česticama aktivnih inicijatora (Ziegler-Natta) na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom
- Neprореagirani monomer reciklira se, a praškasti se polimer odvaja bez posebnog čišćenja

6. Međupovršinske polikondenzacije

- reakcije stupnjevutih polimerizacija kada druge metode nisu djelotvorne
- vrlo velika brzina reakcije
- nastajanje polimera velikih molekulskih masa
- **poliesterifikacije i poliamidacije**
- jedna komponenta monomera otopljena je u vodenoj fazi, a druga u organskom otapalu koje nije topljivo u vodi: reakcija se zbiva na granici tih faza – **difuzija reaktanata iz jedne u drugu fazu i polimerizacija na dodirnim površinama**

Polimerizacijski reaktori

1. reaktor
2. uređaj za kontrolu temperature
3. pomoćna oprema reaktora



1. Reaktori za polimerizacije

Polimerizacija se provodi u
reaktorima različite konstrukcije

- različiti uvjeti miješanja
- različit prijenos topline

Materijal za izradu reaktora

- nehrđajući ili emajlirani čelici

Emajlirani čelici - prednosti:

- kemijska inertnost

(važno kod svih vrsta reaktora bez obzira na proces u njima)

- sprečavanje prijanjanja polimera

Polimer se lakše i brže uklanja s emajlirane, nego s čelične površine.

U slučaju ekstrahiranja željeza iz čelika - negativan utjecaj na sam proces polimerizacije (*željezo sudjeluje u prijenosu rasta lanca zajedno s inicijatorom*)

2. Uređaji za kontrolu temperature

Temperatura – važna za *konačna svojstva* proizvoda

Utječe na:

- veličinu čestica

(npr. kod susp. pol. utječe na topljivost zaštitnog koloida i njegovu adsorpciju)

Uređaj za kontrolu temperature sastoji se od:

- termoregulatora u reaktoru i
- kontrolnog ventila u cjevovodu rashladnog sredstva u dvostrukom plaštu reaktora

3. Pomoćna oprema reaktora

Uređaj koji određuje *završetak reakcije polimerizacije*, tj. određuje željeni stupanj konverzije.

To se postiže na nekoliko načina:

a) smanjenjem hlađenja

- pred kraj reakcije kada dolazi do smanjenja brzine reakcije: tada reagira *termoregulacijski* element koji daje sporije impulse za otvaranje ventila *rashladnog medija*

b) sniženjem parcijalnog tlaka

- ukazuje se na potrošnju *hlapljivog monomera*, tj. monomer daje određeni tlak (koji se njegovom potrošnjom smanjuje)

c) povećanjem viskoznosti mase

pred završetak polimerizacije viskoznost reakcijske mase naglo se povećava, a može se mjeriti:

- ugrađenim viskozimetrom ili
- mjerenjem snage potrebne za pogon miješalice

Monomer koji zaostane nakon završetka reakcije uklanja se strujom dušika ili destilacijom vodenom parom.

Zaostalog monomera smije biti do 0.8 mas. %.

Voda – uklanja se centrifugiranjem i to do 90 %.

Sušenje polimera

- provodi se vrlo pažljivo da povišena temperatura ne bi utjecala na konačna svojstva (*najčešće sobna temperatura*)