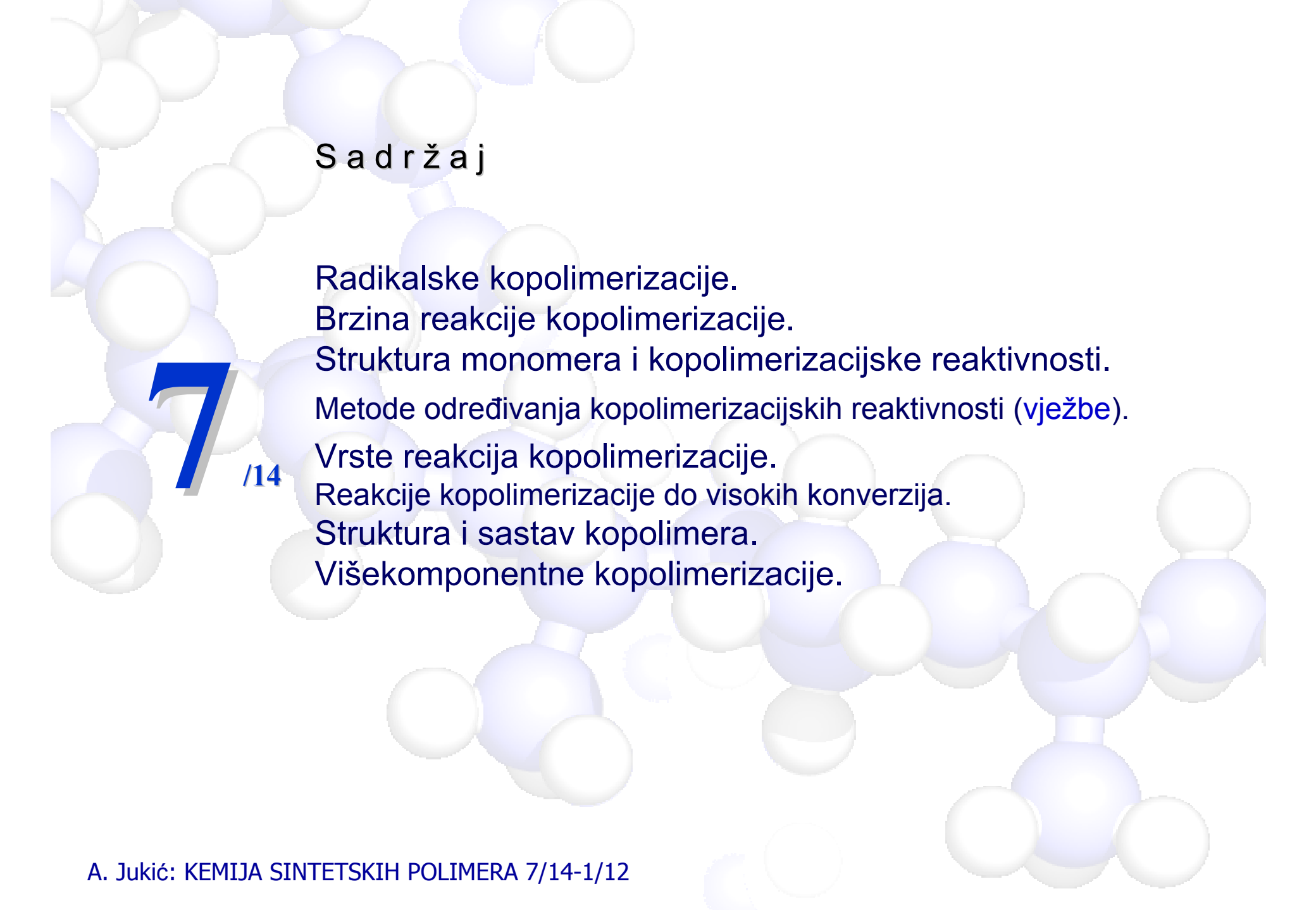




S a d r ž a j

7

/14

Radikalske kopolimerizacije.

Brzina reakcije kopolimerizacije.

Struktura monomera i kopolimerizacijske reaktivnosti.

Metode određivanja kopolimerizacijskih reaktivnosti (vježbe).

Vrste reakcija kopolimerizacije.

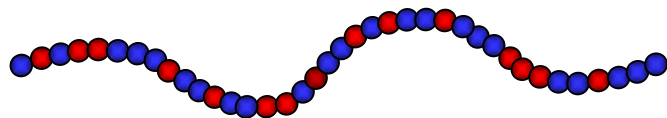
Reakcije kopolimerizacije do visokih konverzija.

Struktura i sastav kopolimera.

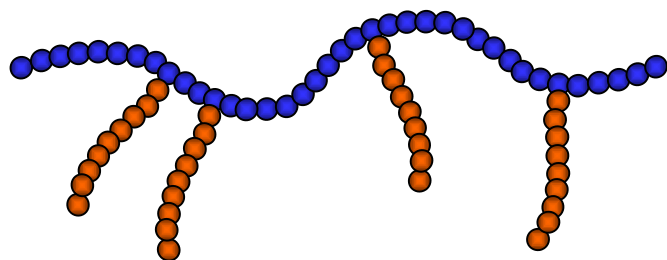
Višekomponentne kopolimerizacije.

Kopolimerizacija – istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.

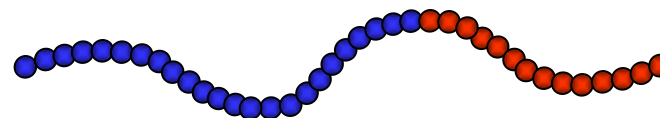
Kopolimeri - dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica



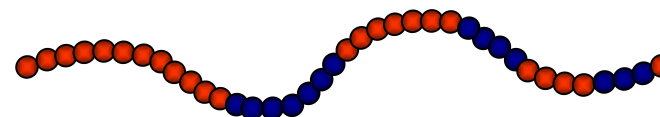
STATISTIČKI KOPOLIMERI
(statistical copolymers)



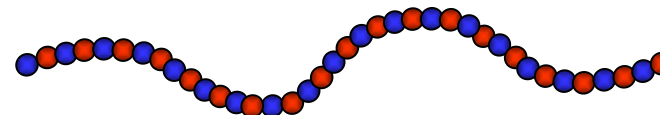
CIJEPLJENI KOPOLIMERI
(graft copolymers)



BLOČNI KOPOLIMERI
(block copolymers)



GRADIJENTNI KOPOLIMERI
(gradient copolymers)



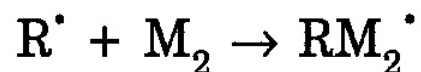
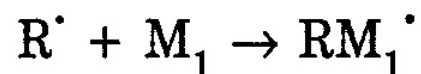
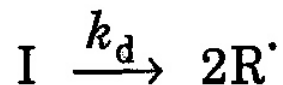
ALTERNIRAJUĆI KOPOLIMERI
(alternating copolymers)

Najpoznatiji kopolimeri jesu:

- a) kopolimeri na temelju etilena, kad je drugi monomer propilen, vinil-acetat, metakrilna kiselina, viši α -olefini,
- b) kopolimeri na temelju vinil-klorida, uz vinil-acetat, estere akrilne i metakrilne kiseline, viniliden-klorid, propilen i akrilonitril,
- c) kopolimeri na temelju stirena, uz akrilonitril, butadien, metil-metakrilat, divinilbenzen, anhidrid maleinske kiseline, α -metilstiren, i dr.,
- d) kopolimeri tetrafluoretilena uz etilen, propilen, klortrifluoretilen, heksafluorpropilen, vinil-fluorid i sl.,
- e) kopolimeri: 1-buten/izopren, vinil-acetat/esteri akrilne i metakrilne kiseline, nezasićeni poliesteri sa stirenom, metil-metakrilatom, dietil-ftalatom i sl.,
- f) vrlo često polimeri, koji se smatraju homopolimerima, sadrže manji udio komonomera koji poboljšava samo određeno svojstvo kao bojivost, topljivost, adhezivnost, smanjena gorivost, termooksidativna stabilnost, antistatičnost i dr.

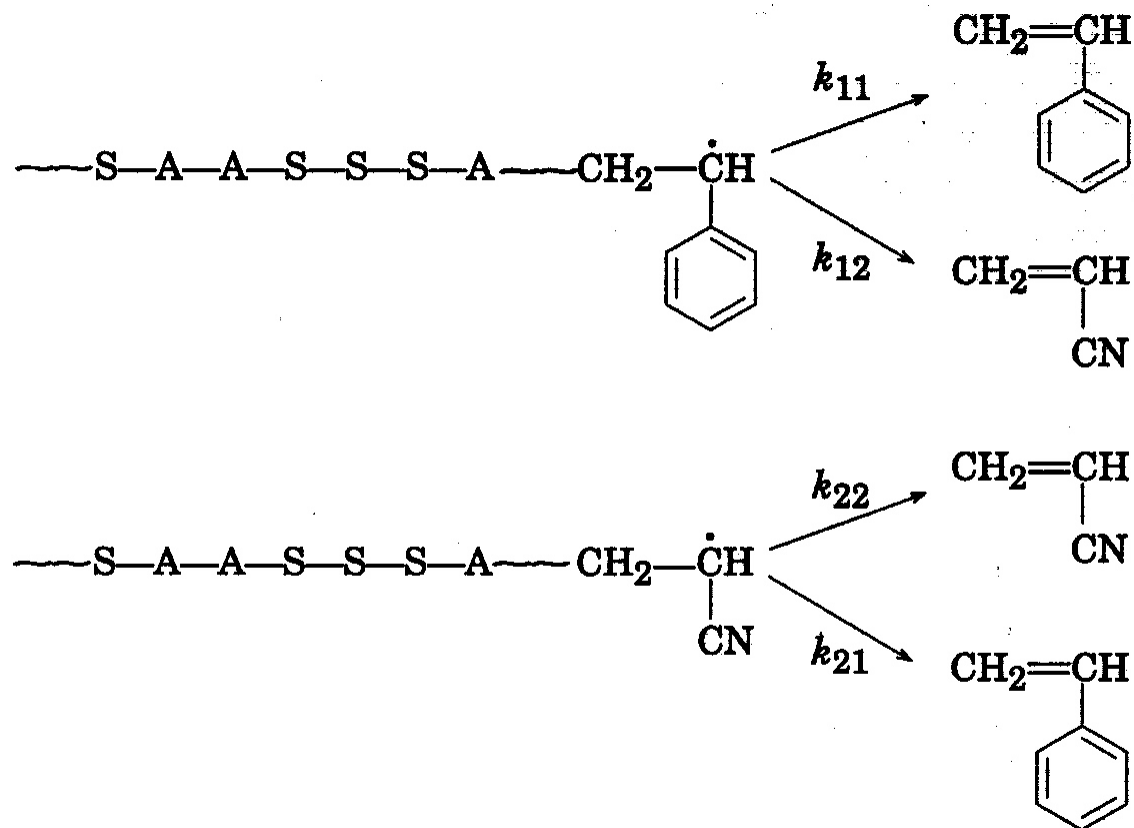
Kopolimerizacija dvaju monomera (binarni sustav)

Brzina inicijacije kontrolirana je brzinom razgradnje inicijatora i zato je neovisna o sastavu smjese monomera:



Stupanj propagacije – četiri reakcije propagacije i odgovarajuće brzine reakcije:





Omjer kopolimerizacijske reaktivnosti (r) =
omjer konstanti brzina reakcije homopolimerizacije (k_{11} i k_{22}) i
kopolimerizacije (k_{12} i k_{21})

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{i} \quad r_2 = k_{22} / k_{21}$$

Uslijed razlika u reaktivnosti monomera, **sastav kopolimera se redovito razlikuje od početnog sastava smjese monomera.**

Reaktivniji monomer ($r_1 > 1$) brže se ugrađuje u polimerne molekule, a manje reaktivan zaostaje u monomernoj smjesi. Zbog te stalne promjene sastava smjese monomera tijekom reakcije kopolimerizacije, pri višim konverzijama ($> 10\%$) nastaje kopolimer vrlo heterogenog sastava, što značajno pogoršava njegova konačna svojstva, posebice mehanička i optička.

Brzina reakcije kopolimerizacije

$$-d[M_1] / dt = k_{11} [PM_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [PM_2^\bullet] [M_1]$$

$$-d[M_2] / dt = k_{22} [PM_2^\bullet] [M_2] + k_{12} [PM_1^\bullet] [M_2]$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [PM_1^\bullet] [M_1] + k_{21} [PM_2^\bullet] [M_1]}{k_{22} [PM_2^\bullet] [M_2] + k_{12} [PM_1^\bullet] [M_2]}$$

$$d[RM_1^\bullet] / dt = d[RM_2^\bullet] / dt = 0$$

$$k_{12} [PM_1^\bullet] [M_2] = k_{21} [PM_2^\bullet] [M_1]$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21}}{k_{12}} \cdot \frac{[RM_2^\bullet][M_1]^2}{[M_2]} + k_{21}[RM_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[RM_2^\bullet][M_2] + \frac{k_{12} k_{21}}{k_{12}} \frac{[RM_2^\bullet][M_1][M_2]}{[M_2]}}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}/k_{12} [M_1]/[M_2] + 1}{k_{22}/k_{21} [M_2]/[M_1] + 1}$$

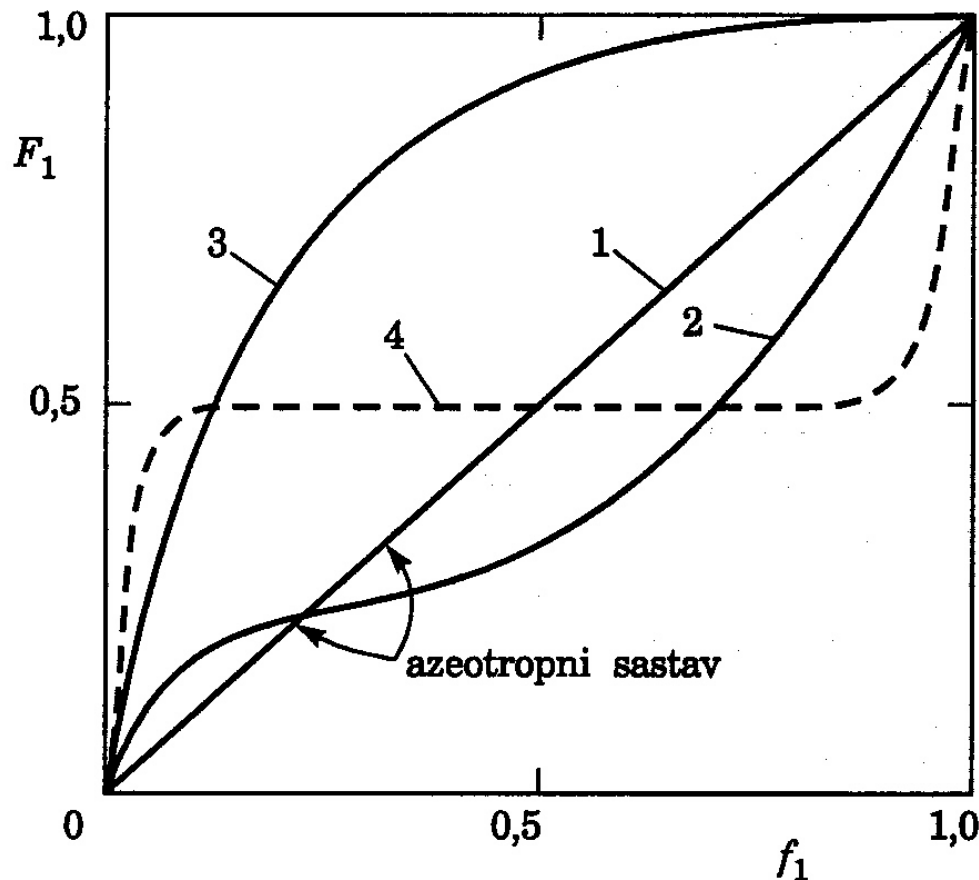
Ovisnost trenutnog sastava kopolimera o sastavu smjese monomera =
Alfrey-Goldfingerova jednađžba ili **jednađžba terpolimerizacije**:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

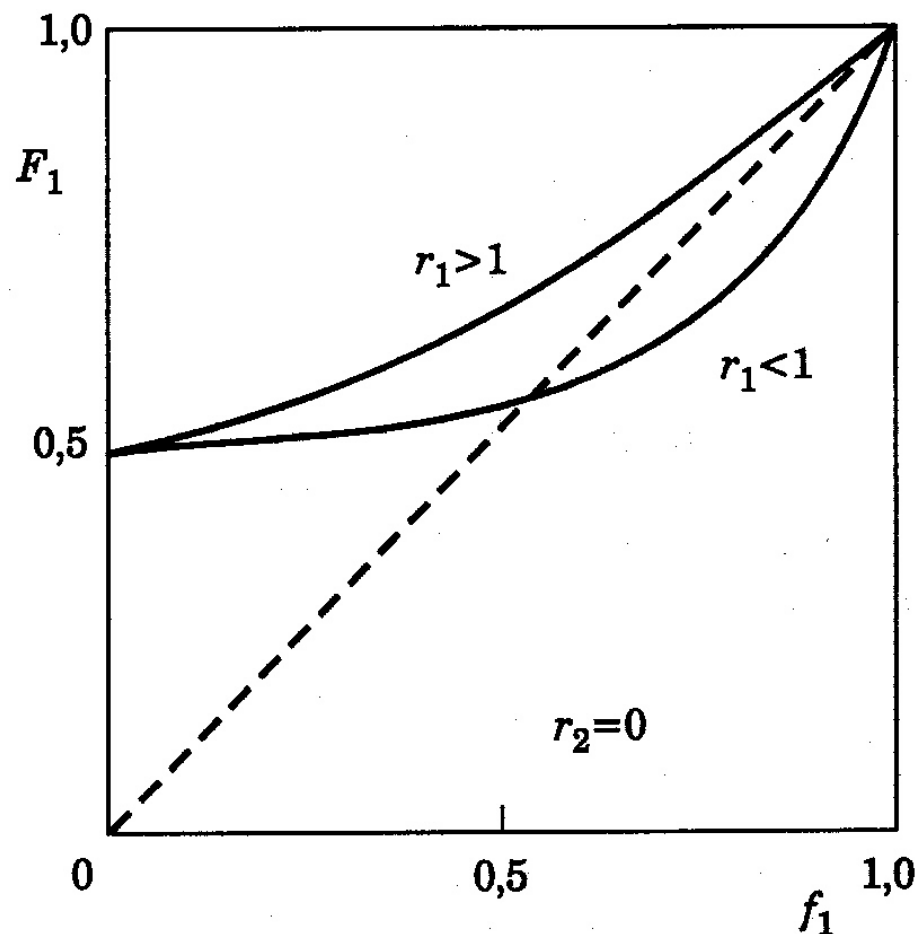
Utjecaj sastava smjese monomera na sastav kopolimera temeljnih vrsta kopolimerizacija:

1 = idealna, azeotropna: $r_1 = 1$ i $r_2 = 1$

2-4 = neidealna (neazeotropna): r_1 i $r_2 < 1$; $r_1 \gg 1$ i $r_2 \ll 1$



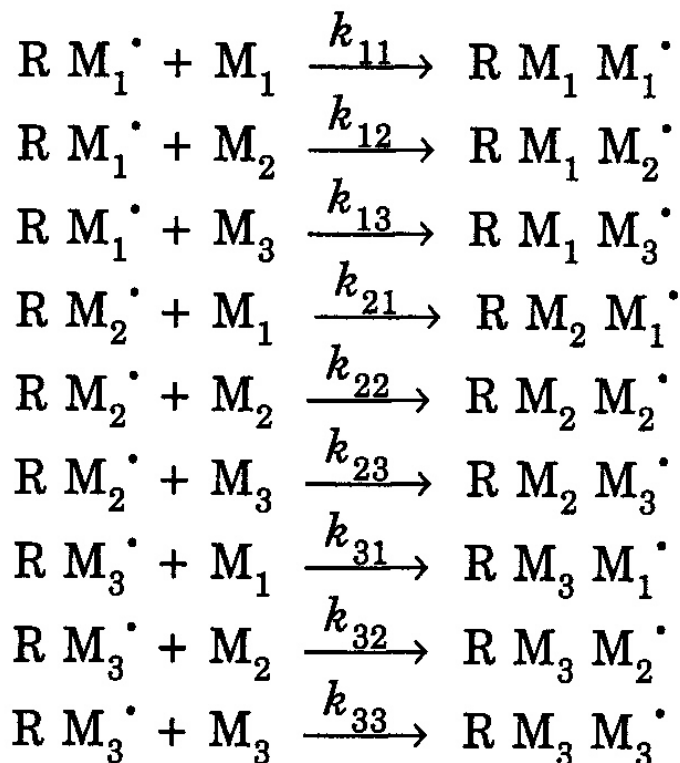
Utjecaj sastava smjese monomera na sastav kopolimera za reakciju kopolimerizacije u kojoj jedan od monomera (M_2) ne stvara homopolimere



Višekomponentne kopolimerizacije

Terpolimerizacija

reakcije propagacije



brzine propagacije

$$\begin{array}{l} R_{11} = k_{11} [R M_1^\cdot] [M_1] \\ R_{12} = k_{12} [R M_1^\cdot] [M_2] \\ R_{13} = k_{13} [R M_1^\cdot] [M_3] \\ R_{21} = k_{21} [R M_2^\cdot] [M_1] \\ R_{22} = k_{22} [R M_2^\cdot] [M_2] \\ R_{23} = k_{23} [R M_2^\cdot] [M_3] \\ R_{31} = k_{31} [R M_3^\cdot] [M_1] \\ R_{32} = k_{32} [R M_3^\cdot] [M_2] \\ R_{33} = k_{33} [R M_3^\cdot] [M_3] \end{array}$$

Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}} \quad r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}} \quad r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}} \quad r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}$$

Brzine smanjenja koncentracije monomera

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} + R_{31} \quad -\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} + R_{32}$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = R_{13} + R_{23} + R_{33}$$

Primjenom pretpostavke o ravnotežnoj koncentraciji propagirajućih radikala:

$$R_{12} + R_{13} = R_{21} + R_{31}, \quad R_{21} + R_{23} = R_{12} + R_{32}, \quad R_{31} + R_{32} = R_{13} + R_{23}$$

Ovisnost trenutačnog sastava terpolimera o sastavu smjese monomera =
 Alfrey-Goldfingerova jednačba ili **jednačba terpolimerizacije**:

$$d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] =$$

$$[M_1] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}} \right\} \left\{ [M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right\} :$$

$$:[M_2] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}} \right\} \left\{ [M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right\} :$$

$$:[M_3] \left\{ \frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right\} \left\{ [M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} \right\}$$