

9 /14

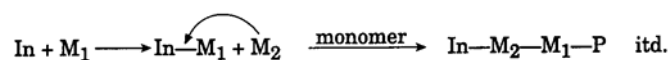
Sadržaj

Koordinativne polimerizacija i polimeri
 Inicijatori (Ziegler-Natta, metalocenski)
 Mehanizam polimerizacije
 Kinetika Ziegler-Natta polimerizacije
 Koordinativne kopolimerizacije
Polipropilen
Polietilen
Etilen propilen kopolimer (EPDM)
Poliizopren
Polibutadien

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-1/14

Koordinativne polimerizacije

Osnovni je mehanizam koordinativno povezivanje monomernih molekula i inicijatora; nova monomerna jedinica ugrađuje se "umetanjem" između inicijatora i rastućeg lanca (engl. insertion mechanism):



In - inicijator

P - rastuća polimerna molekula

M₁ i M₂ - molekule monomera

Inicijatori (Ziegler-Natta, metalocenski) pri ugradnji u polimerni lanac sterički usmjeravaju svaku novu monomernu jednicu – dobivaju se sterički pravilne, stereoregularne strukture:

PE-HD, PE-LLD, izotaktni PP, EPC elastomer, izotaktni poli(1-buten), 1,2-polibutadien, cis-1,4-poliizopren...

- pravilna građa – visoka kristalnost – posebna primjenska svojstva

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-2/14

Inicijatori / Katalizatori

Ziegler-Natta (otkriveni 1953. godine)

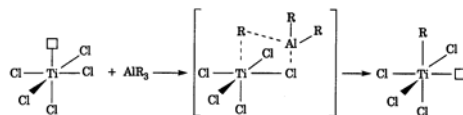
- *Halogenidi* prijelaznih metala kao TiCl_4 , CrCl_3 ili VCl_3 i organo-metalnih spojeva kao dialkil-aluminijevih halogenida
- *Metalocenski* - nova skupina Ziegler - Natta katalizatora, kompleksni su metalni spojevi i sve se više upotrebljavaju u industrijskoj proizvodnji. Homogeni su, topljivi u neutralnim organskim otapalima i vrlo velike aktivnosti, a uz izotaktne, promjenom sastava, mogu katalizirati nastajanje u potpunosti sindiotaktnog polipropilena i drugih granatih poliolefina kao i polistirena.

Važno !!! Polimerizacije vrlo osjetljive na nečistoće i u tragovima, posebice polarne spojeve. Inertna atmosfera.

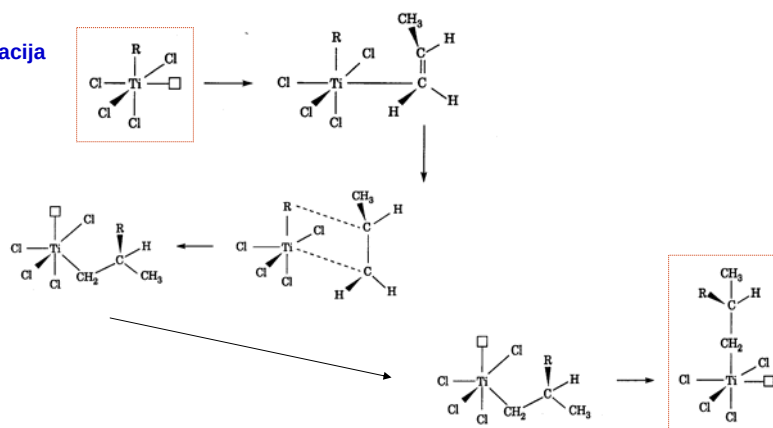
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-3/14

Mehanizam polimerizacije

Inicijacija



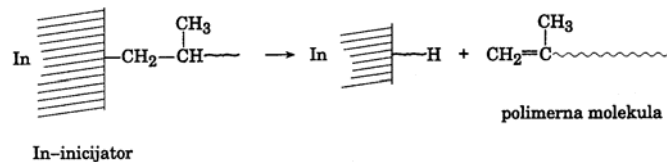
Propagacija



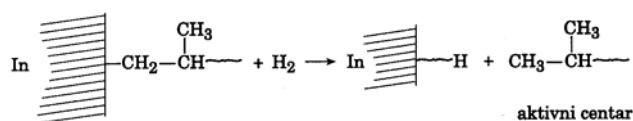
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-4/14

Terminacija

a) Unutarmolekulski prijenos vodika

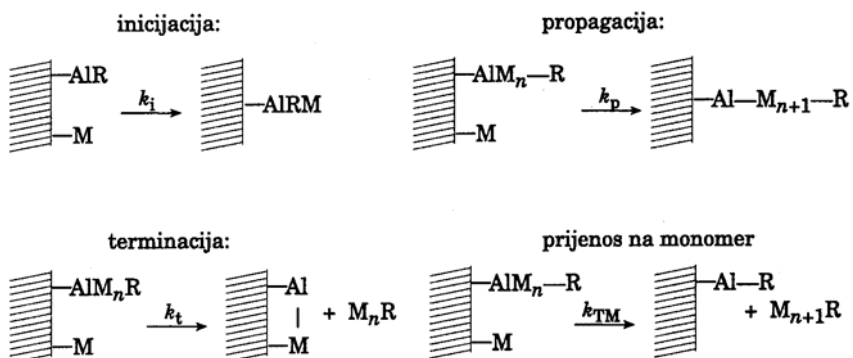


b) Terminacija prijenosa lančane reakcije vodikom



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-5/14

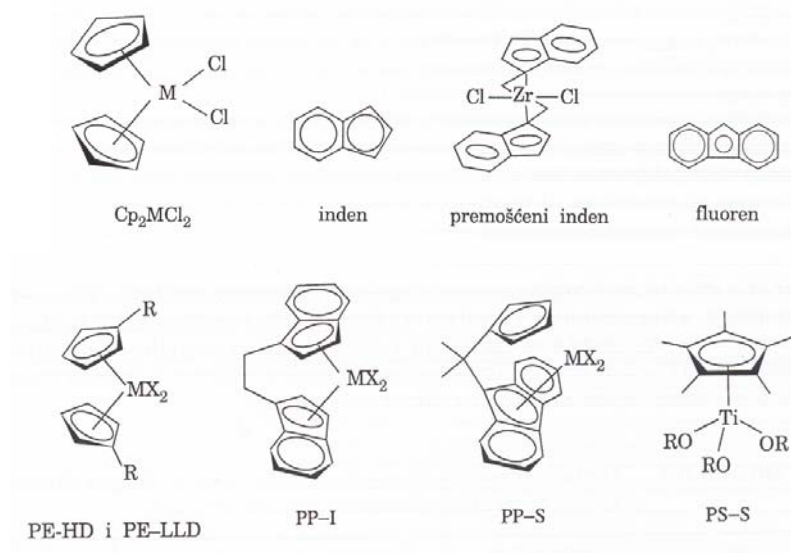
Kinetika Ziegler-Natta polimerizacije



$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [C^*] \Theta_M + k_{TM} [C^*] \Theta_M$$

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-6/14

Metalocenski katalizatori



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-7/14

Koordinativne kopolimerizacije

etilen > propilen > 1-buten

Kopolimerizacijske reaktivnosti monomera u Ziegler-Natta reakcijama kopolimerizacije

M_1	M_2	Inicijator	r_1	r_2
etilen	propilen	$\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	15,7	0,11
		$\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	12,1	0,018
		$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	5,6	0,145
etilen	1-buten	$\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	67,0	0,043
		$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	29,6	0,019
propilen	1-buten	$\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$	4,39	0,227

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-8/14

Koordinativni polimeri

Polipropilen

Polietilen

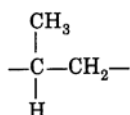
Etilen propilen kopolimer (EPDM)

Poliizopren

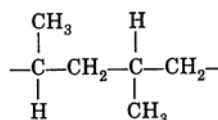
Polibutadien

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-9/14

Polipropilen



izotaktni



sindiotaktni

Poželjno je da polipropilen sadrži što veći udio izotaktičke strukture => spiralna, vijčana konformacija => kristalizacija => polipropilen dobrih svojstava

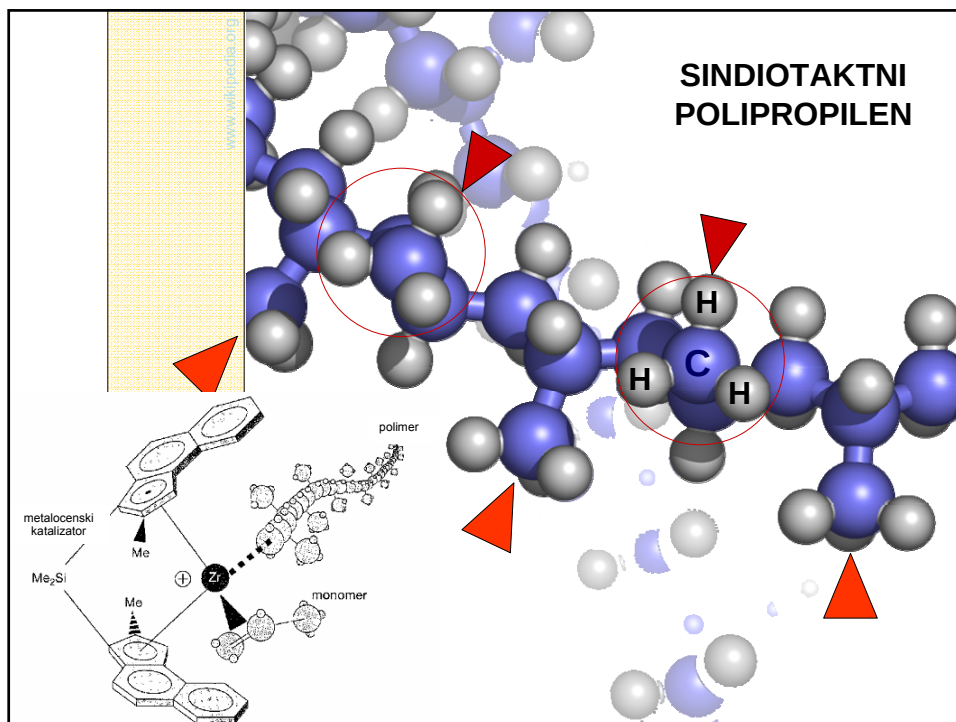
Materijal lagan, dobre čvrstoće i tvrdoće, izvrstan električni izolator.

Polimerizira isključivo koordinativnim mehanizmom uz Ziegler-Natta inicijatore (katalizatore). Visoka čistoća monomera, isključeno prisustvo: vode, kisika i njegovih spojeva, sumpornih spojeva, diena, acetilena jer su snažni katalitički otrovi.

Postoji nekoliko tehničkih postupaka, koji se razlikuju u vrsti katalizatora, mediju polimerizacije, načinu kontrole molekulske mase i načinu uklanjanja ataktičkog polimera.

Polimerizacija: u **suspenziji**, u kapljevinu (u masi) u plinskoj fazi i u otopini. Također i za proizvodnju kopolimera propilena i drugih α -olefina.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-10/14



Polietilen

Procesi proizvodnje polietilena se dijele na postupke uz visoki i niski tlak.

PE-LD , mehanizam slobodnih radikala (100-300 MPa)

PE-HD , metal-organski koordinativni katalizatori (20 MPa).

Postupci proizvodnje

Najpoznatiji su:

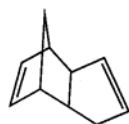
Zieglerov postupak (2/3 PE-HD / Europa)

Phillipsov postupak (SAD).

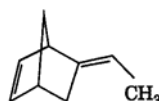
Kopolimer etilena i propilena (EPDM)

Amorfni, elastomerna svojstva.
Otporan na djelovanje kemikalija i prema starenju.

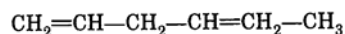
Dienski komonomer :



diciklopentadien



etilidennorboren



1,4-heksadien

Etilen - propilenski kaučuk dobiva se procesima kontinuirane polimerizacije u otopini ili suspenziji uz Ziegler-Natta katalizatore koji se sastoje od vanadijevih spojeva: VCl_4 , VOCl_3 i alikaluminijevog halida R_2AlCl .

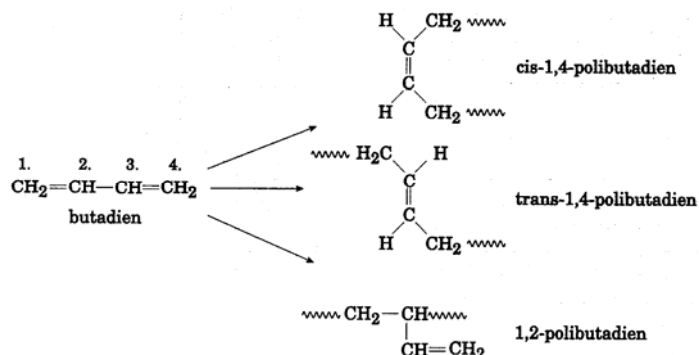
Primjena EPDM kaučuka:
specijalne brtve, obloge spremnika, dodatak prirodnom i SBR kaučuku.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-12/14

Polibutadien

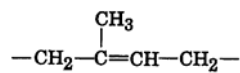
Dobra svojstva (npr. elastomerna) => jedna konfiguracija => *cis*-1,4- struktura

Kordinativnim ili anionskim reakcijama nastaju pretežito istovrsne strukture.
Isključivo polimerizacijom u otopini, pretežito uz koordinativne katalizatore spojeva titana, kobalta ili vanadija.
Radikalna polimerizacija, procesima u masi, otopini ili emulziji.



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-13/14

Poliizopen



poliizopren

Polimerizacijom izoprena => *cis*-1,4- poli izopren => kao imitacija prirodnog kaučuka

Katalizator: alkil-litij u otopini ugljikovodika,

Ziegler - Natta katalizator (smjesa titan (IV) klorida, trialkil-aluminija i trialkil-aluminij-eterata)

Polimerizacija butadiena		m i k r o s t r u k t u r a		
Katalizator	Uvjeti	cis-1,4	trans-1,4	1,2
Radikalni	Emulzija	12	64	18
Natrij	Otopina	10	25	65
Litij	Otopina	35	52	13
Litij-naftalen	Otopina u tetrahidrofuranu	7	3	90
Alfin	Otopina	20	75	5
(C ₂ H ₅) ₃ Al / TiI ₄	Al / Ti = 3-6	93	3	4
(C ₂ H ₅) ₃ Al / CoCl ₂	Al / Co = 10	98	1	1
(C ₂ H ₅) ₃ Al / VCl ₃	Al / V = 2-10	-	99	-
(C ₂ H ₅ Al) ₂ SO ₄ / Co(SCN) ₂ (Ph ₃ P ₂) ₂	Al / Co = 0,5-2	2	3	95

- Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 9/14-14/14