

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za fizikalnu kemiju

Marko Rogošić

**POLIMERIZACIJSKO
INŽENJERSTVO**

(nastavni tekstovi)

Zagreb, srpanj 2013.

PREDGOVOR

Ovu je knjižica zbirka nastavnih tekstova oblikovana prema programu kolegija Polimerno inženjerstvo na drugoj godini diplomskoga studija Kemijsko inženjerstvo. Kolegij se sastoji od tri dijela, u prvom se detaljnije obrađuje kemizam polimerizacijskih reakcija, u drugom polimerizacijsko inženjerstvo (što je predmet ovih tekstova) te u trećem načela prerade polimera. Radi potpunosti iznesenoga te ograničenosti satnice kolegija, nastavni tekstovi obuhvaćaju nešto širi sadržaj u odnosu na predavanja. Tekstovi su namijenjeni u prvom redu studentima za bolje razumijevanje gradiva iznesenog na predavanjima, ali nadam se da će koristiti svima koje zanima navedena problematika.

Nastavu polimerizacijskog inženjerstva prate i samostalni seminarski zadaci. Nastavni tekstovi pružaju potrebnu podlogu za rješavanje tih zadataka.

Autorstvo posljednjeg poglavlja ovih tekstova, koje doduše ne ulazi u gradivo sadašnjih predavanja, treba pripisati dr. sc. Heleni Jasni Mencer, red. prof. Ona je poglavlje oblikovala za potrebe nekadašnjeg kolegija Reaktori, koji je na FKIT-u izvođen potkraj 1980-i i tijekom 1990-ih godina.

Autor

Zagreb, srpanj 2013.

SADRŽAJ

1. Molekulska masa polimera	1
1.1. Raspodjela molekulskih masa polimera	1
1.2. Funkcije raspodjele	3
1.3. Neki analitički izrazi	3
1.4. Prosječne molekulske mase	6
1.5. Disperznost	7
2. Modeliranje stupnjevitih polimerizacija	9
2.1. Kinetičko razmatranje – tip AB	9
2.2. Statističko razmatranje – tip AB	13
2.3. Statističko razmatranje – tip A_2+B_2	13
2.4. Eksperimentalno određivanje konstante brzine polimerizacije	18
2.5. Efekt monofunkcionalnog monomera – tip AB + XB	19
2.6. Ostali fenomeni	20
3. Lančana polimerizacija	23
3.1. Idealna anionska polimerizacija	23
3.2. Neidealne ionske polimerizacije	26
3.3. Radikalne polimerizacije	27
3.3.1. Koncentracija inicijatora	28
3.3.2. Koncentracija slobodnih radikala	29
3.3.3. Koncentracija monomera	30
3.3.4. Raspodjela „živućih“ radikala	31
3.3.5. Reakcije prijenosa lanca	33
3.3.6. Koncentracija „mrtvoga“ polimera	34
3.3.7. Trenutačna raspodjela veličina molekula „mrtvoga“ polimera	35
3.3.8. Kumulativna raspodjela veličina molekula „mrtvoga“ polimera	37
3.3.9. Utjecaj temperature i sastava reakcijske smjese na brzinu polimerizacije	39
3.4. Fizikalni efekti kod slobodno radikalnih polimerizacija	42
3.4.1. Difuzijski kontrolirana terminacija (gel-efekt)	42
3.4.2. Difuzijski kontrolirana propagacija (efekt ostakljivanja)	46
3.4.3. Difuzijski kontrolirana inicijacija (efekt kaveza)	47
3.4.4. Volumno stezanje	47
4. Kopolimerizacija	53
4.1. Kinetika radikalne kopolimerizacije	54
4.1.1. Terminalni model	54
4.1.2. Model predzadnje jedinice (engl. penultimate model)	55
4.2. Sastav kopolimera	56
4.3. Raspodjela sljedova	58

4.3.1. Raspodjela sljedova kod stupnjevite polimerizacije tipa $A_2 + B_2 + C_2$	59
4.3.2. Raspodjela sljedova kod radikalske kopolimerizacije	60
5. Grananje	65
5.1. Vrste grananja	65
5.2. Polimerizacija do nastanka gela	67
5.2.1. Homopolimerizacija višefunkcionalnog monomera	67
5.2.2. Stupnjevita kopolimerizacija tipa $A_f + B_g$	70
5.3. Polimerizacija nakon nastanka gela	71
5.3.1. Homopolimerizacija višefunkcionalnog monomera	71
5.3.2. Stupnjevita kopolimerizacija tipa $A_f + B_g$	74
6. Polimerizacijski reaktori	77
6.1. Homogeni protočni kotlasti reaktor	77
6.1.1. Idealna anionska polimerizacija	77
6.1.2. Stupnjevita polimerizacija tipa AB	80
6.1.3. Polimerizacija mehanizmom slobodnih radikala	81
6.2. Segregirani protočni kotlasti reaktor	82
6.2.1. Idealna anionska polimerizacija	83
6.2.2. Stupnjevita polimerizacija tipa AB	86
6.2.3. Slobodno-radikalska polimerizacija	87
6.3. Cijevni reaktori	89
6.3.1. Cijevni reaktori s čepolikim (klipnim strujanjem)	89
6.3.2. Cijevni reaktori u laminarnom režimu	93
6.3.3. Reakcijski ekstruderi	96
7. Heterogene polimerizacije	99
7.1. Precipitacijska polimerizacija	99
7.2. Suspenzijska polimerizacija	99
7.2.1. Kinetika suspenzijskih polimerizacija	100
7.2.2. Veličina čestica	100
7.3. Emulzijska polimerizacija	101
7.3.1. Kvalitativni opis	104
7.3.2. Kinetika u intervalu I	104
7.3.3. Kinetika u intervalu II	108
7.3.4. Kinetika u intervalu III	111
7.4. Koordinacijska (Ziegler-Natta) polimerizacija	111
7.4.1. Kinetika heterogenih polimerizacija – dvofazni sustavi	112
8. Polimerizacijska termodinamika	119
8.1. Opća razmatranja	119
8.2. Lančane polimerizacije	120
8.3. Stupnjevite polimerizacije	123
8.4. Utjecaj temperature	125

8.5. Utjecaj tlaka	129
9. Načela modeliranja industrijskih polimerizacija	131
9.1. Struktura modela polimerizacijskog reaktora	131
9.1.1. Mikrorazina u polimerizacijskim reaktorima	132
9.1.2. Mezorazina u polimerizacijskim reaktorima	134
9.1.3. Makrorazina u polimerizacijskim reaktorima	134
9.2. Primjer: lančana radikalna polimerizacija metil-metakrilata (MA) ili vinil-acetata (VA) u masi ili otopini	135
9.2.1. Mikrorazina	135
9.2.2. Mezorazina	136
9.2.3. Makrorazina	136
9.3. Primjer: lančana radikalna polimerizacija metil-metakrilata (MA) ili vinil-acetata (VA) u emulziji	137
9.3.1. Mikrorazina	137
9.3.2. Mezorazina	137
9.3.3. Makrorazina	139
9.4. Primjer: polimerizacija α -alkena uz katalizatore Ziegler-Natta	141
9.4.1. Mikrorazina	141
9.4.2. Mezorazina	142
9.4.3. Makrorazina	142

LITERATURA

George Odian, *Principles of Polymerization*, 4. izd., Wiley-Interscience, New York, 2004.

Neil A. Dotson, Rafael Galván, Robert L. Laurence, Matthew, Tirrell, *Polymerization Process Modeling*, Wiley-VCH, New York, 1996.

Donald H. Sebastian, Joseph A. Biesenberger, *Principles of Polymerization Engineering*, Wiley, New York (1983).

Karl-Heinz Reichert, Wolfgang Geiseler, urednici, *Polymer Reaction Engineering: Influence of Reaction Engineering of Polymer Properties*, Hanser Publishers, München, 1983.

Karl-Heinz Reichert, Wolfgang Geiseler, urednici, *Polymer Reaction Engineering: Proceedings of the 3rd Berlin International Workshop on Polymer Reaction Engineering*, Berlin, 1989.

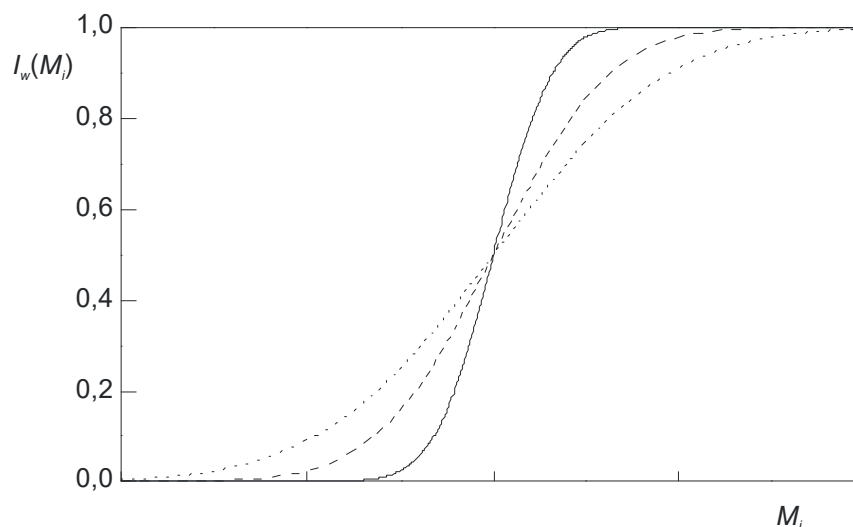
Zvonimir Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.

1. Molekulska masa polimera

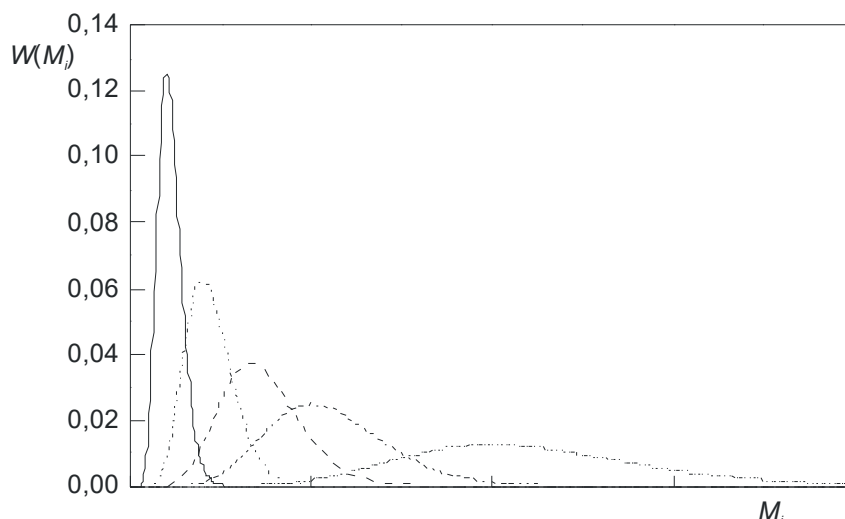
Ključno svojstvo polimernih molekula koje polimernim materijalima daje posebna svojstva pri proizvodnji, preradi i primjeni, u odnosu na druge klase materijala, jest njihova velika molekulska masa. I dok neki prirodni polimeri, poput nukleinskih kiselina ili proteina, imaju jednoznačno definiranu molekulsku masu, molekule drugih prirodnih polimera, npr. polisaharida i praktički svih sintetskih polimera različite su veličine. Kaže se da su polimeri neuniformni ili nejednoliki. U uzorku materijala mogu se naći molekule različitih veličina u različitim udjelima. Može se, primjerice, pojaviti situacija da dva polimerna uzorka iste prosječne molekulske mase imaju sasvim različita svojstva zato što su u jednome sve molekule približno iste veličine, a u drugome ima mnogo razmjerno malih, odnosno velikih molekula. U prvome slučaju kaže se da polimerni uzorak ima usku, a u drugome široku raspodjelu molekulskih masa.

1.1. Raspodjela molekulskih masa polimera

Raspodjela molekulskih masa u nekom polimeru dobivenom sintezom u laboratoriju ili industrijskom pogonu, ili pak preradom iz prirodnih sirovina, na mikroskopskoj razini uvijek je diskretna. Praktički, radi se o višekratnicima neke ponavljane (često monomerne) jedinice. Međutim, ukoliko takvih monomernih jedinica ima dovoljan broj, raspodjela će makroskopski sličiti kontinuiranoj. Raspodjela molekulskih masa se vrlo prikladno prikazuje grafički, odgovarajućim krivuljama raspodjele u integralnom (kumulativnom) ili diferencijalnom obliku, slika 1.1, odnosno 1.2.

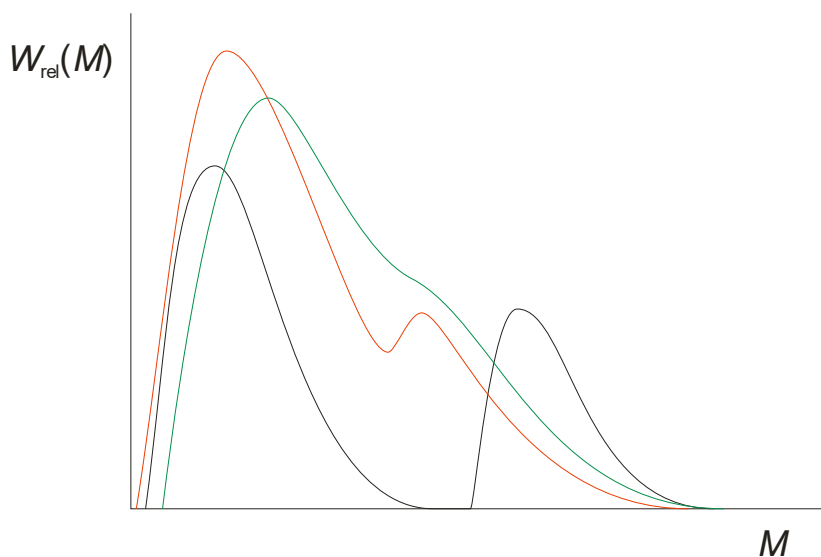


Slika 1.1 Primjeri integralnih krivulja raspodjele molekulskih masa. Argument raspodjele na apscisi je molekulska masa, a na ordinati se prikazuje udio molekula manjih od argumentom definirane molekulske mase. Integralne krivulje raspodjele molekulskih masa poprimaju oblike tipičnih S-funkcija.



Slika 1.2 Primjeri diferencijalnih krivulja raspodjele molekulske mase. Argument raspodjele na apscisi je molekulska masa; na ordinati se prikazuje udio (učestalost, u ovom slučaju masena) molekula odgovarajuće molekulske mase.

Krivulje raspodjele molekulske mase polimera su u pravilu asimetrične, unimodalne, strmije u području manjih molekulske mase, i s „repom“ u području velikih molekulske mase. Pojava bimodalne raspodjele često upućuje na višestruki mehanizam polimerizacije, kojim je takva raspodjela generirana. Bimodalne raspodjele skicirane su na slici 1.3.



Slika 1.3 Shematski prikaz nekoliko bimodalnih raspodjela molekulske mase polimera. Raspodjele nastale kao posljedica dvaju usporednih polimerizacijskih mehanizama (ili fizičkoga miješanja dvaju polimernih uzoraka) mogu biti potpuno razdvojene, djelimično preklapljene, ili se pak sporedna raspodjela nazire kao jedva primjetno „rame“ na glavnoj.

Raspodjele molekulske mase polimera određuju se u pravilu metodom kromatografije isključenjem po veličini (engl. *size-exclusion chromatography*, SEC). Radi se o separaciji polimernih molekula u koloni s polimernim gelom kao poroznim punilom; najveće polimerne molekule tijekom kromatografske separacije difundiraju u najmanji broj pora i prve izlaze iz kolone.

1.2. Funkcije raspodjele

Raspodjela molekulskih masa polimera može se opisati, osim grafički, i analitičkim izrazom, dvo- ili višeparametarskom funkcijom raspodjele. Opći izraz za integralnu funkciju raspodjele molekulskih masa je:

$$I_w(M) = \int_0^M W(M) dM, \quad (1.1)$$

ili:

$$I_w(r) = \int_0^r W(r) dr. \quad (1.2)$$

U prethodnim izrazima $W(M)$ označava maseni udio molekula mase M , a $W(r)$ maseni udio molekula stupnja polimerizacije r . (Stupanj polimerizacije je, najčešće, brojnost ponavljenih monomernih jedinica u polimernoj molekuli.) Osim masenog udjela, koristi se i brojčani (količinski) udio, $F(M)$, odnosno, $F(r)$:

$$I_r(M) = \int_0^r F(M) dr, \quad (1.3)$$

$$I_r(r) = \int_0^r F(r) dr. \quad (1.4)$$

Diferencijalni oblik funkcije raspodjele se iz integralnog dobije se općim diferenciranjem, npr:

$$W(r) = \partial \left[\int_0^r W(r) dr \right] / \partial r, \quad (1.5)$$

$$F(r) = \partial \left[\int_0^r F(r) dr \right] / \partial r. \quad (1.6)$$

1.3. Neki analitički izrazi

Raspodjele molekulskih masa polimera nastoje se opisati analitičkim izrazima. Neki su od njih izvedeni iz polimerizacijskih mehanizama, dok su drugi sasvim empirijski, ili opće funkcije raspodjele primjenjive i na druge raspodjele koje se susreću u znanosti i tehnici.

Dvoparametarska Schulzova raspodjela [parametri b i α (ili p):

$$W(r) = \frac{\alpha^{b+1} r^b}{\Gamma(b+1)} \exp(-\alpha r), \quad (1.7)$$

$$W(r) = \frac{(-\ln p)^{b+1} r^b p^r}{\Gamma(b+1)}, \quad (1.8)$$

$$I_w(r) = \alpha^{b+1} \exp(\alpha) \frac{\gamma(b+1, r)}{\Gamma(b+1)}, \quad (1.9)$$

$$I_w(r) = \frac{(-\ln p)^{b+1}}{p} \frac{\gamma(b+1, r)}{\Gamma(b+1)}. \quad (1.10)$$

Γ označava potpunu, a γ nepotpunu statističku gama-funkciju, definiranu s:

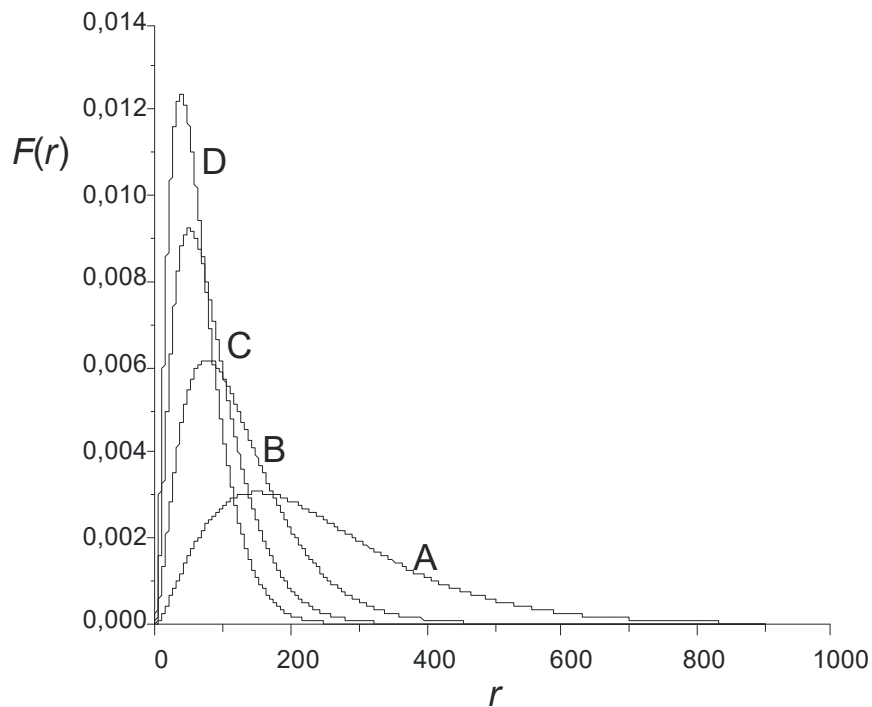
$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt, \quad (1.11)$$

$$\gamma(s, x) = \int_0^x t^{s-1} e^{-t} dt. \quad (1.12)$$

Veza između parametara α i p je:

$$\alpha = -\ln p. \quad (1.13)$$

Na slici 1.4 je prikaz diferencijalnih krivulja Schulzove raspodjele:



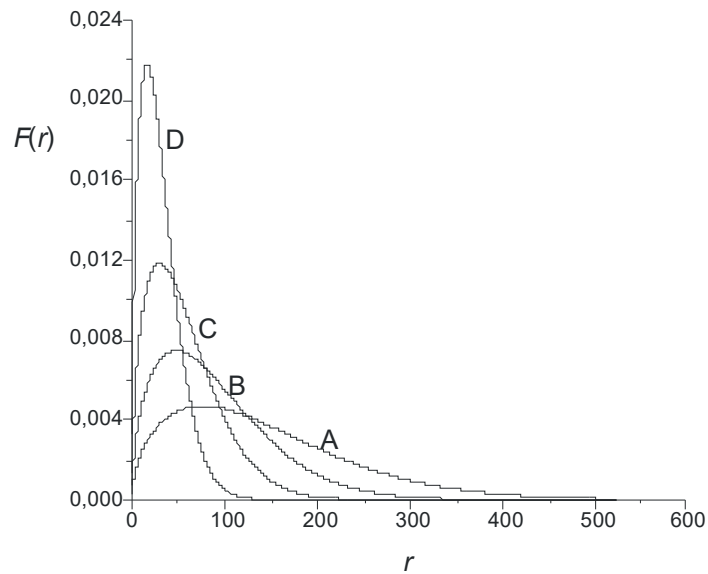
Slika 1.4 Simulirane Schulzove funkcije raspodjele. Parametar b za sve krivulje iznosi 1,5. Parametar α iznosi 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 za krivulje A, B, C, odnosno D.

Dvoparametarska Tungova raspodjela (parametri m i y):

$$W(r) = myr^{m-1} \exp(-yr^m), \quad (1.14)$$

$$I_w(r) = 1 - \exp(-yr^m). \quad (1.15)$$

Na slici 1.5 je prikaz diferencijalnih krivulja Tungove raspodjele:



Slika 1.5 Simulirane Tungeve funkcije raspodjele. Parametar m za sve krivulje iznosi 1,5. Parametar y iznosi $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , $2 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ za krivulje A, B, C, odnosno D.

Logaritamsko-normalna dvoparametarska funkcija (parametri \bar{r}_m i σ):

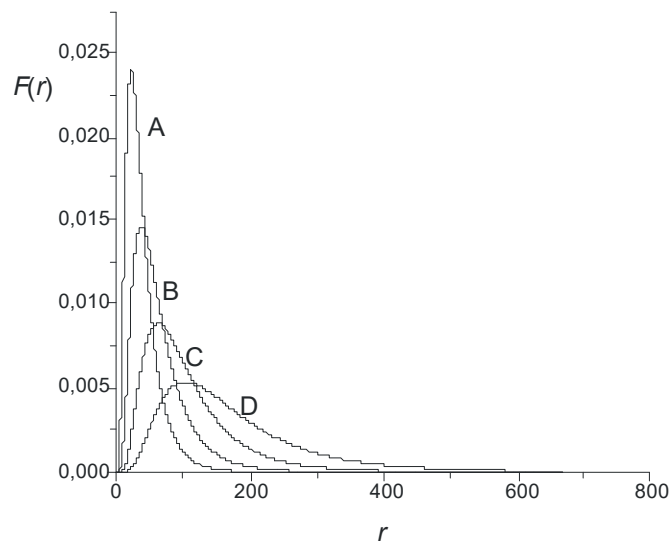
$$W(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln r - \ln \bar{r}_m}{\sigma}\right)^2\right], \quad (1.16)$$

$$I_w(r) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\ln r - \ln \bar{r}_m}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right]. \quad (1.17)$$

Erf označava statističku funkciju pogreške:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (1.18)$$

Logaritamsko-normalna raspodjela prikazana je na slici 1.6.



Slika 1.6 Simulirane logaritamsko-normalne funkcije raspodjele. Parametar σ za sve krivulje iznosi 0,6. Parametar $\ln \bar{r}_m$ iznosi 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 za krivulje A, B, C, odnosno D.

1.4. Prosječne molekulske mase

Ponekad nije moguće, dostupno ili pak jednostavno odrediti cijelu raspodjelu molekulskih masa polimernog uzorka, već samo njenu prosječnu vrijednost. Međutim, eksperimentom određena prosječna molekulska masa ovisit će o samoj metodi određivanja. Nekim od metoda određuju se koligativna svojstva, povezana s ukupnom brojnošću čestica prisutnih u sustavu; takva su svojstva primjerice osmotski tlak polimerne otopine ili tlak para otapala iznad otopine. Svaka od polimernih molekula, bez obzira na veličinu, jednako doprinosi mjerenoj svojstvu; doprinos polimernih molekula mase M bit će razmjernan brojčanom (količinskom) udjelu tih molekula u ukupnom uzorku polimera. Srednja molekulska masa koja se pripisuje uzorku u tom je slučaju tzv. brojčani prosjek raspodjele molekulskih masa. Brojčani se prosjek stupnja polimerizacije povezuje s općim izrazima za funkciju raspodjele preko sljedećih jednažbi:

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} rF(r)dr}{\int_0^{\infty} F(r)dr}, \quad (1.19)$$

$$\bar{r}_n = \frac{\int_0^{\infty} W(r)dr}{\int_0^{\infty} \frac{W(r)dr}{r}}. \quad (1.20)$$

Brojčani prosjek molekulskih masa tada je:

$$\bar{M}_n = \bar{r}_n \cdot M_0. \quad (1.21)$$

gdje je M_0 molekulska masa ponavljane jedinice, obično jednaka molekulskoj masi monomera.

Metodom rasipanja svjetlosti (engl. *light scattering*, LS) određuje se tzv. maseni prosjek raspodjele molekulskih masa; intenzitet rasipanja svjetlosti za svaku pojedinu polimernu molekulu razmjernan je volumenu, odnosno masi molekule – veće molekule jače rasipaju svjetlost. To znači da će veće molekule više utjecati na mjereno svojstvo, pa će i maseni prosjek raspodjele biti veći od brojčanog. Izrazi za izračunavanje masenog prosjeka stupnja polimerizacije iz opće funkcije raspodjele su:

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} r^2 F(r)dr}{\int_0^{\infty} rF(r)dr}, \quad (1.22)$$

$$\bar{r}_w = \frac{\int_0^{\infty} rW(r)dr}{\int_0^{\infty} W(r)dr}. \quad (1.23)$$

Maseni prosjek molekulskih masa tada je:

$$\bar{M}_w = \bar{r}_w \cdot M_0. \quad (1.24)$$

Ovisno o metodi određivanja prosječne molekulske mase moguće je definirati još neke prosjeke, npr. viskozimetrijski prosjek molekulske mase. Za karakterizaciju raspodjela molekulskih masa polimernih uzoraka često se koristi još i tzv. z-prosjek, definiran s:

$$\bar{r}_z = \frac{\int_0^{\infty} r^3 F(r) dr}{\int_0^{\infty} r^2 F(r) dr}, \quad (1.25)$$

$$\bar{r}_z = \frac{\int_0^{\infty} r^2 W(r) dr}{\int_0^{\infty} r W(r) dr}. \quad (1.26)$$

Prosjeci još višeg reda primjenjuju se za preciznu karakterizaciju raspodjela s dugačkim „repom“ u području velikih molekulskih masa.

1.5. Disperznost

Disperznost (ranije indeks polidisperznosti ili indeks neuniformnosti) mjera je relativne širine raspodjele; za istu prosječnu molekulsku masu, veća disperznost znači širu raspodjelu. Definira se kao omjer masenog i brojčanog prosjeka raspodjele:

$$D = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}. \quad (1.27)$$

Maseni i brojčani prosjek mogu se povezati s parametrima teorijskih funkcija raspodjele, primjerice izrazima:

$$\bar{r}_n = \frac{b}{\alpha}, \quad (1.28)$$

$$\bar{r}_w = \frac{b+1}{\alpha}. \quad (1.29)$$

za Schulzovu;

$$\bar{r}_n = \frac{1}{y^{1/m} \Gamma\left(\frac{m-1}{m}\right)}, \quad (1.30)$$

$$\bar{r}_w = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{m}\right)}{y^{1/m}}, \quad (1.31)$$

za Tungovu, odnosno:

$$\bar{r}_n = \bar{r}_m \exp\left(-\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (1.32)$$

$$\bar{r}_w = \bar{r}_m \exp\left(+\frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (1.33)$$

za logaritamsko-normalnu raspodjelu.

Odgovarajuće disperznosti tada su:

$$D = 1 + p = \frac{b+1}{b}, \quad (1.34)$$

$$D = \Gamma\left(\frac{m+1}{m}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{m-1}{m}\right), \quad (1.35)$$

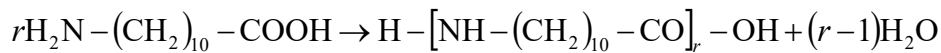
$$D = \exp(\sigma^2). \quad (1.36)$$

Izrazi za disperznost u pravilu ne sadrže parametar koji se povezuje sa srednjakom raspodjele, odnosno s prosječnom molekulskom masom, već parametar koji se povezuje s relativnom širinom raspodjele.

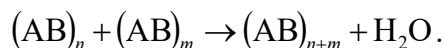
2. Modeliranje stupnjevitih polimerizacija

2.1. Kinetičko razmatranje – tip AB

Školski primjer stupnjevite polimerizacije je proizvodnja poliamidnog materijala naziva Nylon 11, prikladnog za izradu vlakana. Monomer je ω -aminoundekanska kiselina koja kondenzacijom uz izdvajanje molekula vode (reakcijom krajnjih amino i karboksilnih skupina) tvori konačni produkt – linearnu molekulu stupnja polimerizacije r :



Reakcija se odvija između dviju molekula bilo koje veličine:



Kinetički izraz koji opisuje brzinu nestajanja funkcionalnih skupina A, odnosno B, (u kotlastome reaktoru) je:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kAB. \quad (2.1)$$

Ovdje su A i B koncentracije funkcionalnih skupina. U najvećem broju slučajeva pretpostavlja se da konstanta brzine reakcije k ne ovisi o veličini reagirajućih molekula. Za razmatrani je sustav koncentracija funkcionalnih skupina identična i jednaka ukupnoj koncentraciji polimernih molekula u sustavu, P . Dakle, kako se smanjuje koncentracija (broj) reaktivnih skupina A i B, smanjuje se i ukupna koncentracija polimera, ali raste veličina polimernih molekula – odvija se polimerizacija. Može se stoga pisati:

$$\frac{dP}{dt} = -kP^2. \quad (2.2)$$

Uz početni uvjet za $t = 0$, $P = P_0$, rješenje diferencijalne jednačbe je:

$$P = \frac{P_0}{1 + ktP_0}. \quad (2.3)$$

Brzina nestajanja monomera je:

$$\frac{dP_1}{dt} = -2kP_1P. \quad (2.4)$$

Faktor 2 potječe od činjenice da monomer P_1 i polimer P mogu reagirati na dva međusobno razlučiva načina (monomerni A s polimernim B, odnosno monomerni B s polimernim A). Za molekulu općenitog stupnja polimerizacije r , bilančna jednačba glasi:

$$\frac{dP_r}{dt} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_s P_{r-s} - 2kP_r P. \quad (2.5)$$

Prvi član na desnoj strani opisuje nastajanje molekula stupnja polimerizacije r kombinacijom dviju manjih molekula. Zbrajaju se sve moguće kombinacije. Drugi član je član nestajanja.

Raspodjela veličina molekula u ovisnosti o vremenu polimerizacije dobiva se rješavanjem beskonačnog sustava diferencijalnih jednačbi za sve moguće veličine čestica. Sustav je analitički moguće riješiti na nekoliko načina, izravnim rješavanjem jedne po jedne jednačbe

(slijednim rješavanjem) počevši od koncentracije monomera $P_1(t)$ ili metodom diskretnih transformacija. Rješenje je u oba slučaja isto i glasi:

$$P_r = P_0 \left(\frac{1}{1 + ktP_0} \right)^2 \left(\frac{ktP_0}{1 + ktP_0} \right)^{r-1}. \quad (2.6)$$

Ukupna konverzija funkcionalnih skupina p definira se s:

$$p = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}. \quad (2.7)$$

Iz prethodne te jednadžbe (2.3) slijedi:

$$p = \frac{ktP_0}{1 + ktP_0}. \quad (2.8)$$

Uvrštavanjem u jednadžbu (2.6) dobiva se:

$$P_r = P_0(1 - p)^2 p^{r-1}, \quad (2.9)$$

kao željena raspodjela koncentracija u ovisnosti o konverziji p .

Za karakterizaciju raspodjele često je dovoljno poznavati karakteristične momente raspodjele. Nulti se moment definira prema:

$$\mu_0 = \sum_{r=1}^{\infty} P_r, \quad (2.10)$$

i predstavlja ukupan broj elemenata koji sačinjavaju raspodjelu (ovdje ukupnu koncentraciju makromolekula. Za razmatrani primjer dobiva se:

$$\mu_0 = P_0 \sum_{r=1}^{\infty} (1 - p)^2 p^{r-1} = P_0(1 - p)^2 \sum_{q=0}^{\infty} p^q. \quad (2.11)$$

Prvi moment raspodjele je, prema definiciji:

$$\mu_1 = \sum_{r=1}^{\infty} rP_r; \quad (2.12)$$

predstavlja ukupan broj ponavljanih jedinica od kojih se gradi raspodjela. U razmatranom slučaju stupnjevite polimerizacije radi se o „merima“, odnosno monomernim jedinicama i njihov se broj ne mijenja tijekom reakcije:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0. \quad (2.13)$$

Izraz za prvi moment na osnovi raspodjele koncentracija glasi:

$$\mu_1 = P_0(1 - p)^2 \sum_{r=1}^{\infty} rp^{r-1} = P_0(1 - p)^2 \sum_{q=0}^{\infty} (q + 1)p^q. \quad (2.14)$$

Na sličan se način definira i drugi moment:

$$\mu_2 = \sum_{r=1}^{\infty} r^2 P_r, \quad (2.15)$$

odnosno viši momenti raspodjele. Za razmatrani slučaj vrijedi:

$$\mu_2 = P_0(1-p)^2 \sum_{r=1}^{\infty} r^2 p^{r-1} = P_0(1-p)^2 \sum_{q=0}^{\infty} (q+1)^2 p^q. \quad (2.16)$$

Budući da je konverzija p , prema definiciji, broj manji od 1, beskonačne sume u izrazima za momente konvergiraju i dobiva se:

$$\mu_0 = P_0(1-p), \quad (2.17)$$

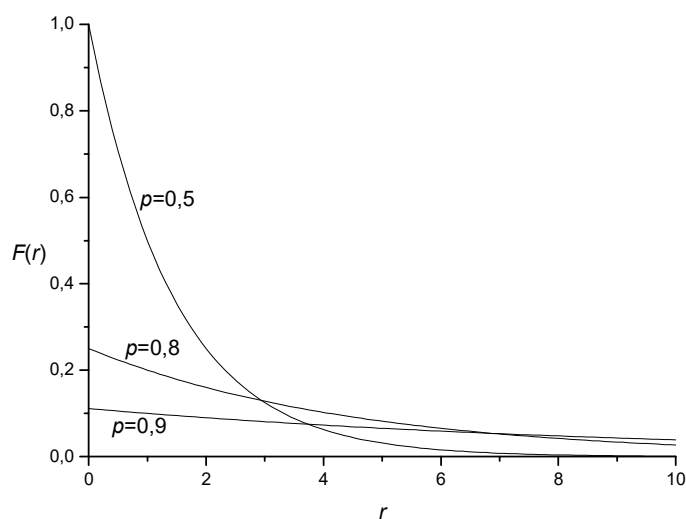
$$\mu_1 = P_0, \quad (2.18)$$

$$\mu_2 = P_0 \left(\frac{1+p}{1-p} \right). \quad (2.19)$$

Brojčani udio molekula stupnja polimerizacije r , prema jednadžbama (2.9) i (2.17) omjer je koncentracije molekula stupnja polimerizacije r i ukupne koncentracije molekula, odnosno nultoga momenta raspodjele:

$$F(r) = \frac{P_r}{\mu_0} = (1-p)p^{r-1}. \quad (2.20)$$

Dobiveni izraz definira tzv. Floryjevu (najvjerojatniju) raspodjelu, koja je u matematici poznata i kao geometrijska raspodjela. Raspodjela je prikazana na slici 2.1:

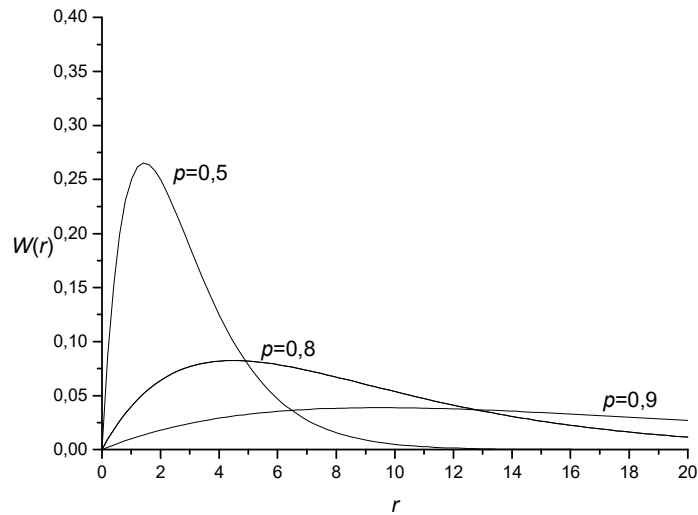


Slika 2.1 Brojčana Floryjeva raspodjela stupnjeva polimerizacije za naznačene konverzije.

Maseni udio molekula stupnja polimerizacije može se aproksimirati omjerom broja mera u molekulama stupnja polimerizacije r (produkt $r \times P_r$) i ukupnog broja mera (prvog momenta raspodjele). Iz jednadžbi (2.9) i (2.18) slijedi:

$$W(r) = \frac{rP_r}{\mu_1} = r(1-p)^2 p^{r-1}. \quad (2.21)$$

Na slici 6.2 prikazana je odgovarajuća masena raspodjela:



Slika 2.2 Masena Floryjeva raspodjela stupnjeva polimerizacije za naznačene konverzije.

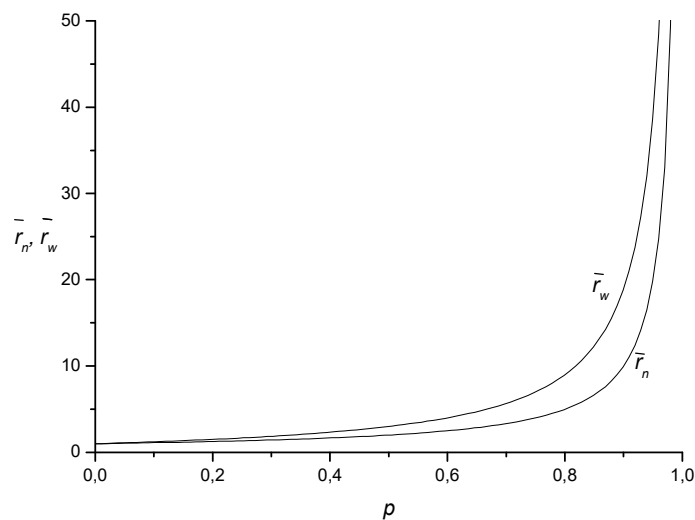
Slikovni prikazi Floryjeve raspodjele upućuju na to da, iako brojčani udio monomera ($r = 1$) ostaje zamjetan i pri visokim konverzijama p , maseni udio monomera vrlo brzo pada na nulu, tj. monomer vrlo brzo nestaje iz reakcijske smjese. Takvo je ponašanje karakteristično za sve stupnjevite polimerizacije.

Brojčani, odnosno maseni prosjek Floryjeve raspodjele stupnjeva polimerizacije može se izračunati iz omjera momenata:

$$\bar{r}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{1}{1-p}, \quad (2.22)$$

$$\bar{r}_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1+p}{1-p}. \quad (2.23)$$

Ovisnost prosječnog stupnja polimerizacije o konverziji p prikazana je na slici 2.3.



Slika 2.3 Brojčani i maseni prosjek Floryjeve raspodjele stupnjeva polimerizacije kao funkcija konverzije p .

Slika pokazuje da se visoki stupnjevi polimerizacije (> 1000) ostvaruju tek pri praktički potpunim konverzijama; reakcijska smjesa tek pred kraj polimerizacije poprima svojstva polimerne taljevine. Zaustavljanjem reakcije pri niskim konverzijama ne dobiva se polimerni, već oligomerni produkt, koji međutim može imati prikladnu praktičnu primjenu.

2.2. Statističko razmatranje – tip AB

Polimerizacija se može razmatrati i statistički, pristupima koji nisu uobičajeni za reakcijsko inženjerstvo malih molekula, odnosno „običnih“ reakcija. U mnogo slučajeva, rješenje problema mnogo je jednostavnije ili jedino dostupno upravo statističkim pristupom. Osnovna varijabla u statističkim pristupima nije vrijeme, već konverzija, p . Konverzija funkcionalne skupine zapravo je vjerojatnost da je određena funkcionalna skupina reagirala. Nekoliko je statističkih pristupa polimerizacijama. To su kombinatorni pristup, pristup u okviru Markovljeve teorije lanaca te rekurzivni pristup.

Kombinatorno rješenje problema stupnjevite polimerizacije tipa AB zasniva se na sljedećoj činjenici koju treba prepoznati. Naime, molarni udio polimera stupnja polimerizacije r je ujedno i vjerojatnost nalaženja polimerne molekule duljine r , jer je zbroj molarnih udjela jednak 1, upravo kao i zbroj vjerojatnosti. U razmatranom primjeru polimerizacije (proizvodnja Nylona 11) molekula duljine r sadrži $r-1$ amidnih veza i jednu neizreagiranu karboksilnu skupinu. Vjerojatnost nalaženja amidne veze u molekuli jednaka je konverziji, p . Vjerojatnost nalaženja neizreagirane karboksilne skupine je $(1-p)$. Vjerojatnost nalaženja polimerne molekule duljine r jednaka je produktu zasebnih vjerojatnosti nalaženja traženih skupina:

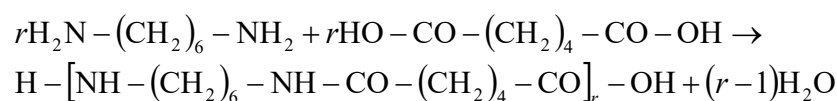
$$\frac{P_r}{P} = (1-p)p^{r-1}. \quad (2.24)$$

Na taj je način izravno rekonstruirana Floryjeva raspodjela iz jednadžbe (2.20), uz mnogo manje matematike.

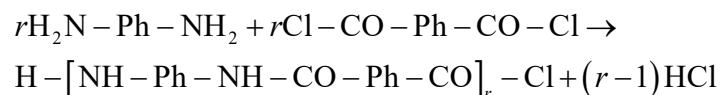
2.3. Statističko razmatranje – tip A_2+B_2

Primjeri polimerizacijskih reakcija koje su ubrajaju u ovu skupinu su:

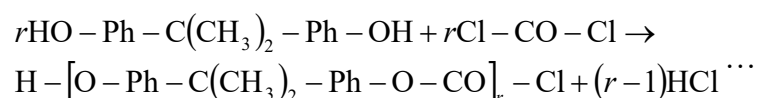
- Sinteza poliamida iz dikiselina i diamina (Nylon 6/6):



- Sinteza poliamida iz diacil klorida i diamina (Kevlar):



- Sinteza poliestera iz diacil klorida i diola (polikarbonat, Lexan, monomeri su bisfenol A i fozgen):



Ključna varijabla u analizi je početni stehiometrijski omjer reaktanata, tzv. asimetrija (A-skupina je mjerodavni reaktant):

$$q = \frac{A_0}{B_0} \leq 1. \quad (2.25)$$

U reakciji uvijek reagira jedna skupina A s jednom skupinom B. Stoga vrijedi relacija koja povezuje koncentraciju izreagiranih skupina A, odnosno B:

$$p_A A_0 = p_B B_0. \quad (2.26)$$

Iz prethodnih dviju jednadžbi slijedi i relacija koja povezuje pojedinačne konverzije reaktanata s početnim stehiometrijskim omjerom:

$$q = \frac{p_B}{p_A}. \quad (2.27)$$

Početna koncentracija molekula u sustavu jednaka je polovici zbroja koncentracija skupina A i B, jer svaka molekula ima dvije krajnje skupine.

Kombinatorni pristup statističkoj analizi zasniva se na podjeli sveukupnih molekula u sustavu u četiri tipa:

- tip A obuhvaća lance koji počinju i završavaju A-skupinom,
- tip B obuhvaća lance koji počinju i završavaju B-skupinom,
- tip M-a obuhvaća lance koji počinju A skupinom i završavaju B-skupinom,
- tip M-b obuhvaća lance koji počinju B skupinom i završavaju A-skupinom.

Jasno je da se tip M-a i M-b fizički ne razlikuju i podjela je uvedena samo za potrebe statističke analize.

Brojnost svake pojedine molekule dobiva se kao produkt:

- brojnosti odgovarajuće neizreagirane početne skupine,
- vjerojatnosti slijeda polimerizacijskih reakcija uzduž lanca te
- vjerojatnosti nalaženja krajnje skupine.

Za pojedine tipove molekula što sadrže točno r A₂-monomernih jedinica dobiva se:

$$\text{A} \quad A_0(1-p_A) \times p_A^{r-1} p_B^{r-1} \times (1-p_A) \quad r \geq 1$$

$$\text{B} \quad B_0(1-p_B) \times p_A^r p_B^{r-1} \times (1-p_B) \quad r \geq 0$$

$$\text{M-a} \quad A_0(1-p_A) \times p_A^r p_B^{r-1} \times (1-p_B) \quad r \geq 1$$

$$\text{M-b} \quad B_0(1-p_B) \times p_B^r p_A^{r-1} \times (1-p_A) \quad r \geq 1$$

Uvrštavanjem zamjena $A_0 = qB_0$ i $p_B = qp_A = qp$ (indeks A je ispušten jer je upravo konverzija mjerodavnog reaktanta ključna za analizu) i sređivanjem dobiva se raspodjela koncentracija pojedinih molekula u sustavu:

$$P_{r(A_2), r-1(B_2)} = B_0(1-p)^2 q^r p^{2r-2} \quad r \geq 1, \quad (2.28)$$

$$P_{r(A_2), r+1(B_2)} = B_0(1-rp)^2 q^r p^{2r} \quad r \geq 0, \quad (2.29)$$

$$P_{r(A_2),r(B_2)} = 2B_0(1-p)(1-rp)q^r p^{2r-1} \quad r \geq 1. \quad (2.30)$$

U posljednjoj jednadžbi zbrojene su koncentracije molekula M-a i M-b. Radi se o tri različite raspodjele. Ukupna brojnost (koncentracija) čestica u svakoj od pojedinih raspodjela dobiva se sumiranjem po svim dopuštenim stupnjevima polimerizacije, odnosno duljinama lanca r . Za $p \leq 1$ beskonačni redovi konvergiraju do:

$$P_A = qB_0 \frac{(1-p)^2}{1-qp^2}, \quad (2.31)$$

$$P_B = B_0 \frac{(1-qp)^2}{1-qp^2}, \quad (2.32)$$

$$P_M = 2qB_0 \frac{p(1-p)(1-qp)}{1-qp^2}. \quad (2.33)$$

Ukupna je koncentracija zbroj ovih triju:

$$P = B_0(1+q-2qp), \quad (2.34)$$

što se drugačije može prikazati i kao:

$$P = A_0(1-p_A) + B_0(1-p_B). \quad (2.35)$$

Dakle, ukupna koncentracija polimernih čestica povezana je s koncentracijama neizreagiranih skupina, kako se i očekuje.

Dijeljenjem svake od triju raspodjela odgovarajućim zbrojem, dobiva se geometrijska raspodjela s parametrom qp^2 :

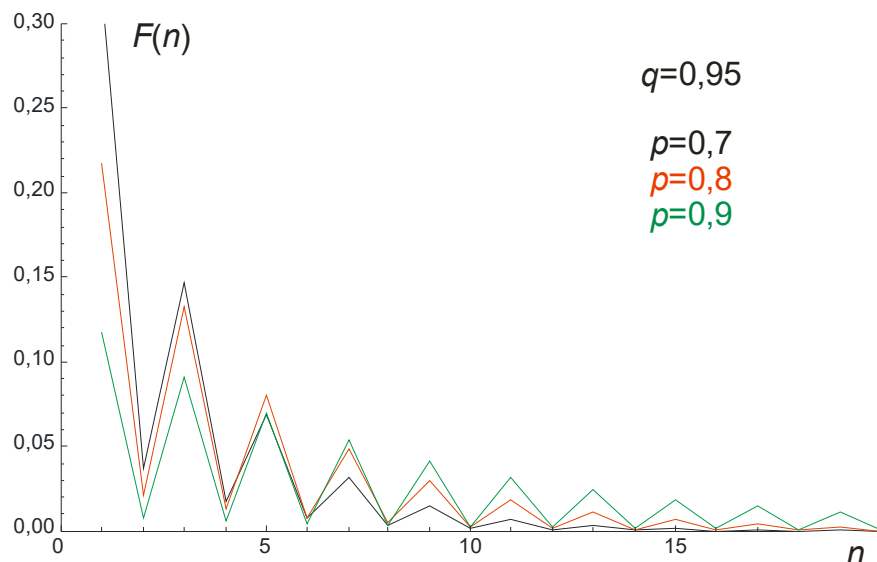
$$F(r) = (1-qp^2)(qp^2)^{r-1}. \quad (2.36)$$

Tri se usporedne raspodjele, uvođenjem jednostavne zamjene $n = 2r$, mogu prikazati na sljedeći način:

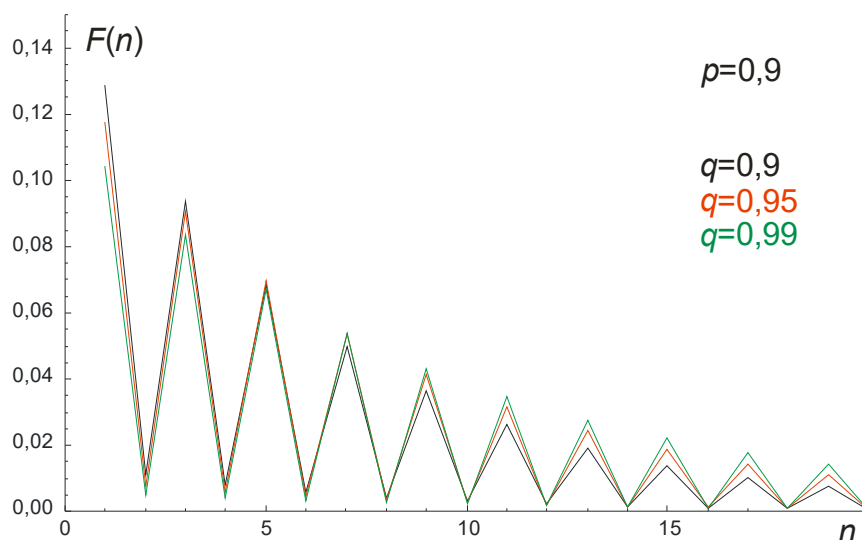
$$F(n) = \frac{2(1-qp)(1-p)}{1+q-2qp} p^{n-1} q^{n/2}, \quad \text{za neparne } n \quad (2.37)$$

$$F(n) = \frac{(1-qp)^2 + q(1-p)^2}{1+q-2qp} p^{n-1} q^{(n-1)/2}. \quad \text{za parne } n \quad (2.38)$$

Na slikama 2.4 i 2.5 prikazan je utjecaj promjene konverzije p i asimetrije q na oblik brojčane raspodjele stupnjeva polimerizacije.



Slika 2.4 Brojčana raspodjela stupnjeva polimerizacije n . Postoji li fiksna asimetrija, tada povećanje konverzije utječe na smanjenje broja molekula s parnim brojem monomernih jedinica, tj. sve više molekula počinjat će i završavati monomernom jedinicom u stehiometrijskom suvišku (B).



Slika 2.5 Brojčana raspodjela stupnjeva polimerizacije n pri stalnoj konverziji. Postoji li asimetrija u sustavu, tada povećanje q (povećanje simetričnosti) utječe na povećanje prosječne molekulske mase produkta. Najveća prosječna molekulska masa ostvaruje su u graničnom slučaju potpune simetrije, $q = 1$.

Brojčana se raspodjela preračunava na masenu primjenom općeg izraza:

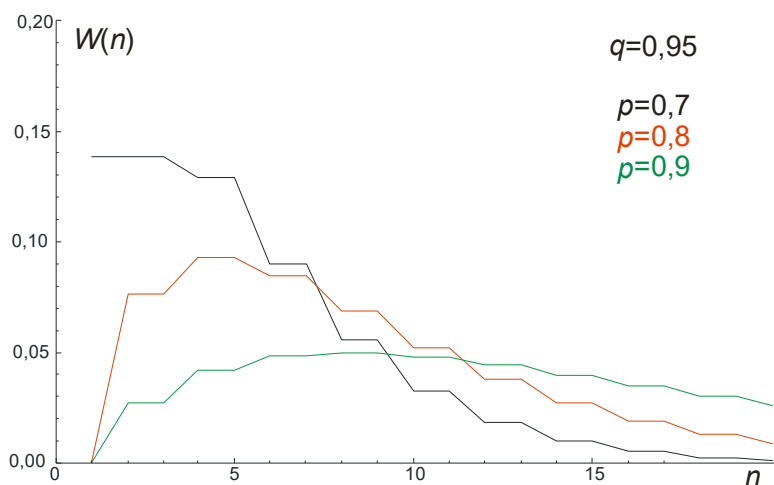
$$W(r) = \frac{rF(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rF(r)}. \quad (2.39)$$

Primjena na jednadžbe (2.37) i (2.38) daje, nakon sređivanja:

$$W(n) = n(1-p)(1-pq)p^{n-1}q^{(n-1)/2}, \quad \text{za neparne } n \quad (2.40)$$

$$W(n) = \frac{n}{2}[(1+q)(1+qp^2) - 4qp]p^{n-1}q^{(n-2)/2} \quad \text{.za parne } n \quad (2.41)$$

Na slici 2.6 prikazan je utjecaj promjene konverzije p na oblik masene raspodjele stupnjeva polimerizacije.



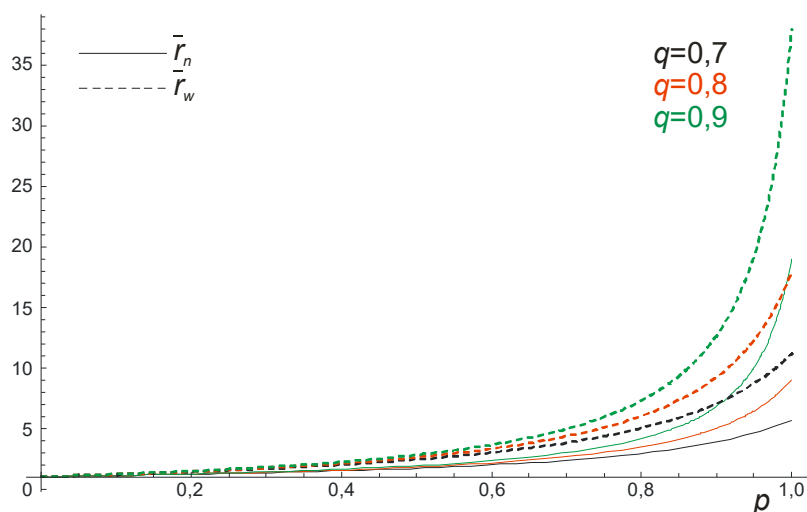
Slika 2.6 Masena raspodjela stupnjeva polimerizacije n . S porastom konverzije maseni udio monomera u sustavu brzo pada na nulu.

Brojčani i maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije izračunavaju se prema:

$$\bar{r}_n = \frac{1+q}{1+q-2qp}, \quad (2.42)$$

$$\bar{r}_w = \frac{(1+q)(1+qp^2)+4qp}{(1+q)(1-qp^2)}. \quad (2.43)$$

Već je spomenuto da se kod stupnjevitih polimerizacija veliki prosječni stupnjevi polimerizacije dobivaju tek kod vrlo visokih konverzija. To je i ovdje slučaj. Međutim, asimetrija u početnome sastavu monomerne smjese znatno ograničava postizanje visokih molekularnih masa. Do toga dolazi stoga što se pri potpunoj konverziji (funkcionalnih skupina A) sve molekule na krajevima lanca zasite monomerom u suvišku (funkcionalnim skupinama B), pa daljnja polimerizacija postaje nemoguća. Asimetrija reakcijske smjese djelotvoran je način ograničavanja molekulske mase produkta. Efekt je prikazan na slici 2.7.



Slika 2.7 Maseni i brojčani prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije kao funkcija konverzije p za različite početne asimetrije, q , smjese monomera. Pri asimetriji $q = 0,7$, maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije manji je od 20 čak i pri potpunoj konverziji.

2.4. Eksperimentalno određivanje konstante brzine polimerizacije

Nastajanje poliamida slijedi kinetiku opisanu jednačinom:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kA^2 \quad (2.44)$$

Radi se o jednostavnoj bimolekularnoj reakciji. Parcijalnim integriranjem diferencijalne jednačine dobiva se da koncentracija reaktivnih skupina ovisi o vremenu prema:

$$A = \frac{A_0}{1 + \int_0^t k(t)dt} \quad (2.45)$$

Konverzija je:

$$p = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{A_0 \int_0^t k(t)dt}{1 + A_0 \int_0^t k(t)dt} \quad (2.46)$$

Stupanj polimerizacije je:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p} = 1 + A_0 \int_0^t k(t)dt \quad (2.47)$$

Crtanjem ovisnosti stupnja polimerizacije ili konverzije o vremenu moguće je odrediti konstantu brzine reakcije polimerizacije. Ako je konstanta brzine polimerizacije neovisna o konverziji, tj. vrijedi pretpostavka jednake reaktivnosti monomera, neovisne o duljini lanca, dobiva se:

$$\bar{r}_n = 1 + A_0 kt, \quad (2.48)$$

tj. pravac s odsječkom 1 i nagibom A_0k .

Kod stupnjevitih polimerizacija, izravna esterifikacija katalizirana je kiselinom. Ukoliko se ne dodaje kiselinom katalizator, katalizator je sam reaktant, pa je reakcija trećeg reda s obzirom na koncentraciju kiselinskog monomera:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^3 \quad (2.49)$$

što daje:

$$\bar{r}_n^2 = 1 + 2A_0^2 \int_0^t k(t)dt \quad (2.50)$$

Pretpostavka o stalnoj reaktivnosti ne zadovoljava čak ni kod izotermnih polimerizacija. Na samome početku reakcije (mali vremenski odsječak, ali razmjerno velika konverzija, do oko 80 %) opaža se promjena reaktivnosti, što je u nekim slučajevima posljedica ovisnosti reaktivnosti o duljini lanca. Pri vrlo visokim konverzijama, difuzijska ograničenja uslijed narasle viskoznosti mogu znatno smanjiti reaktivnost i onemogućiti postizanje potpune konverzije. Ipak, za većinu jednostavnih stupnjevitih polimerizacija pretpostavka o stalnoj

reaktivnosti sasvim zadovoljava. Kod složenijih polimerizacija, sporedne reakcije znatno utječu na kinetiku.

2.5. Efekt monofunkcionalnog monomera – tip AB + XB

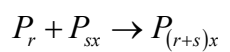
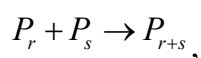
Osim asimetrijom reakcijske smjese, molekulska masa može se uspješno regulirati i dodatkom monofunkcionalnog monomera. Rastuće polimerne molekule mogu imati oba reaktivna kraja lanca:

$$P_r: \quad A-(BA)_{r-1}-B,$$

ili samo jedan:

$$P_{rx}: \quad X-(BA)_{r-1}-B.$$

Razlikuju se stoga dvije polimerizacijske reakcije:



Uz pretpostavku jednake reaktivnosti, može se pisati:

$$\frac{dP_r}{dt} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_s P_{r-s} - kP_r \left(2 \sum_{s=1}^{\infty} P_s + \sum_{s=1}^{\infty} P_{sx} \right) \quad (2.51)$$

Prvi član na desnoj strani opisuje nastajanje veće molekule od dviju manjih, a drugi član nestajanje, tj. reakciju molekule stupnja polimerizacije r s neterminiranim, odnosno X-terminiranim molekulama.

Za X-terminirane molekule odgovarajuća jednadžba je:

$$\frac{dP_{rx}}{dt} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_{sx} P_{r-s} - kP_{rx} \sum_{s=1}^{\infty} P_s \quad (2.52)$$

Kinetičkom se analizom dolazi do izraza za prosjeke raspodjele stupnjeva polimerizacije:

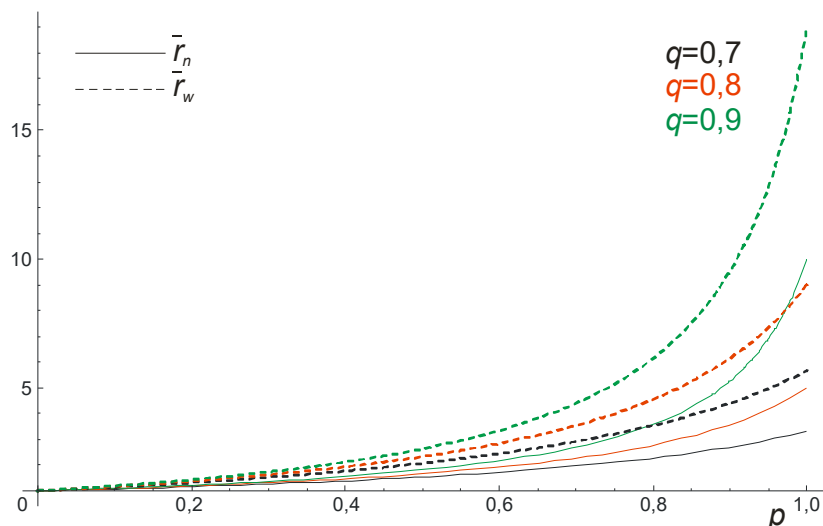
$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-qp}, \quad (2.53)$$

$$\bar{r}_w = \frac{1+qp}{1-qp}, \quad (2.54)$$

gdje je q asimetrija, definirana kao omjer početnih koncentracija funkcionalnih skupina A i B, odnosno prema:

$$q = \frac{A_0}{B_0} = \frac{P_0}{P_0 + P_{0x}}. \quad (2.55)$$

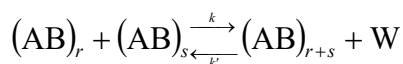
Na slici 2.8 prikazana je ovisnost prosječnih stupnjeva polimerizacije o konverziji i asimetriji. Dodatkom monofunkcionalnog monomera može se ograničiti molekulska masa nastalog produkta.



Slika 2.8 Maseni i brojni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije kao funkcija konverzije p za različite početne asimetrije, q , smjese monomera AB i monofunkcionalnog monomera XB.

2.6. Ostali fenomeni

Reverzibilna polimerizacija je fenomen prilično čest kod poliamidacija i poliesterifikacija. Polimerizacija se shematski može prikazati jednadžbom:

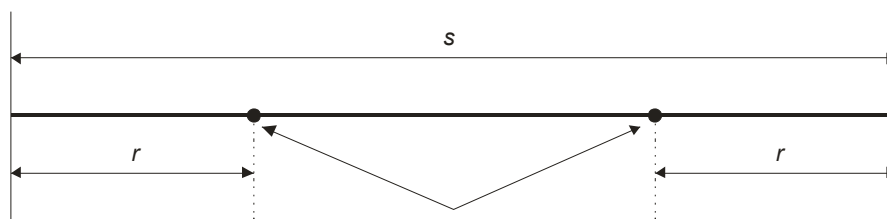


W je ovdje produkt kondenzacijske reakcije.

Kinetička jednadžba (bilanca tvari u kotlastom reaktoru) je:

$$\frac{dP_r}{dt} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_{r-s} P_s - 2k P_r \sum_{s=1}^{\infty} P_s - k' W (r-1) P_r + 2k' W \sum_{s=r+1}^{\infty} P_s \quad (2.56)$$

Prvi član na desnoj strani je brzina nastajanja polimerne molekule kombiniranjem dviju manjih. Drugi član opisuje nestanak polimerne molekule stupnja polimerizacije reakcijom s ostalim polimernim molekulama (faktor 2 ovdje opisuje dva moguća načina reakcije jer svaki reaktant ima dva reaktivna mjesta). Treći je član nestanak polimerne molekule uslijed depolimerizacije. Brzina depolimerizacije razmjerna je produktu koncentracije nusproizvoda kondenzacijske reakcije, W te koncentracije molekule koja depolimerizira, P_r . No, budući da molekula može depolimerizirati na $r-1$ aktivnih mjesta (veza, amidnih ili esterskih skupina), i taj se član dodaje u umnožak da bi se dobila ukupna koncentracija aktivnih mjesta reakcije. Četvrti je član nastanak molekule stupnja polimerizacije r depolimerizacijom većih molekula. Svaka molekula veća od r može depolimerizacijom oblikovati molekulu r . Brzina je ponovo razmjerna koncentraciji produkta depolimerizacijske reakcije W . Faktor 2 uključuje se stoga što veći lanac može depolimerizirati na točno dva mjesta da bi nastao fragment veličine r (shematski prikazano na slici 2.9). Kod depolimerizacije uretana, koji nemaju kondenzacijski produkt, ispušta se koncentracija W i depolimerizacija postaje klasična monomolekulska reakcija. Moguće su i druge kinetike depolimerizacije.



Slika 2.9 Pri depolimerizaciji, molekula duljine s oblikuje fragmente duljine r reakcijom na dvama aktivnim mjestima.

Kinetička analiza daje rješenje za brojčani prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije u ovisnosti o vremenu:

$$\bar{r}_n = \frac{K - 1 - (\sqrt{K} - 1)^2 \exp(-2kP_0t/\sqrt{K})}{(\sqrt{K} - 1)[1 + \exp(-2kP_0t/\sqrt{K})]}, \quad (2.57)$$

gdje je ravnotežna konstanta reakcije polimerizacije/depolimerizacije:

$$K = k/k'. \quad (2.58)$$

S obzirom da se konverzija povezuje sa stupnjem polimerizacije već poznatim izrazom:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1 - p}, \quad (2.59)$$

slijedi:

$$p = \frac{K}{K - 1} - \frac{\sqrt{K}}{K - 1} \frac{K - 1 + (\sqrt{K} - 1)^2 \exp(-2kP_0t/\sqrt{K})}{K - 1 - (\sqrt{K} - 1)^2 \exp(-2kP_0t/\sqrt{K})}. \quad (2.60)$$

U beskonačnom vremenu uspostaviti će se dinamička ravnoteža između polimerizacije i depolimerizacije, pa se dobiva:

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1}, \quad (2.61)$$

odnosno ravnotežni stupanj polimerizacije:

$$\bar{r}_n = 1 + \sqrt{K}. \quad (2.62)$$

Jednačba pokazuje da reakcija depolimerizacije ograničava maksimalnu moguću konverziju. U praksi se stoga poliestifikacije ($K \approx 1-10$), transesterifikacije ($K \approx 0,1-1$) i poliamidacije ($K \approx 100-1000$) provode pri povišenim temperaturama i u vakuumu, što omogućuje odvođenje kondenzacijskog nusprodukta isparavanjem i pomicanje reakcijske ravnoteže udesno.

Među drugim fenomenima koji mogu utjecati na kinetiku stupnjevitih polimerizacija i konačne raspodjele molekulskih masa ističe se narušavanje pretpostavke jednakih reaktivnosti funkcionalnih skupina (reaktivnost ovisi o duljini lanca, reaktivnost ovisi o viskoznosti – difuzijskim efektima). Također, treba obratiti pozornost na mogućnost nastajanja cikličkih struktura.

3. Lančana polimerizacija

3.1. Idealna anionska polimerizacija

Kod idealne anionske polimerizacije, reakcija inicijacije – napad jakog nukleofilnog agensa poput litijeva alkilata na monomer ili koinicijator – odvija se ekstremno brzo. Posljedica toga je nastajanje konačnog broja rastućih lanaca, kasnijih polimernih molekula, odmah u startu reakcije. Svi lanci zatim rastu približno jednakom brzinom, što je određuje kinetika propagacijske reakcije. Stoga se dobiva vrlo uska raspodjela molekulskih masa. Kinetički izrazi za brzinu nestajanja monomera, odnosno brzinu nastajanja polimernih molekula su:

$$\frac{dM}{dt} = -kM \sum_{r=1}^{\infty} P_r, \quad (3.1)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -kP_1M, \quad (3.2)$$

$$\frac{dP_r}{dt} = kP_{r-1}M - kP_rM. \quad (3.3)$$

Kod idealne anionske polimerizacije nema terminacije, pa lanci rastu do potpunog utroška monomera. Polimerni produkt je tzv. „živući polimer“, koji dodatkom nove količine monomera nastavlja rasti. Dodatkom drugovrsnog monomera nastaju blok-kopolimeri.

Kako je već spomenuto, broj rastućih lanaca ne mijenja se:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_{r=1}^{\infty} P_r \right) = 0. \quad (3.4)$$

Ukupan broj polimernih molekula (nulti moment raspodjele) jednak je broju molekula inicijatora (naravno onih koji su uspješno pokrenuli rast lanca):

$$\sum_{r=1}^{\infty} P_r = \mu_0 = I_0. \quad (3.5)$$

Parcijalno rješenje diferencijalne jednačbe za koncentraciju monomera jednostavno je i glasi:

$$M = M_0 \exp \left[-I_0 \int_0^t k(t) dt \right]. \quad (3.6)$$

Konstanta brzine polimerizacije k može ovisiti o vremenu, čak ako i ne ovisi o duljini lanca, u slučajevima gdje se temperatura reakcijske smjese mijenja napredovanjem reakcije. Za izotermni proces dobiva se:

$$M = M_0 \exp(-I_0 kt). \quad (3.7)$$

Pri izvođenju raspodjele stupnjeva polimerizacije korisno je primijeniti transformaciju vremenske varijable, prema:

$$\tau = \int_0^t kM dt, \quad (3.8)$$

$$d\tau = k(t)M(t)dt \quad (3.9)$$

Jednadžba za koncentraciju polimernih molekula tada prelazi u oblik:

$$\frac{dP_r}{d\tau} = P_{r-1} - P_r \quad (3.10)$$

Rezultirajuća raspodjela molekulskih masa tada se može dobiti slijednim rješavanjem diferencijalnih jednadžbi. Rezultat za koncentraciju molekule stupnja polimerizacije r je:

$$P_r = I_0 \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad (3.11)$$

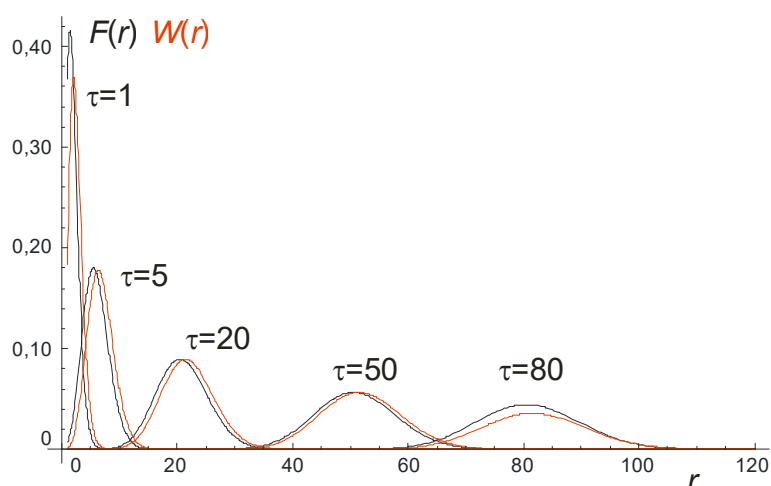
Radi se o tzv. Poissonovoj distribuciji. Brojčana raspodjela dobije se dijeljenjem s ukupnom koncentracijom polimernih molekula koja iznosi I_0 , kako je već rečeno. Slijedi, dakle:

$$F(r) = \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad (3.12)$$

Masena raspodjela dobiva se prema:

$$W(r) = \frac{rF(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rF(r)} = \frac{r}{1+\tau} \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \quad (3.13)$$

Na slici 3.1 prikazana je brojčana i masena raspodjela za različita transformirana reakcijska vremena:



Slika 3.1 Poissonova raspodjela stupnjeva polimerizacije za idealnu anionsku polimerizaciju za različita transformirana vremena kao parametre. Brojčana raspodjela ne razlikuje se znatno od masene, što znači da se cijelim tijekom polimerizacije zadržava uska raspodjela molekulskih masa – štoviše, širina raspodjele (mjerena disperznošću) pada s rastućom konverzijom.

Brojčani i maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije su:

$$\bar{r}_n = 1 + \tau, \quad (3.14)$$

$$\bar{r}_w = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau}. \quad (3.15)$$

Disperznost je:

$$D = 1 + \frac{\tau}{(1 + \tau)^2}. \quad (3.16)$$

Ostaje još da se razjasni fizički smisao parametra raspodjele τ . Pokazat će se da je transformirano vrijeme svojevrсна mjera konverzije, ali ujedno i duljine lanca. Naime, za vremensku ovisnost koncentracije monomera vrijedi već poznata jednačba (3.7):

$$M = M_0 \exp(-I_0 kt).$$

Iz definicijskog izraza za konverziju monomera dobiva se stoga:

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0} = 1 - \exp(-I_0 kt) \quad (3.17)$$

Prema već prikazanim definicijama transformiranog vremena, jednačbe (3.8) i (3.9):

$$d\tau = k(t)M(t)dt,$$

$$\tau = \int_0^t kM dt,$$

nakon uvrštavanja vremenske ovisnosti koncentracije monomera dobiva se:

$$\tau = \int_0^t kM_0 \exp(-I_0 kt) dt \quad (3.18)$$

Zatim, nakon integriranja uz stalan k :

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} [1 - \exp(-I_0 kt)] \quad (3.19)$$

Međutim, izraz u uglatim zagradama je konverzija, pa se može pisati:

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} p \quad (3.20)$$

Dakle, parametar τ u izravnoj je vezi s konverzijom – veće transformirano vrijeme znači veću konverziju.

Nakon uvrštenja definicije konverzije, vidi (3.17):

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

dobiva se još i:

$$\tau = \frac{M_0 - M}{I_0}. \quad (3.21)$$

Prema dobivenom izrazu, parametar τ je, zapravo, brojnost vezanih monomernih jedinica po jedinici inicijatora, dakle τ je mjera duljine lanca.

Veliki τ postiže se pri malim koncentracijama inicijatora i visokim konverzijama monomera, p . Disperznost se smanjuje s τ i poprima graničnu vrijednost 1 za beskonačno velike makromolekule, dakle pri visokim konverzijama monomera (uz uvjet malih koncentracija

inicijatora). Ovdje, za razliku od stupnjevitih polimerizacija, raspodjela molekulske mase statistički postaje sve uža s napredovanjem reakcije (iako na slici 3.1 tako ne izgleda; naime, radi se o statističkoj mjeri širine raspodjele).

3.2. Neidealne ionske polimerizacije

Neidealnost kod anionskih polimerizacija potječe od nekoliko mogućih uzroka. Anionske se polimerizacije provode u pravilu kod niskih temperatura, u otapalu, uz jake nukleofilne inicijatore poput litijevih alkilata. Rastući lanac je anion, uz kojega uvijek ide i odgovarajući protuion. Ioni se u paru mogu držati na maloj udaljenosti, ili mogu biti udaljeni, rastavljeni (solvatirani) molekulama polarnih otapala, ili pak u otopini postoji određena ravnoteža između tih dvaju graničnih oblika. Udaljeni ionski parovi u načelu su reaktivniji od bliskih. Dakle, ako iz bilo kojih razloga u reakcijskom sustavu istodobno postoje različiti tipovi ionskih parova, oni će reagirati različitom brzinom, što će za posljedicu imati širenje raspodjele molekulske mase u odnosu na idealnu. U nepolarnim otapalima moguće je agregiranje krajeva rastućih lanaca i oblikovanje svojevrsnih micela, koje potom sterički ometaju vezanje monomernih molekula, odnosno rast lanaca. Terminacija se u živoj anionskoj polimerizaciji nastoji izbjeći. Ona je uglavnom posljedica prijenosa lanca na molekule nečistoća, najčešće vode. Nastali hidroksilni anion je nedovoljno snažan nukleofilni agens i stoga zaustavlja rast lanca. Navedene pojave, uz još neke, u pravilu doprinose širenju raspodjele kod anionskih polimera u odnosu na idealni slučaj. Reakcije anionskih polimerizacija reverzibilne su tek kod viših temperatura.

Kationske polimerizacije inicirane su Lewisovim kiselinama, primjerice BF_3 . Koinicijator je molekula nečistoće, primjerice vode. Kationske polimerizacije znatno su osjetljivije na različite nečistoće u odnosu na anionske. Sporedne reakcije znatno su češće, prvenstveno prijenos lanca na monomer, ali i različiti tipovi terminacijskih reakcija. I ovdje se javlja reverzibilnost kod viših temperatura. Anionskim ili kationskim mehanizmom mogu se provoditi i neke polimerizacije uz otvaranje prstena.

Prikladno je pokazati kako neidealnost utječe na raspodjelu molekulske mase. Ukoliko inicijacija nije trenutna, u reakcijsku shemu treba uključiti brzinu nestajanja inicijatora. Bilančna jednačina za inicijator je:

$$\frac{dI}{dt} = -k_i IM, \quad (3.22)$$

(inicijacija je nukleofilni napad na monomer).

Bilančna jednačina za monomer:

$$\frac{dM}{dt} = -k_i IM - kM \sum_{r=1}^{\infty} P_r, \quad (3.23)$$

uključuje utrošak monomera inicijacijom (prvi član) i rastom lanca (drugi član na desnoj strani).

Bilančne jednačine za polimerne molekule su analogne izrazima (3.2) i (3.3.):

$$\frac{dP_1}{dt} = -kP_1M,$$

$$\frac{dP_{r>1}}{dt} = kP_{r-1}M - kP_rM$$

Rješenjem sustava diferencijalnih jednačina dobiva se izraz za tzv. Goldovu raspodjelu:

$$P_r = \alpha I_0 \exp(-\tau)(1-\alpha)^{-r} \left\{ \exp(1-\alpha)\tau - \sum_{s=0}^{r-1} \frac{[(1-\alpha)\tau]^s}{s!} \right\}. \quad (3.24)$$

Radi se o dvoparametarskoj raspodjeli. Manji α znači širu raspodjelu; $\alpha \rightarrow \infty$ rekonstruira Poissonovu raspodjelu. Parametar τ više nije izravno razmjern konverziji.

Odgovarajući nulti moment raspodjele je:

$$\mu_0 = I_0 [1 - \exp(-\alpha\tau)]. \quad (3.25)$$

Prvi moment je:

$$\mu_1 = I_0 \left\{ \tau + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) [1 - \exp(-\alpha\tau)] \right\}. \quad (3.26)$$

Brojčani prosjek raspodjele je:

$$\bar{r}_n = 1 - \frac{1}{\alpha} + \frac{\tau}{1 - \exp(-\alpha\tau)}. \quad (3.27)$$

Drugi moment je:

$$\mu_2 = I_0 \left\{ \tau \left(3 + \tau - \frac{2}{\alpha}\right) + \left(\frac{2}{\alpha^2} - \frac{3}{\alpha} + 1\right) [1 - \exp(-\alpha\tau)] \right\}. \quad (3.28)$$

Maseni prosjek je:

$$\bar{r}_w = 1 - \frac{2}{\alpha} + \frac{\tau(\tau + 2)}{\tau + \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) [1 - \exp(-\alpha\tau)]}. \quad (3.29)$$

Bilančne jednadžbe za ionsku polimerizaciju s trenutačnom inicijacijom i terminacijom prvoga reda su:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p M \sum_{r=1}^{\infty} R_r, \quad (3.30)$$

$$\frac{dR_r}{dt} = k_p M R_{r-1} - k_p M R_r - k_t R_r, \quad (3.31)$$

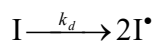
$$\frac{dP_r}{dt} = k_t R_r. \quad (3.32)$$

S R je ovdje označena koncentracija živućih, a P mrtvih, terminiranih lanaca. Terminacija pseudo-prvoga reda obuhvaća primjerice i terminaciju prijenosom lanca na nečistoće, pri čemu je koncentracija nečistoća stalna i stoga se može obuhvatiti terminacijskom konstantom, k_t . Rješenje sustava diferencijalnih jednadžbi pokazuje da živući polimerni lanci zadržavaju Poissonovu raspodjelu, dok je raspodjela mrtvih lanaca znatno šira, zbroj (integral) Poissonovih raspodjela tijekom cijele šaržne polimerizacije.

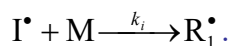
3.3. Radikalske polimerizacije

Kemizam najjednostavnijih radikalskih lančanih polimerizacija sastoji se od inicijacijskog, propagacijskog i terminacijskog stupnja. U inicijacijskom stupnju, molekula inicijatora,

najčešće nestabilnoga organskoga peroksida ili diazo-spoja, raspada se homolitički na dva jednaka radikalska fragmenta:

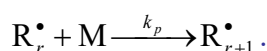


Fragmenti imaju jednaku vjerojatnost (f) pokretanja rasta novoga lanca. Rast lanca pokreće se reakcijom nastalog radikala s monomernom molekulom:

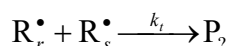


Prikazane dvije reakcije tvore inicijacijski slijed. Prva je reakcija znatno sporija i stoga određuje ukupnu brzinu inicijacije.

Propagacija je reakcija postojećeg radikala s monomernom molekulom, pri čemu nastaje novi, dulji radikalski lanac:



Pod terminacijom se podrazumijeva reaktivni susret dvaju rastućih radikala, pri čemu dolazi do sparivanja nesparenih elektrona i nastanka nove kovalentne veze, odnosno molekule ili molekula „mrtvog“ polimera. Radi se o običnoj bimolekularnoj reakciji.



Na osnovi predložene jednostavne kinetičke sheme postavljaju se osnovne bilančne jednadžbe za slobodno radikalsku polimerizaciju u kotlastom reaktoru:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I, \quad (3.33)$$

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_d I - k_p M \sum_{r=1}^{\infty} R_r, \quad (3.34)$$

$$\frac{dR_1}{dt} = 2fk_d I - k_p M R_1 - k_t R_1 \sum_{s=1}^{\infty} R_s, \quad (3.35)$$

$$\frac{dR_{r>1}}{dt} = k_p M R_{r-1} - k_p M R_r - k_t R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s. \quad (3.36)$$

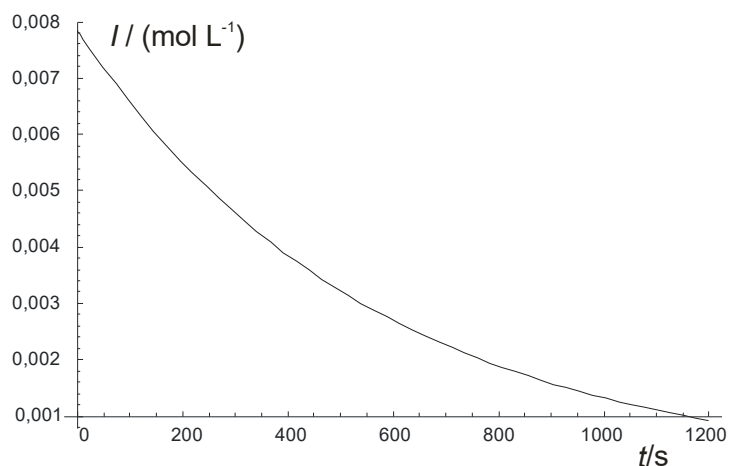
Simboli k_d , k_p , k_t označavaju konstante brzine dekompozicije (raspada) inicijatora, propagacijske, odnosno terminacijske reakcije. Slovom R označena je koncentracija „živućih“ (rastućih, neterminiranih lanaca–radikala). Simbolom f označen je udio inicijatorskih radikala koji aktiviraju novi rastući lanac. Faktor 2 u bilancama odražava činjenicu da raspadom većine organskih inicijatora nastaju dva radikala, od kojih svaki može inicirati rast polimernog lanca. Prvi član u jednadžbama za bilancu monomera, odnosno monomernoga radikala potječe iz dvostupanjske inicijacije, u kojoj spori stupanj nije reakcija primarnoga radikala i monomera, već je to raspad inicijatora.

3.3.1. Koncentracija inicijatora

Rješenje diferencijalne jednadžbe za koncentraciju inicijatora vrlo je jednostavno. U kotlastom se reaktoru koncentracija inicijatora eksponencijalno smanjuje s vremenom

$$I = I_0 \exp(-k_d t). \quad (3.37)$$

Ovisnost koncentracije inicijatora o vremenu prikazana je na slici 3.2.



Slika 3.2 Eksponencijalno smanjivanje koncentracije inicijatora (AIBN, azobisisobutironitril) u kotlastom izotermnom reaktoru; $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 60$ °C, $k_d = 1,78$ s⁻¹.

3.3.2. Koncentracija slobodnih radikala

Da bi došli do rješenja za koncentraciju monomera, uvodi se vrlo važna pretpostavka o stalnosti koncentracije slobodnih radikala u malom djeliću vremena. Prema toj pretpostavci, unutar nekoliko sekundi od početka polimerizacijske reakcije, izjednačavaju se brzine inicijacije (nastajanja novih radikala) i terminacije (nestajanje radikala):

$$2fk_dI = k_tR^2. \quad (3.38)$$

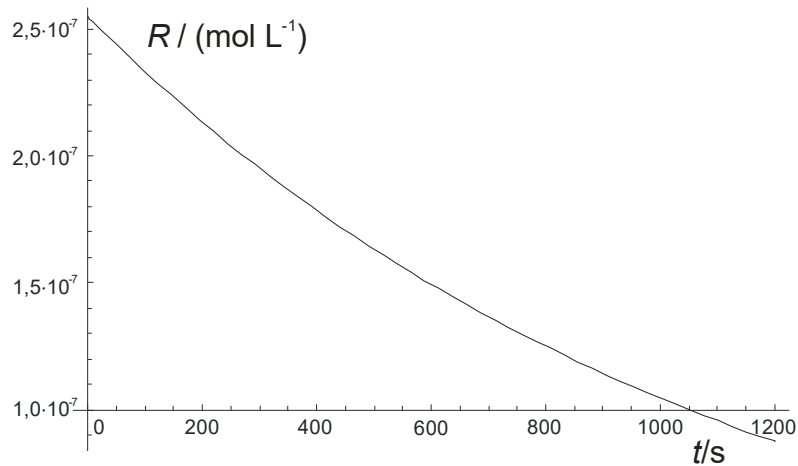
Iz toga za koncentraciju slobodnih radikala slijedi:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_dI}{k_t}}. \quad (3.39)$$

Pretpostavka je potvrđena eksperimentalno ne samo kod radikalne polimerizacije, već i kod drugih reakcija s kratkoživućim intermedijerima. Striktno gledajući, pri šaržnoj polimerizaciji u kotlastom reaktoru f , k_d , k_t i I ovise o vremenu, ali se unutar maloga djelića vremena, koji je međutim znatno dulji od životnog vremena rastućeg radikala, mogu smatrati konstantnim. To znači da radikal, kao iznimno reaktivna čestica, tijekom svog nastanka, vrlo kratkog života i nestanka uslijed terminacije ili prijenosa lanca „osjeća“ stalan okoliš. Prihvati li se prethodno izračunato ekponencijalno smanjenje koncentracije inicijatora o vremenu, ukupna koncentracija slobodnih radikala u kotlastome reaktoru smanjuje se s vremenom prema:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_dI_0 \exp(-k_d t)}{k_t}}. \quad (3.40)$$

Ukupna koncentracija rastućih radikala u sustavu vrlo je niska, vidi sliku 3.3.



Slika 3.3 Promjena koncentracije slobodnih radikala s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metilmetakrilata u otopini pri $60\text{ }^\circ\text{C}$ uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3\text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7\text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $M_0 = 2,027\text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3}\text{ M}$.

3.3.3. Koncentracija monomera

Zanemari li se udio monomera koji reagira sa „svježim“ inicijatorskim radikalom (ili radikalima drugih vrsta) u odnosu na udio koji reagira s rastućim polimernim radikalima, te udio monomera koji se gubi u sporednim reakcijama, dobiva se:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR. \quad (3.41)$$

Takvo se zanemarivanje naziva hipotezom (pretpostavkom) „dugoga lanca“. Ona govori da se glavina monomera troši za oblikovanje dugačkih polimernih lanaca.

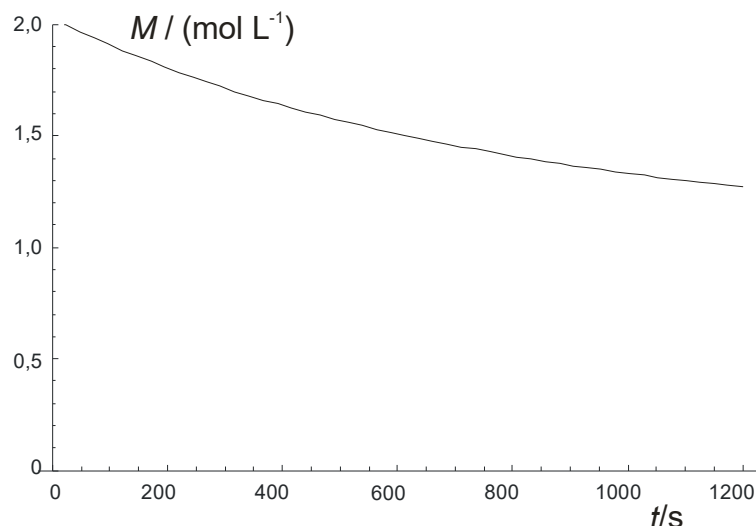
Dopusti li se varijacija R s vremenom, nakon parcijalne integracije dobiva se približni izraz:

$$M = M_0 \int_0^t -k_p R(t) dt. \quad (3.42)$$

Prihvati li se prethodno izvedena vremenska ovisnost koncentracije radikala, izraz se potpuno integrira do:

$$M = M_0 \left\{ \exp \left[-2k_p \sqrt{\frac{2I_0 f}{k_t k_d}} \left(1 - \sqrt{\exp(-k_d t)} \right) \right] \right\}. \quad (3.43)$$

Na slici 3.4 prikazan je primjer ovisnosti koncentracije monomera o vremenu u šaržnim radikalskim polimerizacijama.



Slika 3.4 Promjena koncentracije monomera s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60 °C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $M_0 = 2,027 \text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Konverzija monomera se, uobičajeno, definira prema:

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0}. \quad (3.44)$$

Za lančane radikalne polimerizacije karakteristično je da se monomer troši postupno, što je u opreci sa stupnjevitim polimerizacijama, gdje monomer vrlo brzo, u najranijim stadijima reakcije, nestaje iz reakcijske smjese.

3.3.4. Raspodjela „živućih“ radikala

Metodom diskretnih transformacija dolazi se do raspodjele stupnjeva polimerizacije „živućih“ polimernih radikala. Izrazi su:

$$R_r = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} (1-q)q^{r-1}, \quad (3.45)$$

$$F(r) = (1-q)q^{r-1}, \quad (3.46)$$

$$W(r) = r(1-q)^2 q^{r-1}, \quad (3.47)$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-q}, \quad (3.48)$$

$$\bar{r}_w = \frac{1+q}{1-q}, \quad (3.49)$$

$$D = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = 1+q. \quad (3.50)$$

Kako izrazi pokazuju, radi se o već poznatoj geometrijskoj raspodjeli. Ipak, parametar geometrijske raspodjele u prethodnim izrazima nije konverzija (p), kao kod stupnjevite polimerizacije, već tzv. vjerojatnost propagacije (q), omjer brzine propagacije i zbroja brzina

svih reakcija kojima podliježe rastući radikal. Za slučaj nadmetanja propagacije s jednovrskom terminacijskom reakcijom (bez reakcija prijenosa) dobiva se:

$$q = \frac{k_p MR}{k_p MR + k_t R^2}, \quad (3.51)$$

odnosno, nakon dijeljenja s R i uvrštavanja „stacionarne“ koncentracije slobodnih radikala:

$$q = \frac{k_p M}{k_p M + \sqrt{2fk_d k_t I}}. \quad (3.52)$$

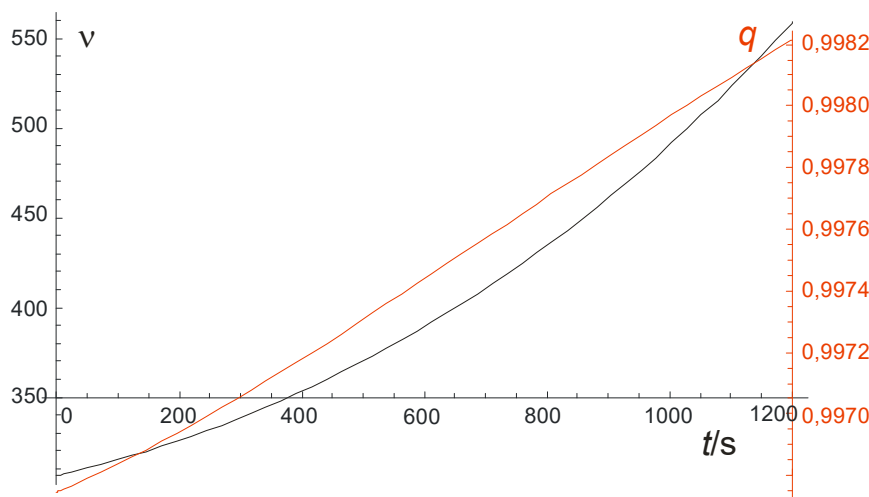
U izostanku reakcija prijenosa lanca, vjerojatnost propagacije povezana je s veličinom zvanom kinetička duljina lanca; radi se o omjeru brzina propagacije i terminacije, zapravo o broju vezanih monomernih jedinica po jednom rastućem radikalu:

$$\nu = \frac{k_p MR}{k_t R^2} = \frac{k_p M}{k_t R}, \quad (3.53)$$

$$q = \frac{\nu}{\nu + 1}. \quad (3.54)$$

Za dugačke rastuće radikale vjerojatnost propagacije broj je blizak jedinici, $q \rightarrow 1$. Raspodjela stupnjeva polimerizacije može se rekonstruirati izravno, statističkim razmatranjem procesa rasta radikala, koji nastaje kao produkt $r-1$ propagacija s vjerojatnošću q , te jedne terminacijske reakcije, s vjerojatnošću $1-q$. Disperznost za beskonačno dugačke radikale poprima vrijednost $1+q = 2$.

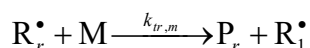
Na slici 3.5 prikazan je primjer ovisnosti kinetičke duljine lanca i vjerojatnosti propagacije o vremenu u šaržnim radikalskim polimerizacijama.



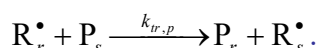
Slika 3.5 Promjena kinetičke duljine lanca, ν , odnosno vjerojatnosti propagacije, q , s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60 °C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $M_0 = 2,027 \text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

3.3.5. Reakcije prijenosa lanca

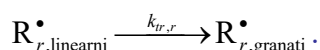
Rast lanca može se „prenijeti“ na molekulu monomera, inicijatora, „mrtvog“ polimera, kakve nečistoće ili pak na molekulu tvari dodane upravo da pospješi prijenos rasta lanca, kako bi se ograničila molekulska masa produkta. Reakcije prijenosa prikazuju se nizom sljedećih izraza. Prijenos na monomer uključuje reakciju rastućeg radikala s monomernom molekulom, pri čemu nastaje „mrtva“ polimerna molekula i monomerni radikal koji može pokrenuti rast novoga lanca.



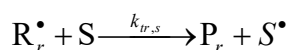
Prijenos lanca ostavlja terminalno nezasićenje na „mrtvoj“ čestici, P. Takvo je nezasićenje potencijalna točka grananja. Rast lanca može se prenijeti i na „mrtvu“ polimernu molekulu, također uz nezasićenje na ishodnoj čestici, P_r:



Rast lanca može se prenijeti i na drugi radikal, pri čemu nastaje biradikal koji će, uslijed difuzijskih ograničenja, vrlo brzo unutarmolekulski terminirati uz nastajanje prstenaste strukture. Međutim, zbog niske koncentracije radikala, i veće vjerojatnosti terminacijskog događaja u odnosu na prijenos lanca, prijenos na drugi radikal malo je vjerojatan. No, prijenos se može odvijati unutar iste molekule, pri čemu nastaje terminalno nezasićenje i točka grananja:



Kako je već spomenuto, pri radikalskim polimerizacijama često se primjenjuje sredstvo za prijenos rasta lanca (prijenosnik, S), čime se ne smanjuje ukupna brzina polimerizacije (koncentracija slobodnih radikala u sustavu), ali se smanjuje molekulska masa „mrtvoga“ polimernog produkta. Reakcija je:



Općenito, u reakcijskom sustavu može postojati velik broj tvari koji mogu „primiti“ rast lanca. Označe li se s S_j, tada bilanca tih tvari glasi:

$$\frac{dS_j}{dt} = -k_{tr,sj} S_j R \quad (3.55)$$

Utjecaj sredstava za prijenos rasta lanca na raspodjelu stupnjeva polimerizacije rastućih radikala najlakše se iskazuje preko vjerojatnosti propagacije, q. U općem slučaju reakcija propagacije nadmeće se s reakcijama prijenosa na monomer, na prijenosnike rasta lanca te s terminacijskim reakcijama. Vrijedi stoga:

$$q = \frac{k_p MR}{k_p MR + k_{tr,m} MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj} S_j R + k_t R^2} \quad (3.56)$$

U nazivniku se prepoznaju, redom, brzina propagacije, brzina prijenosa na monomer, brzina prijenosa na sredstva za prijenos lanca, S_j, te brzina terminacije. Nakon kraćenja dobiva se:

$$q = \frac{k_p M}{k_p M + k_{tr,m} M + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj} S_j + k_t R} \quad (3.57)$$

Koncentracija slobodnih radikala, koja preostaje u posljednjem članu nazivnika, izračunava se izjednačavanjem brzina inicijacije i terminacije (pretpostavka o stacionarnom stanju). Inicijacijski član je, međutim složeniji, jer prijenos lanca na monomer i dodane prijenosnike također rezultira novim radikalom. Koncentracija slobodnih radikala rješenje je kvadratne jednadžbe:

$$2fk_dI + k_{tr,m}MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj}S_jR = k_tR^2. \quad (3.58)$$

3.3.6. Koncentracija „mrtvoga“ polimera

Tzv. „mrtve“ polimerne molekule u reakcijskom sustavu nastaju u prvome redu terminacijskim reakcijama, a zatim i reakcijama prijenosa lanca. Opća bilančna jednadžba je:

$$\frac{dP}{dt} = k_tR^2 + k_{tr,m}MR + \sum_{j=1}^n k_{tr,sj}S_jR. \quad (3.59)$$

U slučaju izostanka reakcija prijenosa lanca, jednadžba se svodi na:

$$\frac{dP}{dt} = k_tR^2. \quad (3.60)$$

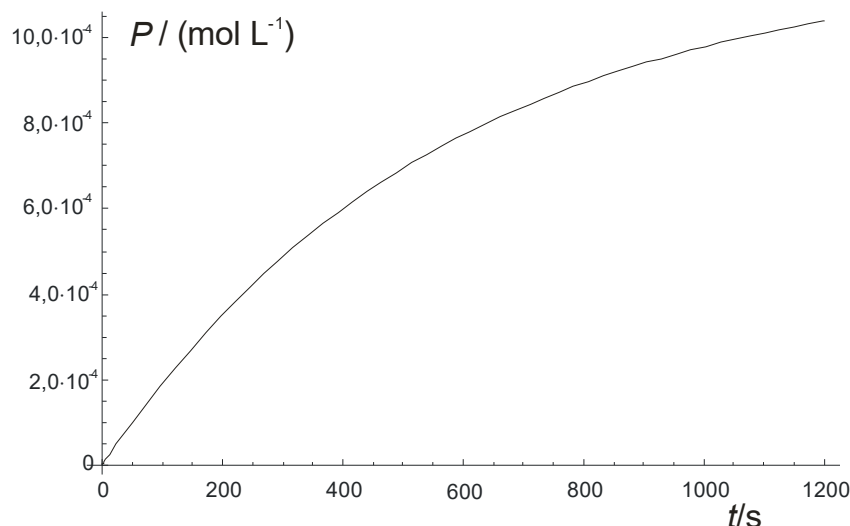
U šaržnome reakcijskom sustavu, mrtvi se polimer akumulira, pa ukupna (kumulativna) koncentracija polimera raste prema:

$$P = \int_0^t k_tR^2 dt, \quad (3.61)$$

odnosno, nakon uvrštavanja „stacionarne“ koncentracije slobodnih radikala i potpunog integriranja, prema:

$$P = 2I_0f[1 - \exp(-k_d t)]. \quad (3.62)$$

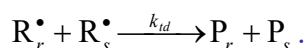
Na slici 3.6 prikazan je primjer ovisnosti ukupne koncentracije mrtvoga polimera o vremenu u šaržnim radikalskim polimerizacijama.



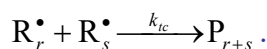
Slika 3.6 Promjena ukupne koncentracije polimera s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metilmetakrilata u otopini pri 60 °C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $M_0 = 2,027 \text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

3.3.7. Trenutačna raspodjela veličina molekula „mrtvoga“ polimera

Dosada se o terminacijskim reakcijama govorilo sasvim općenito, kao o bimolekulskim reakcijama dvaju radikala pri čemu nastaje „mrtvi“ polimer. Međutim, da bi raspravili raspodjelu veličina molekula nastalog polimera, treba napraviti distinkciju dvaju terminacijskih mehanizama. Pri terminaciji disproporcioniranjem, dolazi do apstrahiranja protona (jezgre vodikova atoma) s jednog radikala na drugi. Radikal – donor protona prelazi u „mrtvu“ polimernu molekulu s terminalnim nezasićenjem, dok radikal – akceptor protona terminira kao zasićena molekula:



Nasuprot tomu mehanizmu stoji češći mehanizam kombiniranjem (kopuliranjem) gdje se dva rastuća radikala spajaju u zasićenu „mrtvu“ strukturu molekulske mase koja odgovara zbroju molekulske mase ishodnih radikala:



Bilančne jednadžbe za polimernu molekulu stupnja polimerizacije r za slučaj kada nema reakcija prijenosa lanca razlikuju se za mehanizam terminacije disproporcioniranjem:

$$\frac{dP_r}{dt} = k_{td} R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s, \quad (3.63)$$

odnosno za mehanizam terminacije kombiniranjem (kopuliranjem):

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{s=1}^{r-1} R_s R_{r-s}. \quad (3.64)$$

Faktor 1/2 potječe od toga što se u sumi na desnoj strani jednadžbe svaka od mogućih kombinacija radikala broji dvaput.

Metoda diskretnih transformacija daje rješenje za odgovarajuće raspodjele stupnjeva polimerizacije. Radi se, međutim, o trenutačnim raspodjelama, tj. izračunava se raspodjela polimera koji nastaje u promatranome trenutku reakcije. Što se tiče terminacije

disproporcioniranjem, svaki od nazočnih radikala u sustavu ima jednaku vjerojatnost terminacije pa je trenutačna raspodjela nastalih polimernih molekula jednaka trenutačnoj raspodjeli radikala:

$$\frac{dP_r^{inst}}{dt} = k_{td} R_r \sum_{s=1}^{\infty} R_s = k_{td} \left(\sqrt{\frac{2fk_d I}{k_{td}}} \right)^2 (1-q)q^{r-1} = 2fk_d I (1-q)q^{r-1}, \quad (3.65)$$

$$F^{inst}(r) = (1-q)q^{r-1}, \quad (3.66)$$

$$W^{inst}(r) = r(1-q)^2 q^{r-1}, \quad (3.67)$$

$$\bar{r}_n^{inst} = \frac{1}{1-q}, \quad (3.68)$$

$$\bar{r}_w^{inst} = \frac{1+q}{1-q}, \quad (3.69)$$

$$D^{inst} = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = 1+q. \quad (3.70)$$

Pri visokim vjerojatnostima propagacije ($q \rightarrow 1$), odnosno za dugačke lance, disperznost teži 2 ($D \rightarrow 2$).

Ista se metoda može primijeniti i za terminaciju kombiniranjem. Međutim, i statističkim razmatranjima dolazi se do istog rezultata. Terminacija kombiniranjem zahtijeva da dva rastuća radikala istodobno terminiraju, s ukupnom vjerojatnošću $(1-q)^2$; svaki od lanaca rastao je neovisno i odgovarajuća ukupna vjerojatnost propagacijskih reakcija je q^{r-2} . Lanac duljine r može se oblikovati iz $(r-1)/2$ različitih kombinacija radikala. Konačne jednačbe stoga su:

$$\frac{dP_r^{inst}}{dt} = \frac{k_{td}}{2} \left(\sqrt{\frac{2fk_d I}{k_{td}}} \right)^2 (1-q)^2 (r-1)q^{r-2} = fk_d I (1-q)^2 (r-1)q^{r-2}, \quad (3.71)$$

$$F^{inst}(r) = (1-q)^2 q^{r-2} (r-1), \quad (3.72)$$

$$W^{inst}(r) = \frac{1}{2} (1-q)^3 q^{r-2} r(r-1), \quad (3.73)$$

$$\bar{r}_n^{inst} = \frac{2}{1-q}, \quad (3.74)$$

$$\bar{r}_w^{inst} = \frac{2+q}{1-q}, \quad (3.75)$$

$$D^{inst} = \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{2+q}{2}. \quad (3.76)$$

Kod terminacije kombiniranjem, disperznost za visoke vjerojatnosti propagacije (dugački lanci, $q \rightarrow 1$) teži 1,5. ($D \rightarrow 1,5$). Eksperimentalna vrijednost disperznosti određene pri niskim konverzijama monomera može poslužiti za detektiranje pretežitog mehanizma terminacije kod radikalskih polimerizacija. Terminacija kombiniranjem općenito daje niže disperznosti.

3.3.8. Kumulativna raspodjela veličina molekula „mrtvoga“ polimera

U šaržnim procesima, „mrtve“ polimerne molekule nakupljaju se u reakcijskoj smjesi kako reakcija napreduje. Kumulativna raspodjela stoga je zbroj svih trenutačnih raspodjela do trenutka prekida polimerizacijske reakcije i sadrži dvije komponente. Statistička raspodjela odraz je stohastičke prirode polimerizacijskog procesa, a tzv. pomačna disperzija (engl. *drift dispersion*) odraz je promjene reakcijskih uvjeta tijekom šaržnog polimerizacijskog procesa.

Za izračunavanje prosjeka raspodjele poslužit će prvi moment raspodjele. Već je spomenuto da je značenje prvoga momenta raspodjele zapravo ukupan broj „mera“ u polimernim molekulama. U skladu s hipotezom dugoga lanca, ukupan broj mera u nastalim polimernim molekulama jednak je broju izreagiranih monomernih molekula (neznatan dio monomera troši se na sporedne reakcije). Stoga je trenutačni moment jednak:

$$\mu_1^{inst} = k_p MR, \quad (3.77)$$

a kumulativni prvi moment izračunava se kao:

$$\mu_1^{kum} = \int_0^t k_p MR dt = M_0 - M. \quad (3.78)$$

Prvi moment raspodjele u tijesnoj je vezi s konverzijom preko izraza:

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0} = \frac{\mu_1}{M_0}. \quad (3.79)$$

Treba se podsjetiti da je brojčani prosjek raspodjele prema definiciji jednak omjeru prvog i nultog momenta:

$$\bar{r}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}. \quad (3.80)$$

Međutim, nulti moment je ukupni broj čestica u raspodjeli, dakle omjer ukupnog broja mera i brojčanoga prosjeka. Uvrštavanjem u prethodni izraz dobije se:

$$\bar{r}_n \equiv \frac{\mu_1}{\bar{r}_n}. \quad (3.81)$$

Zapravo, radi se o očiglednom identitetu. S obzirom da je prvi moment razmjern konverziji, može se pisati:

$$\bar{r}_n \equiv \frac{p}{\bar{r}_n}. \quad (3.82)$$

U uvjetima kada se trenutačni brojčani prosjek raspodjele mijenja s konverzijom, varijabilni nazivnik prethodnog izraza izračunava se kao integral:

$$\bar{r}_n^{kum} = \frac{\mu_1^{kum}}{\int_0^{\mu_1} \frac{d\mu_1}{\bar{r}_n^{inst}}} = \frac{p}{\int_0^p \frac{dp}{\bar{r}_n^{inst}}}. \quad (3.83)$$

Sličnim se razmatranjem, ovaj put preko drugoga momenta raspodjele, dolazi i do izraza za kumulativni maseni prosjek raspodjele:

$$\bar{r}_w^{kum} = \frac{\int_0^{\mu_1} \bar{r}_w^{inst} d\mu_1}{\mu_1^{kum}} = \frac{\int_0^p \bar{r}_w^{inst} dp}{p}. \quad (3.84)$$

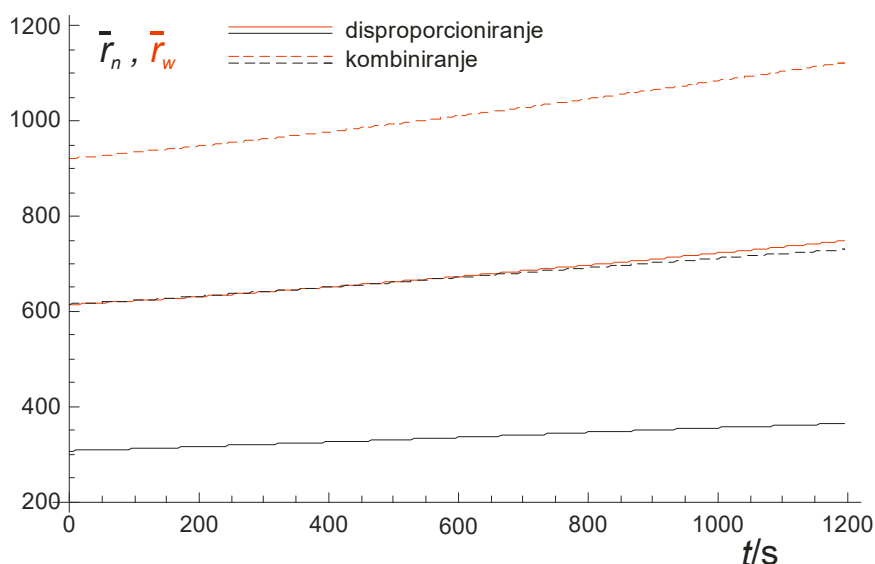
Nakon prelaska s varijable μ_1 na varijablu t dobivaju se praktični izrazi za izračunavanje prosjeka kumulativne raspodjele:

$$\bar{r}_n^{kum} = \frac{\int_0^t k_p MR dt}{\int_0^t \frac{k_p MR}{\bar{r}_n^{inst}} dt}, \quad (3.85)$$

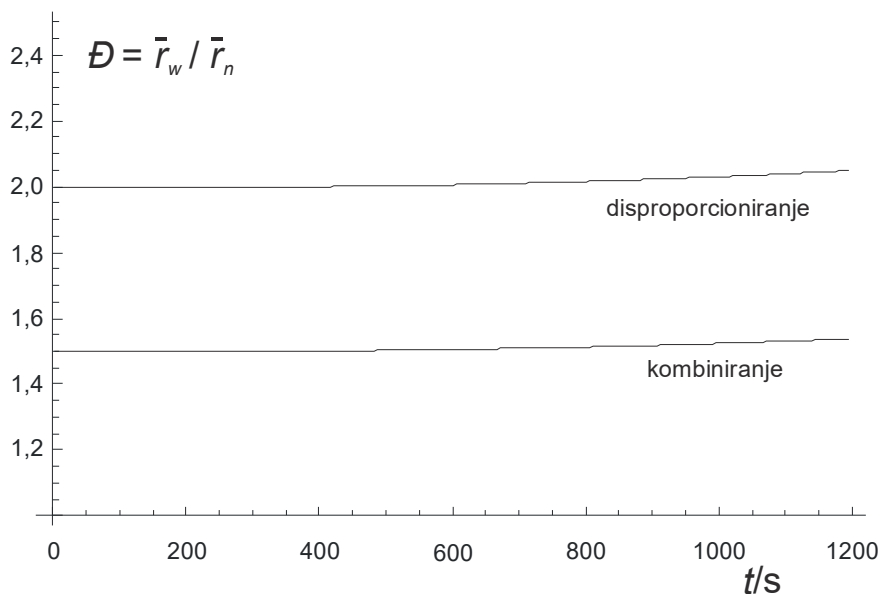
$$\bar{r}_w^{kum} = \frac{\int_0^t \bar{r}_w^{inst} k_p MR dt}{\int_0^t k_p MR dt}. \quad (3.86)$$

Izrazi za prosjeke trenutačne raspodjele ovise o detaljima mehanizma polimerizacije, prvenstveno o mehanizmima terminacije i prijenosa lanca. Važno je istaknuti da kod radikalskih lančanih polimerizacija polimerne molekule visokog stupnja polimerizacije nastaju odmah, već kod početnih konverzija, jer rastući radikal kao vrlo reaktivna čestica na sebe odmah veže veliki broj monomernih jedinica. Treba se podsjetiti da se kod stupnjevitih polimerizacija visoki stupnjevi polimerizacije karakteristični za polimere ostvaruju tek kod vrlo visokih konverzija.

Na slici 3.7 prikazan je primjer ovisnosti brojčanog i masenog prosjeka kumulativne raspodjele stupnjeva polimerizacije o vremenu u šaržnim radikalnim polimerizacijama. Slika 3.8 prikazuje vremensku promjenu disperznosti.



Slika 3.7 Promjena kumulativnog stupnja polimerizacije s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60 °C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $M_0 = 2,027 \text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Naznačeni su rezultati za terminaciju disproporcioniranjem (inače dominantna za metil-metakrilat), odnosno hipotetsku terminaciju kombiniranjem.



Slika 3.8 Promjena (kumulativne) disperznosti s vremenom za šaržnu izotermnu polimerizaciju metil-metakrilata u otopini pri 60 °C uz azobisisobutironitril kao inicijator; podaci: $k_d = 1,78 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, $f = 0,15$, $k_p = 2,488 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_t = 3,23 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $M_0 = 2,027 \text{ M}$, $I_0 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Terminacija disproporcioniranjem (inače dominantna za metil-metakrilat) daje manje molekulske mase, ali šire raspodjele, u odnosu na terminaciju kombiniranjem. Pomažna disperzija blago povećava disperznost s porastom konverzije, odnosno reakcijskog vremena.

3.3.9. Utjecaj temperature i sastava reakcijske smjese na brzinu polimerizacije

Uz prihvaćanje hipoteze dugog lanca, brzina polimerizacije može se izjednačiti s brzinom propagacije:

$$v_p = -\frac{dM}{dt} = k_p MR. \quad (3.87)$$

Uvrštavanjem izraza za koncentraciju slobodnih radikala dobiva se:

$$v_p = k_p M \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}. \quad (3.88)$$

Kinetička duljina lanca (kao mjera duljine nastalih polimernih molekula) omjer je brzine polimerizacije i brzine terminacije (ili inicijacije):

$$\nu = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p MR}{k_t R^2}. \quad (3.89)$$

Nakon skraćivanja i uvrštavanja izraza za koncentraciju slobodnih radikala dobiva se:

$$\nu = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p M}{\sqrt{2fk_d I k_t}}. \quad (3.90)$$

Izrazi pomažu da se ustanovi utjecaj promjene početne koncentracije monomera, M_0 , odnosno inicijatora, I_0 , na brzinu polimernih molekula i stupanj polimerizacije nastalih makromolekula.

S povećanjem početne koncentracije monomera linearno raste brzina polimerizacije i kinetička duljina lanca:

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{M_{01}}{M_{02}}. \quad (3.91)$$

No, povećanje koncentracije monomera nije osobito učinkovita mjera za ubrzavanje polimerizacije, jer je koncentracija monomera ograničena maksimalnim iznosom pri polimerizaciji u masi. S druge strane, polimerizacija u masi odvija se u uvjetima znatnog porasta viskoznosti reakcijske smjese pri visokim konverzijama, i s time povezanim poteškoćama.

Što se tiče koncentracije inicijatora, brzina polimerizacije raste s kvadratnim korijenom početne koncentracije inicijatora:

$$\frac{v_{p1}}{v_{p2}} = \sqrt{\frac{I_{01}}{I_{02}}}, \quad (3.92)$$

ali se istodobno smanjuje molekulska masa produkta (više inicijatorskih radikala nadmeće se za istu količinu monomernih molekula):

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{I_{02}}{I_{01}}}. \quad (3.93)$$

U šaržnim polimerizacijama istodobno se mijenjaju koncentracije inicijatora i monomera, pa te efekte treba uzeti istodobno u obzir prilikom dizajniranja takvih polimerizacija. Često se nastoji održati stalan omjer koncentracija monomera i inicijatora, što se postiže postupnim dodavanjem inicijatora ili monomera, zavisno od toga koji se brže troši. U tom slučaju radi se o polušaržnom procesu, odnosno kotlastom reaktoru s dotokom (engl. *fed batch*).

Utjecaj temperature razmatra se u okviru standardnog Arrheniusova pristupa; u načelu, porast temperature povisuje i brzinu elementarnog reakcijskog stupnja:

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (3.94)$$

Za brzinu polimerizacije, efektivna konstanta je:

$$k_{eff} = k_p k_d^{1/2} k_t^{-1/2}. \quad (3.95)$$

Uvrštavanjem pojedinačnih Arrheniusovih izraza dobiva se:

$$k_{eff} = A_{0p} \exp\left(-\frac{E_{ap}}{RT}\right) A_{0d}^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{2RT}\right) \frac{1}{A_{0t}^{1/2}} \exp\left(\frac{E_{at}}{2RT}\right), \quad (3.96)$$

te nakon pojednostavljivanja:

$$k_{eff} = \frac{A_{0p} A_{0d}^{1/2}}{A_{0t}^{1/2}} \exp\left[-\frac{\left(E_{ap} + \frac{E_{ad} - E_{at}}{2}\right)}{RT}\right] = A_{p,eff} \exp\left[-\frac{E_{p,eff}}{RT}\right]. \quad (3.97)$$

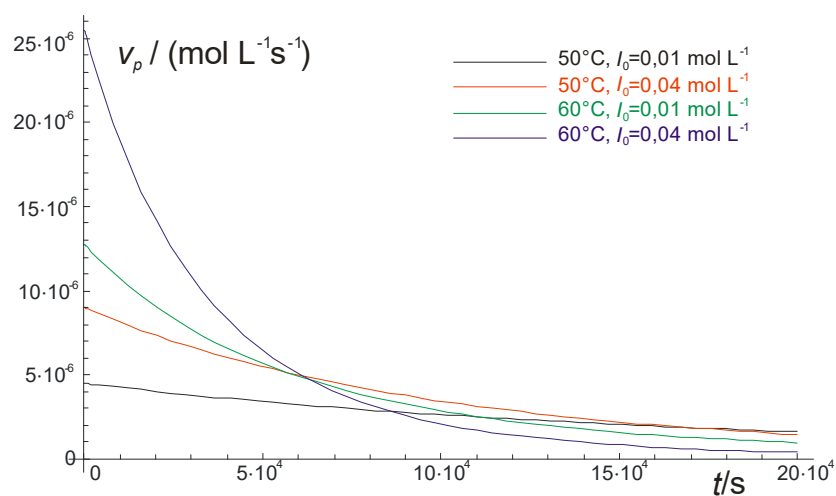
Vidljivo je da efektivna aktivacijska energija za brzinu polimerizacije može biti negativna, iako su sve komponente pozitivne, što znači da se brzina polimerizacije može smanjivati s povišenjem temperature. To, ipak nije slučaj, jer dominira aktivacijska energija za raspad inicijatora, E_{ad} . Iz istog razloga, brzina raspada inicijatora znatno se mijenja s temperaturom, pa se isti inicijator može rabiti tek u vrlo ograničenom rasponu temperatura.

Efektivna energija aktivacije može se izvesti i za kinetičku duljinu lanca. Izraz je:

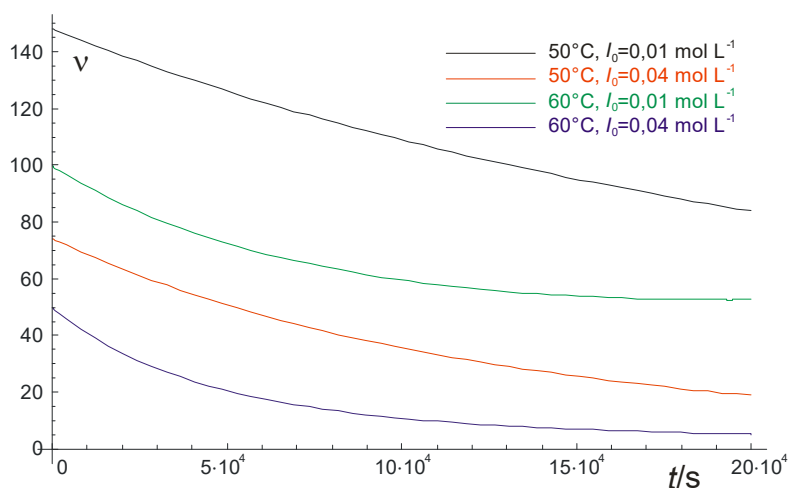
$$k_{eff} = \frac{A_{0p}}{A_{0t}^{1/2} A_{0d}^{1/2}} \exp \left[- \frac{\left(E_{ap} - \frac{E_{ad} + E_{at}}{2} \right)}{RT} \right] = A_{v,eff} \exp \left[- \frac{E_{v,eff}}{RT} \right]. \quad (3.98)$$

S obzirom na već iskazano, s povišenjem temperature u pravilu se smanjuje kinetička duljina lanca (dominantni član ima negativan predznak). Važnu iznimku čini klasa reakcija koje uključuju fotoinicijaciju; reakcijske smjese sadrže tvar koja se raspada na radikalske čestice pod djelovanjem zračenja (obično aromatski keton, uz tercijarni amin kao koinicijator), u vidljivom ili ultraljubičastom području spektra. Budući da se ne radi o termičkoj reakciji, član k_d nema izraženu temperaturnu ovisnost, E_{ad} nije velik broj, pa se očekuje porast kinetičke duljine lanca s povišenjem temperature ($dv/dT > 0$).

Na slikama 3.9 i 3.10 prikazana je ovisnost brzine polimerizacije (propagacije), odnosno kinetičke duljine lanca o vremenu za različite temperature, odnosno koncentracije inicijatora.



Slika 3.9 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); $M_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.



Slika 3.10 Ovisnost kinetičke duljine lanca 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); $M_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4. Fizikalni efekti kod slobodno radikalskih polimerizacija

Polimerizacijske reakcije specifične su, između ostalog, po utjecaju produkta – samih polimernih molekula – na ukupnu kinetiku procesa. Primjerice, kod esterifikacije malih molekula, sporedni produkt reakcije – voda – vrlo se lako uklanja isparavanjem. Kod poliesterifikacija, međutim, velika viskoznost polimernih taljevina pri višim konverzijama može znatno otežati miješanje i posljedično prijenos topline potrebne za isparavanje vode. Stoga voda ostaje zarobljena u reakcijskom sustavu i pomiče ravnotežu reakcije ulijevo, sprječavajući postizanje visokih konverzija i visokih molekulskih masa – odnosno polimernog produkta. Po brojnosti i raznovrsnosti fizikalnih efekata osobito su karakteristične radikalne polimerizacije.

3.4.1. Difuzijski kontrolirana terminacija (gel-efekt)

Efekt difuzijski kontrolirane terminacije kod radikalnih polimerizacija naziva se gel-efekt, Trommsdorffov efekt ili autoakceleracijski efekt.

Eksperimenti na radikalnim polimerizacijama u otopini pokazuju da terminacijska reakcija ovisi o brzini difuzije makromolekula već od samog početka reakcije, odnosno pri vrlo niskim konverzijama. Naime, za različite viskoznosti reakcijske smjese dobivaju se različite konstante brzine terminacije. Međutim, to još uvijek nije gel-efekt. Gel-efekt je izražen posebice kod polimerizacije akrilatnih monomera (primjerice metil-metakrilata) i karakterizira ga veliko povećanje brzine polimerizacije i molekulske mase produkta kod većih konverzija monomera. Izraz za brzinu polimerizacije (3.88):

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

te izraz za kinetičku duljinu lanca (3.90):

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

u nazivniku imaju kvadratni korijen konstante brzine terminacije. Ukoliko se karakteristična konstanta brzine terminacije smanji, istodobno raste brzina polimerizacije i kinetička duljina lanca. Do naglog smanjenja konstante brzine terminacije dolazi zbog porasta viskoznosti smjese pri visokim konverzijama. Dugolančani rastući radikali slabo su pokretne molekule i teško difundiraju do mjesta susreta s drugim radikalom i terminiranja, dakle smanjuje se brzina terminacije. U isto vrijeme, molekule monomera zadržavaju svoju pokretljivost, difundiraju do rastućeg radikala razmjerno brzo, pa brzina propagacije ostaje približno ista. Rezultat je već opisan, ali ne i sve posljedice. Efektivno povećanje brzine polimerizacije kod egzotermnih reakcija ima za posljedicu naglo povećanje količine oslobođene topline u jedinici vremena. Odvedenu toplinu potrebno je odvesti, što je kod vrlo viskoznih sustava jako teško. Dolazi do pregrijavanja, degradacije polimernog produkta i u krajnjem slučaju do eksplozivnog vrenja preostalog monomera.

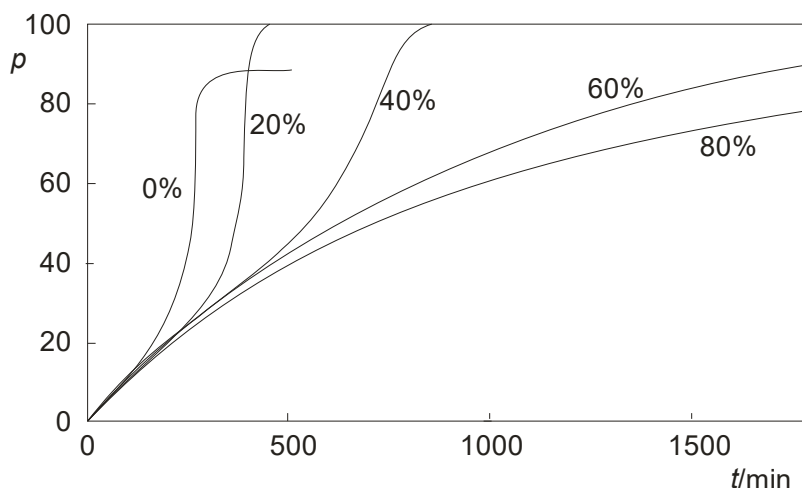
Pristupi kinetičkom tretmanu gel-efekta raznorodni su. Primjenjuju se, primjerice, empirijske korelacije kinetičkih konstanti i viskoznosti reakcijske smjese, ili pak kinetičkih konstanti i konverzije. Mogući su i difuzijski pristupi, koji obično polaze od jednadžbe Smoluchowskoga, koji daje konstantu bimolekulske terminacije u ovisnosti o koeficijentima difuzije reaktivnih čestica:

$$k_{r,s} = 4\pi r(D_r + D_s). \quad (3.99)$$

r je ovdje tzv. reakcijski radijus. Difuzija radikala u reakcijskoj smjesi ograničena je preplitanjem polimernih molekula (teorija preplitanja, engl. *entanglement*), ili pak slobodnim volumenom polimerne otopine (teorija slobodnog volumena, engl. *free volume*).

Gel-efekt se izbjegava ili odgađa primjenom inerta, primjerice otapala, odnosno provođenjem reakcije u otopini umjesto u masi monomera. Drugi način je dodavanje sredstva za prijenos lanca – ono smanjuje molekulsku masu polimernog produkta i posljedično viskoznost reakcijske smjese. Toplina oslobođena gel-efektom uspješno se odvodi vodom kod suspenzijskih ili emulzijskih polimerizacija.

Gel-efekt ilustriran je slikom 3.11.



Slika 3.11 Gel-efekt kod polimerizacije metil-metakrilata u otopini uz benzoil peroksid ($I_0 = 4,1 \cdot 10^{-2}$ M) kao inicijator pri 50°C – ovisnost konverzije o vremenu. Dodatak otapala (naznačen je volumni udio otapala u otopini) odgađa ili u potpunosti uklanja gel-efekt.

Slijedi udžbenički primjer jednadžbi kojima se modelira gel-efekt kod polimerizacije metil-metakrilata. Inicijator je azobisisobutironitril (AIBN) s konstantom dekompozicije:

$$k_d / \text{min}^{-1} = 6,32 \cdot 10^{16} \exp[-15430/(T/K)]. \quad (3.100)$$

Faktor djelotvornosti inicijatora je 0,58. Početna koncentracija monomera je $I_0 = 0,0258 \text{ mol L}^{-1}$.

Početne vrijednosti propagacijskih i terminacijskih konstanti su:

$$[k_{p0}/(\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})] = 2,95 \cdot 10^7 \exp[-2191/(T/K)]. \quad (3.101)$$

$$[k_{t0}/(\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1})] = 5,88 \cdot 10^9 \exp[-352,8/(T/K)]. \quad (3.102)$$

Početna koncentracija monomera može se izračunati, za polimerizaciju u masi, iz gustoće monomera:

$$[\rho/(\text{g ml}^{-1})] = 0,973 - 1,164 \cdot 10^{-3} (T/^\circ\text{C}). \quad (3.103)$$

Propagacijska i terminacijska konstanta ovise o vremenu t , odnosno konverziji p , preko empirijskih izraza:

$$k_p = k_{p0} \frac{C}{C + \theta_p k_{p0} R(t)}, \quad (3.104)$$

$$k_t = k_{t0} \frac{C}{C + \theta_t k_{t0} R(t)}, \quad (3.105)$$

$$C = 10^{\frac{1-p}{A+B(1-p)}}, \quad (3.106)$$

$$A = 0,168 - 8,21 \cdot 10^{-6} [(T/^\circ\text{C}) - 114]^2, \quad (3.107)$$

$$B = 0,03, \quad (3.108)$$

$$\theta_p / \text{min} = 5,4814 \cdot 10^{-16} \exp[13982/(T/K)], \quad (3.109)$$

$$\theta_t / \text{min} = \frac{1,1353 \cdot 10^{-22} \exp[17420/(T/K)]}{I_0 / (\text{mol L}^{-1})}. \quad (3.110)$$

Podrazumijeva se terminacija disproporcioniranjem. Koncentracija inicijatora računa se prema (3.37):

$$I = I_0 \exp(-k_d t).$$

Koncentracija monomera, ako se monomer troši inicijacijom i propagacijom, računa se prema:

$$\frac{dM}{dt} = -2fk_d I - k_p MR. \quad (3.111)$$

Koncentracija slobodnih radikala je, u skladu s pretpostavkom o stacionarnome stanju (3.39):

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

Konverzija je, prema definiciji (3.44):

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

Diferencijalna jednačba za koncentraciju monomera rješava se numerički, primjerice Runge-Kutta IV metodom. Bilježenje svih međurezultata omogućuje naknadno izračunavanje vjerojatnosti propagacije (3.51):

$$q = \frac{k_p MR}{k_p MR + k_t R^2},$$

trenutačnih prosjeka stupnjeva polimerizacije, odnosno disperznosti (3.68–70):

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

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

$$D^{inst} = 1+q.$$

Slijedi izračunavanje odgovarajućih kumulativnih vrijednosti, prema (3.83) i (3.84):

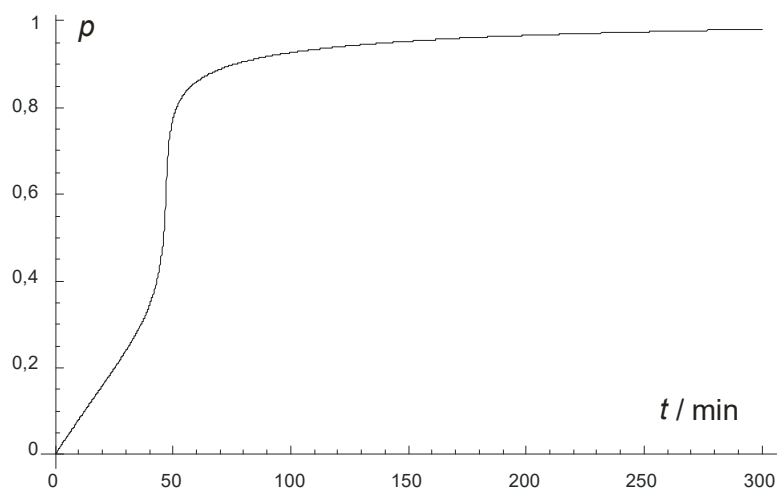
$$\bar{r}_n^{kum} = \frac{P}{\int_0^p \frac{dp}{\bar{r}_n^{inst}}},$$

$$\bar{r}_w^{kum} = \frac{\int_0^p \bar{r}_w^{inst} dp}{P},$$

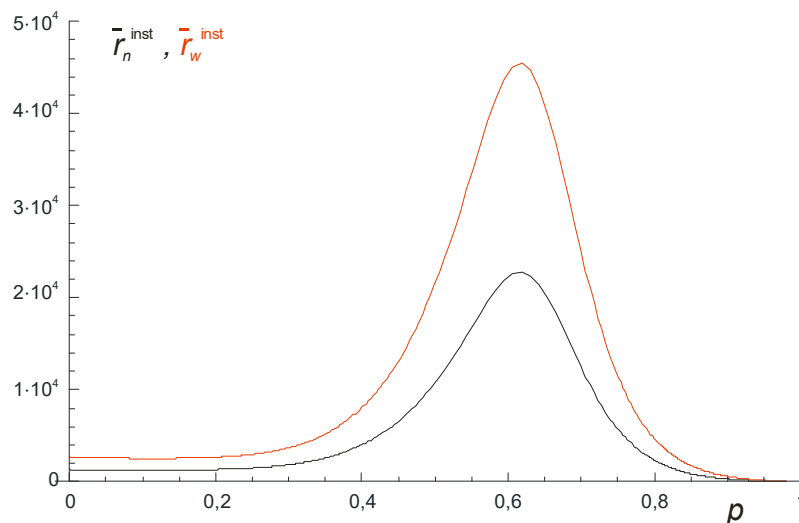
te:

$$D^{kum} = \bar{r}_w^{kum} / \bar{r}_n^{kum}. \quad (3.112)$$

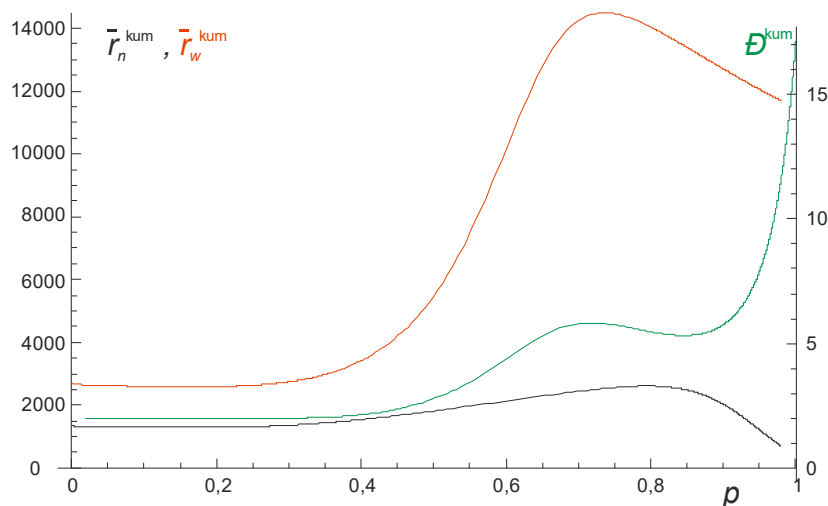
Rezultati su prikazani na slikama 3.12 do 3.14:



Slika 3.12 Ovisnost konverzije o sastavu za primjer radikalne šaržne polimerizacije metil-metakrilata u masi. Opaža se nagli porast brzine polimerizacije oko 50-e minute uslijed gel-efekta.



Slika 3.13 Ovisnost trenutačnih prosjeka raspodjele o konverziji za primjer radikalne šaržne polimerizacije metil-metakrilata u masi. Pri konverziji od oko 0,6 ekstremno raste molekulska masa nastalog polimera uslijed gel-efekta.



Slika 3.14 Ovisnost kumulativnih prosjeka raspodjele o konverziji za primjer radikalne šaržne polimerizacije metil-metakrilata u masi. Kumulativni je prosjek „inertniji“ od trenutnog i ne skače tako naglo s pojavom gel-efekta. Ipak, disperznost postupno raste pri visokim konverzijama i može biti znatno veća od teorijske vrijednosti $D = 2$ za terminaciju disperzioriranjem.

3.4.2. Difuzijski kontrolirana propagacija (efekt ostakljivanja)

Efekt ostakljivanja analogan je gel-efektu, a odnosi se na propagacijsku reakciju. Naime, kod još viših konverzija, odnosno još viših viskoznosti reakcijske smjese, pokretljivost monomernih molekula može se uslijed difuzijskih ograničenja toliko smanjiti, da se propagacijska reakcija znatno uspori ili pak potpuno zamre.

Pokretljivost malih molekula u polimernim sustavima povezuje se s tzv. staklastim prijelazom. Polimerni sustav definiranoga sastava pri višim temperaturama karakterizira amorfno, tzv. gumasto stanje kod kojeg je moguće usklađeno gibanje velikih dijelova polimernih molekula, što omogućuje i difuziju eventualno nazočnih manjih molekula. Ispod temperature staklastog prijelaza usklađeno termičko gibanje segmenata zamire i polimerni sustav prelazi u, također amorfno, staklasto stanje. U takvome stanju nije moguća ni difuzija malih molekula. Upravo se takav staklasti prijelaz događa pri visokim konverzijama radikalnih polimerizacija, samo ne kao posljedica promjene temperature, već kao posljedica smanjenja udjela malih molekula (monomera) u sustavu. Reaktivni polimerni sustav prelazi iz kapljevito ili viskoelastičnog (pri malim konverzijama), preko gumastog (pri srednjim konverzijama) do staklastog stanja, u kojem je onemogućena svaka difuzija reaktivnih čestica.

Efekt ostakljivanja otklanja se ili odgađa na sličan način kao gel-efekt.

Ovisnost temperature staklastog prijelaza o udjelu polimera u sustavu polimer – niskomolekulska tvar (otapalo ili monomer) opisuje se različitim, mahom empirijskim korelacijama. Jednadžba po Kellyju i Bücheu jedna je od takvih:

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_P\phi_P T_{gP} + \alpha_M(1-\phi_P)T_{gM}}{\Delta\alpha_P\phi_P + \alpha_M(1-\phi_P)}. \quad (3.113)$$

T_g označava staklastu temperaturu polimera (indeks P), odnosno monomera (indeks M), ϕ_P je volumni udio polimera, α_M je koeficijent toplinske ekspanzije monomera, a $\Delta\alpha_P$ razlika koeficijenata toplinske ekspanzije polimera iznad i ispod T_{gP} . Podaci za masenu polimerizaciju metil-metakrilata su $T_{gP} = 114$ °C; $T_{gM} = -106$ °C; $\Delta\alpha_P = 4,8 \cdot 10^{-4}$ K⁻¹; $\alpha_M = 1 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹. U jednadžbi (3.107) prepoznaje se staklište polimetil-metakrilata.

3.4.3. Difuzijski kontrolirana inicijacija (efekt kaveza)

Efekt kaveza odnosi se na reakciju inicijacije. Raspad inicijatora je reakcija prvoga reda i stoga ne ovisi o difuzijskim ograničenjima. Međutim, da bi inicijatorski radikali, obično u paru, započeli propagaciju novoga lanca, moraju se fizički odvojiti jedan od drugoga i upravo u tome procesu veliku ulogu može igrati difuzija, ali ne samo ona. Vrijeme koje dva inicijatorska radikala nakon raspada provedu u neposrednoj blizini, u tzv. kavezu otapala, i tijekom kojeg može doći do njihove rekombinacije bez pokretanja nove propagacijske reakcije, ovisi o kemijskoj prirodi inicijatorskih radikala, zatim monomera kao otapala za radikale ili eventualno drugovrsnog otapala, te o viskoznosti i difuzijskim karakteristikama cjelokupnog reakcijskog sustava. U praksi, efekt kaveza iskazuje se faktorom djelotvornosti inicijatora, f , odnosno ovisnošću f o konverziji. Teferra predlaže izraz:

$$f = \frac{2f_0}{1 + \exp\left(g \frac{\varphi_{f0} - \varphi_f}{\varphi_{f0}\varphi_f}\right)}. \quad (3.114)$$

f_0 je inicijalna vrijednost faktora djelotvornosti (pri nultoj konverziji), g je ugodivi parametar. φ_f je udio slobodnog volumena reakcijske smjese s odgovarajućom početnom vrijednošću φ_0 . (Udio slobodnog volumena je termodinamička veličina – riječ je o razlici karakterističnog – molarnog ili specifičnog – volumena smjese i „tvrđog“ volumena čestica koje tvore smjesu, podijeljenoj s karakterističnim volumenom. Slobodni volumen raste s temperaturom uslijed toplinske ekspanzije.) Uobičajeno se pretpostavlja volumna aditivnost slobodnih volumena smjese:

$$\varphi_f = \sum_{i=1}^{nk} \varphi_{fi} \phi_i. \quad (3.115)$$

Slobodni volumeni komponenti računaju se prema:

$$\varphi_{fi} = 0,025 + \Delta\alpha_i (T - T_{gi}). \quad (3.116)$$

$\Delta\alpha_i$ ovdje je razlika koeficijenta toplinske ekspanzije komponente u kapljevitom i čvrstom stanju. T_{gi} je i ovdje staklište komponente i .

3.4.4. Volumno stezanje

Pri polimerizacijama mehanizmom slobodnih radikala dolazi do volumnog stezanja, jer je gustoća nastalog polimera u pravilu veća od gustoće monomera. Efekt je posebice izražen kod polimerizacija u masi, gdje se volumen reakcijske smjese može smanjiti i do 30 %. Efekt promjene volumena može se uzeti u obzir pri rješavanju kinetičkih jednadžbi, ako se one izvedu kao ovisnosti količine tvari o vremenu, umjesto ovisnosti koncentracije o vremenu. Opća kinetička jednadžba je:

$$\frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} = \frac{dC}{dt} + \frac{C}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3.117)$$

gdje je C molarna koncentracija promatrane tvari. Odavde slijedi:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} - \frac{C}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (3.118)$$

Dakle, promjena koncentracije dobiva se izravnom kombinacijom kinetičkog izraza i izraza koji daje promjenu volumena s vremenom.

Promjena volumena s vremenom može se lako izvesti za polimerizaciju u masi, pretpostavi li se linearna ovisnost volumena o konverziji. Ukupan volumen reakcijske smjese je zbroj volumena monomera i nastalog polimera:

$$V = V_M + V_P. \quad (3.119)$$

Uvrštavanjem masa i gustoća dobiva se:

$$V = \frac{m_M}{\rho_M} + \frac{m_P}{\rho_P}. \quad (3.120)$$

Masa polimera je početna masa monomera pomnožena s konverzijom p . Masa preostalog monomera je početna masa monomera pomnožena s $1-p$. Uvrštavanjem i sređivanjem dobiva se:

$$V = \frac{m_{M0}(1-p)}{\rho_M} + \frac{m_{M0}p}{\rho_P} = V_0 + V_0p \left(\frac{\rho_M}{\rho_P} - 1 \right). \quad (3.121)$$

Izraz u zagradama krajnje desno je koeficijent volumnog stezanja, ε , ovisan o gustoćama monomera i polimera:

$$V = V_0(1 + \varepsilon p). \quad (3.122)$$

Konverzija je prema definiciji u sustavu promjenjiva volumena:

$$p = \frac{M_0V_0 - MV}{M_0V_0}. \quad (3.123)$$

Uvrštavanjem izraza za volumen iz (3.122) i izlučivanjem konverzije dobiva se:

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0 + M\varepsilon}. \quad (3.124)$$

Vraćanjem dobivenog izraza za konverziju u (3.122) dobiva se korisna relacija:

$$V = V_0 \left(1 + \varepsilon \frac{M_0 - M}{M_0 + M\varepsilon} \right), \quad (3.125)$$

ili:

$$V = \frac{M_0V_0(1 + \varepsilon)}{M_0 + M\varepsilon}. \quad (3.126)$$

Diferenciranjem izraza (3.125) po vremenu dobiva se:

$$\frac{dV}{dt} = \varepsilon V_0 \frac{d}{dt} \left(\frac{M_0 - M}{M_0 + M\varepsilon} \right) = -\varepsilon \frac{M_0V_0(1 + \varepsilon)}{(M_0 + M\varepsilon)^2} \frac{dM}{dt}. \quad (3.127)$$

Uvažavanjem relacije (3.126) dolazi se do jednadžbe za volumno stezanje:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{\varepsilon}{(M_0 + M\varepsilon)} \frac{dM}{dt}. \quad (3.128)$$

Izraz za polimerizaciju u otopini, pri čemu se otapalo ne troši (znatno) reakcijom npr. prijenosa lanca, nešto je drugačiji. Uz pretpostavku aditivnosti volumena, ukupni je volumen zbroj volumena otapala (S), monomera (M) i polimera (P):

$$V = V_S + V_M + V_P. \quad (3.129)$$

Prema tome, vrijedi također i:

$$V = V_S + \frac{m_M}{\rho_M} + \frac{m_P}{\rho_P}. \quad (3.130)$$

Masa preostalog monomera je početna masa monomera minus masa polimera, pa slijedi:

$$V = V_S + \frac{m_{M0} - m_P}{\rho_M} + \frac{m_P}{\rho_P}, \quad (3.131)$$

odnosno:

$$V = V_S + \frac{m_{M0}}{\rho_M} + m_P \left(\frac{1}{\rho_P} - \frac{1}{\rho_M} \right). \quad (3.132)$$

Drugi član na desnoj strani je početni volumen monomera, V_{M0} . Uzimajući to u obzir te uređujući zagradu na desnoj strani dobiva se:

$$V = V_S + V_{M0} + m_P \left(\frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_P \rho_M} \right). \quad (3.133)$$

Treći član na desnoj strani može se pomnožiti i u brojniku i u nazivniku s početnom masom monomera:

$$V = V_S + V_{M0} + \frac{m_P m_{M0}}{m_{M0}} \left(\frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_P \rho_M} \right). \quad (3.134)$$

Ovdje treba prepoznati da je omjer mase polimera i početne mase monomera konverzija, p , te da je omjer početne mase monomera i gustoće monomera početni volumen monomera, V_{M0} :

$$V = V_S + V_{M0} + p V_{M0} \left(\frac{\rho_M - \rho_P}{\rho_P} \right). \quad (3.135)$$

Razlomak na desnoj strani je faktor volumnoga stezanja, ε , pa je volumen ponovo linearna funkcija konverzije:

$$V = V_S + V_{M0} (1 + \varepsilon p). \quad (3.136)$$

Konverzija je prema definiciji (3.123) ponovo:

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

te uz:

$$V_0 = V_S + V_{M0}. \quad (3.137)$$

i jednadžbu (3.136) slijedi:

$$p = \frac{M_0(V_S + V_{M0}) - M(V_S + V_{M0}(1 + \varepsilon p))}{M_0(V_S + V_{M0})}. \quad (3.138)$$

Rješavanjem izraza po konverziji dobije se:

$$p = \frac{(M_0 - M)(V_S + V_{M0})}{M_0(V_S + V_{M0}) + MV_{M0}\varepsilon}. \quad (3.139)$$

Uvrštavanjem natrag u (3.136) dobiva se korisna relacija:

$$V = \frac{M_0(V_S + V_{M0})(V_S + V_{M0} + V_{M0}\varepsilon)}{M_0(V_S + V_{M0}) + MV_{M0}\varepsilon}. \quad (3.140)$$

Slijedi, nakon diferenciranja:

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{M_0 V_{M0} (V_S + V_{M0}) \varepsilon (V_S + V_{M0} + V_{M0} \varepsilon)}{[M_0 (V_S + V_{M0}) + M V_{M0} \varepsilon]^2} \frac{dM}{dt}. \quad (3.141)$$

Naravno, u ovom se izrazu prepoznaje dio koji odgovara volumenu prema (3.140). Uvrštavanjem se dobiva:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{V_{M0} \varepsilon}{M_0 (V_S + V_{M0}) + M V_{M0} \varepsilon} \frac{dM}{dt}, \quad (3.142)$$

Ili, uzimajući u obzir (3.137):

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{(V_0 - V_S) \varepsilon}{M_0 V_0 + M (V_0 - V_S) \varepsilon} \frac{dM}{dt}. \quad (3.143)$$

Zamislit će se sada situacija da se u reaktor kontinuirano dodaje otapalo, stalnom volumnom brzinom v_S , primjerice putem dokapavanja inicijatorske otopine, kao u tzv. *fed-batch* procesu. U tom se slučaju volumen otapala mijenja prema:

$$V_S = V_{S0} + v_S t, \quad (3.144)$$

a volumen reakcijske smjese prema:

$$V = V_{S0} + v_S t + V_{M0} (1 + \varepsilon p). \quad (3.145)$$

Izraz uključuje dva doprinosa promjeni volumena, dokapavanje i volumno stezanje.

Konverzija je prema definiciji (3.123) opet:

$$p = \frac{M_0 V_0 - M V}{M_0 V_0}.$$

Uvrštavanjem u (3.145) dobiva se:

$$p = \frac{M_0 V_0 - M (V_{S0} + v_S t + V_{M0} (1 + \varepsilon p))}{M_0 V_0}. \quad (3.146)$$

Početni je volumen sada:

$$V_0 = V_{S0} + V_{M0}, \quad (3.147)$$

pa slijedi:

$$p = \frac{M_0(V_{S0} + V_{M0}) - M[V_{S0} + v_S t + V_{M0}(1 + \varepsilon p)]}{M_0(V_{S0} + V_{M0})}, \quad (3.148)$$

što se može riješiti po konverziji:

$$p = \frac{M_0(V_{S0} + V_{M0}) - M(V_{S0} + v_S t + V_{M0})}{M_0(V_{S0} + V_{M0}) + M V_{M0} \varepsilon}. \quad (3.149)$$

Uvrštavanjem rješenja u izraz (3.145) za volumen dobiva se:

$$V = V_{S0} + v_S t + V_{M0} \left[1 + \varepsilon \frac{M_0(V_{S0} + V_{M0}) - M(V_{S0} + v_S t + V_{M0})}{M_0(V_{S0} + V_{M0}) + M V_{M0} \varepsilon} \right]. \quad (3.150)$$

Diferenciranjem po vremenu dobiva se:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{M_0(V_{S0} + V_{M0}) \left[M_0 v_S (V_{S0} + V_{M0}) + V_{M0} v_S \varepsilon M - V_{M0} \varepsilon (V_{M0} + v_S t + V_{S0} + V_{M0} \varepsilon) \frac{dM}{dt} \right]}{\left[M_0(V_{S0} + V_{M0}) + V_{M0} \varepsilon M \right]^2}. \quad (3.151)$$

Prepoznavanjem volumena iz jednadžbe (3.150), dolazi se do:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{v_S}{V_{S0} + V_{M0} + v_S t + V_{M0} \varepsilon} - \frac{V_{M0} \varepsilon}{M_0(V_{S0} + V_{M0}) + V_{M0} \varepsilon M} \frac{dM}{dt}. \quad (3.152)$$

Uvrštavanjem početnog volumena, jednadžba (3.147), dolazi se do:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{v_S}{V_0 + v_S t + (V_0 - V_{S0}) \varepsilon} - \frac{(V_0 - V_{S0}) \varepsilon}{M_0 V_0 + M (V_0 - V_{S0}) \varepsilon} \frac{dM}{dt}. \quad (3.153)$$

Prema općoj jednadžbi (3.118) mogu se izvesti pojedinačni kinetički izrazi za promjenu koncentracije pojedinih reaktivnih skupina. Za koncentraciju inicijatora dobiva se:

$$\frac{dI}{dt} = k_d I - \frac{I}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3.154)$$

koncentracija monomera je:

$$\frac{dM}{dt} = -k_p MR - \frac{M}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3.155)$$

itd. Jednadžbe vrijede uz pretpostavku stacionarnog stanja i pretpostavku dugoga lanca.

Na sličan se način izvode i jednadžbe za momente raspodjele. One glase, za terminaciju kombinacijom i zanemarivanje prijenosa lanca na monomer:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{1}{2} k_t R^2 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3.156)$$

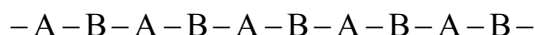
$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_p MR - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt}, \quad (3.157)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \frac{3k_p^2 M^2}{k_t} - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (3.158)$$

Diferencijalne se jednadžbe rješavaju numerički, simultano, uz prikladan izbor početnih uvjeta.

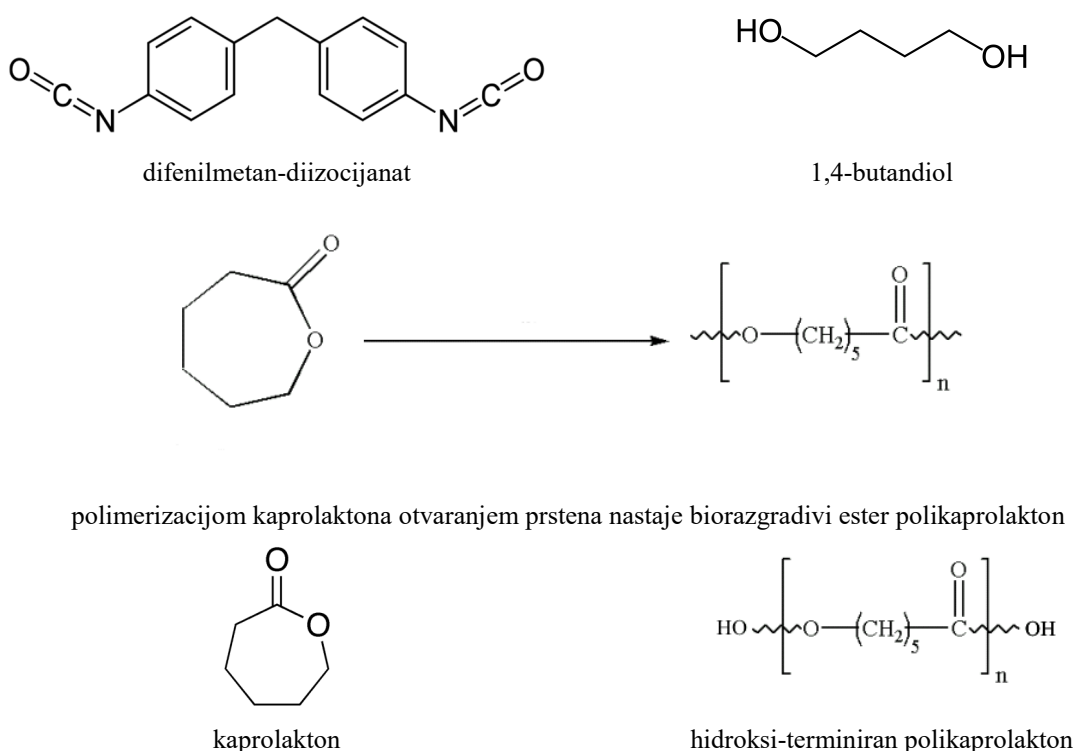
4. Kopolimerizacija

Kopolimerizacijom se u istu polimernu molekulu ugrađuje dva ili više različitih monomera. Već se i stupnjevita polimerizacija tipa A_2+B_2 može smatrati određenom vrstom kopolimerizacije, pri čemu nastaju lanci u kojima se pravilno izmjenjuju izvorne monomerne jedinice, odnosno nastaje tzv. izmjenični ili alternirajući kopolimer, shematski prikazan slikom 4.1. Ipak, budući da ne postoje odgovarajući homopolimeri (polimeri izgrađeni od samo jedne vrste monomernih jedinica, ovdje se ipak ne može govoriti o pravom alternirajućem kopolimeru, koji se međutim vrlo često može sresti kao produkt lančanih kopolimerizacija.



Slika 4.1 Alternirajući (izmjenični) kopolimer

Stupnjevita kopolimerizacija može obuhvaćati i slučajeve kada se ugrađuju različiti monomeri iste funkcionalnosti. Ovdje već ima smisla govoriti o kopolimeru. Primjer stupnjevite kopolimerizacije je proizvodnja poliuretana reakcijom 1-4-difenilmetan diizocijanata sa smjesom 1-4-butandiola i niskomolekulskog polikaprolaktonskog diola (s terminalnim OH-skupinama). S promjenom udjela i duljine polikaprolaktonskog lanca reguliraju se fizička svojstva nastalih kvazi-elastomernih produkata, slika 4.2.

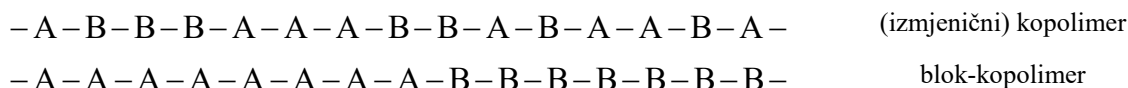


polimerizacijom kaprolaktona otvaranjem prstena nastaje biorazgradivi ester polikaprolakton

Slika 4.2 Strukture monomera pri stupnjevitoj kopolimerizaciji 1-4-difenilmetan diizocijanata sa smjesom 1-4-butandiola i niskomolekulskog polikaprolaktonskog diola

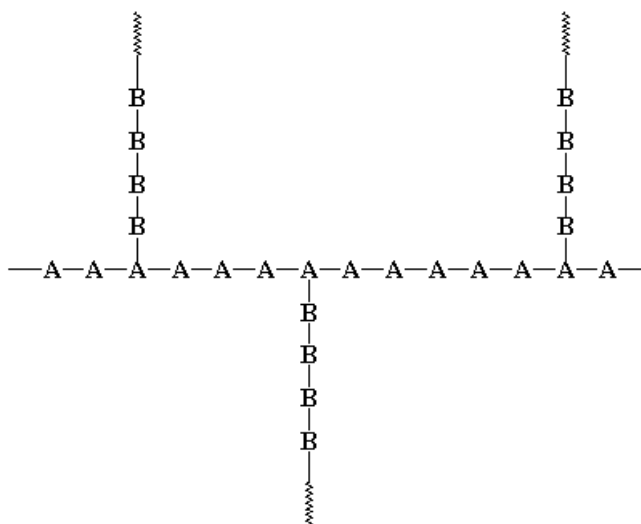
Kod lančanih kopolimerizacija, posebice radikalskog tipa, uobičajeno je nastajanje nasumičnih kopolimera (možda je bolji termin statističkih), u kojima su različite monomerne jedinice uzduž lanca raspoređene u skladu s odgovarajućim statističkim zakonitostima, slika 4.3. Tzv. blok-

kopolimeri sadrže izdvojene blokove različitih monomernih jedinica, slika 4.3. Takvi se kopolimeri uspješno pripremaju primjerice anionskom „živicom“ kopolimerizacijom. Nakon što se prvi monomer potpuno ugradi u rastuće lance, „živuća“ priroda lanca omogućuje naknadni dodatak drugog monomera i nastavak rasta lanca. I neke radikalne kopolimerizacije „živućega“ tipa mogu poslužiti za pripremu blok-kopolimera.



Slika 4.3 Shematski prikaz alternirajućeg i blok-kopolimera

Cijepljeni (tzv. graftirani) kopolimeri, slika 4.4. pripremaju se najčešće radikalnim mehanizmom tako da se na gotovom homopolimernom lancu prikladnim reakcijama, npr. ozračivanjem, inducira nastanak novih radikala, koji zatim mogu pokrenuti rast bočnih lanaca drugog vrsta monomera radikalnom polimerizacijom.



Slika 4.4 Shematski prikaz cijepljenog kopolimera

4.1. Kinetika radikalne kopolimerizacije

4.1.1. Terminalni model

Osnovni model kojim se može opisati radikalna kopolimerizacija vinilnih monomera je tzv. terminalni model Mayo i Lewisa, koji se temelji na pretpostavci da brzina vezanja monomera na rastući slobodni radikal ovisi jedino o prirodi krajnje skupine rastućeg radikalnog lanca. Kod terminalnog modela aktivni radikalni lanac može završavati monomernom jedinicom - $M_1\bullet$, ili - $M_2\bullet$, pa se stoga rastući radikali dijele u dvije skupine. Odgovarajući kinetički izrazi za monomere su:

$$-\frac{dM_1}{dt} = k_{11}M_1R_{(1)} + k_{21}M_1R_{(2)}, \quad (4.1)$$

$$-\frac{dM_2}{dt} = k_{12}M_2R_{(1)} + k_{22}M_2R_{(2)}. \quad (4.2)$$

Trenutačni sastav nastalog kopolimera dobiva se dijeljenjem prethodnih jednadžbi:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}M_1R_{(1)} + k_{21}M_1R_{(2)}}{k_{12}M_2R_{(1)} + k_{22}M_2R_{(2)}}. \quad (4.3)$$

Pretpostavka o stacionarnom stanju prihvaća se za obje vrste rastućih radikala; ako koncentracija obaju tipova radikala ostaje stalna, tada su jednake brzine pretvorbe jednoga tipa u drugi:

$$k_{21}M_1R_{(2)} = k_{12}M_2R_{(1)}. \quad (4.4)$$

Uvođenjem rezultata u jednadžbu (4.3) za trenutačni sastav kopolimera dobiva se:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(r_1M_1 + M_2)M_1}{(M_1 + r_2M_2)M_2}, \quad (4.5)$$

gdje su parametri, tzv. omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad (4.6)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}. \quad (4.7)$$

Omjeri iskazuju sklonost rastućeg radikala da veže istovrsni monomer; mala vrijednost r znači težnju k alterniranju (izmjenjivanju) monomera uzduž lanca. Označi li se $dM_1/(dM_1+dM_2)$ (trenutačni sastav kopolimera) s F_1 , a $M_1/(M_1+M_2)$ (trenutačni sastav smjese monomera) s f_1 , nakon malo matematike dolazi se do kopolimerizacijske jednadžbe:

$$F_1 = \frac{r_1f_1^2 + f_1f_2}{r_1f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2f_2^2}, \quad (4.8)$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \frac{f_1f_2 + r_2f_2^2}{r_1f_1^2 + 2f_1f_2 + r_2f_2^2}. \quad (4.9)$$

4.1.2. Model predzadnje jedinice (engl. penultimate model)

Model pretpostavlja da će reaktivnost rastućeg radikala ovisiti i o predzadnjoj jedinici. To znači da u reakcijskom sustavu postoje četiri različite vrste rastućih radikala ($-M_1M_1\bullet$, $-M_2M_1\bullet$, $-M_1M_2\bullet$, $-M_2M_2\bullet$) i osam različitih propagacijskih reakcija s osam različitih konstanti. Rezultat kinetičke analize analogne onoj kod terminalnog modela vodi do kopolimerizacijske jednadžbe:

$$F_1 = \frac{\bar{r}_1f_1^2 + f_1f_2}{\bar{r}_1f_1^2 + 2f_1f_2 + \bar{r}_2f_2^2}, \quad (4.10)$$

gdje su parametri:

$$\bar{r}_1 = r_{21} \frac{r_{11}f_1 + f_2}{r_{21}f_1 + f_2}, \quad (4.11)$$

$$\bar{r}_2 = r_{12} \frac{f_1 + r_{22}f_2}{f_1 + r_{22}f_2}. \quad (4.12)$$

Veza s kinetičkim konstantama je:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}}, \quad (4.13)$$

$$r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}}, \quad (4.14)$$

$$r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}}, \quad (4.15)$$

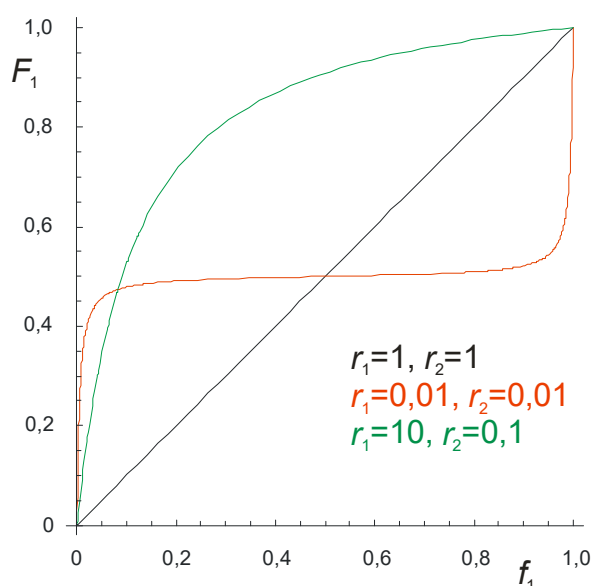
$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}. \quad (4.16)$$

Drugi modeli radikalske kopolimerizacije uzimaju u obzir, primjerice, utjecaj još jedne jedinice (pretpredzadnje) uzduž lanca na reaktivnost radikala, ili pak smatraju da se monomeri ugrađuju u rastući lanac kao kompleksna tvorba, što povećava sklonost alterniranju. Kompleks nakon ugradnje može disocirati, ili pak ne, što daje različite kinetičke izraze. Pretpostavlja se da rastući radikal kao polimerna tvorba može utjecati na sastav otopine u neposrednoj blizini (preferirana solvatacija), što onda utječe na lokalnu koncentraciju monomera i sastav nastalog kopolimera.

4.2. Sastav kopolimera

Kopolimerizacijska jednadžba daje trenutni sastav kopolimera u ovisnosti o sastavu smjese monomera. Budući da je reaktivnost radikala prema monomerima u načelu različita, monomeri se troše različitom brzinom. U šaržnim reakcijskim sustavima to znači da pri različitim konverzijama nastaje polimer različita sastava (tzv. pomak sastava), što može nepovoljno utjecati na njegova svojstva. Problem se rješava, primjerice, postupnim dodavanjem reaktivnijeg monomera tijekom polimerizacije (polušaržni ili tzv. *fed-batch* proces).

Na slici 4.5 prikazan je graf kopolimerizacijske jednadžbe za nekoliko karakterističnih slučajeva omjera kopolimerizacijskih reaktivnosti:



Slika 4.5 Graf kopolimerizacijske jednadžbe Mayo i Lewisa. Crnom je bojom označen slučaj kad rastući radikal ne preferira nijedan monomer – monomeri se ugrađuju brzinom koja odgovara njihovom udjelu u reakcijskoj smjesi i sastav reakcijske smjese ostaje stalan. Crvenom je bojom označen slučaj kada rastući radikali preferiraju alterniranje; sjecište krivulje i dijagonale je tzv. azeotropna točka – jedino u toj točki sastav kopolimera odgovara sastavu smjese monomera; u drugim slučajevima, budući da se monomeri ugrađuju približno jednakom brzinom, potkraj polimerizacije dolazi do iscrpljenja deficitarnog monomera i nastajanja homopolimera. Zelenom je bojom označen asimetričan slučaj; udio monomera 1 u kopolimeru uvijek je veći od udjela u reakcijskoj smjesi; u kopolimeru nastaju blokovi monomernih jedinica 1; monomer 1 brže se troši i ubrzano nestaje iz reakcijske smjese.

Sastav smjese monomera mijenja se tijekom šaržne kopolimerizacije, a njegova ovisnost o konverziji izvodi se iz izraza:

$$\frac{df_1}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right). \quad (4.17)$$

Rezultat se nakon parcijalne integracije može iskazati jednadžbom:

$$\ln(1-p) = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1}. \quad (4.18)$$

Za terminalni model, jednadžba se može analitički potpuno integrirati. Rješenje je:

$$1-p = \left(\frac{f_1}{f_{10}} \right)^\alpha \left(\frac{1-f_1}{1-f_{10}} \right)^\beta \left(\frac{f_{10}-\delta}{f_1-\delta} \right)^\gamma, \quad (4.19)$$

uz:

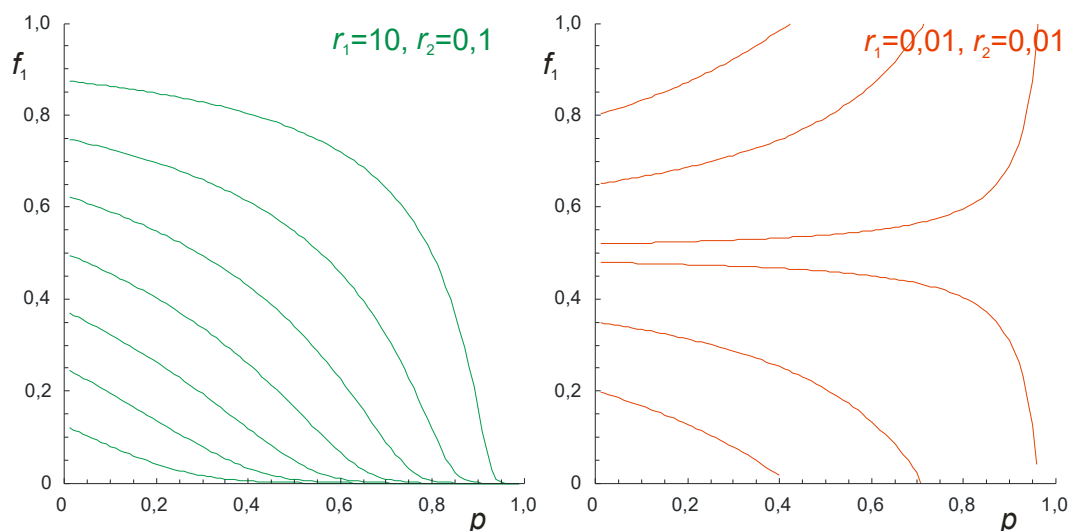
$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}, \quad (4.20)$$

$$\beta = \frac{r_1}{1-r_1}, \quad (4.21)$$

$$\gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}, \quad (4.22)$$

$$\delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}. \quad (4.23)$$

Na slici 4.6 prikazane su karakteristične promjene sastava reakcijske smjese uslijed napredovanja kopolimerizacijske reakcije:



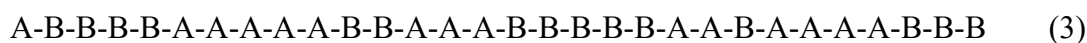
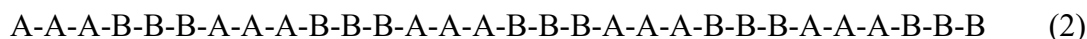
Slika 4.6 Promjena sastava reakcijske smjese s konverzijom za naznačene omjere kopolimerizacijske reaktivnosti. Kod sustava s azeotropnom točkom (crvena boja), jedino se kod azeotropnog sastava smjese monomera (ovdje $f_1 = 0,5$) polimerizacija može provoditi do visokih konverzija bez pomaka sastava.

Kumulativni sastav kopolimera u ovisnosti o konverziji može se izračunati numerički, primjenom izraza:

$$F_1^{kum} = \frac{\int_0^p F_1^{inst} dp}{p} \quad (4.24)$$

4.3. Raspodjela sljedova

Raspodjela sljedova ili sekvencija također je karakteristično svojstvo kopolimera. Pojam raspodjele sljedova iskazat će se primjerom. Uzet će se 15 monomernih jedinica tipa A i 15 monomernih jedinica tipa B i složiti će se na različite načine:

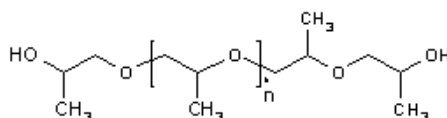


Svi kopolimeri imaju jednak ukupan sastav: $f_A = 0,5$. U prvom se slučaju radi o blok-kopolimeru, a u četvrtom o izmjeničnom kopolimeru. Drugi je slučaj kopolimer s relativno kratkim sljedovima, koji su međutim svi jednake duljine. Treći je slučaj kopolimer s kratkim sljedovima različitih duljina.

Prosječna duljina sljedova izračunava se kao omjer broja monomernih jedinica i ukupnog broja sljedova tih monomernih jedinica. U prikazanim primjerima vrijedi $(N_A)_n = (N_B)_n$. Iznos je, redom: $15/1=15$; $15/5=3$; $15/5=3$; $15/15=1$. Vidljivo je da se čak i kopolimeri istoga ukupnog sastava te iste prosječne duljine sljedova mogu strukturom razlikovati. Kopolimer (2) primjer je uske raspodjele veličine sljedova; kopolimer (3) ima širu raspodjelu veličina sljedova.

4.3.1. Raspodjela sljedova kod stupnjevite polimerizacije tipa $A_2 + B_2 + C_2$

Raspodjela sljedova ključno određuje svojstva poliuretana; radi se primjerice o kopolimerima već spomenutog difenilmetan-izocijanata s dvama različitim diolima, primjerice 1,4-butandiolom (tvrdi segment) i polipropilen-glikolom (meki segment), vidi sliku 4.7:



Slika 4.7 Strukturni prikaz polipropilen-glikola

Upravo raspodjela sljedova tvrdih i mekih segmenata određuje primjenska svojstva poliuretana kao elastomernog materijala. U slučaju jednakih reaktivnosti hidroksilnih grupa, neovisno o monomernoj molekuli na kojoj se grupe nalaze, nastala raspodjela sljedova može se izračunati statističkim razmatranjima. Neka je A koncentracija izocijanatnih skupina, B koncentracija hidroksidnih skupina na „tvrdjoj“ molekuli, a C koncentracija hidroksilnih skupina na „mekoj molekuli“. Izocijanatne skupine su mjerodavni reaktant (u manjku), s konverzijom p . S p_B označit će se konverzija „tvrdih“ hidroksidnih skupina, a s p_C konverzija mekih. Asimetrija je:

$$q = \frac{A_0}{B_0 + C_0} = \frac{p}{p_B + p_C}. \quad (4.25)$$

Udio „tvrdih“ segmenata je:

$$q_B = \frac{B_0}{B_0 + C_0} = \frac{p_B}{p_B + p_C} = 1 - q_C. \quad (4.26)$$

Udio A skupina koji su reagirali s B skupinama je p_{AB} . Slično se definira i p_{AC} . Vrijedi:

$$p = p_{AB} + p_{AC}, \quad (4.27)$$

$$p_{AB} = \frac{q_B}{q} p_B, \quad (4.28)$$

$$p_{AC} = \frac{q_C}{q} p_C. \quad (4.29)$$

Tvrđi slijed dviju tvrdih jedinica tipa $-(B-B-A-A-B-B)-$ nastaje tako da krajnja B skupina reagira prvo s A skupinom (s vjerojatnošću p_B), a vezana A skupina zatim reagira ponovo s B skupinom (s vjerojatnošću $p_{AB} = q_B p_B / q$). Ukupna vjerojatnost takva događaja je produkt zasebnih vjerojatnosti $q_B p_B^2 / q$. Vjerojatnost suprotna događaja (tj. da nije nastao tvrdi slijed dulji od jedne jedinice) je onda $1 - q_B p_B^2 / q$. Vjerojatnost nastanka tvrdog slijeda sastavljenog od ukupno k $B-B$ -jedinica (s odgovarajućim $A-A$ -jedinicama između tada je produkt vjerojatnosti prekida slijeda $(1 - q_B p_B^2 / q)$ pomnožena s vjerojatnošću nastanka slijeda $q_B p_B^2 / q$ na $k-1$ -tu potenciju:

$$S_{Bk} = \left(1 - \frac{p_B q_B^2}{p}\right) \left(\frac{p_B q_B^2}{p}\right)^{k-1}. \quad (4.30)$$

Za meki slijed vrijedi:

$$S_{Ck} = \left(1 - \frac{p_C q_C^2}{p}\right) \left(\frac{p_C q_C^2}{p}\right)^{k-1}. \quad (4.31)$$

Iz raspodjele sljedova izračunavaju se i prosječne duljine sljedova. Mogu se izračunati odgovarajući brojevi i maseni prosjeci duljine slijeda:

$$(N_B)_n = \frac{1}{1 - p_B q_B^2 / p}, \quad (4.32)$$

$$(N_B)_w = \frac{1 + p_B q_B^2 / p}{1 - p_B q_B^2 / p}, \quad (4.33)$$

$$(N_C)_n = \frac{1}{1 - p_C q_C^2 / p}, \quad (4.34)$$

$$(N_C)_w = \frac{1 + p_C q_C^2 / p}{1 - p_C q_C^2 / p}. \quad (4.35)$$

Kako je već navedeno, jednažbe vrijede za jednaku reaktivnost B i C skupina, što naravno nije uvijek slučaj. Jednažbe omogućuju ugađanje optimalnog sastava reakcijske smjese za željena svojstva poliuretanskih elastomera. Prosječne duljine sljedova razmjerno su kratke i ovise o početnom omjeru tvrdih i mekih monomera.

4.3.2. Raspodjela sljedova kod radikalske kopolimerizacije

Ako je P_{ii} vjerojatnost reakcije radikala koji završava monomernom jedinicom i s monomerom i , tada se vjerojatnost nalaženja slijeda jedinica i u lancu može izračunati relacijom sličnom izrazu (4.30) kod stupnjevite polimerizacije, koji glasi:

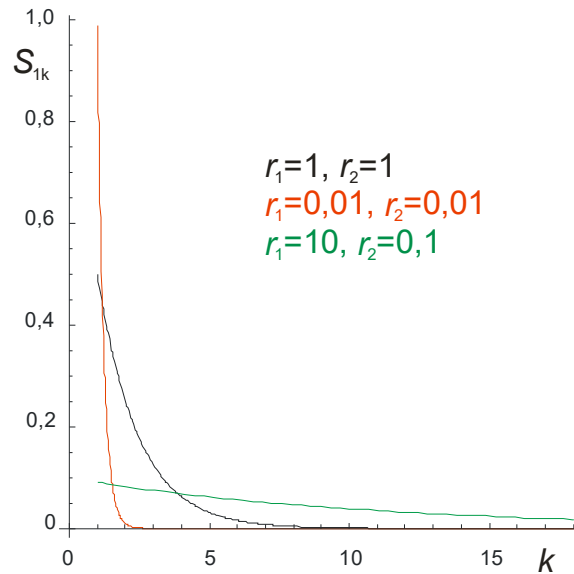
$$S_{ik}^{inst} = (1 - P_{ii}) P_{ii}^{k-1}. \quad (4.36)$$

Odgovarajući izrazi za prosječne duljine sljedova su:

$$(N_i)_n^{inst} = \frac{1}{1 - P_{ii}}, \quad (4.37)$$

$$(N_i)_w^{inst} = \frac{1 + P_{ii}}{1 - P_{ii}}. \quad (4.38)$$

Na slici 4.8 prikazani su primjeri trenutačne raspodjele duljine sljedova za različite parove omjera kopolimerizacijske reaktivnosti.



Slika 4.8 Trenutačna raspodjela sljedova kod radikalne kopolimerizacije ekvimolarne smjese monomera. Crvenom bojom označen je praktički alternirajući par monomera. Zelenom bojom označen je par monomera gdje monomer 1 ima izrazitu sklonost stvaranju dugih sljedova.

Uzastopnim vezivanjem dvaju monomera na lanac nastaje tzv. dijada. Kod binarnih kopolimera razlikuju se sljedeće dijade: [11], [12] ([21]) i [22]. Vjerojatnost nastajanja dijade određenog tipa može se izračunati iz parametara kopolimerizacijskih modela. Za terminalni model vrijedi:

$$P_{ii} + P_{ij} = 1, \quad (4.39)$$

$$P_{ii} = \frac{k_{ii}M_i}{k_{ii}M_i + k_{ij}M_j}. \quad (4.40)$$

Dijeljenjem s ukupnom koncentracijom monomera dobiva se:

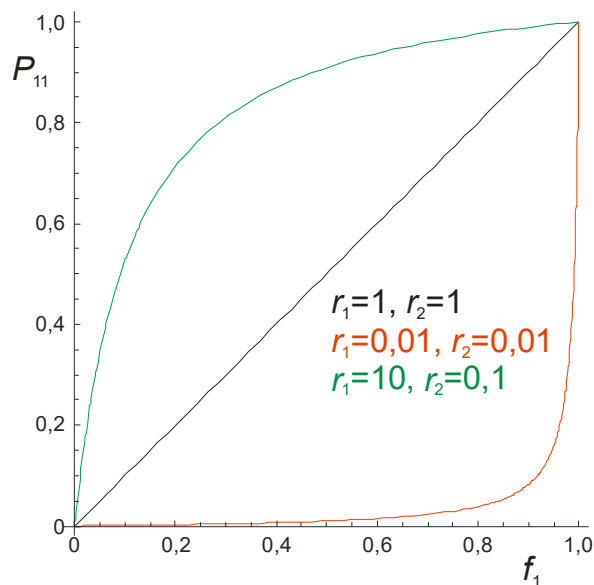
$$P_{ii} = \frac{k_{ii}f_i}{k_{ii}f_i + k_{ij}f_j}. \quad (4.41)$$

a nakon uvođenja omjera kopolimerizacijske reaktivnosti ($r_i = k_{ii}/k_{ij}$):

$$P_{ii} = \frac{r_i f_i}{r_i f_i + f_j}, \quad (4.42)$$

$$P_{ij} = \frac{f_j}{r_i f_i + f_j}. \quad (4.43)$$

Na slici 4.9 prikazana je trenutačna vjerojatnost nalaženja dijada tipa 11 kao funkcija sastava smjese monomera i omjera kopolimerizacijske reaktivnosti.



Slika 4.9 Trenutačna vjerojatnost nalaženja dijada tipa 11 kao funkcija sastava smjese monomera. Crvenom bojom označen je praktički alternirajući par monomera. Zelenom bojom označen je par monomera gdje monomer 1 ima izrazitu sklonost stvaranju dugih sljedova, pa tako i dijada.

Premda se raspodjele sljedova mogu izračunati, teško se određuju eksperimentom. Međutim, ^{13}C NMR spektroskopijom rutinski se određuju tzv. trijade, jer kemijski pomak C atoma monomernih jedinica u glavnome lancu polimera ovisi o susjednim jedinicama. Razlikuje se šest različitih trijada kod radikalskih kopolimera: [111], [112], [212], [222], [122] i [121]. (Osjetljiviji instrumenti razlikuju i pentade.) Vjerojatnosti nalaženja trijada u lancu su:

$$P_{iii} = P_{ii}^2, \quad (4.44)$$

$$P_{ijj} = 2P_{ii}P_{ij}, \quad (4.45)$$

$$P_{jij} = P_{ij}^2. \quad (4.46)$$

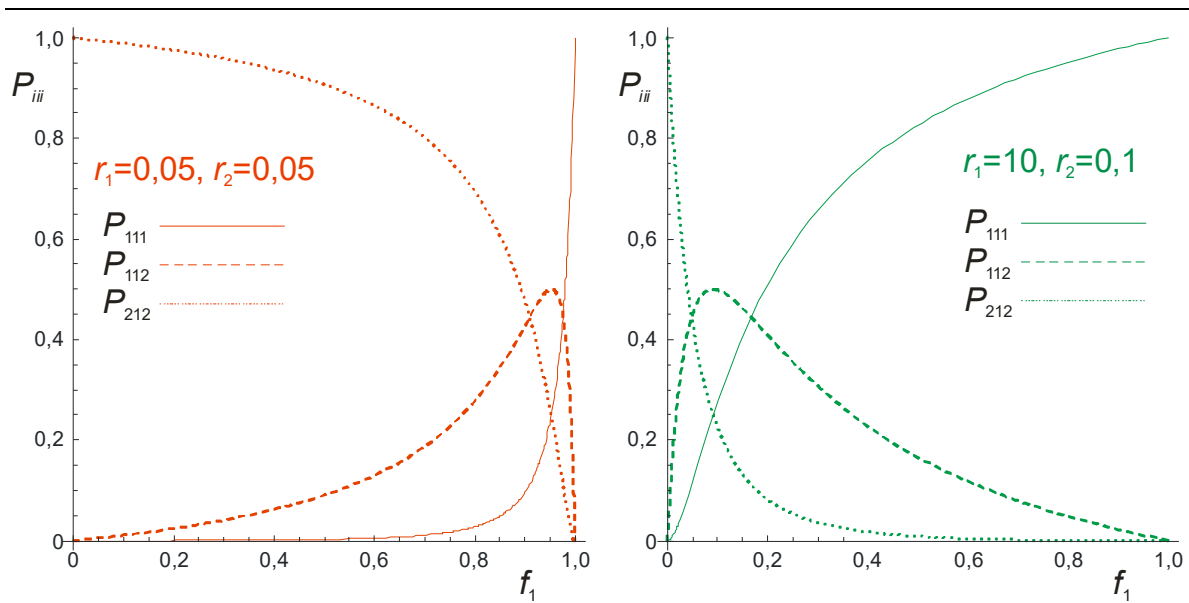
Za terminalni model polimerizacije, veza s omjerima kopolimerizacijske reaktivnosti je:

$$P_{iii} = \left(\frac{r_i f_i}{r_i f_i + f_j} \right)^2, \quad (4.47)$$

$$P_{ijj} = \frac{2r_i f_i f_j}{(r_i f_i + f_j)^2}, \quad (4.48)$$

$$P_{jij} = \left(\frac{f_j}{r_i f_i + f_j} \right)^2. \quad (4.49)$$

Na slici 4.10 prikazana je trenutačna vjerojatnost nalaženja trijada kao funkcija sastava smjese monomera i omjera kopolimerizacijske reaktivnosti.



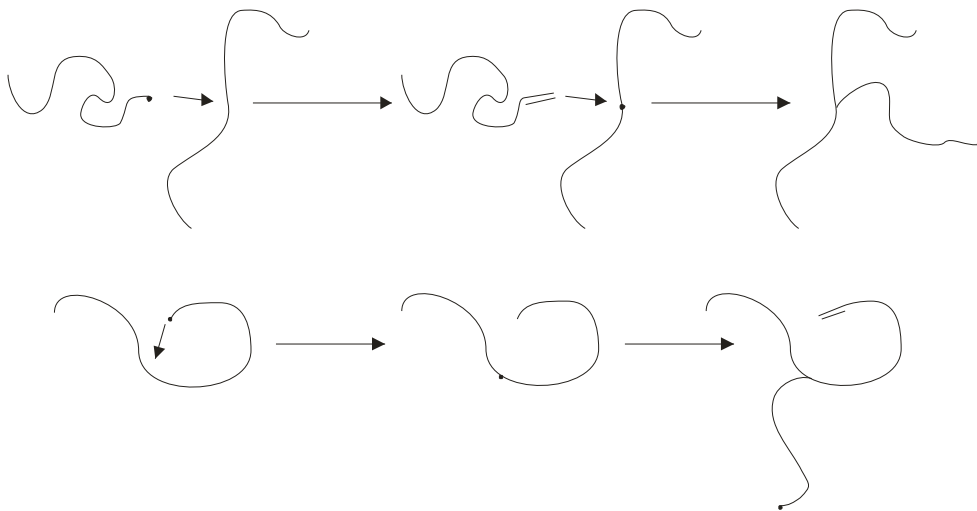
Slika 4.10 Trenutačna vjerojatnost nalaženja trijada kao funkcija sastava smjese monomera. Crvenom bojom označen je praktički alternirajući par monomera; u najvećem dijelu područja sastava smjese monomera prevladavaju alternirajuće trijade. Zelenom bojom označen je par monomera gdje monomer 1 ima izrazitu sklonost stvaranju dugih sljedova; prevladavaju istovrsne trijade.

5. Grananje

5.1. Vrste grananja

Općenito, sintetski i većina prirodnih polimera heterogeni su po svojoj molekularnoj masi, mikrostrukturi lanca, a kod kopolimera pojavljuje se i heterogenost u pogledu sastava polimerne molekule. Svaka od navedenih heterogenosti utječe na svojstva polimera kao materijala. Ovdje treba pridodati još jedno svojstvo, razgranatost polimernih lanaca, koje može potjecati od različitih fenomena tijekom polimerizacije.

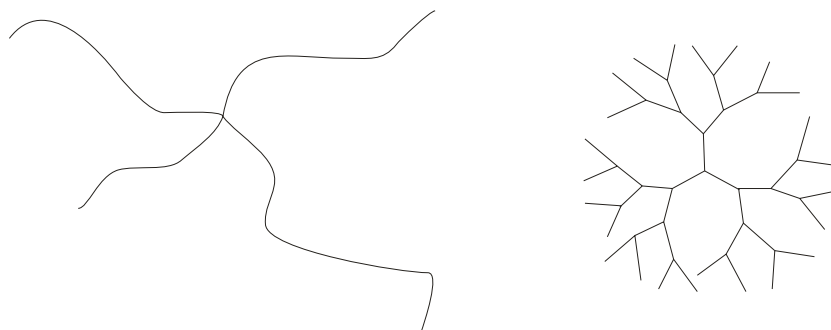
Školski primjer različitog stupnja grananja je polietilen, gdje se različiti tehnički tipovi polietilena razlikuju prvenstveno po stupnju i vrsti grananja. Visokotlačnom polimerizacijom etilena proizvodi se tzv. polietilen niske gustoće (LDPE), gdje dominiraju dugačke bočne polietilenske grane. Nastanak takvih grana povezuje se s prijenosom rasta lanca na polimernu molekulu prisutnu u reakcijskoj smjesi, slika 5.1. Na taj način, usred polimernog lanca pojavljuje se radikal koji inicira nastanak nove, dugačke pobočne grane polietilena. Prijenos lanca može rezultirati i kratkim granama, kada fleksibilni rastući radikal „napada“ ili „ugriža“ samoga sebe. Polietilen visoke gustoće proizvodi se heterogenom polimerizacijom pri niskim tlakovima, mehanizmom koji nije radikalni; polimerni produkt nije razgranat, lakše i potpunije kristalizira i ima veću gustoću i bitno drugačija svojstva.



Slika 5.1 Shematski prikaz dugog, odnosno kratkog grananja prijenosom lanca na polimer kod radikalne polimerizacije. Duge grane nastaju prijenosom lanca na drugu polimernu molekulu, a kratke na istu molekulu – rastući radikal.

Granjanje kod polimera može biti i s namjerom, a ne posljedica postranih reakcija. ABS kopolimeri (terpolimeri akrilonitrila, butadiena i stirena) pripravlja se tako da se prvo pripravi homopolimer butadiena; nakon iniciranja radikala na nastalim polibutadienskim molekulama, primjerice ozračivanjem, u prisutnosti smjese monomera stirena i akrilonitrila, statističkom radikalnom kopimerizacijom nastaju odgovarajuće kopolimerne grane. Nastali materijal ima visoku čvrstoću SAN (stiren-akrilonitril) kopolimera; međutim, za razliku od njega nije krto, jer polibutadienski gumasti lanci, prikladno separirani unutar gotovog materijala, apsorbiraju deformaciju, odnosno udar.

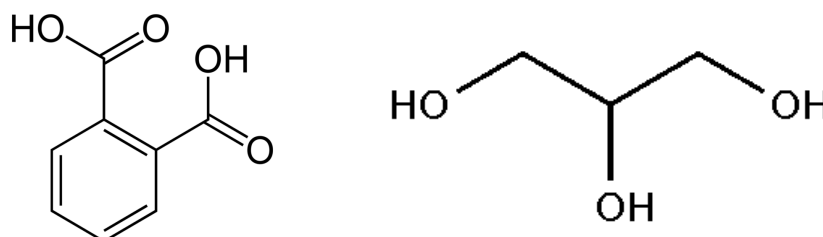
Grananjem se proizvode posebne polimerne arhitekture, primjerice zvjezdasti polimeri te dendrimeri. Zvjezdasti polimeri imaju jedan centar i razmjerno dobro definiran broj dugačkih polimernih lanaca – grana, dok se kod dendrimera grananje odvija na svakoj monomernoj jedinici, slika 5.2.



Slika 5.2 Usporedba zvjezdastog polimera (lijevo) i dendrimera (desno).

Grananje je odgovorno i za postizanje uporabnih svojstava prirodne i nekih sintetskih guma. Proces vulkanizacije zapravo je umrežavanje strukture polimernog materijala razmjerno kratkim lancima, čime nastaju elastomeri.

Grananje s namjerom može se provesti kod tzv. nelinearnih polimerizacija, primjerice kod poliesterifikacija, upotrebom višefunkcionalnih reagensa, slika 5.3.



Slika 5.3 Poliesterifikacijom ftalne kiseline i trofunkcionalnog alkohola glicerola nastaje razgranati poliester. Točke grananja su monomerne glicerolne jedinice. Broj točaka grananja smanjuje se zamjenom dijela glicerola bifunkcionalnim alkoholom, primjerice etilen-glikolom.

I lančane polimerizacije mogu biti nelinearne. Kod vinilnih radikalskih polimerizacija, zamjena dijela monovinilnog monomera divinilnim uvodi točku grananja, odnosno umreženja, u polimerni produkt, slika 5.4.



Slika 5.4 Stiren kao monovinilni monomer može se ugraditi u samo jedan polimerni lanac. Divinil-benzen se, zbog dvije funkcionalne vinilne skupine, može ugraditi u dva polimerna lanca. Divinil-benzenska jedinica tvori točku grananja u polimernom produktu.

5.2. Polimerizacija do nastanka gela

5.2.1. Homopolimerizacija višefunkcionalnog monomera

Hipotetski monomer A_f sadrži f identičnih funkcionalnih skupina. Pri izvođenju kinetičkog izraza za r -mer, treba prebrojiti funkcionalne skupine na takvom r -meru. Pod pretpostavkom da nema prstenastih struktura, ukupni broj funkcionalnih skupina fr treba umanjiti za broj funkcionalnih skupina nestalih prethodnim polimerizacijskim reakcijama. Broj prethodnih reakcija za r -mer iznosi $r-1$. S obzirom da po vezi nestaju dvije funkcionalne skupine, ukupni broj funkcionalnih skupina na r -meru je $fr-2(r-1)$, odnosno $(f-2)r+2$. Brzina reakcije r -mera sa s -merom razmjerna je produktu koncentracije funkcionalnih skupina na r -meru: $P_r[(f-2)r+2]$ i koncentracije funkcionalnih skupina na s -meru: $P_s[(f-2)s+2]$. Nadalje, treba prepoznati da r -mer nastaje reakcijom s -mera s $(r-s)$ -merom, a nestaje reakcijom s prisutnim merima svih veličina. Kinetička jednadžba tada je, uz pretpostavku jednake reaktivnosti svih funkcionalnih skupina:

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{1}{2} k \sum_{s=1}^{r-1} [(f-2)s+2][(f-2)(r-s)+2] P_s P_{r-s} - k[(f-2)r+2] P_r \sum_{s=1}^{\infty} [(f-2)s+2] P_s. \quad (5.1)$$

Jednadžba pokazuje da za višefunkcionalne monomere ($f > 2$), brzina reakcije (nastanka ili nestanka) ovisi o veličini mera; što je mer veći, brže reagira jer sadrži veći broj funkcionalnih skupina i pritom postaje još veći. Pritom se ukupna brzina polimerizacije (brzina nestanka funkcionalnih skupina) zapravo ne mijenja i ne ovisi o veličini mera:

$$\frac{dA}{dt} = -kA^2. \quad (5.2)$$

Nakon integriranja dobiva se:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{1}{1 + kA_0 t}. \quad (5.3)$$

Konverzija funkcionalnih skupina je:

$$p = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{kA_0 t}{1 + kA_0 t}. \quad (5.4)$$

Nakon zamjene početne koncentracije funkcionalnih skupina s početnom koncentracijom monomera dobiva se:

$$p = \frac{kfP_{1,0}t}{1 + kfP_{1,0}t}. \quad (5.5)$$

Odgovarajuća raspodjela koncentracija je:

$$P_r = \frac{(rf-r)! f}{[rf-2r+2]r!} p^{r-1} (1-p)^{fr-2r+2} P_{1,0}. \quad (5.6)$$

Momenti raspodjele su:

$$\mu_0 = P_{1,0} \left(1 - \frac{fp}{2} \right), \quad (5.7)$$

$$\mu_1 = P_{1,0}, \quad (5.8)$$

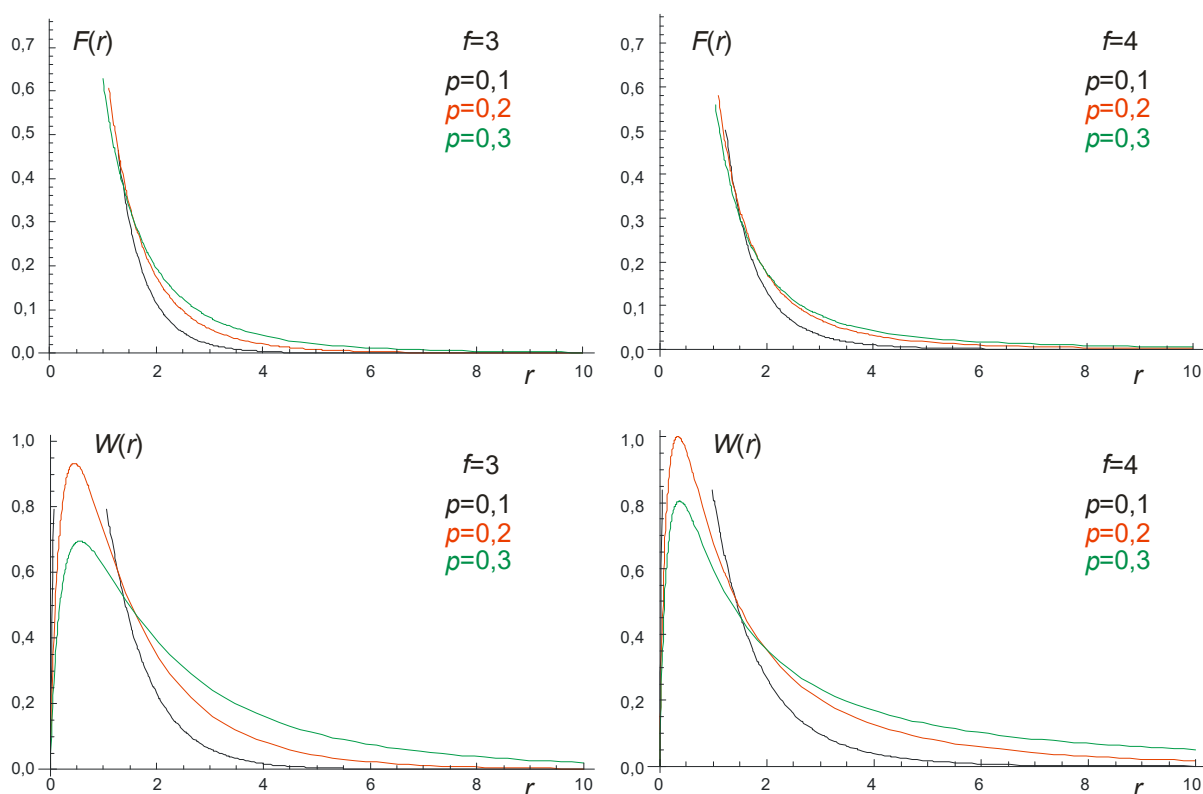
$$\mu_2 = P_{1,0} \frac{1+p}{1-(f-1)p}. \quad (5.9)$$

Raspodjele stupnjeva polimerizacije su:

$$F(r) = \frac{P_r}{\mu_0} = \frac{(rf-r)! f}{(rf-2r+2)! r!} p^{r-1} (1-p)^{rf-2r+2} \left(\frac{2}{2-fp} \right), \quad (5.10)$$

$$W(r) = \frac{rP_r}{\mu_1} = \frac{(rf-r)! f}{(rf-2r+2)! (r-1)!} p^{r-1} (1-p)^{rf-2r+2}. \quad (5.11)$$

Na slici 5.5. prikazane su brojčane i masene raspodjele stupnjeva polimerizacije za tro- i četverofunkcionalne monomere.



Slika 5.5 Na slikama su prikazane brojčane, odnosno masene raspodjele stupnjeva polimerizacije u području prije geliranja, odnosno pri razmjerno niskim konverzijama. Oblik raspodjela je očekivan, s povećanjem konverzije raste udio većih makromolekula.

Iz momenata se još lako izračunava brojčani, odnosno maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije:

$$\bar{r}_n = \frac{2}{2-fp}, \quad (5.12)$$

$$\bar{r}_w = \frac{1+p}{1-(f-1)p}. \quad (5.13)$$

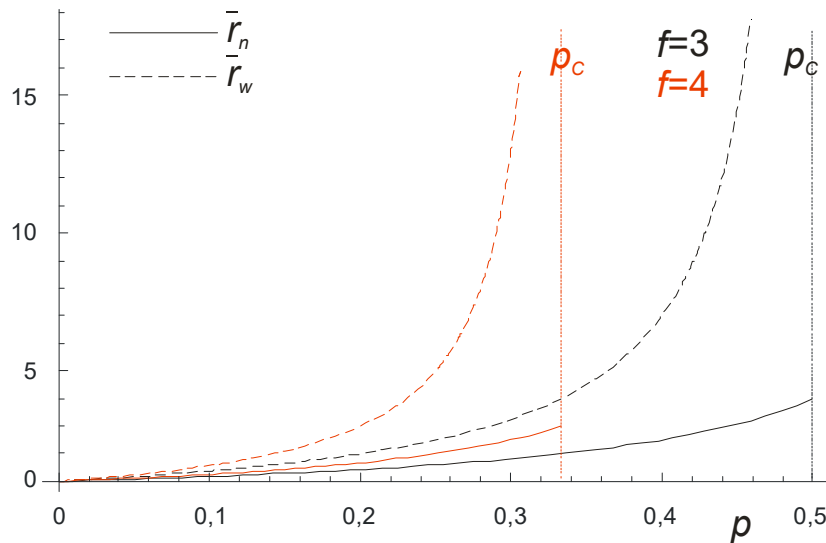
Najvažniji je izraz za maseni prosjek raspodjele molekulskih masa. Broj u nazivniku se može izjednačiti s nulom i to se događa pri tzv. kritičnoj konverziji:

$$p_c = \frac{1}{f-1}. \quad (5.14)$$

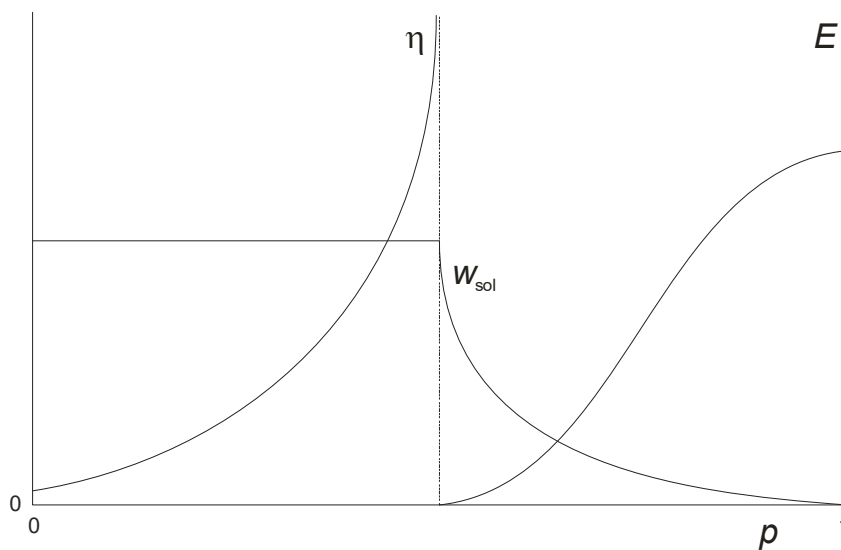
Pri kritičnoj konverziji cijeli izraz (5.13), zbog dijeljenja s nulom divergira; maseni prosjek stupnjeva polimerizacije postaje beskonačno velik, slika 5.6. Fizički smisao je nastanak gela – beskonačno velike, umrežene polimerne molekule. U točki geliranja, maseni udio gela još je uvijek vrlo mali, glavnina materijala nalazi se u solu, kao skup linearnih molekula, pa se odgovarajući brojčani prosjek raspodjele još uvijek može izračunati prema:

$$\bar{r}_{nC} = \frac{f-1}{f-2}. \quad (5.15)$$

Pojava gela drastično utječe na fizikalna svojstva polimerizata; pojavljuje se modul elastičnosti – reakcijski sustav prestaje biti kapljevinna, slika 5.7.



Slika 5.6 Ovisnost brojčanog, odnosno masenog prosjeka stupnjeva polimerizacije o konverziji i funkcionalnosti monomera. Maseni prosjeci divergiraju uslijed pojave gela.



Slika 5.7 Promjena fizičkih svojstava s konverzijom pri geliranju. U točki geliranja viskoznost η beskonačno raste, pojavljuje se modul elastičnosti E , a maseni udio sola (negeliranog) w_{sol} počinje se smanjivati.

5.2.2. Stupnjevita kopolimerizacija tipa $A_f + B_g$

Za razliku od prethodnog slučaja, ovaj se slučaj može susresti u praksi. Primjer takve polimerizacije je esterifikacija bifunkcionalne ftalne kiseline ($f=2$) i trifunkcionalnog alkohola glicerola ($g=3$). Dopušta se stehiometrijska asimetrija, tj. koncentracije reaktivnih funkcionalnih skupina nisu jednake:

$$q = \frac{A}{B} \leq 1. \quad (5.16)$$

Rekurzijskim se postupkom (bit će ilustriran kasnije) najjednostavnije dolazi do izraza za maseni prosjek molekulskih masa:

$$\bar{M}_w = \frac{qgM_A^2 + fM_B^2}{qgM_A + fM_B} + pqfg \frac{pq(g-1)M_A^2 + 2M_A M_B + p(f-1)M_B^2}{(qgM_A + fM_B)[1 - qp^2(f-1)(g-1)]}. \quad (5.17)$$

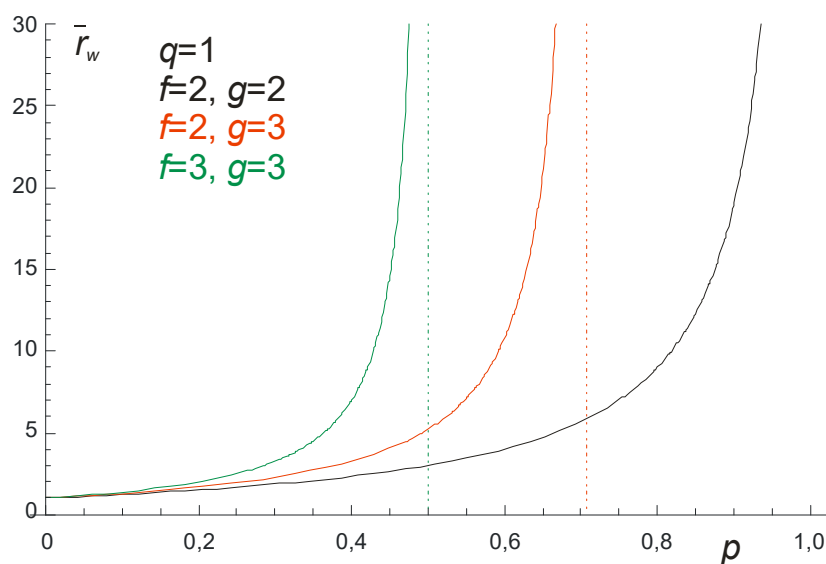
Za hipotetski slučaj jednakih molarnih masa monomera dobiva se:

$$\bar{r}_w = 1 + pqfg \frac{pq(g-1) + 2 + p(f-1)}{(qg + f)[1 - qp^2(f-1)(g-1)]}. \quad (5.18)$$

Uglata zagrada u nazivniku drugoga člana na desnoj strani jednadžbe daje kritičnu točku geliranja:

$$p_c = \frac{1}{\sqrt{q(f-1)(g-1)}}. \quad (5.19)$$

Divergiranje masenog prosjeka ilustrirano je slikom 5.8

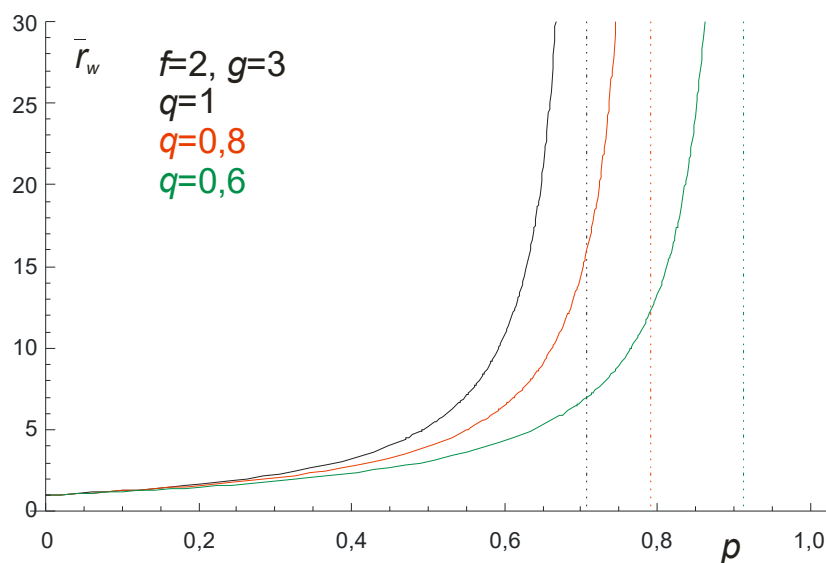


Slika 5.8 Utjecaj funkcionalnosti na položaj kritične točke geliranja za hipotetski sustav jednake molarne mase dvaju monomera, uz potpunu stehiometrijsku simetriju sustava.

Ako se u već spomenutu uglatu zagradu uvrsti potpuna konverzija $p = 1$, izraz će se izjednačiti s nulom kada je:

$$q_c = \frac{1}{(f-1)(g-1)}. \quad (5.20)$$

Dobiva se tzv. kritična asimetrija sustava. Pri asimetriji manjoj od kritične reakcija se može provesti do potpunosti bez pojave gela u sustavu. Dakle, stehiometrijska asimetrija odgađa pojavu točke geliranja u sustavu, slika 5.9.



Slika 5.9 Utjecaj asimetrije na položaj kritične točke geliranja za hipotetski sustav jednake molarne mase dvaju monomera.

5.3. Polimerizacija nakon nastanka gela

U točki geliranja, kako je već napomenuto, pojavljuje se prva „beskonačno velika“ polimerna molekula u sustavu – gel, što se odražava u divergiranju masenog prosjeka molekulskih masa. Brojčani je prosjek, međutim, konačan, što znači da u sustavu ostaje znatan broj neumreženih molekula, od monomera pa sve do dugolančanih polimernih molekula. Neumreženi dio naziva se sol, ili topljiva frakcija. Prikladnim otapalom moguće je topljivu frakciju ekstrahirati iz polimernog uzorka i tako odrediti maseni udio sola, odnosno gela.

5.3.1. Homopolimerizacija višefunkcionalnog monomera

Maseni udio sola određuje se statističkim razmatranjima, rekursijskim postupkom. Statistički, slučajnim izborom, zahvati se monomerna jedinica i određuje se vjerojatnost, P , da se, polazeći od monomerne jedinice i krećući se uzduž grane, naiđe na kraj lanca, odnosno na konačnu strukturu. S obzirom da monomerna jedinica ima f mogućih grana, vjerojatnost da će se uzduž svake grane naići na kraj lanca jednaka je produktu vjerojatnosti, odnosno:

$$w_{sol} = P^f. \quad (5.21)$$

Ukoliko se pri zamišljenome prvome koraku hoda uzduž grane naiđe na neizreagirano funkcionalnu skupinu (vjerojatnost $1-p$), struktura je u tome smjeru zasigurno konačna. Ukoliko se pak naiđe na izreagirano skupinu (vjerojatnost p), tada struktura može biti konačna dalje uzduž grane, ali i ne mora. Vjerojatnost konačne strukture dalje uzduž grane označit će se s Q . Ukupna vjerojatnost konačne strukture stoga je jednaka zbroju:

$$P = (1-p) + pQ. \quad (5.22)$$

Vjerojatnost da će se daljnjim hodom uzduž pojedinačne grane naići na konačnu strukturu jednaka je, kako je već spomenuto, P . Budući da se treba kretati uzduž preostalih $f-1$ grana (prvom se granom došlo u točku promatranja), vrijedi:

$$Q = P^{f-1}. \quad (5.23)$$

Kombiniranjem dviju prethodnih jednadžbi dolazi se do rekurzivskog izraza:

$$P = (1-p) + pP^{f-1}. \quad (5.24)$$

Jednadžba se može riješiti po P . Za trifunkcionalni monomer ($f=3$) dobiva se:

$$(P-1)\left(P - \frac{1-p}{p}\right) = 0. \quad (5.25)$$

Rješenje $P=1$ je trivijalno. Radi se o stanju sustava prije geliranja, gdje je sav materijal u solu. Rješenje:

$$P = \frac{1-p}{p}. \quad (5.26)$$

daje, nakon uvrštavanja u jednadžbu (5.21) traženi maseni udio topljivog materijala:

$$w_{sol} = \left(\frac{1-p}{p}\right)^3. \quad (5.27)$$

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

Za tetrafunkcionalni monomer ($f=4$) sličnim se postupkom dobije:

$$P = (1-p) + pP^3. \quad (5.28)$$

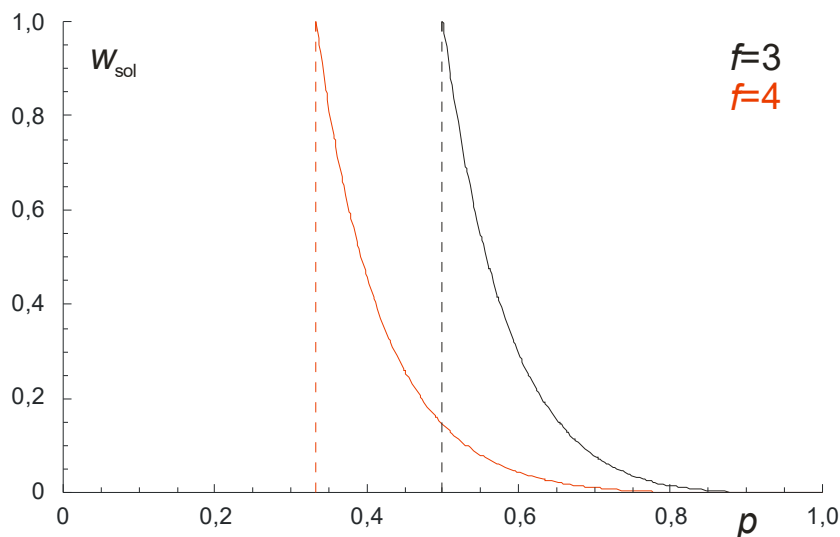
Ovaj polinom ima tri rješenja. Prvo je trivijalno, $P=1$, a od drugih dvaju jedno je negativno. Pozitivno rješenje koje ima fizičkog smisla glasi:

$$P = \frac{-p + \sqrt{4p - 3p^2}}{2p}, \quad (5.29)$$

što za maseni udio sola daje:

$$w_{sol} = \left(\frac{-p + \sqrt{4p - 3p^2}}{2p}\right)^4. \quad (5.30)$$

Maseni udio sola kao funkcija konverzije prikazan je na slici 5.10.



Slika 5.10 Ovisnost masenog udjela sola (topljivog materijala) o konverziji za polimerizaciju višefunkcionalnog monomera tipa A_f .

Statističkim se razmatranjima može odrediti i udio tzv. „ovješeno“ (engl. *pendant*) materijala. Radi se o dijelu materijala koji je za gel vezan samo jednim čvorištem pa se pri deformaciji može potpuno ispružiti. Ako je vjerojatnost da će se kretanjem uzduž grane naići na kraj lanca P , onda istodobno treba zadovoljiti $f-1$ takvih događaja te jedan $1-P$ događaj koji daje vjerojatnost vezivanja grane na gel. S obzirom da bilo koja od f raspoloživih grana može biti vezana na gel, ukupni maseni udio ovješeno materijala je:

$$w_{pen} = fP^{f-1}(1-P). \quad (5.31)$$

što za $f=3$ daje:

$$w_{pen} = 3\left(\frac{1-p}{p}\right)^2\left(\frac{2p-1}{p}\right), \quad (5.32)$$

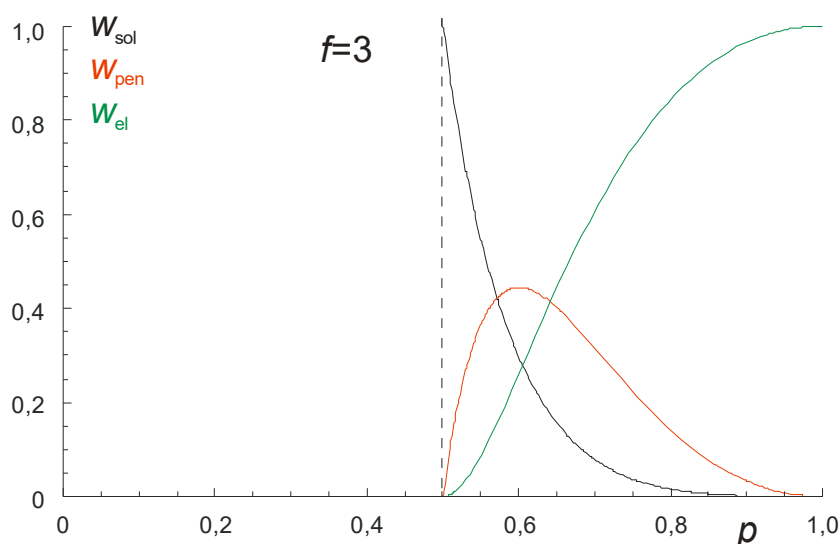
a za $f=4$:

$$w_{pen} = 4\left(\frac{-p + \sqrt{4p - 3p^2}}{2p}\right)^3\left(\frac{3p - \sqrt{4p - 3p^2}}{2p}\right). \quad (5.33)$$

Udio elastičnog materijala, tj. materijala vezanog za gel na barem dva mjesta, tako da se ne može potpuno istegnuti i pruža elastični otpor deformiranju, jednak je:

$$w_{el} = 1 - w_{sol} - w_{pen}. \quad (5.34)$$

Računski porast udjela elastičnog materijala trebao bi pratiti porast modula elastičnosti s konverzijom. Treba usporediti sliku 5.11 sa slikom 5.7:



Slika 5.10 Ovisnost masenog udjela sola, ovješnog i elastičnog materijala o konverziji za polimerizaciju višefunkcionalnog monomera tipa A_3 .

5.3.2. Stupnjevita kopolimerizacija tipa $A_f + B_g$

Statistička razmatranja u ovom slučaju daju za vjerojatnost nailaska na kraj lanca za slučajni izbor A, odnosno B jedinice, P_A i P_B , izraze:

$$P_A = (1-p) + pP_B^{g-1}, \quad (5.35)$$

$$P_B = (1-qp) + qpP_A^{f-1}. \quad (5.36)$$

Za slučaj $f=2, g=3$, gdje je umreživalo B u stehiometrijskom suvišku ($q < 1$) dobiva se:

$$P_A = \frac{1 - 2qp^2 + q^2 p^3}{q^2 p^3}, \quad (5.37)$$

$$P_B = \frac{1 - qp^2}{qp^2}. \quad (5.38)$$

Za slučaj $f=2, g=4, q < 1$ dobiva se:

$$P_A = 1 - \frac{3}{2qp} + \frac{1}{qp} \sqrt{\frac{1}{qp^2} - \frac{3}{4}}, \quad (5.39)$$

$$P_B = \sqrt{\frac{1}{qp^2} - \frac{3}{4}} - \frac{1}{2}. \quad (5.40)$$

Za slučaj $f=3, g=2, q < 1$ (umreživalo A u stehiometrijskom manjku) dobiva se:

$$P_A = \frac{1 - qp^2}{qp^2}, \quad (5.41)$$

$$P_B = \frac{1 - 2qp^2 + qp^3}{qp^3}. \quad (5.42)$$

Za slučaj $f=4, g=2, q < 1$ dobiva se:

$$P_A = \sqrt{\frac{1}{qp^2} - \frac{3}{4}} - \frac{1}{2}, \quad (5.43)$$

$$P_B = 1 - \frac{3}{2p} + \frac{1}{p} \sqrt{\frac{1}{qp^2} - \frac{3}{4}}. \quad (5.44)$$

Maseni udio sola je:

$$w_{sol} = w_A P_A^f + (1 - w_B) P_B^g. \quad (5.45)$$

Maseni udio ovješnog materijala je:

$$w_{pen} = f w_A P_A^{f-1} (1 - P_A) + g (1 - w_B) P_B^{g-1} (1 - P_B). \quad (5.46)$$

Maseni udio elastičnog materijala ponovo je:

$$w_{el} = 1 - w_{sol} - w_{pen}. \quad (5.47)$$

Maseni se udio komponenta, naravno, izračunava prema:

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{f M_B}{q g M_A + f M_B}, \quad (5.48)$$

$$w_A = 1 - w_B. \quad (5.49)$$

M_A i M_B ovdje su molarne mase odgovarajućih jedinica.

6. Polimerizacijski reaktori

U dosada iznesenom dijelu teksta, većina rezultata zasnivala se na kinetičkim jednadžbama koje vrijede u kotlastome reaktoru. Pravi kotlasti reaktori široko se primjenjuju za industrijske polimerizacije, ali za polimere s malim masenim (ne nužno novčanim) udjelom na tržištu. Jeftiniji polimeri (plastomeri) masovne proizvodnje, poput polistirena, polietilena, polipropilena, PVC i još nekih nastoje se proizvoditi kontinuiranim procesima.

6.1. Homogeni protočni kotlasti reaktor

Homogeni protočni kotlasti reaktor (HPKR) podrazumijeva idealno miješanje. Stanje izlazne struje stoga je sasvim jednako stanju u reaktoru. Vrijeme zadržavanja definira se kao omjer volumena reaktora, V , i volumnoga protoka, Q :

$$\theta = \frac{V}{Q}. \quad (6.1)$$

Raspodjela vremena zadržavanja u HPKR je:

$$f(t)dt = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt. \quad (6.2)$$

Koncentracija tvari unesene u reaktor eksponencijalno se smanjuje.

6.1.1. Idealna anionska polimerizacija

Idealna ulazna struja kod anionske polimerizacije sastoji se od monomera, početne koncentracije M_0 i iniciranih polimernih lanaca stupnja polimerizacije 1, ukupne koncentracije I_0 , što je zapravo jednako ulaznoj ukupnoj koncentraciji polimernih molekula P_0 , odnosno ukupnoj koncentraciji polimera u reaktoru P . Bilančne se jednadžbe mogu pisati za monomere te za polimerne molekule različite duljine. Bilance se zasnivaju na količinama tvari, a ne na koncentracijama:

$$\frac{d(VM)}{dt} = Q_0M_0 - QM - V k P M, \quad (6.3)$$

$$\frac{d(VP_r)}{dt} = Q_0P_{r0} - QP_r + kV(P_{r-1} - P_r)M. \quad (6.4)$$

Član na lijevoj strani je akumulacijski, a na desnoj strani nižu se ulaz, izlaz i generacijski član. Kod polimera (P_r) generacijski se član sastoji od dva dijela, jer polimerne molekule stupnja polimerizacije r istodobno i nastaju i nestaju reakcijom. U stacionarnom je stanju akumulacijski član jednak nuli, ulazni i izlazni volumni protok Q jednaki su, pa se dobiva:

$$-\frac{(M_0 - M)}{\theta} = -kI_0M, \quad (6.5)$$

$$-\frac{(P_{r0} - P_r)}{\theta} = k(P_{r-1} - P_r)M. \quad (6.6)$$

Iz prve se jednadžbe dobiva stacionarna koncentracija monomera, ovisna o kinetičkoj konstanti, k , ulaznoj koncentraciji inicijatora, I , te vremenu zadržavanja, θ :

$$\frac{M}{M_0} = 1 - p = \frac{1}{1 + kI_0\theta}. \quad (6.7)$$

Pri analizi različitih reaktorskih konfiguracija korisno je definirati Damköhlerovu značajku kao omjer brzine reakcije (polimerizacije, rasta lanca) prema brzini izlaza:

$$Da = \frac{-VkPM}{-QM}. \quad (6.8)$$

Stacionarna koncentracija polimernih molekula, P , jednaka je ulaznoj koncentraciji inicijatora, I_0 , što uz definiciju vremena zadržavanja daje:

$$Da = kI_0\theta. \quad (6.9)$$

Damköhlerova značajka povezuje se s vjerojatnošću da će molekula reagirati prije napuštanja reaktora. Iz (6.7) i (6.9) slijedi:

$$1 - p = \frac{1}{1 + Da}, \quad (6.10)$$

odnosno veza konverzije i Damköhlerove značajke:

$$p = \frac{Da}{1 + Da}. \quad (6.11)$$

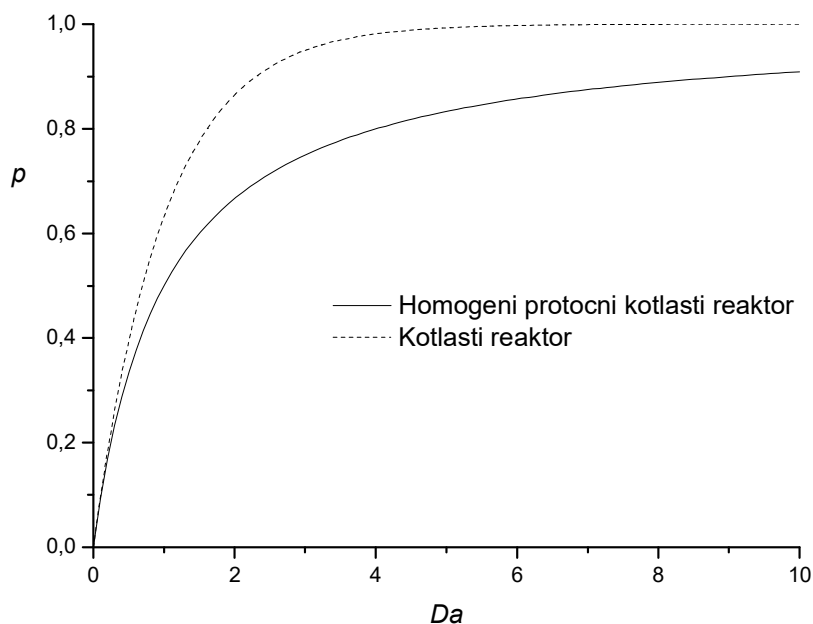
Za kotlasti se reaktor međutim, prema (3.17):

$$p = 1 - \exp(-I_0kt),$$

dobiva:

$$p = 1 - \exp(-Da). \quad (6.12)$$

U kotlastom reaktoru, vrijeme zadržavanja θ zamjenjuje se s vremenom zadržavanja t . Obje su funkcije uspoređene na slici 6.1. Prosječna konverzija u kotlastome reaktoru veća je za istu Damköhlerovu značajku, odnosno za isto vrijeme zadržavanja molekule u reaktoru, nego kod homogenog protočnog kotlastog reaktora. To je zato što se početni stadij reakcije u kotlastome reaktoru (do vremena zadržavanja t) odvija pri visokim koncentracijama monomera, dakle razmjerno brzo, dok se u homogenom protočnom kotlastom reaktoru reakcija nastoji voditi pri niskim stacionarnim (= izlaznim) koncentracijama monomera, dakle razmjerno sporo, jer monomer treba separirati iz produkta i vraćati u proces.



Slika 6.1 Usporedba konverzije u homogenom protočnom kotlastom i kotlastom reaktoru za istu Damköhlerovu značajku.

Provedba reakcije u homogenom protočnom kotlastom reaktoru utječe i na raspodjelu molekulskih masa. Prosjeci raspodjele se dobivaju iz stacionarnih koncentracija polimernih molekula stupnja polimerizacije r i iznose:

$$\bar{r}_n = 1 + kM\theta = 1 + p \frac{M_0}{I_0}, \quad (6.13)$$

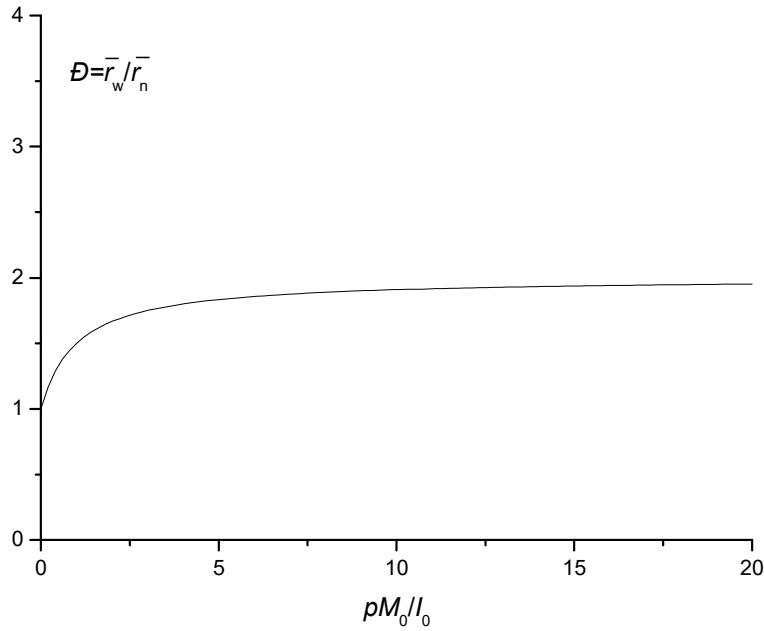
$$\bar{r}_w = 1 + 2kM\theta = 1 + 2p \frac{M_0}{I_0}. \quad (6.14)$$

Na temelju usporedbe s (3.48) i (3.49) može se pokazati da se radi o geometrijskoj raspodjeli s parametrom:

$$p \frac{M_0}{I_0} / \left(1 + p \frac{M_0}{I_0} \right).$$

Geometrijska je raspodjela šira od Poissonove koja se za idealnu anionsku polimerizaciju dobije u kotlastome reaktoru. Širina raspodjele ovdje je izravna posljedica raspodjele vremena zadržavanja. Treba se, naime podsjetiti da idealna anionska polimerizacija u kotlastome reaktoru podrazumijeva velik broj lanaca jednake duljine koji rastu jednakom brzinom. Kod homogenog protočnog kotlastog reaktora, lanci provode različito vrijeme u reaktoru, i stoga nastaje razmjerno široka raspodjela.

Prema izrazima za prosjeke raspodjele stupnjeva polimerizacije, veće molekulske mase postižu se pri visokim omjerima ulaznih koncentracija monomera i inicijatora; disperznost se pritom približava maksimalnoj vrijednosti 2, vidi sliku 6.2.



Slika 6.2 Ovisnost disperznosti o omjeru ulaznih koncentracija monomera i inicijatora u homogenom protočnom kotlastom reaktoru.

6.1.2. Stupnjevita polimerizacija tipa AB

Bilanca tvari za polimernu česticu stupnja polimerizacije r u homogenom protočnom kotlastom reaktoru je:

$$-\frac{(P_{r0} - P_r)}{\theta} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_s P_{r-s} - 2k P_r P. \quad (6.15)$$

Damköhlerova značajka je:

$$Da = k P_{1,0} \theta. \quad (6.16)$$

$P_{1,0}$ je ovdje ulazna koncentracija polimera. Kao i kod slučaja anionske polimerizacije, ukupna konverzija bit će manja od konverzije u kotlastome reaktoru za istu Damköhlerovu značajku (za isto prosječno vrijeme zadržavanja vjerojatnost reakcije bit će manja). Izraz za konverziju je:

$$p = 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + 4Da}}{2Da}. \quad (6.17)$$

Raspodjela koncentracija je:

$$P_r = P_{1,0} \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} (\sqrt{1+4Da})^{-(2r-1)} Da^{r-1} = P_{1,0} (1-p) \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} \frac{p^{r-1}}{(1+p)^{2r-1}}, \quad (6.18)$$

što daje brojčanu raspodjelu stupnjeva polimerizacije:

$$F(r) = \frac{(2r-2)!}{r!(r-1)!} \frac{p^r}{(1+p)^{2r-1}}. \quad (6.19)$$

Masena raspodjela je:

$$W(r) = \frac{(2r-2)! (1-p)p^{r-1}}{(r-1)!(r-1)! (1+p)^{2r-1}}. \quad (6.20)$$

Prosjeci raspodjele stupnjeva polimerizacije su:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p}, \quad (6.21)$$

$$\bar{r}_w = \frac{1+p^2}{(1-p)^2}. \quad (6.22)$$

Disperznost je:

$$D = \frac{1+p^2}{1-p}. \quad (6.23)$$

Prema idealiziranoj slici, maseni prosjek stupnjeva raspodjele teži u beskonačnost kako se konverzija približava jedinici. To znači da u reaktoru nastaje jedna beskonačno velika molekula pri potpunoj konverziji. No, budući da se potpuna konverzija postiže pri beskonačnim vremenima zadržavanja, rezultat nema praktičnu vrijednost. Raspodjele ostvarene u homogenom protočnom kotlastom reaktoru su šire od onih iz kotlastoga reaktora.

6.1.3. Polimerizacija mehanizmom slobodnih radikala

Stacionarna bilanca tvari za monomer ovdje je:

$$-\frac{(M_0 - M)}{\theta} = -2fk_d I - k_p MR. \quad (6.24)$$

Prema predloženom izrazu, monomer se troši u reakcijama inicijacije i propagacije; prijenos lanca na monomer u ovom je slučaju zanemariv. Pretpostavlja se da je ulazna koncentracija radikala jednaka nuli, tj. da se inicijacija odvija isključivo unutar reaktora.

Rješenje bilančne jednadžbe za monomer je:

$$\frac{M}{M_0} = 1 - p = \frac{1 - 2fk_d I \theta / M_0}{1 + k_p R \theta}. \quad (6.25)$$

Egzaktan izraz za stacionarnu koncentraciju radikala unutar reaktora dobiva se metodom diskretnih transformacija i glasi:

$$R = \frac{\sqrt{1 + 8fk_d I k_t \theta^2} - 1}{2k_t \theta}. \quad (6.26)$$

Jednadžba može pisati i kao:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{8fk_d I k_t \theta^2}} - \sqrt{\frac{1}{8fk_d I k_t \theta^2}} \right). \quad (6.27)$$

Izraz $1/8fk_d I k_t \theta$ općenito je vrlo malen broj, praktički zanemariv za pretežit slučaj kada se vrijeme života radikala može zanemariti u odnosu na vrijeme zadržavanja, θ , u reaktoru, tj. kada je brzina terminacije znatno veća od brzine izlaska radikala iz reaktora. Slijedi:

$$R = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_t}}, \quad (6.28)$$

što je identično koncentraciji radikala u kotlastom reaktoru, vidi (3.39). Općenito, koncentracija radikala u homogenom protočnom kotlastom reaktoru usporediva je s koncentracijom u idealnom kotlastom reaktoru.

Budući da se raspodjela molekulskih masa polimera kod radikalne polimerizacije generira u vrlo kratkom vremenu života radikala (lanac terminira znatno brže nego što izlazi iz reaktora), vrijeme zadržavanja ne utječe na raspodjelu, te se izlazi za trenutačnu raspodjelu mogu preuzeti iz onih izvedenih za polimerizaciju u kotlastom reaktoru. K tome, budući da su reakcijski uvjeti u homogenom protočnom kotlastom reaktoru stalni (koncentracija monomera ne mijenja se s vremenom), izostaje i pomačna disperzija, pa su raspodjele molekulskih masa iz homogenog protočnog kotlastog reaktora nešto uže nego kod kotlastoga reaktora. Rezultat je sasvim suprotan onom iz idealne anionske lančane polimerizacije ili pak stupnjevite polimerizacije.

6.2. Segregirani protočni kotlasti reaktor

Budući da se tijekom polimerizacije viskoznost reakcijske smjese može mijenjati za nekoliko redova veličine, jasno je da će miješanje imati odlučan utjecaj na svojstva konačnog polimernog produkta. Već je spomenut gel-efekt kod radikalnih polimerizacija kao jedan od primjera kako difuzijska ograničenja uslijed povećanja viskoznosti mogu dovesti do nekontrolirane reakcije. Kod stupnjevitih šaržnih polimerizacija, pri višim konverzijama, odnosno višim viskoznostima vrlo je teško ostvariti kvalitetno miješanje na molekulskoj razini. Loše miješanje usporava samu reakciju, pojedini dijelovi reaktora mogu se ponašati različito, što sve utječe na širenje očekivane raspodjele molekulskih masa. Radi se, zapravo, o vrsti pomačne disperzije, jer pojedini dijelovi polimerizacijske mase reagiraju pod različitim uvjetima; ukupna raspodjela zbroj je pojedinačnih.

Neidealnost miješanja u protočnim kotlastim reaktorima uzima se u obzir pri modeliranju na vrlo različite, ali rijetko djelotvorne načine. Umjesto toga, uvode se novi pojmovi mikro-, odnosno makromiješanja. Model homogenog protočnog kotlastog reaktora podrazumijeva da je sva tvar u reaktoru izmiješana na molekulskoj, odnosno mikrorazini, tj. da svaka molekula u sustavu „osjeća“ istu okolinu – jednaku prosječnom sastavu reakcijske smjese. Drugi je ekstrem tzv. segregirani protočni kotlasti reaktor. Miješanje je na makrorazini zadovoljavajuće, pojedini djelići viskoznoga fluida razmjerno brzo i djelotvorno izmjenjuju pozicije unutar reaktora. Međutim, mikromiješanje praktički izostaje. Djelići viskoznoga fluida međusobno ne izmjenjuju molekule. Kao rezultat, djelić viskoznoga fluida može se promatrati kao mali kotlasti reaktor koji se zadržava unutar velikoga, segregiranoga protočnoga kotlastoga reaktora. Mali kotlasti reaktori osjećaju eksponencijalnu raspodjelu vremena zadržavanja unutar reaktora.

(Probleme miješanja u viskoznim sustavima vrlo dobro poznaju, primjerice, pekari. Da bi se propisno osolila velika masa tijesta, potrebno je ručno prirediti, iz slane vode i brašna, vrlo slano tijesto, koje se zatim dodaje u gnjetalicu gdje se miješa s ostatkom tijesta. Dimenzije takve „lopte“ tijesta moraju biti dovoljno velike da makromiješanje u gnjetalici postane djelotvorno. Drugi je tehnički primjer umješavanje pigmenta u polimerne taline. Pigmenti se ne umješavaju izravno u masu polimerne taline, već se priređuju tzv. *masterbatchovi*, koncentrirane disperzije pigmenta u polimeru, koje se zatim dodaju u bezbojni polimer. Pigment se zatim makromiješanjem razmjerno jednoliko raspodjeljuje po masi taline.)

Ni segregirani model protočnoga kotlastoga reaktora ne može opisati sve efekte koje se ubrajaju u neidealno miješanje. U protočnim kotlastim reaktorima koji rade pri velikim viskoznostima česta je pojava mrtvih zona u kojima nema nikakva miješanja, zatim izoliranih kanala protjecanja koji međusobno ne izmjenjuju tvar, premosnica ili *bypassa* u kojima djelić tvari iz

točke A unutar reaktora uvijek i pravilno ide u točku B, bez ikakva elementa slučajnosti, i drugo. Takve pojave nastoje se izbjeći redizajniranjem samih reaktora, ugradnjom razbijača strujanja, statičkih elemenata za miješanje itd. što međutim može povećati potrebnu snagu miješanja.

6.2.1. Idealna anionska polimerizacija

Prvo će se opisati segregirani djelić šarže, koji se vlada kao idealni kotlasti reaktor. Treba se prisjetiti da se raspodjela koncentracija u idealnom kotlastom reaktoru može izraziti jednadžbom (3.11):

$$P_r = I_0 \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!}$$

gdje je τ transformirano vrijeme definirano s (3.9):

$$d\tau = k(t)M(t)dt,$$

odnosno (3.8):

$$\tau = \int_0^t kM dt.$$

Izraz za promjenu koncentracije monomera u idealnom kotlastom reaktoru je (3.6):

$$M = M_0 \exp\left[-I_0 \int_0^t k(t) dt\right].$$

U jednostavnome slučaju kada se k ne mijenja s vremenom, koncentracija monomera u djeliću šarže eksponencijalno se smanjuje prema (3.7):

$$M = M_0 \exp(-I_0 kt),$$

a izraz za konverziju glasi (3.17):

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

Transformirano vrijeme tada je (3.18):

$$\tau = \int_0^t kM_0 \exp(-I_0 kt) dt,$$

Odnosno (3.19):

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

Izraz u uglatim zagradama je konverzija, pa se može pisati (3.20):

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} p.$$

U segregiranom protočnom kotlastom reaktoru, volumni djelići šarže imaju raspodjelu vremena zadržavanja prema (6.2):

$$f(t)dt = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt.$$

Sva svojstva normirana u jediničnom volumenu (jedinica/L, primjerice), ili svojstva normirana u jediničnom volumenu, pomnožena konstantom, mogu se izračunati integriranjem, odnosno uprosječivanjem, prema općem izrazu:

$$\bar{Z} = \int_0^{\infty} Zf(t)dt. \quad (6.29)$$

Budući da raspodjela koncentracija ima dimenzije mol/L, ukupnu raspodjelu koncentracija u segregiranom protočnom kotlastom reaktoru moguće je izračunati prema:

$$P_r = I_0 \int_0^{\infty} \exp(-\tau) \frac{\tau^{r-1}}{(r-1)!} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt. \quad (6.30)$$

Transformirano vrijeme također je normirano u jediničnom volumenu (M_0p ima dimenzije mol/L) pomnoženom s konstantom ($1/I_0$), pa se srednje transformirano vrijeme računa prema:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} \tau \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt. \quad (6.31)$$

Integriranjem se dobije:

$$\bar{\tau} = \frac{kM_0\theta}{1 + kI_0\theta}. \quad (6.32)$$

Množenjem brojnika i nazivnika s I_0 , uz sređivanje i zamjenu $Da = kI_0\theta$ dobije se:

$$\bar{\tau} = \left(\frac{Da}{1 + Da} \right) \frac{M_0}{I_0}. \quad (6.33)$$

Rezultat je analogan onom kod homogenog protočnog kotlastog reaktora; iz (3.20) i (6.32) slijedi već poznata veza konverzije i Damköhlerove značajke (6.11):

$$p = \frac{Da}{1 + Da}. \quad (6.34)$$

Prema navedenom, segregirani PKR, jednako kao i homogeni PKR, pokazuje nižu konverziju za istu Damköhlerovu značajku od idealnog kotlastog reaktora.

Prosjeci stupnjeva polimerizacije računaju se iz raspodjele. Brojčani prosjek stupnja polimerizacije računa se prema:

$$\bar{r}_n = 1 + \tau; \quad (6.35)$$

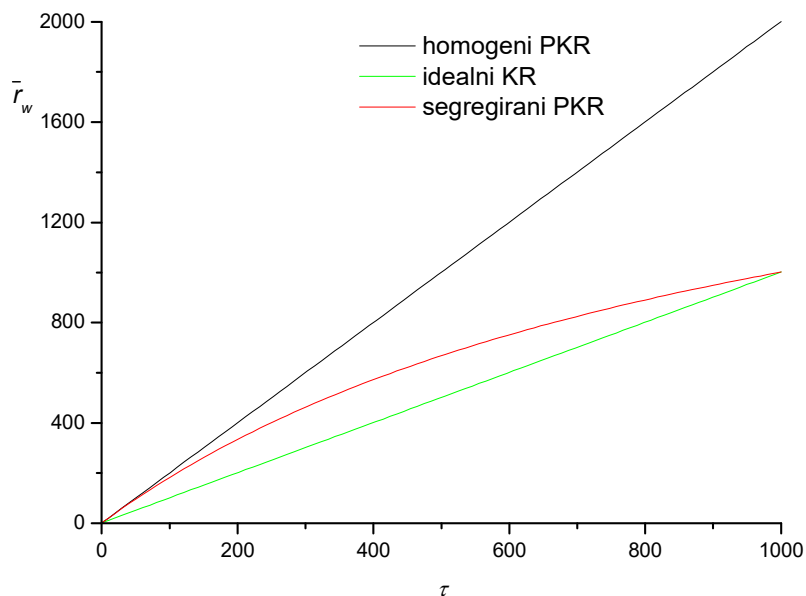
izraz je analogan onome kod homogenog protočnog kotlastog reaktora. Maserni prosjek je:

$$\bar{r}_w = \frac{1}{1 + \tau} \left[1 + 3\tau + \frac{2\tau^2}{1 + \tau(I_0/M_0)} \right]; \quad (6.36)$$

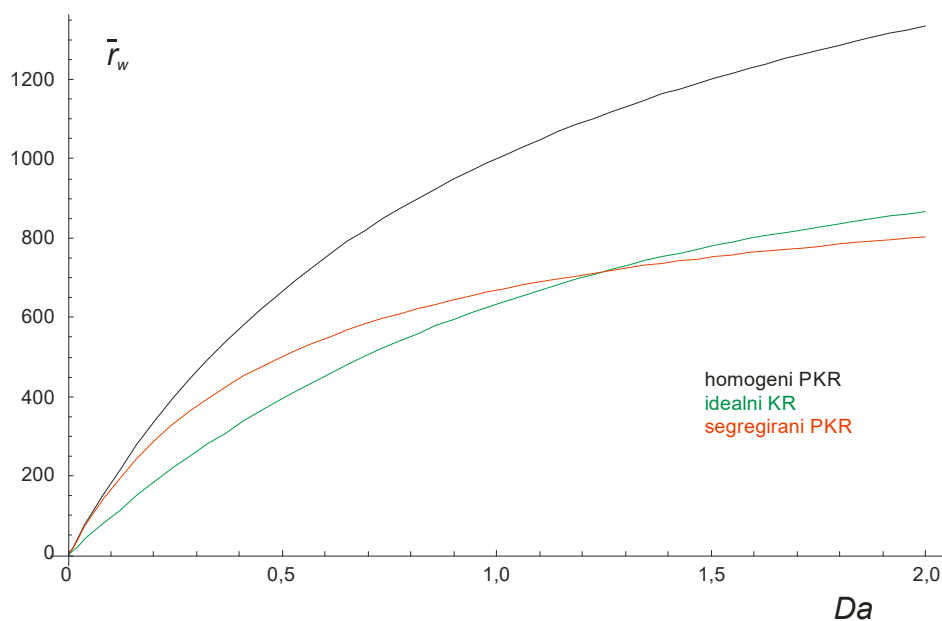
Maksimalno mogući τ ostvaruje se pri potpunoj konverziji (u *limesu*, pri dugim vremenima zadržavanja) i iznosi:

$$\tau_{\max} = \frac{M_0}{I_0} \quad (6.37)$$

S povećanjem vremena zadržavanja, maseni prosjek raspodjele približava se onome iz idealnoga kotlastog reaktora, a raspodjela molekulskih masa postaje sve uža. Općenito, segregirani protočni kotlasti reaktor daje užu raspodjelu (manji maseni prosjek \bar{r}_w) od homogenog protočnog kotlastog reaktora za slučaj idealne anionske polimerizacije, vidi slike 6.3 i 6.4.



Slika 6.3 Ovisnost masenog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o transformiranome vremenu. S povećanjem vremena zadržavanja raste i konverzija te transformirano vrijeme τ . S druge strane, kako raste τ , tako maseni prosjek raspodjele molekulskih masa segregiranog protočnog kotlastog reaktora prelazi iz onog karakterističnog za homogeni PKR u onaj karakterističan za idealni kotlasti reaktor. Prikaz na slici vrijedi za $\tau_{\max} = M_0/I_0 = 1000$.



Slika 6.4 Ovisnost masenog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o Damköhlerovoj značajki slijedi onu s prethodne slike. Prikaz na slici vrijedi za $\tau_{\max} = M_0/I_0 = 1000$.

Sumarno, svojstva polimera povezana s primijenjenim tipom reaktora za idealnu anionsku polimerizaciju su sljedeća:

Pri istoj konverziji, SPKR, HPKR i KR daju isti brojčani prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije. HPKR daje najveći maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije (najširu raspodjelu), a zatim slijede SPKR pa KR.

Treba se prisjetiti da je Damköhlerova značajka omjer brzine reakcije prema brzini izlaza, odnosno opisuje šansu da će rastuća polimerna molekula reagirati prije nego li napusti reaktor. Ista Damköhlerova značajka za različite tipove reaktora znači isto „srednje“ vrijeme zadržavanja rastućega lanca. Dakle, za isto vrijeme zadržavanja HPKR i SPKR daju jednak brojčani prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije, koji je manji od odgovarajućeg u KR. Maseni prosjek raspodjele najveći je kod HPKR. SPKR daje veći maseni prosjek od KR pri manjim Da , a pri većim Da stanje je obrnuto.

6.2.2. Stupnjevita polimerizacija tipa AB

Prema analogiji s idealnom anionskom polimerizacijom, raspodjela stupnjeva polimerizacije za stupnjevitu polimerizaciju tipa AB u segregiranom kotlastom reaktoru je:

$$P_r = P_{1,0} \int_0^{\infty} (1-p)^2 p^{r-1} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt, \quad (6.38)$$

gdje je p konverzija u elementu fluida povezana s odgovarajućim vremenom zadržavanja u tome istome elementu koji se vlada kao kotlasti reaktor:

$$p = \frac{kP_{1,0}\theta}{1 + kP_{1,0}\theta}. \quad (6.39)$$

Uz Damköhlerovu značajku:

$$Da = kP_{1,0}\theta, \quad (6.40)$$

slijede izrazi za prosjeke raspodjele stupnjeva polimerizacije:

$$\bar{r}_n = \frac{Da}{\exp(1/Da)E_1(1/Da)}. \quad (6.41)$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2Da. \quad (6.42)$$

Simbol $E_1(x)$ označava eksponencijalni integral, definiran prema:

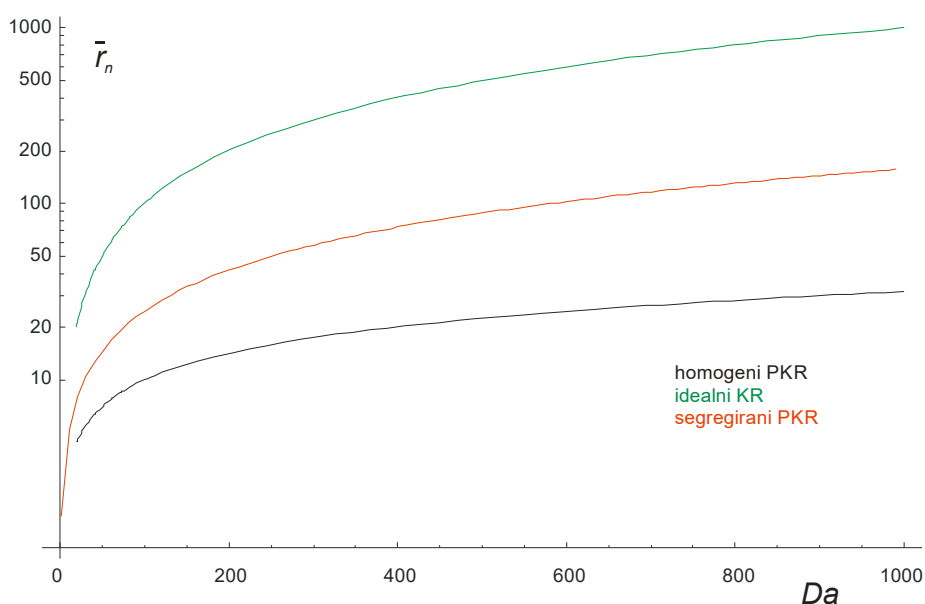
$$E_1(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt. \quad (6.43)$$

Prema prikazanome, izraz za maseni prosjek raspodjele kao funkciju Damköhlerove značajke jednak je u kotlastomu reaktoru, homogenom PKR i segregiranom PKR. Stoga za usporedbu širina raspodjela služi brojčani prosjek; što je on manji raspodjela je šira uz stalan \bar{r}_w . Na slici 6.5 uspoređena su tri tipa reaktora.

Sumarni rezultati za stupnjevitu polimerizaciju tipa AB su sljedeći:

Pri istoj konverziji jednak je brojčani prosjek stupnjeva polimerizacije u svima reaktorima. Kotlasti reaktor daje najmanji maseni prosjek (najužu raspodjelu), a slijede SPKR i HPKR.

Pri istome vremenu zadržavanja, odnosno Damköhlerovoj značajki, najmanji brojčani prosjek stupnjeva polimerizacije daje HPKR, slijede SPKR i KR. Maseni prosjek jednak je u svima reaktorima, što znači da HPKR daje najšire raspodjele.



Slika 6.5 Ovisnost brojčanog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o Damköhlerovoj značajki za stupnjevitu polimerizaciju tipa AB. Najveći brojčani prosjek dobije se u idealnom kotlastom reaktoru, slijedi segregirani, pa homogeni protočni kotlasti reaktor. Ovisnost masenog prosjeka jednaka je za sva tri tipa reaktora: $1+2Da$, što znači da se za isto vrijeme zadržavanja najšira raspodjela dobije u homogenom protočnom kotlastome reaktoru.

6.2.3. Slobodno-radikalaska polimerizacija

Za polimerizaciju mehanizmom slobodnih radikala u segregiranom protočnom kotlastom reaktoru moguće je izvesti raspodjelu samo za najjednostavnije slučajeve. Zanimarit će se utrošak inicijatora, gel-efekt, reakcije prijenosa lanca. Definirat će se parametar d kao omjer brzine terminacije i brzine propagacije pri ulaznoj koncentraciji monomera:

$$d = \frac{k_t R}{k_p M_0} \quad (6.44)$$

Također, u izostanku reakcija prijenosa lanca, definirat će se ξ kao udio terminacije kombiniranjem u ukupnoj terminaciji:

$$\xi = \frac{k_{tc}}{k_{tc} + k_{td}} \quad (6.45)$$

Koncentracija monomera stupnja polimerizacije r tada je:

$$P_r = M_0 d \int_0^\infty \left\{ \left[\frac{\xi/2(1+dr) + (1-\xi)}{r} \right] \left[\frac{1}{1+d} \right]^r - \left[\frac{\xi/2(1+dr/(1-p)) + (1-\xi)}{r} \right] \left[\frac{1-p}{1+d-p} \right]^r \right\} \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt \quad (6.46)$$

Lokalna se konverzija izračunava prema:

$$p = (1+d)[1 - \exp(-Da)] \quad (6.47)$$

Srednja konverzija je:

$$\bar{p} = (1+d) \frac{Da}{1+Da} \quad (6.48)$$

Brojčani prosjek stupnjeva polimerizacije je:

$$\bar{r}_n = \frac{1+d-p}{d(1-\xi/2)} \quad (6.49)$$

Maseni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije je:

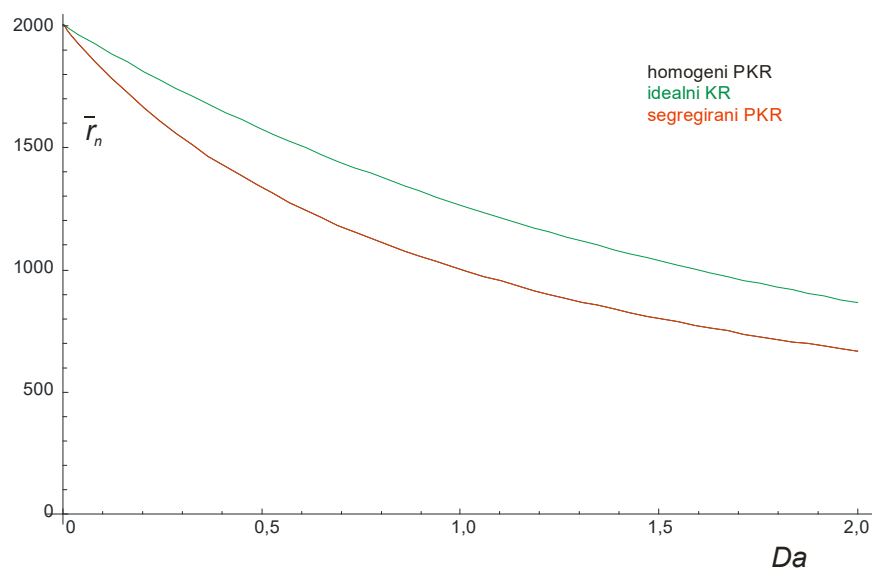
$$\bar{r}_w = 1 + \xi + \frac{2+\xi}{d} \frac{1+d(1-p)}{1+d+p} \quad (6.50)$$

Vrijede također ovisnosti raspodjele stupnjeva polimerizacije o Damköhlerovoj značajki:

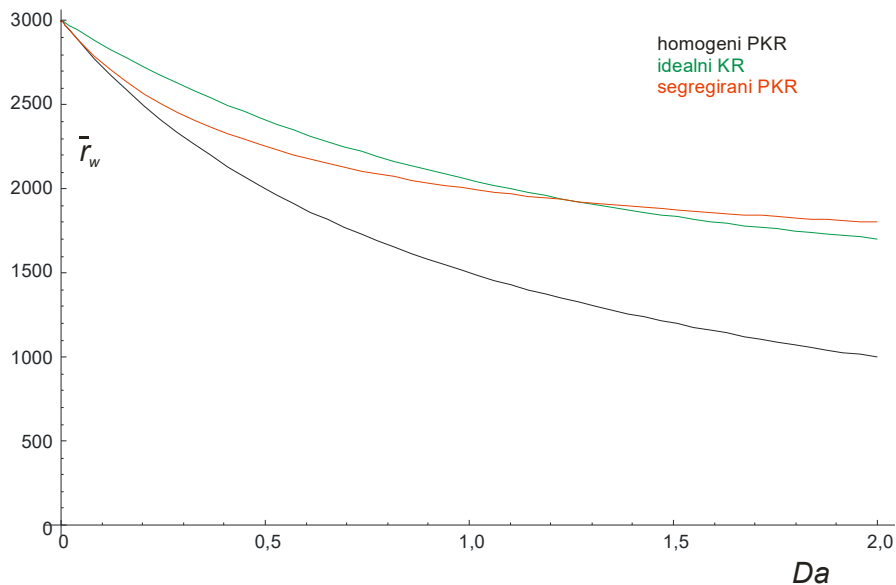
$$\bar{r}_n = \frac{1+d}{d(1-\xi/2)} \frac{1}{1+Da} \quad (6.51)$$

$$\bar{r}_w = 1 + \xi + \frac{2+\xi}{d} \frac{1+(1-d)Da}{1+2Da} \quad (6.52)$$

Ovisnost brojčanoga i masenog stupnja polimerizacije o Damköhlerovoj značajki prikazana je na slici 6.6, odnosno slici 6.7.



Slika 6.6 Ovisnost brojčanog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o Damköhlerovoj značajki za radikalnu polimerizaciju u izostanku reakcija prijenosa. Brzina propagacije tisuću je puta veća od brzine terminacije. Sva se terminacija odvija kombinacijom. Najveći brojčani prosjek dobije se u idealnom kotlastom reaktoru, dok segregirani i homogeni protočni kotlasti reaktor daju jednak brojčani prosjek.



Slika 6.7 Ovisnost masenog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o Damköhlerovoj značajki za radikalsku polimerizaciju u izostanku reakcija prijenosa. Brzina propagacije tisuću je puta veća od brzine terminacije. Sva se terminacija odvija kombinacijom. Najmanji maseni prosjek dobije se u homogenom protočnom kotlastom reaktoru, dok segregirani protočni, odnosno idealni kotlasti reaktor daju veće masene prosjeke, a redosljed ovisi o iznosu Damköhlerove značajke.

Sumarno, za istu konverziju kotlasti reaktor daje najveći brojčani prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije, brojčani prosjeci dobiveni u homogenom, odnosno segregiranom protočnom kotlastom reaktoru za istu konverziju su jednaki. Što se tiče masenoga prosjeka, najveći je u kotlastom, zatim u segregiranom PKR, a zatim u homogenom PKR.

Pri istoj Damköhlerovoj značajki, najveći brojčani prosjek daje kotlasti reaktor, slijede homogeni i segregirani s istim iznosom. Maseni je prosjek najmanji u homogenom PKR. Pri niskim Da -vrijednostima najveći je u kotlastom, a pri visokim Da -vrijednostima u SPKR.

Najuže se raspodjele dobivaju u homogenom protočnom kotlastom reaktoru, a zatim u kotlastome reaktoru. Segregacija utječe na znatno širenje raspodjele molekulskih masa, odnosno stupnjeva polimerizacije. Opće pravilo kaže da će segregacija širiti raspodjele lanaca s kratkim životom (brze reakcije), a sužavati raspodjele onih s dugim životom (spore reakcije).

6.3. Cijevni reaktori

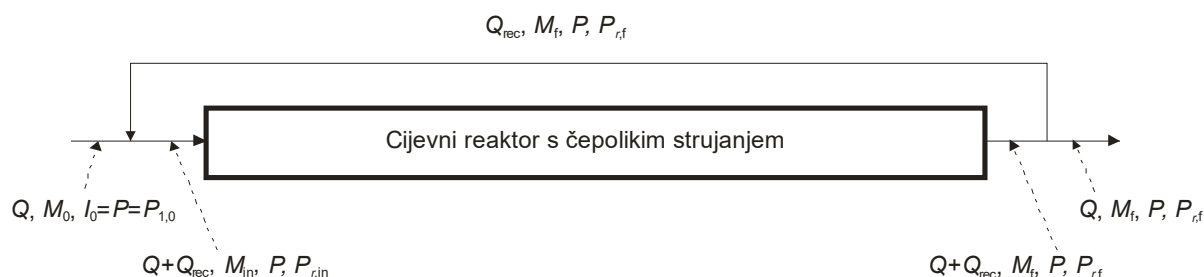
6.3.1. Cijevni reaktori s čepolikim (klipnim strujanjem)

Uspije li se, unatoč velikim viskoznostima reakcijske smjese pri višim konverzijama, osigurati turbulentni režim strujanja, tada će strujanje u cijevnome reaktoru biti praktički čepoliko. Naravno, potrebno je osigurati još i djelotvorno podmazivanje unutrašnjih stjenki cijevnoga reaktora. Pri takvim će uvjetima brzina strujanja malo ili nimalo ovisiti o radijalnoj poziciji unutar reaktora. Turbulentni režim osigurava i dobro radijalno miješanje. Ukoliko se još može zanemariti i aksijalna disperzija, dobiva se vrlo uska raspodjela vremena zadržavanja. Kinetičke jednadžbe za analizu cijevnoga reaktora s čepolikim strujanjem identične su onima kod idealnog kotlastog reaktora, uz zamjenu vremenske varijable duljinskom, što se ostvaruje izrazom:

$$x = vt. \quad (6.53)$$

Dobiveni izrazi ovise o vrsti polimerizacije i mnogi su već prikazani u tekstu.

Zanimljiviji je slučaj polimerizacija u cijevnom reaktoru s recirkulacijom, shematski prikazana na slici 6.8, za slučaj idealne anionske polimerizacije:



Slika 6.8 Cijevni reaktor s recirkulacijom.

S q će se definirati recirkulacijski omjer:

$$q = \frac{Q_{rec}}{Q}. \quad (6.54)$$

Slovo Q ovdje označava volumni protok. Recirkulacijski omjer može varirati od 0, kada se reaktor ponaša kao cijevni reaktor bez recirkulacije, do ∞ . U graničnome slučaju vrlo velikih recirkulacijskih protoka, postiže se efekt potpune izmiješanosti, odnosno cijevni reaktor s recirkulacijom vlada se kao homogeni protočni kotlasti reaktor.

Srednje vrijeme zadržavanja je:

$$\theta = \frac{V}{Q}. \quad (6.55)$$

Stvarno vrijeme potrebno da čestica jednokratno prođe kroz reaktor je:

$$t = \frac{V}{Q + Q_{rec}} = \frac{\theta}{1 + q}. \quad (6.56)$$

Raspodjela vremena zadržavanja je diskretna i sadrži višekratnike vremena t .

I ovdje je prikladno definirati transformirano vrijeme, prema:

$$d\tau = kMdt, \quad (6.57)$$

$$\tau = \int_0^t kMdt. \quad (6.58)$$

Da bi izračunali transformirano vrijeme, potrebno je definirati koncentraciju monomera uzduž reaktora. Ulazna koncentracija monomera je:

$$M_{in} = M_0 \left(\frac{Q}{Q + Q_{rec}} \right) + M_f \left(\frac{Q_{rec}}{Q + Q_{rec}} \right), \quad (6.59)$$

što se pojednostavljuje do:

$$M_{in} = \frac{M_0 + qM_f}{1 + q}. \quad (6.60)$$

Promjena koncentracije monomera po jednom prolasku kroz reaktor za idealnu anionsku polimerizaciju je:

$$M_f = M_{in} \exp(-I_0kt) \quad (6.61)$$

Prethodne dvije jednačbe čine sustav s nepoznicama M_{in} i M_f . Rješenje za M_f je:

$$M_f = \frac{M_0 \exp(-I_0kt)}{(1 + q) - q \exp(-I_0kt)}. \quad (6.62)$$

Ovaj izraz ujedno daje i koncentracijski profil monomera uzduž reaktora, za $t' < t$ na izlazu:

$$M(t') = \frac{M_0 \exp(-I_0kt')}{(1 + q) - q \exp(-I_0kt)}. \quad (6.63)$$

Transformirano vrijeme tada je:

$$\tau = \int_0^t \frac{kM_0 \exp(-I_0kt')}{(1 + q) - q \exp(-I_0kt')} dt', \quad (6.64)$$

$$\tau = \frac{M_0}{I_0} \frac{1 - \exp(-I_0kt)}{(1 + q) - q \exp(-I_0kt)}. \quad (6.65)$$

Metodom diskretnih transformacija na sličan se način dobiju i koncentracijski profili polimernih molekula bilo koje veličine, iz kojih se tada izračunavaju momenti raspodjele:

$$\mu_0 = I_0, \quad (6.66)$$

$$\mu_1 = I_0 [1 + (1 + q)\tau], \quad (6.67)$$

$$\mu_2 = I_0 \{1 + (1 + q)[3\tau + (1 + 2q)\tau^2]\}. \quad (6.68)$$

Izrazi za prosjeke stupnjeva polimerizacije tada su:

$$\bar{r}_n = 1 + (1 + q)\tau, \quad (6.69)$$

$$\bar{r}_w = \frac{1 + (1 + q)[3\tau + (1 + 2q)\tau^2]}{1 + (1 + q)\tau}. \quad (6.70)$$

Bez recirkulacije, $q = 0$, prosjeci stupnjeva polimerizacije svode se na rješenje karakteristično za Poissonovu raspodjelu, odnosno kotlasti reaktor (3.14), (3.15):

$$\bar{r}_n = 1 + \tau,$$

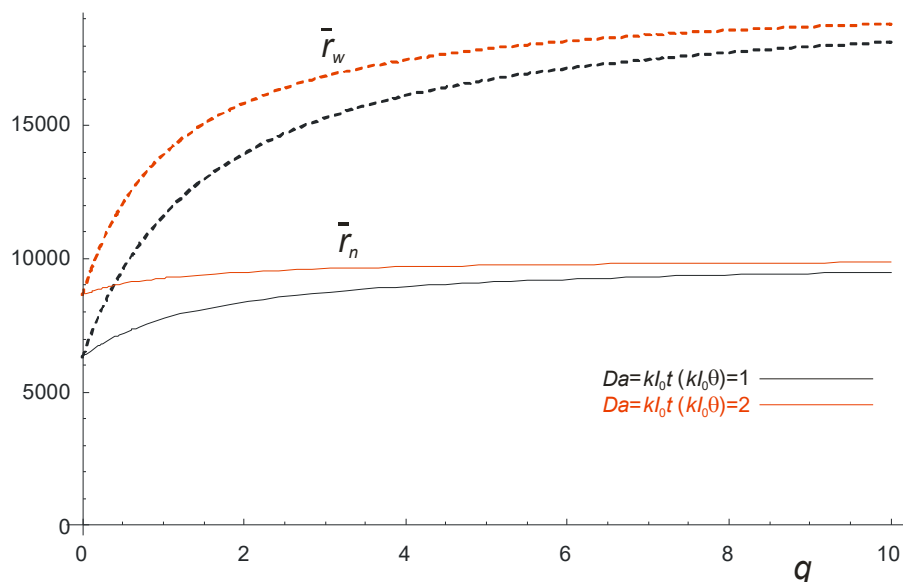
$$\bar{r}_w = 1 + \tau + \frac{\tau}{1 + \tau}.$$

Uz maksimalnu recirkulaciju, $q \rightarrow \infty$, dobiva se geometrijska raspodjela s (6.13), (6.14):

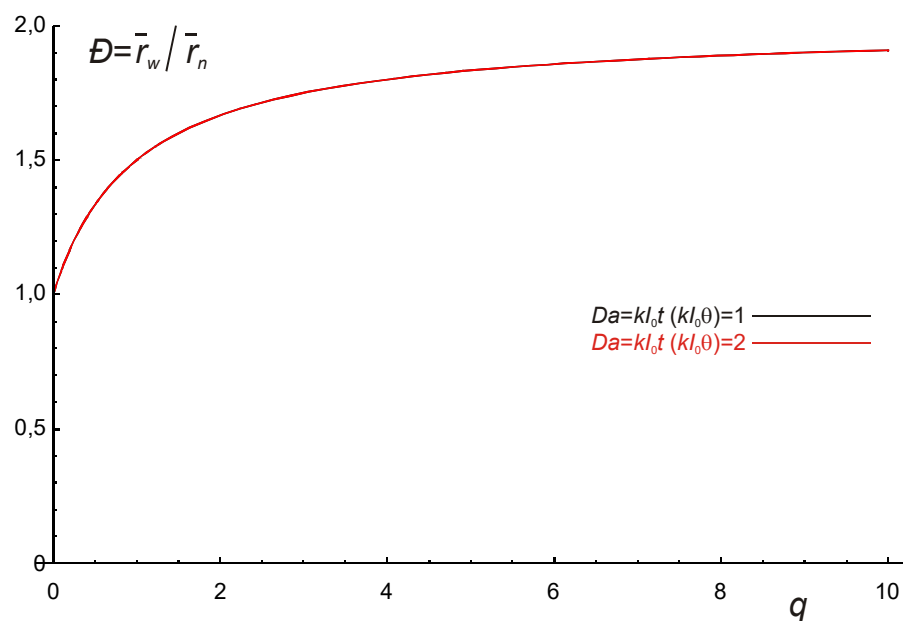
$$\bar{r}_n = 1 + p \frac{M_0}{I_0},$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2p \frac{M_0}{I_0}.$$

Na slici 6.9 prikazana je ovisnost masenog i brojčanog prosjeka raspodjele stupnjeva polimerizacije o recirkulacijskom omjeru i Damköhlerovoj značajki. Na slici 6.10 prikazana je ovisnost disperznosti o istim varijablama. Pokazuje se da za velike omjere ulaznih koncentracija monomera i inicijatora, disperznost praktički ne ovisi o vremenu zadržavanja.



Slika 6.9 Kod idealne anionske polimerizacije u cijevnom reaktoru s recirkulacijom, brojčani i masni prosjek raspodjele stupnjeva polimerizacije znatno ovise i o Damköhlerovoj značajki i o omjeru recirkulacije. Veće se molekulske mase dobivaju pri višim omjerima recirkulacije i višim Damköhlerovim značajkama. Prikazani podaci su za $M_0/I_0 = 10000$.



Slika 6.10 Kod idealne anionske polimerizacije u cijevnom reaktoru s recirkulacijom, disperznost raste s omjerom recirkulacije, od $D = 1$ karakteristične za idealni kotlasti reaktor (analogan dugačkome cijevnome reaktoru), pa do $D \rightarrow 2$ za velike M_0/I_0 i visoke konverzije (analogno homogenom protočnom kotlastom reaktoru). Damköhlerova značajka ne utječe znatno na disperznost. Prikazani podaci su za $M_0/I_0 = 10000$.

6.3.2. Cijevni reaktori u laminarnom režimu

U uvjetima visokih viskoznosti karakterističnih za polimerizacije, Reynoldsova značajka može ostati u područjima karakterističnim za laminarno strujanje. Uspostavlja se radijalni profil brzina, što utječe na širenje raspodjele vremena zadržavanja. Karakteristični radijalni profil brzina za Newtonovske fluide je paraboličan, definiran izrazom:

$$v(r) = 2\bar{v} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (6.71)$$

Diferenciranjem $v(r)$ po r i izjednačavanjem s nulom dobiva se uvjet ekstrema:

$$\frac{4r\bar{v}}{R} = 0. \quad (6.72)$$

Iz izraza je jasno da se maksimalna brzina opaža u centru cijevi, za $r = 0$. Uvrštavanjem u izraz za brzinu dobiva se:

$$v_{\max}(r = 0) = 2\bar{v}; \quad (6.73)$$

dakle, maksimalna je brzina dvostruko veća od srednje.

Raspodjela vremena zadržavanja izvest će se za slučaj kad se može zanemariti aksijalna difuzija. Raspodjela definira udio materijala s vremenom zadržavanja t . Kroz prstenasti element fluida koji odgovara vremenu zadržavanja t u jedinici vremena prođe volumen fluida definiran jednadžbom:

$$Q = v(r)2\pi r dr. \quad (6.74)$$

$2\pi r dr$ je površina poprečnog presjeka anulusa (prstena) debljine dr .

U isto vrijeme kroz cijelu cijev prođe volumen fluida definiran jednadžbom:

$$Q = \bar{v}R^2\pi. \quad (6.75)$$

Udio materijala s vremenom zadržavanja t jednak je omjeru dvaju protoka, uz pretpostavku stalne gustoće fluida:

$$f(t)dt = \frac{v(r)2rdr}{\bar{v}R^2}. \quad (6.76)$$

Na desnoj strani jednadžbe pojavljuje se omjer dvaju brzina. Prema samoj definiciji brzine, ona je obrnuto razmjerna vremenu zadržavanja, pa vrijedi:

$$\frac{v(r)}{\bar{v}} = \frac{\theta}{t}. \quad (6.77)$$

θ je srednje vrijeme zadržavanja. Slijedi, nakon uvrštavanja:

$$f(t)dt = \frac{\theta 2rdr}{tR^2}. \quad (6.78)$$

Treba sada pronaći još i prikladan izraz kojim bi se član $2rdr/R^2$ zamijenio s vremenima zadržavanja. Iz profila brzina za Newtonovske fluide dobiva se:

$$\left(\frac{r}{R} \right)^2 = 1 - \frac{v(r)}{2\bar{v}}. \quad (6.79)$$

Nakon ponovnog uvrštavanja omjera brzina iz (6.77) slijedi:

$$\left(\frac{r}{R}\right)^2 = 1 - \frac{\theta}{2t}. \quad (6.80)$$

Diferenciranjem izraza dobiva se:

$$\frac{2rdr}{R^2} = \frac{\theta dt}{2t^2}. \quad (6.81)$$

Dobivena je željena relacija, pa nakon odgovarajuće zamjene u (6.78) slijedi:

$$f(t)dt = \frac{\theta^2 dt}{2t^3}. \quad (6.82)$$

Budući da je maksimalna brzina protjecanja dvaput veća od srednje, minimalno vrijeme zadržavanja je dvaput manje od srednjega, pa vrijedi još i:

$$f(t)dt = 0 \text{ za } t < \theta/2. \quad (6.83)$$

Kumulativna raspodjela vremena zadržavanja dobiva se integriranjem od minimalnog vremena zadržavanja do maksimalnog (tj. beskonačnog):

$$F(t) = \int_{\theta/2}^{\infty} \frac{\theta^2 dt}{2t^3} = \frac{2}{\theta^2} - \frac{1}{2t^2}. \quad (6.84)$$

Za uvjet $t \rightarrow \infty$ kumulativna raspodjela mora težiti jedinici. Integriranjem se, međutim, dobiva:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = \frac{2}{\theta^2}. \quad (6.85)$$

Normalizirani oblik kumulativne raspodjele stoga se dobiva dijeljenjem s dobivenim faktorom. Stoga se može pisati:

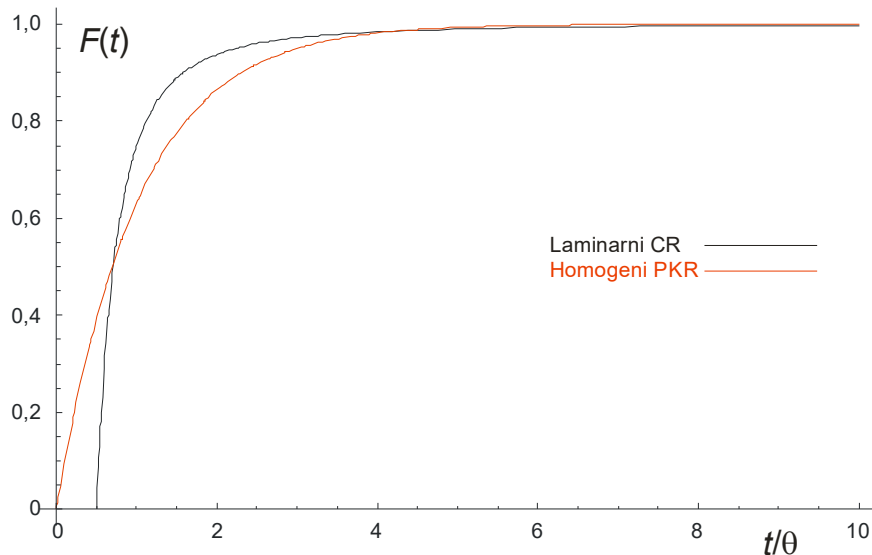
$$F(t) = 1 - \frac{1}{4(t/\theta)^2}. \quad (6.86)$$

Diferenciranjem integralnog oblika dobiva se:

$$f(t)dt = \frac{1}{t^3} dt. \quad (6.87)$$

Raspodjela je grafički prikazana na slici 6.11, u usporedbi s raspodjelom vremena zadržavanja u homogenom protočnom kotlastom reaktoru, (6.2):

$$f(t)dt = \frac{1}{\theta} \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) dt.$$



Slika 6.11 Usporedba kumulativnih (integralnih) raspodjela vremena zadržavanja u laminarnom cijevnom reaktoru i homogenom protočnom kotlastom reaktoru.

Polimerni fluidi općenito iskazuju ne-Newtonovsko vladanje, gdje viskoznost η ovisi o brzini smicanja, $\dot{\gamma}$. Ovisnost se uobičajeno iskazuje potencijalnim modelom, odnosno eksponentom n , prema:

$$\eta = m \left(\frac{dv}{dy} \right)^{n-1} = m \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (6.88)$$

Eksponent $n = 1$ odgovara Newtonovskom vladanju. Većina polimernih fluida ubraja se u tzv. Ostwald–de Waelleove fluide, s eksponentom različitim od 1. Kod negativnih eksponenata, $n < 1$, viskoznost se smanjuje s brzinom smicanja (ili protjecanja); radi se o tzv. pseudoplastičnim fluidima (engl. *shear thinning*). Rijetki polimerni fluidi imaju eksponent veći od jedinice, pa im se viskoznost povećava s brzinom smicanja; to su dilatantni fluidi, engl. *shear thickening*).

Profil brzina u cijevi iskazuje se općim izrazom ovisnim o eksponentu n :

$$v(r) = \frac{3n+1}{n+1} \bar{v} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right]. \quad (6.89)$$

Diferencijalna raspodjela vremena zadržavanja je:

$$f(t)dt = 0 \text{ za } t < \theta \frac{n+1}{3n+1}, \quad (6.90)$$

odnosno:

$$f(t)dt = \frac{2n}{3n+1} \left(1 - \frac{n+1}{3n+1} \frac{t}{\theta} \right)^{\frac{n-1}{n+1}} \text{ za } t > \theta \frac{n+1}{3n+1}. \quad (6.91)$$

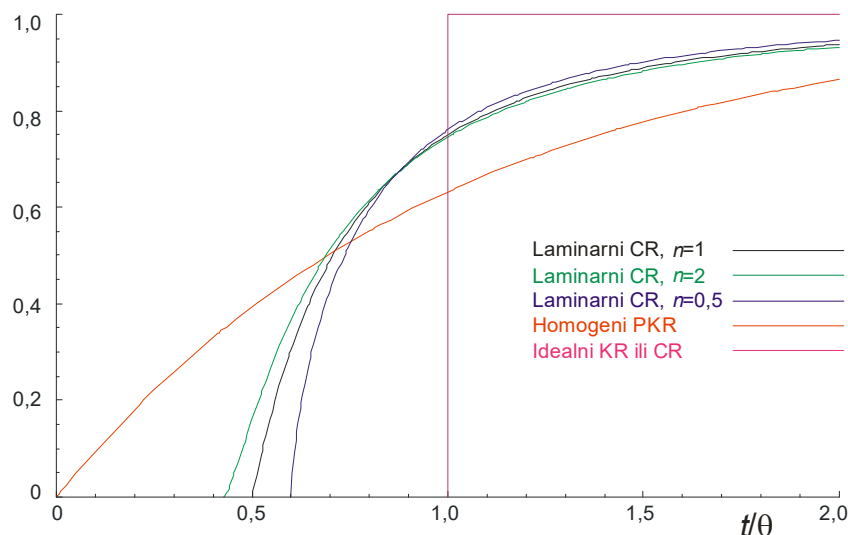
Kumulativna je raspodjela:

$$F(t) = 0 \text{ za } t < \theta \frac{n+1}{3n+1}, \quad (6.92)$$

odnosno:

$$F(t) = \left(1 - \frac{n+1}{3n+1} \frac{1}{(t/\theta)}\right)^{\frac{2n}{n+1}} \left(1 + \frac{2n}{3n+1} \frac{1}{(t/\theta)}\right) \text{ za } t > \theta \frac{n+1}{3n+1}. \quad (6.93)$$

Na slici 6.12 uspoređene su kumulativne raspodjele vremena zadržavanja za nekoliko fluida različita eksponenta n :



Slika 6.12 Usporedba kumulativnih (integralnih) raspodjela vremena zadržavanja u različitim tipovima reaktora. Svojtvo dilatantnosti fluida pomiče raspodjelu vremena zadržavanja od laminarnog Newtonovskog cijevnog reaktora prema idealnom kotlastom reaktoru ili cijevnome reaktoru s čepolikim strujanjem. Svojtvo pseudoplastičnosti pomiče raspodjelu prema karakterističnoj za homogeni protočni kotlasti reaktor.

Izrazi za prosjeke raspodjele stupnjeva polimerizacije kod stupnjevite polimerizacije tipa AB u cijevnom reaktoru s Newtonovskim protjecanjem dobivaju se uprosječivanjem odgovarajućih izraza za idealni kotlasti reaktor preko karakteristične raspodjele vremena zadržavanja. Rezultirajuće jednadžbe su:

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1 - Da + Da^2/2 \ln(1 + 2/Da)}, \quad (6.94)$$

$$\bar{r}_w = 1 + 2Da. \quad (6.95)$$

Damköhlerova značajka je:

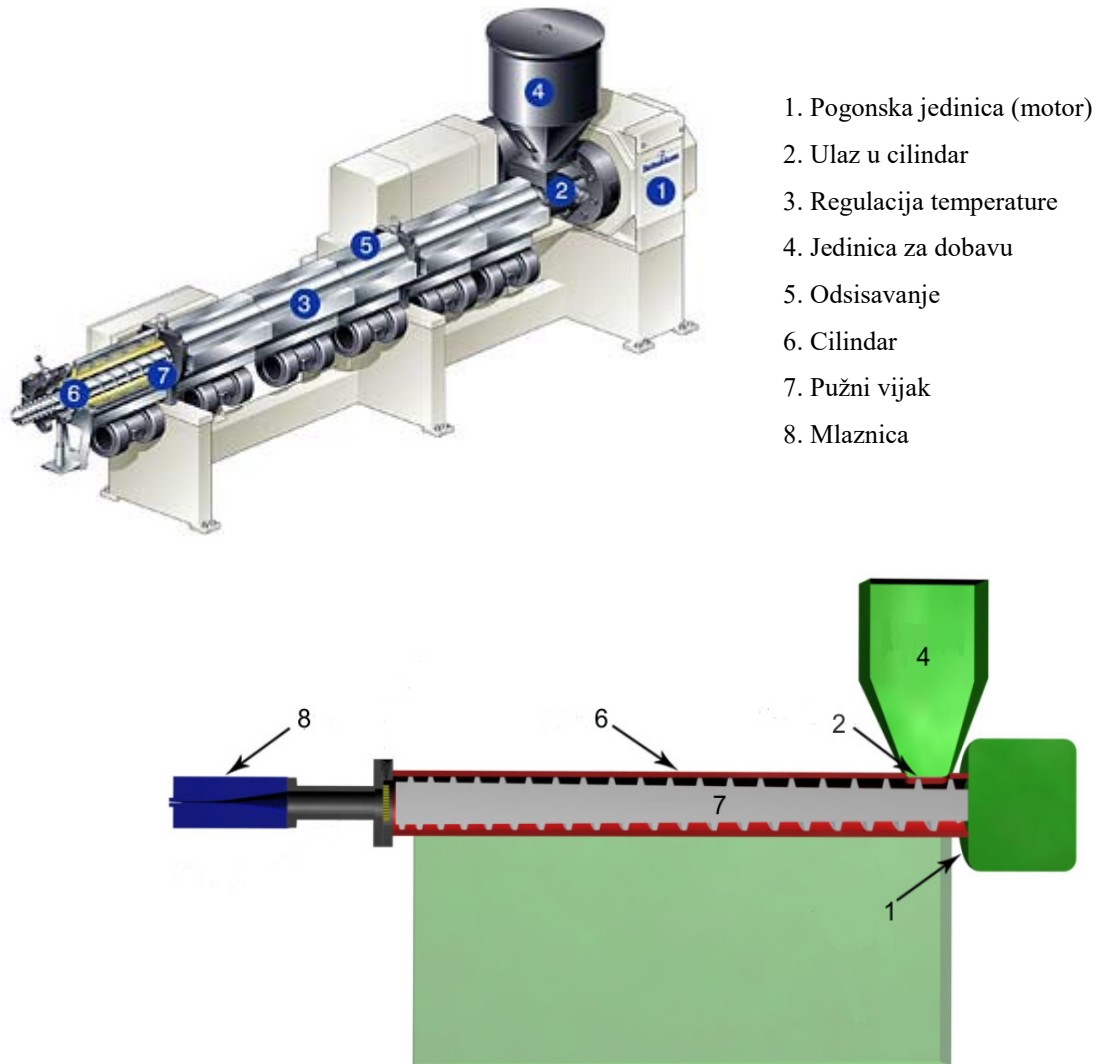
$$Da = kI_0\theta. \quad (6.96)$$

6.3.3. Reakcijski ekstruderi

Najveći problem kod modeliranja, ali i provedbe polimerizacije u cijevnim reaktorima leži u činjenici da se najveća (prema modelu – beskonačna) vremena zadržavanja opažaju uza sam plašt cijevi. To znači da se tamo očekuju i najveće molekulske mase (kod stupnjevite polimerizacije ili idealne anionske polimerizacije). S porastom molekulske mase raste i viskoznost polimerne taljevine, što nije uzeto u obzir modelom, a u praksi dovodi do stvaranja naslaga (engl. *fouling*), prvenstveno produkta na cijevi. Talog ometa prijenos topline, a u

najtežim slučajevima reaktor se može potpuno zapeći. Taloženje je otežano na vertikalnim cijevima, pa se često cijevi polimerizacijskog reaktora postavljaju vertikalno.

Problemi u radu s cijevnim reaktorima mogu se u velikome broju slučajeva prevladati polimerizacijom u ekstruderu. Radi se o tzv. reakcijskom ekstrudiranju. S obzirom da ekstruderi zbog svoje konstrukcije ne mogu pokretati kapljevinu niske viskoznosti (monomer), i s obzirom da je prijenos reakcijske topline u njima neučinkovit, u ekstruderima se najčešće provode reakcije modifikacije polimera, ili završni stadiji polimerizacija pri visokim konverzijama. Ekstruder je shematski prikazan na slici 6.13.



Slika 6.13 Shematski prikazi ekstrudera

7. Heterogene polimerizacije

Pojava više faza tijekom polimerizacijskih procesa razmjerno je uobičajena i do nje dolazi uslijed različitih razloga. Većina njih tijesno su povezani sa samom prirodom polimernih molekula koje, zbog svoje veličine, imaju bitno drugačija fizikalna svojstva od molekula „uobičajenih“ tvari.

Nemješljivost monomera. Pri stupnjevitim polimerizacijama neki od monomera mogu biti međusobno nemješljivi. Etilen-glikol, kapljevina, tek djelomično otapa tereftalnu kiselinu, krutinu, pa u početku reakcije u sustavu postoje dvije faze. Postizanjem određene koncentracije polimernog produkta – estera – sustav počinje otapati znatnije količine tereftalne kiseline i prelazi u jednu fazu.

Geliranje. Nastaje li pri polimerizaciji trodimenzijski gel, on već po svojoj definiciji nije topljiv u niskomolekulskim monomerima i oblikuje zasebnu fazu, više ili manje nabubrenu monomernim ili oligomernim molekulama.

Fazna separacija u produktu. Poliuretani, sa svojom karakterističnom izmjenom mekih i tvrdih segmenata primjer su fazno separiranoga produkta željenih svojstava. Do neželjene faze separacije u produktu dolazi npr. uslijed pomaka sastava tijekom šaržne radikalske kopolimerizacije, primjerice stirena i akrilonitrila. Razlikuje li se srednji sastav molekula kopolimera stirena i akrilonitrila za više od 4 %, uslijed razlike u polarnosti takve molekule neće biti mješljive.

7.1. Precipitacijska polimerizacija

Mnogi polimerni produkti nisu topljivi u vlastitome monomeru. Dok se polistiren odlično otapa u stirenskom monomeru, to nije slučaj s polivinil-kloridom, poliviniliden-kloridom, politetrafluoretilenom ili poliakrilonitriplom. Taloženje polimera tijekom reakcije, osim na morfologiju (mikroskopski izgled produkta), utječe i na kinetiku same reakcije. Pri lančanoj polimerizaciji mehanizmom slobodnih radikala, rastući radikali precipitiraju (talože) na polimernu fazu, što uvelike ograničava njihovu pokretljivost i stoga smanjuje vjerojatnost terminacije. Nastaje svojevrsni gel-efekt, a ovisnost brzine polimerizacije o drugom korijenu koncentracije inicijatora pomiče se prema linearnoj.

Inačica precipitacijske polimerizacije je tzv. *disperzijska polimerizacija*. Ukoliko je taloženje polimernog produkta tijekom reakcije željeno, ono se može inducirati miješanjem monomera s određenom količinom inertnog otapala koje, međutim, ne otapa nastali polimer.

7.2. Suspenzijska polimerizacija

Provedba polimerizacije u masi povezana je s nizom tehničkih poteškoća koje su povezane s posebnim svojstvima nastalih polimernih molekula kao produkta. Pri visokim konverzijama, viskoznost reakcijske smjese znatno raste, što praktički onemogućuje miješanje sustava i nastajanje homogenog produkta. Potrebno je primijeniti drukčiji režim miješanja (način i vrstu miješala...) što ponekad znači i prebacivanje reakcijske smjese pri nekoj konverziji u drugi reaktor. Porast viskoznosti znači i porast viskoznoga trenja, odnosno oslobađanje znatnih količina topline prilikom miješanja sustava, što također može utjecati na svojstva produkta. Kod jako egzotermnih (čest slučaj) ili jako endotermnih (rijedak slučaj) polimerizacija potrebno je

odvoditi ili dovoditi znatne količine topline, što je u uvjetima velikih viskoznosti gotovo nemoguća misija. Dolazi do lokalnog pregrijavanja i toplinske degradacije produkta.

Rješenje problema može predstavljati *polimerizacija u otopini*. Otapalo pri tome služi kao „razrjeđivač“ reakcijskog sustava koji, primjerice, odgađa pojavu gel-efekta, tj. pomiče ga prema višim konverzijama. Inertno je otapalo pri tome još i toplinski „ponor“, odnosno apsorbira toplinsku energiju koja se oslobađa polimerizacijskom reakcijom. Posebno su djelotvorna otapala niskog vrelišta koja vriju i tako sa sobom odnose znatnu količinu (latentne) topline. Primjenom prikladnih hladila pare otapala se hlade i vraćaju kao refluks u proces. Refluksirati pritom može i sam niskomolekulski monomer. Međutim, polimerizacija u otopini povezana je s povećanim troškovima sigurnosti rada s organskim otapalima koja su često otrovna i štetna za okoliš. K tome, otapalo je u pravilu potrebno uklanjati iz polimernog produkta, što je povezano s dodatnim troškovima.

Suspenzijska polimerizacija je s(p)retno rješenje problema. Umjesto otapala mješljivog s monomerom primjenjuje se voda. Monomer se u vodi raspršuje u obliku sitnih kapljica. Viskoznost unutar monomernih kapljica približna je onoj pri polimerizaciji u masi, ali se cijeli sustav znatno lakše miješa, jer je viskoznost cijele reakcijske smjese slična viskoznosti vode. Voda je, osim toga, najdjelotvorniji toplinski ponor, zbog svojstveno velikoga toplinskoga kapaciteta. Produkt se dobiva u obliku polimernih kuglica prikladnih za pakiranje i transport.

Volumni udio monomera u smjesi s vodom je obično $\frac{1}{4}$ do $\frac{1}{2}$. Komponente reakcijske smjese još su i inicijator, topljiv u monomeru ali netopljiv u vodi (za radikalske polimerizacije to su obično azo-spojevi ili organski peroksidi, ili pak redoks-inicijatorski sustavi). Za regulaciju molekulske mase primjenjuju se sredstva za prijenos lanca. Kao stabilizatori suspenzije služe anorganski prašci, poput aluminijevog hidroksida, i/ili vodotopljivi polimeri, poput polivinil-alkohola ili želatine.

Suspenzijske se polimerizacije provode u pravilu šaržno

7.2.1. Kinetika suspenzijskih polimerizacija

U idealnom se slučaju svaka od monomernih/polimernih kapljica vlada kao izolirani kotlasti reaktor, k tome izoterman. Stoga se suspenzijske polimerizacije mogu modelirati slično kao i polimerizacije u masi. Temperaturne razlike unutar reaktora mogu, međutim, utjecati na povećanu nejednolikost produkta. Veći je problem djelomična topljivost monomera u vodi, odnosno vode u monomeru. Dio se reakcije može odvijati u vodenoj fazi, pri čemu nastaje polimer znatno manje molekulske mase, odnosno dobiva se produkt s bimodalnom raspodjelom molekulskih masa. Voda unutar monomerne kapljice utječe na prozirnost konačnog produkta. Različita topljivost komonomera u vodi pri radikalskim kopolimerizacijama mijenja prividnu vrijednost omjera kopolimerizacijske reaktivnosti, jer je koncentracija monomera topljivijeg u vodi na mjestu same reakcije manja od očekivane.

7.2.2. Veličina čestica

Pri suspenzijskoj se polimerizaciji, osim raspodjelom veličina polimernih molekula, nastoji upravljati još i raspodjelom veličina polimernih čestica. Uobičajen je raspon dimenzija $10\ \mu\text{m}$ do $1\ \text{mm}$. Obično se zahtijeva da polimerne čestice budu jednolikih dimenzija. Ovo je posebice važno ako se čestice primjenjuju izravno, npr. u ionskim izmjenjivačima (monomeri sadržavaju ionske skupine). Također, veličina čestica imaće ključnu ulogu pri proizvodnji ekspaniranoga polistirena. Smjesi monomera, vode i drugih sastojaka ovdje se dodaje još i sredstvo za ekspaniranje, primjerice *n*-pentan. Zagrijavanjem polimernih kuglica u prikladnim kalupima

dolazi do vrenja sredstva za ekspaniranje, koje napuhuje polimerne čestice. Usljed zagrijavanja one se još i međusobno sljepljuju (Styropor). Količina sredstva za ekspaniranje u polimernoj čestici i kvaliteta konačnoga ekspaniranog polistirena ovisi o veličini čestice.

Veličinu čestica određuje ravnoteža između procesa razbijanja i koalescencije (sljubljanja), što je problem kemijskoga inženjerstva. Čestice se razbijaju u blizini miješala, gdje postoje veliki gradijenti smičnih naprezanja, a koalesciraju u rubnim, razmjerno mirnim područjima reaktora. Veličine kojima se regulira dimenzija čestica su promjer i obodna brzina miješala, odnosi geometrije miješala i dimenzija reaktora koji određuju tip strujanja u reaktoru, učestalost koalescencije, volumni udio monomera, gustoće i viskoznosti obiju faza te površinska napetost.

Procesi razbijanja i koalescencije čestica postaju manje bitni u trenutku kada konverzija, odnosno viskoznost, prijeđu određenu, svojstvenu vrijednost. Radi se o tzv. točki identiteta čestice, nakon koje se u reaktoru zadržava identitet svake čestice, tj. one se dalje niti razbijaju niti sljubljuju.

7.3. Emulzijska polimerizacija

Emulzijska polimerizacija slična je suspenzijskoj samo po tome što se u oba slučaja radi o polimerizaciji u vodi netopljivog monomera u vodenoj disperziji. Voda i ovdje služi kao sredstvo za smanjenje viskoznosti reakcijske smjese te za apsorpiranje topline egzotermne polimerizacijske reakcije.

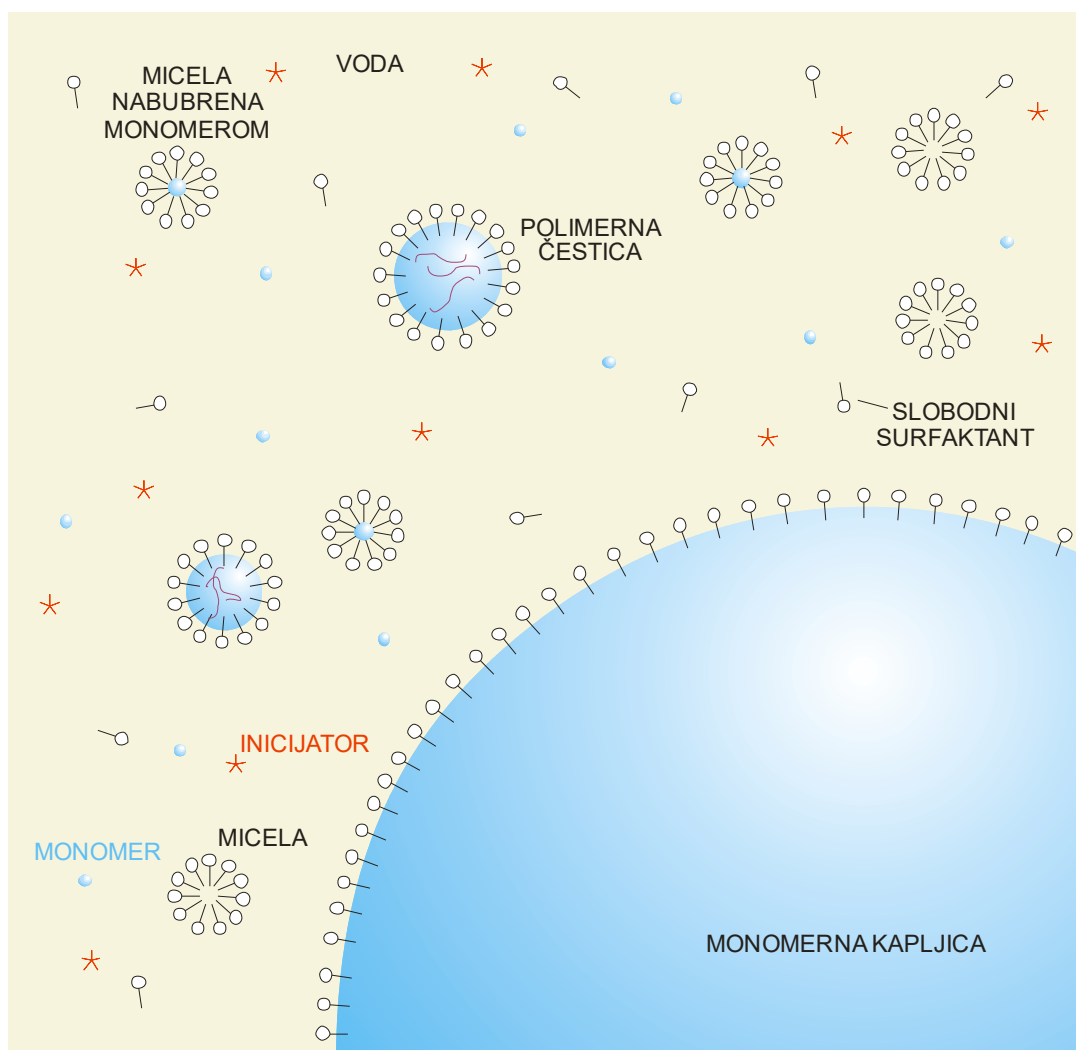
Osnovne razlike između suspenzijske i emulzijske polimerizacije su sljedeće. Umjesto stabilizatora suspenzije, koji se raspoređuje po površini monomernih zrnaca, ali je površinski slabo aktivna tvar, kod emulzijske se polimerizacije dodaje emulgator, površinski aktivna tvar. Druga važna razlika je topljivost inicijatora. Kod emulzijske polimerizacije inicijator je topljiv u vodi i obično se radi o anorganskom (kalijevom ili amonijevom) persulfatu, vodikovom peroksidu ili vodotopljivom redoks-sustavu.

Navedene razlike uzrokuju ekstremnu promjenu svojstava dobivenog polimernog produkta. Čestice konačne disperzije su kod emulzijske polimerizacije znatno manje, u nanometarskom području; produkt je tzv. polimerni lateks. Za razliku od kinetike suspenzijske polimerizacije, koja u izostanku međufaznog prijenosa tvari u potpunosti slijedi kinetiku polimerizacija u masi, kinetika emulzijske polimerizacije bitno je drugačija. Mjesto polimerizacije očito nisu izvorne monomerne čestice, koje su otprilike jednake veličine kao kod suspenzijske polimerizacije. Polimerizacija se odvija drugdje, i upravo je prijenos tvari, odnosno doprema monomera do mjesta polimerizacije ključan proces koji određuje kinetiku emulzijske polimerizacije.

Emulzijske su polimerizacije razvijene s ciljem oponašanja prirodnog lateksa koji je, grubo govoreći, 33 %-tna emulzija *cis*-1,4-poliizoprena u vodi, stabilizirana prirodnim emulgatorima – smjesama proteina, lipida i ugljikovodika.

7.3.1. Kvalitativni opis

Osnove mehanizma emulzijske polimerizacije kvalitativno je postavio Harkins, a kvantitativni kinetički opis dali su Smith i Ewart. Kvalitativni je opis najbolje početi dobro znanom Harkinsonovom ilustracijom, slika 7.1.



Slika 7.1 Kvalitativni opis emulzijske polimerizacije prema Harkinsu.

Početna raspodjela komponenata u emulzijskoj polimerizaciji slijedi predloženu shemu.

Voda je kontinuirana faza u emulzijskoj polimerizaciji. Mala količina vode može biti otopljena u monomernim kapljicama, prema ravnotežnoj topljivosti.

Monomer čini oko jedne trećine ukupnoga volumena reakcijske smjese. Glavnina monomera nalazi se u obliku monomernih kapljica, sličnih kao kod suspenzijske polimerizacije. Tipičan promjer monomerne kapljice je 1–10 μm , a njihova brojčana koncentracija je oko 10^{13} L^{-1} . Nešto monomera nalazi se u vodenoj fazi, također prema ravnotežnoj topljivosti u vodi. Polarniji su monomeri u pravilu bolje topivi u vodi od nepolarnih.

Inicijator se nalazi otopljen u vodenoj fazi.

Površinski aktivna tvar ili surfaktant je ključna tvar u emulzijskoj polimerizaciji. Radi se o amfifilnim tvarima. Jedan dio molekule, polarnog ili čak ionskog karaktera je hidrofilan i preferira vodenu fazu, drugi, nepolaran, preferira organsku fazu. Najčešći su anionski surfaktanti poput natrijeva laurata, palmitata, stearata ili natrijeva dodecilsulfata. Stabilizacija emulzije tada je elektrostatskoga tipa i na nju utječe ionska jakost vodene otopine. Neionski surfaktanti mogu biti blok- ili cijepljeni kopolimeri vodotopljivog i hidrofobnog polimera; stabilizacija je tada steričkoga tipa. Polimerni elektroliti (polielektroliti) objedinjavaju steričku i elektrostatsku stabilizaciju.

Prije početka same reakcije, dio površinski aktivne tvari nalazi se na obodu monomernih kapljica i tako sprječava njihovo sljublivanje. Međutim, glavina surfaktanta nalazi se unutar vodene faze, u suvišku, gdje oblikuje tzv. micela, nakupine sferična oblika s hidrofobnom unutrašnjošću i hidrofilnom površinom. Veličina micela kreće se u području od 2–10 nm, s tipičnom vrijednošću od 5 nm, što je mnogo manje od monomernih kapljica. Tipična koncentracija micela je 10^{21} L^{-1} . Sukladno mnogo većoj aktivnoj površini malih čestica, upravo micela sadržavaju glavnu površinski aktivne tvari. Unutrašnjost dijela micela može biti nabubrena monomerom.

Inicijacija rasta polimernih lanaca i nukleacija polimernih čestica međusobno su povezani fenomeni. Slobodni radikali nastaju raspadom inicijatora u vodenoj fazi. Međutim, budući da je vodena faza siromašna monomerom, inicijacija ne počinje odmah nakon nastanka primarnog radikala. Do inicijacije dolazi susretom primarnoga radikala s monomernom molekulom.

Glavina monomera nalazi se u monomernim kapljicama, ali je vjerojatnost ulaska primarnog radikala u monomernu kapljicu mala iz dva razloga. Prvi je razlog relativno mala površina monomernih kapljica u odnosu ukupnu površinu micela. Drugi je razlog mala vjerojatnost prolaska negativno nabijenog radikalskog aniona (nastaje primjerice raspadom persulfatnog iona) kroz negativno nabijen sloj površinski aktivne tvari na obodu monomerne kapljice (ukoliko je surfaktant primjerice natrijev dodecilsulfat).

Drugo mjesto mogućega susreta primarnog radikala s monomernom molekulom je monomerom nabubrena unutrašnjost micela. Vjerojatnost susreta je velika, jer je površina micela razmjerno velika. Međutim, i ovdje je potrebno prijeći barijeru istoimenih naboja. Ukoliko je surfaktant neutralna tvar, difuzija radikala prema unutrašnjosti micela razmjerno je brz proces. Radi se o tzv. *micelnoj nukleaciji*, za koju se dugo vremena smatralo da je jedini mehanizam nukleacije.

Treće mjesto mogućega susreta je vodena faza. Iako je voda razmjerno siromašna monomerom, do susreta i inicijacije ipak dolazi; to je tzv. *homogena nukleacija*. Nastali oligomerni radikal s jednom ili dvije monomerne jedinice već je dovoljno hidrofoban da s lakoćom probije opnu micela te pokrene rast polimernog lanca unutar nje.

Bez obzira na pretežiti mehanizam nukleacije, tim procesom nastaje nukleus polimerne čestice.

U *intervalu I* emulzijske polimerizacije, budući da se reakcija unutar nukleusa polimerne čestice odvija razmjerno brzo, u skladu s kinetikom radikalskih polimerizacija, ubrzano se troši monomer. Potrošeni se monomer nadoknađuje difuzijom iz vodene faze, kako bi se zadovoljilo (termodinamički) ravnotežni stupanj bubrenja. Monomer koji nestaje iz vodene faze nadoknađuje se difuzijom (otapanjem) novih količina iz monomernih kapljica, također do odgovarajuće ravnotežne topljivosti. Na taj način, reakcijom monomera, nukleirane polimerne čestice rastu, pa se za njihovu stabilizaciju troši nova količina surfaktanta, iz vodene faze ili iz micela. Tijekom prvoga intervala, sve dok u sustavu postoji dovoljno površinski aktivne tvari da nastaju micela, istodobno s rastom polimernih čestica odvija se nukleacija novih. Trenutak kada se sva površinski aktivna tvar iz vodene faze ili micela utroši na stabilizaciju rastućih polimernih čestica označava kraj intervala I. U tome trenutku prestaje nukleacija, a u sustavu, uz vodenu fazu, postoje stabilizirane monomerne kapljice i stabilizirane polimerne čestice. Prvi interval završava obično kod konverzije monomera od maksimalno 15 %.

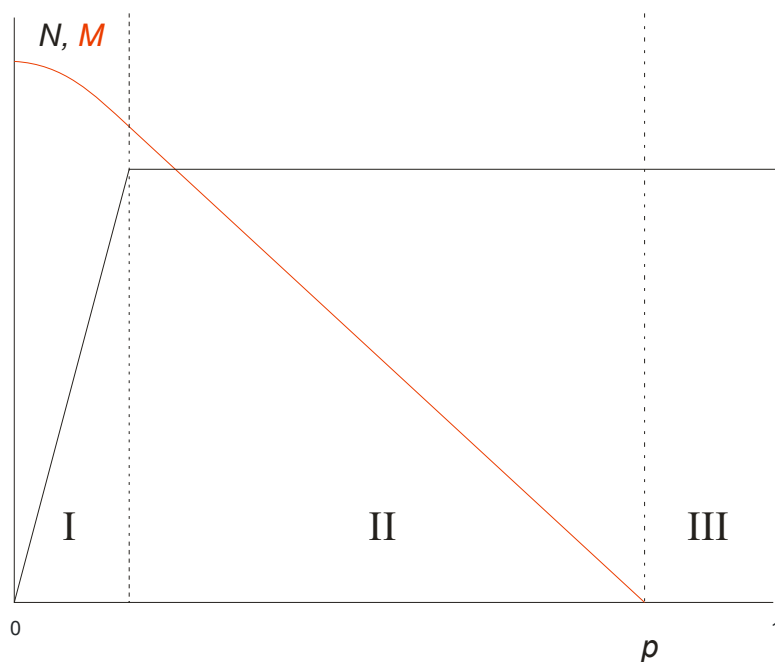
U *intervalu II* koncentracija polimernih čestica, N , stalna je i iznosi tipično oko 10^{17} L^{-1} . Nove čestice ne nastaju, a postojeće postupno rastu. Kontinuirano se odvija prijenos monomera iz vodene faze u rastuće polimerne čestice, odnosno iz monomernih kapljica u vodenu fazu. Volumni udio monomera u polimernim česticama, ϕ_M ostaje približno stalan, jednako kao i koncentracija monomera u vodenoj fazi. Stoga je i brzina polimerizacije u intervalu II stalna.

Smanjuje se raspoloživa količina monomera u kapljicama, odnosno veličina samih kapljica. Interval II završava u trenutku kada se potroši sav monomer iz kapljica. U sustavu preostaje vodena faza i stabilizirane polimerne čestice.

U *intervalu III* emulzijske polimerizacije koncentracija polimernih čestica ostaje jednaka kao u drugome. Monomer iz vodene faze postupno difundira u polimerne čestice da nadoknadi izreagirani. Međutim, budući da vodena faza više nije zasićena monomerom, koncentracija se monomera u vodenoj fazi postupno smanjuje, a posljedično, i odgovarajući volumni udio monomera u polimernim česticama. To znači da se u intervalu III postupno smanjuje brzina polimerizacije.

U ovoj raspravi nije toliko važno jesu li u svakome trenutku koncentracije monomera u trima prisutnim fazama u sustavu u termodinamičkoj ravnoteži. To će ovisiti o omjeru brzina međufazne difuzije i propagacijske reakcije. Ukoliko je propagacijska reakcija najsporiji stupanj, koncentracija monomera u svim trima fazama odgovarat će ravnotežnoj.

Na slici 7.2 shematski je prikazana promjena koncentracije polimernih čestica i količine monomera u monomernim kapljicama u trima intervalima šaržne emulzijske polimerizacije.



Slika 7.2 Ovisnost količine monomera u monomernim kapljicama, M , odnosno koncentracije polimernih čestica, N , o konverziji monomera, p , u trima intervalima emulzijske polimerizacije.

7.3.2. Kinetika u intervalu I

U slučaju micelne nukleacije razmatrat će se dva granična slučaja. Prvi granični slučaj daje brzinu nukleacije čestica razmjernu brzini nastajanja radikala:

$$\frac{dN}{dt} = \rho. \quad (7.1)$$

ρ je ovdje brzina nastajanja radikala koji iniciraju nastanak novih čestica, i različita je od ukupne brzine nastajanja radikala. Djelotvornost inicijatora obično je niska. Posebice, ukoliko mora doći do oligomerizacije radikala prije ulaska u micelu nabubrenu monomerom, znatan dio radikala terminirat će u vodenoj fazi. S obzirom da radikali u emulzijskoj polimerizaciji, u

vodenoj fazi imaju razmjerno velika vremena poluživota, može se smatrati da je ρ stalan, odnosno da broj polimernih čestica raste linearno s vremenom:

$$N(t) = \rho t. \quad (7.2)$$

Prekid rasta broja polimernih čestica očekuje se u trenutku kada polimerne čestice potroše sav raspoloživi surfaktant. Smatra se da je prirast volumena pojedine nukleirane čestice stalan, tj. da vrijedi:

$$v(t) = \mu(t - t'). \quad (7.3)$$

t' je vrijeme nukleacije. Ukoliko volumen raste linearno, zbog $v = (4/3)r^3 \pi$ radijus raste prema:

$$r(t) = \left[\frac{3}{4\pi} \mu(t - t') \right]^{1/3}, \quad (7.4)$$

a površina, zbog $a = 4r^2 \pi$, raste prema:

$$a(t) = (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} (t - t')^{2/3}. \quad (7.5)$$

Ukupna površina svih čestica mijenja se prema:

$$A(t) = \int_0^t \left(\frac{dN}{dt} \right) (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} (t - t')^{2/3} dt'. \quad (7.6)$$

Fizički smisao jednadžbi je sljedeći: broj čestica nastao u intervalu dt je dN/dt . Površina svake od tih čestica rasla je od svoga vremena nastanka t' do vremena t po funkciji $a(t)$. Integrirati treba po svim mogućim vremenima nastanka od nultog do konačnoga t . Rezultat je funkcija rasta površine:

$$A(t) = \rho \frac{3}{5} (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} t^{5/3}. \quad (7.7)$$

Površina čestica izjednačit će se s produktom specifične površine molekule površinske aktivne tvari, a_s , i koncentracije surfaktanta, S , i upravo taj trenutak označit će kraj intervala I emulzijske polimerizacije. Vrijeme kada će se to dogoditi može se izračunati prema:

$$t = \left[\frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right]^{3/5} \rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5} = 0,420 \rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5}, \quad (7.8)$$

a broj polimernih čestica u tom trenutku prema:

$$N = \left[\frac{5}{3(6\pi^{1/2})^{2/3}} \right]^{3/5} \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} = 0,53 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5}. \quad (7.9)$$

Prikazani model ne predviđa mogućnost da radikali uđu u već postojeće polimerne čestice, dakle ne daje stvaran već maksimalni mogući broj polimernih čestica.

Minimalni mogući broj čestica (drugi granični slučaj) postiže se kad je brzina nastanka novih čestica:

$$\frac{dN}{dt} = \rho \left(1 - \frac{A}{a_s S} \right). \quad (7.10)$$

U okviru ove jednadžbe, broj novih čestica umanjuje se za omjer ukupne površine čestica i raspoložive površine koju može prekriti površinski aktivna tvar. Kada je ukupna površina čestica A malena (u samome početku emulzijske polimerizacije), svaki radikal tvori novu česticu. S porastom površine A raste mogućnost apsorpcije novih radikala u postojeće čestice i smanjuje se vjerojatnost nukleacije nove čestice.

Integralna jednadžba:

$$A(t) = \int_0^t \left(\frac{dN}{dt} \right) (6\mu\pi^{1/2})^{2/3} (t-t')^{2/3} dt' . \quad (7.11)$$

sada daje:

$$t = 0,650\rho^{-3/5} \mu^{-2/5} (a_s S)^{3/5} , \quad (7.12)$$

i:

$$N = 0,37 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{2/5} (a_s S)^{3/5} . \quad (7.13)$$

Interval I se produljuje i u konačnici daje manji broj polimernih čestica.

Volumni prirast μ povezuje se s kinetičkom konstantom propagacijske reakcije. Brzina nestanka monomera je:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p MR . \quad (7.14)$$

Brzina pretvorbe monomera u čestici je:

$$\frac{dN_M}{dt} = -\nu \frac{dM}{dt} , \quad (7.15)$$

gdje je ν volumen čestice, N_M brojnost monomera [mol], a M koncentracija monomera u čestici [mol L⁻¹].

Nakon kombiniranja prethodnih izraza dobiva se:

$$\frac{dN_M}{dt} = \nu k_p MR . \quad (7.16)$$

Koncentracija radikala u čestici, R , zamijenit će se odgovarajućim brojem radikala u čestici, q :

$$q = N_A \nu R . \quad (7.17)$$

N_A je Avogadrov broj. Slijedi:

$$\frac{dN_M}{dt} = k_p M \frac{q}{N_A} . \quad (7.18)$$

Koncentracija monomera u čestici omjer je volumnoga udjela monomera i njegova molarnog volumena:

$$M = \frac{\phi_M}{\nu_M} . \quad (7.19)$$

Slijedi, nakon uvrštavanja u (7.18):

$$\frac{dN_M}{dt} = k_p \frac{\phi_M}{v_M} \frac{q}{N_A}. \quad (7.20)$$

Molarni volumen monomerne jedinice u polimeru, v_{-M-} , manji je od molarnog volumena monomera, jer pri polimerizaciji dolazi do rasta gustoće. Odgovarajući je izraz:

$$\frac{v_{-M-}}{v_M} = \frac{\rho_M}{\rho_P}, \quad (7.21)$$

jer su gustoće obrnuto razmjerne molarnim volumenima.

Volumen konvertiranog monomera u polimernoj čestici je

$$V_{-M-} = v_{-M-} N_M = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M, \quad (7.22)$$

Volumen konvertiranog monomera zapravo je volumen polimera, pa vrijedi:

$$V_P = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M. \quad (7.23)$$

U vezi s ukupnim volumenom čestice, v , dobiva se:

$$v(1 - \phi_M) = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} N_M. \quad (7.24)$$

Volumni prirast je:

$$\mu = \frac{dv}{dt}. \quad (7.25)$$

Slijedi:

$$\mu = v_M \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{1}{(1 - \phi_M)} \frac{dN_M}{dt}. \quad (7.26)$$

Nakon uvrštavanja izraza za brzinu promjene količine monomera u čestici (7.20) dobiva se:

$$\mu = \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{\phi_M}{(1 - \phi_M)} k_p \frac{q}{N_A}. \quad (7.27)$$

Čestica tijekom intervala I raste kada sadrži jedan radikal, $q = 1$; ulaskom drugoga radikala dolazi do trenutačne terminacije. K tome, ukoliko je propagacija najsporiji stupanj, prijenos monomera iz vodene faze drži volumni udio monomera u polimernoj čestici konstantnim, $\phi_M = \text{konst.}$ Slijedi, uz stalan volumni prirast:

$$\mu = \frac{\rho_M}{\rho_P} \frac{\phi_M}{(1 - \phi_M)} \frac{k_p}{N_A}. \quad (7.28)$$

7.3.3. Kinetika u intervalu II

U intervalu II, odnosno III odvija se glavina emulzijske polimerizacije. Broj, odnosno koncentracija polimernih čestica fiksirani su na kraju intervala I. Ukupna brzina polimerizacije zbroj je brzina u svim prisutnim česticama. Stoga je brzina razmjerna koncentraciji čestica,

koncentraciji monomera unutar čestica i prosječnoj brojnosti radikala unutar polimerne čestice, \bar{n} :

$$v_p = k_p M \bar{n} N. \quad (7.29)$$

Određivanje koncentracije monomera unutar čestica jedan je od ključnih problema pri kinetičkoj analizi emulzijske polimerizacije. U intervalu II, jednako kao i u intervalu I, smatra se da je volumni udio monomera u polimernoj čestici određen ravnotežnim stupnjem bubrenja, ϕ_M , ako je brzina difuzije monomera u česticu veća od brzine potrošnje monomera samom reakcijom, tj. ako je reakcija usko grlo slijednoga procesa). Budući da se bubrenjem polimerne čestice povećava i njezin volumen, u ravnotežnom stanju pri stalnom tlaku i temperaturi treba tražiti minimum ukupne Gibbsove energije sustava, koja se sastoji od entropije miješanja, entalpije miješanja i površinske energije polimerne čestice.

Diferenciranjem izraza za ukupnu Gibbsovu energiju po varijabli sastava i izjednačavanjem diferencijala s nulom za traženje ekstrema dobiva se izraz:

$$RT \left[(1 - \phi_M) + \ln \phi_M \right] + RT \chi (1 - \phi_M)^2 + \frac{2\bar{v}_M \gamma}{r} = 0. \quad (7.30)$$

Prvi član dolazi iz Flory-Hugginsove jednadžbe za kombinatornu entropiju miješanja molekula nejednake veličine, drugi član potječe od entalpije miješanja i sadrži Flory-Hugginsov interakcijski parametar, χ , a posljednji član je član površinske energije. U tom članu \bar{v}_M je parcijalni molarni volumen monomera, r je radijus polimerne čestice, a γ je površinska napetost. Za velike polumjere čestice te malu površinsku napetost treći se član zanemaruje. Izračunata vrijednost ravnotežnog molarnog udjela monomera za emulzijsku polimerizaciju stirena je, primjerice, 0,6, a metil-metakrilata 0,71. U intervalima I i II polimerizacije pretpostavlja se da je volumni udio monomera u polimernoj čestici stalan, što je očito u suprotnosti s prethodnom jednadžbom, jer r kontinuirano raste. Ipak, u intervalu II porast radijusa barem se djelomice kompenzira povećanjem površinske napetosti, jer se surfaktant, koji bi γ mogao držati stalnim, već potrošio u prvome intervalu. Kraj intervala II emulzijske polimerizacije događa se u trenutku nestanka monomernih kapljica, što znači da se u tome trenutku glavnina monomera nalazi baš unutar polimernih čestica, ukoliko je topljivost monomera u vodi neznatna. Polimerna čestica sastoji se tada od monomera s udjelom ϕ_M i polimera s konverzijom p , odnosno udjelom $1 - \phi_M$. Eksperimentalne vrijednosti konverzije na kraju drugog intervala uglavnom se dobro slažu s udjelima monomera u polimernim česticama izračunatim prema jednadžbi (7.30).

Drugi je problem određivanje prosječne brojnosti radikala po polimernoj čestici, \bar{n} . Prema Smithu i Ewartu, razmatra se određeni volumen (1 cm^3) vodenoga medija koji sadrži ukupno N polimernih čestica. Svaka od čestica izolirano je mjesto reakcije; volumen čestice je v , a površina je a . Slobodni radikali nastaju izvan čestica.

Prvi proces koji određuje brojnost radikala n u polimernoj čestici je ulazak radikala, definiran izrazom:

$$\frac{dn_{ads}}{dt} = \frac{\rho_{ads}}{N}. \quad (7.31)$$

Prema izrazu, ukupnu brzinu adsorpcije ρ_{ads} , [s^{-1}], treba podijeliti s ukupnim brojem čestica.

Sudbina radikala nakon ulaza je trojaka. Propagacija mijenja veličinu radikala, ali ne utječe na njegovu brojnost. Radikal se, međutim, može desorbirati:

$$\frac{dn_{des}}{dt} = -k_{des} a \frac{n}{v}. \quad (7.32)$$

Izraz kazuje da je brzina desorpcije razmjerna (konstanta k_{des} , [cm s⁻¹]) produktu površine čestice (površine izmjene) i pokretačke sile (u ovom slučaju koncentracije radikala u čestici: n/v).

Brojnost radikala u polimernoj čestici, međutim, smanjuje se i terminacijskim reakcijama, prema izrazu:

$$\frac{dn_t}{dt} = -2k_t \frac{n(n-1)}{v}. \quad (7.33)$$

k_t je terminacijska konstanta, [cm³ s⁻¹]; n je brojnost radikala u čestici koji terminira s bilo kojim od preostalih radikala u čestici, čija je ukupna koncentracija $(n-1)/v$. Faktor 2 dolazi stoga što svakim terminacijskim događajem istodobno nestaju dva radikala.

Čestica s n radikala nastaje na tri načina, adsorpcijom novog radikala u postojeću česticu koja sadrži $n-1$ radikala, desorpcijom radikala iz čestice koja sadrži $n+1$ radikala, te terminacijskim događajem u čestici koja sadrži $n+2$ radikala. Ukupna brzina nastajanja takvih čestica je:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_{n-1} \frac{\rho_{ads}}{N} + N_{n+1} k_{des} a \frac{n+1}{v} + N_{n+2} k_t \frac{(n+2)(n+1)}{v}. \quad (7.34)$$

Čestica s n radikala nestaje također na tri načina, adsorpcijom novog radikala u postojeću česticu koja sadrži n radikala, desorpcijom radikala iz čestice koja sadrži n radikala, te terminacijskim događajem u čestici koja sadrži n radikala. Ukupna brzina nestajanja je:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_n \frac{\rho_{ads}}{N} + N_n k_{des} a \frac{n}{v} + N_n k_t \frac{n(n-1)}{v}. \quad (7.35)$$

U stacionarnim uvjetima, kakvi vrijede u intervalu II emulzijske polimerizacije, izjednačavaju se brzine nastajanja i nestajanja, pa se dobiva:

$$N_{n-1} \frac{\rho_{ads}}{N} + \frac{k_{des} a}{v} (n+1) N_{n+1} + \frac{k_t}{v} (n+2)(n+1) N_{n+2} = N_n \frac{\rho_{ads}}{N} + N_n k_{des} a \frac{n}{v} + N_n k_t \frac{n(n-1)}{v}. \quad (7.36)$$

Premda se navedena bilančna jednadžba metodom diskretnih transformacija može riješiti i sasvim općenito, pri čemu se dobiva raspodjela broja čestica, uobičajeno se razmatraju samo tri granična slučaja.

U *prvome slučaju*, kada je brzina desorpcije radikala razmjerno velika, pa velik udio radikala napušta polimernu česticu prije nego li pokrene rast nove polimerne molekule ili pak terminira radikal koji se već nalazi u polimernoj čestici, dobiva se:

$$\bar{n} = \frac{\rho_{ads}}{k_{des} N}. \quad (7.37)$$

Prosječan broj radikala u polimernoj čestici razmjerno je malen. Izraz se prikazuje i kao:

$$\bar{n} = \frac{\alpha}{m}. \quad (7.38)$$

gdje je α značajka koja karakterizira relativne brzine adsorpcije i terminacije:

$$\alpha = \frac{\rho_{ads} v}{N k_t / 2}, \quad (7.39)$$

a m značajka koja opisuje omjer brzina desorpcije i terminacije:

$$m = \frac{k_{des}v}{k_t/2}. \quad (7.40)$$

k_t je terminacijska konstanta, a v srednji volumen polimerne čestice.

Drugi je slučaj najpoznatiji. Pretpostavlja se da je desorpcija zanemariva te da do terminacije dolazi trenutačno, tj. odmah nakon ulaska novoga radikala u česticu gdje jedan već postoji. Srednji broj radikala tada je:

$$\bar{n} = \frac{1}{2}. \quad (7.41)$$

To znači da polimerna čestica ili sadrži jedan radikal u obliku rastućega polimernog lanca, ili nijedan, jer se prethodno rastući polimerni lanac trenutačno terminira ulaskom novoga radikala iz vodene faze. Drugim riječima, u svakome trenutku polimerizacija se odvija točno u pola raspoloživih polimernih čestica.

Treći je slučaj karakterističan za terminaciju koja nije trenutačna. Pri kraju reakcije, prosječna polimerna čestica je veća pa može sadržavati više radikala istodobno. Također, pri kraju polimerizacije, uslijed iscrpljivanja monomera, raste udio polimera unutar čestica, odnosno viskoznost unutar čestice, a smanjuju se difuzijska pokretljivost radikala i brzina terminacije. U tom se slučaju srednji broj radikala izračunava prema:

$$\bar{n} = \sqrt{\frac{\alpha}{2}}. \quad (7.42)$$

Uvrštavanjem drugog razmatranog slučaja u izraz za brzinu polimerizacije dobiva se:

$$v_p = \frac{k_p MN}{2}. \quad (7.43)$$

Izraz pokazuje da brzina polimerizacije u intervalu II ne ovisi o trenutačnoj koncentraciji inicijatora u sustavu, što je bio slučaj kod polimerizacije u masi, suspenziji ili otopini, već jedino o broju čestica u sustavu. U intervalu II radikal veže nove monomernе molekule unutar polimerne čestice sve dok ga drugi svojim ulaskom ne terminira. S druge strane, upravo je koncentracija inicijatora, uz koncentraciju surfaktanata, tijekom intervala I odredila ukupni broj čestica. Treba dodati da opažena neovisnost brzine polimerizacije o koncentraciji inicijatora vrijedi samo za slučaj $\bar{n}=1/2$.

Prema drugome razmatranom slučaju, brzina polimerizacije (propagacije) razmjerna je produktu koncentracije monomera unutar polimernih čestica i polovici ukupne koncentracije monomernih čestica. U terminacijskom slijedu, adsorpcija novoga radikala znatno je sporija od same terminacije, pa je adsorpcija usko grlo procesa. K tome, terminaciju uzrokuje svaki parni adsorpcijski događaj (neparni uzrokuju pokretanje novoga lanca). Brojčani prosjek stupnjeva polimerizacije izračunava se kao omjer brzine događaja koji uzrokuje rast lanca i brzine događaja koji uzrokuje prekid rasta lanca. U izostanku reakcija prijenosa stoga se može pisati:

$$\bar{r}_n = \frac{k_p MN}{\rho_{ads}}. \quad (7.44)$$

Iz jednadžbe se mogu izvući dva zaključka. Prvo, brzina adsorpcije znatno ovisi o koncentraciji inicijatora, pa iako koncentracija inicijatora ne utječe na brzinu polimerizacije, ona utječe na molekulsku masu (povećanje koncentracije inicijatora smanjuje molekulsku masu polimera,

kao i kod polimerizacije u masi). Drugi se zaključak odnosi na istodobnu razmjernost brzine polimerizacije i brojčanog prosjeka broju (koncentraciji) polimernih čestica. To znači da se s povećanjem broja čestica istodobno povećava i molekulska masa i brzina polimerizacije, što nije bilo moguće kod dosad opisanih radikalnih polimerizacija.

Premda je modeliranje raspodjele molekulskih masa moguće, kod emulzijske polimerizacije razmjerno je složeno. Različiti tipovi raspodjela očekuju se za tri različita granična slučaja pri određivanju prosječnog broja radikala po polimernoj čestici. Vrlo često se dobivaju bimodalne raspodjele, posebice ako se znatan dio polimerizacije odvija u vodenoj fazi, odnosno kod monomera dobro topljivih u vodi.

7.3.4. Kinetika u intervalu III

Duljina intervala III, odnosno odgovarajuće konverzijsko područje razlikuje se od monomera do monomera. Za neke monomere koji jako dobro bubre svoj polimer, poput metil-metakrilata, glavina polimerizacije odvija se upravo u intervalu III. Unatoč tome, kinetika je razmjerno slabo istražena. Pri visokim se konverzijama u polimernim česticama mogu očekivati isti fizikalni efekti kao i kod polimerizacija u masi, dakle gel-efekt i efekt ostakljivanja. Primjerice, premda se tijekom intervala III koncentracija monomera u polimernim česticama kontinuirano smanjuje, pojava gel-efekta može efektivno ubrzati polimerizaciju, suprotno od očekivanja. Efekt kaveza koji se odnosi na smanjenje djelotvornosti inicijatora uslijed difuzijskih ograničenja ipak nije vjerojatno opaziti, jer se inicijacija ne odvija unutar polimernih čestica, već u vodenoj fazi, gdje takvih ograničenja nema.

7.4. Koordinacijska (Ziegler-Natta) polimerizacija

U praksi, često je važnije ostvariti dobru regulaciju mikrostrukture polimernog produkta, nego njegove molekulske mase. Uniformni polimer velike molekulske mase može biti, primjerice, teško preraditi zbog izostanka manjih molekula koji služe kao plastifikatori. Izostanak osobito velikih molekula može uzrokovati dilatantno vladanje polimerne taljevine pri preradi i sl. Stoga je u većini slučajeva poželjnije ostvariti kontroliranu raspodjelu molekulskih masa polimera negoli njenu uniformnost. S druge strane, neuniformnost mikrostrukture (grananje, taktnost, strukturna izomerija) izravno slabi mehanička svojstva polimera jer ograničava djelomičnu kristalizaciju polimernog produkta nakon oblikovanja gotova proizvoda. Polistiren priređen radikalnom suspenzijskom polimerizacijom tipični je primjer amorfne polimera, jer se uslijed izostanka taktnosti, polimerni lanci ne mogu pravilno slagati u kristalnu rešetku. Stoga polistiren kao materijal gubi strukturni integritet pri razmjerno niskim temperaturama (oko 100 °C) uslijed prelaska iz staklastoga (amorfne) stanja u gumasto. Klasični polietilen niske gustoće, dobiven radikalnom polimerizacijom pri visokim tlakovima i temperaturama uz kisik kao inicijator u cijevnim reaktorima ima određen, ali razmjerno malen stupanj kristaliničnosti, koji mu daje bolja mehanička svojstva od očekivanih za potpuno amorfni materijal (staklište polietilena je ispod 250 K). Prisutnost kristalita uzrok je i mutnoći polietilenskog filma; film je zapravo dvofazan, sastoji se od kristalne i amorfne faze.

Razlog niskome stupnju kristaliničnosti i posljedično niskoj gustoći polietilena je nepravilno grananje, uz istodobnu prisutnost i dugačkih i kratkih bočnih lanaca. Veća pravilnost strukture rezultirala bi višim stupnjem kristaliničnosti, većom gustoćom i boljim mehaničkim svojstvima. Zahvaljujući Zieglerovim i Nattinim (nobelovci iz 1963.) katalizatorima, takvi su materijali dostupni negdje od 50-ih godina prošlog stoljeća. Katalizatori su uglavnom smjese trialkil-aluminija i reduciranih klorida prijelaznih metala, poput titana ili vanadija. Produkti su linearni

polietilen (bez ikakva grananja), izotaktni i sindiotaktni polipropilen, izotaktni polistiren, sintetski 1,4-cis poliizopren i drugi. Treba spomenuti da propilen inače ne polimerizira ni radikalskim, ni anionskim, niti kationskim mehanizmom i koordinacijska je polimerizacija jedini način njegove pripreme. Polimerizacija se odvija pri sobnoj temperaturi i tlakovima tek nešto višim od atmosferskog, što omogućuje znatno lakšu kontrolu reakcijskih uvjeta i manje troškove.

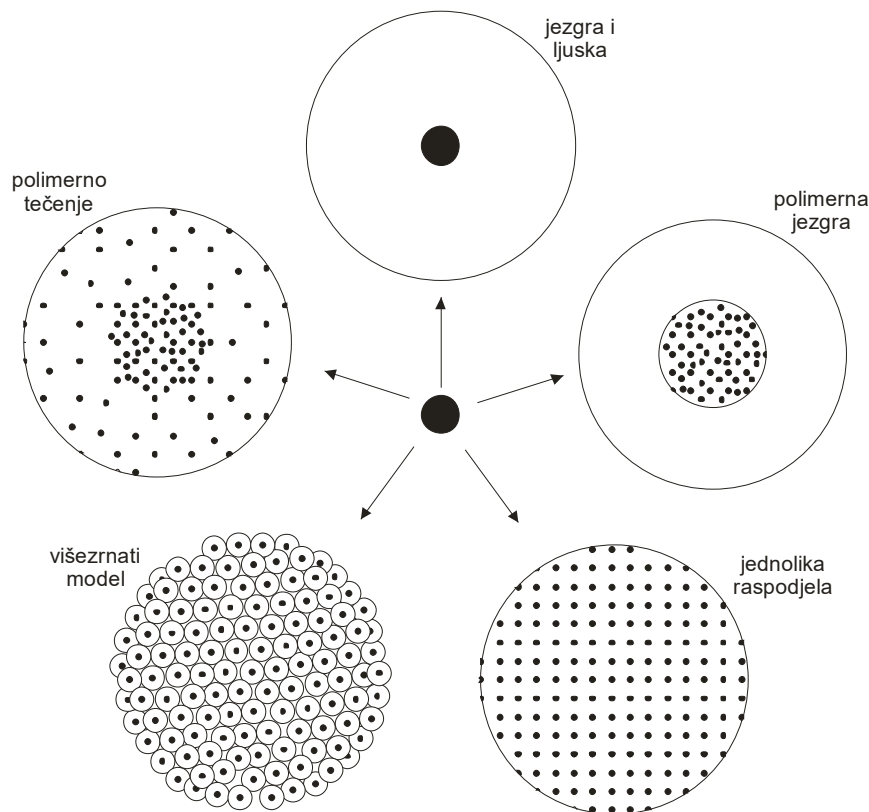
Većina polimerizacija koje pripadaju u ovu skupinu su heterogene, upravo zbog prirode katalizatora, koji je krutina, ponekad imobilizirana na prikladnom nosaču. Monomeri etilen i propilen su, primjerice, pri uobičajenim reakcijskim uvjetima plinovi, a stiren je kapljevina. Djelovanje katalizatora očituje se u koordinaciji monomera prije ugradnje u rastući polimerni lanac; koordinacija orijentira monomer uvijek na jednaki način u odnosu na rastući lanac.

Osim katalizatora Ziegler-Natta, poznati su i Phillipsovi katalizatori, razvijani od 1951. Prvi takav katalizator zasnivao se na kromovom trioksidu na prikladnom nosaču. Polimerizacijski uvjeti blaži su od konvencionalnog radikalskog postupka, ali nešto agresivniji nego kod postupka s katalizatorima Ziegler-Natta; dobiva se polietilen visokoga stupnja stereospecifičnosti. Vrhunsku stereospecifičnost pokazuje i klasa tzv. metalocenskih katalizatora; koordinacijske polimerizacije putem metalocena mogu se provoditi u homogenim uvjetima, ili se metalocenski katalizatori nanose na porozne nosače. Kokatalizator kod metalocenskih katalizatora je metil-alumoksan.

7.4.1. Kinetika heterogenih polimerizacija – dvofazni sustavi

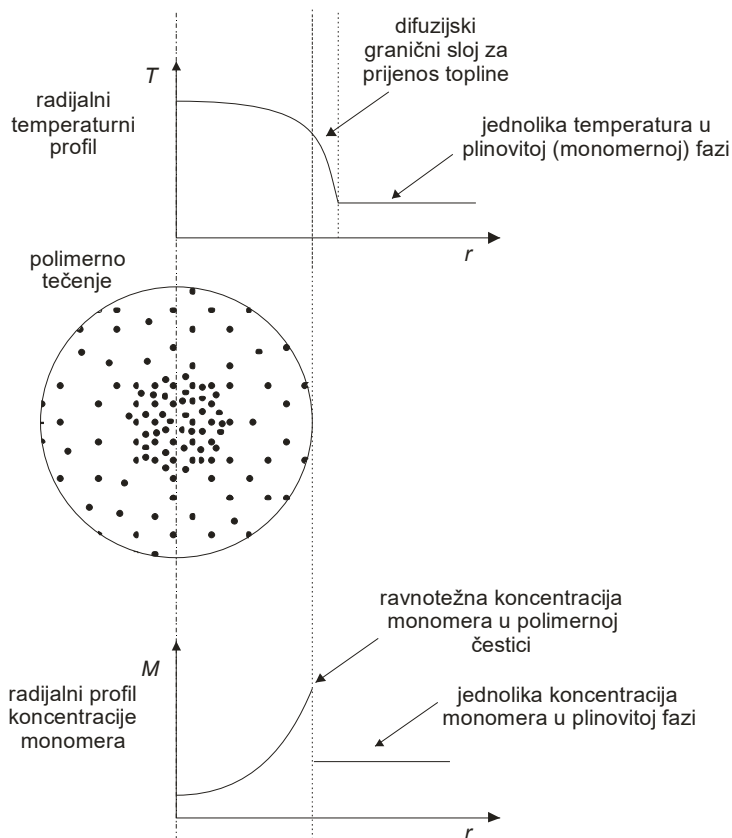
Kinetički opis heterogenih polimerizacija tipa Ziegler-Natta razmjerno je težak; neki se efekti, poput difuzije i same kemijske reakcije mogu modelirati, dok se drugi, poput detalja pripreme katalizatora (mljevenje, mrvljenje), teško kvantificiraju.

Kada se radi o heterogenoj polimerizaciji u sustavu plinoviti monomer – kruti katalizator, produkt se dobiva u obliku polukristaličnog praha. Rast čestice polimernog praha na zrnu katalizatora opisuju se različitim modelima, shematski prikazanim na slici 7.3.



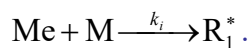
Slika 7.3 Prema modelu jezgre i ljuske, zrno katalizatora prekriva se nastalim polimerom, a polimerizacija se odvija samo na vanjskoj plohi jezgre; monomeri difundiraju kroz sloj prethodno nastalog polimera prema katalitički aktivnim centrima. Prema modelu jednolike raspodjele katalitičkih centara, zrno katalizatora raspada se pod utjecajem mehaničkih naprezanja uslijed rasta čestice; opaža se jednolika raspodjela fragmenata katalizatora u polimernoj čestici. Prema modelu polimernog tečenja, raspodjela fragmenata katalizatora nije jednolika; gustoća fragmenata smanjuje se s povećanjem udaljenosti od središta čestice. Model polimerne jezgre pretpostavlja da se fragmentirano zrno katalizatora zadržava u središtu polimerne čestice. Prema višezrnatom modelu, porozno zrno katalizatora raspada se na niz međusobno povezanih sitnih zrnaca obavijenih rastućim polimernim lancima; razlikuje se makrodifuzija monomera između zrnaca i mikrodifuzija unutar svakog polimernog zrnca prema katalitički aktivnom centru.

Efekti koji utječu na kinetiku heterogene polimerizacije vinilnih monomera razmotrit će se na primjeru modela „polimernog tečenja“. Unutar polimerne čestice, pored gradijenta koncentracije fragmenata katalitičkog zrna, odnosno aktivnih centara, opažaju se polimerizacijom uvjetovani gradijenti koncentracije monomera, odnosno temperature, slika 7.4.

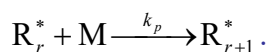


Slika 7.4 Shematski prikaz radijalnih profila koncentracije monomera, odnosno temperature pri heterogenoj polimerizaciji plinovitih monomera.

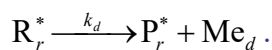
Pri kinetičkom opisu heterogene polimerizacije plinovitih monomera treba razmatrati nekoliko osnovnih „kemijskih“ reakcija. Susretom metalnog kompleksa (Me) s monomernom molekulom (M) nastaje aktivni centar polimerizacije, odnosno rastući polimerni lanac (R_1^*):



Nailaskom nove monomerne molekule na aktivni centar polimerizacije dolazi do rasta lanca:



Deaktivacijom aktivnoga centra uzrokovanom samom reakcijom ili nečistoćama nastaje „mrtvi“ polimerni lanac (P_r) i „mrtvi“, nereaktivni metalni kompleks (Me_d):



Proces koji dodatno može otežati kinetički opis je pretvorba u drugovrsne aktivne centre uslijed različitih reakcija prijenosa rasta lanca. Rast lanca može se prenijeti na sam rastući polimer, na monomer ili na dodano sredstvo za prijenos rasta lanca. Kao prijenosnik rasta lanca osobito je djelotvoran vodik, pa se često dodaje za regulaciju molekulske mase.

Bilanca tvari za monomer glasi:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 M}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial M}{\partial r} \right) - k_p M R^* \quad (7.45)$$

Radi se o parcijalnoj diferencijalnoj jednađbi. Koncentracija monomera ovisi i o vremenu i o položaju (radijalnoj udaljenosti r od središta polimerne čestice. Na koncentraciju utječe radijalna difuzija (difuzijski koeficijent D) i kemijska reakcija.

Bilanca tvari za polimer iskazuje se volumnim polimernim fluksom, V_p :

$$\frac{\partial \dot{V}_p}{\partial r} = -4r^2 \pi \frac{M_0}{\rho_p} k_p MR^* . \quad (7.46)$$

nastali polimer prividno „teče“ od centra prema periferiji polimerne čestice pri čemu čestica postupno raste – odatle i naziv modela polimernog tečenja. M_0 je molarna masa monomera, a ρ_p gustoća polimera. Bilanca tvari za katalizator glasi:

$$\frac{\partial Me}{\partial t} = -\frac{1}{4r^2 \pi} \frac{\partial (Me \dot{V}_p)}{\partial r} - k_i MeM . \quad (7.47)$$

Koncentracija katalizatora smanjuje se uslijed polimernog tečenja, koje odnosi katalizator prema periferiji čestice, te uslijed aktivacije polimerizacijskih centara. Bilanca tvari za aktivne centre je:

$$\frac{\partial R^*}{\partial t} = -\frac{1}{4r^2 \pi} \frac{\partial (R^* \dot{V}_p)}{\partial r} + k_i MeM - k_d R^* . \quad (7.48)$$

Prvi član na desnoj strani potječe od polimernog tečenja, drugi od nastajanja, a treći od nestajanja (deaktivacije) aktivnih centara.

Toplinska bilanca je:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{k_p MR^* \Delta h_r}{\rho c_p} . \quad (7.49)$$

T je temperatura, ρ je gustoća, a c_p specifični toplinski kapacitet promatranog djelića; Δh_r je polimerizacijska (propagacijska) entalpija.

Prikazani se sustav parcijalnih diferencijalnih jednađbi rješava uz odgovarajuće početne i rubne uvjete. Potrebno je poznavati reakcijske parametre, poput difuzijskog koeficijenta, toplinske vodljivosti, specifičnog toplinskog kapaciteta i sl., te ravnotežnu koncentraciju monomera u polimernoj čestici (rubni uvjet na plaštu polimerne čestice), koja se može procijeniti na osnovi Flory-Hugginsova parametra međudjelovanja χ . Kinetičke se konstante često tretiraju kao ugodivi parametri.

Čimbenici koji utječu na polimerizacijsku kinetiku često se grupiraju u prikladne značajke, npr. karakteristična vremena. Karakteristično vrijeme za difuziju monomera unutar čestice je:

$$\tau_D = \frac{r}{D} , \quad (7.50)$$

gdje je r polumjer čestice. Karakteristično vrijeme za reakciju (rast lanca) je:

$$\tau_p = \frac{1}{k_p R^*} , \quad (7.51)$$

Karakteristično vrijeme za deaktivaciju katalizatora je:

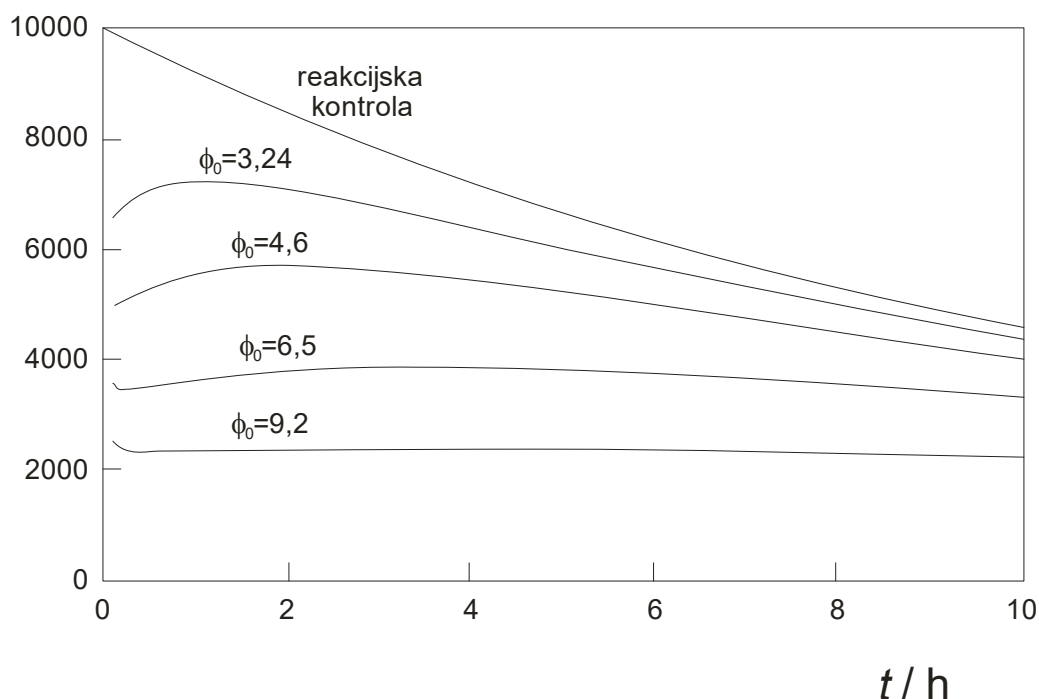
$$\tau_d = \frac{1}{k_d} , \quad (7.52)$$

Kvadratni korijen omjera karakterističnih vremena difuzije i propagacije je tzv. Thieleov modul:

$$\phi = \sqrt{\tau_D / \tau_p} = r \sqrt{\frac{k_p R^*}{D}}, \quad (7.53)$$

Formalnim razmatranjem prethodnog izraza, pokazuje se da radijus čestice, r , s vremenom raste, dok se efektivna koncentracija aktivnih centara, R^* , smanjuje uslijed razrjeđenja povezanog s rastom polimernih čestica, ali i uslijed deaktivacije. Dakle, ukupan je efekt superpozicija dvaju suprotnih trendova. Bez detaljnije analize, općenito se opaža smanjenje Thieleovog modula s vremenom, što znači da se utjecaj difuzije postupno smanjuje i da polimerizacija prelazi od difuzijski kontroliranog u reakcijski kontrolirani proces.

Aktivnost katalizatora obično iskazuje maksimum u kratkom vremenu od početka reakcije, zatim konstantnu vrijednost i kasnije polagani pad uslijed deaktivacije. Sam rast polimernih čestica na zrnu katalizatora mehanički drobi zrno, što može otvarati nova aktivna katalitička mjesta. Zanemarujući ovaj posljednji efekt, proračuni dobiveni modelom polimernog tečenja u mogućnosti su opisati eksperimentom opaženu promjenu efektivne aktivnosti katalizatora s vremenom, slika 7.5.



Slika 7.5 Vremenska promjena aktivnosti katalizatora, iskazana u mol(M) / [mol(Me) h bar], za različite naznačene početne vrijednosti Thieleova modula ϕ_0 , uz deaktivaciju katalizatora od 7,7 % po satu. Pri snažnoj difuzijskoj kontroli opaža se stalna aktivnost katalizatora; slabljenjem difuzijske kontrole dobivaju se karakteristične krivulje s maksimumom aktivnosti, koje se oblikom približavaju karakterističnoj krivulji za aktivnost katalizatora u uvjetima potpune difuzijske kontrole.

Pri bržoj deaktivaciji katalizatora (većim konstantama, kraćim karakterističnim vremenima), prijelaz od difuzijski kontrolirane na reakcijski kontroliranu polimerizaciju pomiče se prema manjim reakcijskim vremenima.

Obično se opažaju široke raspodjele molekulskih masa, s disperznošću od 4 do 30, što se pripisuje postojanju kinetički različitih aktivnih mjesta na katalizatoru ili pak difuzijskim

ograničenjima. Osobit je problem i prijenos topline, razmjerno slabo djelotvoran u sustavima s plinovitim reaktantom. Rješenje se nudi cirkulacijom reakcijske smjese kroz izmjenjivače topline.

8. Polimerizacijska termodinamika

Zašto uopće dolazi do polimerizacije? Potpun odgovor na to pitanje zahtijeva razmatranja o funkcionalnosti monomera, polimerizacijskoj kinetici i polimerizacijskoj termodinamici. U ovom će se poglavlju sasvim kratko donijeti osnovni pojmovi o termodinamici polimerizacijskih reakcija.

8.1. Opća razmatranja

Poznato je da je u zatvorenim sustavima pri stalnome tlaku i temperaturi uvjet termodinamičke ravnoteže minimum Gibbsove energije sustava, što se iskazuje preko njene prve, odnosno druge derivacije:

$$dG = 0, \quad (8.1)$$

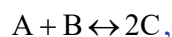
$$\left(d^2G\right)_{p,T} > 0. \quad (8.2)$$

Spontani procesi u sustavu, pa tako i spontana reakcija polimerizacije odvijaju se u smjeru smanjivanja Gibbsove energije sustava:

$$dG \leq 0. \quad (8.3)$$

sve do postizanja ravnotežnog dosega polimerizacijske reakcije.

Kod kemijske reakcije, uobičajena termodinamička veličina kojom se analizira smjer kemijske reakcije je afinitet za kemijsku reakciju definiran kao stehiometrijska razlika kemijskih potencijala, μ , reaktanata i produkata; za reakciju:



afinitet je:

$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C. \quad (8.4)$$

U sasvim općem slučaju vrijedi:

$$A = -\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (8.5)$$

Pozitivan afinitet znači kemijsku reakciju udesno, a negativan ulijevo, s obzirom na definiranu stehiometrijsku jednadžbu. U stanju ravnoteže, afinitet je jednak nuli, što znači da vrijedi uvjet ravnoteže:

$$A = -\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (8.6)$$

U stanju kemijske ravnoteže stehiometrijska suma kemijskih potencijala jednaka je nuli. Nakon uvođenja poznate reakcije:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (8.7)$$

koji daje vezu između standardnog kemijskog potencijala, μ_i° , i aktivnosti komponente a_i , te uvođenjem stanja čiste tvari pri temperaturi sustava i standardnom tlaku od 1 bar, Gibbsove energije g° kao standardnog stanja, dobiva se;

$$\mu_i = g_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (8.8)$$

Nakon uvrštavanja u uvjet kemijske ravnoteže dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \ln a_i = 0, \quad (8.9)$$

i dalje:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}, \quad (8.10)$$

Prikladna mjera Gibbsove energije čiste komponente u standardnom stanju je Gibbsova energija nastajanja, Δg_f° . Slijedi:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_f^\circ) = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (8.11)$$

Izraz na lijevoj strani je negativna vrijednost standardne Gibbsove reakcijske energije pri temperaturi sustava i standardnom tlaku od 1 bar:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_f^\circ) = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (8.12)$$

Izraz na desnoj strani sadrži stehiometrijski produkt aktivnosti – to je zapravo konstanta kemijske ravnoteže:

$$\prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i} = K_r. \quad (8.13)$$

Slijedi opće poznati izraz iz kemijske termodinamike:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln K_r. \quad (8.14)$$

Spontanost polimerizacijske reakcije može se analizirati raščlanjujući promjenu Gibbsove energije na entalpijske i entropijske efekte:

$$G = H - TS. \quad (8.15)$$

Za standardnu Gibbsovu reakcijsku energiju vrijedi:

$$\Delta g_r^\circ = \Delta h_r^\circ - T \Delta s_r^\circ. \quad (8.16)$$

Nakon uvođenja Gibbsovih energija nastajanja dobiva se:

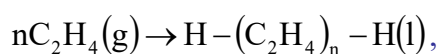
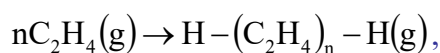
$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_f^\circ) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta h_f^\circ) - T \left[\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta s_f^\circ) \right]. \quad (8.17)$$

Standardne Gibbsove energije, odnosno entalpije nastajanja tabelirane su za veliki broj spojeva pri različitim temperaturama. Najčešći su podaci pri 25 °C.

8.2. Lančane polimerizacije

Entalpijski i entropijski efekt stupnjevitih polimerizacija moguće je procijeniti na različite načine i, naravno, odrediti eksperimentom. Kao ogledni primjer, na osnovi tabeliranih Gibbsovih energija, odnosno entalpija nastajanja razmotrit će se niz hipotetskih reakcija

plinovitog etilena pri kojem nastaju njegovi homolozi, redom: *n*-heksan, *n*-oktan... Jednadžba hipotetske reakcije:



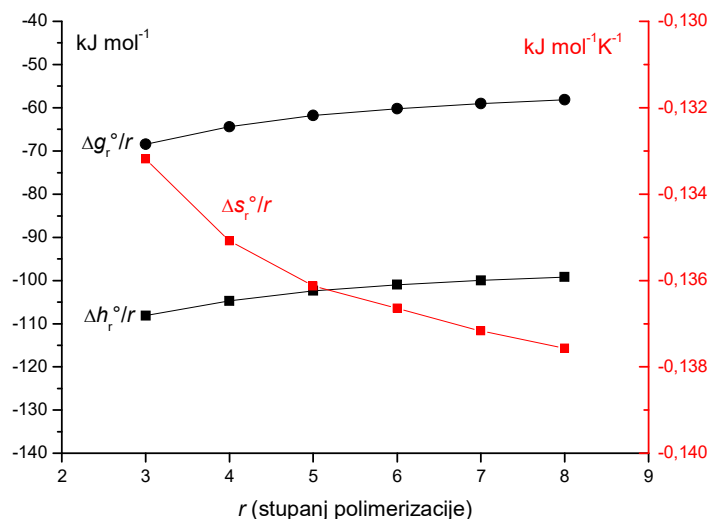
približno odgovara polimerizaciji etilena, uz zanemarivanje terminalnih supstituenata. Temperatura i tlak hipotetske reakcije su 298,15 K, odnosno 1 bar. Termodinamički podaci prikazani su u tablici 8.1:

Tablica 8.1 Termodinamički podaci, molarna entalpija nastajanja, Δh_f , odnosno molarna Gibbsova energija nastajanja, Δg_f , pri standardnim uvjetima od 298,15 K i 1 bar, molarna entalpija isparavanja pri atmosferskom tlaku, Δh_i^{nv} , temperatura vrelišta pri atmosferskom tlaku, T^{nv} , molarni toplinski kapaciteti idealnog plina, c_p^{id} , odnosno kapljevine, c_p^{L} , pri stalnom tlaku od 1 bar. Etilen je pri standardnim uvjetima plin, ostali ugljikovodici su kapljevine.

	$\Delta h_f^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta g_f^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta h_i^{nv} /$ kJ mol ⁻¹	$T^{nv} /$ K	$c_p^{\text{id}} /$ J mol ⁻¹	$c_p^{\text{L}} /$ J mol ⁻¹
etilen	52,50	68,48				
<i>n</i> -heksan	166,92	0,15	28,85	341,88	142,59	195,43
<i>n</i> -oktan	208,75	16,27	34,41	398,82	187,78	254,15
<i>n</i> -dekan	249,53	33,30	38,75	447,30	233,05	314,54
<i>n</i> -dodekan	290,79	49,53	43,40	489,48	278,33	375,47
<i>n</i> -tetradekan	332,05	66,09	47,61	526,76	323,61	438,48
<i>n</i> -heksadekan	373,31	82,65	51,21	559,98	368,89	501,45

Rezultati proračuna standardne reakcijske entalpije, Gibbsove energije, odnosno entropije prikazani su na slici 8.1. Rezultati pokazuju da je entalpija oligomerizacije negativna i iznosi oko -110 kJ mol^{-1} monomera, dakle radi se o jako egzotermnoj reakciji. Entropijska promjena je također negativna, što ukazuje na to da se polimerizacijom snižava stupanj nereda u sustavu, manjim dijelom uslijed promjene agregatnog stanja ($-0,03$ do $-0,02 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), a većim dijelom uslijed ulančavanja, odnosno gubitka translacijskih stupnjeva slobode gibanja. Razlika između susjednih homologa smanjuje se s povećanjem stupnja polimerizacije, uslijed smanjenja utjecaja krajeva lanca.

Prikazane hipotetske oligomerizacije spontane su reakcije jer negativna entalpija (koja pridonosi spontanosti) znatno preteže nad negativnom entropijom (koja odmaže spontanosti), što rezultira ukupno jako negativnim vrijednostima Gibbsove energije. Ravnoteža prikazanih reakcija znatno je pomaknuta udesno, prema nastajanju oligomera.



Slika 8.1 Standardna reakcijska molarna entalpija, Δh_r^0 , Gibbsova energija, Δg_r^0 , odnosno entropija, Δs_r^0 , za reakcije trimerizacije, tetramerizacije, itd., plinovitog etilena u heksan, oktan..., izražena po molu nestalog etilena, odnosno po molu raskinutih dvostrukih veza.

Alternativa prethodnome proračunu je proračun energije kidanja π -veze karakteristične za alkene, odnosno njene pretvorbe u σ -vezu alkana. Dobiveni računski iznos energije je od 82–90 kJ mol⁻¹ i znatno se bolje slaže s eksperimentalnim vrijednostima. Eksperimentalno određene entalpije i entropije radikalske lančane polimerizacije za niz monomera prikazane su u tablici 8.2. Razlike između pojedinačnih polimerizacijskih entalpija su znatne, a potječu od:

- mogućnosti rezonantne stabilizacije monomera, polimera, ili obiju tvari,
- steričkih naprežanja monomera, odnosno polimera,
- vodikovih veza ili dipolnih interakcija monomera, odnosno polimera.

Raspon pojedinačnih polimerizacijskih entropija znatno je manji; translacijska entropija različitih monomera ima približno jednake iznose.

Tablica 8.2 Pregled eksperimentalno određenih entalpija, odnosno entropija polimerizacije pri 25 °C i 101325 Pa.

	$\Delta h_r^0 /$ (kJ mol ⁻¹) 1)	$\Delta s_r^0 /$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) 1)		$\Delta h_r^0 /$ (kJ mol ⁻¹) 1)	$\Delta s_r^0 /$ (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) 1)
etilen	93	0,155	viniliden klorid	73	0,089
propilen	84	0,116	tetrafluoroetilen	163	0,112
<i>n</i> -butilen	83,5	0,113	akrilna kiselina	67	-
izobutilen	48	0,121	akrilonitril	76,5	0,109
1,3-butadien	73	0,089	maleinski anhidrid	59	-
izopren	75	0,101	vinil-acetar	88	0,110
stiren	73	0,104	metil-akrilat	78	-

α -metilstiren	35	0,110	metil-metakrilat	56	0,117
vinil klorid	72	-			

S obzirom na sve navedeno, može se zaključiti da je pretvorba dvostruke veze u jednostruku pri lančanoj polimerizaciji vinilnih ili dienskih monomera egzotermna i spontana, neovisno o mehanizmu polimerizacije (radikalni, anionski, kationski, koordinacijski). Entalpija (toplina) polimerizacije pritom je reda veličine 40–90 kJ mol⁻¹. Za monomer molekulske mase od oko 100 g mol⁻¹ i specifičnog toplinskog kapaciteta od oko 2 J K⁻¹g⁻¹ to znači adijabatski porast temperature od 200–400 °C. Odvođenje tako velike količine topline često ograničava brzinu kojom bi se reakcija mogla provoditi, osobito stoga što su većina monomera i polimera slabi toplinski vodiči.

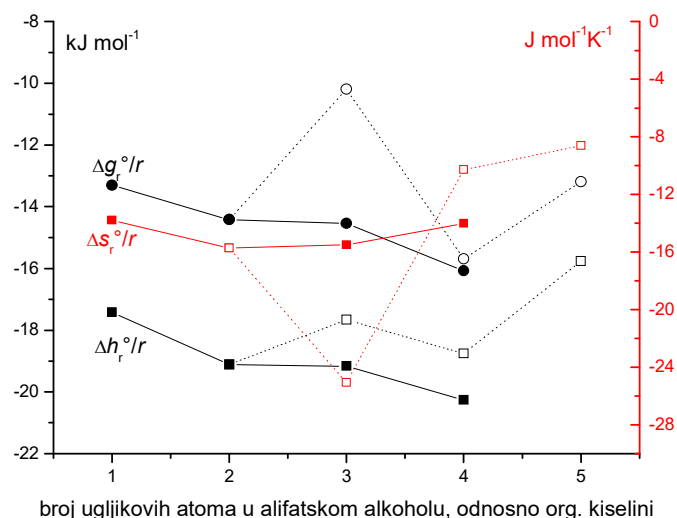
8.3. Stupnjevite polimerizacije

I stupnjevite se polimerizacije mogu opisati modelnim kemijskim reakcijama niskomolekulskih spojeva. Termodinamički podaci za procjenu entalpije i entropije esterifikacijskih reakcija prikazani su u tablici 8.3:

Tablica 8.3 Termodinamički podaci, molarna entalpija nastajanja, Δh_f , odnosno molarna Gibbsova energija nastajanja, Δg_f , pri standardnim uvjetima od 298,15 K i 1 bar. Sve prikazane komponente su kapljevine.

	$\Delta h_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta g_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta h_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta g_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
voda	-241,81	-228,42	pentanska kiselina	-497,00	-351,00
metanol	-200,94	-162,24	metil acetat	-408,8	-321,4
etanol	-234,95	-167,73	etil acetat	-444,5	-328,0
<i>n</i> -propanol	-255,20	-159,81	<i>n</i> -propil acetat	-464,8	-320,2
<i>n</i> -butanol	-274,60	-150,17	<i>n</i> -butil acetat	-485,3	-312,1
octena kiselina	-432,25	-374,27	etil propanoat	-463,6	-319,1
propionska kiselina	-452,80	-369,60	etil butanoat	-485,5	-312,0
butanska kiselina	-473,60	-357,00	etil pentanoat	-505,9	-303,5

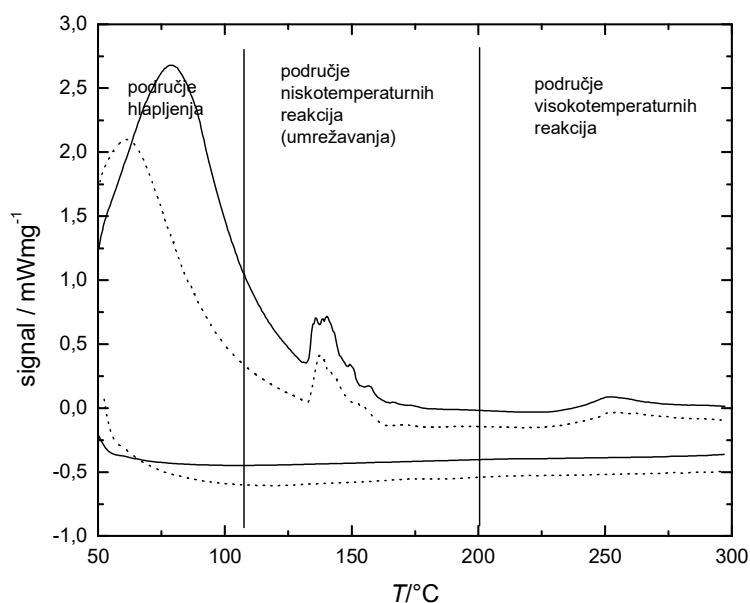
Rezultati proračuna prikazani su na slici 8.2, i pokazuju da su esterifikacije u pravilu egzotermne, ali je entalpijski efekt esterifikacije znatno (5–10) puta manji nego efekt kidanja dvostruke veze. Entropijski efekt esterifikacije također je negativan, ali po iznosu znatno manji nego pri lančanoj polimerizaciji. Naime, pri poliesterifikaciji iz dvije kinetičke čestice uvijek nastaju druge dvije, pa izostaje gubitak translacijske entropije. Zbrajanjem entalpijskog i entropijskog doprinosa dobivaju se u ovdje prikazanoj aproksimaciji iznosi standardnih reakcijskih Gibbsovih energija u području od –10 do –16 kJ mol⁻¹ što odgovara ravnotežnim konstantama od oko 55 do 650. Dakle, reakcija se odvija udesno, ali će maksimalna konverzija esterifikacije biti ograničena kemijskom ravnotežom. Poglavitito to vrijedi za reakcije transesterifikacije. Primjerice, za reakciju metil-acetata i etanola, kojom nastaje etil-acetat i metanol, entalpijski efekt je neznatan (–1,69 kJ mol⁻¹), entropijski također (–1,11 J mol⁻¹K⁻¹), što daje standardnu reakcijsku Gibbsovu energiju od –1,94 kJ mol⁻¹, odnosno konstantu ravnoteže od svega 2,19. Dakle, za postizanje visokoga stupnja polimerizacije potrebno je permanentno uklanjati sporedne produkte.



Slika 8.2 Standardna reakcijska molarna entalpija, Δh_r° , Gibbsova energija, Δg_r° , odnosno entropija, Δs_r° , za reakcije esterifikacije octene kiseline s ravnolančanim alifatskim alkoholom (puni simboli i linije), odnosno etanola s ravnolančanim alifatskim organskim kiselinama (šuplji simboli i isprekidane linije).

Primjeri eksperimentom određenih reakcijskih entalpija nekih stupnjevitih polimerizacija su $-10,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ za polimerizaciju etilen-glikola i tereftalne kiseline, odnosno -24 kJ mol^{-1} za homopolimerizaciju 6-aminoheksanske kiseline pri čemu nastaje Nylon 6. U načelu, budući da pri polikondenzaciji dvije molekule reaktanata daju dvije molekule produkta, entropijski efekti razmjerno su mali, pa Gibbsovu energiju reakcije određuje predznak reakcijske entalpije, koji je uglavnom negativan.

Ovdje će se spomenuti još i dvije vrste iznimaka. Stupnjevite polimerizacije s epoksidima, odnosno izocijanatima nisu polikondenzacije, jer nema izdvajanja sporednih produkata. Stoga je i entropijski efekt znatan, jer se gubi translacijska entropija čestica. Druga vrsta iznimaka su endotermne polimerizacije. Primjer takve polimerizacije je umrežavanje nekih (rezolnih) fenol-formaldehidnih smola, slika 8.3.



Slika 8.3 DSC termogram kao primjer endotermnog očvršćivanja rezolne smole kod temperatura od oko 150 °C.

8.4. Utjecaj temperature

Uvjet termodinamičke ravnoteže zatvorenog sustava pri stalnom tlaku i temperaturi minimum je Gibbsove energije. Raspisat će se totalni diferencijal Gibbsove energije kao funkcije tlaka, temperature i promjenjivih količina svih tvari koje sudjeluju u kemijskoj reakciji:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i. \quad (8.18)$$

U diferencijalnim kvocijentima na desnoj strani jednadžbe prepoznaju se neke relacije iz opće termodinamike:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V, \quad (8.19)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S, \quad (8.20)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i. \quad (8.21)$$

Vrijedi stoga:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i. \quad (8.22)$$

Za kemijsku reakciju poznate stehiometrije, diferencijali količina tvari mogu se izraziti preko diferencijala stupnja napredovanja kemijske reakcije (dosega kemijske reakcije):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \quad (8.23)$$

ν_i je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte, negativan za reaktante, ξ je doseg reakcije. Uvrštavanjem diferencijala dosega dobiva se:

$$dG = Vdp + SdT + \left(\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i \right) d\xi. \quad (8.24)$$

U uvjetima stalnog tlaka i temperature, vrijedi $dp = 0$, $dT = 0$, i prethodna jednadžba prelazi u:

$$dG = \left(\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i \right) d\xi, \quad (8.25)$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (8.26)$$

Povratkom u jednadžbu (8.24) dobiva se:

$$dG = Vdp + SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi. \quad (8.27)$$

Sada se mogu izvesti jednadžbe koje će ukazivati na utjecaj promjena tlaka i temperature na ravnotežni doseg kemijske reakcije. Prethodnu jednadžbu treba diferencirati po dosegu (stupnju napredovanja):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} d\xi. \quad (8.28)$$

Pri ravnotežnom dosegu postignut je minimum Gibbsove energije:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0, \quad (8.29)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p,T} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} d\xi = 0. \quad (8.30)$$

Prvo će se istražiti kako na ravnotežni doseg polimerizacije utječe promjena temperature pri stalnom tlaku.

Ovisnost dosega o temperaturi pri stalnom tlaku ($dp = 0$) jest:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \frac{(\partial S / \partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p,T}}, \quad (8.31)$$

odnosno, zbog $dS = dH/T$:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \frac{(\partial H / \partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (8.32)$$

U nazivniku desne strane prepoznaje se uvjet stabilne ravnoteže; diferencijalni kvocijent veći je od nule:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{p,T} > 0. \quad (8.33)$$

Ovisnost ravnotežnog stupnja napredovanja o temperaturi stoga će zavisiti od predznaka i iznosa diferencijalnog kvocijenta $(\partial H/\partial \xi)_{p,T}$ u brojniku desne strane, tj. o reakcijskoj entalpiji. Budući da su polimerizacije većinom egzotermne:

$$(\partial H/\partial \xi)_{p,T} < 0, \quad (8.34)$$

povišenje temperature pomicat će ravnotežu ulijevo, prema monomerima, odnosno promicat će se depolimerizacijska reakcija.

U stanju stabilne termodinamičke ravnoteže, kada više nema neto reakcije, odnosno kada je brzina polimerizacije jednaka brzini depolimerizacije, vrijedi:

$$dG = 0, \quad (8.35)$$

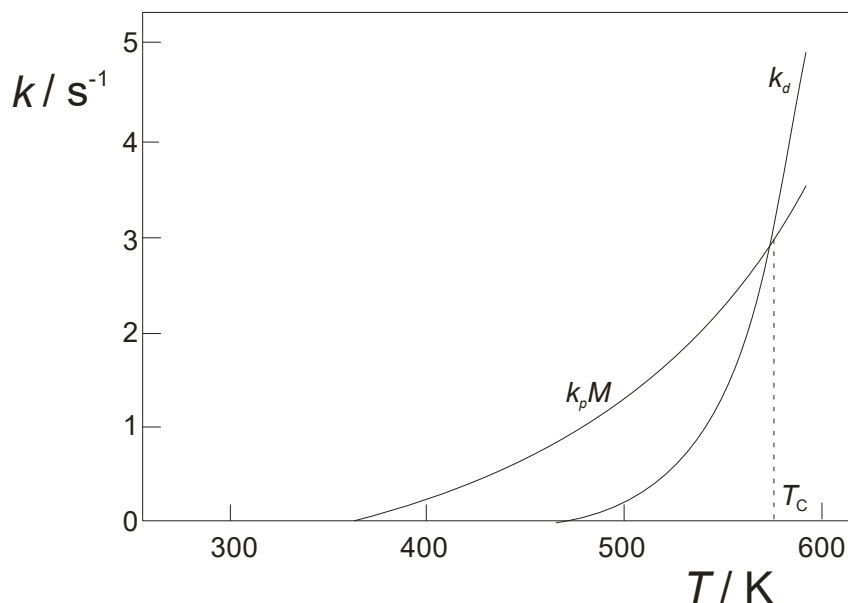
odnosno:

$$dH = TdS. \quad (8.36)$$

Temperatura pri kojoj se izjednačavaju brzine polimerizacije i depolimerizacije je:

$$T_C = \frac{dH}{dS}, \quad (8.37)$$

i naziva se temperatura polimerizacijskog plafona (engl. *ceiling temperature*). Pri toj se temperaturi izjednačavaju entropijski i entalpijski polimerizacijski doprinos. Na slici 8.4 prikazan je primjer ovisnosti brzina polimerizacije i depolimerizacije o temperaturi.



Slika 8.4 Ovisnost brzina polimerizacije i depolimerizacije o temperaturi za radikalnu polimerizaciju stirena. Brzine se izjednačavaju pri temperaturi polimerizacijskog plafona, T_C .

Za općenitu kemijsku reakciju, pa tako i polimerizaciju pri zadanoj temperaturi, vrijedi:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \ln a_i = 0, \quad (8.38)$$

odnosno:

$$\Delta g_r = \Delta g_r^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^{i=1} a_i^{y_i}, \quad (8.39)$$

uz prikladno definirana standardna stanja, odnosno standardne kemijske potencijale za monomer i polimer, μ_i° .

Testirat će se ravnotežno stanje pri temperaturi polimerizacijskog plafona, za koje vrijedi:

$$\Delta g_r = 0, \quad (8.40)$$

$$T = T_C, \quad (8.41)$$

te:

$$\ln \prod_{i=1}^{i=1} a_i^{y_i} = \ln K_r. \quad (8.42)$$

Nakon uvrštavanja u (8.39) dobiva se:

$$\Delta g_r^\circ + RT_C \ln K_r = 0. \quad (8.43)$$

Iznos standardne reakcijske Gibbsove energije raspisat će se kao suma entalpijskog i entropijskog doprinosa:

$$\Delta g_r^\circ = \Delta h_r^\circ - T_C \Delta s_r^\circ. \quad (8.44)$$

Konstanta ravnoteže za radikalsku polimerizaciju definira se s obzirom na propagacijski stupanj:

$$K_r = \frac{a(\mathbf{R}_{r+1}^\bullet)}{a(\mathbf{R}_r^\bullet)a(\mathbf{M})}. \quad (8.45)$$

Aktivnost susjednih radikala u homolognom nizu približno je jednaka (njihove su koncentracije vrlo slične – s obzirom na tipičan oblik raspodjele), pa vrijedi:

$$K_r = \frac{1}{a(\mathbf{M})}. \quad (8.46)$$

Nakon uvrštavanja svega poznatoga dobiva se:

$$\Delta h_r^\circ - T_C \Delta s_r^\circ + RT_C \ln \frac{1}{a(\mathbf{M})} = 0, \quad (8.47)$$

odnosno, nakon preuređivanja:

$$\ln a(\mathbf{M}) = \frac{\Delta h_r^\circ}{RT_C} - \frac{\Delta s_r^\circ}{R}, \quad (8.48)$$

Dobivena relacija implicira da temperatura polimerizacijskog plafona nije jednoznačno definiran broj karakterističan za svaki pojedini monomer. T_C još ovisi i o aktivnosti, odnosno koncentraciji monomera u sustavu. Posljedice su sljedeće. Često se, zbog kinetičkih razloga, egzotermne polimerizacije provode pri višim temperaturama, iako porast temperature negativno utječe na prinos produkta. Stoga je, da bi se reakcija ipak pomaknula udesno, prema polimeru, potrebno na prikladan način povisiti koncentraciju monomera u sustavu. To znači, primjerice, da se visokotemperaturne polimerizacije ne provode u otapalu ili razrjeđivaču. Drugi način povećanja aktivnosti (koncentracije) je povišenje tlaka plinovitih monomera.

Kao pojavu suprotnu polimerizacijskom plafonu, treba istaknuti tzv. polimerizacijski pod (engl. *floor temperature*). Naime, kod polimerizacija s blagim entalpijskim efektom (pozitivnim ili negativnim), ali s pozitivnom entropijskom promjenom, može postojati najniža moguća temperatura polimerizacije. Primjeri su polimerizacije otvaranjem sumporovih i selenovih oktamernih prstena, odnosno oktametil-ciklotetrasiloksanskih prstena u lančane strukture.

8.5. Utjecaj tlaka

Već je posljednja rečenica prethodnoga odjeljka ukazala na to da porast tlaka pomiče ravnotežu polimerizacijskih reakcija u smjeru nastajanja produkata. Egzaktan se iskaz dobiva ponovnim razmatranjem jednadžbe (8.30). Pri stalnoj temperaturi ($dT = 0$) jednadžba prelazi u

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (8.49)$$

Nazivnik na desnoj strani jednadžbe ponovo je pozitivan broj za stabilnu ravnotežu. Ovisnost ravnotežnog stupnja napredovanja o tlaku stoga će zavisiti od predznaka i iznosa diferencijalnog kvocijenta $(\partial V/\partial \xi)_{p,T}$.

Smisao diferencijalnog kvocijenta kod polimerizacijske reakcije je razlika molarnog volumena produkta (polimera) i reaktanta (monomera). Poznato je da pri lančanoj polimerizaciji dolazi do znatne kontrakcije volumena. Naime, gustoća polimerne taline je i do 30 % veća od gustoće kapljevitog monomera; promjena volumena reakcijske smjese je negativna, tj. $(\partial V/\partial \xi)_{p,T}$ je negativan broj:

$$(\partial V/\partial \xi)_{p,T} \propto (v_{\text{polimer}} - v_{\text{monomer}}) \propto \left(\frac{1}{\rho_{\text{polimer}}} - \frac{1}{\rho_{\text{monomer}}}\right). \quad (8.50)$$

Slijedi da će diferencijalni kvocijent $(\partial \xi/\partial p)_T$ na lijevoj strani biti pozitivan broj. To znači da se s povišenjem tlaka povisuje i ravnotežni doseg reakcije, odnosno polimerizacijska se ravnoteža pomiče prema nastanku produkata. Efekt će biti još izraženiji kod polimerizacije plinovitih monomera.

K tome, utjecaj tlaka bit će izraženiji kod viših, nego kod nižih temperatura. Naime, koeficijent volumne ekspanzije monomernih kapljevinu znatno je veći nego kod polimernih talina. Razlog tome je ulančanost polimernih molekula koja znatno reducira sve načine termičkog gibanja čestica. Drugim riječima, gustoće monomera i polimera više će se razlikovati pri višim, nego pri nižim temperaturama.

9. Načela modeliranja industrijskih polimerizacija

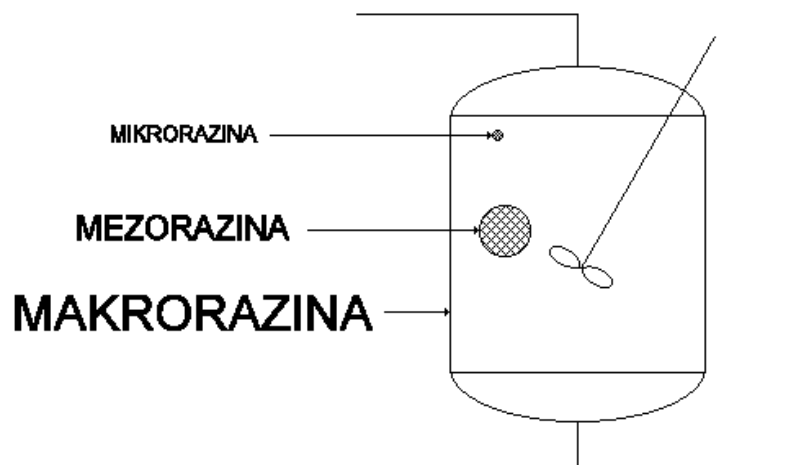
Danas se za industrijsku proizvodnju sintetskih polimera primjenjuju polimerizacijski reaktori različitih volumena. Neki polimeri, poput fluoropolimera proizvode se u šaržnim kotlastim reaktorima malih volumena. Polimeri masovne proizvodnje, poput polietilena, polistirena, polivinil-klorida, proizvode se u velikim kotlastim reaktorima (do 200 m³), sa ili bez dotoka ili odvođenja nusprodukata, ili pak kontinuiranim procesima u protočnim kotlastim ili cijevnim reaktorskim konfiguracijama. Budući da su ključna svojstva polimera (prvenstveno njegova molekulska masa), u velikoj mjeri određena već u reaktoru, razumijevanje polimerizacijskog inženjerstva bitno je za upravljanje svojstvima polimera. Nadalje, polimerizacijsko reakcijsko inženjerstvo je ključ za projektiranje reaktora u kojem se može proizvesti polimer uz niske troškove i što manje operativne probleme.

Dobar procesni model omogućuje:

- predviđanje utjecaja polimerizacijskih uvjeta na svojstva polimera,
- interpretaciju opaženih eksperimentalnih fenomena,
- razlučivanje utjecaja reakcijske kinetike od efekata prijenosa topline i tvari,
- razumijevanje dinamičkog vladanja reaktora,
- procjenu i *on-line* praćenje svojstava polimera.

9.1. Struktura modela polimerizacijskog reaktora

Pri oblikovanju reaktorskog modela treba razmatrati tri osnovne razine veličina u polimerizacijskom reaktoru, koje su shematski prikazane na slici 9.1.



Slika 9.1 Shematski prikaz triju razina modeliranja u polimerizacijskom inženjerstvu.

Na mikrorazini se razmatraju molekularni procesi, kao što su različite kemijske reakcije, adsorpcija i dr., prema načelima polimerizacijske kinetike i termodinamike, kinetike i termodinamike adsorpcije... Na mezorazini se razmatraju unutarfazni i međufazni prijenos tvari i topline, mikromiješanje, elementi mehanike fluida... Na makrorazini se razmatra bilanca tvari i energije, makromiješanje, raspodjela vremena zadržavanja, dinamika reaktora i sl.

9.1.1. Mikrorazina u polimerizacijskim reaktorima

Najbolja ilustracija fenomena mikrorazine je razmatranje radikalskog mehanizma lančane polimerizacije, koji zorno prikazuje moguću složenost polimerizacijske kinetike. Ovdje će se ponovo, tablicom 9.1, prikazati skup reakcija pri jednostavnoj radikalskoj homopolimerizaciji vinilnog monomera:

Tablica 9.1 Mogući elementi razmjerno jednostavnoga kinetičkoga modela radikalске lančane homopolimerizacije vinilnog monomera u otapalu, koji ne uključuje reakcije poput prijenosa lanca na dodane prijenosnike ili inhibicijske reakcije, ili depolimerizaciju.

inicijacija	
$I \xrightarrow{k_d} 2I^\bullet$	
$I^\bullet + M \xrightarrow{k_i} R_1^\bullet$	djelotvornost, f
propagacija	
$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^\bullet$	$R_r^\bullet \rightarrow \dots C^\bullet$
$R_r^{\prime\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^{\prime\bullet}$	$R_r^{\prime\bullet} \rightarrow C = C \dots C^\bullet$ lanac s terminalnim nezasićenjem
prijenos lanca na monomer	
$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_{tr,M}} P_r + M^\bullet$	
$R_r^{\prime\bullet} + M \xrightarrow{k_{tr,M}} P_r' + M^\bullet$	
$M^\bullet + M \xrightarrow{k_{p,M}} R_1^\bullet$	reinicijacija
prijenos lanca na otapalo	
$R_r^\bullet + S \xrightarrow{k_{tr,S}} P_r + S^\bullet$	
$R_r^{\prime\bullet} + S \xrightarrow{k_{tr,S}} P_r' + S^\bullet$	
$S^\bullet + M \xrightarrow{k_{p,S}} R_1^\bullet$	reinicijacija
prijenos lanca na inicijator	
$R_r^\bullet + I \xrightarrow{k_{tr,I}} P_r + I^\bullet$	
$R_r^{\prime\bullet} + I \xrightarrow{k_{tr,I}} P_r' + I^\bullet$	
$I^\bullet + M \xrightarrow{k_{p,I}} R_1^\bullet$	reinicijacija

Tablica 9.1 – nastavak. Mogući elementi razmjerno jednostavnoga kinetičkoga modela radikalske lančane homo-polimerizacije vinilnog monomera u otapalu, koji ne uključuje reakcije poput prijenosa lanca na dodane prijenosnike ili inhibicijske reakcije, ili depolimerizaciju.

prijenos lanca na polimer	
$R_r^\bullet + P_s \xrightarrow{k_{tr,P}} P_r + R_s^\bullet$	
$R_r'^\bullet + P_s \xrightarrow{k_{tr,P}} P_r' + R_s^\bullet$	
$R_r^\bullet + P_s' \xrightarrow{k_{tr,P}} P_r + R_s'^\bullet$	
$R_r'^\bullet + P_s' \xrightarrow{k_{tr,P}} P_r' + R_s'^\bullet$	
polimerizacija terminalne dvostruke veze	
$R_r^\bullet + P_s' \xrightarrow{k_{p^*}} R_{r+s}^\bullet$	
$R_r'^\bullet + P_s' \xrightarrow{k_{p^*}} R_{r+s}'^\bullet$	
sporedna reakcija terminalne dvostruke veze	
$R_r'^\bullet + F \xrightarrow{k_{p^*}} FR_r^\bullet$	mogućnost uvođenja (ne)željenih krajnjih grupa
$P_r' + F \xrightarrow{k_{p^*}} FP_r$	
terminacija kombiniranjem	
$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$	
$R_r'^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}'$	
$R_r'^\bullet + R_s'^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}''$	
terminacija disproporcioniranjem	
$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} 1/2 P_r + 1/2 P_r' + 1/2 P_s + 1/2 P_s'$	
$R_r'^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} 1/2 P_r' + 1/2 P_r'' + 1/2 P_s + 1/2 P_s'$	
$R_r'^\bullet + R_s'^\bullet \xrightarrow{k_{td}} 1/2 P_r' + 1/2 P_r'' + 1/2 P_s' + 1/2 P_s''$	

U predloženoj se shemi razlikuju „mrtve“ polimerne molekule, P, i rastući lanci R[•] s nijednom, jednom (') ili dvije (") terminalne dvostruke veze. U obzir često treba uzeti i reverzibilnost propagacijskih reakcija, tj. depolimerizaciju, koja je sve intenzivnija s približavanjem tzv. temperaturi polimerizacijskog plafona (engl. *ceiling temperature* – označava temperaturu na kojoj su brzine polimerizacije i depolimerizacije jednake, tj. ne postoji pokretačka sila za depolimerizaciju). Reakcije prijenosa lanca ograničavaju molekulsku masu polimera, ali mogu proizvesti reaktivne krajnje skupine. Terminalna dvostruka veza može reagirati s drugim molekulskim vrstama, dajući neželjene krajnje skupine koje utječu na kvalitetu produkta. Treba naglasiti da pojedini stupnjevi polimerizacije uključuju sudare dvaju makromolekula. Za male koncentracije polimera sudari se mogu razmatrati kao kinetički fenomen, ali je za velike koncentracije učestalost sudara određena difuzijom kao najsporijim procesom i ovisi o lokalnim koncentracijama i temperaturama što se razmatraju na mezorazini. Za neke polimere (npr. polimetil-metakrilat, polistiren) promjena brzine terminacije kod velikih koncentracija

polimera izaziva autokatalitički efekt, koji može snažno utjecati na mezorazinu i makrorazinu, tj. može izazvati nestabilnost reaktora.

9.1.2. Mezorazina u polimerizacijskim reaktorima

Polimerizacijski su reaktori često višefazni, pa su među fenomenima mezorazine najvažniji međufazna ravnoteža i međufazni prijenos tvari i energije.

U mnogim polimerizacijskim procesima (emulzijskim, disperzijskim, suspenzijskim, precipitacijskim, Ziegler-Natta, itd.) pojavljuje se problem prijenosa tvari i topline između polimerne čestice i kontinuirane faze. U takvim slučajevima postoji velik broj međufaznih procesa prijenosa tvari, koji su tako brzi da se može pretpostaviti uspostavljanje faze ravnoteže. Drugi međufazni procesi mogu biti znatno sporiji, tako da postaju “usko grlo” reakcije, tj. odlučujući za ukupnu brzinu polimerizacije (engl. *rate-determining step*).

Od unutarfaznih fenomena koji se razmatraju na mezorazini treba spomenuti mikromiješanje i fenomene povezane s mehanikom fluida, obično u uvjetima velike viskoznosti, gdje upravo slabo mikromiješanje može biti “usko grlo” ukupnog polimerizacijskog procesa. Na mezorazini se razmatra i difuzija polimernog lanca koja utječe na kinetiku reakcija grananja i terminacije. Na kraju, treba razmatrati pojavu temperaturnih i koncentracijskih gradijenata, koji ovise o morfologiji polimera (eventualnoj kristalnosti, raspodjeli “mekih” i “tvrdih” segmenata i sl.), te o miješanju. Temperaturni i koncentracijski gradijenti često ovise o dimenzijama faza u sustavu, npr. o veličini polimerne čestice (prijenos unutar čestice) ili, kod polimerizacije u cijevnom reaktoru, o promjeru reaktora.

9.1.3. Makrorazina u polimerizacijskim reaktorima

Makrorazinu oblikuju pojave u polimerizacijskim reaktorima koje se opažaju kao vladanje cijelog reaktora. Makroskopsko ponašanje integrira sve procese koji se odvijaju na nižim razinama, tj. na mikro- i mezorazini, a koji su uključeni u bilance tvari i energije, bilance nastajanja i rasta čestica, itd. Neki od tih procesa na nižim razinama mogu se zanemariti pri makroskopskoj analizi. Primjerice, pokaže li se da raspodjela molekulskih masa ne ovisi o raspodjeli veličine polimernih čestica za sve realne veličine čestica, pri makroskopskom se opisu može izostaviti detaljno modeliranje raspodjele molekulskih masa kao funkcije veličine čestica na mezorazini.

9.2. Primjer: lančana radikalna polimerizacija metil-metakrilata (MA) ili vinil-acetata (VA) u masi ili otopini

Fenomeni koji se razmatraju na pojedinim razinama modeliranja objedinjeni su tablicom 9.2

Tablica 9.2 Lančana radikalna polimerizacija u otopini.

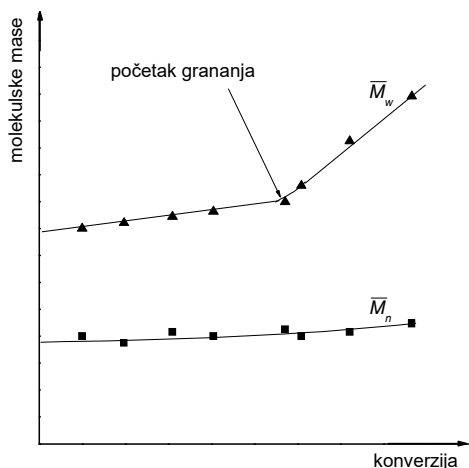
1. MIKORAZINA (KINETIKA)
<ul style="list-style-type: none">• reverzibilna polimerizacija (engl. <i>unzipping</i>) na povišenim temperaturama• grananje kod većih koncentracija polimera• gel-efekt kod većih koncentracija polimera
2. MEZORAZINA
<ul style="list-style-type: none">• postoji samo jedna faza u sustavu• kod umjerenih koncentracija polimera perfektno mikromiješanje i prijenos mase i topline unutar faze• pri većim koncentracijama polimera treba razmatrati mehaniku fluida i unutarfazni prijenos• kod umjerenih temperatura morfologija polimera ne utječe na polimerizacijski proces
3. MAKORAZINA
<ul style="list-style-type: none">• odvođenje topline je ograničeno, pa je vođenje temperature reaktora često ograničeno• razmatra se kotlasti reaktor• razmatra se protočni kotlasti reaktor• razmatra se cijevni reaktor

9.2.1. Mikrorazina

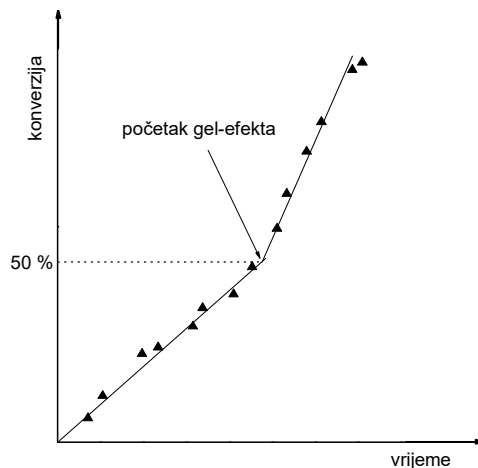
Na mikrorazini treba razmatrati tri osnovna kinetička fenomena. Prvi je reverzibilnost propagacijske reakcije u blizini temperature polimerizacijskog plafona, što uzrokuje depropagaciju (engl. *unzipping*) rastućeg polimernog lanca. U nekim slučajevima povrativost reakcije može biti znatna neposredno ispod temperature plafona. U drugim se pak slučajevima reverzibilnost može zanemariti pri modeliranju, i propagaciju se može smatrati nepovrativom.

Drugi fenomen mikrorazine je grananje lanca zbog prijenosa lanca na polimer te zbog terminacije uz nastajanje dvostruke veze. Kod velikih konverzija monomera, tj. velikih koncentracija polimera, reakcije grananja dovode do širenja raspodjele molekulskih masa zbog toga što nastaje više produkta s velikom molekulskom masom, slika 9.2

Treći fenomen mikrorazine je gel-efekt. S povećanjem viskoznosti reakcijske smjese kod velikih konverzija ograničava se difuzija rastućih polimernih radikala i smanjuje se brzina terminacije. Na taj se način povećava koncentracija slobodnih radikala u sustavu i stoga brzina polimerizacije (propagacije). Školski primjer gel-efekta je šaržna polimerizacija metil-metakrilata u masi pri 90 °C. Kod polimerizacije vinil-acetata, gel-efekt se javlja pri 50 %-tnoj konverziji, vidi sliku 9.3.



Slika 9.2 Shematski prikaz promjene prosječnih molekularnih masa s konverzijom pri radikalskoj šaržnoj polimerizaciji vinil-acetata u masi. Pri višim konverzijama, reakcije grananja povećavaju udjel vrlo velikih molekula, što utječe na porast masenog prosjeka, dok brojčani ostaje približno stalan. Posljedično, raspodjela postaje sve šira.



Slika 9.3 Shematski prikaz promjene konverzije s vremenom. Stalni nagib karakterističan je za stalnu brzinu polimerizacije. Promjena nagiba ukazuje na povećanje brzine polimerizacije pri 50 %-tnoj konverziji uslijed gel-efekta.

9.2.2. Mezorazina

U promatranom slučaju šaržne polimerizacije u masi, polimeri su potpuno mješljivi s monomerima, u sustavu postoji samo jedna faza, pa nema međufaznih fenomena. Ipak, u nekim reaktorima, kao što su cijevni reaktori ili reakcijski ekstruderi, kod velikih konverzija viskoznost može biti vrlo velika. U takvim je slučajevima detaljno modeliranje unutarfaznih fenomena (mikromiješanje, koncentracijski i temperaturni gradijenti) bitno za predviđanje vladanja reaktora.

9.2.3. Makrorazina

Kod većine polimerizacijskih reaktora, najozbiljniji problem kod svih tipova reaktora je odvođenje velikih količina topline oslobođenih reakcijom. Na makrorazini treba razmatrati i problem volumnoga stezanja reakcijske smjese s napredovanjem reakcije, posebice primjenjuje li se kalup bez miješanja kao polimerizacijski reaktor u kojem se usporedno s reakcijom odvija i oblikovanje konačnoga proizvoda. Primjer je lijevanje poli(metil-metakrilatnih) ploča gdje se problem stezanja monomera rješava kalupima s pomičnom stjenkom.

9.3. Primjer: lančana radikalna polimerizacija metil-metakrilata (MA) ili vinil-acetata (VA) u emulziji

Modeliranje polimerizacije u emulziji u odnosu na polimerizaciju u otopini ili masi mnogo je složeniji problem. Kod polimerizacije u emulziji reakcijski sustav se sastoji od više faza sa složenim međudjelovanjima. Raspodjela promatranih fenomena po pojedinim razinama modeliranja prikazana je tablicom 9.3.

Tablica 9.3 Lančana radikalna polimerizacija u emulziji.

1. MIKRORAZINA (KINETIKA)
<ul style="list-style-type: none">• reverzibilna polimerizacija (engl. <i>unzipping</i>) na povišenim temperaturama• grananje kod većih koncentracija polimera• gel-efekt kod većih koncentracija polimera
1. MEZORAZINA
<ul style="list-style-type: none">• međufazna ravnoteža za monomer, nečistoće, sredstva za prijenos lanca, površinski aktivne tvari• međufazna izmjena slobodnih radikala i oligomera• sljubljanje polimernih čestica• svaka polimerna čestica ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) je polukontinuirani (engl. <i>semi-batch</i>) reaktor ($\sim 10^{15}$ čestica po cm^3)
3. MAKROAZINA
<ul style="list-style-type: none">• bilančne jednačbe bitne su za predviđanje raspodjele veličina čestica i svojstava polimernog produkta – lateksa• izotermnost reaktora• razmatra se kotlasti reaktor• razmatra se protočni kotlasti reaktor

9.3.1. Mikrorazina

Potencijalno mjesto reakcije je svaka od faza reakcijskog sustava, dakle nabubrene polimerne micle (kasnije polimerne čestice), vodena faza te monomerne kapljice. U svakoj od faza sustavu odvija se polimerizacija prema odgovarajućoj kinetičkoj shemi, pri čemu važnu ulogu igra udio pojedinih faza u sustavu.

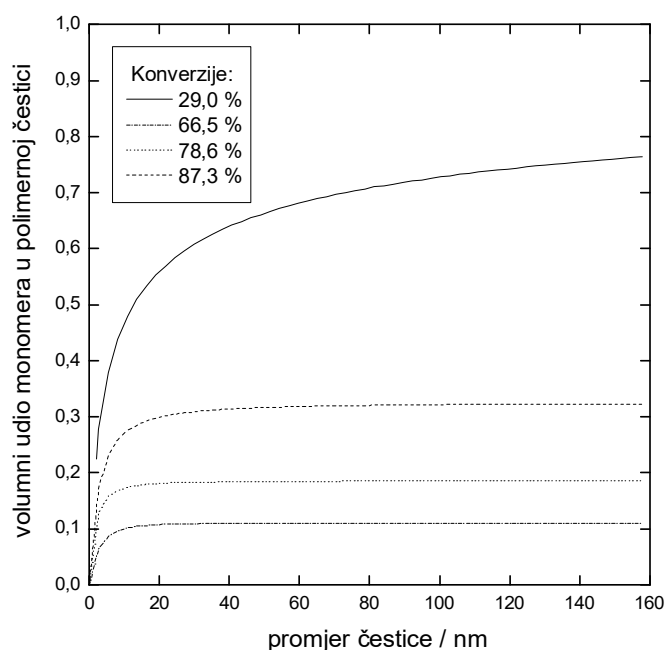
9.3.2. Mezorazina

Kod emulzijske polimerizacije najvažnija je upravo mezorazina. Kako je već detaljno opisano, emulzijski polimerizacijski sustav sastoji se od tri faze. Prva faza, monomerne kapljice djeluju uglavnom samo kao spremnici monomera. U vodenoj, kontinuiranoj fazi može doći do polimerizacije, opseg koje ovisi o topljivosti monomera u vodi. K tome, u vodenoj fazi odvija se nukleacija novih polimernih čestica ili iz micela – orijentiranih nakupina molekula površinski aktivne tvari nabubrenih monomerom ili iz polimera koji precipitira iz vodene faze. Polimerizacija u polimernim česticama odvija se mehanizmom slobodnih radikala i odgovorna je za glavninu proizvodnje polimera u reaktoru. Polimerne čestice nabubrene su monomerom, koncentracija kojeg je određena termodinamičkom ravnotežom u sustavu. Slobodni radikali

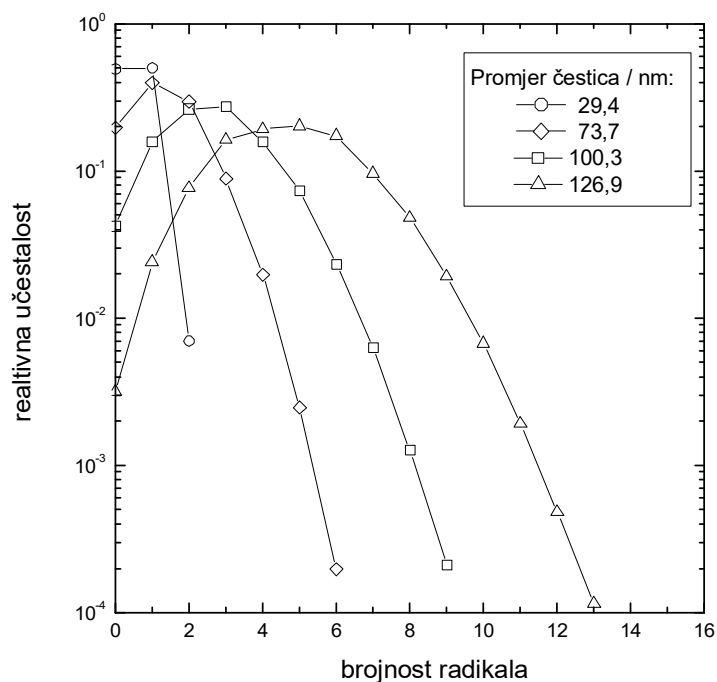
ulaze u polimernu česticu apsorpcijom iz vodene faze (inicijator je topljiv u vodi) i iniciraju rast nove polimerne molekule, ugradnjom monomernih molekula iz polimerne čestice. Rast lanca u čestici prekida se terminacijom s drugim radikalom ili desorpcijom oligomernog radikala natrag u vodenu fazu. Na opisani način polimerne čestice rastu napredovanjem polimerizacije. Unutarfazni prijenos tvari obično se može zanemariti, jer se čini da nema znatnih koncentracijskih gradijenata unutar pojedinih faza. Dakle, prijenos tvari između pojedinih faza tako je brz da se može smatrati da difuzija nije ograničavajući čimbenik polimerizacijskih reakcija, i da su koncentracije pojedinih komponenata u fazama reakcijskog sustava u termodinamičkoj ravnoteži.

U reakcijskom sustavu postoje dvije osnovne skupine procesa međufazne izmjene tvari. U prvu se skupinu mogu ubrojiti procesi izmjene tvari koja dovodi do ravnoteže monomera, sredstva za prijenos lanca, površinski aktivne tvari, itd., te procesi izmjene topline. U drugu se skupinu ubrajaju procesi prijenosa oligomernih, monomernih i inicijatorskih radikala. Obje skupine procesa važne su za odvijanje polimerizacije. Svaka polimerna čestica, veličine 0,01–1 μm je mali polukontinuirani reaktor koji reaktante dobiva iz vodene faze. U tipičnoj emulzijskoj polimerizaciji koncentracija takvih nanoreaktora je 10^{15} po cm^3 emulzije.

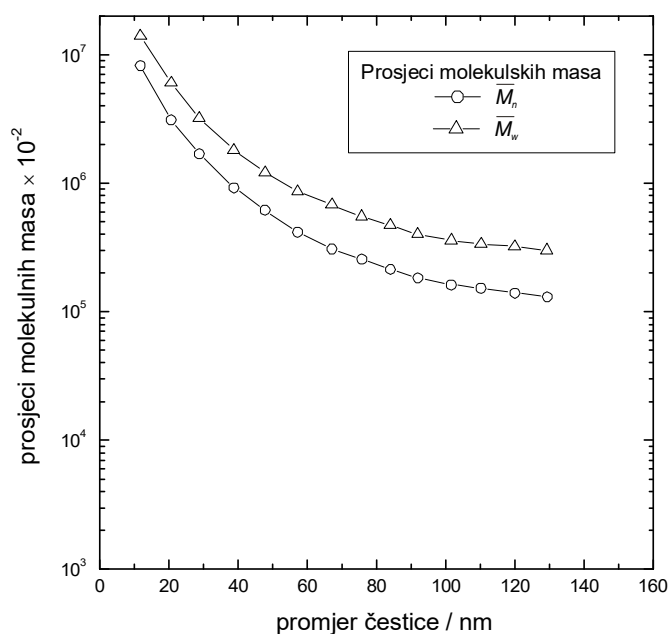
Polimerne čestice mogu biti nestabilne s obzirom na površinske sile pod određenim uvjetima koncentracije površinski aktivne tvari ili smičnih sila, pa se čestice mogu sljubljavati, mijenjajući svoju veličinu. Modeliranje takvih pojava je najteže. Na slikama 9.4–9.6 prikazani su rezultati istraživanja za emulzijsku polimerizaciju metil-metakrilata pri 40 °C. Prikazani su redom, koncentracija monomera u polimernoj čestici kao funkciju konverzije, brojnost slobodnih radikala u polimernoj čestici kao funkcija veličine čestice te utjecaj veličine polimerne čestice na raspodjelu molekulskih masa polimera.



Slika 9.4 Ovisnost volumnoga udjela monomera o promjeru polimerne čestice i konverziji kod emulzijske polimerizacije metil-metakrilata.



Slika 9.5 Raspodjela brojnosti radikala u polimernim česticama u ovisnosti o dimenzijama polimerne čestice kod emulzijske polimerizacije metil-metakrilata.

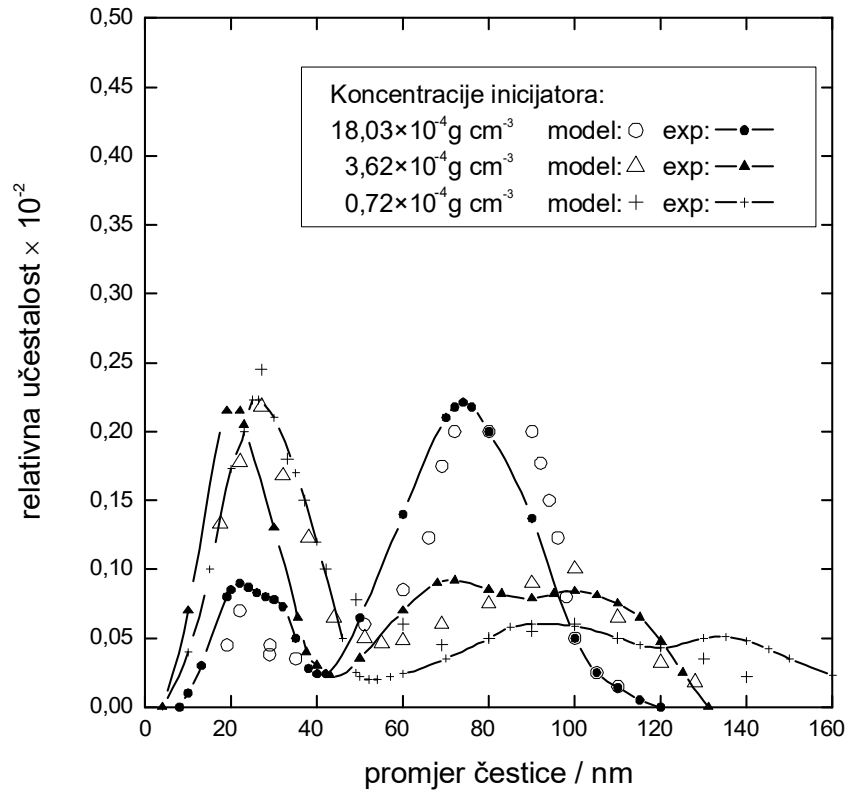


Slika 9.6 Ovisnost prosječnih molekularnih masa o veličini polimerne čestice kod emulzijske polimerizacije metil-metakrilata.

9.3.3. Makrorazina

Emulzijske reaktore karakterizira iznimno složeno vladanje na makrorazini. Emulzijska polimerizacija provodi se najčešće izotermno, što pojednostavljuje bilance energije. Prijede li se sa šaržnog na protočni kotlasti reaktor, pojave na makrorazini postaju najvažnije za emulzijsku polimerizaciju. Zbog gel-efekta, pri izotermnim uvjetima može postojati mnoštvo stacionarnih stanja. Slika 9.7 ilustrira takav slučaj: prikazane su konačne raspodjele veličina

čestica i brzina polimerizacije kao funkcije koncentracije inicijatora kod šaržne polimerizacije metil-metakrilata pri 40 °C. I eksperimentalni podaci i model opisuju raspodjelu vremena zadržavanja pri kojoj je moguća pojava višestrukih stacionarnih stanja, ili čak oscilirajućeg stacionarnog stanja. Prvi eksperimentalni podaci za modeliranje takvih pojava dobiveni su za polimerizaciju stirena.



Slika 9.7 Ovisnost raspodjele veličina polimernih čestica o koncentraciji inicijatora za emulzijsku polimerizaciju metil-metakrilata u protočnom kotlastom reaktoru.

9.4. Primjer: polimerizacija α -alkena uz katalizatore Ziegler-Natta

Polimerizacija uz katalizatore Ziegler-Natta bitno je drugačija od već opisanih primjera industrijske polimerizacije. Ta se polimerizacija može odvijati u kapljevitom ili plinovitom mediju kao kontinuiranoj fazi, ili čak u trofaznim reakcijskim sustavima, a polimerni lanac pritom raste na površini krute disperzne faze – čestica katalizatora. Nakon injektiranja čestica katalizatora u reaktor započinje polimerizacija u porama katalizatora. Nastajanje polimera može uzrokovati razbijanje katalizatorskih čestica u manje fragmente na kojima se polimerizacija nastavlja. Konačni je produkt skup polimernih čestica, 10–30 puta većih od izvornih katalizatorskih čestica. Produktivnost suvremenih katalizatora iznimno je velika, pa se po gramu katalizatora može dobiti i 10–20 kg polimera. Najvažniji fenomeni koji se moraju razmatrati pri modeliranju takvih procesa prikazani su u tablici 9.4.

Tablica 9.4 Polimerizacija α -alkena uz katalizatore Ziegler-Natta.

1. MIKRORAZINA (KINETIKA)
<ul style="list-style-type: none">• koordinacijski mehanizam često uključuje višestruki katalizator ili kokatalizator• za polimerizaciju propilena važna je stereoregularnost produkta• moguća je i homogena i heterogena kataliza• molekulsku masu određuju sredstva za prijenos lanca• čest problem je deaktivacija katalizatora
2. MEZORAZINA
<ul style="list-style-type: none">• izvorne čestice katalizatora (10-100 μm) moraju se razbiti u finija zrnca (0,01–0,1 μm) da bi katalizator bio djelotvoran• polimerne čestice rastu u 10–30 puta veće čestice u odnosu na izvorne katalizatorske čestice• kod polimernih čestica postoje ograničenja i unutarfaznom i međufaznom prijenosu mase• velik utjecaj na polimerizaciju ima izbor reakcijskog medija: plin, kapljeviti razrjeđivač (otapalo) ili kapljeviti monomer• rastuća polimerna čestica može ponekad proizvesti toliko topline da se rastali i zagadi reaktor
3. MAKRORAZINA
<ul style="list-style-type: none">• primjenjuju se polimerizacije i u plinskoj i u kapljevitoj fazi• u reaktorima s plinovitom fazom ozbiljan problem je kontrola temperature, jer je odvođenje topline ograničeno• često se primjenjuju polukontinuirani reaktori

9.4.1. Mikrorazina

Koordinacijski mehanizam obično uključuje katalizator, poput TiCl_3 ili TiCl_4 na nosaču, kokatalizator, najčešće trietilaluminijev ili dietilaluminijev klorid, i druge aditive i promotore. Kinetički stupnjevi uključuju inicijaciju na aktivnim mjestima katalizatora, propagaciju koordinacijskim mehanizmima i uključivanje monomera na aktivna mjesta, terminaciju prijenosom lanca na monomer, katalizator ili dodano sredstvo za prijenos lanca (H_2). Iako mehanizam nije u potpunosti razjašnjen, čini se da postoji nekoliko vrsta aktivnih mjesta koja se međusobno razlikuju kako u aktivnosti, tako i u sposobnosti sinteze potpuno stereoregularnog polimera. Posljedično, polimerni produkti proizvedeni s različitim

katalizatorima znatno se razlikuju u pogledu raspodjele molekulskih masa i stupnja stereoregularnosti. Konačno, obično je na djelu znatna deaktivacija katalizatora za vrijeme života rastuće polimerne čestice, tako da se brzina polimerizacije i polimerna svojstva mogu mijenjati tijekom rasta čestice.

9.4.2. Mezorazina

Mezorazina je vrlo važna za polimerizaciju uz katalizatore Ziegler-Natta. Originalne čestice katalizatora brzo se raspadaju u vrlo sitna katalizatorska zrna, koje inkapsulirane u polimer. Te mikročestice rastu polimerizacijom na površini katalizatorskog zrna. Pod normalnim uvjetima, mikročestice ostaju aglomerirane, tvoreći polimernu česticu.

Međufazni prijenos topline i mase može pod nekim uvjetima također biti vrlo važan. Tako npr. kod polimerizacije u kapljevitoj fazi (reaktor sa suspendiranim katalizatorom, engl. *slurry reactor*) međufazni prijenos topline i tvari može utjecati na temperaturu polimerne čestice i koncentraciju katalizatora. U plinskoj fazi ograničen prijenos topline može uzrokovati mnogo ozbiljnije probleme. Kod vrlo aktivnih katalizatora, veliko povišenje temperature zbog slabog odvođenja topline može dovesti do mekšanja, a u krajnjem slučaju i do taljenja polimerne čestice, koja zagađuje reaktor i uzrokuje njegovo zatajenje.

Prijenos mase unutar polimerne čestice također može biti čimbenik koji utječe na brzinu ukupne reakcije. Kod polimerizacije u kapljevitoj fazi, u makročestici mogu nastati gradijenti koji mogu utjecati na brzinu polimerizacije, osobito na početku života polimerne čestice. K tome, veliki fragmenti katalizatorske čestice mogu u velikoj mjeri ograničiti prijenos tvari u mikročestici. Za vrlo aktivne katalizatore u reaktoru sa suspendiranim katalizatorom, ograničenja pri prijenosu tvari imaju znatan utjecaj na raspodjele molekulskih masa polimernog produkta.

9.4.3. Makrorazina

Pojave na makrorazini slične su kao i kod prethodnih primjera. Za obje vrste reaktora, tj. za polimerizaciju u plinskoj i kapljevitoj fazi, postoji raspodjela veličina polimernih čestica. Ta raspodjela, o kojoj ovise i svojstva polimera, može se u načelu predvidjeti.

Vrlo su zanimljivi i praktički važni problemi dinamičke stabilnosti i kontrole, koji potječu od odvođenja topline u reaktorima gdje se polimerizacija provodi u plinskoj fazi. Komercijalno se primjenjuju dva tipa reaktora, reaktor s pokretnim slojem katalizatora (Union Carbide) i reaktor s fluidiziranim slojem katalizatora (BASF).

Kod modeliranja reaktora s fluidiziranim slojem za polimerizaciju α -alkena, ustanovljeno je da takvi reaktori imaju višestruka stacionarna stanja i mjesta otvorene petlje u procesu, koja su nestabilna. To znači da je reaktor sklon povući polimernu talinu prema dnu kada dođe do bilo kakvog ozbiljnijeg poremećaja u upravljanju sustavom (npr. u cirkulaciji rashladnog sredstva ili u radu ventilatora za uzvrtlavanje katalizatora). U normalnoj proizvodnji, temperatura procesa je 30–40 °C niža od točke katastrofalnog taljenja polimera. Kotlasti reaktor s pokretnim slojem katalizatora također ima zanimljivu i posebnu, “egzotičnu” dinamiku. Objе vrste procesa u plinovitoj fazi vrlo su uspješne, i licencna proizvodnja je raširena po cijelom svijetu.