

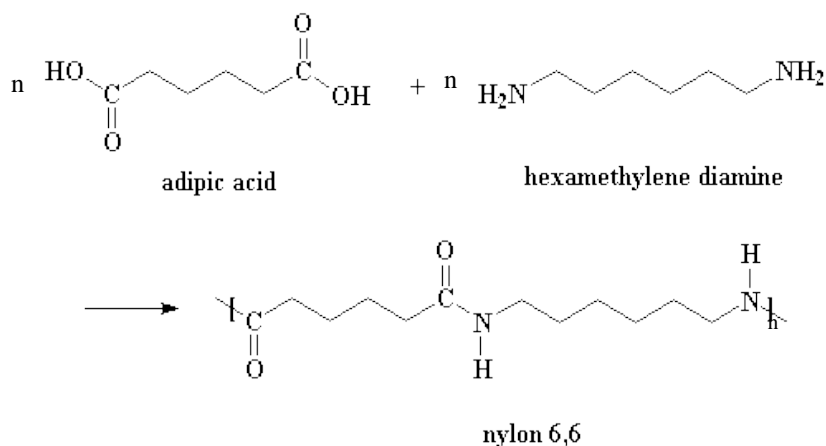
STOPENJSKA POLIMERIZACIJA

Stopenjska polimerizacija je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo funkcionalne skupine (npr.: -OH, -COOH, -NH₂, -NCO, ...).

Pri polimerizaciji funkcionalne skupine reagirajo med seboj.

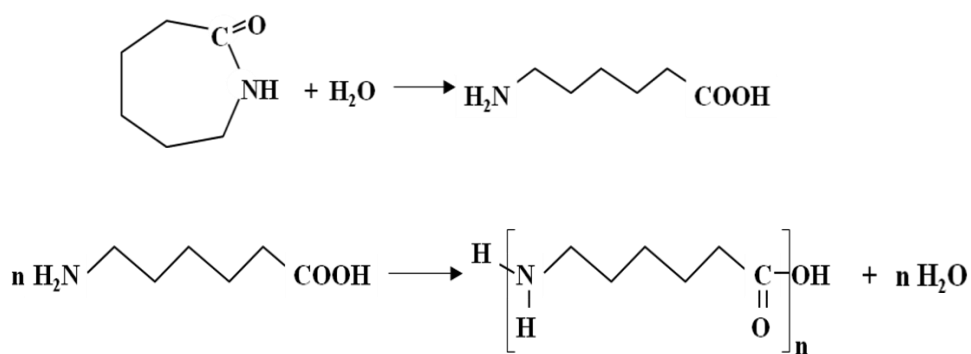
Glede na funkcionalne skupine, ki jih imajo monomeri poznamo dva primera:

Navadno se v polimer povezujejo dve vrsti molekul, vsaka z vsaj dvema istovrstnima funkcionalnima skupinama (Primer 1). Funkcionalne skupine enega monomera reagirajo s funkcionalnimi skupinami drugega monomera.



Slika: Sinteza Nylona 6,6 (poliamid 6,6) iz adipinske kisline in heksametilen diamina

Redkeje se v polimer povezuje ena vrsta monomera z dvema različnima funkcionalnima skupinama (Primer 2).



Slika: Sinteza Nylona 6 (poliamid 6) iz ϵ -kaprolaktama in heksametilen diamina

Stopenjske polimerizacije, pri katerih nastaja stranski produkt (npr. H_2O), imenujemo **polikondenzacije**, polimerizacije, pri katerih stranski produkt ne nastaja pa **poliadicije**.

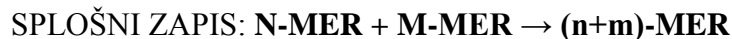
Primeri stopenjskih polimerizacij:

- Polimerizacija dikarboksilne kisline in diola (polikondenzacija), nastane poliester:
$$n \text{HOOC-R-COOH} + n \text{HO-R}'\text{-OH} \rightarrow \text{HO-(OC-R-COO-R}'\text{-O)}_n\text{H} + (2n-1) \text{H}_2\text{O}$$
- Polimerizacija φ -hidroksikapronske kisline (polikondenzacija), nastane poliester:
$$n \text{HO-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH} \rightarrow \text{H-(O-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO)}_n\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$$
- Polimerizacija 6-aminoheksanojske kisline (polikondenzacija), nastane poliamid (PA6):
$$n \text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_5\text{-COOH} \rightarrow \text{H-(HN-(CH}_2\text{)}_5\text{-CO)}_n\text{OH} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$$
- Polimerizacija diizocianata in diola (poliadicija), nastane poliuretan (PU):
$$n \text{OCN-R-NCO} + n \text{HO-R}'\text{-OH} \rightarrow \text{(OCHN-R-NHCOO-R}'\text{-O)}_n$$

Stopenjska polimerizacija poteka postopno. V njej sodelujejo vse molekulske zvrsti, od monomera, dimera, trimera in drugih oligomerov, vse do polimernih molekul:



.....



Za reakcije stopenjske polimerizacije velja, da je **reaktivnost istovrstnih funkcionalnih skupin enaka ne glede na velikost molekule**.

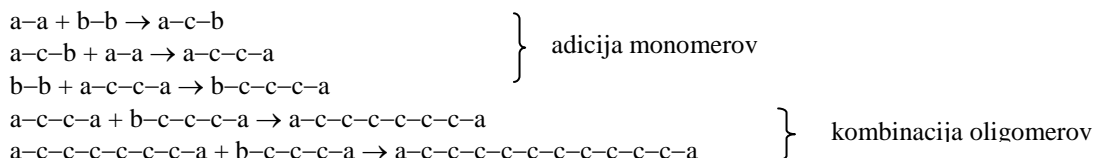
Za stopenjsko polimerizacijo je značilno, da že v začetni fazi polimerizacije – še preden ima polimer uporabno povprečno molekulska maso, ni več prostega monomera.

Povprečna molekulska masa polimera postopno narašča s časom polimerizacije.

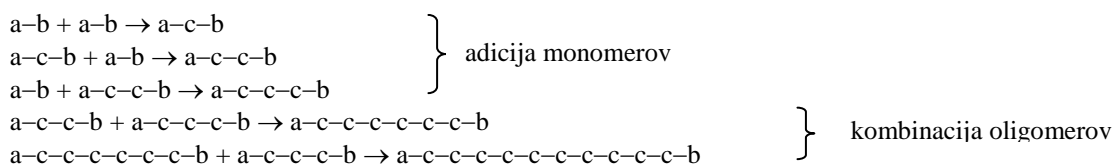
Številčna povprečna molekulska masa stopenjskih polimerov je navadno med 5000 in 30000.

Če so monomeri dvofunkcionalni, nastajajo **linearni polimeri** (topni in taljivi). Če pa se pri polimerizaciji uporabljajo (tudi) več funkcionalni monomeri (imajo 3 ali več funkcionalnih skupin) nastajajo **razvejeni** ali **zamreženi polimeri**. Včasih se za kontrolo molekulske mase polimerov dodajajo tudi enofunkcionalne spojine. Po vključitvi enofunkcionalne spojine v polimerno verigo, veriga ne raste več, ker na tem mestu ni funkcionalne skupine, ki bi lahko reagirala in tvorila vez.

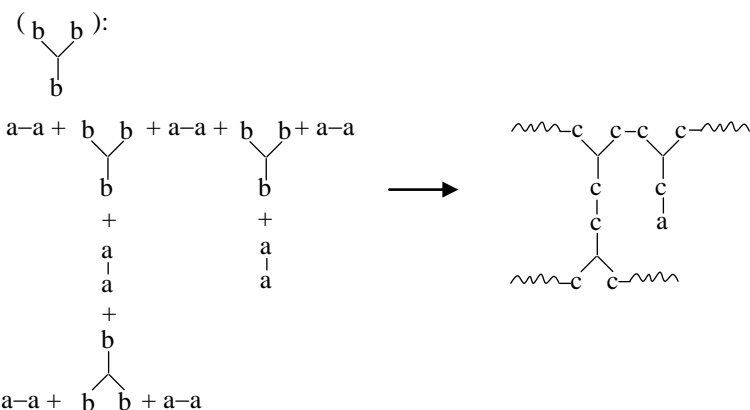
1. Primer: Polimerizacija z uporabo dveh dvofunkcionalnih monomerov (a-a in b-b), ki imata različne funkcionalne skupine (a in b). Ko a in b zreagirata, nastane vez c.



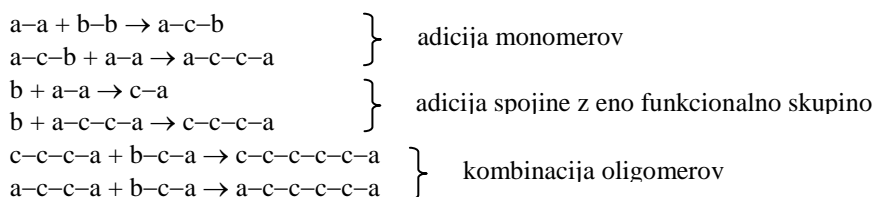
2. Primer: Polimerizacija z uporabo dvofunkcionalnega monomera (a-b), ki ima dve različni funkcionalni skupini (a in b):



3. Primer: Polimerizacija z uporabo dvofunkcionalnega monomera (a-a) in trifunkcionalnega monomera



4. Primer: Polimerizacija z uporabo dveh dvofunkcionalnih monomerov (a-a in b-b) in spojine z enofunkcionalno skupino (b):



Hitrost stopenjske polimerizacije je izražena s koncentracijami **funkcionalnih skupin** (npr. [a]), ki sodelujejo pri polimerizaciji.

Hitrost polimerizacije (R_p) se lahko za šaržni reaktor izrazi s hitrostjo porabe funkcionalne skupine (a):

$$R_p = -\frac{d[a]}{dt}$$

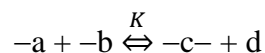
Ne glede na to, ali pri polimerizaciji nastajajo linearne, razvejene ali zamrežene polimerne verige, razlikujemo dve vrsti stopenjske polimerizacije, ki se razlikujeta po reakcijski kinetiki in porazdelitvi molekulske mase. Ločimo **reverzibilno ali povratno stopenjsko polimerizacijo** in **ireverzibilno ali nepovratno stopenjsko polimerizacijo**.

Pri sintezi linearnih stopenjskih polimerov včasih potekajo tudi reakcije **ciklizacije**.

Pri **stopenjskih kopolimerizacijah** sodeluje več monomerov.

Reverzibilna ali povratna stopenjska polimerizacija

Funkcionalna skupina a reagira s funkcionalno skupino b in nastane vez -c- ter stranski produkt d. d lahko reagira s -c- in spet nastaneta funkcionalni skupini a in b. Takšen primer je poliesterifikacija, kjer so a = -OH, b = -COOH, -c- = -COO- in d = H₂O. Ravnotežje zapišemo:



V ravnotežju je hitrost (R_p) polimerizacije enaka hitrosti depolimerizacije (R_{dp}). k_p je konstanta reakcijske hitrosti za polimerizacijo, k_{dp} pa je konstanta reakcijske hitrosti za depolimerizacijo.

$$R_p = -\frac{d[a]}{dt} = k_p[-a][-b]$$

$$R_{dp} = -\frac{d[-c-]}{dt} = k_{dp}[-c-][d]$$

v ravnotežju : $k_p[-a][-b] = k_{dp}[-c-][d]$

K je konstanta ravnotežja in je definirana kot: $K = \frac{k_p}{k_{dp}} = \frac{[-c-][d]}{[-a][-b]}$

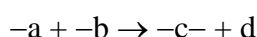
Pri reverzibilnih reakcijah je zelo težko doseči visoke povprečne molekulske mase polimera. Polimere z visokimi povprečnimi molekulskimi masami dobimo le, če med reakcijo odstranujemo stranske produkte. Na ta način premaknemo ravnotežje v smer nastajanja produktov.

Med reverzibilne stopenjske polimerizacije uvrščamo tudi **izmenjalno stopenjsko polimerizacijo**, pri kateri se število molekul ter koncentracija funkcionalnih skupin in vezi po reakciji ne spremenijo. Takšen primer je preestrenje.

Izmenjalna stopenjska polimerizacija: $b-R_1-a + b-R_2-c-R_3-a \rightarrow b-R_2-a + b-R_1-c-R_3-a$

Ireverzibilna ali nepovratna stopenjska polimerizacija

Funkcionalna skupina a reagira s funkcionalno skupino b in nastane vez $-c-$ ter stranski produkt d. d ne reagira s $-c-$, oziroma je K zelo visoka ($K \rightarrow \infty$). Reakcijo zapišemo:



Pri ireverzibilnih polimerizacijah dobimo polimere z visokimi povprečnimi molekulskimi masami, posebno če sta a in b v stehiometričnem razmerju in so konverzije (p) visoke (če je $p = 1$, dobimo eno samo ciklično molekulo z visoko molekulsko maso).

Da ne dosežemo previsokih molekulskih mas uporabljamo nestehiometrična razmerja funkcionalnih skupin in dodatke enofunkcionalnih spojin.

Konverzija je delež funkcionalnih skupin, ki zreagirajo. Definiramo jo za funkcionalne skupine, ki so v stehiometričnem primanjkljaju. Če vse limitne funkcionalne skupine (tiste v primanjkljaju) zreagirajo, je konverzija 1.

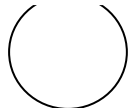
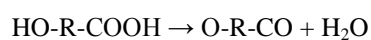
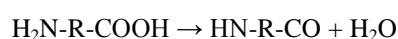
Reakcije ciklizacije

Pri sintezi linearnih stopenjskih polimerov včasih potekajo tudi reakcije ciklizacije.

Reakcije ciklizacije so mogoče za oba primera stopenjskih polimerizacij (tako pri monomerih vrste a-R-b (primer 1), kot tudi pri monomerih a-R'-a in b-R''-b (primer 2)). Za primer 2 so reakcije ciklizacije navadno mogoče šele od dimera (a-R'-c-R''-b) naprej.

Znano je, da ciklični oligomeri nastanejo pri poliestrih (laktoni) in pri poliamidih (laktami).

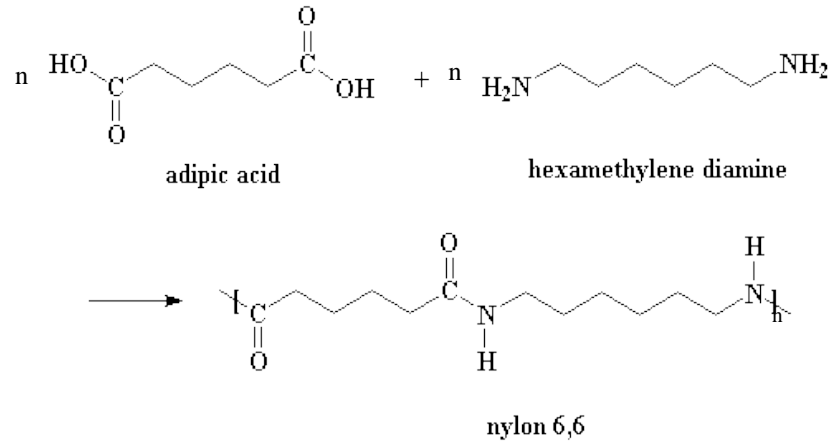
Primer: Nastajanje cikličnih oligomerov iz monomerov vrste a-R-b (R = 3-5 C atomov):



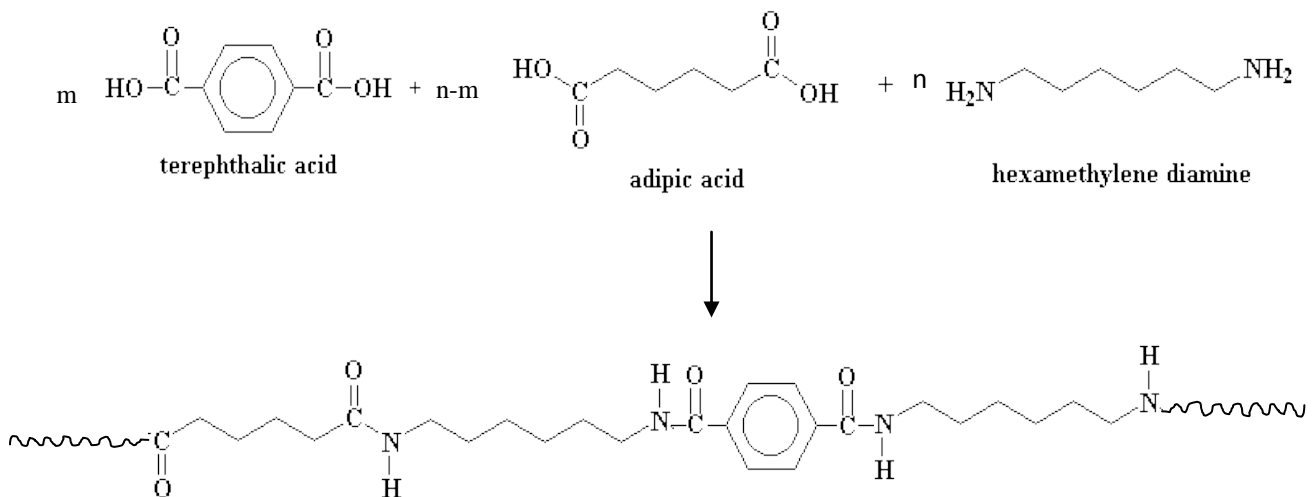
Stopenjske kopolimerizacije

Pri stopenjski kopolimerizaciji sodeluje več monomerov. Pogosto se uporabljajo poliamidni in poliestrski kopolimeri.

Primer: Poliamid 6,6 sintetiziramo iz heksametilendiamina in adipinske kisline. Če ob adipinski kislini uporabimo tudi tereftalno kislino, dobimo kopolimer. Kopolimer, ki nastane, se lažje predeluje in je bolj toplotno obstojen.



Slika: Sinteza Nylona 6,6 (poliamid 6,6) iz adipinske kisline in heksametilen diamina



Slika: Sinteza kopolimera adipinske kisline, tereftalne kisline in heksametilen diamina