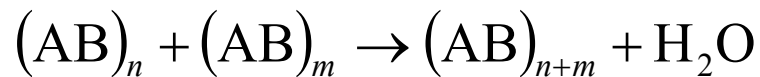


# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje



Nylon 11, aminoundekanska kiselina



Reakcija između dviju molekula bilo koje veličine

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kAB$$

Bilanca tvari za  
**IDEALNI KOTLASTI REAKTOR**

Osnovna kinetička jednačba,  
Pretpostavka:  $k$  ne ovisi o veličini reagirajuće molekule

$$\frac{dP}{dt} = -kP^2$$

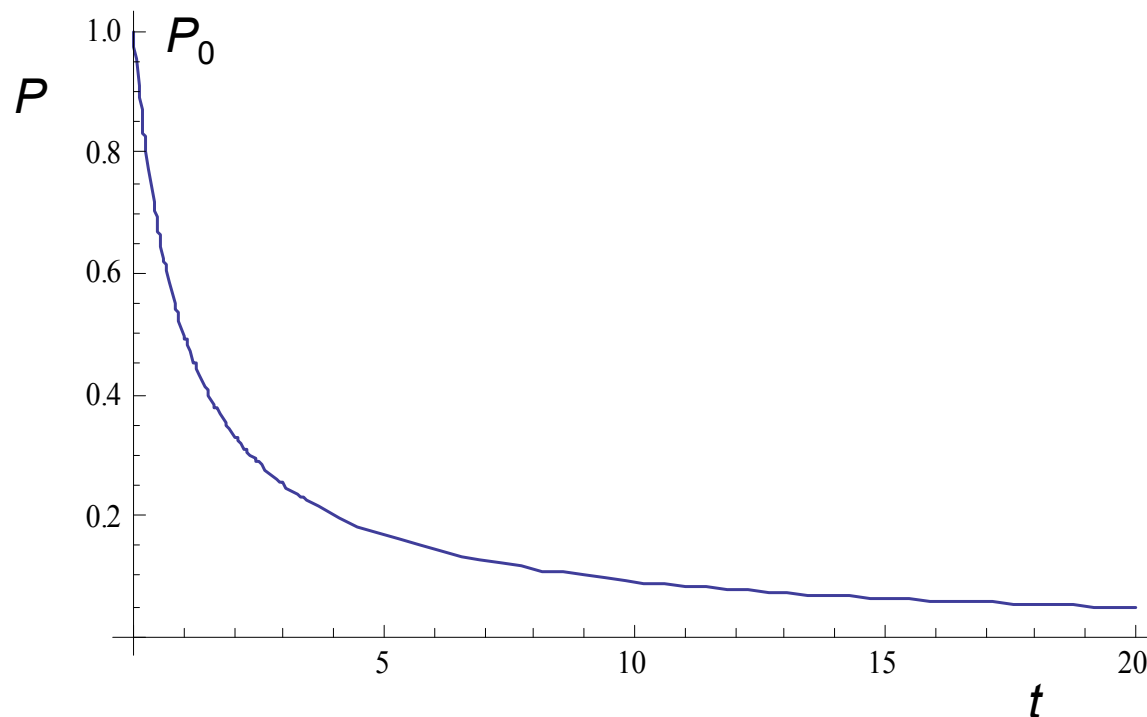
Osnovna kinetička jednačba,  
napisana na drugačiji način  
Svaka molekula, bez obzira na veličinu,  
Sadrži jednu  $A$  i jednu  $B$  skupinu

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$$P = \frac{P_0}{1 + ktP_0}$$

Rješenje diferencijalne jednačbe za  
ukupnu koncentraciju  
polimernih molekula



# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$$\frac{dP_1}{dt} = -2kP_1P$$

Brzina nestajanja monomera  
Faktor 2 – monomer i polimer reagiraju na dva različita načina: A(mon)+ B(pol) i A(pol) + B(mon)

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

Bilanca za polimernu molekulu veličine  $r$

Nastajanje

Nestajanje

Metode rješavanja:  
slijedno, počevši od monomera,  
metodom diskretnih transformacija

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

RJEŠENJE

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

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

Što s rješenjem?

RJEŠENJE

$$p = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{B_0 - B}{B_0} = \frac{P_0 - P}{P_0}$$

Definira se ukupna konverzija!

$$p = \frac{ktP_0}{1 + ktP_0} \quad \text{iz} \quad P = \frac{P_0}{1 + ktP_0}$$

$$P_r = P_0 (1 - p)^2 p^{r-1}$$

RASPODJELA  
KONCENTRACIJA  
KAO FUNKCIJA  
KONVERZIJE

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$$P_r = P_0(1-p)^2 p^{r-1}$$

RASPODJELA  
KONCENTRACIJA  
KAO FUNKCIJA  
KONVERZIJE

Karakterizacija raspodjela momentima

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

Nulti moment:  
ukupan broj molekula

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

Prvi moment:  
ukupan broj "mera"

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

Drugi moment:

Za  $0 < p < 1$  (konverzija) beskonačne sume konvergiraju!

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$\mu_0 = P_0(1 - p)$       Nulti moment:  
ukupan broj molekula

$\mu_1 = P_0$       Prvi moment:  
ukupan broj "mera"

$\mu_2 = P_0 \left( \frac{1 + p}{1 - p} \right)$       Drugi moment:

$$F(r) = \frac{P_r}{\mu_0} = (1 - p)p^{r-1} \qquad W(r) = \frac{rP_r}{\mu_1} = r(1 - p)^2 p^{r-1}$$

Brojčani udio

Maseni udio

FLORYJEVA (NAJVJEROJATNIJA) RASPODJELA  
GEOMETRIJSKA RASPODJELA

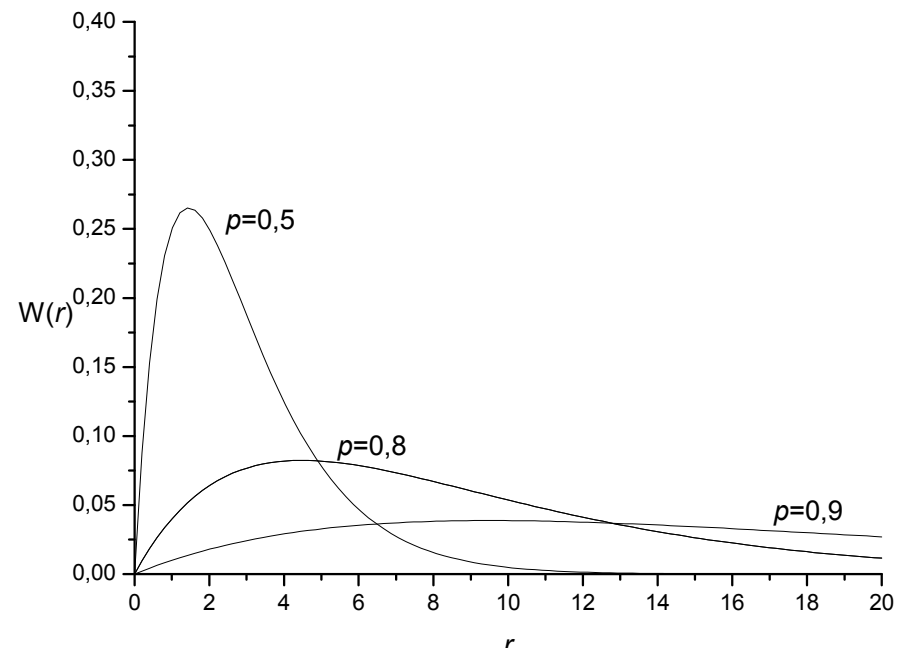
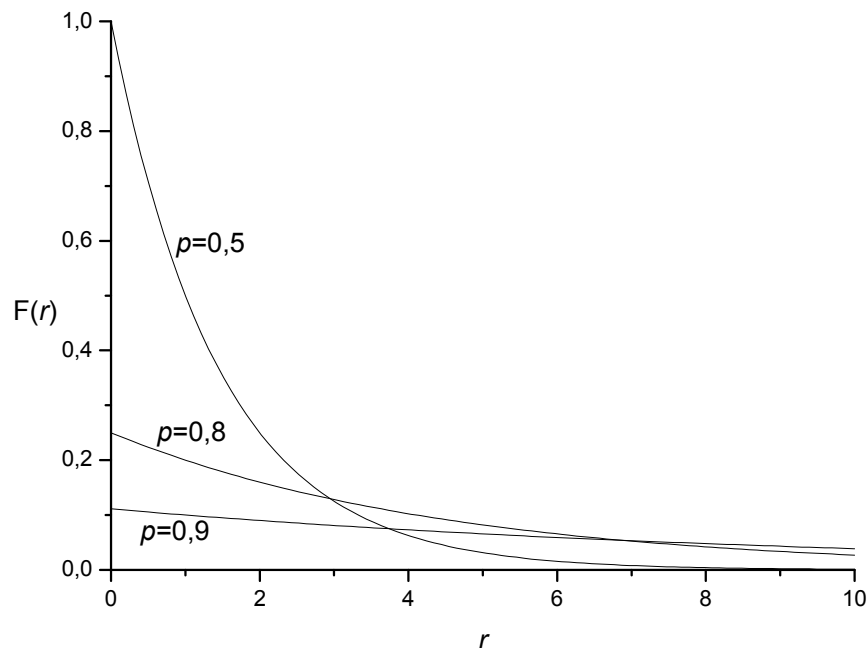
# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$$F(r) = \frac{P_r}{\mu_0} = (1-p)p^{r-1} \quad \text{Brojčani udio}$$

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

Maseni udio



Monomer uvijek prisutan, ali pri visokim konverzijama u zanemarujućem masenom udjelu!  
(karakteristika svih stupnjevitih polimerizacija)

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

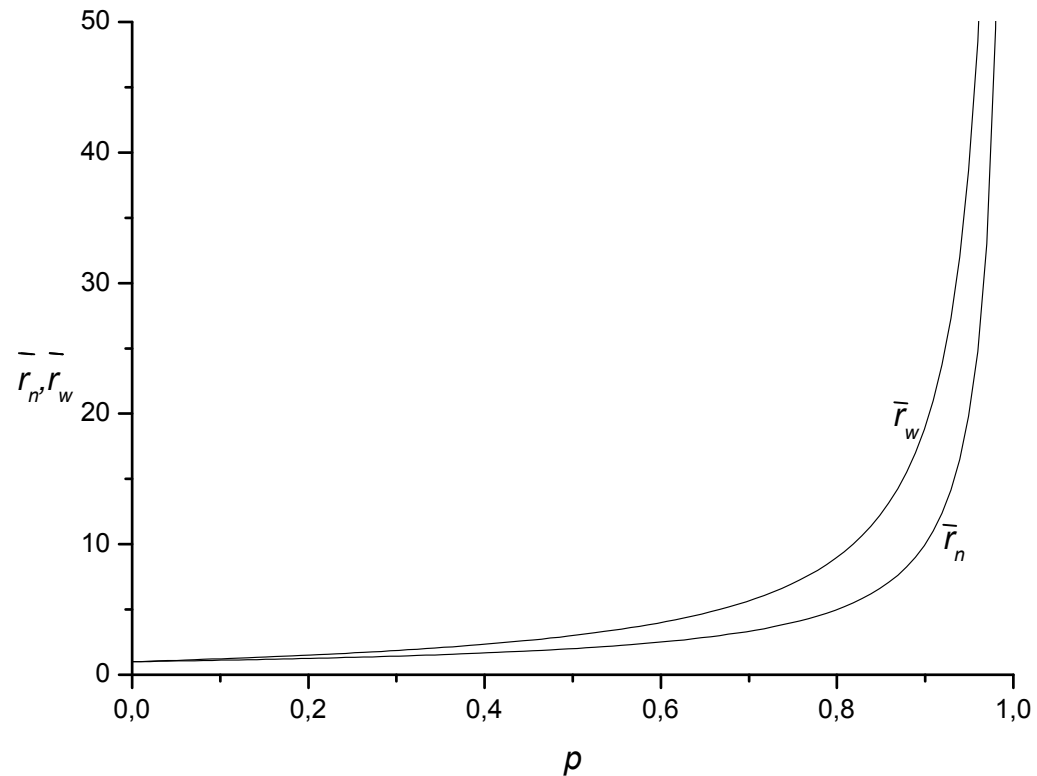
POLIMERIZACIJA TIPA -AB-  
Kinetičko razmatranje

$$\bar{r}_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} = \frac{1}{1-p}$$

Brojčani prosjek

$$\bar{r}_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1+p}{1-p}$$

Maseni prosjek



Visoke molekulske mase (pravi polimeri) ostvaruju se tek kod visokih konverzija  
(karakteristika svih stupnjevitih polimerizacija)

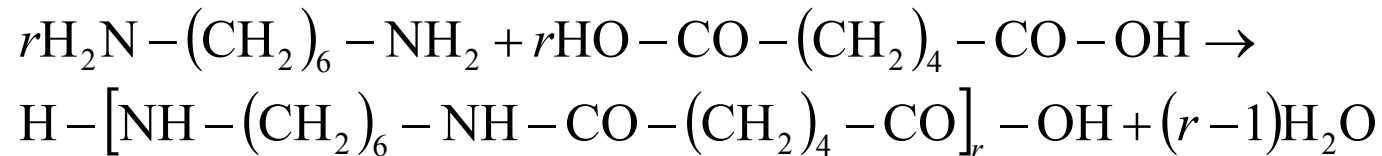




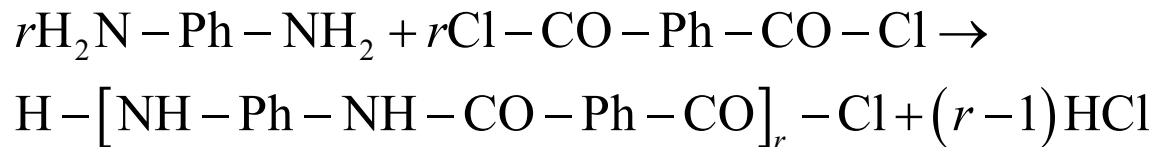
# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPAA<sub>2</sub> +B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje

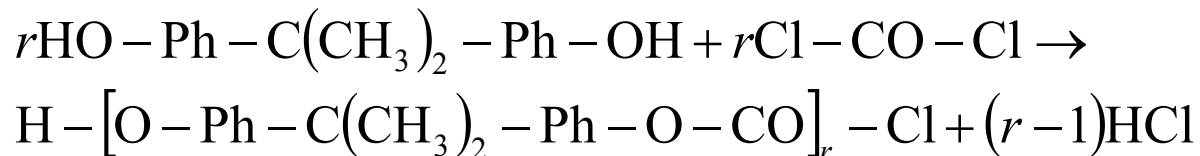
Poliamidi iz dikiselina i diamina (Nylon 6/6)



Poliamidi iz diacil klorida i diamina (Kevlar)



Poliesteri iz diacil klorida i diola (Lexan)



# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>

Statističko razmatranje

$$q = \frac{A_0}{B_0} \leq 1$$

Ključna varijabla:

Početni stehiometrijski omjer reaktanata (asimetrija)

$$p_A A_0 = p_B B_0$$

Konverzije funkcionalnih skupina su međuovisne

$$q = \frac{p_B}{p_A}$$

Konverzije reaktanata povezane su s asimetrijom

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPAA<sub>2</sub> +B<sub>2</sub>  
 Statističko razmatranje

Četiri tipa molekula u sustavu:

AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA

BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB

AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB  
 BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA-BB-AA

A	$A_0(1 - p_A) \times p_A^{r-1} p_B^{r-1} \times (1 - p_A)$	$r \geq 1$
B	$B_0(1 - p_B) \times p_A^r p_B^{r-1} \times (1 - p_B)$	$r \geq 0$
M-a	$A_0(1 - p_A) \times p_A^r p_B^{r-1} \times (1 - p_B)$	$r \geq 1$
M-b	$B_0(1 - p_B) \times p_B^r p_A^{r-1} \times (1 - p_A)$	$r \geq 1$

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPAA<sub>2</sub> +B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje

$$A_0 = qB_0 \quad p_B = qp_A = qp$$

Uz prikazane zamjene  
 $p$  – konverzija mjerodavnog reaktanta A

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

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

Koncentracije, u ovisnosti o konverziji  
i asimetriji

$$P_{r(A_2),r(B_2)} = 2B_0(1-p)(1-rp)q^r p^{2r-1}$$

$$P = B_0(1 + q - 2qp)$$

$$P_A = qB_0 \frac{(1-p)^2}{1-qp^2} \quad P_B = B_0 \frac{(1-qp)^2}{1-qp^2}$$

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

UKUPNA KONCENTRACIJA  
POLIMERNIH MOLEKULA  
u ovisnosti o konverziji i asimetriji

Ukupne koncentracije, u ovisnosti o konverziji i asimetriji

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>

Statističko razmatranje

Svaka se od triju raspodjela koncentracija dijeli s odgovarajućim zbrojem!

Dobiva se uvijek:

$$F(r) = (1 - qp^2)(qp^2)^{r-1} \quad \text{Geometrijska raspodjela s parametrom } qp^2$$

$$n = 2r$$

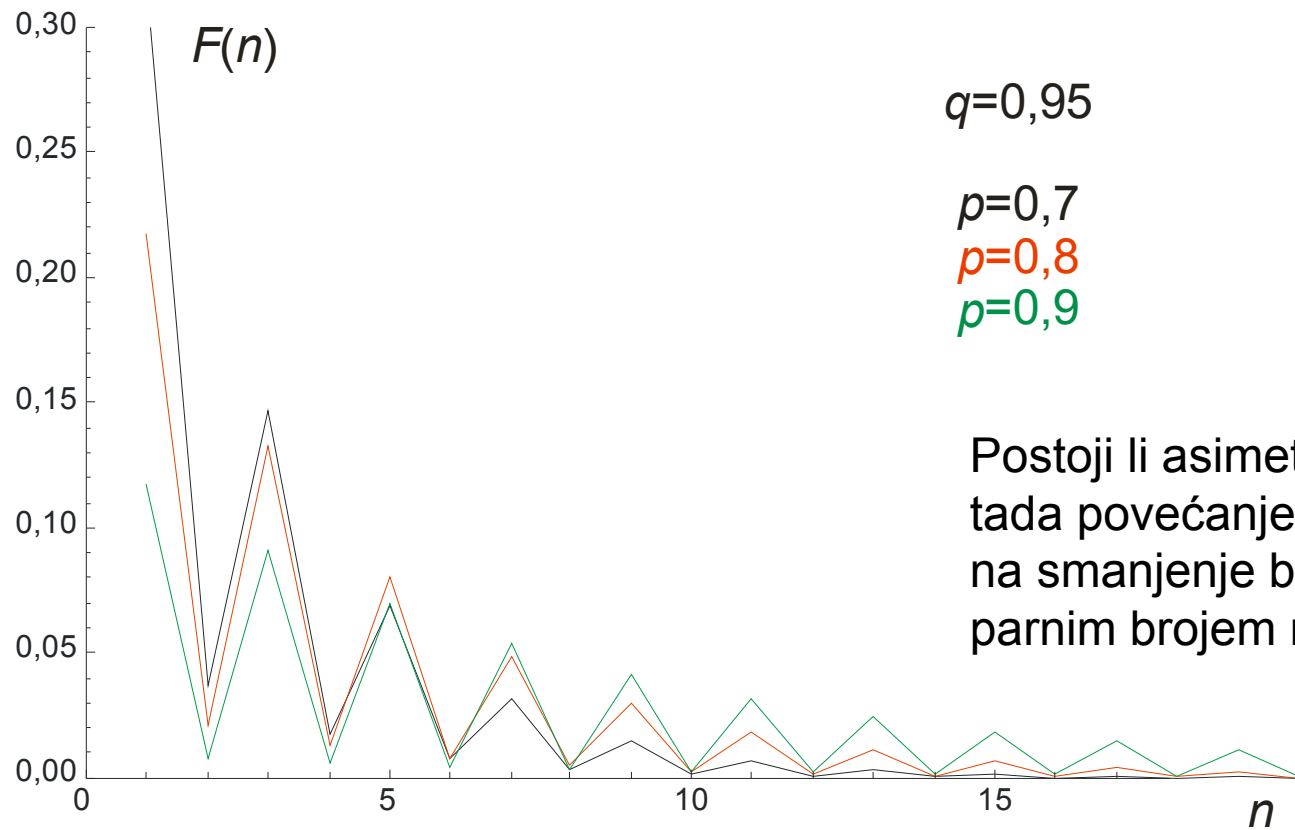
Uz zamjenu

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

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

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje



$q=0,95$

$p=0,7$

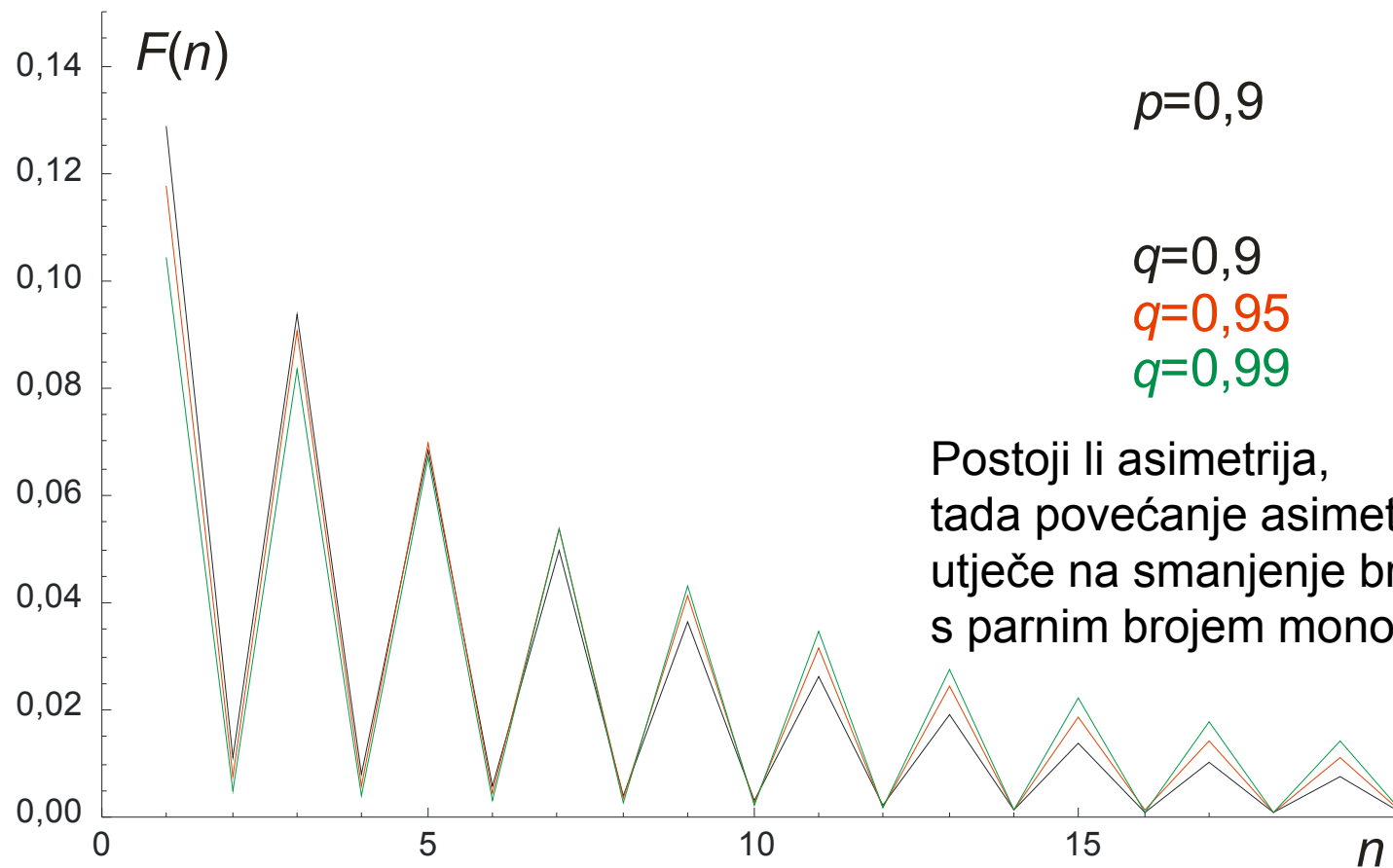
$p=0,8$

$p=0,9$

Postoji li asimetrija,  
tada povećanje konverzije utječe  
na smanjenje broja molekula s  
parnim brojem monomernih jedinica.

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje





# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>

Statističko razmatranje

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

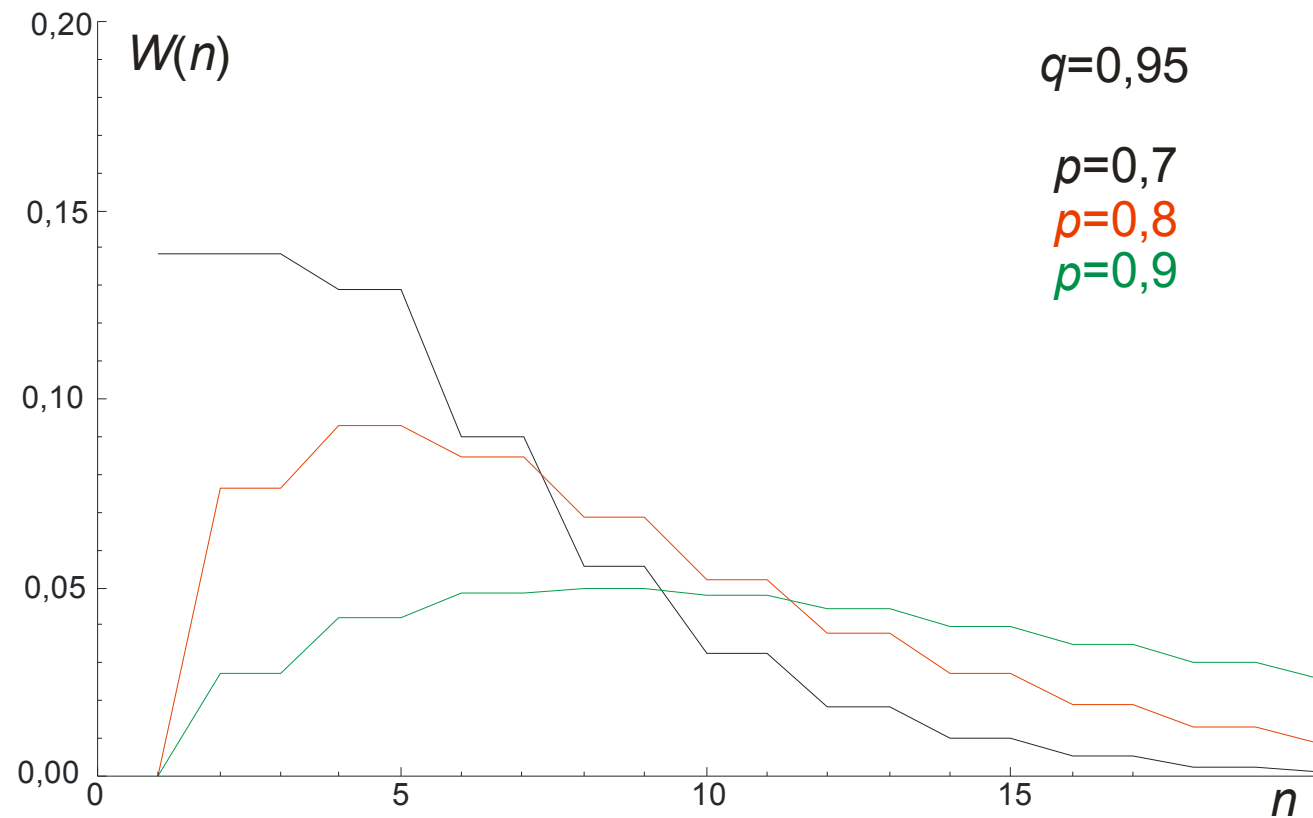
Preračunavanje na masenu raspodjelu

$$W(n) = n(1-p)(1-pq)p^{n-1}q^{(n-1)/2} \quad \text{Neparni } n$$

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

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

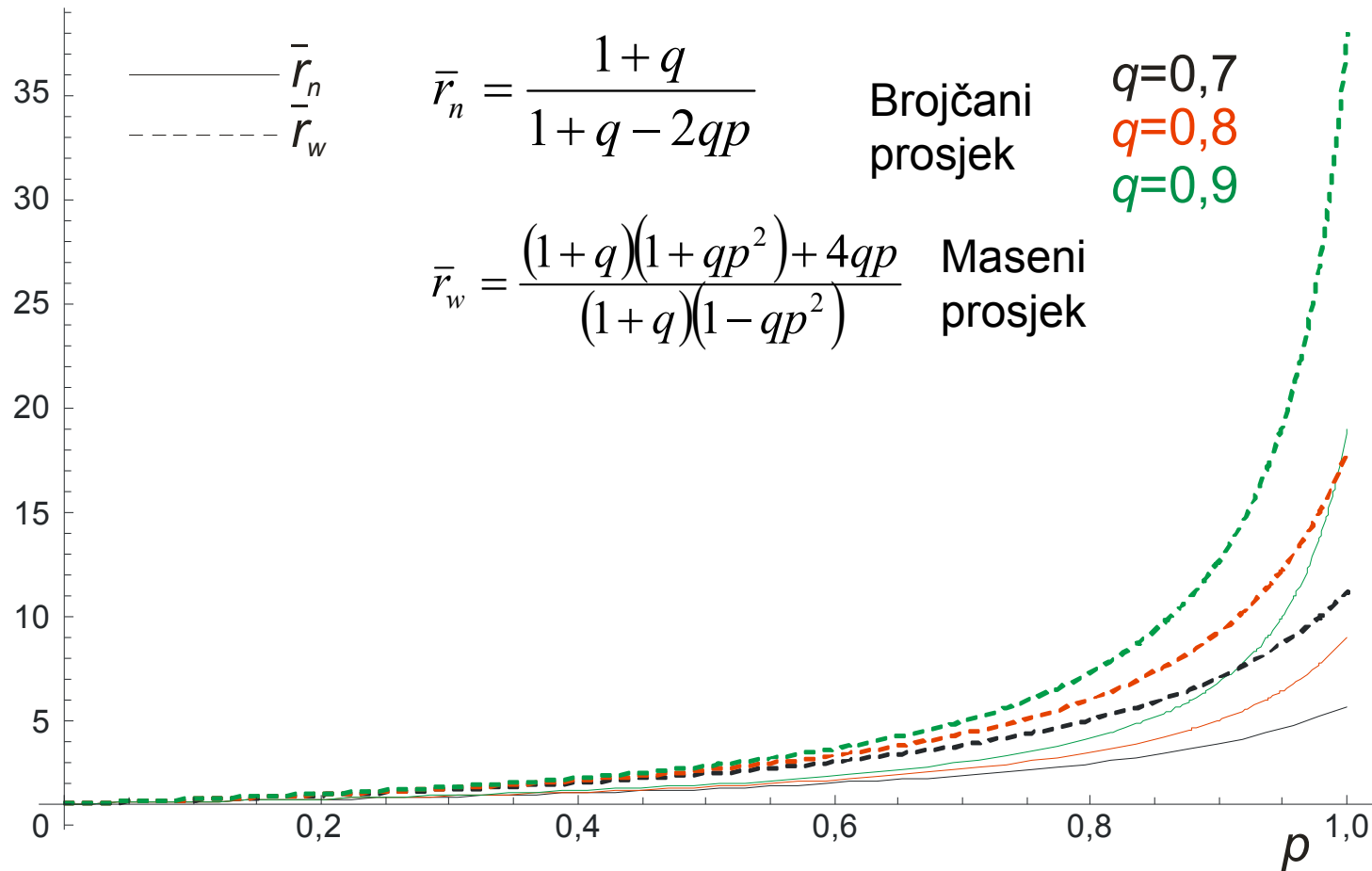
POLIMERIZACIJA TIP A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje



S porastom konverzije brzo se smanjuje maseni udio monomera u sustavu:  
Karakteristika stupnjevitih polimerizacija.

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

POLIMERIZACIJA TIPAA<sub>2</sub> +B<sub>2</sub>  
Statističko razmatranje



Asimetrijom se regulira konačna molarna masa produkta!

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

## EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE KINETIČKE KONSTANTE

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dB}{dt} = -kA^2 \quad \text{Poliamidacija u idealnom kotlastom reaktoru}$$

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

Koncentracija funkc. skupina  
Za varijabilni, odnosno stalni  $k$ .

Zašto varijabilni?

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

Konverzija

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

Stupanj polimerizacije!  
Bez asimetrije!

$$\bar{r}_n = 1 + A_0 kt$$

Linearna ovisnost prosjeka o vremenu:  
Nagib? Odsječak?

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

## EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE KINETIČKE KONSTANTE

$$\frac{dA}{dt} = -kA^3$$

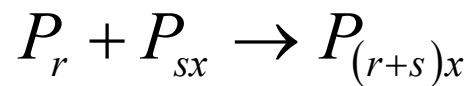
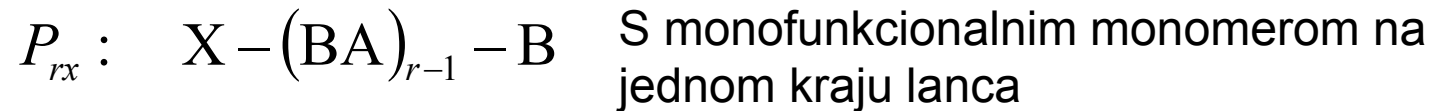
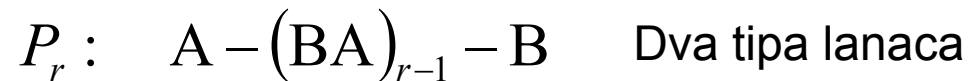
Katalizirana kiselinom!

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

Linearna ovisnost kvadrata prosjeka o vremenu:  
Nagib? Odsječak?

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

EFEKT MONOFUNKCIONALNOG MONOMERA; TIP AB + XB



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

Kinetički izraz u idealnom kotlastome reaktoru

Zašto dvojka?

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

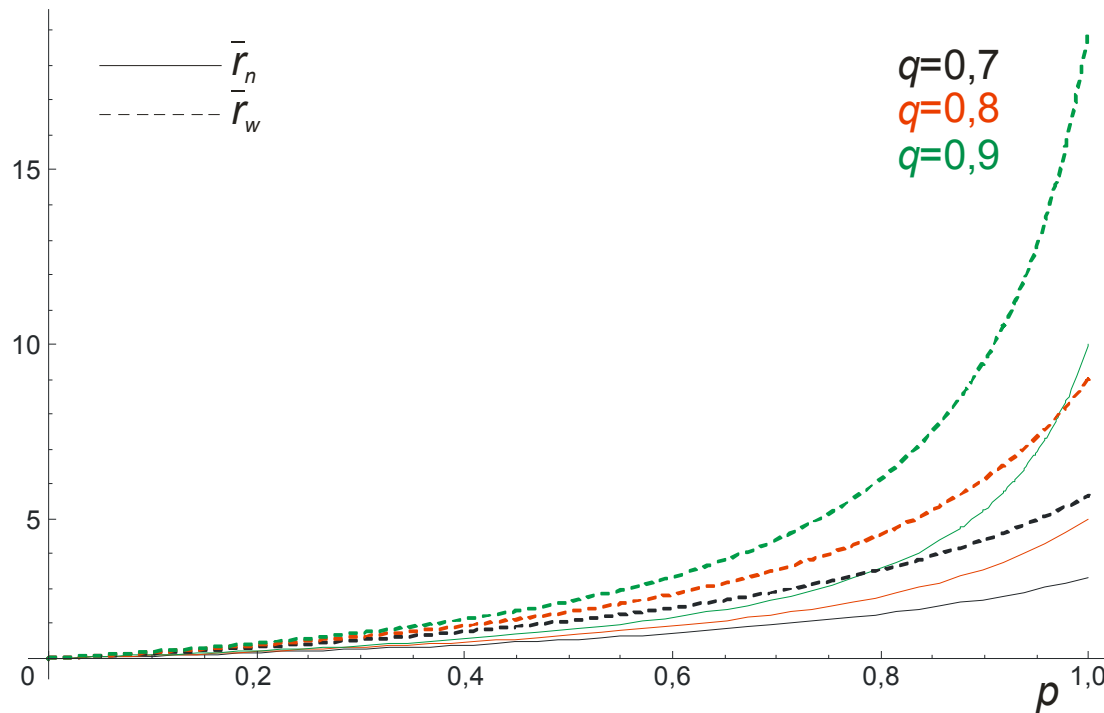
Promjena koncentracije X-terminiranih molekula

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

EFEKT MONOFUNKCIONALNOG MONOMERA; TIP AB + XB

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-qp} \quad \bar{r}_w = \frac{1+qp}{1-qp}$$

Kinetička analiza daje prosjeke!



$$q = \frac{A_0}{B_0} = \frac{P_0}{P_0 + P_{0x}}$$

$q$  je asimetrija

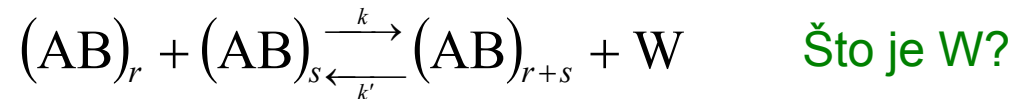
Kako završava lanac pri potpunoj Konverziji?

Asimetrijom (monofunkcionalnim monomerom) regulira se konačna molarna masa produkta!

# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

## REVERZIBILNA POLIMERIZACIJA

Sasvim uobičajena kod poliesterifikacija

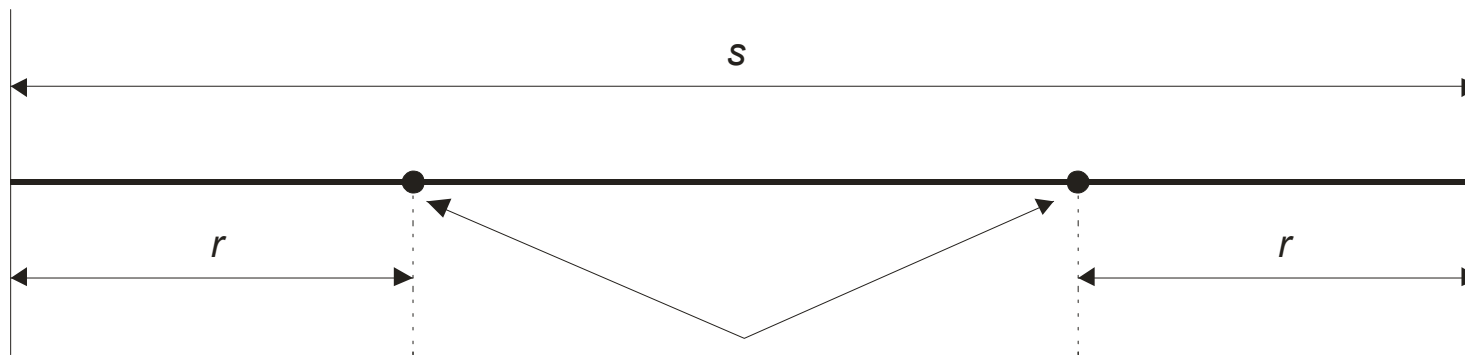


$$\frac{dP_r}{dt} = k \sum_{s=1}^{r-1} P_{r-s} P_s - 2kP_r \sum_{s=1}^{\infty} P_s - k'W(r-1)P_r + 2k'W \sum_{s=r+1}^{\infty} P_s$$

Kinetički izraz?

Zašto  $r-1$ ?

Zašto 2?





# MODELIRANJE STUPNJEVITIH POLIMERIZACIJA

## REVERZIBILNA POLIMERIZACIJA

Kinetička analiza

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

$$K = k/k' \quad \text{Ravnotežna konstanta}$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{Konverzija}$$

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

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K}+1} \quad \bar{r}_n = 1 + \sqrt{K} \quad \text{Dajmo reakciji dovoljno vremena, } t \rightarrow \infty$$

Depolimerizacija ograničava konverziju i molarnu masu!

Kako riješiti problem?