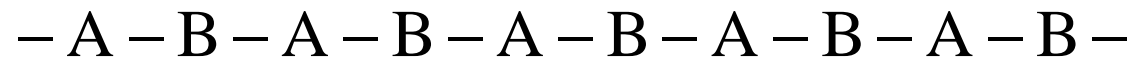


# KOPOLIMERIZACIJA

UGRADNJA VIŠE RAZLIČITIH MONOMERA  
u istu makromolekulu

Je li stupnjevita polimerizacija tipa  $A_2+B_2$  kopolimerizacija?

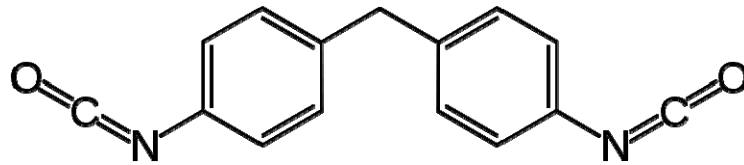


Alternirajući (izmjenični) kopolimer

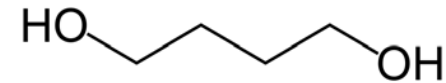
# KOPOLIMERIZACIJA

## POLIURETANI

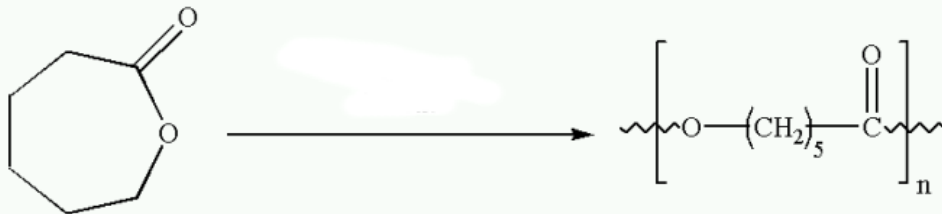
Stupnjevita kopolimerizacija:  
ugradnja više različitih monomera iste funkcionalnosti



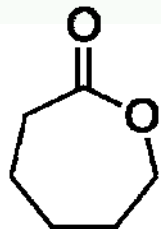
difenilmetan-diizocijanat



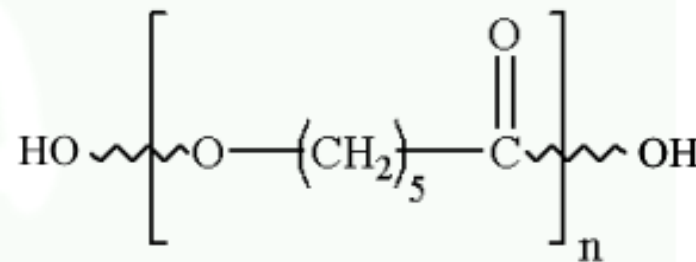
1,4-butandiol



polimerizacijom kaprolaktona  
otvaranjem prstena nastaje  
biorazgradivi ester polikaprolakton



kaprolakton



hidroksi-terminiran polikaprolakton

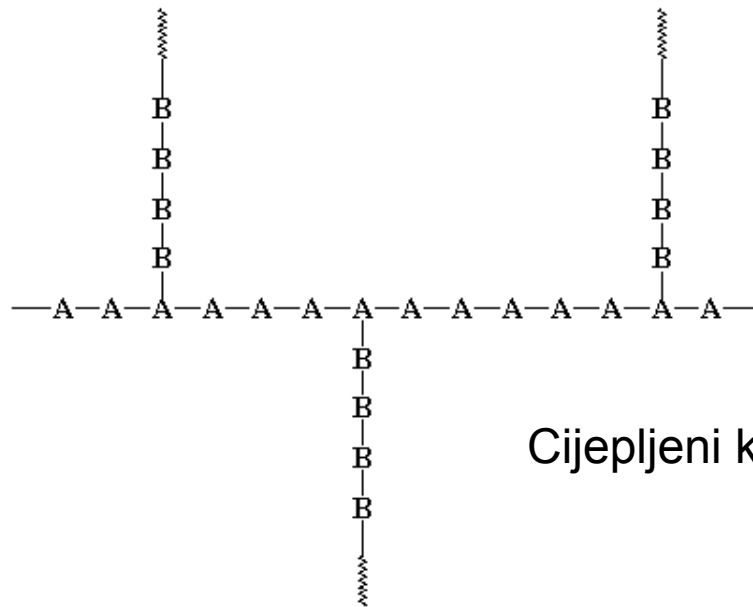
# KOPOLIMERIZACIJA



Statistički kopolimer



Bločni kopolimer



Cijepljeni kopolimeri

# KOPOLIMERIZACIJA

## Radikalna kopolimerizacija

Terminalni model (Mayo i Lewis)

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

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

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

$$k_{21}M_1R_{(2)} = k_{12}M_2R_{(1)}$$

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

Nestajanje monomera

Trenutačni sastav kopolimera

Pretpostavka o stacionarnom stanju  
Brzine pretvorbe jednog tipa radikala u drugi međusobno su jednake

Nakon uvođenja

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

**OMJERI KOPOLIMERIZACIJSKE REAKTIVNOSTI**

# KOPOLIMERIZACIJA

## Radikalska kopolimerizacija

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(r_1 M_1 + M_2) M_1}{(M_1 + r_2 M_2) M_2}$$

Kopolimerizacijska jednažba

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

$F_1 = dM_1 / (dM_1 + dM_2)$  (trenutačni sastav kopolimera)

$f_1 = M_1 / (M_1 + M_2)$  (trenutačni sastav smjese monomera)

# KOPOLIMERIZACIJA

Radikalna kopolimerizacija

Model predzadnje jedinice  
*penultimate model*

$$F_1 = \frac{\bar{r}_1 f_1^2 + f_1 f_2}{\bar{r}_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + \bar{r}_2 f_2^2}$$

Četiri različite vrste radikala  
Osam različitih propagacijskih reakcija

$$\bar{r}_1 = r_{21} \frac{r_{11} f_1 + f_2}{r_{21} f_1 + f_2}$$

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{111}} \quad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}} \quad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}} \quad r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{221}}$$

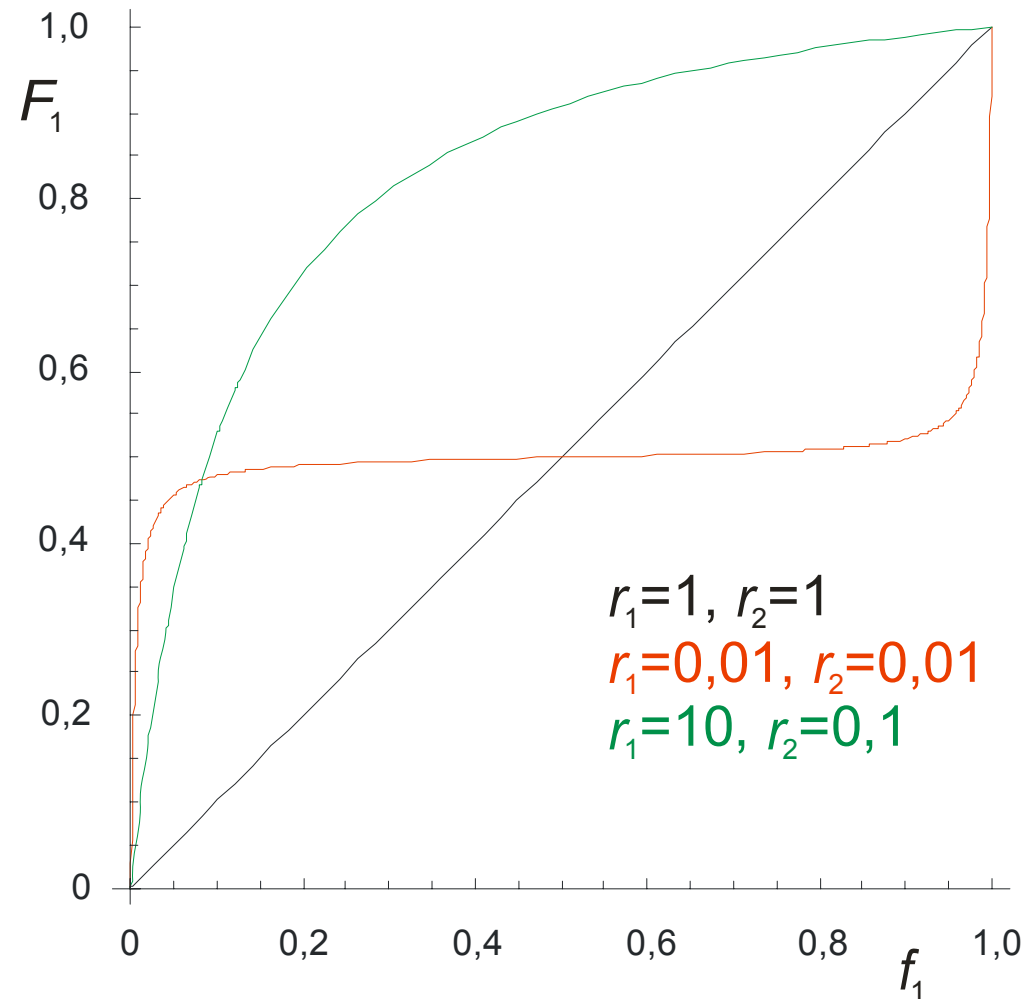
$$\bar{r}_2 = r_{12} \frac{f_1 + r_{22} f_2}{f_1 + r_{22} f_2}$$

Drugi modeli:  
Model pretpredzadnje jedinice  
Model sudjelovanja kompleksa...

# KOPOLIMERIZACIJA

Modeliranje sastava kopolimera

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$



# KOPOLIMERIZACIJA

Pomak sastava – tijekom šaržne kopolimerizacije mijenja se sastav reakcijske smjese te, posljedično, sastav kopolimera

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

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

$$1-p = \left( \frac{f_1}{f_{10}} \right)^\alpha \left( \frac{1-f_1}{1-f_{10}} \right)^\beta \left( \frac{f_{10}-\delta}{f_1-\delta} \right)^\gamma \quad \text{Rješenje za terminalni model}$$

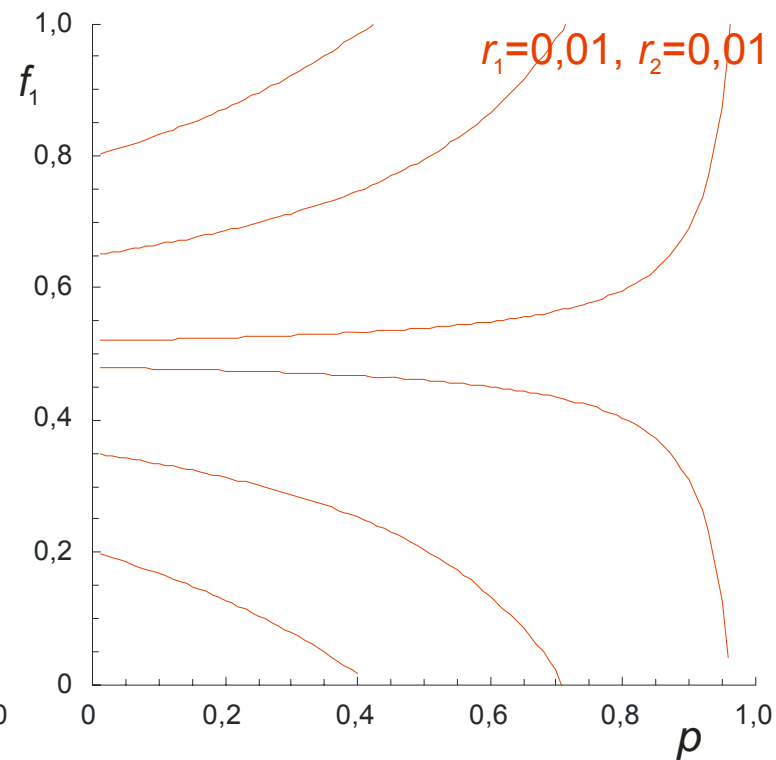
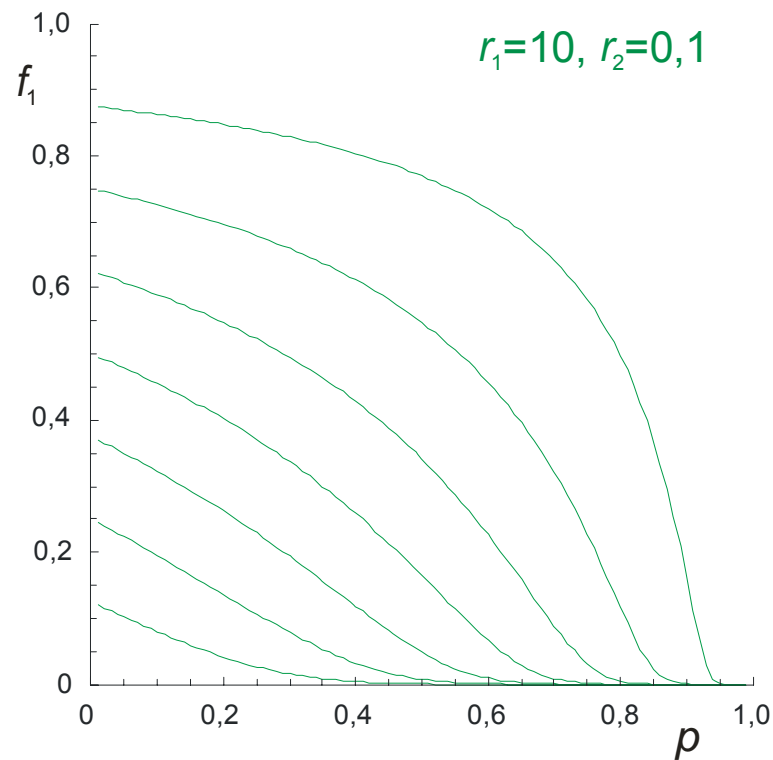
$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1} \quad \gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$



# KOPOLIMERIZACIJA

Pomak sastava – tijekom šaržne kopolimerizacije mijenja se sastav reakcijske smjese te, posljedično, sastav kopolimera

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

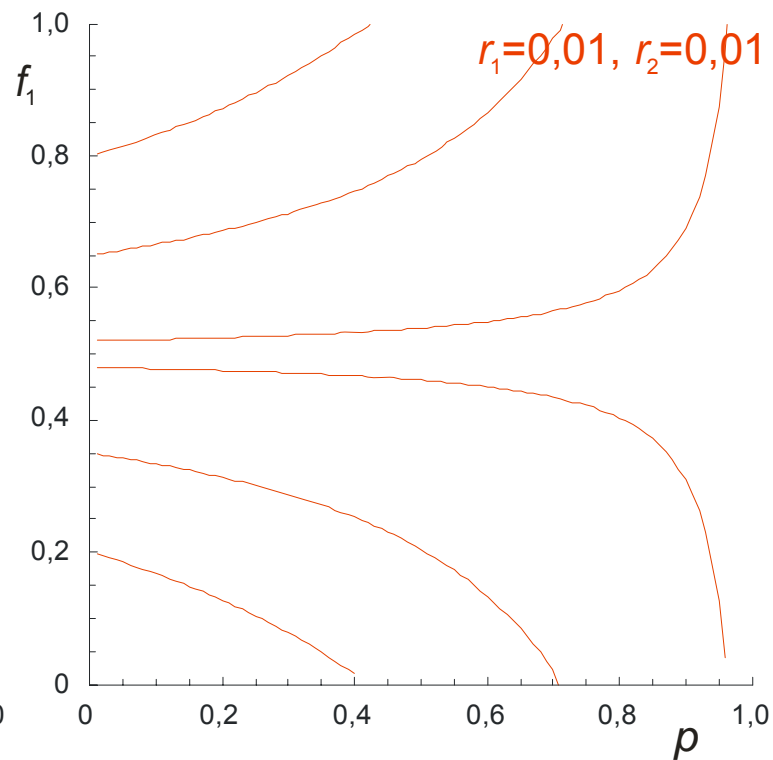
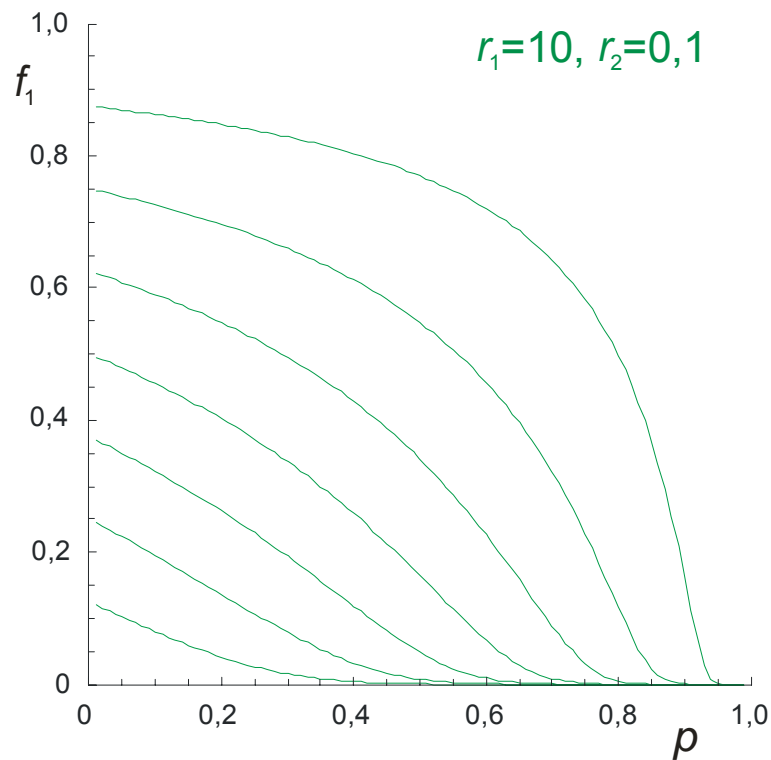


# KOPOLIMERIZACIJA

Pomak sastava – tijekom šaržne kopolimerizacije mijenja se sastav reakcijske smjese te, posljedično, sastav kopolimera

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

$$F_1^{kum} = \frac{\int_0^p F_1^{inst} dp}{p} \quad \text{Kumulativni sastav kopolimera}$$



# KOPOLIMERIZACIJA

Raspodjela sljedova (sekvencija)

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B-B

A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B

A-B-B-B-B-A-A-A-A-A-B-B-A-A-A-B-B-B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-B-B

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

$f_A=0,5$  Po 15 monomernih jedinica

$15/1=15$ ;  $15/5=3$ ;  $15/5=3$ ;  $15/15=1$

Prosječna duljina slijeda: omjer ukupnoga broja jedinica i broja sljedova

Ista prosječna duljina slijeda – različita raspodjela sljedova



# KOPOLIMERIZACIJA

Raspodjela sljedova kod stupnjevite kopolimerizacije  $A_2+B_2+C_2$

$$q = \frac{A_0}{B_0 + C_0} = \frac{p}{p_B + p_C} \quad \text{Asimetrija}$$

$$q_B = \frac{B_0}{B_0 + C_0} = \frac{p_B}{p_B + p_C} = 1 - q_C \quad \text{Udio tvrdih segmenata}$$

Nešto matematike, pretpostavka jednake reaktivnosti OH-skupina

$$(N_B)_n = \frac{1}{1 - p_B q_B^2 / p} \quad (N_C)_n = \frac{1}{1 - p_C q_C^2 / p} \quad \text{Brojčani i maseni prosjek raspodjele sljedova}$$

$$(N_B)_w = \frac{1 + p_B q_B^2 / p}{1 - p_B q_B^2 / p} \quad (N_C)_w = \frac{1 + p_C q_C^2 / p}{1 - p_C q_C^2 / p} \quad \text{Veza sa svojstvima}$$

# KOPOLIMERIZACIJA

Raspodjela sljedova kod radikalne kopolimerizacije

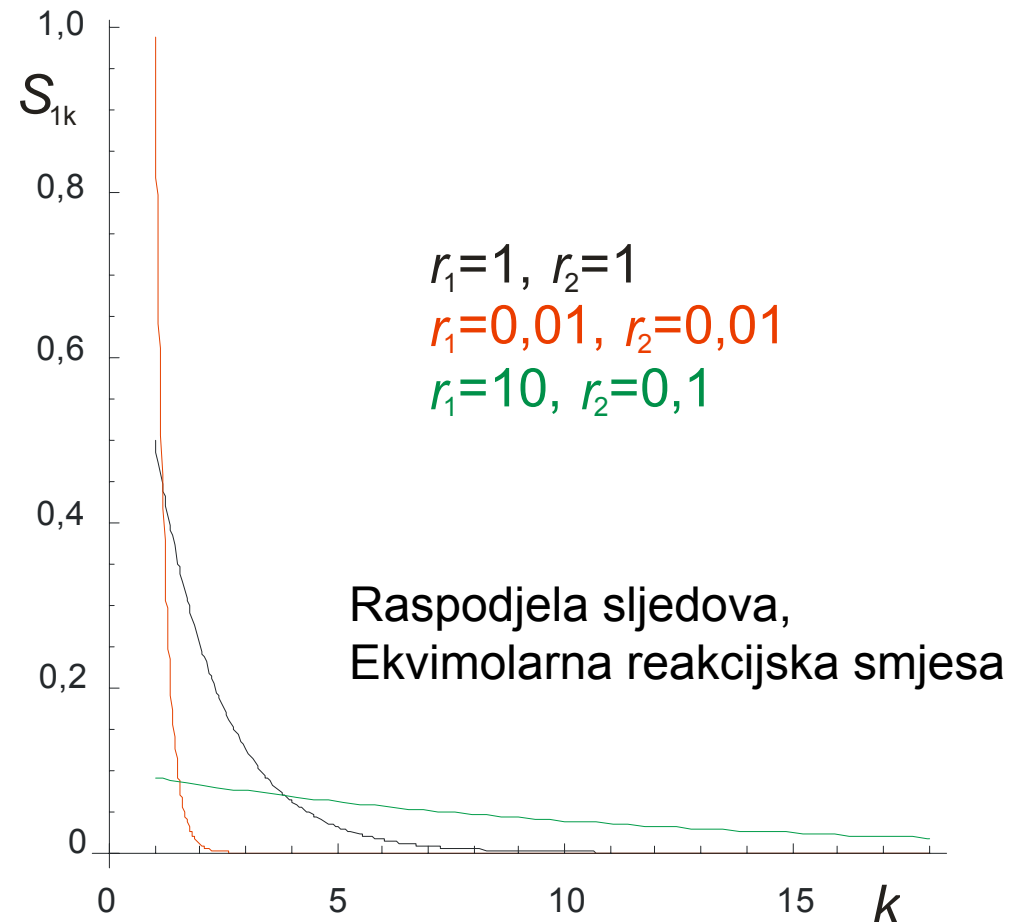
$$S_{ik}^{inst} = (1 - P_{ii})P_{ii}^{k-1}$$

Vjerojatnost nalaženja sljedova

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

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

Prosječne duljine sljedova



# KOPOLIMERIZACIJA

Raspodjela sljedova kod radikalne kopolimerizacije

Raspodjela **dijada** [11], [12] ([21]) i [22]

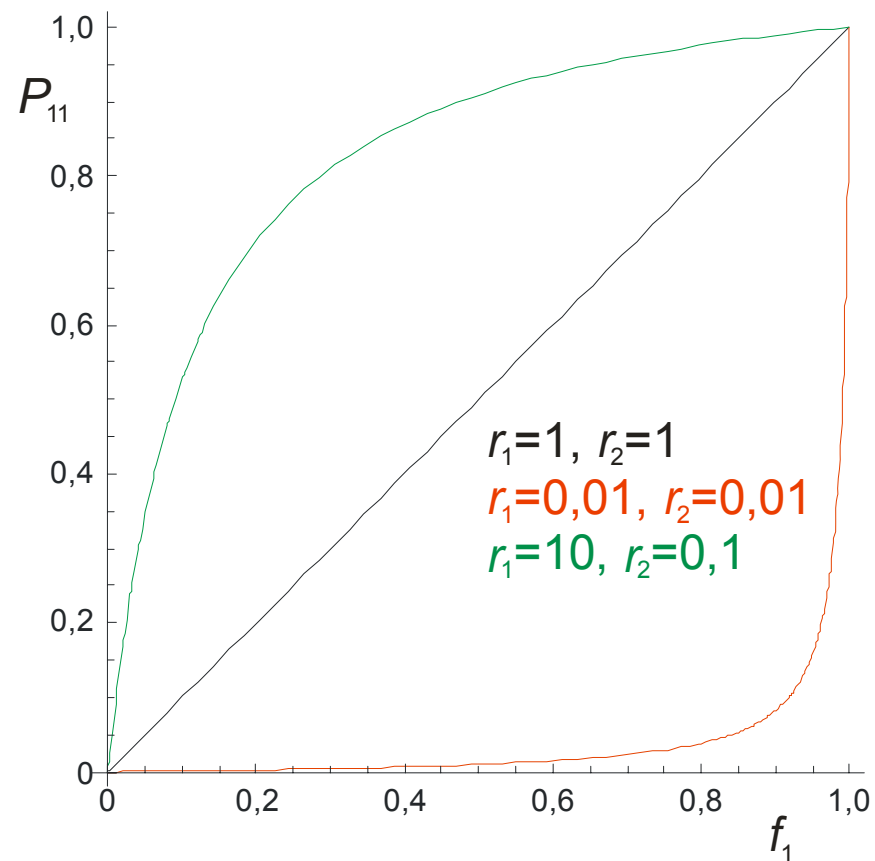
$P_{ii} + P_{ij} = 1$       Zbroj vjerojatnosti jednak 1

$$P_{ii} = \frac{k_{ii}M_i}{k_{ii}M_i + k_{ij}M_j}$$

$$P_{ii} = \frac{k_{ii}f_i}{k_{ii}f_i + k_{ij}f_j}$$

$$P_{ii} = \frac{r_i f_i}{r_i f_i + f_j} \quad P_{ij} = \frac{f_j}{r_i f_i + f_j}$$

Terminalni model



# KOPOLIMERIZACIJA

Raspodjela sljedova kod radikalne kopolimerizacije

$$P_{iii} = P_{ii}^2$$

$$P_{ijj} = 2P_{ii}P_{ij}$$

$$P_{jij} = P_{ij}^2$$

Terminalni model

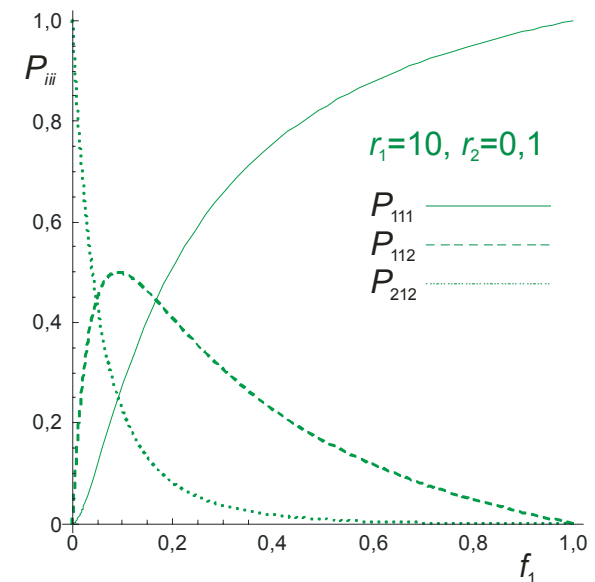
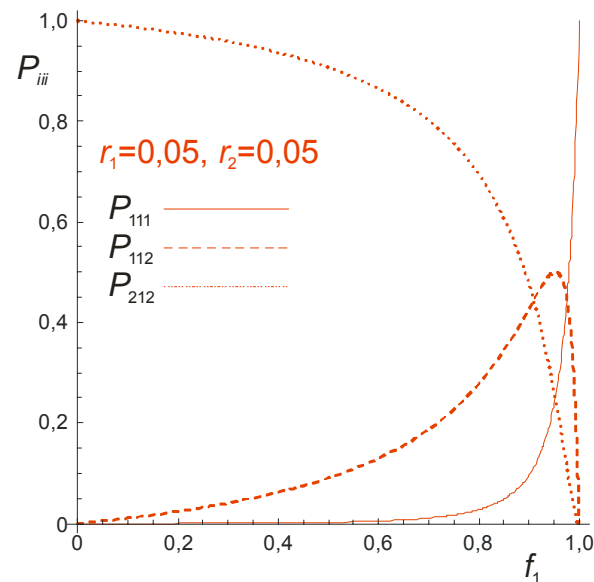
$$P_{iii} = \left( \frac{r_i f_i}{r_i f_i + f_j} \right)^2$$

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

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

Raspodjela trijada <sup>13</sup>C NMR

[111], [112], [212], [222], [122] i [121]





# KOPOLIMERIZACIJA

Ostali aspekti

Istodobna raspodjela molekulskih masa i sastava kopolimera  
kod radikalne kopolimerizacije

Radikalna terpolimerizacija