

Podmínky vzniku makromolekuly

Podmínky vzniku makromolekuly

1) chemická podmínka

Výchozí nízkomolekulární látka(y) musí být z pohledu polymerní reakce nejméně dvoufunkční

2) termodynamická podmínka

Změna Gibbsovy energie musí být menší nebo rovna nule

3) kinetická podmínka

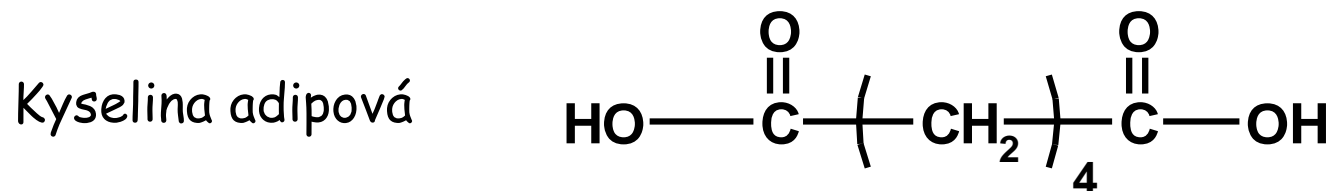
- Molekula musí být snadno aktivovatelná
- rychlost polymerizace musí být daleko rychlejší než další reakce probíhající v systému
- Vhodně zvolený mechanismus

Podmínky vzniku makromolekuly

- Výchozí nízkomolekulární látka(y) musí být z pohledu polymerní reakce nejméně dvoufunkční
- funkčnost = počet kovalentních vazeb, které může molekula vytvořit s jiným reaktantem za existujících reakčních podmínek
- Reagují-li dva **monofunkční** monomery vzniká produkt, který nemá již žádnou reaktivní skupinu - **reakce nemůže pokračovat!**
- Reakcí dvou **dvoufunkčních** monomerů vzniká produkt, který má 2 reaktivní místa - **reakce může pokračovat**

Podmínky vzniku makromolekuly

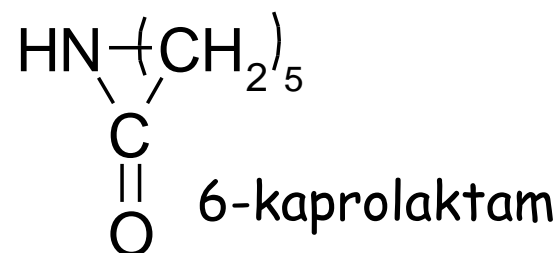
- Přítomnost dvou a více fčních skupin v molekule
např. -OH, -CHO, -COOH, -NH₂, -SH



- Násobná vazba (adice) - olefiny, konjug. Dieny, vinylové slč, trojná CC, C=heteroatom



- Cyklická struktura (v průběhu rce se otevírá) - heterocykly, cykloalkeny



Základní typy polymerizací

○ Řetězové polymerizace

- radikálové
- iontové: aniontové, kationtové
- polymerizace za otevření kruhu
- koordinační polymerizace

Zieglerovy-Nattovy katalyzátory
metallocenové katalyzátory

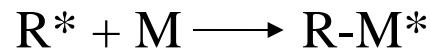
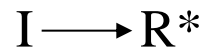
○ Stupňovité polymerizace

- polykondenzace
- polyadice

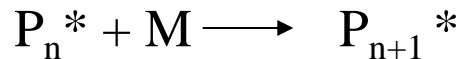
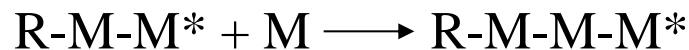
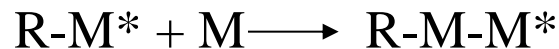
princip řetězových polymerizací

Opakovaná adice mol. monomeru na **růstová centra** (vysoce reaktivní meziprodukty - radikály, ionty..)

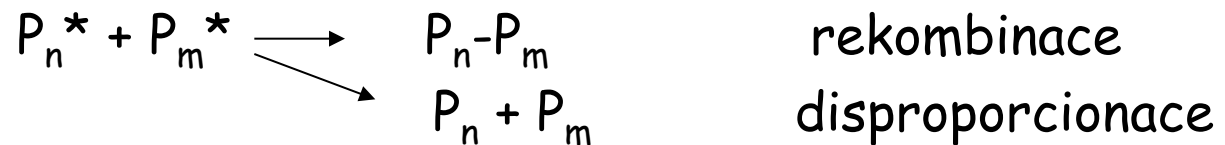
Iniciace - molekula monomeru se aktivuje působením iniciátoru (E)



Propagace - dochází k růstu řetězce makromolekuly (přesun R)

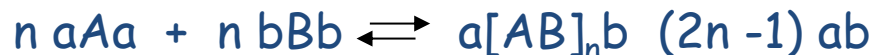


Terminace - dochází k ukončení růstu řetězce makromolekuly



Základní princip stupňovitých polymerizací

- MM vznikají reakcí funkčních skupin dvojfunkčních monomerů a vzniklých oligomerů (polymerů)
- Opakování jedné základní rce (stabilní meziprodukty)
- Všechny funkční skupiny - **stejná reaktivita** (velikost molekuly nehraje roli)
- Spojování molekul různé velikosti - stejná rychlost, E_a , T , derivatizace fčních skupin (chloridy), katalyzátory (H^+)
- Pomalý, plynulý nárůst P_n , (polyadice, polykondenzace)



Iniciace, propagace a terminace

Stupňovité
polyreakce

Iniciace, propagace a terminace jsou z hlediska reakční rychlosti a mechanismu identické reakce.

Řetězové
polyreakce

Iniciace, propagace a terminace jsou z hlediska reakční rychlosti a mechanismu podstatně odlišné reakce.

Aktivační energie

Stupňovité
polyreakce

Aktivační energie je pro každý růstový
krok stejná.

Řetězové
polyreakce

Aktivační energie iniciace je odlišná od
aktivační energie propagace.

Iniciace reakce

Stupňovité
polyreakce

Katalyzátory vystupují z reakce nezměněny. Iniciace reakce probíhá i bez katalyzátoru, avšak podstatně pomaleji .

Řetězové
polyreakce

Iniciace reakce se dosahuje sloučeninami, které se zabudovávají v makromolekulách jako koncové skupiny.

Ubývání monomeru

Stupňovité
polyreakce

Monomer je schopný kombinace s jiným monomerem nebo s jinou rostoucí složkou systému, což vede k **rychlému vymizení monomeru**.

Řetězové
polyreakce

Monomer je schopen reagovat pouze s aktivním koncem řetězce, což vede k **plynulému ubývání monomeru** v průběhu polyreakce.

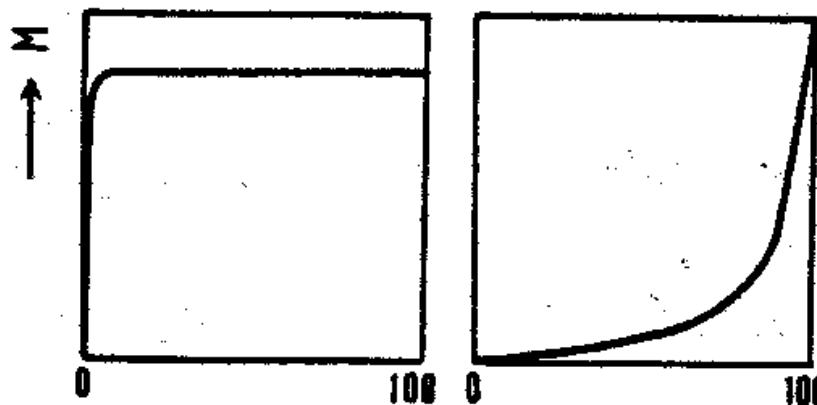
Růst řetězce polymeru

Stupňovitě
polyreakce

Řetězové
polyreakce

Růst řetězce polymeru je pomalý. Polymery s velkou molekulovou hmotností nejsou na začátku vůbec přítomny. Pro dosažení velkých M je potřeba vysoká konverze.

Růst každého iniciovaného polymerního řetězce je velmi rychlý. Již v prvních časových stádiích polymerizace jsou přítomny makromolekuly s velkou M , která se s časem výrazně nemění.



Reakční doba

Stupňovitě
polyreakce

Dlouhá reakční doba vede k velké
molekulové hmotnosti polymeru.

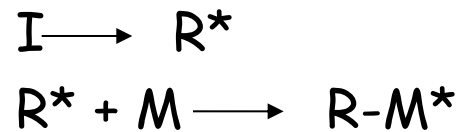
Řetězové
polyreakce

Dlouhá reakční doba vede k vysokému
výtěžku.

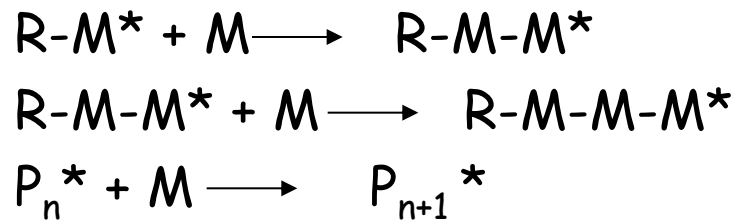
Řetězové polymerizace

Základní princip řetězových polymerizací

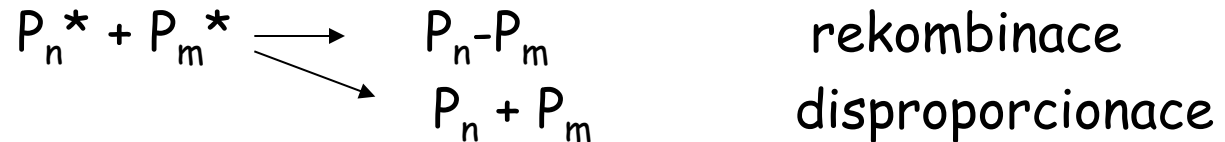
Iniciace - molekula monomeru se aktivuje působením iniciátoru



Propagace - dochází k růstu řetězce makromolekuly



Terminace - dochází k ukončení růstu řetězce makromolekuly

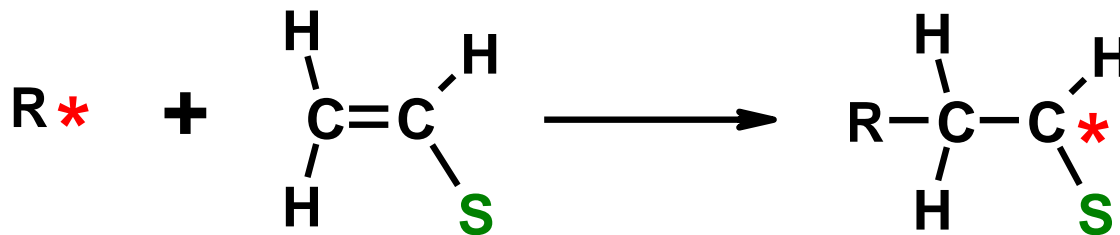


Charakterické znaky řetězových polymerizací

- Molekuly rostou opakovanou adicí na aktivní centrum.
- Koncentrace monomeru se snižuje postupně v průběhu polymerizace.
- Pro vznik vysokomolekulárního polymeru nejsou nutné dlouhé reakční časy.
- Průměrný polymerační stupeň se mění s časem jen málo.
- Koncentrace rostoucích molekul je malá (10^{-8} až 10^{-3} M).
- Čas potřebný k vytvoření dlouhé makromolekuly je řádově několik sekund.

Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

- Dostatečná aktivace monomeru (reaktivní meziproduct)
- Většina řetězových reakcí je uskutečňována otevřením dvojně vazby mezi atomy uhlíku.



Způsob **aktivace monomeru** (rozštěpení dvojně vazby) závisí na typu substituentu **S**.

Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

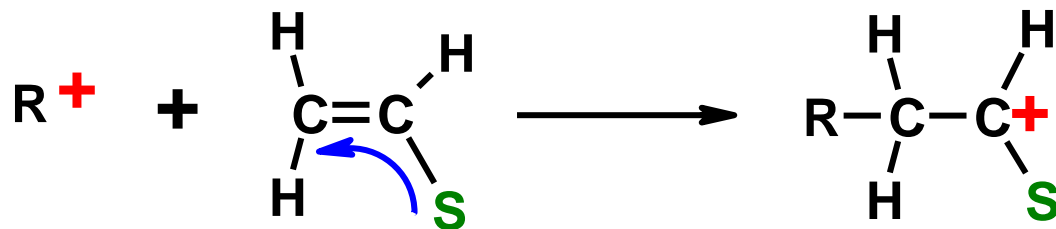
Způsob aktivace monomeru (rozštěpení dvojně vazby) závisí na typu substituentu.

Substituent ovlivňuje:

- Rozložení elektronové hustoty na dvojně vazbě - **indukční efekt**
- Stabilizaci vznikajících růstových center - **rezonanční efekt**

1) Elektrondonorní substituent

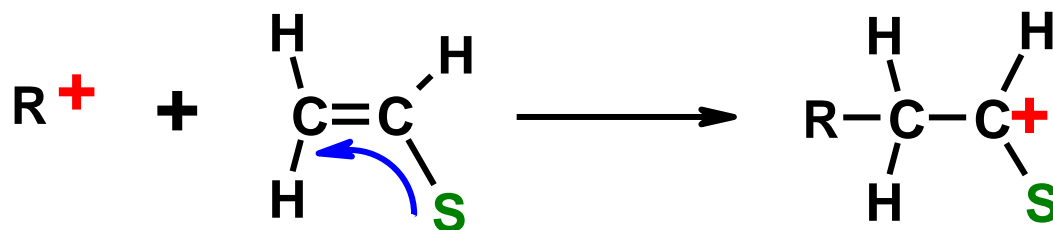
- zvyšuje elektronovou hustotu na dvojně vazbě
- **S** = alkyl-, alkenyl-, alkoxy-, fenyl-
- mohou polymerizovat **kationtově** - růstové centrum je kation, iniciátor je kation



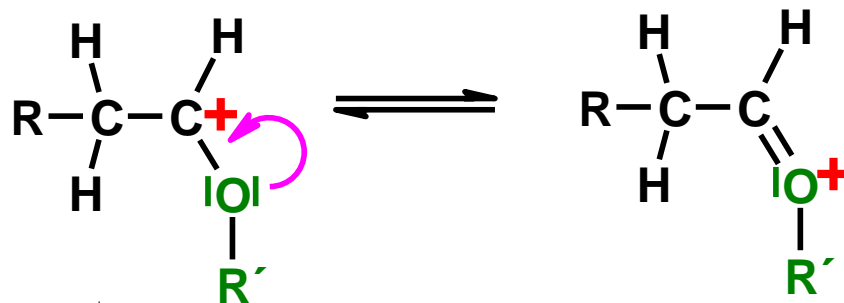
Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

Kationtová polymerizace alkylvinyletherů (alkoxy sk., podobně fenylové a vinylové substituenty - styren, isopren)
 - Polymerizace účinkem kationtových iniciátorů

Rozložení hustoty elektronového oblaku na dvojně vazbě -
indukční efekt



Stabilizace vznikajících růstových center -
rezonanční efekt



Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

1) Elektrondonorní substituent - STABILIZACE

Stabilizace vznikajících růstových center závisí na substituentu **S**.

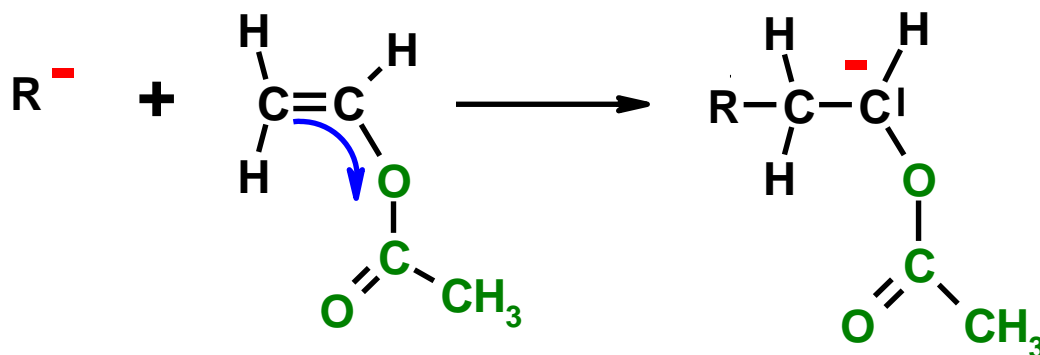
S = alkenyl-, alkoxy-, fenyl- delokalizace kladného náboje, růstové **centrum je rezonančně stabilizováno** - mohou být **kationtově** polymerizovány za vzniku vysokomolekulárního polymeru.

S = H-, alkyl- malý indukční efekt, rostoucí **centrum není rezonančně stabilizováno**, **kationtově** lze připravit pouze polymery s malým polymeračním stupněm.

Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

2) Elektronakceptorní substituent

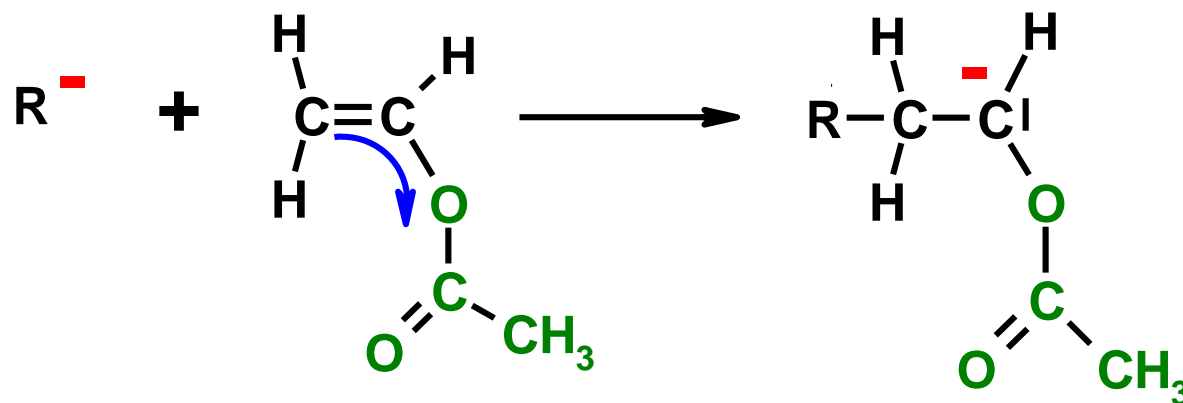
- snižuje elektronovou hustotu na dvojně vazbě
- **S** = $-\text{NO}_2$, $-\text{CO}-\text{R}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$,
- usnadňují atak záporně nabitě částice na atom C z něž vychází dvojná vazba
- mohou polymerizovat **aniontově** - růstové centrum je anion



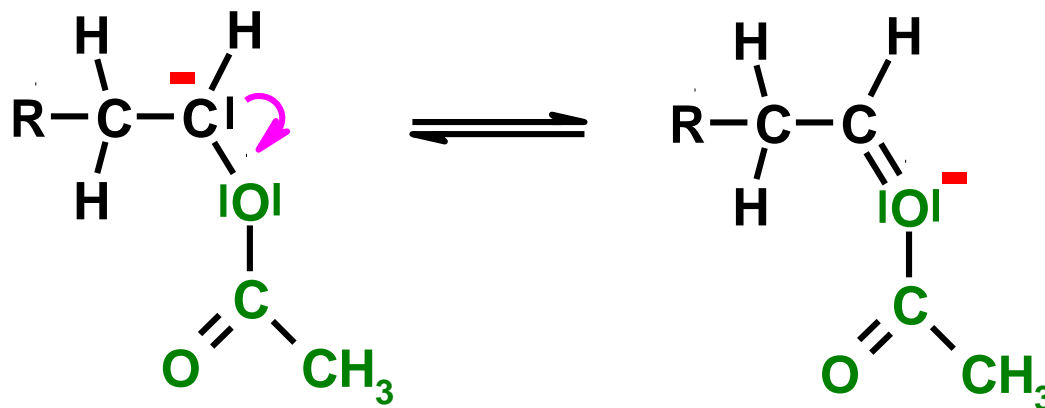
Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

Aniontová polymerizace vinylacetátu

Rozložení hustoty elektronového oblaku na dvojnou vazbu - indukční efekt



Růstové centrum je rezonančně stabilizováno.



Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

Radikálové polymerizace - iniciace radikálem

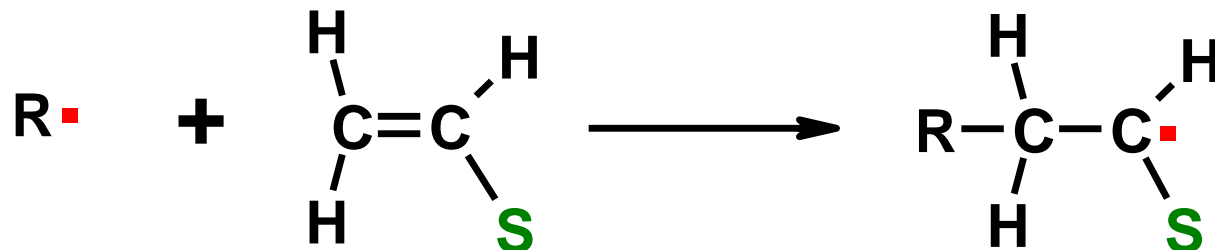
Radikálově polymerují:

- Monomery substituované halogeny, kde se příliš neuplatňuje indukční efekt substituentu (vinylchlorid),
- aniontově polymerizující monomery (**S** = -NO₂, -CO-R, -COOR, -CN)

Radikálově zpravidla nepolymerují:

- monomery se zvýšenou elektronovou hustotou na dvojně vazbě (polymerují kationtově- **S** = alkenyl-, alkoxy-)

Univerzální: -vinyl, -fenyl (buta-1,3-dien, styren)



Kinetické podmínky polymerizovatelnosti

Polymerizace **polyethylenu**

- kationtově
- radikálově
- pouze nízkomolekulární polymer
- polymerizace možná jen za vysokých tlaků a teplot

Polymerizace **polypropylenu**

- kationtově
- pouze nízkomolekulární polymer

důvod - nízká stabilizace růstového centra



K přípravě vysokomolekulárního polymeru se využívají
koordinální polymerizace

Řetězové polymerizace

Monomer	Polymerizace			
	Radikálová	Aniontová	Kationtová	Koordinační
Ethen	+			
Propen	+			
But-1-en	+			
2-Methylpropen	+			
Buta-1,3-dien	+			
Isopren	+			
Styren	+			
Vinylchlorid	+			
Vinylidenchlorid	+			
Tetrafluorethen	+			
Akrylonitril	+			
Vinyl-acetát	+			
Methyl-akrylát	+			
Methyl-methakrylát	+			

(+) polymerizuje jen do nízkých polymerizačních stupňů

Monomer	Polymerizace			
	Radikálová	Aniontová	Kationtová	Koordinační
Ethen	+	-	(+)	+
Propen	-	-	(+)	+
But-1-en	-	-	(+)	+
2-Methylpropen	-	-	+	-
Buta-1,3-dien	+	+	+	+
Isopren	-	-	+	+
Styren	+	+	+	+
Vinylchlorid	+	+	-	-
Vinylidenchlorid	+	+	-	-
Tetrafluorethen	+	-	-	-
Akrylonitril	+	+	-	+
Vinyl-acetát	+	-	-	-
Methyl-akrylát	+	+	-	+
Methyl-methakrylát	+	+	-	+

(+) polymerizuje jen do nízkých polymerizačních stupňů

Termodynamika řetězových polymerizací

Při zvoleném konstantním tlaku platí:

$$G_{mp} = \Delta H_{mp} - T\Delta S_{mp}$$

Gibbsova energie při reakci
monomer (m) \longrightarrow polymer (p)

Při rovnováze je rovna nule

$$T_c = \frac{\Delta H_{mp}}{\Delta S_{mp}}$$

entalpie - je při naprosté většině polymerizací záporná - polymerizace jsou exotermní reakce (**polymerizační teplo**)

entropie - je při naprosté většině polymerizací záporná (**vzrůstá uspořádanost**)

Stropní teplota - teplota, při které jsou si rovny rychlosti polymerizace a depolymerizace (nad T_c - nevznikají MM, ale OLIGA)

Termodynamika řetězových polymerizací

Entalpie a entropie polymerizace vybraných monomerů při 25 °C#

Monomer	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Ethen	93	155
Propen	84	116
But-1-en	83,5	113
2-Methylpropen	48	121
Buta-1,3-dien	73	89
Isopren	75	101
Styren	73	104
α -Methylstyren	35	110
Vinylchlorid	72	-
Vinylidenchlorid	73	89
Tetrafluoroethen	163	112
Kyselina akrylová	67	-
Akrylonitril	76,5	109
Maleinanhydrid	59	-
Vinyl-acetát	88	110
Methyl-akrylát	78	-
Methyl-methakrylát	56	117

Faktory ovlivňující **entalpii** polymerizace substituovaných alkenů:

- rozdíly v rezonanční stabilizaci monomeru a polymeru
- rozdíly ve stérickém napětí v monomeru a polymeru
- rozdíly v nevazebných interakcích v monomeru a polymeru

Entropie - hodnota se příliš neliší

Radikálová polymerizace

radikálová polymerizace

Table 10-1 Industrial free-radical homopolymerizations in the gas phase (G) (with precipitation of the polymers), in bulk (B), in suspension (S), in emulsion (E), in solution (L), or by precipitation (P). Main application as adhesive (A), coating (C), elastomer (E), fiber (F), thermoplastic (T), thermoset (S), or various others (V). + Mainly, (+) less often.

Monomer	Polymerization in						Applica- tion
	G	B	S	E	L	P	
<i>Polymerization to linear or slightly branched polymers</i>							
Ethene		+	+	(+)	(+)	(+)	T,F
Styrene		+	+	(+)	(+)		T
Methyl methacrylate		+	+	+	+		T
Vinyl chloride	+	(+)	(+)	+	(+)		T
Vinyl acetate		(+)	(+)	+	(+)		C,A
N-Vinyl pyrrolidone		+				+	V
Vinyl fluoride		+					T,C
<i>p</i> -Methyl styrene			+	+			T
Vinylidene fluoride			+	+			T,C
Trifluorochloroethene			+				T
Tetrafluoroethene			+				T,C
Acrylic esters				+			A
Chloroprene				+			E
Acrylamide						+	V
Acrylic acid						+	V
Acrylonitrile							F
<i>Crosslinking polymerizations</i>							
Diallyl compounds		+					S

Monomery s dvojnou vazbou CC: olefiny, dieny, vinyly a vinylideny

Radikálová polymerizace

Výhody:

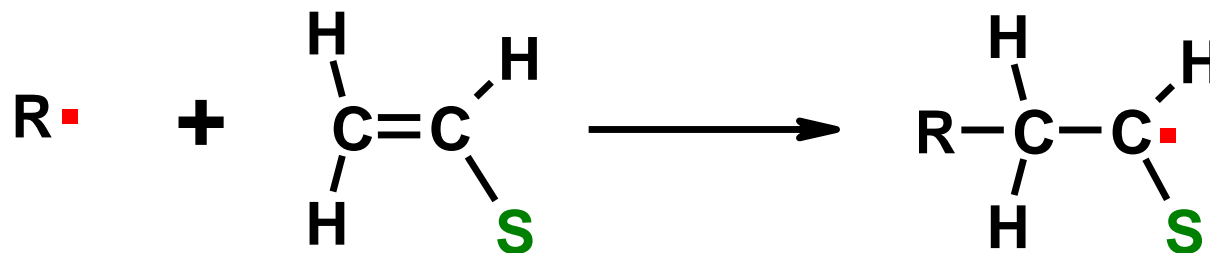
- není velmi citlivá na přítomnost nečistoty
- není tolik citlivá na přítomnost stop kyslíku
- lze ji provádět většinou při teplotách 20 až 80°C a atmosférického tlaku
- iniciátory jsou většinou netoxické
- umožňuje přípravu velkého množství kopolymerů

Nevýhody:

- nejedná se o stereospecifickou polymerizaci

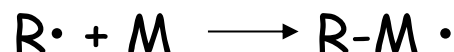
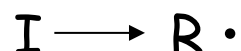
iniciace

- iniciace radikálem
- aktivním centrem jsou volné radikály - sloučeniny s nepárovým elektronem



iniciace

Iniciace - molekula monomeru se aktivuje působením iniciátoru



Při iniciaci vznikají **primární radikály**, které reakcí s molekulou monomeru vytvářejí **aktivní centrum**.

Primární radikál :

- vysoce reaktivní radikály (rezonančně nestabilizované) - mají krátkou střední dobu života, podílejí se nejen na reakci s monomerem, ale také na vedlejších reakcích - polymerizace neprobíhá vůbec nebo vznikají jen polymery s nízkým P_n .
- málo reaktivní radikály (rezonančně stabilizované) - málo reaktivní, působí jako inhibitory reakce (reagují jen s jinými radikály).

Vlastnosti používaných iniciátorů jsou někde mezi těmito extrémy.
Střední doba života desetiny až jednotky vteřin.

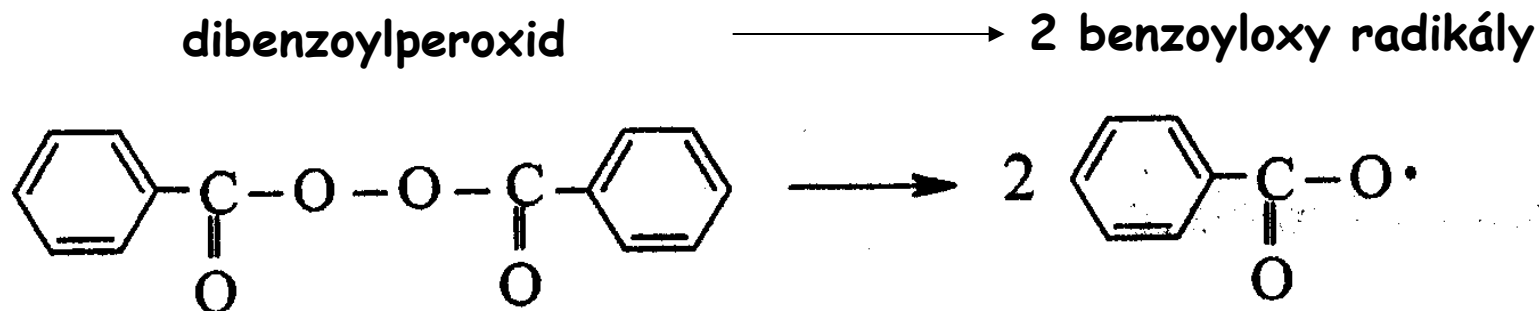
Rozdělení iniciátorů

Podle způsobu, jakým vznikají:

- termické štěpení kovalentních vazeb
- fotolytický rozklad kovalentních vazeb
- oxidačně redukční reakce
- štěpení kovalentních vazeb účinkem záření s vysokou energií
- elektrochemicky

Termický rozklad iniciátorů

Zahřátím (50 - 150°C) dochází k rozpadu iniciátoru a vzniku dvou primárních volných radikálů



Do této skupiny patří:

peroxydy - diacylperoxydy(I), dialkylperoxydy(II), peroxyestery(III), peroxydikarbonáty(IV), hydroperoxydy(V), anorganické peroxydy

azosloučeniny - 2,2'-azo-bis(isobutyronitril) (AIBN)

Primární volný radikál se může účastnit těchto reakcí:

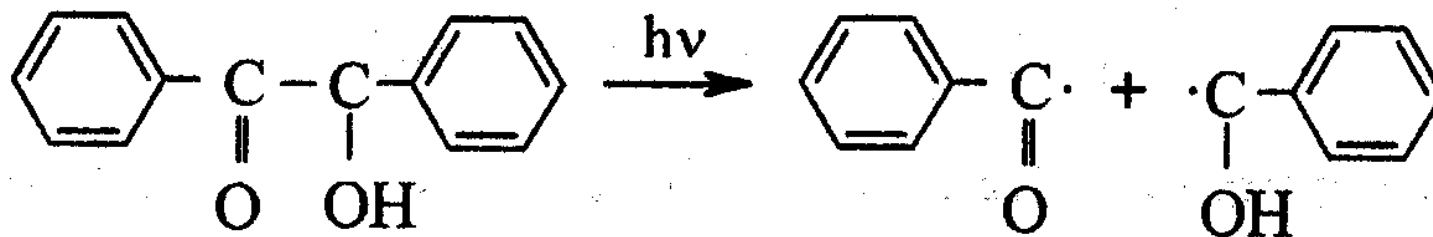
- s monomerem za vzniku aktivního centra
- dalšího rozkladu primárního radikálu
- indukovaného rozkladu peroxidů
- vzájemné reakce (rekombinace) dvou radikálů za vzniku stabilního produktu - způsobuje pokles koncentrace radikálů -
- tím snižuje účinnost iniciátoru - **klecový efekt**.

Počet primárních radikálů podílejících se na iniciační reakci

Celkový počet primárních radikálů vzniklých rozpadem iniciátoru

Fotoiniciace

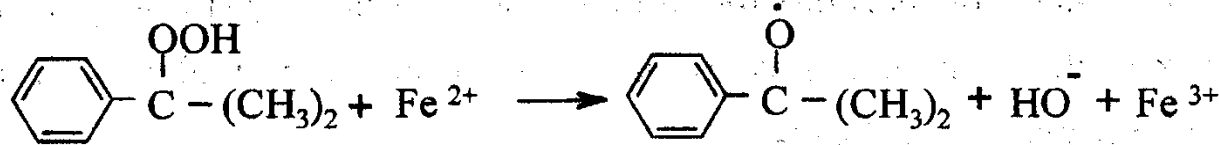
- Vhodné fotoiniciátory jsou všechny sloučeniny, které absorbují světelnou energii nutnou pro disociaci vazby.
- Nejčastěji se používají peroxidy a azosloučeniny.
- Výhoda - lze je provádět i při nízkých teplotách.
- Rychlost iniciace je úměrná intenzitě absorbovaného světla



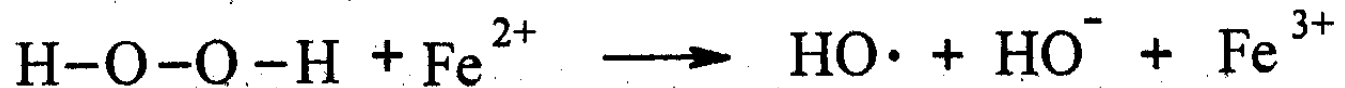
Rozklad benzoinu

Oxidačně redukční iniciace

- Radikály vznikají chemickou reakcí peroxidu s redukčním činidlem.
- Jako redukční činidla jsou používány soli kovů, terc. aminy, kyselina askorbová atd.
- Aktivační energie **redox** reakce je nízká - iniciace je možná i za nízkých teplot.

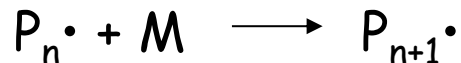
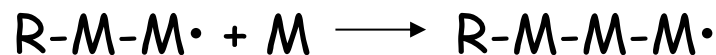
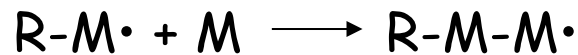


kumylhydroperoxid

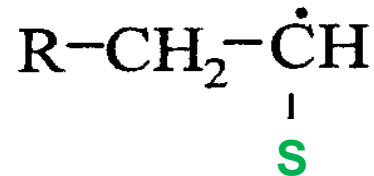


Anorganické peroxidy - H_2O_2

Propagace - dochází k růstu řetězce makromolekuly



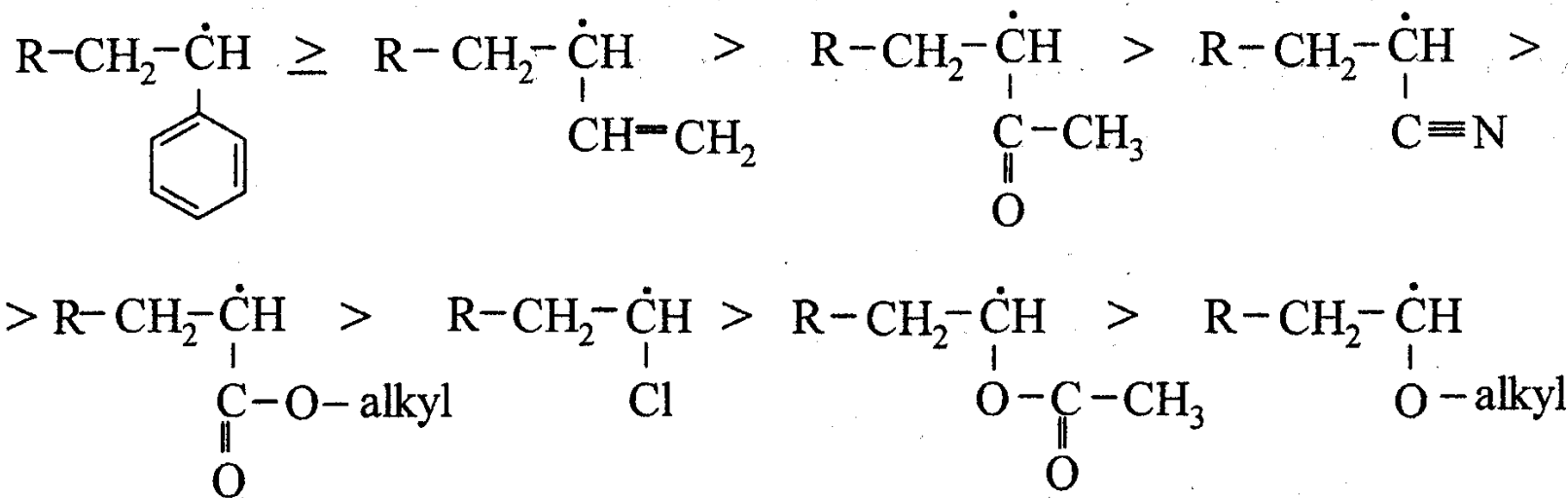
- Monomer reaguje s primárním radikálem tím ochotněji, čím je vznikající růstové centrum více **rezonančně stabilizované**.
- Málo rezonančně stabilizovaná růstová centra vznikají při iniciaci obtížně.



S = -OR, -COCH₃, -CN, -OOCR, -CH=CH₂, -CH₂R, -Cl, -C₆H₅, -COOR

PROPAGACE

Rezonanční **stabilizace** radikálových vinylových monomerů **klesá v řadě:**



PROPAGACE

Koncentrace iniciátoru v polymerizujícím systému je nízká.

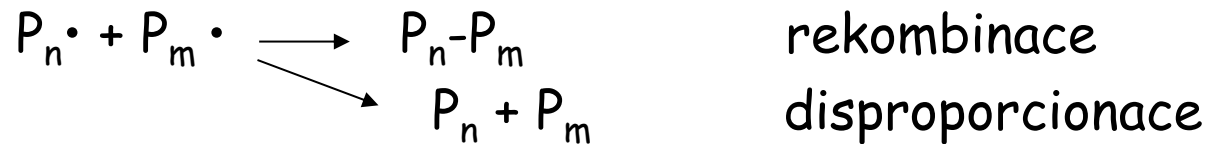
$$10^{-8} - 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$$

Důvod:

- 1) Více rostoucích aktivních center = více exotermních reakcí = **problém s odvodem tepla**
- 2) Více rostoucích aktivních center = větší pravděpodobnost rekombinace = **snížení polymeračního stupně**

TERMINACE

Terminace - dochází k ukončení růstu řetězce makromolekuly



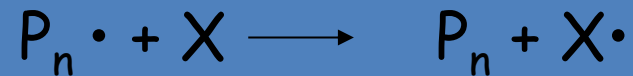
Po době řádově několika sekund dochází k ukončení aktivního centra (makroradikálu).

Rekombinace - spojení dvou aktivních center, nízká aktivační energie

Disproporcionace - musí dojít k přesunu atomu vodíku, více energeticky náročná reakce, podíl disproporcionace na terminaci závisí na podmínkách reakce (teplota).

Přenosové reakce

Dochází k přenosu radikálu z aktivního centra rostoucího řetězce na jinou chemickou strukturu

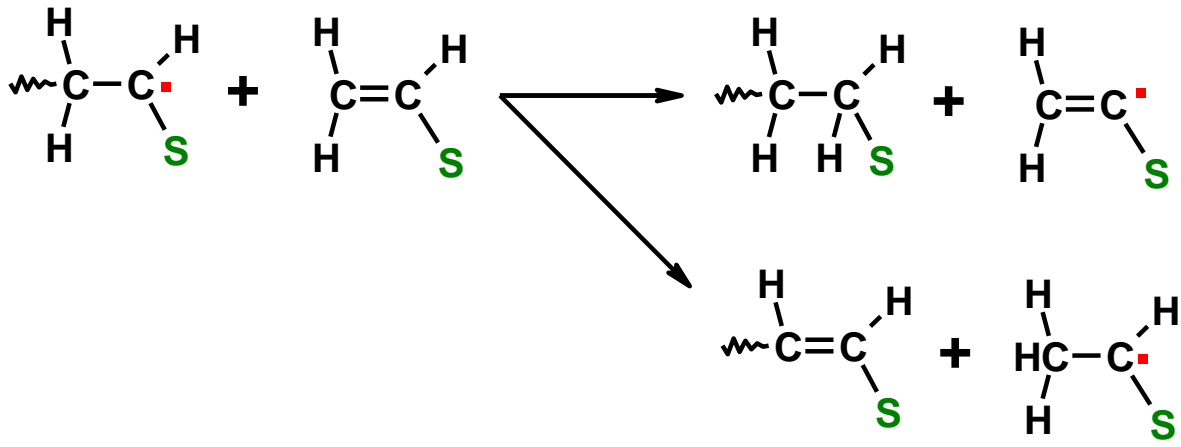


Přenosová reakce je vždy spojena s výměnou atomu (H, X)

Přenašeč - složky polymerizačního systému:

- přenos monomerem
- přenos polymerem
- přenos rozpouštědlem
- přenos iniciátorem
- přenos regulátorem molárních hmotností

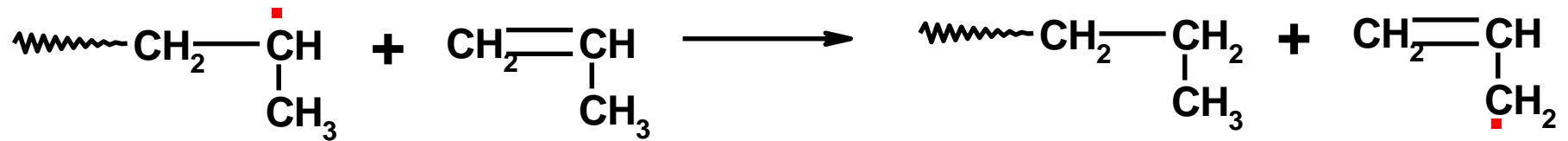
Přenos monomerem



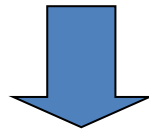
Uplatňuje se při vyšších polymerizačních teplotách

Regulace průměrné molární hmotnosti pomocí teploty (polyvinylchlorid)

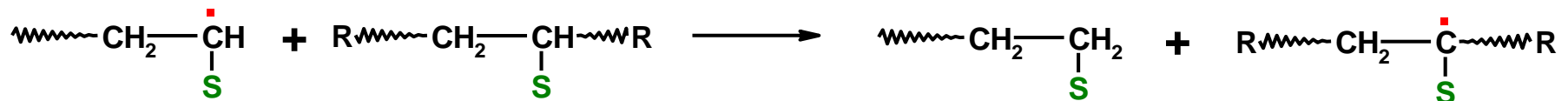
Proč nelze radikálovou polymerizací získat vysokomolekulární polypropylen ?

Přenos monomerem

Při přenosu vzniká nejstabilnější radikál - rezonančně stabilizován



Zastavení růstu řetězce - **autoinhibice**

Přenos polymerem

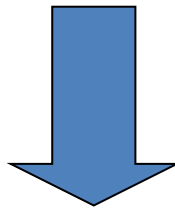
- Zaniká růstové aktivní centrum na konci lineární makromolekuly
- Vzniká růstové aktivní centrum uvnitř makromolekuly
- Dochází k větvení
- Délka větve je srovnatelná se délkou primární makromolekuly
- Může dojít až k sesíťení
- Je možný také intramolekulární přenos radikálu

Přenos rozpouštědlem

- Cílené snižování (regulace) molární hmotnosti polymerů
- Využití látek s relativně vysokou přenosovou konstantou - **regulátory**
- Často se s výhodou jako regulátory používají rozpouštědla (CCl_4 , CBr_4 , disulfidy, thioly)
- **Telomery** - oligomery s definovanými koncovými skupinami. Vznikají při polymerizacích, kdy je použito velké množství přenašeče (rozpouštědlo)

Další možnosti zániku či snížení reaktivity aktivních center:

- **Reakce s primárním radikálem**
- Reakce s látkou za vzniku vysoce stabilizovaného radikálu neschopného adice další molekuly monomeru - tyto látky zastaví polymerizaci - **inhibitory** (chinony, alkylfenoly, thiokarbonáty).



Zabránění samovolné polymerizace během skladování

- Reakce s látkou za vzniku stabilizovaného radikálu, který aduje další molekulu monomeru s menší rychlostí ve srovnání s původním makroradikálem - **retardéry**.