

Sinteza polimera/ Polimerizacija

- Istraživanje polimera započinje s razumijevanjem metoda pomoću kojih je polimere moguće sintetizirati.
- Sinteza polimera je složen proces i može se povesti na mnoštvo različitih načina.

IUPAC definicija

polymerization: The process of converting a monomer or a mixture of monomers into a polymer.

Sinteza polimera

- 1) temeljna kemija vezanja monomernih jedinica
- 2) utjecaj mehanizma i kinetike reakcije polimerizacije na molarnu masu i raspodjelu molarne mase
- 3) utjecaj mehanizma reakcije polimerizacije na mikrostrukuturu lanca

Sinteza polimera

Carothers

Tradicijska podjela polimerizacijskih reakcija:

- a) kondenzacijska
- b) adicijska

Flory

Nova podjela polimerizacijskih reakcija:

- a) stupnjevita polimerizacija (polikondenzacija)
- b) lančana polimerizacija (adicijska)

lančana polimerizacija (adicijska)

- ① Inicijacija
- ② Propagacija
- ③ Terminacija

lančana polimerizacija (adicijska)

- Radikalna polimerizacija
 - Ionska polimerizacija
 - Koordinacijska polimerizacija
-
- ```
graph LR; A[lančana polimerizacija (adicijska)] --- B[Radikalna polimerizacija]; A --- C[Ionska polimerizacija]; A --- D[Koordinacijska polimerizacija]; C --- E[Kationska]; C --- F[Anionska]
```

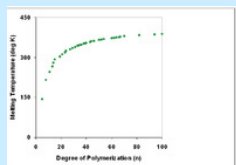
## Sinteza polimera

Kinetika reakcije:

Brzina polimerizacije: zbroj brzina reakcija svih vrsta u smjesi

## Stupanj polimerizacije

- Za homopolimer:  $DP = \frac{\text{ukupna } M_w \text{ polimera}}{M_w \text{ monomera (podjedinice)}}$



Odnos između stupnja polimerizacije i tališta za polietilen.

## Molarna masa

prosjeck molarnih masa

- brojčani prosjek molarnih masa,  $M_n$
- maseni prosjek molarnih masa,  $M_w$
- viskoznozni prosjek molarnih masa,  $M_v$

Indeks polidisperznosti  
Index uniformnosti

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

## Metode određivanja molarne mase

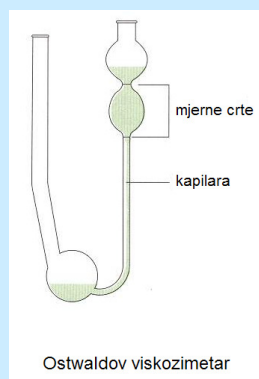
tradicionalne:

- osmotski tlak
- sedimentacija
- viskoznost

također:

- varijanta HPLC-a size exclusion chromatography (SEC) and gel permeation chromatography (GPC)
- static light scattering

## viskoznost

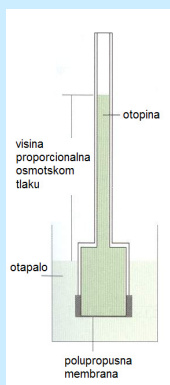


$$[\eta] = KM^\alpha$$

Mark-Houwink

Ostwaldov viskozimetar

## osmotski tlak



$$\Pi = c_B RT$$

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V}$$

$$\frac{\Pi}{\gamma} = \frac{RT}{M}$$

## sedimentacija



ultracentrifuga

## Light scattering



Tyndall 1869.



Rayleigh 1871.



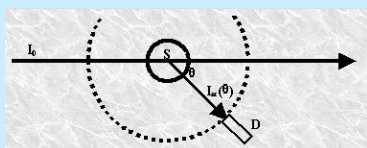
Debye 1944.

## metode određivanja veličine makromolekula

- raspršenje svjetlosti
- raspršenje röntgenskih zraka
- raspršenje neutrona
- mikroskopija

## Raspršenje svjetlosti (Light scattering)

- Dinamičko raspršenje svjetlosti  
(**Dynamic Light Scattering, DLS**)
- Statičko raspršenje svjetlosti  
(**Static Light Scattering, SLS**)



## Raspršenje svjetlosti (Light scattering)



Tyndall 1869.



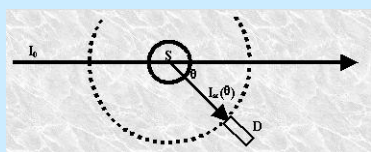
Rayleigh 1871.



Debye 1944.

## Light scattering

- **Dynamic Light Scattering (DLS)**
- **Static Light Scattering (SLS)**



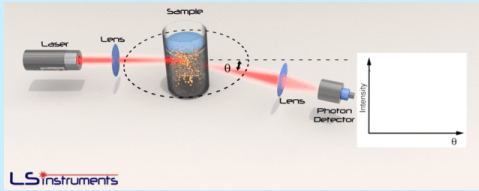
## SLS

Static Light Scattering (SLS) –  
mjerenje vremenski uprosječenog intenziteta raspršenog zračenja  
pri različitim kutovima

Primjene:

- procjena radijusa makromolekula, tzv. radijus vrtnje (giracije)  $R_g$
- određivanje masenog prosjeka molarne mase  $M_w$  makromolekula
- mjerenjem pri različitim koncentracijama moguće je odrediti drugi virijalni koeficijent  $A_2$

### SLS



### SLS

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \quad \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + \dots$$

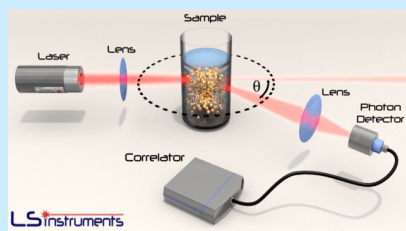
Rayleigh

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2$$

optička konstanta

### DLS

- Dynamic light scattering (DLS)
- mjerenje vremenski ovisne fluktuacije intenziteta raspršenog zračenja
- određivanje hidrodinamičkog radijusa



### DLS

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$

Stokes-Einstein  
jednadžba

### Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

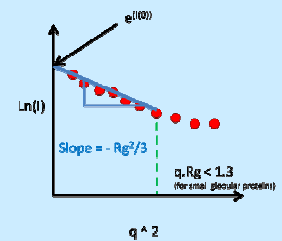


European Synchrotron  
Radiation Facility (ESRF),  
Grenoble, Francuska

$$\langle F^2(h) \rangle = n^2 \exp(-h^2 R_0^2 / 3)$$

Guinierov prikaz

$$I(q) \approx I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$$

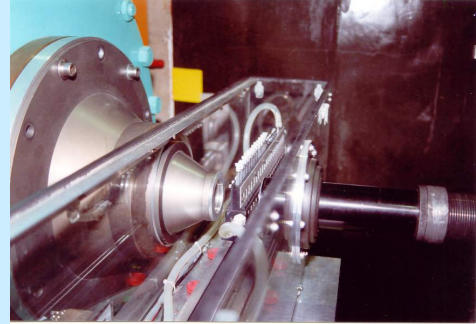


## Small Angles Neutron Scattering (SANS )



Institute ILL,  
Grenoble,  
France

## Small Angles Neutron Scattering (SANS )



Miješanje tekućina koje tvore idealnu smjesu

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = 0$$

## Makromolekularna termodinamika

- Flory - teorija rešetke (lattice theory)

$$\Delta_{\text{mix}} S = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = kT \chi_1 n_1 \phi_2$$

- Hildebrand

$$\Delta_{\text{mix}} H = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$



Paul John Flory  
(1910 - 1985)

## Makromolekularna termodinamika

dobro otapalo (good solvent)

slabo otapalo (poor solvent)

