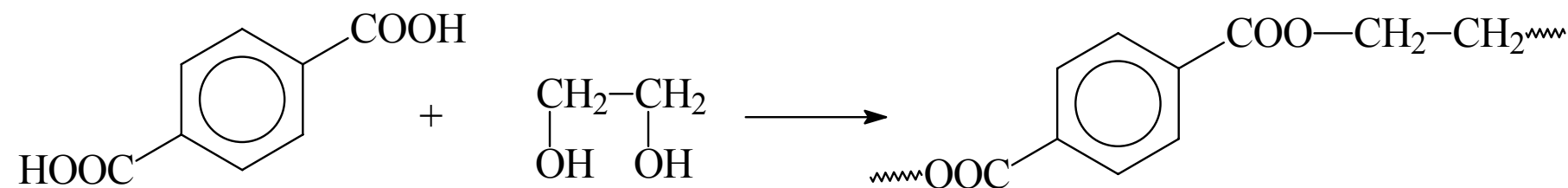


KÉMIA

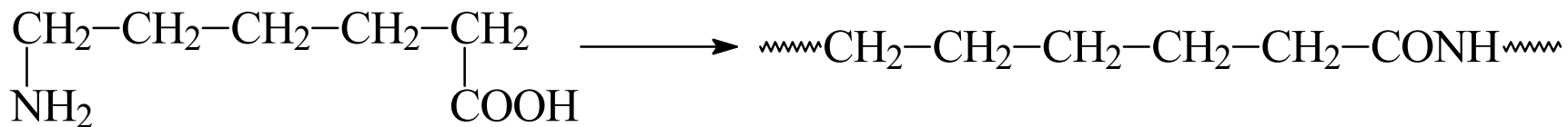
Lépcsős és láncpolimerizáció jellemzői

Monomerek

- homobifunkciós



- heterobifunkciós



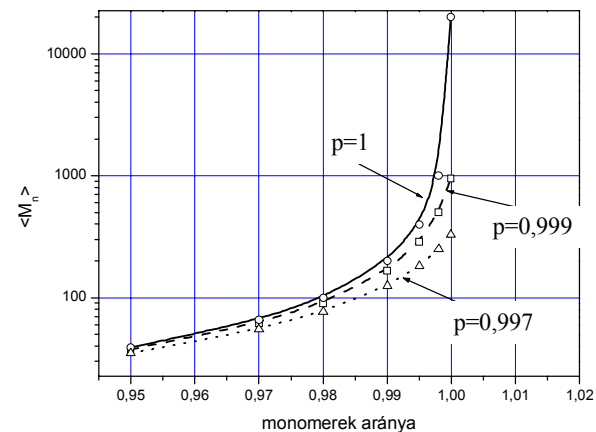
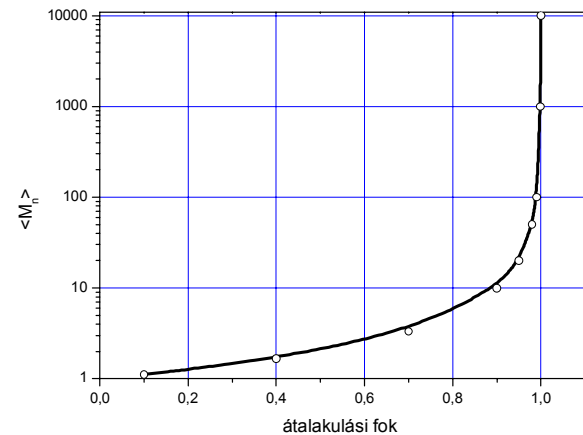
Molekulatömeget meghatározó tényezők

- átalakulási fok (Carothers)

$$X_n = \frac{1}{1-p}$$

- funkciós csoportok aránya

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$



Polifunkciós monomerek

- átlagos funkcionalitás

$$f = \frac{\sum f_i n_i}{\sum n_i}$$

- térhálós szerkezet

$$p = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{x_n} \right)$$

Egyensúlyi reakciók

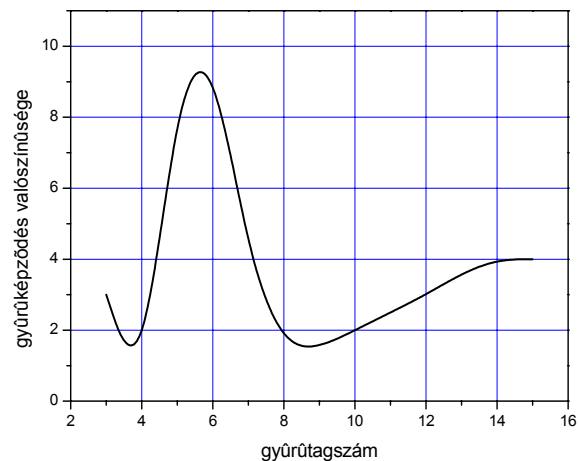
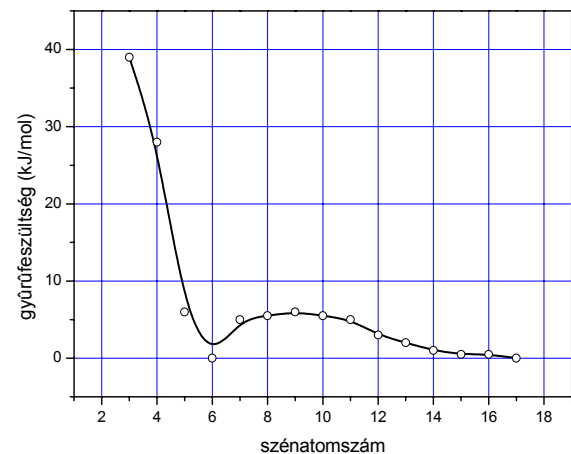
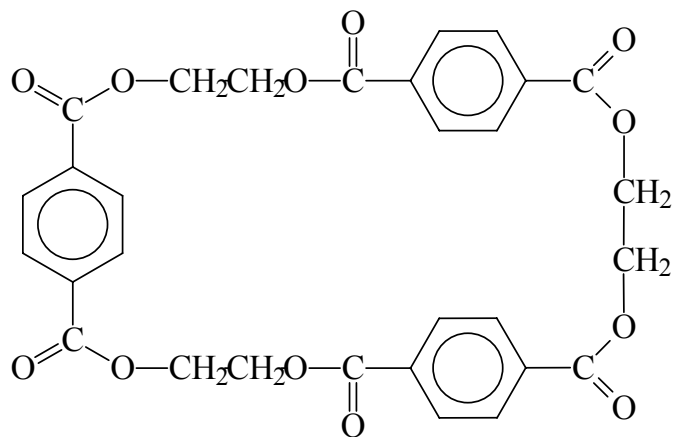
- poliészterek
- poliamidok
- víz eltávolítása

$$K = \frac{(p \cdot c_0)^2}{(c_0 - p \cdot c_0)^2} = \frac{p^2}{(1 - p)^2}$$

$$[H_2O] = \frac{K \cdot c_0}{x_n (x_n - 1)}$$

Mellékreakciók

- gyűrűképződés



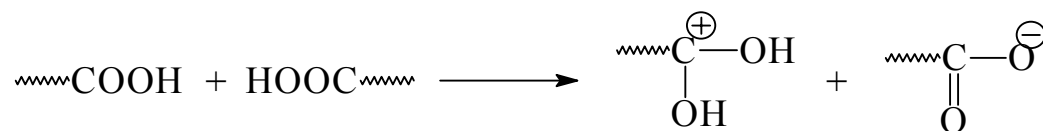
Molekulatömeg-eloszás

- adott méret képződési valószínűségének meghatározása
- polidiszperzitás lépcsős polimerizációban

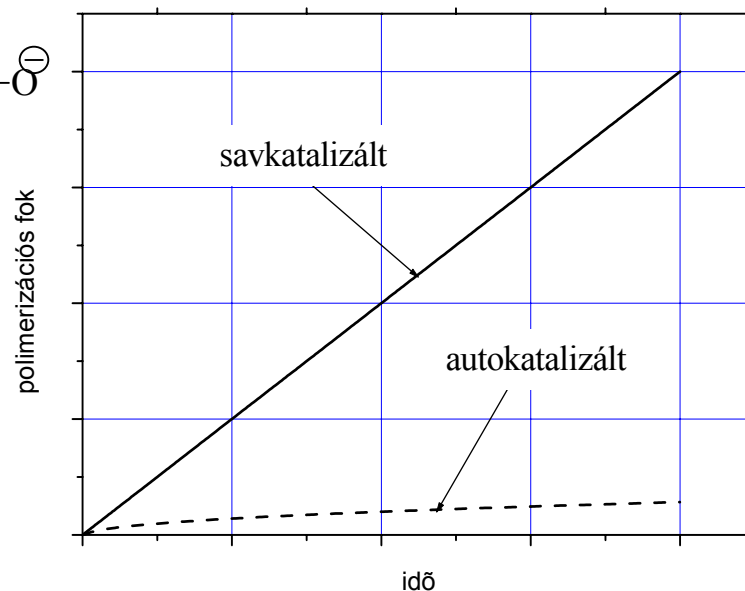
$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + p \Rightarrow 2$$

Lépcsős polimerizáció kinetikája

- észterezés
 - autokatalízis



- savkatalízis
 - proton donor



Láncpolimerizáció elemi reakciói

- láncindítás



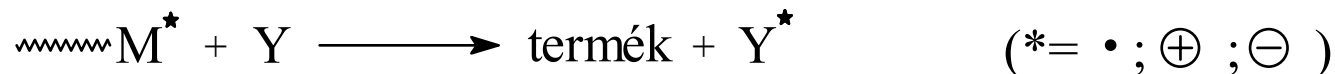
- láncnövekedés



- lánczáródás



- láncátadás

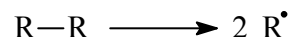


Aktív centrum

- gyök
 - gyökös polimerizáció
- ion
 - anionos polimerizáció
 - kationos polimerizáció
- komplex
 - sztereospecifikus polimerizáció

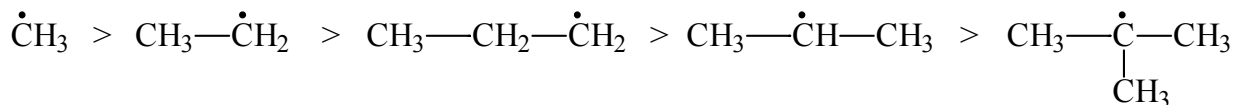
Gyökös polimerizáció jellemzői

- homolitikus bontás

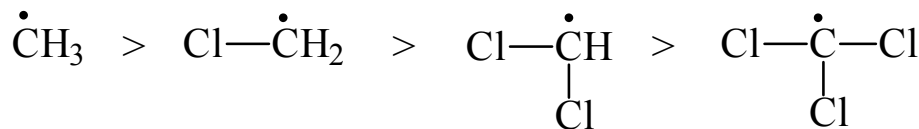


- reakciókészség

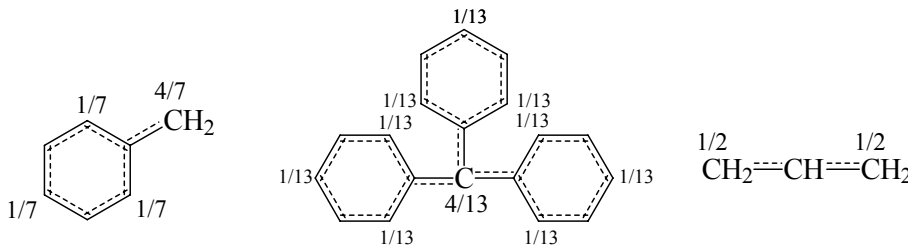
- +I effektus



- I effektus

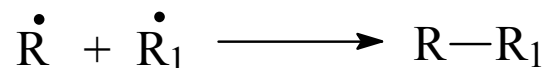


- M effektus

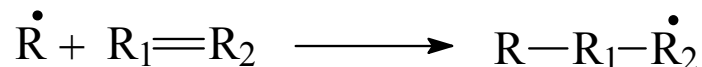


Gyökök reakciói

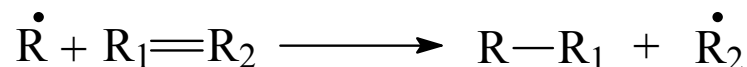
- rekombináció



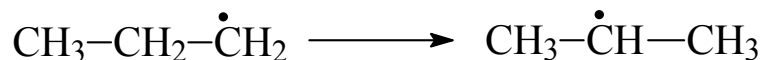
- addíció



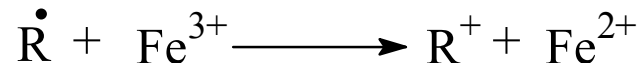
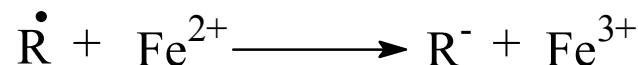
- szubsztitúció



- izomerizáció



- oxidáció/redukció



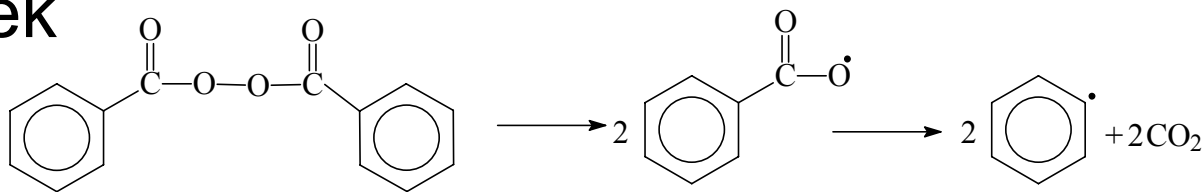
Gyökös polimerizáció elemei

- iniciálás
 - termikus
 - red-ox reakció
 - sugárzásos

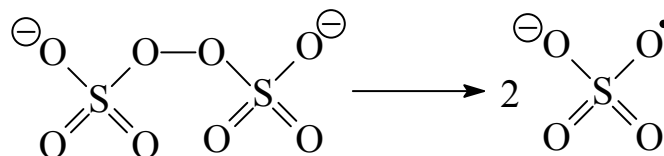
Iniciátorok

- pervegyületek

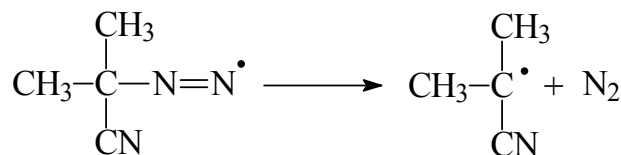
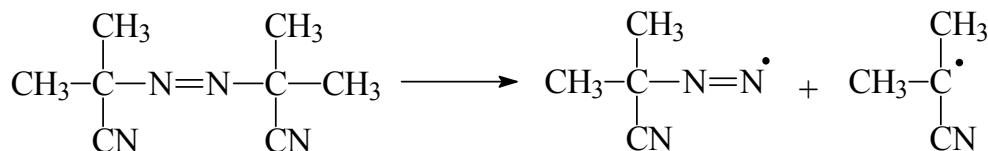
- peroxidok



- perszulfátok

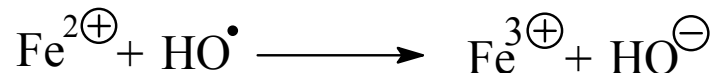
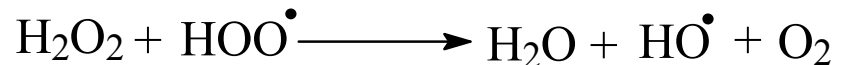
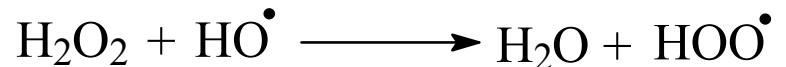
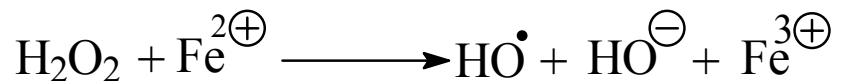


- azovegyületek



Red-ox iniciálás

- alacsony hőmérsékleten megy
 - telítetlen poliészterek



Sugárzásos iniciálás

- UV fény
 - szelektív
- nagyenergiájú sugárzás
 - nem szelektív
- inercia mentes reakció

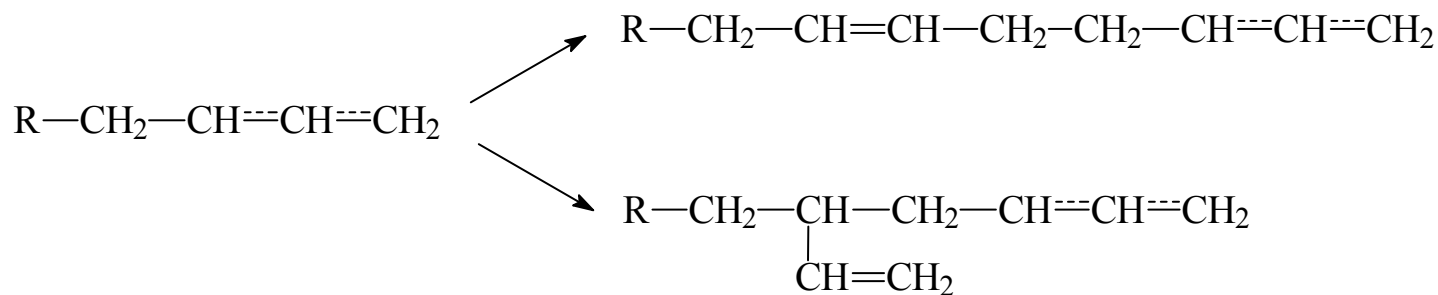
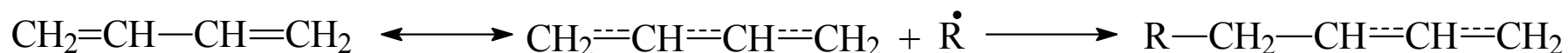
- aszimmetrikus monomer

- $$\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X}) + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{X}) \begin{array}{l} \nearrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{X}) \quad \text{(I)} \\ \searrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}(\text{X})-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \quad \text{(II)} \end{array} \end{array}$$

2003/2004

Diének polimerizációja

- műkaucsuk gyártás

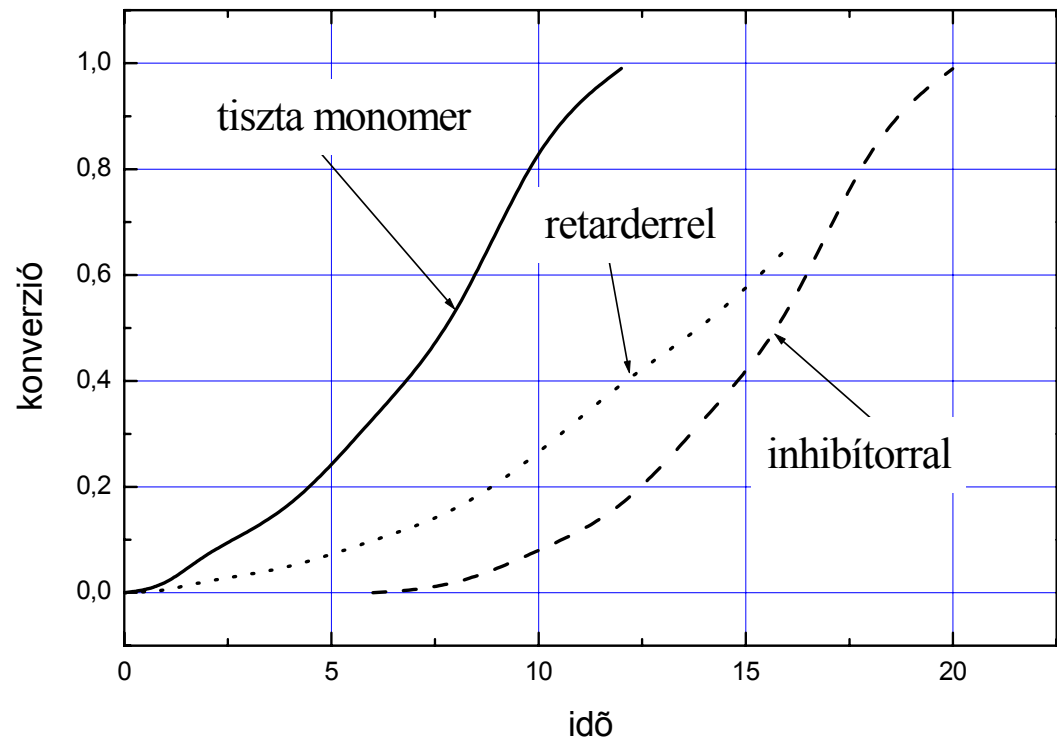


Láncátadási reakció

- monomerre
- iniciátorra
- polimerre
- idegen anyagra
 - oldószer
 - láncátadószer
 - retarder, inhibítor

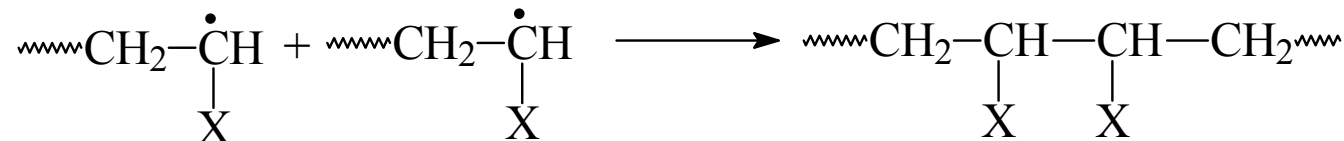
Retardáció, inhibíció

- oxigén szerepe
 - iniciátor
 - inhibítor

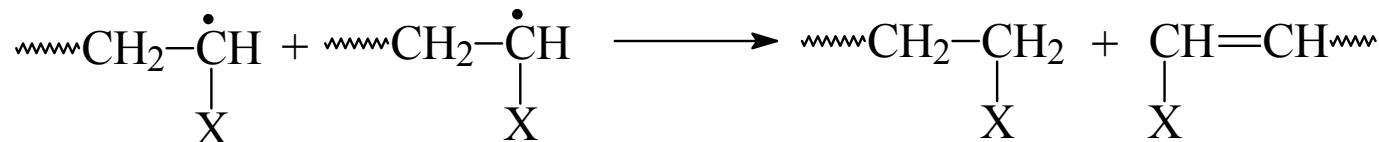


Lánczáródás

- rekombináció



- diszproporcionálódás



Kinetika

- sebesség

$$v_n = k_n \sqrt{\frac{k_i c_I}{k_z}} c_M$$

- aktiválási energia

- $E_i = 130 - 170 \text{ kJ/mol}$
- (35-45)

$$E = \frac{E_i}{2} + E_n - \frac{E_z}{2}$$

<i>Monomer</i>	<i>E_n (kJ/mol)</i>	<i>E_z (kJ/mol)</i>
vinil-acetát	26	13
metil-metakrilát	20	5
metil-akrilát	31	8
sztírol	30	21
vinil-klorid	15	18

Molekulatömeg függése

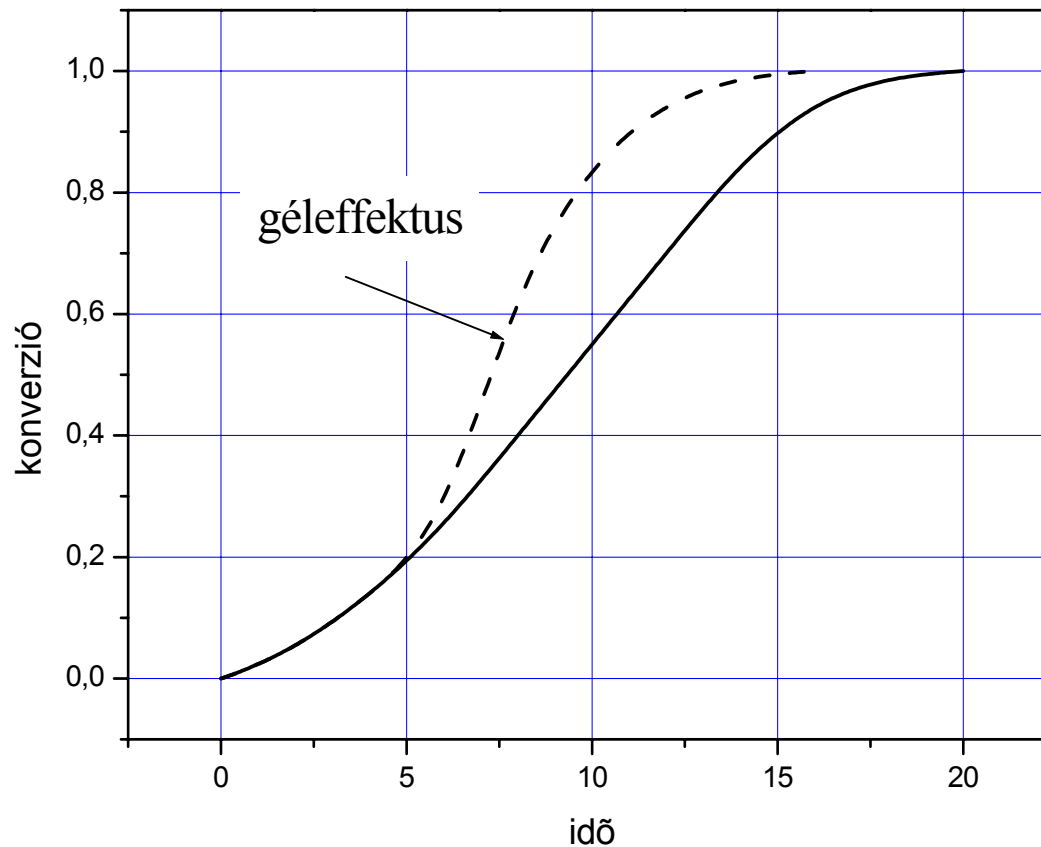
$$\frac{1}{X_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_z v_n}{k_n^2 c_M^2} + \sum_x \frac{k_x c_x}{k_n c_M}$$

$$\frac{1}{X_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_z v_n}{k_n^2 c_M^2} + \frac{k_M}{k_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_z v_n}{k_n^2 c_M^2} + C_M = \frac{1}{X_0}$$

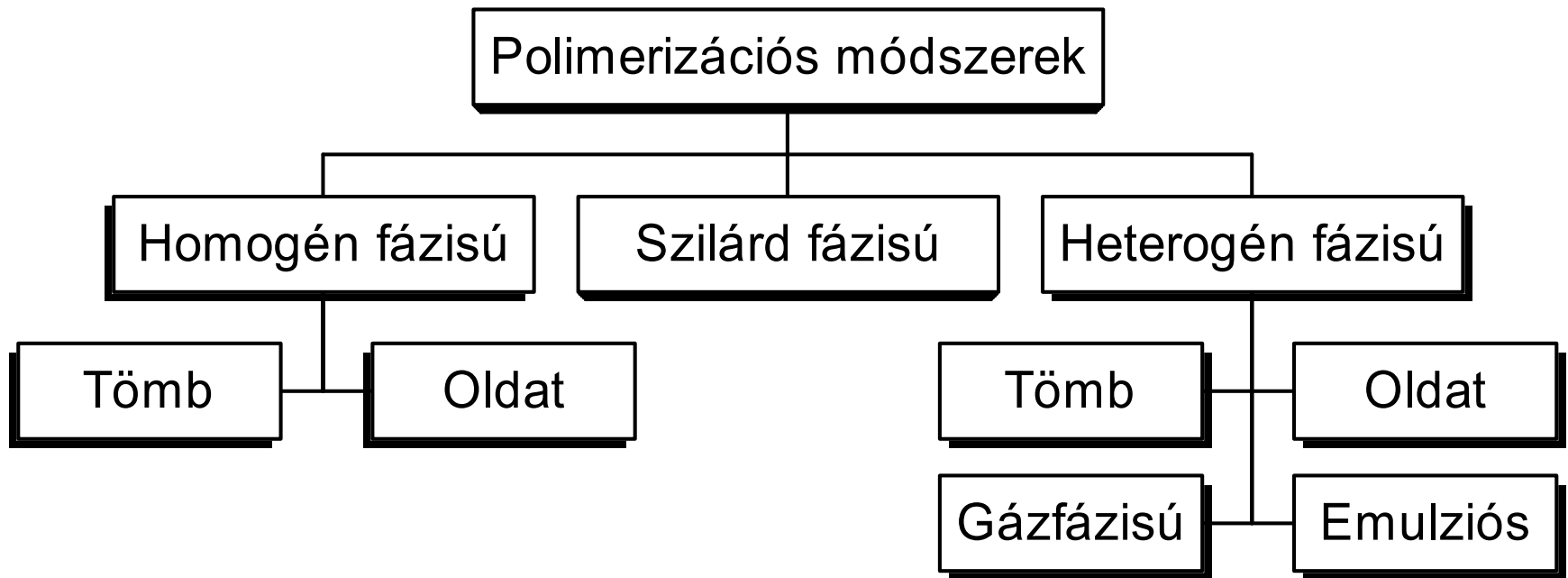
- Mayo-Wallis egyenlet

$$\frac{1}{X_n} = \frac{1}{X_0} + C_M \frac{c_I}{c_M} + C_S \frac{c_S}{c_M}$$

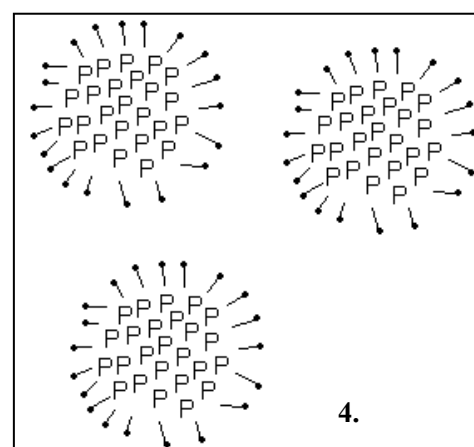
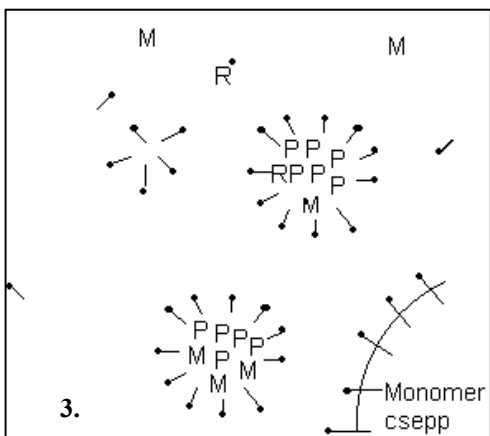
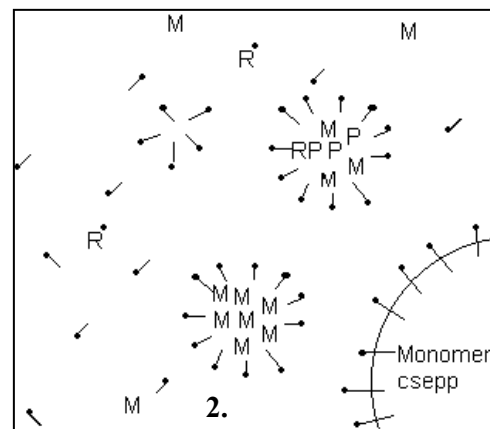
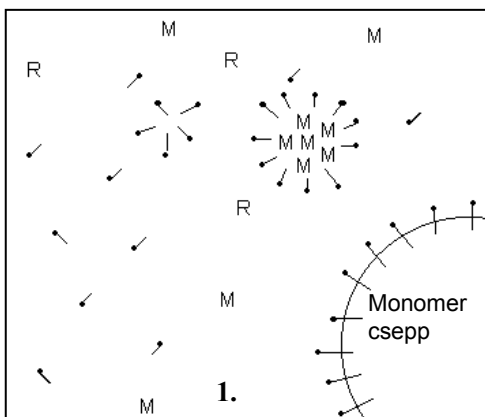
Géleffektus



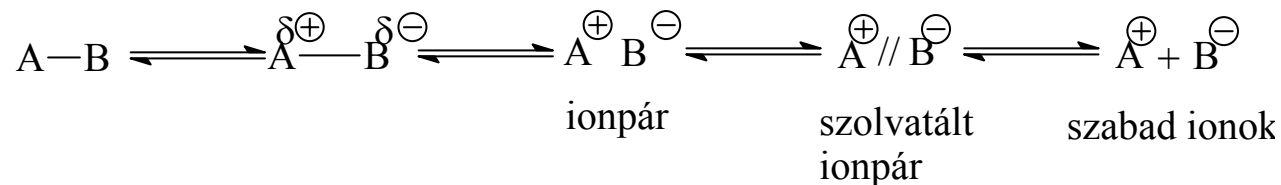
Polimerizációs módszerek



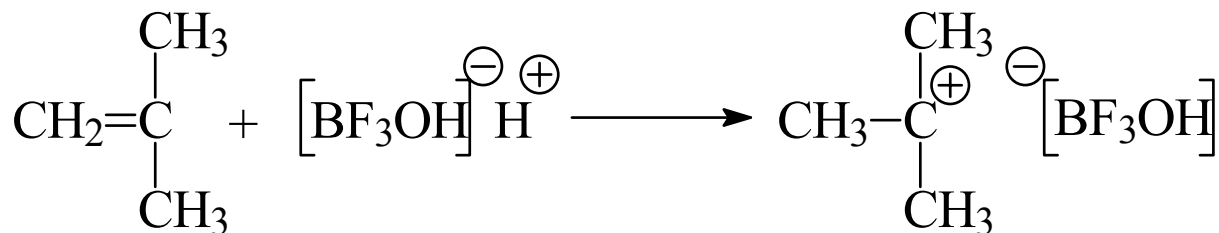
Emulziós polimerizáció



Ionos polimerizáció



- szintetikus kaucsukok
 - poliizobutilén



Ionos polimerizációk jellemzői

- katalizátor az iniciátor
 - kationosnál – savak
 - anionosnál – alkáli fémek

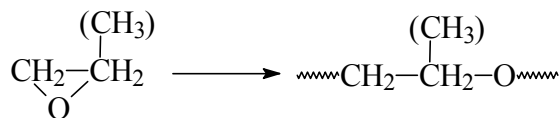
- alacsony hőmérséklet

$$\frac{d \ln(x_n)}{dT} = \frac{E_n - E_z}{RT^2}$$

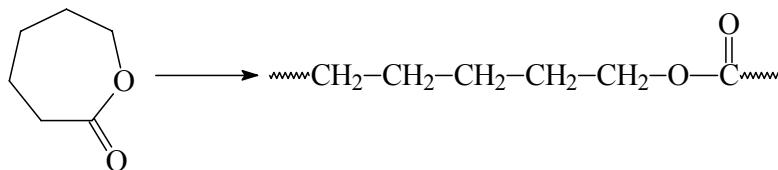
- élő polimerizáció
 - nincs záródás

Gyűrűs vegyületek polimerizációja

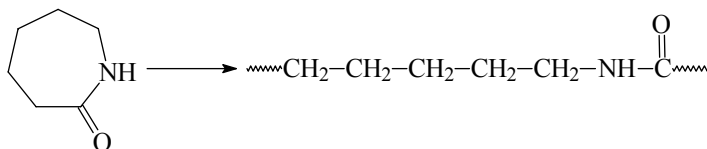
- etilén-oxid, propilén-oxid



- kaprolakton



- kaprolaktám



- ciklosziloxánok:

