

Ivana Šoljić, Ante Jukić, Zvonimir Janović
Sveučilište u Zagrebu,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Kinetički model polimerizacije uz difunkcionalni peroksidni inicijator

ISSN 0351-1871

UDK 66.095.26:678.7

Pregledni rad / Review article

Primljeno / Received: 5. 5. 2008.

Prihvaćeno / Accepted: 7. 7. 2008.

Sažetak

Reakcije i procesi radikalnih polimerizacija temeljni su i najviše upotrebljavani tehnološki postupci dobivanja polimernih materijala. Radikalnim mehanizmom, međutim, nije moguće povećati brzinu polimerizacije, a da se istodobno ne smanji molekularna masa polimera. Nedavnim istraživanjima homopolimerizacije stirena u masi postignuto je bitno poboljšanje u proizvodnosti uporabom inicijatora s dvije peroksidne skupine različitih sklonosti toplinskom raspadu. Takvi inicijatori podliježu postupnom raspadu i na taj način stalno proizvode slobodne radikale tijekom procesa polimerizacije, dajući, pri određenim reakcijskim uvjetima, potpunu konverziju monomera i polimer velike mase i uže raspodjele masa u usporedbi s monofunkcionalnim peroksidnim inicijatorima. Kao rezultat, vrijeme reakcije može se znatno skratiti bez potrebe mijenjanja reaktorskog sustava. U ovom radu dan je detaljan pregled i usporedba mehanizama i kinetičkih modela polimerizacije slobodnim radikalima uz monofunkcionalni i difunkcionalni peroksidni inicijator.

KLJUČNE RIJEČI

difunkcionalni peroksidni inicijatori
kinetički model
radikalna polimerizacija

KEY WORDS

bifunctional peroxide initiator
free radical polymerization
kinetic model

Kinetic model of free radical polymerization using bifunctional peroxide initiator

Ivana Šoljić, Ante Jukić, Zvonimir Janović
University of Zagreb,
Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb

Abstract

Most of the synthetic polymeric materials are produced by the free radical initiated polymerization. However, due to the nature of its mechanism it is not possible to simultaneously obtain high polymerization rates and high molecular mass in bulk, suspension or solution processes. Recently, it was shown that in the bulk polymerization of styrene this problem can be overcome by using initiators with two peroxide groups of different thermal stabilities. Such initiators undergo a sequential decomposition, which generates primary radicals continuously as polymerization proceeds, giving simultaneously, at suitable reaction conditions, high monomer conversion, high molecular weight and narrower molecular weight distribution. Due to these advantages, the polymerization reaction time can be significantly reduced with no need for any modification of reactor

equipment. In the present study, the reaction mechanisms and kinetic models of free radical polymerization using monofunctional and bifunctional initiators were presented and compared.

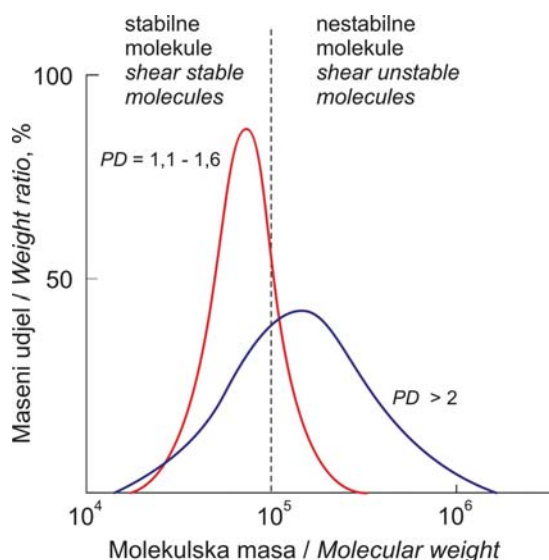
Uvod / Introduction

Procesima radikalnih polimerizacija danas se proizvodi više od 60 % ukupne količine sintetskih polimera, odnosno oko 75 % plastomernih materijala. Tim reakcijskim mehanizmom polimerizira najveći broj vinilnih, dienskih, akrilatnih i metakrilatnih monomera stvarajući odgovarajuće homopolimere i velik broj kopolimera.¹⁻⁵ Radikalne polimerizacije odlikuju se sljedećim prednostima prema drugim polimerizacijskim mehanizmima: kinetika procesa dobro im je definirana i temelji se na klasičnim postavkama kinetike lančanih reakcija, a proces polimerizacije lako se provodi i u vodenome mediju jer slobodni radikali ne reagiraju s molekulama vode. Na toj osnovi osim procesa polimerizacije u masi i otopini provode se i važni tehnološki procesi polimerizacija u suspenziji i emulziji. Pritom je monomer dispergirani u vodenoj fazi, što omogućuje olakšano održavanje izotermnih uvjeta procesa, a nastali polimeri lako se odvajaju. Međutim, nedostatak je radikalnog mehanizma mala mogućnost utjecaja na strukturu nastalih polimernih molekula, posebice na raspodjelu molekularnih masa nastalog polimera (poli-disperznost).¹⁻⁶ Ta je raspodjela u vrlo širokom rasponu vrijednosti, izraženom indeksom polidisperznosti, $DP = M_w/M_n = 3 \cdots 10$ (tablica 1),² što u mnogim slučajevima ograničava primjenu polimera. Primjerice, primjena polimera kao poboljšavala reoloških svojstava mineralnih mazivih ulja zahtijeva razmjerno usku raspodjelu molekularnih masa (slika 1) jer se samo na taj način osigurava potrebna smična stabilnost (slika 2).⁷

TABLICA 1 - Polidisperznost tipičnih polimernih sustava²

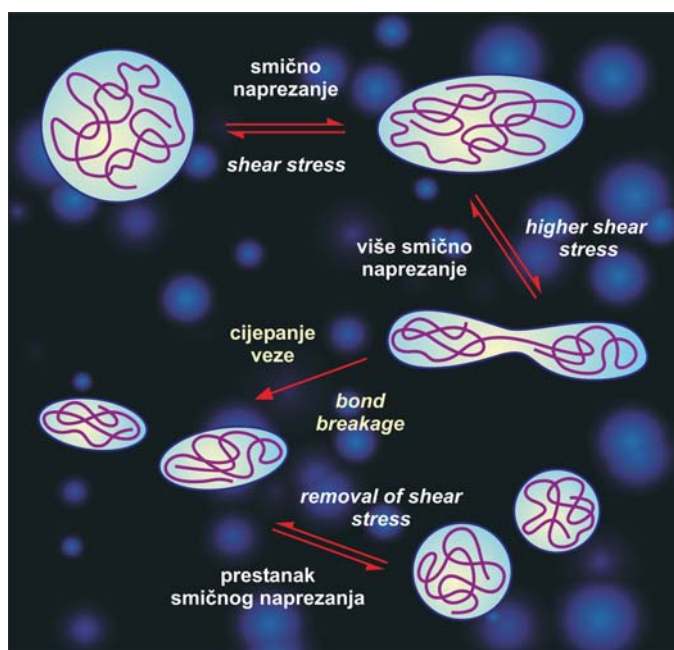
TABLE 1 - Polydispersity in typical polymeric systems²

Vrsta polimera / Polymer type	$DP = M_w / M_n$
1. Uniformni, monodisperzni polimeri <i>Uniform, monodisperse polymers</i>	1,0
2. Živuci (neterminirani) polimeri <i>Non-terminated (living) polymers</i>	1,01 – 1,05
3. Lančani polimeri dobiveni uz reakciju terminacije rekombinacijom makroradikala <i>Recombination terminated polymers</i>	1,5
4. Polimeri dobiveni stupnjevitim reakcijama ili reakcijama lančane polimerizacije uz terminaciju disproporcioniranjem <i>Disproportionation terminated polymers</i>	2,0
5. Polimeri dobiveni mehanizmom lančanih polimerizacija pri visokim konverzijama <i>Polymers from high conversion processes</i>	2 – 5
6. Polimeri nastali uz reakcije autoakceleracije <i>Polymers from processes with autoacceleration</i>	5 – 10
7. Polimeri s granatim molekulama <i>Branched polymers</i>	10 – 50



SLIKA 1 - Međuovisnost molekularnih masa polimernih poboljšavala reoloških svojstava i smične stabilnosti mazivih ulja⁷

FIGURE 1 - The interdependence between molecular weight of polymeric rheological improvers and shear stability of lubricating oils⁷



SLIKA 2 - Shematski prikaz razgradnje polimernih makromolekula u otopini⁷

FIGURE 2 - Schematic of mechanical degradation of polymer macromolecules in solution⁷

U posljednje je vrijeme razvijeno nekoliko postupaka kojima se postiže uska raspodjela molekularnih masa polimera procesima tzv. kontroliranih ili živućih radikalnih polimerizacija, najčešće uz sustave inicijacije koji uz klasične radikalne inicijatore uključuju i određene vrste katalizatora i ionskih, organometalnih kompleksa.^{1,8-14} Time se omogućuje brza reakcija polimerizacije koja se po kinetici približava ionskim reakcijama, što rezultira vrlo uskom raspodjelom molekularnih masa. Za sada su nedostaci tih postupaka dobivanje polimera razmjerno niskih molekularnih masa, osjetljivost pojedinih sustava na oksidaciju kisikom iz zraka, nemogućnost polimerizacije određenih vrsta monomera, kao i uklanjanje katalizatora te obojenosti koju uzrokuje. Stoga su i proizvodne, a time i primjenske mogućnosti

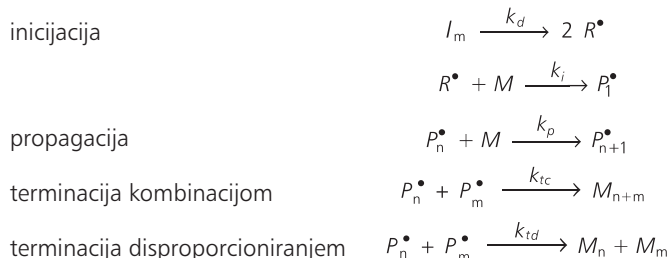
takvih procesa i dalje male. Visoke molekularne mase, uz razmjerno usku raspodjelu u usporedbi s klasičnim inicijatorima reakcija radikalnih polimerizacija, mogu se pri određenim procesnim uvjetima postići primjenom difunkcionalnih peroksidnih inicijatora.¹⁵⁻²⁷

Monofunkcionalni inicijatori, kao što su dibenzoil peroksid i azobisisobutironitril, najčešći su radikalni inicijatori koji se upotrebljavaju u proizvodnji vinilnih polimera. Tim inicijatorima, međutim, nije moguće povisiti brzinu polimerizacije, a da se ne žrtvuje molekularna masa polimera.²⁻⁴ Difunkcionalni inicijatori sadržavaju dvije nestabilne funkcionalne skupine (npr. peroksi ili azo) koje imaju različitu sklonost toplinskom raspadu.¹⁵⁻¹⁷ Općenito, dvije su vrste difunkcionalnih inicijatora: simetrični difunkcionalni inicijatori, koji sadržavaju dvije nestabilne skupine jednake postojanosti, i nesimetrični difunkcionalni inicijatori, koji sadržavaju dvije nestabilne skupine znatno različitih toplinskih postojanosti. Takvi inicijatori pokazuju raznolika svojstva koja ih čine vrlo korisnima za mnoge (ko)polimerizacijske primjene. Među najvažnijima je da kada su uključeni u polimerizaciju slobodnim radikalima, podliježu naknadnom raspadu. Na taj način tijekom polimerizacije kontinuirano proizvode radikale i time omogućuju ponovnu inicijaciju, tj. reinicijaciju.¹⁸⁻²⁵ Praktična prednost uporabe takvih difunkcionalnih inicijatora proizvodnja je polimera visokih molekularnih masa razmjerno uske raspodjele i visoke ili čak potpune konverzije monomera.¹⁸⁻²⁷ Koncentracija ostatnoga, nereagirana monomera u polimerima uvijek je važan čimbenik, zbog utjecaja na fizikalna svojstva materijala, ali i zakonom propisanih graničnih vrijednosti. Osim tih prednosti, vrijeme reakcije može se bitno skratiti bez potrebe mijenjanja reaktorskog sustava. Istovrsne ili slične prednosti nije moguće postići s uobičajenim monofunkcionalnim radikalnim inicijatorima ili uporabom njihovih mješavina. Također, difunkcionalni se inicijatori mogu koristiti i za mnoge druge primjene, kao na primjer bločnu kopolimerizaciju metodom stupnjevitog dodavanja monomera.^{28,29}

Navedene prednosti uporabe difunkcionalnih inicijatora dobivene su uglavnom za reakcije homopolimerizacije stirena postupkom u masi, dok su polimerizacije i posebice kopolimerizacije drugih monomera i drugim postupcima, poput emulzijskoga, suspenzijskoga i u otopini, vrlo malo ili nimalo istražene. Uporaba difunkcionalnoga peroksidnog inicijatora istražena je i u određenim kopolimerizacijskim, binarnim i ternarnim sustavima metakrilatnih monomera, gdje je cilj bio dobiti polimerni dodatak (aditiv) visokih molekularnih masa uske raspodjele, čime bi se popravila njegova postojanost prema smičnim naprezanjima.³⁰ Time bi se produljilo vrijeme njegove uporabe, odnosno rok izmjene mazivoga motornog ulja. Početni rezultati istraživanja u kopolimerizacijskim sustavima na temelju alkil-metakrilata i stirena pokazali su postignuća koja obećavaju: veću brzinu polimerizacije uz više vrijednosti molekularnih masa i suženu polidisperznost.³⁰⁻³³ U čistim metakrilatnim sustavima željena poboljšanja nisu dobivena. Vjerojatni razlozi su visoka brzina polimerizacije dugolančanih alkil-metakrilatnih monomera, provedba procesa u otopini i svojstvena velika razgranatost alkil-metakrilatnih monomera. Navedeno rezultira kompleksnijim mehanizmom odvijanja kopolimerizacije, izraženijim umreživanjem makromolekula i prijenosom lančane reakcije na alkilni lanac alkil-metakrilatnih monomera i otapalo.³⁰ Ti efekti pridonose širenju raspodjele molekularnih masa kopolimera i snižavaju djelotvornost difunkcionalnog inicijatora. U novije vrijeme provedena su istraživanja i s inicijatorima koji sadržavaju četiri peroksidne skupine, tzv. tetrafunkcionalnim inicijatorima.³⁴ Rezultati su pokazali da se njihovom uporabom može povećati brzina polimerizacije u usporedbi s monofunkcionalnim inicijatorom, međutim nije postignut očekivani pomak u vrijednostima strukturnih čimbenika kao što je indeks polidisperznosti te brojevi i maseni prosjek molekularnih masa.

Mehanizam i kinetika reakcija polimerizacije uz monofunkcionalne peroksidne inicijatore / Mechanism and kinetics of polymerization reactions using monofunctional peroxide initiators

Reakcije radikalnih polimerizacija uz monofunkcionalni inicijator odvijaju se mehanizmom koji se sastoji od sljedećih stupnjeva:



gdje je k_d konstanta brzine reakcije raspada inicijatora, k_i konstanta brzine reakcije inicijacije, k_p konstanta brzine reakcije propagacije, a k_{tc} i k_{td} konstante su brzine reakcija terminacije kombiniranjem i disproporcioniranjem. Čestice, odnosno kemijske vrste koje sudjeluju u prikazanom reakcijskom slijedu označene su sljedećim simbolima: I_m – molekula inicijatora, R^\bullet – primarni radikal, P_n^\bullet – makroradikal i M_n – terminirana polimerna molekula. Brzine reakcija u kojima se pojedine čestice troše ili nastaju, definirane su sljedećim izrazima uz pretpostavku da se terminacija odvija samo kombinacijom:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(I_m \cdot v)}{dt} = -k_d \cdot I_m \quad (1)$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(R \cdot v)}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_m - k_i \cdot R \cdot M \quad (2)$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(P_1 \cdot v)}{dt} = k_i \cdot R \cdot M - k_p \cdot M \cdot P_1 - k_t \cdot P_1 \cdot P_1 \quad (3)$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(P_n \cdot v)}{dt} = k_p \cdot M \cdot (P_{n-1} - P_n) - k_t \cdot P_n \cdot P_n \quad (n \geq 2) \quad (4)$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(M \cdot v)}{dt} = -k_p \cdot M \cdot P \quad (5)$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(M_n \cdot v)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot k_t \cdot \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} \cdot P_m \quad (6)$$

gdje je f faktor djelotvornosti inicijatora, a volumen, v , definira se kao funkcija faktora kontrakcije volumena, ε , i konverzije monomera, X :

$$\varepsilon = \frac{v_{x=1} - v_{x=0}}{v_{x=0}} \quad (7)$$

$$v = v_0 \cdot (1 + \varepsilon \cdot X) \quad (8)$$

Tada se koncentracija monomera, M , i brzina nestajanja monomera, $-R_M$, mogu definirati:

$$M = M_0 \cdot \frac{1-X}{1+\varepsilon \cdot X} \quad (9)$$

$$-R_M = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{M_0}{1+\varepsilon \cdot X} = k_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_0 \cdot e^{-k_d t}}{k_t \cdot (1+\varepsilon \cdot X)}} \cdot M \quad (10)$$

gdje je M_0 početna koncentracija monomera, a I_0 početna koncentracija inicijatora.

Uvrštenjem jednadžbe (9) u jednadžbu (10) dobiva se izraz za promjenu konverzije monomera s vremenom:

$$\frac{dX}{dt} = k_p \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot I_0 \cdot e^{-k_d t}}{k_t \cdot (1+\varepsilon \cdot X)}} \cdot (1-X) \quad (11)$$

Brzina reakcije polimerizacije inicirane slobodnim radikalima, u kotlastom reaktoru, tada se definira sljedećim izrazom:³⁵

$$R_p = -\frac{M_0 \partial(1-X)}{\partial t} = k_p M_0 (1-X) \left(\frac{2f k_d I_0 e^{-k_d t}}{k_t \cdot (1+\varepsilon \cdot X)} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Trenutačni brojčani i maseni prosjek molekularnih masa (M_n i M_w) jednaki su:³⁶

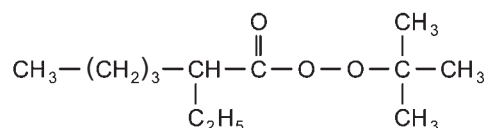
$$M_n = \frac{M_M \cdot 2 \cdot (k_p \cdot M)^2}{k_t \cdot R_p} \quad \text{i} \quad M_w = M_M \frac{3 \cdot k_t \cdot R_p}{(k_p \cdot M)^2} \quad (13)$$

gdje je M_M molekularna masa monomera, a M koncentracija monomera. Kumulativni brojčani i maseni prosjek raspodjele (\bar{M}_n i \bar{M}_w) za linearne lance (bez dugolančanih grana) dobivaju se integriranjem izraza (13):

$$\bar{M}_n = X \cdot \frac{M_M}{\int_0^X \frac{1}{M_n} \cdot dX} \quad \text{i} \quad \bar{M}_w = \frac{1}{X} \cdot \int_0^X M_w \cdot dX \quad (14)$$

Primjer radikalne polimerizacije uz monofunkcionalni peroksidni inicijator / Example of free radical polymerization using monofunctional peroxide initiator

Monofunkcionalni peroksidni inicijator sa znatnom industrijskom primjenom koji se često primjenjuje i u laboratorijskim istraživanjima je *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat, komercijalnog naziva *Trigonox*[®] 21 (strukturna formula prikazana je na slici 3).³⁷



SLIKA 3 - Monofunkcionalni peroksidni inicijator *tert*-butil peroksi-2-etilheksanoat³⁷

FIGURE 3 - Monofunctional peroxide initiator *tert*-butyl peroxy-2-ethylhexanoate³⁷

Ovaj se inicijator najčešće upotrebljava za polimerizacije etilena, stirena, akrilonitrila, akrilata i metakrilata. Izrazito je učinkovit u procesima proizvodnje polietilena niske gustoće (PE-LD), proizvodnje stirena polimerizacijom u suspenziji te kod (ko)polimerizacijskih procesa akrilata i metakrilata postupcima u masi, otopini i suspenziji. Dosta često rabi se i u kombinaciji s drugim radikalnim inicijatorima radi dobivanja širokog raspona reaktivnosti. Reaktivnost inicijatora izražava se Arrheniusovom jednadžbom i vremenom poluraspada, $t_{1/2}$, pri određenoj temperaturi, T :³⁷

$$k_d = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{i} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} \quad (15)$$

uz pripadne vrijednosti energije aktivacije, $E_a = 124,90 \text{ kJ mol}^{-1}$, Arrheniusove konstante, $A = 1,54 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$, i opće plinske konstante, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Na slici 4 prikazan je usporedni prikaz ovisnosti konverzije monomera o vremenu reakcije polimerizacije stirena u masi uz monofunkcionalni inicijator *Trigonox*[®] 21, odnosno uz toplinski inicijaciju. Vrijednosti glavnih strukturnih čimbenika dobivenih polimera, prosjeka molekularnih masa i indeksa polidisperznosti, dane su u tablici 2. Iz dobivenih rezultata slijedi da se uz monofunkcionalni peroksidni inicijator dobiva polimer boljih uporabnih svojstava, tj. manje polidisperznosti, u kraćem ili jednakom vremenu reakcije.

Mehanizam i kinetika reakcija polimerizacije uz difunkcionalne peroksidne inicijatore / Mechanism and kinetics of polymerization reactions using bifunctional peroxide initiators

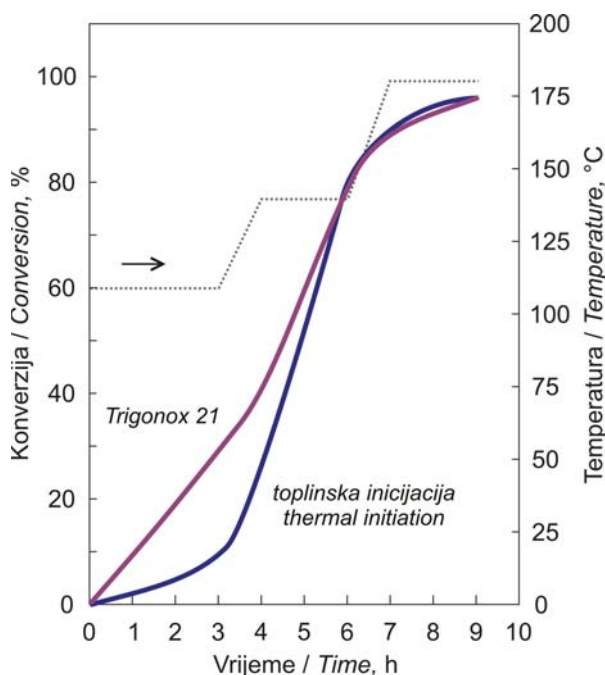
U usporedbi s radikalnim polimerizacijama uz monofunkcionalne inicijatore, pri određenim reakcijskim uvjetima difunkcionalni inicijatori daju višu molekularnu masu polimera i užu raspodjelu mo-

TABLICA 2 - Vrijednosti masenoga i brojčanoga prosjeka molekularnih masa i indeksa polidisperznosti polistirena dobivenoga radikalnom polimerizacijom u masi iniciranoj toplinski i monofunkcionalnim peroksidnim inicijatorom *Trigonox*[®] 21³⁸

TABLE 2 - Weight and number average molar masses, and polydispersity index of polystyrene obtained by free radical polymerization in bulk initiated by temperature and monofunctional peroxide initiator *Trigonox*[®] 21³⁸

Inicijator / Initiator	Maseni prosjek molekularnih masa <i>Weight average molar mass,</i> $M_{w, g\ mol^{-1}}$	Brojčani prosjek molekularnih masa / <i>Number average molar mass,</i> $M_n, g\ mol^{-1}$	Indeks polidisperznosti <i>Polydispersity index, DP</i>
Toplinska inicijacija / <i>Thermal initiation</i>	340 000	85 000	4,0
<i>Trigonox</i> [®] 21	314 000	95 000	3,4

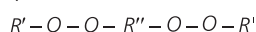
lekulnih masa u kraćem vremenu potrebnom za postizanje potpune konverzije monomera.^{17-27,30-34} Difunkcionalni inicijatori sadržavaju dvije nestabilne funkcionalne skupine (peroksi ili azo) koje imaju različitu sklonost toplinskom raspadu, odnosno različite su toplinske postojanosti. Takve funkcionalne skupine podliježu stupnjevitom raspadu koji se može kontrolirati mijenjanjem uvjeta polimerizacije. Uporaba difunkcionalnih inicijatora u radikalnim polimerizacijama vinilnih (stirenskih, akrilatnih) monomera uključuje kompleksan kinetički mehanizam u kojem, u ranim stupnjevima polimerizacije, nastaju različite makromolekulne vrste koje sadržavaju i neraspadnute funkcionalne skupine. Te se makromolekulne vrste, nakon naknadnog raspada funkcionalnih skupina, ponovno uključuju u reakciju reinicijacijom, propagacijom i terminacijom.



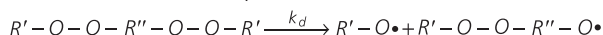
SLIKA 4 - Ovisnost konverzije monomera o vremenu reakcije za polimerizaciju stirena postupkom u masi uz toplinsku inicijaciju i uz monofunkcionalni peroksidni inicijator *Trigonox*[®] 21³⁸

FIGURE 4 - The dependence of monomer conversion on reaction time for bulk homopolymerization of styrene initiated by temperature and monofunctional peroxide initiator *Trigonox*[®] 21³⁸

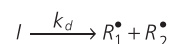
Kemijska struktura difunkcionalnih peroksidnih inicijatora može se prikazati sljedećom općom formulom:



Ti se inicijatori zagrijavanjem razgrađuju na taj način da u prvom stupnju nastaju dva radikala raspadanjem jedne od dvije prisutne peroksidne (-O-O-) skupine:



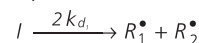
ili općenito:



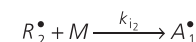
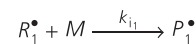
Utvrđeno je da u uvjetima provedbe procesa polimerizacije praktički ne nastaju diradikalne čestice, jer je istodobna razgradnja dviju peroksidnih skupina u molekuli diperoksida malo vjerojatna. Prema računu vjerojatnosti (na temelju utvrđenih konstanti brzine razgradnje (k_d) za difunkcionalne inicijatore) nađeno je da u prosjeku nastaje samo jedna diradikalna na pet milijuna monoradikalnih čestica.

Sukladno mehanizmu reakcija radikalnih polimerizacija, polimerizacija inicirana difunkcionalnim inicijatorima odvija se sljedećim reakcijskim stupnjevima:¹⁷⁻²⁷

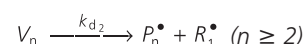
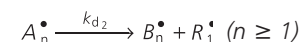
Razgradnja inicijatora na primarne radikale:



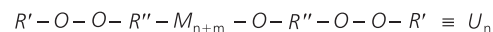
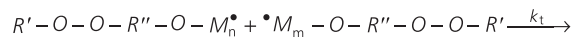
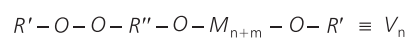
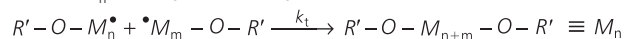
Inicijacija primarnim radikalima:



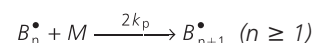
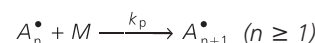
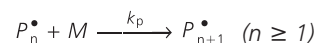
Naknadna razgradnja polimernih molekula s jednom (V_n) ili dvije (U_n) peroksidne skupine:



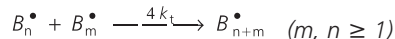
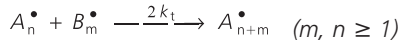
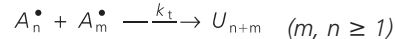
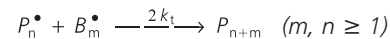
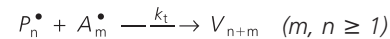
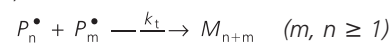
Polimeri s jednom ili dvije neraspadnute peroksidne skupine, V_n , odnosno U_n , nastaju prema sljedećem mehanizmu:



Propagacija:



Terminacija (pretpostavlja se da se terminacija odvija uglavnom kombinacijom):



gdje je k_{d1} konstanta brzine raspada primarnog inicijatora, k_{d2} konstanta brzine naknadnog raspada polimernih molekula s jednom (V_n) ili dvije (U_n) peroksidne skupine, a k_{i1} i k_{i2} konstante su brzine reakcija inicijacije. Čestice koje sudjeluju u prikazanom reakcijskom slijedu označene su sljedećim simbolima: I – molekula inicijatora, R_1^* – primarni radikal, R_2^* – primarni radikal s neraspadnutom peroksidnom skupinom, P_n^* – ($n \geq 1$) makroradikal, A_n^* – ($n \geq 1$) makroradikal s neraspadnutom peroksidnom skupinom, B_n^* – makroradikal, V_n – terminirani polimer s neraspadnutom peroksidnom skupinom, U_n – terminirani polimer s dvije neraspadnute peroksidne skupine, M_n – terminirana polimerna molekula. Nastale čestice U_n i V_n samo su privremeno neaktivne (*mrtve*), jer razgradnjom prisutnih peroksidnih skupina postaju ponovno aktivne (reinicijacija).

Kinetički model radikalne polimerizacije uz difunkcionalni peroksidni inicijator / Kinetic model of free radical polymerization using bifunctional peroxide initiator

Više skupina autora razvilo je kinetički model homopolimerizacije s difunkcionalnim peroksidnim inicijatorima. Pritom su primijenjene sljedeće pretpostavke:¹⁸⁻²⁵

- a) u molekuli simetričnoga difunkcionalnog inicijatora peroksidne se skupine razlikuju po vremenu raspada, odnosno nisu iste toplinske postojanosti
- b) toplinska postojanost peroksidnih skupina u polimernim molekulama ne ovisi o duljini molekule (polimernog lanca)
- c) reakcija terminacije odvija se samo reakcijom kombinacije dvaju radikala
- d) prijenos lančane reakcije na monomer odvija se istom brzinom bez obzira na građu makroradikala.

Kinetički model uključuje razmatranja u sklopu teorije slobodnog volumena i predviđa brzine reakcija propagacije i terminacije koje su pri visokim konverzijama određene difuzijom reaktivnih čestica. Model omogućuje opis i predviđanje koncentracije molekulinih vrsta (sastava smjese) te strukturnih svojstava dobivenog polimera: kinetičke duljine lanca, raspodjele i prosjeka molekulinih masa polimera kao funkcije vremena provedbe polimerizacije. Slijede izrazi koji opisuju vremensku promjenu koncentracija molekulinih vrsta uključenih u polimerizaciju i svojstva nastalih makromolekula:

1. Za razgradnju inicijatora i inicijaciju uz primarne radikale:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(I \cdot v)}{dt} = -2 \cdot k_{d1} \cdot I \tag{16}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(R_1 \cdot v)}{dt} = 2 \cdot f_1 \cdot k_{d1} \cdot I - k_{i1} \cdot R_1 \cdot M + k_{d2} \cdot f_1 \cdot (A + 2U + V) \tag{17}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(R_2 \cdot v)}{dt} = 2 \cdot f_2 \cdot k_{d1} \cdot I - k_{i2} \cdot R_2 \cdot M \tag{18}$$

2. Za reinicijaciju polimera:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(U_n \cdot v)}{dt} = -2 \cdot k_{d2} \cdot U_n + \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} A_{n-m} \cdot A_m \quad (n \geq 2) \tag{19}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(V_n \cdot v)}{dt} = -k_{d2} \cdot V_n + k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} \cdot A_m \quad (n \geq 2) \tag{20}$$

3. Za rastuće makromolekule:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(P_1 \cdot v)}{dt} = k_{i1} \cdot R_1 \cdot M - k_p \cdot M \cdot P_1 - k_t \cdot P_1 \cdot (P + A + 2B) \tag{21}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(P_n \cdot v)}{dt} = k_p \cdot M \cdot (P_{n-1} + P_n) + k_{d2} \cdot V_n - k_t \cdot P_n \cdot (P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} \cdot B_m \quad (n \geq 2) \tag{22}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(A_1 \cdot v)}{dt} = k_{i2} \cdot R_2 \cdot M - k_p \cdot M \cdot A_1 + k_{d2} \cdot A_1 - k_t \cdot A_1 \cdot (P + A + 2B) \tag{23}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(A_n \cdot v)}{dt} = -k_{d2} \cdot A_n + 2k_{d2} \cdot U_n + k_p \cdot M \cdot (A_{n-1} - A_n) - k_t A_n (P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} A_{n-m} \cdot B_m \quad (n \geq 2) \tag{24}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(B_1 \cdot v)}{dt} = k_{d2} \cdot A_1 - 2k_p \cdot M \cdot B_1 - 2k_t \cdot B_1 \cdot (P + A + 2B) \tag{25}$$

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(B_n \cdot v)}{dt} = k_{d2} \cdot A_n + 2k_p \cdot M \cdot (B_{n-1} - B_n) - 2k_t B_n (P + A + 2B) + 2k_t \sum_{m=1}^{n-1} B_{n-m} \cdot B_m \quad (n \geq 2) \tag{26}$$

4. Za *mrtve* polimerne makromolekule:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{d(M_n \cdot v)}{dt} = \frac{1}{2} k_t \sum_{m=1}^{n-1} P_{n-m} \cdot P_m \tag{27}$$

P, A, B, U, V oznake su za ukupnu koncentraciju odgovarajućih makromolekulnih čestica:

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} P_n, \quad A = \sum_{n=1}^{\infty} A_n, \quad B = \sum_{n=1}^{\infty} B_n, \quad U = \sum_{n=1}^{\infty} U_n, \quad V = \sum_{n=1}^{\infty} V_n \tag{28}$$

Kvaliteta dobivenog polimera definira se njegovom masom, odnosno brojčanim prosjekom molekulinih masa i indeksom polidisperznosti. Te se vrijednosti mogu izračunati primjenom momentnih jednadžbi. Procjena vrijednosti koncentracija za svaku od navedenih čestica određuje se numeričkim integriranjem diferencijalnih momentnih jednadžbi; k -ti moment za određenu česticu definira se na sljedeći način:

$$\lambda_{\xi,k} = \sum_{n=j}^{\infty} n^k \cdot \xi_n \quad \xi = P, A, B, U, V, M \tag{29}$$

$$j = 1 \text{ za } P, A, B, \quad a \quad j = 2 \text{ za } U, V$$

Brojčani prosjek molekulinih masa definira se kao omjer mase polimera i broja dobivenih lanaca ili prosječne mase lanca:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{\xi} \lambda_{\xi,1}}{\sum_{\xi} \lambda_{\xi,0}} M_M \tag{30}$$

Maseni prosjek molekulinih masa definira se izrazom:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{\xi} \lambda_{\xi,2}}{\sum_{\xi} \lambda_{\xi,1}} M_M \tag{31}$$

Indeks polidisperznosti predstavlja omjer između tih dvaju omjera:

$$\overline{DP} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \tag{32}$$

Pripadne momentne jednadžbe su sljedeće:

1. Za makromolekulnu česticu P_n^*

$$\frac{d(\lambda_{P,0} \cdot v)}{vdt} = \frac{d(Pv)}{vdt} = k_{i1} R_1 M + k_{d2} V - k_t P (P + A) \tag{33}$$

$$\frac{d(\lambda_{P,1} \cdot v)}{vdt} = k_{i1} R_1 M + k_{d2} \cdot \lambda_{v,1} + k_p M P + k_t [2P \lambda_{B,1} - (P + A) \lambda_{P,1}] \tag{34}$$

$$\frac{d(\lambda_{P,2} \cdot v)}{vdt} = k_{i1} R_1 M + k_{d2} \lambda_{v,2} + k_p M (P + 2 \lambda_{P,1}) + k_t [4 \lambda_{B,1} \lambda_{P,1} + 2P \lambda_{B,2} - (P + A) \lambda_{P,2}] \tag{35}$$

2. Za makromolekulnu česticu A_n^*

$$\frac{d(\lambda_{A,0} \cdot v)}{vdt} = \frac{d(Av)}{vdt} = k_{i2} R_2 M + k_{d2} (2U - A) - k_t A (P + A) \tag{36}$$

$$\frac{d(\lambda_{A,1} \cdot V)}{vdt} = k_{i2} R_2 M + k_{d2} (2\lambda_{U,1} - \lambda_{A,1}) + k_p M A + k_t [2A\lambda_{B,1} - (P+A)\lambda_{A,1}] \quad (37)$$

$$\frac{d(\lambda_{A,2} \cdot V)}{vdt} = k_{i2} R_2 M + k_{d2} (2\lambda_{U,2} - \lambda_{A,2}) + k_p M (A + 2\lambda_{A,1}) + k_t [4\lambda_{B,1}\lambda_{A,1} + 2A\lambda_{B,2} - (P+A)\lambda_{A,2}] \quad (38)$$

3. Za makromolekulnu česticu B_n^*

$$\frac{d(\lambda_{B,0} \cdot V)}{vdt} = \frac{d(BV)}{vdt} = k_{d2} A - 2k_t B (P+A) - 2k_t B^2 \quad (39)$$

$$\frac{d(\lambda_{B,1} \cdot V)}{vdt} = k_{d2} \lambda_{A,1} + 2k_p M B - 2k_t (P+A)\lambda_{B,1} \quad (40)$$

$$\frac{d(\lambda_{B,2} \cdot V)}{vdt} = k_{d2} \lambda_{A,2} + 2k_p M (B + 2\lambda_{B,1}) + k_t [4\lambda_{B,1}^2 - 2(P+A)\lambda_{B,2}] \quad (41)$$

4. Za polimernu česticu U_n

$$\frac{d(\lambda_{U,0} \cdot V)}{vdt} = \frac{d(UV)}{vdt} = -2k_{d2} U + \frac{1}{2} k_t \cdot A^2 \quad (42)$$

$$\frac{d(\lambda_{U,1} \cdot V)}{vdt} = -2k_{d2} \lambda_{U,1} + k_t \cdot \lambda_{A,1} \cdot A \quad (43)$$

$$\frac{d(\lambda_{U,2} \cdot V)}{vdt} = -2k_{d2} \lambda_{U,2} + k_t \cdot (\lambda_{A,2} \cdot A + \lambda_{A,1}^2) \quad (44)$$

5. Za polimernu česticu V_n

$$\frac{d(\lambda_{V,0} \cdot V)}{vdt} = \frac{d(VV)}{vdt} = -k_{d2} V + k_t \cdot P \cdot A \quad (45)$$

$$\frac{d(\lambda_{V,1} \cdot V)}{vdt} = -k_{d2} \lambda_{V,1} + k_t \cdot (\lambda_{P,1} \cdot A + \lambda_{A,1} \cdot P) \quad (46)$$

$$\frac{d(\lambda_{V,2} \cdot V)}{vdt} = -k_{d2} \lambda_{V,2} + k_t \cdot (\lambda_{P,2} \cdot A + 2\lambda_{P,1}\lambda_{A,1} + \lambda_{A,2} \cdot P) \quad (47)$$

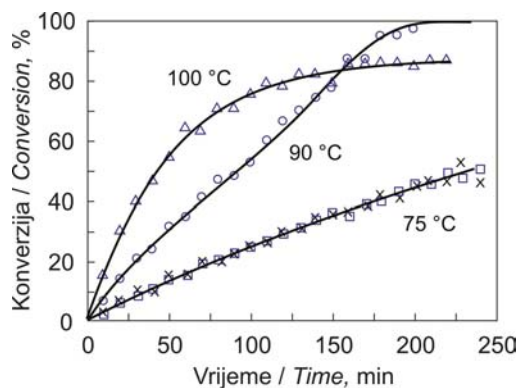
6. Mrtvi polimeri M_n

$$\frac{d(\lambda_{M,0} \cdot V)}{vdt} = \frac{1}{2} k_t \cdot P^2 \quad (48)$$

$$\frac{d(\lambda_{M,1} \cdot V)}{vdt} = k_t \cdot P \lambda_{P,1} \quad (49)$$

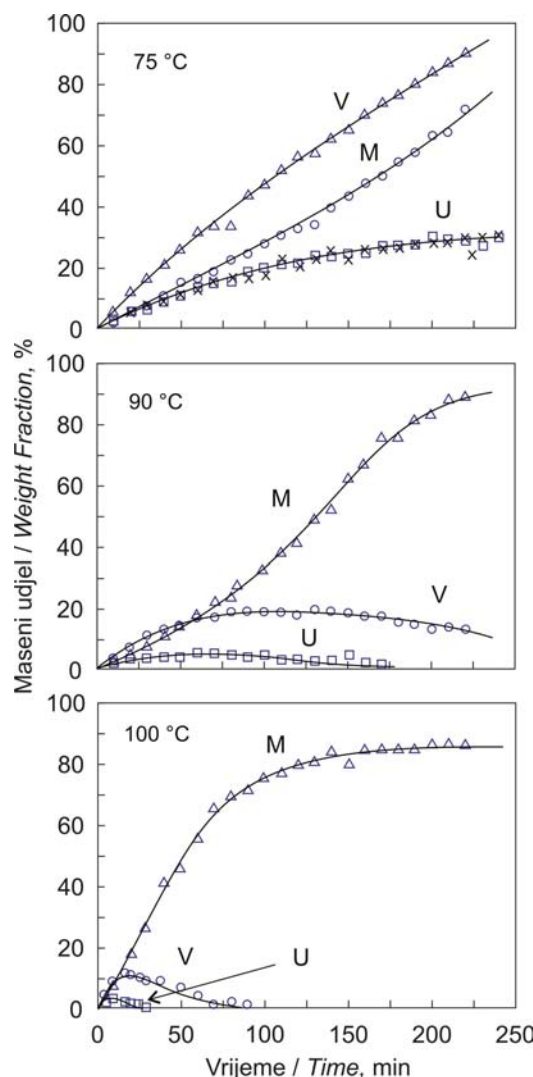
$$\frac{d(\lambda_{M,2} \cdot V)}{vdt} = k_t \cdot (P \lambda_{P,2} + \lambda_{P,1}^2) \quad (50)$$

Prikazani kinetički model reakcije radikalne polimerizacije uz difunkcionalni inicijator ispitan je na procesima homopolimerizacije stirena u masi,¹⁷⁻²³ a izračunom dobivene vrijednosti za ukupnu konverziju te broičani i maseni prosjek molekularnih masa bili su u dobrom slaganju s eksperimentalnim podacima, kao što se može vidjeti na slikama od 5 do 8.



SLIKA 5 - Konverzija monomera u ovisnosti o temperaturi homopolimerizacije stirena u masi uz difunkcionalni peroksidni inicijator: — teorijski model; O, □, Δ eksperimentalni podaci; × ponovljeni eksperiment¹⁸

FIGURE 5 - Temperature effect on monomer conversion in bulk homopolymerization of styrene using bifunctional peroxide initiator: — model prediction; O, □, Δ experimental data; × replicate run¹⁸



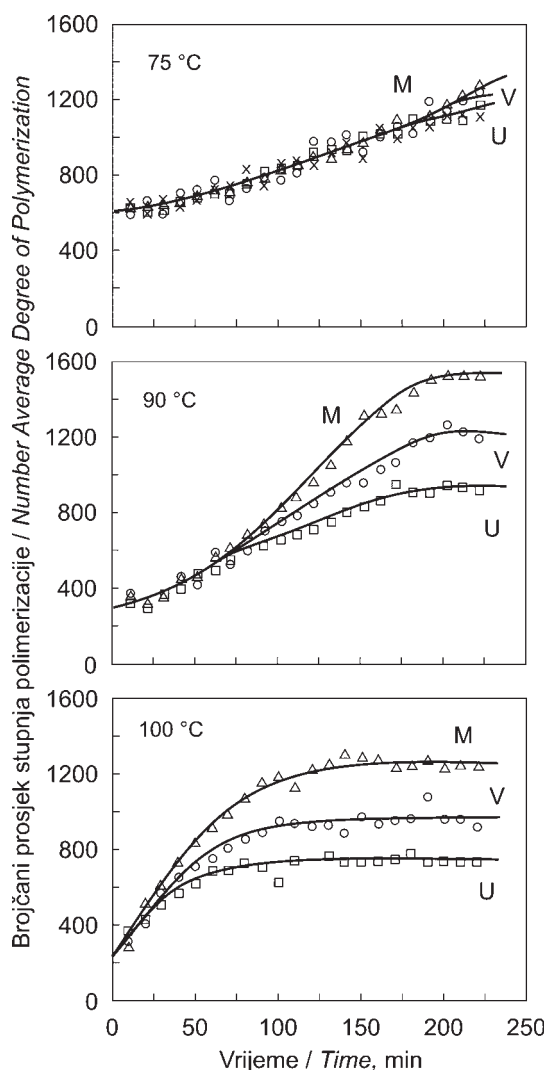
SLIKA 6 - Maseni udjel polimernih vrsta U, V i M u ovisnosti o temperaturi homopolimerizacije stirena u masi uz difunkcionalni peroksidni inicijator: — teorijski model; O, □, Δ eksperimentalni podaci; × ponovljeni eksperiment¹⁸

FIGURE 6 - Temperature effect on weight fraction of polymeric species U, V and M in bulk homopolymerization of styrene using bifunctional peroxide initiator: — model prediction; O, □, Δ experimental data; × replicate run¹⁸

Primjer radikalne polimerizacije uz difunkcionalni peroksidni inicijator / Example of free radical polymerization using bifunctional peroxide initiator

Difunkcionalni peroksidni inicijator 1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan, komercijalnog naziva *Trigonox*[®] 29, može se upotrebljavati za procese (ko)polimerizacije etilena, stirena, akrilnitrila, akrilata i metakrilata. Kinetika raspada izračunava se prethodno danim jednadžbama (15), a vrijednosti konstanti su sljedeće: $E_a = 127,52 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $A = 7,59 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.³⁷ Strukturna formula molekule inicijatora prikazana je na slici 9.

Na slici 10 dan je usporedni prikaz ovisnosti konverzije monomera o vremenu reakcije za polimerizaciju stirena postupkom u masi uz toplinsku inicijaciju i uz difunkcionalni peroksidni inicijator *Trigonox*[®] 29. Na slici je vidljivo da se znatno više vrijednosti konverzija pri jednakim vremenima polimerizacije dobivaju uporabom difunkcionalnog inicijatora. Uz povećavanje ukupne brzine polimerizacije, uporabom difunkcionalnog inicijatora dobiva se i polistiren znatno poboljšanih strukturnih svojstava, odnosno veće molekularne



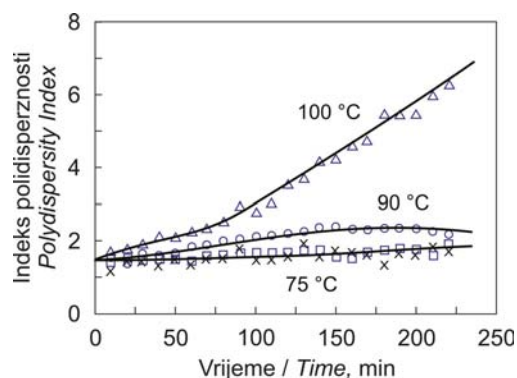
SLIKA 7 - Brojčani prosjek stupnja polimerizacije polimernih vrsta U, V i M u ovisnosti o temperaturi homopolimerizacije stirena u masi uz difunkcionalni peroksidni inicijator: — teorijski model; O, □, △ eksperimentalni podaci; × ponovljeni eksperiment¹⁸

FIGURE 7 - Temperature effect on number average degree of polymerization of polymeric species U, V and M in bulk homopolymerization of styrene using bifunctional peroxide initiator: — model prediction; O, □, △ experimental data; × replicate run¹⁸

mase i manjeg indeksa polidisperznosti u usporedbi s toplinski iniciranim polimerizacijom (tablica 3), kao i polimerizacijom iniciranim monofunkcionalnim peroksidnim inicijatorom (slika 4, tablica 2).

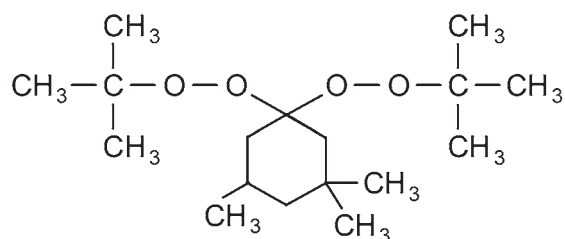
Zaključak / Conclusion

Radikalnim polimerizacijama uz difunkcionalne peroksidne inicijatore, u usporedbi s monofunkcionalnim inicijatorima, može se proizvesti polimer znatno homogenije strukture, a samim time i boljih uporabnih svojstava proizvoda. Za osmišljavanje i provedbu procesa nužno je detaljno poznavanje reakcijskog mehanizma i kinetike polimerizacije uz difunkcionalni inicijator, a koji uključuju reinicijaciju, koju slijede naknadna propagacija i terminacija. Unatoč kompleksnosti mehanizma i kinetike, posebice u kopolimerizacijskim sustavima, istraživanja su opravdana poboljšanjem proizvodnosti: postizanjem potpune konverzije monomera uz veću brzinu reakcije i dobivanje velikih molekularnih masa polimera razmjerno uske raspodjele.



SLIKA 8 - Polidisperznost polistirena u ovisnosti o temperaturi homopolimerizacije stirena u masi uz difunkcionalni peroksidni inicijator: — teorijski model; O, □, △ eksperimentalni podaci; × ponovljeni eksperiment¹⁸

FIGURE 8 - Temperature effect on polystyrene polydispersity in bulk homopolymerization of styrene using bifunctional peroxide initiator: — model prediction; O, □, △ experimental data; × replicate run¹⁸



SLIKA 9 - Difunkcionalni peroksidni inicijator 1,1-di(*tert*-butilperoksi)-3,3,5-trimetilcikloheksan³⁷

FIGURE 9 - Bifunctional peroxide initiator 1,1-di(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane³⁷

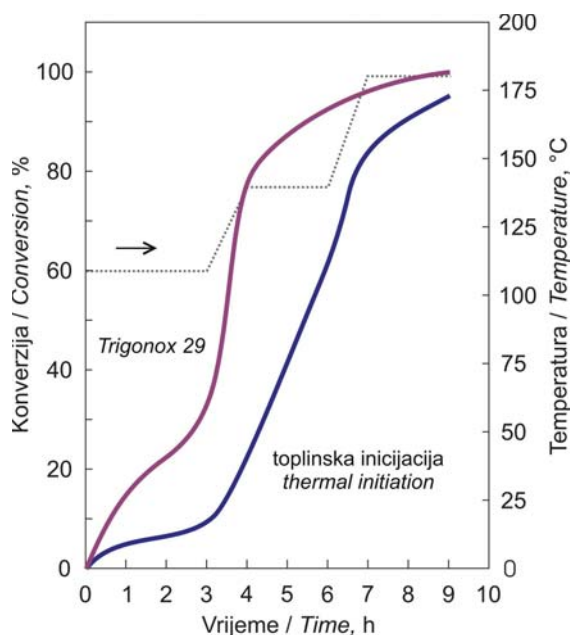
TABLICA 3 - Vrijednosti masenoga i brojčanoga prosjeka molekularnih masa i indeksa polidisperznosti polistirena dobivenoga radikalnom polimerizacijom u masi iniciranim toplinski i difunkcionalnim peroksidnim inicijatorom *Trigonox*[®] 29³⁹

TABLE 3 - Weight and number average molar masses, and polydispersity index of polystyrene obtained by free radical polymerization in bulk initiated by temperature and bifunctional peroxide initiator *Trigonox*[®] 29³⁹

Inicijator <i>Initiator</i>	Maseni prosjek molekularnih masa / <i>Weight average molar mass, M_w</i> g mol ⁻¹	Brojčani prosjek molekularnih masa / <i>Number average molar mass, M_n</i> g mol ⁻¹	Indeks polidisperznosti <i>Polydispersity index, DP</i>
Toplinska inicijacija <i>Thermal initiation</i>	340 000	105 000	3,2
<i>Trigonox</i> [®] 29	525 000	200 000	2,6

Zahvala / Acknowledgement

Prikazani rad proizašao je iz znanstvenog projekta Optimiranje svojstava kopolimera u procesima usmjerenih radikalnih polimerizacija (broj 125-1251963-1980), provedenoga uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.



SLIKA 10 - Ovisnost konverzije monomera o vremenu reakcije za polimerizaciju stirena postupkom u masi uz toplinsku inicijaciju i uz difunkcionalni peroksidni inicijator *Trigonox*[®] 29³⁹

FIGURE 10 - The dependence of monomer conversion on reaction time for bulk homopolymerization of styrene initiated by temperature and bifunctional peroxide initiator *Trigonox*[®] 29³⁹

Popis simbola / List of symbols

M_n	kumulativni brožani prosjek molekularnih masa, g mol ⁻¹
M_w	kumulativni maseni prosjek molekularnih masa, g mol ⁻¹
DP	indeks polidisperznosti
R_p	ukupna brzina reakcije polimerizacije, s ⁻¹
R_t	brzina reakcije terminacije, s ⁻¹
R_M	brzina nestajanja monomera, s ⁻¹
k_d	konstanta brzine reakcije raspada inicijatora, s ⁻¹
k_i	konstanta brzine reakcije inicijacije, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
k_p	konstanta brzine reakcije propagacije, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
k_t	konstanta brzine reakcije terminacije, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{tc}	konstanta brzine reakcije terminacije kombinacijom, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
k_{td}	konstanta brzine reakcije terminacije disproporcioni-ranjem, m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
M_M	molekulna masa monomera, g mol ⁻¹
l	kinetička duljina nastaloga polimernog lanca
f	faktor djelotvornosti inicijatora
ϵ	faktor kontrakcije volumena
v	volumen, m ³
X	konverzija, %
$\lambda_{\epsilon,k}$	k-ti moment makromolekula i mrtvih polimera x
I_m	koncentracija monofunkcionalnog inicijatora, mol dm ⁻³
I	koncentracija difunkcionalnog inicijatora, mol dm ⁻³
I_0	početna koncentracija inicijatora, mol dm ⁻³
M	koncentracija monomera, mol dm ⁻³
M_0	početna koncentracija monomera, mol dm ⁻³
E_a	energija aktivacije, kJ mol ⁻¹
A	Arrheniusova konstanta, s ⁻¹
R	opća plinska konstanta = 8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$t_{1/2}$	vrijeme poluraspada, s
T	temperatura, °C

LITERATURA / REFERENCES

- Vogl, O., Jaycox, G. D.: *Trends in polymer science - polymer science in the 21st century*, Progress in Polymer Science, 24(1999), 3-6.
- Janović, Z.: *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.
- Rempp, P., Merrill, E. W.: *Polymer sythesis*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- Odian, G.: *Principles of polymerization*, Wiley, New York, 2004.
- Vogl, O., *Polyolefins: syntheses and structures*, Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry, A 35(1998), 1017-1035.
- Yoon, W. J., Kim, Y. S., Kim, I. S., Choi, K. Y.: *Recent advances in polymer reaction engineering: modeling and control of polymer properties*, Korean Journal of Chemical Engineering, 21(2004), 147-167.
- Mortier, R. M., Orszulik, S. T.: *Chemistry and technology of lubricants*, Balckie Academic and Professional, London, 1997.
- Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K.: *Functional polymers by atom transfer radical polymerization*, Progress in Polymer Science, 26(2001), 337-377.
- Matyjaszewski, K. (Ed.): *Controlled/living radical polymerization: progress in ATRP, NMP, and RAFT*, American Chemical Society, Washington, 2000.
- Madruca, E. L.: *From classical to living/controlled statistical free-radical copolymerization*, Progress in Polymer Science, 27(2002), 1879-1927.
- Klapper, M., Muellen, K.: *Controlled polymer synthesis in homogeneous and heterogeneous processes*, Macromolecular Symposia, 163(2001), 1-23.
- Otsu, T.: *Iniferter concept and living radical polymerization*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 38(2000), 2121-2136.
- Janović, Z., Tomašek, U., Jukić, A.: *Reakcije i procesi usmjerenih radikalnih polimerizacija*, Polimerni materijali i dodatci polimerima, I. Catić, M. Rujnić-Sokele (ur.), Zagreb, Društvo za plastiku i gumu, 2002., 55.
- Fischer, H.: *The persistent radical effect in controlled radical polymerizations*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 37(1999), 1885-1901.
- Prisyazhnyuk, A. I., Ivanechev, S. S.: *Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization*, Polymer Science USSR, 12(1970), 514-524.
- Ivanechev, S. S.: *New views on initiation of radical polymerization in homogeneous and heterogeneous systems. Review*. Polymer Science USSR, 21(1979), 2157-2181.
- Villalobos, M. A., Hamielec, A. E., Wood, P. E.: *Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators*, Journal of Applied Polymer Science, 42(1991), 629-641.
- Benbachir, M., Benjelloun, D.: *Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators*, Polymer, 42(2001), 7727-7738.
- Cavin, L., Rouge, A., Meyer, T., Renken, A.: *Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane*, Polymer, 41(2000), 3925-3935.
- Gao, J., Hungenberg, K. D., Penlidis, A.: *Process modelling and optimization of styrene polymerization*, Macromolecular Symposia, 206(2004), 509-522.
- Dhib, R., Gao, J., Penlidis, A.: *Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono- and bi-functional initiators*, Polymer Reaction Engineering, 8(2000), 299-471.
- Choi, K. Y., Lei, G. D.: *Modeling of free-radical polymerization of styrene by bifunctional initiators*, AIChE Journal, 33(1987), 2067-2076.
- Choi, K. Y., Liang, W. R., Lei, G. D.: *Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators*, Journal of Applied Polymer Science, 35(1988), 1547-1562.
- Früs, N., Hamielec, A. E.: *High-conversion diffusion-controlled polymerization of styrene*, Journal of Applied Polymer Science, 27(1982), 489-505.
- Marten, F. L., Hamielec, A. E.: *Chain-length-dependent termination for free radical polymerization*, Macromolecules, 22(1989), 3093-3098.
- Kamath, V. R.: *New initiators for PS offer big efficiencies*, Modern Plastics, 58(1981), 106-110.
- Prasad, V., Schley, M., Russo, L. P., Bequette, B. W.: *Product property and production rate control of styrene polymerization*, Journal of Process Control, 12(2002), 353-372.
- Gravert, D. J., Janda, K. D.: *Bifunctional initiators for free radical polymerization of non-crosslinked block copolymers*, Tetrahedron Letters, 39(1998), 1513-1516.
- Riess, G.: *Micellization of block copolymers*, Progress in Polymer Science, 28(2003), 1107-1170.
- Jukić, A.: *Optimiranje procesa dobivanja i svojstava polimernih aditiva mazivih ulja*, Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- Jukić, A., Rogošić, M., Janović, Z.: *Optimization of alkyl methacrylate terpolymer properties as lubricating oil rheology modifier*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46(2007), 3321-3327.
- Jukić, A., Rogošić, M., Vidović, E., Janović, Z.: *Terpolymerization kinetics of methyl methacrylate or styrene / dodecyl methacrylate / octadecyl methacrylate systems*, Polymer International, 56(2007), 112-120.

33. Tomašek, U., Jukić, A., Janović, Z.: *Copolymerization of methyl methacrylate and dodecyl methacrylate initiated by bifunctional peroxide*, Acta Chimica Slovenica, 52(2005), 224-229.
34. Scorch, M. J., Dhib, R., Penlidis, A.: *Use of a novel tetrafunctional initiator in the free radical homo- and copolymerization of styrene, methyl methacrylate and α -methyl styrene*, Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry, 42(2005), 403-426.
35. McKenna, T. F., Villanueva, A.: *Effect of solvent on the rate constants in solution polymerization. Part II. Vinyl acetate*, Journal of Polymer Science, 37(1999), 589-601.
36. Dubé, M., Rillnig, K., Penlidis, A.: *A kinetic investigation of butyl acrylate polymerization*, Journal of Applied Polymer Science, 43(1991), 2137-2145.
37. *Initiators for high polymers*, Akzo Nobel, June 2006.
38. *Product Data Sheet: Trigonox® 21*, Akzo Nobel, www.akzonobel-polymer-chemicals.com, March 2006.
39. *Product Data Sheet: Trigonox® 29*, Akzo Nobel, www.akzonobel-polymer-chemicals.com, March 2006.

DOPISIVANJE / CONTACT

Doc. dr. sc. Ante Jukić
Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju
Savska 16/II, HR-10000 Zagreb
Tel.: +385-1-45-97-128, faks: +385-1-45-97-142
E-adresa: ajukic@fkit.hr

KALENDAR STRUČNIH SKUPOVA

Priredila: Gordana BARIĆ

2008. godina

7. - 8. 10. 11th International AVK Conference for Reinforced Plastics and Thermosets, Essen, Njemačka
Obavijesti: Ursula Zarbock, AVK e.V., Am Hauptbahnhof 10, D-60329 Frankfurt, Njemačka,
Tel.: +49 69 271 077 13, Faks: +49 69 271 077 14,
E-mail: ursula.zarbock@avk-tv.de, http://www.avk-frankfurt.de/www_avktv
7. - 8. 10. Nanopolymers 2008, Frankfurt, Njemačka
Obavijesti: Alix Yates, Business Manager - Conferences, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, Velika Britanija, Tel.: +44 1939 250 383, Faks: +44 1939 252 416,
E-mail: ayates@rapra.net, www.rapra.net/products_and_services/Conferences/Nanopolymers_Conference_2008.asp
7. - 8. 10. Oilfield Engineering with Polymers 2008, London, Velika Britanija
Obavijesti: Sally Humpreys, Business Development Manager, Applied Market Information Ltd., 45-47 Stokes Croft, Bristol, BSI 3QP, Velika Britanija, Tel.: +44 117 92 49 442, Faks: +44 117 98 92 128,
E-mail: sh@amiplastics.com, www.amiplastics.com/ami/AMIConference.asp?EventID=128
28. - 30. 10. Thin Wall Packaging 2008, Köln, Njemačka
Obavijesti: Sally Humpreys, Business Development Manager, Applied Market Information Ltd., 45-47 Stokes Croft, Bristol, BSI 3QP, Velika Britanija, Tel.: +44 117 92 49 442, Faks: +44 117 98 92 128,
E-mail: sh@amiplastics.com, www.amiplastics.com/ami/AMIConference.asp?EventID=126
12. - 13. 11. TPE 2008, Prag, Češka
Obavijesti: Alix Yates, Business Manager - Conferences, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, Velika Britanija, Tel.: +44 1939 250 383, Faks: +44 1939 252 416,
E-mail: ayates@rapra.net, http://www.rapra.net/products_and_services/Conferences/TPE_Conference_2008_Prague.asp

2009.

4. - 5. 2. Polymer Electronics 2009, Barcelona Španjolska
Obavijesti: Alix Yates, Business Manager - Conferences, Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, Velika Britanija, Tel.: +44 1939 250 383, Faks: +44 1939 252 416,
E-mail: ayates@rapra.net, http://www.rapra.net/products_and_services/conferences/Polymer_Electronics_2009.asp
24. - 26. 2. Agricultural films 2009, Barcelona, Španjolska
Obavijesti: Sally Humpreys, Business Development Manager, Applied Market Information Ltd., 45-47 Stokes Croft, Bristol, BSI 3QP, Velika Britanija, Tel.: +44 117 92 49 442, Faks: +44 117 98 92 128,
E-mail: sh@amiplastics.com, www.amiplastics.com/ami/AMIConference.asp?EventID=150
11. - 13. 3. 6th European Additives & Colors Conference, Antwerpen, Belgija
Obavijesti: Yetty Pauwels, Society of Plastics Engineers Europe, Eric Sasselaan 51, BE-2020 Antwerpen, Belgija, Tel.: +32 3 541 77 55, Faks: 32 3 541 84 25, E-mail: spe.europe@skynet.be, www.speeurope.org
16. - 18. 3. PVC Formulation, Köln, Njemačka
Obavijesti: Sally Humpreys, Business Development Manager, Applied Market Information Ltd., 45-47 Stokes Croft, Bristol, BSI 3QP, Velika Britanija, Tel.: +44 117 92 49 442, Faks: +44 117 98 92 128,
E-mail: sh@amiplastics.com, www.amiplastics.com/ami/AMIConference.asp?EventID=150
29. 9. - 3. 10. EUROTEC, Antwerpen, Belgija
Obavijesti: Yetty Pauwels, Society of Plastics Engineers Europe, Eric Sasselaan 51, BE-2020 Antwerpen, Belgija, Tel.: +32 3 541 77 55, Faks: 32 3 541 84 25, E-mail: spe.europe@skynet.be, www.speeurope.org