

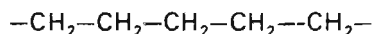
# POLIMERIZAZIO-PROZESUAK: ZENBAIT KONTSIDERAZIO ZINETIKO (I)

## OROKORTASUNAK

### I-1.—Polimeroen munduko zenbait kontzeptu oinarritzko

Nahiz eta "polimero" kontzeptua nahiko berria izan, (H. STAUDINGER, 1926) zientziaren munduan, polimeroak biziaren hasieratik izan dira gizakia-  
ren lagun. Bide honetan, gure gorputzeko zelulak osatzen duten substantzia  
asko polimero dira. Gu ez gara gure lantxo honetan polimero hauetaz arituko,  
baizik eta gizakiak, azken mende honetan, artifizialki sintetizatu dituen horiei  
buruz. Eta guk polimero hitza erabiltzean, azken hauei bakarrik dagokie.

Zer esan nahi dugu polimero kontzeptuarekin? Polimeroa, unitate kimiko  
arrunt batzuren errepikapenez lortutako molekula handia da. Errepikapen hau  
lineala, bidimentsionala edo hirudimentsionala izan daiteke. Errepikatzen den  
unitate kimiko honi monomero deritzo. Adibide gisa polietilenoa hartzen  
badugu, hau honela adieraz dezakegu,



eta honen monomeroa etilenoa izango da,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .

Polimeroaren katearen luzerak unitate kimiko funtsezkoak zenbat alditan  
errepikatzen diren emango digu. Zenbaki honi polimerizazio-maila ( $\bar{x}_n$ ) derit-  
tzo. Polimerizazio-maila ezagutuaz eta monomeroaren pisu molekularra jakin-  
da polimeroaren pisu molekularra mugatua izango dugu.

Errepikatzen diren unitate kimiko guztiak berdinak edo zenbait mota desberdinetakoak izan daitezke; lehenengo kasuan lortutako makromolekulak *homopolimero* (laburtzeko polimero esaten zaio) izena hartzen du, bigarrenean *kopolimero*.

## I-2.—Polimerizazioa

Polimeroak lortzeko erabiltzen den erreakzio kimikoari polimerizazioa deritzo. Polimerizazio-erreakzioak bi atal zabaletan bana ditzakegu: katen erreakzioak eta etapa-erreakzioak. (1)

+ Katen erreakzioak - Polimeroaren eraketan zentru aktibo batek hartzen du parte. Zentru aktibo hau erradikala ala ionikoa izan daiteke. Zentru honek binil monomero baten lotura bikoitza erasotzen du; eta honi itsasiaz lotura ireki egiten du, zentru aktibo berri bat sortuz. Zentru aktibo berri hau aurrekoa baino luzeagoa izango da, eta aurrekoak bezala jokatu du monomero berri bat erasoaz. Modu honetara, katen erreakzio baten bidez monomeroak itsasten zaizkio kateari, molekula luzatuaz. Azkenik, zentru aktibo hau deuseztatzen denean, polimeroa edo makromolekula izango dugu. Honelako polimerizazioa lotura bikoitza duten monomeroek ematen digute, hala nola binil deribatuak eta konposatu dienikoak. Ikus 1-taula.

+ Etapa-erreakzioak - Prozesu hau molekula arrunten kondentsazio-erreakzioen analogoa da. Honetan, bi molekula polifuntzional batzen dira molekula polifuntzional handiago bat lortzeko. Jeneralean molekula txiki bat, ura adibidez, askatzen da.

Bi polimerizazio-mota hauen arteko desberdintasunak ikusteko, beheko taula baliagarria gertatuko zaigu.

---

(1) Zenbait autorek beste hirugarren polimerizazio-erreakzio bat definitzen du, eraztun-irekidura alegia. Erreakzio hau laktama, ester zirkloak eta antzeko espezie kimikoek ematen dute. Lehenengo begirada batetan etapa-polimerizazio bat jarraitzen dutela ematen du, talde funtzionalak bait dituzte, baina erreakzio honen erreakziobidea aztertzen badugu, katen erreakzio baten erreakziobidea jarraitzen dutela agertzen da. Azken arrazoi honen ondorioz, polimerizazio-prozesu hauek katen polimerizaziotzat hartuko ditugu.

ERREAKTIO JENERALA	MONOMEROA	PROPAGAZIO ANIONIKOA	PROPAGAZIO KATIONIKOA	PROPAGAZIO ERRADIKALARIOA
KATE-POLIMERIZAZIOA	Etilenoa	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	bai	bai
	Estireno	$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{ c} \text{O} \\ \text{---} \end{array}$	bai	bai
	Bimil kloruroa	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	ez	bai
	Akilonitrilo	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$	bai	bai
	Eter binilikoaok		ez	ez
	Propileno	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	bai	bai
	Akrlittoaok	$\text{CH}_2 = \text{CH} \begin{array}{ c} \text{COOR} \\ \text{---} \end{array}$	bai	ez
	Metakrlittoaok	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{ c} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{COOR} \end{array}$	bai	ez
	TALDE FUNTZIONALA			poliester
	ETAPA-POLIMERIZAZIOA	$\text{HOOC} \sim \text{COOH} + \text{HOCH}_2 \sim \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---CO---} \end{array}$	
$+ \text{HOOC} \sim \text{COOCH}_2 \sim \text{CH}_2\text{OH}$ HOROH $\rightarrow \text{HOROOCH}_2 \sim \text{COOCH}_2 \sim$		$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---C---NH---} \end{array}$		poliamida
$\sim \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HOOC} \sim \text{COOH} \rightarrow \text{HOOC} \sim \text{COORCOO}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{---O---C---O---} \end{array}$		polikarbonato
$\sim \text{COOCH}_2 \sim \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ e.a.		$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{---O---C---NH---} \end{array}$		poliuretano

## KATEN POLIMERIZAZIOA

– Hazitze-erreakzioak du bakarrik luzatze-ahalmena, eta unitate monomeriko bakar bat itsasten du une bakoitzean.

– Monomero-kontzentrazioa etengabe urritzen da erreakzioan zehar.

– Pisu molekularra gutxi aldatzen da erreakzioan zehar. Polimeroa berehala eratuta dago.

– Erreakzio-denbora luzeek errendimendu altuetara eramaten dute, baina pisu molekularrean ez dute eraginik.

– Erreakzio-nahastea monomero, polimero eta  $10^{-8}$  zati zentru aktibo polimerizatzailez osatuta dago.

## ETAPA-POLIMERIZAZIOA

– Edozein espezie molekularrek erreakziona dezake.

– Monomeroa erreakzioaren hasieran desagertzen da. Polimerizazio-maila 10 denean, monomero kontzentrazioa % 1 da.

– Pisu molekularra etengabe handitzen da erreakzioaren bilakarearekin.

– Erreakzio-denbora luzeak funtsezkoak dira pisu molekular altuak lortzeko.

– Edozein momentutan espezie molekular guztiak presente daude eta distribuzio kalkulagarria dute.

## KATEN POLIMERIZAZIOA (2)

Jadanik katen polimerizazioa definituta dugu. Esan dugunez, katen polimerizazioak zentru aktibo bat behar du; hau hiru motatakoa izan daiteke: erradikal askeak (Hau da, elektroï desporekatu bat duen molekula), anioiak eta katioiak. Kapitulu honetan erradikal bidezko katen polimerizazioa ikusiko dugu bakarrik, hau bait da inportanteena edo erabiliena behintzat. Honela, kapitulu honetan zehar "katen polimerizazio" esatean erradikalen bidezkoari buruz arituko gara. Ioien bidezko katen polimerizazioa beste kapitulu batetan aztertuko dugu, zenbait ezaugarri berezi bait du.

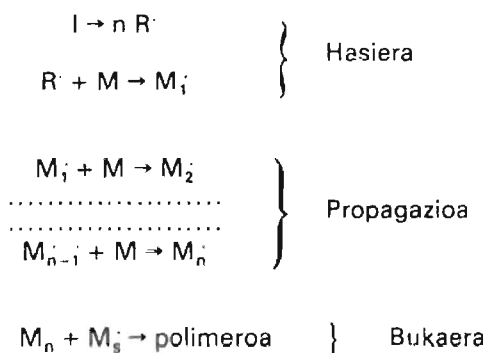
### 1-3.—Katen polimerizazioaren eskema zinetikoa

Katen erreakzio jeneral batetan hiru azpierreakzio edo *erreakzio sekundario* dago.

(2) Katen polimerizazioari, askotan, adizio-polimerizazioa esaten zaio.

1. Zentru aktiboak eratzen dituen erreakzioak edo haste-erreakzioa.
2. Hasieran eraturako zentru aktiboaren erreakzioa inguruneko molekulekin. Gure kasuan, eradikalek monomeroarekin erreakzionatuko dute. Erreakzio honi propagazio-erreakzioa deritzo.
3. Zentru aktiboak deuseztatuak izaten direnako erreakzioa. Erreakzio honi bukatze-erreakzioa deritzo.

Katen polimerizazioan ere hiru etapa hauek emango dira, eta honen eskema zinetikoa grafikoki honela idatz dezakegu.



Non  $I$  = hastarazlea,  $R^{\cdot}$  = erradikal primarioa,  $M$  = monomeroa eta  $M_n^{\cdot}$  =  $n$  luzerako erradikal polimerizatzaila bait dira.

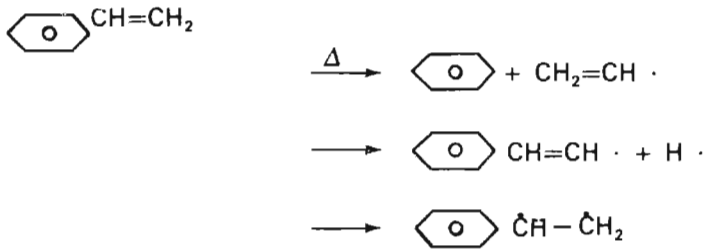
#### 1-4.—Hasiera

Gorago esan dugunez, hasieran zehar erradikalak eratzen zaizkigu. Erradikal hauek eratzeko substantzia kimiko berezi batzuk behar dira, hastarazleak, zeintzu egoera edo kondizio berezi batzuren pean gai izango bait dira erradikalak emateko. Erradikalak hastarazleak jasan izan duen lotura-hausketa homolitiko baten ondorio izaten dira, eta beraz egoera berezi honen funtsa loturak homolitikoki hausteko behar den energia ematean datza. Energi iturriak bi motatakoak dira bereziki: termikoak eta fotokimikoak; hots, beroa eta argia. Honen ondorioz bi hasiera-mota desberdindungo dugu, hasiera termikoa eta hasiera fotokimikoa. Badago beste hirugarren hasiera-prozesu bat, redox prozesu baten bidezkoa; redox hasiera izena hartzen du.

#### Hasiera termikoa

Esan dugunez, hasiera termikoa gerta dadin beroa behar dugu. Esan ere dugu hastarazle baten presentzia behar dugula, erradikalak emango diguna.

Baina hau ez da oso-osorik egia, bai bait dago zenbait monomero hasiera berez emateko gai denik erradikalak berak sortuz. Honen adibidea estirenoa dugu ( $\text{CH}_2 = \text{CH}\phi$ ); ikus dezagun,



HASTARAZLEA	TENPERATUR EREMUA	ERRADIKALA
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOCO}\text{C}_6\text{H}_5$ bentzoil peroxidoa	80-95°C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\cdot$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ kumil peroxidoa	120-140°C	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot$
$\text{CH}_3\text{COOOCOCH}_3$ azetil peroxidoa	70-90°C	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\cdot$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{N}=\text{N}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_3$ azo bisisobutironitrilo	50-70°C	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot$

II-Taula

Polimerizazio termikoa berez ematen duten monomeroak eskasak direnez, hasiera honek ez du garrantzi handirik.

Hastarazle bidezko hasiera termikoari lotzen bagatzaizkio, zera hartu behar dugu kontutan: hauek, erradikalak sortzeko, lotura-hausketa bat jasaten dutela. Eta, beraz, hastarazleek lotura ahul eta hauskorreko substantziak izan behar dute. Lotura ahul eta hauskor hauek energi maila baxukoak dira. Maizenik erabiltzen diren hastarazleak bi motatakoak dira: peroxidoak, O-O lotura dutenak ( $E = 33 \text{ kcal/mol}$ ), eta azo-konposatuak, N = N lotura dutenak ( $E = 69 \text{ kcal/mol}$ ). II-taulan hauetako konposatu batzuren formula, erabilpen-temperaturako eremua eta sortzen duten erradikalak ikus ditzakegu.

Polimerizazio bakoitzak mugatuko digu hauetako zein erabili.

Lot gakizkion orain hasieraren ikasketa zinetikoari. Ikuspegi honetatik, hasiera bi erreaktiotan bana dezakegu. Lehenengoan, hastarazlea deskonposatu egiten da erradikalak emanaz; eta bigarreanean, erradikal hauek monomeroa erasotzen dute polimerizazioa aurrera eramango duen zentru aktiboak eratuz. Erreakziook idatz ditzagun:



Bi erreakzio hauen abiaduraren expresioa idazten badugu.

$$-\frac{d[I]}{dt} = 2 k_d [I]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i [M] [R \cdot]$$

(makoen bidez espezieen kontzentrazioa adierazi nahi dugu).

Haste-erreakzioaren abiadura totala bi hauen arteko erreaktiorik geldienak mugatuko digu, eta hau abiaduraren etapa mugatzailea izango da. (Ikus ELHUYAR 15.a, "Kinetika kimikoa II", 6. orrialdea). Gure kasu honetan, (1-1) erreakzioa (1-2)-a baino geldiagoa da jeneralean, eta honek markatuko digu abiadura. Hau erraza da explikatzen: lehenengoz, lotura bat haustea nekeza gertatzen da beti; bigarrenez, erradikalak oso espezie aktiboak dira eta bere-

---

(3) Gure ondorengo arrazonamendua errazago izan dadin, hastarazlea bi erradikaletan deskonposatzen dela suposatzen dugu. Gerta daiteke, halere, hastarazlea erradikal gehiagotan deskonposatzea.

hala erreakzionatuko dute inguruko monomeroarekin. Honen ondorioz (1-2) erreakzioak (1-1)ak baino egoera energetiko hobekak izango ditu erreakzioa aurrera dadin; eta, beraz, azkarrago emango da. Beraz hasierako abiadura (1-1) erreakzioarena dela esan dezakegu, eta behekoa idatz.

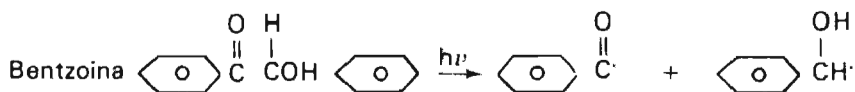
$$R_i = 2 k_d [I] \quad (1-3)$$

### Hasierra fotokimikoa

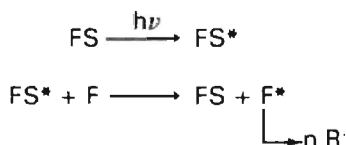
Dakigunez, erradikalak sortzeko beste energi iturri bat argia da; eta, prezski, izpi ultramoreak. Erradiazio elektromagnetikook hiru eratarata sor ditzakete erradikal polimerizatazaileak. Ikus dezagun.

– Monomero bera zuzenean eraginez eta honen deskonposaketaz erradikal polimerizatazaileak sortu; adibide gisa estirenoa aipa dezakegu. (Lehenago idatzitako erreakzioek balio digute beroa argiaz aldatzen badugu).

– Beste bigarren bide batetan, argiak monomeroari arrotz zaion substantzia kimiko bat eragiten du eta azken honek erradikalak ematen ditu. Substantzia kimiko honi ftohastarazlea esango diogu. Substantzia hauen artean zenbait zetona eta azo-konposatu dira aipagarrienak.



– Hirugarren bidean, erreakzio-ingurunean dagoen substantzia bat argiaren eragipean exzitatatu egin daiteke. Egoera exzitatatu honetan energi sobera bat izango du. Orain beste bigarren substantzia batekin txoke egin dezake energi sobera hori bigarren honi traspasatuaz. Eta, azkenik, bigarren substantzia hau deskonposatu egin daiteke erradikalak emanaz. Lehenengo substantziei fotosentikortzaile deritze. Prozesu hau honela irudika dezakegu.



FS = Fotosentikortzailea, F = Beste substantzia, R = Erradikalak

### Redox hasiera

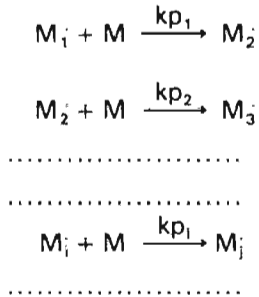
Hasiera-mota honetan redox prozesu bat aprobetxatzen da erradikalak sortarazeko. Redox sistema hauek bai inorganikoak, bai organikoak eta bai





### 1-5.—Propagazioa

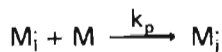
Lehenago aipatu dugunez katen erreazio baten bigarren urratsa propagazioa da. Polimerizazioaren kasuan, erradikal primarioak, monomero molekula bat-banaka itsatsiaz, etengabeko hazte batetan murgiltzen dira polimero-katea osatzeko. Grafikoki honela adieraz dezakegu.



Ikuspegi zinetiko batetik, gure helburua propagazioaren abiadura kalkulatzeko da. Propagazioan hamaika erreazio desberdin dugu, erradikal bakoitzak erreazio berezia emango bait dugu eta honen ondorioz bakoitzak abiadura desberdina izango du. Propagazioaren abiadura orokorra kalkulatzeko hamaika erreazio hauen abiadura ezagutu behar dugu, eta hau arazo latza da. Oztopo hau gaingidatzeko zera suposatzen da,

$$k_1 = k_2 = k_3 = \dots = k_n$$

hau da, erradikal polimerizatzaileen erreaktibotasunak ez duela katen luzeraz dependatzen eta orduan erreazio guztien abiadura berdina izango da. Orain  $k_p$  propagazio-konstantea definitzen badugu, goian idatzitako erreazio guztiak batetan labur ditzakegu,



Eta erreazio honen abiaduraren expresioa hau izango da

$$R_p = k_p [M_1] [M] \quad (1-4)$$

non  $[M_1]$  = erradikal-kontzentrazioa

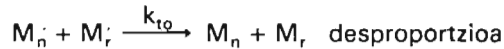
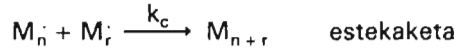
$[M]$  = monomero-kontzentrazioa

### 1-6.—Bukaera

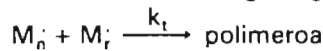
Polimerizazio-prozesuaren azken etapa bukaera dugu. Bukaera emateko hiru era nagusi dago: estekaketa, desproporzioa eta katen transferentzia.

Azkeneko hau, katen transferentzia alegia, nahiko berezia denez, atal berezi batetan ukituko dugu.

Estekaketa eta desproporztioa zertan dautzan adierazteko biderik argiena, gertatzen diren erreakzioak idaztea da.



Bukatze-abiadura kalkulatzeari lotzen bagatzaizkio, hauetako bukaera-mota bakoitzak berezko abiadura izango du, baina posible izango da  $k_t$  bukatze-konstantea definitzea; eta era beræan bukatze-abiadura expresatzea. Honexegatik, beheko erreakzioa idaztea zilegi zaigu.



Erreakzio honi dagokion abiaduraren expresioa honela idatz dezakegu.

$$R_T = 2 k_t [M\cdot]^2 \quad (1-5)$$

### 1-7.—Erradikalen bidezko katen polimerizazioaren zinetika

Aurretik ikusia dugu, etapa bakoitza aztertzerakoan, erradikalen bidezko katen polimerizazioaren etapa bakoitzeko abiaduraren expresioa. Berridatz ditzagun expresiook.

$$\text{Hasierarako} \quad R_i = 2 k_d f [I] \quad (1-3)$$

$$\text{Propagaziorako} \quad R_p = k_p [M\cdot] [M] \quad (1-4)$$

$$\text{Bukaerarako} \quad R_t = 2 k_t [M\cdot]^2 \quad (1-5)$$

Polimerizazio-prozesu osoaren abiaduraren expresioa kalkulatzeari gure helburua. Honela, bada, guzti hau erraztu egin behar dugu. Aplikatu diezaiogun gure prozesuari egoera estazionarioaren hipotesia, (ikus opus cita). Honen ondorioz, erradikalen eratze-abiadura hasieran, eta erradikalen hiltze-abiadura bukaeran berdinak dira; hots,  $R_i = R_t$ . Eta beraz,

$$2 k_d f [I] = 2 k_t [M\cdot]^2 \Rightarrow [M\cdot] = \left( \frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} f^{1/2} [I]^{1/2}$$

Kasu honetan zilegi zaigu egoera estazionarioaren hipotesia aplikatzea, zentru aktiboen kontzentrazioa oso urria bait da. Erradikal polimerizatzaileen kontzentrazioa  $10^{-8}$  m/l izaten da.

Orain  $[M]$ -rentzat aurkitutako balioa (1-4) espresioan sartzen badugu

$$R_p = k_p \left( \frac{k_d f}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (1-6)$$

propagazio-abiadurarentzat espresio berri bat izango dugu.

Guri interesatzen zaiguna polimerizazio-abiadura da. Kontutan hartu beharko dugu polimerizazio-abiadura monomeroaren desagertze-abiadura dela; eta honela idatz dezakegu, beraz:

$$v = \left( \frac{-dM}{dt} \right)_i + \left( \frac{-dM}{dt} \right)_p$$

Batuketa honen lehen batugaia hasieran irazten den monomeroari dagokio; eta bigarrena, berriz, propagazioan irazten denari. Hasieran irazten den monomero-kantitatea oso txikia da propagazioan irazten denarekin konparatuz. Honen ondorioz,

$$\left( \frac{-dM}{dt} \right)_i \ll \left( \frac{-dM}{dt} \right)_p$$

eta beraz

$$v \simeq \left( \frac{-dM}{dt} \right)_p$$

Hau da, propagazio-abiadura polimerizazio-abiaduratzat har dezakegu. Hau experimentalki konprobatu izan da.

Har dezagun orain (1-6) ekuazioa, eta ikus zeren menpean dagoen propagazio-abiadura edo, berdina dena, polimerizazio-abiadura. Gure kasu honetan (hau da bukaera bimolekularra eta hasiera monomeroaren menpeko ez denean),  $R_p$ -ren  $[M]$ -rekiko dependentzia 1 da, eta  $[I]$ -rekikoa  $1/2$ . Beste hitzetan esateko, abiadurak monomero-kontzentrazioaz eta hastarazle-kontzentrazioaz dependatzen du.

Zenbait polimerizaziotan ez da goian esan dugun dependentzia hau ematen, beste bat baizik. Dakusagun zergatik.

a) Gerta daiteke erreakzio geldia (1-2) erreakzioa izatea, eta ez (1-1)-a. Orduan,  $R_i \sim [M]$  eta  $R_p \sim [M]^{3/2}$ . Kasu honetan hastarazle-kontzentrazioak ez du axola.

b) Monomeroak parte hartzen du hasieran, adibidez hastarazlea erasotzen



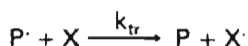
kasu honetan  $R_i \sim [M]$  eta  $R_p \sim [M]^{3/2}$ .

c) Gerta daiteke efikaziak monomero-kontzentrazioaz dependatzea; orduan,  $R_i \sim [M]$  eta  $R_p \sim [M]^{3/2}$ .

### I-8.—Katen transferentzia

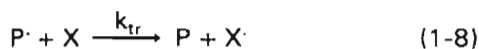
Katen polimerizazioaren bukaera-etapaz hitzegin dugunean, eta katen transferentzia aipatzerakoan, hura zertan zetzan aurrerago ikusiko genuela esan genuen. Ikus dezagun, bada, zer den katen transferentzia.

Pentsa dezagun hazten ari den erradikalak txoke egiten duela monomero-molekula batekin eta molekula hau bere kateara estekatu beharrean, erradikal luzeago bat lortzeko, zentzu aktiboa honi transferitzen diola, honela polimero hil bat eta erradikal berri bat emanaz. Era grafiko batetan.



Monomeroarekin kontaktu duguna beste substantzia batzuekin ere gerta daiteke, hala nola hastarazlea, polimero bera eta ingurunean dagoen substantzia arrotz batekin. Guzti hauei transferentzi ajenteak deritze.

Katen transferentzia, esan dugunez, bukaera-mota bat da; baina mota berezi bat, halere. Guk kontrola dezakegun bukaera bat da, transferentzi ajentea erantziaz ala ez erantziaz, gehiago ala gutxiago erantziaz. Honexegatik, bukaera hau ez dela berezkoa esaten da, artifiziala baizik. Bide honetan, polimerizazio bati transferentzi ajente bat eranstean diogunean borroka bat sortzen da bi erreakzioren artean, propagazio-erreakzioa eta transferentzi erreakzioen artean alegia. Hauetako nagusi zein den garrantzi handi izango du polimeroaren ezaugarritarako. Idatz ditzagun bi erreakziook.

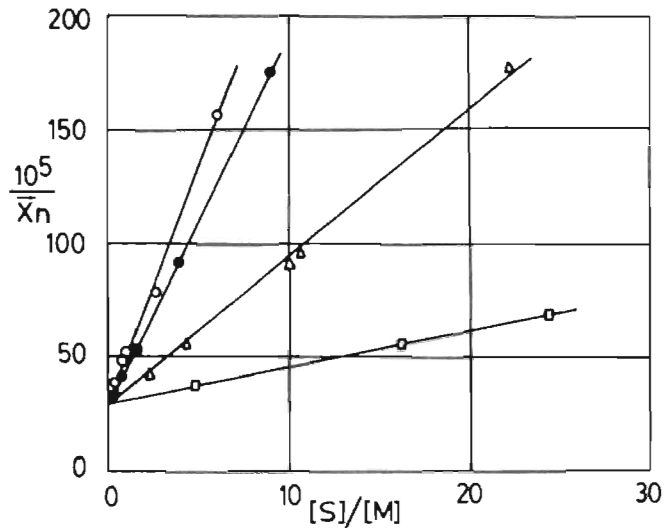


eta hirugarren bat idazten badugu, X erradikalen bilakaerarena alegia,



(\*) Sortutako X erradikalak beste erreakzio batzutan parte har dezake, hala nola bukaera berezko batetan, degradazio batetan..., baina bide nagusia hau dela suposatu dugu.

(1-7) eta (1-8) erreakzioak konparatzen baditugu zera ikusten da, biek erradikal berri bat sortzen dutela, ez dela ez batetan ez bestean erradikalik deuseztatzen. Azken finean, erradikal-kopurua konstante mantentzen da eta ez da propagazioa oztopatzen. Ukitu behar den beste ikuspegi bat abiadura-konstantearen balioa da, zeren eta  $k_a > k_p$  ala  $k_a < k_p$  bada erreakzioa azkarrago ala geldiago joango bait da. Hala ere honek ez digu ezer berririk erakusten. Badago beste puntu bat ukitu ez duguna, (1-7) erreakzioak erradikalen hazketa jarraitzen du, (1-8)-ak erradikal berri bat eta polimero hil bat sortzen duen bitartean. Hots, (1-7) erreakzioa jarraitzen duten polimerizazioek polimero luzeagoak (PM altuagoak) emango dizkigute (1-8)-a jarraitzen dutenek baino. Honexegatik, oso kontutan hartu behar da  $k_p/k_{tr}$  erlazioa, zeren eta  $k_{tr} \gg k_p$  bada oso polimero motzak ukanen bait ditugu. Transferentzi agente bortitz bat erabiliaz lortutako polimero motzei telomero deritze. (Ikus 1-irudia).



TRANSFERENTZI AJENTEA  
 ● ETIL BENTZENOA  
 ○ ISOPROPIL BENTZENOA  
 △ TOLUENOA  
 □ BENTZENOA

## 1. IRUDIA

Disolbatzaileari katen transferentziaren eragina poliestirenoren polimerizazio-mailan (R. A. Gregg eta F. R. Mayo "Chain transfer in the Polymerization of Styrene III. The Reactivities of Hydrocarbons toward the Styrene Radical", Disc. Faraday Soc; 2,328-327, 1947).

### 1-9.—Pisu molekularrarekin erlazioatutako zenbait parametro

Bi parametro funtsezko ikusiko ditugu, polimeroaren ezaugarriekin zuzenki erlazioaturik daudenak: katea zinetikoaren luzera, eta polimerizazio-maila.

— Katea zinetikoaren luzera honela definitzen da “Zentru aktibo bakoitzak kontsumitzen duen monomero-unitatezko kopurua”. Matematikoki.

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{2 k_t [M]}$$

Edo (1-4) eta  $[M]$ -en expresioa kontutan hartzen badugu.

$$\nu = \frac{k_p}{2 (f k_d k_i)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

— Polimerizazio-maila jadanik definituta dugu. Katea zinetikoaren luzeraren definizioa hartzen badugu, bukaera guztiz estekaketaz bada  $\bar{x}_n = 2 \nu$  izango da, eta guztiz desproporzioaz bada  $\bar{x}_n = \nu$ . Benetako sistemetan ez da inoiz ematen estekaketa hutsa, eta ez desproporzio hutsa ere; eta, gainera, katen transferentzia eman daiteke. Beraz, goian aipatutako bi balioak extremoak dira, eta ez dira emango. Honela, sistema baten  $\bar{x}_n$  definitzeko bukaera-mota guztiak kontutan hartu behar dira; beraz, definizioz behekoa idatz dezakegu.

$$\bar{x}_n = \frac{\text{haziera-abiadura}}{\sum \text{bukaera sortzen duten erreakzioen abiadura}} \quad (1-10)$$

Suposa dezagun polimerizazio bat dugula, non bukaera-mota guztiak ematen bait dira; guk, polimerizazio honek sortutako polimeroak zein  $\bar{x}_n$  duen kalkulatu nahi dugu. Honetarako (1-10) expresioa erabiliko dugu.

$$\bar{x}_n = \frac{R_p}{R_T^{(4)} + k_{trM} [M] [M] + k_{trS} [S] [M] + k_{tri} [I] [M]} \quad (5)$$

(4)  $R_T$  honen bidez bai estekaketa eta bai desproporzioa irudikatzen ditugu. Lehenengo kasuan  $R_T = f k_d [I]$  eta bigarrean  $R_T = f 2 k_d [I]$ .

(5) Polimeroari transferentzia ez dugu kontutan hartzen ez bait da polimero berririk sortzen.

Izendatzailearen lehenengo terminoa berezko bukaerari dagokio, eta bestea katen transferentziari: monomeroari, transferentzi ajente arrotzari eta hastarazleari. Goiko expresioa honela idatz dezakegu

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_T}{R_p} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

non  $C_M = \frac{k_{trM}}{k_p}$ ,  $C_S = \frac{k_{trS}}{k_p}$  eta  $C_I = \frac{k_{trI}}{k_p}$  transferentzi konstanteak bait dira.

### I-11.—Katen polimerizazioaren termodinamika

Atal honetan zera ikusiko dugu: zein den tenperaturaren eragina bai polimerizazioaren abiaduran bai polimerizazio-mailan, eta katen polimerizazioa posible egiten duten faktore termodinamikoak zeintzu diren.

#### tenperaturaren eragina polimerizazio-abiaduran

Suposa dezagun polimerizazioaren hasiera termikoa dela. Orduan, ikusi dugunez, abiaduraren expresioa behekoa da.

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} k_d^{1/2} f^{1/2} [M] [I]^{1/2}$$

Dakigunez (Ikus ELHUYAR 19.na, "Zinetika kimikoa") edozein abiadura-konstante Arrhenius-en expresioa erabiliz adieraz dezakegu; hau da

$$k = A e^{-E/RT}$$

non A konstante baita da, E prozesuan xahututako energia, T tenperatura eta R gasen konstantea. Beste modu batetara idatziz,

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Arrhenius-en ekuazio hau polimerizazio-abiaduraren expresiori aplikatzen badiogu,

$$\ln R_p = \ln \left( \frac{A_b A_d^{1/2}}{A_T^{1/2}} \right) + \ln \left( [M] [I]^{1/2} f^{1/2} \right) - \left( \frac{E_p + \frac{E_d}{2} - \frac{E_T}{2}}{RT} \right)$$

edo T-ren koefiziente gisa jartzen badugu  $E_R = E_p + \frac{E_T}{2} + \frac{E_d}{2}$  eginaz



$$\frac{d \ln R_p}{dT} = \frac{E_R}{RT^2}$$

daukagu. Honek abiaduraren dependentzia ematen digu temperaturarekiko. Bide honetan,  $E_R > 0$  bada, koefizientea positiboa izango da eta prozesuaren abiadura temperaturarekin batera handituko da; eta  $E_R < 0$  bada kontrako gertatuko da. Honek bide polit bat erakusten digu prozesu jakin baten jokabidea ezagutzeko, energi balantze batetan oinarrituz.

### Polimerizazio-maila eta temperatura

Temperaturaren eraginak polimerizazio-mailaren bukaeraz dependatuko du, baina azkenik abiadurarentzat lortutako expresioaren antzeko bat lortuko dugu. Azter dezagun fenomenoaren bukaera estekaketaz gertatzen denean.

Definizioz

$$\bar{X}_n = 2 \nu$$

beraz  $\nu$ -ren expresioa kontutan izanik

$$\bar{X}_n = \frac{k_p [M]}{(f k_d k_t [I])^{1/2}}$$

eta logaritmoak harturik

$$\ln \bar{X}_n = \ln \frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} + \ln \frac{[M]}{(f [I])^{1/2}} - \frac{E_{x_n}}{RT}$$

non  $E_{x_n} = E_p - \frac{E_d}{2} - \frac{E_t}{2}$  bait da. Temperaturaren koefiziente gisa idatzirik.

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} = \frac{E_{x_n}}{RT^2}$$

Honek polimerizazio-mailaren aldaketa ematen digu temperaturarekin. Estekaketaren kasuan,  $E_{x_n}$  negatiboa da, eta beraz temperatura igotzean polimerizazio-maila jaisten da. Beste bukaera-moten kasuan berdin egingo genuke.

### Katen polimerizazioaren energi balantzea

Azken atal honetan katen polimerizazioaren posibilitasuna aztertu behar dugu. Termodinamikak esaten digunez, prozesu kimiko bat espontaneoki ger-

ta dadin horretan xahutzen den energia askearen ugaltzenaren zeinuak negatiboa izan behar du. Hau da, prozesuan zehar energia askea galdu behar dugu hasierako egoeratik bukaerako egoeraino joateko. (6)

Definizioz, energia askea hau da

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

non  $\Delta H$  prozesuaren entalpia eta  $\Delta S$  entropia bait dira. Bi hauen baloreek energia askearena mugatuko digute. III. taulan entropiaren eta entalpiaren baloreak ditugu polimerizazio-prozesuetan. Ikusten denez, bai  $\Delta H$ -ren baloreak eta bai  $\Delta S$ -renak negatiboak dira: lehenengoak,  $\Delta G$ -ren espresioan jarzterakoan zeinua mantenduko dute; bigarrenak, bestalde, positiboak bilakatuko dira.  $\Delta H$ -ren baloreak  $\Delta S$ -renak baino askoz handiagoak direnez  $\Delta G$  beti negatiboa izango da, eta prozesua espontaneoki emango da.

MONOMEROA	$-\Delta H$ , kcal/mol	$-\Delta S$ , cal/mol °k
Tetrafluoroetileno	37,2	26,8
Etileno	22,7	24,0
Binil azetato	21,0	26,2
Propileno	20,5	27,8
Isopropano	17,8	24,2
Butadieno	17,4	20,5
Estireno	16,7	25,0
Metil Metakrilato	13,5	28,0
Isobutileno	12,3	28,8

III. taula. Polimerizazio-entropiak eta -entalpiak 25°-tan.  
(R. M. Joshi eta B. J. Zwolinski-k "Vinyl Polymerization" -en bildutako datuak. New York 1967.)

Orain arte gertakizun experimental bat besterik ez dugu azaldu; hemen-dik aurrera gertakizun honen zergatia argitzen saiatuko gara. Entalpia kontutan hartzen badugu, hau normalki neurtzen dugun polimerizazio-beroa da: hots, mol bat monomero mol bat unitate polimeriko bihurtzean xahutzen den beroa. Monomero baten C=C lotura bikoitzak katea polimeriko batetan parte

(6) Ikus "Fisicoquímica" Gilbert W. Castellán. Edi. Fondo Educativo Interamericana, S. A. Puerto Rico 1975. 10. Ikasgaia.

hartzen duenean hautsi egiten da,  $\pi$  orbital molekularra  $\sigma$  orbital bat bihurturik. Ikuspegi energetiko batetik  $\sigma$  orbitalak egonkorragoak dira; hau da, energi maila baxuagoa dute  $\pi$  orbitalek baino. Honela,  $\pi$  orbital batetik  $\sigma$  batetara pasatzean energia askatuko da. Termodinamikak esaten digunez, askatzen den energia negatiboa da eta taulan agertzen diren baloreak esplikatutik gelditzen dira.

Entropiari lotzen bagatzaizkio, zera hartu beharko dugu kontutan: egoera desordenatu baten entropia egoera ordenatu batena baino handiagoa dela. ("Fisi..." 9. Ikasgaia). Gauza nabaria da, polimeroak egoera ordenatuagoa presentatzen duela monomero askeak baino, polimeroaren askatasun-graduak monomeroarenak baino urriagoak izanik. Beraz, polimerizazioan entropia gutxiagoko egoera batetara pasatzen gara, eta guztiz logikoak azaltzen zaizkigu taulako baloreak.

*Inaki IRAZABALBEITIA*

## BIBLIOGRAFIA

1. "AN INTRODUCTION TO POLYMER CHEMISTRY"  
D. MARGERISON & G. C. EAST. Pergamon. London 1967.
2. "PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES"  
Charles TANFORD. John Wiley & sons INC. New York 1961.
3. "ADDITION POLYMERS: FORMATION AND CHARACTERIZATION"  
Derek A. SMITH. Butterworth & Co. London 1968.
4. "THE CHEMISTRY OF HIGH POLYMERS"  
C.E.H. BAWN, Butterworth & Co. London 1948.
5. "INTRODUCCION A LA QUIMICA MACROMOLECULAR"  
Georges CHAMPENTIER & Lucien MONNERIE. Espasa-Calpe, S. A. Madrid 1973.
6. "CIENCIA DE LOS POLIMEROS"  
Fred W. BILLMEYER Jr. Ed. Reverté S. A. Barcelona 1975.
7. "ZINETIKA KIMIKOA"  
Donostiako kimika fakultateko zientzia taldea. ELHUYAR 14, 15, 16, 17 eta 19. zenbakiak. Donostia 1978-1979.