



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERI I POLIMERIZACIJSKI PROCESI

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Izvođenje nastave

- **Predavanja**
ponedjeljkom, 9:15-11:00, S-P, Savska cesta 16

- *Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murđić*
- *Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula*

Prisutnost na 75 % predavanja

Predavanja, 1. dio

Doc.dr.sc. Ljerka Kratofil Krehula

2. listopada

9. listopada

16. listopada

23. listopada

30. listopada

6. studenog 1. kolokvij

13. studenog – nastavak predavanja
prof. Hrnjak-Murčić

Laboratorijske vježbe

Ponedjeljkom, 11:15-15:00

Savska cesta 16/2, lijevo

Ana Peršić, mag. ing. oecoing.

1. kolokvij	maksimalan broj bodova 60
2. kolokvij	maksimalan broj bodova 60
vježbe	maksimalan broj bodova 30
<u>prisutnost na nastavi</u>	<u>maksimalan broj bodova 10</u>
Ukupno	160 bodova

Ukupno ostvareni bodovi (kolokviji+ lab.vježbe+ prisustvo na nastavi)	OCJENA
60-70%	dovoljan (2) 96-112 bodova
71-80%	dobar (3) 113-128 bodova
81-90%	vrlo dobar (4) 129-144 boda
91-100%	odličan (5) 145-160 bodova

Za upis ocjene, potrebno je imati pozitivno ocijenjena oba kolokvija (iznad 60%).

Polimeri

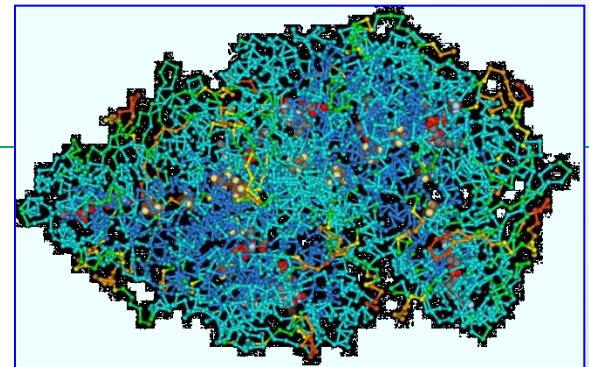
Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko 1000 pa sve do nekoliko 1.000.000

Naziv polimer grčkog je podrijetla -

**poli - mnogo
meros - dio**

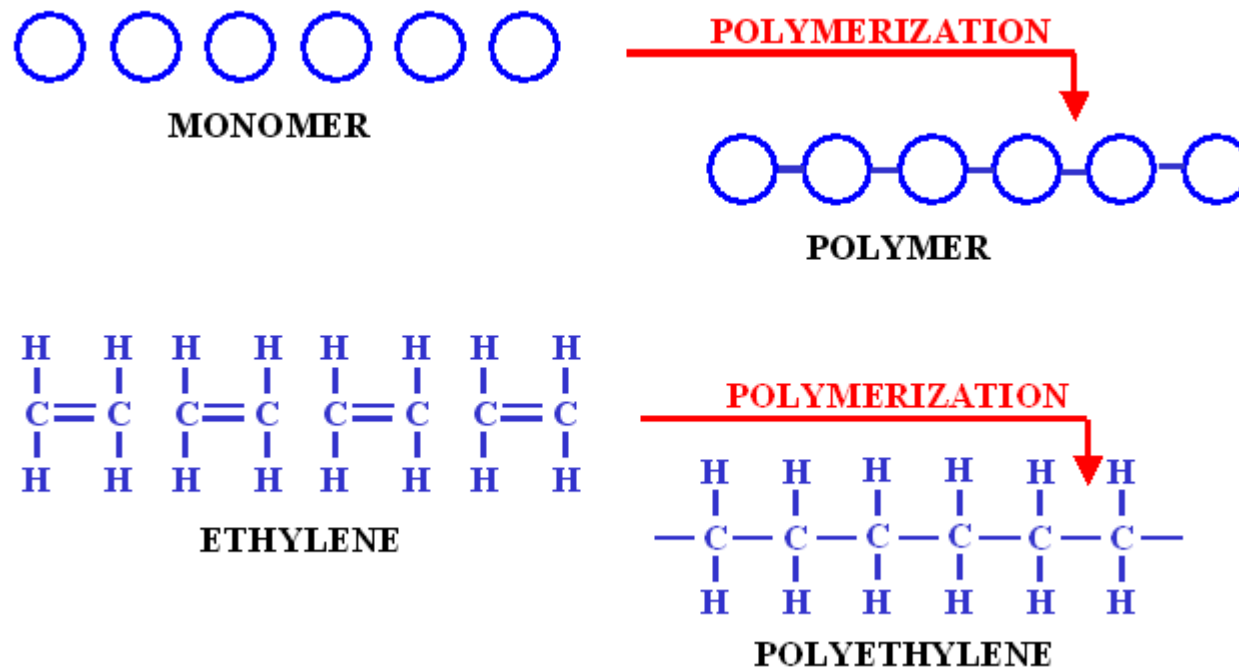
Švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još je 1833. nazvao takve kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera,

polimeri



1839. E. **Simon** – prva polimerizacija

1924. H. **Staudinger** – uvodi naziv **makromolekule**



Dobitnici Nobelove nagrade u znanosti polimera

1953. H. **Staudinger** - za osnovne postavke teorije o polimerima
1963. K. **Ziegler** i G. **Natta** - za otkriće koordinacijske polimerizacije s katalizatorima i za pripravu stereoregularnog polimera
1974. P. J. **Flory** - za teorijski i eksperimentalni doprinos osnovnim načelima polimerne znanosti
1991. P.-G. de **Gennes** - za uspješan matematički opis fenomena faznog prijelaza kod polimera, tekućih kristala i super-vodljivih materijala
2000. A. J. **Heeger**, A. G. **Mac Diarmid** i H. **Shirakawa** - za otkriće i razvoj vodljivih polimera

Polimeri

prirodnog ili sintetskog porijekla

- uz dodatak aditiva (punila, boja, stabilizatora...) nastaju **polimerni materijali**

Prirodni nastaju - biosinteza u prirodi gdje se prikupljaju i potom se prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla.

Neki prirodni polimeri *ne upotrebljavaju se* kao materijali (polisaharidi, enzimi, proteini), ali se ubrajaju u makromolekule pa onda i u polimere.

Od prirodnih polimera kao materijali upotrebljavaju se prirodna koža, svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, hitin te prirodna guma.

Sintetski polimeri

- **Sintetski polimeri** -organskog ili anorganskog porijekla, bitno se razlikuju po svojstvima.

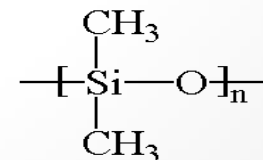
1. polimeri organskog porijekla (ugljikovodici):

polietilen - $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ -

- polazne sirovine (monomeri) dobivaju se iz nafte – nazivaju se još i petrokemijski polimeri - relativno jeftini
- do sada su najviše istraživani, najveća primjena

2. polimeri anorganskog porijekla –

svakim danom sve se više istražuju i nalaze sve veću primjenu.



POVIJESNI RAZVOJ sintetskih polimera

1839. - prirodni kaučuk po **prvi puta** je **vulkaniziran** i dobiven je visoko elastični materijal - guma.

1870. - dobiven **komercijalni celuloid** koji je 75 %-ni celulozni nitrat + 25 % kamfor.

1892. - dobiveno je **prvo tekstilno vlakno, rayon**.

1910. - prvi put u potpunosti **sintetizirani polimer** fenol –formaldehidne smole.

1920. - postavljena **Staudinger-ova hipoteza o makromolekulama**.

Započinje snažniji razvoj gumarske industrije zajedno s razvojem autoindustrije.

1930. - započinje **razvoj polimerne industrije**.

1950. - snažan razvoj **sintetskih polimera i industrije polimernih materijala**

20. stoljeće
„polimerno doba“

NOMENKLATURA POLIMERA

I. skupina polimera

- Polimer dobiva ime prema svojoj osnovnoj monomernoj jedinici (meru), dakle prema *izvoru* nastajanja uz dodatak prefiksa poli-, npr.

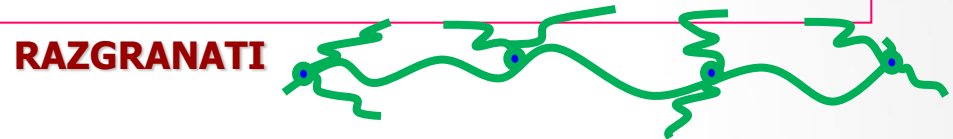
Monomer		Polimer	
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	<i>etilen</i>	$-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n-$	<i>polietilen, PE</i>
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>propilen</i>	$-(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array})_n-$	<i>polipropilen, PP</i>
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	<i>vinil acetat</i>	$-(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array})_n-$	<i>poli(vinil- acetat), PVAc</i>
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	<i>vinil klorid</i>	$-(\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array})_n-$	<i>poli(vinil-klorid), PVC</i>

Ako se ime monomera sastoji od 2 riječi, tada se ime polimera piše tako da se ime monomera piše u zagradi.

Strukturna građa molekula polimera

POLIMERNA molekula:

- homopolimer - sastoji se od 1 vrste monomera
- kopolimer - sastoji se od 2 vrste monomera
- linearan –
- razgranat-
- umrežen -



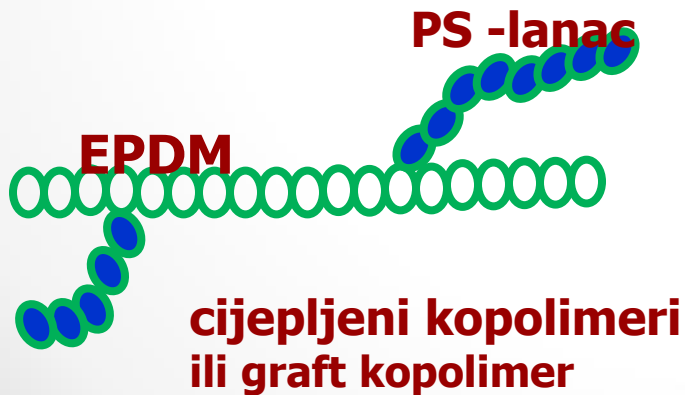
KOPOLIMERI



- alternirajući kopolimeri



- statistički ili random kopolimer

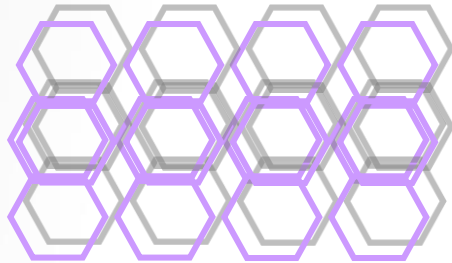


- blok kopolimer

Prostorni položaj molekula - morfologija

Umreženi polimeri

GUSTE MREŽE duromeri



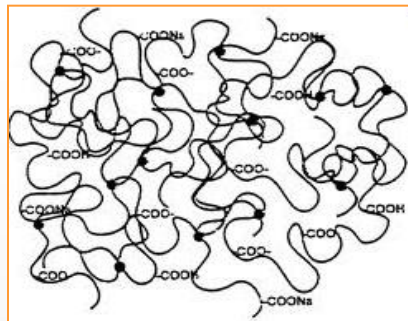
Iznimno tvrde

LABAVE MREŽE guma

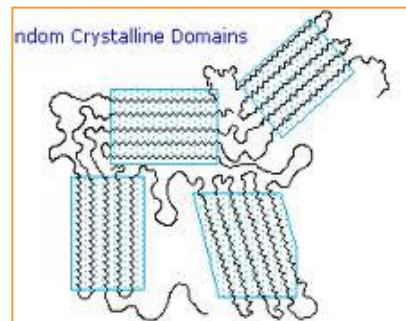


Iznimno elastične

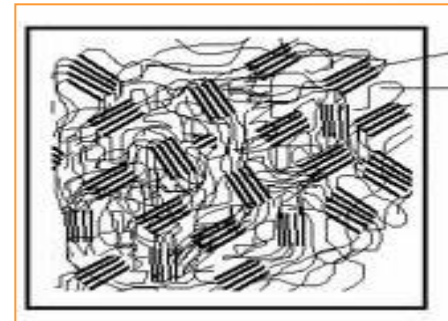
- C H - C H - Čvor umreženja



Amorfni

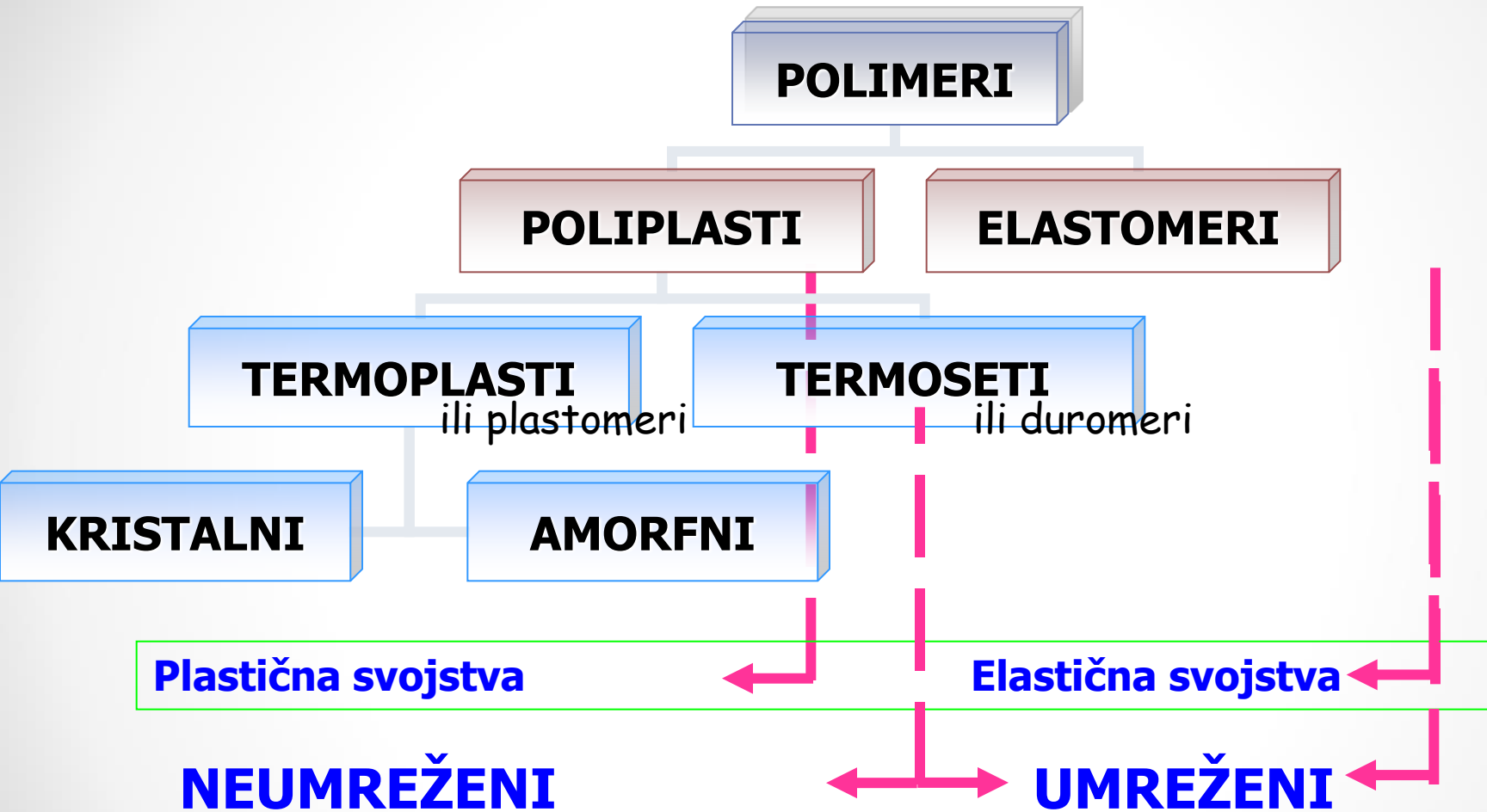


Kristalni



Semikristalni

PODJELA POLIMERA prema mehaničkim svojstvima



POLIMERNI MATERIALI

SVOJSTVA POLIMERA OVISE O:

- **Strukturi polim. molekul. (lanca)**
 - **Veličini molekul. masa**
 - **Umreženi**
 - Duromeri
 - Guma
 - **Neumreženi**
 - Linearni
 - Razgranati
 - Amorfni
 - Kristalni
 - Semikristalni
- **Kemijskom sastavu**
 - Poliolefini (PE,PP)
 - Poliesteri (PET)
 - Poliuretani
 - Poliamidi („najlon“)
 - Celuloza
 - Epoksi smole
 - Polikarbonati (PC)
 - Polibutadien (BR guma)
 - Polikloropren (CR guma)
 - Silikoni
 - Polisilani

POLIMERNI MATERIALI

Svojstva polimera su:

- **Kemijska**

- Degradacija
- Topljivost
- Gorivost
- Barijerna svojstva

- **Mehanička**

- čvrstoća
- istezanje
- tvrdoća

- **Fizička**

- Temperatura taljenja
- Gustoća
- Viskoznost

- **Optička**

- Transparentnost

- **Električna**

- Električna vodljivost

POLIMERNI MATERIJALI

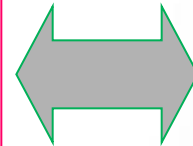
Iznimno važan odnos → struktura – svojstva

- Svojstva su posljedica – **sastava i strukture** polimerne molekule
- Određivanjem svojstava „opisuje se” polimerni materijal – na osnovi čega se određuje **kvaliteta i područje primjene polimera**.

KARAKTERIZACIJA POLIMERA

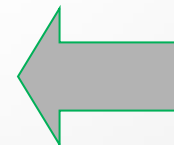
- kemijski sastav
- struktura polimernog lanca
- veličina i raspodjela molekulskih masa polimera
- amorfna / kristalna struktura
- morfologija – višefazni sustavi

S
V
O
J
S
T
V
A



ODREĐUJU PODRUČJE PRIMJENE I
KVALITETU PROIZVODA

**ZAŠTO
SU VAŽNA**



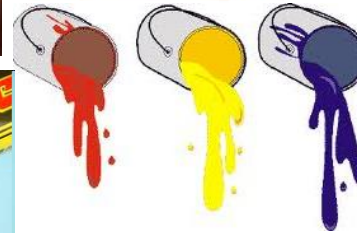
POLIMERNI MATERIJALI

ODNOS → struktura – svojstva

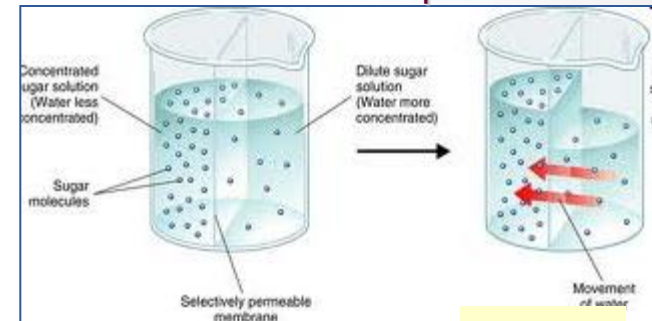
PRIMJENA

- uobičajena plastika
- vlakna
- premazi (boje i lakovi)
- ljepila
- primjena u elektronici
- membransko razdvajanje
- nosioci lijekova
- ambalažni materijali

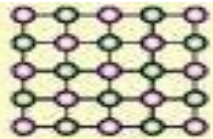
foije



Membrane separation

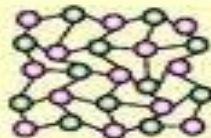


Crystalline phase

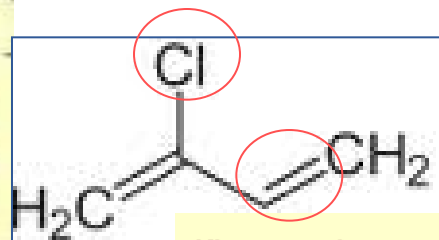


With a medium-power, the recording material heats and cools more gradually

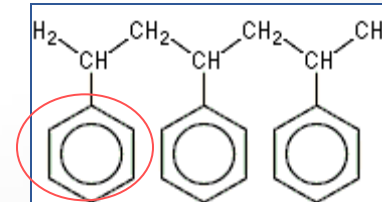
Amorphous phase



When heated by a high-power laser beam, the recording material melts and rapidly cools

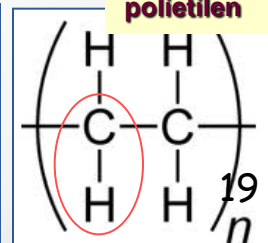


Kloroprenska guma



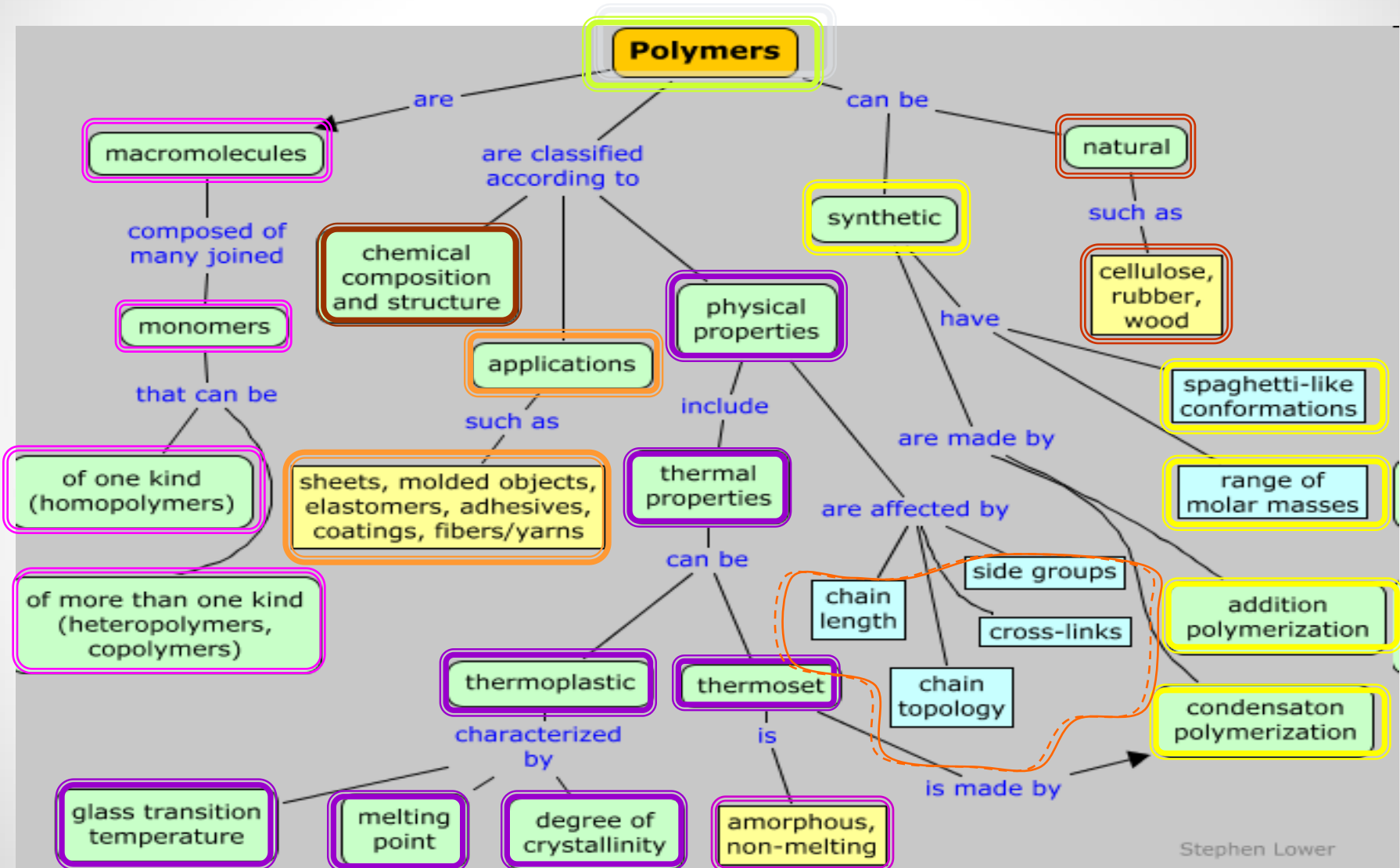
polystirene

polietilen



19
n

POLIMERI



Stephen Lower

POLIMERNI MATERIJALI

1. Plastika ili poliplasti

Plastomeri ili termoplasti & duromeri ili termoseti

- Svojstva - primjena
 - **uobičajena** plastika (široke potrošnje)
 - vlakna
 - premazi
 - ljepila
- Aditivi za plastiku
- Tehnologije prerade plastike (ekstruzija, injektiranje, predenje, premazivanje)

2. Gume (elastomeri)

- Prirodna & Sintetska
- Umješavanje & tehnološki procesi prerade
(auto gume, cijevi, crijeva...)
- Tehnološki procesi prerade Lateksa
(proizvodi tankih stijenki; rukavice, baloni)



POLIMERNI MATERIJALI

3. Polimerne mješavine & (nano)kompoziti

- Mješljivost komponenti
- Vrste mješavina
 - Mješljive
 - Kompatibilne
 - Nemješljive
- Svojstva mješavina i (nano)kompozita – izrazito drukčija u odnosu na polazni polimer

4. Prirodni polimeri i biorazgradljivi polimeri

- Bio- makromolekule
 - Polisaharidi
 - Polipeptidi & Poliproteini
 - Prirodna guma
- Sintetizirani Bio- polimeri
 - Polilaktidna kiselina (PLA)
 - Polihidroksialkanoat (PHA)
 - Polihidroksibutirat (PHB)
 - Polikaprolakton (PCL)

POLIMERNI MATERIJALI

5. Polimeri za napredne tehnologije

- **Membrane i membranske tehnologije**
 - Barijerna svojstva
 - Separacijske membrane
- **Biomedicinska primjena i nosioci lijekova**
- **Primjena u Elektronici**
 - Vodljivi polimeri

- **Fotonaponski organski polimeri (OPV)**

- **Fleksibilne solarne ćelije izrađene od polimera**
- **isplativa alternativa za solarne ćelije na bazi silikona (*lagani i jeftini*)**
- **Većina komercijalnih solarnih ćelija izrađene su od pročišćenog kristala silikona**

POLIMERNI MATERIJALI

Okoliš & Polimeri

- Održivi razvoj
- Zbrinjavanje polimernog otpada
 - Mehaničko recikliranje
 - Kemijsko recikliranje
 - Energetski oporavak
 - Kompostiranje



Tehnologija prerade plastike

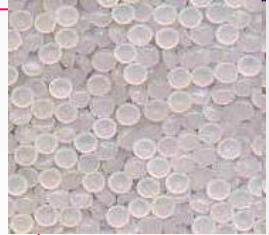
- **Više različitih procesa za preradu plastiku.**
- **Odabir procesa prerade ovisi o:**
 - **Količini i brzini proizvodnje**
 - **Dimenzionalnoj preciznosti proizvoda i završnoj površini**
 - **Složenosti oblika i detalja proizvoda**
 - **Vrsti polimernog materijala**
 - **Veličini krajnjeg proizvoda**

Općenito, postoje 3 faze procesa za preradu:

- 1. Zagrijavanje – omekšavanje i taljenje plastike**
- 2. Oblikovanje u kalupu – pod utjecajem temp. i tlaka**
- 3. Hlađenje – zadržavanje nastalog oblika**

Tehnologije prerade plastike

Termoplasti – su u obliku perli ili granula koji se tale, a taljevina popunjava kalup i na taj način se oblikuje krajnji proizvod.



Termoseti – su u obliku tekućina ili sirupa (smole) koji se istovremeno oblikuju i polimeriziraju u kalupu. Često nastaju umreženi materijali tijekom prerade. Termoseti se često nazivaju još i smole.

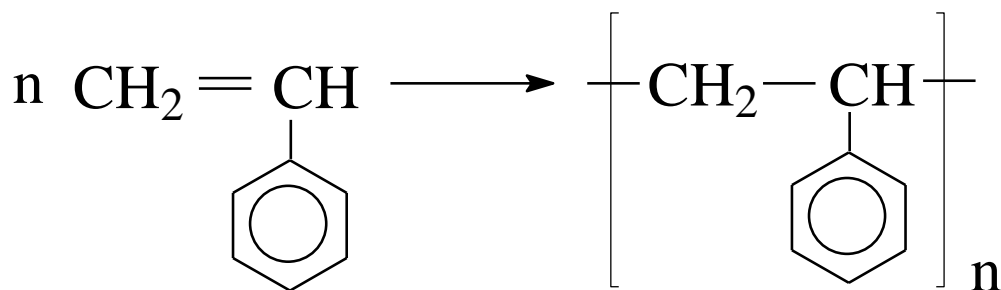


Oblikovanje termoseta postiže se uslijed kemijske reakcije. Reakcija može biti egzotermna (otpušta toplinu), u tom slučaju neophodno je hlađenje kalupa.

ORGANSKI POLIMERI

POLISTIREN

- **POLISTIREN** – proizvodnja polistirena iz stirena (vinil-benzena)



Stiren (vinil-benzen)

tekućina

polistiren (poli (vinil-benzen))

PS

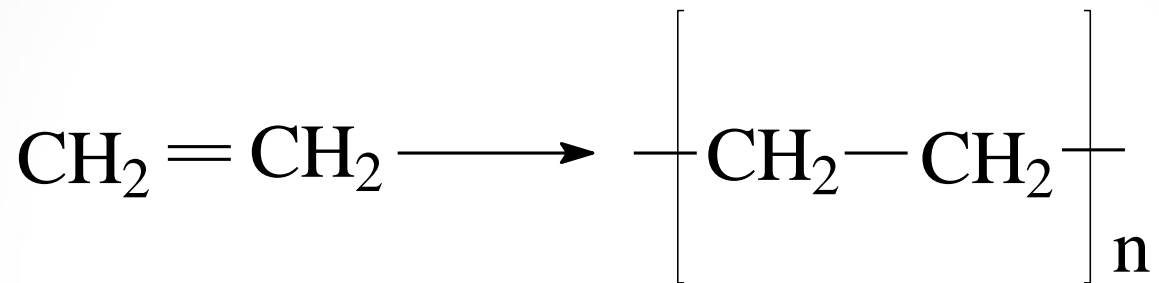


Stiropor

- Vrsta polistirena dobivena bubrenjem pentanom - ekspanzirani polimerni materijal
- gori čađavim plamenom zbog svoje benzenske jezgre



POLIETILEN



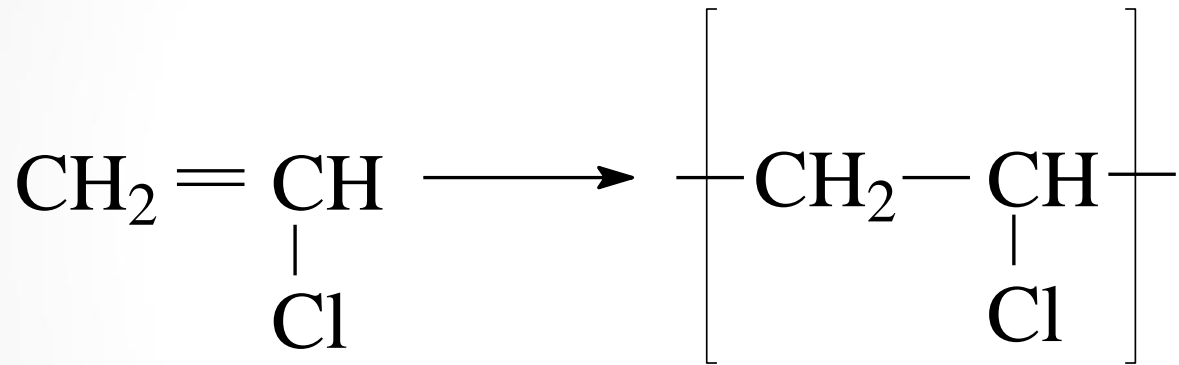
etilen, plin

polietilen, PE



- Polietilen se ekstrudira uz dodatak masterbatch-a /razni pigmenti
- Crni polietilen – za vreće za smeće i u poljoprivredi
- Prozirni polietilen – za plastenike u poljoprivredi
- Bijeli ili obojeni polietilen – za plastične vrećice u kućanstvu

POLI(VINIL-KLORID)



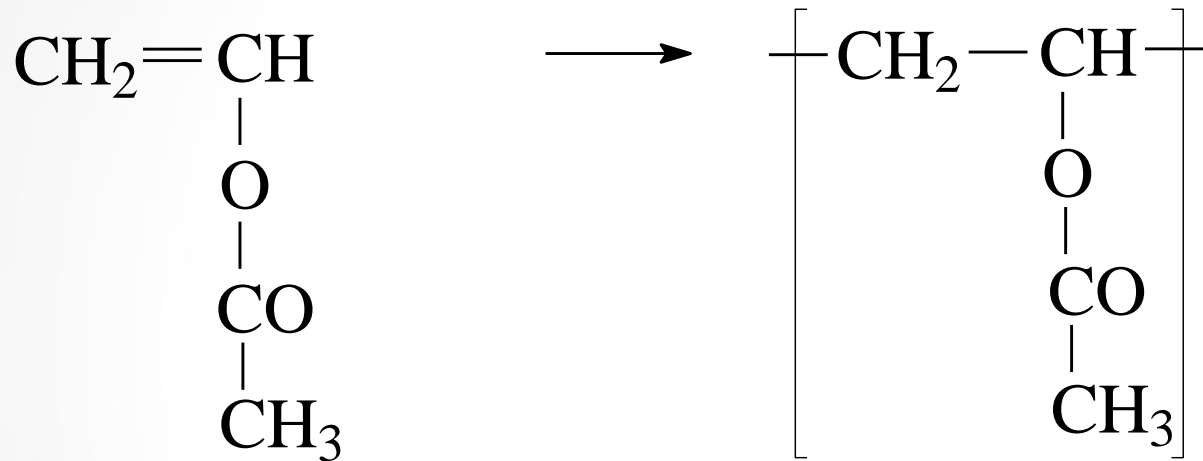
vinil-klorid, plin

poli(vinil-klorid), PVC

- Vrlo je dobar izolator-za električne žice, za cijevi
- „Skaj” – vinilna sintetska koža-za torbe i odjeću, cipele



POLI(VINIL-ACETAT)

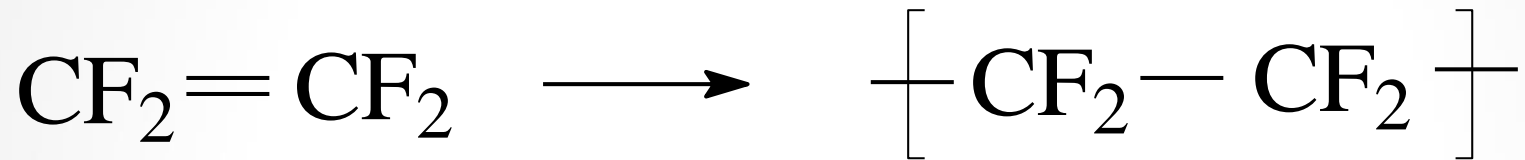


vinil-acetat, tekućina

poli(vinil-acetat), PVAc

- PVAc u emulziji –za boje i ljepila

POLI(TETRAFLUOR-ETILEN)

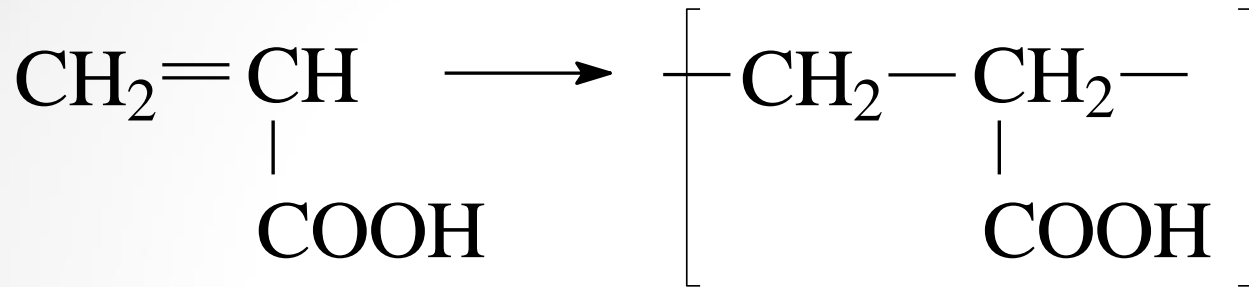


Tetra(fluor-etilen)

poli(tetrafluor-etilen),
PTFE, *Teflon*

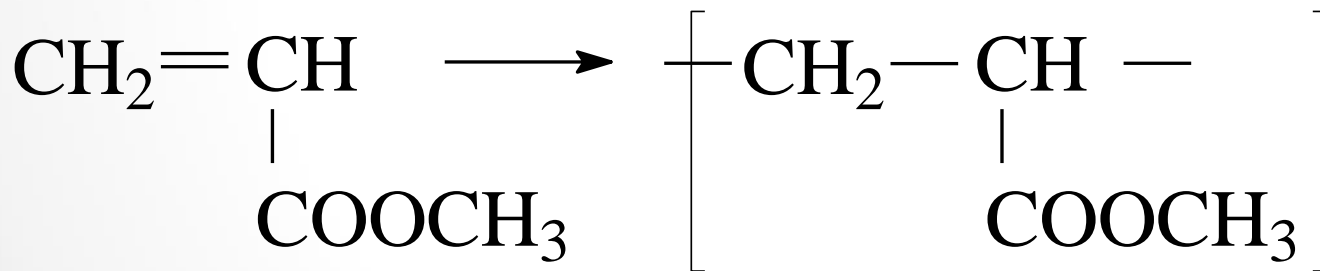


POLIAKRILATI



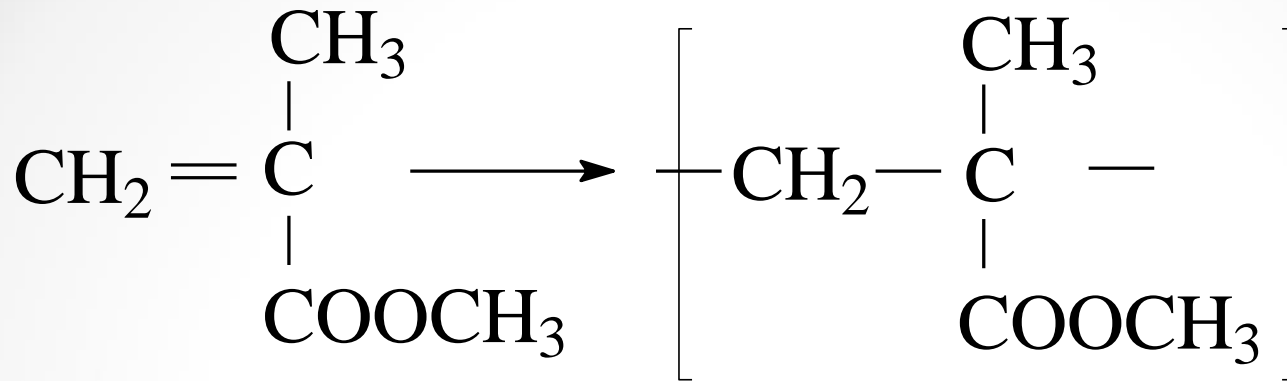
Akrilna kiselina
kiselina), PAA

poli(akrilna



Metilni ester akrilne kiseline
metakrilat

poli (metil-akrilat), PMA



Metil ester metakrilne kiseline
metil- metakrilat

poli (metil-metakrilat)
-PMMA

- PMMA – za sintetske zube
- PMA – za podne lakove

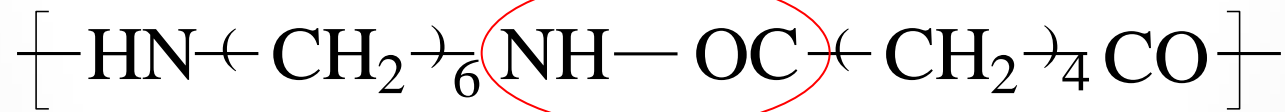
POLIAMID

- POLIAMIDI



Heksametilendiamin

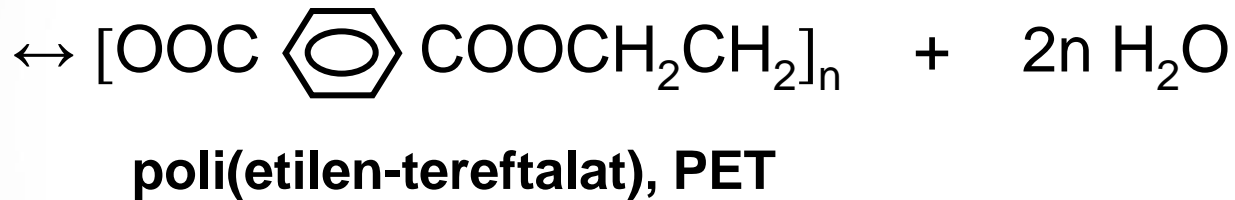
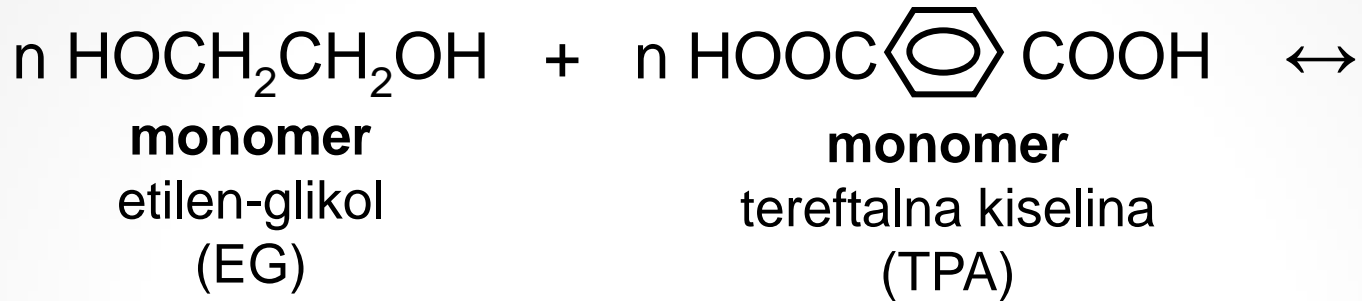
adipinska kiselina



Nylon 6,6; poliamid, poli(heksametilen-adipamid) PA

- PA – za zupčanike u tvornicama tekstila- masna opipa, a ne treba ga podmazivati
- za odjeću

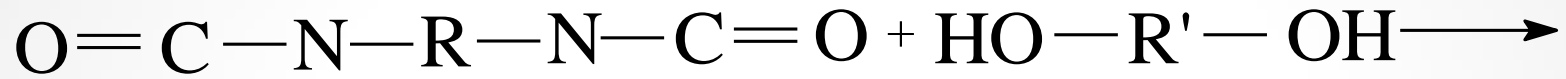
POLIESTERI



PET

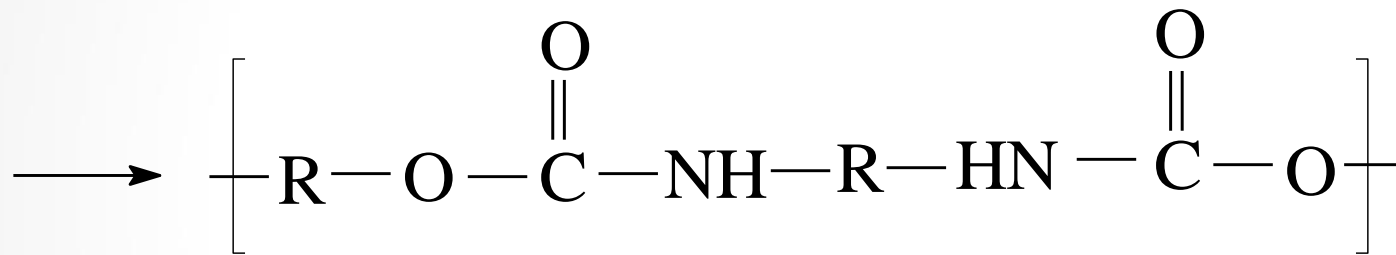
- za boce – voda, osvježavajuća pića
- za tekstil
- za automobilsku industriju-odbojnici
(vrlo žilav materijal)
- konstrukcijski materijal

POLIURETANI



Diizocijanat

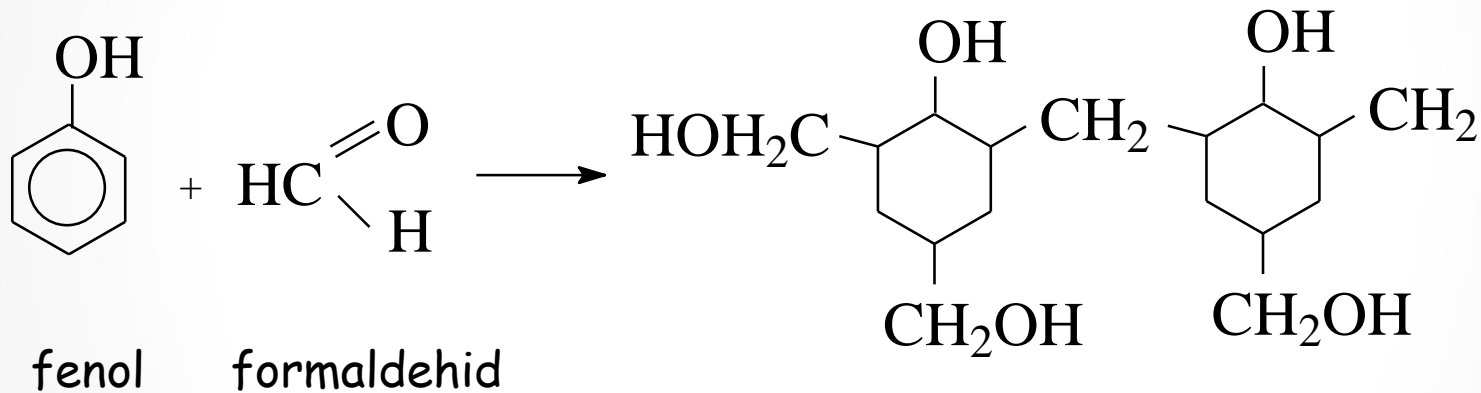
dialkohol



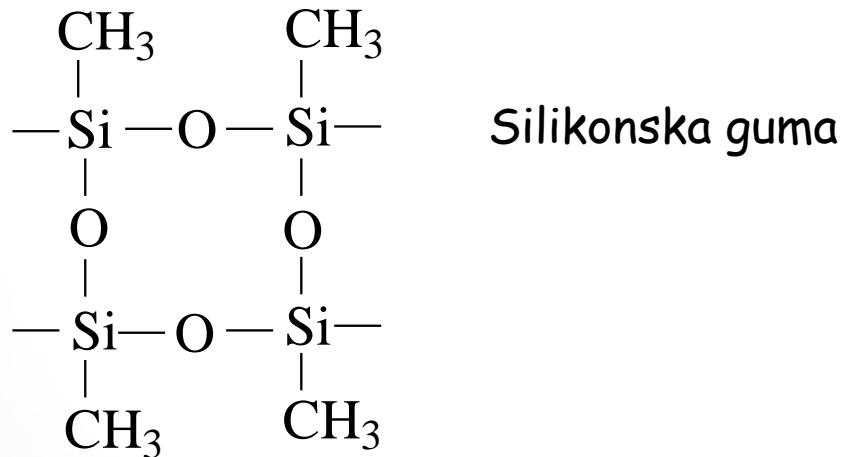
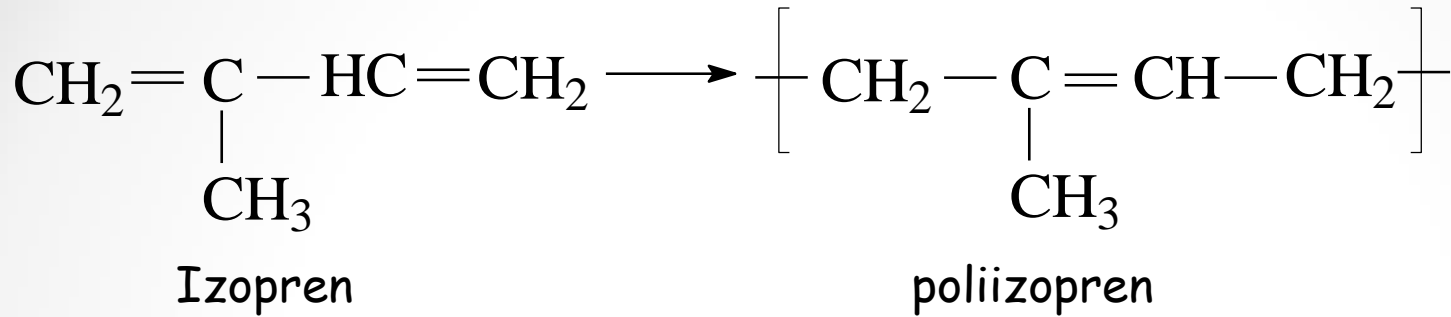
poliuretan, PU

- za mekane i tvrde spužve
- za pokućstvo
- - za sportsku opremu

FENOL-FORMALDEHIDNE SMOLE, BAKELIT



GUME – prirodne i sintetske

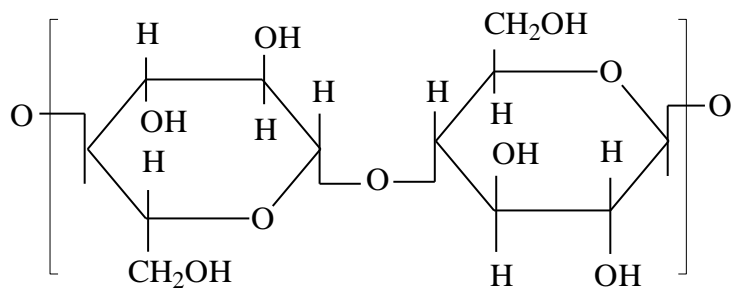
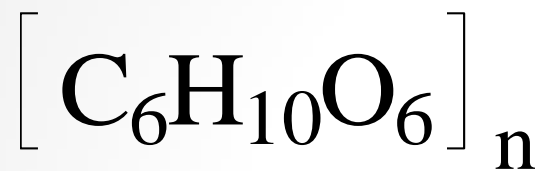


- Vulkanizacija – umrežavanje sumporom ili drugim aditivima

- SBR – stiren butadienska guma
- CR – polikloroprenska guma
- EPDM – etilen-propilen-dienska guma



CELULOZA – prirodni polimer



ANORGANSKI POLIMERI

Kada se govori o polimerima koji ne sadrže ugljikove atome u svom osnovnom lancu, već sadrže *metale, elemente IV skupine periodnog sustava; Si, Ge, Sn te polifosfazen (P=N)*, tada se ti polimeri nazivaju anorganskim polimerima:

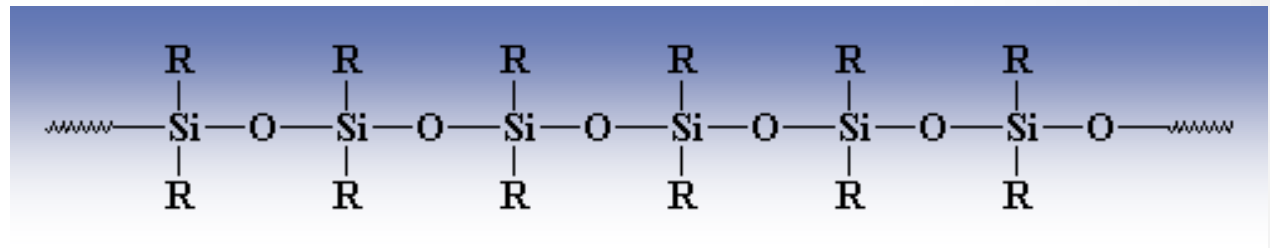
- silikoni
- polisilani
- poligermani i polistanani
- polifosfazeni

Silikoni

- Silikoni se upotrebljavaju u različite svrhe, a posebno su otporni na **visoke temperature (600°C)**
- svojstvo im određuje primjenu.



Opća formula



Opća formula polimera silikona

Osnovni lanac sastoji se - silicijevog i kisikovog atoma

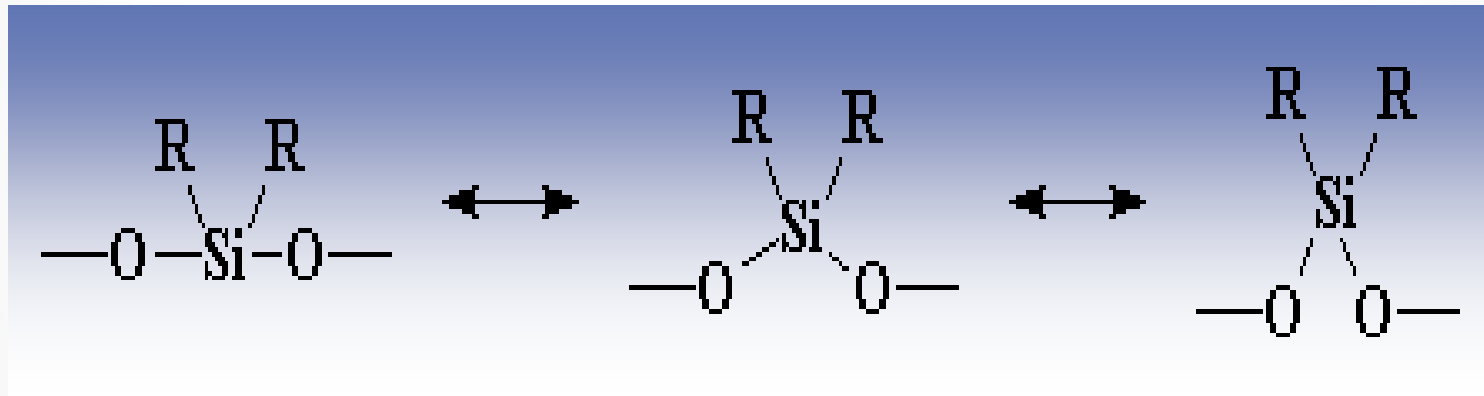
R - organska grupa

metilne grupe - poli(dimetil siloksan).

- *fenilna grupa* - poli(difenil siloksan)

Poli(dimetil siloksan) najčešće upotrebljavani silikon.

- Silikoni su dobri *elastomeri* jer su im veze između *silicijeva* atoma i dva *kisikova* atoma vrlo fleksibilne.

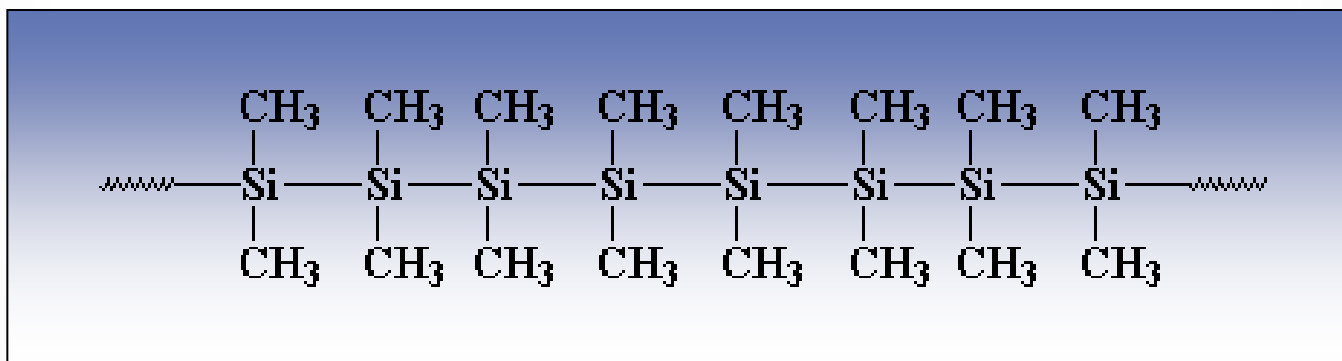


Kut koje tvore te veze može se otvarati i zatvarati (kao otvaranje i zatvaranje škara)

Polisilani

Polisilani su značajnije izučavani oko 1950-tih godina prošlog stoljeća.

1949. godine sintetizirani polisilan nazvan je ***poli(dimetil silan)***, strukturne formule

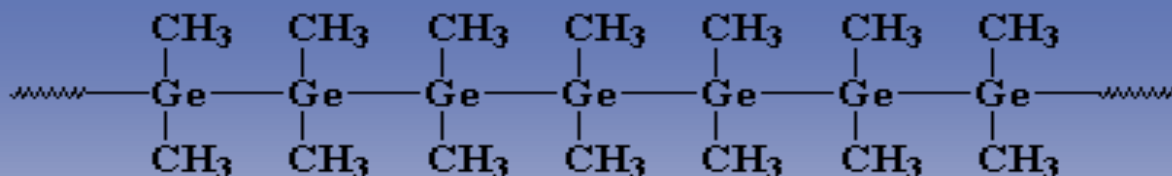


- čvrsti kristali - netopljivi
- zagrijavanjem tali se tek kod 250 °C

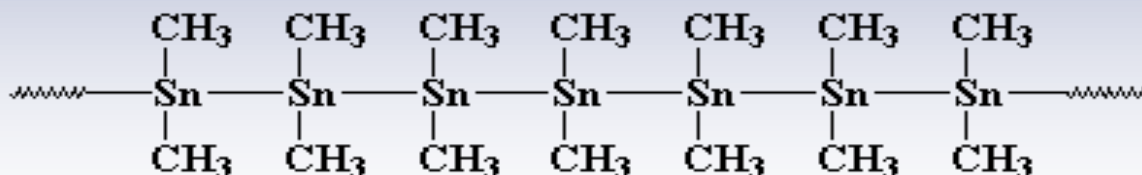
Iz tih razloga poli(dimetil silani) su bili neupotrebljivi.

Poligermani i polistanani

Element IV grupe germanij (Ge) i kositar (Sn)
čine polimerni lanac



polydimethylgermane

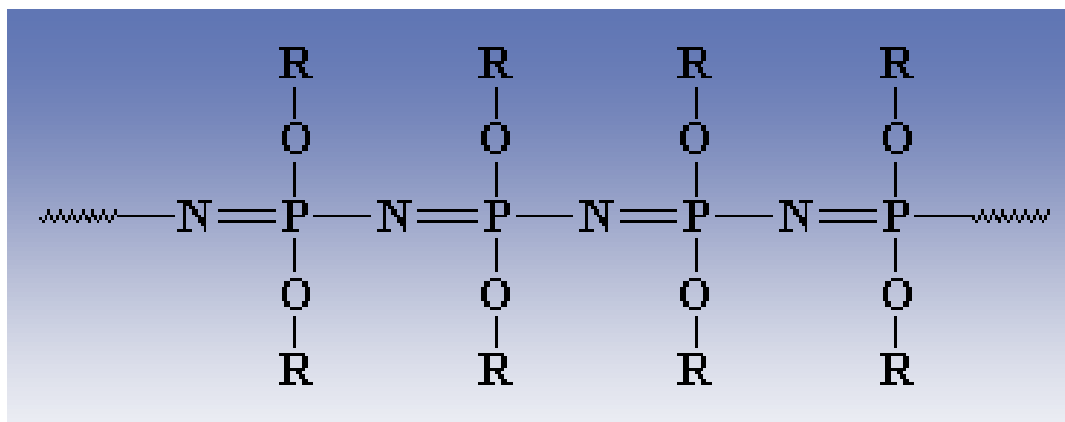


polydimethylstannane

Polisilani, poligermani i polistanani se istražuju između ostalog i za primjenu u *elektronici*.

Polifosfazeni

Polifosfazeni su sintetizirani tako da njihov **osnovni lanac** čine izmjena *fosfornog* i *dušikovog* atoma.



R može biti bilo koja organska grupa

Polifosfazen ima

- fleksibilan osnovni lanac – elastomer
- dobri izolatori