



Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije



# DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

**Ljerka Kratofil Krehula**  
**[krehula@fkit.hr](mailto:krehula@fkit.hr)**

# Kopolimerizacije

- **kopolimerizacija** je istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi
- nastanak materijala s novim svojstvima u odnosu na **homopolimer** (građen od jedne vrste monomera)
- nastaje materijal za nove i posebne primjene na područjima na kojima nije moguće upotrebljavati pojedinačne, polazne polimere
- makromolekule nastale kopolimerizacijom sadrže ponavljane jedinice različitih vrsta monomera, a svojstva pripremljenih kopolimera ovise o udjelu i strukturi
- u većini slučajeva, monomeri imaju veliku sklonost reakcijama kopolimerizacije, a samo je u malom broju slučajeva veća sklonost nastajanju homopolimera

# Tipovi kopolimerizacija

## prema rasporedu ponavljajućih jedinica

### 1) Statistički kopolimer

nasumična, nepravilna strukturna raspodjela dviju monomernih jedinica duž kopolimernog lanca.



### 2) Alternirajući kopolimer

dvije monomerne jedinice u ekvimolarnim količinama, naizmjenični raspored



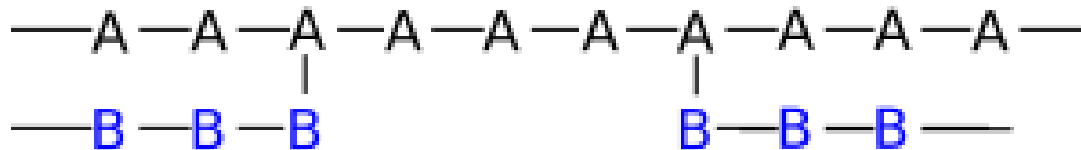
### 3) Blok kopolimer

duge sekvence (blokovi) ponavljanih jedinica pojedinih vrsta monomera



### 4) Cijepljeni (graft) kopolimer

razgranati kopolimer - na lancu jedne vrste ponavljanih monomernih jedinica (**temeljni lanac**) vezane su jedna ili više pokrajnjih lanaca druge vrste ponavljanih monomernih jedinica (**bočni lanci**)



## Primjeri kopolimera:

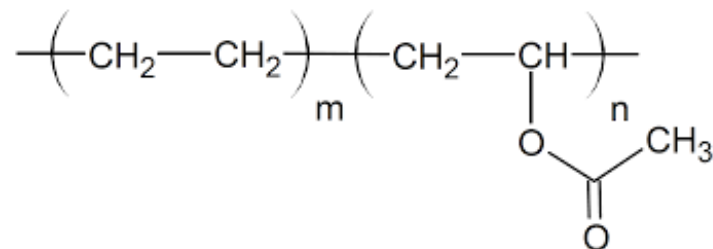
- Kopolimeri etilena: drugi monomer je npr. propilen vinil-acetat, metakrilna kiselina.
- Kopolimeri vinil-klorida: drugi monomer je npr. propilen, vinil-acetat, akrilonitril.
- Kopolimeri stirena: drugi monomer je npr. akrilonitril, butadien, metil-metakrilat.
- Kopolimeri tetrafluoretilena: drugi monomer je npr. etilen, propilen, heksafluorpropilen, klortrifluoretilen.

## Kopolimeri etilena:

Etilen može stvarati kopolimere s velikim brojem vinilnih monomera, ali je komercijalno prihvaćeno samo nekoliko kopolimera koji imaju unaprijeđena svojstva u odnosu na polietilen.

### **1. Kopolimer etilena i vinil-acetata (EVA, E/VAC)**

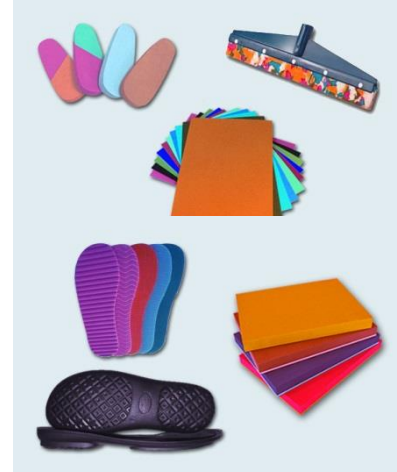
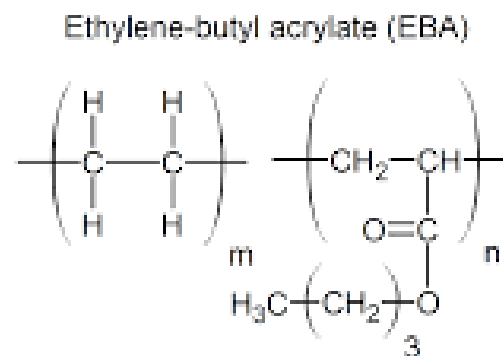
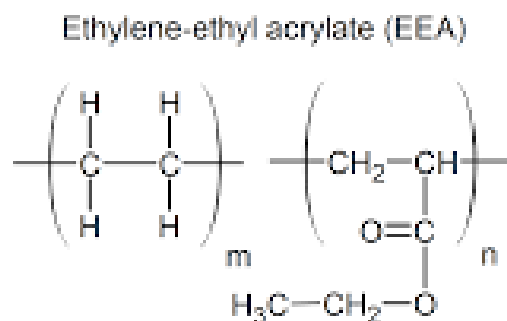
- vrlo važan kopolimer etilena, prihvaćen u upotrebi
- moguće je dobiti vrlo visoke konverzije pri proizvodnji, komercijalni proizvodi sadrže od 10 do 60 % vinil-acetata
- u usporedbi s LDPE-om (polietilenom niske gustoće), s povećanjem udjela vinil-acetata, smanjuje se kristalnost i propusnost za plinove, a poboljšava se prozirnost materijala, sjaj površine, savitljivost i elastičnost te kemijska postojanost.
- ima otpornost prema ozonu i UV zračenju, ali ima smanjenu toplinsku postojanost



- postojan je na utjecaj ulja i masnoća (upotreba za pakiranje namirnica)
- kopolimer s 5 do 15 % vinil-acetata sličan je po svojstvima LDPE-u, ali je u prednosti pred LDPE-om jer se lakše prerađuje i manje skuplja: izrada prozirnih filomova za pakiranja prehrambenih i farmaceutskih proizvoda
- kopolimer s 15 do 30 % vinil-acetata sličan je po svojstvima savitljivom PVC-u, mješljiv je s drugim sintetskim ili prirodnim polimerima pa se upotrebljava za modifikaciju njihovih svojstava, a posebno adhezivnosti (upotreba u papirnoj, tekstilnoj, grafičkoj i kožarskoj industriji)
- kopolimer s oko 60 % vinil-acetata ima svojstva elastomera i upotrebljava se kao modifikator za druge polimere

## 2. *Kopolimeri etilena i estera akrilne kiseline*

- esteri akrilne kiseline s kojima etilen kopolimerizira: etil-akrilat i butil-akrilat

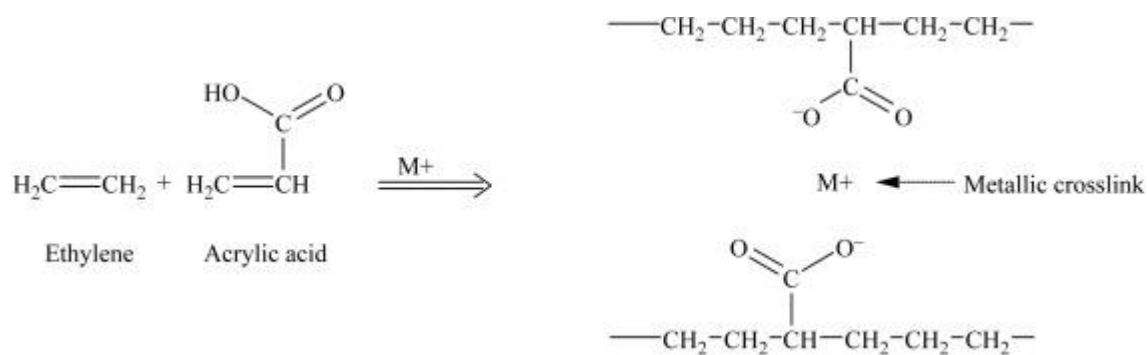


- u odnosu na LDPE, ovi su kopolimeri boljih svojstava elastičnosti i savitljivosti i pri niskim temperaturama, bolje prihvaćaju na svoju površinu tiskarske boje
- u odnosu na kopolimer E/VAC, ovi su kopolimeri toplinski postojaniji, otporniji na trošenje
- najčešće se upotrebljavaju kao dodatak drugim polimerima, npr. za poboljšanje elastičnosti
- mogu sadržavati čak do 30 % anorganskih punila



### 3. *Kopolimeri etilena i nezasićenih kiselina (npr. akrilna, metakrilna, maleinska)*

- najčešće se primjenjuje kopolimer etilena s 5-10 % akrilne ili metakrilne kiseline, a karboksilne se skupine djelomično neutraliziraju metalnim ionima
- ovakvi se polimeri nazivaju **IONOMERI**
- ionske su veze povratne pa zagrijavanjem slabe, a hlađenjem se ponovo stvaraju; ionomeri se pri povišenim temperaturama ponašaju kao plastomeri i prerađuju se postupcima za plastomere



- ionomeri imaju veliku prozirnost, žilavost, dobra abrazivna svojstva, postojani su na utjecaj ulja i masti, deterdženata i raznih kemikalija
- male su propusnosti za plinove, imaju dobru adhezivnost s drugim materijalima

## Kopolimeri stirena:

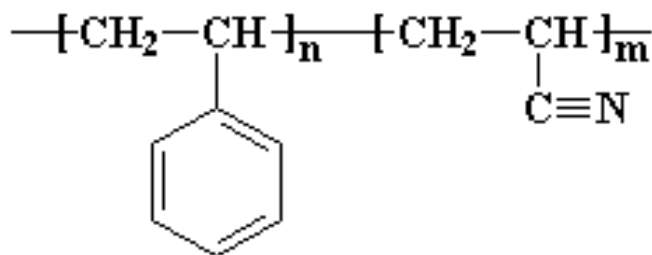
### 1. Kopolimer stirena i akrilonitrila: stiren-akrilonitrilni kopolimer (SAN)

- dobiva se **kopolimerizacijom** monomera **stirena** i monomera **akrilonitrila**, ponavljajuće jedinice statistički su raspoređene

Udio akrilonitrila: **20-30 %**,

a najčešće je omjer stiren : akrilonitril 76 : 24 %.

- veći udio akrilonitrila od 30 % nije poželjan jer daje žutu nijansu materijalu i materijal se s većim udjelom akrilonitrila teže prerađuje



SAN

U odnosu na polistiren, ima neka bolja mehanička svojstva (žilavost), bolju kemijsku otpornost (otporan je na utjecaj deterdženata, mazivih ulja, naftnih derivata te vodenih otopina kiselina i lužina).

## Svojstva SAN-a ovise o udjelu akrilonitrila

Povećanjem udjela akrilonitrila (do 30 %) poboljšava se

- otpornost na kemikalije
- toplinska i UV postojanost
- svojstva površine,
- viskoznost taljevine i tvrdoća.
- savojna čvrstoća i žilavost

(imaju najveću vrijednost pri udjelu AN od 22 mas %)

**Upotreba SAN-a** - za proizvode slično kao i polistiren,  
ali je poboljšanih navedenih svojstava

Najčešće se prerađuje injektiranjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem.

Lagano se boja, koristi se za izradu različitih dijelova za instrumente i aparate, za izradu uredskog i kućanskog pribora.



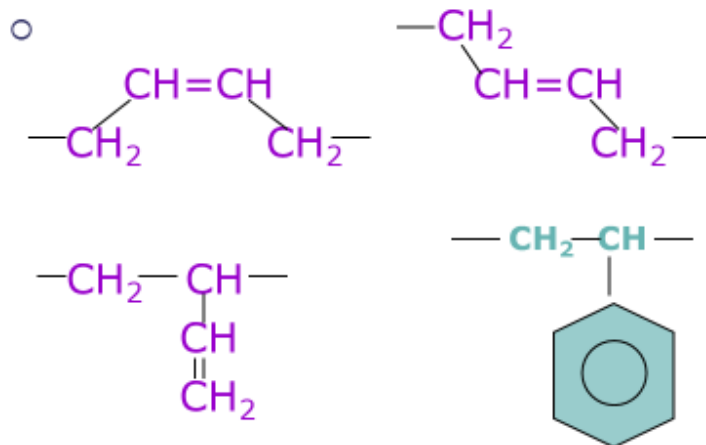
## 2. *Kopolimer stirena i budadiena: stiren-butadienski kaučuk (SBR)*

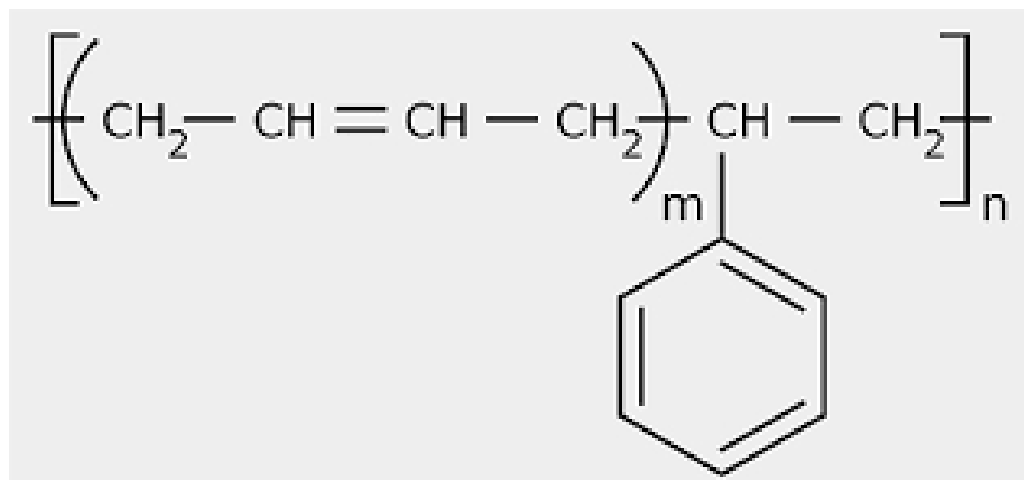
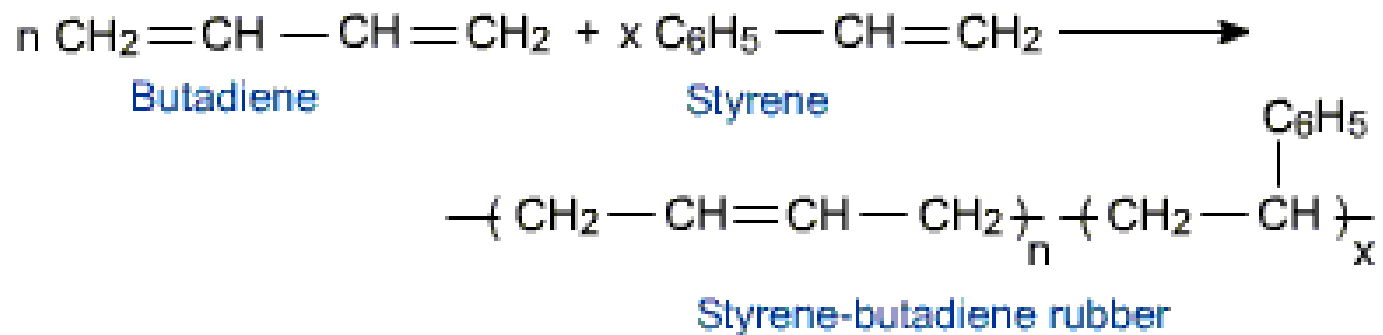
### *R gume - nezasićeni ugljikov lanac*

Sintetski kaučuk najveće upotrebe (preko 50 % ukupne proizvodnje sintetskih kaučuka)

### **Polimerizacija butadiena sa stirenom**

- nastaje kopolimer sa sljedećim monomernim jedinicama:





**Vulkanizacija SBR-a** – dobivaju se gumeni proizvodi, za svojstva konačnih proizvoda važan je dodatak različitih aditiva, posebno punila i ojačala

## Svojstva

Dodatak stirena unapređuje čvrstoću polibutadiena i otpornost prema abraziji.

Svojstva SBR-a slična su svojstvima prirodnog kaučuka, ali ima manju otpornost na zamor materijala i slabiju otpornost na niske temperature, ali ima bolju otpornost na abraziju (uz dodatak prikladnih aditiva: čađa i bijela punila –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ).

Zbog prisutnosti dvostrukih veza u svojoj strukturi, osjetljiv je na toplinsku i oksidacijsku degradaciju koja dovodi do krutosti i krhkosti materijala.

SBR ima slabu kemijsku otpornost. Njegova je otpornost prema otapalima i otpornost prema atmosferskim utjecajima dosta slaba.

**- upotreba u temperaturnom području: od -25 do 100 °C**

Svojstvo	
čvrstoća	dobra
otpornost na abraziju	odlična
otpornost na niske temperature	dobra
otpornost na atmosferske utjecaje	slaba
otpornost na ozon	slaba
otpornost na povišene temperature	dobra
otpornost na plamen	slaba

## Primjena

Primjenjuje se za izradu različitih gumenih proizvoda za svakodnevnu upotrebu. Veliku primjenu ima u automobilskoj industriji kao i u izradi gumenih potplata. Glavni proizvođači: Firestone, Dynasol, Eni, Asahi-Kasei, LG Chem, GoodYear, JSR, Lanxess.



### 3. *Akrilonitril- butadien-stiren kopolimer (ABS)*

ABS - **terpolimer**,

- dobiva se polimerizacijom **stirena i akrilonitrila** u prisustvu **polibutadiena**

Udjeli monomera variraju:

- od 15 do 35 % akrilonitrila,
- od 5 do 30 % polibutadiena i
- od 40 do 60 % stirena

ABS je mješavina dvofaznog sustava: kopolimera SAN-a i fino dispergiranih čestica elastomera (polibutadiena). Dio SAN-a kemijski je povezan s polibutadienom jer nastaje cijepljeni kopolimer polibutadien-g-SAN.

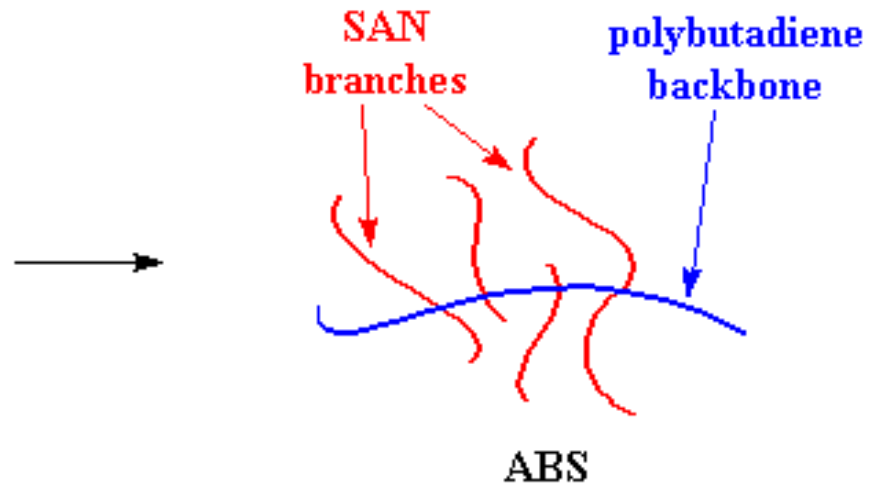
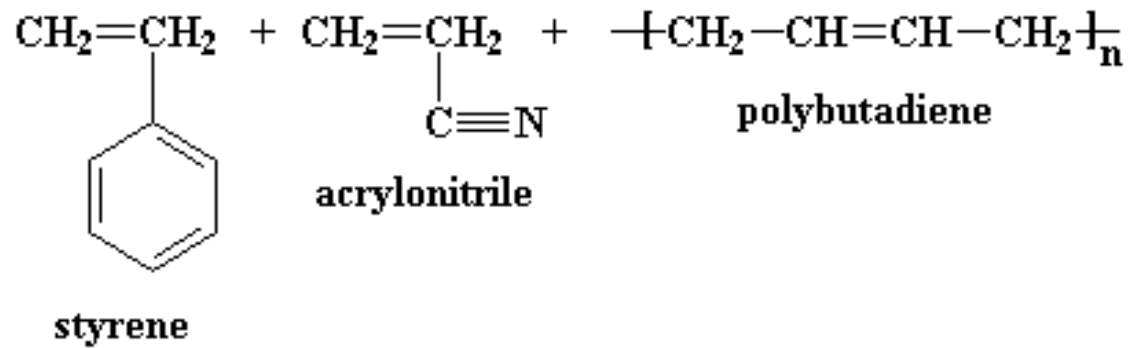
SAN – pridonosi krutosti, tvrdoći i preradljivosti

Polibutadien (elastomer) pridonosi žilavosti i elastičnosti.

Svojstva ABS-a posljedica su ojačavanja polimera gumom gdje su fine čestice elastomera raspodijeljene (dispergirane) u matrici SAN-a.







Nitrilne skupine iz susjednih lanaca polarne su i međusobno se privlače i tako čvrsto povezuju lanac polimera, zato je ABS žilaviji od polistirena.

**Stiren** daje **sjajnu i nepropusnu površinu**.

**Polibutadien** (kaučuk) osigurava **elastičnost** čak i pri niskim temp.

**Upotreba ABS-a :**

-na temp između -20 i 80 ° C,

a mehanička svojstva razlikovat će se ovisno o temperaturi.

U ABS-u dio SAN-a cijepjen je na lanac polibutadiena i nastaje cijepjeni kopolimer polibutadien-g-SAN što materijalu osigurava ujednačenost svojstava.

Nastanak isključivo cijepjenog kopolimera nije poželjan jer bi se time izgubile prednosti koje pruža heterogeni dvofazni sustav, a to je u prvom redu povećana udarna žilavost.

Zahvaljujući strukturi ABS ima:

- **odlična mehanička, toplinska i električna svojstva**
- **odličnu kemijsku postojanost**

Na krajnja svojstva ABS-a dijelom utječu uvjeti prerade materijala u proizvod:

1. oblikovanje pri visokoj temp.  
*- poboljšava se sjaj i toplinska postojanost*
2. lijevanje pri niskim temp.  
*- velika čvrstoća i otpornost na udarce*
3. moguće je ojačavanje vlaknima i punilima

Promjenom udjela monomera mijenjaju se i uvjeti prerade ABS-a.

Razlikuju se dvije glavne vrste materijala:

1. ABS za ekstruziju
2. ABS za injekcijsko prešanje, tj. ABS visoke i srednje otpornosti na udarce

## **NEDOSTATAK**

**Starenje** polimera ovisi u velikoj mjeri o sadržaju polibutadiena.

## Upotreba ABS-a:

- odvodni cijevni sustavi
- glazbeni instrumenti
- automobilski dijelovi: obloge, auto branici
- medicinski uređaji
- kućišta za električne i elektroničke sklopove
- kacige
- kanui
- zaštitni rubovi namještaja i stolarije
- dijelovi za male kućanske aparate
- igračke (kocke)

### ABS je mješljiv s drugim polimerima:

poli(vinil-klorid), polikarbonat, poliuretani i poliamidi.

- laminira se i koekstrudira s većim brojem plastomera.

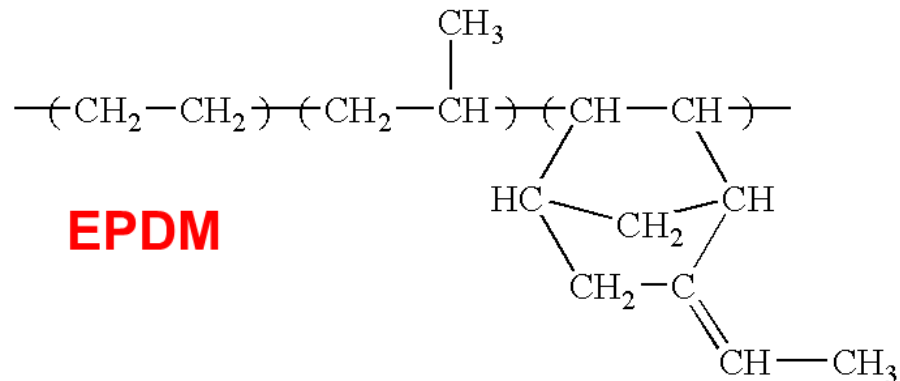
## 4. Kopolimer akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren (AES)

### Nedostatak ABS-a

- nedovoljna postojanost prema atmosferilijama te toplinskoj i fotooksidaciji zbog prisutnog polibutadiena koji sadrži dvostruke veze.

Zato se polibutadien može zamijeniti **etilen-propilen-dienskim (EPDM) elastomerom**

- dobiveni materijal AES ima veliku otpornost prema vanjskim, atmosferskim utjecajima
- udio EPDM-a u AES-u može biti od 30 do 75 % (najčešće 50-70 %)



Vrlo prikladan način dobivanja AES-a - postupak reaktivnog ekstrudiranja SAN-a i EPDM-a upotrebom peroksidnih inicijatora. Ekstrudiranje omogućuje uspješnu reakciju dvaju materijala vrlo različite viskoznosti tijekom prerade.

Radikali inicijatora uzimaju atom vodika s polimera pri čemu nastaju polimerni radikali koji dovode do reakcija graftiranja i umrežavanja.

Tijekom ekstrudiranja dolazi do cijepjenja SAN-a na EPDM i/ili do umrežavanja polimera.

Materijal se sastoji od **SAN-a, EPDM-a** i cijepljenog (graft) kopolimera **EPDM-g-SAN**

- mješavina se naziva

**akrilonitril-(etilen-propilen-dien)-stiren kopolimer (AES).**

Cijepljeni kopolimer EPDM-g-SAN služi kao kompatibilizator za elastomernu EPDM i staklastu fazu SAN-a.

Postiže se povećana kompatibilnost SAN i EPDM polimera pri čemu dolazi do povećane adhezije dvaju polimernih faza tako što se nastali cijepljeni kopolimer smješta na međupovršini povezujući dvije dotad nemješljive faze.

U manjoj mjeri dolazi i do reakcija oksidacijske degradacije polimernih lanaca jer se proces provodi na visokoj temperaturi.

Udio graft kopolimera i stupnja umrežavanja ovisi o vrsti korištenih polimera te o vrsti inicijatora.

Znatno utječe vrsta korištenog EPDM-a.

- što je veći udio diena, tj. dvostrukih veza, kao raspoloživih mjesta za cijepjenje, veća je količina nastalog cijepljenog kopolimera.

Važan je i udio propilena (20-70%) u EPDM-u

- zbog prisutnosti tercijarnih ugljikovih atoma koji su također mjesta za cijepjenje SAN-a.

**Svojstva AES-a** ovise o:

- udjelu EPDM-g-SAN
- omjeru homopolimera SAN-a i EPDM-a
- nastalom gelu (umreženja)



## **Bolja fizičko-mehanička AES-a:**

Materijal s manjim udjelom gela (umreženja), a većim udjelom cijepljenog kopolimera ima bolja preradbena svojstva.

Vrlo mala vrijednost MFR-a, kao i intrinzičke viskoznosti, za pojedine polimerne mješavine ukazuje da dolazi do povećanog nastanka umreženih struktura (gela).

Nastoji se dobiti AES kopolimer koji ima svojstva slična ABS-u.

1. Z.Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
2. F. P. Gerstle, Composites, u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (ur.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, J. Wiley & Sons, New York, 1985, str. 776-820.