

# FIZIKALNA KEMIJA POLIMERA

Predavanja :

Dr. sc. Marica Ivanković, red. prof.

Vježbe:

Antonia Ressler, mag. ing. cheming.

## **LITERATURA:**

1. A.Tager, Physical Chemistry of Polymers, MIR Publishers, Moscow, 1982.
2. H.G. Elias, Makromoleküle, Hüting & Wepf Verlag, Basel, 1992.
3. H.G.Barth, J.W.Mays, Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York, 1991.

## **Dopunska literatura:**

1. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.
2. I.S.Miles and S.Rostami, Eds., Multicomponent Polymer System, Longman Scientific & Technical, Bath Press, Avon, 1992.

Časopis “POLIMERI”, Društvo za plastiku i gumu (DPG ), Zagreb

<http://hrcak.srce.hr/polimeri>

## OSNOVNI POJMOVI

**Polimeri** su kemijski spojevi **vrlo velikih molekulskih masa** (mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna.)

Često se za polimere koristi i pojam «**makromolekule**».

Egzaktna molekulska masa potrebna da bi se spoj nazvao polimerom još je uvijek tema kontinuiranih rasprava, (znanstvenici često stavljaju broj od 25 000 g/mol).

“Dear Colleague: Leave the concept of large molecules well alone...there can be no such thing as a macromolecule.”

Royal Academy of Sciences, to Staudinger (1929)



**Hermann Staudinger**

(1881 –1965)

**Nobelova nagrada za kemiju: 1953.**

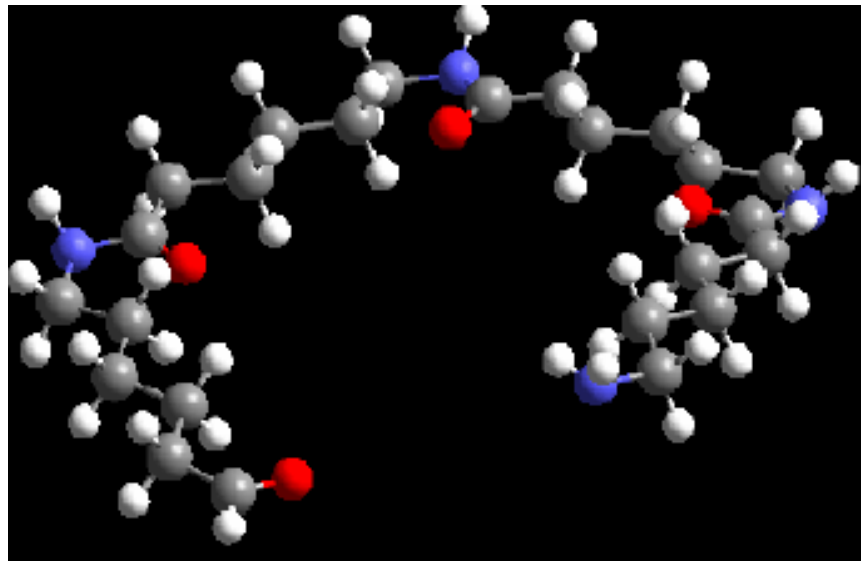
“za otkrića u području kemije makromolekula”



Mentor doktorata **Lavoslava Ružičke** (1887-1976)

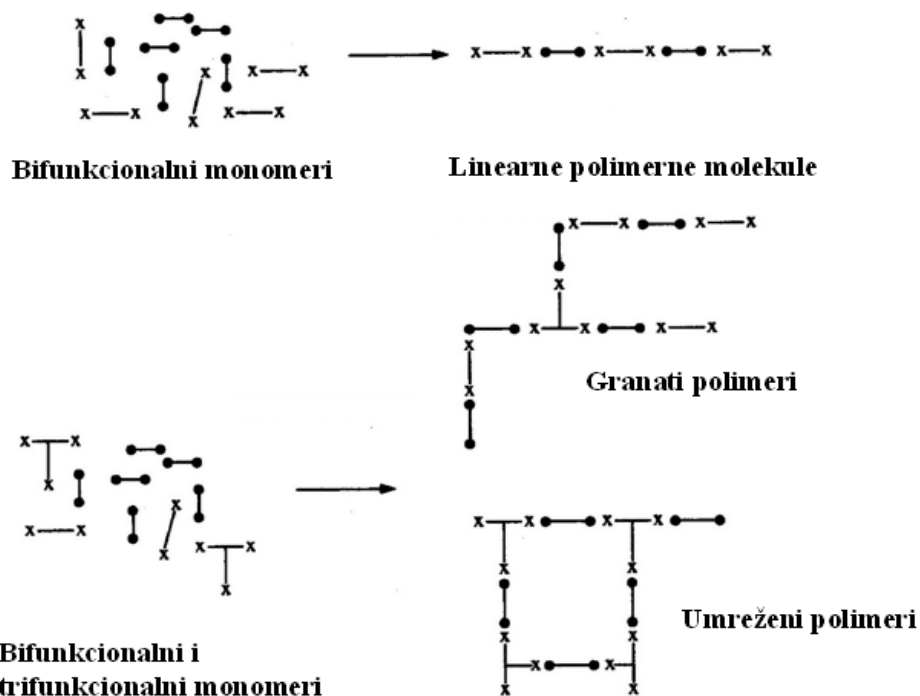
**Nobelova nagrada za kemiju: 1939.**

Polimeri se sastoje od **velikog broja manjih strukturnih jedinica (monomera)**, koje su međusobno povezane **kovalentnim vezama** i koje se na više ili manje regularan način ponavljaju, tvoreći **dugolančane molekule**, **granate** makromolekule ili **prostornu mrežu**.



Da bi se mala molekula mogla kvalificirati kao **monomer** ona mora posjedovati barem **dva ili više mjesta za vezanje** s drugim monomerima kako bi nastao polimerni lanac. Broj takvih mjesta za vezanje naziva se *funkcionalnost*.

**Bifunkcionalni** monomeri tvore **linearne makromolekule** dok uz barem jedan **polifunkcionalni monomer** (s tri ili više mjesta za vezanje) mogu nastati **granate makromolekule** ili **polimerne mreže** koje mogu sadržavati i grane i umreženja.



Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se **stupanj polimerizacije**, DP, (engl. degree of polymerization).

Njegov produkt s molekulnom masom ponavljane jedinice ( $M_0$ ) tvori molekulnu masu polimera,  $M_{pol}$

$$M_{pol} = DP M_0$$

Polimeri s malim stupnjem polimerizacije nazivaju se **oligomerima**. Molekulska masa im se kreće u rasponu od 500 do 6000.



# Podjela polimera

## Prema podrijetlu

### Prirodni polimeri:

celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk,  
biopolimeri (bjelančevine, nukleinske kiseline..)

### Sintetski polimeri

Teflon,  
poli(tetrafluoretilen)  
sintetski polimer

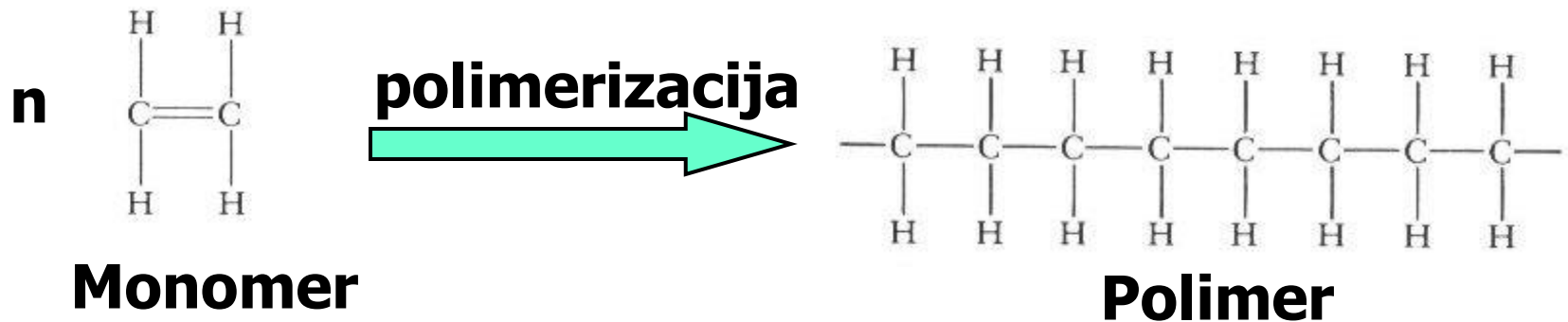


bjelančevine (prirodni ili biopolimer)

# Sintetski polimeri



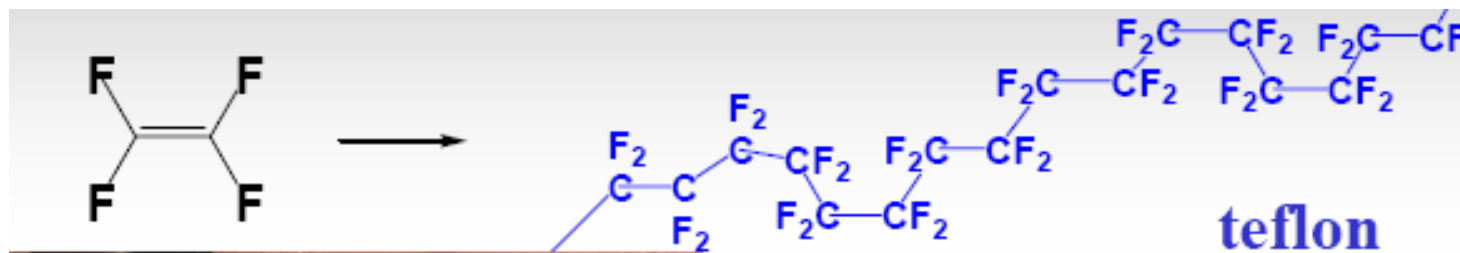
Nastaju reakcijom polimerizacije **monomera** (koji imaju sposobnost stvaranja kemijskih veza s drugim istovrsnim ili raznovrsnim monomerima).



Prema mehanizmu rasta polimernih molekula **polimerizacije** se dijele na **stupnjevite i lančane** dok se prema mehanizmu kemijskih reakcija dijele na **adicijske i kondenzacijske**. Lančane polimerizacije obično se odvijaju adicijskim mehanizmom dok se stupnjevite obično odvijaju kondenzacijskim mehanizmom. Međutim, postoje i iznimke zbog kojih su potrebne dvije vrste klasifikacije reakcija polimerizacije.

Mehanizam rasta polimernih molekula	lančane	stupnjevite
Mehanizam kemijskih reakcija	adicijske	kondenzacijske

# Lančani



# Stupnjeviti

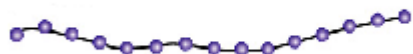


Kondenzacijska  
reakcija

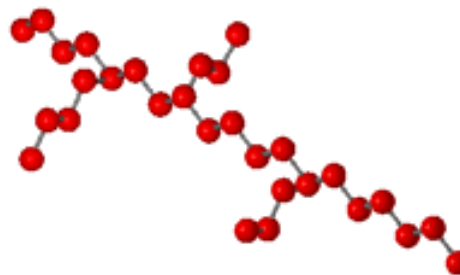
Poliamid (nylon)

Prema oblicima makromolekula sintetski polimeri se dijele na:

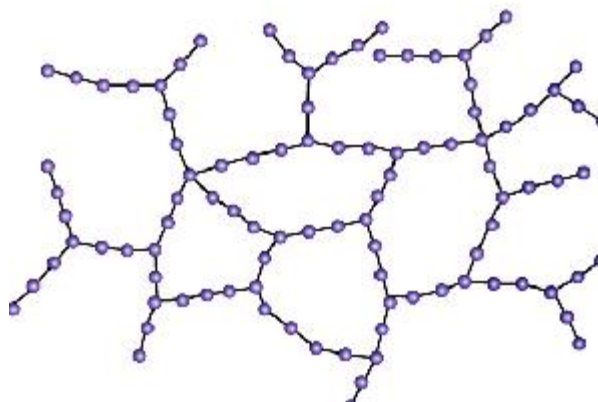
-linearne



-granate

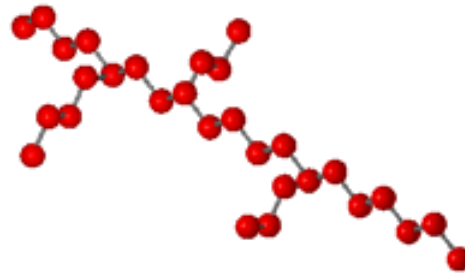


-umrežene-trodimenzijske

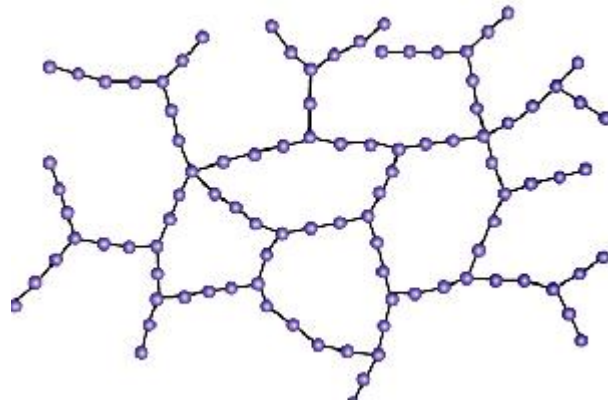


Granate makromolekule sastoje se od temeljnog linearnog lanca i manjeg broja bočnih lanaca, koji su obično nižeg stupnja polimerizacije.

Raspored i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera, a do njihovog nastajanja lako dolazi ako je određen broj monomernih jedinica višefunkcionalan.

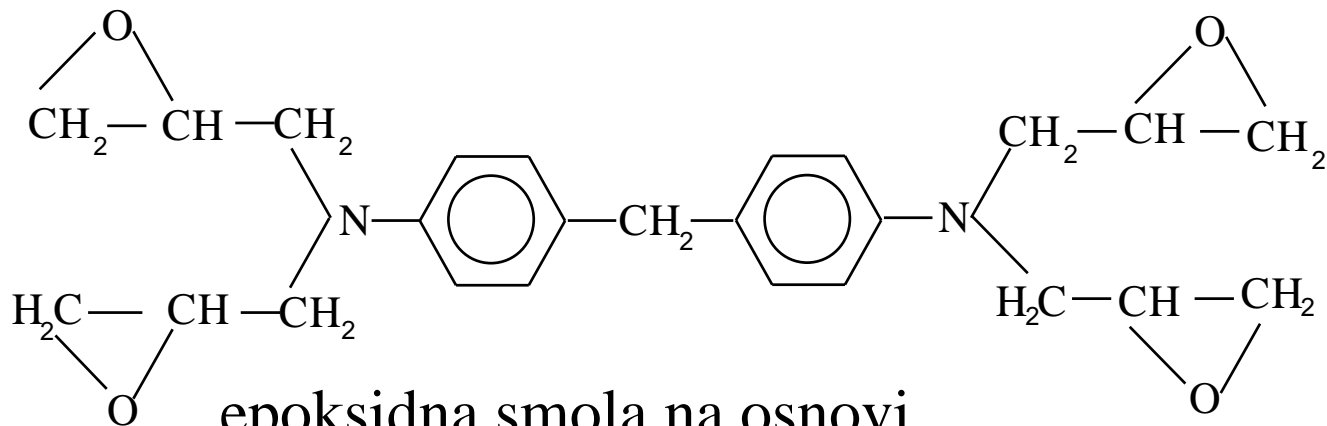


Uz prisutnost većeg broja **višefunkcionalnih skupina** nastaju polimeri trodimenzijske, umrežene strukture.

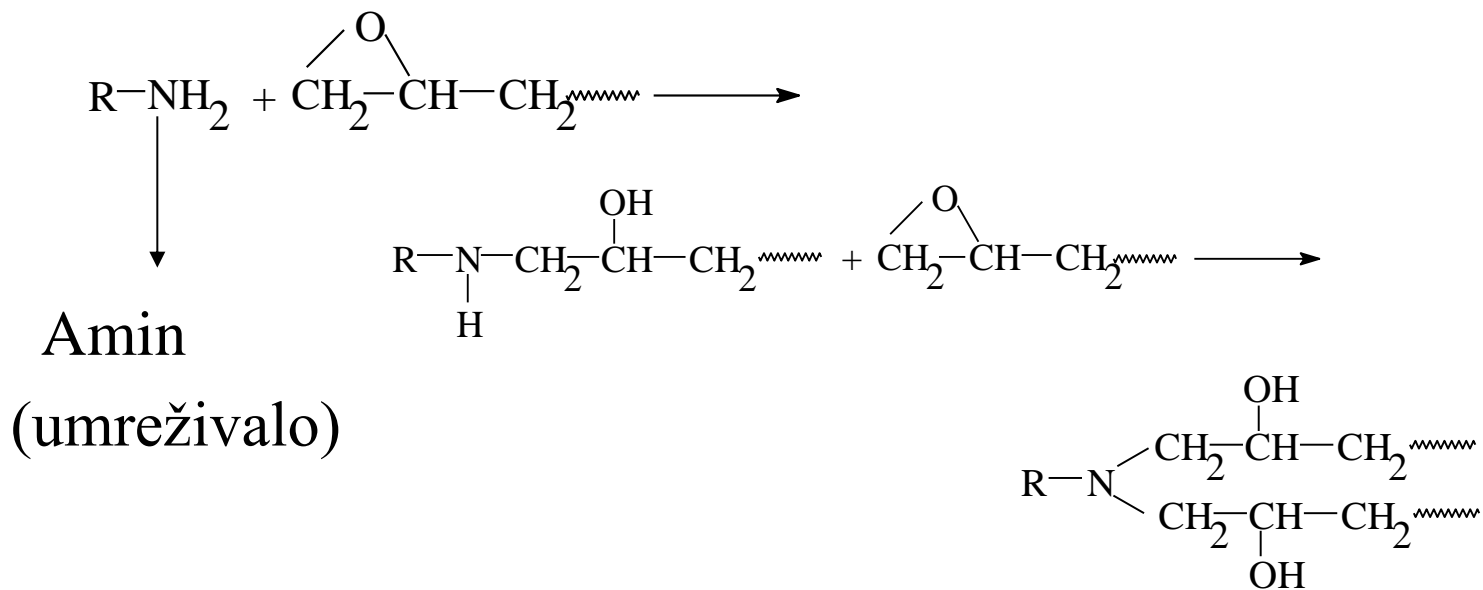


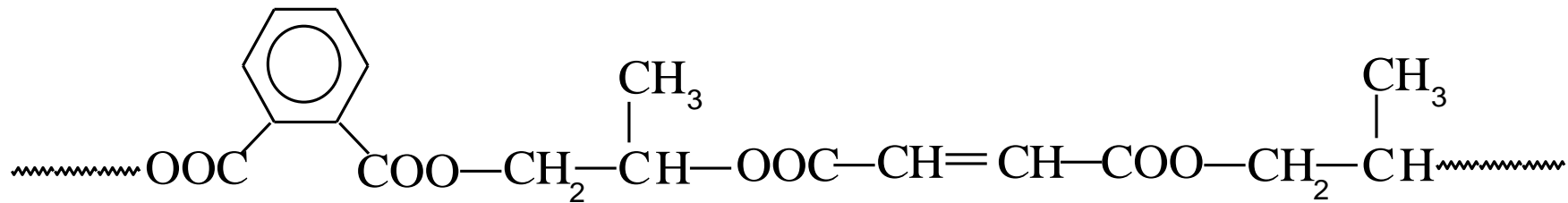
Potpuno umreženi polimerni sustav zapravo je jedna velika, divovska makromolekula.



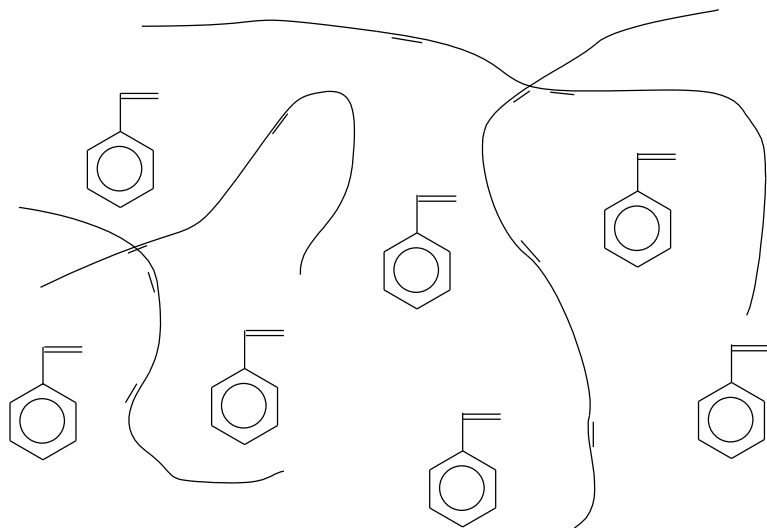


epoksidna smola na osnovi  
tetraglicidil diamino difenil metana  
(TGDDM):



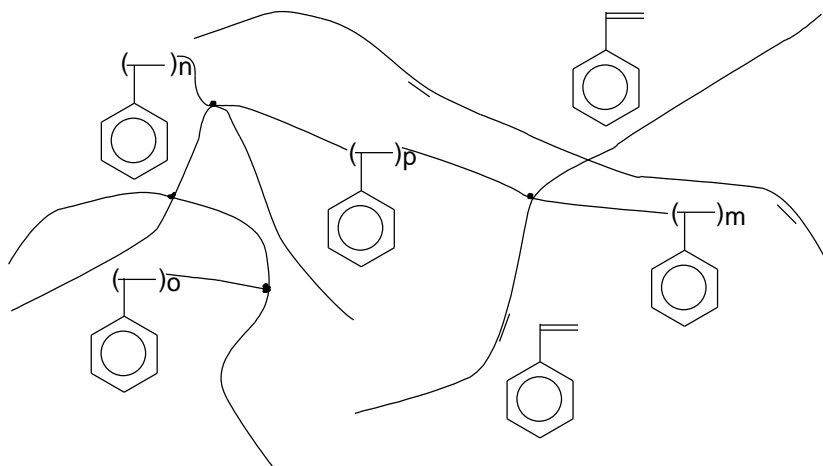


Nezasićeni  
poliester



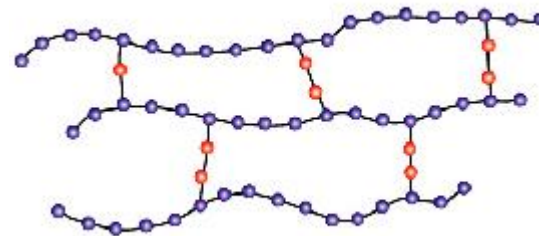
Stiren  
(umreživalo)

Inicijator, toplina



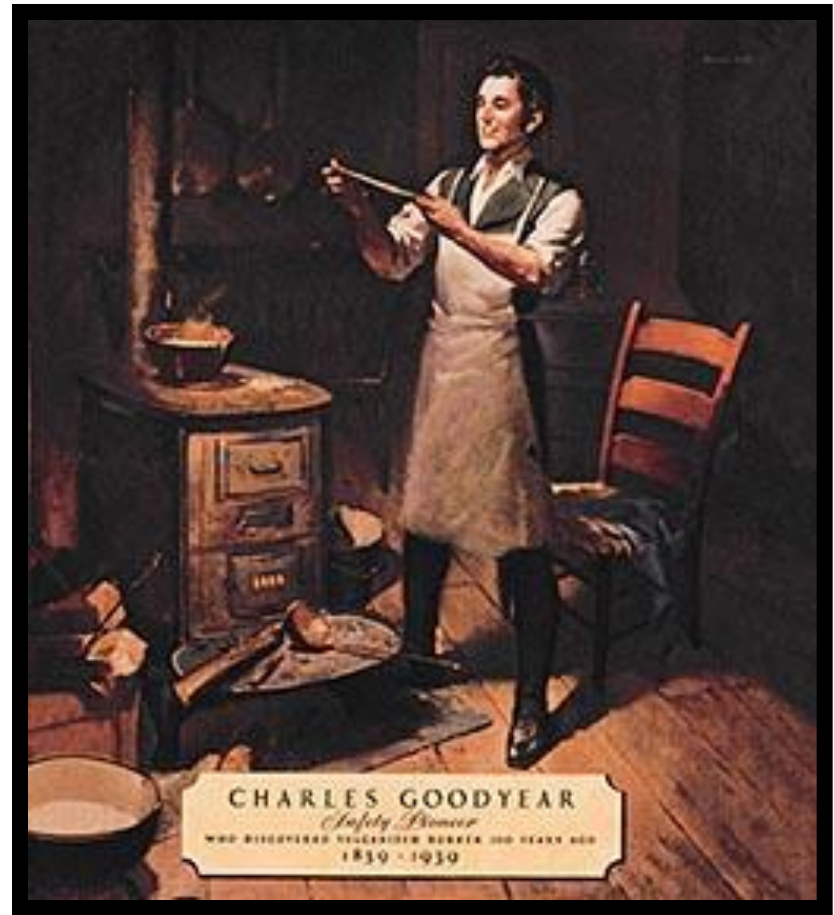
Trodimenzijske strukture nastaju i **naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama**, obično u prisutnosti određenih niskomolekulnih tvari.

Primjer : povezivanje poliizoprenskih molekula **prirodnog kaučuka** u prisutnosti **sumpora**, procesom poznatim pod nazivom **vulkanizacija**.





Charles Goodyear

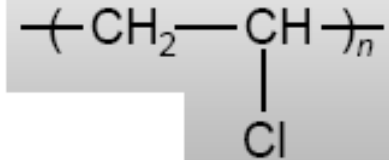
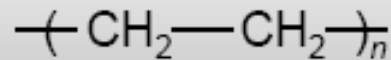


Prema vrsti ponavljanih jedinica polimeri se dijele na:

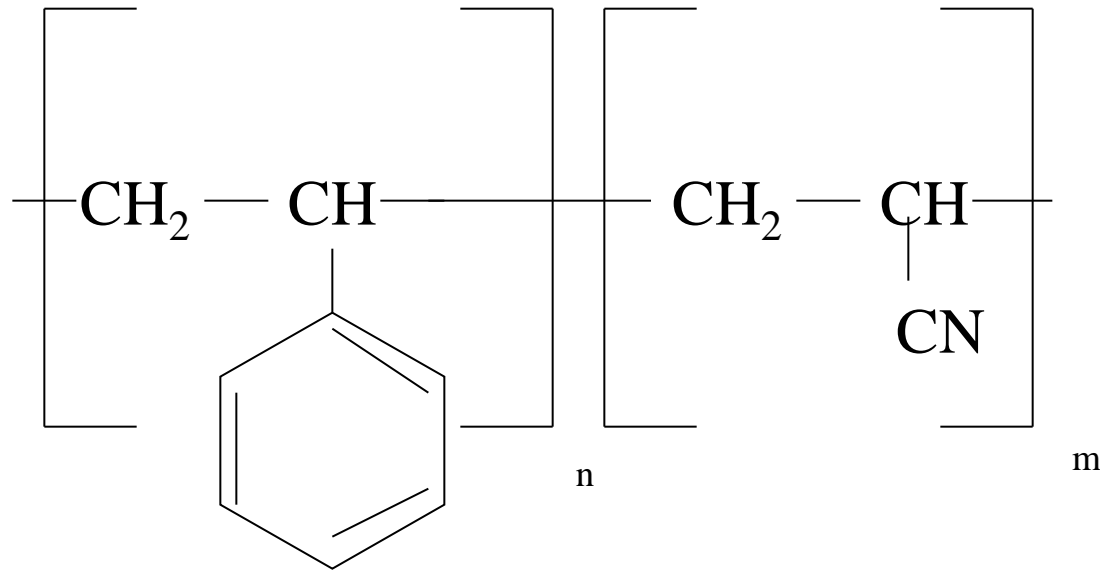
homopolimere i

kopolimere

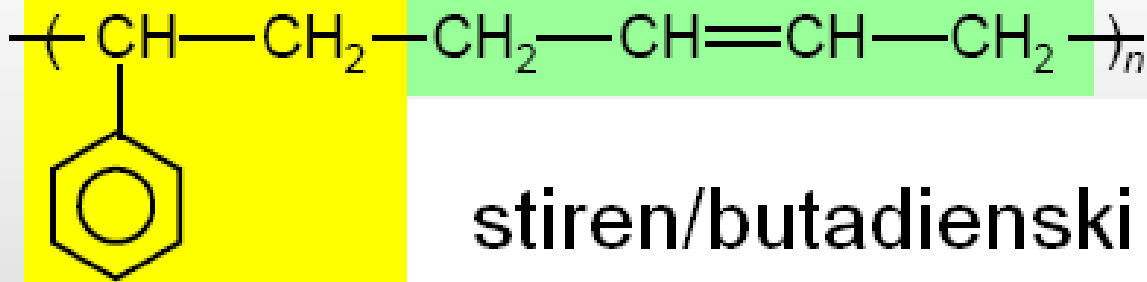
Homopolimeri se sastoje od makromolekula kemijski istovrsnih ponavljanih jedinica.



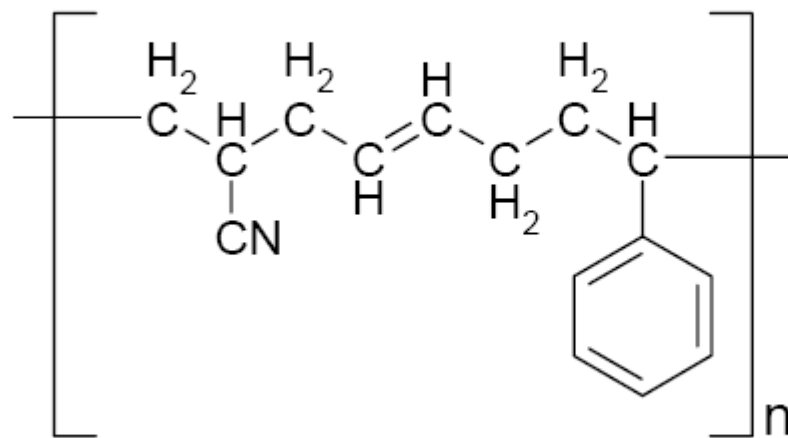
Polimeri koji sadrže **dvije** ili **više vrsta ponavljanih jedinica** nazivaju se **kopolimerima**.



**Stiren/akrilonitril kopolimer (SAN)**



**stiren/butadienski kaučuk**



**Terpolimer  
(akrilonitril/butadien/stiren), ABS**

Prema sastavu polimeri se dijele na:

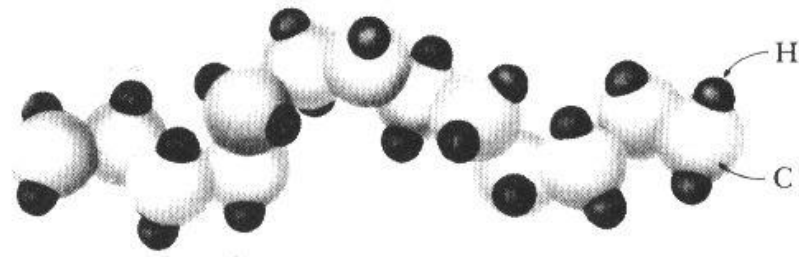
-organske,

-anorganske i

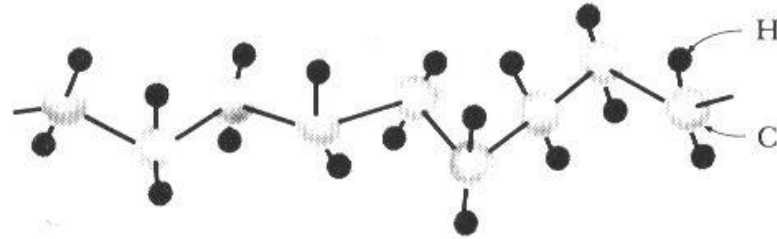
-poluorganske.

Organski polimeri se sastoje pretežito od ugljika, zatim vodika, kisika, dušika, sumpora i halogenih atoma

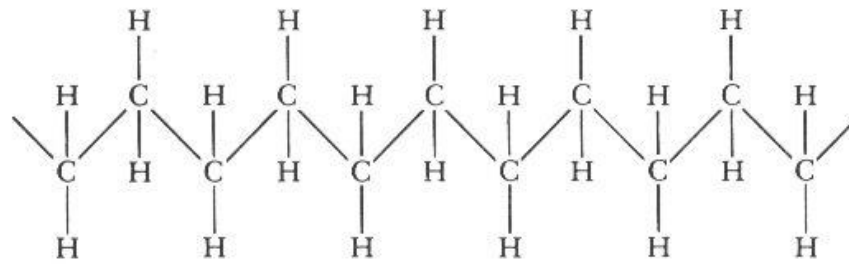




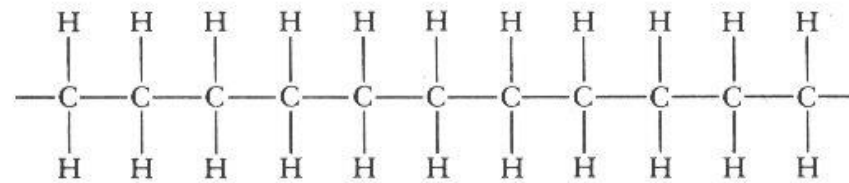
(a)



(b)



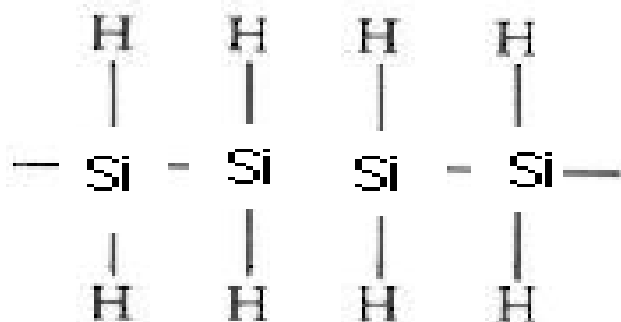
(c)



(d)

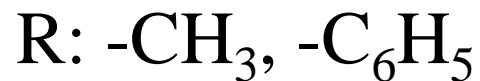
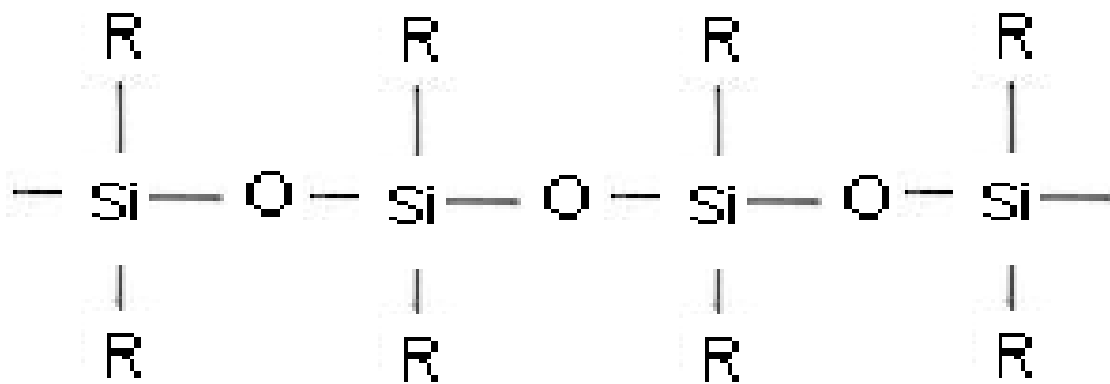
**polietilen**

Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome



polisilan

**Poluorganski polimeri** imaju anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama (npr. polisiloksani).



# Specifičnosti strukture polimera

Polimeri mogu biti :

-regularni i neregularni,

-kemijski homogeni i heterogeni,

-mono- i polidisperzni

uniformni/neuniformni s obzirom  
na relativnu molekulsku masu

Oblik molekule određen je prostornim razmještajem atoma a makromolekulna priroda polimernih molekula omogućuje velik broj strukturnih prostornih oblika.

Prostorni razmještaj uključuje strukture koje se razlikuju prema **konfiguraciji i konformaciji**

**Konfiguracija makromolekula** ograničena je na prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma, a pojam “**konformacija**” odnosi se na oblik cijele molekule.

Polimer s jednoličnim (pravilnim) izmjenjivanjem ponavljanih jedinica je **regularne strukture**.

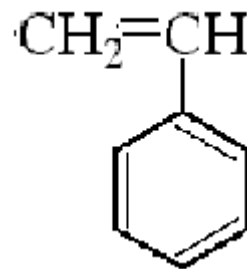
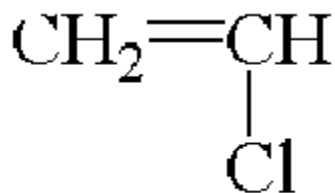
Polimeri gdje takav red izostaje su **neregularne strukture**.

Neregularnost u polimernom lancu može biti rezultat identičnih ponavljanih jedinica koje slijede jedna drugu u lancu u različitim pozicijama.

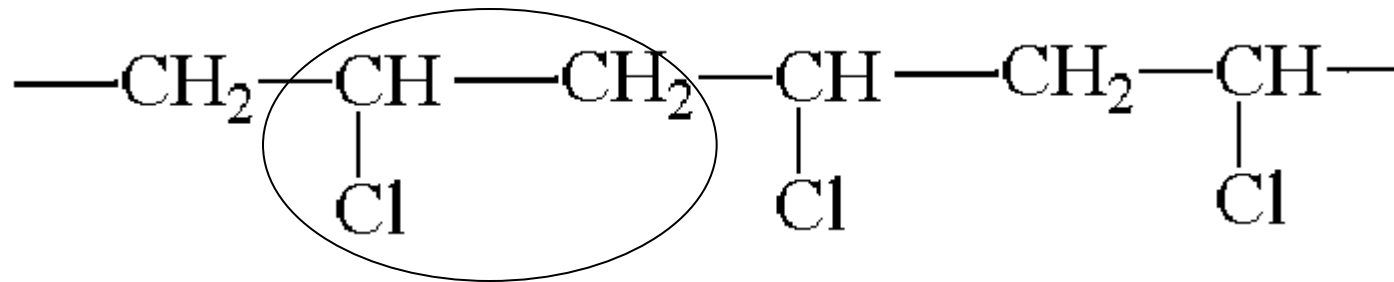
# Konfiguracije vinilnih polimera

Npr. Polimerizacija monosupstituiranih vinilnih monomera

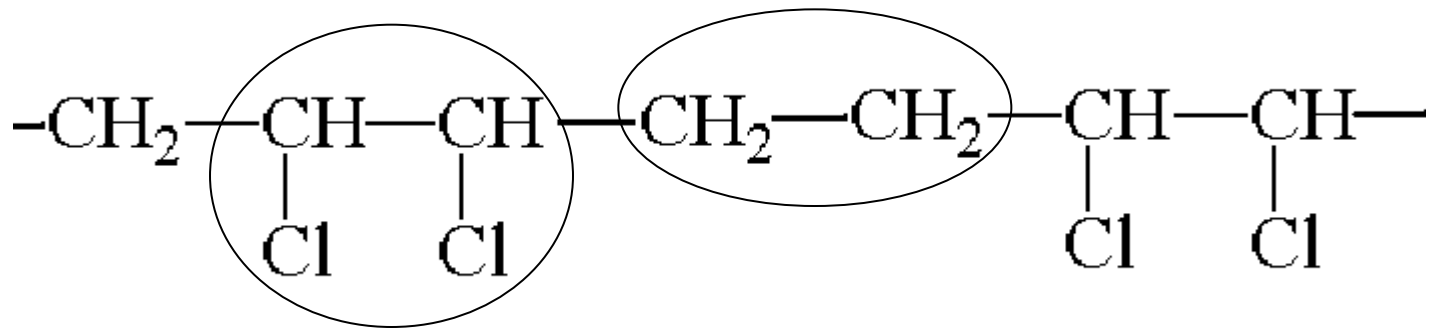
(gdje je vodikov atom u etilenu zamijenjen drugim supstituentom kao što je **Cl** u molekuli **vinil klorida** ili **fenilna skupina** u molekuli **stirena**)



S obzirom na raspored ponavljanih jedinica nastaju dvije osnovne konfiguracijske strukture polimernih molekula

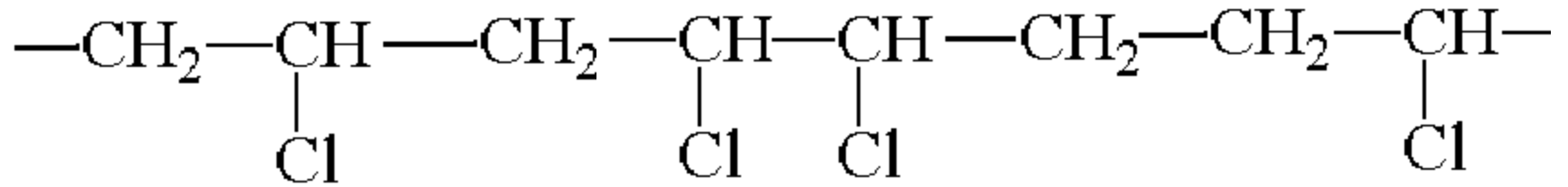


Struktura “glava-rep” (najčešća)

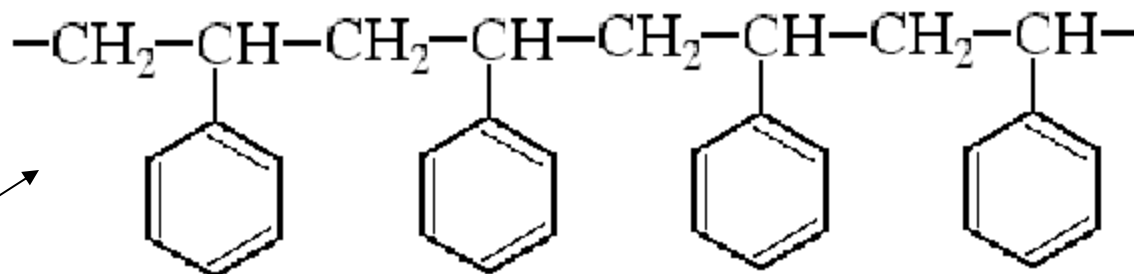
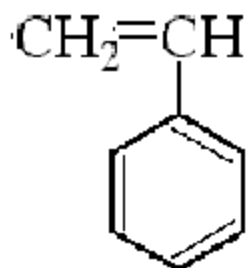


Struktura “glava-glava” ili “rep-rep”

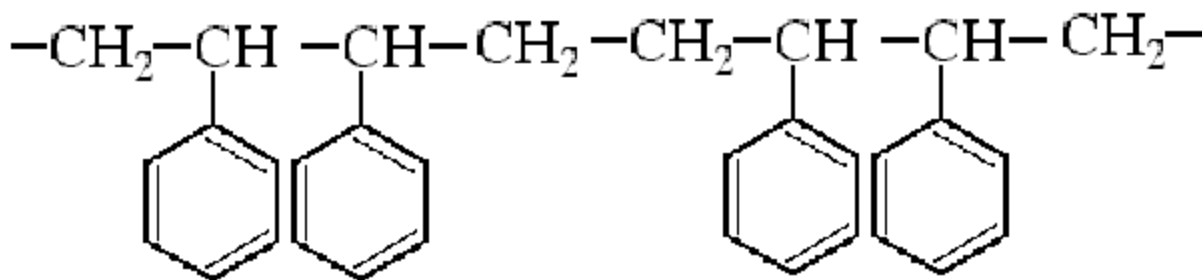




PVC neregularne strukture



Struktura “glava-rep”



Struktura “glava-glava” ili “rep-rep”

**Stereoregularni polimeri**-polimeri u kojima su svi supstituenti poredani u prostoru na točno određeni način

**Stereoneregularni polimeri**-polimeri u kojima ne postoji pravilni prostorni raspored supstituenata

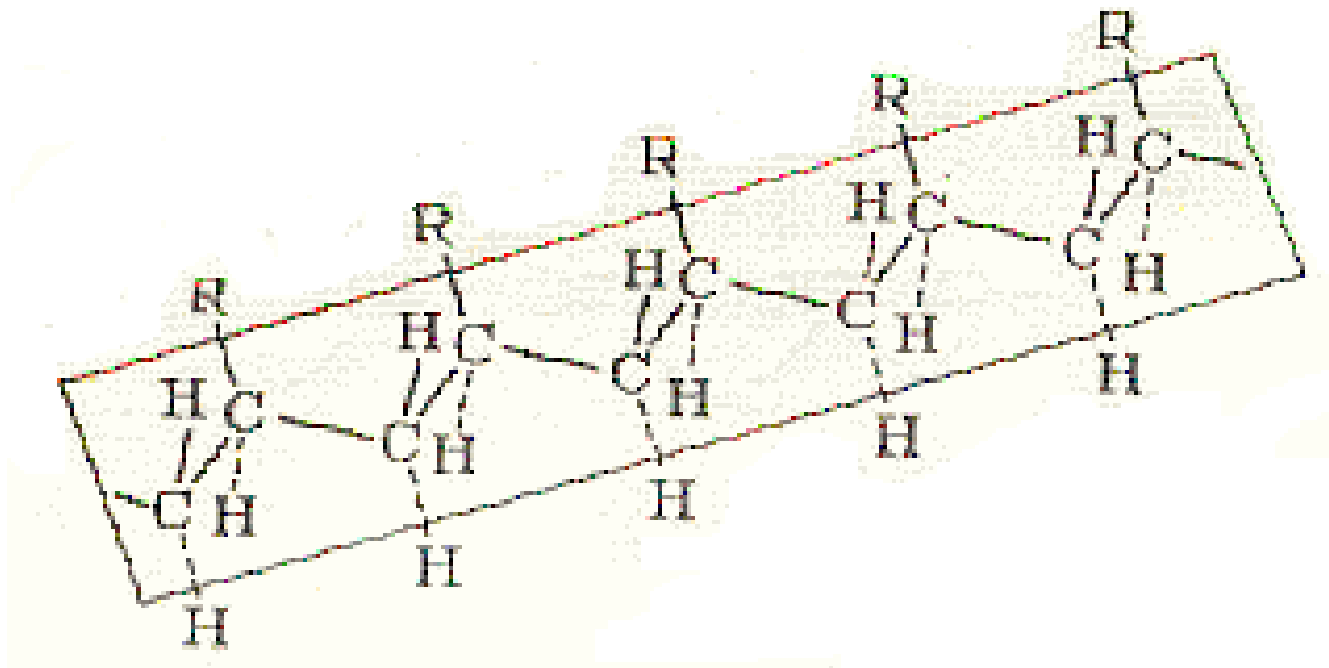
Prema **rasporedu supstituenata** s obzirom na temeljni lanac makromolekule

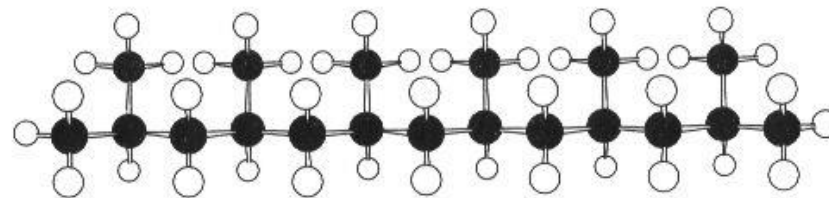
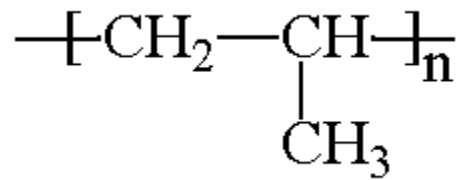
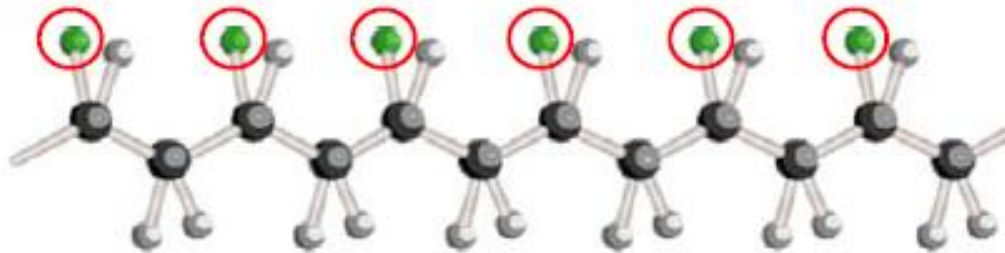
**izotaktni**

**sindiotaktni**

**ataktni polimeri (neregularni)**

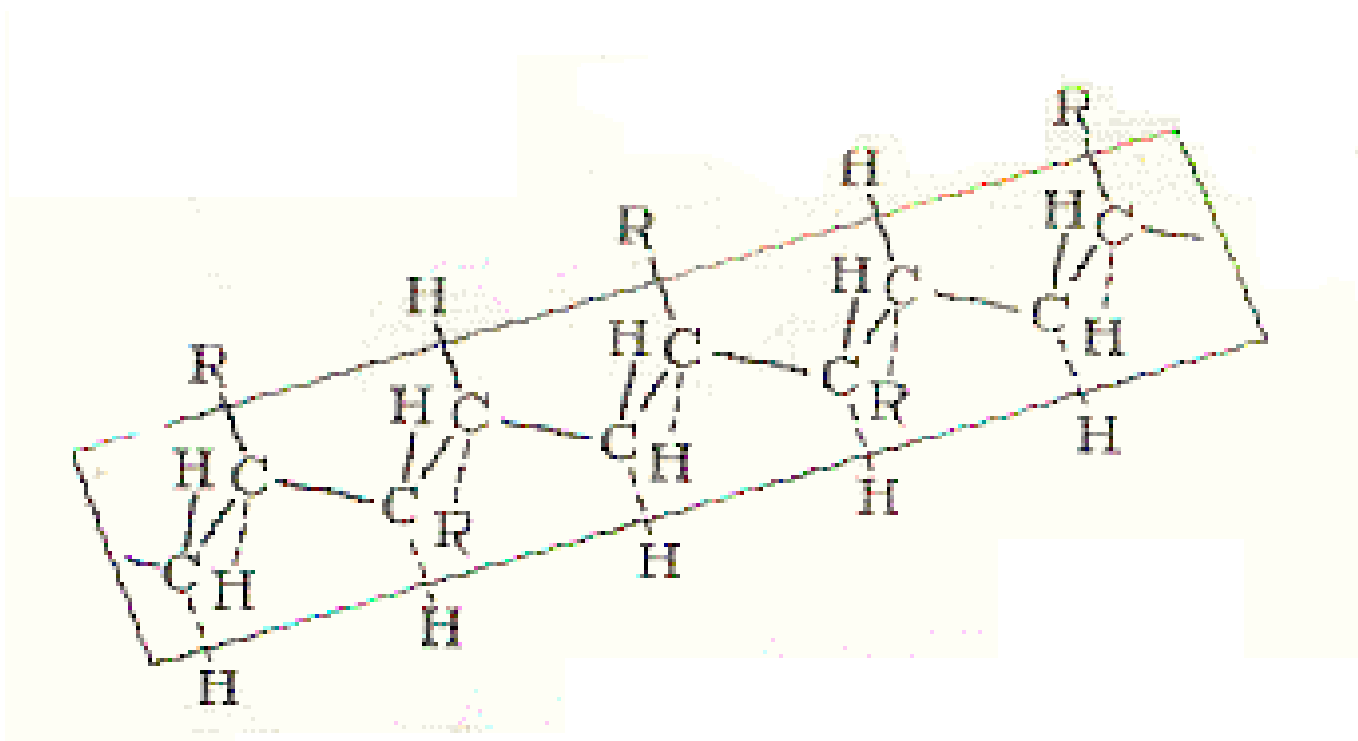
**Izotaktni polimer**-stereoregularni polimer čija osnovna jedinica ima kao komponentu temeljnog lanca **ugljikov atom s dva supstituenta** tako postavljena da se nalaze u istom steričkom položaju

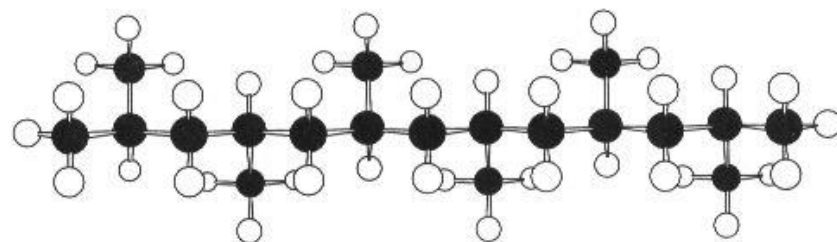
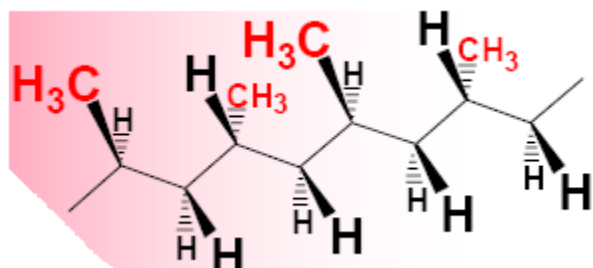
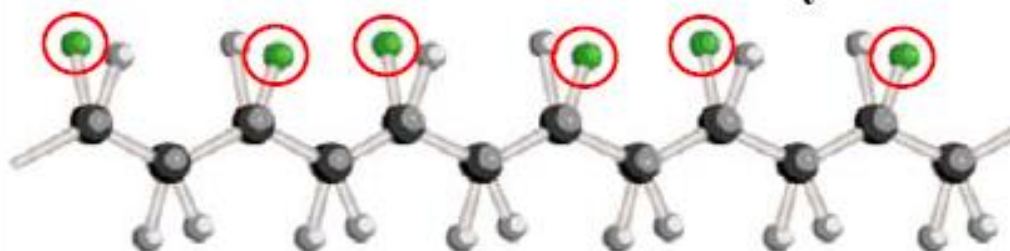




**Izotaktni PP**

**Sindiotaktni polimer** je stereoregularni polimer čiji supstituenti na ugljikovim atomima temeljnog lanca naizmjenice zauzimaju steričke pozicije uzduž lanca

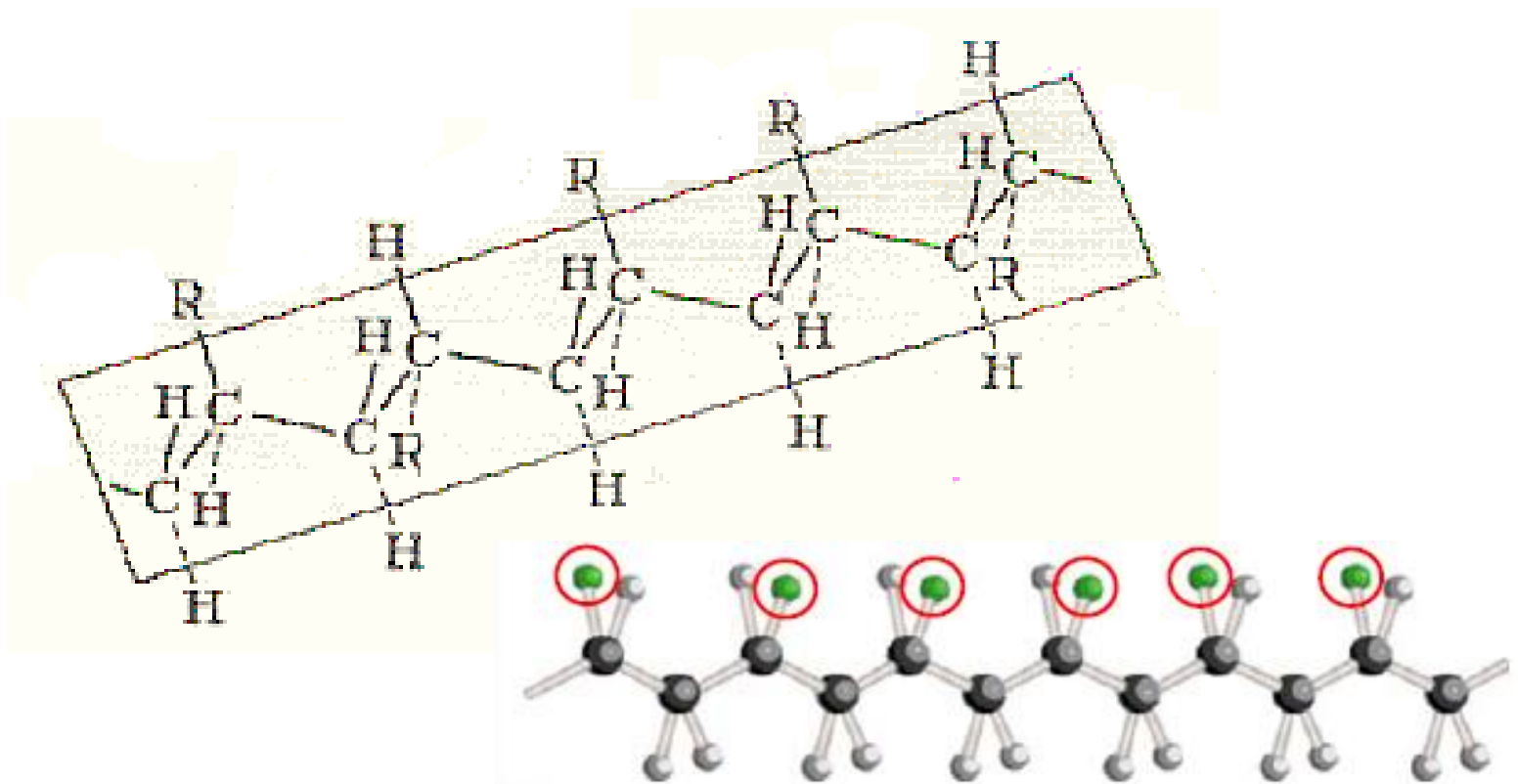




**Syndiotakti PP**

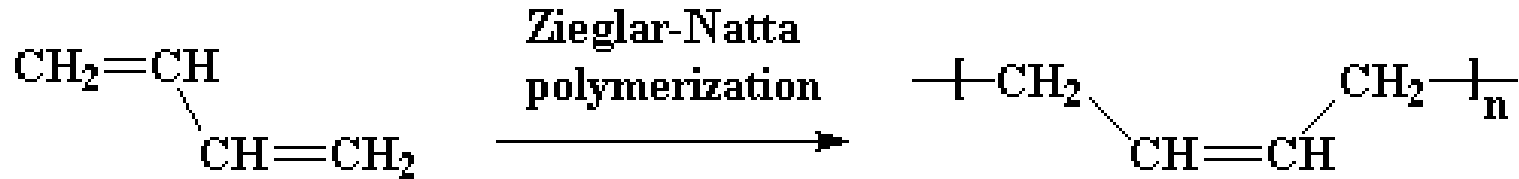


**Ataktni polimer** ima nepravilno raspoređene supstituente, a ako se makromolekule sastoje od **duljih sekvencija stereoregularne konfiguracije**, takav polimer se označuje kao **stereo-blok-polimer**.

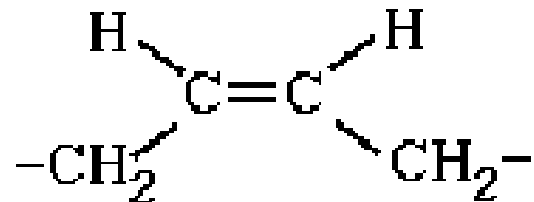
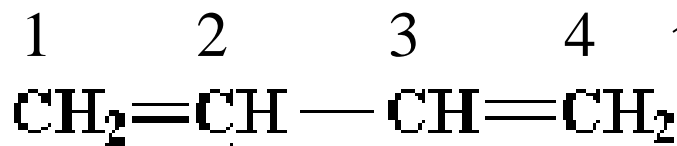


# Konfiguracije dienskih polimera

Polimerizacijom monomera koji sadrže **dvije dvostruke veze** nastaju makromolekule koje sadrže i dvostruku vezu u svakoj ponavljanoj jedinici.

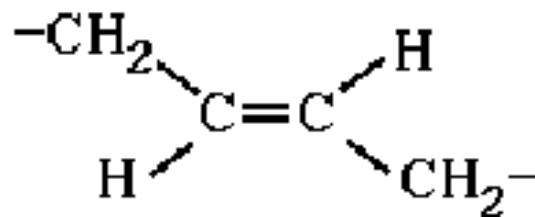


Prostorni raspored atoma ili skupina oko te dvostruke veze omogućuje veći broj **steričkih izomera**



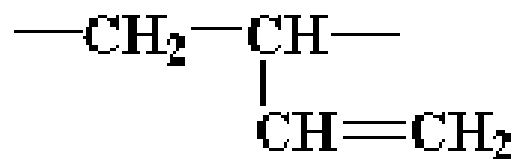
*cis*

1,4-polibutadien



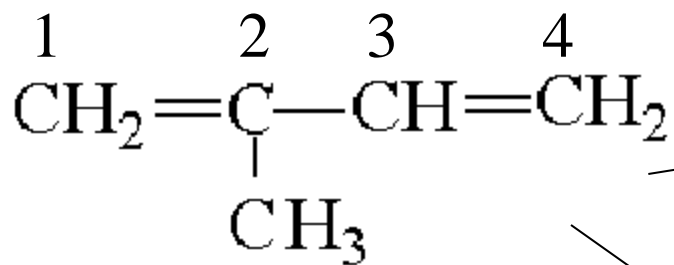
*trans*

1,4-polibutadien

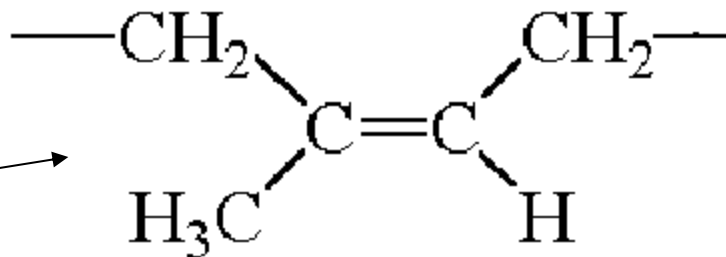


1,2-polibutadien

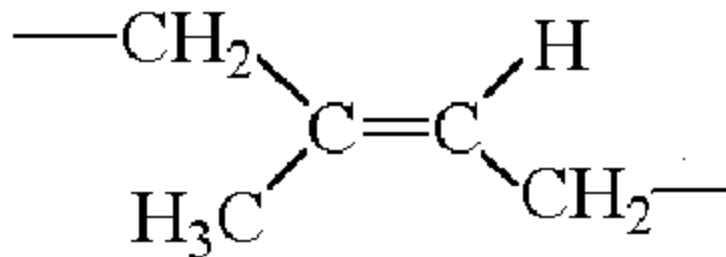
(izotaktne, sindiotaktne i ataktne konfiguracije)



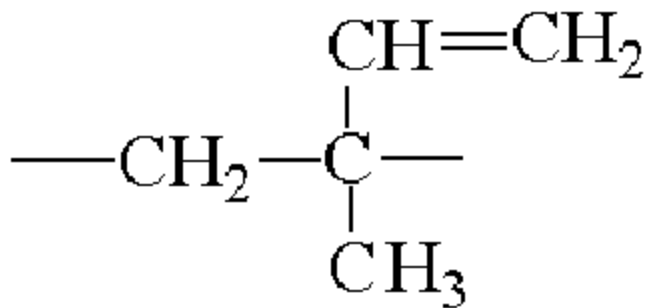
Izopren  
(2-metilbutadien)



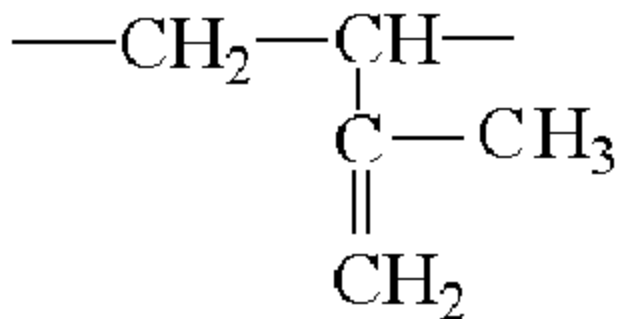
Cis-1,4-adicija



Trans-1,4 adicija

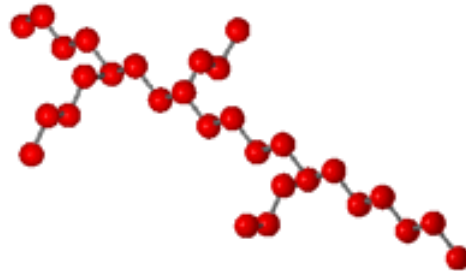


1,2-adicija

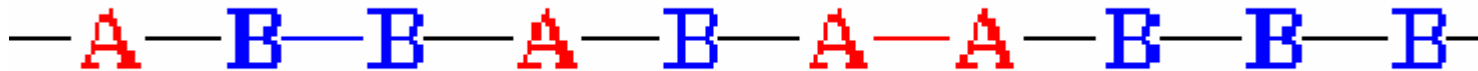


3,4-adicija

**Grananje** narušava regularnost lanca ako su grane nasumično smještene duž lanca, različitih su duljina...



U reakcijama **kopolimerizacije** nastaju neregularni lanci ako je raspored ponavljanih jedinica nasumičan

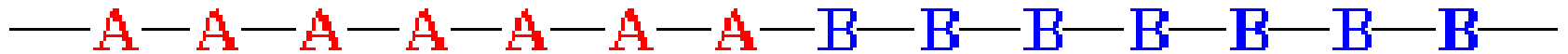


**Statistički kopolimer**

Regularniju strukturu imaju alternirajući kopolimeri, blok kopolimeri i cijepljeni kopolimeri



Alternirajući kopolimer



Blok kopolimer

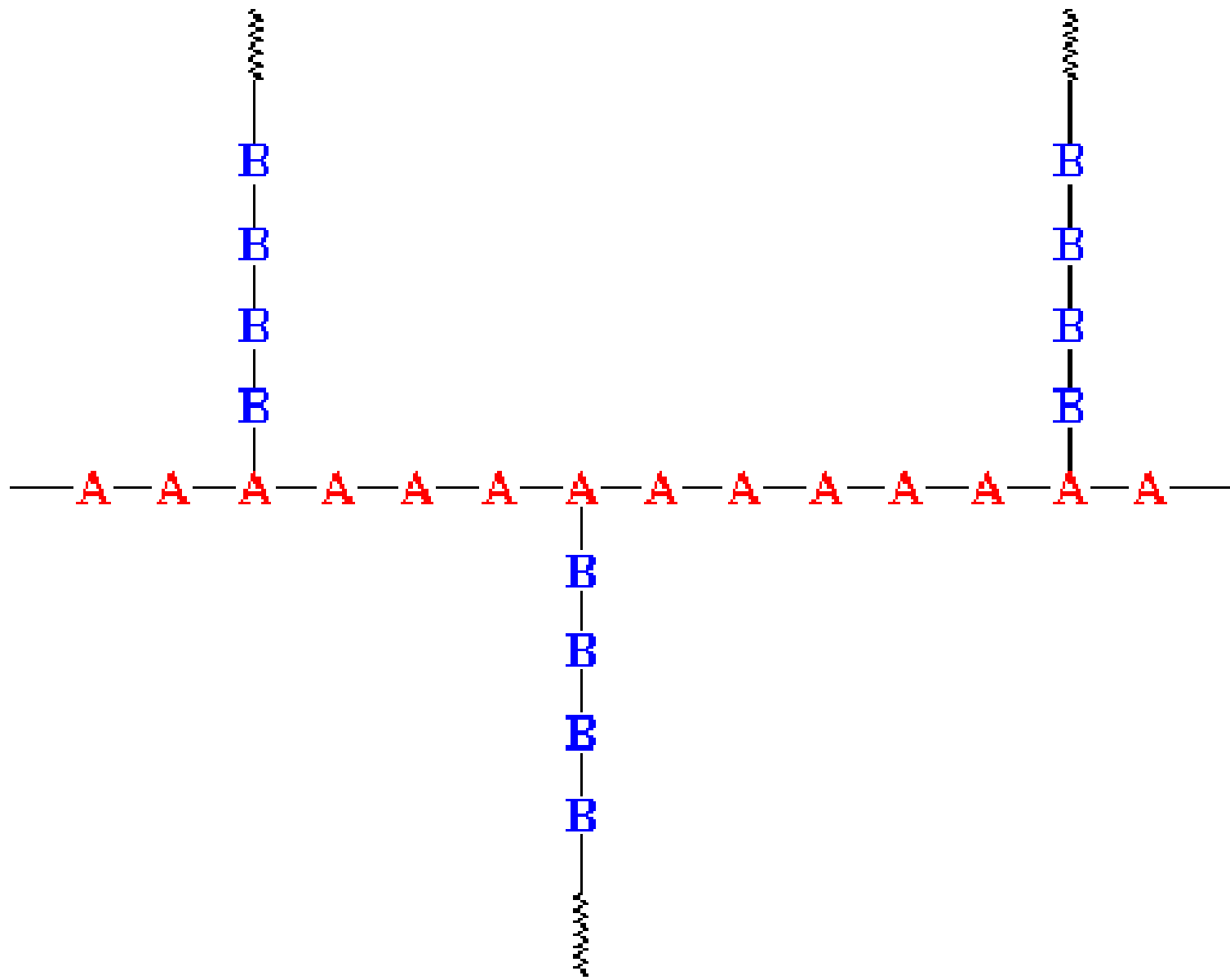


Diblok  
kopolimer

Triblok  
kopolimer







Cijepljeni kopolimer

## Kemijska heterogenost

Kemijski heterogeni polimeri su polimeri koji u istom lancu sadrže jedinice različitog sastava (npr. neke jedinice su esterificirane dok druge sadrže slobodne hidroksilne skupine)