Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

FKITMCMXIX

POLIMERNO INŽENJERSTVO

STUDIJ: Kemijsko inženjerstvo

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

Izvođenje nastave

- **srijedom, od 13 do 16 sati, početak u 13:15**
  ***Zagrepčanka*, predavaonica Vijećnica 2, 2. kat**

- ***prof. dr. sc.*** ***Emi Govorčin Bajsić***
- ***prof. dr. sc.*** ***Marko Rogošić***
- ***prof. dr. sc.*** ***Ljerka Kratofil Krehula***

Nastava, prvi dio kolegija

Ljerka Kratofil Krehula

srijeda, 7. listopada

srijeda, 14. listopada

srijeda, 28. listopada: 1. kolokvij (120 min)

srijeda, 21. listopada laboratorijske vježbe:

u laboratoriju na Črnomercu, održat će se u terminu predavanja (studenti će biti raspoređeni po grupama i pravovremeno obaviješteni)

1. dio kolegija (Kratofil Krehula) - ocjenjivanje

<u>Ukupna ocjena:</u>

maksimalno 85 bodova ***70 bodova - kolokvij***
10 bodova – zadatak iz vježbi
5 bodova – prisutnost

51 – 59 bodova – 60 %	dovoljan (2)
60 – 67 bodova	dobar (3)
68 – 75 bodova	vrlo dobar (4)
76 – 85 bodova	odličan (5)

Polimeri

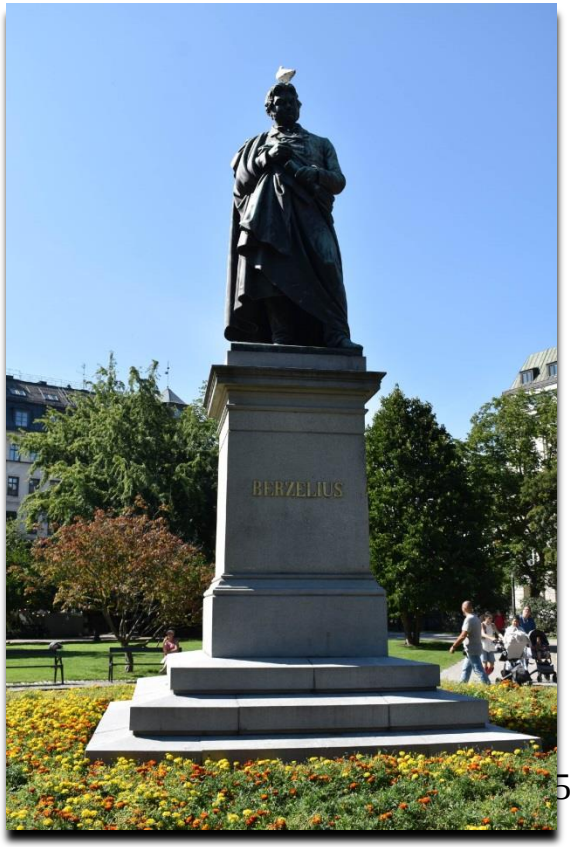
Polimeri su makromolekule.

Naziv polimer grčkog je porijekla: ***poli*** **(mnogo) +** ***meros*** **(dio)**

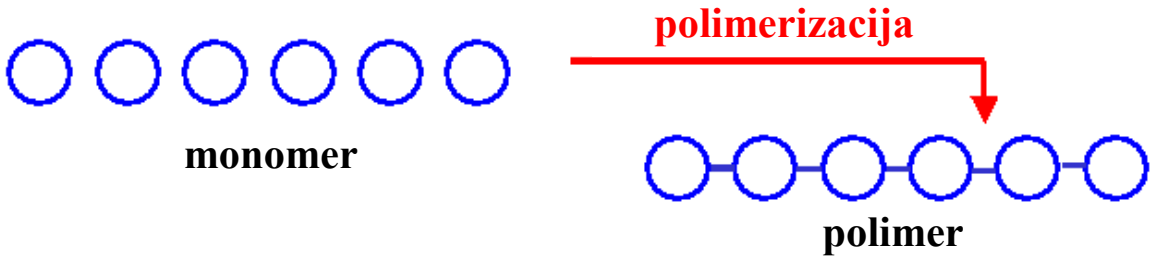
Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica i te se makromolekule tada nazivaju polimerima.

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

Švedski kemičar
Jöns Jakob Berzelius
još je **1833.** prvi put upotrijebio taj naziv i **polimerima** je nazvao kemijske spojeve koji se sastoje od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera.



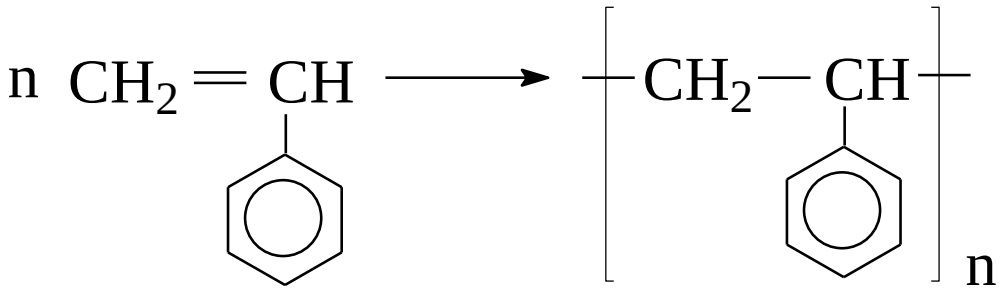
Polimer istog sastava ne mora imati istu vrijednost molekulske mase.
<u>Prva polimerizacija u laboratoriju:</u> proveo ju je **<u>Eduard Simon</u>** 1839. kada je zagrijavao *tekućinu* nastalu destilacijom storaksa (prirodni balzam), a produkt je bila *kruta* prozirna masa.



Prvi potpuno sintetski polimer priredio je 1907. belgijski kemičar Leo Baekeland reakcijom fenola i formaldehida, taj je materijal poznat kao bakelit (pretežno izolacijski materijal).

POLISTIREN

– proizvodnja polistirena iz stirena (vinil-benzena)



Stiren (vinil-benzen) polistiren (poli (vinil-benzen)), PS

tekućina čvrsta tvar

https://www.youtube.com/watch?v=u_OvUTvc3EQ

Stupanj polimerizacije, DP – broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule
DP – eng. degree of polymerization

Molekulska masa polimera, M_n– produkt DP-a i molekulske mase ponavljane jedinice, M_0

$$M_n = DP \times M_0$$

Oligomeri – polimeri s malim stupnjem polimerizacije,
- *viskozne kapljevine ili lako taljive krutine, lako su topljivi*

Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10000
- *otapaju se uz prethodno bubrenje i stvaraju čvrste filmove ili vlakna*

20. stoljeće „polimerno doba”

Polimeri - prirodnog ili sintetskog porijekla

- **uz dodatak aditiva (punila, boja, stabilizatora…) nastaju**

polimerni materijali

Prirodni polimeri – nastaju biosintezom u prirodi gdje se prikupljaju i potom se prerađuju u polimerni materijal ili se sintetiziraju iz monomera prirodnog porijekla.
Od prirodnih se polimera kao materijali upotrebljavaju *prirodna koža, svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, hitin te prirodni kaučuk.*

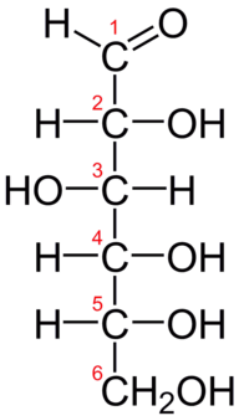
Neki prirodni polimeri ne upotrebljavaju se kao materijali, ali se ubrajaju u makromolekule (polimere): polisaharidi, enzimi, proteini.

CELULOZA

Naziv dolazi od latinske riječi *cellula* – ćelija.

Celuloza je bijela vlaknasta tvar bez okusa i mirisa, ona je linearni polisaharid (složeni šećer) sastavljen od molekula monosaharida glukoze.

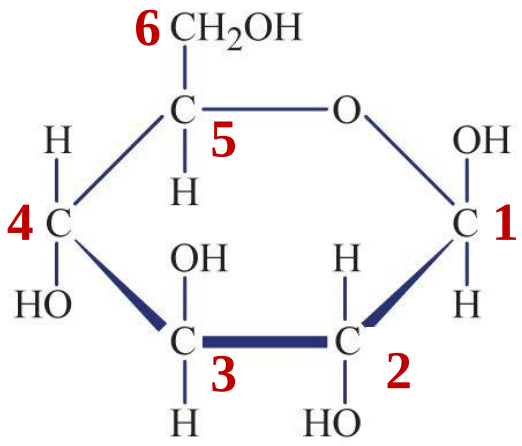
glukoza $C_6H_{12}O_6$



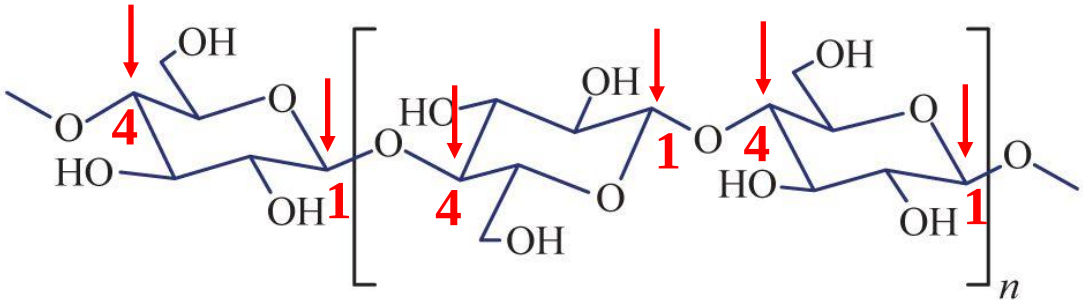
Da bi se dobila ponavljajuća jedinica u celulozi, treba formuli $C_6H_{12}O_6$ oduzeti molekulu vode:

formula celuloze $(C_6H_{10}O_5)_n$

n – stupanj polimerizacije, broj ponavljajućih molekula glukoze, može biti i do 10 000 jedinica glukoze



glukoza



celuloza

Hidroksilne skupine na prvom i četvrtom atomu ugljika u ponavljajućoj jedinici uspostavljaju kisikove mostove sa susjednim jedinicama i tako se vežu u niz, tj. u lanac celuloze.

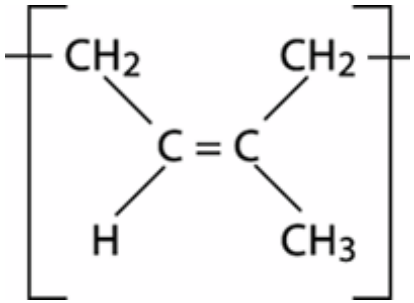
Prostorni je položaj jedne molekule glukoze, u odnosu na sljedeću, zaokrenut za 180 °.

PRIRODNI KAUČUK

poliizopren

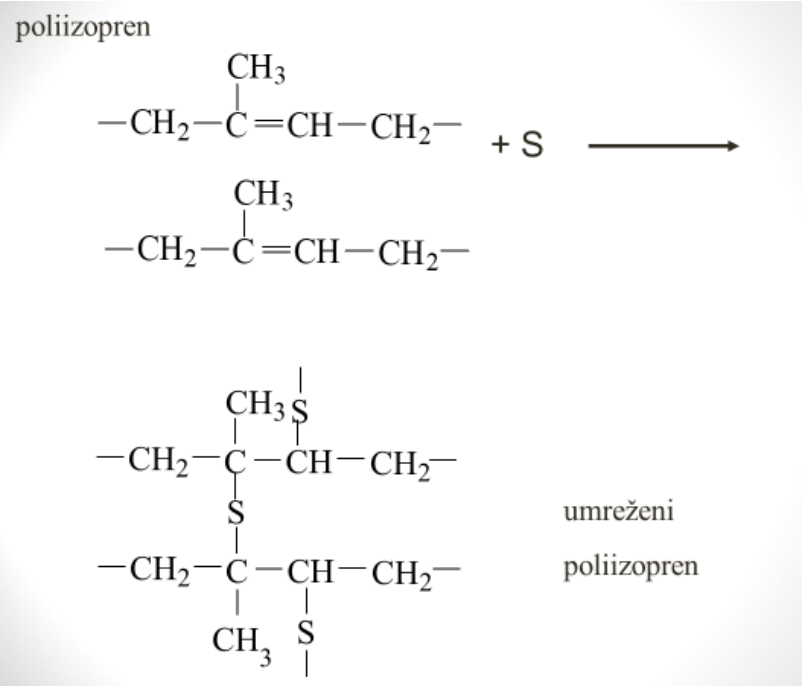
Stablo

Hevea brasiliensis



Charles Goodyear - prva vulkanizacija kaučuka

1839. zagrijavanje **prirodnog kaučuka**
cis-1,4-poliizoprena s manjom količinom sumpora
rezultat: **GUMA**



kaučuk - **neumreženi polimer**

guma - **umreženi polimer**
(dobiva se vulkanizacijom kaučuka)

Sintetski polimeri

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

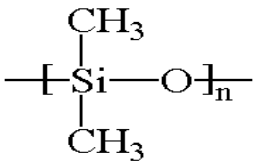
1. polimeri organskog porijekla:

polietilen $- [CH_2 - CH_2]_n -$

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

2. polimeri anorganskog porijekla –

- za posebne primjene; sve se više istražuju i nalaze sve veću primjenu
- poligermani, polistanani, polisilani, silikoni



NOMENKLATURA POLIMERA

1. skupina polimera

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

$CH_2 = CH_2$ *etilen* $-(CH_2 - CH_2)n-$ *polietilen,* PE

$CH = CH_2$ *propilen* $-(CH - CH_2)n -$ *polipropilen,* PP
$|$ $|$
CH_3 CH_3

$CH = CH_2$ *vinil-acetat* $-(CH - CH_2)n -$ *poli(vinil-acetat),* PVAc
$|$ $|$
$OCOCH_3$ $OCOCH_3$

$CH=CH_2$ vinil-klorid $-(CH - CH_2)n -$ poli(vinil-klorid), PVC
$|$ $|$
Cl Cl

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

2. skupina polimera

Polimer dobiva ime prema karakterističnoj *strukturnoj skupini*
budući da osnovna monomerna jedinica nastaje iz različitih polaznih tvari.

Poliesteri HO – R– OH + HOOC – R' – COOH → – (O – R –C O)n –
dialkohol dikiselina
esterska skupina
COO

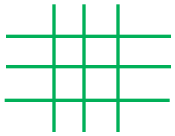
Poliamidi NH_2-R-NH_2 + HOCO-R'–COOH → – (NH–R–CO)n–– ili
diamin dikiselina
– (NH–R–NH–CO–R'–CO)n
amidna skupina
CONH

Poliuretani HO-R-OH + OCN-R'-NCO → -(O-R-O-CO-NH-R'-NH-CO)n-
dialkohol diizocijanat
uretanska skupina
COONH

Strukturna građa molekula polimera

POLIMER:

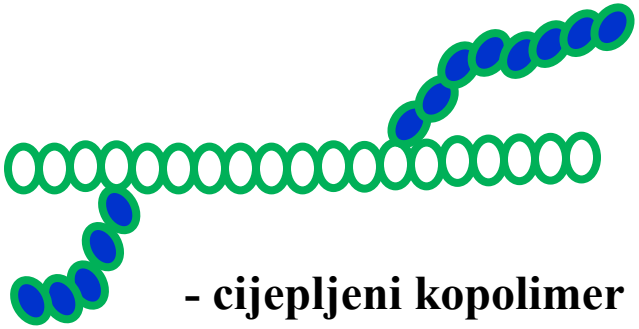
- homopolimer - sastoji se od 1 vrste monomera
- kopolimer

- linearan
- umrežen 
- razgranat

Kopolimeri

- alternirajući kopolimer

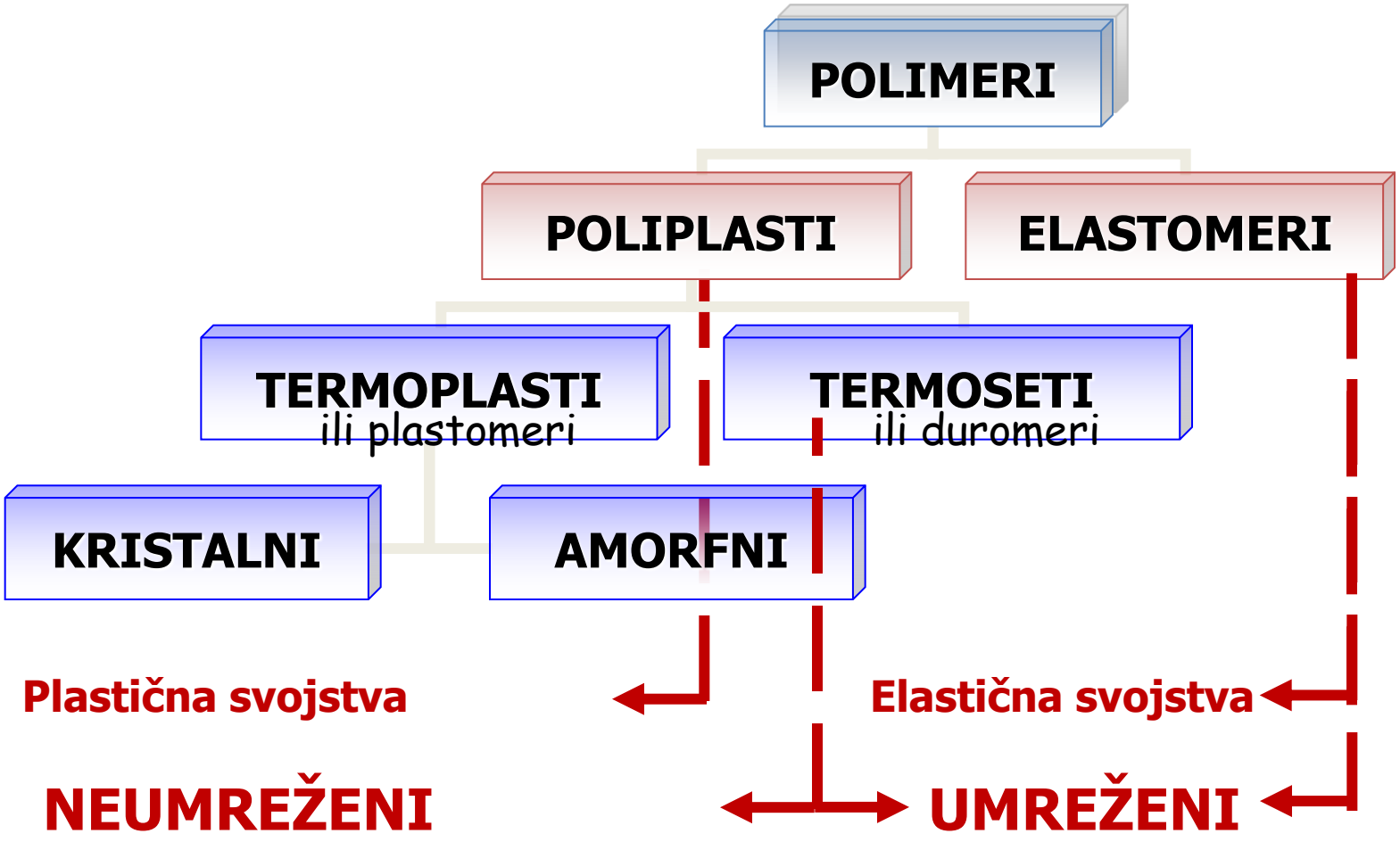
- statistički ili random kopolimer



- cijepljeni kopolimer
ili graft kopolimer

- blok kopolimer

PODJELA POLIMERA prema primjenskim svojstvima



Plastomeri (termoplasti, termoplastični polimeri)

Zastupljeni su oko 80 % u ukupnoj količini poliplasta.

Zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu, tj, pri njihovoj se preradi odvija proces povratne promjene agregatnog stanja. Zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenja se kemijska struktura.

Primjeri: polietilen, polistiren, poli(etilen-tereftalat)...

Duromeri (duroplasti, termoreaktivne plastične mase)

Starija vrsta polimera, zastupljeni su oko 20 %.

U konačnom su obliku trodimenzijske, umrežene strukture.

Proizvode se u dva stupnja: u prvom stupnju nastaje nastaje reaktivna viskozna masa ili lako taljiva krutina koja se lako prerađuje, a u drugom se stupnju zagrijava i očvrsne. Nakon toga ne može se rastaliti.

Primjeri: fenol-formaldehidne smole, epoksidne smole

Elastomeri: kaučuci i guma

Kaučuci se kemijskim reakcijama prevode u gumu, tj. u umrežene strukture.

Iznimno važan odnos struktura – svojstvo

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

a) kemijski sastav

b) struktura polimernog lanca

c) veličina i raspodjela molekulskih masa polimera

d) amorfna/kristalna struktura

e) morfologija – višefazni sustavi

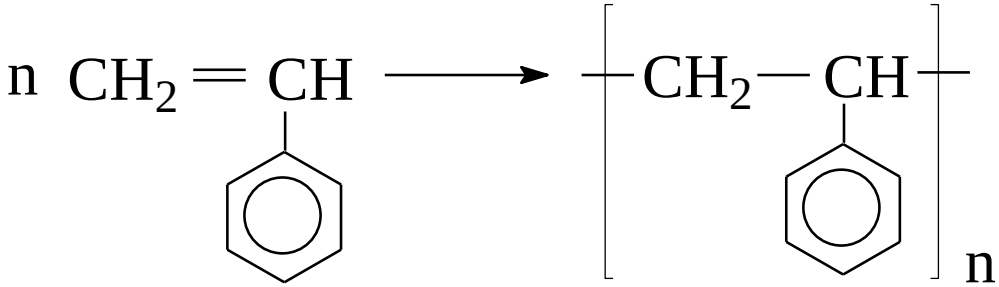
SVOJSTVA

ZAŠTO SU VAŽNA

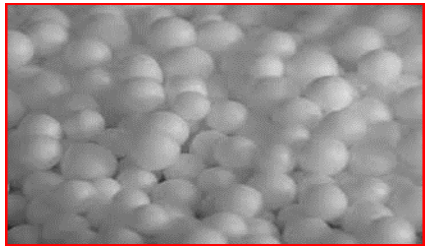
ODREĐUJU PODRUČJE PRIMJENE I KVALITETU PROIZVODA

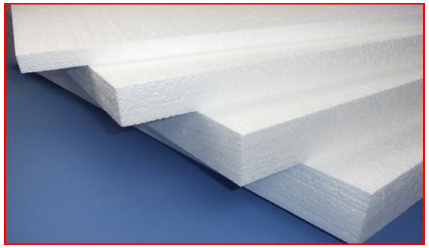
Važni polimerni materijali

POLISTIREN, PS



Stiren (vinil-benzen) polistiren (poli (vinil-benzen)), PS





- laka preradljivost, niska cijena
- prozirnost, izrada ambalaže
- jednostavno se iz njega proizvodi pjenasti materijal (stiropor), tj. ekspandirani polistiren: zvučna i toplinska izolacija

POLIETILEN, PE

$$CH_2 = CH_2 \longrightarrow \left[CH_2 - CH_2 \right]_n$$

etilen, plin — polietilen, PE

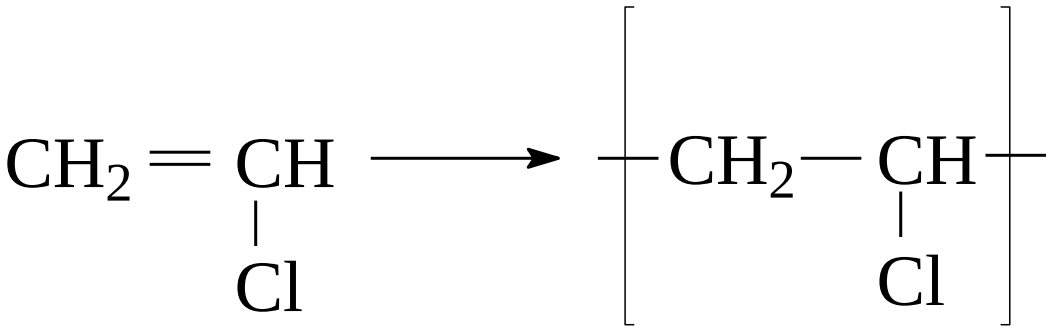
- 1939. prva proizvodnja polietilena (Imperial Chemical Industry, ICI)
- u komercijalnom polietilenu: kristalna i amorfna područja
- s povećanjem granatosti, smanjuje se stupanj kristalnosti

Polietilen se ekstrudira uz dodatak raznih pigmenata.

Crni polietilen – za vreće za smeće i u poljoprivredi
Prozirni polietilen – za plastenike u poljoprivredi
Bijeli ili obojeni polietilen – za plastične vrećice u kućanstvu (LDPE), kutije i posude (HDPE)

HDPE - polietilen visoke gustoće
LDPE - polietilen niske gustoće
LLDPE - linearni polietilen niske gustoće
UHMWPE - polietilen vrlo velikih molekulskih masa

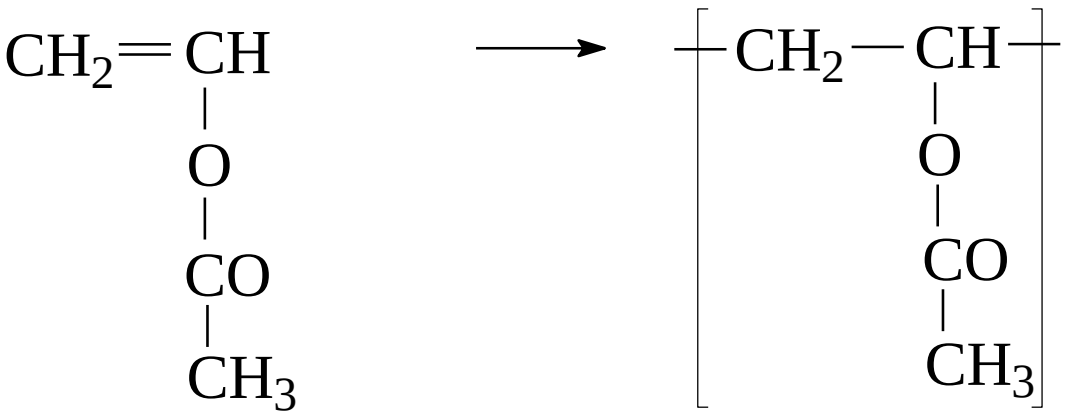
POLI(VINIL-KLORID), PVC



vinil-klorid, plin poli(vinil-klorid), PVC

- lako se prerađuje
- primjena u građevinarstvu: izrada prozora i vrata
- proizvodnja cijevi
- proizvodnja ambalaže
- izolacijski materijal (kablovi)
- sintetička koža (*skaj*)

POLI(VINIL-ACETAT), PVAC



vinil-acetat, tekućina

poli(vinil-acetat), PVAc

- upotrebljava se u obliku emulzija
- za proizvodnju ljepila
- osnova je kvalitetnih boja za primjene u građevini
- svojstva PVAC-a poboljšavaju se kopolimerizacijom

POLI(TETRAFLUOR-ETILEN), PTFE

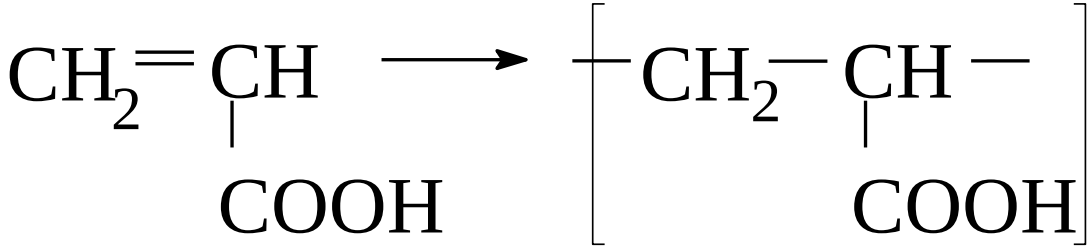
$$CF_2{=}CF_2 \longrightarrow \left[CF_2 - CF_2 \right]$$

Tetra(fluor-etilen) poli(tetrafluor-etilen), PTFE

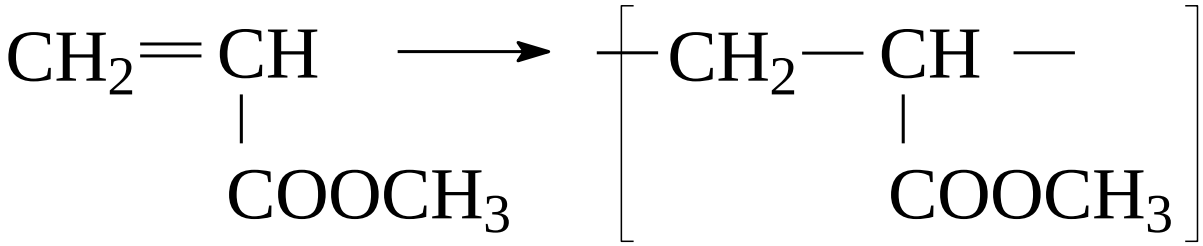
- polimer velike kristalnosti
- visoko talište: 320-340 °C
- odlične postojanosti prema kemikalijama, pri povišenim temperaturama ni jake kiseline i lužine nemaju negativan utjecaj na PTFE
- nehigroskopan, nezapaljiv, dobrih kliznih svojstava

Teflon

POLIAKRILATI

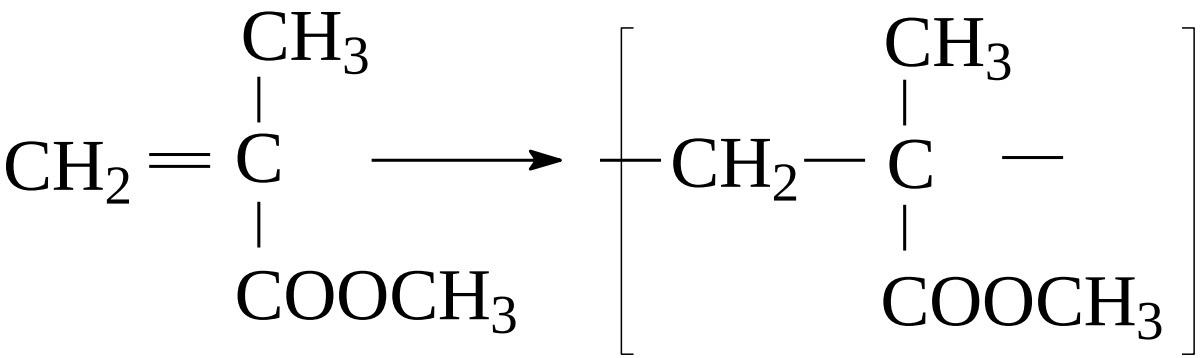


Akrilna kiselina poli(akrilna kiselina), PAA



Metilni ester akrilne kiseline poli (metil-akrilat), PMA

metakrilat



Metil ester metakrilne kiseline

metil- metakrilat

poli (metil-metakrilat)

PMMA

- PMMA – za zaštitne premaze
  – *Pleksiglas*

POLIAMIDI

$$H_2N\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2 + HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH \xrightarrow{-2H_2O}$$

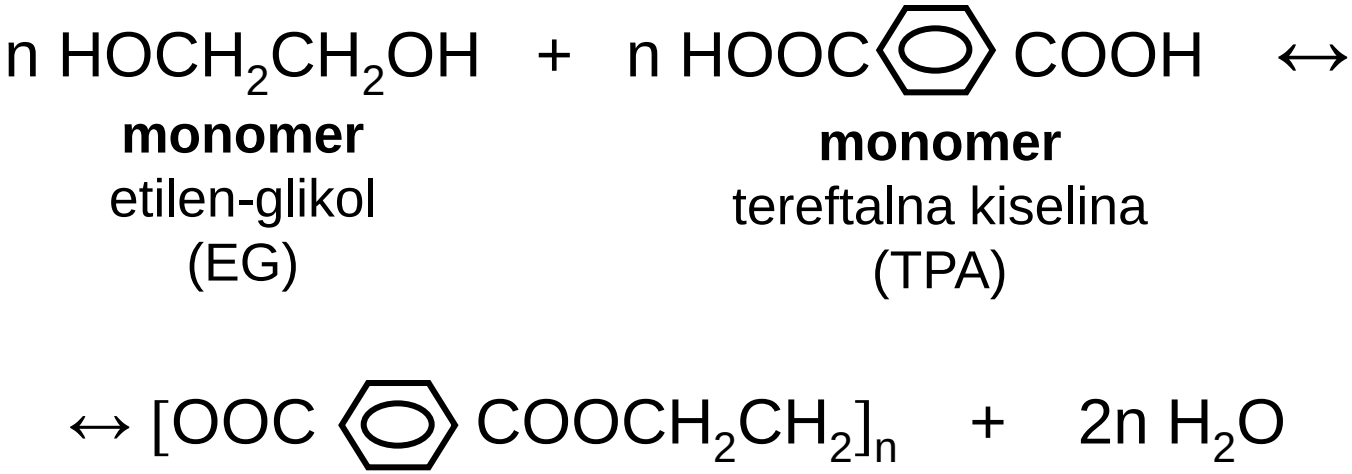
Heksametilendiamin adipinska kiselina

$$\left[HN\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO \right]$$

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

- naizmjenični poredak ugljikovodičnih i funkcionalnih amidnih skupina (-NHCO-)
- upotreba poliamida: proizvodnja tekstila (odjeća i tepisi)

POLIESTERI



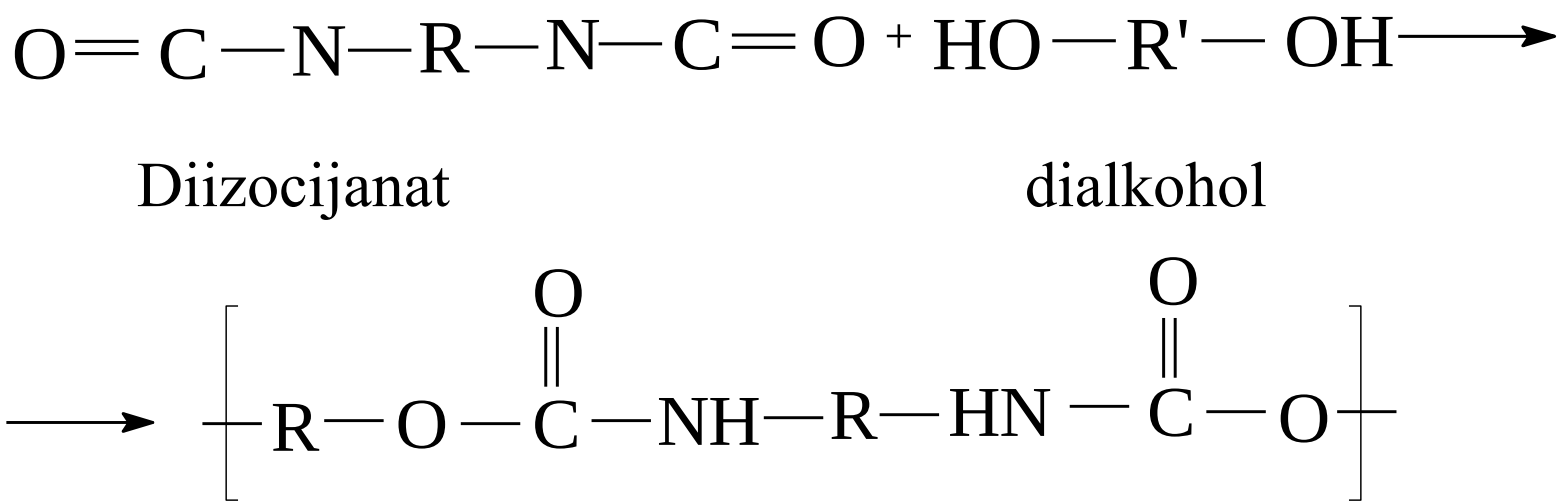
poli(etilen-tereftalat), PET

PET

- najviše primjenjivani poliester
- za ambalažu: boce i ostali spremnici, folije
- za tekstil
- za automobilsku industriju-odbojnici

  (vrlo žilav materijal)
- konstrukcijski materijal

POLIURETANI, PU



poliuretan, PU

– za mekane i tvrde spužve

- za pokućstvo

- za sportsku opremu

ANORGANSKI POLIMERI

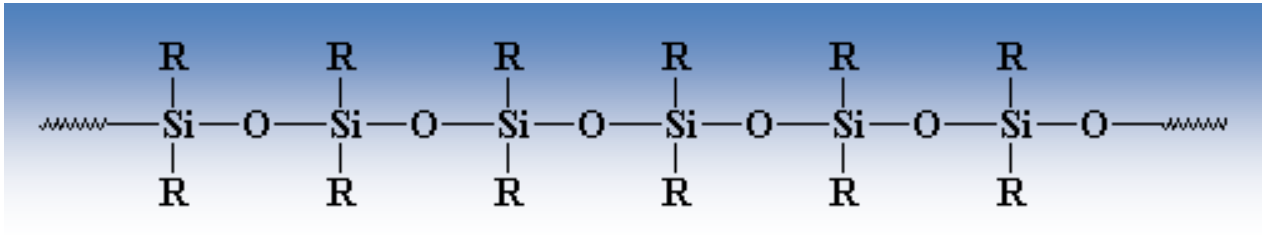
- sadrže Si, Ge, Sn te polifosfazen (P=N):
    - silikoni
    - polisilani
    - poligermani i polistanani
    - polifosfazeni

Silikoni

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

$(R_2SiO)_n$

Opća formula



Opća formula polimera silikona

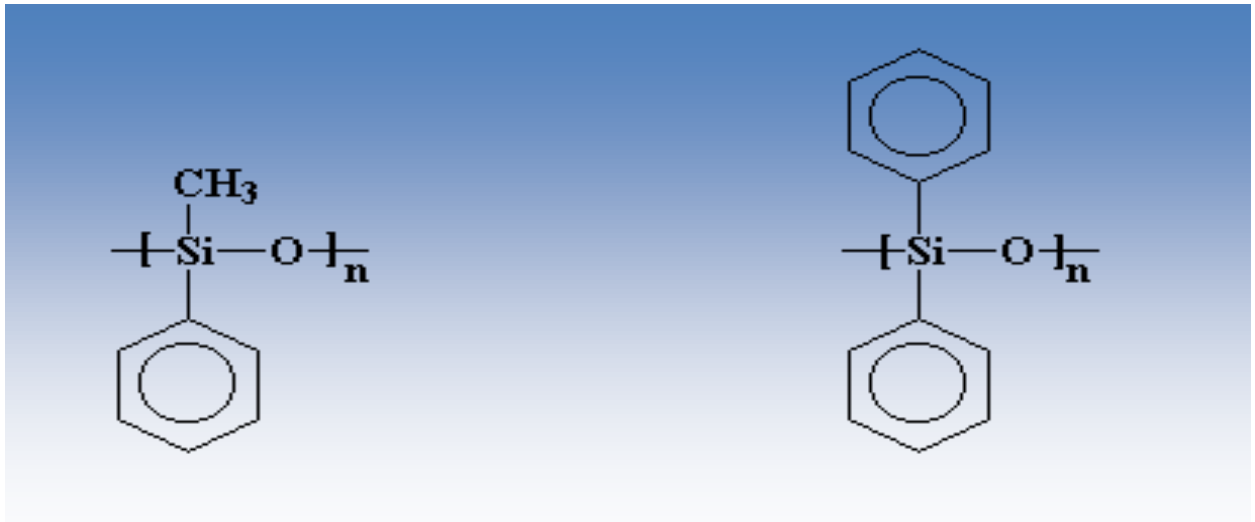
Osnovni lanac sastoji se - silicijevog i kisikovog atoma

R - organska grupa

metilne grupe – poli(dimetil siloksan).

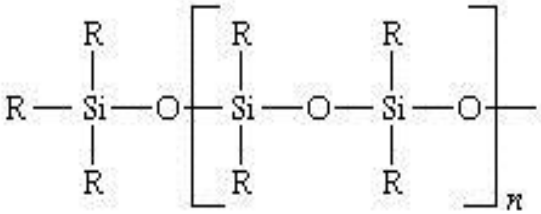
- ***fenilna grupa*** – poli(difenil siloksan)

Poli(dimetil siloksan) najčešće upotrebljavani silikon.

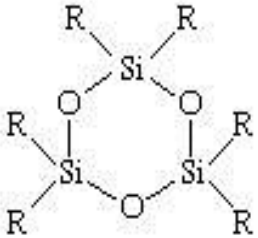


polymethylphenylsiloxane polydiphenylsiloxane

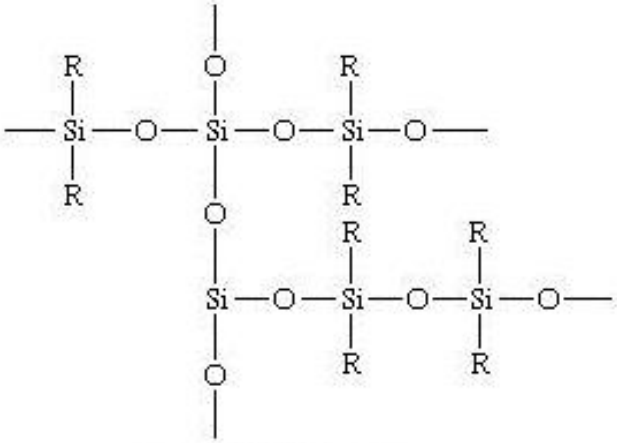
- **Silikoni mogu biti linearni, ciklički ili umreženi**



linear silicone

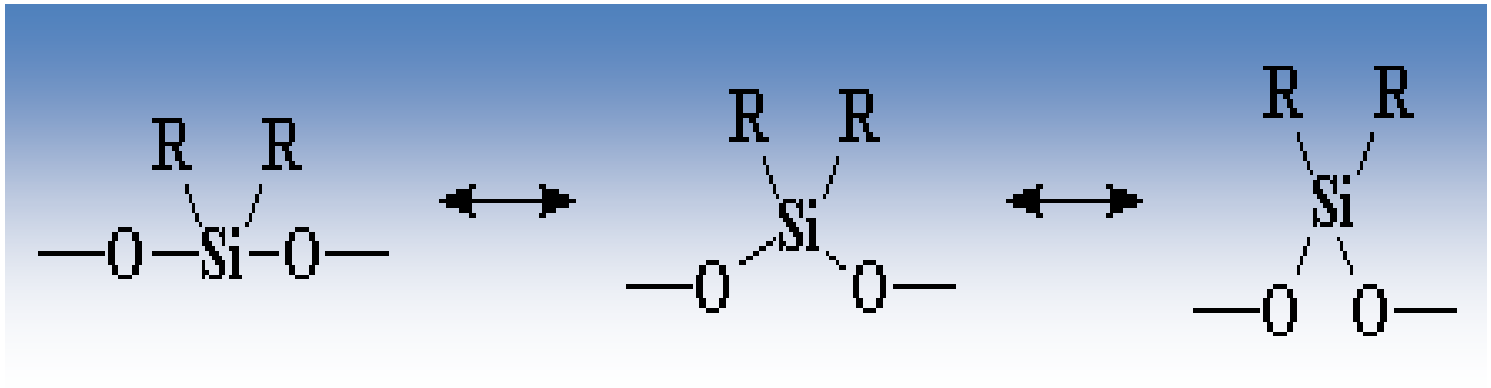


cyclic silicone



cross-linked silicone

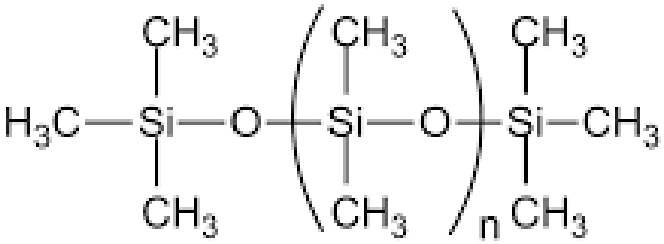
- Silikoni su dobri ***elastomeri*** jer su im veze između *silicijeva* atoma i dva *kisikova* atoma vrlo fleksibilne.



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

Silikoni

dimetil-siloksan



Velika elastičnost na niskim temperaturama.

Energija veze Si-O veća je od energije veze C-C i zato je ova vrsta gume stabilnija prema termičkoj i oksidacijskoj razgradnji.

Nije otporan materijal na djelovanje kiselina i baza. Skuplji tipovi materijala.

- **upotreba u temperaturnom području: -70 do 250 °C**

(čak do 500 °C pri kratkoj izloženosti)

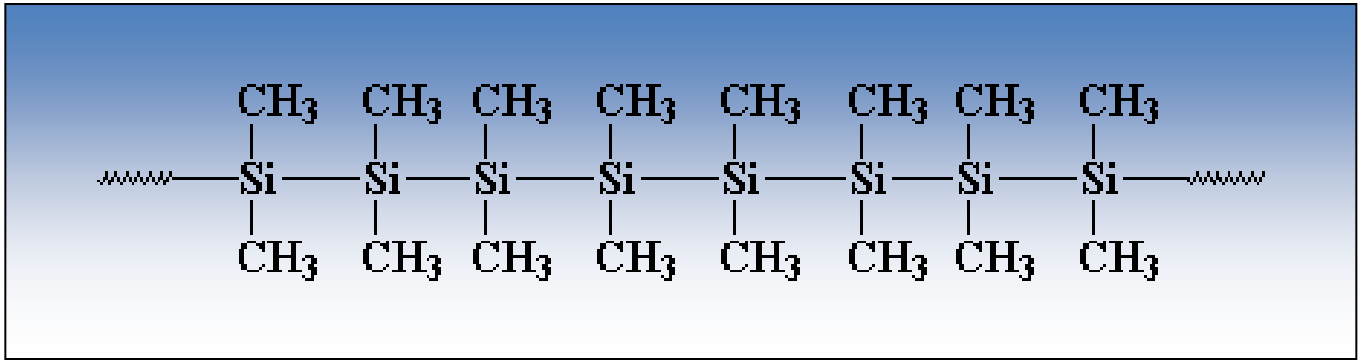
Silikonska guma otporna je na **visoke temperature**, permanentno **do 180 ºC,** a u kraćem periodu **do 250 ºC i više**

- stabilnost silikonske gume na 150 °C: može se jako dugo upotrebljavati na ovoj temperaturi bez ikakve promjene svojstava.
- stabilnost silikonske gume na 200 °C: više od 10000 h
- stabilnost silikonske gume na 350 °C: kraći periodi

Polisilani

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

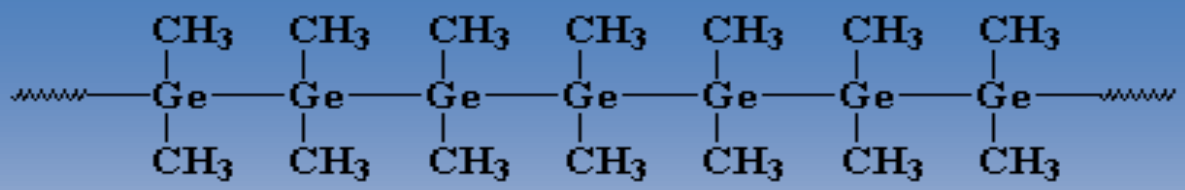
1949. godine sintetizirani polisilan nazvan je ***poli(dimetil silan)***, strukturne formule



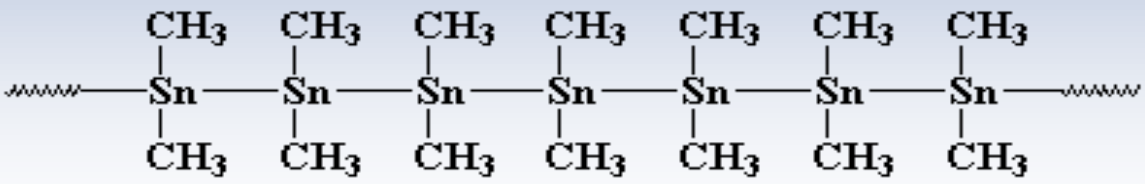
- čvrsti kristali - netopljivi
- zagrijavanjem tali se tek kod 250 ºC

Poligermani i polistanani

- **germanij** (Ge) ili **kositar** (Sn)
  čine polimerni lanac



polydimethylgermane

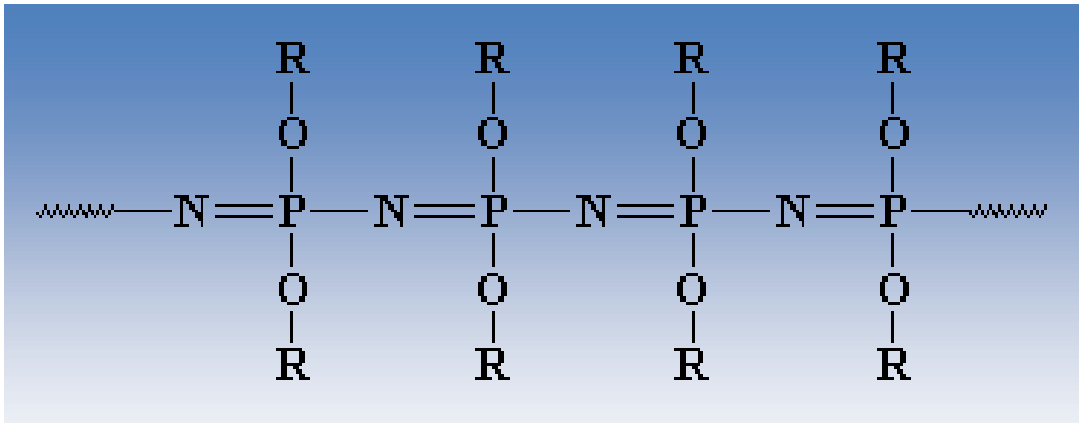


polydimethylstannane

Polisilani, poligermani i polistanani se istražuju posebno za primjene u *elektronici*.

Polifosfazeni

Polifosfazeni - **osnovni lanac** čini izmjena *fosfornog* i *dušikovog* atoma.



R **može biti bilo koja organska grupa**

Polifosfazen ima - fleksibilan osnovni lanac – elastomer
- dobri izolatori

Literatura

1. predavanja: Power Point prezentacije na stranici kolegija
2. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
3. C. E. Carraher, Introduction to Polymer Chemistry, Taylor & Francis, 2017.