



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERI I POLIMERIZACIJSKI PROCESI

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

KOPOLIMERIZACIJA

Kopolimerizacija – istovremena polimerizacija dviju ili više vrsta monomera u istoj reakcijskoj smjesi.

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



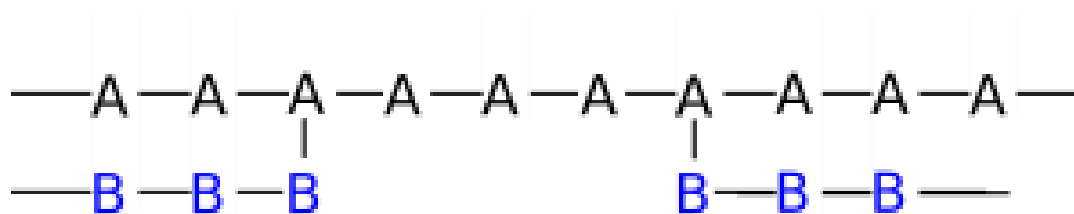
3) Blok kopolimer

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**)





- 2 monomera ulaze u kopolimer na način određen njihovom relativnom koncentracijom i reaktivnostima.

- u smjesi tri ili više monomera:

terpolimerizacija - za sistem od tri monomera

multikomponentne kopolimerizacije - za više od tri monomera

Nomenklatura kopolimera.

-kopolimer stirena i metil-metakrilata:

poli(stiren-ko-(metil-metakrilat)) ili
(metil-metakrilat)-stiren kopolimer

Nomenklatura se razlikuje između
nasumičnih, alternirajućih, blok i graft kopolimera:

-ko- **-alt-** **-b-** **-g-**
(kopolimer, alternirajući, blok, graft)

-cijepljeni kopolimer stirena na polibutadien:

polibutadien-g-polistiren

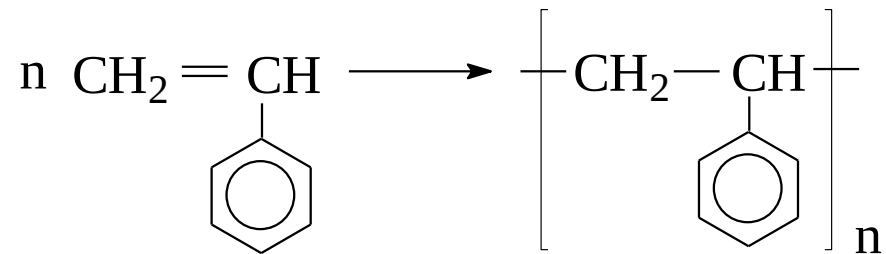
Važnost radikalske kopolimerizacije

- vrlo važna s tehnološkog stanovišta
- uveliko povećava mogućnost stvaranja polimernih produkata s traženim svojstvima
- omogućava sintezu velikog broja različitih produkata

Primjer: **polistiren**



- krhak materijal sa slabom čvrstoćom



stiren

polistiren

(vinil-benzen)

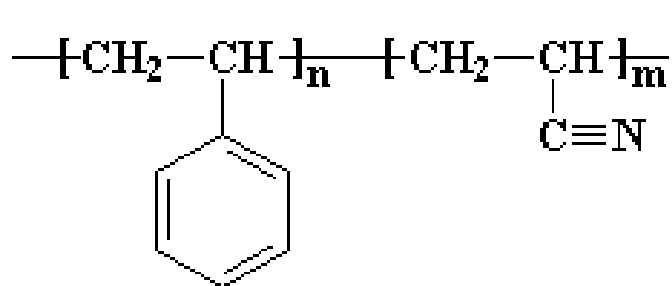
- **kopolimerizacija i terpolimerizacija** stirena povećavaju njegovu upotrebu:

1. kopolimerizacijom stirena i akrilonitrila *povećava se otpornost na otapala*

2. kopolimerizacijom stirena i butadiena *poboljšava se svojstvo elastičnosti*

3. terpolimerizacija stirena s akrilonitrilom i butadienom *poboljšava razna svojstva*

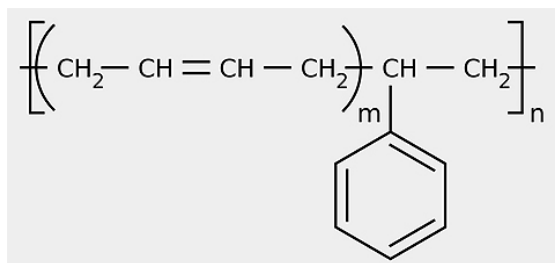
1. kopolimerizacijom **stirena** i **akrilonitrila** *povećava se otpornost na otapala*



stiren-akrilonitril, SAN

SAN

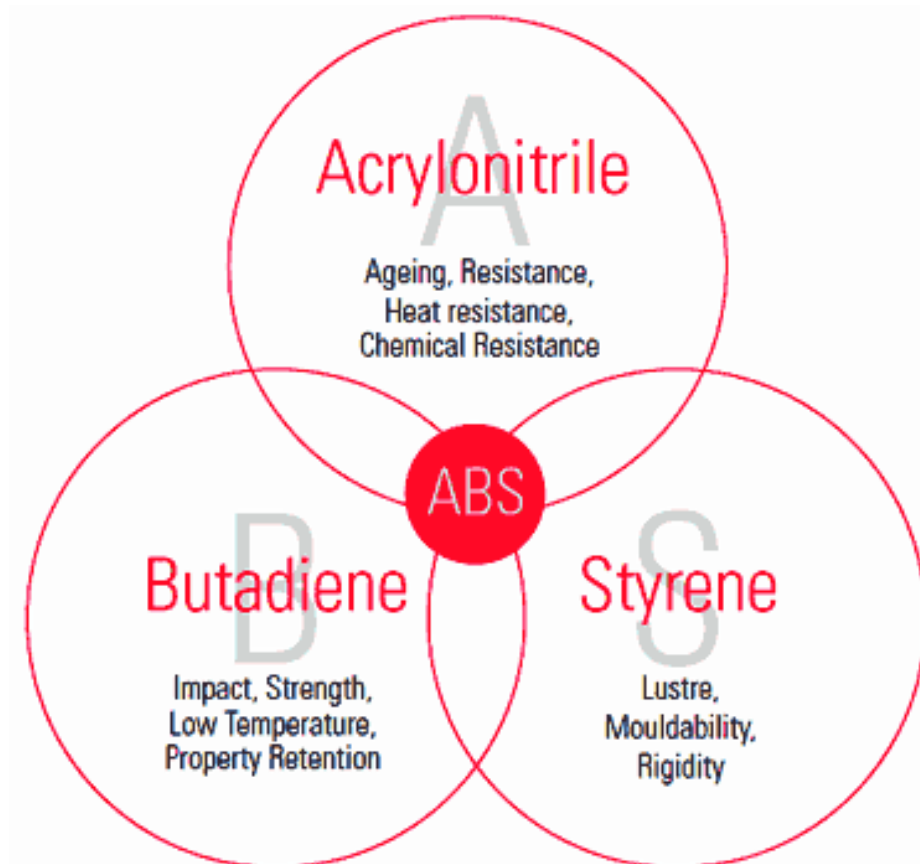
2. kopolimerizacijom **stirena** i **butadiena** *poboljšava se svojstvo elastičnosti*



stiren-butadien, SBR

3. terpolimerizacija **stirena s akrilonitrilom i butadienom** *poboljšava se više svojstava*

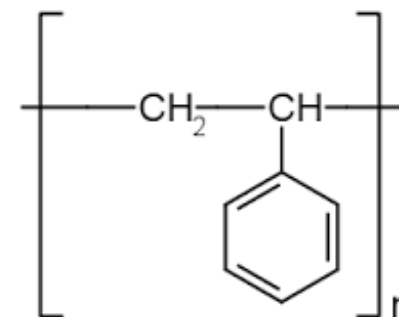
akrilonitril-butadien-stiren , ABS



POLISTIREN (PS)

Dobiva se radikalskom polimerizacijom stirena

- molekulske mase 100000–400000
- temp. staklišta (T_g) 90 °C
- gustoća 0.96–1.04 g/cm³
- temp. taljenja ~240 °C



Svojstva polistirena:

- vrlo je **inertan**, otporan je na kiseline i lužine,
- lako se otapa u kloriranim i aromatskim organskim otapalima
- ima nisku elastičnost (**isteže se 3 – 4%**)
- **dobra toplinska** postojanost,
- dobra električna izolacijska svojstva,
 - **velika optička prozirnost**
- dobra preradljivosti i niska cijena

Zbog dobre postojanosti ima široku primjenu:

ambalaža, posuđe, građevinarstvo

Nedostatak polistirena - lomljiv je, niske udarne žilavosti

STIREN - AKRILONITRIL KOPOLIMER (SAN)

- dobiva se **kopolimerizacijom** monomera **stirena** i monomera **akrilonitrila**

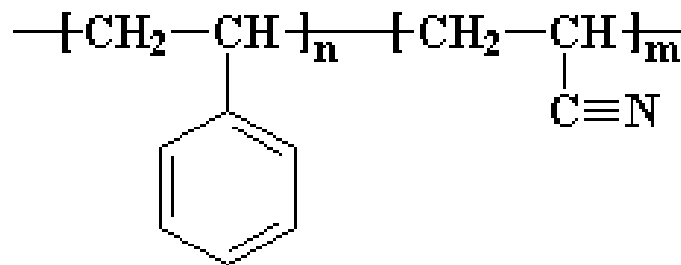
Polimerizacija u suspenziji slična je polimerizaciji polistirena (na temp. od 70 do 90 °C)

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

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

- udio akrilonitrila veći od 30 % nije poželjan jer daje žutu nijansu materijalu

SAN je plastomer, a sastoji se od statistički raspoređenih monomernih jedinica stirena i akrilonitrila.



SAN

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 PS,
ali je poboljšanih gore navedenih
svojstava

Najčešće se prerađuje injektiranjem, ekstrudiranjem, puhanjem i prešanjem.

MODIFIKACIJA POLISTIRENA DODATKOM ELASTOMERA

Cilj modifikacije

- nastanak materijala s novim svojstvima povećane fleksibilnosti i žilavosti u odnosu na čisti plastomer koja je uzrokovana dodatkom elastomerne komponente

KOPOLIMER AKRILONITRIL-BUTADIEN-STIREN (ABS)

ABS - **amorfni termoplastični terpolimer**,

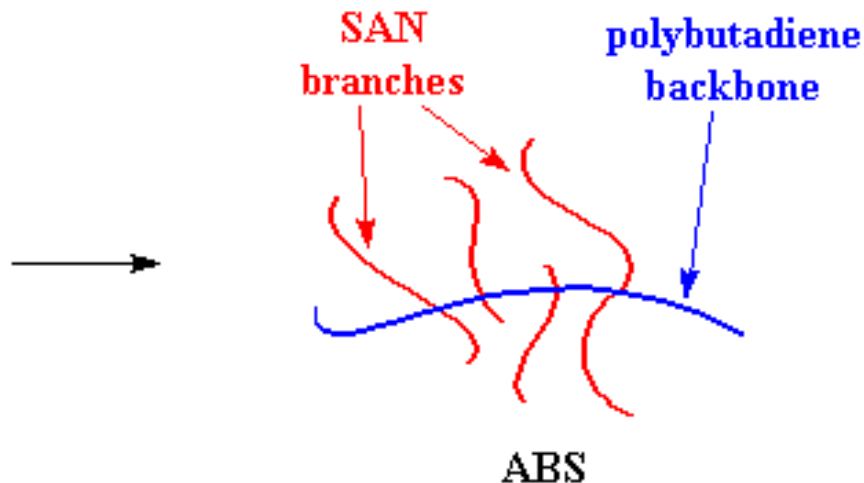
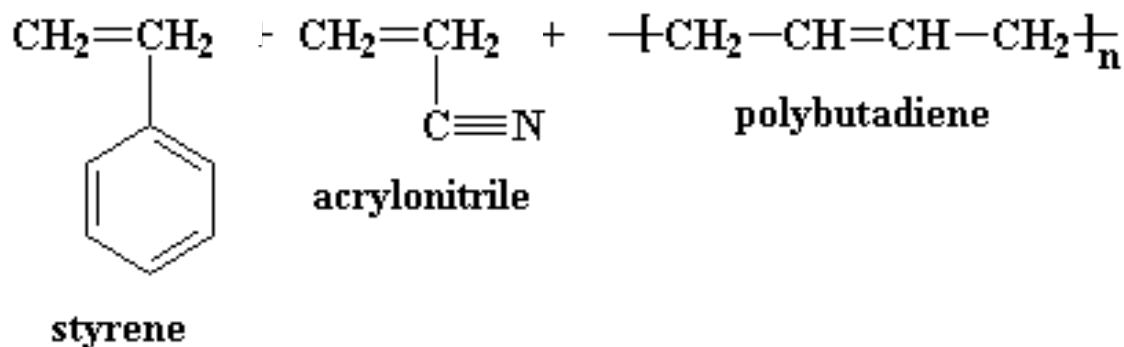
- dobiva se polimerizacijom **stirena i akrilonitrila** u prisustvu **polibutadiena**

Udjeli monomera variraju:

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



Nastanak cijepljenog kopolimera:
dugačak **lanac polibutadiena** isprepleten
kraćim lancima stiren-akrilonitrilnog kopolimera



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

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

SAN + polibutadien + PB-g-SAN

Zahvaljujući takvoj strukturi, ABS ima:

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

Stiren daje sjajnu i nepropusnu površinu.

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

Akrilonitril daje **otpornost** materijalu.

Upotreba ABS-a :

-na temp između -20 i 80 ° C,

a mehanička svojstva razlikovat će se ovisno o temperaturi.

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

Na krajnja svojstva ABS-a djelom 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

Degradacija polimera ovisi u velikoj mjeri o sadržaju polibutadiena (prisutnost dvostrukih veza).

Upotreba ABS-a:

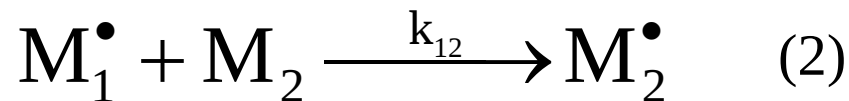
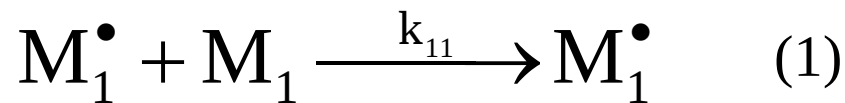
- odvodni cijevni sustavi
- glazbeni instrumenti
- automobilski dijelovi: obloge, auto branici
- medicinski uređaji
- kućišta za električne i elektroničke sklopove
- kacige
- kanui
- zaštitni rubovi namještaja i stolarije
- dijelovi za male kućanske aparate
- igračke (kocke)

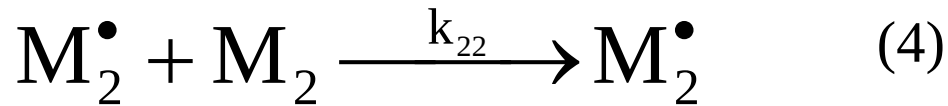
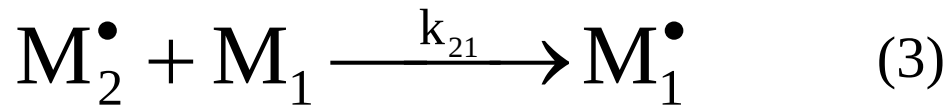
Mehanizam kopolimerizacije

Reaktivnost propagacijske specije ovisi samo o monomernoj jedinici na kraju lanca.

- moguće su **četiri propagacijske reakcije**:
monomeri M_1 i M_2 mogu se dodati na propagacijski lanac na M_1 ili M_2 :

Izvod Mayo jednadžbe kopolimerizacije:





- k_{11} konstanta brzine za propagacijski lanac koji završava s M_1 i dodaje se monomer M_1
- k_{12} konstanta brzine za propagacijski lanac koji završava sa M_1 i dodaje se monomer M_2 itd.
- propagacija koja nastaje dodatkom istog monomera zove se **homopropagacija**; a ako se dodaje drugi monomer, zove se **izmjenična propagacija (prijelazna)**

Monomer M_1 nestaje reakcijom (1) i (3), dok monomer M_2 nestaje reakcijom (2) i (4)

- brzine nestajanja dva monomera, koje su sinonimi za njihove brzine ulaza u kopolimer:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$

- omjer brzina kojom dva monomera ulaze u kopolimer:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]$$

Reakcija stvaranja radikala jedne vrste ujedno je reakcija nestajanja radikala druge vrste:

- radikal M_1 nastaje reakcijom (3), a nestaje reakcijom (2).

Može se pretpostaviti stacionarno stanje:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]}$$

$$k_{21} [M_2^\bullet][M_1] = k_{12} [M_1^\bullet][M_2]$$

$$[M_2^\bullet] = \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21} \cdot \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]} \cdot [M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22} \cdot \frac{k_{12}}{k_{21}} \cdot \frac{[M_1^\bullet][M_2]}{[M_1]} \cdot [M_2]}$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Mayo jednadžba kopolimerizacije

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2 [M_2])}$$

- r_1 i r_2 omjeri kopolimerizacijske reaktivnosti

Tipovi kopolimerizacija

ovisno o vrijednostima omjera kopolimerizacijske reaktivnosti,

r_1 i r_2

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

- 4 tipa kopolimerizacije:

1. Idealna kopolimerizacija

2. Azeotropna kopolimerizacija

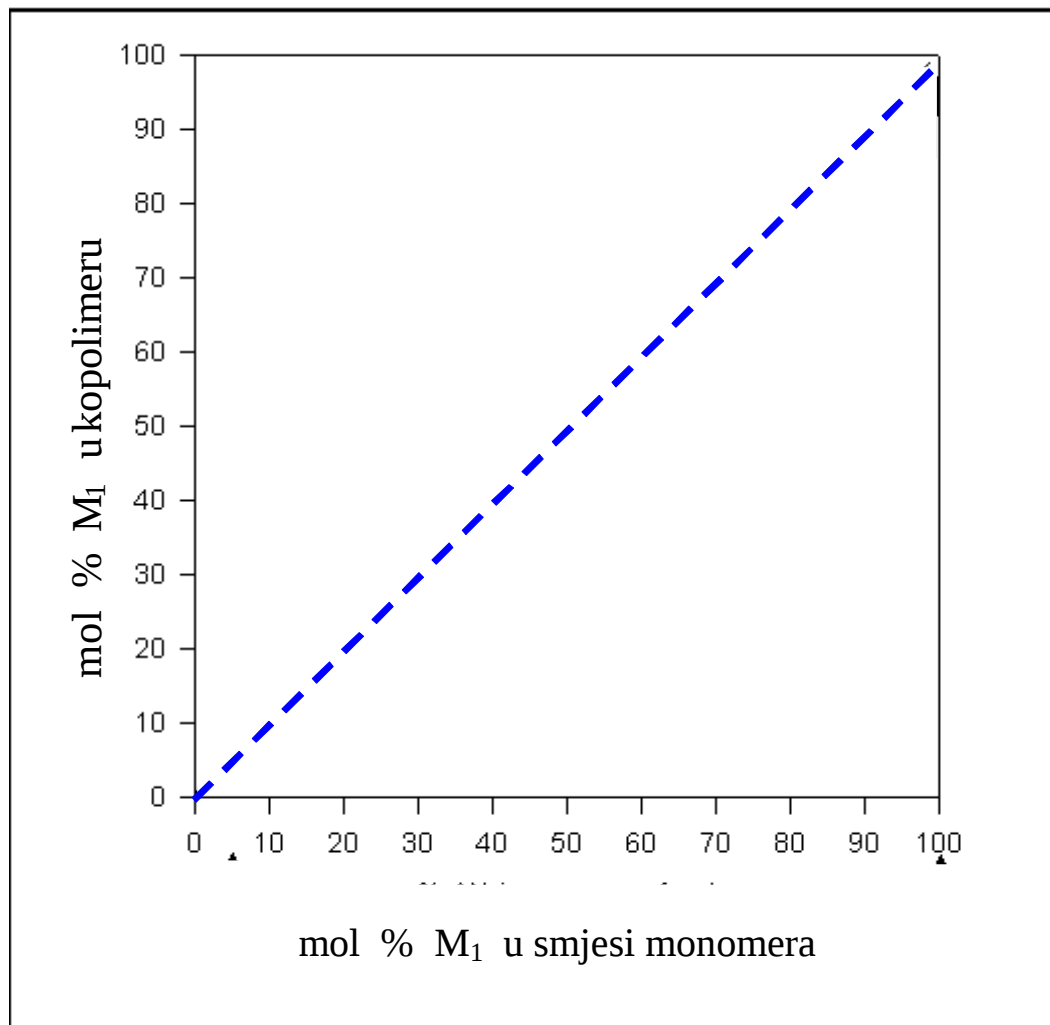
3. Simetrična kopolimerizacija

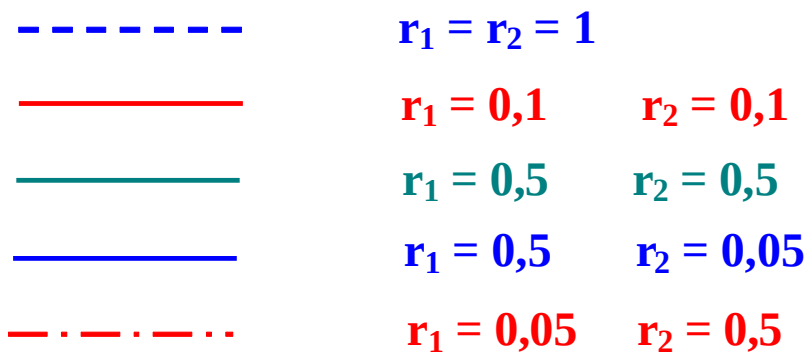
4. Alternirajuća kopolimerizacija

1. Idealna kopolimerizacija

$$r_1 \text{ i } r_2 = 1$$

- dva tipa propagacijskih specija M_1 i M_2 pokazuju istu naklonost da se dodaju jednom ili drugom monomeru
- nastaje **kopolimer sa statističkim rasporedom** ponavljanih jedinica

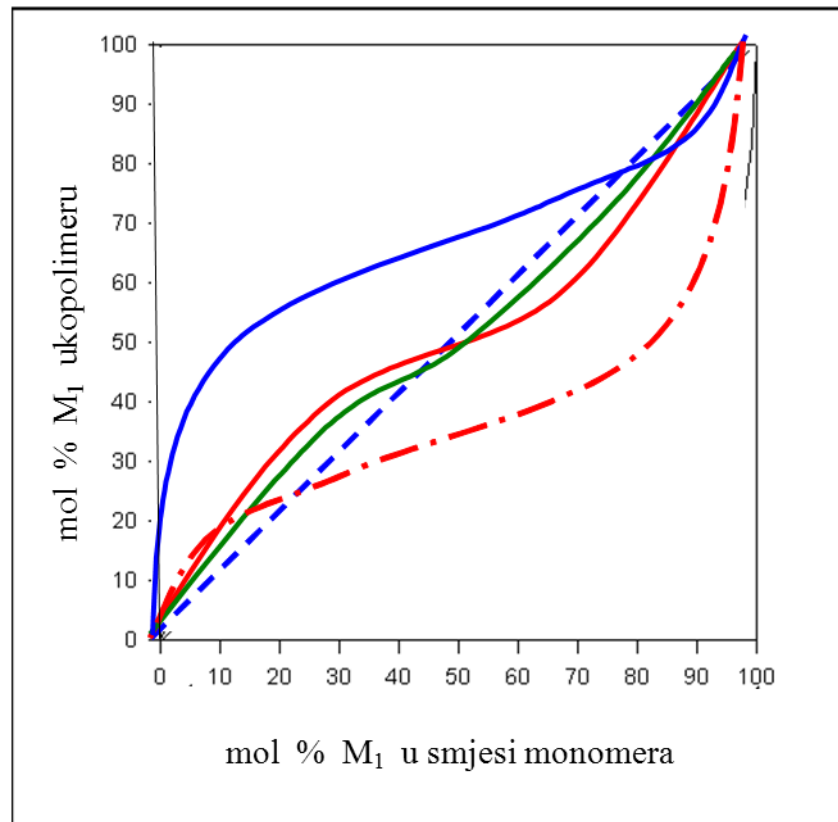


$$r_1 < 1 \text{ i } r_2 < 1$$


Azeotropna točka:

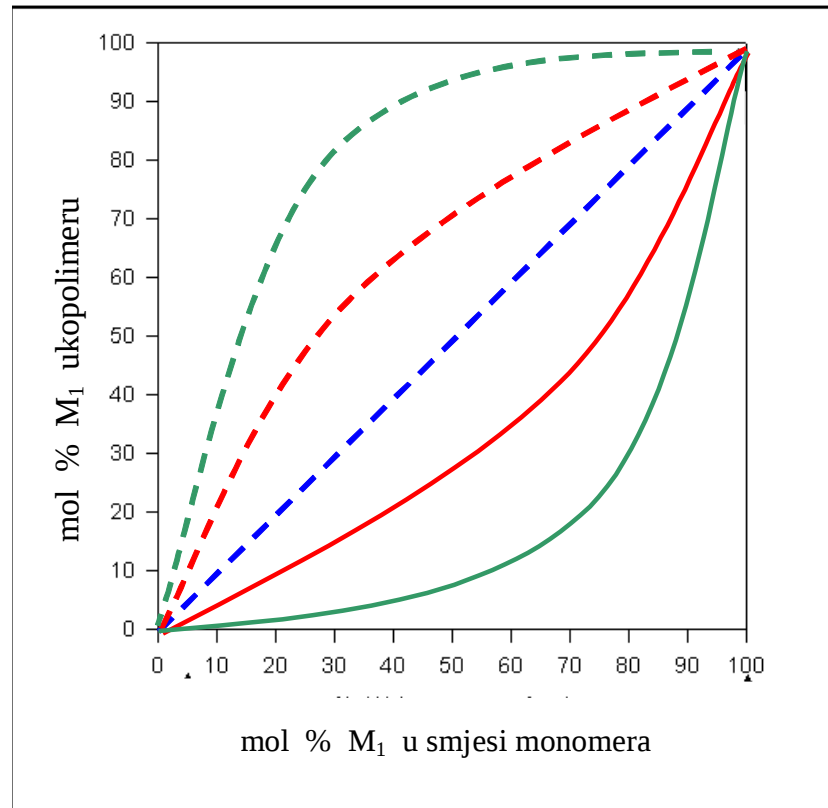
točka u kojoj krivulja siječe dijagonalu

udio M_1 u smjesi monomera = udio M_1 u kopolimeru



3. Simetrična kopolimerizacija

- $r_1 > 1$ i $r_2 < 1$ jedan od monomera je reaktivniji i bit će ga više u kopolimeru

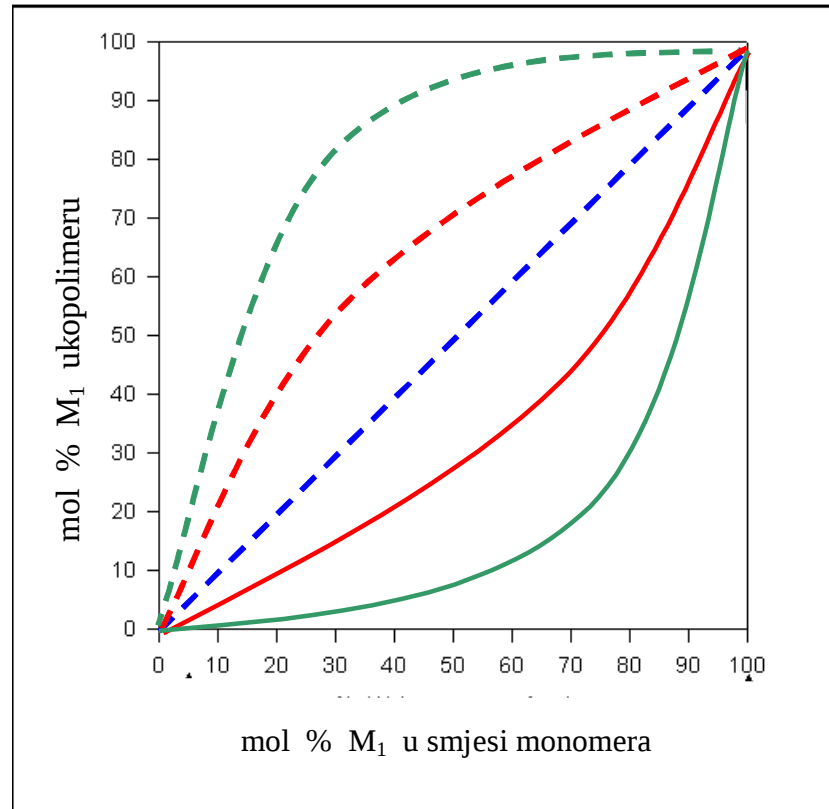


$$r_1 = r_2 = 1$$

$$r_1 = 2 \quad r_2 = 0,5$$

$$r_1 = 5 \quad r_2 = 0,2$$

ili $r_1 < 1$ i $r_2 > 1$



$r_1 = r_2 = 1$

$r_1 = 0,5 \quad r_2 = 2$

$r_1 = 0,2 \quad r_2 = 5$

Kopolimer će sadržavati veće količine reaktivnijeg monomera.

Parovi monomera s $r_1 > 1$, $r_2 < 1$

M_1	M_2	r_1	r_2
stiren	p-klorstiren	2,7	0,35
stiren	dimetilester-maleinske kiseline	8,5	0,03
stiren	vinil-karbazol	5,5	0,012
stiren	vinilden-klorid	1,85	0,085
stiren	vinil-klorid	17,0	0,02
stiren	vinil-acetat	55,0	0,01

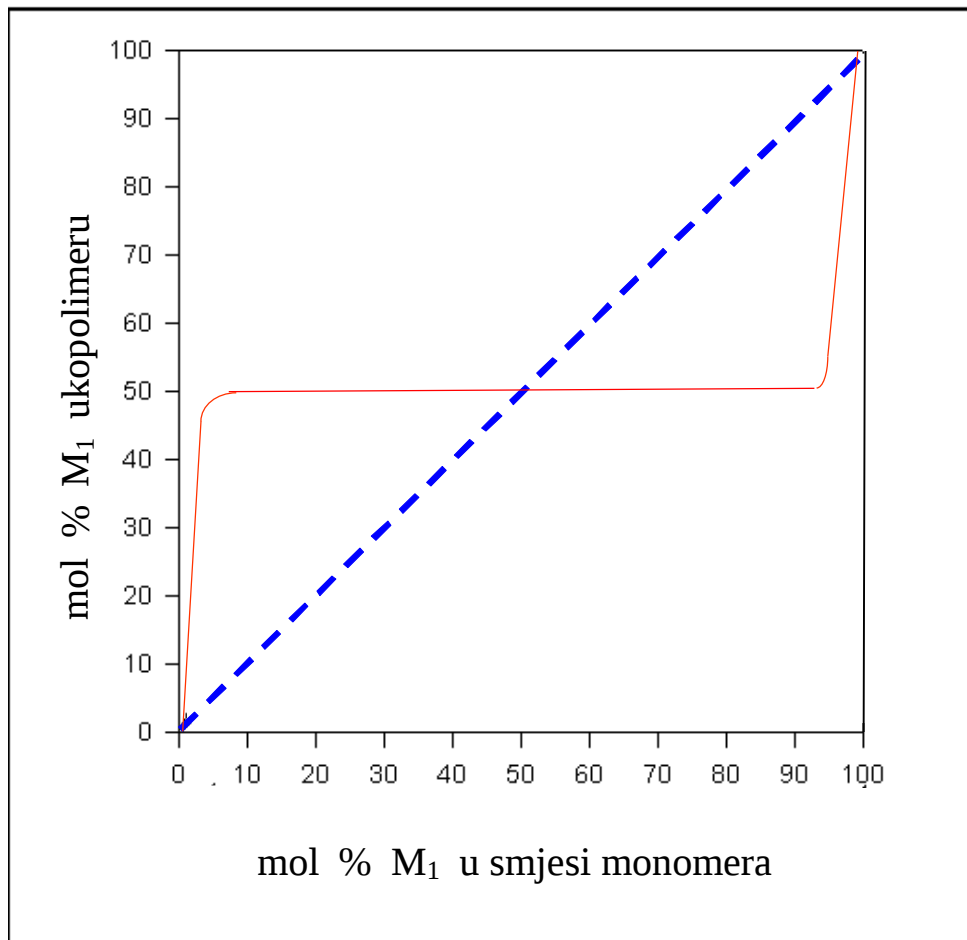
Parovi monomera s $r_1 < 1$, $r_2 > 1$

M_1	M_2	r_1	r_2
stiren	p-bromstiren	0,7	1,0
stiren	butadien	0,7	1,4
stiren	o-klorstiren	0,56	1,64
stiren	p-cijano-stiren	0,28	1,16
stiren	p-jod-stiren	0,28	1,16

4. Alternirajuća kopolimerizacija

$$r_1 = r_2 = 0$$

- prisutni makroradikal reagira gotovo isključivo s monomerom druge vrste:
 M_1 dodaje samo M_2 , a M_2 samo M_1
- dva monomera ulaze u kopolimer u ekvimolarnim količinama
- nastaje **alternirajući kopolimer** ekvimolnog sastava bez obzira na sastav smjese monomera



$$r_1 = r_2 = 1$$

—————

$$r_1 = 0,0095 \quad r_2 \approx 0$$

VULKANIZACIJA

Umreživanje ili vulkanizacija

-kemijska reakcija kojom se linearne polimerne molekule kaučuka poprečno povezuju stvarajući **makromolekulske umrežene strukture**

kaučuk → **guma**

- međusobno povezivanje već pripremljenih dugih polimernih lanaca u prisustvu umreživača

Guma:

- 1. visoka elastičnost i čvrstoća**
- 2. netopljivost**
- 3. otpornost prema temp., svjetlu, starenju**

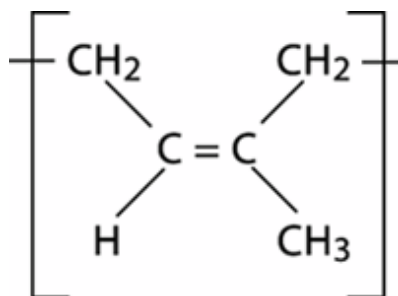


kaučuk - neumreženi polimer

guma - umreženi polimer
dobiva se vulkanizacijom kaučuka

Kaučuk i guma - ELASTOMERI

Prirodni kaučuk
poliizopren



Hevea brasiliensis

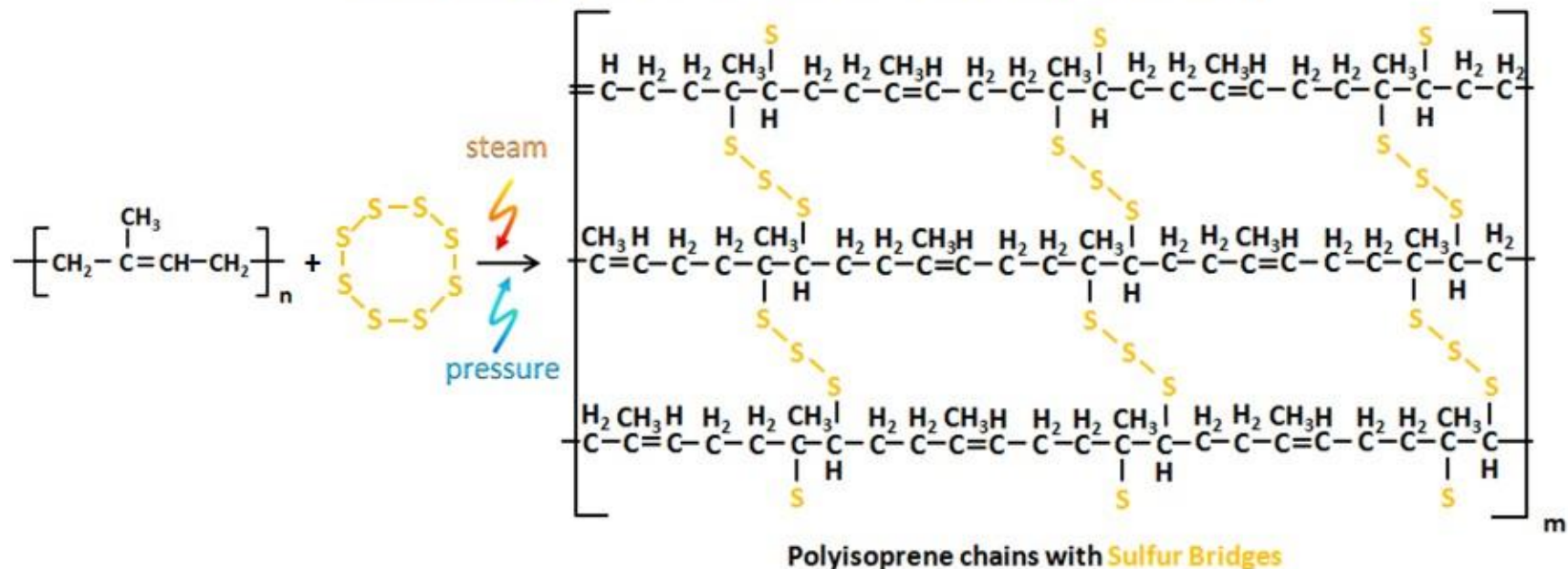


Charles Goodyear - prva vulkanizacija kaučuka

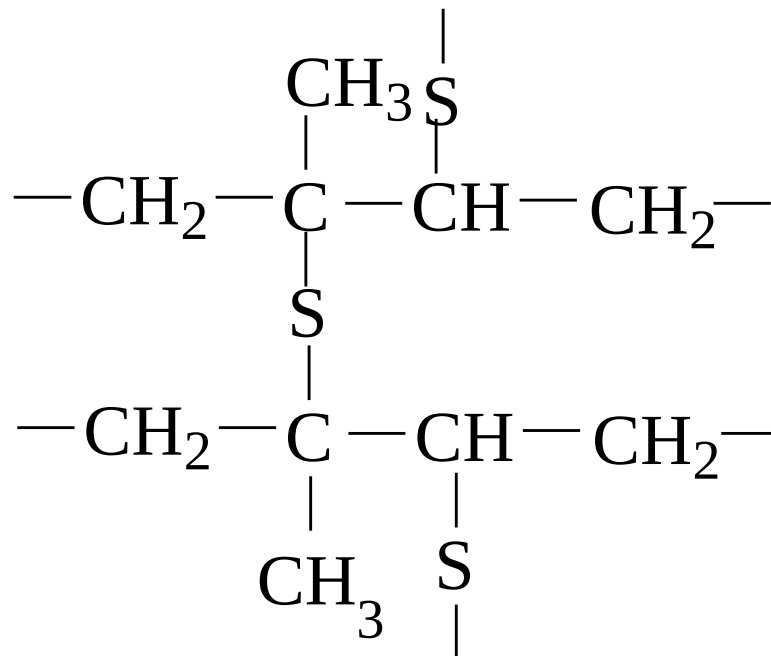
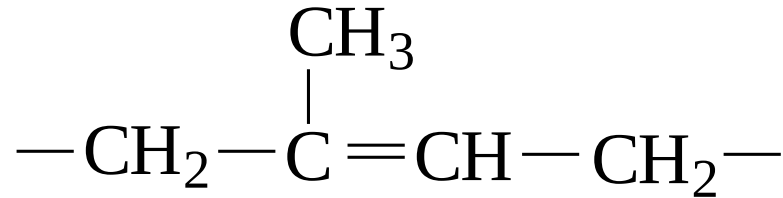
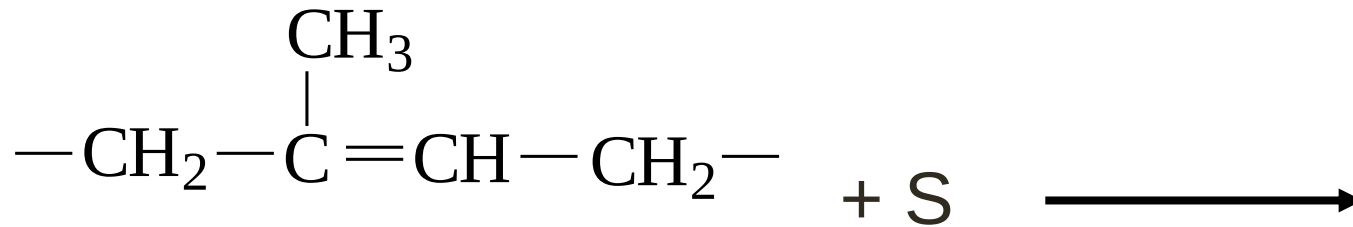
1839. zagrijavanje
prirodnog kaučuka cis-1,4-poliizoprena
s manjom količinom sumpora

rezultat: guma

Vulcanization of Natural rubber (Polyisoprene)



poliizopren



umreženi

poliizopren

Umreživanje (vulkanizacija)

- polimerni lanac mora sadržavati reaktivnu grupu ili dvostruku vezu

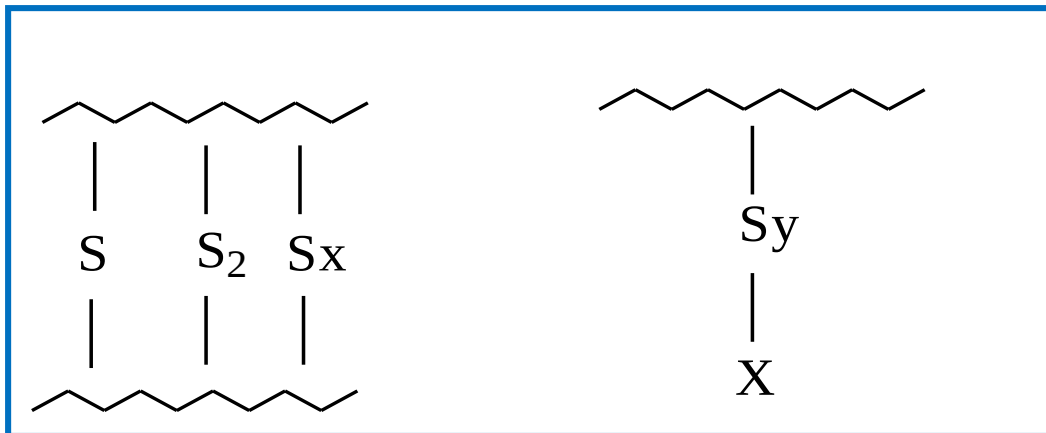
Vulkanizacija sumporom

- temperatura 130-160 °C
- neefikasno umreživanje samim sumporom, potrebni su ubrzivači

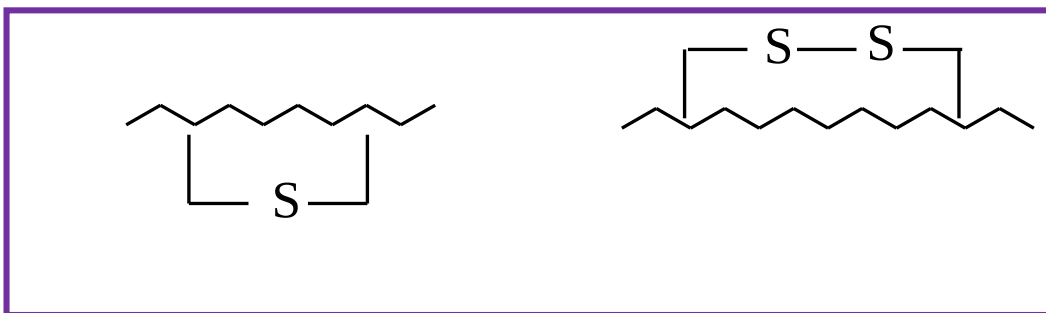
Sustav za vulkanizaciju:

1. **neumreženi kaučuk**
2. **sredstvo za vulkanizaciju** (2-3 phr)
 - *sumpor ili druga sredstva (selen, telur, oksidi metala, organski peroksidi)*
3. **ubrzivači** (0,5-1 phr)
 - *derivati benztiazola (merkaptobenzotiazol -MBT), tioli, disulfidi, amini*
4. **ZnO** (3-5 phr) – **aktivator ubrzivača**
5. **masne kiseline** (stearinska) (1-3 phr)

Sumpor se kombinira u vulkanizacijskom umrežavanju na brojne načine kao *monosulfid, disulfid ili polisulfid*



- ciklički monosulfid i disulfid:



Ostali dodaci:

punila, antioksidansi, antiozonanti, pigmenti

Svojstva vulkanizata:

- uravnotežena fizička svojstva
- velika rastezna čvrstoća i modul elastičnosti
- otpornost prema abraziji i umoru materijala

Nedostatak:

- slabija toplinska postojanost koja uzrokuje smanjenje početnih vrijednosti mehaničkih svojstava
- rješenje: veći udio ubrzivača, manji udio sumpora

Klasifikacija guma i njihovo označavanje

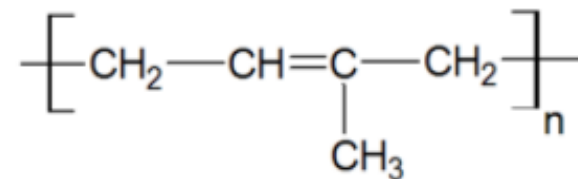
Standard ASTM D1418 – opća klasifikacija guma

Gume se klasificiraju prema kemijskom sastavu polimernog lanca u sljedeće kategorije (klase):

- M - zasićeni polimetilenski lanac
- N - sadrže N u polimernom lancu
- O - sadrže O u polimernom lancu
- R - nezasićeni ugljikov lanac
- Q - sadrže Si u polimernom lancu
- T - sadrže S u polimernom lancu
- U - sadrže C, O i N u polimernom lancu (poliuretanske gume)
- Z - sadrže P i N u polimernom lancu

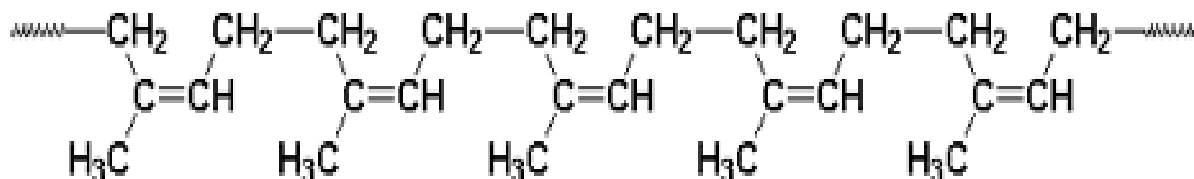
<https://www.astm.org/Standards/D1418.htm> Standard Practice for Rubber and Rubber Latices—Nomenclature

POLIIZOPREN (IR), R gume



cis-1,4-poliizopren

- sastoji se od smjese izomernih struktura, vrlo sličan prirodnom kaučuku (**prir. kaučuk >99 % cis-1,4-poliizoprena**)
- sintetski poliizopren:
 - 96-98 % *cis-1,4-poliizoprena* (Ti katalizator)
 - 90-92 % *cis-1,4-poliizoprena* (alkil-Li inicijator)
- zbog razlika u strukturi između prirodnog kaučuka i sintetskog poliizoprena, postoje razlike u obradi i vulkanizaciji



Poliizopren

Prirodni kaučuk i sintetski poliizoprenski kaučuk dobro se miješaju s različitim vrstama ulja, punila, antioksidansa i sredstvima za vulkanizaciju pa je moguće dobiti materijal za različite primjene.

Prirodna guma i sintetska poliizoprenska guma elastomeri su s niskom cijenom, a imaju brojna dobra svojstva:

- **dobru otpornost na zamor materijala** (mogu se koristiti za izradu pokretnih dijelova koji rade na niskoj i sobnoj temperaturi)
- **odličnu vlačnu čvrstoću, lomno produljenje i otpornost na abraziju**
- **upotreba u temperaturnom području: od -50 °C do +100 °C**