

S a d r Ź a j

2/14

Struktura i svojstva sintetskih polimernih materijala.
Konfiguracija, konformacija.
Nomenklatura.
Primjena polimernih materijala.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-1/22

POLIMERI = velike molekule sastavljene od istovrsnih ponavljanih jedinica.
Jöns Jakob Berzelius: poli (grč. πολυ) = mnogo; meros (grč. μέρος) = dio (1833 g.)

Hermann Staudinger, 1924. g.:
(opisao kemijske formule PS, polioksimetilena i *cis*-1,4-poliizoprena, Nobelova nagrada 1953. g.)

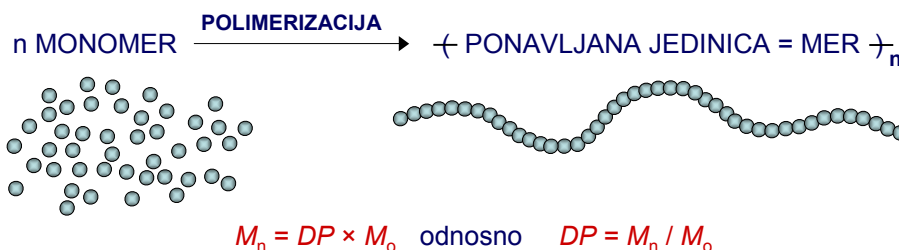
MAKROMOLEKULE = visokomolekulni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekulnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama; molne mase u rasponu od nekoliko 1000 do više 1000000 g mol⁻¹, stoga i velikih promjera 10...1000 nm.

Paul Flory: objasnio mehanizam lančanih reakcija polimerizacije (Nobelova nagrada 1974. g., makromolekulne konformacije).

Giulio Natta, 1953. g.: primjenom organometalnih katalizatora, koje je otkrio Karl Ziegler, proveo niz stereospecifičnih polimerizacija i utvrdio njihov koordinativni mehanizam i prostorne strukturne pravilnosti polimera (Nobelova nagrada 1963. g.).

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-2/22

Stupanj polimerizacije, DP (degree of polymerization) = broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule.



gdje su

M_o - molna masa ponavljane jedinice

M_n - molna masa polimera

- broj mera u polimeru mora biti dovoljno velik: povećanjem ili smanjenjem za jednu jedinicu, većina svojstava ne mijenja se značajno;

- uslijed velikog broja ponavljanih jedinica, krajnje, terminalne skupine nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-3/22

Razvrstavanje polimernih tvari

1. Prema podrijetlu

A. prirodni polimeri: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk, biopolimeri

B. sintetski polimeri

(a) prema reakcijskom stupnju nastajanja:

- stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
- lančani (adicijski)

(b) prema vrsti ponavljanih jedinica:

- homopolimeri (jedna vrsta ponavljanih jedinica)
- kopolimeri (dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica)

(c) prema obliku makromolekula:

- linearne, granate, razgranate, umrežene,...

2. Prema primjenskim svojstvima

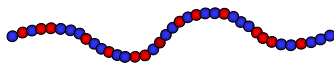
- plastomeri (termoplastične mase)
- duromeri (termoreaktivne mase)
- elastomeri

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-4/22

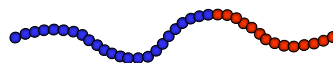
Homopolimeri (homopolymers) - jedna vrsta ponavljanih jedinica



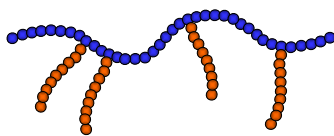
Kopolimeri (copolymers) - dvije ili više vrsta ponavljanih jedinica



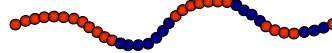
STATISTIČKI KOPOLIMERI
(statistical copolymers)



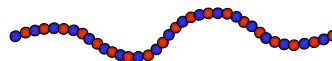
BLOČNI KOPOLIMERI
(block copolymers)



CIJEPLJENI KOPOLIMERI
(graft copolymers)



GRADIJENTNI KOPOLIMERI
(gradient copolymers)



ALTERNIRAJUĆI KOPOLIMERI
(alternating copolymers)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-5/22

NAZIVI I NOMENKLATURA POLIMERA

1. Prema nazivima monomera

Pretežito za polimere dobivene od jednog monomera;
imenu monomera dodaje se prefiks *poli* :

MONOMER POLIMER

etilen ► polietilen (PE)

propilen ► polipropilen (PP)

stiren ► polistiren (PS)

vinil-klorid ► poli(vinil-klorid) (PVC)

metil-metakrilat ► poli(metil-metakrilat) (PMMA)

2. Prema ponavljanoj jedinici

Polimeri dobiveni stupnjevitim polimerizacijama:

etilen-glikol
tereftalna kiselina ► poli(etilen-tereftalat) (PET)

3. Prema strukturi ponavljane jedinice (IUPAC)

polistiren = poli(1-feniletilen), poli(etilen-tereftalat) = poli(oksietilenoksitereftaloil)

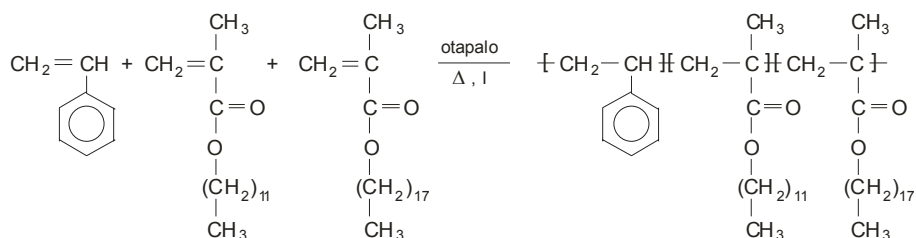
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-6/22

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-7/22

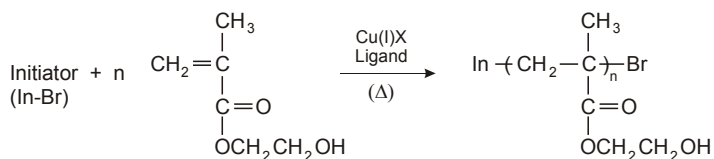
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-8/22

Primjeri reakcija polimerizacije

TERPOLIMERIZACIJA / mehanizam: SRP



HOMOPOLIMERIZACIJA / mehanizam: ATRP



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-9/22

STRUKTURA POLIMERNIH MOLEKULA

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

Stabilan oblik makromolekule = potencijalna energija minimalna

Konfiguracija makromolekula - prostorni razmještaj skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma.

Konformacija - oblik cijele molekule.

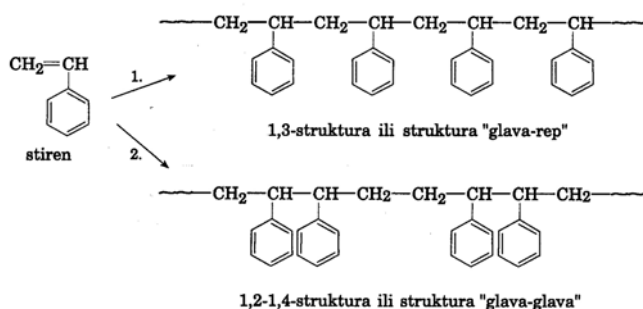
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-10/22

Konfiguracije vinilnih polimera

- s obzirom na raspored ponavljanih jedinica dvije su osnovne konfiguracijske strukture polimernih molekula:

A. 1,3-struktura ili struktura "glava-rep"

B. 1,2- ili 1,4-struktura ili struktura "glava-glava" / "rep-rep"

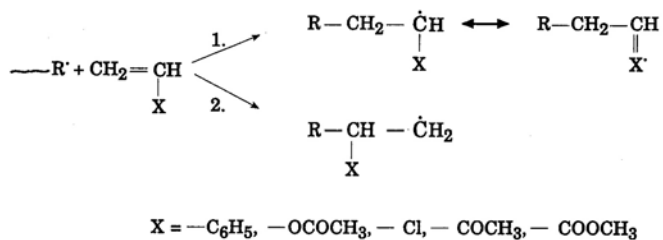


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-11/22

Konfiguracije vinilnih polimera

- pretežito nastaju strukture "glava-rep":

(a) rezonantna stabilizacija radikala u reakciji propagacije SRP



(b) steričke smetnje pri reakciji adicije monomera na rastuće polimerne molekule.

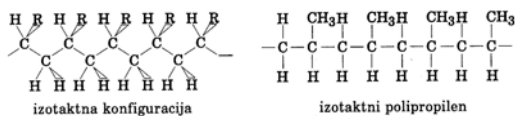
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-12/22

Konfiguracije vinilnih polimera

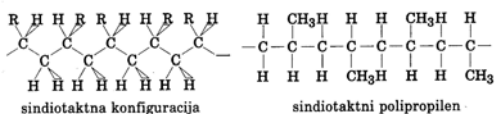
Polimerne molekule s pravilnom 1,3-strukturom imaju asimetrične tercijarne ugljikove atome uzduž temeljnog lanca makromolekula:

Ataktni polimer – nepravilno raspoređeni supstituenti

Izotaktni polimer – stereoregularni, supstituenti se nalaze s jedne strane polimernog lanca:

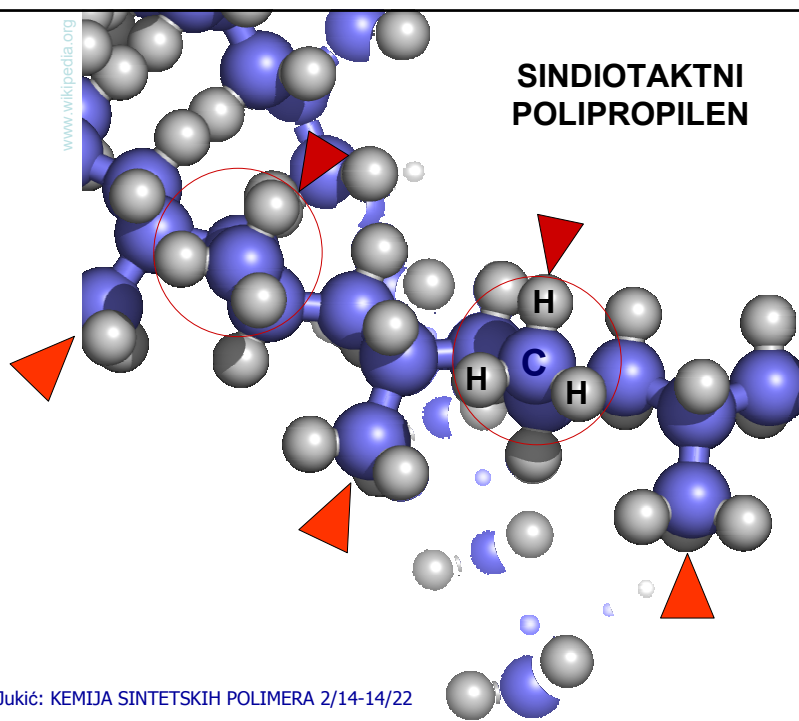


Sindiotaktni polimer



Stereo-blok polimer

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-13/22

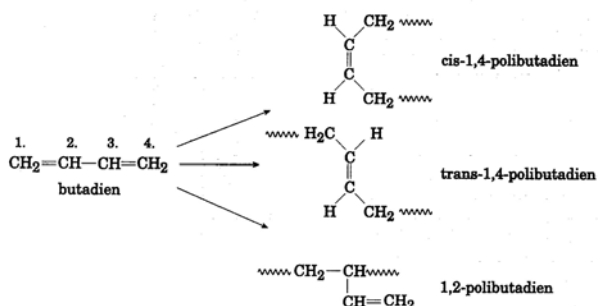


A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-14/22

Konfiguracije dienskih polimera

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

- polimerizacijom dienskog monomera u 1,4- položaju: *cis*- i *trans*- konfiguracije polimernih molekula;

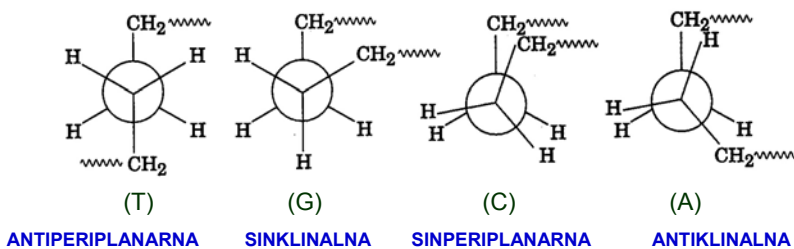


- reakcijom polimerizacije u 1,2- položaju: izotaktne, sindiotaktne i ataktne konfiguracije

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-15/22

Statističke, savitljive konformacije

Linearne makromolekule imaju vrlo veliku slobodu gibanja oko jednostrukih veza:



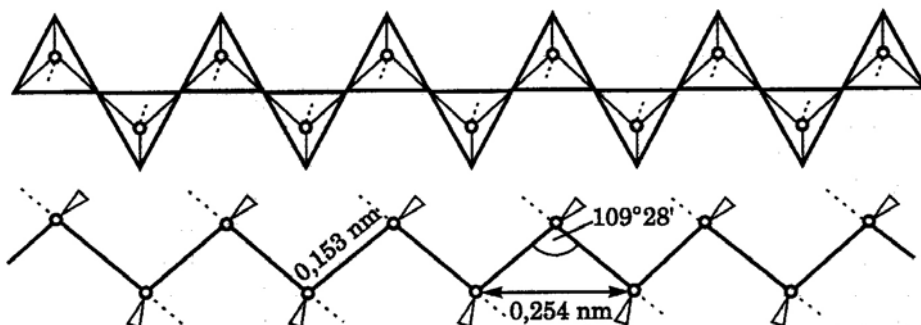
Energijski povoljnije T i G prema zasjenjenima A i C

(T – C) oko 13 kJ mol^{-1}

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-16/22

Idealni slučaj izdužene konformacije molekule polietilena:

(a) tetraedarski prikaz

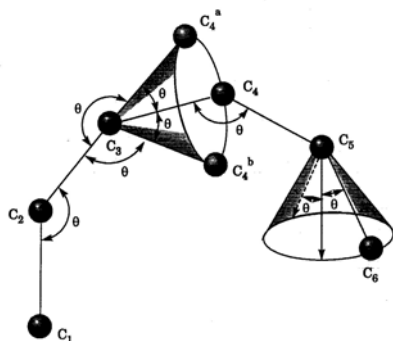


(b) planarni prikaz

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-17/22

Broj konformacija može se predočiti promatranjem segmenta od pet uzastopnih veza, od velikog broja koji tvore lančanu makromolekulu.

Prostorni prikaz segmenta linearne makromolekule:



Za polimernu molekulu sastavljenu od 10000 kemijskih C-C veza =

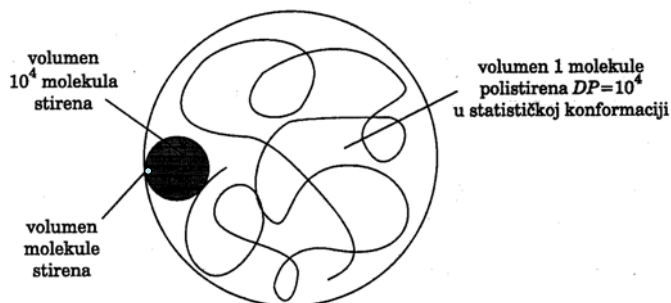
3^{10000} ili 10^{4771} mogućih konformacija !

U realnim sustavima =

statistička konformacija ili *statističko klupko* – statistički najvjerojatniji konformacijski oblik (min. E_p , maks. S)

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-18/22

Slikoviti prikaz volumena molekule stirena i makromolekule polistirena s $DP = 10^4$ u statističkoj konformaciji



99 % volumena zauzimaju ili druge molekule isprepletene s tom molekulom, kao u amorfnom obliku polistirena, ili molekule monomera, odnosno otapala, u slučaju polimernih otopina.

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-19/22

Veličine koje opisuju oblik statističke konformacije:

r - udaljenost krajeva lanca makromolekule

s - polumjer vrtnje statističkog klupka

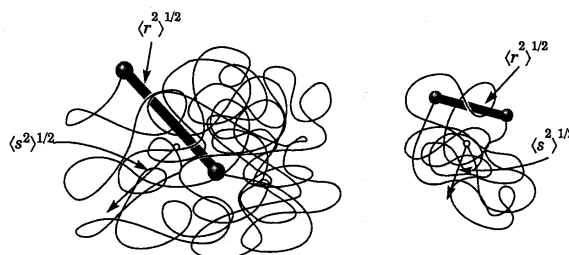
Prosječne vrijednosti, zbog stalnog molekulnog gibanja: $\langle r \rangle$ i $\langle s \rangle$

Za realne, polidisperzne polimere, srednje vrijednosti prosječnih vrijednosti:

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ i $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} \times L$$

n - broj kemijskih veza i L - duljina veze



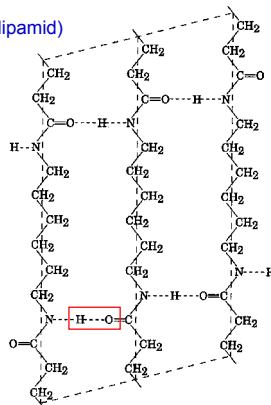
A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-20/22

Ukručene, nesavitljive konformacije

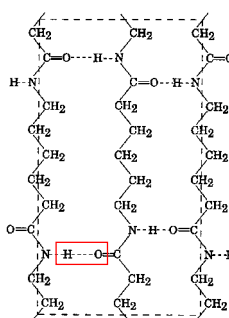
Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj, izduženoj konformaciji ako su:

- (1) ograničeni u rotaciji jednostrukih veza uslijed krutih, uobičajeno aromatskih ponavljanih jedinica ili / i
- (2) s jakim sekundarnim međumolekulskim vezama.

poli(heksametilen-adipamid)



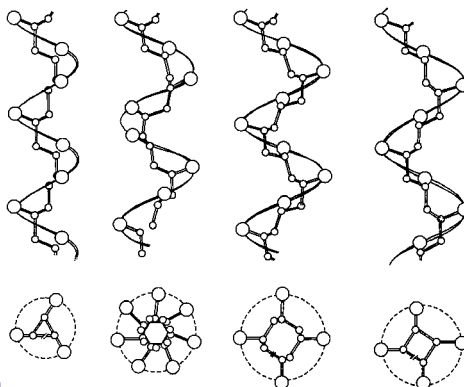
poli(ϵ -kaprolaktam)



A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-21/22

Većina izotaktnih polimera - **spiralna konformacija s 3_1 jediničnim helikom** (najstabilniji oblik makromolekule uz naizmjenične T i G oblike): polipropilen, polistiren, poli(1-buten)...

Najmanji segment konformacije, uzvojnica ili heliks, označava se s dva broja: npr. 7_2 = nakon dva zavoja dolazi do preklapanja sedmog supstituenta



Spiralne konformacije izotaktnih polimera: jedinične uzvojnice

3_1

7_2

4_1

4_1

A. Jukić: KEMIJA SINTETSKIH POLIMERA 2/14-22/22