

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I THENOLOGIJE

# Polimeri i polimerizacijski procesi

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić  
[katancic@fkit.unizg.hr](mailto:katancic@fkit.unizg.hr)

# Različite podjele polimera

## 1. Svojstva

- Plastika (poliplasti)
  - ▣ Termoplasti
  - ▣ Termoseti
- Elastomeri

## 2. Struktura

- Linearni
- Razgranati
- Umreženi

## 3. Broj monomera

- Homopolimeri
- Kopolimeri
  - ▣ Stohastički
  - ▣ Alternirajući
  - ▣ Blok
  - ▣ Graft (cijepljeni)

## 4. Konfiguracija

- Izotaktični
- Sindiotaktični
- Ataktični

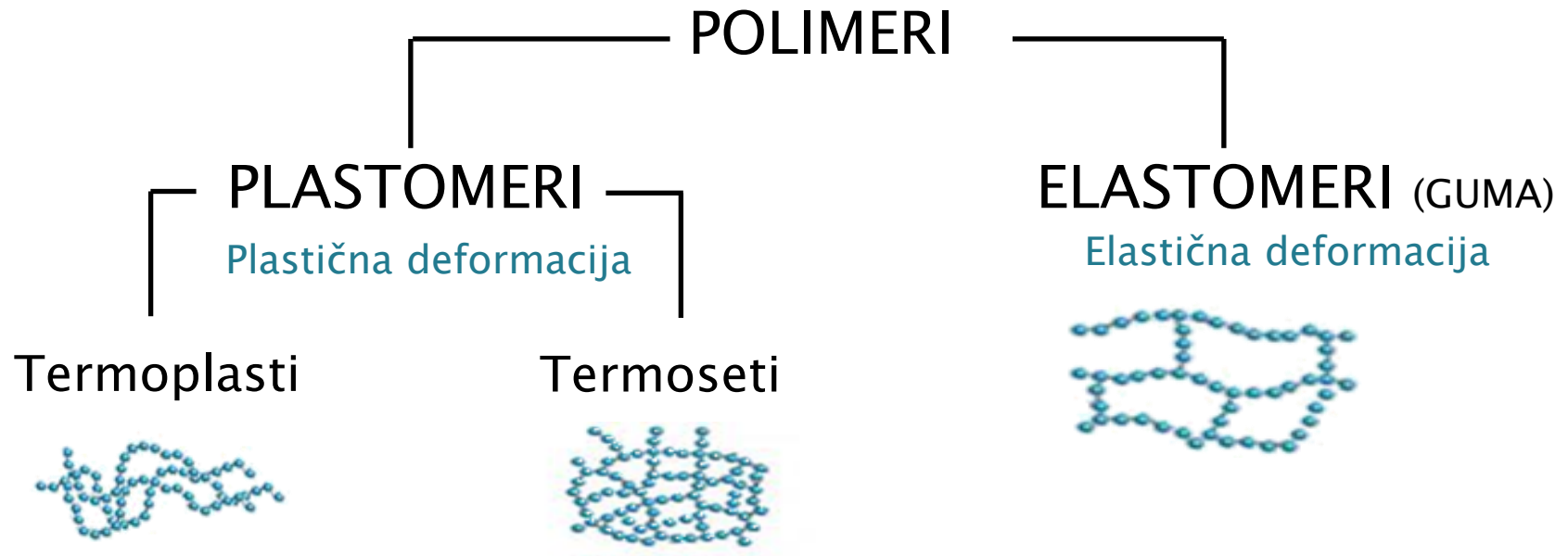
## 5. Porijeklo

- Prirodni
- Sintetski

- Godišnja svjetska proizvodnja plastike (2022.) je 391 mil. t
- ~99 % su sintetski polimeri
  - ❑ Polipropilen (PP) – 75 mil. t
  - ❑ Polietilen niske gustoće (LDPE/PE-LD) – 56 mil. t
  - ❑ Poli(vinil-klorid) (PVC) – 50 mil. t
  - ❑ Polietilen visoke gustoće (HDPE/PE-HD) – 49 mil. t
  - ❑ Poli(etilen-tereftalat) (PET) – 24 mil. t
  - ❑ Poliuretani (PUR) – 22 mil. t
  - ❑ Polistiren (PS) – 21 mil. t
  - ❑ Poliamidi (PA) – 8 mil. t

# Sintetski polimeri

- Podjela sintetskih polimera prema mehaničkim i toplinskim svojstvima



- ❑ Plastična deformacija je **trajna promjena oblika** materijala kod primjene sile
- ❑ Elastična deformacija **nije trajna, povratna** je nakon uklanjanja sile

# Sintetski polimeri

## Termoplastični polimeri

- Krutine na sobnoj temperaturi
- **Topljivi u organskim otapalima**
- Postaju mekani grijanjem, teku zbog taljenja kristala ili prelaskom temperature staklastog prijelaza ( $T_g$ ), pretvaraju se u taljevinu
- Prilikom prerade, termoplasti preuzimaju oblik kalupa u koji se ulijevaju u rastaljenom obliku, hlađenjem otvrdnjavaju u željeni oblik
- Mogu se **taliti više puta** bez degradacije tijekom prerade
- Vrlo korisno za recikliranje plastičnog otpada
- Termoplastični polimeri su PE, PP, PS, PVC, ...

# Sintetski polimeri

## Termosetni polimeri

- Termoseti (duromeri) se također nazivaju i smole, dobivaju se kondenzacijskom polimerizacijom, **umreženi**
- Općenito su neumreženi termoseti **kapljevine na sobnoj temperaturi**  
Kad se **zagriju**, termoseti **otvrdnjavaju** u željeni oblik, nastanak **čvorova umreženja**
- Termoseti- **ne mogu omekšati zagrijavanjem, ne mogu se taliti**
- Jednom umreženi proces je nepovratan jer se lanci kemijski povezuju – umrežuju, nastaje 3D mreža
- Tijekom grijanja podložni su degradaciju jer dolazi do razaranja primarnih kemijskih veza
- **Ne mogu se preoblikovati**, problem za recikliranje

## Upotreba plastike po vrsti

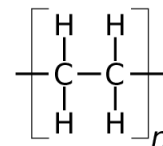
- 80% su termoplasti
- 20% su termoseti
- Većina termoplasta su robni (80–85 %)

## Robni vs. Inženjerski termoplasti

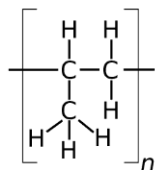
- Robni termoplasti  $< 3$  \$/kg
- Inženjerski termoplasti su većinom 3 \$/kg do 12 \$/kg, ali neki specijalni mogu biti i preko 100 \$/kg
- Inženjerski se koriste za trajnije proizvode, imaju bolja mehanička svojstva ili neka “specijalna” svojstva
- Robni se koriste za potrošačke proizvode (npr. spremanje i pakiranje hrane), dostupniji su i generalno imaju lošija mehanička svojstva

# Robni termoplasti

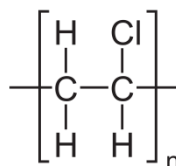
- Polietilen (PE) (uključuje LDPE, HDPE)



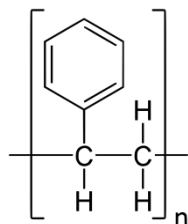
- Polipropilen (PP)



- Poli(vinil-klorid) (PVC)



- Polistiren (PS)



- Svi su etenski (vinilni) polimeri (bazirani na molekuli etilena)
- Većina je linearne strukture uz minimalno grananje
- Većinom niže čvrstoće u usporedbi s inženjerskom plastikom
- Polietilen (PE) i polipropilen (PP) imaju prozirnu, voskastu strukturu, i jedina su **ne-pjenasta plastika koja pluta na vodi** (gustoća < 1,0 g/cm<sup>3</sup>)
- Mogu biti amorfni (PS, PVC) ili semi-kristalni (PE, PP)

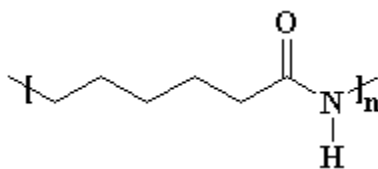


# Inženjerski termoplasti

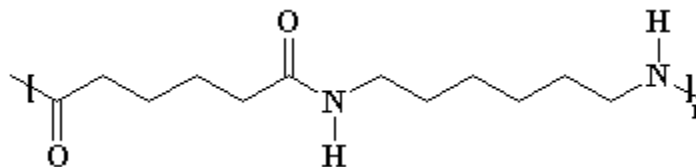
- Visoka toplinska stabilnost, izvrсна kemijska otpornost, visoka rastezna, savojna i udarna čvrstoća, značajno skuplji
- Zamjena za metale, automobilska, zračna i svemirska industrija, membrane za separaciju plinova i kapljevina, vatro–otporni tekstil za vatrogasce i vozače automobilskih utrka, materijali za kirurške implantante

## 1) Poliamidi

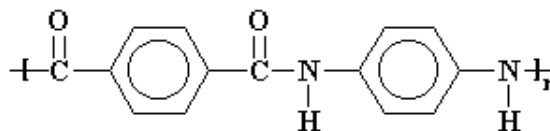
- ❑ Alifatski (najlon–6 i najlon–6,6 ) ili aromatski (Kevlar)
- ❑ Vlakna, Kevlar ima veću čvrstoću i modul nego čelik na jednakoj masi



najlon–6



najlon–6,6

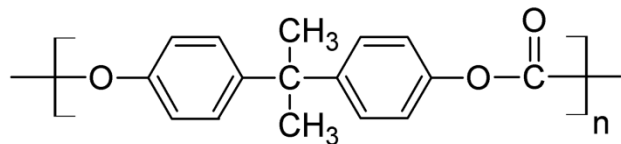


Kevlar™

# Inženjerski termoplasti

## 2) Polikarbonati

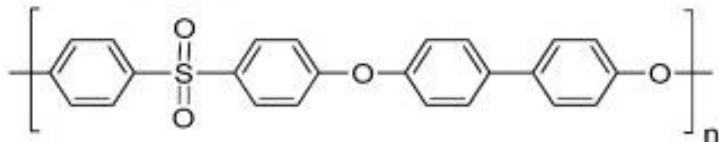
- Visoka žilavost, visoka propusnost svjetla (do 88 %) – zamjena za staklo, otporno na udarce



Bisfenol-A polikarbonat

## 3) Polisulfoni

- Visoka biokompatibilnost, visoka permeabilnost i permselektivnost
- Medicinska primjena, membranski polimeri za separaciju plinova

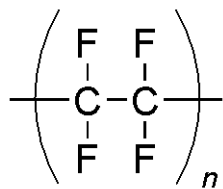


Polifenilsulfon (PPSU)

# Inženjerski termoplasti

## 4) Fluoropolimeri

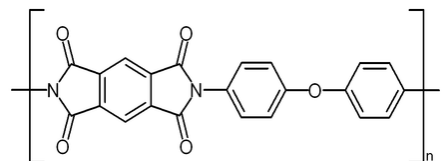
- ❑ Niski koeficijent trenja, toplinski stabilan, kemijski inertan
- ❑ Primjena u procesnoj opremi



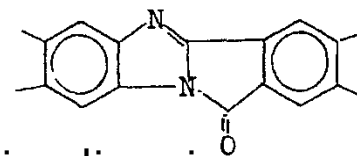
Poli(tetrafluoretilen) (PTFE, Teflon™)

## 5) Poliimidi

- ❑ Visoko temperaturno i na otapala otporni polimeri
- ❑ Elektronika, matrica grafitnih kompozita u mlaznim motorima



Kapton®



Ljestvičasti polimeri

Visoko staljeni lanac, ekstremna otpornost na temperature > 500 °C

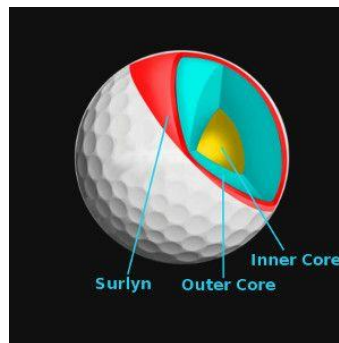
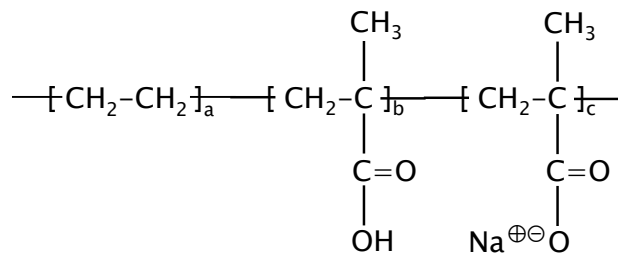
# Inženjerski termoplasti

## 6) Poliolefini

- ❑ Polietilen ultra visoke molekulske mase (UHMWPE) (1–6 milijuna g/mol)
- ❑ Izvrsna žilavost i čvrstoća, otpornost na trganje
- ❑ Ortopedski implantati

## 7) Ionski polimeri

- ❑ 10–15 mol% ionskog udjela *ionomeri*, veći udio *polielektroliti*
- ❑ Ne-ionski glavni lanac PE ili PS
- ❑ Ionski-izmjenjivači, membrane za separaciju plinova i kapljevina



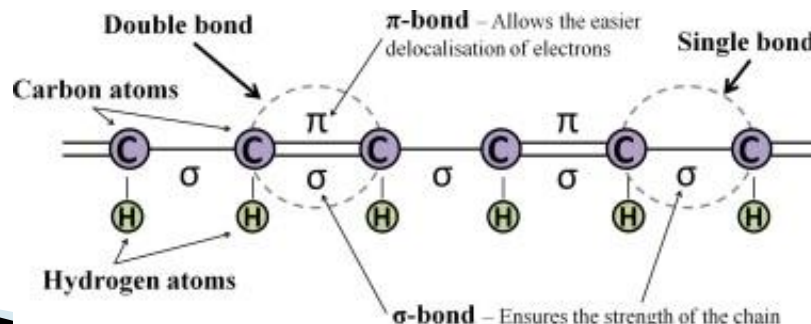
Bolja žilavost,  
trajnost,  
aerodinamika

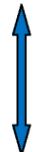
- ❑ Surlyn A™
- ❑ Kopolimer etilena i metakrilne kiseline, 33 % neutralizirano s NaOH

# Ostali inženjerski polimeri (nisu termoplasti)

## Elektrovodljivi polimeri

- ❑ Organski polimeri koji provode struju
- ❑ Baterije, organske solarne ćelije, organske svjetlosne diode (OLED), superkondenzatori, kemijski senzori i biosenzori, savitljivi prozirni ekrani, elektromagnetska zaštita, premazi za upijanje mikrovalova, premazi za upijanje radarskih zraka na „nevidljivim” *stealth* zrakoplovima
- ❑ Polimeri sadrže konjugirani  $\pi$ -elektronske glavni lanac, koji je odgovoran za električni naboj. Preklapanje orbitala kroz čitav glavni lanac rezultira nastankom valentne i vodljive vrpce



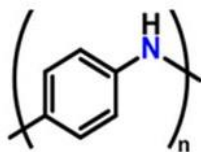
|                | Conductivity (S/cm)                                                              | Materials                                                     | Conjugated polymers                                                                                                       |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Conductors     | $10^6$<br>$10^4$<br>$10^2$                                                       | Copper<br>Iron<br>Graphite<br>Bismuth                         | $10^{-5}$ S/cm<br><br>$10^{-8}$ S/cm |
| Semiconductors | $10^0$<br>$10^{-2}$<br>$10^{-4}$<br>$10^{-6}$<br>$10^{-8}$                       | Indium/Antimony<br>Gallium/Arsenic<br>Germanium<br>Silicon    |                                                                                                                           |
| Insulators     | $10^{-10}$<br>$10^{-12}$<br>$10^{-14}$<br>$10^{-16}$<br>$10^{-18}$<br>$10^{-20}$ | Glass<br><br>Diamond<br>Polyethylene<br>Polystyrene<br>Quartz |                                                                                                                           |

# Ostali inženjerski polimeri (nisu termoplasti)

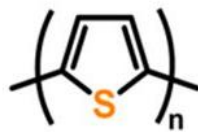
## Elektrovodljivi polimeri



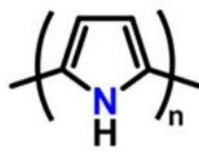
Polyacetylene  
(PA)



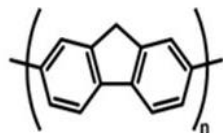
Polyaniline  
(PANI)



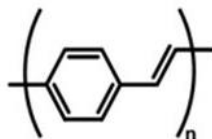
Polythiophene  
(PT)



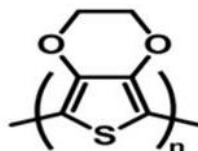
Polypyrrole  
(PPy)



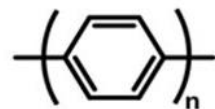
Polyfluorenes  
(PF)



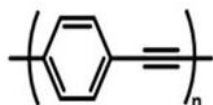
Poly(p-phenylene vinylene)  
(PPV)



Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)  
(PEDOT)



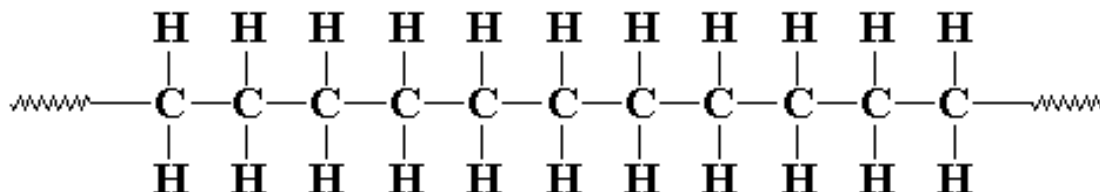
Poly(p-phenylene)  
(PPP)



Poly(p-phenylene ethynylene)  
(PPE)

# Polietilen (PE)

- IUPAC naziv **polieten** ili **poli(metilen)**
- Najčešći plastični materijal danas u upotrebi
- Jedan od prvih sintetiziranih polimera
- Slučajno sintetiziran 1898., **industrijska proizvodnja počela 1939.** (PE niske gustoće)
- Čisti ugljikovodik, **poliolefin**  $(\text{CH}_2\text{CHR})_n$  grupa polimera



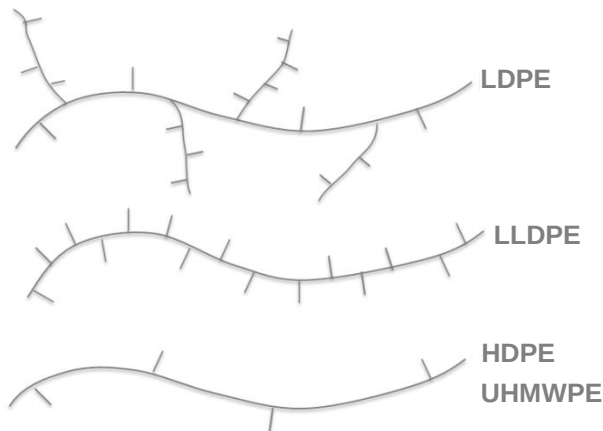
Strukturna formula PE

- **Primjena**
  - ❑ Filmovi i folije
  - ❑ Različita ambalaža, (šamponi, voda, spremnici,...)
  - ❑ Cijevi za vodu
  - ❑ Dječje igračke itd.

# Polietilen (PE)

➤ Ovisno o polimernoj **veličini i strukturi lanca**, razlikujemo

- ❑ Polietilen niske gustoće (LDPE)
- ❑ Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)
- ❑ Polietilen visoke gustoće (HDPE)
- ❑ Polietilen ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE)
- ❑ Umreženi polietilen (PEX/XLPE) – **termoset**



|        | Mol. masa<br>(1000 g mol <sup>-1</sup> ) | Gustoća<br>(g cm <sup>-3</sup> ) | Talište (°C) | Kristalnost<br>(%) |
|--------|------------------------------------------|----------------------------------|--------------|--------------------|
| LDPE   | <600                                     | 0,91–0,93                        | 100–110      | 30–40              |
| LLDPE  | <600                                     | 0,92                             | 120–125      | 40–50              |
| HDPE   | 200–500                                  | 0,94–0,97                        | 130–135      | 60–80              |
| UHMWPE | 3000–6000                                | 0,93–0,94                        | 130–140      | 60–75              |

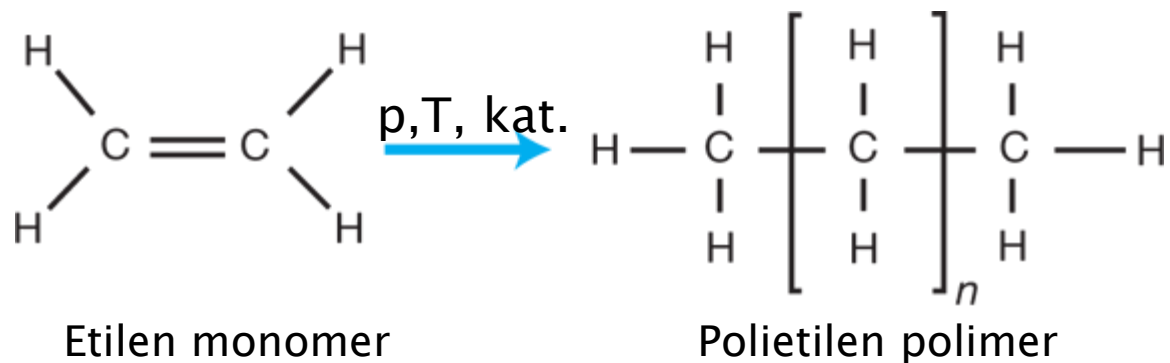


# Svojstva polietilena

- **Niska čvrstoća, tvrdoća i krutost, visoka istezljivost i udarna čvrstoća, niski koeficijent trenja, voskast na dodir**
- **Primjena je ograničena niskim talištem** u usporedbi s drugim termoplastima
- **Izvrсна kemijska otpornost**, otporan na kiseline i lužine, ne može se otopiti u organskim otapalima na sobnoj temperaturi
- **Može se otopiti** (ne umreženi polietilen) na **povišenoj temperaturi** u aromatskim otapalima (toluen ili ksilen), ili u kloriranim otapalima (trikloretan ili triklorbenzen)
- **Praktično ne apsorbira vodu**
- **Propusnost vodene pare je niža** od većine plastike, **kisik i ugljik dioksid lako prolaze**

# Polietilen (PE)

- Polimerizacija PE je dana shemom



- Slobodna radikalska polimerizacija – LDPE
- Ziegler–Natta polimerizacija – LLDPE, HDPE
- Ziegler–Natta/Metalocenska polimerizacija – UHMWPE

# Polietilen niske gustoće (LDPE/PE-LD)

- Prva proizvedena vrsta polietilena, proces razvijen 1933. od strane Imperial Chemical Industries (ICI) koristeći **visoko-tlačni proces slobodne radikalne polimerizacije** (proizvodnja počela 1939.), ista metoda se i danas koristi
- Plinoviti etilen se dobavlja i miješa s neizreagiranim plinom iz procesa
- U reaktor se dodaje inicijator (organski peroksid) i materijali se miješaju unutar reaktora
- Tlak od 100 do 300 MPa, temperatura od 200 do 300 °C
- Neizreagirani plin se odvaja i vraća na početak procesa
- Kad se neizreagirani plin ukloni, polimer se ekstrudira i granulira

# Polietilen niske gustoće (LDPE/PE-LD)

- 56 mil. tona godišnja proizvodnja (druga iza PP)
- **Razgranate strukture**
- Može izdržati 65 °C kontinuirano i 90 °C kraće vrijeme
- Prilično savitljiv i čvrst
- **Najčešća upotreba za plastične vreće i folije**
- Za proizvodnju različitih spremnika, boca, crijeva, plastičnih dijelova za računalne komponente



# Polietilen visoke gustoće (HDPE/PE–HD)

- Ziegler–Natta katalizatori, nastaju linearni lanci PE
- Etilen za sintezu mora biti vrlo čist, mora sadržavati manje od 10 ppm polarnih nečistoća (CO, H<sub>2</sub>O, acetilen, CH<sub>3</sub>OH), nečistoće oštećuju Ziegler–Natta katalizatore
- Ziegler–Natta katalizatori su:
  - ❑ TiCl<sub>3</sub> – Titanijev (III) klorid
  - ❑ TiCl<sub>4</sub> – Titanijev (IV) klorid
  - ❑ VCl<sub>4</sub> – Vanadijev (IV) klorid
  - ❑ VOCl<sub>3</sub> – Vanadijev oksitriklorid
  - ❑ koriste se zajedno s ko–katalizatorima Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl – dietilaluminijev klorid
- Tehnološki procesi industrijske sinteze su procesi niskog tlaka
  - ❑ U suspenziji (Ziegler proces)
  - ❑ U otopini (Du Pont proces)
  - ❑ U plinskoj fazi

# Polietilen visoke gustoće (HDPE/PE–HD)

## ➤ U suspenziji

- ❑ Monomer, komonomer (1–buten, 1–heksen, 1–octen) i vodik se otapaju u otapalu, dok se polimer NE otapa. Temperatura i tlak su niski (0,1–0,5 MPa, 65–75 °C)

## ➤ U otopini (Du Pont proces)

- ❑ Etilen i polietilen su otopljeni u otapalu, reakcijska smjesa je homogena, reakcijska temperatura ( $\geq 140$  °C) i tlak (4 ~ 5 MPa) su viši
- ❑ Karakterizira ga kratko vrijeme polimerizacije, visoki prinos, molekulska masa je niska, raspodjela molekulskih masa je uska

## ➤ Polimerizacija u plinskoj fazi

- ❑ Reaktor s fluidiziranim slojem
- ❑ Ziegler–Natta ili metalocenski katalizatori reagiraju s monomerom, **visoko egzotermna polimerizacija**. Polimerne čestice rastu do promjera od nekoliko stotina mikrona kada se uklanjaju, nereagirani monomer se odvaja i vraća nazad u reaktor. **Tlak u reaktoru je oko 2 MPa, a temperatura 85 do 100 °C**

# Polietilen visoke gustoće (HDPE/PE–HD)

- Visoki omjer čvrstoće prema gustoći materijala
- **Kristalniji od LDPE**, minimalno grananje, snažnije intermolekularne sile i veća rastezna čvrstoća (~40 MPa prema ~20 MPa) od LDPE
- **Tvrđi**, manje proziran i može izdržati više temperature (120 °C na kraće vrijeme)
- **HDPE je otporan na različita otapala**
- Proizvodnja **plastičnih boca**, cijevi otporne na koroziju i kemikalije, geomembrane, **kemijski spremnici**, spremnici goriva za, **vodovodne cijevi**



# Polietilen ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE)

- Poznat i kao polietilen visokog modula (*high-modulus*) (HMPE), ima ekstremno duge lance, **molekulska masa 3–6 milijuna**
- **Dugi lanci** polimera uspostavljaju **snažne intermolekulske sile**, Van der Waalsove sile između molekula su relativno slabe ali zbog vrlo dugačkih molekula, s mnogo Van der Waalsovih sila intermolekulska čvrstoća je visoka
- Ovo uzrokuje stvaranje **čvrstog materijala**, koji ima **najveću udarnu žilavost od svih termoplasta**
- Ekstremno niska apsorpcija vlage, **vrlo niski koeficijent trenja**, **visoko otporan na abraziju**, neke vrste i 15 puta veća otpornost nego ugljični čelik
- **Vrlo niski koeficijent trenja** je usporediv poli(tetrafluoretilenom) (PTFE, Teflon), ali UHMWPE ima bolju otpornost na abraziju nego PTFE
- Polimerizacija je komercijalizirana 1950-ih



# Polietilen ultra-visoke molekulske mase (UHMWPE)

## ➤ Primjena:

### ➤ Vlakna

- ❑ Iznimno snažan, **čvrstoća–masa omjer 8 puta veća od čelika visoke čvrstoće**
- ❑ Koristi se u kompozitnim pločama za **oklop (policijski neprobojni prsluci)** i oklop na vozilima
- ❑ Vlakna su poravnata i povezana u plahte, koje su onda poslagana u različitim kutovima kako bi kompozitnom materijalu dali čvrstoću u svim smjerovima

### ➤ Sport

- ❑ **Zaštitna odjeća** za mačevanje, užad visokih performansi za **jedrenje i padobransko jedrenje**, u streljaštvu kao materijal za tetive za lukove, penjačka užad

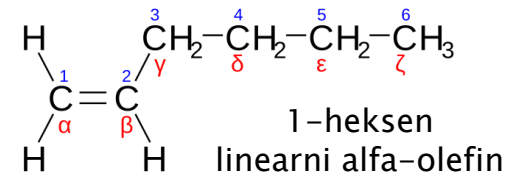
### ➤ Medicina

- ❑ **Medicinski implantati, umjetni zglobovi** (niski koeficijent trenja, samo–podmazujući)



# Linearni polietilen niske gustoće (LLDPE)

- **linearni polietilen**, sa značajnim brojem **kratkih grana**
- Sintetiziran kopolimerizacijom **etilena** s 10 mas% **komonomera** (alfa olefini, buten, heksen, okten)
- **Ziegler–Natta** katalizator, u otopini (komonomer okten), u plinskoj fazi (komonomer buten, heksen)
- Rezultat je pravilnija i kristalnija **struktura**, **niži indeks polidisperznosti** u odnosu na LDPE, značajno drugačija reološka svojstva taljevine
- **Veća rastezna čvrstoća** i **veća otpornost na udar i pucanje** nego LDPE, moguće je napraviti **tanje filmove**, s boljom otpornošću na okolišni stres, **teže se prerađuje nego LDPE**, niži sjaj
- Za plastične vreće i filmove (tanje nego LDPE), plastični omoti, rastezne („stretch”) folije, fleksibilne cijevi, geomembrane



# Umreženi polietilen (PEX/XLPE)

- PEX sadrži **umreženja** u strukturi, mijenja se iz termoplasta u **termoset**
- Koristi se **cjevovodima**, sustavima hlađenja i grijanja, **vodovodne cijevi**, i **izolacija za visoko-voltažne kablove** i kanalizaciju. Alternativa poli(vinil-kloridu) (PVC), kloriranom poli(vinil-kloridu) (CPVC) ili bakrenim cijevima za vodovodnu vodu
- PEX koji se koristi za cijevi se **proizvodi od HDPE**, za izolaciju žica i **kablova od LDPE**
- Povećana udarna žilavost na niskim temperaturama, otpornost na abraziju i grebanje te otpornost na okolišni stres
- U usporedbi s termoplastičnim polietilenom, PEX se ne tali i toplinski je postojan (na duže periode do 120 °C, na kraće do 250 °C)

# Umreženi polietilen (PEX/XLPE)

## ➤ **Peroksidno umrežavanje (PE-Xa) (Engel proces)**

- ❑ Umrežavanje uz perokside, najčešći postupak
- ❑ Mješavina **HDPE** i **2% peroksida** se miješa u **taljevini** i zatim **umrežuje na visokim temperaturama** (200–250 °C). Peroksid se raspada na peroksidne radikale, reagiraju s polimerom i stvaraju polimerne radikale. Njihovom reakcijom nastaje umrežena struktura. **Isti proces** se koristi za **LDPE na nižoj temperaturi** (160–220 °C)

## ➤ **Silansko umrežavanje (PE-Xb)**

- ❑ U prisutnosti silana **PE** se **početno funkcionalizira sa Si zračenjem** ili **malom količinom peroksida**. Nastaju Si–OH grupe u **vrućoj vodenoj kupelji** koje **kondenziraju i umrežuju PE formiranjem Si–O–Si mostova**

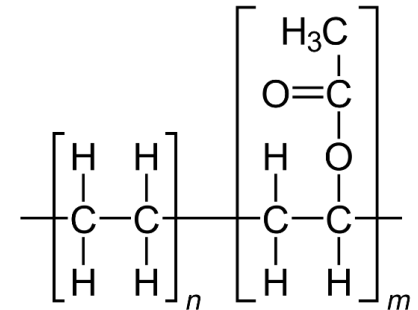
## ➤ **Umrežavanje zračenjem (PE-Xc)**

- ❑ Umrežavanje izvorom zračenja, proces se provodi u **krutom stanju**
- ❑ Zbog visokih troškova ima malu upotrebu u usporedbi s peroksidnim umrežavanjem

# Modificiranje polietilena kopolimerizacijom

## ➤ Etilen–vinil acetat kopolimer (EVA/EVAc)

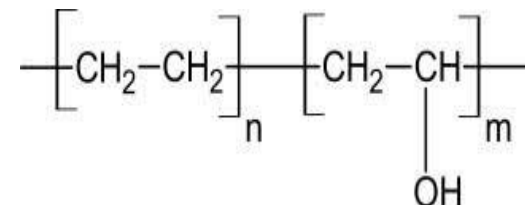
- ❑ Tri vrste EVA kopolimera koje se razlikuju u sadržaju vinil acetata (VA) i primjeni
  - ❑ **Niski udio VA** (< 4 %), **termoplastični materijal**, svojstva LDPE s povećanim sjajem (korisno za filmove), mekan i fleksibilan
  - ❑ **Srednji udio VA** (4 – 30 %), **termoplastični elastomer**, nije umrežen, ali ima neka svojstva gume, koristi se kao vrući adheziv
  - ❑ **Visoki udio VA** (>60 %), naziva se **EVA guma**, žilavost na niskim temperaturama, otpornost na pucanje, vodonepropusnost, otpornost na UV zračenje
- 
- **Primjena**
    - ❑ **Vrući rastaljeni adhezivi**, biomedicina kao uređaji za dostavu lijekova, **spužvasta guma za sportove** (podstava skijaških čizmi, biciklistička sjedala, hokejaška oprema, boksačke rukavice)



# Modificiranje polietilena kopolimerizacijom

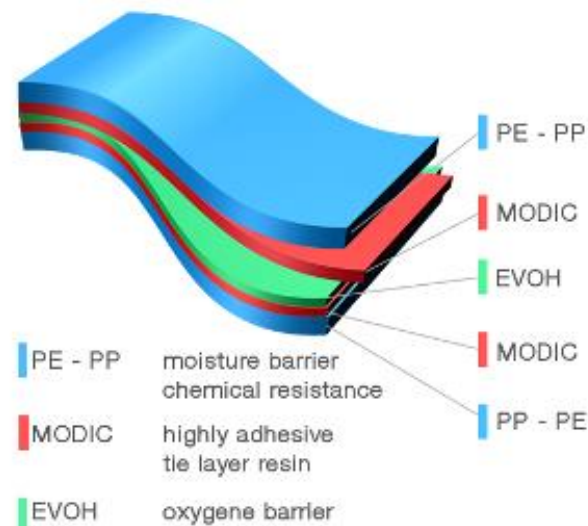
## ➤ Etilen–vinil alkohol kopolimer (EVOH)

- ❑ Dobiva se hidrolizom EVA–e
- ❑ Izvrsna barijerna svojstva
- ❑ Skladištenje hrane
- ❑ Slaba otpornost na vlagu se nadoknađuje presvlačenjem i laminacijom s drugim materijalima



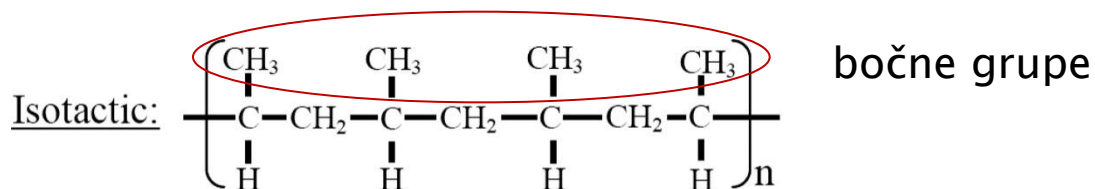
|      | Permeabilnost (g/24 h/100 in <sup>2</sup> ) |                 |                  |
|------|---------------------------------------------|-----------------|------------------|
|      | O <sub>2</sub>                              | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| HDPE | 110                                         | 300             | 0,5              |
| EVA  | 170                                         | 180             | 0,9              |
| EVOH | 0,01                                        | 0,03            | 2000             |

TYPICAL BUILD-UP MULTILAYER BARRIER FILM



# Polipropilen (PP)

- Prvi put sintetiziran 1951., komercijalna proizvodnja od 1957.
- **Semi-kristalan** i nepolaran, svojstva slična PE, ali malo tvrdi i otporniji na toplinu
- Drugi polimer po proizvodnji (iza PE – sve vrste)
- **Linearni izotaktični** polimer dobiven **Ziegler–Natta** katalizatorima
- **Ziegler i Natta** su dobili Nobelovu nagradu (1963.) za otkriće katalizatora za sintezu PP



# Polipropilen (PP)

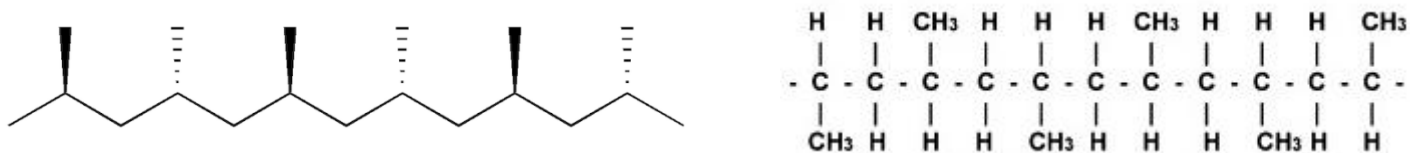
## ➤ Izotaktični PP

- Glava–rep konfiguracija,  $-\text{CH}_3$  grupe su na istoj strani lanca



## ➤ Sindiotaktični PP

- $-\text{CH}_3$  grupe su u naizmjeničnom rasporedu



## ➤ Ataktični PP

- Raspored  $-\text{CH}_3$  grupa je nasumičan oko lanca



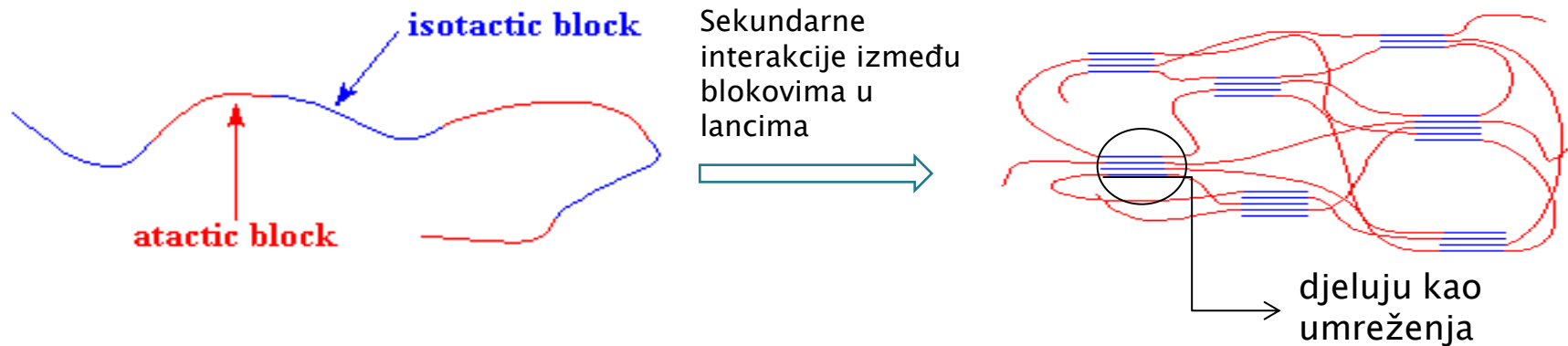


# Polipropilen (PP)

- **Komercijalni PP je izotaktični**
- Kako su metilne grupe konstantno na istoj strani, to tjera makromolekulu u **spiralni oblik**
- Izotaktična struktura stvara semi-kristalni polimer, **što je veća izotaktičnost (udio izotaktične strukture), veća je kristalnost**, a time i točka mekšanja, krutost, modul elastičnosti i tvrdoća
- Izotaktični polipropilen ima **postotak kristalnosti 30–60 %**
- **Sindiotaktični polipropilen** može biti sintetiziran samo koristeći metalocenske katalizatore, ima niže talište nego izotaktični
- **Ataktični polipropilen je potpuno amorfan**
- Topljiv je na umjerenim temperaturama što omogućuje lagano odvajanje ekstrakcijom od izotaktičnog PP
- Ataktični PP je ljepljiv i gumast na sobnoj temperaturi, koristi se kao brtvilo i izolacijski materijal u auto industriji

# Polipropilen (PP)

- PP dobiven metalocenskim katalizatorima – moguće je sintetizirati lance s izotaktičnim i ataktičnim blokovima



- Ovakav PP se naziva **termoplastičnim elastomerom (TPE)**, ima svojstva plastike i gume
- Na sobnoj temperaturi je **elastičan** (poput gume)
- Na višim temperaturama se **tali** poput plastike
- **Ataktični blokovi** tvore **amorfne domene** a **izotaktični blokovi** tvore **kristalne domene** koje djeluju kao umreženja

# Polipropilen (PP)

- Industrijsko dobivanje – **polimerizacija u plinskoj fazi, polimerizacija u masi i suspenzijska**
- U modernim procesima se koriste ili polimerizacija u plinskoj fazi ili u masi
- **U plinskoj fazi** polimer se formira oko čestica heterogenog (čvrstog) katalizatora u **reaktoru s fluidiziranim slojem**, propen se propušta iznad sloja s katalizatorom, a nastali polimer se odvaja kao fini prah i pretvara u granule. Iznereagirani plin se recirkulira nazad u reaktor
- **U polimerizaciji u masi, tekući propen djeluje kao otapalo** da spriječi precipitaciju polimera. Proces se odvija na 60 do 80 °C i 30–40 bar kako bi se propen održao u kapljevitom stanju

# Polipropilen (PP)

## ➤ Primjena

- ❑ U kućanstvu (spremnici, ambalaža, namještaj,...)
- ❑ Mnogi plastični proizvodi za medicinsku ili laboratorijsku upotrebu mogu biti od PP jer može izdržati toplinu u autoklavu
- ❑ Krovne membrane kao vodonepropusno završni sloj
- ❑ Proizvodnja zvučnika
- ❑ Aditiv za beton za povećanje čvrstoće i smanjivanje pucanja
- ❑ **Vlakna za tepihe, tehnička vlakna, užad** (PP uže je slično po čvrstoći poliesterskom užetu ali košta manje)
- ❑ U 2020. znatno je porasla potražnja za PP – glavna sirovina za proizvodnju **tkanine za medicinske maske**



# Polipropilen (PP)

## ➤ Ekspandirani polipropilen (EPP ili XPP)

- ❑ Proizvodi se od 2001., dobiva se u taljevini uz kemijsko ili fizičko sredstvo za puhanje
- ❑ EPP spužva je materijal za hobističke RC (eng. *radio controlled*) zrakoplovne modele, može **apsorbirati udarce bez pucanja**, zadržava svoj originalni oblik, pokazuje **karakteristike memorijskog efekta** koja omogućuje povratak u originalni oblik u kratkom vremenu (ekspandirani PS lako puca)

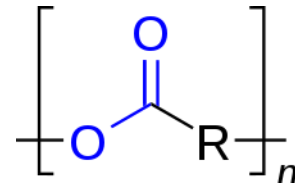
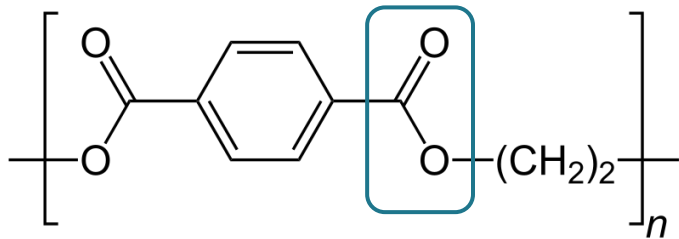
## ➤ Biaksijalno orijentirani polipropilen (BoPP)

- ❑ Kada se PP film ekstrudira i **razvlači u oba smjera**, biaksijalna orijentacija povećava **čvrstoću i prozirnost**
- ❑ Široka primjena kao ambalažni materijal za grickalice i svježe proizvode. Lako se nanose premazi, tiska i laminira za dobivanje traženog izgleda za ambalažni materijal. **Jedan od najvažnijih komercijalnih poliolefinskih filmova**



# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

- PET je najčešći polimer iz grupe **poliester**

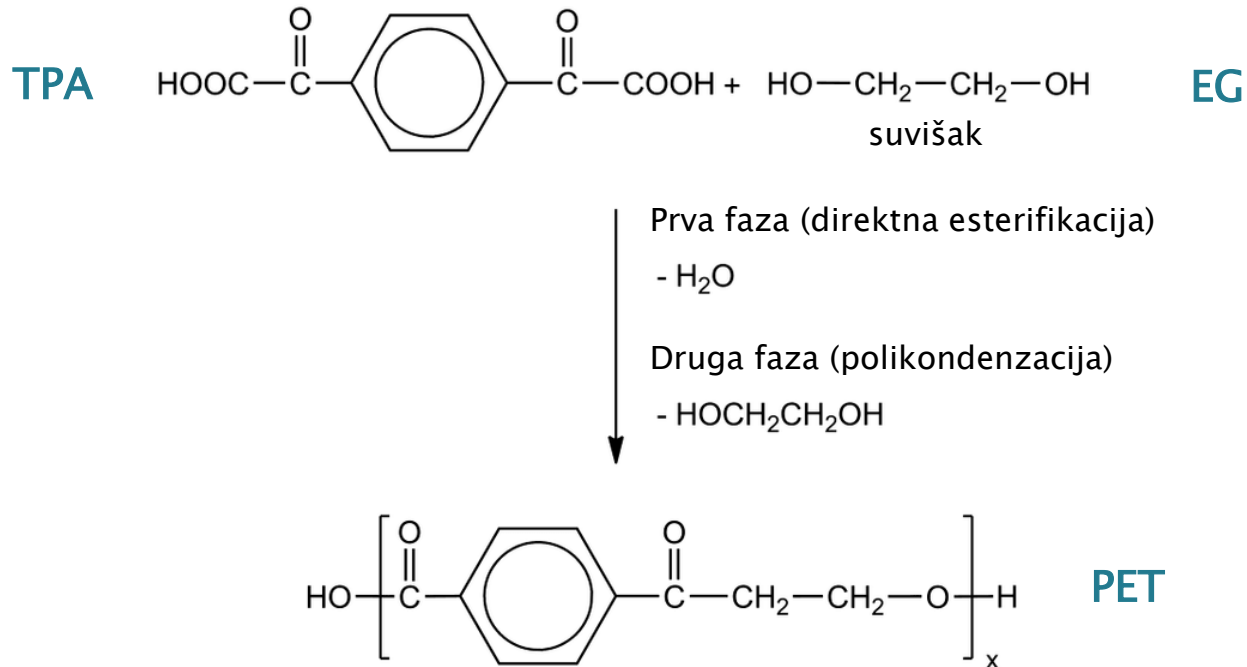


Esterska grupa

- Prvi put sintetiziran 1941., masovna proizvodnja počela 1950-ih
- PET može biti sintetiziran:
  - ❑ Reakcijom esterifikacije **etilen glikola (EG)** i **tereftalne kiseline (TPA)**
  - ❑ Reakcijom transesterifikacije **dimetil tereftalata (DMT)** i **etilen glikola (EG)**

# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

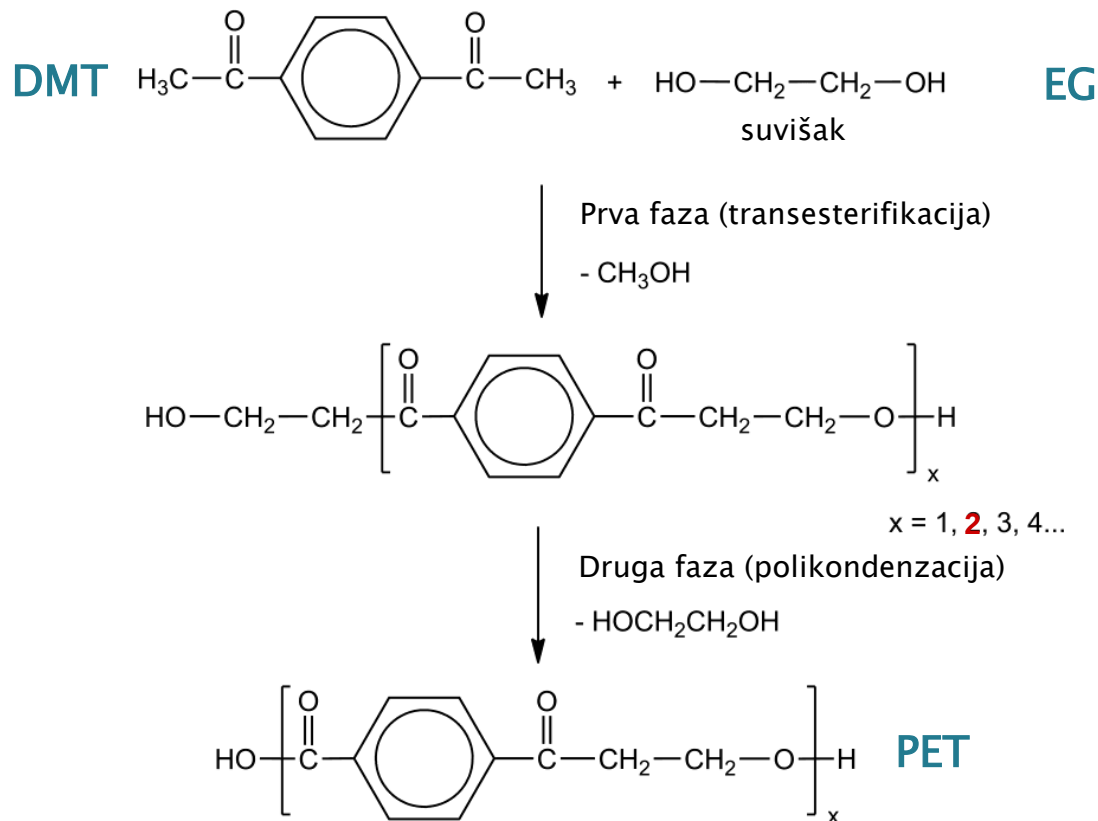
## ➤ Sinteza iz TPA i EG



- Dodavanje katalizatora nije potrebno jer kisele grupe TPA autokataliziraju reakciju
- Kada se koncentracija kiselih grupa smanji, metalni katalizatori se mogu koristiti za održavanje brzine reakcije

# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

## ➤ Sinteza iz DMT i EG



konverzija metil–esterskih grupa DMT u bis(2–hidroksietil)tereftalat (**BHET**),  
1 atm, 150–210 °C

Visoki vakuum (10–50 Pa),  
270–280 °C

- ❑ Duga reakcijska vremena (5–10 h), može se skratiti dodatkom katalizatora (acetati Mg, Zn, Ca u prvoj fazi, antimon trioksid u drugoj)
- ❑ Prednost proizvodnje iz DMT u odnosu na TPA je da nisu potrebne agresivne kemikalije (poput bromida ili octene kiseline), što eliminira potrebu za skupim reaktorima otpornima na koroziju



# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

## ➤ Svojstva

- Ovisno o uvjetima prerade, PET može biti i **amorfni** i **semi–kristalni** polimer
- **Proziran** kada se rastaljeni polimer **brzo ohladi ispod temperature staklastog prijelaza** ( $T_g$ , 70–80 °C), nastaje **amorfni** polimer nalik staklu
- Kada se **sporo hladi**, rastaljeni polimer formira **više kristalnu** strukturu, svjetlo se raspršuje na kristalitima zbog čega je **kristalni PET neproziran i bijel**
- **Visoka barijerna svojstva** ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), osrednja barijera za vodu i otapala, čvrst i žilav
- **Visoko talište** (250–260 °C)
- **Higroskopian**, apsorbira vodu iz okoline. Kada se „vlažni“ PET grije, **voda hidrolizira PET** uzrokujući degradaciju. Prije prerade u prešama i ekstruderu mora se sušiti
- **Topljiv** samo u određenim **specijalnim organskim otapalima**, poput *o*–klorofenola, tetrakloretana, fenola

# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

## ➤ Intrinzična viskoznost $[\eta]$

- Jedno od najvažnijih svojstava PET-a
- Intrinzična viskoznost materijala se određuje ekstrapolacijom na nulu ovisnosti relativne viskoznosti o koncentraciji (dL/g)
- Ovisi o dužini polimernih lanaca, što su lanci duži, veća je njihova zapetljanost, a time i viskoznost

## ➤ Vlakna

- ❑ 0,40–0,72, tekstil
- ❑ 0,72–0,98, tehnička užad

## ➤ Filmovi

- ❑ 0,60–0,70, biaksijalno orijentirani PET film
- ❑ 0,70–1,00, ploče za termoformiranje

## ➤ Boce

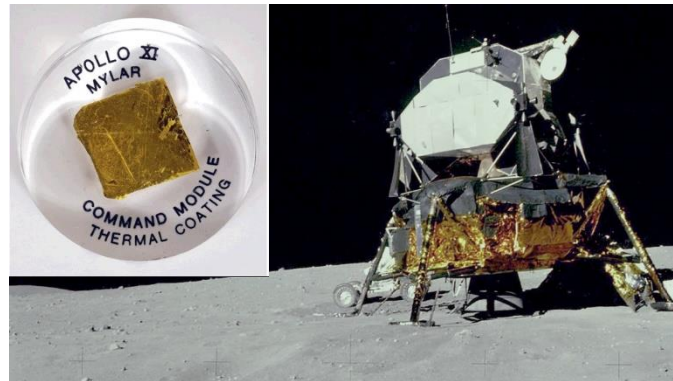
- ❑ 0,73–0,78, boce vode
- ❑ 0,78–0,85, karbonizirana pića

*Primjer,* Intrinzična viskoznost ( $\eta$ ) recikliranog PET-a (RPET) može biti od 0,45 do 0,80 dL/g, **boce se proizvode od RPET kada je  $[\eta]$  0,73 dL/g i više**

# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

## ➤ Primjena

- Sintetska vlakna (60 % proizvedenog PET) – prvi puta sintetiziran 1949.
- ❑ Vlakna za odjeću, ručnici i tkanine od mikrofibre
- ❑ BoPET (biaksijalno orijentirani PET), visoka rastezna čvrstoća, kemijska i dimenzijska stabilnost, prozirnost, reflektivnost, barijera za plinove i mirise
- ❑ Za fleksibilnu ambalažu u kontaktu sa hranom, baloni, jedra visokih performansi za jedrilice, paragliding, nosači za savitljive tiskane el. krugove
- ❑ „Mylar” tkanina (DuPont) je metalizirani (ispareni Al, Au) BoPET, koristi se kao reflektirajuća zaštita od toplinske radijacije, NASA–ina svemirska odjela za zaštitu od radijacije, pokrivala u nesrećama za zadržavanja tjelesne topline osoba u šoku, zaštita od vatre za vatrogasce



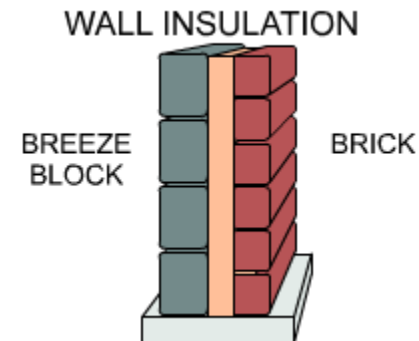
Lunarni modul misija  
Apollo



Štitovi od vatre

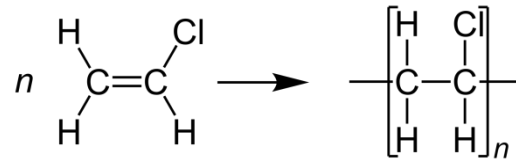
# Poli(etilen–tereftalat) (PET)

- **Primjena**
- **Proizvodnja boca** (30 % proizvedenog PET-a) – prva boca proizvedena 1973.
  - ❑ Za određena pića, poput onih za pivo, dodatni sloj poli(vinil–alkohola) (PVOH) je dodan između slojeva PET-a kako bi se dodatno smanjila permeabilnost na kisik
- **Filmovi i folije za ambalažu**
- **Spremnici**
- **Konstrukcijski materijal**



# Poli(vinil–klorid) (PVC)

- Treći sintetski polimer po svjetskoj proizvodnji (nakon PE i PP)
- **Poznat od 1872.**, otkrio ga njemački kemičar Eugen Baumann
- Proizvodnja je bila ograničena zbog **ekstremne krutosti**
- 1926. je započela komercijalna primjena, tvrtka B.F. Goodrich je razvila **metodu za plastifikaciju PVC–a** miješanjem s aditivima, što je rezultiralo **fleksibilnijim materijalom koji se lakše prerađuje**



- **Slobodna radikalna polimerizacija** (dioktanoil peroksid, dicetil peroksidikarbonat)
- **Suspenzijska polimerizacija (80 %)**
- **Emulzijska polimerizacija (12 %)**
- **Polimerizacija u masi (8 %)**
- Maseni prosjek molekulskih masa 100.000–200.000

# Poli(vinil–klorid) (PVC)

- Prirodno bijel i vrlo krut
- Prije nego se PVC može pretvoriti u konačni proizvod, uvijek je potrebno **dodavanje aditiva** (plastifikatori, toplinski stabilizatori, UV stabilizatori, toplinski modifikatori, punila, usporivači gorenja,...)
- Proizvodi se uz dodatak **do 50 % plastifikatora**
  - ❑ **Kruti** ili neplastificirani PVC (RPVC ili uPVC) – sadrži malo ili nimalo plastifikatora
  - ❑ **Fleksibilni PVC**
- **Plastifikatori**
  - ❑ **Fleksibilni PVC** sadrži **plastifikatore** koji čine materijal mekšim i **fleksibilnijim**, i snižavaju  $T_g$ , **povećavaju razmak između lanaca** i djeluju kao **lubrikanti**
  - ❑ Najčešća vrsta **plastifikatora** koji se koriste u PVC-u su **ftalati**, koji su **diesteri ftalne kiseline**

# Poli(vinil–klorid) (PVC)

## ➤ Svojstva

- **Visoka tvrdoća**, povećava se s porastom molekulske mase
- **Vrlo niska toplinska stabilnost**, potreban je dodatak toplinskih stabilizatora, **maksimalna radna temperatura oko 60 °C**, dobra otpornost na vatru (zbog Cl u sastavu)
- Dobar el. izolator ali **lošiji od PE** (koristi se za nisku i srednju voltažu)
- **Otporan na kiseline, lužine, soli, masnoće i alkohole**, što ga čini otpornim na korozivne uvjete u kanalizaciji zbog čega se često koristi u kanalizacijskim sustavima
- uPVC (neplastificirani PVC) otporan na neka otapala, plastificirani je manje otporan



# Poli(vinil–klorid) (PVC)

|                              | Kruti PVC | Fleksibilni PVC |
|------------------------------|-----------|-----------------|
| Gustoća (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,3–1,45  | 1,1–1,35        |
| Čvrstoća (MPa)               | 31–60     | 10–25           |
| Modul elastičnosti (MPa)     | 1500–3000 | 1,5–15          |

## ➤ Kruti:

### ➤ U građevini, krutost i niska zapaljivost su korisni

- ❑ Cijevi (50 % proizvedenog PVC)
- ❑ Okviri prozora
- ❑ Okviri vrata



## ➤ Fleksibilni

### ➤ U kombinaciji s plastifikatorima (do 50 %)

- ❑ Izolacija električnih kablova
- ❑ Imitacija kože
- ❑ Zastori na tuševima
- ❑ Crijeva
- ❑ Vinilne ploče





# Poli(vinil–klorid) (PVC)

## ➤ Utjecaj na zdravlje

### ➤ Plastifikatori (ftalati)

- ❑ Nisu kovalentno vezani za polimernu matricu, visoko podložni ispiranju (*leaching*). Nisko molekularni ftalati se postupno izbacuju iz upotrebe, visoko molekularni se generalno smatraju sigurnijim
- ❑ Alternativa su adipati i esteri

### ➤ Toplinski stabilizatori

- ❑ Minimiziraju gubitak HCl, proces degradacije koji započinje iznad 70 °C, kada počne on je autokatalitički
- ❑ Merkaptidi kositra i derivati teških metala (Pb, Cd) se često koriste u krutom PVC

### ➤ Vinil–klorid monomer

- ❑ Vinil–klorid monomer (VCM) je povezan s karcinomom kod radnika u PVC industriji, tehnologija za uklanjanje VCM iz proizvoda postala je strogo i visoko regulirana

### ➤ Dioksini

- ❑ PVC daje značajan doprinos nastajanju dioksina u spalionicama, moderne spalionice rade u uvjetima koje minimiziraju nastanak dioksina (iznad 850 °C)

# Poli(vinil–klorid) (PVC)

## Modifikacija

### ➤ Klorirani PVC (CPVC)

- ❑ Modificiran klorinacijom PVC, **povećava udio Cl na 67–74 % (PVC 57 %)**
- ❑ Proizvodi se reakcijom slobodne radikalske klorinacije PVC
- ❑ Molekula klora se raspada na slobodne radikale klora izlaganjem UV svjetlu koje inicira klorinaciju vodene suspenzije granula PVC
- ❑ Koristi se u **toplijem i korozivnijem okruženju nego PVC**
- ❑ CPVC može izdržati korozivnu vodu 40–50 °C topliju nego PVC
- ❑ CPVC je značajno istezljiviji i fleksibilniji
- ❑ Bolji izolator nego bakrene cijevi, bolje održava temperaturu vruće i hladne vode