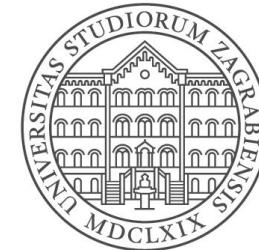




Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERNO INŽENJERSTVO

STUDIJ: Kemijsko inženjerstvo

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

Izvođenje nastave

- **srijedom, početak u 8:00**

Zagrepčanka, predavaonica Vijećnica 2

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

Predavanja, prvi dio kolegija

Ljerka Kratofil Krehula

4. listopada

11. listopada

18. listopada

25. listopada: 1. kolokvij (od 8:30 do 10:30)

Laboratorijske vježbe, prvi dio kolegija

srijedom, 12 - 14 h

Bit ćete obaviješteni o početku vježbi.

ZPIOKT, Savska cesta 16,

asistentica Ana Peršić, mag. ing. oeconomics.

Prvi dio kolegija nema seminar.

1. dio kolegija (Kratofil Krehula) - ocjenjivanje

Ukupna ocjena:

maksimalno 85 bodova

70 bodova - kolokvij

10 bodova - lab. vježbe

*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)

**Za opravdane izostanke, ne oduzimaju se bodovi. Javiti se nastavniku e-mailom na krehula@fkit.hr*

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.

Polimeri

Polimeri su makromolekule.

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

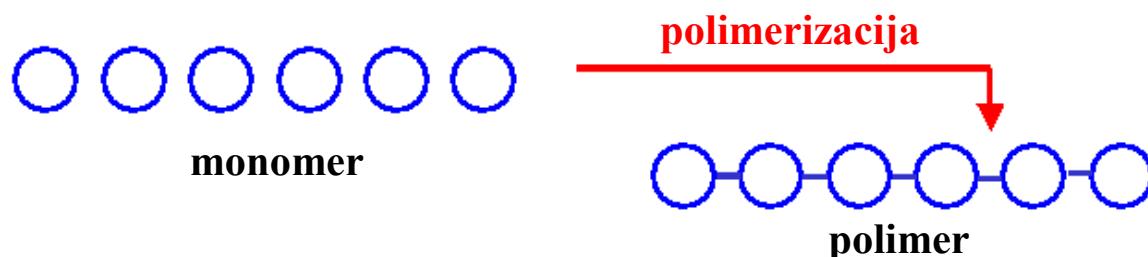
Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulske mase u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica i te se makromolekule tada nazivaju polimerima.

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.

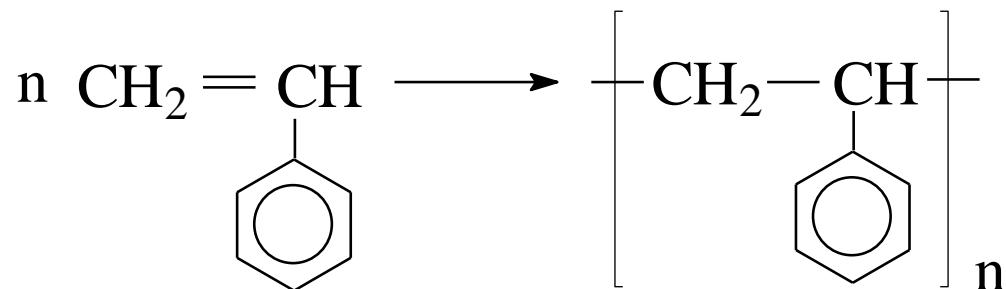
Polimer istog sastava ne mora imati istu vrijednost molekulske mase.

Prva polimerizacija u laboratoriju: proveo ju je **Eduard Simon** 1839. kada je zagrijavao *tekućinu* nastalu destilacijom storaksa (prirodni balzam), a produkt je bila *kruta prozirna masa*.



POLISTIREN

- proizvodnja polistirena iz stirena (vinil-benzena)



Stiren (vinil-benzen)
tekućina

polistiren (poli (vinil-benzen)), PS
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 prirodna guma.*

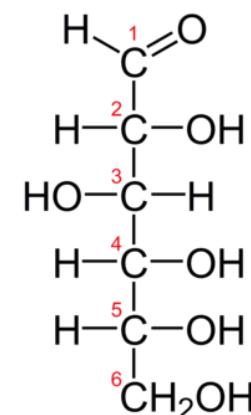
Neki prirodni polimeri ne upotrebljavaju se kao materijali, ali se ubrajaju u makromolekule (polimere): polisaharidi, enzimi, proteini.

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.

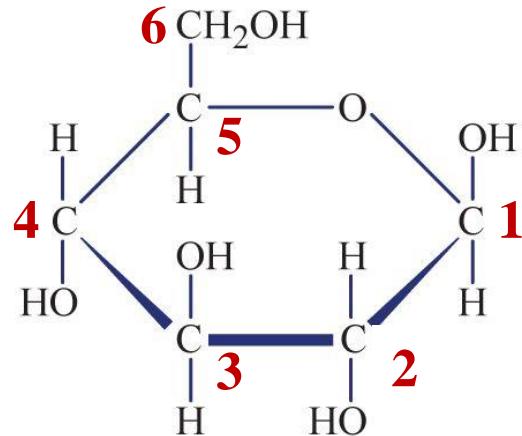
glukoza C₆H₁₂O₆



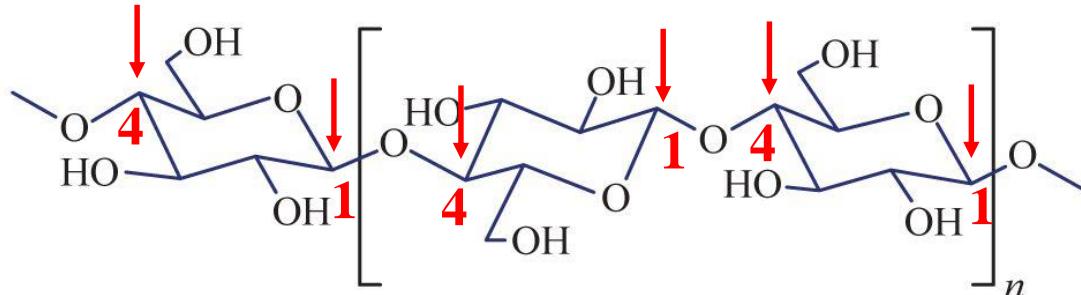
Da bi se dobila ponavljajuća jedinica u celulozi, treba formulu C₆H₁₂O₆ oduzeti molekulu vode:

formula celuloze (C₆H₁₀O₅)_n

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



glukoza



celuloza

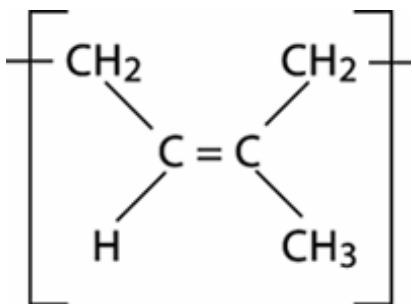
Hidroksilne skupine na prvom i četvrtom atomu ugljika u ponavljačoj jedinici uspostavljaju kisikove mostove sa susjednim jedinicama i tako se vežu u niz, tj. u lanac celuloze.

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

PRIRODNI KAUČUK

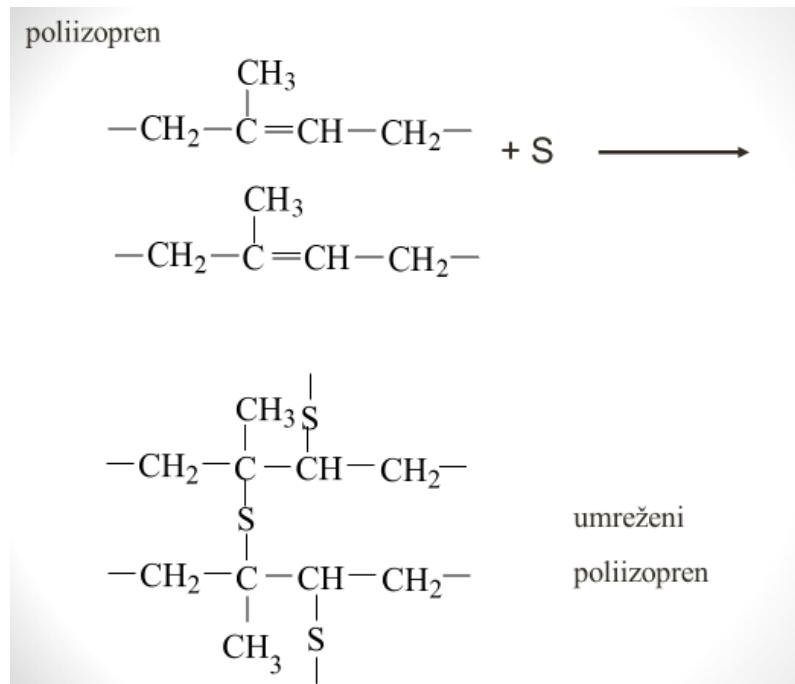
poliizopren

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.

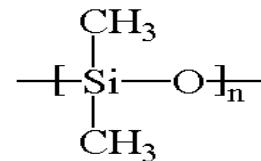
1. polimeri organskog porijekla:

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.



NOMENKLATURA POLIMERA

1. skupina polimera

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

Monomer



etilen

Polimer



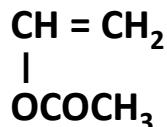
polietilen, PE



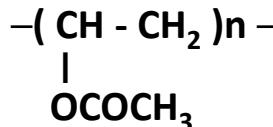
propilen



polipropilen, PP



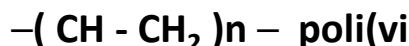
vinil-acetat



poli(vinil-acetat), PVAc



vinil-klorid



poli(vinil-klorid), PVC



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.



Strukturalna građa molekula polimera

POLIMER:

- homopolimer - sastoji se od 1 vrste monomera
- kopolimer

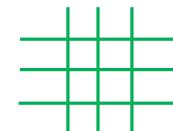
- linearan



- razgranat



- umrežen



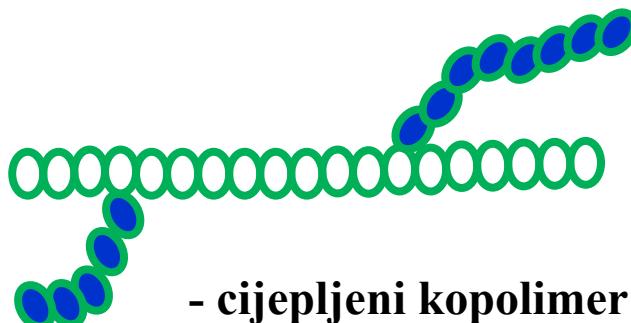
Kopolimeri



- alternirajući kopolimer



- statistički ili random kopolimer

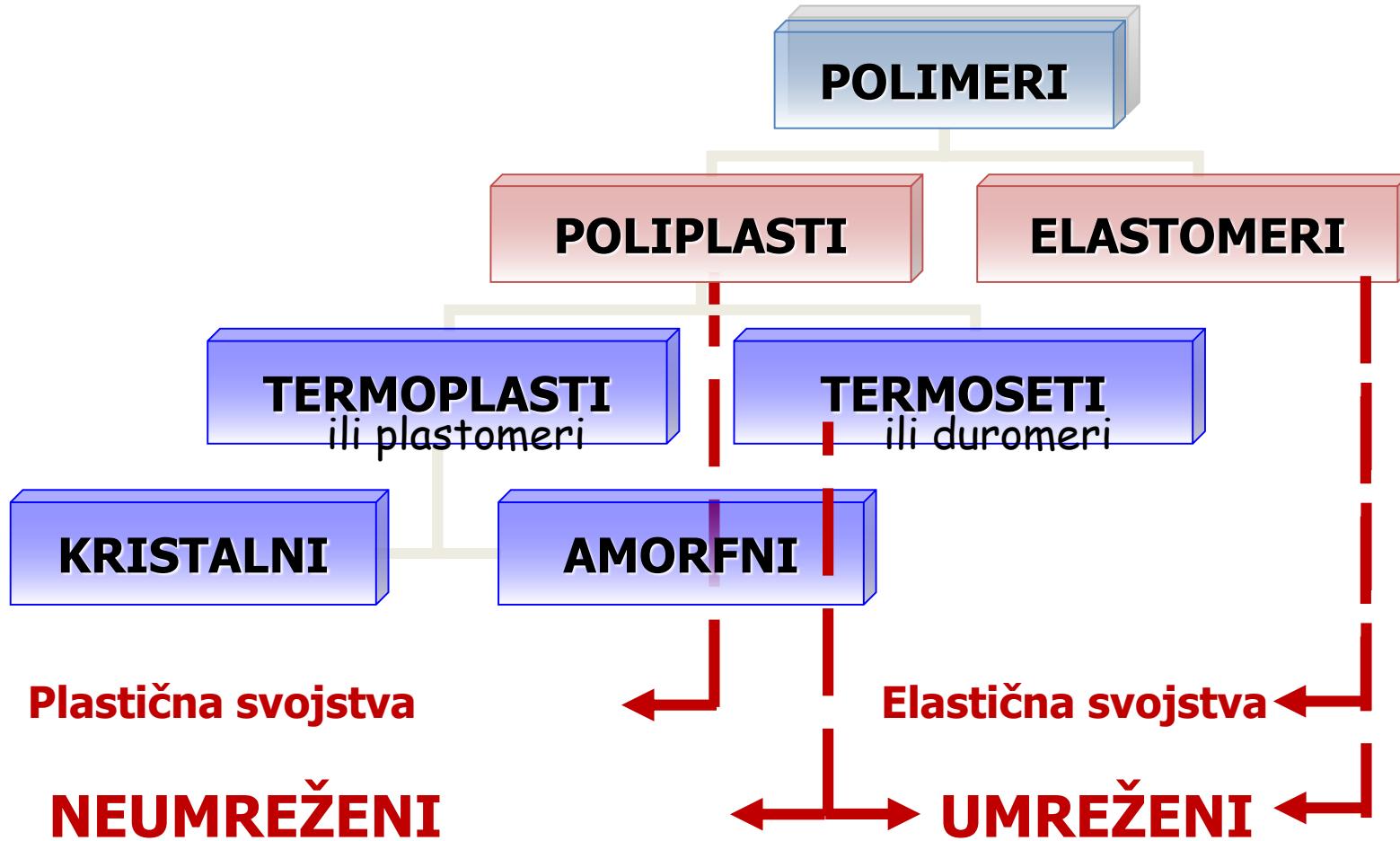


- cijepljeni kopolimer
ili graft kopolimer



- blok kopolimer

PODJELA POLIMERA prema primjenskim svojstvima



POLIMERNI MATERIJALI

Svojstva polimera ovise o:

- Strukturi polim. molek. (lanca)
 - veličini molek. masa
 - umreženosti
 - Duromeri
 - Guma
 - neumreženosti
 - Linearni
 - Razgranati
 - Amorfni
 - Kristalni
 - Semikristalni
- Kemijskom sastavu
 - Poliolefini (PE,PP)
 - Poliesteri (PET)
 - Poliuretani
 - Poliamidi („najlon“)
 - Celuloza
 - Epoksi smole
 - Polikarbonati (PC)
 - Polibutadien (BR guma)
 - Polikloropren (CR guma)
 - Silikoni
 - Polisilani

Svojstva polimera

- **Kemijska**
 - degradacija
 - topljivost
 - gorivost
 - barijerna svojstva
- **Mehanička**
 - čvrstoća
 - istezanje
 - tvrdoća
- **Fizička**
 - temperatura taljenja
 - gustoća
 - viskoznost
- **optička**
 - transparentnost
 - sjaj
- **električna**
 - električna vodljivost

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 molekulske masa polimera
- d) amorfna/kristalna struktura
- e) morfologija – višefazni sustavi

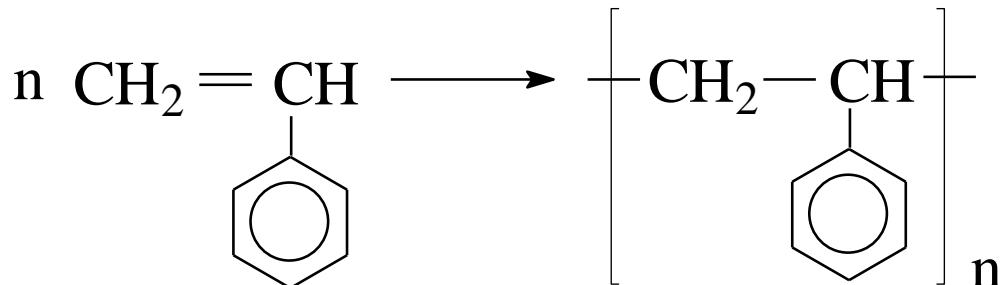
S
V
O
J
S
T
V
A

ODREĐUJU PODRUČJE PRIMJENE I
KVALITETU PROIZVODA

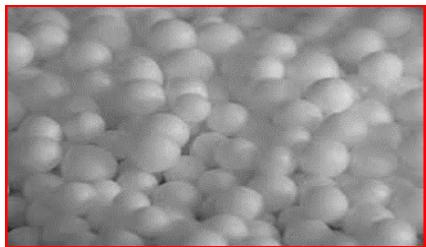
ZAŠTO
SU VAŽNA

Važni polimerni materijali

POLISTIREN, PS

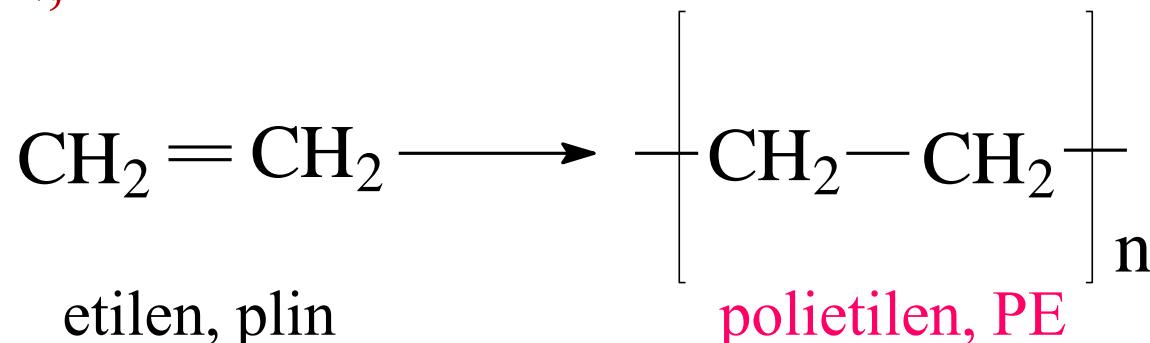


Stiren (vinil-benzen) polistiren (poli (vinil-benzen)), PS



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

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

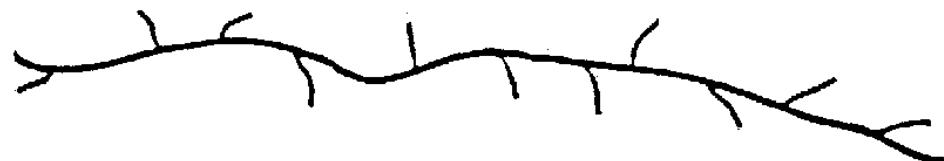
LLDPE - linearni polietilen niske gustoće

UHMWPE - polietilen vrlo velikih molekulskih masa

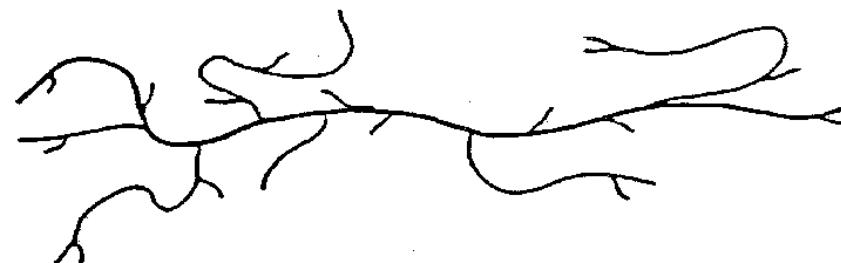
(a) HDPE



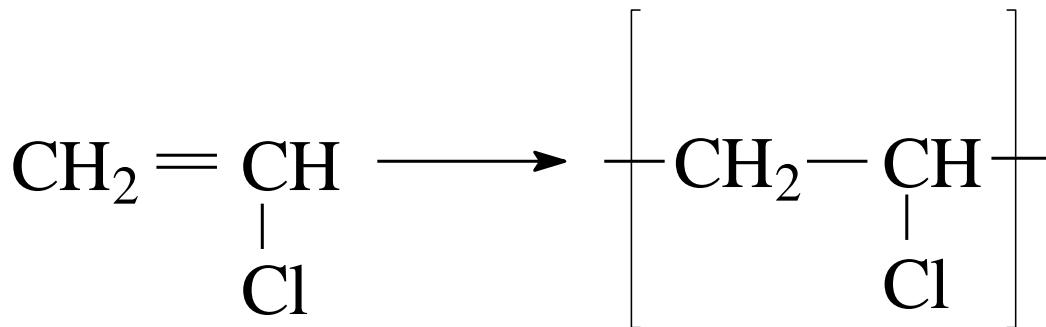
(b) LLDPE



c) LDPE



POLI(VINIL-KLORID), PVC



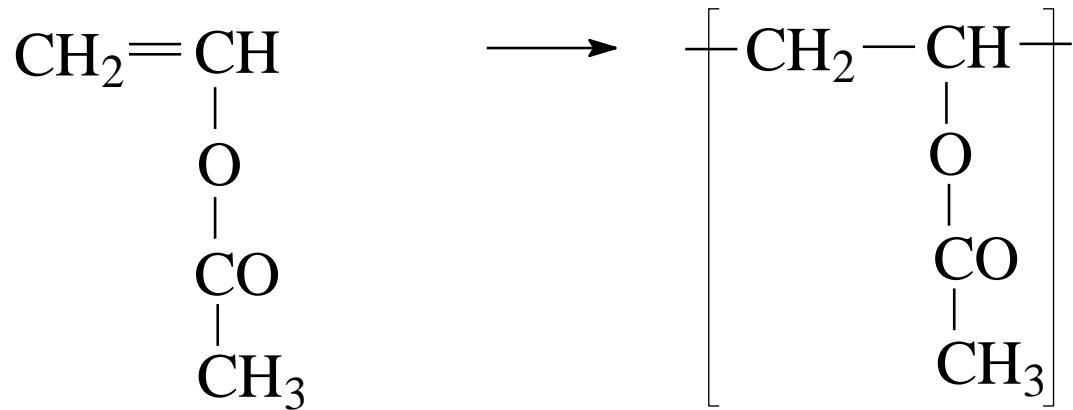
vinil-klorid, plin

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



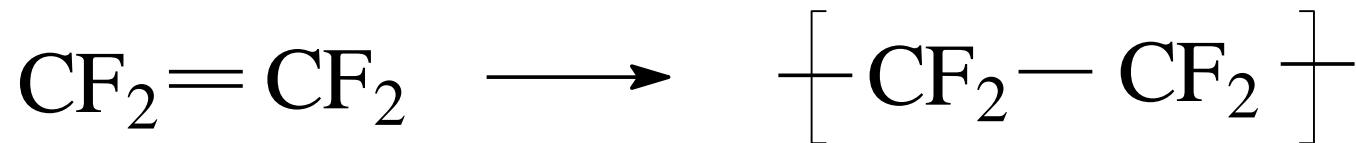
vinil-acetat, tekućina

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



Tetra(fluor-etilen)

poli(tetrafluor-etilen),

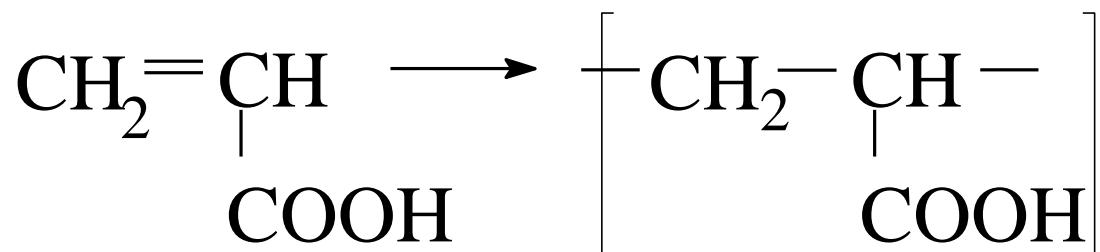
PTFE

- 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



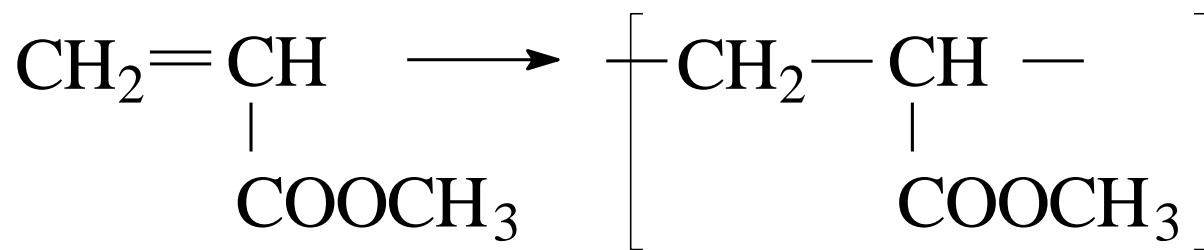
Teflon

POLIAKRILATI



Akrilna kiselina

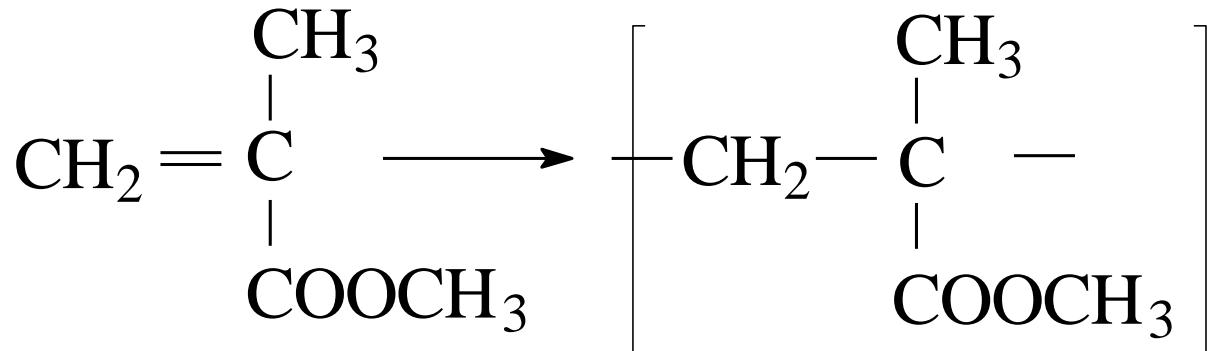
poli(akrilna kiselina), PAA



Metilni ester akrilne kiseline

metakrilat

poli (metil-akrilat), PMA



Metil ester metakrilne kiseline

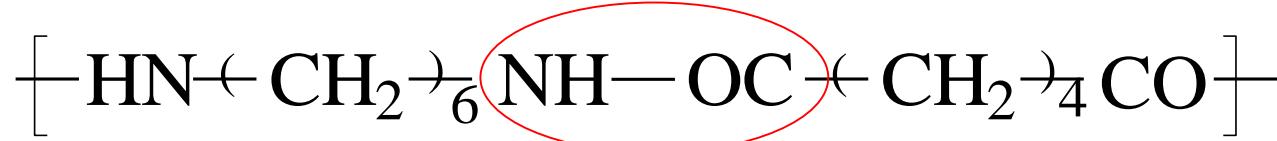
metil- metakrilat

poli (metil-metakrilat)

PMMA

- PMMA – za zaštitne premaze
 - *Plexiglas*

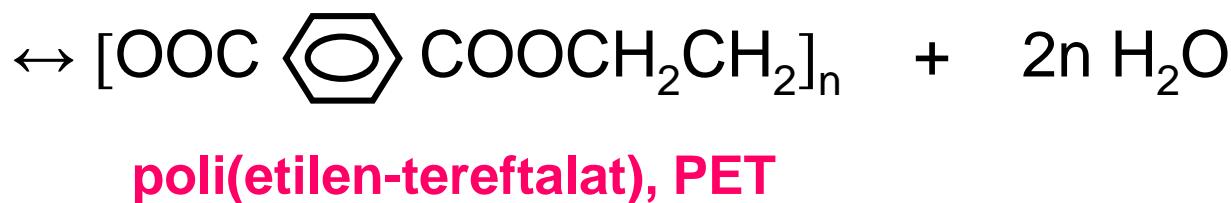
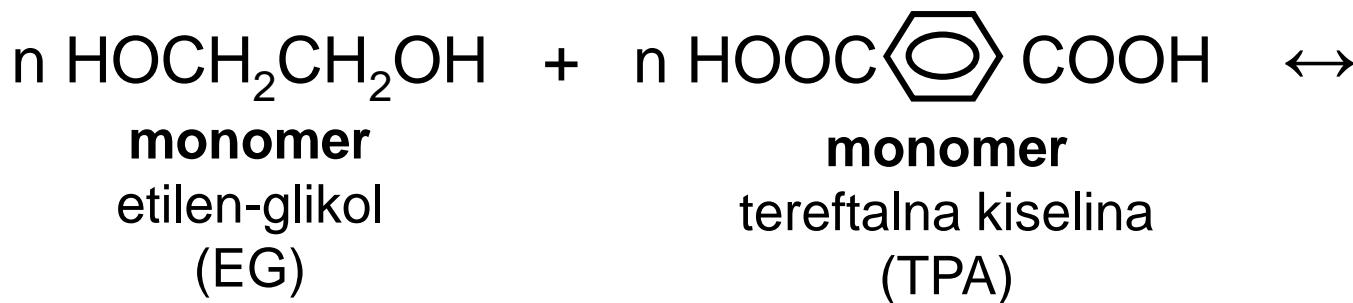
POLIAMIDI



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

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

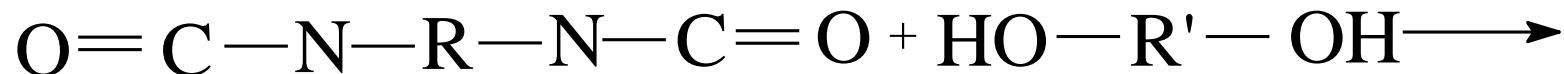
POLIESTERI



PET

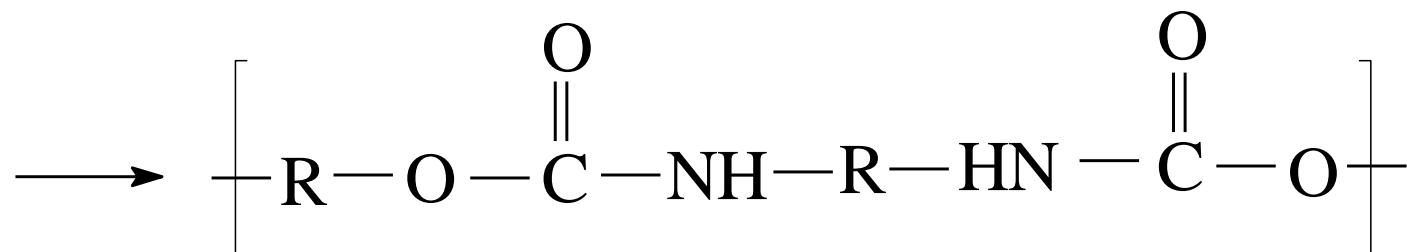
- najviše primjenjivani poliester
- za ambalažu: boce i ostali spremnici, folije
- za tekstil
- za automobilsku industriju-odbojnici
(vrlo žilav materijal)
- konstrukcijski materijal

POLIURETANI, PU



Diizocijanat

dialkohol



poliuretan, PU

- za mekane i tvrde spužve
- za pokućstvo
- za sportsku opremu

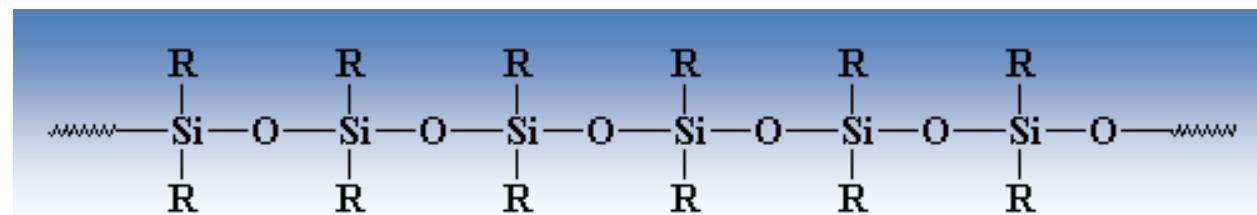
ANORGANSKI POLIMERI

- 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

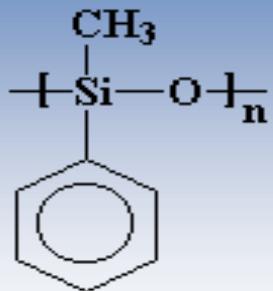
Osnovni lanac sastoji se - silicijevog i kisikovog atoma

R - organska grupa

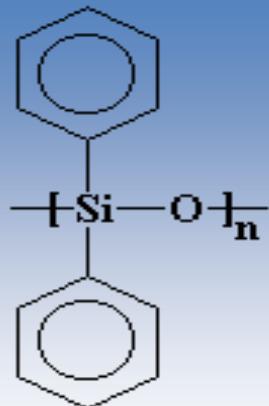
metilne grupe – poli(dimetil siloksan).

- *fenilna grupa* – poli(difenil siloksan)

Poli(dimetil siloksan) najčešće upotrebljavani silikon.

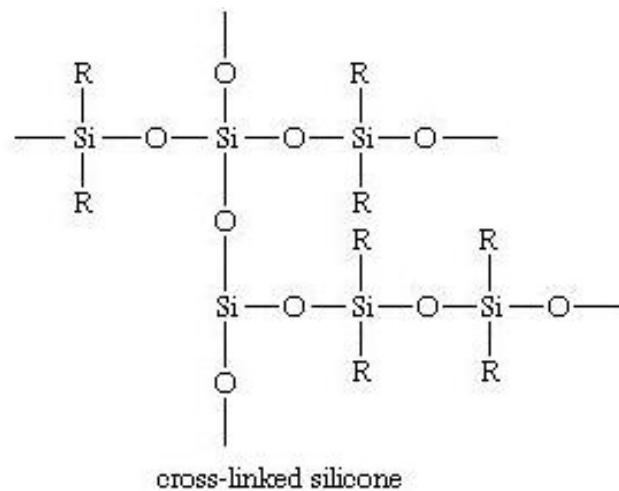
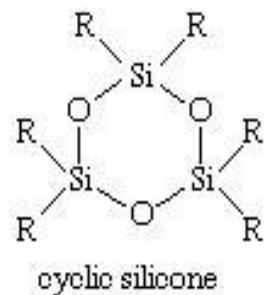
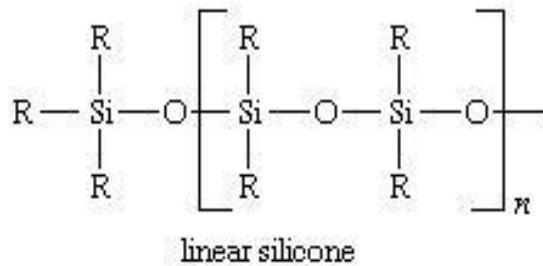


polymethylphenylsiloxane

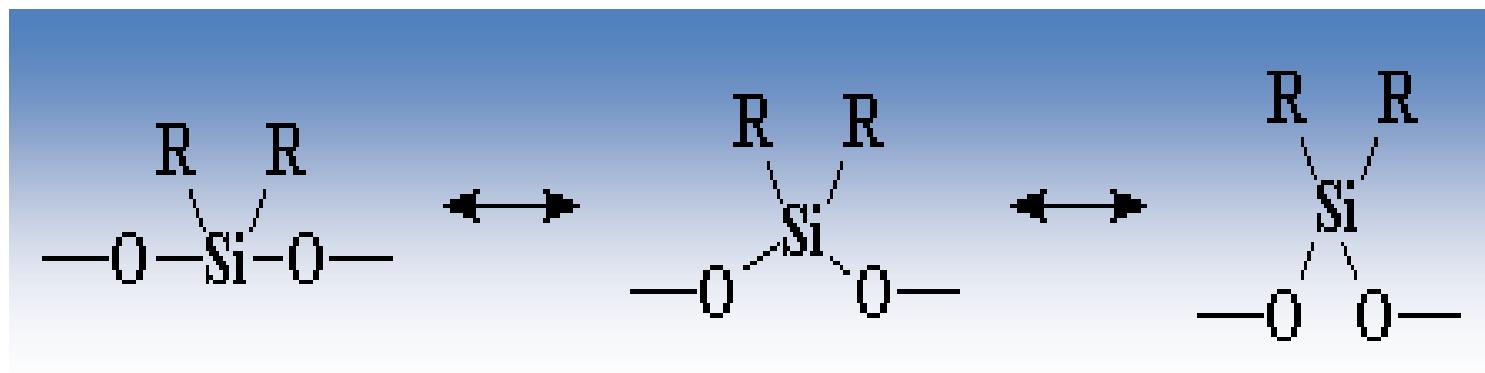


polydiphenylsiloxane

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



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

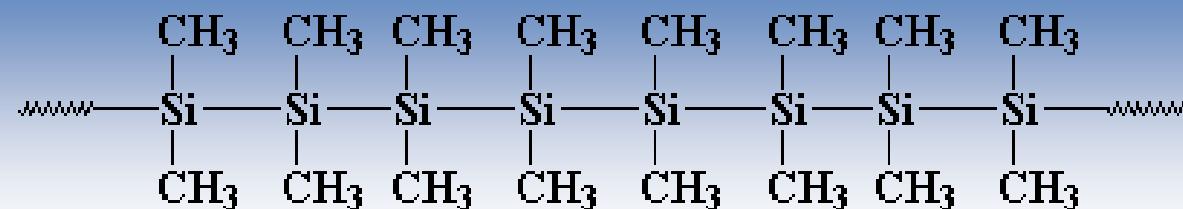


Kut koje tvore te veze može se otvarati i zatvarati
(kao otvaranje i zatvaranje škara)

Polisilani

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

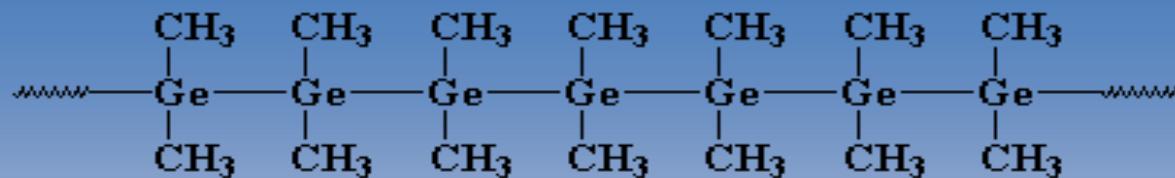
1949. godine sintetizirani polisilan nazvan je *poli(dimetil silan)*, strukturne formule



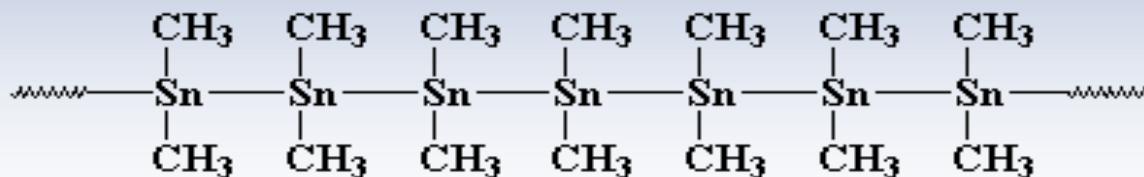
- čvrsti kristali - netopljivi
- zagrijavanjem tali se tek kod 250 °C

Poligermani i polistanani

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



polydimethylgermane

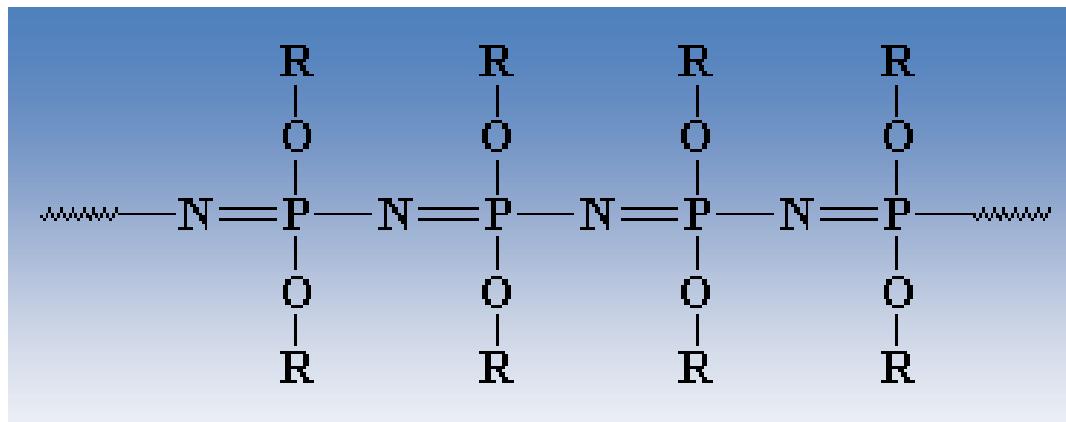


polydimethylstannane

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

Polifosfazi

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



R može biti bilo koja organska grupa

Polifosfazi ima

- fleksibilan osnovni lanac – elastomer
- dobri izolatori