



FKITMCMXIX

**Sveučilište u Zagrebu**  
**Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**



# **DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA**

**Ljerka Kratofil Krehula**  
***krehula@fkit.hr***

# Izvođenje nastave

- predavanja i seminar: *petkom, početak u 10:00*  
*- Klub nastavnika, Marulićev trg 20, podrum*

*Seminar: asistentica Ana Peršić, mag. ing. oecoing.*

## 1. dio predavanja

8. ožujka

15. ožujka

22. ožujka

5. travnja

**19. travnja: 1. kolokvij**

(iz prvog dijela predavanja)

## 2. dio predavanja

12. travnja – ne ulazi u 1. kolokvij

26. travnja

3. svibnja

10. svibnja

**17. svibnja: drugi kolokvij**

**24. svibnja i 7. lipnja: sem. radovi**

# Izvođenje nastave

**- prisutnost na 75 % predavanja\***

*\*Za opravdane izostanke, ne oduzimaju se bodovi.*

<b>1. kolokvij</b>	<b>2. kolokvij</b>	<b>seminarski rad</b>	<b>prisutnost na nastavi*</b>	<b>ukupno</b>
<b>maks. 50 bodova</b>	<b>maks. 50 bodova</b>	<b>maks. 20 bodova</b>	<b>maks. 10 bodova</b>	<b>maks. 130 bodova</b>

*Ukupna ocjena:*    **65–81    dovoljan (2)**  
                          **82–98    dobar (3)**  
                          **99-114    vrlo dobar (4)**  
                          **115-130    odličan (5)**

Izlazak na 2 kolokvija ili na ispit

Oba kolokvija trebaju biti pozitivno ocijenjena (min. 25 bodova).

# Polimeri

Polimeri su makromolekule.

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

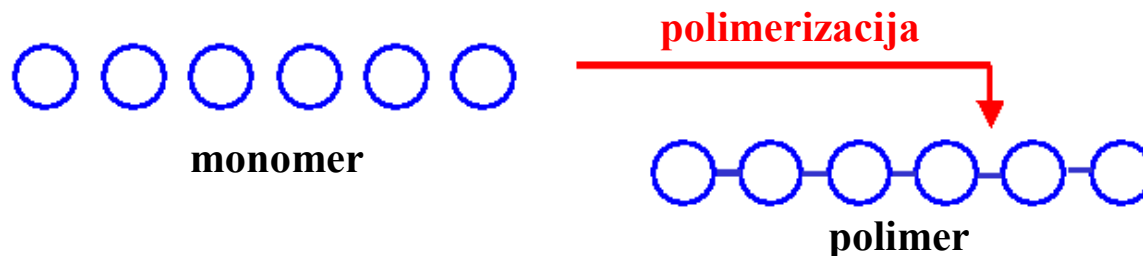
Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Većina makromolekula sastavljena je od istovrsnih ponavljanih jedinica i te se makromolekule tada nazivaju polimerima.

**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.

**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.



**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.

# Sintetski polimeri

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

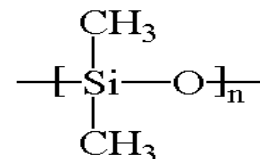
## 1. polimeri organskog porijekla:

polietilen -  $[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$ -

- 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.

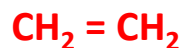


# NOMENKLATURA POLIMERA

## 1. skupina polimera

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

- **Monomer**



*etilen*

- **Polimer**



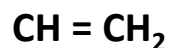
*polietilen, PE*



*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.



# Strukturna građa molekula polimera

## POLIMER:

- homopolimer - sastoji se od 1 vrste monomera
- kopolimer

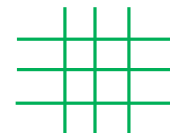
- linearan



- razgranat



- umrežen



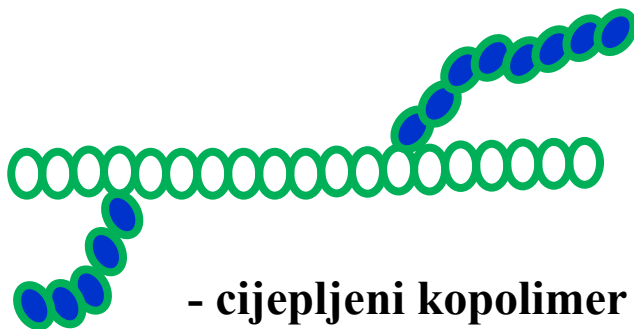
## Kopolimeri



- alternirajući kopolimer



- statistički ili random kopolimer

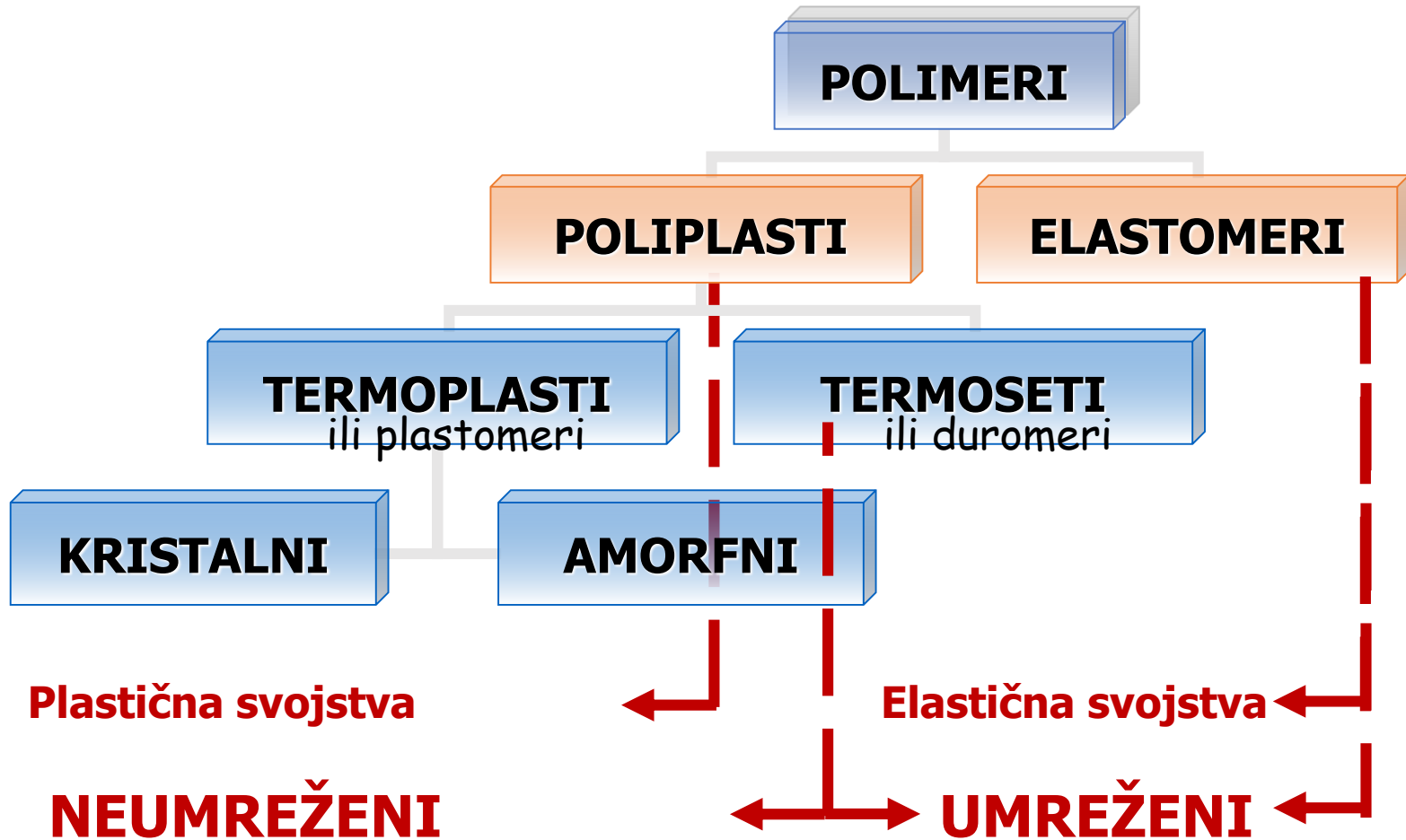


- cijepljeni kopolimer  
ili graft kopolimer



- blok kopolimer

# PODJELA POLIMERA prema primjenskim svojstvima

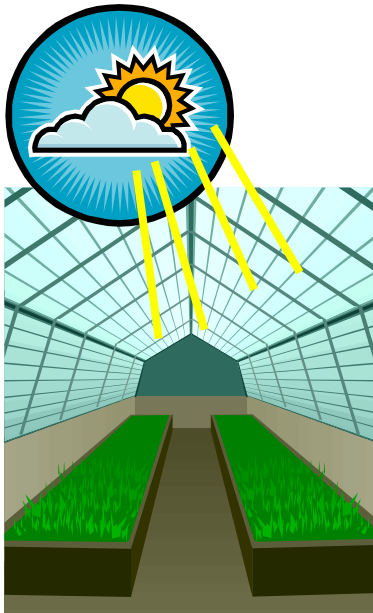


# Degradacija

Degradacija materijala (razgradnja) podrazumijeva različite procese koji **pogoršavaju** njihova **svojstva**.

---

## Posljedice degradacije materijala



- promjena izgleda i/ili
- pogoršanje mnogih svojstava:
  - mehaničkih
  - kemijskih
  - toplinskih
  - barijernih

## DEGRADACIJA POLIMERA

- nastajanje izravnih promjena na polimernim molekulama, njihovoj veličini, razgranatosti, umreženju itd.
- ❖ posljedica promjena u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi koje su izazvane kemijskim, toplinskim, mehaničkim, biološkim ili drugim utjecajima, a najčešći je slučaj kombinacija različitih utjecaja.
- ❖ kemijski proces kojim se mijenja sastav i veličina molekula, ali i struktura makromolekule.
- ❖ promjene uzrokovane degradacijom ovise o vrsti polimera i dodataka (aditiva) u njima
- ❖ postoji više tipova razgradnje ovisno o vrsti utjecaja

# Degradacija polimera

## Uzrok

- ❖ Toplina
- ❖ Kisik
- ❖ Ozon
- ❖ Elektromagnetsko zračenje
- ❖ Radioaktivno zračenje
- ❖ Kemijski čimbenici
- ❖ Mehanička naprezanja
- ❖ Atmosferski čimbenici
- ❖ Biološki čimbenici

## Tipovi degradacije

- Toplinska degradacija
- Oksidacijska degradacija
- Ozonizacijska degradacija
- Fotokemijska degradacija
- Ionizacijska degradacija
- Kemijska degradacija
- Mehanička degradacija
- Starenje
- Biorazgradnja

# Štetni utjecaji na polimere

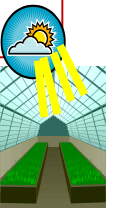
**Polimeri su tijekom svog životnog vijeka u stalnoj interakciji s okolišem i postupno se razgrađuju bez obzira na napore koji se poduzimaju da se to spriječi.**

Procesi razgradnje polimera odvijaju se tijekom:

- proizvodnje,
- prerade,
- upotrebe,
- oporavka (recikliranja) i odlaganja.

**Skлонost razgradnji, kao i brzina razgradnje, ovisi o specifičnosti svakog polimera, a također ovisi o okolini u kojoj se oni upotrebljavaju.**

Najčešće **istodobno** djeluje više uzroka degradacije ili su **uzastopni**.



- **Primjeri degradacije:**

- ❖ **Polietilen** izložen utjecaju kisika pri povišenim temperaturama postaje krt materijal.  
Ta je promjena rezultat smanjenja molekulske mase oksidacijskom razgradnjom te zbog toga povećanjem stupnja kristalnosti boljim rasporedom (slaganjem) nastalih lanaca polimera nižih molekulskih masa.  
**Konkretan primjer:** pucanje, tj. pad čvrstoće plastičnog predmeta izloženog vanjskim uvjetima nekoliko godina
- ❖ **Polibutadien (elastomer)** – oksidacijom se povećava stupanj umreženja – gubitak elastomernih svojstava.
- ❖ **Poli(vinil-klorid)** – utjecaj povišene temperature (primjerice neprilagođenim uvjetima prerade) – izrazita promjena boje.  
**Konkretan primjer:** postupno žućenje PVC prozora ili plastičnih kućišta nekih kućanskih aparata izloženih svjetlosti tijekom više godina.
- ❖ **Poli(etilen-tereftalat)** – podložan kemijskoj razgradnji: hidroliza, glikoliza, metanoliza.



---

**TABLE 11.1 Major Synthetic Polymer Degradative Agents**

<b>Degradation Agent</b>	<b>(Most) Susceptible Polymer Types</b>	<b>Examples</b>
<u>Acids and bases</u>	Heterochain polymers	<u>Polyesters, polyurethanes</u>
Moisture	Heterochain polymers	Polyesters, nylons, polyurethanes
High-energy radiation	Aliphatic polymers with quaternary carbons	Polypropylene, LDPE, PMMA, poly(alpha-methylstyrene)
<u>Ozone</u>	<u>Unsaturated polymers</u>	<u>Polybutadienes, polyisoprene</u>
Organic liquids/vapors	Amorphous polymers	
Biodegradation	Heterochain polymers	Polyesters, nylons, polyurethanes
<u>Heat</u>	<u>Vinyl polymers</u>	<u>Poly(vinyl chloride), poly(alpha-methylstyrene)</u>
Mechanical (applied stresses)	Polymers below $T_g$	

---

C. E. Carraher, Introduction to Polymer Chemistry, Taylor & Francis, 2017., str. 371.