



Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu

## Daljnji razvoj organskih sintetskih polimera

**Ante Jukić**

Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju  
HR-10000 Zagreb, Savska cesta 16, p.p. 177 / Tel. +385-1-4597125 / E-adresa: ajukic@fkit.hr



PROSLAVA 40. OBLJETNICE DRUŠTVA ZA PLASTIKU HRVATSKE I 30. OBLJETNICA ČASOPISA POLIMERI  
SAVJETOVANJE PLASTIKA I GUMA – DANAS I SUTRA

U Zagrebu, 23. rujna 2010.

### POLIMERNI MATERIJALI

#### Proizvodnja:

200 x 10<sup>6</sup> t, udvostručena zadnjih 10 godina

→ 2030. godine, ~ 400 x 10<sup>6</sup> t

- a) unaprjeđenje postojećih proizvodnih procesa  
(katalitički sustavi, optimalizacija reakcijsko-procesnih uvjeta...)  
i razvitak novih proizvodnih procesa
- b) poboljšanje svojstava  
(strukturne pravilnosti, homogenost sastava i strukture,  
toplinske, oksidacijske, UV i mehaničke postojanosti,  
preradljivosti i uporabe...)  
postojećih materijala i iznalaženje novih

Pregled pojavljivanja riječi *polimer* u naslovu, sažetku i ključnim riječima znanstvenih radova sadržanih u podatkovnoj i javno dostupnoj bazi Scopus, po vremenskim dekadama.

(1960: 366 / 1970: 3 490 / 1980: 5 362 / 1990: 10 056 / 2000: 21 838 / 2009: 45 373)

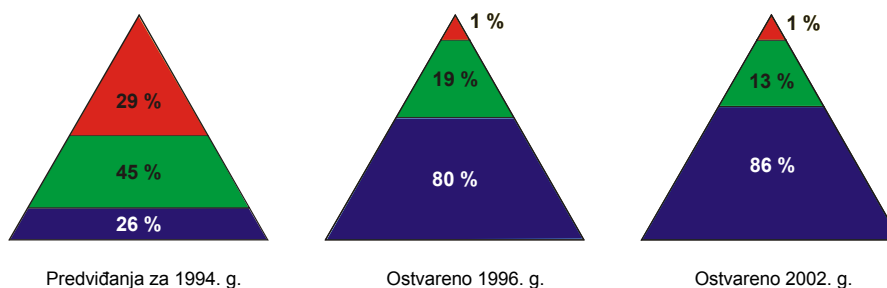
| Razdoblje                            |                         | 1960.-1969.                                           | 1970.-1979.                                                                                                                               | 1980.-1989.                                                                                                                                                            | 1990.-1999.                                                                                                                           | 2000.-2010.                                                                                                            |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bilješki ukupno                      |                         | 10 051                                                | 45 356                                                                                                                                    | 83 448                                                                                                                                                                 | 151 026                                                                                                                               | 324 997                                                                                                                |
| P<br>O<br>D<br>R<br>U<br>Č<br>J<br>E | KEMIJA                  | 2 764                                                 | 5 669                                                                                                                                     | 12 252                                                                                                                                                                 | 34 266                                                                                                                                | 98 711                                                                                                                 |
|                                      | TEHNIKA ili proizvodnja | 2 003                                                 | 17 577                                                                                                                                    | 31 035                                                                                                                                                                 | 29 134                                                                                                                                | 72 217                                                                                                                 |
|                                      | MEDICINA                | 1 854                                                 | 4 169                                                                                                                                     | -                                                                                                                                                                      | -                                                                                                                                     | -                                                                                                                      |
|                                      | MATERIJALI              | 1 382                                                 | 13 946                                                                                                                                    | 31 769                                                                                                                                                                 | 72 013                                                                                                                                | 149 259                                                                                                                |
|                                      | FIZIKA                  | 1 166                                                 | -                                                                                                                                         | 6 919                                                                                                                                                                  | 22 907                                                                                                                                | 59 964                                                                                                                 |
|                                      | KEMIJSKO INŽENJERSTVO   | -                                                     | 3 650                                                                                                                                     | 8 582                                                                                                                                                                  | 21 070                                                                                                                                | 50 572                                                                                                                 |
| Najzastupljenije ustanove            |                         | Russian Academy of Sciences, Kyoto University, DuPont | Russian Academy of Sciences, Kyoto University, University of Manchester, Moskovskij Gosudarstvennyj Universitet, Alcatel-Lucent Bell Labs | Russian Academy of Sciences, Kyoto University, University of Massachusetts Amherst, CNRS Centre National de la Recherche Scientifique, Case Western Reserve University | Russian Academy of Sciences, Kyoto University, Tokyo Institute of Technology, Massachusetts Institute of Technology, Osaka University | Russian Academy of Sciences, Kyoto University, Tokyo Institute of Technology, Zhejiang University, University of Tokyo |

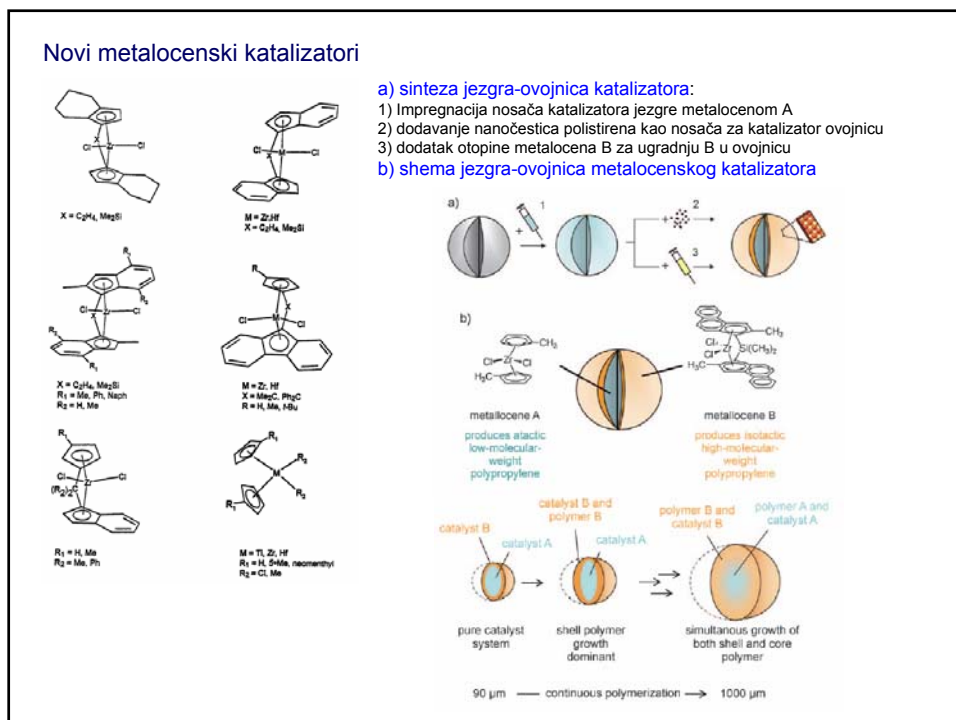
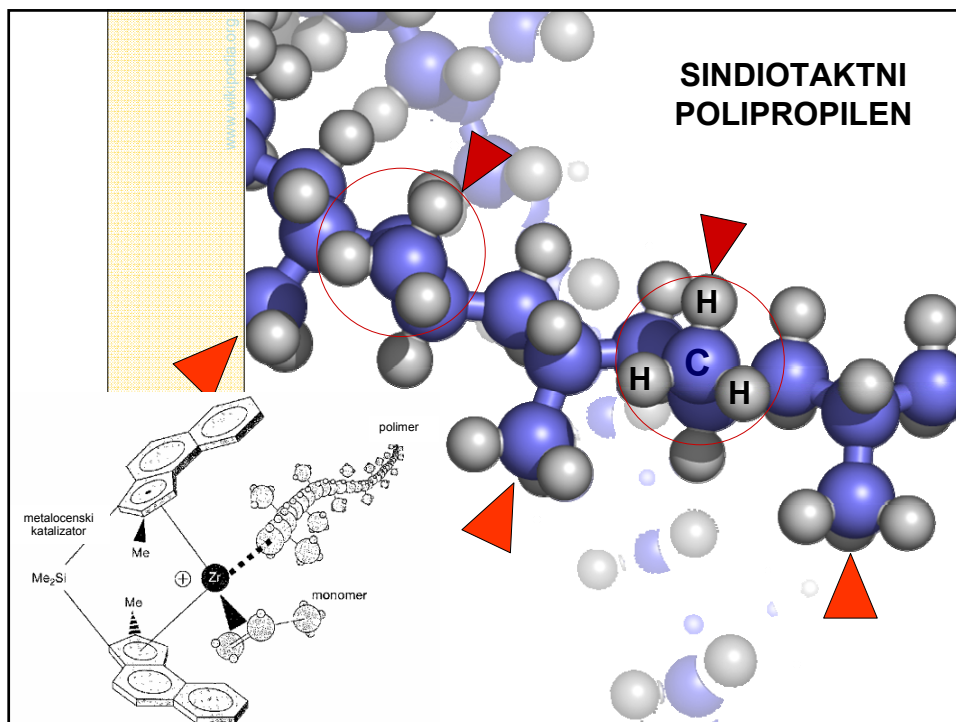
## Plastomerni materijali

Temeljni: PE (PE-LD, PE-HD, PE-LLD,...), PP, PVC, PET, PS

Konstrukcijski: PC, PBT, PA, PMMA, POM, ABS/SB, TPE,...

Posebnih svojstava: LCP, PEEK, PPS, PES, PEI.





## RADIKALSKE POLIMERIZACIJE

Najzastupljenije reakcije i procesi polimerizacije,  $> 100 \times 10^6$  t/god.  
( $> 50\%$  svih polimera)

### Prednosti

- veliki broj monomera  $\rightarrow$  homopolimeri + kopolimeri
- vodeni medij  $\rightarrow$  izotermni uvjeti
- postupci: u masi, otopini, suspenziji i emulziji ( $T \rightarrow 100\text{ }^\circ\text{C}$ )

### Nedostatci

- mala brzina inicijacije, velika propagacije ( $k_i \ll k_p$ )
- otežan molekularni inženjering – upravljanje strukturnim svojstvima
- strukturne nepravilnosti (polidisperznost, heterogenost)
- nije moguće istovremeno postići veliku brzinu i doseg reakcije te zahtijevanu veliku molnu masu nastalog polimera

### Razvitak $\rightarrow$ kontrolirane / žive radikalne polimerizacije

- polimeri zahtijevane građe i strukturne pravilnosti  $\rightarrow$  željena svojstva uz jednostavniji proces prema anionskim i kationskim polimerizacijama

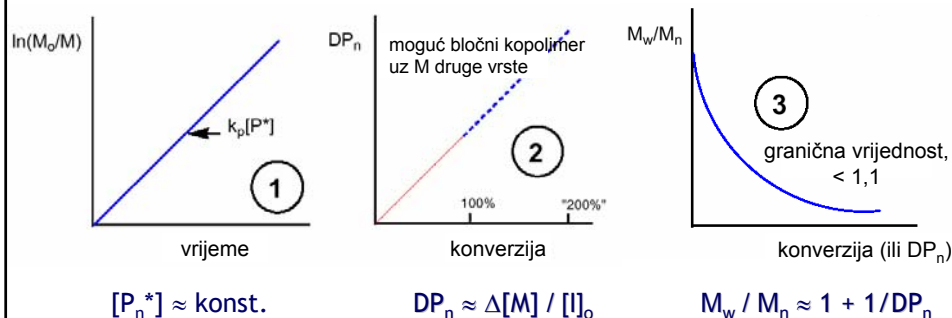
## Kontrolirane / žive radikalne polimerizacije

- postojani (živi) radikali

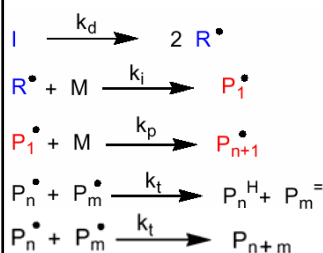
Upravljanje rastom lanca:

“dinamička” ravnoteža između aktivne (makro-radikalne) i neaktivne (polimerne) vrste; reakcije terminacije ili prijenosa isključene ili zanemarive (niska koncentracija radikalnih vrsta);

$$k_t \text{ i } k_{tr} \ll k_p, R_i \approx R_p$$



## Klasična slobodno - radikalna polimerizacija



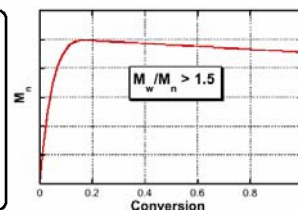
I: RO-OR, RN=NR

$T \sim 80 \pm 20^\circ\text{C}$

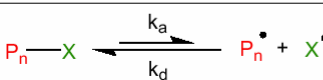
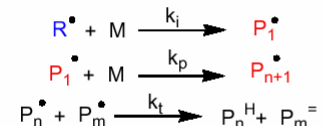
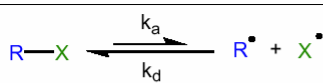
$k_{dec} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$k_p \sim 10^{3 \pm 1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_t \sim 10^{7 \pm 1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$



## Kontrolirane radikalne polimerizacije



NMP, ATRP, RAFT

$T \sim 120 \pm 20^\circ\text{C}$

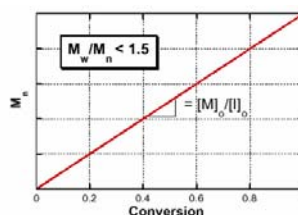
$k_a \sim 10^{0 \pm 2} \text{ s}^{-1}$

$k_d \sim 10^{8 \pm 1} \text{ s}^{-1}$

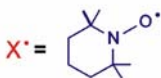
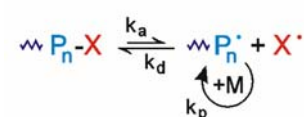
$k_p \sim 10^{4 \pm 1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_t \sim 10^{7 \pm 1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$K \sim 10^{-8 \pm 1}$



## Radikalna polimerizacija posredstvom nitroksida (NMP)



$P_n^\bullet$  = propagirajući makroradikal  
 $X^\bullet$  = stabilni radikal  
 (najčešće nitroksil, razgradnjom tetrametilpiperidinoksila -TEMPO)

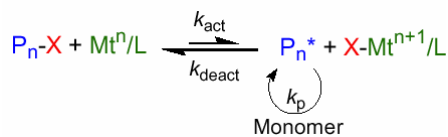
Reakcijski mehanizam - povratna deaktivacija reakcije polimerizacije posredstvom nitroksida - stabilne slobodno radikalne polimerizacije

(engl. Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP)

Nastale slabo-aktivne vrste ( $P_n-X$ ) mogu raspadom ponovno proizvesti slobodne radicalske čestice, pri čemu makroradikali  $P_n^\bullet$  reagiraju s monomerom,  $M$ , i nastavljaju reakciju propagacije

- **prednosti:** jednostavan mehanizam
- **nedostatci:** (1) veliki broj vinilnih monomera vrlo slabo ili uopće ne polimerizira uslijed velike stabilnosti kompleksa propagirajućeg i stabilnog radikala, (2) zbog male brzine reakcije često su potrebne visoke temperature reakcije ( $> 100^\circ\text{C}$ ) (3) velike koncentracije inicijatora i monomera, što ograničava polimerizaciju na proces u masi

## Radikalna polimerizacija prijenosom atoma (ATRP)



Reakcijski mehanizam - povrata  
deaktivacija reakcije polimerizacije  
prijenosom atoma  
(engl. Atom Transfer Radical Polymerization)

**Inicijacija** = redoks-reakcija uz nastajanje radikala i metal-halogenidnog kompleksa

- X = halogeni (Cl, Br, I) ili pseudo-halogeni (-SCN, -N<sub>3</sub>)
- Mt = prijelazni metal (Cu, Co, Ru, Ni, Fe, Pd)
- L = ligand (bipiridin, amini, fosfini, fosfiti, karboksilati, fenoksidi,...)

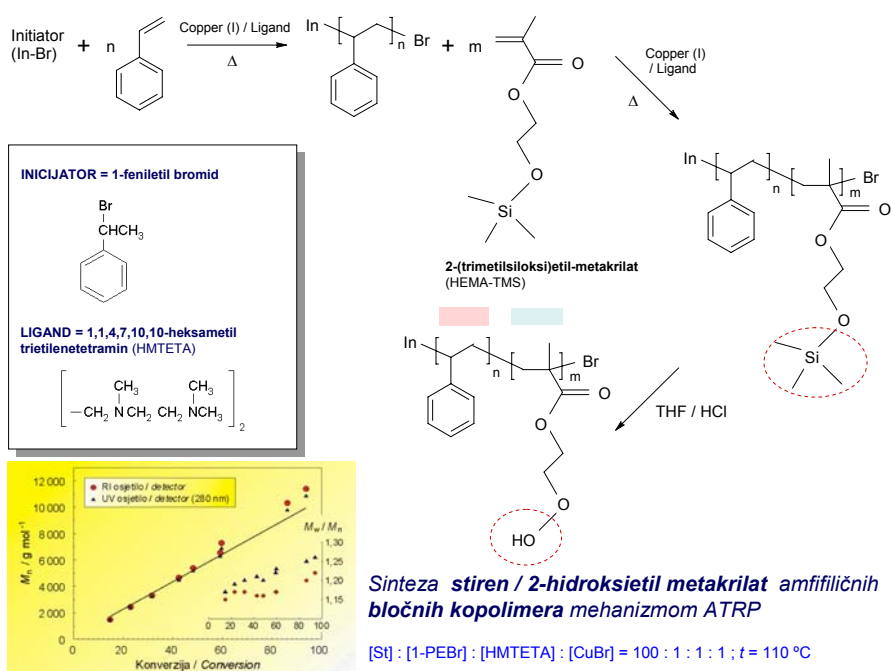
- **prednosti:**

$$DP_n = D[M] / [I]_0$$

$$M_w / M_n < 1,3$$

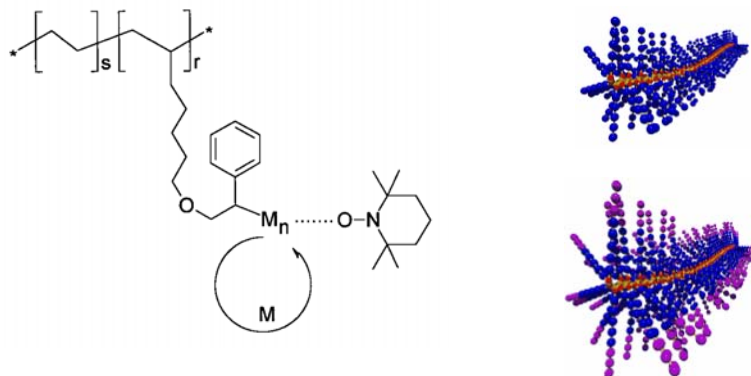
veliki broj monomera, blagi uvjeti - sobna temperatura,  
kisik ne inhibira reakciju, krajnja skupina - aktivni halogen

- **nedostatci:** obojenost, uklanjanje i uporaba katalitičkog sustava



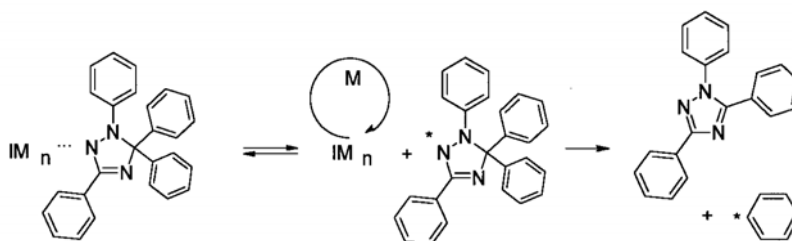
- polimerizacije monomera s funkcionalnim skupinama
- primjena raznih tehnika (npr. emulzijske polimerizacije)
- kombinacije s ionskim i metallocenima kataliziranim polimerizacijama

**Kompleksne makromolekulne strukture** / cijepljeni olefinski kopolimeri:  
 funkcionalni kopolimer pripravljen uz kationski metallocenski katalizator -  
 alkoksiamin na bočnom lancu inicira cijepljenje živućim radikalskim mehanizmom



Reakcije terminacije u kontroliranim radikalskim polimerizacijama (SRP) nisu potpuno izbjegnute / potisnute – broj reaktivnih radikala smanjuje se s vremenom i koncentracija stabilnih radikala se povećava uzrokujući smanjenje brzine reakcije.

Prijedlog za prevladavanje ovog nedostatka upotreba je **triazolinil radikala** umjesto TEMPO (2,2',6,6'-tetrametilpiperidiniloksi):



Postignuća usmjerenih radikalnih polimerizacija:

$$DP_n = D[M] / [I]_0; 200 < M_n < 200000; 1,04 < M_w / M_n < 1,5$$

### SASTAV / COMPOSITIONS



Homopolimeri  
*Homopolymers*



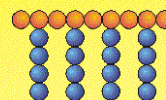
Bločni  
kopolimeri  
*Block  
Copolymers*



Statistički  
kopolimeri  
*Statistical  
Copolymers*



Stupnjevani  
kopolimeri  
*Gradient  
Copolymers*

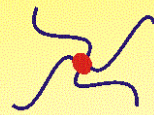


Cijepljeni  
kopolimeri  
*Graft Copolymers*

### STRUKTURA / ARCHITECTURE



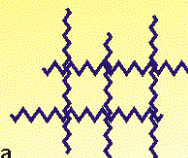
Linearna  
*Linear*



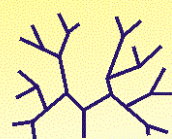
Zvezdasta  
*Star / Multi-Armed*



Usmjeren o granata  
"češljasta"  
*Comb Polymers*



Mrežasta  
*Networks*



Granata  
(Hyper)Branched

Postignuća usmjerenih radikalnih polimerizacija:

$$DP_n = D[M] / [I]_0; 200 < M_n < 200000; 1,04 < M_w / M_n < 1,5$$

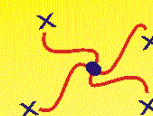
### FUNKCIONALNOST / FUNCTIONALITY



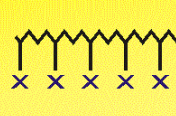
Homo / Hetero  
Telekelična  
*Homo / Hetero  
Telechelic*



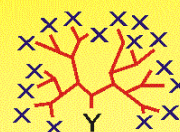
Makro-  
monomerna  
*Macro-  
monomers*



Zvezdasta /  
Granata  
*Star / Multi-  
Armed*



Pokrajnjih skupina  
*Side Functional  
Groups*

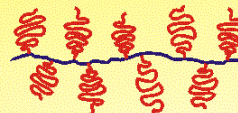


Granata /  
Višefunkcionalna  
*Hyperbranched /  
Multifunctional*

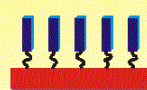
### MOLEKULNI KOMPOZITI / MOLECULAR COMPOSITES



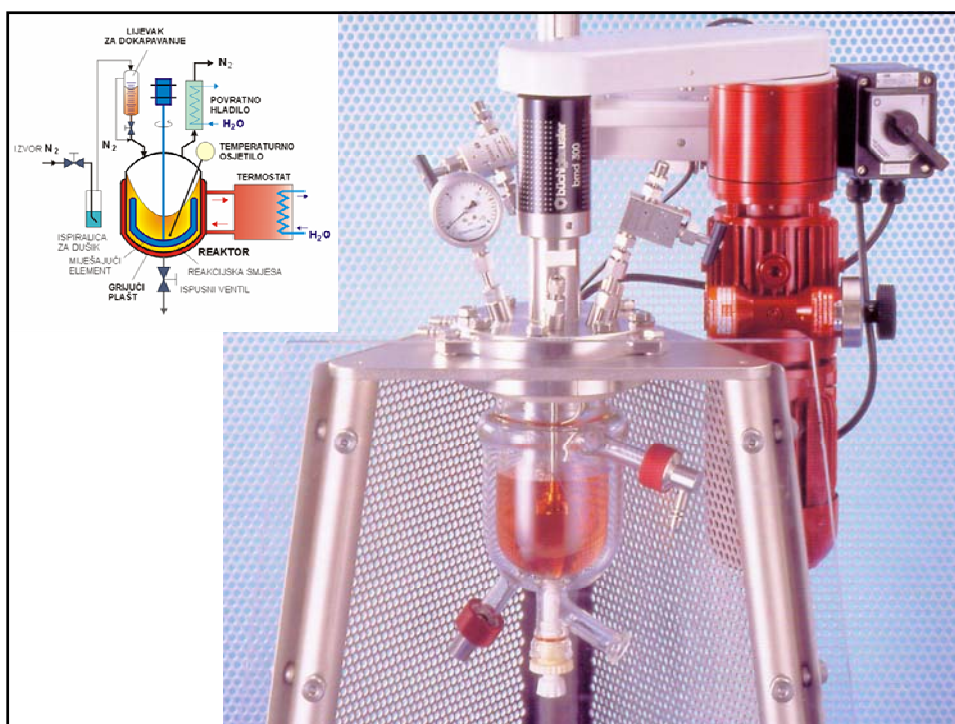
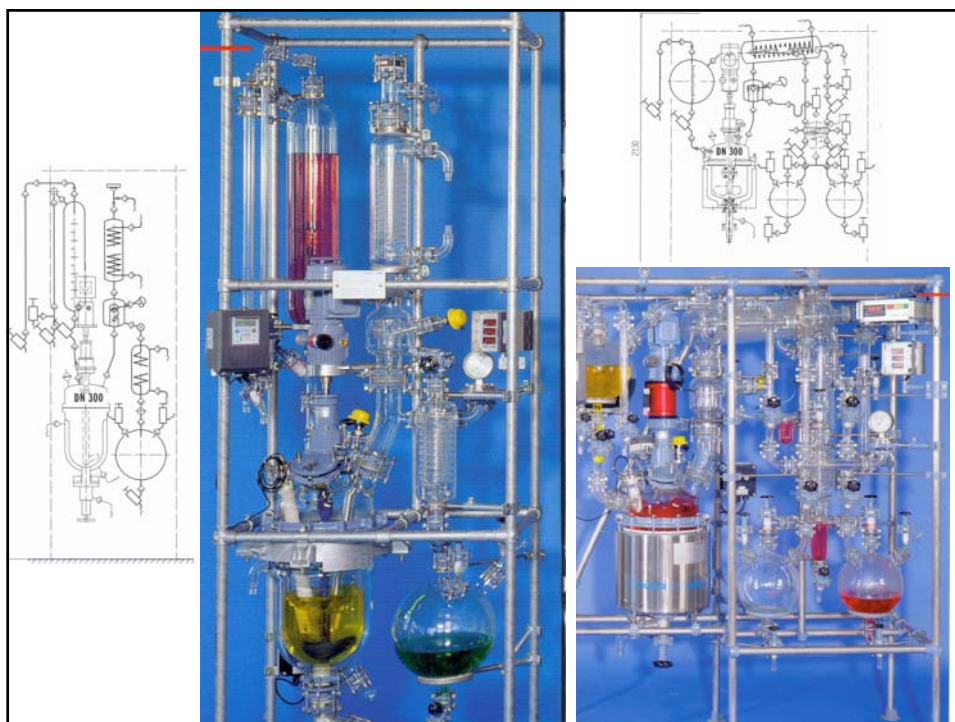
Anorganski i (bio)polimerni hibridi  
*Hybrids with Inorganic & Biopolymers*

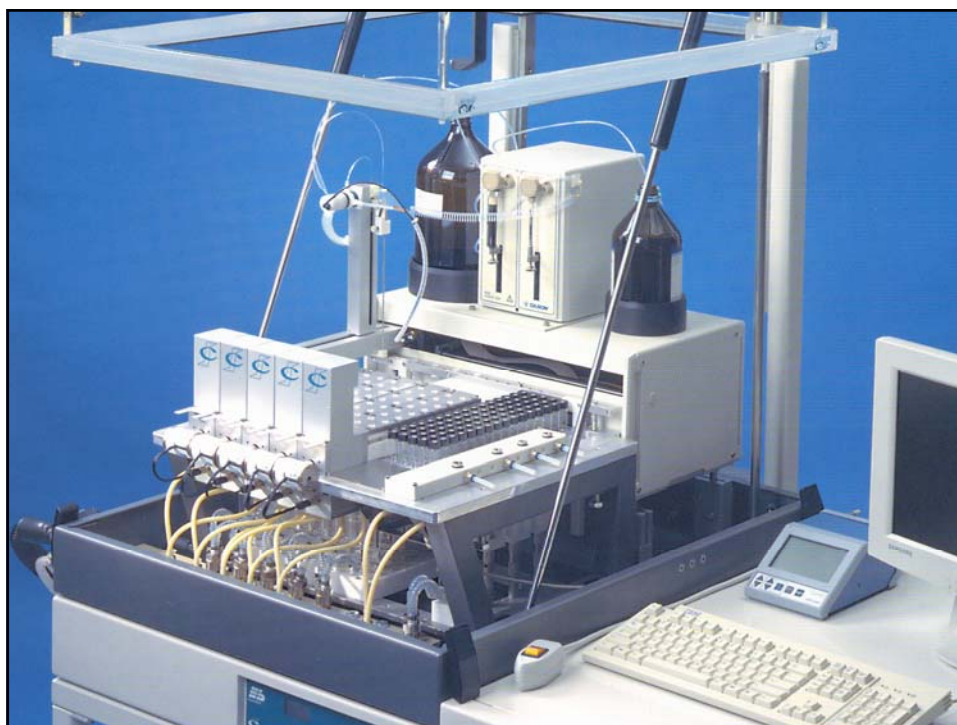


Funkcionalni koloidi  
*Functional Colloids*

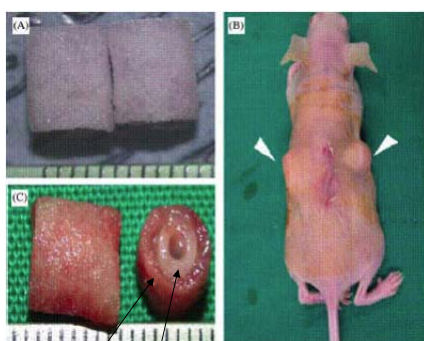


Preinačene  
površine  
*Modified  
Surfaces*





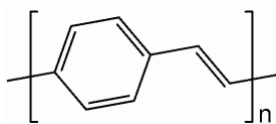
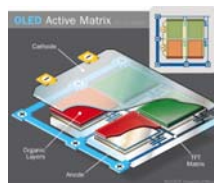
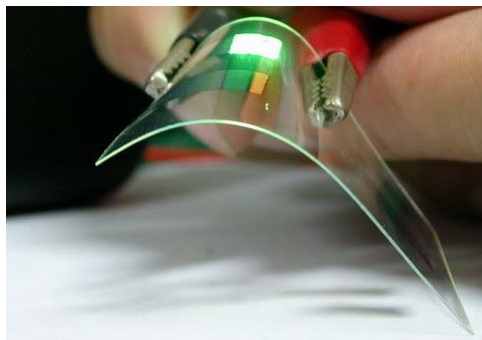
UMETAK PRIJE UGRADNJE  
/ PLCL - silikonsko crijevo



UMETAK NAKON  
8 TJEDANA

tkivo  
silikonsko crijevo

OLED (engl. **Organic light emitting diode**) polimeri



Poli(fenilen-ko-vinilen)

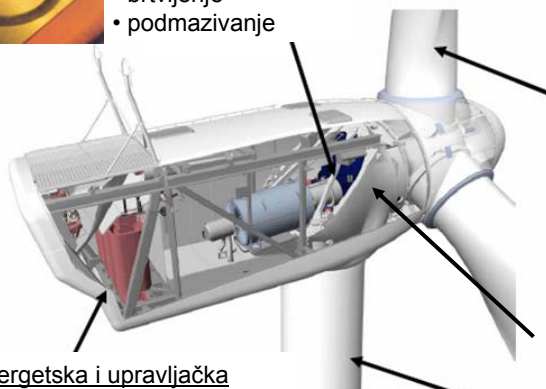
## Moguća područja primjene nanostrukturiranih i funkcionalnih polimernih materijala na vjetroagregatima

Izvor: Vestas / Končar



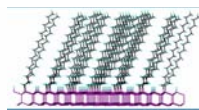
### Ležajevi i reduktori

- brtvljenje
- podmazivanje



### Energetska i upravljačka elektronika

- kompaktiranje i EMI zaštita
- skladištenje energije / superkondenzatori



### Krila

- odleđivanje
- samočišćenje
- povećanje čvrstoće
- gromobranska zaštita



### Monitoring opreme i dijelova

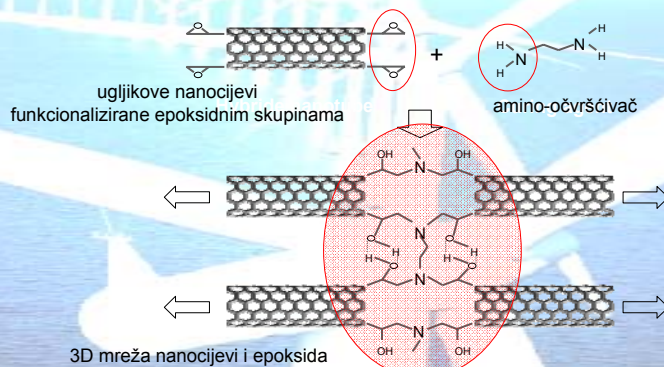
- senzori

### Toranj

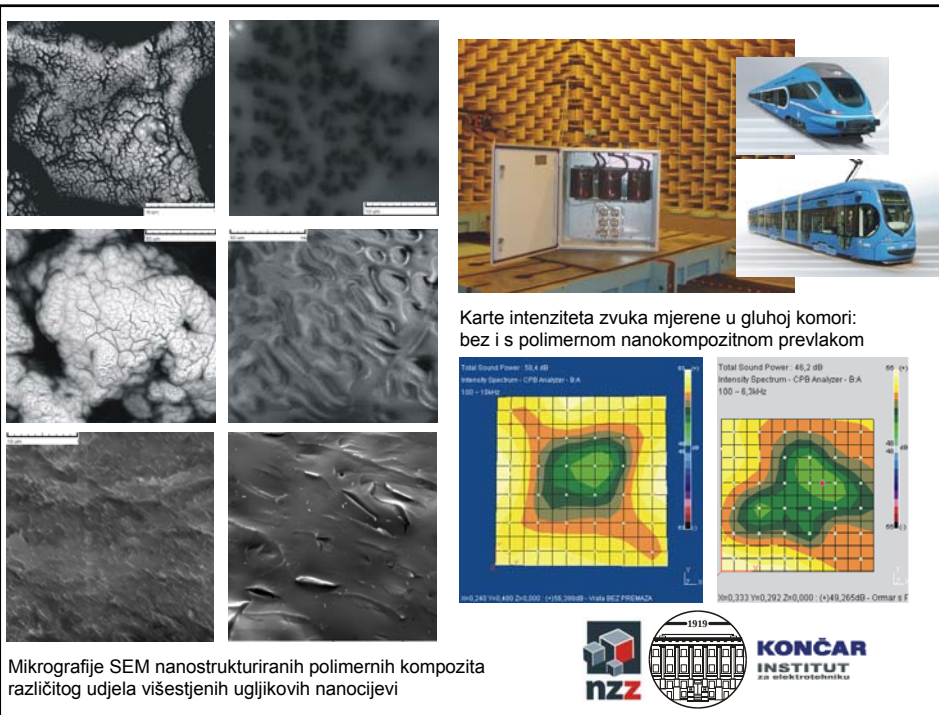
- antikorozivna zaštita

## HYBTONITE® Amroy Europe Oy

Nanokompozitni materijal = poliepoksidna matrica ojačana višestjenim ugljikovim nanocijevima.



- termodinamička mješljivost i homogenost sustava postignuta kemijskom vezom između sastavnica preko funkcionalnih skupina nanocijevi i polimera



## Zaključci

Istraživanja mehanizma i procesa kontroliranih radikalskih polimerizacija nastaviti će se u velikom obimu, zbog prednosti dobivanja polimera željenih molekulnih struktura i izrazite strukturne homogenosti, razmjerno jednostavnim proizvodnim procesima.

Predviđa se da će do kraja desetljeća udjel polimernih materijala proizveden reakcijama CRP iznositi približno 20 mlrd US\$, što je 10 % od ukupno vrijednosti materijala proizvedenih uobičajenim slobodno-radikalnim polimerizacijama.

**Polimerni materijali pripadaju skupini najvažnijih tehničkih materijala s obilježjem stalnog i velikog porasta proizvodnje.**

Poboljšanim i novim procesima, kemijskim mehanizmima i proizvodnim rješenjima postići će se i bolje strukturne polimerne karakteristike, od molekulskih masa, njihove razdiobe do stupnja stereoregularnosti i morfološke građe, a time će se dodatni širiti i područja uporabe polimernih materijala.

