

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

# ZBRINJAVANJE POLIMERNOG OTPADA

*Studij:* **EKOINŽENJERSTVO**

Predmetni nastavnik:

Dr. sc. Zlata Hrnjak – Murgić, red. prof.  
[zhrnjak@fkit.hr](mailto:zhrnjak@fkit.hr)

# Polimeri

Polimeri su organske tvari (materijali), tj. makromolekule, nastaju sintezom monomera (*niskomolekularnih tvari*), različitim procesima polimerizacije gdje dolazi do kemijskog povezivanja monomera u makromolekulu polimera (polimerni "lanac").



Naziv **polimer** potiče od grčkih riječi -

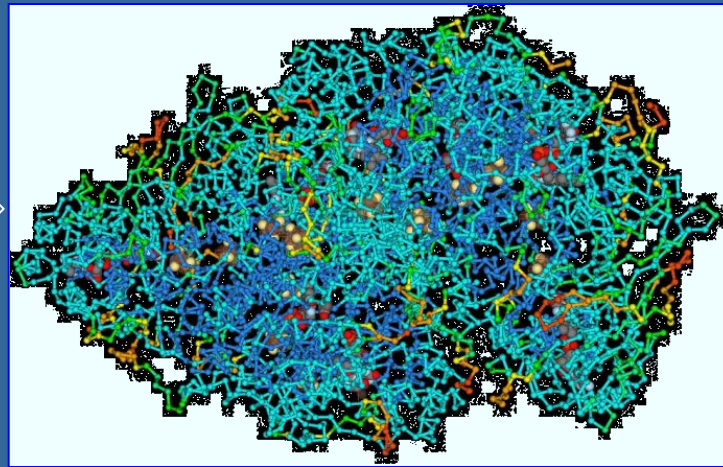
**poli** - mnogo i  
**meros** – dio

Polimeri su makromolekule koje se sastoje od mnogo malih molekula, **veličina molekulskih masa** kreće se u rasponu od **nekoliko 1000** pa sve do **nekoliko 1.000.000** i zato se nazivaju makromolekule.

# Polimeri

Švedski kemičar Jöns Jakob **Berzelius** još 1833. nazvao je kemijske spojeve, čija se molekula sastoji od **istovrsnih ponavljanih jedinica**, **mera**, **polimerima**.

Molekula polimera



Osnovno svojstvo sintetskih polimera je da su **polidisperzni**, tj. svaki polimerni lanac ima različitu veličinu mol. mase, odnosno različit stupanj polimerizacije (DP).

# Polimeri

## Prirodni ili sintetski

- uz dodatak aditiva (punila, boja, stabilizatora) nastaju **polimerni materijali**.

Prirodni nastaju – **biosinteza**, prirodne makromolekule prikupljaju se i potom prerađuju u polimerni materijal.

Prirodni polimeri koji se upotrebljavaju kao materijal su: prirodna *koža, svila, škrob, celuloza i celulozni derivati, hitin, prirodne smole te prirodna guma*.

Prirodni polimeri koji se *ne upotrebljavaju* kao materijali, ali se danas istražuju za tu namjenu su: **polisaharidi, enzimi, proteini**.

Prirodni polimeri su prirodne makromolekule ili biopolimeri

# Biopolimeri

## Dijele se:

### ➤ I. Bioizvorni

- Polilaktidna kiselina (PLA)
- Polihidroksi alkanoat (PHA)
  - Polihidroksi butirat (PHB)

### ➤ Sintetizirani polimeri čiji su monomeri prirodnog porijekla

### ■ II. Biosnove → prirodni polimeri

- ❖ Polisaharidi
- ❖ Polipeptidi i Poliproteini
- ❖ Prirodna guma
- ❖ Celuloza
- ❖ Škrob
- ❖ Hitin
- ❖ Svila
- ❖ Prirodna koža
- ❖ Smole



### Monomeri:

šećer  
škrob  
biomasa  
nastaju u  
biljkama



### Makromolekule

nastaju  
biosintezom u  
biljkama

# POVIJESNI RAZVOJ sintetskih polimera

1839. - prirodna guma po prvi put je vulkanizirana i dobiven je **visoko elastični materijal – guma** (ind. proizvodnja - 1890.)
1870. - dobiven komercijalni **celuloid** - 75 %-ni celulozni nitrat + 25 % kamfor (fotografski i kinematografski filmovi).
1892. - iz regenerirane celuloze dobiveno je prvo *polusintetsko* **tekstilno vlakno, rayon** (viskoza, zovu je još i umjetna svila).
1910. - prvi put u potpunosti sintetizirani polimer **fenol –formaldehidna smola**.
1920. - Staudinger postavlja hipotezu **o makromolekulama**  
Započinje snažniji razvoj gumarske industrije zajedno s razvojem auto industrije
1930. - **započinje razvoj polimerne industrije.**  
(sintetizirani su: PE (1933), akrilne (1935), alkidne (1931), melaminske i poliuretanske (1937) smole, PET (1941), najlon (1935) ...)
1950. - **snažan razvoj sintetskih polimera i njihove ind. proizvodnje**

## *Dobitnici Nobelove nagrade u znanosti polimera*

1953. H. **Staundinger** - za osnovne postavke teorije o polimera

1963. K. **Ziegler** i G. **Natta** - za otkriće kataliz. za koordinacijsku polimerizaciju PP, (priprava stereoregularnog polimera 1954)

1974. P. J. **Flory** - za teorijski i eksperimentalni doprinos osnovnim načelima polimerne kemije (termodinamike ...)

1991. G. de **Gennes** - za uspješan matematički opis fenomena faznog prijelaza kod polimera, tekućih kristala i super-vodljivih mater.

2000. A. J. **Heeger**, A. G. **Mac Diarmid** i H. **Shirakawa**  
- za otkriće i razvoj elektrovodljivih polimera

# Sintetski polimeri

- **Sintetski polimeri** -organskog ili anorganskog porijekla,
- ukoliko im je osnovni lanca od
  - ugljikovodika (CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>-) – organski polimeri
  - metala, elementa IV skupine (Si, Ge, Sn ) – anorganski polimeri
- bitno se razlikuju po svojstvima


Najveću i najširu primjenu imaju

## Polimeri organskog porijekla:

- polazne sirovine (monomeri) relativno jeftini na bazi **nafte**
  - do sada su najviše istraživani
- 
- **Polimeri anorganskog porijekla** svakim danom sve su značajniji i dalje se istražuju za nove primjene. Za njih se može reći da tek dolaze.



# SINTEZA POLIMERA

**Sintetski polimeri** nastaju sintezom niskomolekul. tvari, **monomera**, nastaju  **makromolekule**, odnosno **polimeri**.

## PROCESI Polimerizacije (SINTEZE) POLIMERA – dijeli se

Prema vrsti reakcija koje se odvijaju tijekom sinteze  
**Polimerizacije:**

- adicijska
- kondenzacijska
- inoska
- kordinacijska

Prema mehanizmu rasta lanca

**Polimerizacije:**

- **lančasti rast lanca, tj. radiklaski**
- **stupnjeviti rast lanca**

Prema mediju u kojem se odvija sinteza

**Polimerizacije**

- **homogene - u masi i otopini**
- **heterogene - suspenzijske i emulzijske**

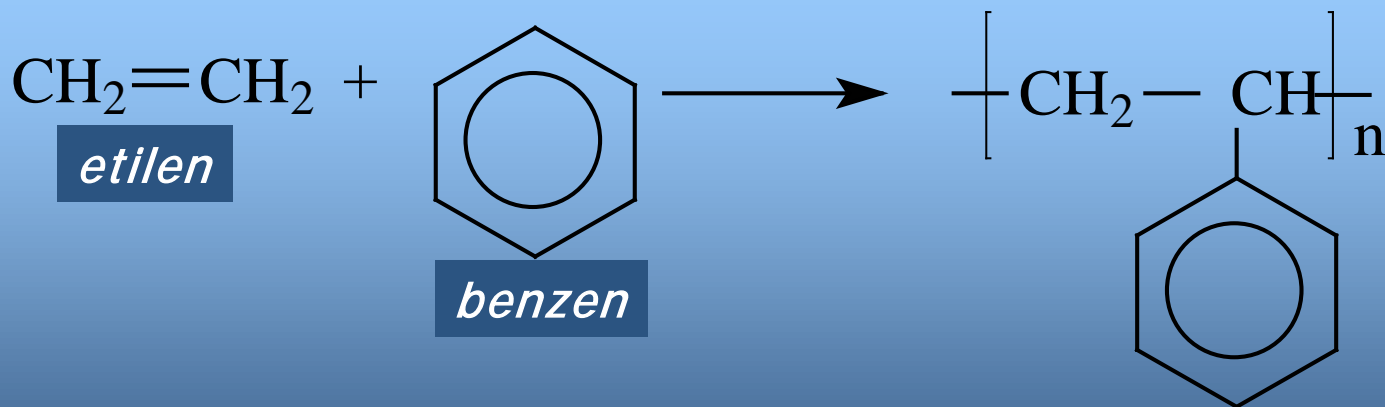
**Monomeri** su niskomolekularni spojevi koji čine **osnovnu ponavljajuću jedinicu** u polimernoj molekuli /lancu.

Npr.: etilen, propilen, stiren, vinil klorid.... ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \dots$ )

**Mer** je radikal monomera ( $-\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ ),

**Monomer** se može sastojati od

- **jednog** spoja > etilena ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ),
- **dvaju** spojeva > stiren

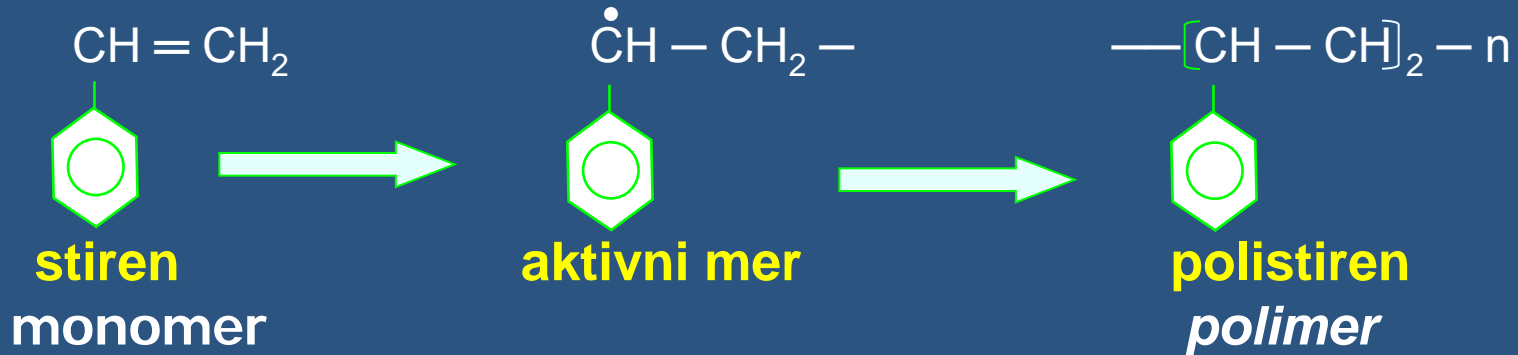


**stiren**  
osnovan ponavljajuća jedinica

Nastali polimer može biti: *homopolimer ili kopolimer*

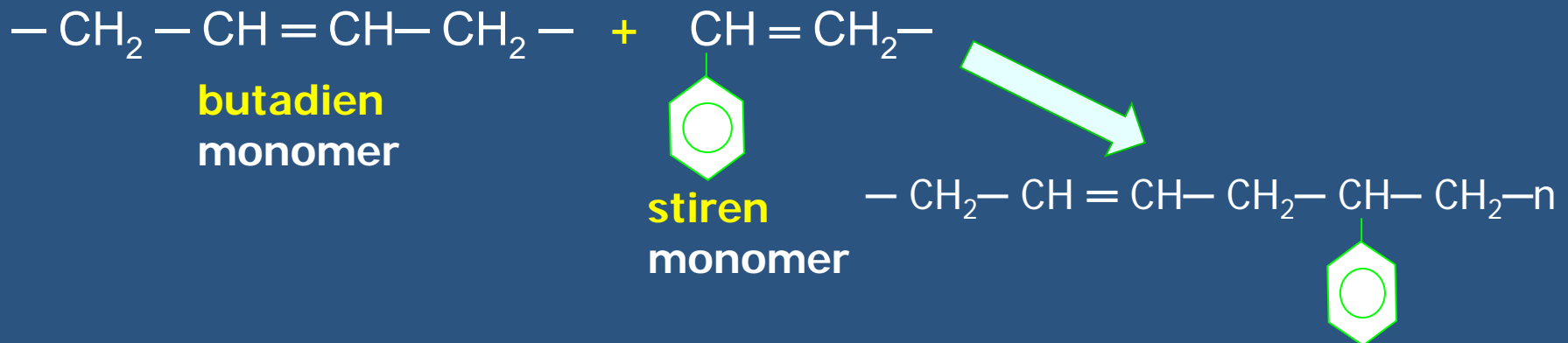
**Homopolimerizacija**

nastaje *homopolimer*



**Kopolimerizacija**

nastaje *kopolimer*



# Adicijska polimerizacija

- **započinje nastajanjem radikala inicijatora ( $R\bullet$ ), (katalizatora) koji dalje inicira nastajanje radikala monomera ( $M\bullet$ ) i dolazi do njihova povezivanja ( $RM\bullet$ ).**
- **radikali monomera se adiraju, vežu jedan na drugi u nizu ( $RMM\bullet$ ) i čine molekulu ("lanc") pa se takva polimerizacija naziva adicijska ili *radikalska* prema mehanizmu rasta lanca, radikalska (*lančasta*) polimerizacija.**
- **Svaka molekula polimera tijekom polimerizacije **nastaje zasebno**, kao jedinka, pritom se monomerne jedinice međusobno povezuju sve do **stupnja terminacije** – završetak rasta molekul. Zato se tijekom polimerizacije u sustavu istovremeno nalaze molekule; polimera, monomera i oligomera.**
- **Konverzija monomera u polimer se obično odvija do nastanka 70-90 % polimera.**



Mehanizam rasta lanca kod adicijske reakcije polimerizacije je radikalski :



inicijacija

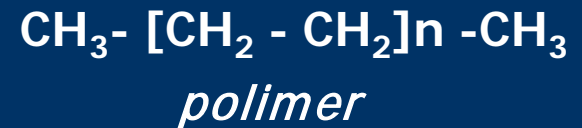
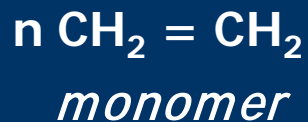
propagacija

propagacija

terminacija

I inicijator (*katalizator*), to su lako reaktivni spojevi kao peroksidi ...

R• radikal



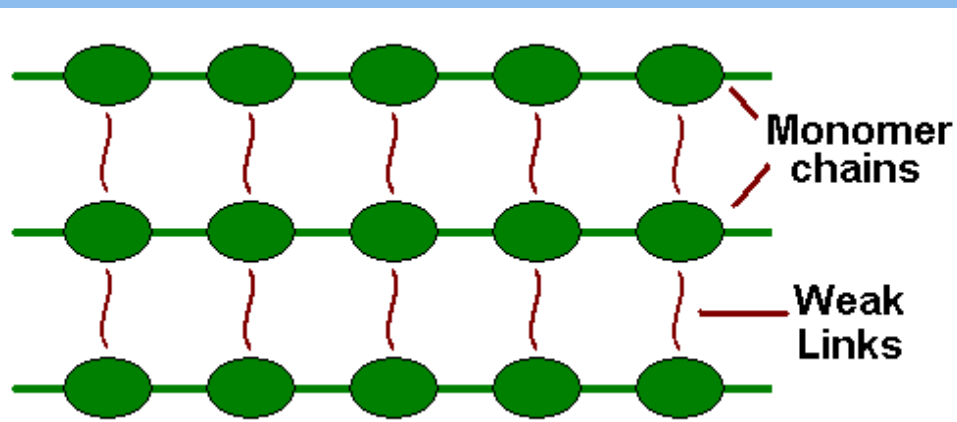
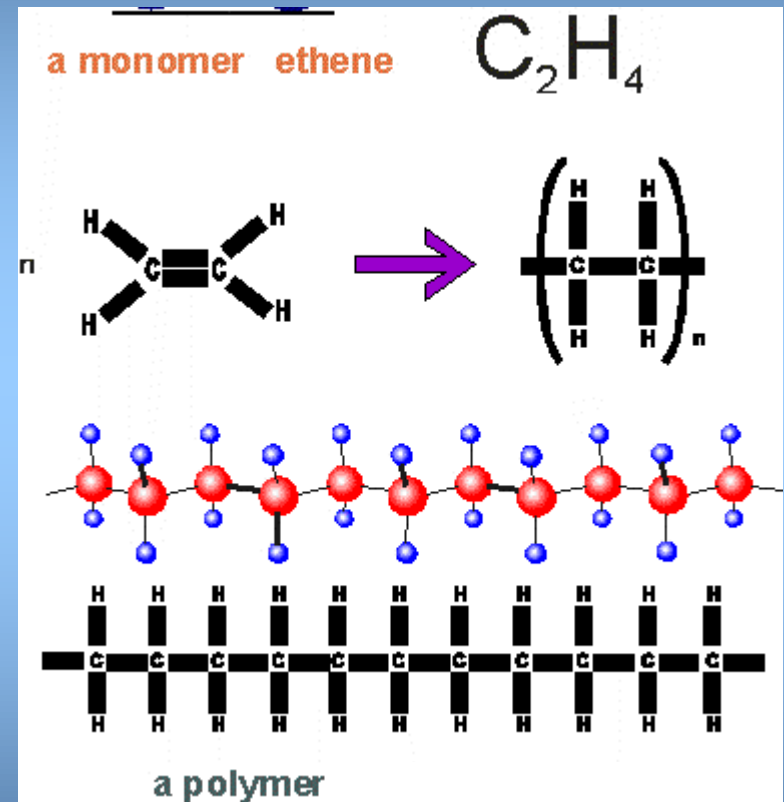
-ovisno o **vrsti katalizatora, temp, tlaku, mediju reakcije** ovisi veličina i struktura molekula (razgranat ili linearan polimer.... )

Ovim postupkom nastaju polimeri termoplasti (**plastomeri**)

**TERMOPLASTI** - linearni ili razgranati polimeri



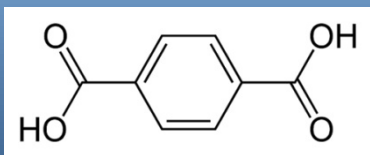
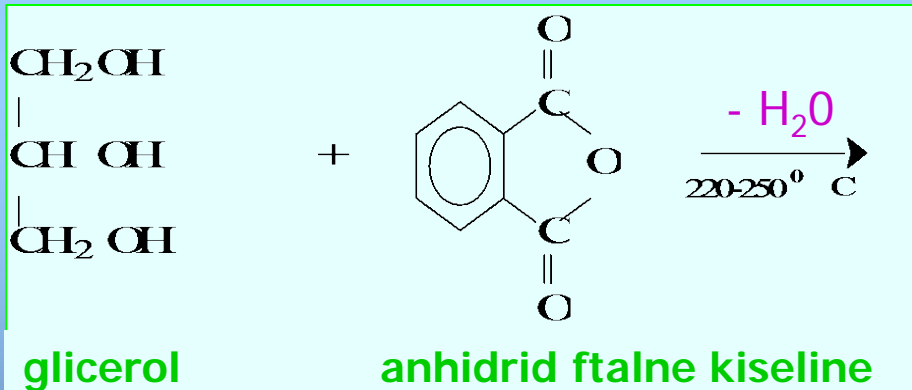
# Radikalna polimerizacija



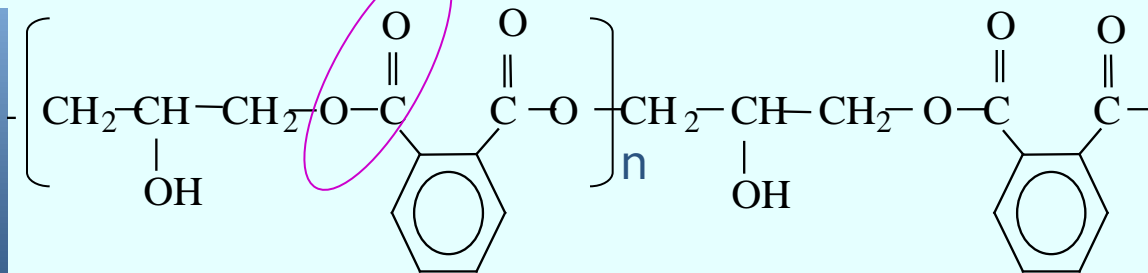
Molekule najlona medusobno povezane H-H vezama (sekundarne veze)

# Kondenzacijska polimerizacija

- ili polikondenzacija je vrsta kemijske reakcije u kojoj nastaju kondenzacijski polimeri, međusobnim povezivanjem dvaju tvari, koje sadrže krajnje funkcionalne skupine
  - **polioli** (viševalentni alkoholi) i
  - **organske kiseline** (dikarboksilne kiseline) ili **diamini**
- uz izdvajanje malih molekula (najčešće vode),
- pri tome nastaje osnovna ponavljajuća jedinica (mer) u polimeru.



Tereftalna kiselina (TPA)

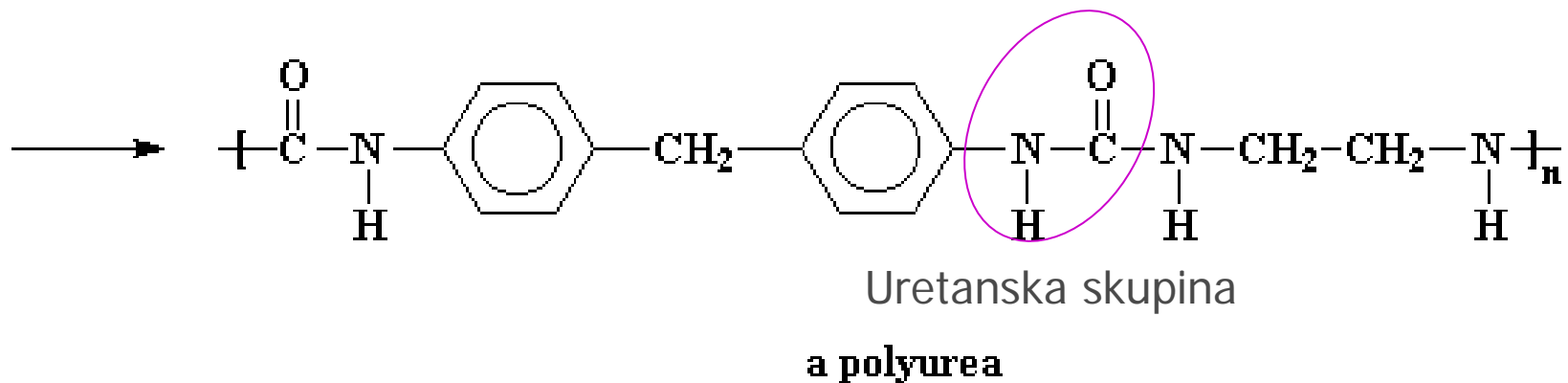
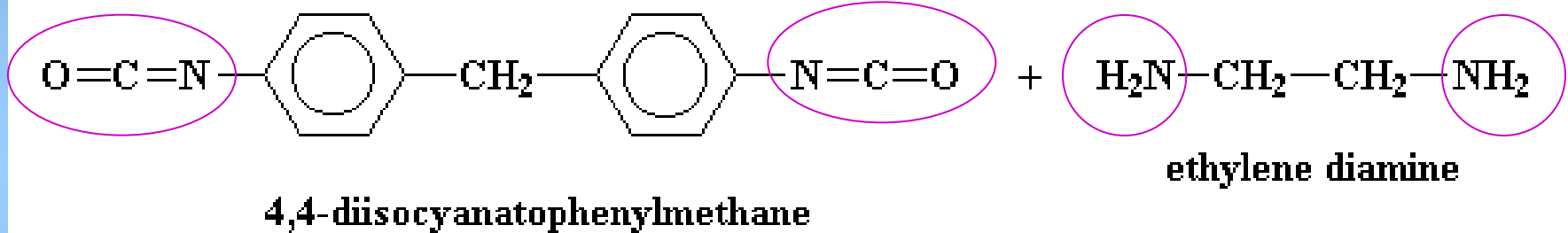


**osnovna ponavljajuća jedinica poliesterskih smola**

# Kondenzacijska polimerizacija

Kondenzacijska polimerizacija - dobivanje poluretana iz:

- ❖ diizocijanata i
- ❖ diamina

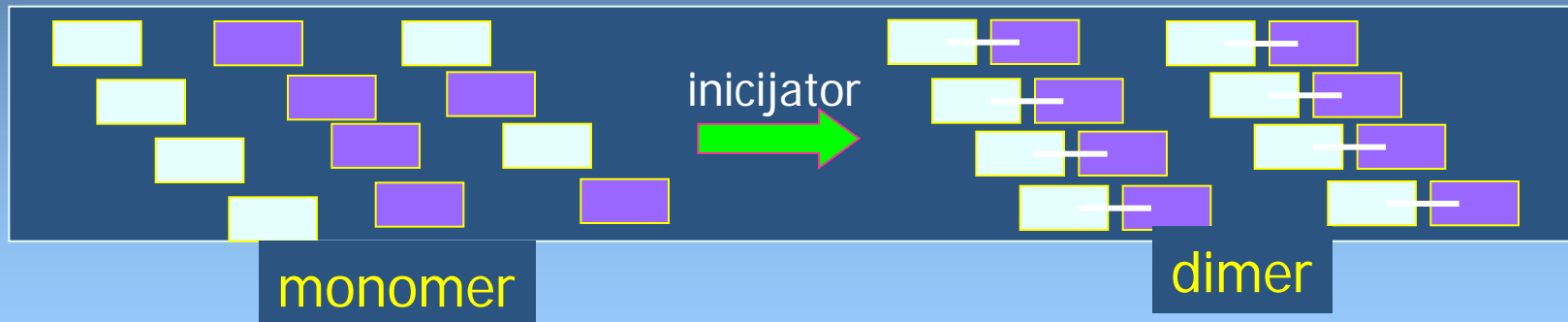




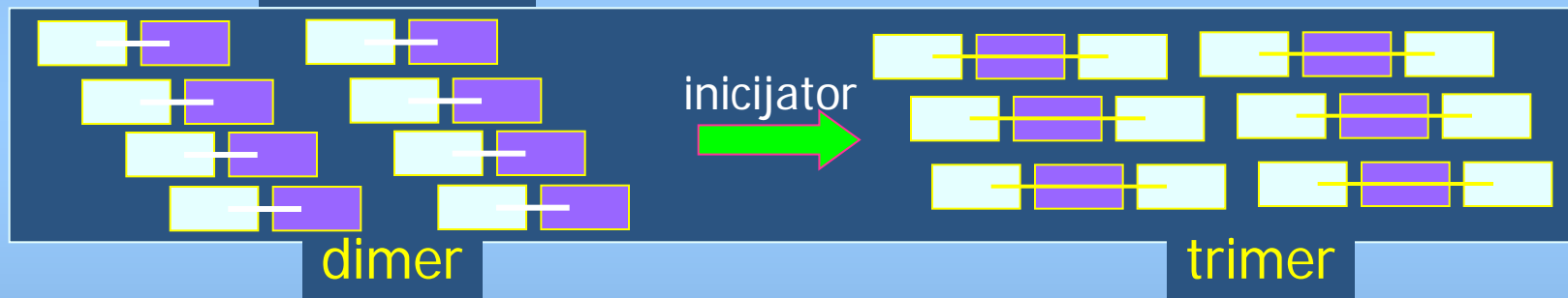
# Kondenzacijska polimerizacija

## Stupnjeviti rast lanca

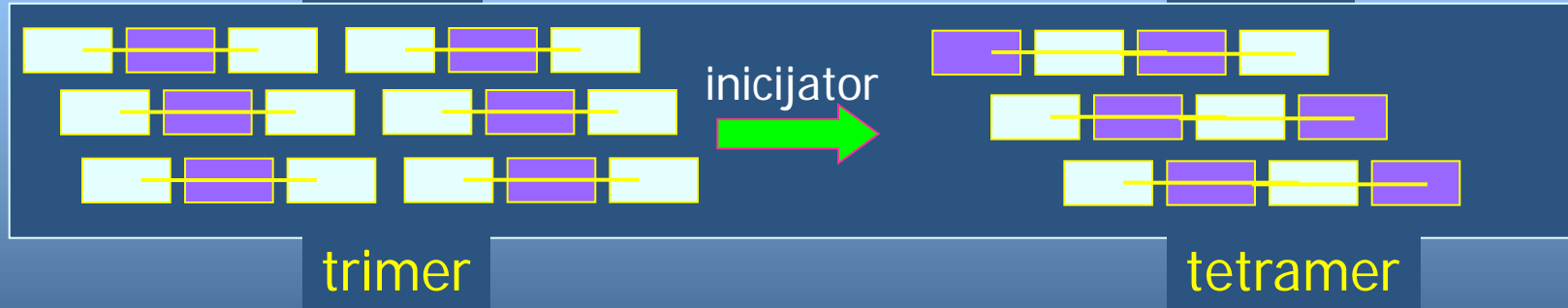
I.



II.



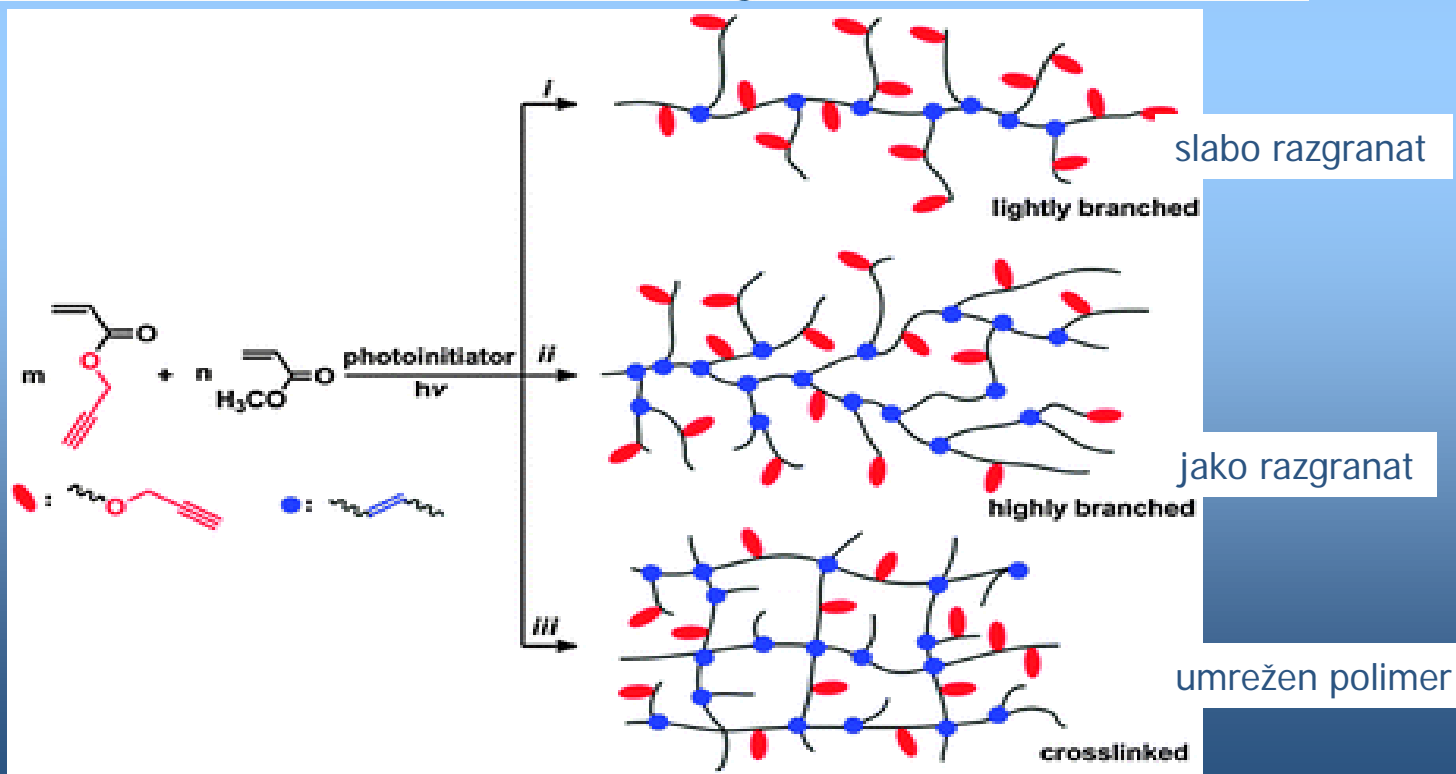
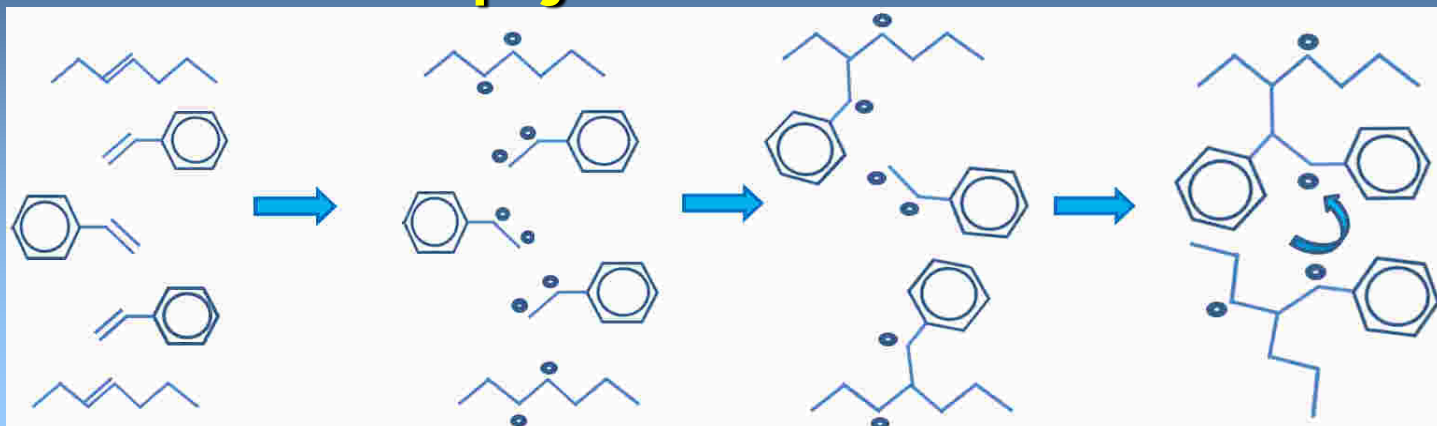
III.

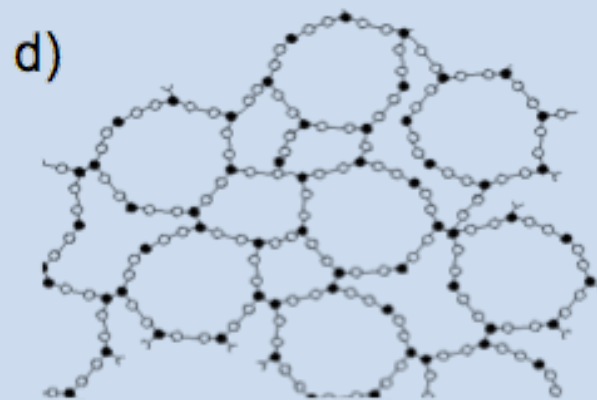
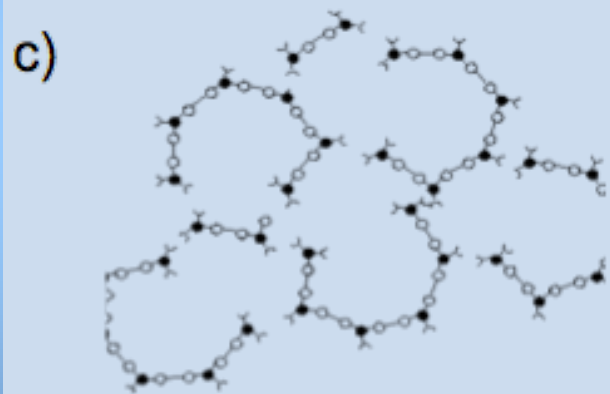
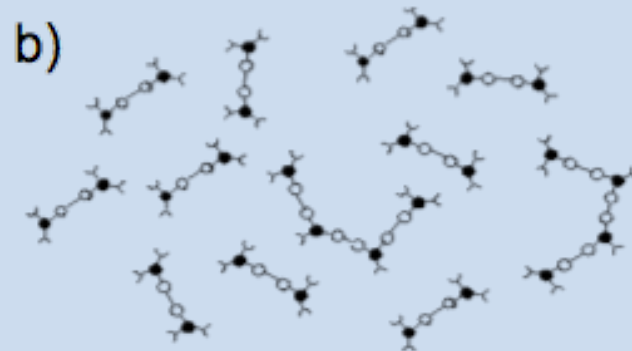
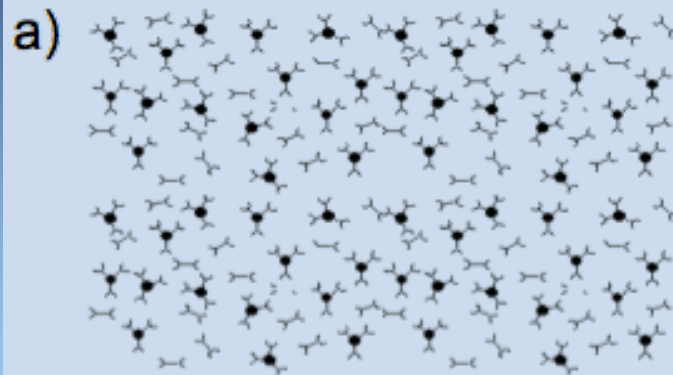


➤ Zato se tijekom polimerizacije u sustavu istovremeno nalaze samo: monomer, samo dimeri, samo oligomeri i na kraju procesa polimerizacije samo polimeri.

# Kondenzacijska polimerizacija

## Stupnjeviti rast lanca



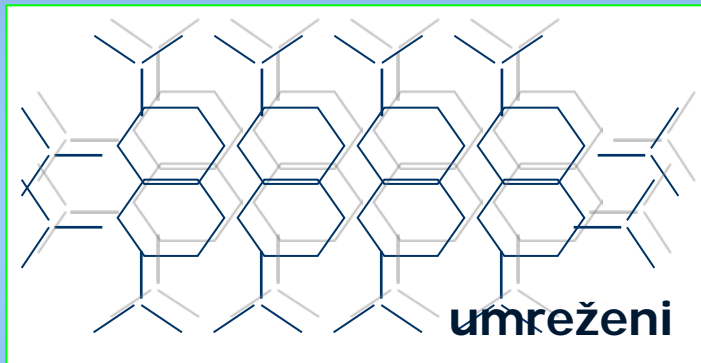


Umrežavanje duromera (smola) a) monomer, b) linearni rast lanca i grananje c) formiranje gela s nepotpunim umreženjem, d) potpuno umreženi duromer (smola, termoset)

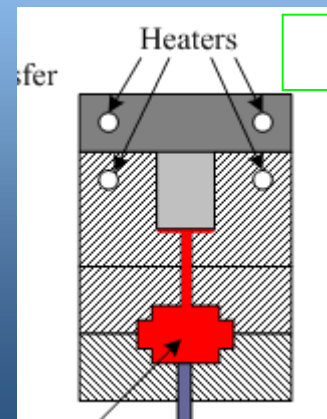
# Kondenzacijska polimerizacija

Ovim postupkom nastaju **termoseti ili duromeri** – mogu biti

- linearni polimeri
- umreženi polimeri



**Monomeri ili smole, polimeriziraju i prelaze u polimer i istovremeno nastaje krajnji proizvod** budući da se proces polimerizacije odvija u kalupu koji ima oblik proizvoda.



Kalup



Proizvod

# NOMENKLATURA POLIMERA

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

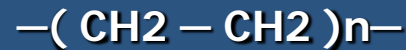
## I. skupina polimera

*Monomer*

*Polimer*



*etilen*



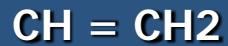
*polietilen, PE*



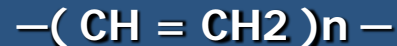
*propilen*



*polipropilen, PP*



*vinil acetat*



*poli(vinil- acetat), PVAc*



*vinil klorid*



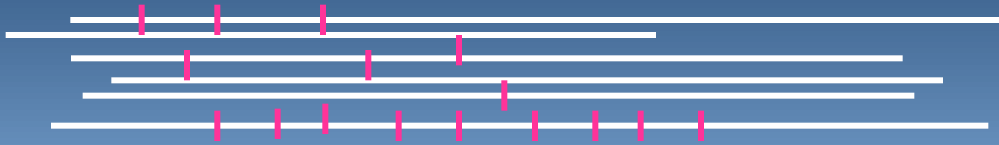
*poli(vinil- klorid), PVC*



## II. skupina polimera dobiva ime prema karakterističnoj *strukturnoj skupini* u polimeru



# MOLEKULSKE MASE



**Molekulske mase polimera** opisuju prosječnu duljinu molekula budući da molekule polimera, tj. polimerni lanci **nisu jednake duljine**.

Svaki polimerni lanac ima različitu veličinu mol. mase, odnosno različit **stupanj polimerizacije (DP)**, tj. polimer je mješavina molekula različitih veličina koje čine **polidisperzni sustav**, koji se opisuje **raspodjelom molekulskih masa**, tj. stupanj polidisperznosti,  $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

**Molekulske mase polimera** kao i njihova **raspodjela** određuju se eksperimentalno i to kromatografijom na propusnom gelu, **GPC**.

- **Određuje se:**
- Brojčani **prosjek** relativnih molekulnih masa  $\overline{M}_n$
- Maseni **prosjek** relativnih molekulnih masa  $\overline{M}_w$
- Viskozni **prosjek** relativnih molekulnih masa  $\overline{M}_v$

Različita veličina, struktura i različita raspodjela molekula određuje **svojstva polimera**, odnosno materijala.

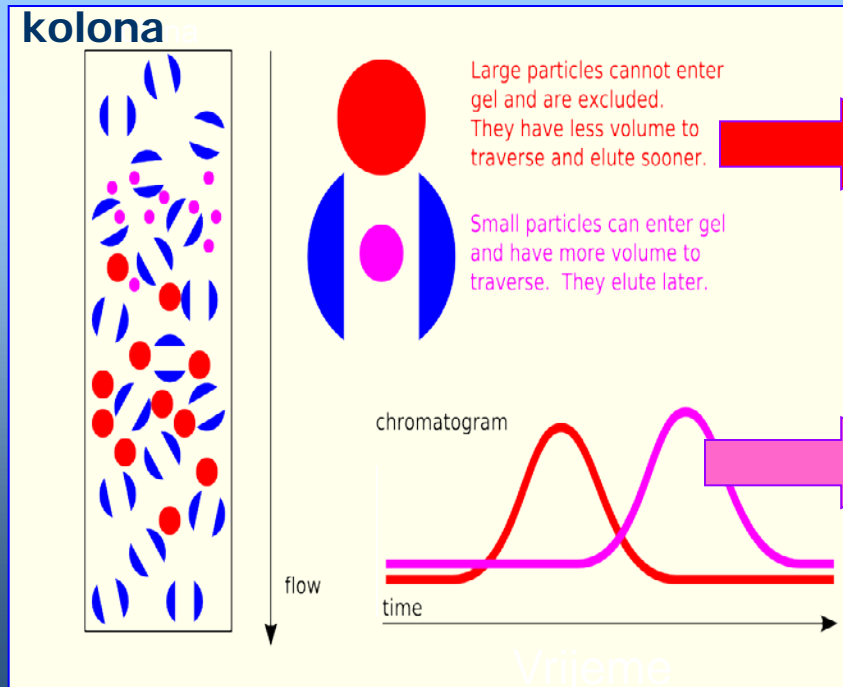
Princip određivanja temelji se na **različitoj topljivosti polimera** uslijed **različite veličine molekulskih masa**.

I. – otapaju molekule manjih  $\bar{M}_m$

II. - zadnje se otapaju molekule najvećih  $\bar{M}_m$

**GPC kromatografija** - polimer se otopi i propušta kroz poroznu kolonu kapilarnih dimenzija i pritom se određuje:

- $\bar{M}_n$  – brojčana prosječna molekulna masa
- $\bar{M}_w$  – masena prosječna molekulna masa



Velike molekule ne mogu ući u pore gela i isključuju se iz kolone. Imaju kraći put te **brzo** prolaze kroz kolonu i **prve** izlaze

Male molekule ulaze u pore gela i imaju dulji put te se kasnije isključuju iz kolone.



## ■ Viskozni **prosjek** relativnih molekulnih masa ( $\bar{M}_v$ )

- određivanje molekulskih masa polimera -metodom razrijeđenih otopina polimera
  - mjeri se vremena protjecanja određenog volumena razrijeđene otopine kroz kapilaru viskozimetra

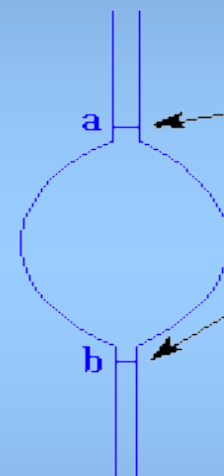
$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

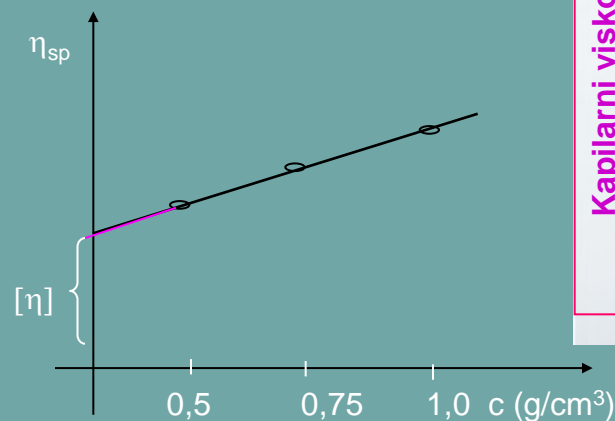
gdje je  $t$  – vrijeme protjecanja otopine  
 $t_0$  – vrijeme protjecanja otapala  
 $\eta$  – viskoznost otopine  
 $\eta_0$  – viskoznost otapala  
 $[\eta]$  - intrinzička viskoznost

Intrinzička viskoznost i molekulska masa polimera povezane su Mark-Houwink-ovom relacijom

$$[\eta] = K * M_v^\alpha$$



Mjeri se vrijeme protjecanja otopine kroz kapilaru u sekundama



# Raspodjela molekulskih masa

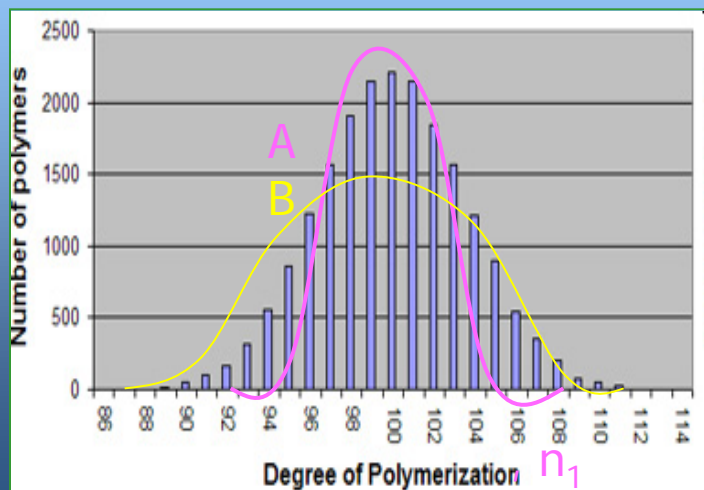
Raspodjela  $M_w$  ovisi o udjelu pojedinih frakcija mole. masa polimera i definirana je kao omjer masene molekulske mase  $\bar{M}_w$  i brojčane  $\bar{M}_n$  i naziva se indeks polidisperzonsti ( $\mathfrak{D}$ ),  $M_w/M_n$

Raspodjela molekul. masa polimera ovisi o stupnju polimerizacije (DP), a određuje se određivanjem molarnog udjela polimera istog stupnja DP.

DP se definira kao broj osnovnih ponavljajućih jedinica monomera ( $n_i$ ) u molekuli polimera.



polidisperzni sustavi



$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$  monodisperzni sustav

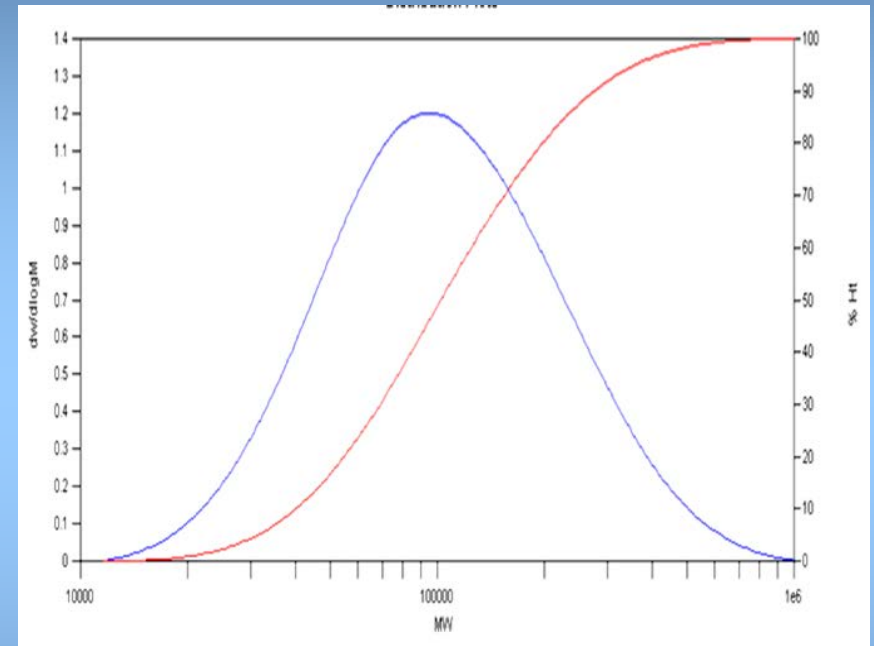
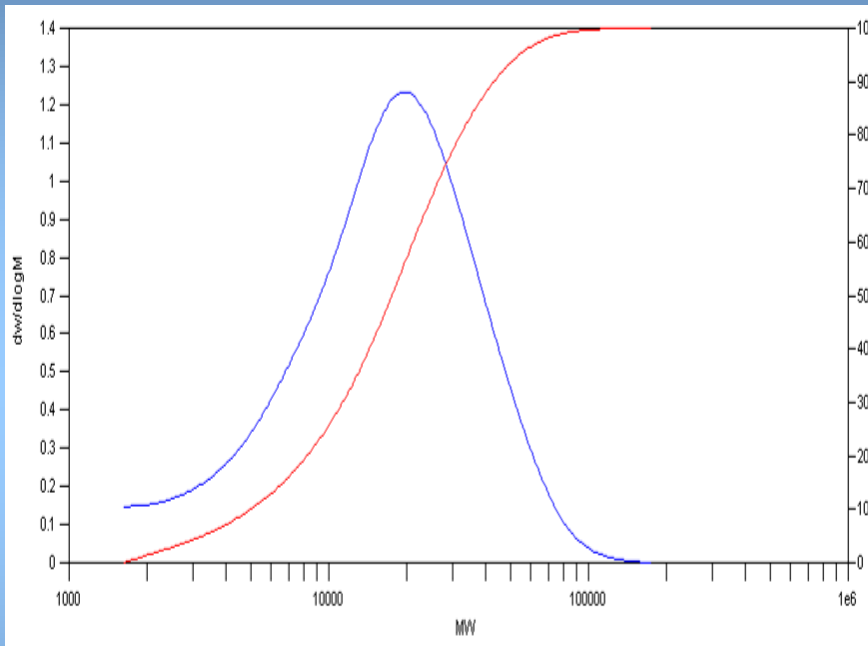
$\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,5 - 20$

visoka vrijednost indeksa ukazuje na prisustvo jako razgranatih molekula polimera.

A krivulja predstavlja usku raspodjelu, B krivulja predstavlja široku raspodjelu molekulskih masa polimera.

## Raspodjela molekularnih masa može biti:

- široka raspodjela, omjer  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \text{velik}$
- uska raspodjela, omjer  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \text{mali}$



### Polimer uske raspodjele molekularnih masa

Polimer – tvrd, visoke čvrstoće, niske elastičnosti, teško se prerađuje zbog povećane viskoznosti, otežane se homogenizira s aditivima zbog niske tecljivosti

### Polimer široke raspodjela molekularnih masa

Polimer - žilav, niske čvrstoće, visoke elastičnosti, lako se prerađuje zbog niske viskoznosti, visoke tecljivosti.