

# OSNOVE POLIMERNEGA INŽENIRSTVA

Izr. prof. dr. Urška Šebenik  
[urska.sebenik@fkkt.uni-lj.si](mailto:urska.sebenik@fkkt.uni-lj.si)

# VSEBINA PREDAVANJ

- **Uvod v polimere (zgodovina, lastnosti, uporabnost)**
- **Porazdelitev molekulskih mas in povprečja molekulskih mas**
- **Stopenjska polimerizacija**
  - Izračun molekulskih mas in porazdelitev molekulske mase za linearne polimere
  - Kinetika stopenjske polimerizacije v homogenih in difuzijsko nekontroliranih sistemih
  - Tvorba razvejenih in zamreženih polimerov s stopenjsko polimerizacijo
- **Verižna polimerizacija s prostimi radikali**
  - Mehanizem verižne polimerizacije s prostimi radikali
  - Kinetika verižne polimerizacije s prostimi radikali
  - Kinetična dolžina verige in povprečna stopnja polimerizacije
  - Vpliv reakcij prenosa radikala na povprečno stopnjo polimerizacije
  - Verižna kopolimerizacija s prostimi radikali
  - Emulzijska polimerizacija

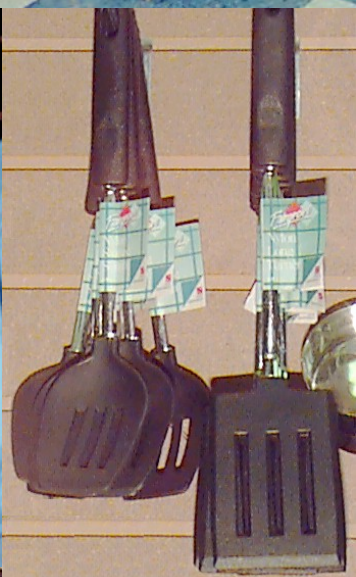
# UVOD

- Dolgo (do začetka 20. stoletja) kemiki niso verjeli, da se lahko majhne molekule kemijsko povezujejo v velike molekule. Mislili so, da se majhne molekule med seboj lahko povezujejo samo s sekundarnimi vezmi (interakcije oz. fizikalne sile) v večje skupke.
- **Šved Berzelius (1833)** poimenuje polimere snovi, ki jih ni mogoče prekristalizirati, ker nastane lepljiva masa, ali pa se tali v širokem temperaturnem območju.
- **Nemec Staudinger (1924)** uvede pojem makromolekule in postavi teorijo o polimerih kot visokomolekularnih spojinah, ki nastanejo iz velikega števila nizkomolekularnih spojin (monomerov) s kemijskim povezovanjem s kovalentnimi vezmi. Za svoje delo je leta 1953 prejel Nobelovo nagrado.

- **NARAVNI POLIMERI**, kot so polisaharidi (škrob, celuloza), proteini, peptidi, encimi, polipeptidi (volna, svila, usnje), les (kompozit celuloznih vlaken in zamreženega lignina kot veziva, mehčalo je voda), naravni kavčuk, naravne smole itd.
- **MODIFICIRANI NARAVNI POLIMERI**, so se pojavili v 19. stoletju. Z nitriranjem in acetiliranjem celuloze so dobili nitrocelulozo (eksploziv) ali acetat celuloze (uporaba za vlakna). Celuloid je nitroceluloza, omehčana s kafro. Usnje, ki ga dobimo s strojenjem živalskih kož, je prvi poznani modificirani naravni polimer.
- **SINTETIČNI (UMETNI) POLIMERI** so rezultat raziskav kemikov v 19. in 20. stoletju. Njihova komercializacija se je začela z izumom vulkanizacije naravnega kavčuka (Goodyear, 1839). Prvi industrijski polimer je bakelit. Razcvet polimerne industrije pa se je zgodil pred in po 2. svetovni vojni. Sintetične polimere množično uporabljamo nekaj desetletij.

- Za polimere je značilna **velika raznolikost lastnosti**: različne gostote, različne mehanske lastnosti, različne odpornosti proti toploti in drugim dejavnikom.
  - Polimerne materiale v vsakdanjem življenju srečujemo pod imenom **plastika** ali **plastični materiali** (*plastein* = grško oblikovati, ponazarja enostavno predelavo in oblikovanje). Uporabljajo se za različne namene na vseh področjih človekovega udejstvovanja. Zamenjujejo klasične materiale (kovina, les, steklo).
  - **Prednosti** polimernih materialov pred “klasičnimi” materiali so: nizka gostota (okrog  $1000 \text{ kg/m}^3$ ), elektroizolacijske lastnosti, nizka toplotna prevodnost, odpornost proti raznim vplivom (ni jih potrebno korozijsko zaščititi), lažja predelava (injekcijsko stiskanje, ekstrudiranje, vlečenje) s širokimi možnostmi pri oblikovanju, krajši čas izdelave, manjša poraba energije na enoto proizvoda, možnost recikliranja, cenenost,...
- Njihove **pomanjkljivosti** pa so največkrat: gorljivost, slabša toplotna obstojnost, nagnjenost k degradaciji ali krhkost.

- V prihodnosti bo trend zamenjave klasičnih materialov s polimernimi še bolj izrazit, saj bomo znali **načrtovati lastnosti polimerov in polimernih materialov** ter jih prirediti za izbrani namen uporabe.
- V preteklosti je razvoj na področju polimernih materialov temeljil predvsem na sintezi novih polimerov.
- Danes gre **razvoj v smeri izboljšanja lastnosti poznanih polimerov**. Optimizirajo se postopki sinteze. Pripravljajo se nove polimerne mešanice. V zadnjem desetletju pa se velika pozornost posveča razvoju polimernim nanokompozitom.



# OSNOVNI POJMI

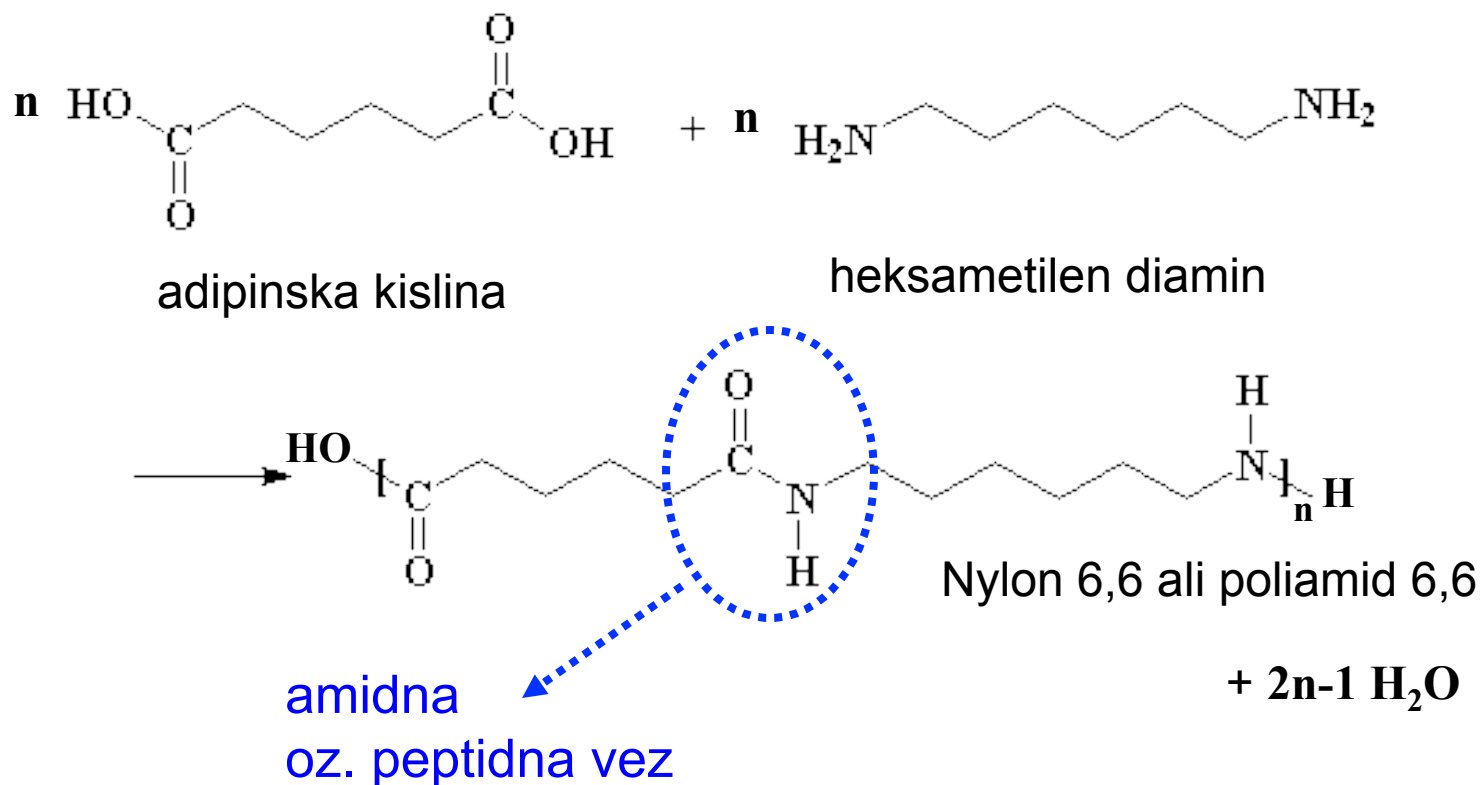
- **POLIMERI** (*poli* – grško mnogo, *meros* – grško delci) so makromolekule, ki jih sestavlja veliko število istovrstnih ponavljajočih se (oz. monomernih) enot z nizko molsko maso.
- **MAKROMOLEKULE** (*makros* – grško velik, *molecula* – latinsko majhna masa) so velike molekule, ki jih sestavlja veliko število atomov. Izraza polimer in makromolekula se pogosto uporabljata enakovredno.
- **MONOMERI** (*mono* – grško en) so spojine nizke molske mase z reaktivnimi skupinami, ki sestavljajo polimer. Monomere pridobivamo iz nafte, zemeljskega plina, premoga, rastlinskega olja, itd..
- **POLIMERIZACIJA** je kemijska reakcija, pri kateri se monomeri med seboj povežejo v polimerne verige s kovalentnimi kemijskimi vezmi.



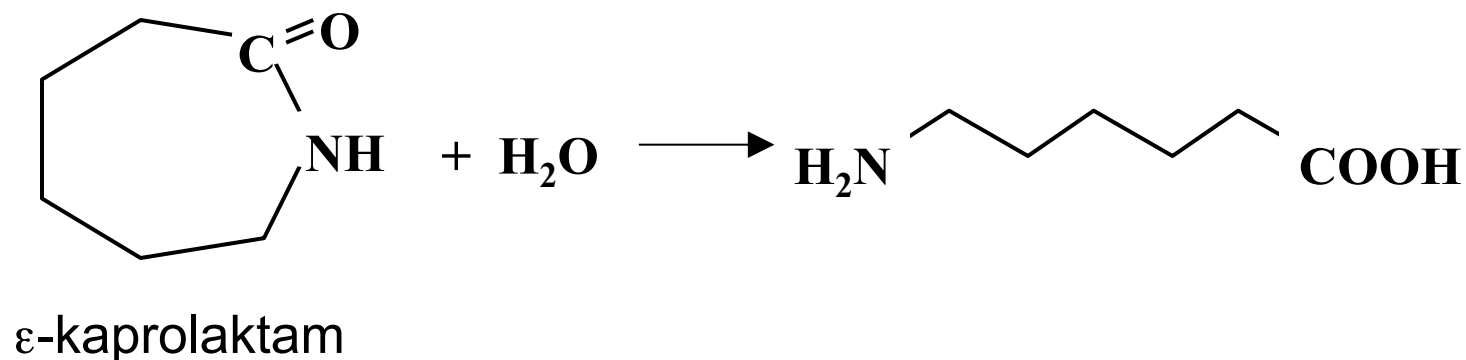


- **STOPENJSKA POLIMERIZACIJA** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo **funkcionalne skupine** (npr.: -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NCO, ...). Pri polimerizaciji funkcionalne skupine reagirajo med seboj.
  - primer 1: V polimerizaciji lahko sodelujta dva različna monomera, ki imata različne funkcionalne skupine (vsaj dve funkcionalni skupini: dvo- ali večfunkcionalni monomeri). Funkcionalne skupine iz monomera A reagirajo s funkcionalnimi skupinami iz monomera B.
  - primer 2: V polimerizaciji lahko sodeluje samo en monomer, ki pa mora imeti obe funkcionalni skupini, ki pri polimerizaciji reagirajo in tvorijo kovalentno vez.

# Primer 1: Sinteza **Nylona 6,6** (poliamid 6,6) iz adipinske kisline in heksametilen diamina

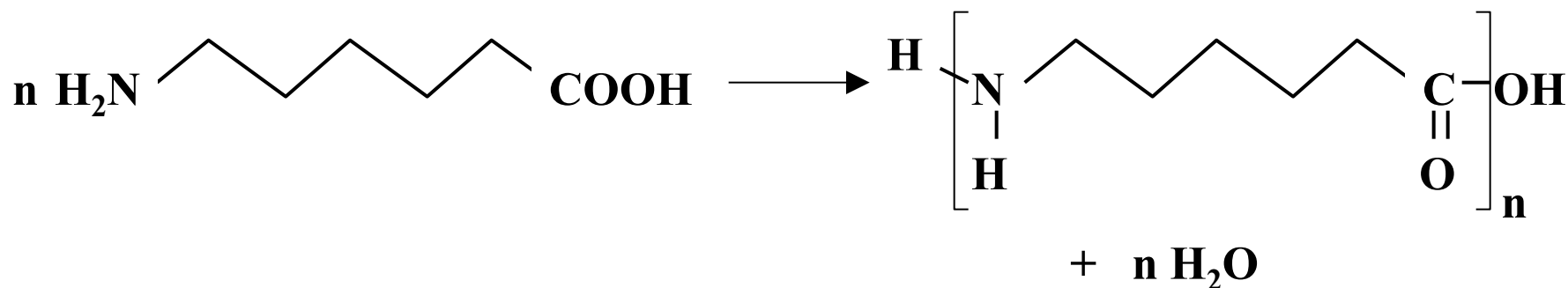


Primer 1: Sinteza **Nylona 6 (poliamid 6)** iz  $\epsilon$ -kaprolaktama:



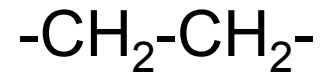
6-aminoheksanojska kislina

poli( $\epsilon$ -kaprolaktam) ali poliamid 6



- **PONAVLJAJOČE SE ENOTE**

Pri verižni polimerizaciji etena (etilena) nastane polieten (polietilen) s ponavljajočo se enoto:



Pri stopenjski polimerizaciji adipinske kisline in heksametilen diamina nastane poliamid 6,6 s ponavljajočo se enoto:



Pri stopenjski polimerizaciji  $\epsilon$ -kaprolaktama nastane poliamid 6 s ponavljajočo se enoto:



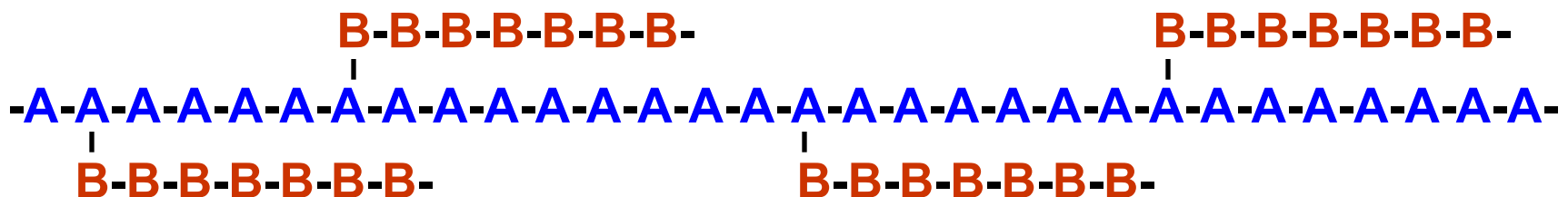
- **STOPNJA POLIMERIZACIJE** ( $\overline{X}_n$ ,  $\overline{DP}_n$ )

Stopnja polimerizacije je definirana kot razmerje med številom molekul na začetku polimerizacije in številom molekul po določenem času polimerizacije.

Stopnja polimerizacije pove število monomernih enot v polimerni verigi.

- **OLIGOMERI** (*oligo* – grško nekaj) so polimeri z nizko stopnjo polimerizacije, ki vsebujejo nekaj ponavljajočih se enot.

- **HOMOPOLIMERI** so sestavljeni iz enakih ponavljajočih se monomernih enot. Sintetizirani so iz ene vrste monomerov
- **KOPOLIMERI** so sestavljeni iz dveh ali več ponavljajočih se monomernih enot. Sintetizirani so iz dveh ali več vrst monomerov. Glede na razporeditev monomernih enot so kopolimeri lahko:
  - NAKLJUČNI (STATISTIČNI) KOPOLIMERI: monomeri se naključno vključujejo v polimerno verigo: **-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-A-B-A-**
  - IZMENJUJOČI SE (ALTERNIRAJOČI) KOPOLIMERI: monomera se izmenoma vključujeta v polimerno verigo: **-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B**
  - BLOKKOPOLIMERI: sestavljeni so iz dolgih sekvenc (blokov) istovrstnih monomerov: **-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-A-**
  - KOPOLIMERI S PRIPAJANJEM: glavno verig sestavljajo monomeri ene vrste (A), stranske verige pa monomeri druge vrste (B):

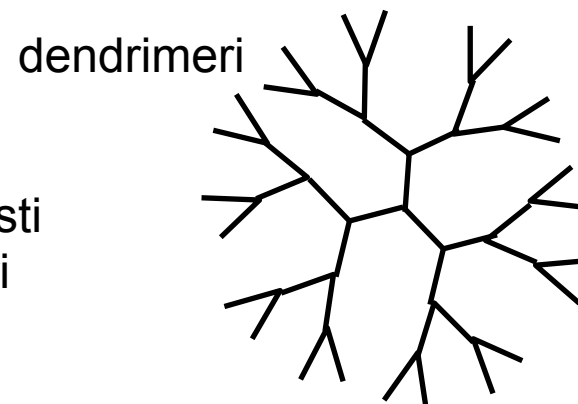


Da nastanejo polimeri, morajo biti monomeri dvo- ali več funkcionalni. Ko je funkcionalnost monomerov enaka 2, so polimeri linearni, če je višja od 2, so polimeri razvejeni ali zamreženi.

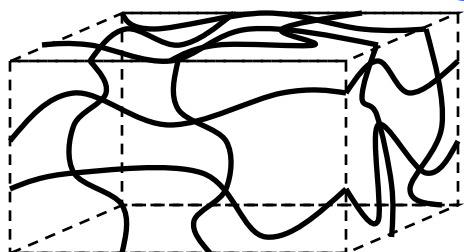
- **LINEARNI POLIMERI:**



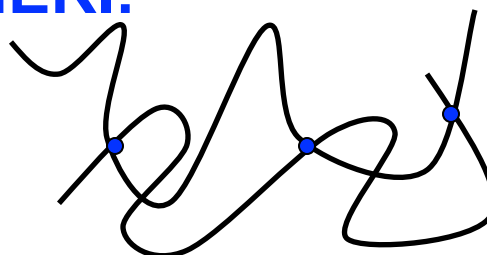
- **RAZVEJENI POLIMERI:**



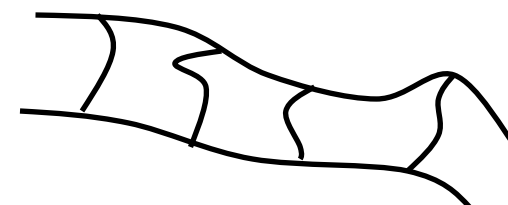
- **ZAMREŽENI POLIMERI:**



visoko zamreženi polimeri



rahlo zamreženi polimeri

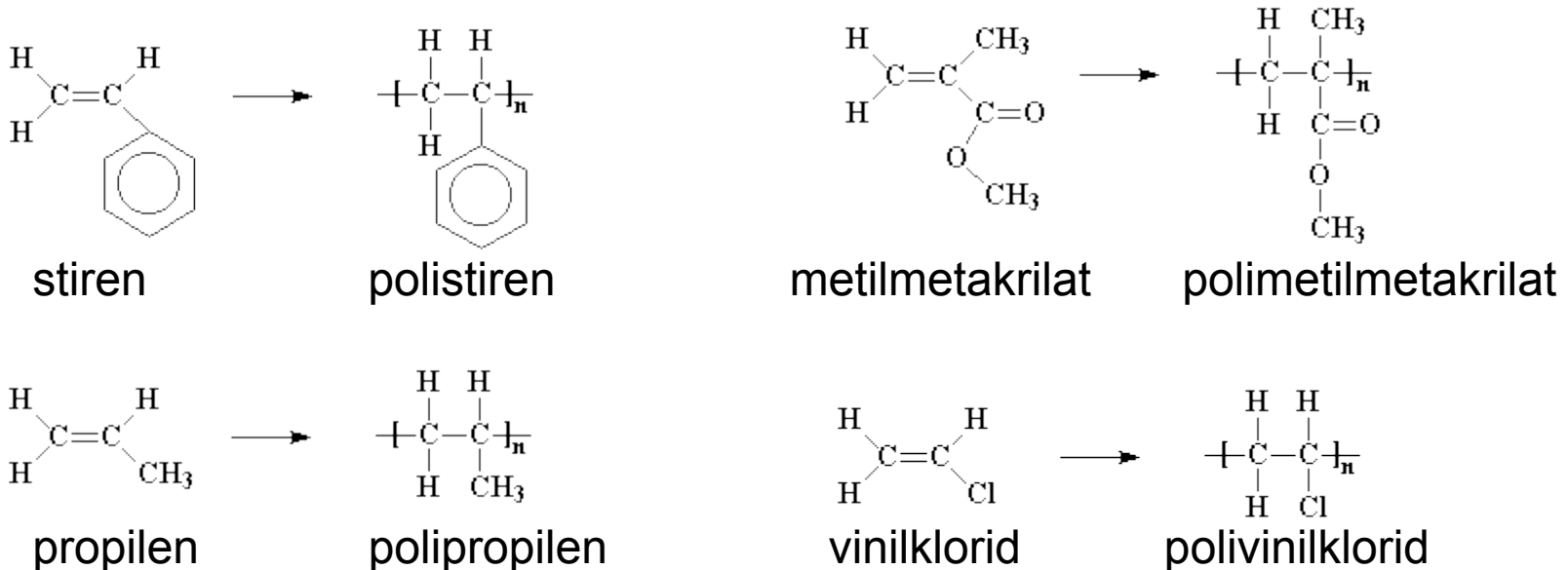


lestvasti polimeri



# NOMENKULATURA POLIMEROV

- Predpona **poli-** + **monomer** ali ponavljajoča se enota (npr: polistiren, polipropilen, polimetilmetakrilat)
- Predpona **poli-** + **(monomer ali monomeri)** (npr: poli(metilmetakrilat), poli(vinilklorid), poli(etilen tereftalat))
- **IUPAC nomenkulatura:** nazivi po strukturi ponavljajočih se enot (npr.: polistiren je po IUPAC nomenkulatiri poli(1-feniletilen), polimetilmetakrilat je poli(1-(metoksikarbonil)-1-metil-etilen))



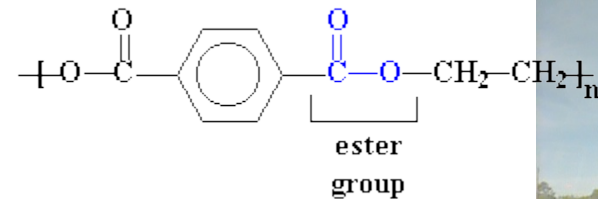
# RAZVRSTITEV POLIMEROV

Polimeri so lahko organski ali anorganski, naravni ali sintetični.

- Naravni anorganski polimeri: sljuda, azbest, glina, ...
- Naravni organski polimeri: celuloza, lignin, polisaharidi, proteini, keratin, encimi, naravni kavčuk,...
- Sintetične polimere lahko razvrstimo glede na:
  - vrsto polimerizacije s katero jih sintetiziramo,
  - vrsto ponavljajočih se enot,
  - obliko makromolekul,
  - urejenost polimernih verig,
  - lastnosti pri povišanih temperaturah,
  - proizvodnjo in potrošnjo,
  - področje uporabe.

- Delitev glede na vrsto polimerizacije:
  - **STOPENJSKI POLIMERI**
  - **VERIŽNI POLIMERI**
- Delitev glede na obliko makromolekul:
  - **LINEARNI POLIMERI**
  - **RAZVEJENI POLIMERI**
  - **ZVEZDASTI POLIMERI**
  - **DENDRIMERI**
  - **LESTVASTI POLIMERI**
  - **ZAMREŽENI POLIMERI**
- Delitev glede na urejenost polimernih verig:
  - **AMORFNI POLIMERI**: polimerne verige so neurejene in prepletene.
  - **KRISTALINIČNI POLIMERI**: polimerne verige so urejene, zlagajo se v lamele in sferulite. Stopnjo urejenosti polimernih verig opišemo s stopnjo kristaliničnosti.

- Delitev glede na lastnosti pri povišanih temperaturah:
  - **PLASTOMERI (ali TERMOPLASTI)**
    - So linearni ali razvejeni.
    - So amorfni ali kristalinični (z večjo ali manjšo stopnjo kristaliničnosti).
    - So topni.
    - **So taljivi, kar pomeni, da se pri visokih temperaturah zmehčajo in takrat jih lahko oblikujemo. Ko se ohladijo, se strdijo in zadržijo obliko. Lahko jih večkrat preoblikujemo.**
    - Lahko jih mehansko recikliramo in ponovno uporabimo za predelavo.
    - Večino polimerov uvrščamo med plastomere.  
Značilni predstavniki so:  
polietilen, polipropilen, polistiren,  
polivinilklorid, polimetilmetakrilat,  
polietilentereftalat, ...

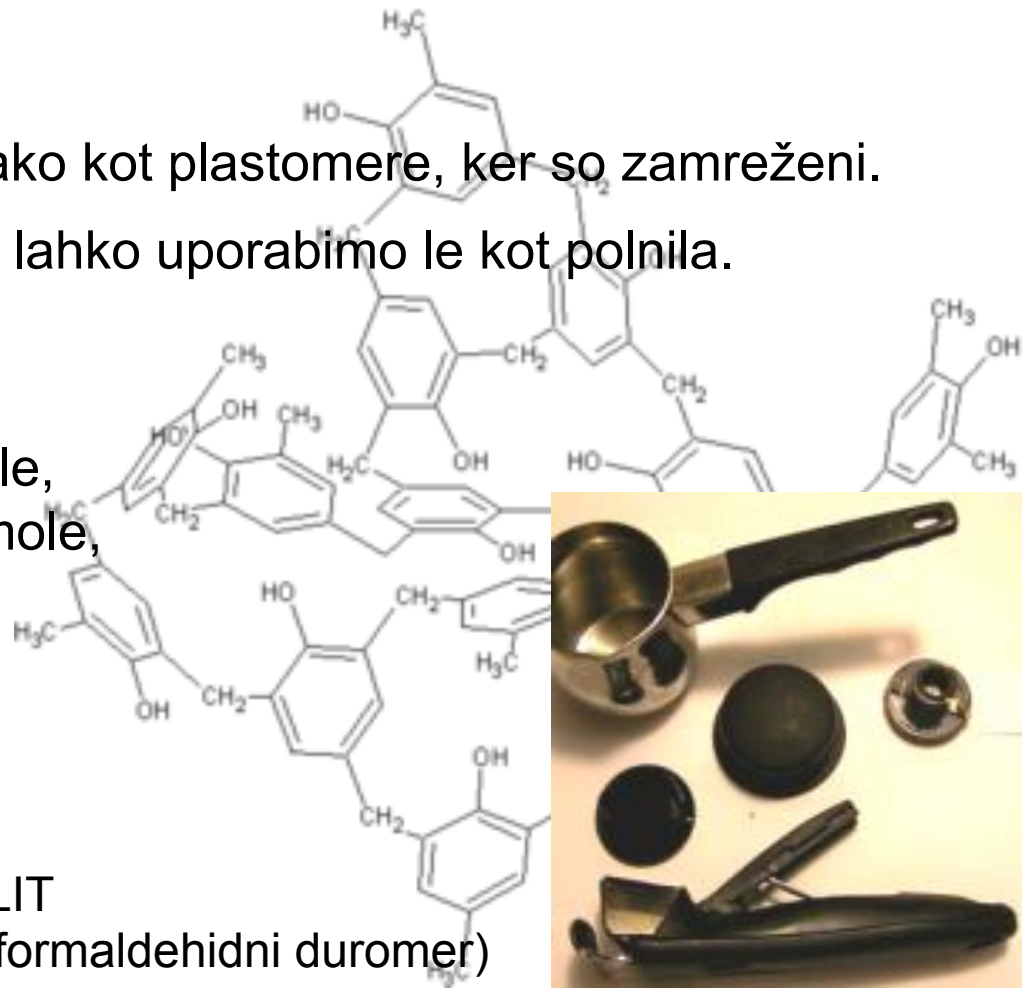


polietilentereftalat



## – DUROMERI (ali DUROPLASTI)

- So visoko zamreženi polimeri.
- So amorfni.
- So netopni.
- So netaljivi.
- So trdi in togi.
- Ne moremo jih preoblikovati tako kot plastomere, ker so zamreženi.
- Po mehanskem recikliranju jih lahko uporabimo le kot polnila.
- Značilni predstavniki so:  
fenol-formaldehidne smole,  
sečninsko-formaldehidne smole,  
melaminsko-formaldehidne smole,  
epoksidne smole.



BAKELIT  
(fenol-formaldehidni duromer)





- Delitev glede na proizvodnjo in potrošnjo:
  - **POLIMERI ZA ŠIROKO POTROŠNJO** so ceneni polimeri z visoko letno proizvodnjo in porabo (80 % vseh polimerov). V to skupino uvrščamo polietilen, polipropilen, polistiren, polivinilklorid.
  - **INŽENIRSKI POLIMERI (ali TEHNIČNI POLIMERI)** imajo boljše mehanske lastnosti kot polimeri za široko potrošnjo.
  - **POLIMERI S POSEBNIMI LASTNOSTMI** so polimeri s posebnimi ali izboljšanimi lastnostmi, kot so:
    - mehanske lastnosti,
    - električne lastnosti (prevodni polimeri s konjugiranimi dvojnimi vezmi),
    - izboljšana temperaturna obstojnost,
    - optične lastnosti (polimerni tekoči kristali),
    - magnetne lastnosti (konjugirani oligoradikali, kovinski kompleksi),
    - biodegradabilni polimeri,
    - biokompatibilni polimeri,
    - polimeri z nelinearno strukturo (dendrimeri),...

- Delitev glede na področje uporabe:
  - **POLIMERNI MATERIALI (PLASTIKA),**
  - **POLIMERNA VLAKNA,**
  - **ELASTOMERI,**
  - **LEPILA (ADHEZIVI),**
  - **PREMAZI,...**



Specifične lastnosti polimerov so:

- Njihova molekulska masa je visoka, od nekaj tisoč do več milijonov, ali celo neskončna v primeru zamreženih polimernih materialov.
- Zgrajeni so iz ponavljajočih se enot, ki so v splošnem poimenovane po monomerih, iz katerih so ponavljajoče se enote sestavljene.
- Polimerizacija vključuje veliko število korakov. V vsakem koraku nastane kemijska vez, kar povzroča rast polimerne verige.
- Polimeri so navadno polidisperzni. V vzorcu polimera imajo makromolekule enako kemijsko sestavo, vendar je velikost njihovih verig različna.
- Glede na mehanizem poznamo dve vrsti polimerizacij: stopenjsko polimerizacijo in verižno polimerizacijo.