

# POLIMERNI MATERIALI

## Vsebina predavanj:

- Uvod v polimere (zgodovina, lastnosti, uporabnost)
- Splošno o polimerih (osnovni pojmi, nomenklatura, sestava, strukturne značilnosti polimerov)
- Prostorska razporeditev makromolekul (konfiguracija, stereoregularnost dienskih polimerov, konformacija)
- Povprečja in porazdelitve molske mase polimerov
- Fizikalna stanja in urejenost polimernih verig
- Stopenjska polimerizacija s sintezo in lastnostmi izbranih stopenjskih polimerov
- Verižna polimerizacija s poudarkom na verižni radikalski polimerizaciji s sintezo in lastnostmi izbranih verižnih polimerov
- Postopki pri polimerizaciji (šaržni, kontinuirni, homogeni, heterogeni)
- Degradacija polimernih materialov
- Dodatki za polimerne materiale
- Sinteza, lastnosti in uporabnost izbranih polimernih materialov (poliakrilati, polivinilacetat, poliestri, poliuretani, fenol-formaldehidne smole, sečninsko-formaldehidne smole, melaminsko formaldehidne smole, epoksidne smole,...)
- Guma

**Literatura:**

- C. E. Carraher, Jr., Polymer Chemistry: An Introduction, 4<sup>th</sup> Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- R. O. Ebewele, Polymer Science and Technology, CRC Press, Boca Raton, 2000.

**Dopolnilna literatura:**

- G. Odian, Principles of polymerization, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- C. A. Harper, Handbook of Plastics Technologies, McGraw-Hill, New York, 2006.
- Kumar in R. K. Gupta, Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies, Inc., New York, 1998.
- Rudin, The Elements of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, London, 1999.
- M. Žigon, Uvod v polimere: zapiski predavanj, Kemijski inštitut, Ljubljana, 2006.

## UVOD

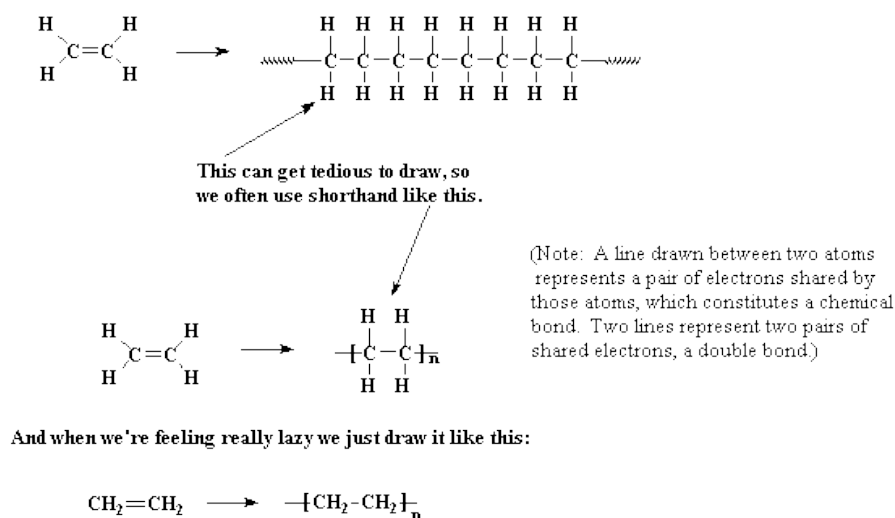
- Dolgo (do začetka 20. stoletja) kemiki niso verjeli, da se lahko majhne molekule kemijsko povezujejo v velike molekule. Mislili so, da se majhne molekule med seboj lahko povezujejo samo s sekundarnimi vezmi (interakcije oz. fizikalne sile) v večje skupke.
- **Šved Berzelius (1833)** poimenuje polimere snovi, ki jih ni mogoče prekristalizirati, ker nastane lepljiva masa, ali pa se talijo 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 mehanskih 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, ... Pomanjkljivosti polimernih materialov 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 polimernih nanokompozitov.



Slika: Polimerni materiali

## OSNOVNI POJMI

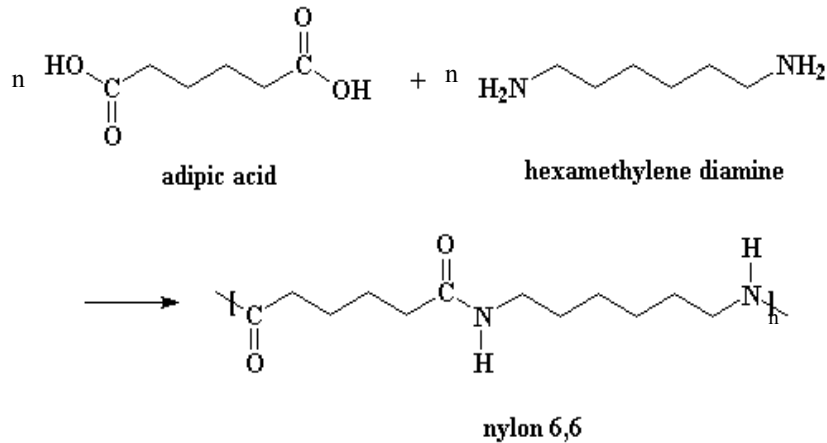
- **Polimeri** (*poli* – grško mnogo, *meros* – grško delci) so makromolekule, ki jih sestavlja veliko število istovrstnih ponavljajočih se (oz. monomernih) enot z nizko molsko maso.
- **Makromolekule** (*makros* – grško velik, *molecula* – latinsko majhna masa) so velike molekule, ki jih sestavlja veliko 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.
- **Verižna polimerizacija** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo nenasičene dvojne ali trojne vezi. Reaktivne skupine monomerov so nenasičene dvojne ali trojne vezi.



Slika: Z verižno polimerizacijo etilena (etena) dobimo polietilen (polieten)

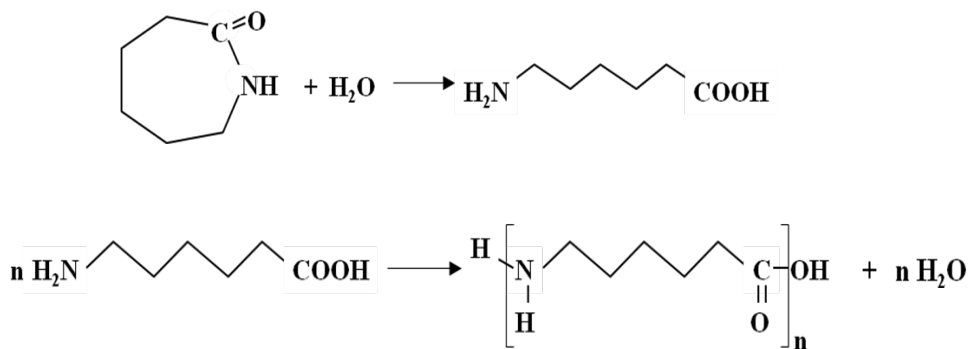
- **Stopenjska polimerizacija** je polimerizacija, pri kateri se v polimer povezujejo monomeri, ki imajo funkcionalne skupine (npr.: -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -NCO, ...). Pri polimerizaciji funkcionalne skupine reagirajo med seboj. Glede na funkcionalne skupine, ki jih monomeri vsebujejo poznamo dva primera:

- primer 1: V polimerizaciji lahko sodelujeta 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.



Slika: Sinteza Nylona 6,6 (poliamid 6,6) iz adipinske kisline in heksametilen diamina

- primer 2: V polimerizaciji lahko sodeluje samo en monomer, ki pa mora imeti obe funkcionalni skupini, ki pri polimerizaciji reagirata in tvorita kovalentno vez.



Slika: Sinteza Nylona 6 (poliamid 6) iz ε-kaprolaktama in heksametilen diamina

- **Ponavljajoče se enote**

Pri verižni polimerizaciji etena (etilena) nastane polieten (polietilen) s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Pri stopenjski polimerizaciji adipinske kisline in heksametilen diamina nastane poliamid 6,6 s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$

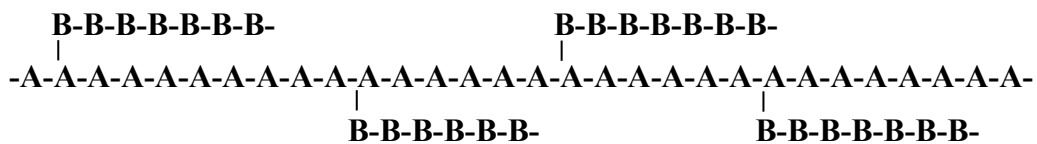
Pri stopenjski polimerizaciji ε-kaprolaktama nastane poliamid 6 s ponavljajočo se enoto:  $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-$

- **Stopnja polimerizacije ( $X_n$ ,  $DP_n$ )**

Stopnja polimerizacije je definirana kot razmerje med številom molekul na začetku polimerizacije in številom molekul po določenem času polimerizacije. Stopnja polimerizacije pove število ponavljajočih se 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-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 razvejani ali zamreženi.

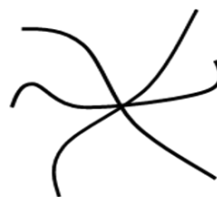
- **Linearni polimeri**



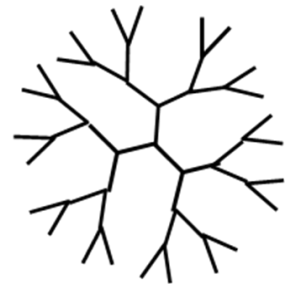
- **Razvejani polimeri**



razvejani

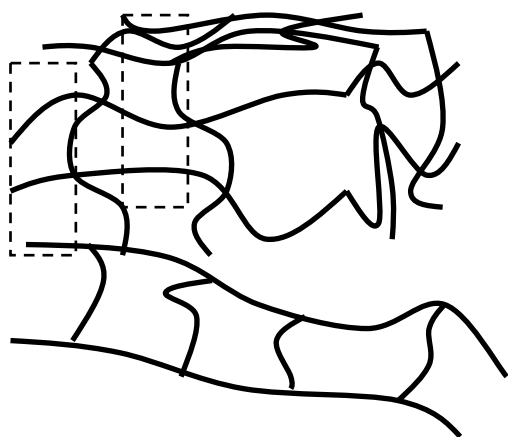


zvezdasti

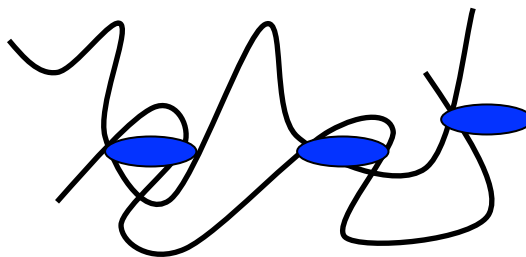


dendrimeri

- **Zamreženi polimeri**



visoko zamreženi

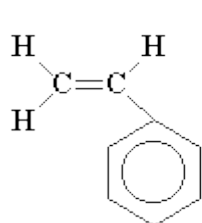


rahlo zamreženi

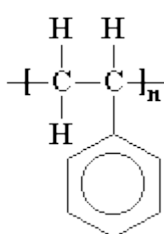
lestvasti

## NOMENKULATURA POLIMEROV

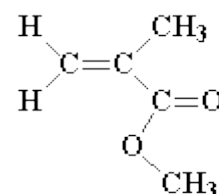
- Predpona **poli-** + **monomer** ali ponavljajoča se enota  
(npr: polistiren, polipropilen, polimetilmetakrilat)
- Predpona **poli-** + (**monomer ali monomeri**)  
(npr: poli(metilmetakrilat), poli(vinilklorid), poli(etilen tereftalat))
- **IUPAC nomenklatura:** nazivi po strukturi ponavljajočih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



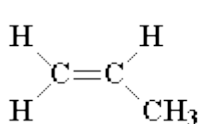
stiren



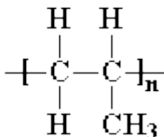
polistiren



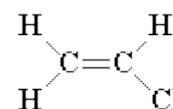
polimetilmetakrilat



propilen



polipropilen



polivinilklorid



Slika: Monomeri in polimeri



## 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,...

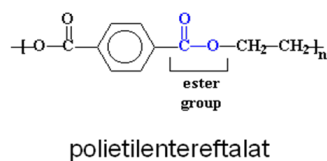
Sintetične polimere lahko razvrstimo glede na:

- 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, duromeri in elastomeri

– **Plastomeri (ali termoplasti)**

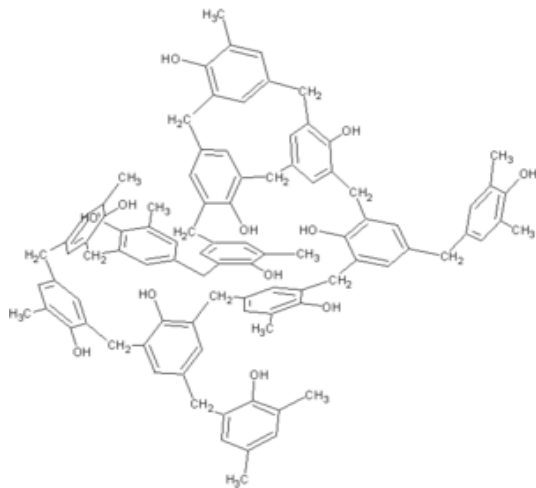
- So linearni ali razvejani.
- So amorfni ali kristalinični (z večjo ali manjšo stopnjo kristaliničnosti).
- So topni.
- So taljivi, kar pomeni, da se pri visokih temperaturah zmečajo in takrat jih lahko oblikujemo. Ko se ohladijo, se strdijo in zadržijo obliko. Lahko jih večkrat preoblikujemo.
- Lahko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



Slika: Polietilentereftalat je plastomer

– **Duromeri**

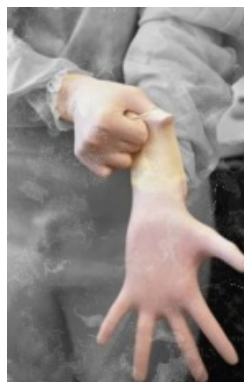
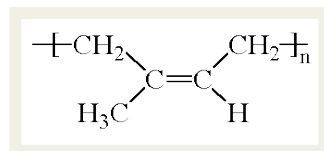
- So visoko zamreženi polimeri.
- So amorfni.
- So netopni.
- So netaaljivi.
- So trdi in togi.
- Ne moremo jih preoblikovati tako kot plastomere, ker so zamreženi. Pri višjih temperaturah poteka se ne zmečajo, stalijo ali stečejo.
- Po mehanskem recikliranju jih lahko uporabimo le kot polnila.
- Značilni predstavniki so: fenol-formaldehidne smole, sečninsko-formaldehidne smole, melaminsko-formaldehidne smole, epoksidne smole.



Slika: Bakelit (fenol-formaldehidna smola) je plastomer

### – Elastomeri

- Imajo visoko elastične lastnosti. Deformacija je že pri majhnih obremenitvah velika in povratna.
- So rahlo zamreženi polimeri – imajo nizko stopnjo zamreženja.
- So netopni, vendar nabrekajo v topilih.
- So netačjivi.
- Značilni predstavniki so naravni in sintetični kavčuki.
- Poznamo tudi termoplastične elastomere, ki so taljivi, ker rahle zamreženosti ne omogočajo kovalentne vezi med polimernimi verigami ampak sekundarne interakcije ali ionske vezi. Pri povišani temperaturi te vezi razpadejo.)



Slika: Poliizoprenski kavčuk je elastomer

- 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,...
  
- Delitev glede na področje uporabe:
  - **polimerni materiali (plastika),**
  - **polimerna vlakna,**
  - **elastomeri,**
  - **lepila (adhezivi),**
  - **premazi,...**

## PROSTORSKA RAZPOREDITEV MAKROMOLEKUL

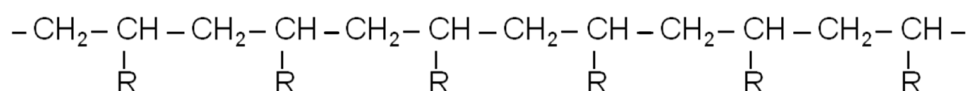
Oblika makromolekule je določena z razporeditvijo atomov v prostoru.

- Ločimo “glava-**rep**” in “glava-**glava**” ali “**rep-**rep****” razporeditev monomernih enot v polimerni verigi
- **Konfiguracija** opisuje razporeditev skupin ob enem C atomu. Se ne spreminja, ker bi to zahtevalo cepitev kemijskih vezi.
- **Stereoregularnost dienskih polimerov**
- **Konformacija** opisuje obliko celotne molekule v prostoru, odvisna je od rotacije skupin okoli enojnih C-C vezi.

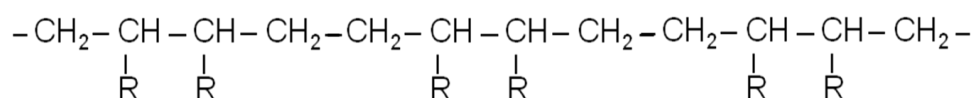
### “Glava-**rep**” in “glava-**glava**” ali “**rep-**rep****” razporeditev monomernih enot v polimerni verigi

Pri polimerizaciji monosubstituiranih vinilnih monomerov  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  sta mogoča dva načina povezovanja monomernih enot ( $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ ) v polimerno verigo:

- “glava-**rep**” ali **1,3-**struktura****:

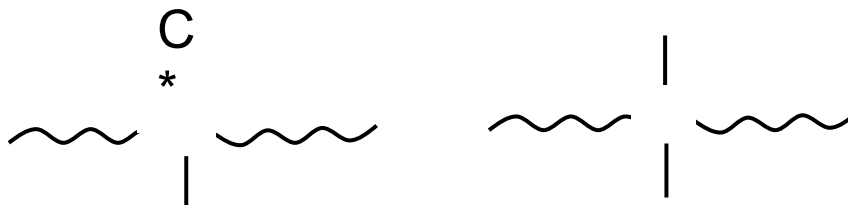


- “glava-**glava**” ali “**rep-**rep****” ali **1,2-**struktura****:



## Konfiguracija

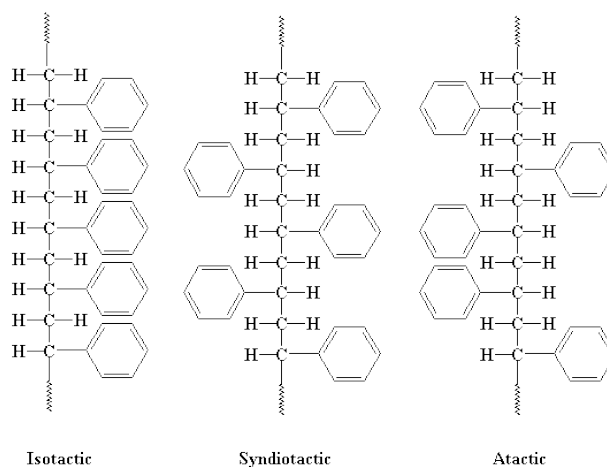
Pri polimerizaciji monosubstituiranih vinilnih monomerov  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  nastanejo substituirani C atomi, ki so nosilci asimetrije ( $\text{C}^*$ ). Mogoči sta **dve stereoizomeri**.



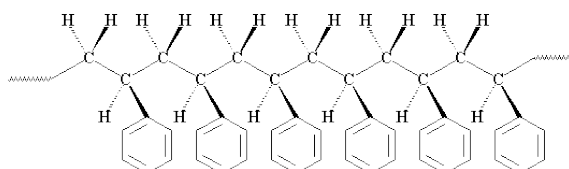
Slika: Stereoizomeri

Glede na konfiguracijo asimetričnih centrov ločimo izotaktične, sindiotaktične in ataktične polimere.

- **Izotaktični polimeri** – vse stranske skupine so na isti strani ravnine polimerne verige.
- **Sindiotaktični polimeri** – stranske skupine so izmenično razporejene na eni in drugi strani polimerne verige.
- **Ataktični polimeri** – stranske skupine so razporejene naključno.



Slika: Izotaktičen, sindiotaktičen in ataktičen polistiren



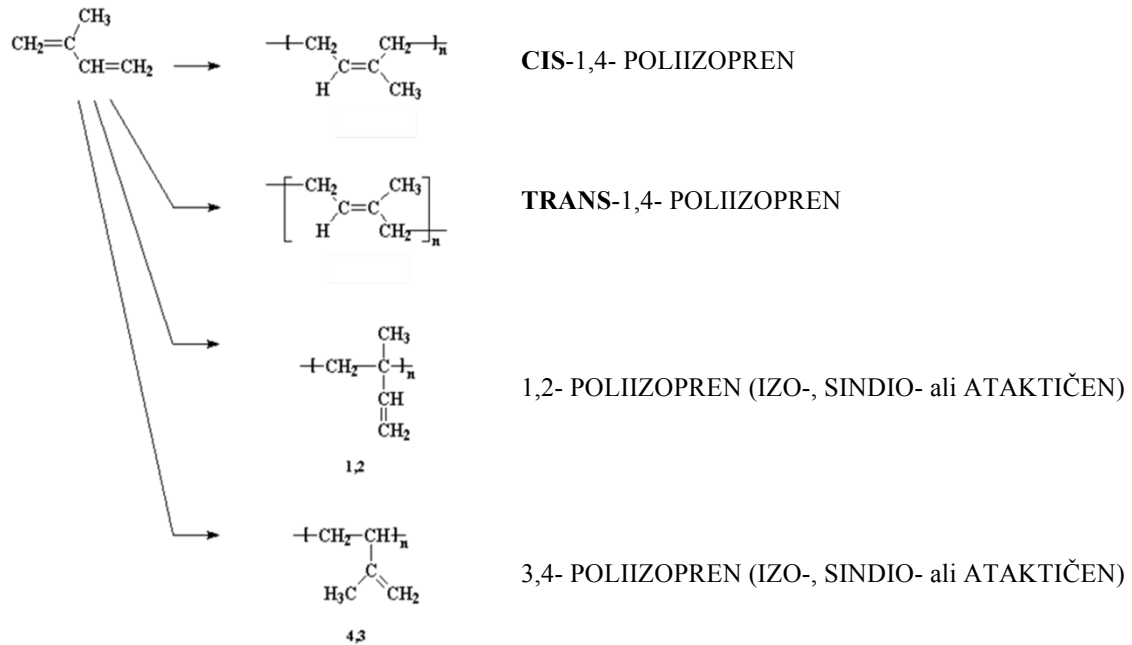
Slika: Izotaktičen polistiren

Izotaktični in sindiotaktični polimeri so stereoregularni. Polimerne verige se zaradi sterično pravilne strukture lažje urejajo, zato so polimeri praviloma kristalinični.

Ataktični polimeri se zaradi sterično nepravilne strukture težje urejajo, zato so polimeri praviloma amorfni.

## Stereoregularnost dienskih polimerov

Dienski monomeri imajo v molekuli **dve konjugirani dvojni vezi**, zato polimerizacija lahko poteka na eni dvojni vezi (1,2- ali 3,4-adicija) ali pa na obeh (1,4-adicija).



Slika: Stereoregularnost poliizoprena

Pri 1,2- in 3,4-polimerizaciji dobimo sterično razporeditev substituent z dvojno vezjo: Dobimo lahko **izotaktični, sindiotaktični ali ataktični poliizopren**.

Pri 1,4-polimerizaciji pa dobimo stereoizomerizem ob dvojni vezi v glavni verigi. Ločimo **CIS** in **TRANS** izomeri **poliizoprena**. V CIS izomeri sta substituenti na isti strani C=C dvojne vezi. V TRANS izomeri sta substituenti na nasprotnih straneh C=C dvojne vezi.



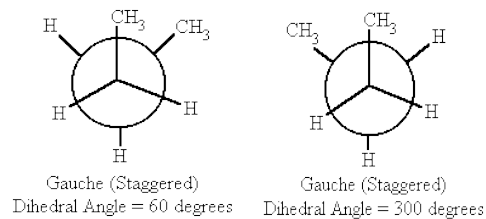
## Konformacija

Konformacija opisuje različno razporeditev atomov ali substituent makromolekule v prostoru zaradi rotacije okoli enojnih C-C vezi. Linearne molekule imajo veliko svobodo gibanja okoli C-C vezi, ki je omejena predvsem s tetraedrsko strukturo ogljikovega atoma.

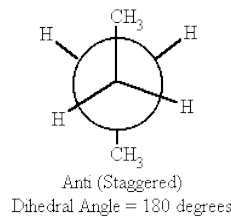
Makromolekule vedno zavzamejo v prostoru energijsko najugodnejšo obliko, podobno kot nizkomolekularne spojine.

Pri majhnih molekulah (npr.: n-butan) razlikujemo med:

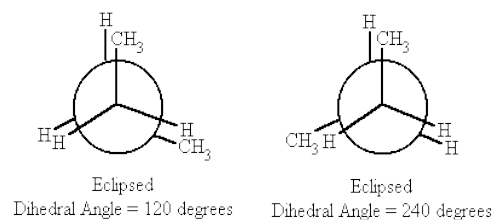
- dve zasukani prekržani obliki (gauche)



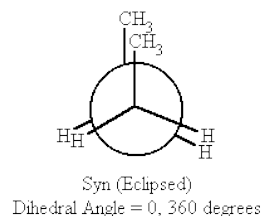
- eno TRANS prekržano obliko (antiperplanarna) (navadno najbolj ugodna oblika)



- dve delno kriti prekriti obliki (skew)



- eno CIS prekrito obliko (sinperiplanarna)

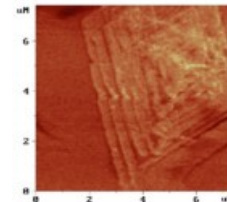
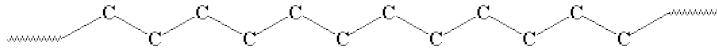


Pri polimerih, ki niso majhne molekule, ločimo raztegnjeno ravninsko "cik-cak" konformacijo, spirialno konformacijo in konformacijo naključnega klobčiča.

## Raztegnjena ravninska “cik-cak” konformacija

Polimerne verige C atomov imajo (zaradi tetraedrske oblike C atoma s štirimi ekvivalentnimi  $sp^3$  hibridnimi orbitalami pod kotom  $109^\circ 28'$ ) v idealnem primeru cik-cak (trans-trans) planarno konformacijo. Najdemo jo pri tistih polimerih, pri katerih je rotacija okrog C-C vezi ovirana zaradi togih aromatskih struktur ali intermolekularnih nekovalentnih interakcij (sekundarnih vezi). Cik-cak konformacija je značilna predvsem za sindiotaktične polimere, ki so kristalinični.

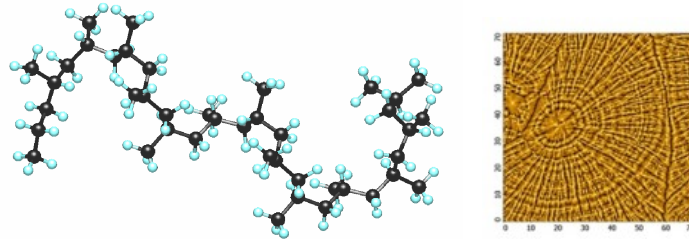
primeri: polietilen, poliamidi, poliuretani, aromatski poliestri,...



Slika: Cik-cak konformacija polietilena in njegovi kristali

## Spiralna konformacija (vijačnica)

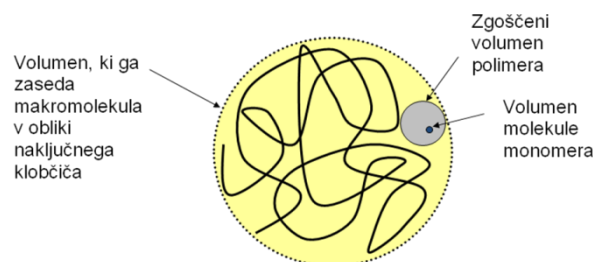
Spiralna konformacija (vijačnica) je značilna za vinilne polimere, predvsem pa za izotaktične polimere, ki so kristalinični. Izotaktični polimeri imajo pretežno trans-gauche konformacijo in se zvijejo v vijačnico (primer: izotaktični polipropilen). V odvisnosti od vrste in velikosti substituent poznamo različne spiralske konformacije, ki jih označujemo z dvema številčkama. Npr:  $3_1$  – vijačnica pride v isti položaj po enem zavoju in treh ponavljajočih se enotah.



Slika: Spiralska konformacija polipropilena in njegovi kristali

## Konformacija naključnega klobčiča

Naključni klobčič je konformacija z naključno razporeditvijo segmentov makromolekule. Konformacija naključnega klobčiča je značilna za amorfne polimere.



Slika: Naključni klobčič